ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (<u>www.tesisenxarxa.net</u>) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (<u>www.tesisenred.net</u>) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (<u>www.tesisenxarxa.net</u>) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author

Modelo Hidrogeoquímico Del Acuífero de Las Cañadas del Teide, Tenerife, Islas Canarias

RAYCO MARRERO DÍAZ

LICENCIADO EN GEOLOGÍA DIVISIÓN DE MEDIO AMBIENTE INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ENERGÍAS RENOVABLES GRANADILLA, TENERIFE

> TESIS DOCTORAL Remitida para el grado de Doctor en la Universitat Politécnica de Catalunya.

> > BARCELONA SEPTIEMBRE, 2010

4.1. INTRODUCCIÓN

Los estudios geoquímicos de acuíferos volcánicos en islas han permitido mejorar el conocimiento de la composición físico-química e isotópica del agua subterránea, de las condiciones de recarga, del grado de conexión con el sistema volcánico-hidrotermal, y del origen, edad y posibles mezclas de agua, así como identificar otros procesos que tienen lugar en el acuífero y que permiten obtener una visión más completa del origen de las mismas (Gonfiantini, 1973; Custodio, 1974b; Fernandopullé 1974; Gonfiantini, 1974; Gonfiantini et al., 1976; Custodio et al., 1987; Gislason y Eugster, 1987a, 1987b; Custodio, 1988; Gasparini et al., 1990; Veeger, 1991; Scholl et al., 1995, 1996; Capasso et al., 2001; Herrera, 2001; Van der Weijden y Pacheco, 2003; Hildenbrand et al., 2005; Muñoz, 2005; Cruz y Franca, 2006; Asai et al., 2009; Heilweil et al., 2009; Cruz et al., 2010).

La composición químico-física de las aguas subterráneas es función de una serie de variables y procesos que afectan al sistema con diferente intensidad y que pueden resumirse en: 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, 1976; 1983; Drever, 1997).

Los isótopos estables del agua (hidrógeno, oxígeno y carbono) complementan la información que proporcionan la composición físico-química de las aguas en cuanto al origen y mezcla con otros fluidos, basándose en el fraccionamiento que producen los cambios ambientales en la relación de las diversas especies isotópicas de ambos elementos (Giggenbach, 1992; Mook, 2002). A través de estos análisis se puede identificar, con la ayuda de los datos isotópicos del agua de lluvia, la cota topográfica de la zona de recarga de cada punto de muestreo y las posibles líneas de flujo preferenciales (i.e. Scholl et al., 1995, 1996; D'Alessandro et al., 2004; Hildenbrand et al., 2005; Demlie et al., 2007; Paternóster et al., 2008; Asai et al., 2009; Heilweil et al., 2009).

Tal y como se ha comentado en el capítulo 1 de la presente tesis, en la década de los años 1970 y 1980 tuvieron lugar en Tenerife una serie de proyectos de investigación (SPA-15 (MOPU-UNESCO, 1970-75); MAC-21, 1982; IGME, 1983-1993) muy importantes y de gran envergadura, en los cuáles se trató de caracterizar e inventariar todos los puntos de agua, así como de elaborar un modelo conceptual desde el punto de vista geohidroquímico del comportamiento de las aguas subterráneas de la isla (i.e. Custodio, 1988). De estos estudios se detectó la existencia de una gran variedad hidroquímica a nivel insular, influenciada por la amplia gama de composición de los materiales que la constituyen, así como por la heterogeneidad y anisotropía de los terrenos volcánicos, sin olvidar el decisivo papel que juega la existencia de importantes zonas con aportes de gases endógenos que afectan a la composición final del agua subterránea.

Respecto al acuífero de Las Cañadas del Teide, además de los proyectos ya mencionados a nivel insular, se han realizado posteriores estudios hidrogeoquímicos en la zona de estudio (Chiodini, 1994; Navarro, 1995), con el fin de caracterizar con mayor profundidad el acuífero más importante de la isla en cuanto al volumen de reservas (PHI, 1996). La mayoría de los trabajos han tratado de encontrar en la hidroquímica una herramienta fundamental para el estudio del acuífero y la conexión con las zonas adyacentes. Según dichos estudios hidrogeoquímicos, las aguas del acuífero de las Cañadas del Teide son bicarbonatadas sódicas $(Na^+ - HCO_3)$, muy mineralizadas, con conductividades eléctricas medias superiores a los 800 μ S·cm⁻¹ y concentraciones importantes de fluoruros (desde 2,5 mg·L⁻¹ a más de 10 mg·L⁻¹), en gran parte debido a los procesos de interacción agua-roca-gas. Estos trabajos sobre el acuífero de Las Cañadas, aunque son muy valiosos para enmarcar un estudio con mayor detalle del mismo, sólo caracterizan de una manera general y cualitativa los principales procesos responsables de la composición físico-química final de las aguas subterráneas. Además, no presentan ni discuten datos isotópicos o concentraciones de los elementos traza en las aguas subterráneas, limitando considerablemente la visión general de conjunto respecto a la que se ha obtenido en la presente tesis.

El presente capítulo está estructurado en varias secciones que tratan de dar una visión de conjunto a la geoquímica de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas desde una multidisciplinariedad que es necesaria, dada la complejidad del sistema. Tras una sección introductoria donde se comentan características generales de la hidrogeología en terrenos volcánicos y las características petrológicas de las rocas del área de estudio, la segunda sección describe los protocolos de muestreo y métodos analíticos aplicados a las aguas subterráneas en las dos campañas de campo llevadas a cabo en el presente estudio (años 2004 y 2006), así como una descripción de la Base de Datos Hidroquímica para el acuífero de Las Cañadas (BDHLC) creada en la presente tesis y, por último, cómo se ha llevado a cabo la selección de los datos utilizados. Las siguientes secciones presentan los resultados de la caracterización físico-química del acuífero de Las Cañadas, haciendo énfasis en las interacciones agua-roca-gas a través del uso de geotermómetros, diagramas de estabilidad mineral y diagramas de equilibrio químico, así como de un modelado hidrogeoquímico. A continuación se expone la aplicación de los isótopos estables del oxígeno, hidrógeno y del carbono en la determinación de la cota de recarga y del origen y procesos del agua subterránea del acuífero de Las Cañadas. Por último, se ha realizado una estimación de la cantidad de CO₂ disuelto que se está descargando advectivamente del acuífero de Las Cañadas a través de las aguas subterráneas, comparándola con la emisión difusa y con la de otros acuíferos volcánicos del mundo.

4.1.1. CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA HIDROGEOQUÍMICA DE LAS FORMACIONES VOLCÁNICAS

Los solutos disueltos en las aguas subterráneas de terrenos volcánicos pueden proceder de muy diversas fuentes, tales como: los aportados en las precipitaciones y la deposición seca, las reacciones orgánicas en el suelo, la meteorización del medio poroso o los aportes externos de la actividad humana e internos por la interacción con fluidos endógenos (i.e. Apello y Postma, 1994; 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.

La mayoría de los minerales presentes en las rocas volcánicas, formadas casi totalmente por silicatos, son poco solubles, pero son fácilmente alterables (hidrolizables), especialmente cuando es mayor la proporción de productos de proyección aérea (piroclastos), cuando existen iones de hidrógeno disueltos en el agua y ésta es capaz de mantener el pH relativamente bajo (Custodio, 1986). Esta situación se suele dar por la presencia de CO₂ en cantidad suficiente en el agua que circula a través de las rocas, las cuales reaccionan donando iones (Custodio, 1986). El CO₂ disuelto en las aguas procede a menudo de emanaciones endógenas en áreas de volcanismo histórico y reciente, pero también el gas ocluido en los poros cerrados de las rocas puede contener importantes cantidades de CO₂, el cual se disuelve lentamente por difusión en el agua subterránea durante el proceso de alteración de la roca (Custodio, 1986). En el penúltimo apartado del presente capítulo que concierne a una estimación del CO₂ disuelto en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas, se trata este tema con una mayor profundidad.

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 subterráneas 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 CO₂ (Custodio, 1978, 1988; Valentino et al., 1999; Brusca et al., 2001; Federico et al., 2002).

Respecto al contenido aniónico de las aguas subterráneas, 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 semi-áridos, donde la recarga es menor pero más mineralizada, los aniones dominantes suelen ser el Cl⁻ y/o el SO₄²⁻ procedentes del agua de lluvia en equilibrio con los cationes y, por tanto, no aportan agresividad al agua (Custodio, 1978, 1986). La contaminación marina también aporta relativamente elevadas concentraciones de Cl⁻ a las aguas subterráneas. La contaminación antrópica relacionada con aguas residuales agrícolas o urbanas (excedentes de

riego, pozos negros, etc.) también puede generar una concentración anormalmente elevada de Cl^{-} , SO_4^{-2} , NO_3^{-} y/o PO_4^{-3} en las aguas subterráneas (Custodio y Llamas, 1973, 1983).

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 $HCO_3^- + CO_3^{2^-}$. Por tanto, la fracción aniónica de las aguas subterráneas suelen estar vinculada con los aportes exógenos (i.e. disueltos en el agua de lluvia) y endógenos (gases volcánicos disueltos como CO_2 , HCl, H₂S o SO₂), excepto en rocas ricas en pirita (FeS₂) como ciertas rocas submarinas y otras rocas volcánicas ácidas como las traquitas, donde la oxidación de esa pirita con el oxígeno del agua de infiltración y difundido desde la atmósfera contribuye con ión sulfato (SO_4^{-2}) al agua subterránea, según la reacción:

$$2\text{FeS}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 15/2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (precipita)} + 4\text{SO}_4^{-2} + 8\text{H}^+$$
 [4.1.]

El aporte de hidrogeniones a las aguas como resultado de la oxidación de la pirita también genera acidez y favorece la hidrólisis de los silicatos, sumándose al efecto del CO₂ disuelto (Custodio, 1978; Veeger, 1991).

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 cationes diferentes. Por ejemplo, las aguas que circulan por basaltos y traquitas reciben un mayor aporte de Mg²⁺ que de Ca²⁺ a diferencia de lo que ocurre en el resto de tipo de rocas volcánicas, mientras que aquellas que lo han hecho por rocas alcalinas suelen tener un contenido importante de Na⁺ (Soler y Lozano, 1985).

El proceso de disolución irreversible de las plagioclasas sódicas, como la sanidina o la albita (NaAlSi₃O₈), las cuales son muy abundantes en rocas alcalinas, presentes con mucha frecuencia en el medio poroso del acuífero de Las Cañadas (Ablay et al., 1998), aporta una gran cantidad de Na⁺ a las aguas subterráneas, a partir de la reacción:

$$2NaAlSi_{3}O_{8} + 11H_{2}O + H_{2}CO_{3} = 2Na^{+} + Al_{2}O_{3} + 6H_{4}SiO_{4} + CO_{3}^{-2}$$
 [4.2.]

Uno de los procesos que pueden explicar el origen de las aguas subterráneas con altos contenidos en Ca, Mg y en sílice disuelta (H_4SiO_4) es la hidrólisis del piroxeno (i.e. diópsido: CaMgSi₂O₆) y el olivino $(Mg_aFe_bSiO_4)$ presentes en el basalto cuando son atacados por las aguas ricas en CO₂ disuelto por las que circulan, tal y como reflejan las siguientes reacciones:

$$CaMgSi_2O_6 + 4H_2CO_3 + 2H_2O = Ca^{+2} + Mg^{+2} + 4HCO_3 + 2H_4SiO_4$$
 [4.3.]

$$Mg_aFe_bSiO_4 + 4H_2CO_3 = aMg^{+2} + bFe^{+2} + 4HCO_3^- + H_4SiO_4$$
 [4.4.]
siendo $a + b = 1$.

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; Sigurdur y Eugster, 1987a):

- Las rocas básicas suelen aportar sales a las aguas subterráneas más rápidamente que las rocas ácidas (Custodio, 1978), dado que estas últimas están formadas por minerales menos alterables que los de las primeras en el contexto termodinámico próximo a la superficie.

- En cuanto a la textura, según un estudio llevado a cabo por Sigurdur y Eugster (1987a) en Islandia, las rocas basálticas que presentan una textura cristalina se disuelven un orden de magnitud más lentamente que los vidrios basálticos.

- La agresividad del agua en terrenos volcánicos, que suele estar muy ligada a la disponibilidad de CO₂, también favorece los procesos de interacción agua-roca (Drever, 1997). Esta interacción genera una serie de reacciones que producen sales de bicarbonato solubles, sílice coloidal, cationes alcalinos y alcalinotérreos, entre otros, aumentando finalmente la salinidad del agua.

- El grado de fragmentación o el estado de división de la roca, entendiendo como tal la mayor o menor superficie de reacción en función de la porosidad, fracturación secundaria, etc., también puede jugar un papel importante en la composición química de las aguas. En algunas zonas sísmicamente activas se han relacionado los cambios bruscos de la composición físico-química de las aguas con la creación de nuevas superficies de reacción y planos de rotura en las rocas del medio poroso como consecuencia de sismos relativamente lejanos pero de considerable magnitud ($M_w \ge 5$) (Skelton et al., 2008).

Existen otros factores que también condicionan la composición química de las aguas, como el contenido inicial de los iones en las aguas de recarga, cambios iónicos internos de la roca cuando la composición química del agua alcanza límites de solubilidad de minerales a la temperatura que corresponde, etc. (Custodio, 1978). Por ello, es fundamental para una correcta caracterización del acuífero de Las Cañadas seguir la evolución química de las aguas desde antes de la infiltración hasta los diferentes puntos de descarga, como se ha hecho en la presente tesis.

4.1.2. CARACTERÍSTICAS PETROLÓGICAS DE LAS ROCAS DEL MEDIO POROSO DE LA ZONA DE ESTUDIO

Para comprender adecuadamente la composición físico-química de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas, especialmente del contenido catiónico, es necesario conocer previamente las características petrológicas de las rocas del medio poroso por las que circulan. Desde un punto de vista geológico, en la zona central de Tenerife en la que se encuentra el acuífero de Las Cañadas, se pueden diferenciar al menos tres grandes unidades geológicas: Edificio o Serie Cañadas, Serie Dorsales y el Complejo Volcánico Teide-Pico Viejo (CTPV) (Figura 4.1.).



Figura 4.1. Mapa geológico simplificado de la zona central de Tenerife. Ver más explicación en el texto. Curvas de nivel cada 50 metros. Proyección UTM (m), WGS84 28N. (www.grafcan.com).

A. Edificio Cañadas: los productos del Edificio Cañadas afloran a lo largo de toda la pared de Las Cañadas, en la mitad sur de la isla y en el Macizo de Tigaiga, pero además se pueden encontrar intercalados con los materiales de la Serie Dorsales (Figura 4.1.). Según Martí et al. (1994, 1995), el Edificio Cañadas está a su vez separado cronoestratigráficamente en Grupo Inferior (3,3 a 2,1 Ma) y Grupo Superior (1,5 a 0,196 Ma). El Grupo Inferior está constituido principalmente por lavas de basaltos plagioclásicos y en su fase final por fonolitas, fonotefritas e incluso traquitas (Martí et al., 1994, 1995). Este grupo es tal vez el menos estudiado petrológicamente del Edificio Cañadas, en parte posiblemente porque los afloramientos son más escasos que los del Grupo Superior (Brändle y Bellido, 2000). Por su parte, el Grupo Superior está formado principalmente por rocas fonolíticas ricas en Na⁺ y algo menos en K^+ , pero pobres en Mg^{+2} , Ca^{+2} y Fe^{+2} , con algunas intercalaciones de traquibasaltos y basaltos alcalinos (Martí et al., 1994). Este grupo a su vez está subdividido en tres formaciones denominadas Ucanca, Guajara y Diego Hernández, las cuales presentan pequeñas diferencias petrológicas entre ellas: la formación Ucanca presenta contenidos de anortoclasa, anfíboles, augita sódica, óxidos de Fe y Ti, nefelina y ocasionalmente biotita; la formación Guajara tiene una composición mineralógica similar a la Ucanca pero con haüyna en vez de nefelina; la formación Diego Hernández, cuyas erupciones han sido de composición bimodal, es decir, o máficas o ácidas pero con ausencia de materiales intermedios, es rica en olivinos, feldespato potásico, augita, hornblenda, magnetita, haüyna y también ocasionalmente biotita y apatito (Martí et al., 1994).

B. Dorsales: comprende las tres dorsales de la isla: Sur, Noreste y Noroeste, que discordantes sobre los macizos basálticos antiguos de Roques del Conde, Anaga y Teno, respectivamente, unen cada uno de los vértices de la isla con la zona central . Son de composición eminentemente basáltica y basanítica, por tanto, ricos en Ca⁺², Fe⁺² y Mg⁺² y pobres en Na⁺ y K⁺, además de relativamente pobres en volátiles (Ablay y Martí, 2000; Olin, 2003). Sin embargo, hacia la zona de intersección en la zona central de la isla aumenta el porcentaje de traquibasaltos (Navarro, 1995), tal vez debido a procesos de mezcla con los magmas más evolucionados del Edificio Cañadas y/o del CTPV.

C. Complejo Teide-Pico Viejo: los materiales relativamente jóvenes y permeables emitidos por el CTPV durante los últimos 200 ka (i.e. Carracedo et al., 2007a), en forma de potentes apilamientos de coladas intercaladas con algunos depósitos piroclásticos, conforman el mayor porcentaje del medio poroso del acuífero de Las Cañadas, rellenando parcialmente la Caldera de Las Cañadas y el Valle de Icod-La Guancha (MOPU-UNESCO, 1970-1975; Navarro, 1995; Ablay y Martí, 2000; Soler et al., 2004; Carracedo et al., 2007a). A través de diversos estudios petrológicos llevados a cabo por varios autores se ha observado que los materiales emitidos por el CTPV presentan una composición típicamente alcalina, que evoluciona desde basanitas hasta fonolitas peralcalinas, englobando una amplia gama de composiciones intermedias (Brändle, 1973; Alonso y Quesada, 1989; Araña et al., 1989; Ablay et al., 1995; Ablay et al., 1998; Ablay y Martí, 2000; Brändle y Bellido, 2000). No obstante, los términos máficos más antiguos, principalmente basaltos y basanitas, conforman el mayor espesor tanto del Valle de Icod-La Guancha como de la Caldera de Las Cañadas, mientras que los términos más evolucionados, principalmente fonolitas y traquitas, están restringidos a las capas más superficiales, dado que han sido más abundantes en las erupciones de los últimos 15000 años (Ablay et al., 1995; Ablay y Martí, 2000; Soler et al., 2004; Carracedo et al., 2007a). A pesar de ello, en general todos los tipos de materiales emitidos por el CTPV (desde los más máficos a los más ácidos) son relativamente más ricos en Na₂O que los del resto de la isla (Brändle y Bellido, 2000).

Desde el punto de vista de los elementos minoritarios y traza, hay que destacar el elevado contenido en volátiles, especialmente en flúor (F), con concentraciones de hasta 5000 ppm en las pumitas de las erupciones periféricas del CTPV como la de Montaña Majúa o la de Montaña Blanca (Ablay et al., 1995; Ablay y Martí, 2000). En general los materiales máficos, intermedios y ácidos del CTPV parecen ser más ricos en cesio (Cs) que aquellos del Edificio Cañadas y de las Dorsales (aunque puede ser debido a la escasez de datos, según Brändle y Bellido, 2000), mientras que las fases intermedias-ácidas del CTPV son relativamente más pobres en cromo (Cr) y en níquel (Ni) que el resto de las rocas de Tenerife (Brändle y Bellido, 2000). Por último, las rocas del Edifico Cañadas son relativamente más ricas en plomo (Pb) (Brändle y Bellido, 2000), y las Dorsales están enriquecidas en bario (Ba) y rubidio (Rb), y algo menos en niobio (Nb) y talio (Ta) (Weaver, 1991).

4.2. DATOS UTILIZADOS EN EL PRESENTE ESTUDIO

En el presente estudio se han utilizado dos tipos de datos: un conjunto de muestras de agua que fueron obtenidas en dos campañas de campo y cuya composición química se obtuvo como se describe posteriormente, y un conjunto de datos históricos de campañas previas publicadas por otros autores y que fueron seleccionadas como se describe más adelante.

4.2.1. DATOS OBTENIDOS EN EL PRESENTE ESTUDIO

En la presente tesis de investigación se llevaron a cabo dos campañas de campo (años 2004 y 2006) en las que se muestrearon un total de 58 puntos, que corresponden a 53 galerías, 3 manantiales, 1 pozo y 1 sondeo de investigación, distribuidos entre las Zonas II, III, IV, V y VI según la zonificación del CIATFE (PHI, 1996) (Figura 4.2).

La primera campaña de campo tuvo lugar durante el mes de abril de 2004, en la que se muestrearon 17 galerías, así como 3 manantiales ubicados en la vertiente sur de la pared de la Caldera de Las Cañadas (Figura 4.2.). La distribución de los puntos de muestreo estuvo condicionada por uno de los objetivos del presente estudio, que es el de aportar nuevos datos que permitan definir con una mayor precisión la posible conexión entre el acuífero de Las Cañadas, que coincide con la Zona III según la zonificación hidrogeológica del CIATFE (PHI, 1996), y el sector sur de la isla que corresponde con regiones de las Zonas II, IV, V y VI. De ahí que de las 17 galerías muestreadas durante el 2004, 10 pertenecen a la Zona IV, 2 a la Zona II, 2 a la Zona VI y las otras 3 son de la Zona III (Figura 4.2.).



Figura 4.2. Mapa de la zona central de Tenerife donde se ha representado la ubicación, según la zonificación hidrogeológica del CIATFE (líneas punteadas), de los puntos de muestreo en las campañas de campo de los años 2004 y 2006. Los círculos rosados representan el frente o zona más profunda de la galería en los 11 puntos de muestreo en los que se pudo entrar y tomar la muestra de la propia surgencia. La línea negra rayada que marca los límites de la Zona III coincide con el acuífero de Las Cañadas. También se han representado los centros eruptivos de las erupciones históricas. La numeración se corresponde con la Tabla 4.2.. Los datos del caudal extraído, que se corresponden con el dato más actual disponible, se han representando en el frente de cada obra de captación. Ver más explicación en el texto. Curvas de nivel cada 50 metros. Proyección UTM (m), WGS84 28N.

Las aguas subterráneas de los tres puntos de muestreo de la Zona III (Nº 16-BVA, 30-VE2 y 43-FP2) fueron muestreadas con el propósito de comparar la composición físicaquímica de las mismas, que se sabe a través de estudios previos que son aguas pertenecientes al acuífero de Las Cañadas del Teide (Chiodini, 1994; Navarro, 1995), con las muestras de aguas subterráneas de las galerías seleccionadas de la vertiente sur de Tenerife, cuya conexión se quiere determinar. Por otro lado, la decisión de tomar muestras de manantiales en la cara externa de la pared sur de la Caldera de Las Cañadas, estuvo condicionada por el hecho que no se disponían de datos físico-químicos o isotópicos previos de los mismos, y tal vez la información que proporcionarían pudiera ser de utilidad para mejorar el conocimiento del acuífero de Las Cañadas.

La segunda y última campaña de campo llevada a cabo en el presente estudio, la cual fue mucho más amplia y completa que la anterior, tuvo lugar entre los meses de mayo y octubre del año 2006. En dicha campaña se muestrearon 41 galerías, de las cuales en 12 de ellas se pudo tomar el agua del frente o zona más profunda, así como en 1 pozo y 1 sondeo de investigación ubicados ambos en la Zona III (Figura 4.2.). En esta campaña, 23 de los 43 puntos de muestreo seleccionados están ubicados en el acuífero de Las Cañadas, es decir, en el

Valle de Icod-La Guancha y en la Caldera de Las Cañadas, que corresponde con la Zona III. Los otros 20 puntos de muestreo pertenecen a las zonas adyacentes al acuífero de Las Cañadas (8 de la Zona II, 4 de la Zona IV, 1 de la Zona V y 7 de la Zona VI) con el mismo objetivo que la campaña de 2004, es decir, comparar la composición físico-química e isotópica de sus aguas subterráneas con las del acuífero de Las Cañadas y, al mismo tiempo, tratar de determinar la conexión hídrica con las respectivas zonas. De los 43 puntos de muestreo de la campaña de 2006, 6 de ellos (con colores naranja y azul en la Figura 4.2.) también fueron muestreados en la campaña anterior con el fin de observar si existen o no variaciones temporales significativas en los datos.

En ambas campañas, la elección de los puntos de muestreo se hizo en base a tres criterios importantes: (1) obtener una distribución de puntos lo más representativa posible, tanto del acuífero de Las Cañadas como de las regiones adyacentes; (2) seleccionar algunas galerías cuyo trazo estuviera localizado lo más cerca posible de los centros eruptivos históricos, para así poder caracterizar la influencia del aporte endógeno vertical de fluidos a las aguas subterráneas que se drenan; (3) seleccionar pozos y galerías que no tuvieran grandes variaciones en su caudal a lo largo del año hidrológico, es decir, que se mantuviera más o menos constante la mayor parte del año, indicando poca influencia estacional y poca dilución por mezcla con agua meteórica, de manera que sus resultados expresen mejor las condiciones endógenas del sistema y no dependan de la época en la que se realiza el muestreo. Finalmente, la distribución definitiva de los puntos de muestreo de ambas campañas estuvo también muy condicionada por factores externos, como la dificultad de acceso a los mismos, dado que en muchos casos fue imposible contactar con los propietarios, el acceso por carretera hasta los mismos estaba cortado o en mal estado y muchas de las galerías se encontraban cerradas y/o abandonadas.

4.2.1.1. Sistemática del muestreo del agua subterránea en las campañas de campo

El muestreo del agua subterránea en las galerías seleccionadas en las campañas llevadas a cabo en el presente estudio se trató de realizar siempre en la zona de surgencia principal, que normalmente coincide con el frente o zona más profunda de cada galería, para que los parámetros a determinar en dichas muestras no se vieran alterados por mezclas con otros alumbramientos, o por las condiciones del transporte del agua y/o atmosféricas dentro de la propia galería (Marrero et al., 2008). Sin embargo, debido a que muchas de ellas se encontraban cerradas y/o abandonadas, emanaban gases o los propietarios no permitieron el acceso, en la mayoría de las galerías no se pudo entrar hasta la surgencia. Como se ha comentado anteriormente, sólo se consiguió acceder al punto de surgencia en el interior de 10 galerías, todas en la campaña de 2006 (Figura 4.2.). En el resto se optó por realizar la toma de muestras en el lugar más próximo posible al punto de surgencia, que normalmente se trató de la propia entrada o bocamina de la galería, en un lugar en que el agua no estuviera estancada ni en contacto con la atmósfera y protegida de la luz del sol. En estos casos, se tuvo que

suponer que el agua que se muestreó en la bocamina no había sufrido mezclas ni procesos importantes a lo largo de su transporte en el interior de la galería que hubieran modificado su composición física-química e isotópica.

Determinaciones y toma de muestras in situ

La metodología seguida para el muestreo de las aguas subterráneas fue la misma en cada punto de muestreo. Consistió en tomar con un cubo de plástico el agua subterránea a muestrear y tras enjuagar el frasco repetidas veces con dicha agua, se tomó la muestra. Antes de tomar las muestras de agua y tras medir la temperatura ambiente con una sonda multiparamétrica (Perkin-Elmer, modelo 6920), se procedió a introducir el cabezal de dicha sonda en el interior del cubo para medir la temperatura del agua, el pH y la conductividad eléctrica. Cada electrodo de la sonda multiparamétrica fue calibrado, con los estándares adecuados, diariamente en el laboratorio antes de salir al campo. En el caso de la conductividad eléctrica, la calibración se efectuó con una disolución estándar de KCl 0,01M, de la marca Metrohm, que a 25 °C posee una conductividad eléctrica de 1413 μ S·cm⁻¹. El pH fue calibrado con soluciones tampón de pH 4, 7 y 9 (a 20 °C). La precisión en las medidas de temperatura es de ± 0,5°C, en la conductividad eléctrica es de ± 1 % del fondo de escala (a 25°C) y en el pH de ± 0,01 unidades de pH.



Figura 4.3. Foto del frente de la galería Nº 59 (FVE) en el que se localizaba la principal surgencia y en el que se realizó el muestreo de las aguas subterráneas.

Las muestras se recogieron en frascos de diferentes materiales y volúmenes en función de las necesidades de cada análisis. Para la determinación del pH y la conductividad eléctrica del agua en el laboratorio, así como para los aniones disueltos, se tomaron muestras filtradas (filtro de 0,45 µm) en un frasco de 250 mL de HDPE (polietileno de alta densidad, para

evitar absorciones), tratando de no dejar burbujas en su interior. Para la determinación de los cationes (mayoritarios, minoritarios y traza) se siguió el mismo procedimiento, pero se utilizó un frasco de 125 mL de HDPE que se acidificó inmediatamente hasta pH <2 (0,2% v/v) con ácido nítrico TracePur, para evitar la precipitación de los cationes.

Para la determinación de la composición de los isótopos estables de hidrógeno (²H y ¹H) y oxígeno (¹⁸O y ¹⁶O) en ambas campañas, cada muestra de agua subterránea sin filtrar se almacenó en un frasco de cristal topacio de 15 mL, tratando de no dejar burbujas en su interior y se añadió 1 gramo de cloruro cúprico (CuCl₂) para evitar la generación de bacterias que podrían interferir cuantitativamente en los resultados.

Por último, en la campaña de campo de 2006 también se tomaron muestras para determinar el carbono inorgánico disuelto total (TDIC) y la composición isotópica de dicho carbono ($\delta^{13}C_{TDIC}$). Para la muestra del TDIC se tomó del cubo una alícuota de 40 mL de muestra de agua subterránea y se introdujo en un frasco de plástico de 125 mL donde previamente se habían introducido 2 gotas de un indicador ácido-base (fenolftaleína) y 10 mL de hidróxido sódico (NaOH) de normalidades que oscilaron entre 0,01 N y 0,2 N en función del tipo de agua a muestrear (a mayor alcalinidad mayor ha de ser la normalidad), para que el pH de la disolución se encontrase muy por encima del punto de equivalencia entre carbonatos ($CO_3^{2^-}$) y bicarbonatos ($CO_3^{2^-}$), que se produce a pH 8,3 (Drever, 1997), manteniéndose todas las especies carbonatadas disueltas como carbonatos e impidiendo la pérdida de carbono por desgasificación del CO₂ (g). Las gotas de fenolftaleína se añadieron a la disolución para permitir observar el rango de pH de la misma, ya que a pH por encima de 8,3 ésta es de color rosado mientras que por debajo de dicho pH se torna incolora. De esta manera, la fenolftaleína permite verificar *in situ* que la disolución tiene un pH por encima de 8,3 y, por tanto, que se conservará todo el carbono inorgánico disuelto en forma de carbonato hasta su análisis en el laboratorio.

Para la determinación del $\delta^{13}C_{TDIC}$ en las aguas subterráneas, las muestras se recogieron en botes de HDPE de 125 mL a los que previamente se les había añadido 50 mL de una disolución de Ba(OH)₂ saturada, con la finalidad de precipitar y conservar en forma de carbonato de bario (BaCO₃) todas las especies de C inorgánico presentes en el agua hasta su análisis en el laboratorio (Craig, 1957; Hulston y McCabe, 1962; Kusakabe, 2001).

Análisis de las muestras en el laboratorio

Durante el periodo previo a su análisis en el laboratorio, las muestras de agua fueron conservadas en refrigeradores a temperatura estable de 4 °C y fuera del alcance de la radiación solar.

Las muestras de aguas tomadas en la campaña de campo de 2004 fueron analizadas en dos laboratorios distintos: en el Centro de Análisis de Aguas de Murcia (CAA) y en el Instituto Geológico y Minero de España (IGME). En ambos laboratorios se realizaron determinaciones de pH, conductividad eléctrica, alcalinidad (HCO₃⁻ + CO₃⁻²), aniones y cationes mayoritarios (Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², F⁻, Cl⁻, SO₄⁻², NO₃⁻ y PO₄⁻³). En el CAA además se analizó

amonio (NH₄⁺) y boro (B) mediante electrodos selectivos, mientras que en el IGME se analizaron el contenido en sílice (SiO₂), la relación de los isótopos estables de oxígeno e hidrógeno (δ^{18} O y δ D) y la relación molar de cloruros y bromuros (rCl/rBr). La técnica analítica utilizada para determinar la concentración de cloruros y bromuros disueltos fue la de cromatografía líquida de alto rendimiento (High Performance Liquid Chromatography, HPLC), que permite separar eficazmente los picos de ambos iones en la misma muestra, y medir el bromuro con precisión a concentraciones inferiores de 5 µg·L⁻¹. Para la sílice, el método analítico empleado fue la espectrofotometría de absorción, mientras que las relaciones de los isótopos estables de oxígeno e hidrógeno se determinaron a través de un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (IRMS) siguiendo una metodología análoga a la empleada en las aguas de lluvia, descrita en la sección 3.1.2. del presente estudio.

En la campaña de campo del año 2006, las determinaciones de pH, conductividad eléctrica, alcalinidad ($HCO_3^- + CO_3^{-2}$), aniones y cationes mayoritarios (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} y NO_3^-) y algunos minoritarios (F^- , Br^- y PO_4^{-3}), e isótopos estables de oxígeno e hidrógeno ($\delta^{18}O$ y δD), se realizaron en el laboratorio del Instituto Tecnológico y de Energías Renovables (ITER) siguiendo la misma metodología que la expuesta en la sección 3.1.2. de la presente tesis para las aguas de lluvia.

El carbono inorgánico disuelto total (TDIC) se determinó mediante valoración con ácido estándar (HCl) de diferentes normalidades (entre 0,01 y 0,1 N) en un valorador ácidobase automático marca Metrohm, modelo 716 DMS TitriN^o

Los análisis de la composición isotópica del $\delta^{13}C_{TDIC}$ se realizaron en el laboratorio del ITER por medio de un IRMS marca Thermo, modelo Finnigan MAT 253. La metodología de análisis se basa en la liberación del CO₂ gas de los carbonatos precipitados al reaccionar con ácido fosfórico (H₃PO₄) y en su posterior análisis tras la purificación de la muestra, según la metodología descrita por Krishnamurthy et al. (1997). El error analítico asociado con la medida de las relaciones isotópicas ¹³C/¹²C fue de ± 0,01 ‰.

En las muestras de aguas subterráneas tomadas en la campaña de campo de 2006 se realizaron las determinaciones de la concentración de 22 cationes minoritarios y traza disueltos (Li, B, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, Hg y Pb). Los análisis se realizaron en el laboratorio de la delegación en Palermo del Instituto Nazionale di Geophisica e Vulcanologia (INGV), mediante un espectrómetro de masas con plasma inducidamente acoplado (ICP-MS) Agilent modelo 7500ce. A diferencia del ICP-OES del laboratorio del ITER, donde el límite de detección para muchos elementos de la tabla periódica que se suelen encontrar en concentraciones traza disueltos en las aguas naturales es del orden de los $\mu g \cdot L^{-1}$, el ICP-MS del INGV tiene un límite de detección del orden de los $ng \cdot L^{-1}$, permitiendo la medición de elementos disueltos en concentraciones realmente traza.

4.2.2. BASE DE DATOS HIDROQUÍMICA DE LAS CAÑADAS (BDHLC)

Además de los datos obtenidos en las dos campañas, para el presente estudio se ha hecho una recopilación de un gran número de datos procedentes de diferentes estudios y proyectos llevados a cabo en Tenerife, como el SPA-15 (MOPU-UNESCO, 1970-1975) o el MAC-21 (1982), y que se han denominado como "datos históricos". Con todos estos datos más los procedentes de la presente tesis se ha construido una nueva Base de Datos Hidroquímica para el acuífero de Las Cañadas (denominada BDHLC), que se adjunta en el Anexo A.4. y cuyas características principales están resumidas en la siguiente tabla:

Tabla 4.1. Resumen de todos los datos incluidos en la nueva base de datos hidroquímica para el acuífero de Las Cañadas (BDHLC), en la que los "datos históricos" corresponden a todas la fuentes excepto a los datos del presente estudio.

Fuente	Periodo análisis	Nº análisis	Ámbito geográfico de la fuente
Base de Datos Hidroquímica del CIATFE* (BDH)	1970-2007	300	Tenerife
Custodio et al. 1987	1987	12	Tenerife
IGME (1983-1993)	1971-1988	571	Tenerife
Chiodini, 1994	1994	70	Las Cañadas y vertiente sur de Tenerife
Soler et al., 2004	2002	3	Las Cañadas
Base de Datos del ITER	2001	16	Las Cañadas
Presente estudio	2004-2006	58	Zona central de Tenerife
Tatal	1070 2007	1020	

*En la BDH del CIATFE existen una gran cantidad de datos procedentes de los proyectos SPA-15 (MOPU-UNESCO, 1970-1975) y MAC-21 (1982).

4.2.3. DATOS DE LA ZONA DE ESTUDIO

En el acuífero de Las Cañadas del Teide (Zona III) existen en la actualidad, según la información disponible, al menos 69 obras de captación de aguas subterráneas repartidas de la siguiente manera: 54 galerías (10 están secas) y 15 pozos (10 están secos) (Figura 4.4.). De las 44 galerías y 5 pozos con agua del acuífero de Las Cañadas, 21 galerías y 1 pozo fueron muestreados durante las campañas de los años 2004 y 2006, mientras que en los "datos históricos" de la BDHLC hay datos de todos los puntos muestreados en dichas campañas junto a otras 12 galerías y 2 pozos más. Respecto a los sondeos de investigación Nº 1 (S-1) y 2 (S-2) de la Caldera de Las Cañadas (Farrujia et al., 2001a, 2001b), ambos han sido muestreados varias veces por diferentes autores (Farrujia et al., 2004; Soler et al., 2004) y además el sondeo Nº 2 (S-2) fue muestreado en la campaña del año 2006.

Las 36 obras de captación (33 galerías y 3 pozos) ubicadas en el acuífero de Las Cañadas de las que se disponen análisis drenan un caudal total de 1196 $L\cdot s^{-1}$, según datos del CIATFE del año 1997, mientras que los 13 puntos de muestreo con agua y sin análisis (11 galerías y 2 pozos) drenan según la misma fuente, tan sólo 25 $L\cdot s^{-1}$. Por tanto, la pérdida de

información provocada por la ausencia de estos datos es, *a priori*, prácticamente despreciable desde un punto de vista cuantitativo.

Además de los 69 obras de captación de la Zona III, existen varias decenas de galerías que no penetran en la misma pero que se encuentran muy próximos a su límite y, por tanto, que podrían estar drenando aguas del acuífero a través de salidas laterales del mismo (Navarro, 1995). Por esta razón y con el fin de mejorar la caracterización del acuífero de Las Cañadas, de la BDHLC se han seleccionado otros 11 puntos (todos de galerías) con análisis (Figura 4.4.), de los cuales 7 de ellos se analizaron durante las campañas de los años 2004 y 2006 y otros 4 de los que se disponía de "datos históricos" en la BDHLC (Anexo A 4.). En resumen, para caracterizar las aguas subterráneas de la Zona III, es decir, del acuífero de Las Cañadas, se dispone de al menos un análisis en 49 puntos de muestreo, que corresponden a 44 galerías, 3 pozos y 2 sondeos de investigación, de los cuales 33 están completa o parcialmente en la Zona III y otros 11 están en las zonas limítrofes (Figura 4.4.).



Figura 4.4. Mapa de sombras de la zona central de Tenerife con la ubicación de los 49 puntos de muestreo seleccionados del acuífero de Las Cañadas, cuyos límites se han tomado a partir de la zonificación hidrogeológica del CIATFE (PHI, 1996). Los puntos de muestreo del Nº 1 al 38 (en verde) están en la Zona III, mientras que del Nº 39 al 49 (en naranja) representan las 11 galerías de las zonas limítrofes que podrían estar drenando aguas del acuífero. Proyección UTM (m), WGS84 28N.

Durante las campañas de campo de los años 2004 y 2006 también se tomaron muestras de hasta 25 puntos de muestreo de las zonas adyacentes al acuífero de Las Cañadas, para comparar la composición físico-química e isotópica de sus aguas subterráneas con las de dicho acuífero y, al mismo tiempo, determinar la conexión hídrica con las respectivas zonas. Por tanto, además de los 49 puntos de muestreo seleccionados para caracterizar el acuífero de Las Cañadas, se han seleccionado otros 25 puntos de muestreo de las zonas adyacentes.

En resumen, para el presente estudio se han seleccionado un total de 74 puntos de muestreo pertenecientes tanto al acuífero de Las Cañadas como a las zonas adyacentes, de los cuales 53 fueron analizados en las campañas de campo de 2004 y 2006 y los otros 21 proceden a los "datos históricos" de estudios y proyectos anteriores. Las principales características de los 74 puntos seleccionados se describen en la Tabla 4.2.

Respecto a los tres manantiales muestreados en la pared sur de la Caldera de Las Cañadas durante la campaña de campo de 2004 (RI, FV y FL en Figura 4.5.), sólo se han tenido en cuenta en el presente estudio para algunas cuestiones puntuales, como la distribución de la concentración de nitratos.

En la Figura 4.5. se han representado los 74 puntos seleccionados en el presente estudio. Para una mejor interpretación de los resultados, dichos puntos se han agrupado en función de su ubicación en 12 regiones: Dorsal NO, Chasogo, Taucho, Guajara, Dorsal Sur, Las Cañadas, Granadilla, Arico, Arico-Fasnia, Orotava, Tigaiga, Valle E y Valle O.

Las galerías, pozos y sondeos de investigación que penetran total o parcialmente en el acuífero de Las Cañadas, es decir en la Zona III, pertenecen a las regiones de: Cañadas (1), Chasogo (4, 5, 6, 7, 8 y 10), Guajara (11 y 12), Orotava (2, 13 y 14), Dorsal NO (3 y 9), Valle E (del 16 al 30, ambos inclusive, 32 y 43) y Valle O (31 y del 34 al 38, ambos inclusive). Ninguna de las galerías de las regiones de Taucho, Dorsal Sur, Granadilla, Arico y Arico-Fasnia, todas ellas en la vertiente sur de la isla, penetran en la cuenca hidrológica del acuífero de Las Cañadas. Sin embargo, las galerías que estando muy próximas a la Zona III no llegan a penetrar en ella pero que posiblemente estén drenando aguas del acuífero de Las Cañadas son las que van desde el Nº 39 (MA1) hasta el 49 (RC1).



Figura 4.5. Mapa de la zona central de Tenerife donde se han representado los 74 puntos de aguas subterráneas seleccionados en el presente estudio, agrupados por las diferentes regiones. También se han representado los centros eruptivos históricos y los 3 manantiales de la parte alta de Arico muestreados en el año 2004. La numeración corresponde con la Tabla 4.2. Los datos del caudal extraído, que corresponden con el dato más actual disponible, se han representando en el frente de cada obra de captación (círculos azules). Ver más explicación en el texto. Curvas de nivel cada 50 metros. Proyección UTM (m), WGS84 28N.

Tabla 4.2. Características principales de los 74 puntos seleccionados del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes para el presente estudio. Código: el de cada punto según el CIATFE (PHI, 1996). Coordenadas X (longitud) e Y (latitud) de la entrada o boca (BC) y del frente o zona más profunda (FR) de cada galería (G). Las coordenadas del FR fueron obtenidas con un Sistema de Información Geográfica (SIG o GIS en inglés). En el caso de los pozos (P) y sondeos de investigación (S.I.), las coordenadas de la BC y del FR coinciden. Z (altitud), en m.s.n.m., de la entrada (BC) de cada galería, pozo o sondeo. Q: caudal más reciente según los datos disponibles de la BDH del CIATFE. Long./Prof.: longitud o profundidad de la obra de captación (en metros). Región: descripción de la región en la que se encuentra ubicado el punto de muestreo (ver Figura 4.5.). Zona: ubicación de cada punto de muestreo según la zonificación hidrogeológica del CIATFE (PHI, 1996). Fecha (en dd/mm/aaaa) del análisis seleccionado. Fuente: BDHLC: Base de Datos Hidroquímica de Las Cañadas; CO4 y C06: campaña del año 2004 y 2006, respectivamente; C0406: Se analizó en las campañas del 2004 y 2006.

NO	011	Nombre	C :-I-	Time	х итм	Ү UTM	z	Q	х итм	Ү UTM	Long.	Deelén	7	F aaba	Fuente
N°	Coalgo	Nombre	Sigia	про	BC (m)	BC (m)	BC	(L·s⁻¹)	FR (m)	FR (m)	/ Prof	Region	Zona	геспа	Fuente
1	0812501S	Sondeo S-1	S-1	S.I.	341108	3125972	2264	-	341108	3125972	505	Cañadas	III	18/03/2005	BDHLC
2	0911401S	Sondeo S-2	S-2	S.I.	346388	3130781	2133	-	346388	3130781	404	Orotava	III	03/10/2006	C06
3	1213405	Hoya de la Leña	HLA	G	328119	3125172	1295	38,8	332102	3126489	4222	Dorsal NO	III	18/08/2006	C0406
4	1214702	Junquillo (El)	JUN	G	331594	3122647	1575	87,38	333912	3124644	3350	Chasogo	III	08/10/2001	BDHLC
5	1213502	Luz de Guia	LGA	G	330739	3123687	1545	4,6	334139	3124604	3814	Chasogo	III	09/05/2006	C06
6	1214705	Madre (La) o Tagara	TAG	G	332129	3122677	1780	4	333763	3123143	2454	Chasogo	III	25/08/2006	C06
7	1214701	Niágara (El)	NIA	G	332134	3121762	1700	42,2	334536	3123461	3053	Chasogo	III	25/08/2006	C06
8	1213406	Rio Bermejo	RBO	G	330125	3122756	1365	2,9	333912	3124112	4200	Chasogo	III	17/07/1984	BDHLC
9	1213401	Salto de Cheñeme	SCE	G	329179	3124767	1390	1,7	331762	3125776	2902	Dorsal NO	III	01/01/1994	BDHLC
10	1213503	Tamuja	TAM	G	330579	3124132	1525	12,3	333424	3124700	3073	Chasogo	III	24/05/2006	C06
11	1215909	Encarnación y Sta. Ursula	ESU	G	335789	3118512	1895	8,6	338124	3121194	3662	Guajara	III	21/08/2006	C06
12	1215902	Fuente Fría	FFA	G	337344	3119307	2040	10	338324	3120743	1820	Guajara	III	21/08/2006	C06
13	0908506	Almagre (El)	ALM	G	344724	3135237	1455	76,7	345443	3131743	3478	Orotava	III	28/07/2006	C06
14	0909903	Cumbre (La)	CUM	G	345099	3134527	1645	21,3	345571	3131871	2825	Orotava	III	28/07/2006	C06
15	0406806	Barranco de las Ánimas	BAS	G	335949	3140447	255	13,3	337286	3135947	4949	Valle E	III	29/10/2002	BDHLC
16	0809802	Barranco de Vergara	BVA	G	340659	3134492	1460	216,6	342503	3132273	3090	Valle E	III	29/06/2006	C0406
17	0406812	Belmonte	BEL	Р	335336	3139396	375	-	335336	3139396	375	Valle E	III	30/09/1998	BDHLC
18	0406813	Florida (La)	FLO	Р	336161	3139106	475	4	336161	3139106	475	Valle E	III	03/10/2006	C06
19	0406902	Fuente de Las Mesas	FMS	G	340119	3139332	655	16,4	340615	3135947	3480	Valle E	III	01/01/1972	BDHLC
20	0406803	Gotera (La)	GOT	G	337039	3138802	600	4	339297	3134906	4567	Valle E	III	28/11/1997	D.H.
21	0808405	Lomo Colorado	LCO	G	339984	3136532	1140	6,1	340655	3131743	5058	Valle E	III	21/07/2006	C06
22	0406802	Monte Frío	MFO	G	337414	3139277	550	12,4	338660	3136557	4357	Valle E	III	27/04/2006	C06
23	0808403	Obispo (El)	OBI	G	340836	3136584	1130	1,2	341493	3133892	3103	Valle E	III	13/07/1984	BDHLC
24	0406916	Palomos (Los)	PAL	G	338549	3138767	625	5,2	339237	3135779	3257	Valle E	III	27/04/2006	C06
25	0406908	Partido (El)	PAR	G	340836	3138616	805	10,4	340591	3135117	3829	Valle E	III	13/07/1984	BDHLC
26	0406804	Pinalete (El)	PIE	G	337129	3139922	435	8	338581	3136193	4164	Valle E	III	27/04/2006	C06
27	0406918	Porvenir (El)	POV	G	338384	3139167	525	2	339506	3136712	2821	Valle E	III	13/07/1984	BDHLC
28	0808301	Salto Del Frontón	SFN	G	337409	3137722	790	20,9	340167	3134094	4725	Valle E	III	21/06/2006	C06
29	0406913	Santa Teresa	STA	G	338384	3140202	385	13,3	338732	3137035	3300	Valle E	III	27/04/2006	C06
30	0808408	Vergara 2	VE2	G	340642	3135272	1320	96	341489	3133188	2256	Valle E	III	21/07/2006	C0406
31	0406717	Banana (La) (2)	BAN	G	332339	3139157	275	0,7	332455	3137403	1830	Valle O	III	01/01/1972	BDHLC
32	0808406	Bilbao	BIL	G	340875	3137446	1010	16,5	340753	3135045	2686	Valle E	III	13/07/1984	BDHLC
33	0808203	Canuto	CAO	G	331639	3136877	680	3	332155	3134375	2781	Valle O	III	16/07/1984	BDHLC
34	0406730	Cueva Del Viento	CVO	Р	332369	3138492	376	18	332369	3138492	372	Valle O	III	17/03/2007	BDHLC
35	0808206	Hondura (La) (1)	HON	G	332364	3135602	950	30,7	332516	3131269	4543	Valle O	III	18/02/2005	C06
36	0809701	Hoya del Cedro	HCO	G	334419	3133572	1365	237,2	334406	3130088	3510	Valle O	III	22/08/2006	C06

NO	Cádina	Namhra	Ciala	Tine	х итм	Y UTM	z	Q	х итм	Ү UTM	Long.	Desián	7	Eacha	Evente
Nº	Coalgo	Nombre	Sigia	про	BC (m)	BC (m)	BC	(L·s⁻¹)	FR (m)	FR (m)	/ Prof	Region	Zona	геспа	Fuente
37	0808204	Longueras (Las)	LON	G	332212	3136659	680	3	332525	3133566	3190	Valle O	III	28/11/1997	BDHLC
38	0808205	Reventón (El)	REV	G	332324	3137337	540	20	332871	3135415	2040	Valle O	III	01/01/1975	BDHLC
39	1213403	Machado 1	MA1	G	328852	3123329	1100	40	331461	3125083	3328	Dorsal NO	II	11/07/1984	BDHLC
40	1214706	Salto del Junco	SJO	G	331054	3122512	1460	4	333126	3122795	2855	Chasogo	IV	01/01/1973	BDHLC
41	1214709	Canal (La) (1)	CAN	G	333219	3120227	1675	11,2	334533	3121079	1665	Taucho	IV	27/04/2004	C04
42	1216006	Pinalito (El)	PIO	G	339534	3118642	1880	2,5	339452	3120241	1643	Guajara	IV	14/06/2006	C06
43	0809801	Fuente de Pedro 2	FP2	G	341849	3134757	1525	6,2	343210	3133253	1856	Valle E	III	21/07/2006	C0406
44	0908601	Agujero del Agua	AAA	G	346229	3135232	1445	1,3	346985	3132016	3000	Orotava	VI	28/07/2006	C06
45	0908606	Arenitas (Las)	ARE	G	346809	3136692	1055	2	346633	3133066	3953	Orotava	VI	04/07/1984	BDHLC
46	0908604	Caramujo Nuevo	CNO	G	347979	3135812	1255	6,8	347328	3132287	3670	Orotava	VI	22/08/2006	C06
47	0908607	Cruz de Luis	CLS	G	346124	3136132	1170	3,1	346159	3133708	2430	Orotava	VI	10/05/2006	C06
48	0908501	Portillo (El)	POR	G	345479	3135797	1240	19,4	346153	3133080	1810	Orotava	VI	10/05/2006	C06
49	0910001	Roque Caramujo 1	RC1	G	348934	3134442	1500	30,3	347715	3130662	4008	Orotava	VI	22/08/2006	C06
50	0712102	Arguayo	ARG	G	323314	3128166	960	13,4	326566	3129428	3530	Dorsal NO	II	04/08/2006	C06
51	0406609	Buen Viaje (El)	BVE	G	326834	3138287	580	73,3	327282	3135388	3048	Dorsal NO	II	16/11/2005	C06
52	0809502	Cruz del Niño	CÑO	G	329429	3134147	1250	1,1	331057	3130540	4060	Dorsal NO	II	25/11/2005	C06
53	0708012	Cubo (El) (1)	CUB	G	323974	3136457	810	22,4	326767	3132814	5272	Dorsal NO	II	12/09/2007	C06
54	0710804	Honduras de Luchón	HLN	G	322264	3128962	730	0,7	326180	3129591	4000	Dorsal NO	II	04/08/2006	C06
55	1213407	Hoya del Pino	HPO	G	327019	3124542	1105	15,7	329722	3126860	3834	Dorsal NO	II	18/08/2006	C0406
56	0709404	San Fernando (3)	SF3	G	323714	3132872	1070	58	327187	3131657	3832	Dorsal NO	II	04/08/2006	C06
57	0812201	San Juan de Chio	SJC	G	327414	3126092	1300	14,8	330762	3127481	3668	Dorsal NO	II	18/08/2006	C06
58	1215906	Lagos (Los)	LAG	G	334869	3117437	1575	4	335433	3118990	1855	Taucho	IV	21/08/2006	C06
59	1518805	Fuente del Valle	FVE	G	337819	3109357	505	63,8	337475	3112135	3179	Dorsal Sur	IV	08/06/2006	C0406
60	1315208	Nuestra Señora de la Luz	NSL	G	350874	3120882	830	3,4	350366	3122179	1396	Arico	IV	17/05/2006	C06
61	0911601	Chifira	CHI	G	354649	3128917	1425	6,7	350628	3130659	4498	Arico-Fasnia	IV	05/10/2006	C06
62	0405307	San Borondon	SBN	G	341989	3141292	375	3,3	341741	3140580	987	Tigaiga	V	08/09/2007	C06
63	0910003	Montaña de Enmedio	MEO	G	349344	3134727	1485	62,7	349685	3131642	3117	Orotava	VI	02/08/2006	C06
64	0908608	Pastelito (El)	PAS	G	348849	3135862	1315	7,4	350197	3133146	3054	Orotava	VI	02/08/2006	C06
65	1317103	Begoña	BEG	G	344299	3114997	1080	1,6	343157	3117647	2970	Granadilla	IV	13/04/2004	C04
66	1216803	Lomo Del Quicio	LQO	G	331799	3116637	1140	3,3	334490	3117196	2847	Taucho	IV	14/04/2004	C04
67	1618103	Abandonada (La)	ABA	G	346004	3113477	670	1,3	344187	3116617	3834	Granadilla	IV	13/04/2004	C04
68	1518902	Aguas del Valle	AVE	G	338319	3108872	470	2,9	338266	3112648	4724	Dorsal Sur	IV	12/04/2004	C04
69	1518804	Topo y Chija	TCA	G	337029	3110442	690	37,7	335079	3112404	3026	Dorsal Sur	IV	06/04/2004	C04
70	1315105	Ancón de Juan Marrero	AJM	G	347369	3121552	1575	1	347424	3122561	1126	Arico	IV	08/04/2004	C04
71	1316204	Durazno (El)	DUR	G	346984	3119532	1300	2,4	346213	3120055	1000	Arico	IV	08/04/2004	C04
72	1315205	Gambuezo de Tamadaya	GTA	G	352519	3120332	795	5,3	349678	3124748	5505	Arico	IV	14/04/2004	C04
73	1314001	Ángeles (Los)	ANG	G	353284	3125817	1385	34,8	350107	3127751	3890	Arico-Fasnia	VI	27/04/2004	C04
74	0912910	Río de la Plata	RPA	G	354059	3127032	1380	56,7	351008	3129510	3586	Arico-Fasnia	VI	14/04/2004	C04

■ Control de calidad y selección de los datos de la zona de estudio

Según la información disponible de la BDHLC elaborada en la presente tesis y presentada en el Anexo A.4., se cuenta con un total de 351 análisis del agua subterránea del acuífero de Las Cañadas y las zonas adyacentes, en los 74 puntos de muestreo seleccionados, que se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 4.3.
 Resumen de la información referente a los 74 puntos seleccionados en la nueva Base de Datos Hidroquímica de Las Cañadas (BDHLC) elaborada para la presente tesis.

Fuente	Periodo análisis	Nº análisis
Base de Datos Hidroquímica (BDH) del CIATFE*	1972-2007	194
Custodio et al. 1987	1987	2
IGME (1983-1993)	1971-1988	68
Chiodini, 1994	1994	19
Soler et al., 2004	2002	3
ITER Data Base	2001	9
Presente estudio	2004-2006	53
Total	1971-2007	351

*En la BDH del CIATFE existen una gran cantidad de datos procedentes del Proyecto SPA-15 (MOPU-UNESCO, 1970-1975).

El control de calidad de los análisis tanto de los "datos históricos" como del presente estudio, se ha efectuado calculando la desviación porcentual respecto a la situación de electronegatividad, es decir, calculando el porcentaje de error del balance iónico (IBE, Ion Balance Error) según la siguiente fórmula:

IBE (%) =
$$\left[\frac{\sum \text{cationes} - \sum \text{aniones}}{\sum \text{cationes} + \sum \text{aniones}}\right] \cdot 100$$
 [4.5.]

Aunque es obvio que este control no es suficiente en cuanto sólo da información de la calidad de los análisis de las especies presentes en concentraciones más altas o mayoritarias, puede ser útil para identificar los datos con los errores más evidentes. Como se puede observar en la Figura 4.6., de un total de 351 muestras de aguas subterráneas analizadas, sólo 14 de ellas (un 4%) no tienen un IBE mayor que ± 10 % y, por tanto, en general son datos de buena calidad. Aunque 10 de estas muestras tienen un IBE entre +20% y -20% y han sido consideradas como aceptables, las otras 4 muestras con un IBE superior a este rango (que pertenecen a las galerías Nº13-ALM, 39-MA1 y 42-PIO) pueden ser descartadas dado que existen más análisis de los mismos, y fueron sustituidas por otras con un IBE mejor.



Figura 4.6. Histograma del Error del Balance Iónico (IBE) de los 351 análisis disponibles en los 49 puntos de muestreo seleccionados del acuífero de Las Cañadas.

A la hora de caracterizar la composición física-química del acuífero de Las Cañadas se plantea el problema de la selección de los análisis, dado que en cada uno de los 49 puntos de muestreo se dispone de un gran número de análisis correspondientes a muestras tomadas en diferentes fechas y, a veces, en distintas surgencias dentro de la propia galería (ver Anexo A.4.).

Una de las limitaciones que se plantea a la hora de la selección de los análisis es que desde que se efectuaron los primeros en la década de 1970 hasta la actualidad, es probable que algunas galerías y pozos hayan seguido aumentando su longitud con trabajos de perforación. Este hecho puede provocar que, en algunos casos, al pasar de un medio poroso a otro la composición del agua también cambie sustancialmente. Este cambio, por tanto, sería debido a variaciones artificiales o antrópicas y no a variaciones naturales, entendiéndose como tales aquellas provocadas por factores tanto endógenos (i.e. mayor o menor aporte de fluidos volcánicos) como exógenos (i.e. periodos de mayor precipitación y, por tanto, de mayor recarga. Un ejemplo es el de la galería Nº 3 (HLA), que hasta principios de 1980 drenaba un agua relativamente poco salina de los materiales de la Serie Cañadas, al penetrar en los materiales de relleno de la Caldera de Las Cañadas (mucho más recientes y permeables) alumbró un gran caudal de agua con una salinidad mucho mayor procedente del acuífero, lo que cambió radicalmente la composición química del agua que se muestreaba en la bocamina (J.J. Coello, comunicación personal). Una posible solución para tratar de explicar variaciones de la composición físico-química de las aguas sería conocer la historia de alumbramientos de cada punto para, por ejemplo, correlacionarlas con aumentos o disminuciones en el caudal de agua drenada. No obstante, esa información suele ser escasa y en la mayoría de los casos no existe.

Para estudiar esta limitación, en la Figura 4.7. se ha representado la evolución temporal del caudal total de extracción de las obras de captación del acuífero de Las Cañadas. Sólo se han representado los años en los que se posee un mayor número de puntos de observación con registros del caudal de extracción (máximo de 16): 1973, 1979, 1985 y 1997. En la Figura 4.7.

se observa que ha habido un incremento progresivo del caudal extraído desde el año 1973, y especialmente entre el año 1979 y 1985, mientras que en el año 1997, que es el último con registro en los 16 puntos de observación, el caudal extraído prácticamente se ha mantenido constante respecto al año 1985. Esta evolución del caudal se correlaciona muy bien con el progresivo abandono de los trabajos de profundización en las obras de captación de toda la isla de Tenerife, que se traduce en una estabilización en la longitud perforada (capítulo 1 de la presente tesis). Este resultado implica que se pueda suponer que las características físico-químicas e isotópicas del acuífero de Las Cañadas, en principio, no se han visto afectadas por variaciones artificiales o antrópicas significativas durante los últimos 25 años.



Figura 4.7. Evolución temporal del caudal total de agua subterránea extraído en 16 obras de captación ubicadas en el acuífero de Las Cañadas. Los registros de caudal de los años 1973, 1979 y 1985 se realizaron durante los proyectos SPA-15 (MOPU-UNESCO, 1970-1975), MAC-21 y AGUA-2000, respectivamente.

Dadas estas limitaciones, una opción es la de tomar el valor medio del parámetro de los análisis de cada punto de muestreo desde 1985 hasta la actualidad, siempre que éste sea lo suficientemente representativo, tomando como referencia que la dispersión de los datos no supere el 10 %. Para ello se han tomado los puntos de muestreo Nº 1 (S-1), 3 (HLA), 7 (NIA), 13 (ALM), 16 (BVA) y 36 (HCO) considerados representativos por su caudal y/o ubicación de las diferentes regiones y con un elevado número de análisis en la BDHLC, y se ha realizado un tratamiento estadístico de los valores de los principales parámetros: pH, conductividad eléctrica y temperatura del agua medidos en el campo, así como los aniones y cationes mayoritarios. Como se puede observar en la Tabla 4.4., tan solo el pH medido en el campo cumple la condición de dispersión menor del 10% en los 6 puntos de muestreo. Este resultado puede deberse a que en muchos análisis de cada punto no hay datos del pH de campo y, por tanto, el número de datos con el que se realiza el tratamiento estadístico es menor (ver Anexo A.4.).

Las aguas, cuya composición química presenta una menor dispersión, son las de los puntos de muestreo Nº 1 (S-1) y 36 (HCO), mientras que en el resto de puntos de muestreo sólo 2 parámetros en cada uno presentan una dispersión menor del 10 %. Por tanto, en base a estos resultados, el valor medio de los diferentes parámetros físico-químicos a lo largo del tiempo, en general, no debe ser usado como representativo.

Tabla 4.4. Resumen estadístico de todos los valores disponibles de los principales parámetros, medidos tanto en el campo como en el laboratorio (lab), respecto a la media en los 6 puntos de muestreo seleccionados. \overline{x} : media; σ : desviación típica; D: coeficiente de dispersión ($\sigma \cdot 100/x$) (en %). Los valores en negrita de D señalan que son ≤ 10 %. La \overline{x} y σ de la conductividad eléctrica (C.E.) se

Punto		1 (S-1)			3 (HLA)			7 (NIA)		:	13 (ALM)		1	L6 (BVA)		36 (HCO)			
Parámetro / Estadística	$\frac{1}{x}$	σ	D	$\frac{1}{x}$	σ	D	$\frac{1}{x}$	σ	D	$\frac{1}{x}$	σ	D	$\frac{1}{x}$	σ	D	$\frac{1}{x}$	σ	D	
pH campo	6,6	0,1	2,1	7,4	0,4	4,8	6,7	0,4	6,5	7,2	0,2	3,0	7,5	0,6	8,2	6,4	0,1	0,7	
pH lab.	7,1	0,9	12,0	7,6	0,6	7,8	7,1	0,8	10,7	7,8	0,5	7,0	7,7	0,8	10,3	6,7	0,3	5,1	
C.E. campo	2071	197	9	2306	398	17	700	58	8	2789	1240	44	1693	253	15	2016	453	22	
C.E. labo.	1928	334	17	1929	650	34	567	236	42	3008	1282	43	1683	333	20	2351	176	7	
Temp. agua	18,3	1,4	7,9	22,2	2,8	12,7	17,5	6,5	37,3	18,4	2,6	14,1	16,8	1,1	6,3	11,2	3,4	30,1	
Na	310,8	14,4	4,6	240,0	108,5	45,2	85,3	40,8	47,8	371,6	135,3	36,4	313,9	63,2	20,1	442,3	30,9	7,0	
К	84,6	14,3	16,9	70,1	23,8	33,9	25,4	12,6	49,5	70,5	27,0	38,3	69,6	9,4	13,5	67,5	12,4	18,4	
Ca	32,4	10,4	32,0	87,4	39,0	44,6	18,1	10,8	59,7	29,3	13,1	44,7	14,6	2,9	20,0	29,4	6,6	22,5	
Mg	88,0	16,3	18,5	70,6	25,3	35,8	11,7	5,9	50,4	165,4	96,7	58,5	58,3	14,3	24,5	65,5	24,9	38,0	
Si	54,2	10,5	19,4	71,4	28,3	39,6	54,7	22,4	41,0	60,4	21,5	35,6	54,2	7,3	13,5	60,9	1,6	2,6	
HCO3	1378,6	86,5	6,3	1015,5	370,6	36,5	304,2	143,0	47,0	1870,4	820,6	43,9	1157,5	147,1	12,7	1589,3	151,0	9,5	
CI	38,7	10,9	28,0	47,3	11,8	24,9	19,6	11,0	55,8	59,5	53,5	89,9	22,7	6,8	30,1	35,1	19,7	56,1	
SO4	25,6	15,3	59,7	215,3	121,9	56,6	19,1	25,3	132,8	32,8	14,5	44,2	38,8	9,7	25,1	35,3	27,6	78,2	
F	2,4	0,8	32,0	0,7	0,2	35,6	0,3	0,3	108,5	1,8	1,0	55,9	6,6	1,0	14,5	10,3	2,1	20,8	

representa en μ S·cm⁻¹; $\frac{1}{x}$ y σ de la temperatura del agua (temp. agua) en grados centígrados; $\frac{1}{x}$ y σ de los aniones y cationes mayoritarios en mg·L⁻¹.

Finalmente se optó por tomar en la medida de lo posible, el análisis más actual, completo, próximo a la surgencia principal y con el IBE menor. De los puntos de muestreo de las campañas de los años 2004 y 2006, en la mayoría de los casos se trataba de los efectuados en las propias campañas, aunque cuando faltaba algún parámetro importante se tomó, si existía, de los análisis anteriores. El contenido en sílice (SiO₂) en las muestras de aguas subterráneas tomadas en la campaña de campo de 2006 no se pudo determinar debido a problemas instrumentales en el ICP-OES del laboratorio. Sin embargo, dada la importancia de este parámetro para la correcta interpretación de los diagramas de estabilidad mineral, geotermómetros, etc., el contenido en sílice de esos puntos de muestreo fue tomado de análisis anteriores (algunos de la propia campaña de 2004) incluidos en la BDHLC, con las limitaciones que eso supone.

Respecto a los datos del sondeo Nº 1 (S-1), aunque éste no fue muestreado en ninguna de las campañas de campo llevadas a cabo en el presente estudio, se dispone de varios análisis físico-químicos completos realizados desde 1993 hasta el año 2005 por el CIATFE. Para la presente tesis se han seleccionado casi todos los valores del análisis efectuado en el año 2005, dada su proximidad temporal con las campañas de campo llevadas a cabo, excepto para algunos parámetros en los que se especifica el origen del análisis.

4.3. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL ACUÍFERO DE LAS CAÑADAS

En la Tabla 4.5. se presenta el valor de los principales parámetros del análisis físicoquímico seleccionado, con la fecha en la que se tomó la muestra, de cada una de las 74 aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y las zonas adyacentes en la presente tesis. En la Base de Datos Hidroquímica de Las Cañadas (BDHLC) (Tabla A.4.1. del Anexo A.4.) se adjunta el análisis físico-químico completo de cada muestra, junto al resto de análisis de todos los puntos seleccionados. También se ha incluido el límite de detección (LD) de los diferentes elementos analizados y el Error de Balance Iónico (IBE) de los respectivos análisis. En la Figura 4.8. se ha representado el histograma del IBE de los análisis de la Tabla 4.5.. Hay que destacar que la mayor parte de los análisis tienen un IBE entre 2 y -4 y que tan sólo el análisis de la galería Nº 58 (LAG), presenta un IBE inferior a -10 %.



Figura 4.8. Histograma del Error de Balance Iónico (IBE) de las 74 aguas subterráneas seleccionadas de la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Principales parámetros de los análisis físico-químicos seleccionados como representativos de los 74 puntos del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes. C.E.: conductividad eléctrica (en µS·cm⁻¹). T^a: temperatura del agua (en ^oC). Todas las concentraciones se expresan en mg·L⁻¹. IBE: Error de Balance Iónico (en %). LD: límite de detección; n.d.: no determinado; n.m.: no medido.

Nº	Sigla	Región	Muestreo (dd/mm/aa)	pH campo	pH lab.	C.E. campo	C.E. lab.	Ta	SiO ₂	Ca	Mg	Na	к	CO3	HCO ₃	CI	SO4	NO ₃	F	Br	IBE
1	S-1	Cañadas	18-03-05	6,57	6,57	n.m.	1945	20,5	39,0	25,8	94,8	318,2	84,8	0,0	1307,9	57,9	23,1	15,7	3,4	n.m.	2,13
2	S-2	Orotava	03-10-06	7,4	8,1	1815	1698	17,5	58,0	14,0	69,3	328,2	79,1	0,0	1354,8	16,4	30,3	0,7	6,05	0,080	-2,02
3	HLA	Dorsal NO	18-08-06	7,3	7,2	2730	2302	21,7	91,8	8,9	90,3	403,0	87,3	0,0	1453,0	53,4	370,2	2,6	1,05	0,130	-9,05
4	JUN	Chasogo	08-10-01	7,24	7,58	1976	1960	19,7	54,0	11,0	63,8	375,9	59,4	0,0	1303,0	28,4	33,6	13,0	0,3	n.m.	1,26
5	LGA	Chasogo	09-05-06	6,8	7,1	1192	1199	23,3	66,0	41,5	35,6	234,2	35,4	0,0	725,4	18,3	91,3	4,7	1,25	0,050	5,20
6	TAG	Chasogo	25-08-06	7,1	7,2	1880	1712	19,1	56,0	19,8	51,5	389,6	59,1	0,0	1231,9	26,0	97,2	6,8	1,70	0,080	0,99
7	NIA	Chasogo	25-08-06	6,4	6,4	766	644	11,9	74,0	16,4	12,6	129,3	30,3	0,0	453,1	14,6	15,2	7,2	0,42	0,100	-0,32
8	RBO	Chasogo	17-07-84	8,7	8,7	n.m.	470	19	90,0	6,0	11,0	115,0	11,0	9,0	329,0	21,0	11,0	2,0	0,6	n.m.	-0,69
9	SCE	Dorsal NO	01-01-94*	6,37	6,37	n.m.	541	16,0	69,0	11,6	15,3	86,0	23,5	0,0	292,8	12,4	43,2	4,6	0,3	n.m.	0,33
10	TAM	Chasogo	24-05-06	6,7	6,5	908	908	16,6	26,0	43,7	31,3	133,5	35,2	0,0	603,9	13,9	30,1	7,5	0,20	0,070	1,75
11	ESU	Guajara	21-08-06	7,1	7,5	121	101	20,2	60,0	16,5	1,1	23,4	1,5	0,0	74,7	4,8	5,8	5,7	1,01	0,050	7,88
12	FFA	Guajara	21-08-06	7,0	7,5	150	123	16,4	50,0	3,0	1,5	22,6	4,2	0,0	67,1	5,0	3,3	8,5	0,32	0,060	-4,26
13	ALM	Orotava	28-07-06	7,4	7,3	4400	3080	21,2	65,0	13,1	354,6	548,1	96,5	0,0	3464,7	38,5	39,8	1,6	1,70	0,100	-2,33
14	CUM	Orotava	28-07-06	8,4	8,3	2390	1891	16,1	61,0	12,1	104,2	384,1	85,6	96,8	1413,9	18,5	24,2	8,1	3,35	n.m.	0,58
15	BAS	Valle E	29-10-02	7,77	8,24	1800	1960	23,6	59,0	15,8	78,0	287,0	95,8	7,8	1140,9	45,0	114,3	2,5	5,9	<0,1	-1,85
16	BVA	Valle E	29-06-06	6,9	7,0	1856	1744	16,5	60,6	17,3	65,5	363,8	77,9	0,0	1339,5	16,8	33,6	5,6	7,29	0,100	0,96
17	BEL	Valle E	30-09-98	7,49	8,08	3400	3620	26	17,0	34,1	68,1	555,5	110,7	0,0	1638,1	168,8	70,1	5,0	n.m.	n.m.	1,69
18	FLO	Valle E	03-10-06	6,9	7,6	1543	1422	27,2	n.m.	36,1	46,8	253,9	55,1	0,0	946,5	51,5	49,5	4,3	3,97	0,180	-0,59
19	FMS	Valle E	01-01-72*	8,6	8,6	n.m.	671	26	43,0	15,6	24,6	170,0	34,6	6,0	570,0	27,0	35,5	n.d.	n.m.	n.m.	0,17
20	GOT	Valle E	28-11-97	8,64	8,64	n.m.	1182	n.m.	43,0	5,6	20,7	193,9	43,0	14,1	596,7	21,6	41,3	5,0	6,2	<0,10	-2,60
21	LCO	Valle E	21-07-06	8,3	8,5	3290	2740	34,0	64,0	2,0	4,2	778,5	69,0	68,8	1483,9	39,1	369,5	8,2	1,19	0,070	0,61
22	MFO	Valle E	27-04-06	8,9	8,6	1490	1502	23,3	26,0	10,7	48,1	315,4	58,6	54,2	903,7	21,6	96,6	3,7	5,01	0,100	0,37
23	OBI	Valle E	13-07-84	8,1	8,1	n.m.	850	17	60,0	8,0	29,0	163,0	46,0	0,0	598,0	14,0	32,0	14,0	6,2	n.m.	-1,62
24	PAL	Valle E	27-04-06	8,9	8,6	1119	1130	21,6	59,6	8,8	24,8	237,1	45,6	28,0	648,9	18,6	77,0	6,4	6,90	n.m.	-0,85
25	PAR	Valle E	13-07-84	8	8	n.m.	780	14	73,0	14,0	32,0	156,0	42,0	0,0	592,0	18,0	29,0	12,0	3,1	n.m.	0,08
26	PIE	Valle E	27-04-06	9,1	8,7	1050	1056	19,2	24,0	10,3	28,1	214,4	46,3	22,8	632,3	20,8	46,3	8,6	6,24	n.m.	0,58
27	POV	Valle E	13-07-84	8,7	8,7	n.m.	810	13	68,0	16,0	28,0	183,0	36,0	0,0	512,0	25,0	39,0	11,0	3,0	n.m.	7,82
28	SFN	Valle E	21-06-06	n.m.	7,9	1530	1563	29,4	58,0	9,0	19,0	376,4	44,0	0,0	817,2	30,9	164,9	1,6	6,41	0,130	4,46
29	STA	Valle E	27-04-06	8,3	7,9	1184	1231	22,0	26,0	14,8	31,7	242,0	49,9	0,0	784,3	27,2	61,7	8,5	5,53	0,170	-0,71
30	VE2	Valle E	21-07-06	7,6	7,9	1516	1468	18,9	59,8	15,8	45,5	296,1	67,4	0,0	1049,7	18,1	58,1	10,2	7,97	n.m.	-1,05
31	BAN	Valle O	01-01-72*	8,6	8,6	n.m.	1000	16	44,5	22,8	44,5	311,4	58,6	0,0	989,0	31,0	167,5	n.d.	n.m.	n.m.	-1,81
32	BIL	Valle E	13-07-84	7,9	7,9	n.m.	960	19	68,0	18,0	38,0	190,0	47,0	0,0	708,0	18,0	40,0	12,0	4,0	n.m.	0,52
33	CAO	Valle O	16-07-84	7,9	7,9	n.m.	360	15	47,0	16,0	18,0	59,0	9,0	0,0	214,0	28,0	30,0	6,0	5,6	n.m.	0,35
34	CVO	Valle O	17-03-07	6,78	7,06	1530	1628	n.m.	73,0	15,0	57,4	268,4	67,4	0,0	1004,8	27,0	68,7	5,7	n.m.	n.m.	0,31
35	HON	Valle O	18-02-05	8,7	8,5	1766	1653	14,3	62,0	16,2	54,9	371,1	63,5	70,2	1130,3	24,3	70,4	<0,1	4,55	n.m.	-0,38
36	HCO	Valle O	22-08-06	n.m.	6,9	n.m.	2203	11,2	61,0	34,0	76,9	511,8	76,6	0,0	1738,5	23,6	65,6	1,8	10,59	0,100	1,77
37	LON	Valle O	28-11-97	8,20	8,20	n.m.	1856	17,0	64,0	20,8	51,2	323,8	56,3	2,4	1081,7	23,1	95,1	5,0	3,9	<0,10	0,12
38	REV	Valle O	01-01-75*	8,6	8,6	n.m.	1600	n.m.	20,5	22,4	53,3	338,5	64,1	36,0	1028,0	27,0	139,1	3,0	n.m.	n.m.	0,25
39	MA1	Dorsal NO	11-07-84	8	8	n.m.	630	26	111,0	36,0	37,0	75,0	29,0	0,0	342,0	50,0	33,0	6,0	0,9	n.m.	5,97
40	SJO	Chasogo	01-01-73*	8,6	8,6	n.m.	n.m.	26	26,0	11,2	4,9	42,0	14,8	0,0	156,0	11,0	5,4	7,0	n.m.	n.m.	1,19

Nº	Sigla	Región	Muestreo (dd/mm/aa)	pH campo	pH lab.	C.E. campo	C.E. lab.	Ta	SiO ₂	Ca	Mg	Na	к	CO ₃	HCO ₃	CI	SO4	NO ₃	F	Br	IBE
41	CAN	Taucho	27-04-04	9,2	7,18	1551	1454	25,1	86,0	121,0	79,6	104,4	4,1	0,0	1123,1	6,5	1,7	0,7	0,00	n.m.	-3,92
42	PIO	Guajara	14-06-06	6,2	6,6	1134	1123	30,0	130,0	21,2	5,7	301,0	14,3	26,5	688,6	8,1	9,9	6,0	2,45	n.m.	7,62
43	FP2	Valle E	21-07-06	8,8	8,6	1552	1496	15,4	67,2	17,7	57,7	283,4	68,7	0,0	1156,8	16,9	27,0	10,2	6,24	0,100	-2,00
44	AAA	Orotava	28-07-06	8,7	8,1	619	593	16,6	45,0	14,8	18,0	116,1	11,5	38,7	341,5	8,2	11,0	8,2	0,65	n.m.	0,32
45	ARE	Orotava	04-07-84	8,4	8,4	n.m.	210	16	58,0	6,0	10,0	24,0	10,0	18,0	110,0	4,0	3,0	12,0	0,3	n.m.	-7,02
46	CNO	Orotava	22-08-06	8,7	8,0	475	462	20,8	49,0	11,2	14,7	83,1	9,8	0,0	307,3	5,2	17,5	4,8	1,07	n.m.	-0,51
47	CLS	Orotava	10-05-06	8,0	7,9	1034	951	20,6		25,6	35,7	174,0	25,0	0,0	689,2	12,9	15,7	12,0	0,41	n.m.	0,88
48	POR	Orotava	10-05-06	7,4	7,3	806	811	18,8	36,0	26,5	33,5	119,4	31,2	0,0	574,2	10,9	14,8	11,5	0,64	n.m.	-0,87
49	RC1	Orotava	22-08-06	8,0	8,1	351	333	18,5	49,0	7,5	10,9	55,7	9,3	0,0	213,0	5,1	11,5	4,6	1,15	n.m.	-0,92
50	ARG	Dorsal NO	04-08-06	7,1	7,3	3860	3290	28,7	101,0	13,0	138,1	632,7	52,3	0,0	2309,1	94,2	322,3	0,8	0,19	0,300	-7,23
51	BVE	Dorsal NO	16-11-05	8,0	7,4	974	986	16,8	79,0	29,8	39,6	142,6	16,7	0,0	668,4	21,1	60,2	0,7	0,32	n.m.	-6,06
52	CÑO	Dorsal NO	25-11-05	7,2	6,1	228	214	10,6	32	4,7	2,3	42,7	5,9	0,0	108,4	17,4	6,5	3,1	2,65	n.m.	-3,29
53	CUB	Dorsal NO	12-09-07	9,3	8,1	1200	1438	20,7	76,0	45,1	52,5	265,6	23,2	0,0	903,8	29,6	120,2	4,9	0,50	n.m.	1,24
54	HLN	Dorsal NO	04-08-06	8,1	8,1	3600	3090	28,4	69,0	3,9	118,0	672,5	34,0	0,0	1735,0	223,0	331,2	0,5	0,18	0,650	-1,99
55	HPO	Dorsal NO	18-08-06	7,3	7,9	1397	1344	22,1	91,6	61,4	48,1	209,5	51,2	0,0	916,6	24,4	95,8	7,5	0,72	0,100	-1,28
56	SF3	Dorsal NO	04-08-06	7,2	7,2	1656	1693	19,0	76,0	31,7	49,8	351,2	36,2	0,0	1053,4	36,2	177,8	8,1	0,82	0,150	-0,73
57	SJC	Dorsal NO	18-08-06	6,6	6,8	1715	1656	17,8	n.m.	38,6	64,6	308,7	62,5	0,0	1128,3	22,1	152,5	6,8	1,22	0,370	-0,56
58	LAG	Taucho	21-08-06	7,2	7,2	787	751	26,2	118,0	3,5	28,4	96,1	20,9	0,0	563,4	5,8	3,4	8,2	0,32	n.m.	-14,35
59	FVE	Dorsal Sur	08-06-06	6,0	6,6	1400	1439	28,8	129,2	63,2	35,8	342,2	24,2	0,0	1029,7	30,3	32,2	2,4	0,47	0,130	7,74
60	NSL	Arico	17-05-06	8,6	8,3	425	415	35,5	n.m.	2,6	2,0	96,3	14,7	0,0	280,0	14,1	10,1	7,9	1,24	n.m.	-5,15
61	CHI	AricoFasnia	05-10-06	8,2	7,6	395	340	24,8	50,0	10,6	9,0	59,1	11,9	0,0	212,5	5,9	17,5	0,4	1,77	n.m.	0,37
62	SBN	Tigaiga	08-09-07	7,3	7,3	n.m.	328	15,0	29,2	9,0	8,9	44,7	5,4	0,0	110,6	27,6	10,3	20,3	0,20	n.m.	1,78
63	MEO	Orotava	02-08-06	8,0	7,9	217	222	19,2	n.m.	2,7	3,6	43,1	8,2	0,0	139,1	6,3	9,2	12,6	0,52	n.m.	-6,81
64	PAS	Orotava	02-08-06	8,2	8,1	622	641	20,9	n.m.	11,2	12,8	135,8	15,2	0,0	379,8	7,3	59,0	3,3	0,87	n.m.	0,93
65	BEG	Granadilla	13-04-04	7,8	7,8	346	322	13,9	78,4	15,0	10,0	40,0	16,0	0,0	208,0	7,4	5,0	8,0	0,52	0,020	-2,23
66	LQO	Taucho	14-04-04	8,8	8,1	495	447	22,6	95,4	27,0	17,0	47,0	15,0	0,0	304,0	5,8	2,0	11,0	0,26	0,015	-2,04
67	ABA	Granadilla	13-04-04	8,7	8,5	707	633	22,6	32,8	3,0	5,0	142,0	5,0	12,0	380,0	12,2	9,0	2,0	1,60	0,041	-2,37
68	AVE	Dorsal Sur	12-04-04	8,2	7,9	376	345	15,4	34,3	9,0	8,0	55,0	11,0	0,0	182,0	22,7	6,0	1,0	0,30	0,099	0,05
69	TCA	Dorsal Sur	06-04-04	8,1	7,6	395	384	22,6	108,4	20,0	13,0	44,0	13,0	0,0	235,0	14,9	6,0	4,0	0,65	0,046	-2,08
70	AJM	Arico	08-04-04	8,3	8,1	278	250	16,0	88,4	8,0	6,0	37,0	12,0	0,0	136,0	8,8	6,0	16,0	0,35	0,029	-0,99
71	DUR	Arico	08-04-04	8,4	7,6	353	318	23,0	45,1	3,0	3,0	79,0	6,0	0,0	188,0	9,9	9,0	9,0	1,58	0,032	3,61
72	GTA	Arico	14-04-04	8,9	8,4	546	484	27,5	64,8	13,0	13,0	87,0	18,0	9,6	316,0	10,1	10,0	13,0	0,24	0,040	-2,01
73	ANG	AricoFasnia	27-04-04	10,1	7,75	2112	1818	27,6	15,0	19,4	161,6	199,2	55,3	0,0	1429,4	13,8	10,9	<0,1	0,00	n.m.	0,62
74	RPA	AricoFasnia	14-04-04	8,1	8	744	666	24,1	66,0	27,0	27,0	91,0	25,0	0,0	492,0	6,9	13,0	<0,1	1,09	0,022	-2,18
LD				-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,005	

*Análisis en los que sólo se conoce el año de muestreo: se referencia al 1 de enero de dicho año.

■ Diagramas de Schoeller-Berkaloff

Como una primera aproximación para visualizar las características físico-químicas de las aguas subterráneas de la Tabla 4.5. se ha representando su contenido iónico mayoritario en un diagrama de Schoeller-Berkaloff (Figura 4.9.). En dichos diagramas se puede identificar el tipo o facie hidroquímica al que pertenece cada agua en función del anión y catión con una mayor concentración, al mismo tiempo que se observa el contenido iónico de las mismas. La Figura 4.9. está compuesta de varios diagramas de Schoeller-Berkaloff porque el software informático utilizado para construirlos (Easy-Chim, desarrollado por el Departamento de Ingeniería del Terreno de la Universidad Politécnica de Cataluña) sólo permite representar un máximo de 24 puntos de muestreo en cada diagrama.





Figura 4.9. Diagramas de Schoeller-Berkaloff para la clasificación hidroquímica de las 74 aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes. Todos los diagramas tienen la misma escala vertical para que puedan ser comparados entre sí.

En el diagrama de Schoeller-Berkaloff de la Figura 4.9. se aprecia claramente que casi todas las aguas subterráneas analizadas son del tipo Na-HCO₃, independientemente del contenido iónico, excepto las de los puntos Nº 13 (ALM) y 73 (ANG) (líneas verdes gruesas rayadas) que son Mg-Na-HCO₃, la del punto Nº 11 (ESU) (línea violeta gruesa de puntos y rayas) que es Ca-Na-HCO₃ y la del punto Nº 41 (CAN) (línea azul gruesa punteada) que es Mg-Ca-HCO₃.

Diagrama de Langelier-Ludwig

Una manera rápida y eficaz de caracterizar, en función de su composición iónica mayoritaria, las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y a su vez compararlas con las de las zonas adyacentes, es 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, agrupándolas en función de las diferentes regiones descritas en la Figura 4.10.



Figura 4.10. Diagrama de Langelier-Ludwig en el que se ha aislado el anión HCO_3 (que se entiende como HCO_3+CO_3) para la clasificación hidroquímica de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes, subdivididas en función de la región a la que pertenecen según la Figura 4.5. Y Tabla 4.5.

En el diagrama de Langelier-Ludwig de la Figura 4.10., en donde el 50 % representa el 100 % de cationes o aniones, se observa que en general todas las aguas tienen una composición con HCO₃ (HCO₃+CO₃) como anión dominante, y que los metales alcalinos (especialmente Na) prevalecen respecto a los metales alcalinotérreos (especialmente Mg). Sólo las muestras de las aguas subterráneas de los puntos de muestreo Nº 13 (ALM), 39 (MA1), 41 (CAN), 66 (LQO) y 73 (ANG), los cuales están casi todos ubicados muy próximos a la pared de la Caldera de Las Cañadas, presentan una mayor concentración de cationes alcalinotérreos que alcalinos (Figura 4.10.). Por el contrario, destacan por sus bajos contenidos en alcalinotérreos las aguas subterráneas de los puntos Nº 21 (LCO) y 28 (SFN), ambos del Valle E, los cuales se diferencian claramente del resto de las aguas de la región también por el mayor contenido en cloruros y sulfatos.

Según los estudios llevados a cabo en Gran Canaria por diversos autores (Custodio, 1978; Gasparini et al., 1990) las aguas analizadas en la presente tesis caen en el campo de las aguas en contacto con basaltos modernos alcalinos y traquitas ignimbríticas de dicha isla, con concentraciones relativamente ricas en HCO_3 (HCO_3+CO_3), pero con variaciones importantes de las concentraciones de alcalinos y alcalinotérreos (Custodio, 1986).

Las aguas subterráneas del punto Nº 33 (CAO) también tienen una composición química diferente a las del Valle O, pero en este caso es por su elevado contenido en alcalinotérreos y su baja alcalinidad. También cabe destacar la notable diferencia composicional que existe entre las aguas subterráneas de los tres puntos de muestreo de la región de Guajara (Nº 11, 12 y 42), aunque geográficamente estén muy próximos entre sí (Figura 4.5.).

Por otro lado, el punto de muestreo Nº 62 (SBN) que pertenece a Tigaiga, drena las aguas con una menor concentración relativa de carbonatos y/o mayor proporción de cloruros y sulfatos. No obstante, como se puede observar en el diagrama de Schoeller-Berkaloff de la Figura 4.9., son aguas con un contenido iónico muy bajo, indicando que posiblemente se trate de aguas con un corto periodo de residencia y/o una débil interacción con el medio poroso por el que ha circulado.

Diagramas de Stiff modificados

Para determinar la distribución espacial de las características hidroquímicas principales de las aguas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes, la composición iónica mayoritaria de los 74 puntos de muestreo seleccionados se ha representando mediante los diagramas de Stiff modificados sobre un mapa de la zona de estudio (Figura 4.11.).



Figura 4.11. Diagramas de Stiff modificados de la composición iónica de las muestras de agua subterránea de los 74 puntos seleccionados del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes. Se han diferenciado tres facies hidroquímicas diferentes: Na-HCO₃, Mg-Ca-HCO₃ y Mg-Na-HCO₃. En el caso de las galerías los diagramas se han representado en la parte más profunda o frente, y el caudal drenado (del año 1997) se ha representado en la boca o entrada de la misma. Proyección UTM (m), WGS84 28N.

En el acuífero de Las Cañadas (Zona III) se observa que todas las aguas son Na-HCO₃ con un contenido iónico relativamente elevado, excepto las de la galería Nº 13 (ALM) que son Mg-Na-HCO₃ pero también muy mineralizadas. En cambio, la vertiente sur de la zona de estudio (Zona IV), destaca porque la mayoría de sus aguas tienen una concentración relativamente mucho más baja que la del acuífero de Las Cañadas o que las de la Zona II (Dorsal NO), aunque en general mantienen su composición Na-HCO₃. Dentro de la Zona III también se puede observar que las aguas de los puntos Nº 11 (ESU), 12 (FFA) y 33 (CAO) son mucho más diluidas que el resto, al igual que sucede con las aguas del punto Nº 52 (CÑO) respecto a las aguas de la Zona II y las de los puntos No 49 (RC1), 61 (CHI), 63 (MEO) y 64 (PAS) respecto de la Zona VI. Los caudales relativamente bajos que extraen todas estas aguas (ver Figura 4.11.) indica que posiblemente se trata de aguas de recarga en tránsito hacia la zona saturada o con un corto tiempo de residencia y/o una baja interacción con el medio poroso, incluso pertenecientes a acuíferos someros recargados localmente y de volumen reducido y que por tanto no pertenecen a la zona saturada general (Custodio, 1988).

Dado que las galerías, pozos y sondeos alcanzan el acuífero a diferentes altitudes y profundidades, en un mapa de distribución espacial en planta no se puede diferenciar correctamente si las aguas pertenecen a la zona saturada profunda o a niveles colgados más someros ya que se representan todas sobre el mismo plano bidimensional. Sin embargo, realizando secciones transversales o perfiles que atraviesen el mismo con diferentes orientaciones se puede obtener una imagen en 3 dimensiones que puede ser más útil para la correcta interpretación de los datos (Custodio, 1988). Por ello se han elaborado cuatro perfiles o cortes verticales (A-A´, B-B´, C-C´ y D-D´) cuyos trazados se indican en la Figura 4.11.. Los trazados de dichos perfiles se han seleccionado con el objetivo general de determinar la conexión del acuífero de Las Cañadas con las zonas adyacentes, intentando siempre representar la mayor densidad posible de puntos. Es importante destacar que la proyección de las galerías en los perfiles no es totalmente real ya que no todas las galerías discurren paralelas a los mismos y muchas de ellas tienen varios ramales; por tanto, la interpretación de los perfiles es compleja y debe hacerse con precaución.

A continuación se muestran los cuatro perfiles o cortes verticales con la composición iónica mayoritaria de las aguas subterráneas de los puntos seleccionados mediante los diagramas de Stiff modificados. En todos los perfiles se ha dibujado con un trazado esquemático los diques asociados al Complejo Teide-Pico Viejo (CTPV) y, en algunos sectores del acuífero, la morfología del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad inferida en el capítulo 2 de la presente tesis.



Figura 4.12. Perfil A-A' de la zona de estudio (ubicación en Figura 4.11.) donde se han representado los diagramas de Stiff modificados de las aguas subterráneas. Facies hidroquímicas: Na-HCO₃ (amarillo) y Mg-Ca-HCO₃ (azul). Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad; Líneas marrones verticales y sub-verticales discontinuas: diques asociados al Complejo Teide-Pico Viejo (CTPV) sólo válidos con carácter cualitativo.

El perfil A-A´ se ha trazado partiendo de la franja costera del Macizo de Tigaiga, pasando por la región occidental del Valle de Icod-La Guancha (Valle E), sobre el Complejo Teide-Pico Viejo (CTPV) y la zona central de la Caldera de Las Cañadas, atravesando la pared de dicha caldera por Guajara hasta la zona más meridional de la Dorsal Sur. Las aguas subterráneas del sondeo Nº 1 (S-1) y las que drenan las galerías del Valle E tienen, en general, un contenido iónico elevado, aunque se puede observar un cierto aumento del mismo en las galerías que alcanzan una mayor profundidad. Es importante recordar que la profundidad respecto a la superficie a la que se encuentran las galerías representadas tanto en este como en el resto de perfiles no responde necesariamente a su situación real ya que han sido proyectadas sobre el perfil en función de su orientación. Para corroborar dicha observación es necesario consultar los datos de la Tabla 4.2. y la representación gráfica de las mismas en la Figura 4.5..

En este mismo perfil A-A´ destaca el contraste entre las aguas muy diluidas que drenan las galerías Nº 11 (ESU) y 12 (FFA) con las de la galería Nº 42 (PIO) en la zona de Guajara, y las de las Nº 58 (LAG) y 41 (CAN) de la región de Taucho, éstas últimas del tipo Mg-Ca-HCO₃. En la zona próxima a Guajara se ha dibujado la morfología del zócalo impermeable con ayuda de los datos del sondeo C-3, el cual a los 1898 m.s.n.m. alcanzó el límite entre los materiales de relleno del CTPV y del Edificio Cañadas (capítulo 2 de la presente tesis).

En la zona más meridional del perfil A-A´ también destacan las aguas que drena la galería Nº 59 (FVE), que presentan un importante contenido iónico y de gases disueltos (Pérez et al., 2008), como se verá en el capítulo 5 de la presente tesis.



Figura 4.13. Perfil B-B' de la zona de estudio (ubicación en Figura 4.11.) donde se han representado los diagramas de Stiff modificados de las aguas subterráneas. Facies hidroquímicas: Na-HCO₃ (amarillo) y Mg-Na-HCO₃ (verde). Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. No se han representado las trazas de las galerías de la cabecera del Valle de La Orotava cuya orientación es perpendicular al trazado del perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad; Líneas marrones verticales y sub-verticales discontinuas: diques asociados al Complejo Teide-Pico Viejo (CTPV) sólo válidos con carácter cualitativo.

El perfil B-B´ parte del sector occidental de la Caldera de Las Cañadas conocido como Chasogo y atraviesa el CTPV hasta alcanzar la cabecera del Valle de La Orotava y el inicio de la Dorsal NE. La morfología del límite superior del zócalo impermeable (línea blanca discontinua) en el sector oriental de Las Cañadas se ha trazado de una manera tentativa a partir de los resultados hidroquímicos, en los que se observa un marcado contraste entre las aguas de los puntos Nº 2 (S-2), 13 (ALM) y 14 (CUM) y el resto de galerías ubicadas en la cabecera del Valle de La Orotava que no penetran en los materiales de relleno de la Caldera de Las Cañadas. Esta disminución drástica del contenido iónico en las aguas subterráneas más alejadas de Las Cañadas sugiere una conexión hídrica limitada entre el acuífero y esa región y/o posibles procesos de dilución por mezcla con aguas meteóricas poco salinas.

Las aguas subterráneas de la galería Nº 13 (ALM, a 1455 m.s.n.m.) son del tipo Mg-Na-HCO₃. Estas aguas se encuentran a 300 m por debajo del nivel freático, que se sitúa a 1780 m.s.n.m. en el sondeo Nº 2 (S-2), a muy pocos kilómetros de distancia de su frente (ver capítulo 2 de la presente tesis) (Farrujia et al., 2004). Tanto en las aguas del sondeo Nº 2 (S-2) como en las que drena la galería Nº 14 (CUM), cuyo frente está a 1645 m.s.n.m., el contenido en Mg es mucho menor que en la galería Nº 13 (ALM), indicando que o bien las rocas del medio poroso que conforman las zonas más profundas de esa región del acuífero están relativamente enriquecidas en dicho elemento respecto a las más superficiales o que la interacción agua-roca aumenta con la profundidad debido a un mayor tiempo de residencia, agresividad de las aguas, aportes endógenos, rocas más fácilmente alterables, etc..

En la parte occidental del perfil B-B´ (Figura 4.13.), el límite entre los materiales post-caldera procedentes del CTPV y los materiales pre-caldera, indicado por la línea blanca discontinua, fue inferido a través de la geología de las galerías de la zona (capítulo 2 de la presente tesis). En esta región del perfil B-B´ se observa una gran homogeneidad en la composición química de las aguas subterráneas de la región de Chasogo y de la parte más
meridional de la Dorsal NO, aunque a tenor del contenido iónico se puede apreciar el mayor o menor grado de conexión con el acuífero de Las Cañadas. Un claro ejemplo es el de la galería Nº 8 (RBO), que tal y como se había expuesto en el capítulo 2, no penetra en los materiales post-caldera jóvenes y permeables del CTPV, sino que atraviesa siempre materiales pre-caldera del Edifico Cañadas. Dichos materiales en esta zona están poco fracturados (Navarro, 1995) y, por tanto, la galería drena un caudal relativamente bajo de aguas subterráneas menos salinas que aquellas que extraen las galerías cuyos frentes están ubicados unos 200 metros por encima y que sí penetran en el acuífero de Las Cañadas. Sin embargo, aquellas galerías situadas más próximas al eje de la Dorsal NO, como las Nº 3 (HLA) y 57 (SJC), drenan un gran caudal de aguas subterráneas que son mucho más salinas, posiblemente procedentes del acuífero de Las Cañadas (Figura 4.13.), lo que indica que hacia el dominio de la Dorsal NO los materiales del Edifico Cañadas presentan una fracturación secundaria cada vez más importante que permite la circulación del agua subterránea hacia ese sector (Navarro, 1995).



Figura 4.14. Perfil C-C['] de la zona de estudio (ubicación en Figura 4.11.) donde se han representado los diagramas de Stiff modificados de las aguas subterráneas. Sólo la facie hidroquímica Na-HCO₃ (amarillo) está presente en este perfil. Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad; Líneas marrones verticales y sub-verticales discontinuas: diques asociados al Complejo Teide-Pico Viejo (CTPV) sólo válidos con carácter cualitativo.

El perfil C-C´ discurre desde el sector oriental del Valle de Icod-La Guancha (Valle O) hacia la vertiente sur (Arico y Granadilla), tras atravesar casi a la mitad tanto el CTPV como la Caldera de Las Cañadas en la que se encuentra el sondeo Nº 1 (S-1). En este perfil también se ha representado con líneas blancas discontinuas la posición aproximada del zócalo impermeable inferida en el capítulo 2 del presente estudio. En la Caldera de Las Cañadas, ésta fue deducida a partir de los datos de los sondeos y galerías de la zona y de los estudios geofísicos magnetotelúricos y de potencial espontáneo desarrollados por diversos autores (Aubert y Kieffer, 1998; Pous et al., 2002).

Respecto al Valle O, todas las aguas subterráneas son muy similares a las del sondeo Nº 1 (S-1), es decir, del tipo Na-HCO₃ y con un alto contenido iónico, excepto las aguas subterráneas que drena la galería Nº 33 (CAO), que son aguas muy diluidas. En la vertiente sur, las galerías extraen un caudal relativamente bajo de aguas subterráneas, que son mucho más diluidas que las del acuífero de Las Cañadas aunque también son del tipo Na-HCO₃.



Figura 4.15. Perfil D-D['] de la zona de estudio (ubicación en Figura 4.11.) donde se han representado los diagramas de Stiff modificados de las aguas subterráneas. Facies hidroquímicas: Na-HCO₃ (amarillo) y Mg-Na-HCO₃ (verde). Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad; Líneas marrones verticales y sub-verticales discontinuas: diques asociados al Complejo Teide-Pico Viejo (CTPV) sólo válidos con carácter cualitativo.

El perfil D-D´ es el más reducido de los cuatro perfiles representados en la Figura 4.11. y sólo comprende el sector occidental del Valle de Icod-La Guancha (Valle E), el sondeo N° 2 (S-2) y las dos galerías N° 13 (ALM) y 14 (CUM) que penetran en la Caldera de Las Cañadas desde la cabecera del Valle de La Orotava. La importancia de este perfil radica en tratar de observar la evolución geoquímica de las aguas subterráneas a lo largo de una teórica, aunque muy probable, circulación subterránea desde la zona occidental de la Caldera de Las Cañadas hasta el nivel del mar (Navarro, 1995). Las características hidroquímicas representadas con el diagrama de Stiff modificado no indican grandes variaciones en el tipo de aniones y cationes más abundantes, excepto las ya comentadas de la galería Nº 13 (ALM). Sin embargo, sí se aprecia que en general las aguas que drenan las galerías cuyo frente se encuentra mas alejado de la superficie suelen tener un mayor contenido iónico.

4.3.1. ANÁLISIS MULTIVARIANTE: MATRIZ DE CORRELACION Y ANÁLISIS DE CLUSTER

Con el fin de obtener la mayor cantidad de información de los análisis físicoquímicos de las aguas subterráneas, los cuales forman una matriz compleja de datos (40 parámetros x 74 puntos = 2960 datos), ha sido necesario efectuar un tratamiento estadístico de los mismos. Este tipo de análisis estadístico puede ser una herramienta muy útil para identificar el origen de los diferentes solutos así como eventuales relaciones entre los diferentes parámetros físico-químicos determinados y entre las diferentes aguas analizadas en la presente tesis, tal y como se ha observado en otros acuíferos volcánicos y no volcánicos del mundo (Nicholson, 1993; Giammanco et al., 1998; Aiuppa et al., 2003; Giammanco et al., 2007).

Matriz de correlación

En la Tabla 4.6. se representa la matriz de los Coeficientes de Correlación de Pearson (r, a partir de ahora) obtenida para los principales parámetros en los 74 puntos seleccionados, una vez asignado un valor cero a todos los datos de cada parámetro por debajo del respectivo límite de detección. En cada una de las 74 muestras de aguas subterráneas no siempre hay datos de todas las variables o parámetros considerados en la matriz (42), por lo que ha sido necesario realizar un test de significancia (Swans y Sandilands, 1995) variando el número de pares de valores de cada parámetro (N). Para un número máximo de pares de valores (N) igual a 74 (i.e. cuando se correlacionan Na y Cl), sólo se considera que la correlación es estadísticamente significativa al nivel de probabilidad (p) igual a 0,0001 (99,99%), si el r es superior a ±0,47. En cambio, para un N mínimo igual a 32 (i.e. cuando se correlaciona el Br con cualquier otra variable), el r al mismo nivel de confidencia ha de ser superior a ±0,76. Por tanto, para una correcta interpretación de los resultados sólo se han considerado aquellas correlaciones cuya probabilidad (1-p) es mayor o igual de 0,9999 (indicadas en color amarillo en la Tabla 4.6.).

Tabla 4.6. Resultado del test de significancia en el que se obtiene los coeficientes de correlación de Pearson (*r*) y la probabilidad (1-*p*) entre los principales parámetros analizados en la presente tesis en los 74 puntos seleccionados. C.E.: conductividad eléctrica. T^a: temperatura del agua. Alk: Alcalinidad Total (HCO₃+CO₃); TDIC: Carbono Inorgánico Disuelto Total; TDS: Total de Sólidos Disueltos; P_{CO2}: presión parcial de CO₂ (en atm) calculada con el PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999). Los valores marcados en amarillo indican aquellas correlaciones que cumplen el test de significancia con una probabilidad del 99,99 %, es decir, con un valor de 1-*p* igual o superior a 0,9999. Verde: comunes; naranja: grupo catiónico; azul: grupo aniónico. Ver más explicación en el texto.

r	pН	C.E.	Та	SiO ₂	Ca	Mg	К	Na	Alk	CI	SO ₄	NO ₃	PO_4	F	Br	AI	As	В	Ва	Cd	Со	Cr	Cs	Cu	Fe	Hg	Li	Mn	\mathbf{NH}_4	Ni	Мо	Pb	Rb	Sb	Se	Sr V	/ Z	Zn <mark>TDICTDS</mark>
C.E.	-0,06	5																																				
Та	0,12	0,28																																				
SiO ₂	-0,25	5 0,00	0,23																																			
Ca	-0,30	0,17	0,10	0,27																																		
Mg	-0,14	1 <mark>0,71</mark>	0,08	0,01	0,15																																	
к	0,02	0,81	0,00	-0,15	0,04	0,61																																
Na	-0,01	L <mark>0,94</mark>	0,27	0,05	0,04	0,58	0,75																															
Alk	-0,10	0 <mark>,93</mark>	0,17	0,05	0,18	0,88	0,80	0,88																														
CI	0,03	0,67	0,29	-0,03	0,01	0,37	0,39	0,63	0,48																													
SO_4	0,04	0,65	0,29	0,12	-0,04	0,27	0,42	0,74	0,52	0,57																												
NO ₃	0,09	-0,30	-0,22	2 -0,11	-0,18	-0,25	-0,09	-0,28	-0,30	-0,23	-0,30																											
PO ₄	-0,32	2 0,23	0,03	0,02	0,36	0,24	0,19	0,19	0,23	0,22	0,02	0,12																										
F	0,21	0,28	-0,18	8 -0,29	-0,07	0,12	0,55	0,29	0,27	-0,04	-0,01	-0,10	0,10																									
Br	-0,09	9 0,60	0,26	0,09	-0,01	0,34	0,23	0,56	0,43	0,89	0,59	-0,38	0,32	-0,04																								
AI	-0,16	5 0,01	-0,32	2 0,00	0,05	-0,03	0,05	0,08	0,05	-0,08	-0,05	-0,11	0,06	0,31	-0,12																							
As	0,17	-0,02	0,39	0,08	0,08	-0,28	-0,07	0,14	-0,10	-0,13	0,01	0,06	-0,03	0,25	-0,21	-0,12																						
В	-0,03	3 0,72	0,36	0,03	0,08	0,32	0,43	0,80	0,59	0,62	0,66	-0,24	0,18	0,13	0,58	-0,07	0,42																					
Ba	-0,09	9-0,33	-0,13	8 0,15	-0,05	-0,18	-0,25	-0,38	-0,31	-0,19	-0,03	0,03	0,01	-0,29	-0,08	0,20	-0,18	-0,33																				
Cd	0,30	0,32	0,09	-0,34	-0,14	0,36	0,53	0,32	0,40	-0,04	0,10	0,09	-0,02	0,44	-0,20	-0,06	0,28	0,13	-0,16																			
Co	-0,12	2 0,50	-0,01	. 0,14	-0,02	0,88	0,48	0,34	0,/1	0,18	0,11	-0,37	-0,09	-0,05	0,02	-0,17	-0,24	0,06	-0,04	0,39																		
Cr C-	-0,16	o -0,25	-0,29	0,09	-0,09	-0,19	-0,11	-0,27	-0,25	-0,16	-0,08	0,16	0,17	-0,18	-0,16	-0,01	-0,11	-0,15	0,54	-0,04	-0,11	0.14																
Cs Cu	-0,37	0,33	-0,06	0,23	0,42	0,28	0,39	0,27	0,32	0,05	0,27	-0,05	0,39	-0,07	0,18	-0,05	-0,02	0,22	0,16	0,11	0,27	0,14	0 07															
Eo	-0,05	9 0,27 7 0 27	0,33	0,35	-0,14	0,17	0.24	0,22	0,24	0,23	0,30	-0,15	0,24	-0,22	0,23	-0,01	-0,23	0,12	0,03	-0,20	0,14	-0,02 -	0,07	0.02														
Ге	-0,07	0.27	0,09	0,33	-0,10	-0,20	0,34	0.24	0,23	0,10	0,00	-0,03	0,21	0,15	-0,13	0,32	0,02	0,22	0,21	0,11	0,09	0,03 -	0,12	0,03	0.25													
пу 11	-0.25	2 0 00	0,07	-0,20	0,10	0,17	-0.04	0,34	0,29	-0.04	-0.16	0,12	0,19	-0.22	-0.05	-0,04	0,30	0,32	-0,32	-0.05	0,12	-0,17 (0,30	0,00	0,23	-0 17												
Mn	-0,22	0,09	0,12	0,40	-0.04	0,07	0,04	0,11	0,12	-0,04	-0,10	-0.22	0,00	-0,22	-0,05	-0,13	0,41	-0.10	-0,15	0,05	0,17	-0,05 (0,00	-0.02	0,20	-0,17	0.58											
NH	-0.11	0,10	0.10	-0.08	-0.03	-0.11	-0.14	-0.16	-0.14	-0.12	-0.14	0.17	0.08	-0.17	-0.24	-0.06	-0.08	-0.14	-0.16	0.00	-0.12	-0.05 -	0.13	0.09	-0.08	0.37	-0.06	-0.06										
Ni	-0.11	0.09	-0.04	0.16	-0.13	0.17	-0.04	0.07	0.14	0.08	0.21	0.15	0.13	-0.40	0.12	0.16	-0.30	-0.05	0.69	-0.05	0.20	0.55	0.21	0.40	0.12	-0.19	-0.06	-0.03	-0.04									
Мо	0,32	0,48	0,15	-0.24	-0.09	0,25	0,63	0,54	0,45	0.05	0,34	-0.02	-0,09	0,47	-0,20	0,06	0,39	0.38	-0.29	0,76	0,16	-0,15 (0,12	-0,23	-0,17	0,48	-0,09	0.02	-0,11	-0,19								
Pb	0.03	-0.04	-0,10	0.05	0,24	-0,09	0,09	-0.04	-0.04	-0.09	-0.08	0,35	0,17	0,29	-0,10	0,20	0,18	-0.05	0.03	0,29	-0.04	0.00	0.11	-0.07	0.02	0,44	-0,11	-0.11	0.05	0.09	0.16							
Rb	-0,13	3 0,64	-0,17	, 0,01	, 0,28	0,58	0,88	0,55	0,69	, 0,09	, 0,35	-0,11	0,14	0,31	-0,07	-0,03	-0,07	0,27	-0,07	, 0,48	, 0,51	0,07	0,71	-0,12	-0,30	0,46	-0,09	0,16	-0,12	0,14	0,51	0,19						
Sb	0,27	-0,29	0,05	-0,35	-0,24	-0,25	-0,07	-0,25	-0,28	-0,24	-0,28	0,32	0,22	0,40	-0,23	0,02	0,27	-0,19	-0,20	0,32	-0,17	-0,02 -	0,10	-0,08	0,15	0,43	-0,21	-0,08	0,21	-0,20	0,08	0,54	-0,06					
Se	0,24	-0,20	-0,27	' -0,45	0,06	-0,21	-0,02	-0,21	-0,22	-0,16	-0,21	0,34	-0,02	0,34	-0,06	-0,08	0,15	-0,19	-0,20	0,14	-0,34	0,06 -	0,19	-0,16	-0,35	0,02	-0,26	-0,33	0,05	-0,26	0,11	0,10	-0,06	0,13				
Sr	0,00	0,43	0,01	0,28	0,07	0,26	0,26	0,37	0,39	0,29	0,29	-0,09	-0,02	0,04	0,29	0,07	-0,17	0,23	-0,21	-0,12	0,15	-0,20 (0,03	0,78	-0,16	0,06	0,23	-0,09	-0,13	0,20	0,00	-0,02	0,11	-0,20	0,02			
v	0,26	0,11	-0,12	2 -0,25	-0,07	0,04	0,27	0,08	0,11	-0,02	-0,15	0,39	0,11	0,45	0,07	0,18	0,08	0,06	-0,36	0,26	-0,16	-0,08 -	0,06	0,11	-0,33	0,36	0,10	-0,28	0,20	-0,25	0,21	0,38	0,14	0,52	0,58	0,29		
Zn	0,15	-0,09	0,01	-0,31	0,12	-0,08	-0,05	-0,10	-0,11	-0,08	-0,09	0,22	0,31	0,06	-0,15	-0,13	0,28	-0,05	-0,12	0,32	0,03	0,09	0,21	-0,08	-0,04	0,53	-0,11	-0,09	-0,01	-0,04	0,13	0,31	0,11	0,45	0,12 -	0,07 0,1	19	
TIC	-0,26	5 <mark>0,90</mark>	0,15	0,10	0,23	0,87	0,77	0,85	0,98	0,45	0,48	-0,29	0,30	0,24	0,42	0,08	-0,09	0,56	-0,31	0,34	0,70	-0,23 (0,37	0,24	-0,21	0,25	0,17	0,41	-0,13	0,13	0,38	-0,05	0,68	-0,31	-0,23	0,37 0,0	07 -0	,13
TDS	-0,08	8 <mark>0,96</mark>	0,21	0,06	0,16	0,82	0,80	0,92	0,98	0,58	0,64	-0,32	0,21	0,27	0,51	0,04	-0,07	0,65	-0,30	0,37	0,64	-0,26 (0,34	0,25	-0,23	0,31	0,03	0,30	-0,16	0,14	0,47	-0,04	0,67	-0,29	-0,23	0,39 0,0	04 -0	,11 <mark>0,96</mark>
P co2*	-0,73	<mark>3</mark> 0,32	0,10	0,32	0,35	0,33	0,22	0,30	0,38	0,10	0,07	-0,10	0,32	-0,04	0,20	0,05	0,13	0,25	-0,13	-0,14	0,25	-0,07 (0,35	0,12	0,06	-0,08	0,37	0,44	-0,04	-0,03	-0,15	-0,10	0,23	-0,29	-0,22	D,11 -0,	15 -0	,10 <mark>0,54</mark> 0,36

pH C.E. T^a SiO₂ Ca Mg K Na Alk Cl SO₄ NO₃ PO₄ F Br Al As B Ba Cd Co Cr Cs Cu Fe Hg Li Mn NH₄ Ni Mo Pb Rb Sb Se Sr V Zn TDIC TDS 1-p **C.E.** 0.36 Та 0.69 0.99 **SiO**₂ 0,96 0,01 0,94 Ca 0.99 0.86 0.60 0.97 0.76 1.00 0.51 0.06 0.81 Ma к 0.16 1.00 0.02 0.78 0.25 1.00 Na 0,10 1,00 0,98 0,29 0,28 1,00 1,00 **Alk** 0,61 1,00 0,86 0,34 0,87 1,00 1,00 1,00 CI 0.19 1.00 0.99 0.17 0.07 1.00 1.00 1.00 1.00 **SO**₄ 0.24 1.00 0.99 0.66 0.29 0.98 1.00 1.00 1.00 1.00 **NO3** 0,52 0,99 0,93 0,64 0,87 0,96 0,56 0,98 0,99 0,95 0,99 **PO**₄ 0,94 0,81 0,16 0,10 0,96 0,83 0,71 0,72 0,82 0,80 0,09 0,50 0,91 0,98 0,86 0,98 0,45 0,66 1,00 0,98 0,97 0,23 0,06 0,56 0,42 F 0,38 1,00 0,84 0,37 0,06 0,94 0,79 1,00 0,99 1,00 1,00 0,97 0,93 0,18 Br 0,68 0,06 0,96 0,01 0,26 0,15 0,22 0,39 0,24 0,40 0,25 0,51 0,28 0,96 0,48 AI 0,69 0,08 0,98 0,35 0,36 0,91 0,31 0,61 0,44 0,55 0,06 0,28 0,15 0,87 0,74 0,53 As 0,17 1,00 1,00 0,19 0,47 0,99 1,00 1,00 1,00 1,00 1,00 0,95 0,71 0,71 1,00 0,35 0,99 в Ва 0,41 0,96 0,56 0,62 0,25 0,73 0,88 0,98 0,95 0,75 0,14 0,16 0,06 0,92 0,33 0,77 0,73 0,96 Cd 0,94 0,95 0,39 0,96 0,61 0,97 1,00 0,95 0,99 0,20 0,44 0,42 0,08 0,99 0,72 0,28 0,91 0,57 0,66 0,52 1,00 0,05 0,59 0,08 1,00 1,00 0,96 1,00 0,72 0,49 0,98 0,38 0,22 0,09 0,68 0,85 0,27 0,20 0,99 Co 0,66 0,87 0,93 0,40 0,40 0,76 0,49 0,90 0,88 0,68 0,39 0,68 0,68 0,72 0,60 0,04 0,48 0,65 1,00 0,21 0,50 Cr Cs 0,98 0,96 0,26 0,84 0,99 0,92 0,98 0,90 0,95 0,21 0,90 0,23 0,98 0,31 0,68 0,23 0,09 0,81 0,67 0,48 0,90 0,59 0,43 0,92 0,97 0,97 0,62 0,73 0,22 0,83 0,88 0,86 0,94 0,65 0,84 0,83 0,80 0,05 0,83 0,53 0,15 0,78 0,60 0,11 0,32 Cu Fe 0,37 0,93 0,44 0,98 0,48 0,82 0,98 0,72 0,86 0,76 0,40 0,25 0,78 0,68 0,53 0,96 0,10 0,84 0,79 0,50 0,41 0,22 0,54 0,13 0.59 0.96 0.33 0.89 0.46 0.71 0.99 0.96 0.92 0.51 0.76 0.54 0.72 0.97 0.11 0.20 0.97 0.95 0.95 1.00 0.54 0.68 0.97 0.35 0.86 Ha Li 0,90 0,49 0,63 1,00 0,38 0,38 0,24 0,57 0,61 0,22 0,74 0,61 0,02 0,89 0,23 0,58 0,99 0,89 0,63 0,24 0,70 0,13 0,00 0,08 0,93 0,68 Mn 0,85 0,75 0,77 0,98 0,18 1,00 0,37 0,80 0,99 0,15 0,54 0,85 0,21 0,06 0,30 0,61 0,03 0,46 0,67 0,81 1,00 0,81 0,24 0,20 0,97 0,38 1,00 NH4 0,58 0,82 0,55 0,48 0,20 0,60 0,72 0,78 0,72 0,65 0,72 0,80 0,37 0,81 0,82 0,29 0,38 0,71 0,68 0,02 0,53 0,26 0,56 0,45 0,42 0,98 0,32 0,31 0,49 0,41 0,21 0,70 0,59 0,73 0,21 0,36 0,64 0,40 0,82 0,66 0,53 0,99 0,48 0,70 0,93 0,23 1,00 0,24 0,77 1,00 0,79 0,99 0,54 0,76 0,28 0,16 0,20 Ni 0,95 1,00 0,63 0,85 0,42 0,86 1,00 1,00 1,00 0,25 0,97 0,07 0,40 1,00 0,73 0,26 0,98 0,98 0,93 1,00 0,66 0,64 0,54 0,83 0,69 1,00 0,40 0,09 0,50 0,76 Mo 0,15 0,20 0,48 0,26 0,86 0,41 0,41 0,18 0,20 0,41 0,38 0,98 0,66 0,94 0,42 0,79 0,72 0,25 0,16 0,92 0,21 0,00 0,51 0,33 0,08 0,99 0,51 0,53 0,23 0,43 0,65 Pb 0,56 1,00 0,70 0,04 0,91 1,00 1,00 1,00 1,00 0,41 0,97 0,47 0,56 0,94 0,29 0,14 0,34 0,90 0,33 1,00 1,00 0,31 1,00 0,53 0,93 1,00 0,39 0,65 0,52 0,60 1,00 0,75 Rb Sh 0,90 0,92 0,22 0,97 0,85 0,87 0,32 0,86 0,91 0,86 0,91 0,95 0,79 0,99 0,79 0,12 0,90 0,75 0,76 0,95 0,70 0,12 0,45 0,38 0,63 0,99 0,80 0,39 0,79 0,76 0,35 1,00 0,27 Se 0,86 0,78 0,90 1,00 0,26 0,79 0,10 0,80 0,81 0,67 0,79 0,96 0,10 0,97 0,27 0,39 0,62 0,75 0,77 0,60 0,96 0,27 0,74 0,66 0,97 0,09 0,89 0,96 0,22 0,88 0,47 0,46 0,30 0,58 Sr 0,01 1,00 0,03 0,92 0,34 0,90 0,90 0,98 0,99 0,94 0,94 0,43 0,07 0,21 0,89 0,35 0,71 0,86 0,80 0,52 0,62 0,78 0,14 1,00 0,70 0,29 0,85 0,45 0,58 0,80 0,00 0,10 0,50 0,78 0,10 v 0,89 0,48 0,55 0,88 0,34 0,21 0,91 0,38 0,48 0,10 0,64 0,98 0,48 1,00 0,30 0,73 0,36 0,28 0,98 0,89 0,65 0,36 0,29 0,50 0,96 0,97 0,46 0,92 0,79 0,87 0,80 0,98 0,60 1,00 1,00 0,93 7n 0,69 0,47 0,08 0,97 0,57 0,42 0,24 0,50 0,53 0,39 0,44 0,86 0,93 0,31 0,60 0,60 0,91 0,27 0,52 0,95 0,14 0,41 0,79 0,39 0,19 1,00 0,54 0,44 0,07 0,18 0,58 0,95 0,48 1,00 0,54 0,32 0,74 TIC 0,97 1,00 0,81 0,60 0,95 1,00 1,00 1,00 1,00 1,00 1,00 0,98 0,92 0,94 0,98 0,37 0,41 1,00 0,94 0,96 1,00 0,84 0,98 0,87 0,82 0,86 0,78 0,99 0,69 0,59 0,98 0,26 1,00 0,94 0,84 0,98 0,35 0,60 TDS 0.48 1.00 0.93 0.39 0.83 1.00 1.00 1.00 1.00 1.00 1.00 1.00 0.99 0.78 0.97 1.00 0.19 0.30 1.00 0.94 0.98 1.00 0.90 0.96 0.89 0.87 0.94 0.19 0.95 0.78 0.61 1.00 0.22 1.00 0.93 0.83 0.99 0.21 0.54 1.00 Prov* 1,00 0,99 0,58 0,99 1,00 1,00 0,94 0,99 1,00 0,59 0,46 0,58 0,94 0,27 0,72 0,23 0,57 0,96 0,57 0,61 0,87 0,35 0,97 0,57 0,31 0,35 0,99 1,00 0,24 0,16 0,62 0,46 0,83 0,92 0,81 0,51 0,65 0,51 1,00 1,00 El principal resultado que se deduce de la matriz de correlación es que existen dos grandes grupos de variables o parámetros correlacionados positivamente todos entre sí, en los que hay una serie de parámetros comunes a ambos grupos, como son: Conductividad Eléctrica (C.E.), Total de Sólidos Disueltos (TDS), Carbono Inorgánico Total Disuelto (TDIC), Alcalinidad Total (Alk= $HCO_3^-+CO_3$) y sodio (Na) (indicados con color verde en la Tabla 4.6.). Uno es el denominado "grupo catiónico" formado por los parámetros comunes junto al magnesio (Mg) y el potasio (K) (color naranja en la Tabla 4.6.) y a los que son también afines el cobalto (Co) y el rubido (Rb), pero con un menor orden de magnitud. El segundo grupo denominado "grupo aniónico" está constituido además de por los parámetros comunes, por los cloruros (Cl), sulfatos (SO₄) y boro (B) (color azul en la Tabla 4.6.). En la Figura A.4.1. del Anexo A.4. se muestra los mapas de distribución espacial tanto de los parámetros comunes (C.E., TDS, TDIC, Alk y Na) como del grupo catiónico (Mg y K) y del grupo aniónico (Cl, SO₄ y B).

La mayor concentración de cationes mayoritarios (Na, K y Mg) se da 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 el acuífero (Figura A.4.1.). Este aporte de CO_2 , principalmente de origen volcánico-hidrotermal según la composición isotópica del $\delta^{13}C_{TDIC}$ disuelto (ver sección 4.5. de la presente tesis), 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 4.16. Diagrama binario de la Alcalinidad Total ($HCO_3^-+CO_3^{2-}$) frente a la concentración de Na, K y Mg (todos en meq·L⁻¹) en todas las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis del acuífero de Las Cañadas y las zonas adyacentes de la Tabla 4.5.

Los cloruros (Cl), sulfatos (SO₄) y boro (B) en las aguas subterráneas pueden tener diversos orígenes (aerosol marino, intrusión marina, lixiviado de las rocas, disolución de gases

endógenos), como se verá más adelante. Las aguas subterráneas con las mayores concentraciones de Cl, SO₄ y B, junto al resto de variables del "grupo aniónico", se suelen encontrar en las zonas próximas a las erupciones históricas y al CTPV (Figura A.4.1.), indicando que el origen pueda estar relacionado con el aporte de gases endógenos profundos (H₂S, SO₂ y HCl) disueltos en el acuífero (IGME, 1983-1993e; Valentin et al., 1989, 1990; Marrero et al., 2006), y con la posible disolución de minerales como sulfuros (Veeger, 1991). El B, que se encuentra disuelto como H₃BO₃ o H₂BO₃⁻, es un elemento con una alta movilidad en sistemas hidrotermales (Arnórsson y Andrésdóttir, 1995), que incluso se utiliza frecuentemente como un indicador geoquímico de la interacción del acuífero con fluidos geotermales (i.e. Nicholson, 1993). El B suele estar asociado a la diferenciación magmática final, al igual que el Hg y el NH₄, y raramente se encuentran en las rocas y en las aguas derivadas de la alteración de las mismas; sin embargo son relativamente abundantes en la fase acuosa de las manifestaciones post-volcánicas (Custodio, 1986).

Los fluoruros (F) están también significativamente correlacionados con el potasio (K), indicando que las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas que presentan elevadas concentraciones de F, especialmente aquellas que son captadas en el Valle de Icod-La Guancha, circulan por materiales alcalinos ricos en K. Otra pareja de variables correlacionadas positivamente son los cloruros (Cl) y los bromuros (Br) lo que apunta a un origen común de ambos iones (Custodio, 1978). A su vez, ambos iones están correlacionados significativamente con el boro (B). En la sección 4.3.5. del presente capítulo se estudia en profundidad tanto el origen de las elevadas concentraciones de fluoruros como el valor de la relación rCl/rBr en las aguas subterráneas del acuífero.

El Cobalto (Co), que está en concentraciones traza en las rocas del medio poroso (Brändle y Bellido, 2000), también está significativamente correlacionado con todos los parámetros del "grupo catiónico" (especialmente con el Mg), excepto con el Na y el K. Igualmente existe una buena correlación entre el Rubidio (Rb) y todos los parámetros o variables del grupo principal (especialmente con el K), excepto con el Na y el Mg. Este resultado parece indicar en ambos casos que posiblemente tanto el Co como el Rb proceden de los procesos de disolución de las rocas por las aguas subterráneas ricas en CO₂ del acuífero, aunque el Rb procede de las rocas más ácidas y el Co de las rocas máficas (Brändle y Bellido, 2000), al igual que se ha observado en el acuífero volcánico del Etna, en Italia (Brusca et al., 2001).

En cuanto a los elementos traza, existen varios de ellos muy bien correlacionados entre sí, como son: manganeso (Mn) y litio (Li); níquel (Ni) y bario (Ba); estroncio (Sr) y cobre (Cu); molibdeno (Mo) con cadmio (Cd) y potasio (K).

La temperatura del agua subterránea no se correlaciona significativamente (ni directa ni inversamente) con ninguno de los parámetros tenidos en cuenta en la matriz, indicando que *a priori* tampoco está controlada por el mismo proceso que el "grupo catiónico" ni el "grupo aniónico". No obstante, la mayor correlación de la temperatura del agua subterránea, aunque no es significativa al 99,99 %, es con el boro (B) y con el arsénico (As), el cuál también

ha sido usado frecuentemente como indicador geoquímico de la interacción en sistemas geotermales (i.e. Nicholson, 1993).

Análisis Cluster (CA)

Con el fin de obtener la mayor cantidad de información de los análisis físicoquímicos de las aguas subterráneas, se ha llevado a cabo un análisis de conglomerados o análisis cluster (CA, por sus siglas en inglés). El CA consiste en reducir el elevado número de datos disponibles, agrupándolos en un número menor de puntuaciones compuestas o grupos que reflejan toda la información contenida en los datos originales (Haan, 1977; Giammanco et al., 1998, 2007). El CA permite determinar grupos de objetos, es decir, tanto de casos o puntos de muestreo (i.e. S-1, S-2, HLA, etc.), como de variables o elementos (i.e. pH, temperatura, Na, etc.), en función del grado de similitud. Para ello, cada objeto se correlaciona con los otros objetos con el fin de identificar la pareja con la mayor similitud, es decir, con la menor distancia en el espacio multidimensional, los cuales se fusionan en un grupo.

En el presente estudio, el CA se ha utilizado tanto para agrupar casos o puntos de muestreo como variables o elementos. Siguiendo la metodología descrita por Giammanco et al. (2007), el parámetro de distancia utilizado para fusionar los casos y las variables en grupos en función de su similitud es la distancia euclidiana y el coeficiente de correlación de Pearson (*r*), respectivamente, mientras que para unir los grupos de objetos sencillos, tanto de casos como de variables, en otros grupos de objetos mayores, se utiliza el método de Ward. Este método permite minimizar el incremento de heterogeneidad cuando se produce la fusión entre dos grupos, aunque como limitación presenta una tendencia a formar grupos de pequeñas dimensiones (formada por pocos objetos) (Giammanco et al., 2007).

Finalmente, los distintos grupos de casos o variables creados se han representado en gráficos de árboles o dendogramas, los cuales permiten visualizar qué objetos y grupos de objetos están más relacionados entre sí y cuales tienen muy poca o ninguna relación. Al final del proceso todos los objetos, casos o variables, pertenecen a un único grupo.

En la presente tesis el CA sólo se ha aplicado a una selección de 38 puntos de muestreo en los que se dispone de análisis físico-químico completo, entendiendo como tal aquellos en los que hay además de los elementos mayoritarios y minoritarios, análisis de elementos traza. Las 38 muestras de aguas subterráneas con análisis de elementos traza fueron tomadas en la segunda campaña en el año 2006. La concentración de los elementos traza fue determinada en el laboratorio del INGV-Palermo, siguiendo la metodología descrita en la sección 4.2.1.1. En la Tabla 4.7. y 4.8. se presentan los resultados de las 39 variables en los 38 casos o puntos de muestreo de aguas subterráneas seleccionados para el CA, tras asignar un valor cero a las variables o parámetros cuya concentración estaba por debajo del respectivo límite de detección (L.D.).

Tabla 4.7. Resultados de los análisis físico-químicos en las 38 muestras seleccionadas para el estudio del segundo Análisis Clúster (CA). Todas las concentraciones en mg·L⁻¹, si no se indica lo contrario. pH y C.E. medidos en laboratorio. C.E.: conductividad eléctrica (en µS·cm⁻¹); T^a: temperatura del agua (en ^oC); Alk: Alcalinidad Total; TDS: Total de Sólidos Disueltos (en g·L⁻¹); P_{co2}: presión parcial de CO₂ (en atm.). n.d.: no medido. Ver más explicación en el texto.

Nombre	Región	Cluster	pН	C.E.	Tª	SiO ₂	Са	Mg	к	Na	Alk	CI	SO₄	NO ₃	F	TDIC	TDS	P _{CO2}
2-S-2	Orotava	А	8,1	1698	17,5	58,0	14,0	69,3	79,1	328,2	1354,8	16,4	30,3	0,7	6,05	1359,7	1,899	0,008
3-HLA	Dorsal NO	А	7,2	2302	21,7	91,8	8,9	90,3	87,3	403,0	1453,0	53,4	370,2	2,6	1,05	1625,0	2,470	0,075
5-LGA	Chasogo	В	7,1	1199	23,3	66,0	41,5	35,6	35,4	234,2	725,4	18,3	91,3	4,7	1,25	824,6	1,188	0,046
6-TAG	Chasogo	А	7,2	1712	19,1	56,0	19,8	51,5	59,1	389,6	1231,9	26,0	97,2	6,8	1,70	1380,9	1,884	0,060
7-NIA	Chasogo	В	6,4	644	11,9	74,0	16,4	12,6	30,3	129,3	453,1	14,6	15,2	7,2	0,42	756,7	0,679	0,098
10-TAM	Chasogo	В	6,5	908	16,6	26,0	43,7	31,3	35,2	133,5	603,9	13,9	30,1	7,5	0,20	920,8	0,899	0,118
11-ESU	Guajara	В	7,5	101	20,2	60,0	16,5	1,1	1,5	23,4	74,7	4,8	5,8	5,7	1,01	79,0	0,134	0,002
12-FFA	Guajara	В	7,5	123	16,4	50,0	3,0	1,5	4,2	22,6	67,1	5,0	3,3	8,5	0,32	71,0	0,115	0,002
13-ALM	Orotava	А	7,3	3080	21,2	65,0	13,1	354,6	96,5	548,1	3464,7	38,5	39,8	1,6	1,70	3765,6	4,559	0,129
14-CUM	Orotava	А	8,3	1891	16,1	61,0	12,1	104,2	85,6	384,1	1610,7	18,5	24,2	8,1	3,35	1588,6	2,151	0,005
16-BVA	Valle E	А	7,0	1744	16,5	60,6	17,3	65,5	77,9	363,8	1339,5	16,8	33,6	5,6	7,29	1562,7	1,927	0,083
18-FLO	Valle E	А	7,6	1422	27,2	n.d.	36,1	46,8	55,1	253,9	946,5	51,5	49,5	4,3	3,97	985,2	1,448	0,022
21-LCO	Valle E	А	8,5	2740	34,0	64,0	2,0	4,2	69,0	778,5	1623,7	39,1	369,5	8,2	1,19	1571,9	2,824	0,006
22-MFO	Valle E	В	8,6	1502	23,3	26,0	10,7	48,1	58,6	315,4	1013,8	21,6	96,6	3,7	5,01	976,5	1,518	0,002
24-PAL	Valle E	В	8,6	1130	21,6	59,6	8,8	24,8	45,6	237,1	705,9	18,6	77,0	6,4	6,90	683,0	1,102	0,001
26-PIE	Valle E	В	8,7	1056	19,2	24,0	10,3	28,1	46,3	214,4	678,7	20,8	46,3	8,6	6,24	650,1	1,036	0,001
28-SFN	Valle E	А	7,9	1563	29,4	58,0	9,0	19,0	44,0	376,4	817,2	30,9	164,9	1,6	6,41	831,3	1,465	0,011
29-STA	Valle E	В	7,9	1231	22,0	26,0	14,8	31,7	49,9	242,0	784,3	27,2	61,7	8,5	5,53	797,5	1,226	0,008
30-VE2	Valle E	А	7,9	1468	18,9	59,8	15,8	45,5	67,4	296,1	1049,7	18,1	58,1	10,2	7,97	1067,9	1,569	0,010
36-HCO	Valle O	А	6,9	2203	11,2	61,0	34,0	76,9	76,6	511,8	1738,5	23,6	65,6	1,8	10,59	2067,3	2,539	0,103
42-PIO	Guajara	А	6,6	1123	30,0	130,0	21,2	5,7	14,3	301,0	742,6	8,1	9,9	6,0	2,45	1104,8	1,084	0,198
43-FP2	Valle E	А	8,6	1496	15,4	67,2	17,7	57,7	68,7	283,4	1156,8	16,9	27,0	10,2	6,24	1114,7	1,645	0,002
44-AAA	Orotava	В	8,1	593	16,6	45,0	14,8	18,0	11,5	116,1	420,1	8,2	11,0	8,2	0,65	421,4	0,569	0,002
46-CNO	Orotava	В	8,0	462	20,8	49,0	11,2	14,7	9,8	83,1	307,3	5,2	17,5	4,8	1,07	309,9	0,455	0,002
47-CLS	Orotava	В	7,9	951	20,6	n.d.	25,6	35,7	25,0	174,0	689,2	12,9	15,7	12,0	0,41	699,9	0,991	0,007
48-POR	Orotava	В	7,3	811	18,8	36,0	26,5	33,5	31,2	119,4	574,2	10,9	14,8	11,5	0,64	622,1	0,823	0,020
49-RC1	Orotava	В	8,1	333	18,5	49,0	7,5	10,9	9,3	55,7	213,0	5,1	11,5	4,6	1,15	213,6	0,319	0,001
50-ARG	Dorsal NO	А	7,3	3290	28,7	n.d.	13,0	138,1	52,3	632,7	2309,1	94,2	322,3	0,8	0,19	2506,8	3,563	0,106
54-HLN	Dorsal NO	А	8,1	3090	28,4	69,0	3,9	118,0	34,0	672,5	1735,0	223,0	331,2	0,5	0,18	1719,5	3,118	0,012

Nombre	Región	Cluster	pН	C.E.	Tª	SiO ₂	Ca	Mg	к	Na	Alk	CI	SO ₄	NO ₃	F	TDIC	TDS	P _{CO2}
55-HPO	Dorsal NO	А	7,9	1344	22,1	91,6	61,4	48,1	51,2	209,5	916,6	24,4	95,8	7,5	0,72	930,6	1,415	0,010
56-SF3	Dorsal NO	А	7,2	1693	19,0	76,0	31,7	49,8	36,2	351,2	1053,4	36,2	177,8	8,1	0,82	1180,7	1,745	0,051
57-SJC	Dorsal NO	А	6,8	1656	17,8	n.d.	38,6	64,6	62,5	308,7	1128,3	22,1	152,5	6,8	1,22	1444,7	1,785	0,122
58-LAG	Taucho	В	7,2	751	26,2	118,0	3,5	28,4	20,9	96,1	563,4	5,8	3,4	8,2	0,32	637,8	0,730	0,037
59-FVE	Dorsal Sur	А	6,6	1439	28,8	129,2	63,2	35,8	24,2	342,2	1029,7	30,3	32,2	2,4	0,47	1533,2	1,560	0,267
60-NSL	Arico	В	8,3	415	35,5	n.d.	2,6	2,0	14,7	96,3	280,0	14,1	10,1	7,9	1,24	278,3	0,429	0,002
61-CHI	Arico-Fasnia	В	7,6	340	24,8	50,0	10,6	9,0	11,9	59,1	212,5	5,9	17,5	0,4	1,77	223,7	0,329	0,006
63-MEO	Orotava	В	7,9	222	19,2	n.d.	2,7	3,6	8,2	43,1	139,1	6,3	9,2	12,6	0,52	141,5	0,225	0,001
64-PAS	Orotava	В	8,1	641	20,9	n.d.	11,2	12,8	15,2	135,8	379,8	7,3	59,0	3,3	0,87	382,5	0,625	0,003

.....

Nombre	Al	As	В	Ва	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Hg	Li	Mn	Ni	Мо	Pb	Rb	Sb	Se	Sr	V	Zn	NH_4
2-S-2	4,72	0,647	152	37,6	0,213	0,8806	0	0,1009	0,287	41,8	0,0553	18,48	402,2	2,601	50,9	0	114	0	0	255	0,679	17,4	86,64
3-HLA	123	0,418	220	217	0,311	0,6873	4,753	0,304	3,74	97	0,082	22,63	11,29	6,653	162	0,375	168	0	0	140	9,807	86	138,17
5-LGA	61,5	5,278	226	21,6	0,15	0,3644	1,467	0,6152	4,469	85	0,3588	3,49	59,45	2,91	75,5	1,185	133	0,1922	0	141	28,05	3080	95,63
6-TAG	28,2	3,017	440	81,4	0,127	0,165	10,51	0,2623	43,16	62,1	0,0755	27,59	11,97	7,273	70,2	0,277	137	0,1318	0,266	77,9	29,78	37	613,75
7-NIA	44	0,652	24,6	22,7	0	0,1627	11,38	0,0944	0,866	58,4	0	4,559	18,24	6,103	24,2	0,107	61,8	0	0,392	67,9	15,77	31,2	328,18
10-TAM	2,63	0,286	79,7	12,6	0	0,1513	0	0,1253	2,017	1,69	0	10,68	1,02	1,041	3,21	0,313	69,1	0	0,525	39,9	3,155	19,9	113,86
11-ESU	520	3,254	5,34	246	0,125	0,1266	5,45	0	29,08	421	0	8,281	32,33	7,887	6,93	0,681	2,02	0,1691	0	12,5	6,207	118	142,43
12-FFA	243	1,26	6,12	297	0,104	0,1346	5,507	0	6,735	146	0	4,847	6,903	7,945	2,84	0,438	4,2	0,1247	0	15,5	4,14	110	120,99
13-ALM	1,67	1,196	214	1,39	0,78	2,036	0,18	0,3372	0,466	24,7	0,142	47,31	896,3	5,304	235	0	194	0	0	29,8	18,56	0	128,56
14-cUM	145	1,403	138	29,9	0,169	0,2654	0,231	0,15	3,752	70,3	0,1024	14,57	4,06	5,614	104	0,366	126	0,1322	0,254	511	66,88	67,8	89,31
16-BVA	480	5,711	206	23,4	0,228	0,147	0,349	0,2025	3,656	127	0,2348	15,43	12,3	3,654	144	0,893	127	0,2857	0,29	179	71,41	106	450,00
18-FLO	13,2	4,612	202	13	0,435	0,1469	1,26	0,0724	1,633	12,2	0,0808	31,93	1,776	0,396	297	0,129	72,6	0	0,807	407	58,13	50,8	n.d.
21-LCO	118	11,41	767	13,3	0,595	0	0,113	0,1738	2,626	58	0,2078	16,87	3,069	4,974	430	0,235	111	0	0	59,5	0,441	38,5	120,99
22-MFO	34,2	3,344	225	29,6	0,399	0,1368	4,223	0,0665	0,441	43,8	0,1611	4,95	2,818	1,643	194	0,547	95,1	0,0982	0,486	169	55,43	1268	97,83
24-PAL	30,6	6,253	195	26,6	0,27	0,1258	2,569	0,0933	1,686	39,1	0,1609	4,078	2,815	1,673	88,7	0,645	80,6	0,2408	1,009	101	70,95	1052	120,99
26-PIE	69,5	8,511	224	54,2	0,587	0,3564	6,02	0,1469	2,067	111	0,2496	8,485	8,148	3,534	211	1,493	105	0,3286	0,622	160	88,14	2532	174,81
28-SFN	10,7	11	378	21,2	0,235	0	0	0,1704	0,909	3,72	0,1616	18,04	61,56	0,643	173	0,252	70,8	0,1065	0,321	111	17,09	20,1	158,39
29-STA	37,1	4,376	182	28,6	0,843	0,2178	2,979	0,0985	13,23	47,3	0,1228	7,058	5,167	4,6	125	1,73	85,8	0,3231	0,595	130	64,27	1306	88,97
30-VE2	166	6,205	194	22,3	0,388	0,3069	0,317	0,1718	3,346	67,4	0,2668	7,396	4,22	3,241	185	4,759	109	0,3828	0,374	162	83,41	33,1	290,00
36-HCO	963	1,505	243	9,54	0,261	0,1435	0,738	0,1299	1,626	13,1	0,1113	5,401	1,431	0,878	180	1,265	107	0	0,473	410	86,58	14,8	149,06
42-PIO	42,4	6,766	16	22,5	0,154	0,1873	0,197	0,0776	3,601	487	0	115,6	1127	1,623	18,3	0,571	38,1	0,129	0	59,3	0,388	71,2	158,39
43-FP2	70,8	3,211	164	15,6	0,225	0,098	0,273	0	1,603	36,7	0,0498	14,2	1,795	3,102	156	0,187	94,2	0	0,43	237	46,4	27,6	89,65
44-AAA	121	2,67	111	20,9	0	0,1125	0,197	0,0935	3,169	60,2	0	38,15	3,729	4,944	39,7	0,239	23,9	0	0,373	169	9,103	56,8	107,56
46-CNO	146	8,539	45,8	228	0,13	0,1643	4,972	0	5,195	103	0	28,69	4,68	7,162	24,4	0,584	20,7	0	0,761	69,2	14,86	114	88,30
47-CLS	36,3	6,503	109	35,3	0,31	0,4132	1,893	0,1654	6,51	70,2	0,1721	22,16	6,949	3,769	106	1,615	55,6	0,197	0,275	198	35,58	3429	216,20
48-POR	11,6	2,302	59,7	18,5	0,266	0,152	0,764	0,0531	8,984	14,6	0,3617	16,56	2,174	1,83	54,6	0,727	52	0,0993	0,372	137	34,07	419	2565,75
49-RC1	164	2,741	19	204	0,105	0,1329	4,52	0	3,403	111	0	4,54	6,543	6,488	15	0,357	21,1	0	0,429	33,8	29,76	107	103,56
50-ARG	85,6	0,135	430	13,1	0	0,6571	0,374	0,0926	392,7	49,8	0,0921	17,71	56,57	8,856	16,2	0,315	61,4	0	0,141	1522	53,17	40,2	137,65
54-HLN	91,4	0,858	764	12,5	0	0,3108	0,31	0,088	2,964	60,4	0,1177	9,175	59,8	4,163	15,2	0,355	42,3	0	0	149	16,56	41,2	121,45
55-HPO	114	0,555	121	207	0,145	0,3527	4,575	0,2616	2,699	91	0,0588	3,857	5,507	6,436	63,4	2,55	138	0	0,174	171	21,63	85,7	126,14
56-SF3	95,9	0,919	182	26,7	0,104	0,1584	0,232	0,2024	4,122	52,1	0	7,353	2,994	4,449	48,2	0,266	96,6	0	0,809	350	43,13	50,2	121,91
57-SJC	146	1,159	230	219	0,157	0,2688	5,073	0,9813	3,367	99,5	0,121	6,237	8,256	6,999	65,9	0,451	184	0	0,248	203	29,67	96	118,71
58-LAG	135	1,147	18,4	287	0,107	0,3102	5,697	0,1892	127,8	104	0	41,86	5,332	8,016	1,98	0,409	51,7	0	0	140	8,349	104	89,65
59-FVE	23	12,88	718	8,75	0	0,2296	0	0,1964	1,116	13,5	0,0719	115,5	4,07	0,411	8,59	0,395	47,4	0	0,114	245	29,48	11,6	175,48
60-NSL	69,8	1,509	58,1	7,63	0,138	0,1071	0,145	0	101,4	42,5	0,0554	1,791	8,568	3,09	15,6	0,383	26,1	0,2845	0,278	24,7	89,62	50,6	1658,51
61-CHI	17	1,86	30,1	7,96	0	0,1362	0,295	0	0,335	6,27	0	5,547	28,13	0,585	41,3	0	22,5	0,1799	0	35,2	0,709	10,5	103,16
63-MEO	15,5	2,646	15,3	14	0	0	0,7	0	1,388	7,79	0	0,951	0,952	0,472	12,2	0,182	13,2	0,1187	0,697	15,1	90,29	15	165,77
64-PAS	326	1,098	115	20,3	0,12	0,2298	0,367	0	1,282	664	0	18,99	21,41	0,63	73,5	0,217	18,5	0,1327	0	102	7,831	7,18	90,33
LD	1	0,1	1	1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1	1	0,05	1	1	0,1	0,3	0,1	1	0,1	0,1	1	0,1	1	10

Tabla 4.8. Continuación de la Tabla 4.7. Todas las concentraciones en µg·L⁻¹. LD: límite de detección. Valores en rojo: concentraciones por debajo del LD.

En la Figura 4.17. se presenta el dendograma obtenido del CA aplicado a los 38 casos o puntos de muestreo, teniendo en cuenta las 39 variables seleccionadas (Tabla 4.7 y 4.8.). Se observa que hay dos grandes grupos de casos bien diferenciados, denominados A y B y formados cada uno por 19 puntos de muestreo, que muestran similitudes en la composición físico-química de las aguas subterráneas que están captando. En la Tabla 4.9. se presentan los valores ponderados en función del caudal de las 39 variables de la Tabla 4.7 y 4.8. para cada uno de los grupos.



Figura 4.17. Dendograma de casos resultantes de la aplicación del CA a los 38 casos o puntos de muestreo y las 39 variables o elementos de la Tabla 4.7 y 4.8. El grado de similitud o distancia de asociación entre los diferentes grupos de casos se obtuvo a través del método de Ward, mientras que la distancia entre casos se calculó a través de la distancia euclidiana, ambos mediante el software STATISTICA[®]. La línea roja horizontal separa los dos grandes grupos de casos.

Cluster	pН	C.E.	Ta	SiO ₂	Ca	Mg	к	Na	Alk	CI	SO₄	NO₃
Α	7,2	1956,2	17,9	66,2	24,6	85,4	70,4	414,5	1535,4	25,9	81,6	4,7
В	7,6	586,0	18,7	35,6	12,6	16,0	22,2	109,9	389,1	11,0	24,1	8,1
	F	TDIC	TDS	P _{co2}	AI	As	В	Ва	Cd	Co	Cr	Cs
Α	6,1	1760,2	2,2	0,088	414,84	4,28	262,31	30,69	0,28	0,34	0,73	0,20
В	1,4	458,4	0,6	0,026	81,93	2,68	61,09	69,17	0,14	0,13	3,84	0,06
	Cu	Fe	Hg	Li	Mn	Ni	Мо	Pb	Rb	Sb	Se	Sr
Α	7,99	66,38	0,16	21,01	78,89	3,20	151,39	1,16	118,28	0,13	0,32	254,76
В	7,25	79,70	0,06	7,21	8,95	3,55	43,65	0,46	42,43	0,10	0,45	66,74
	v	Zn	NH ₄	ΣQ								
Α	60,53	53,21	252,40	1008,3								
В	43,53	386,57	361,57	261,7								

Tabla 4.9. Valores ponderados en función del caudal (Q) de las variables o elementos de la Tabla 4.7 y 4.8., expresadas en las mismas unidades que en dicha tabla, para los grupos A y B de casos diferenciados mediante el CA. El valor de ΣQ corresponde a la suma de los caudales (en L·s⁻¹).



Figura 4.18. Mapa de distribución espacial en planta de los 74 puntos de la zona de estudio en los que se han diferenciado los 38 puntos (o casos) seleccionados de la Tabla 4.7 y 4.8., agrupados en función de los resultados del Análisis Cluster (CA). Curvas de nivel cada 50 m. Proyección UTM (m), WGS84, 28N.

El grupo A está formado por una serie de puntos de muestreo cuyas aguas subterráneas tienen, en general, un mayor contenido iónico que las del grupo B. Esta diferencia se destaca principalmente por la elevada conductividad eléctrica, aunque en general se observa en la concentración de todos los iones mayoritarios, minoritarios y en la mayoría de los elementos traza (Tabla 4.9.). También los mayores valores de la P_{CO2} unido a menores valores de pH indican que las aguas subterráneas que forman este grupo están posiblemente más relacionadas con procesos de interacción agua-roca-gas aún no equilibrados (Giammanco et al., 2007). Dentro del grupo A se diferencian al menos dos subgrupos de menor tamaño, pero con

una pequeña distancia de asociación (elevada similitud), tanto entre ellos como dentro de cada grupo, como son el formado por los puntos del Nº 2 (S-2) a 14 (CUM) y el formado por los puntos que van del Nº 18 (FLO) al 42 (PIO) (ver Tabla 4.9.). En el grupo A, hay otro pequeño subgrupo que se diferencia notablemente del resto de puntos de muestreo y que está formado por los puntos que van del Nº 13 (ALM) al 50 (ARG).

El grupo B está formado por 19 casos o puntos de muestreo cuyas aguas subterráneas tienen, en general, un contenido iónico relativamente bajo y valores mucho menores que las del grupo A de casi todos los parámetros (Tabla 4.9.). En este grupo se diferencian tres subgrupos de menor tamaño que presentan una reducida distancia euclidiana entre ellos (Figura 4.17.). Los puntos de muestreo del Nº 5 (LGA) al 29 (STA) forman un pequeño subgrupo relativamente diferente al resto de casos, siendo la mayoría de ellos aguas pertenecientes a la zona de medianías del Valle de Icod-La Guancha. El subgrupo más numeroso lo forman los puntos de muestreo del Nº 7 (NIA) al 63 (MEO), los cuales se distribuyen principalmente en la Orotava, Chasogo y en la parte sur de la Caldera de Las Cañadas. Por último, las aguas subterráneas de las galerías Nº 48 (POR) y 60 (NSL) representan un tercer subgrupo con una elevada distancia de asociación con el subgrupo anteriormente nombrado.

Con el fin de estudiar las relaciones de similitud entre las diferentes variables y, a su vez, los procesos potencialmente distintos que afectan a los grupos de casos o puntos de muestreo A y B, se ha realizado un nuevo CA para cada uno de ellos, siguiendo la misma metodología que la aplicada al conjunto de todos los casos o puntos de muestreo de la Tabla 4.7 y 4.8.



Figura 4.19. Dendograma de variables resultante de la aplicación del CA a los 19 casos del grupo A. El grado de similitud o distancia de asociación entre los diferentes grupos de variables se obtuvo a través del método de Ward, mientras que la distancia entre variables se calculó a través del coeficiente de correlación de Pearson (r), a través de la ecuación d=1-r, ambos mediante el software STATISTICA[®]. Las líneas horizontales de diferentes colores separan los distintos grupos y subgrupos de variables. Ver más explicación en el texto.

En el dendograma de variables aplicado al grupo A de la Figura 4.19. se pueden identificar cuatro subgrupos de variables, indicados con letras romanas y separados por líneas horizontales. El subgrupo I está formado por las siguientes variables: pH, NO₃, Cd, Mo, Hg, Pb, Sb, F, Al, Se y V. De entre todas las variables, sólo el Cd y el Mo tienen una relativamente buena correlación entre sí (r = 0,85). El subgrupo II está formado por el mayor número de variables como son: C.E., TDS, Na, Cl, SO₄, Cu, Sr, Ba, Cs, Ni, Zn, Cr, NH₄, Fe y Mn. El subgrupo III está formado por variables que presentan una elevada similitud entre ellos (r>0,75), formado por las variables Mg, Alk, TDIC, Co, K y Rb. Por último, el subgrupo IV está formado por las variables: Ta, B, As, SiO2, Li, PCO2 y Ca. En este subgrupo, excepto la alta similitud entre la P_{co2} y el Li, el resto de variables tienen una distancia de asociación muy elevada, especialmente el Ca, lo que indica un comportamiento diferente del resto de variables. No obstante, algunas de las relaciones como B-As o Li-P_{CO2} presentan un especial interés desde el punto de vista de la interacción con el sistema volcánico-hidrotermal de la zona de estudio. Como ya se ha comentado, el B y el As son elementos volátiles relativamente abundantes en las aguas subterráneas relacionadas con manifestaciones post-volcánicas (i.e. Custodio, 1986; Nicholson, 1993), mientras que el Li es muy soluble a altas temperaturas, encontrándose concentraciones anómalas del mismo en zonas con manifestaciones geotérmicas (i.e. Seyfried et al., 1984). Las aguas con elevadas P_{CO2} indican a menudo zonas de mayor emisión de CO_2 (i.e. Federico et al., 2002).

En el dendograma de variables aplicado al grupo B de la Figura 4.20. también se identifican cuatro subgrupos de variables, relativamente similares a los del grupo B. El subgrupo I está formado por las siguientes variables: pH, As, Se, F, Mo, Cd, Sb y V. En este subgrupo, la similitud entre el Cd y el Mo es sensiblemente inferior al grupo A. El subgrupo II está formado por el mayor número de variables, entre las que se encuentran casi todos los iones mayoritarios responsables de la salinidad del agua, como son: C.E., TDS, Alk, Na, K, Rb, Cl, SO₄, B, Mg, TDIC, Sr, Cs, Hg, Co, Pb, Zn. El subgrupo III está formado por variables que presentan una baja similitud entre ellos (r<0,7), formado por las variables T^a, Cu, SiO₂, Ca, P_{CO2}, Li, NO₃ y NH₄. Por último, el subgrupo IV está formado por las variables: Al, Fe, Mn, Ba, Ni y Cr.



Figura 4.20. Dendograma de variables resultante de la aplicación del CA a los 19 casos del grupo B. El grado de similitud o distancia de asociación entre los diferentes grupos de variables se obtuvo a través del método de Ward, mientras que la distancia entre variables se calculó a través del coeficiente de correlación de Pearson, a través de la ecuación d=1-*r*, ambos mediante el software STATISTICA[®]. Las líneas horizontales separan los distintos grupos y subgrupos de variables. Ver más explicación en el texto.

En la presente tesis no se ha llevado a cabo un estudio más completo de la concentración y correlación de los elementos traza en las aguas subterráneas, el cual puede aportar una valiosa información para mejorar el conocimiento del acuífero (Aiuppa et al., 2000, 2003; Giammanco et al., 2007). No obstante, en futuros trabajos se espera realizar, tomando

como datos de partida los resultados obtenidos en la presente investigación y ampliando con medidas del potencial redox, un estudio mucho más detallado de los mismos.

Discusión

A través del análisis multivariante de la matriz de correlación llevado a cabo, se ha podido identificar cuales son las variables que poseen un comportamiento similar, es decir, aquellas que presentan un mayor grado de correlación o similitud. En este sentido, se ha observado que para el conjunto de 74 aguas subterráneas analizadas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes, existe un grupo de variables que siempre presentan una buena correlación entre sí como son conductividad eléctrica, total de sólidos disueltos, carbono inorgánico total disuelto, alcalinidad total y sodio. A su vez, esta serie de variables se correlacionan con los principales cationes (Mg y K) y aniones (Cl y SO_4), indicando que en general el principal proceso por el cual aumenta el contenido iónico de las aguas subterráneas del acuífero está relacionado con los procesos de interacción agua-roca favorecidos por la disolución de CO_2 y otros gases volcánicos (HCl, SO_2 , H_2S ,...) en el acuífero.

El análisis cluster o CA ha permitido diferenciar en dos grupos (A y B) los 38 casos o puntos de muestreo de aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas de los que se dispone de análisis físico-químico que incluyen valores de los elementos minoritarios y trazas. Posteriormente, se ha determinado a través de un nuevo CA dentro de cada grupo de casos cuales son las variables que están más correlacionadas entre sí, a fin de identificar los procesos que controlan la composición físico-química de sus aguas.

El primer grupo, grupo A, está formado por las aguas subterráneas que presentan una mayor concentración en prácticamente todas las variables analizadas. En general, la mayoría de los puntos o casos del grupo A corresponden con las galerías que se encuentran más próximas a las zonas de actividad volcánica reciente e histórica, como la Dorsal NO o el CTPV, las cuales posiblemente representan caminos preferenciales para el ascenso de fluidos endógenos (Albert-Beltrán et al., 1989, 1990; Pérez et al., 1993; Hernández, 1997; Galindo, 2005) y para la disolución de los mismos en el acuífero favoreciendo los procesos de interacción agua-roca-gas (Valentin et al., 1989, 1990; Marrero et al., 2008). La galería Nº 59 (FVE), que también pertenece al grupo A, está ubicada en la Dorsal Sur, la cual no ha experimentado erupciones históricas ni recientes (Carracedo et al., 2007a), pero presenta en su interior una serie de anomalías hidroquímicas y un burbujeo de gases ricos en CO₂ y ²²²Rn que apoya la hipótesis de una fuerte interacción con los fluidos endógenos (Pérez et al., 2007). Los altos valores medidos de la relación isotópica ³He-⁴He en dicho burbujeo (6,95 Ra) y disuelto en las aguas subterráneas (6,28 Ra) de esta galería y que se presentan en el capítulo 6 de la presente tesis, confirman las características magmáticas de estos fluidos.

Un patrón muy similar al observado en las aguas subterráneas del grupo A ha sido descrito por Giammanco et al. (2007) en el acuífero volcánico del Etna, en Sicilia (Italia). En este estudio se identificó un grupo de aguas subterráneas que presentan características

similares a las del Grupo A de la presente tesis, y que se encuentran próximas a las zonas de mayor emisión de volátiles magmáticos.

El análisis clúster o CA aplicado a las aguas subterráneas que forman el grupo A para identificar las variables que controlan la composición físico-química final de las mismas, sugiere que además de las variables comunes ya identificadas a través de la matriz de correlación, existen una serie de variables con una buena correlación entre sí, como el B-As o Li- P_{CO2} , que presentan un especial interés desde el punto de vista de la interacción con el sistema volcánico-hidrotermal de la zona de estudio. Como ya se ha comentado, el B y el As son elementos volátiles relativamente abundantes en las aguas subterráneas relacionadas con manifestaciones post-volcánicas (i.e. Custodio, 1986; Nicholson, 1993), mientras que el Li es muy soluble a altas temperaturas, encontrándose concentraciones anómalas del mismo en zonas con manifestaciones geotérmicas (i.e. Seyfried et al., 1984). Las aguas con elevadas P_{CO2} indican a menudo zonas de mayor emisión de CO₂ (i.e. Federico et al., 2002).

Al grupo B corresponden las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes con un contenido iónico relativamente bajo y valores mucho menores que las del grupo A de casi todos los parámetros. Casi todos los puntos de muestreo del grupo B drenan aguas subterráneas de las partes más someras de la zona saturada o incluso que pertenecen a aguas de recarga en tránsito hacia la zona saturada o de acuíferos colgados (como las aguas de las galerías Nº 11-ESU y 12-FFA). A partir del CA realizado a las variables del grupo B se observa que, aunque en general las variables que presentan una mayor correlación entre ellas son las mismas que las del grupo A (conductividad eléctrica, cationes y aniones mayoritarios, etc.), no se identifica un grupo de variables determinada que *a priori* presenten un comportamiento similar al del grupo A asociado a la interacción con el sistema volcánico-hidrotermal. Por tanto, aunque en general los procesos que posiblemente estén controlando la composición físico-química final de las aguas subterráneas del grupo B sean similares a los del grupo A, éstas representan aguas con una menor interacción con fluidos endógenos (CO₂, H₂S, etc.) y/o a la mayor fracción de recarga.

4.3.2. CONTENIDO CATIÓNICO DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS

En casi todas las aguas subterráneas analizadas se cumple, independientemente de su contenido iónico, la secuencia de concentración Na > Mg > Ca, K. Si se representan los contenidos relativos de los cationes mayoritarios en un diagrama triangular como el de la Figura 4.21., se observa que la mayor parte de las aguas subterráneas analizadas se encuentran en el campo de los elementos alcalinos (Na+K). Este mismo diagrama realizado para cada uno de los diferentes sectores muestreados (ver Figura A.4.2 (Anexo A.4.) permite observar que en éstas se distribuyen a lo largo de al menos tres tendencias o líneas de mezcla. Las aguas subterráneas de la galería Nº 21 (LCO) representan el miembro final rico en alcalinos (Na y K), mientras que las aguas subterráneas del los puntos Nº 39 (MA1), 41 (CAN) y 45 (ARE)

representan los miembros finales ricos en Ca y Mg (flechas naranja y roja), y las aguas subterráneas de los puntos Nº 73 (ANG) y 13 (ALM) son los miembros finales ricos sólo en Mg (flecha azul).



Figura 4.21. Detalle de un diagrama triangular de la concentración relativa de rCa, rNa+K y rMg de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis. En la Figura A.4.2. del Anexo A.4. se han representado las aguas subterráneas de las diferentes regiones en diagramas ternarios separados para una mejor observación de los diferentes procesos. Ver más explicación en el texto.

Las aguas de los puntos Nº 13 (ALM) y 73 (ANG), que son aquellas más próximas al vértice de Mg, están ubicadas en el margen oriental de la Caldera de Las Cañadas, en lo que representa la cabecera del Valle de La Orotava y el eje de la Dorsal NE (Figura 4.11.). En el caso de la galería Nº 13 (ALM), las aguas subterráneas que drena proceden de las partes más profundas de la zona saturada (Farrujia et al., 2004) y, a tenor de los elevados contenidos de HCO_3 y CO_3 (Tabla 4.5.), es muy posible que estén recibiendo un elevado aporte de gases endógenos (principalmente CO2), generando aguas muy agresivas que favorecen los procesos de alteración de las rocas del medio poroso, que en esa zona se trata posiblemente de materiales máficos ricos en Mg. La galería Nº 73 (ANG), que drena aguas relativamente salinas y con una elevada alcalinidad (Tabla 4.5.), tiene el frente situado justo debajo del centro eruptivo histórico de Siete Fuentes (1704-1705 d.C.), en basaltos de la Serie Dorsal. Por tanto, aunque las características de las aguas son similares a las de la galería Nº 13 (ALM), indicando que puede tratarse de aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas, también cabe la posibilidad que dichas características las haya adquirido in situ gracias al aporte de gases endógenos que favorezcan los procesos de alteración de los materiales máficos que constituyen el medio poroso de la región (Chiodini, 1994).

Las únicas aguas subterráneas cuya composición química difiere completamente de ambas tendencias por sus relativamente pobres contenidos en Na+K y Mg son las de la galería Nº 11 (ESU), las cuales pertenecen a aguas de recarga en tránsito y, por tanto, la interacción agua-roca es aún muy débil. Este resultado parece indicar que conforme las aguas subterráneas van interaccionando con unas u otras rocas del medio poroso, irán adquiriendo una composición catiónica determinada entre las tendencias ilustradas por las flechas en la Figura 4.21.

Las aguas subterráneas del Valle de Icod-La Guancha (Valle E y Valle O) se disponen mayoritariamente a lo largo de una línea de mezcla con una concentración relativamente baja de Ca, en la que las aguas de la galería Nº 21 (LCO) y las de la galería Nº 15 (BAS) representan los miembros finales. Las aguas subterráneas del sondeo Nº 1 (S-1) se encuentran a lo largo de la misma línea de mezcla, pero relativamente enriquecidas en Mg.

Casi todas las aguas subterráneas que son captadas en la cabecera del Valle de la Orotava (Orotava) se disponen a lo largo de una línea de mezcla con una concentración sensiblemente mayor de Ca y Mg a la del Valle de Icod-La Guancha (flecha naranja), excepto las de los puntos de muestreo Nº 2 (S-2), 13 (ALM) y 14 (CUM), las cuales se alinean mucho mejor con las aguas que fluyen hacia el Valle de Icod-La Guancha (flecha azul). Estos tres puntos de muestreo son precisamente los únicos de la región que penetran en los materiales de relleno de la Caldera de Las Cañadas (ver capítulo 2). Este resultado parece indicar que el resto de aguas subterráneas analizadas de la región de La Orotava tienen una composición química marcadamente diferente a las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas, excepto por los puntos Nº 2 (S-2), 13 (ALM) y 14 (CUM) que penetran dentro de la caldera.

Las aguas subterráneas captadas en las diferentes regiones de la vertiente sur (Taucho, Guajara, Granadilla, Arico, Arico-Fasnia y Dorsal Sur) parecen seguir relativamente bien una línea de mezcla con una mayor concentración relativa de Ca que las aguas de la Orotava o las del Valle de Icod-La Guancha (flecha roja). No obstante, las aguas subterráneas de las galerías Nº 58 (LAG) y 73 (ANG) difieren considerablemente de las aguas de la vertiente sur, presentando una concentración relativa de los cationes mayoritarios sobre la línea de mezcla del Valle de Icod-La Guancha. Una posible explicación de la composición química de las aguas subterráneas que drena la galería Nº 41 (CAN), que representan el término más rico en Ca, y de aquellas alineadas a lo largo de la misma línea de mezcla (flecha roja), como las de los puntos Nº 66 (LQO), 69 (TCA) ó 65 (BEG), es que son aguas que han circulado o están en contacto con materiales máficos relativamente ricos en alcalinotérreos. En ese sector de la pared de Las Cañadas que corresponde con las zonas de Boca Tauce-El Cedro, los materiales basálticos del Grupo Inferior afloran en superficie (ver Figura 1.8), por lo que es muy posible que la zona saturada del acuífero de Las Cañadas esté en contacto con dichos materiales en profundidad. Según Navarro (1995), todas las galerías que, avanzando desde la periferia hacia Las Cañadas se encuentran en el amplio arco comprendido entre Boca Tauce y la Dorsal NO, alcanzan en profundidad los basaltos plagioclásicos de la base del Grupo Inferior del Edifico Cañadas. Estos basaltos, que en su mayoría son lavas, están fuertemente compactados y alterados y con una precipitación importante de minerales secundarios (como carbonatos, ceolitas y tal vez fluoritas) que a veces rellenan por completo la porosidad primaria del terreno (Navarro, 1995). Como consecuencia, la permeabilidad es muy reducida aunque la fracturación secundaria, ha podido crear nuevas vías preferenciales de flujo subterráneo hacia cotas más bajas (Navarro, 1995). Por tanto, en base a estos resultados no se descarta una posible conexión hidráulica entre el sector suroccidental del acuífero de Las Cañadas y la vertiente suroeste de la isla.

Respecto a la vertiente occidental del acuífero de Las Cañadas, algunas de las aguas subterráneas de la Dorsal NO se disponen a lo largo de una línea de mezcla similar a la que forman las aguas subterráneas de la vertiente sur y aquellas de la Orotava, aunque con una dispersión mucho mayor. Las aguas subterráneas de la región de Chasogo se disponen a lo largo de las líneas de mezcla de las aguas del Valle de Icod-La Guancha (flecha azul) y de las aguas de la vertiente sur (flecha roja).

4.3.3. CONTENIDO ANIÓNICO DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS

En la Figura 4.22. se han representado en un diagrama triangular las concentraciones relativas de los aniones mayoritarios HCO₃⁻⁻CI⁻⁻SO₄⁻² en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y las zonas adyacentes. En todas las aguas subterráneas analizadas el anión principal es el HCO₃, aunque se observan al menos dos líneas de mezcla o tendencias relativamente diferenciadas, indicadas con flechas azul y roja. Mientras que el término final rico en bicarbonatos es un grupo de aguas subterráneas relativamente grande, los términos finales ricos en sulfatos y en cloruros están bien definidos y corresponden a las aguas subterráneas de las galerías Nº 3 (HLA) y 21 (LCO), y a las de la galería Nº 62 (SBN), respectivamente. También existe un grupo de muestras que se representan en un punto intermedio de ambas tendencias, como son las de las galerías Nº 54 (HLN) y 33 (CAO)



Figura 4.22. Detalle del diagrama triangular de la concentración de HCO_3 -Cl-SO₄ en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis, agrupadas por regiones. En la Figura A.4.3. del Anexo A.4. se han representado las aguas subterráneas de las diferentes regiones en diagramas ternarios separados para una mejor observación de los diferentes procesos. Ver más explicación en el texto.

Las aguas subterráneas de los puntos Nº 62 (SBN), 52 (CÑO), 39 (MA1), 68 (AVE), 17 (BEL), 11 (ESA) y 12 (FFA), tienen un enriquecimiento relativo en cloruros respecto a sulfatos y bicarbonatos (flecha azul en la Figura 4.22.). Todas las aguas subterráneas de este grupo, excepto las del pozo Nº 17 (BEL), tienen una mineralización muy débil, indicando que tienen una fracción considerable de aguas meteóricas; posiblemente pertenecen a acuíferos colgados o incluso, como en el caso de las galerías Nº 11 (ESU) y Nº 12 (FFA), a aguas de recarga en tránsito hacia la zona saturada. Por tanto, 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 (aerosol y deposición seca sobre el terreno) (Custodio, 1978). Las aguas subterráneas de la galería Nº 62 (SBN), que representan el miembro final rico en Cl, es la que está emboquillada a menor cota de todo ese grupo y, por tanto, donde la composición química del agua de lluvia es más salina por la influencia costera (menor precipitación, mayor deposición seca, etc.), tal y como se ha deducido en el capítulo 3 del presente estudio.

Las aguas del punto de muestreo N^o 17 (BEL) 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. Este punto de muestreo es un pozo situado próximo a la costa, que alcanza la zona saturada al nivel del mar, y que drena aguas Na-HCO₃ con una concentración relativamente elevada de cloruros (169 mg·L⁻¹). Debido a la ausencia de datos sobre la relación isotópica δD y $\delta^{18}O$ y de rCl/rBr de sus aguas (secciones 4.5. y 4.3.5., respectivamente), es difícil discernir el origen de dichos cloruros entre varios procesos como son la intrusión marina, la interacción agua-roca durante un tiempo relativamente prolongado de contacto o la incorporación en el acuífero de cloruros de origen marino a través de las aguas de

recarga, por disolución del aerosol o de la deposición seca sobre el terreno en las áreas próximas a la costa (Custodio, 1978).

Existe otro grupo de aguas subterráneas que tienen un enriquecimiento relativo en sulfatos respecto a cloruros y bicarbonatos (flecha roja en la Figura 4.22.), entre las que destacan las de los puntos N^o 3 (HLA), 21 (LCO), 28 (SFN), 31 (BAN), 56 (SF3), 9 (SCE), 50 (ARG) y 64 (PAS). Excepto las aguas subterráneas de los puntos N^o 9 (SCE) y 64 (PAS), el resto de aguas subterráneas tienen una alta mineralización y, en algunos casos, con una elevada temperatura (entre 28,7 y 34 °C), indicando que es probable que la mayor concentración de sulfatos se deba a la disolución, oxidación, de gases sulfurosos de origen volcánico en el acuífero (H₂S y SO₂) (IGME, 1983-1993e). Según estudios previos desarrollados por Valentin et al. (1989, 1990), la disolución de los gases endógenos (HCl, SO₂ y H₂S) procedentes de la desgasificación residual de diferentes cuerpos magmáticos del subsuelo de la isla es el proceso responsable de dichas concentraciones anómalas. Esta desgasificación esta posiblemente relacionada con las erupciones históricas de la Dorsal Noroeste, Arenas Negras en 1706 d.C.; Chahorra en 1798 d.C.; Chinyero en 1909 d.C.

Otro de los procesos que no se puede descartar como fuente de sulfatos al agua subterránea es la oxidación de la pirita (FeS₂), tal y como se ha visto en algunas aguas subterráneas de las islas de La Palma, La Gomera y Fuerteventura (Veeger, 1991; Herrera, 2001). Las piritas se pueden encontrar en rocas ácidas como las traquitas, las cuales están presentes en el medio poroso del acuífero de Las Cañadas, tanto en el CTPV como en el Edificio Cañadas (Martí et al., 1994; Navarro, 1995).

Las aguas subterráneas de la galería N^o 54 (HLN), cuyo frente está ubicado muy próximo a las erupciones de Boca Cangrejo (datada por Carracedo et al., 2007b, entre los años 1430 y 1660 d.C.) y Chinyero (1909 d.C.), presentan una concentración muy elevada, no sólo de sulfatos sino también de cloruros, aunque el anión más abundante sigue siendo el bicarbonato (Figura 4.11.). Los análisis de la relación isotópica del δ^{34} S en los sulfatos disueltos en sus aguas subterráneas ($\delta^{34}S_{SO4}$ entre +4,5 y +6,0 ‰ CDT-Troilita del Cañón Diablo) presentes en la bibliografía (Valentín et al., 1989, 1990) sugieren que su origen es una mezcla en diferentes proporciones de una componente marina y una componente volcánica. En las aguas subterráneas de esta galería, la temperatura de equilibrio calculada por Valentin et al. (1989, 1990) a través del geotermómetro isotópico del equilibrio del δ^{18} O entre SO₄-H₂O (Mitzutani y Rafter, 1969), es muy superior a la del agua subterránea en la propia galería (28,4°C), con valores entre 145 y 147 °C, por lo que la fracción marina en esta galería probablemente sea mucho menor que la volcánica.

La galería Nº 33 (CAO) también drena aguas subterráneas con una concentración relativamente elevada de sulfatos y cloruros, aunque con un contenido iónico mucho más bajo que las de la galería Nº 54 (HLO). Al igual que en el caso del pozo Nº 17 (BEL), debido a la ausencia de datos isotópicos y de la relación rCl/rBr en sus aguas, es difícil identificar correctamente el origen de dichos aniones. Sin embargo, tal y como se verá en la sección 4.3.5. del presente capítulo, es probable que ambas estén recibiendo un aporte de aguas ricas en

sulfatos de origen endógeno procedentes de las proximidades del CTPV. La proximidad de esta galería a la costa norte no permite descartar que también exista una fracción de aguas de recarga relativamente salinas que favorezcan la mayor concentración de estos aniones, especialmente de cloruros.

4.3.4. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE DIFERENTES PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

A continuación se presentan los resultados de las concentraciones y la distribución espacial de los principales parámetros físico-químicos de interés medidos en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y las zonas adyacentes. En cada sección se han elaborado mapas de isolíneas de contorno, tanto en planta como en corte vertical, a fin de obtener una imagen tridimensional de la distribución espacial de los diferentes parámetros físico-químicos. Para crear dichos mapas se utilizó el programa de software SURFER, versión 8.0., y el krigeado como método estadístico de interpolación probabilística para el diseño de la malla de puntos de muestreo (Journel, 1988; Cressie, 1990). Para el krigeado se ha supuesto un variograma lineal con "efecto nugget" cero. La elección de este método estadístico para la realización de las isolíneas de contorno está fundamentada en que el krigeado permite hacer una estimación de la eficiencia de la interpolación, ya que es posible considerar una varianza o error de la estimación realizada en cada punto del espacio (Journel, 1988). Los valores estimados se obtienen como una combinación lineal ponderada de los datos disponibles, siendo la media del error igual a cero para minimizar la varianza de los errores. Con este método es posible la predicción del valor teórico en un punto no muestreado a partir del valor obtenido para otros puntos de muestreo, sin embargo, dada la elevada distancia entre los puntos de muestreo y la heterogeneidad de los datos, la validez de esta predicción está sólo circunscrita a las proximidades de cada punto.

En los mapas y cortes de la distribución espacial de los diferentes parámetros físicoquímicos de las aguas subterráneas, no se han representado las aguas de los puntos de muestreo Nº 52 (CÑO) y Nº 33 (CAO), ya que su relativamente bajo contenido salino y los escasos caudales de aguas subterráneas que drenan ambas galerías sugiere que se trata de aguas de recarga posiblemente relacionadas con acuíferos someros y, por tanto, que podrían distorsionar las isolíneas de contorno y dificultar la correcta interpretación de los mapas. Por esta misma razón, en el perfil o corte A-A´ tampoco se han representado los datos de las galerías Nº 11 (ESU) y 12 (FFA), las cuales drenan aguas subterráneas de recarga en tránsito hacia la zona saturada, es decir, han sido captadas por encima del nivel freático que, en esa zona del acuífero, tiene una altura aproximada de 1800 m.s.n.m. ± 50 m, según los datos de los sondeos del SPA-15 y los estudios geofísicos ya comentados en el capítulo 2 de la presente tesis.

∎ pH

El pH ha sido medido tanto en el campo, es decir, en la propia surgencia en el momento de muestreo, y en el laboratorio del ITER de una alícuota de la muestra tomada para tal efecto en el mismo punto, siguiendo en ambos casos la metodología descrita en el apartado 4.2.1.1.

Considerando que el pH es un parámetro muy sensible a las condiciones de muestreo (diferencia de temperatura del aire con respecto al acuífero, posible incorporación de oxígeno del aire 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 4.23. se puede observar una correlación aceptable entre los valores de pH medidos en el campo y aquellos medidos en el laboratorio, aunque en las aguas subterráneas de los puntos de muestreo N^o 41 (CAN), 52 (CÑO) y 73 (ANG), los valores de pH en el campo son más elevados que los obtenidos, algún tiempo después, en el laboratorio. 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 4.23. Diagrama binario del pH medido en el campo (pH campo) en función del pH medido en el laboratorio (pH laboratorio).

El rango de valores de pH de laboratorio, entre 6,1 y 8,7, es ligeramente menor que el obtenido para las medidas de pH en el campo, entre 6,0 y 10,1, tal y como se puede observar en los histogramas de la Figura 4.24., aunque desde un punto de vista cualitativo la distribución espacial de ambos valores es muy similar (Figura 4.25.). En el histograma de los valores de pH de campo de la Figura 4.24. se observa que siguen una distribución aproximadamente bimodal, formada por dos poblaciones, una con valores relativamente ácidos entre 6 y 7,4 y un promedio de 7,0, y otra con valores más básicos entre 7,6 y 9,4 y un promedio de 8,4. El análisis detallado de las aguas subterráneas de los puntos de muestreo que forman cada una de estas dos poblaciones indica que no responden, *a priori*, a una distribución espacial o unas características físico-químicas determinadas.

El histograma de los valores de pH de laboratorio presenta una distribución aproximadamente normal con una media de 7,8, con la mayoría de los valores superiores a 7.



Figura 4.24. Histogramas de los valores de pH de campo y de laboratorio en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis. Existen 20 puntos de muestreo de los cuales no se dispone de datos de pH de campo, que en su mayoría pertenecen a los datos seleccionados de estudios anteriores (datos históricos).

En la Figura 4.25. se presenta la distribución espacial de los valores de pH medidos en el campo y en el laboratorio. Dado que cualitativamente son muy similares, a la hora de representar la variación altitudinal de dicho parámetro en los diferentes perfiles verticales, sólo se ha representado los valores de pH medidos en el laboratorio por tener un mayor número de datos (74 frente a 55).



Figura 4.25. Mapa de distribución espacial en planta del pH de campo (superior) y de laboratorio (inferior) en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis. Curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N.

La distribución espacial de las aguas subterráneas con valores de pH más bajos indica una buena correlación con los centros eruptivos históricos y recientes y con las tres dorsales volcano-estructurales de la isla, Dorsales Sur, Noreste y Noroeste (Figura 4.25.). Estas regiones representan zonas de ascenso preferencial hacia la superficie de fluidos endógenos (especialmente CO_2) procedentes del sistema volcánico-hidrotermal y/o de las propias cámaras

magmáticas en enfriamiento y cristalización, junto a una mayor permeabilidad vertical (Galindo, 2005; Pérez et al., 2008; Hernández et al., 2008). Por tanto, una posible explicación es que las aguas que circulan por estas zonas adquieren una mayor acidez debido a la interacción (disolución) con los gases volcánicos profundos emitidos actualmente u ocluidos en las rocas desde periodos de mayor actividad y liberados durante los procesos de interacción agua-roca (Custodio, 1986, 1988).

Las aguas subterráneas muy mineralizadas como consecuencia de la fuerte interacción agua-roca, como las de la galería Nº 21 (LCO) (Tabla 4.5.), suelen tener valores de pH relativamente altos, superior a 8, una vez consumido el CO₂ agresivo durante el proceso de alteración (hidrólisis) de las rocas (Giggenbach, 1988). No obstante, existen aguas subterráneas como las de la galería Nº 13 (ALM), 16 (BVA) o 36 (HCO), en las que aún cuando el elevado contenido iónico de las aguas indica un largo tiempo de residencia en el acuífero éstas presentan un pH ácido, de alrededor de 6 unidades de pH. Una posible explicación es que si el pH está controlado por la interacción agua-CO₂, ésta ha tenido que tener lugar temporal y/o espacialmente cerca del punto y/o momento del muestreo.

Tal y como se ha comentado en la sección 3.2.3., puede ser más útil para la correcta interpretación de los datos realizar secciones transversales o perfiles que atraviesen la zona de estudio con diferentes orientaciones (Custodio, 1988) y así obtener una imagen en 3-D de la distribución espacial de los valores de pH. Por ello, se construyeron mapas de contorno a lo largo de cuatro perfiles o cortes verticales (A-A´, B-B´, C-C´ y D-D´) cuyos trazados se indican en la Figura 4.25.. Es importante recordar que la proyección de las galerías en los perfiles no es totalmente real ya que no todas las galerías discurren paralelas a los mismos y muchas de ellas tienen varios ramales, por tanto, la interpretación de los perfiles es compleja y debe hacerse con precaución. En el caso de los perfiles C-C´ y D-D´, ambos trazados tienen una orientación similar NO-SE, sin embargo, no son totalmente paralelos.





Figura 4.26. Distribución espacial vertical (perfiles señalados en la Figura 4.25.) de pH (en °C) medido en el laboratorio, en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis. Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.

Temperatura

Es importante destacar que durante las campañas de campo de 2004 y 2006 la mayoría de las muestras y, por tanto, de los valores de temperatura del agua, se tomaron en la entrada o bocamina de las galerías. Por tanto, estas temperaturas están posiblemente afectadas por la temperatura ambiente de la época en la que fueron tomadas, especialmente en aquellas con un menor caudal (Marrero et al., 2008). Los datos de las dos campañas de campo llevadas a cabo en la presente tesis fueron tomados entre abril y septiembre, cuando la temperatura del aire ambiente es relativamente más alta. Sin embargo, en la Figura 4.27. la mayoría de los datos se sitúan por encima de la recta de la relación igual a 1, indicando que no parece existir una relación clara entre la temperatura del agua y la del aire en el punto de muestreo, y que posiblemente se trata de variables independientes (Hernández et al., 2006), lo que sugiere que la temperatura del agua está determinada por la temperatura en el interior del sistema. No obstante, las aguas subterráneas de las galerías Nº 54 (HLN), 50 (ARG) y 18 (FLO) sí presentan una relación próxima a 1 entre ambos parámetros, además de una temperatura relativamente alta.



Figura 4.27. Diagrama binario de la temperatura del aire frente a la temperatura del agua (ambos en ^oC) en cada punto de muestreo del que se dispone información. La mayoría de las aguas subterráneas de las que se disponen datos presentan una temperatura mayor que la temperatura ambiente en el punto de muestreo.

En el histograma de la Figura 4.28. se observa que los valores de temperatura del agua subterránea analizada siguen una distribución normal, con valores que oscilan entre 10,6 y 35,5 °C, con un valor promedio de 20,6 °C.



Figura 4.28. Histograma de los valores de temperatura (en ºC) de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis.

Las aguas subterráneas analizadas con una mayor temperatura son las de las galerías Nº 60 (NSL) y Nº 21 (LCO) con valores próximos a los 35 °C en ambos casos. El dato de la galería Nº 60 (NSL) pertenece al punto de muestreo en el interior de la galería, mientras que en el caso de la galería Nº 21 (LCO) fue tomado a la salida de la misma y, por tanto, es muy probable que este valor esté incluso subestimado; según Navarro (1995), en el frente la temperatura del agua puede alcanzar los 50 °C.

En el caso de la galería Nº 21 (LCO), dado que el frente de la misma se encuentra bajo el CTPV, las altas temperaturas medidas en sus aguas subterráneas posiblemente estén relacionadas con una zona preferencial de migración de gases y fluidos profundos que interaccionan con las aguas aumentando la temperatura de las mismas. Un resultado a favor de este supuesto, son las altas concentraciones en sus aguas subterráneas de varios elementos indicadores de la interacción con fluidos endógenos, como sulfatos, boro, etc., además de la buena correlación espacial en Tenerife entre las aguas subterráneas con las temperaturas más elevadas y las áreas de volcanismo histórico o reciente (Figura 4.29.) (IGME 1983-1993; Eff-Darwich et al., 2008). En los estudios de exploración geotérmica llevados a cabo por el IGME en Tenerife, se observó una clara correlación entre las aguas subterráneas de mayor temperatura y los centros eruptivos históricos, aumentando la intensidad de la anomalía cuanto más reciente haya sido la actividad volcánica (IGME 1983-1993f). Los valores de temperatura del agua subterránea de fondo o background que obtuvieron en dichos estudios, tras un muestreo de más de 600 pozos y galerías, fue de 19 °C, muy similar a los 20,6 °C de valor medio de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis, pero algo más bajas de los 23 ºC obtenidos por Eff-Darwich et al. (2008).

En el caso de la galería Nº 60 (NSL), la ausencia de anomalías hidrogeoquímicas relacionadas con la interacción con gases endógenos (i.e. bajo contenido iónico, especialmente en sulfatos, cloruros y bicarbonatos; ver Tabla 4.5.) hacen suponer que la elevada temperatura de sus aguas se debe a una circulación relativamente rápida y profunda.

La menor temperatura de las aguas subterráneas se obtuvo en aquellas que drena la galería Nº 52 (CÑO), cuyas aguas, dado su bajo caudal y su diluida concentración, muy posiblemente se trata de aguas pertenecientes a un nivel colgado superficial y de escaso volumen. Las aguas con las temperaturas más bajas suelen indicar un circulación relativamente somera, tal y como se ha observado en acuíferos volcánicos de otras partes del mundo (Federico et al., 2002; Giammanco et al., 2007).

Normalmente la temperatura del agua subterránea en acuíferos someros se corresponde con la temperatura anual media del aire o de la atmósfera del suelo (Federico et al., 2002). Sin embargo en la Caldera de Las Cañadas estas condiciones no se cumplen porque el nivel freático se suele alcanzar a grandes profundidades (>100 m), tal y como se ha comentado en el capítulo 2. En el sondeo Nº 1 (S-1) dicho nivel está a 440 m por debajo de la superficie. Tomando 12 °C como la media anual de la temperatura ambiente en la Caldera de Las Cañadas, según los datos de la AEMET (Ministerio de Medio Ambiente, 2002), y el gradiente geotérmico global de incremento de 3 °C cada 100 m de profundidad, si el nivel freático se alcanza a aproximadamente 440 m, la temperatura del agua subterránea debería ser de 25 °C. Sin embargo la temperatura real del agua en los 80 m de zona saturada que atraviesa el sondeo Nº 1 (S-1) es mucho menor, de aproximadamente 18 °C (Farrujia et al., 2004, 2006), lo que da un gradiente de 1,4 °C/100 m.

Una de las posibles causas de este relativamente bajo gradiente geotérmico puede ser la existencia de flujos verticales de agua de infiltración, al igual que sucede en la Dorsal NO (IGME, 1993) y en otros acuíferos volcánicos (Federico et al., 2002). No obstante, las aguas una vez infiltradas deben circular a velocidades relativamente elevadas para que no se equilibren con la temperatura del medio poroso que atraviesan, alterando la distribución térmica vertical de la zona no saturada. Según cálculos del CIATFE, en los que se ha correlacionado el retardo entre la precipitación y el cambio en la evolución descendente del nivel freático, suavizándose el descenso e incluso invirtiéndose la tendencia, la respuesta hidráulica es de aproximadamente 2 meses (Farrujia et al., 2004). Teniendo en cuenta un espesor de la zona saturada de 440 metros y asumiendo que existe interconexión hidráulica entre todos los poros en la zona no saturada, este resultado indicaría que la velocidad de propagación media de la perturbación hidráulica sería de 3,7 m·d⁻¹. No obstante, si esta interconexión en la zona no saturada está limitada por la existencia de materiales o depósitos de baja permeabilidad (i.e. almagres o depósitos piroclásticos alterados hidrotermalmente) pero con una extensión horizontal limitada, este resultado indicaría que el transporte del agua por la zona no saturada o vadosa se produce a una menor velocidad que la perturbación hidráulica, pero tal vez lo suficientemente elevada para explicar la temperatura anormalmente baja en la parte más somera del acuífero en la Caldera de Las Cañadas (~18 °C).

En el mapa de la distribución espacial y en los perfiles verticales de temperatura del agua subterránea de la Figura 4.29. se observa claramente que el sector oriental del Valle de Icod-La Guancha (Valle O) tiene una temperatura mucho más baja que el sector occidental (Valle E). Este resultado se debe posiblemente a una mezcla de dos procesos: la existencia de una fuente de calor en el Valle E del Complejo Teide-Pico Viejo, tal y como parecen indicar las aguas que drena la galería Nº 21 (LCO), unido a una mayor influencia de las aguas de recarga frías en el Valle O que disminuye la temperatura de las aguas subterráneas que drenan las

galerías de dicho sector. Este proceso también se ha observado en el acuífero de Amurga, en el SE de Gran Canaria (Gasparini, 1987).

Por otro lado, las aguas subterráneas de la vertiente sur de la isla, en general, presentan una temperatura mayor que la del acuífero de Las Cañadas, tanto en la Caldera de Las Cañadas como en el Valle de Icod-La Guancha, especialmente en el sector occidental del mismo. Esta diferencia puede deberse a la menor fracción de recarga de aguas frías (que sustrae a su paso más calor en un volumen menor de agua) y a una menor circulación hídrica desde la Caldera de Las Cañadas hacia dicha vertiente, que impide el enfriamiento general de las aguas (Eff-Darwich et al., 2008), tal y como se puede observar en la diferencia de caudales que extraen las obras de captación de una y otra vertiente (Figura 4.29.).





Figura 4.29. Mapa de distribución espacial en planta y en perfil (señalados en el mapa) de la temperatura en ^oC, de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis. Planta: curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.

A partir de la distribución vertical de la temperatura del agua subterránea en el perfil D-D' se ha tratado de establecer el gradiente geotérmico para el sector noreste de la

Caldera de Las Cañadas, que coincide con la cabecera tanto del Valle de Icod-La Guancha como del Valle de La Orotava. Tomando la cota y temperatura del agua en los puntos de muestreo N^o 2 (S-2) (1779 m.s.n.m. y 17,5 °C) y N^o 13 (ALM) (1455 m.s.n.m. y 21,2 °C), que se encuentran prácticamente en la misma vertical, se obtiene un gradiente de 1,1 °C/100 m. No obstante, si se utiliza para el cálculo del gradiente el agua de la galería N^o 21 (LCO) situada a 1140 m.s.n.m. y cuya temperatura en el interior puede alcanzar los 50 °C (Navarro, 1995), se obtiene un gradiente de 5,1 °C/100 m, casi el doble del gradiente geotérmico promedio terrestre (3 °C/100 m). Durante los estudios de exploración geotérmica llevados a cabo por el IGME se realizó un sondeo de 1060 m de profundidad en la Dorsal Noreste en el que se obtuvo un gradiente geotérmico muy similar, con valores medios de 4,8 °C/100 m y máximos de hasta 9,4 °C/100 m (IGME 1993). No obstante, dado que en la zona más superficial de dicha sección del acuífero el gradiente es relativamente bajo (1,1 °C/100 m) debido posiblemente al enfriamiento relacionado con la recarga y en la parte más profunda el gradiente es normal, no se descarta que este gradiente alto local pueda deberse a la inflexión entre ambas zonas sin necesidad de existir una anomalía térmica.

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica del agua ha sido medida, al igual que el pH, tanto en el campo como en el laboratorio del ITER, siguiendo en ambos casos la metodología descrita en el apartado 4.2.1.1. En la Figura 4.30. se puede observar una muy buena correlación entre ambos valores, si bien a partir de los 2000 μ S·cm⁻¹ la conductividad eléctrica medida en el campo es algo mayor que la obtenida algún tiempo después en el laboratorio. Este resultado podría explicarse como producto de la precipitación de ciertas sustancias en la muestra debido a posibles cambios de pH, temperatura, etc. durante su almacenamiento y transporte. Las aguas subterráneas de la galería Nº 13 (ALM) y del pozo Nº 17 (FLO) son las únicas muestras con una elevada conductividad eléctrica que no siguen esta tendencia. Posiblemente esta diferencia se deba a la solubilidad de los diferentes tipos de sales que dan origen a la elevada conductividad eléctrica de las aguas. Mientras las aguas del pozo Nº 17 tienen unas de las mayores concentraciones de Cl y Na, que forman sales muy solubles, las aguas de la galería Nº 13 (ALM) tienen el contenido más alto de Mg y HCO₃ de todas las aguas analizadas y, por tanto, es posible que esté relacionado con procesos de desgasificación y/o precipitación.



Figura 4.30. Diagrama binario de la conductividad eléctrica del agua medida en el campo frente a la medida en el laboratorio, ambas en μ S·cm⁻¹, corregida a 25°C, en cada punto de muestreo del que se dispone información. También se ha representado el ajuste por mínimos cuadrados de todos los valores (línea negra) y la recta de pendiente igual a 1 (línea azul).

En los histogramas de las Figuras 4.31. y 4.32 se observa que los valores de la conductividad eléctrica del agua subterránea analizada, tanto en el campo como en el laboratorio, siguen una distribución asimétrica positiva, con valores superiores a los 2000 μ S·cm⁻¹, cuyo valores medianos son muy similares entre sí (1159 y 1000 μ S·cm⁻¹, respectivamente).



Figuras 4.31 y 4.32. Histogramas de los valores de conductividad eléctrica de campo, ambos en μ S·cm⁻¹, corregida a 25°C, de las aguas subterráneas analizadas.

Dado que los valores de conductividad eléctrica medidos en el campo y en el laboratorio cualitativamente son muy similares, a la hora de representar la distribución espacial de dicho parámetro, sólo se ha representado los valores medidos en el laboratorio por tener un mayor número de datos (74 frente a 56).




Figura 4.33. Mapa de distribución espacial en planta y en perfil (señalados en el mapa) de la conductividad eléctrica de laboratorio, en μ S·cm⁻¹, corregida a 25°C, de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis. Planta: curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.

Si la mineralización de las aguas subterráneas sólo se produjera en la Caldera de Las Cañadas como consecuencia de una fuerte interacción agua-roca, el flujo de agua subterránea entre ésta y las zonas adyacentes vendría indicado por las zonas de mayor conductividad eléctrica de las aguas subterráneas de la Figura 4.33. En este supuesto, las principales líneas de flujo de agua subterránea se producirían hacia el mar por el Valle de Icod-La Guancha, hacia la Dorsal Noroeste y hacia la zona de Arico-Fasnia. No obstante, hay que tener en cuenta que las regiones de Arico-Fasnia y la Dorsal NO, han sido protagonistas de volcanismo reciente e incluso histórico, que también representan zonas de flujo preferencial de gases que favorecen los procesos de interacción agua-roca y, por consiguiente, un aumento de la conductividad eléctrica. Por tanto, no se puede descartar en estas dos zonas que la elevada conductividad eléctrica de las aguas subterráneas se deba a un proceso local y no a que sean aguas procedentes de la Caldera de Las Cañadas. En este sentido, las galerías del sector meridional de la isla (Granadilla, Arico, Guajara y Taucho) y de la cabecera del Valle de La Orotava que no penetran en los materiales de relleno de la Caldera de Las Cañadas, en zonas ausentes de actividad volcánica reciente e histórica, en general drenan aguas subterráneas con una mineralización relativamente mucho más débil (perfiles B-B´ y C-C´), indicando un grado de interconexión hidráulica limitado o inexistente con el acuífero de Las Cañadas (Figura 4.33.). Un caso diferente son las aguas que drena la galería Nº 59 (FVE), cuya relativamente elevada conductividad eléctrica respecto a las aguas circundantes parece indicar que se trata de aguas más profundas que han experimentado un mayor proceso de interacción agua-roca, posiblemente favorecido por la hidrólisis de la roca a causa de la disolución de fluidos endógenos.

En el perfil D-D´, que cubre el sector oriental del Valle de Icod-La Guancha (Valle E), se observa un descenso notable de la conductividad eléctrica de las aguas subterráneas drenadas por las galerías situadas entre los 500 y los 1200 m de altitud, indicando posiblemente una mayor contribución de aguas poco salinas, en correlación con la zona de mayores precipitaciones y recarga de la vertiente norte. En la franja costera, los pozos Nº 17 (BEL) y 18 (FLO), y en menor medida la galería Nº 15 (BAS), drenan aguas subterráneas con una conductividad eléctrica relativamente superior que las situadas topográficamente por encima. Este incremento en las aguas de la franja costera puede deberse a varios procesos que pueden estar actuando conjuntamente: (1) se trata de aguas de circulación profunda con un mayor tiempo de residencia en el acuífero y, por tanto, una mayor interacción agua-roca; (2) existe un cierto grado de intrusión marina en la zona, aunque es descartable en el caso de la galería Nº 15 (BAS) por encontrarse a más de 250 m.s.n.m.; (3) se debe a la menor recarga que a cotas más elevadas pero con una mayor salinidad debido a que, en las proximidades de la costa, la deposición atmosférica que se produce es mayor, tal y como se ha observado en la sección 3.4 de la presente tesis.

Sílice

En las aguas de los terrenos volcánicos la concentración de sílice disuelta (H_4SiO_4) en las aguas subterráneas suele estar entre 10 y 40 mg·L⁻¹ (Custodio, 1978), en función de la salinidad del agua, del pH y, sobre todo de la temperatura que condiciona su solubilidad hasta el punto de utilizarse el contenido en sílice como geotermómetro (i.e Henley et al., 1984) (ver apartado 4.4. de la presente tesis). En aguas a elevadas temperaturas se pueden alcanzar concentraciones iguales o superiores de 100 mg·L⁻¹ de H_4SiO_4 , que al enfriarse pueden producir precipitados e incrustaciones muy frecuentes en los pozos geotérmicos (Lowell et al., 1993; López et al., 2006; Castro et al., 2006).

El histograma del contenido en H_4SiO_4 en las aguas subterráneas analizadas sigue una distribución normal, con valores que oscilan entre 15,0 y 130,0 mg·L⁻¹, con un valor medio de 61,4 mg·L⁻¹.



Figura 4.34. Histograma del contenido en sílice (H_4SiO_4) disuelta (en $mg \cdot L^{-1}$) en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis.

Las aguas subterráneas que presentan los mayores contenidos en sílice disuelta pertenecen todas al sector meridional de la isla, con los máximos valores en las galerías Nº 42 (PIO) y 59 (FVE). Por el contrario, las aguas del acuífero de Las Cañadas tienen unos valores relativamente más bajos, especialmente en las galerías más próximas a la costa.

Una de las posibles causas es la diferente abundancia de minerales con los que se establezca el equilibrio durante el proceso de meteorización, ya que las rocas del medio poroso del acuífero de Las Cañadas, predominantemente basaltos y basanitas (Ablay y Martí, 2000; Carracedo et al., 2007a) presentan minerales con una menor concentración de H₄SiO₄, respecto a las fonolitas y traquitas del Edificio Cañadas que constituye el medio poroso de la vertiente sur de Tenerife (Figura 4.25.). No obstante, en las aguas con un largo tiempo de residencia en el acuífero la concentración de SiO₂ disuelta no es función del tipo de minerales con los que establezca el equilibrio el agua subterráneas, sino principalmente de la temperatura (Custodio, 1978). Por tanto, este proceso posiblemente se debe a que en la vertiente sur la menor recarga de aguas diluidas frías (ver sección 3.3. de la presente tesis) unida a la relativamente menor permeabilidad de los materiales del Edificio Cañadas respecto a los del CTPV (ver sección 2.4. de la presente tesis), favorece la existencia de aguas más calientes que aumentan la solubilidad de la sílice disuelta (Eff-Darwich et al., 2002).





Figura 4.35. Mapa de distribución espacial en planta y en perfil (señalados en el mapa) de la sílice disuelta (en $mg\cdot L^{-1}$) de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas. Planta: curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.

Alcalinidad total

Se conoce como alcalinidad total a la suma (en meq·L⁻¹) de los bicarbonatos (HCO₃) y de los carbonatos (CO₃) disueltos en las aguas. La concentración relativa de una especie carbonatada u otra es función directa del pH, siendo más abundantes los bicarbonatos a pH por debajo de 8,3 y los carbonatos por encima de dicho valor (i.e. Drever, 1997). En las aguas subterráneas analizadas el pH de las mismas oscila entre 6 y 9 unidades de pH, con un valor medio aproximado de 7,8; por tanto, en la mayor parte de las aguas subterráneas la especie carbonatada dominante es el bicarbonato.

El histograma de los valores de alcalinidad total (HCO_3+CO_3) en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis sigue una distribución asimétrica positiva, con valores que oscilan entre 67,1 y 3464,7 mg·L⁻¹ de HCO_3 , con un valor de la mediana de 684 $mg \cdot L^{-1}$ de HCO₃. Las aguas subterráneas que presentan los mayores valores de HCO₃+CO₃ son las de los puntos de muestreo N^o 13 (ALM) y 50 (ARG) (Figura 4.36.).



Figura 4.36. Histograma de alcalinidad total (HCO₃+CO₃) (en mg·L⁻¹ de HCO₃) en las aguas subterráneas analizadas.

En la Figura 4.37. se ha representado la distribución espacial de la alcalinidad total de las aguas subterráneas analizadas.





Figura 4.37. Mapa de distribución espacial en planta y en perfil señalados en el mapa, de la alcalinidad total en $mg \cdot L^{-1}$ de HCO₃, de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis. Planta: curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.

La distribución espacial del contenido en carbonatos y bicarbonatos en las aguas subterráneas analizadas es muy similar a la de la conductividad eléctrica, tanto en planta como en los diferentes perfiles, indicando que una de los factores más importantes que controlan el contenido iónico de las mismas es la agresividad aportada por la disolución de CO₂ endógeno en el acuífero (Marrero et al., 2008). Aunque la disolución de CO₂ volcánico es un fenómeno generalizado en las aguas subterráneas de Tenerife (PHI, 1996), la distribución espacial de las aguas subterráneas con una mayor concentración de HCO₃+CO₃ se correlaciona espacialmente con las zonas de volcanismo histórico-reciente de Tenerife, es decir, el Complejo Volcánico Teide-Pico Viejo y las regiones de Arico-Fasnia y Dorsal NO (Figura 4.37.) (Marrero et al., 2008). Este proceso ha sido constatado en acuíferos de otras zonas volcánicamente activas como el Etna o el Vesubio, ambos en Italia, donde las aguas subterráneas más mineralizadas suelen encontrarse en las regiones de mayor emisión de fluidos calientes ricos en CO₂ con los

que interaccionan, como son las zonas de fallas y de mayor actividad sísmica (Anza et al., 1989; Aiuppa et al., 2000; Brusca et al., 2001; Federico et al., 2004, Giammanco et al., 2007). En las secciones 4.5. y 4.6 se presenta un estudio más detallado del contenido isotópico del Carbono Inorgánico Disuelto (TDIC) y del contenido en CO_2 del acuífero de Las Cañadas, respectivamente.

Cloruros

El cloro (Cl) disuelto en las aguas subterráneas está esencialmente en forma de ión cloruro (Cl⁻). Los cloruros presentan unas características conservativas muy útiles para utilizarlo como trazador natural en los acuíferos, ya sea para determinar líneas de flujo preferenciales de las aguas subterráneas (Custodio, 1978, 1988) como estimar la recarga a través de un balance atmosférico de cloruros (Alcalá, 2006; Alcalá y Custodio, 2008a; Custodio, 2009a).

El histograma del contenido en cloruros en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis, sigue una distribución asimétrica positiva, con valores que oscilan entre 4 y 223 mg·L⁻¹, con un valor de la mediana de 18,4 mg·L⁻¹. Las tres aguas subterráneas que presentan los mayores contenido de cloruros son las de los puntos de muestreo Nº 54 (HLN), 17 (BEL) y 50 (ARG), con valores de 223,0, 168,8 y 94,2 mg·L⁻¹ respectivamente.



Figura 4.38. Histograma de la concentración de cloruros (Cl) (en mg·L⁻¹) en las aguas subterráneas analizadas.

En la Figura 4.39. se ha representado la distribución espacial del contenido en cloruros de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis.





Figura 4.39. Mapa de distribución espacial en planta y en perfiles señalados en el mapa, de la concentración de cloruros (Cl) (en mg·L⁻¹) en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis. Planta: curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.

En diversas zonas de las Islas Canarias se ha observado un crecimiento del contenido en cloruros y de la mineralización en las aguas desde el área de cumbres hacia la periferia, en ausencia de intrusión marina (Custodio, 1978, 2005). Este proceso responde principalmente a un efecto climático en el que la mayor precipitación a cotas altas y el menor desarrollo de suelos favorece la infiltración eficaz de aguas de recarga poco mineralizadas, mientras que hacia la costa el mayor desarrollo de suelos y vegetación, la disminución de las precipitaciones, y el aumento de la influencia marina en las aguas de lluvia en forma de aerosol y deposición seca, llevan a una menor recarga pero de aguas mucho más mineralizadas (Custodio, 1978). Dicho proceso, es especialmente importante en zonas volcánicas donde el relieve es abrupto y existe una fuerte variación altitudinal que favorece los distintos regímenes pluviométricos, y en las vertientes de sotavento con clima árido o semi-árido, que intensifica la evapotranspiración y la acumulación de importantes cantidades de sales en la superficie del

terreno que luego son lavadas y arrastradas por las aguas de recarga hacia el acuífero (Custodio, 1978).

En ambos sectores del Valle de Icod-La Guancha se observa que la distribución espacial de cloruros en las aguas subterráneas más someras parecen seguir una distribución de la recarga controlada por el efecto climático, aumentando la concentración desde las proximidades del CTPV hacia la costa (Figura 4.39.). Sin embargo, las aguas subterráneas más profundas y próximas al CTPV, como las de los puntos de muestreo Nº 1 (S-1), 13 (ALM), 21 (LCO) y 28 (SFN), están relativamente enriquecidas respecto a aquellas ubicadas a una cota inferior a lo largo del Valle de Icod-La Guancha (Perfil D-D'). En estudios previos llevados a cabos en Tenerife se ha constatado que existen otras fuentes naturales de cloruros en el agua subterránea que pueden modificar sustancialmente la distribución espacial del contenido en cloruros en el acuífero, como la disolución en el mismo de haluros volátiles solubles (en forma de HCl) procedentes del sistema volcánico-hidrotermal o de las propias cámaras magmáticas en enfriamiento y cristalización (Custodio, 1988; Valentin et al., 1989, 1990). En las fumarolas del Teide las concentraciones de HCl en la fase qas oscilan entre 0,025 ppm y 34,52 ppm (Weber et al., 2006). Estas concentraciones relativamente bajas de HCl han sido interpretadas como producto de la elevada solubilidad del HCl en el agua, por lo que se disuelve en las aguas más profundas del acuífero y sólo una pequeña fracción del HCl emitido por el sistema volcánicohidrotermal del Teide alcanza la superficie (Melián et al., en prensa).

La influencia de la disolución de HCl en la concentración química final de las aguas subterráneas en la zona de estudio es apreciable sólo en las zonas de aguas subterráneas ricas en CO₂, sulfatos y/o elevadas temperaturas, como en las áreas próximas a los centros eruptivos históricos y recientes (Valentin et al., 1989, 1990). En este sentido, la elevada concentración de cloruros de los puntos de muestreo Nº 1 (S-1), 13 (ALM), 21 (LCO) y 28 (SFN) próximas al CTPV, podría explicarse por una mayor disolución de haluros volcánicos en las mismas, al igual que en las aguas de las galerías Nº 3 (HLA), 50 (ARG), 54 (HLN) y 56 (SFO) en la Dorsal NO, que también presentan unas concentraciones elevadas de cloruros.

En la zona costera del Valle de Icod-La Guancha, el contenido en cloruros aumenta considerablemente en las aguas subterráneas de la galería Nº 15 (BAS) y especialmente de los pozos Nº 17 (BEL) y 18 (FLO). Tal y como ha sido comentado anteriormente, este incremento de los cloruros en las aguas de la franja costera puede deberse a que se trata de aguas de circulación profunda, a una posible intrusión marina, al efecto climático de la menor recarga pero con una mayor salinidad que en las cotas superiores de la misma vertiente.

En el mapa en planta y en los diferentes perfiles de la Figura 4.39. también se observa claramente que prácticamente todas las aguas subterráneas que no penetran en el acuífero de Las Cañadas desde Taucho hasta Arico-Fasnia y en la cabecera del Valle de La Orotava, tienen unas concentraciones de cloruros relativamente menores que las aguas del acuífero de Las Cañadas y de la Dorsal Noroeste. Esta distribución parece indicar que en estas zonas no existen aportes endógenos significativos de HCl. No obstante, en la parte más meridional de la isla que representa la Dorsal Sur, se observa un aumento de la concentración de cloruros en las aguas subterráneas de las galerías Nº 68 (TCA), 69 (AVE) y especialmente de la galería Nº 59 (FVE). Las aguas de dicha galería presentan una serie de anomalías físicoquímicas y gaseosas (elevada temperatura, conductividad eléctrica, bajo pH y alto contenido en gases disueltos) (Pérez et al., 2007) que indican que es probable que el elevado contenido en cloruros se deba al aporte endógeno de haluros volátiles. En las otras dos galerías, en ausencia de dichas anomalías físico-químicas en sus aguas, el origen del cloruro está probablemente más relacionado con un efecto climático.

Sulfatos

El histograma del contenido en sulfatos (SO₄) en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis sigue una distribución asimétrica positiva, con valores que oscilan entre 1,7 y 370,2 mg·L⁻¹, con un valor de la mediana de 32,1 mg·L⁻¹. Las cuatro aguas subterráneas que presentan un contenido en sulfatos claramente anómalo con valores superiores a los 300 mg·L⁻ ¹, pertenecen a los puntos de muestreo Nº 3 (HLA), 21 (LCO), 54 (HLN) y 50 (ARG).



Figura 4.40. Histogramas de la concentración de sulfatos (SO₄) (en mg·L⁻¹) en las aguas subterráneas analizadas.

En la Figura 4.41. se ha representado la distribución espacial del contenido en SO_4 de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis.





Figura 4.41. Mapa de distribución espacial en planta y en perfil señalados en el mapa, de la concentración de sulfatos (SO_4) en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis. Planta: curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.

La distribución espacial de los sulfatos disueltos en las aguas subterráneas parece seguir un patrón muy similar al obtenido con el contenido en cloruros en las aguas más profundas del CTPV y las de la Dorsal NO (Figura 4.39.). Por tanto, es muy probable que en estas zonas relativamente alejadas de la costa, el origen de las elevadas concentraciones de sulfatos en las aguas subterráneas esté relacionado con el aporte de gases volcánicos sulfurosos como el H₂S y/o el SO₂, que se oxidan y disuelven en el acuífero. Estas emisiones endógenas de gases sulfurosos se producen en unas zonas muy definidas espacialmente y en las inmediaciones de centros eruptivos históricos y recientes, como son la parte nororiental del CTPV, el borde occidental de la Caldera de Las Cañadas próximo a la erupción histórica de Chahorra (1798 d.C.) y en las proximidades de las erupciones históricas de Arenas Negras y Chinyero (1706 d.C. y 1909 d.C., respectivamente) en la Dorsal N^o

Esta discretización espacial tan puntual de las anomalías de sulfatos disueltos en las aquas subterráneas permite, a modo de trazadores naturales, inferir de una manera tentativa el flujo del agua subterránea en el acuífero de Las Cañadas. A partir de las isolíneas de sulfatos en el Valle de Icod-La Guancha (Figura 4.41.), se infiere que las aguas subterráneas ricas en sulfatos, como las que drena la galería Nº 21 (LCO), no fluyen hacia el mar por la región oriental del Valle de Icod-La Guancha (Valle E) sino que circulan hacia el margen occidental del mismo donde son captadas por los puntos de muestreo Nº 37 (LON), 38 (REV) y 34 (CVO). En el otro sector del acuífero parece que a priori la conexión hídrica es muy limitada entre las aguas subterráneas ricas en sulfatos del sector occidental del acuífero de Las Cañadas, que drenan las galerías Nº 3 (HLA), 55 (HPO) y 57 (SJC), con la cabecera del sector occidental del Valle de Icod-La Guancha (Valle O), que extraen las galerías Nº 35 (HCO) y 36 (HON). No obstante, el elevado caudal y las bajas temperaturas de las aguas subterráneas que drenan ambas galerías (ver Figura 4.41.) hacen suponer que se está produciendo una importante mezcla entre una fracción considerable de aguas de recarga frías y pobres en sulfatos con las aguas de elevado contenido iónico del sector occidental de la Caldera de Las Cañadas. Al aumentar la distancia al CTPV, la fracción de la recarga va disminuyendo en detrimento de las aguas ricas en sulfatos que fluyen desde la galería Nº 21 (LCO) hacia la franja costera central y occidental del Valle O.

Nitratos

Las aguas subterráneas con concentraciones elevadas en nitratos (NO₃) suelen estar relacionadas con contaminación por actividades antrópicas tales como retornos de riego ricos en fertilizantes o por mezcla con aguas residuales urbanas (Custodio, 1986; Muñoz, 2005). En Tenerife, las aguas con contenidos relativamente altos de NO₃ se suelen encontrar cerca de la costa y relacionadas con los núcleos urbanos y con las principales zonas agrícolas, como en el Valle de La Orotava (Custodio, 1986).

El histograma del contenido en NO₃ en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis sigue una distribución asimétrica positiva, con valores que oscilan entre 0,4 y 20,3 mg·L⁻¹, con un valor medio de 6,7 mg·L⁻¹(figura 4.42) Aunque dichas concentraciones son relativamente bajas, en las cotas más elevadas del acuífero donde están ausentes de cualquier actividad antrópica que pueda generar un incremento considerable en este ión, los contenidos son más altos de lo esperado, especialmente en el sondeo Nº 1 (S-1) ubicado en la zona central de la Caldera de Las Cañadas (Figura 4.43.).

La concentración de NO₃ más elevada se obtuvo en las aguas subterráneas con muy bajo contenido iónico que drena la galería N^o 62 (SBN) (20,3 mg·L⁻¹). Esta galería está ubicada en la parte baja del Macizo de Tigaiga, una región eminentemente agrícola (Figura 4.44.) y, por tanto, donde la contaminación por retornos de riego de aguas ricas en fertilizantes infiltradas a cotas más elevadas puede ser la responsable de dichas concentraciones.



Figura 4.42. Histogramas de la concentración de nitratos (NO₃) (en $mg \cdot L^{-1}$) en las aguas subterráneas analizadas.

En la Figura 4.43. se ha representado la distribución espacial del contenido en NO_3 de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis.







Figura 4.43. Mapa de distribución espacial en planta y en perfil señalados en el mapa, de la concentración de nitratos (NO_3) en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis. Planta: curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.

En los tres manantiales de la pared sur de la Caldera de Las Cañadas muestreados en el año 2004, representados en el mapa de la Figura 4.5., pero que no han sido tenidos en cuenta para la construcción de las isolíneas de contorno ni en el histograma, también se obtuvieron valores relativamente elevados de la concentración de NO₃ (entre 20,6 y 26,9 mg·L⁻ ¹) (Marrero, 2004). Dada la altitud de los mismos (entre 2100 y 2300 m.s.n.m.) y del resto de aguas ricas en NO₃ donde no existe contaminación antrópica posible, a falta de datos isotópicos del δ^{18} O en el NO₃ que puedan esclarecer el origen de esta anomalía (Mook, 2002), una posible explicación está en la abundancia de plantas leguminosas que actúan como fijadoras de nitrógeno el cual liberan al morir, oxidándose luego en contacto con la atmósfera (Custodio, 1986, 1988). Este tipo de plantas son muy abundantes en la flora de las cumbres de Tenerife, como son la Retama del Teide o "Spartocytisus supranubius" y el Codeso del Pico o "Adenocarpus viscosus" (Fernández-Palacios, 1992). A su vez, la ausencia de suelos desarrollados en las partes más altas de la isla (Fernández et al., 1975a y 1975b) permiten una fácil lixiviación de estos compuestos nitrogenados antes de que sean usados por la cobertera vegetal, siendo arrastrados hacia la zona saturada por las aguas de recarga (Custodio, 1986, 1988).

En el mapa y en el perfil D-D['] de la Figura 4.43. se observa que las aguas subterráneas de los pozos N^o 17 (BEL) y 18 (FLO) en la zona costera del Valle de Icod-La Guancha, las cuales pueden tener potencialmente la mayor contaminación por retornos de riego, no presentan concentraciones de NO₃ elevadas, en comparación con los altos contenidos de las aguas del sondeo N^o (S-1). En el perfil D-D['] se observa que el contenido en NO₃ en las</sup></sup>

aguas del Valle de Icod-La Guancha es más elevado en las aguas más someras y menos salinas que en aquellas que circulan a mayor profundidad y con una mayor salinidad. Dado que prácticamente todas estas galerías están emboquilladas a cotas por encima de la zonas de cultivo (Figura 4.44.), la relativamente alta concentración de NO₃ no puede deberse a un origen antrópico sino natural, posiblemente relacionado con la contribución superficial por parte de las aquas de recarga que han lixiviado el nitrógeno retenido en el suelo por las plantas, como se ha comentado anteriormente, o el resultante del aporte atmosférico. La lluvia puede aportar al terreno amonio (NH₃), amoniaco (NH₄⁺) y óxido nitroso (N₂O), que en suelos abiertos poco vegetados se oxida a NO₃ a través de procesos biológicos. De hecho, en el África subsahariana no es raro encontrar concentraciones de 10 a 20 mg \cdot L⁻¹ de NO₃ en las aguas de recarga (E.Custodio, comunicación personal). En las muestras de aguas de lluvias de Tenerife analizadas en la presente tesis no se ha podido medir la concentración de NH₄⁺ pero sí la concentración de NO_3 obteniéndose valores medios de 0,7 mg·L⁻¹ y máximos puntuales de 2,8 mg·L⁻¹ (Tabla A.3.1. del Anexo A.3.), del mismo orden que en estudios anteriores (Custodio, 1986). Por tanto, la contribución atmosférica no parece ser la principal responsable de esta anomalía en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas.

Otro posible origen de los nitratos en el agua subterránea en zonas volcánicamente activas es la oxidación del NH₃ de origen endógeno emitido por los sistemas volcánicos (i.e. Giggenbach, 1992a). Sin embargo, dado que en los perfiles de la Figura 4.43. se observa que en general la concentración de nitratos en el acuífero disminuye hacia las zonas más profundas, es muy probable que de darse esta contribución endógena sea totalmente despreciable en comparación con otro tipo de componentes (i.e. orgánica).



Figura 4.44. Mapa de los tipos de usos del suelo de la zona de estudio. Se puede observar que en general las posibles fuentes contaminantes relacionadas con la actividad antrópica (aguas residuales urbanas o retornos de riego de cultivos) están restringidas a la franja costera de la isla. Curvas de nivel cada 50 m. Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Fuente: Gobierno de Canarias (www.grafcan.es).

Fluoruros

El flúor, o más correctamente el ión fluoruro (F) en las aguas, suele estar en concentraciones minoritarias. No obstante, la concentración de fluoruros en las aguas varía en función del tipo de rocas por las que circula, siendo menor en aguas donde el contenido en alcalinotérreos es predominante, mientras que en aguas que circulan por rocas ácidas alcalinas, cuyo contenido en Ca es menor, pueden alcanzar concentraciones superiores a los 2 mg·L⁻¹ (Custodio, 1986). El contenido medio en F en las aguas subterráneas de Canarias es inferior a 1 mg·L⁻¹, siendo lo más frecuente valores inferiores a 0,5 mg·L⁻¹ y el valor medio inferior a 0,25 mg·L⁻¹ (Custodio, 1986). En Tenerife, la concentración promedio de F en las aguas es de 0,25 mg·L⁻¹, pero en algunos lugares de la isla, como en el acuífero de Las Cañadas, se han detectado valores superiores a los 10 mg·L⁻¹ en determinadas aguas (i.e. galería Nº 36-HCO) (Figura 4.46.). De hecho, una de las características identificativas de las aguas subterráneas de dicho acuífero es su elevada concentración de ión fluoruro, postulándose incluso su potencial uso como trazador geoquímico de las aguas procedentes de dicho acuífero, aunque con importantes limitaciones como se comentará a continuación (Chiodini, 1994; Casillas et al., 1995; Navarro, 1995).

El histograma de la concentración de F en las aguas subterráneas analizadas indica una distribución bimodal, con dos poblaciones relativamente bien identificadas (Figura 4.45.): una población mayoritaria de aguas subterráneas con contenidos inferiores a los 2 mg·L⁻¹ y un valor medio de 0,7 mg·L⁻¹ que corresponden en general a las aguas que no pertenecen al acuífero de Las Cañadas (con excepciones como la de la galería Nº 21-LCO), y otra población minoritaria de aguas subterráneas con concentraciones superiores a dicho valor de F y que presentan un valor promedio aproximado de 5 mg·L⁻¹, distribuidas principalmente en los dos márgenes del Valle de Icod-La Guancha. Tal vez se podría hablar de una tercera población que es a la que pertenece las aguas subterráneas de la galería Nº 36 (HCO); sin embargo, dada la escasez de datos, es necesario realizar un muestreo más completo para identificar correctamente dicha población.



Figura 4.45. Histograma de la concentración de fluoruros (F) (en $mg \cdot L^{-1}$) en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis.

En la Figura 4.46. se ha representado la distribución espacial del contenido en F de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis.





Figura 4.46. Mapa de distribución espacial en planta y en perfil señalados en el mapa, de la concentración de fluoruros (F) en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis. Planta: curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.

La mayor parte de las aguas subterráneas con una concentración elevada de F se encuentran casi exclusivamente en el acuífero de Las Cañadas. En el resto de las regiones estudiadas las aguas subterráneas son pobres en F, salvo casos aislados como el de la galería Nº 52 (CÑO) (2,7 mg·L⁻¹) de la Dorsal NO que no ha sido representado en la Figura 4.46. por pertenecer a un acuífero somero colgado, como ya se ha comentado. También destaca que las aguas subterráneas de la parte occidental de la Caldera de Las Cañadas, región de Chasogo y primeras galerías del dominio de la Dorsal NO, presentan una concentración de F mucho más baja que la del resto del acuífero de Las Cañadas, (ver Figura 4.46.).

Según estudios petrológicos llevados a cabo en la zona central de Tenerife por diversos autores, los materiales del CTPV son ricos en haluros volátiles como el F (de hasta 0,5

% en peso) (Ablay et al., 1995; Ablay et al., 1998). Por tanto, es posible que la meteorización de las rocas ricas en F que constituyen el medio poroso a cargo de las aguas agresivas ricas en CO_2 del acuífero de Las Cañadas puedan generar las aguas con altas concentraciones de F (Dobrovolskiy y Lyalko, 1983). No se han encontrado datos bibliográficos de la concentración de F en las rocas del Edificio Cañadas ni en la Serie Dorsales pero es probable que éstos no sean muy elevados, dado que en las zonas adyacentes al acuífero de Las Cañadas también existen aguas subterráneas ricas en CO_2 y, sin embargo, los contenidos en F son mucho menores que en dicho acuífero.

Otra posible fuente de fluoruros a las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas es el aporte de haluros volátiles solubles como el ácido fluorhídrico o HF, los cuales condensan directamente en el acuífero. Recientemente se han encontrado valores detectables de HF en los gases fumarólicos de baja temperatura del cráter del Teide procedentes del sistema-volcánico hidrotermal, aunque en una concentración muy baja (del orden de los 10⁻⁹), posiblemente debido a su alta reactividad (Weber et al., 2006). Además, en la erupción subpliniana de Montaña Blanca, perteneciente al CTPV y que tuvo lugar hace aproximadamente 2000 años, se liberaron 0,18 millones de toneladas de flúor a la atmósfera (Ablay et al., 1995). Por tanto, teniendo en cuenta que algunas aguas del acuífero de Las Cañadas tienen tiempos de residencia del orden de los miles de años (Custodio et al., 1987; Skupien y Poncela, 2007), es posible que parte del fluoruro en las aguas se deba a la interacción (disolución) residual de los haluros volátiles emitidos durante dicha erupción. No obstante, las aguas pobres en fluoruros que drena la galería Nº 21 (LCO) a su vez presentan las mayores concentraciones de sulfatos, relacionados con la disolución de gases sulfurosos emitidos por la actividad volcánicohidrotermal del Teide; parece indicar que, o bien el aporte de haluros volátiles no es significativo, o que existen otros factores que limitan, a modo de tampón o buffer, la disolución de los mismos en dichas aguas.

Independientemente de la fuente de F al acuífero, la mayor o menor disolución del mismo está condicionada por el estado de solubilidad de los minerales que contienen F como la fluorita $[CaF_2]$ y el fluoroapatito $[Ca_5(PO_4)_3F]$ (Figura 4.47.) y, por tanto, del contenido de Ca en las mismas y conjuntamente de la solubilidad de la calcita (CaCO₃) (Özgür et al., 1992). Este hecho limita notablemente la utilización del F como trazador natural del agua del acuífero de Las Cañadas puesto que la cantidad de F en el agua dependerá no sólo de los procesos de interacción agua-roca-(haluros) sino también del estado de equilibrio respecto a los minerales que contienen F y Ca y de posibles sobresaturaciones y lenta cinética de las reacciones de equilibrio.



Figura 4.47. Diagrama binario del contenido de P_2O_5 (en % en peso) y F (en ppm) en los diferentes tipos de rocas que forman el Complejo Teide-Pico Viejo. Círculos: valores medios recopilados por Brändle y Bellido (2000); Cuadrados: de Ablay et al. (1998). El contenido en F de las rocas del CTPV presenta una buena correlación con la concentración de P_2O_5 , indicando que posiblemente el F se encuentre mayoritariamente en forma de fluoroapatito [Ca₅(PO₄)₃F].

En la Figura 4.48. se representan la concentración de F respecto al estado de saturación con la calcita, la fluorita y el fluoroapatito en las aguas subterráneas analizadas a la temperatura de muestreo. Considerando las incertidumbres de los valores analíticos medidos en el campo y en el laboratorio, se ha adjudicado el estado de equilibrio cuando el IS varía entre 0,5 y -0,5. Por tanto, las aguas con IS por encima de 0,5 se consideran sobresaturadas y las de IS inferiores de -0,5 subsaturadas. En estas figuras se observa que casi todas las aguas subterráneas del Valle de Icod-La Guancha, están en equilibrio o sobresaturadas en los tres minerales a la temperatura de muestreo.





Figura 4.48. Diagramas binarios de la concentración de F ($mg \cdot L^{-1}$) frente a los índices de saturación (IS) de la fluorita (CaF₂), calcita (CaCO₃) y fluoroapatito [Ca₅(PO₄)₃F] calculados con el programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999), en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis, agrupadas por regiones. En el caso del diagrama con fluoroapatito, sólo se han representado aquellas aguas en las que hay valores con concentraciones detectables de PO₄ disuelto.

Una posible explicación de los procesos por los que las aguas del acuífero de Las Cañadas, especialmente aquellas del Valle de Icod-La Guancha, pueden contener grandes cantidades de F, se puede resumir en los siguientes pasos o fases (Navarro, 1995):

1. Se produce la interacción (lixiviado) del agua subterránea rica en CO_2 con las rocas del medio poroso por el que circulan. El Ca disuelto en esta fase es producido por la meteorización de los silicatos, especialmente de las rocas más básicas (basanitas y basaltos). En este punto el F disuelto en el agua puede tener cualquiera de los orígenes anteriormente descritos, pero siempre la cantidad de F que se

disuelve está limitada (tamponada) por la saturación respecto a la fluorita y/o el fluoroapatito, a la temperatura que tenga el agua subterránea.

2. Tras el lixiviado de las rocas a cargo de las aguas subterráneas ricas en CO_2 , el cual se ha desgasificado o consumido durante la interacción agua-roca al alejarse de las zonas de mayor emisión endógena, genera un incremento del pH y de la concentración de iones, entre ellos de Ca, causando la precipitación de calcita (CaCO₃) y la consecuente disminución de la cantidad de Ca presente en la disolución.

3. El agua subterránea empobrecida en Ca y, por tanto, posiblemente subsaturada en fluorita y fluoroapatito se enriquece de nuevo en F disolviendo ambos minerales presentes en las rocas del medio poroso del acuífero.

En los perfiles A-A´ y D-D´ de la Figura 4.46. se pueden identificar en el Valle de Icod-La Guancha varias aguas subterráneas que se encuentran en las diferentes fases del proceso descrito, como las de las galerías Nº 13 (ALM) y Nº 21 (LCO), las cuales presentan un elevado contenido iónico pero una baja concentración de fluoruros. En el caso de las aguas de la galería Nº 13 (ALM), éstas tienen un pH relativamente bajo (aproximadamente de 7,3) debido a que se trata de aguas profundas que están recibiendo un aporte de CO₂ endógeno importante, lo que impide la sobresaturación de la calcita. Las aguas de la galería Nº 21 (LCO) en cambio, tienen un pH mucho más elevado, aproximadamente de 8,4 lo que unido a una alta alcalinidad total ha favorecido la precipitación de calcita, aunque aún no ha empezado a enriquecerse en F. Las aguas subterráneas que drena la galería Nº 28 (SFN), que posiblemente pertenecen a la misma línea de flujo que las de la galería Nº 21 (LCO) (Figura 4.49), ya poseen un elevado contenido en F tras disolver rápidamente la fluorita y/o el fluoroapatito presente en las rocas por las que ha circulado.

Finalmente, los factores que condicionan el alto contenido de F en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas son los siguientes: (1) la alta concentración de F en las rocas del CTPV que forman el medio poroso; (2) la actividad volcánico-hidrotermal bajo el CTPV que produce por un lado el ascenso de $CO_2(gas)$ que al disolverse en el acuífero aumenta la agresividad de las aguas y favorece el lixiviado de los minerales ricos en flúor presentes en las rocas y, por otro, haluros volátiles como el HF detectados en las fumarolas del Teide y que también pueden disolverse en las aguas subterráneas; (3) el estado de solubilidad de la fluorita, la calcita y el fluoroapatito, el cual también es función de la temperatura; (4) la cinética de las reacciones de equilibrio entre las diferentes fases (agua-roca-gas).

4.3.5. RELACIONES IÓNICAS

El principal interés de las relaciones iónicas es el de caracterizar la composición química de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de los procesos que la

controlan, especialmente la interacción agua-roca-gas, así como tratar de determinar el grado de conexión hidráulica entre dicho acuífero y las zonas adyacentes.

Para comparar la composición (catiónica) de las aguas subterráneas de la presente tesis con las de las rocas por las que circulan e interaccionan, se ha seleccionado una muestra de roca de composición fonolítica y otra de composición basáltica, que corresponden con los dos términos finales de los materiales emitidos por el CTPV y que conforman el medio poroso del acuífero de Las Cañadas (Ablay et al., 1998), tal y como ya se ha comentado en la sección 4.1.2. del presente capítulo. Los términos más evolucionados, como fonolitas y traquitas, se encuentran limitados a las capas más superficiales mientras que los términos máficos (basaltos y basanitas principalmente) subyacentes y depositados sobre el "mortalón", constituyen el mayor espesor del medio poroso del acuífero de Las Cañadas. Dado que en la mayoría de las galerías y sondeos del acuífero la zona saturada se encuentra a gran profundidad y, por tanto, en los materiales máficos de las primeras fases eruptivas del CTPV, es de esperar que las aguas subterráneas que han circulado preferentemente a través de las capas más profundas tengan una composición química similar, siendo relativamente ricas en alcalinotérreos y pobres en alcalinos, mientras que si la circulación ha sido más somera estarían en contacto con los materiales intermedios y ácidos cuya composición en alcalinos es relativamente superior a la de alcalinotérreos.

Las muestras seleccionadas de fonolitas y basaltos corresponden con una muestra de las cumbres de Pico Viejo (AD-18, publicada en Araña et al., 1989) y a una media de 2 basaltos de la Serie Reciente (Nº 9, de Brändle, 1973; publicada en Alonso y Quesada, 1989). En la Tabla 4.10. se presentan los porcentajes relativos, expresadas en forma de óxidos, de ambas rocas:

Tabla 4.10. Composición química en % de óxidos de las dos muestras de rocas del CTPV. La muestra de "fonolita" de Araña et al. (1989) y de "basalto" de Alonso y Quesada (1989).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K₂O	TiO₂	P ₂ O ₅	H₂O	Total
FONOLITA	56,89	19,26	1,32	3,97	0,18	1,06	2,62	7,92	4,58	1,23	0,37	0,41	99,81
BASALTO	42,12	15,4	5,23	7,26	0,18	6,4	10,9	3,91	1,92	3,71	1,31	1,31	99,65

Para la clasificación petrológica de las dos muestras de rocas, ambas han sido representadas en un diagrama de sílice-alcalinos totales o TAS desarrollado por Le Bas et al. (1986) para la clasificación de las rocas volcánicas, con la nomenclatura de Le Maitre et al. (2002) (Figura 4.49.). Para ello, se han recalculado las proporciones de óxidos alcalinos y sílice sin tener en cuenta el contenido en agua. Se observa que la muestra de "basalto" en realidad tiene una composición basanítica mientras que la fonolita se encuentra en su propio campo pero muy próxima a las fonolitas tefríticas.



Figura 4.49. Representación en un diagrama TAS de la composición química relativa de Na, K y Si en las rocas utilizadas en el modelado hidrogeoquímico.

Si se considera la disolución isoquímica total de 1 gramo de cada roca en 1 litro de agua pura se obtienen las siguientes composiciones químicas y relaciones iónicas:

Tabla 4.11. Composición química (en meq·L⁻¹) resultante de la disolución isoquímica de 1 gramo de cada muestra de roca del CTPV. La muestra de "fonolita" de Araña et al. (1989) y de "basalto" de Alonso y Quesada (1989).

	Si	Al ⁺³	Fe ⁺³	Fe ⁺²	Mn ⁺²	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Na+	K+	Ti ⁺⁴	P+5	F-
Basalto	7,01	9,06	1,97	2,02	0,05	3,18	3,89	1,26	0,41	1,86	0,92	0,01
Fonolita	9,47	11,33	0,50	1,11	0,05	0,53	0,93	2,56	0,97	0,62	0,26	0,01
	r(Mg+Ca)/r(Na+K)	rNa/rK	rMg/rCa									
Basalto	4,2	3,1	0,8									
Fonolita	0,4	2,6	0,6									

r(Ca+Mg)/r(Na+K)

La relación r(Ca+Mg)/r(Na+K) en las aguas subterráneas es muy importante porque está fuertemente controlada por la roca por las que circulan. Esta relación es especialmente interesante para acuíferos en terrenos volcánicos, ya que éstos son fácilmente alterables por las aguas subterráneas agresivas ricas en CO₂ que favorece los procesos de intercambio iónico con los materiales del medio poroso ((Gislason y Eugster, 1987a, 1987b; Aiuppa et al., 2001). Según Custodio (1988), las aguas subterráneas de Tenerife que han circulado por rocas máficas tienen una relación r(Ca+Mg)/r(Na+K) igual o mayor que 1, mientras que aquellas cuya relación es menor de 0,4 indica que han estado en contacto casi exclusivamente con rocas sálicas alcalinas (traquitas, fonolitas y riolitas). Las aguas que han experimentado procesos de precipitación de carbonatos (i.e. calcita) también dan valores relativamente bajos de dicha relación.

En la Figura 4.50. se ha representado la distribución espacial (en planta y en perfil) de los valores de la relación r(Ca+Mg)/r(Na+K) de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis.





Figura 4.50. Mapa de distribución espacial en planta y en perfil (señalados en el mapa) de la relación r(Na+K)/r(Ca+Mg) en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis. Planta: curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.



Diagrama Binario r(Ca+Mg)-r(Na+K)

Figura 4.51. Diagrama binario de la concentración de r(Ca+Mg) frente a la de r(Na+K) en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis, agrupadas por regiones. También se han representado los valores de r(Ca+Mg)/r(Na+K) de la disolución isoquímica de la fonolita (con pendiente 0,4) y del basalto (con pendiente 4,2) típicos del CTPV como términos finales de los materiales del medio poroso del acuífero de Las Cañadas (Araña et al., 1989; Alonso y Quesada, 1989; Tabla 4.11.). La flecha negra indica el valor de r(Ca+Mg)/r(Na+K) igual a 1.

Como se puede observar en el mapa en planta y en los diferentes perfiles de la Figura 4.50., así como en el diagrama binario de la Figura 4.51., todas las aguas subterráneas del Valle de Icod-La Guancha tienen una relación r(Ca+Mg)/r(Na+K) menor o muy próxima a 0,4, similar a la composición química de los materiales alcalinos intermedios y ácidos del CTPV (fonolita: línea azul en Figura 4.51.).

En la descripción de la composición litológica de los materiales que atraviesa la galería Nº 28 (SFN), realizada por Carracedo et al. (2007a) y Rodríguez et al. (2008), se observa prácticamente toda la secuencia de materiales de relleno emitidos por el CTPV en los últimos 200 Ka hasta alcanzar el "mortalón" (Figura 4.52.). La zona saturada se encuentra a 4000 m de la entrada de la galería en una zona de materiales máficos, al atravesar el digue basáltico indicado en la Figura 4.52.. No obstante, el mayor alumbramiento de agua se produce en el frente de la galería que fue el punto donde se tomó la muestra de agua analizada en la presente tesis y que tiene un valor de la relación r(Ca+Mg)/r(Na+K) de 0,07, propio de equilibrio con rocas más ácidas. Este resultado parece indicar que aunque en la mayoría de las galerías de esta región, la zona saturada se encuentra generalmente a gran profundidad y, por tanto, en los materiales máficos de las primeras fases eruptivas del CTPV depositados sobre el "mortalón", las aguas subterráneas presentan una composición catiónica más propia del equilibrio con los materiales intermedios y ácidos de las fases eruptivas finales del CTPV que están limitados a las capas más superficiales. Una posible explicación a esta contradicción puede estar en los procesos de precipitación de Ca y Mg que reducen el valor de la relación en las aguas hasta valores similares a las de los materiales fonolíticos, pero sin que éstas hayan tenido que circular o estar en equilibrio necesariamente con dichos materiales. El estado de saturación o sobresaturación respecto a la calcita (CaCO₃) y la dolomita $[CaMg(CO_3)_2]$ de todas las aguas del Valle de Icod-La Guancha y las elevadas concentraciones de fluoruro en las mismas (sección 4.3.4.), apoya dicha hipótesis (Tabla 4.5.).



Figura 4.52. Sección de la galería Nº 28 (SFN) extraído de Rodríguez et al. (2008) donde se muestra la composición y la edad de los materiales que rellenan el Valle de Icod-La Guancha, desde los materiales fonolíticos más evolucionados de las últimas erupciones del CTPV hasta los depósitos de avalancha del deslizamiento lateral, llamado localmente "mortalón", que formaron dicho valle.

En el sector oriental de la Caldera de Las Cañadas, que coincide con la cabecera del Valle de La Orotava y relativamente próximos al Valle E, las aguas subterráneas profundas que drena la galería Nº 13 (ALM) poseen una relación r(Ca+Mg)/r(Na+K) con valores próximos a 1, debido a la mayor concentración de Mg en las mismas. Este resultado indica que las partes más profundas de la zona saturada en el sector oriental de Las Cañadas se sitúan en rocas máficas ricas en Mg. Los sondeos S-2 y C-5, que están situados muy próximos a los frentes de ambas galerías, atraviesan casi exclusivamente materiales máficos, tal y como se ha comentado en el capítulo 2 de la presente tesis, corroborando dicha observación. Otro posible factor que puede estar favoreciendo los altos valores de la relación r(Ca+Mg)/r(Na+K) en las aguas de la galería Nº 13 (ALM) es el relativamente bajo pH como consecuencia del aporte considerable de CO₂ endógeno que están recibiendo, aumentando la solubilidad del Ca y el Mg y con ella el valor de la relación.

Las aguas subterráneas de la región de Arico-Fasnia que drena la galería Nº 73 (ANG) tienen una relación r(Ca+Mg)/r(Na+K) muy similar a las de la galería Nº 13 (ALM), lo que lleva a suponer que posiblemente parte de las aguas subterráneas del sector oriental del acuífero de Las Cañadas se están drenando hacia dicha región (Chiodini, 1994).

∎ rNa/rK

La relación rNa/rK depende tanto de la composición química de la roca, disminuyendo cuando aumenta la acidez de la misma, como de la fijación relativa de K en las arcillas producto de la alteración de los silicatos, además de la composición inicial del agua de infiltración según el grado de aridez climática (Custodio, 1978). En general cuanto más salina sea el agua más elevada es la relación rNa/rK, debido a la menor solubilidad y mayor adsorción selectiva del K respecto al Na. Por el contrario, al aumentar la temperatura la relación rNa/rK

disminuye como consecuencia de los procesos de intercambio iónico y de equilibrios químicos, así como del tipo de minerales estables según la temperatura. El valor de la relación rNa/rK en las aguas subterráneas es, en ausencia de contaminación agrícola por exceso de abono con sales potásicas, siempre mayor de 1 y con frecuencia mayor de 10 (Custodio, 1978).



Figura 4.53. Diagrama binario de la concentración de Na frente a la de K (ambos en meq·L⁻¹) en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis, agrupadas por regiones. También se han representado las relaciones rNa/rK típica del agua de mar (con pendiente 47) (Goldbert, 1961) y de la disolución isoquímica de una fonolita (con pendiente 2,6) y un basalto (con pendiente 3,1) típicos del CTPV como términos finales de los materiales del medio poroso del acuífero de Las Cañadas (Araña et al., 1989; Alonso y Quesada, 1989; Tabla 4.10.). Las flechas negras indican los valores de rNa/rK igual a 8,5 (superior) y 19 (inferior). Ver más explicación en el texto.

En el diagrama binario de la Figura 4.53. se observa que todas las aguas subterráneas tienen una relación rNa/rK superior al de las rocas (tanto basaltos como fonolitas) debido a la mayor solubilidad y menor adsorción selectiva del Na respecto al K, favoreciendo la incorporación preferencial del primero en el agua durante el lixiviado de las rocas (Custodio y Llamas, 1976; 1983). El rango de valores de la relación rNa/rK en las aguas subterráneas analizadas oscila aproximadamente entre 8,5 y 19. Estos valores son relativamente más bajos que los observados en el acuífero de Amurga, en el sureste de Gran Canaria, en donde las aguas subterráneas que circulan por materiales fonolíticos sobre ignimbritas riolíticas y basaltos miocenos tienen valores de la relación rNa/rK entre 15 y 70 (Gasparini, 1987, 1990). La diferencia de valores entre los diferentes acuíferos posiblemente se debe a la naturaleza de las rocas del medio poroso que lo constituyen.

En la Figura 4.53. también se observa que casi todas las aguas se alinean a lo largo de dos tendencias (indicadas con flechas negras) donde los miembros finales son las aguas subterráneas de los puntos Nº 17 (BEL) y 21 (LCO), respectivamente. La mayor parte de las
aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas tienen una relación rNa/rK muy homogénea de aproximadamente 9, excepto las aguas de las galerías Nº 21 (LCO), 28 (SFN) y 42 (PIO), que presentan un contenido en K relativamente menor. Dado que todas ellas son aguas con un elevado contenido iónico, es posible que se deba a la mayor solubilidad y menor adsorción selectiva del Na respecto al K con el incremento de la interacción agua-roca.

r(HCO₃+CO₃)/rMg

En la Figura 4.54. se ha representado en un diagrama binario la Alcalinidad Total (HCO_3+CO_3) frente al contenido en Mg en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis. En dicho diagrama se aprecia claramente como existe una muy buena correlación entre ambas variables, indicando que el principal proceso que controla la concentración de Mg disuelto es el lixiviado de las rocas por aguas subterráneas ricas en CO₂.



Figura 4.54. Diagrama binario de la concentración de Mg frente a la Alcalinidad Total (HCO_3+CO_3) (ambos en meq·L⁻¹) en todas las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis del acuífero de Las Cañadas y las zonas adyacentes, agrupadas por regiones.

Las únicas aguas subterráneas que se diferencian claramente de la tendencia indicada en la Figura 4.54. con una línea negra son las de las galerías Nº 21 (LCO), Nº 73 (ANG) y Nº 13 (ALM). En el primer caso, las aguas que extraen la galería Nº 21 (LCO) tienen un contenido en Mg (y en Ca) extremadamente bajo debido posiblemente a un proceso de precipitación más intenso que en el resto de aguas. Por el contrario, en los puntos de muestreo Nº 73 (ANG) y 13 (ALM) el agua está recibiendo un continuo aporte de CO₂ que por un lado impide la precipitación de Ca y Mg y por otro lado, favorece el lixiviado de las rocas máficas con un elevado contenido en Mg del medio poroso del sector oriental de la Caldera de Las Cañadas por el cual han podido circular.

rCl/r(HCO₃+CO₃)

La relación rCl/r(HCO₃+CO₃) es función del tiempo de residencia y de la incorporación como aniones del CO₂ 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).

La tendencia general observada en las aguas subterráneas de Gran Canaria es a un aumento de la relación desde la zona de cumbre hacia la periferia (costa) ya que el total de carbono soluble está fijado y el Cl va aumentando (Fernandopullé, 1974; Custodio, 1978). En las zonas de mayor aporte de CO_2 profundo no se produce una variación inmediata de la relación sino que ésta disminuye aguas abajo a causa de la disolución del CO_2 , que es más rápida que el crecimiento en Cl por el lixiviado de las rocas (Custodio, 1978). Esta disminución de la relación termina cuando se consume todo el CO_2 .

Comparando en el diagrama de la Figura 4.55., los valores de la relación $rCl/r(HCO_3+CO_3)$ en las aguas subterráneas analizadas con la altitud del punto de muestreo, se observa que las aguas subterráneas del Valle de Icod-La Guancha presentan una tendencia similar a la observada en Gran Canaria, incrementando el valor de la relación desde la zona de cumbres hacia cotas más bajas (indicada con flechas negras). Las aguas subterráneas de la cabecera del Valle de La Orotava que pertenecen al acuífero de Las Cañadas de los puntos de muestreo Nº 2 (S-2), 13 (ALM) y 14 (CUM) poseen las menores valores de la relación $rCl/r(HCO_3+CO_3)$, debido posiblemente a un mayor aporte de CO_2 endógeno, lo que hace disminuir el valor de la relación en las aguas más profundas de la zona saturada en esa región. En las aguas subterráneas que drenan los pozos Nº 17 (BEL), 18 (FLO) y 34 (CVO) de la franja costera del Valle de Icod-La Guancha no se observa un brusco incremento de la relación respecto a las aguas situadas a cotas superiores en la misma región (flechas negras en Figura 4.55.) y, por tanto, no parece que la elevada concentración de cloruros en ellos esté relacionada con un proceso de intrusión marina. Por tanto, este resultado indica un probable proceso de incorporación selectiva de Cl en las aguas de recarga a lo largo del Valle de Icod-La Guancha debido, en ausencia casi total de contaminación agrícola (ver relación rCl/rBr en esta misma sección), al efecto climático de la deposición atmosférica o a un proceso de consumo del CO₂ en la interacción agua-roca cuando se aleja del CTPV, que parece representar la única zona de emisiones endógenas en el Valle de Icod-La Guancha.



Figura 4.55. Diagrama binario semi-logarítmico de la relación rCl/r(HCO₃+CO₃) frente a la altitud (en m.s.n.m.) en todas las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis del acuífero de Las Cañadas y las zonas adyacentes, agrupadas por regiones. Las flechas negras indican posibles tendencias entre las aguas subterráneas del Valle de Icod-La Guancha.

Curiosamente, las aguas subterráneas que drenan las galerías N° 33 (CAO), 39 (MA1), 52 (CÑO) y 54 (HLN) tienen unos valores de la relación rCl/r(HCO₃+CO₃) y una cota del punto de muestreo similares, sin embargo, mientras las aguas de las galería N° 33 (CAO) y 52 (CÑO) son aguas de recarga y, por tanto, este valor se debe a un enriquecimiento relativo de cloruros, posiblemente por efecto climático, en las aguas de las galerías N° 39 (MA1) y 54 (HLN) el elevado valor de la relación rCl/r(HCO₃+CO₃) se debe muy posiblemente a la existencia de un aporte endógeno importante de haluros volátiles en forma de HCl. Un proceso similar al observado en las aguas subterráneas de las galerías N° 33 (CAO) y 52 (CÑO) es el responsable de los altos valores de la relación rCl/r(HCO₃+CO₃) de las aguas subterráneas de las galerías N° 11 (ESU) y 12 (FFA) en Guajara. En el caso de la galería N° 62 (SBN) en Tigaiga, sus aguas subterráneas con una fracción importante de recarga, el valor de la relación aumenta considerablemente con la proximidad a la costa, corroborando la importancia del efecto climático en la composición química de las aguas subterráneas más someras (Custodio, 1978).

∎ rSO₄/rCl

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 en las que no se disponen datos de la relación rCl/rBr (i.e. Alcalá y Custodio, 2008b). En la Figura 4.56. se ha representado la concentración de cloruros (Cl) frente a los valores de la relación rSO₄/rCl tanto en las aguas subterráneas como en las aguas de lluvia de Tenerife entre septiembre de 2005 y marzo de 2007 analizadas en la presente tesis (ver sección 3.3.).



Diagrama Binario rCI-rSO₄/rCI

Figura 4.56. Diagrama bilogarítmico de la concentración de CI (en $meq \cdot L^{-1}$) frente a la relación rSO₄/rCl en las aguas subterráneas y en las aguas de lluvia analizadas en la presente tesis. También se ha incluido el valor de la relación en el agua de mar (0,11) a partir de Custodio y Llamas (1976; 1983).

En el diagrama de la Figura 4.56. se observa que el rango de valores de la relación rSO_4/rCl en las aguas de lluvia analizadas en la presente tesis es muy amplio para concentraciones de cloruros bajas (por debajo de 0,2 meq·L⁻¹) pero cuando aumenta la concentración de cloruros va adquiriendo un valor similar al del agua de mar (0,11) indicando que en las aguas de lluvia más salinas la concentración de ambos iones está controlada por el aporte marino.

Las aguas subterráneas de la región del Valle E presentan una doble tendencia cuando aumenta la concentración de cloruros en función de los procesos que la generan (indicado con flechas negras en la Figura 4.56.). En las aguas subterráneas más próximas a la costa que drenan los pozos Nº 17 (BEL) y 18 (FLO), con el aumento de la concentración de cloruros el valor de la relación rSO₄/rCl se va aproximando cada vez más al valor del mar (0,11), indicando la influencia marina principalmente por las aguas de recarga que han lixiviado el aerosol marino disuelto en el terreno. La otra tendencia la marcan las aguas subterráneas de la galerías Nº 21 (LCO) como término final, en las que, cuando aumenta la concentración de Cl, también aumenta la relación rSO₄/rCl, alejándose del valor marino. Esta tendencia está posiblemente relacionada con la adición de gases volcánicos profundos (Valentin et al., 1989, 1990). Las aguas subterráneas que drenan el pozo Nº 34 (CVE) y la galería Nº 15 (BAS) posiblemente reflejan la influencia de ambos procesos.

En la Figura 4.57. se ha representado la distribución espacial (en planta y en perfil) de los valores de la relación rSO₄/rCl de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis. Se observa una buena correlación espacial entre los elevados valores de sulfatos (SO₄) (Figura

4.41.) y de la relación rSO₄/rCl, excepto en las aguas subterráneas de la galería N^o 64 (PAS), que presenta un contenido anormalmente elevado de ambos parámetros en comparación con las aguas de la zona, indicando una posible contribución de gases endógenos relacionada con la anomalía geoquímica identificada por diversos estudios en la Dorsal NE (IGME 1983-1993e). En el perfil D-D´ se observa un claro incremento de la relación rSO₄/rCl hacia la costa en el margen occidental del Valle de Icod-La Guancha (Valle O) que posiblemente esté relacionado con la circulación subterránea de las aguas ricas en sulfatos procedentes del sector de la galería N^o 21 (LCO), tal y como se ha comentado en la sección 4.3.4.







Figura 4.57. Mapa de distribución espacial en planta y en perfil (señalados en el mapa) de la relación rSO₄/rCl en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis. Planta: curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.

∎ rCl/rBr

Los iones cloruro (Cl) y bromuro (Br) disueltos en las aguas tienen un comportamiento próximo al de trazadores ideales dado la similitud química, el carácter hidrófilo y el pequeño radio iónico de ambos (Custodio y Llamas, 1976; 1983). Normalmente los procesos físico-químicos que tienen lugar en el terreno pueden afectar a la concentración absoluta de ambos iones (dilución, evaporación, mezclas), sin embargo, la relación molar rCl/rBr suele guardar memoria de la composición de la materia soluble que ha dado origen a la salinidad (Custodio y Alcalá, 2003a). Por tanto, la relación de ambos iones (rCl/rBr \cong R) ha sido ampliamente usada para identificar el origen y evolución de la salinidad de las aguas subterráneas, siempre que el bromuro (Br) se determine con suficiente precisión (Custodio y Herrera, 2000; Custodio y Alcalá, 2003b; Alcalá y Custodio, 2008b).

El valor de R en el agua de mar, que es la principal fuente de ambos, ha sido muy bien definida por diferentes autores como de 655 ± 4 (i.e. Custodio y Herrera, 2000). El agua de lluvia de las regiones costeras también tiene un valor de R similar al del agua de mar, aunque si el clima es cálido y el mar agitado, favoreciendo la evapoconcentración y el transporte de partículas marinas, se pueden observar valores de R superiores (hasta 1000) (Custodio y Alcalá, 2003a). Según Alcalá y Custodio (2008b), el aporte de gases volcánicos al agua subterránea también aumentaría el valor de R respecto al agua de mar a través de una cierta adición de haluros volátiles y/o de la propia meteorización de la roca, pudiéndose llegar a valores de la relación entre 750 y 1100.

En Canarias se ha aplicado el valor de la relación rCl/rBr (R) en diferentes acuíferos para determinar el origen de la salinidad de sus aguas subterráneas (Veeger, 1991; Custodio, 1993; Herrera, 2001; Custodio y Alcalá, 2003; Herrera y Custodio, 2003; Muñoz, 2005; Alcalá, 2006; Alcalá y Custodio, 2008b). A continuación se resumen los principales resultados de varios de dichos estudios.

En la isla de La Palma, el rango de valores de R observado en sus aguas subterráneas oscila entre 103 y 800, relacionando los mayores valores con procesos de evapoconcentración y los más bajos a los procesos de meteorización o a contaminación antropogénica (Veeger, 1991). El mayor valor de R (800) se obtuvo en un manantial muy próximo al volcán Teneguía que representa la última erupción de Canarias (1971 d.C.), y cuya composición química está posiblemente afectada por emanaciones volcánicas (Veeger, 1991).

En el Macizo de Amurga y en el Barranco de Fataga, ambos en el sureste de Gran Canaria, el origen de la salinidad de las aguas subterráneas está condicionado, en el primer caso, por el aporte de las escasas aguas de recarga muy mineralizadas como consecuencia de la aridez climática, que dan un valor de R de 700 \pm 15 (Custodio, 1993), mientras que en el segundo, es por la disolución del aerosol marino unido a un aporte de gases volcánicos profundos en forma de CO₂ que favorece la meteorización de la roca, dando unas aguas con un valor de R de 830 \pm 15 (Custodio y Alcalá, 2003). En el acuífero de La Aldea, en la vertiente occidental de Gran Canaria, las aguas subterráneas presentan en su mayor parte valores de R por encima del valor típico marino (655 \pm 4), al igual que las aguas de lluvia, indicando un efecto de aridez climática y proximidad a la costa en las aguas de recarga (Muñoz, 2005).

En el Macizo de Betancuria, en la región central de Fuerteventura, se definieron dos unidades hidrogeológicias con diferente origen de la salinidad en las aguas subterráneas: la unidad superior y los manantiales tienen un R de 820 ± 140 que es producto del efecto costero en clima árido de precipitación de halita del aerosol marino, mientras que la unidad inferior tiene un R de 760 \pm 90 debido a la mezcla entre aguas de recarga y aguas marinas antiguas, con una cierta adición de aportes volcánicos (Herrera, 2001; Herrera y Custodio, 2003). En ambos casos los valores son superiores a los típicos del agua de mar no contaminada (655 \pm 4) pero inferiores al valor de la lluvia de la zona, estimado preliminarmente en un rango entre 1500 y 5000 (Herrera, 2001; Herrera y Custodio, 2003).

En Tenerife, además de los análisis realizados en las dos campañas de la presente tesis, Alcalá (2006) recopiló datos sobre 12 muestras de aguas subterráneas de pozos y galerías, tomadas a diferentes alturas y vertientes y analizadas en la Universidad de Arizona (Tucson, Texas, EE.UU.) en el marco del Proyecto "CoCo Canarias" (Proyecto CCA-8510/001, 1985) (Tabla 4.12.). De las 12 muestras, 6 de ellas están ubicadas en la zona de estudio, de las cuales todas menos una coinciden con 3 puntos de muestreo seleccionados en la presente tesis: 2 muestras de las galerías Nº 42 (PIO) y 56 (SFO), respectivamente, y una muestra de la galería 53 (CUB). La otra muestra de agua corresponde a la galería "Los Riachuelos" (RIA) ubicada sobre la zona de alteración hidrotermal de "Los Azulejos", en la cara interna de la pared sur de Las Cañadas (ver capítulo 1 de la presente tesis).

Tabla 4.12. Datos de la concentración de nitratos (NO₃), cloruros (CI) y bromuros (Br) (todos en $mg \cdot L^{-1}$) y de la relación molar de rCl/rBr (R) en las aguas subterráneas analizadas en los laboratorios del ITER y del IGME en la presente tesis y del Proyecto CoCo (Proyecto CCA-8510/001, 1985). Loc.(localización): L: litoral, M: medianía, C: cumbre; Tipo: G: galería, P: pozo, S: sondeo, M: manantial; X: longitud UTM (m), Y: latitud UTM (m), Z: altitud (m.s.n.m.); Q (caudal en L·s⁻¹); RP: coordenadas del punto de representación; Fecha: fecha del muestreo (dd/mm/aa); Fuente: (1) Proyecto CCA-8510/001 (1985), (2) Presente estudio: A: laboratorio ITER, B: laboratorio IGME. Efectos: A: agrícola; E: aridez climática, G: gas/volcanismo reciente, M: mezcla, R: recarga, D: desconocido, EVA: evaporación.

Codobra	Nº	Sigla	Loc.	Región	Tipo	х	Y	z	Q	X RP	Y RP	Fecha	NO ₃	CI	Br	R	Fuente	Efecto
0709404	56	SF3	М	Dorsal NO	G	323714	3132872	1070	58,0	323714	3132872	14/01/1987	26	24,9	0,104	539	(1)	А
0406802	22	MFO	М	Valle E	G	337414	3139277	550	12,4	338660	3136557	27/04/2006	3,7	21,62	0,10	482	(2A)	А
0406913	29	STA	L	Valle E	G	338384	3140202	385	13,3	338732	3137035	27/04/2006	8,5	27,19	0,17	357	(2A)	А
0505515	PAO	PAO	L	Orotava	Р	346619	3142857	105	35,1	346619	3142857	14/01/1987	137,6	60,4	0,400	340	(1)	А
0201604	ASA	ASA	L	Anaga	G	382744	3157047	275	1,1	382744	3157047	12/01/1987	8	135	0,344	884	(1)	E
0406813	18	FLO	L	Valle E	Р	336161	3139106	0	4,0	336161	3139106	03/10/2006	4,3	51,53	0,18	639	(2A)	E
1011804	BLA	BLA	L	Güimar	Р	363449	3130567	90	9,5	363449	3130567	15/01/1987	9,9	266	1,039	577	(1)	E
1317308	SAS	SAS	L	Arico	Р	353179	3114837	290	8,3	353179	3114837	15/01/1987	11,8	564	1,838	691	(1)	E
1213502	5	LGA	С	Chasogo	G	330739	3123687	1545	4,6	334139	3124604	09/05/2006	4,7	18,33	0,05	818	(2A)	G
0808408	30	VE2	С	Valle E	G	340642	3135272	1320	96,0	341489	3133188	07/04/2004	11	19,42	0,0511	857	(2B)	G
0809802	16	BVA	С	Valle E	G	340659	3134492	1460	216,6	342503	3132273	07/04/2004	7	20,31	0,0541	846	(2B)	G
1213407	55	HPO	С	Dorsal NO	G	327019	3124542	1105	15,7	329722	3126860	12/04/2004	5	24,55	0,0760	728	(2B)	G
1214705	6	TAG	С	Chasogo	G	332129	3122677	1780	4,0	333763	3123143	25/08/2006	6,8	26,03	0,08	726	(2A)	G
0908506	13	ALM	С	Orotava	G	344724	3135237	1455	76,7	345443	3131743	28/07/2006	1,6	38,53	0,10	860	(2A)	G
0808405	21	LCO	С	Valle E	G	339984	3136532	1140	6,1	340655	3131743	21/07/2006	8,2	39,12	0,07	1247	(2A)	G
1518804	69	TCA	М	Dorsal Sur	G	337029	3110442	690	37,7	335079	3112404	06/04/2004	4	14,90	0,0463	725	(2B)	G
1518805	59	FVE	М	Dorsal Sur	G	337819	3109357	505	63,8	337475	3112135	06/04/2004	2	24,25	0,0728	751	(2B)	G
0708012	53	CUB	М	Dorsal NO	G	323974	3136457	810	22,4	323974	3136457	14/01/1987	14,9	35,5	0,104	769	(1)	G
0712102	50	ARG	М	Dorsal NO	G	323314	3128166	960	13,4	326566	3129428	04/08/2006	0,8	94,20	0,30	701	(2A)	G
0710804	54	HLN	М	Dorsal NO	G	322264	3128962	730	0,7	326180	3129591	04/08/2006	0,7	223,00	0,65	765	(2A)	G
1518902	68	AVE	L	Dorsal Sur	G	338319	3108872	470	2,9	338266	3112648	12/04/2004	1	22,72	0,0987	519	(2B)	М
1315307	SAL	SAL	L	AricoFasnia	G	356764	3122502	475	2,3	356764	3122502	15/01/1987	7,4	17,8	0,070	568	(1)	М
1618103	67	ABA	М	Granadilla	G	346004	3113477	670	1,3	344187	3116617	13/04/2004	2	12,22	0,0414	665	(2B)	М
0808301	28	SFN	М	Valle E	G	337409	3137722	790	20,9	340167	3134094	21/06/2006	1,6	30,85	0,13	529	(2A)	М
1315205	72	GTA	М	Arico	G	352519	3120332	795	5,3	349678	3124748	14/04/2004	13	10,14	0,0395	579	(2B)	М
0709404	56	SF3	С	Dorsal NO	G	323714	3132872	1070	58,0	327187	3131657	14/01/1987	9,9	35,5	0,128	625	(1)	М
1317103	65	BEG	С	Granadilla	G	344299	3114997	1080	1,6	343157	3117647	13/04/2004	8	7,40	0,0203	822	(2B)	М
1216803	66	LQO	С	Taucho	G	331799	3116637	1140	3,3	334490	3117196	14/04/2004	11	5,80	0,0146	895	(2B)	М
1213405	3	HLA	С	Dorsal NO	G	328119	3125172	1295	38,8	332102	3126489	12/04/2004	2	46,47	0,0219	478	(2B)	М
1316204	71	DUR	С	Arico	G	346984	3119532	1300	2,4	346213	3120055	08/04/2004	9	9,91	0,0321	696	(2B)	М
0809701	36	HCO	С	Valle O	G	334419	3133572	1365	237,2	334406	3130088	22/08/2006	1,8	23,64	0,10	528	(2A)	М
0912910	74	RPA	С	AricoFasnia	G	354059	3127032	1380	56,7	351008	3129510	14/04/2004	0	6,93	0,0217	720	(2B)	М
0809801	43	FP2	С	Valle E	G	341849	3134757	1525	6,2	343210	3133253	07/04/2004	11	17,68	0,0668	597	(2B)	М
1315105	70	AJM	С	Arico	G	347369	3121552	1575	1,0	347424	3122561	08/04/2004	16	8,77	0,0292	677	(2B)	М
1214905	RIA	RIA	С	Cañadas	G	340384	3121757	2120	2,8	340384	3121757	12/01/1987	6,8	4,3	0,020	480	(1)	R
1216006	42	PIO	С	Guajara	G	339534	3118642	1880	2,5	339534	3118642	13/01/1987	11,2	4,6	0,020	520	(1)	R
1215909	11	ESU	С	Guajara	G	335789	3118512	1895	8,6	338124	3121194	21/08/2006	5,7	4,76	0,05	212	(2A)	R
1216006	42	PIO	С	Guajara	G	339534	3118642	1880	2,5	339452	3120241	13/01/1987	6,2	4,9	0,020	560	(1)	R
1215902	12	FFA	С	Guajara	G	337344	3119307	2040	10,0	338324	3120743	21/08/2006	8,5	4,99	0,06	186	(2A)	R

Modelo Hidrogeoquímico del Acuífero de Las Cañadas del Teide, Tenerife, Islas Canarias.

Codobra	Nº	Sigla	Loc.	Región	Тіро	x	Y	z	Q	X RP	Y RP	Fecha	NO ₃	CI	Br	R	Fuente	Efecto
1315102	MAA	MAA	С	Taucho	М	348784	3121772	1360	6,0	348784	3121772	13/01/1987	6,2	5,7	0,025	516	(1)	R
1213503	10	TAM	С	Chasogo	G	330579	3124132	1525	12,3	333424	3124700	24/05/2006	7,5	13,85	0,07	441	(2A)	R
1214701	7	NIA	С	Chasogo	G	332134	3121762	1700	42,2	334536	3123461	25/08/2006	7,2	14,63	0,10	326	(2A)	R
0911401S	2	S-2	С	Orotava	S	346388	3130781	1780	0,0	346388	3130781	03/10/2006	0,7	16,40	0,08	457	(2A)	R
0812201	57	SJC	С	Dorsal NO	G	327414	3126092	1300	14,8	330762	3127481	18/08/2006	6,8	22,06	0,37	133	(2A)	D
1313902	FL	FL	С	Arico	М	346074	3123697	2070	-	346074	3123697	08/04/2004	22	4,81	0,0144	753	(2B)	EVA
1315006	RI	RI	С	Arico	М	344534	3122192	2200	-	344534	3122192	08/04/2004	24	4,96	0,0131	853	(2B)	EVA
1313801	FV	FV	С	Arico	М	344999	3123307	2295	-	344999	3123307	08/04/2004	23	5,75	0,0146	886	(2B)	EVA

En la presente tesis, la concentración de cloruros y bromuros disueltos, tanto en las aguas de lluvia como en las aguas subterráneas, se ha determinado en la misma muestra, eliminando los posible errores relacionados con la dilución de la muestra original, a través de la cromatografía iónica de alto rendimiento (HPLC), que permite separar muy eficazmente los picos del Cl y del Br, tal y como se ha comentado en la sección 4.2.1.1.. Todas las muestras de aguas de lluvia fueron analizadas en el laboratorio del Instituto Tecnológico y de Energías Renovables, al igual que las aguas subterráneas de la campaña del año 2006. Las aguas subterráneas de la campaña del año 2004 fueron analizadas en el laboratorio del Instituto del IGME.

Según los valores de R en las muestras de agua subterránea disponibles de la zona de estudio se ha tratado de identificar el origen de la salinidad en función de los diferentes procesos descritos por Alcalá y Custodio (2008b) en las aguas subterráneas de Tenerife: (1) intrusión marina (R=623±80); (2) recarga a elevadas altitudes (R=484±93); (3) recarga modificada por efectos climáticos en zonas costeras, relacionada con las gotículas evaporadas con generación de halita por no darse una evaporación total del agua (R=981±169); (4) disolución de haluros volátiles solubles de origen profundo (R=1046±425); (5) uso de plaguicidas con Br en agricultura (R=296±35).

En la Figura 4.58. se ha representado la concentración de cloruros (Cl) frente al valor de R tanto en las aguas subterráneas de la Tabla 4.12., como en las aguas de lluvia de Tenerife analizadas en la presente tesis y descritas en el capítulo 3. Para una mejor delimitación visual de los posibles procesos que pueden estar condicionando la salinidad de las aguas subterráneas, éstas han sido subdivididas en función de la cota a la que se encuentran en tres grupos: litoral: entre 0 y 500 m.s.n.m.; medianías: entre 500 y 1000 m.s.n.m.; cumbre: por encima de los 1000 m.s.n.m.



Figura 4.58. Diagrama bilogarítmico de la concentración de Cl (en $mg \cdot L^{-1}$) frente a la relación molar de rCl/rBr (R) en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y las zonas adyacentes de la Tabla 4.12., así como todas las muestras de agua de lluvia analizadas en la presente tesis (en función de la vertiente: rojo-norte, amarillo-sur) cuyo contenido en bromuro está por encima del límite de detección del equipo (50 µg · L⁻¹). También se ha representado el valor de R en el agua de mar (655±4) (línea azul discontinua) así como la posición en el diagrama de una muestra típica de agua de mar (según Goldbert, 1961).

En la Figura 4.58. se observa que casi todas las muestras de agua de lluvia parecen seguir una tendencia creciente de R con el incremento de la concentración de cloruros. En las aguas de lluvia se aprecia un efecto normal de R bajo en las zonas alejadas del mar por efecto de Br volátil y alto cerca del mar relacionado con el aerosol marino y, tal vez, con disolución de halita. La única muestra que no sigue tan claramente dicha tendencia es una perteneciente al pluviómetro P9 en la Caldera de Las Cañadas (2149 m.s.n.m.). Dado que esta muestra de agua de lluvia pertenece al mes de agosto de 2006, una posible explicación para la alta concentración de cloruros en la misma es como consecuencia de la deposición atmosférica acumulada en el colector en los meses de mayo, junio y julio en los que no se produjeron precipitaciones (ver sección 3.2).

En la Figura 4.58. se observa que las aguas subterráneas de las galerías Nº 11 (ESU) y 12 (FFA) tienen unos valores de R y concentración en cloruros muy bajos, incluso menores que los de las aguas de lluvia de las zonas de cumbre, que unido a su bajo contenido iónico y sus fuertes variaciones estacionales de caudal, indica que se trata de aguas de recarga a elevada altitud, en tránsito hacia la zona saturada. Las aguas del manantial de MAA y de la galería RIA tienen, al igual que las de las galerías Nº 11 (ESU) y 12 (FFA), una baja concentración de Cl (entre 4,3 y 5,7 mg·L⁻¹) y del valor de R (entre 186 y 516) (Tabla 4.12.), que indica que también son aguas de recarga con un mayor o menor tiempo de tránsito, captadas a grandes altitudes en la pared externa e interna de la Caldera de Las Cañadas. Las aguas subterráneas del sondeo Nº 2 (S-2) también tienen unos valores de ambos parámetros relativamente bajos, indicando que posiblemente se trate de aguas de recarga a elevada altitud pero tomadas de la parte superficial de la zona saturada en el interior de la Caldera de Las Cañadas.

En el caso de la galería Nº 42 (PIO), en su interior existen dos alumbramientos de aguas, uno procedente de un pequeño ramal a 345 m de la bocamina en el que las aguas tienen un contenido salino relativamente bajo (conductividad eléctrica: 580 μ S·cm⁻¹), y otro en el frente de la galería a 1080 m de la bocamina cuyas aguas son más salinas (conductividad eléctrica: 1410 μ S·cm⁻¹). Las muestras de aguas subterráneas de las que se disponen de análisis de R fueron tomadas en el año 1987 tanto en el alumbramiento del ramal como en el del frente (Custodio et al., 1987). Ambas muestras de aguas subterráneas poseen unos valores de R y de la concentración de Cl similares; sin embargo, dadas las características físico-químicas de sus aguas subterráneas (elevada temperatura y contenido en SiO₂, bajo pH, etc.; ver BDHLC), lo más probable es que éstas sean la mezcla resultante entre aguas de recarga poco salinas, de aproximadamente 5 mg·L⁻¹ de Cl, y aguas subterráneas más antiguas y profundas en las que no parece existir la posibilidad de un aporte endógeno de haluros volátiles solubles pero sí de otros gases volcánicos como el CO₂.

Las aguas de los tres manantiales muestreados en el año 2004 (RI, FL y FV en la Figura 4.2.), aunque su concentración de cloruros es muy baja (entre 5 y 6 mg·L⁻¹), tienen un valor de R mucho más elevado (entre 753 y 886) que el resto de las aguas con concentración baja de cloruros debido al reducido contenido en Br (menor de 0,02 mg·L⁻¹). Este resultado

puede estar indicando o bien un error analítico en la determinación del Br en las muestras poco concentradas -es muy difícil cuantificar con precisión concentraciones de Br inferiores a 0,02 mg·L⁻¹- o un proceso de evaporación que aumenta el valor de la relación considerablemente. Por tanto, estas muestras han sido descartadas en la interpretación final indicando en la Tabla 4.12. y en la Figura 4.60. su posible origen de evaporación ("evapo").

Las aguas subterráneas de la galería Nº 57 (HPO) presentan el menor valor de R (133) de todas las aguas subterráneas de la Tabla 4.12. y una concentración de Cl relativamente elevada (22 mg·L⁻¹), indicando que debe existir una fuente de Br desconocida que disminuya el valor de la relación. Esta fuente desconocida puede ser tanto natural (i.e. orgánica) como antropogénica (i.e. quema de montes en la zona de recarga; uso de explosivos en el interior de la galería). Sin embargo, para poder interpretar correctamente este resultado sería necesario tener una mayor frecuencia de muestreo en diferentes épocas del año.

En el diagrama de la Figura 4.58. también se observa que muchas aguas subterráneas, especialmente del grupo de cumbre, tienen un valor relativamente elevado de Cl y un valor de R superior al típico del agua de mar no contaminada (655±4) (Tabla 4.12.). En aquellas aguas subterráneas del grupo de cumbre que, por su altitud y distancia al mar, no pueden estar contaminadas por actividades agrícolas o por aguas de recarga salinas modificadas por efecto climático, el origen de los elevados cloruros está posiblemente relacionado con la disolución de haluros volátiles solubles (como HCI) procedentes de la actividad volcánicohidrotermal existente en diferentes puntos de la isla (Valentin et al., 1989, 1990). Las aguas subterráneas de las galerías Nº 21 (LCO), 50 (ARG) y 54 (HLN) tienen un valor de R muy superior al R marino y/o una concentración de cloruros muy elevadas (Tabla 4.12.), que unido a una serie de características físico-químicas descritas a lo largo del presente capítulo y a su proximidad a centros eruptivos históricos y recientes (Figura 4.39.), sugieren un claro origen endógeno de la elevada salinidad de las mismas. Sin embargo, existen otra serie de aguas subterráneas del grupo de cumbres como las de los puntos de muestreo Nº 5 (LGA), 6 (TAG), 13 (ALM), 16 (BVA), 30 (VE2), 53 (CUB) y 59 (FVE) que tienen un R superior al marino (entre 725 y 860) pero en las que la concentración de cloruros no es muy elevada (entre 14,9 y 38,5 mg·L⁻¹). Sin embargo, las características físico-químicas de sus aquas indican que posiblemente también están relacionadas con aportes endógenos profundos.

Con el fin de detectar la posible influencia de los plaguicidas ricos en Br usados en la agricultura en la salinidad de las muestras de aguas subterráneas de la Tabla 4.12., se ha representado en la Figura 4.59. la concentración de nitratos (NO_3) frente al valor de R en las mismas.



Figura 4.59. Diagrama semi-logarítmico de la concentración de NO₃ (en mg·L⁻¹) frente al valor de la relación rCl/rBr (R), en las aguas subterráneas de la Tabla 4.12. La línea azul punteada indica el valor típico marino de R (655±4) y la franja marrón el rango de valores de R en las aguas subterráneas contaminadas por plaguicidas ricos en Br (296±35) según Alcalá y Custodio (2008b).

Las únicas aguas subterráneas de la Tabla 4.12. en las que Alcalá (2006) identificó que existía un cierto proceso de contaminación agrícola son las de los pozos PAO y BLA, ambos ubicados en la franja costera de los valles agrícolas de La Orotava y Güimar, respectivamente. Las aguas subterráneas del pozo PAO tienen una elevada concentración de NO₃ y al mismo tiempo un valor de R inferior a 400, indicando la contribución de plaguicidas ricos en Br en las aguas de recarga. Sin embargo, el agua subterránea del pozo BLA tiene un bajo contenido en NO₃ y un valor de R (577) sólo algo inferior al marino. Dado que la concentración de cloruros en las aguas de este pozo es mucho más elevada (255 mg·L⁻¹) que en la del pozo PAO (60,4 mg·L⁻¹), es más probable que el origen de la salinidad esté asociado tanto a un proceso de incipiente intrusión marina como de recarga costera salina modificada por el efecto climático, en vez de por contaminación agrícola.

El pozo N° 18 (FLO) es el único de la zona costera del Valle de Icod-La Guancha en el que se dispone de contenidos de Br en el agua subterránea. Éstas presentan un contenido en NO_3 de tan sólo 4,8 mg·L⁻¹, lo que unido a un valor de R (639) similar al R marino (655 ±4) y una concentración de Cl relativamente elevada (51,5 mg·L⁻¹), descarta la presencia de contaminación por aguas con plaguicidas ricos en Br. Por tanto, el origen de la salinidad en las aguas subterráneas de este pozo está relacionado posiblemente con un proceso de incorporación selectiva de Cl en las aguas de recarga a lo largo del Valle de Icod-La Guancha, debido al efecto climático.

En la galería N° 29 (STA) ubicada en el Valle de Icod-La Guancha, las aguas subterráneas presentan un valor de R (357) muy similar al del pozo PAO indicando una posible contaminación por las actividades agrícolas de la zona, si bien su concentración en NO₃ es bastante inferior. También existen cuatro muestras con concentraciones algo superiores a los 20 mg·L⁻¹ de NO₃; sin embargo la única muestra que por su altitud (1070 m.s.n.m.) puede estar contaminada por actividad agrícola es la muestra perteneciente a un alumbramiento a 100 m de

la bocamina en el interior de la galería Nº 56 (SFN), ya que existen zonas de cultivo en los terrenos que atraviesa la galería (Figura 4.41.).

El resto de aguas subterráneas de la Tabla 4.12., no presentan unos valores de R o de contenidos de cloruros o nitratos representativos de algunos de los procesos descritos por Alcalá (2006) o de los que se han postulado en la presente tesis. No obstante, estas aguas subterráneas parecen seguir algún tipo de tendencia, que no responde a variaciones espaciales (altitudinales, vertientes, etc.), y quizás relacionada con el error analítico asociado a determinar la concentración de Br en las muestras más diluidas (con una menor concentración de Cl). Otra posible explicación es que dichas aguas subterráneas representen un proceso de mezcla, en diferentes proporciones, entre aguas de recarga a elevadas altitudes pobres en Cl y posiblemente con algún tipo de aporte endógeno (que aumenta el valor de R por encima del valor marino), y aguas de recarga más someras y salinas. Por tanto, a este grupo de aguas se les ha asignado un origen de mezcla.

A partir de todos estos resultados, en la Figura 4.60. y en la Tabla 4.12. (columna "efecto") se ha indicado para cada muestra el posible origen o proceso que controla los valores de Cl y de la relación R.



Figura 4.60. Diagramas semi-logarítmicos de la concentración de CI (en $mg \cdot L^{-1}$) frente a la relación molar de rCl/rBr (R) en las aguas subterráneas de la Tabla 4.12. Diagrama superior: agrupadas por región a la que pertenecen. Diagrama inferior: agrupadas por altitud (triángulos: cumbre; cuadrados: medianía; rombos: litoral) y por el origen o proceso que controla la salinidad (Evapo: evapoconcentración; R: recarga; M: mezcla; G: gases; A: agrícola; E: efecto de aridez climática; D: desconocido). También se ha representado el valor de la relación rCl/rBr en el agua de mar (655±4) (línea azul discontinua) así como la posición en el diagrama de una muestra típica de agua de mar (según Goldbert, 1961).Ver más explicación en el texto.

En la Figura 4.60. se ha representado la distribución espacial de los valores de la relación rCl/rBr (R) en las aguas subterráneas de la Tabla 4.12. que estén dentro de la zona de estudio, por tanto, han sido excluidas las aguas de los puntos de muestreo ASA, BLA, PAO, SAL y SAS. Las aguas de los tres manantiales tampoco han sido representadas porque quizás la

concentración de bromuros no ha sido bien cuantificada. En los 5 puntos de muestreo donde hay datos de las campañas de campo de los años 2004 y 2006, para la elaboración de los mapas y cortes se han utilizado los datos de la primera campaña ya que la concentración de bromuros se determinó con una mayor precisión en el laboratorio del IGME (<5 μ g·L⁻¹) que en el ITER (50 μ g·L⁻¹). En el perfil A-A' en el punto de muestreo Nº 42 (PIO) se han representado las dos muestras de aguas subterráneas tomadas a diferentes profundidades en el interior de la galería, una a 1080 m de profundidad, en el frente, y otra a 345 m de la entrada o bocamina.

En el mapa en planta de la Figura 4.61. los puntos de muestreo se han representado siguiendo la leyenda de colores de la Figura 4.60. en función de los diferentes orígenes y procesos que condicionan el valor de R y de la concentración de cloruros en las aguas subterráneas analizadas.







Figura 4.61. Distribución espacial en planta y en perfil (señalados en el mapa) de la relación rCl/rBr en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes. Planta: curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Los tres letras sobre cada punto de muestreo coincide con la columna "Sigla" de la Tabla 4.12. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad. Los números corresponden a la columna Nº en la Tabla 4.12.

En el mapa en planta de la Figura 4.61. se observa que las aguas subterráneas con los valores más altos de R, y que han sido interpretados como producto de la interacción con gas volcánico (disolución de HCI) (círculos rojos), se encuentran próximas a las zonas de actividad volcánica histórica y/o reciente, como son el Complejo Teide-Pico Viejo (CTPV), la Dorsal NO y las aguas más profundas de la región de Chasogo próximas a la erupción histórica de Chahorra (año 1798 d.C.), como las de las galerías Nº 5 (LGA). No obstante, en la Dorsal Sur donde no ha habido actividad volcánica reciente, existen dos puntos de muestreo de aguas subterráneas (59-FVE y 69-TCA) que también han sido interpretados como de interacción con gases volcánicos.

Los cuatro perfiles de la Figura 4.61. siguen en general un patrón relativamente similar de la distribución de los valores de R en las aguas: se observa cómo aumenta el valor de R desde las aguas subterráneas recargadas a mayor altitud (Nº 2, 7, 11, 12, etc.) hacia las aguas de medianías con una contribución de haluros volcánicos (Nº 13, 16, 21, etc.), para luego ir disminuyendo nuevamente hacia un R similar al valor marino (655±4) debido a la contribución cada vez mayor de las aguas de recarga locales afectadas por la aridez climática (18, 68).

En el perfil C-C[´], aunque sólo se cuenta con unos pocos puntos de muestreo con datos de R se observa una notable diferencia de los valores de R de la galería N^o 36 (HCO), ubicada en la vertiente norte o barlovento, respecto a los de las galerías de las regiones de Arico y Granadilla, de la vertiente sur o sotavento. Esta diferencia tal vez está relacionada con

las mayores precipitaciones y permeabilidades de la vertiente norte respecto a la sur, que favorecen la mayor contribución de aguas de recarga con una R menor.

∎ rCI-rBr-rB

En la matriz de correlación de la sección 4.3.1. se ha observado que existe una correlación positiva significativamente representativa de B y Cl con los Br en las aguas subterráneas seleccionadas, al mismo tiempo que existe una buena correlación espacial entre los centros eruptivos históricos y recientes del CTPV y de la Dorsal NO de Tenerife con la presencia de aguas subterráneas con elevadas concentraciones de Cl, SO₄ y B disueltos en las mismas. Con el fin de verificar los procesos que afectan a la composición físico-química final de dichas aguas subterráneas se ha elaborado un diagrama triangular de la concentración molar relativa de B, Cl y Br en las aguas subterráneas de la Tabla 4.12., y en el que también se han representado los procesos identificados a través de la concentración de Cl y NO₃ y de la relación rCl/rBr en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes (ver Figura 4.62. y Tabla 4.12.).



Figura 4.62. Diagrama triangular de la concentración relativa de rBr-rCl-rB en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes de la Tabla 4.12. Los diferentes colores son función de los proceso identificados a partir de otros iones presentes en el agua (i.e. nitrato) y de la relación rCl/rBr descritos en la Figura 4.60. También se ha representado la composición típica de una muestra de agua de mar, según Goldbert (1961). Ver más explicación en el texto.

En el diagrama triangular de la Figura 4.62. se observa que la mayor parte de las muestras de aguas subterráneas se distribuyen a lo largo de una línea de mezcla entre un término rico en B, que corresponde con la galería Nº 59 (FVE), y un término rico en Cl que corresponde con las galerías Nº 65 (BEG) y 70 (AJM) y con la muestra típica de agua de mar. El

término final rico en B está relacionado con aguas subterráneas con una componente endógena, como las de las galerías Nº 59 (FVE) y 21 (LCO), mientras que el término final rico en Cl, indica que el aporte de Cl, Br y B al acuífero se produce a través de la disolución del aerosol marino (presente en la atmósfera y/o en la deposición seca) en las aguas de recarga. Las únicas muestras que no se alinean a lo largo de dicha mezcla son las aguas subterráneas de la galería Nº 57 (SJC), que poseen una concentración de Br relativamente alta procedente de una fuente desconocida (orgánica, antropogénica,...), y las de las galerías Nº 7 (NIA), 11 (ESU) y 12 (FFA), que son aguas muy diluidas y donde el enriquecimiento relativo de Br puede deberse a la imprecisión analítica asociada a la baja concentración de este elemento en dichas aguas.

Si se asume que en el término final que representa las aguas de la galería Nº 59 (FVE) la componente endógena de B, Cl y Br es del 100 % y la componente atmosférica-marina es despreciable, y viceversa en las aguas de las galerías Nº 65 (BEG) y 70 (AJM). Así se puede realizar una primera estimación de cuál es la fracción de cada componente en las diferentes aguas subterráneas de la Figura 4.62., que ha sido representado gráficamente por los porcentajes de 25, 50 y 75 %. Es importante destacar que las aguas subterráneas que drena la galería Nº 54 (HLN) en la Dorsal NO y que presentan las mayores concentraciones de cloruros analizadas en la presente tesis, poseen una fracción de cloruro atmosférico-marino de aproximadamente un 35 %, mientras que las aguas subterráneas de la galería Nº 21 (LCO) la fracción endógena es casi del 90 %.

Para poder interpretar correctamente la composición química de las aguas subterráneas seleccionadas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes, éstas se han representado en un diagrama rCl/rBr frente a rB/rBr junto a todos los análisis de aguas subterráneas de la isla de Tenerife presentes en la Base de Datos Hidroquímica de Las Cañadas (BDHLC), sin diferenciar la región a la que pertenecen ni la fecha de muestreo.



Figura 4.63. Diagrama bilogarítmico de la relación rB/rBr frente a la relación rCl/rBr (R) en las aguas subterráneas de Tenerife presentes en la BDHLC, agrupadas en función de la altitud del punto de muestreo (en m.s.n.m.), siguiendo el mismo criterio que el descrito anteriormente: litoral: entre 0 y 500; mediania: entre 500 y 1000; cumbre: por encima de 1000 m.s.n.m.. Las aguas subterráneas relacionadas con el acuífero de Las Cañadas de la Tabla 4.12. se han representado con el símbolo correspondiente de "tesis". También se ha representado el valor de R en el agua de mar (655±4) (línea azul discontinua) y la posición en el diagrama de una muestra típica de agua de mar (según Goldbert, 1961). Ver más explicación en el texto.

En la Figura 4.63. se observa que las aguas de Tenerife se alinean siguiendo diferentes líneas de mezcla (líneas naranja, roja y azul), entre cuatro posibles términos finales: R_1 que representa las aguas de recarga más diluidas, R_2 que es el agua de mar, y dos posibles términos finales volcánicos, el primero representado por la galería Nº 54 (HLN) y el segundo por la galería N^o 21 (LCO), que corresponden con R_3 y R_3 , respectivamente. Una posible explicación a la existencia de estas dos líneas de mezcla puede estar en la mayor o menor componente marina, que dada la altitud de la mayor parte de las muestras, sólo puede darse a través de la incorporación del aerosol marino en las agua de recarga. Tal y como se ha observado en el diagrama triangular de la Figura 4.63., la fracción de la componente marinaatmosférica en las aguas subterráneas de la galería N^o 54 (HLN) que representa el R_3 , es mucho mayor que la de la galería Nº 21 (LCO) que corresponde con el R_3 . Un resultado que puede apoyar dicha hipótesis es que los análisis de la relación isotópica del δ^{34} S en los sulfatos disueltos en las aguas subterráneas de la galería № 54 (HLN) ($\delta^{34}S_{504}$ entre +4,5 y +6,0 ‰ CDT) publicados por Valentin et al. (1989, 1990) (ver Figura 5.7.), indican que su origen es mezcla en diferentes proporciones de una componente marina, posiblemente incorporada al aqua de recarga por disolución del aerosol o de la deposición seca, y una componente volcánica (Krouse, 1980; Allard, 1983). De esta manera, las aguas subterráneas que se distribuyen a lo largo de la línea de mezcla R_1 - R_3 tienen una componente atmosférica-marina mayor que las aguas que caen sobre la línea de mezcla R_1 - R_3 '.

Por último, si sólo se representan en un diagrama similar al de la Figura 4.64. las aguas subterráneas de la Tabla 4.12. de los que se disponen de datos de B, se comprueba que la mayor parte de las aguas subterráneas se disponen a lo largo de las líneas de mezcla entre el término más diluido (que en este caso representa las aguas de las galerías Nº 11-ESU) y los dos términos finales volcánicos $R_3 y R_3$ (líneas naranja y roja, respectivamente), aunque en el caso de R_3 el término final corresponde con el de la galería Nº 16 (BVA). Las únicas muestras de aguas subterráneas que no se disponen a lo largo de ninguna de las líneas de mezcla son las de las galerías Nº 57 (SJC) y 66 (LQO).



Figura 4.64. Diagrama bilogarítmico de la relación rCl/rBr (R) frente a la relación rB/rBr en las aguas subterráneas de Tenerife presentes en la BDHLC, agrupadas en función de la altitud del punto de muestreo (en m.s.n.m.), siguiendo el mismo criterio que el descrito anteriormente: litoral: entre 0 y 500; medianía: entre 500 y 1000; cumbre: por encima de 1000 m.s.n.m.. Las aguas subterráneas de la Tabla 4.12. se han representado con el símbolo correspondiente de "tesis". También se ha representado el valor de una muestra típica de agua de mar (según Goldbert, 1961). Ver más explicación en el texto.

4.4 INTERACCIÓN AGUA-ROCA-GASES

La composición físico-química final de las aguas subterráneas en terrenos volcánicos está estrechamente ligada, con la interacción con las rocas y los gases presentes en el acuífero a través de diferentes fenómenos modificadores (precipitación-disolución, adsorción-desorción, polimerización, estado de solubilidad, etc.), en los que hay que considerar también la termodinámica y la cinética de las reacciones que tienen lugar durante la circulación del agua subterránea por la zona no saturada y el acuífero (Colman, 1982; Deutsch et al., 1982; Parkhurst et al., 1982; Wolery y Daveler, 1992; Giggenbach, 1984; Reed y Spycher, 1984, 1990; Gislason y Eugster, 1987a, 1987b; Giggenbach, 1988; Ball y Nordstrum, 1991; Plummer, 1992; Parkhurst y Appelo, 1999; Toran y Saunders, 1999; Aiuppa et al., 2000; Inguaggiato et al., 2000; Brusca et al., 2001; Gianelli y Grassi, 2001; Federico et al., 2002; Van der Weijden y Pacheco, 2003; Aiuppa et al., 2005; Caliro et al., 2005; Federico et al., 2008).

En esta sección se han calculado las temperaturas de equilibrio a partir de los geotermómetros de sílice y de las relaciones iónicas, y se han elaborado diferentes diagramas de estabilidad mineral y de equilibrio fluido-mineral que permiten establecer el grado de evolución alcanzado en el proceso de interacción agua-roca-gas.

4.4.1. TEMPERATURA DE EQUILIBRIO

En la sección 4.3.4. del presente capitulo se ha mostrado que, en general, las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas presentan temperaturas relativamente bajas, desde 11,2 °C para las aguas subterráneas de la galería N° 36 (HCO) hasta los 34 °C para las aguas subterráneas de la galería N° 21 (LCO), con un valor medio ponderado de 20,6°C. Sin embargo, es probable que dada la existencia de un sistema volcánico-hidrotermal y de una actividad volcánica residual en el subsuelo de la isla (Valentin et al., 1989, 1990; Albert-Beltrán et al., 1989, 1990; Hernández et al., 1997; Soler et al., 2004; Galindo, 2005; Pérez et al., 2007; Marrero et al., 2008; Marrero et al., 2010), los procesos de interacción agua-roca en el acuífero se den a temperaturas muy superiores (Valentin et al., 1989, 1990).

Por tanto, para poder determinar las condiciones termodinámicas correctas en las que está teniendo lugar la interacción agua-roca en el acuífero de Las Cañadas ha sido necesario realizar cálculos geotermométricos. Los geotermómetros indican la temperatura de equilibrio del agua subterránea con los minerales de las rocas en el acuífero a partir de las relaciones iónicas o isotópicas de los compuestos disueltos en el agua o de los propios elementos que la constituyen (H y O) (i.e. Fournier y Rowe, 1966; Fournier, 1981; Henley et al., 1984).

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 (Custodio y Llamas, 1976; 1983).

En el caso del acuífero de Las Cañadas se dan las siguientes condiciones:

(1) Los contenidos de tritio y radiocarbono (ó ¹⁴C) en las aguas subterráneas de la zona de estudio publicados en diversos estudios (Custodio et al., 1987; Skupien y Poncela, 2007) y recopiladas en la BDHLC indican que, en general, son aguas con un tiempo de residencia o tránsito elevado, del orden de los cientos o miles de años, por lo que puede considerarse que la solución acuosa está en el equilibrio con los minerales de las rocas o muy cerca de él. Custodio et al. (1987) encontraron en las aguas subterráneas de Tenerife analizadas entre los años 1975 y 1985, niveles de tritio superiores a 2 TU (tritium unity, en inglés) en sólo 2 de las 60 muestras, indicando que la mayor parte de las aguas subterráneas se recargaron antes de 1960. En el mismo estudio también se examinaron los contenidos en radiocarbono (14 C) y, aunque el aporte de CO₂ endógeno al agua subterránea aumentó la dificultad para la correcta interpretación de los resultados, se concluyó que gran parte de las aguas subterráneas analizadas de Tenerife posiblemente tenían un tiempo de residencia superior a los 3000 años, e incluso hasta los 8000 años (Custodio et al., 1987).

(2) Las reacciones de equilibrio tienen lugar en materiales basálticos, fonolíticos y traquíticos, por lo que puede suponerse que no existe limitación cuantitativa en cuanto a la presencia de sílice o cationes alcalinos y alcalinotérreos, especies usadas en los cálculos geotermométricos.

(3) Los únicos supuestos previos difícilmente demostrables son la mezcla con aguas diluidas de recarga y la ausencia de cambios de composición química/isotópica durante el ascenso o descarga hacia la superficie. En la galería Nº 16 (BVA) que es la de mayor caudal de extracción de la isla (313,3 L·s⁻¹ en el año 2003), en el año 1985 se midió una concentración relativamente elevada de tritio (4,1 ± 4,3) en el frente o zona más profunda de la galería, mientras que en un ramal no había niveles detectables de tritio (Custodio et al., 1987). La continuidad y homogeneidad intra- e inter-anual del caudal que extrae dicha galería independientemente de los periodos más secos o más lluviosos (comunicación personal del personal de la galería), unido a la elevada mineralización de sus aguas (Figura 4.33.), sugiere que se trata de aguas subterráneas con un tiempo de residencia prolongado, pero los elevados valores de tritio medidos en el frente indican que posiblemente también exista una mezcla con una fracción apreciable de aguas renovables con un tiempo de residencia o tránsito mucho más corto. Es evidente, por tanto, que existen una serie de limitaciones a tener en cuenta en el uso de los geotermómetros cuando no se dan todas las condiciones anteriormente enumeradas.

Geotermómetros de las fases solubles de la sílice

El geotermómetro de la sílice es uno de los más conocidos y ha sido usado con éxito como indicador de la temperatura de equilibrio en muchos sistemas hidrotermales desde hace décadas (i.e. Henley et al., 1984). Dicho geotermómetro está basado en que la solubilidad del cuarzo y sus polimorfos crece con la temperatura y presión del agua. A medida que el agua fría de infiltración desciende y va aumentando su temperatura se disuelven más componentes silicatados, alcanzando el máximo de disolución en las partes más calientes del sistema (Henley et al., 1984). Dado que la concentración de sílice disuelta (SiO₂) puede estar controlada por diferentes fases como cuarzo, calcedonia, cristobalita (alfa y beta), sílice amorfa, etc., es crucial una correcta identificación previa de la fase más adecuada para el cálculo de la temperatura. A altas temperaturas (entre 150 y 225 °C) el contenido en SiO₂ está controlado por la disolución del cuarzo mientras que a bajas temperaturas suele estar controlado por el equilibrio con la calcedonia, la cristobalita y la sílice amorfa (Henley et al., 1984).

En general, las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas presentan temperaturas relativamente bajas, en un rango entre 11 y 34 °C , mientras que las concentraciones de SiO₂ son relativamente importantes, con valores que oscilan entre 15 y 130 mg·L⁻¹, con un promedio de 61 mg·L⁻¹ (sección 4.3.4.). Para determinar cuáles de las aguas subterráneas seleccionadas en la presente tesis se encuentran cerca o en equilibrio químico con respecto a las fases de la sílice disuelta, se calculó con el programa de especiación química PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) los índices de saturación respecto a todas las fases de la sílice en regiones mas profundas del acuífero. En la Tabla 4.13. se resumen los valores de los índices de saturación y las temperaturas de equilibrio.

Nº	Sigla	Región	SiO₂ (mg·L⁻¹)	IS Cuarzo	IS Calcedonia	IS Cristobalita	IS Sílice Amorfa	Tª (ºC) agua	Tª (ºC) Cuarzo	Tª (ºC) Calcedonia	Tª (ºC) Cristobalita	Tª (ºC) Sílice Amorfa	Tkn (°C)	Tkm (°C)
60	NSL	Arico						35,5					348	76
70	AJM	Arico	88,4	1,3E+00	7,9E-01	8,8E-01	-3,7E-02	16,0	131	103	79		211	68
71	DUR	Arico	45,1	9,1E-01	4,2E-01	4,9E-01	-4,0E-01	23,0	97	67	35		298	77
72	GTA	Arico	64,8	9,9E-01	5,1E-01	5,7E-01	-3,0E-01	27,5	114	86	58		269	95
61	CHI	AricoFasnia	50,0	9,3E-01	4,4E-01	5,1E-01	-3,7E-01	24,8	102	72	41		329	73
73	ANG	AricoFasnia	15,0	3,6E-01	-1,1E-01	-5,0E-02	-9,2E-01	27,6	53				295	71
74	RPA	AricoFasnia	66,0	1,1E+00	5,7E-01	6,4E-01	-2,4E-01	24,1	115	87	59		328	76
1	S-1	Cañadas	39,0	8,9E-01	3,9E-01	4,7E-01	-4,3E-01	20,5	91	60	27		325	91
4	JUN	Chasogo	54,0	1,0E+00	5,4E-01	6,2E-01	-2,8E-01	19,7	106	76	46		272	87
5	LGA	Chasogo	66,0	1,1E+00	5,9E-01	6,5E-01	-2,3E-01	23,3	115	87	59		267	81
6	TAG	Chasogo	56,0	1,1E+00	5,6E-01	6,4E-01	-2,6E-01	19,1	107	78	48		268	89
7	NIA	Chasogo	74,0	1,3E+00	7,7E-01	8,6E-01	-6,6E-02	11,9	121	93	67		311	90
8	RBO	Chasogo	90,0	1,3E+00	7,5E-01	8,3E-01	-7,5E-02	19,0	132	104	81		229	67
10	TAM	Chasogo	26,0	7,8E-01	2,6E-01	3,4E-01	-5,7E-01	16,6	74	42	7		358	84
40	SJO	Chasogo	26,0	6,1E-01	1,3E-01	1,9E-01	-6,9E-01	26,0	74	42	7		324	82
3	HLA	Dorsal NO	91,8	1,2E+00	7,5E-01	8,2E-01	-6,9E-02	21,7	133	105	82		218	74
9	SCE	Dorsal NO	69,0	1,2E+00	6,9E-01	7,7E-01	-1,4E-01	16,0	118	89	62		245	62
39	MA1	Dorsal NO	111,0	1,3E+00	7,7E-01	8,4E-01	-3,7E-02	26,0	143	117	97		259	71
50	ARG	Dorsal NO	101,0	1,2E+00	7,1E-01	7,7E-01	-9,4E-02	28,7	138	111	90		222	66
51	BVE	Dorsal NO	79,0	1,3E+00	7,4E-01	8,2E-01	-8,9E-02	16,8	125	97	71		183	66
52	CÑO	Dorsal NO	32	9,6E-01	4,2E-01	5,2E-01	-4,2E-01	10,6	82	51	17		302	92
53	CUB	Dorsal NO	76,0	1,2E+00	6,7E-01	7,5E-01	-1,5E-01	20,7	123	94	68		315	86
54	HLN	Dorsal NO	69,0	1,0E+00	5,4E-01	6,0E-01	-2,7E-01	28,4	118	89	62		370	76
55	HPO	Dorsal NO	91,6	1,2E+00	7,4E-01	8,1E-01	-7,9E-02	22,1	133	105	82		327	81
56	SFO	Dorsal NO	76,0	1,2E+00	7,0E-01	7,8E-01	-1,3E-01	19,0	123	94	68		235	77

Tabla 4.13. Datos de los cálculos geotermométricos de las diferentes fases de la sílice disuelta (SiO₂) y de las relaciones iónicas K/Na (Tkn) y K/Mg (Tkm) en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis. Los Índices de Solubilidad (IS) fueron calculados con el programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999). T^a: temperatura. En negrita se indican aquellos índices de solubilidad anormales que se comentan en el texto.

Nº	Sigla	Región	SiO ₂ (mg·L ⁻¹)	IS Cuarzo	IS Calcedonia	IS Cristobalita	IS Sílice Amorfa	T ^a (°C) agua	Tª (ºC) Cuarzo	Tª (ºC) Calcedonia	Tª (ºC) Cristobalita	Tª (ºC) Sílice Amorfa	Tkn (°C)	Tkm (°C)
57	SJC	Dorsal NO						17,8					296	88
59	FVE	Dorsal Sur	129,2	1,3E+00	8,2E-01	8,7E-01	9,8E-03	28,8	152	127	110	30	294	71
68	AVE	Dorsal Sur	34,3	9,1E-01	3,9E-01	4,8E-01	-4,4E-01	15,4	85	54	21		206	72
69	TCA	Dorsal Sur	108,4	1,3E+00	8,1E-01	8,7E-01	-1,2E-02	22,6	142	116	95		337	69
65	BEG	Granadilla	78,4	1,3E+00	7,7E-01	8,6E-01	-6,5E-02	13,9	124	96	71		161	58
67	ABA	Granadilla	32,8	7,7E-01	2,7E-01	3,4E-01	-5,4E-01	22,6	83	52	18		374	77
11	ESU	Guajara	60,0	1,1E+00	5,8E-01	6,5E-01	-2,4E-01	20,2	111	81	53		201	49
12	FFA	Guajara	50,0	1,1E+00	5,4E-01	6,3E-01	-2,9E-01	16,4	102	72	41		286	68
42	PIO	Guajara	130,0	1,3E+00	8,0E-01	8,6E-01	1,0E-04	30,0	153	128	111	31	179	81
2	S-2	Orotava	58,0	1,1E+00	5,9E-01	6,8E-01	-2,3E-01	17,5	109	80	51		231	62
13	ALM	Orotava	65,0	1,1E+00	6,1E-01	6,8E-01	-2,1E-01	21,2	115	86	58		282	77
14	CUM	Orotava	61,0	1,2E+00	6,3E-01	7,2E-01	-2,0E-01	16,1	111	82	54		379	66
44	AAA	Orotava	45,0	1,0E+00	4,9E-01	5,8E-01	-3,4E-01	16,6	97	67	35		246	61
45	ARE	Orotava	58,0	1,1E+00	6,1E-01	6,9E-01	-2,2E-01	16,0	109	80	51		263	73
46	CNO	Orotava	49,0	9,8E-01	4,8E-01	5,5E-01	-3,4E-01	20,8	101	71	40		306	90
47	CLS	Orotava						20,6					289	73
48	POR	Orotava	36,0	8,8E-01	3,7E-01	4,5E-01	-4,5E-01	18,8	87	56	23		242	73
49	RC1	Orotava	49,0	1,0E+00	5,1E-01	5,8E-01	-3,2E-01	18,5	101	71	40		323	79
63	MEO	Orotava						19,2					277	63
64	PAS	Orotava						20,9					314	93
41	CAN	Taucho	86,0	1,2E+00	6,8E-01	7,4E-01	-1,3E-01	25,1	129	102	77		168	27
58	LAG	Taucho	118,0	1,3E+00	8,0E-01	8,6E-01	-7,7E-03	26,2	147	121	102		303	71
66	LQO	Taucho	95,4	1,2E+00	7,5E-01	8,2E-01	-7,1E-02	22,6	135	108	85		346	69
62	SBN	Tigaiga	29,2	8,5E-01	3,3E-01	4,1E-01	-5,0E-01	15,0	78	47	12		248	54
15	BAS	Valle E	59,0	1,0E+00	5,3E-01	5,9E-01	-2,9E-01	23,6	110	81	52		351	96
16	BVA	Valle E	60,6	1,1E+00	6,3E-01	7,1E-01	-2,0E-01	16,5	111	82	53		301	93
17	BEL	Valle E	17,0	4,4E-01	-3,9E-02	2,3E-02	-8,5E-01	26,0	58				294	102

N٥	Sigla	Región	SiO₂ (mg·L⁻¹)	IS Cuarzo	IS Calcedonia	IS Cristobalita	IS Sílice Amorfa	T ^a (°C) agua	Tª (ºC) Cuarzo	Tª (ºC) Calcedonia	Tª (ºC) Cristobalita	Tª (ºC) Sílice Amorfa	Tkn (°C)	Tkm (°C)
18	FLO	Valle E						27,2					317	87
19	FMS	Valle E	43,0	8,2E-01	3,4E-01	4,1E-01	-4,7E-01	26,0	95	65	33		303	89
20	GOT	Valle E	43,0	9,4E-01	4,3E-01	5,1E-01	-3,9E-01	19,0	95	65	33		296	85
21	LCO	Valle E	64,0	8,8E-01	4,3E-01	4,8E-01	-3,7E-01	34,0	114	85	57		314	92
22	MFO	Valle E	26,0	6,5E-01	1,6E-01	2,3E-01	-6,5E-01	23,3	74	42	7		305	93
23	OBI	Valle E	60,0	1,1E+00	6,1E-01	6,9E-01	-2,1E-01	17,0	111	81	53		223	130
24	PAL	Valle E	59,6	1,0E+00	5,4E-01	6,1E-01	-2,8E-01	21,6	110	81	52		287	90
25	PAR	Valle E	73,0	1,3E+00	7,4E-01	8,2E-01	-9,7E-02	14,0	120	92	66		331	90
26	PIE	Valle E	24,0	6,8E-01	1,7E-01	2,5E-01	-6,5E-01	19,2	71	39	3		291	92
27	POV	Valle E	68,0	1,2E+00	7,1E-01	8,0E-01	-1,3E-01	13,0	117	88	61		326	87
28	SFN	Valle E	58,0	9,2E-01	4,6E-01	5,1E-01	-3,5E-01	29,4	109	80	51		302	91
29	STA	Valle E	26,0	6,9E-01	1,9E-01	2,6E-01	-6,3E-01	22,0	74	42	7		293	84
30	VE2	Valle E	59,8	1,1E+00	5,9E-01	6,7E-01	-2,3E-01	18,9	110	81	52		245	95
32	BIL	Valle E	68,0	1,2E+00	6,5E-01	7,2E-01	-1,8E-01	19,0	117	88	61		297	91
43	FP2	Valle E	67,2	1,2E+00	6,7E-01	7,6E-01	-1,6E-01	15,4	116	88	60		308	94
31	BAN	Valle O	44,5	1,0E+00	4,9E-01	5,7E-01	-3,4E-01	16,0	97	66	35		288	91
33	CAO	Valle O	47,0	1,1E+00	5,3E-01	6,2E-01	-3,0E-01	15,0	99	69	38		268	57
34	CVO	Valle O	73,0	1,2E+00	6,9E-01	7,7E-01	-1,3E-01	18,0	120	92	66		318	91
35	HON	Valle O	62,0	1,2E+00	6,6E-01	7,4E-01	-1,8E-01	14,3	112	83	55		279	90
36	НСО	Valle O	61,0	1,2E+00	7,0E-01	7,9E-01	-1,4E-01	11,2	111	82	54		267	91
37	LON	Valle O	64,0	1,2E+00	6,4E-01	7,2E-01	-1,9E-01	17,0	114	85	57		281	88
38	REV	Valle O	20,5	6,4E-01	1,2E-01	2,0E-01	-7,0E-01	18,0	65	32	-4		289	91

En la Figura 4.65. se muestra de una manera gráfica el estado de solubilidad de las diferentes fases de la sílice disuelta en las 68 aguas subterráneas de las que se disponen datos de concentración de SiO₂. Se observa que todas las aguas subterráneas se encuentran sobresaturadas o en equilibrio con el cuarzo, y sólo las de las galerías Nº 17 (BEL) y Nº 73 (ANG), que presentan los menores contenidos de SiO₂ (17 y 15 mg·L⁻¹, respectivamente), no están supersaturadas con respecto a la calcedonia a la temperatura de muestreo, indicando que no es posible que estas dos muestras estén en equilibrio con la calcedonia a una temperatura mayor. Por tanto, no se puede aplicar dicho geotermómetro a ninguna de las dos muestras. Por otro lado, sólo las aguas subterráneas de las galerías Nº 42 (PIO) y Nº 59 (FVE), las cuales poseen los mayores contenidos en SiO₂ observados en la presente tesis, están en equilibrio o muy cerca de él con la sílice amorfa a la temperatura de muestreo.



Figura 4.65. Diagrama binario de la temperatura (en $^{\circ}$ C) del agua subterránea frente a la concentración de la sílice disuelta (SiO₂). También se han trazado las líneas de solubilidad de las diferentes fases de la sílice. Ver más explicación en el texto.

Por tanto, los geotermómetros a partir del cuarzo, cristobalita y calcedonia parecen los más indicados para obtener la temperatura de equilibrio. 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. Dada la ausencia del cuarzo como mineral primario en la composición petrológica de las rocas de Tenerife y los resultados incongruentes observados con la aplicación del geotermómetro de la cristobalita en los estudios de exploración geotérmica del IGME, se optó como geotermómetro más fiable el que involucraba a la calcedonia. La ecuación del geotermómetro de calcedonia que relaciona la temperatura de equilibrio con la concentración de la sílice disuelta es (Henley et al., 1984):

$$T(^{\circ}C) = \frac{1309}{(4,69 - \log S)} - 273,15$$
[4.6.]

Donde S representa el contenido en sílice disuelta en el agua expresada en mg·kg⁻¹. Las temperaturas de equilibrio obtenidas a través del geotermómetro químico que involucra la calcedonia varían entre 32 y 128 °C, con un valor promedio de 81 °C (Tabla 4.13.).

En la Figura 4.66. se ha comparado la temperatura del agua subterránea en el punto de muestreo con la temperatura de equilibrio con la calcedonia. Las aguas subterráneas con las menores temperaturas tanto de muestreo como de la calculada del equilibrio con la calcedonia (señaladas dentro del óvalo en la Figura 4.66.), coinciden con aguas de una baja mineralización que tienen una importante fracción de aguas con un tiempo de residencia reducido y, en algunos casos como la galería Nº 52 (CÑO), posiblemente relacionadas con un nivel acuífero colgado.



Figura 4.66. Diagrama binario de la temperatura de muestreo del agua subterránea y de la temperatura de equilibrio calculada según el geotermómetro de la calcedonia (ecuación 4.6.).

Representando en la Figura 4.66. la temperatura de equilibrio deducida frente a la altitud del punto de muestreo (que también indica la distancia a la costa), se observa que la mayoría de las aguas subterráneas ubicadas en el Valle de Icod-La Guancha dan una temperatura de equilibrio muy homogénea, en un rango entre 80 y 90 °C aproximadamente, independientemente de la cota y de la temperatura del agua subterránea en el punto de muestreo (rectángulos verdes en las Figuras 4.67).



Figura 4.67. Diagrama binario de la temperatura de equilibrio calculada según el geotermómetro de la calcedonia (ecuación 4.6.) y la altitud del punto de muestreo de las aguas subterráneas de la Tabla 4.13., agrupadas por regiones.

En la Figura 4.68. se ha representado la distribución espacial de las temperaturas de equilibrio del geotermómetro de la calcedonia (ecuación 4.6.) de las aguas subterráneas de la Tabla 4.13.. Las mayores temperaturas de equilibrio con la calcedonia se obtuvieron en la vertiente sur y suroccidental de la Caldera de Las Cañadas, mientras que en el Valle de Icod-La Guancha se observa una fuerte disminución de la temperatura desde las aguas subterráneas próximas al CTPV y aquellas de la franja costera. La mayor precipitación y permeabilidad de los materiales de relleno del CTPV en el Valle de Icod-La Guancha, que favorecen el aporte de aguas de recarga al acuífero, frente a la mayor aridez y menor permeabilidad de los materiales de la vertiente sur, pueden ser la causa de este marcado contraste de las temperaturas de equilibrio.



Figura 4.68. Mapa de distribución espacial en planta y en perfil (señalado en el mapa) de la temperatura de equilibrio obtenida a través del geotermómetro de la calcedonia (ecuación 4.6.) en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes de la Tabla 4.13.. Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.

Geotermómetros iónicos

Los geotermómetros iónicos están basados en la dependencia de la temperatura que tienen las reacciones de intercambio iónico (Henley et al., 1984), como la que se produce entre la albita y el feldespato potásico (FdK) según la reacción:

$$Albita + K^{+} = FdK + Na^{+}$$

$$[4.7.]$$

siendo la constante de equilibrio termodinámico (k) de la reacción 4.7. la siguiente:

$$k_{NaK} = \frac{a_{albita} \cdot a_{K^+}}{a_{FdK} \cdot a_{Na^+}}$$
[4.8.]

donde *a* es la actividad. No obstante si el FdK y la albita son fases puras, entonces la actividad de ambos es igual a 1 y la constante de equilibrio se puede expresar como:

$$k_{NaK} = \frac{a_{K^+}}{a_{Na^+}}$$
[4.9.]

Si la actividad y la concentración son prácticamente equivalentes a la temperatura y presión en que se encuentran las aguas subterráneas del acuífero, la ecuación 4.9. se puede reescribir como:

$$k_{NaK} = \frac{C_{K^+}}{C_{Na^+}}$$
[4.10.]

siendo *C* la concentración expresada en $mg \cdot Kg^{-1}$. Expresando la dependencia de la temperatura de la constante de equilibrio termodinámica con la ecuación de Van' t Hoff (Atkins y De Paula, 2002), se obtiene la siguiente expresión:

$$T (^{o}C) = A/[log(C_{K+}/C_{Na+})+B]-273,15$$
[4.11.]

Sustituyendo los valores de las constantes A y B según Giggenbach (1988), se obtiene el siguiente geotermómetro (expresando las concentraciones en ppm):

$$t_{Kn}(^{\circ}C) = \{1390/[1,75+\log(C_{K+}/C_{Na+})]\}-273,15$$
[4.12.]

despejando log(C_{K+}/C_{Na+}) de la ecuación 4.12. se obtiene que:

$$L_{Kn} = \log(C_{K+}/C_{Na+}) = 1,75 - (1390/T)$$
[4.13.]

siendo T la temperatura de equilibrio (en Kelvin).

Análogamente se puede obtener la temperatura de equilibrio que controla el intercambio iónico entre el K y el Mg a partir de la reacción (Henley et al., 1984):

Siguiendo el mismo procedimiento que para el geotermómetro de la relación Na/K, la temperatura de equilibrio de la relación K/Mg se puede obtener de la ecuación (expresando las concentraciones en ppm):

$$t_{Km} (^{\circ}C) = \{4410/[14,0-\log(C^{2}K/CMg)]\}-273,15$$
[4.15.]

$$L_{Km} = \log(C^{2}K/CMg) = 14,0-(4410/T)$$
[4.16.]

En la Tabla 4.13. se presentan las temperaturas de equilibrio de ambos geotermómetros para todas las muestras analizadas en la presente tesis. Las temperaturas de equilibrio obtenidas a partir de la relación iónica K/Na (t_{Kn}) oscilan entre los 161 de las aguas de la galería Nº 65 (BEG) y los 379 °C de la galería Nº 14 (CUM), con un valor promedio de 284 °C. Las temperaturas de equilibrio calculadas a partir de la relación iónica K/Mg (t_{Km}) son mucho menores, con valores que oscilan entre los 27 °C de las aguas de la galería Nº 41 (CAN) y los 130 °C de las aguas de la galería Nº 21 (LCO), con un valor promedio de 80 °C. El rango de temperaturas obtenidas con este último geotermómetro es muy similar al obtenido a partir del geotermómetro de la calcedonia, indicando que posiblemente este sea el rango más real. 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 (Henley et al., 1984), como indican los diagramas de estabilidad mineral que se comentarán más adelante.

En la Figura 4.69. se ha representado la temperatura de equilibrio calculada a partir de la relación iónica K/Mg (t_{Km}) frente a la altitud del punto de muestreo. Se observa que prácticamente todas las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas poseen una temperatura de equilibrio que está en un rango entre 80 y 100 °C (cuadrado verde en Figura 4.69.). Sólo las aguas subterráneas de la galería N° 21 (LCO) tienen una temperatura mucho

más elevada que el resto de las muestras del acuífero de Las Cañadas (130 °C). Por otro lado, en las aguas subterráneas de la Orotava y de la Dorsal NO se observa una cierta tendencia a aumentar la temperatura de equilibrio con la altitud y, por tanto, con la cercanía al CTPV (flechas amarilla y gris respectivamente en la Figura 4.69.).



4.69. Diagrama binario de la temperatura de equilibrio calculada según el geotermómetro de la relación iónica K/Mg (t_{Km}) (ecuación 4.15.) y la altitud del punto de muestreo.

Representando la distribución espacial de las temperaturas de equilibrio del geotermómetro de la relación K/Mg (ecuación 4.15.) de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis, se comprueba que las aguas más próximas al CTPV son las que poseen los mayores valores mientras que con la distancia al mismo la temperatura de equilibrio de las aguas subterráneas disminuye paulatinamente. Este resultado indica que el CTPV representa la principal zona de transferencia de calor, debido tal vez a la existencia de un gradiente geotérmico más elevado relacionado con un flujo anómalo de fluidos calientes.

En el perfil D-D´ de la Figura 4.70. se observa una cierta homogeneidad en la temperatura de equilibrio de las aguas subterráneas del Valle E, oscilando entre 75 y 100 °C aproximadamente (sin tener en cuenta las aguas de la galería N° 21-LCO). No obstante, se distingue claramente que las aguas subterráneas más profundas y cercanas al CTPV tienen una mayor temperatura de equilibrio que aquellas situadas aguas abajo donde la fracción de aguas de recarga es mayor.



Figura 4.70. Mapa de distribución espacial en planta y en perfil (señalado en el mapa) de la temperatura de equilibrio obtenida a través del geotermómetro de la relación iónica K/Mg (t_{Km}) (ecuación 4.15.) en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes de la Tabla 4.13. Planta: curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.

A partir de los cálculos geotermométricos realizados con la calcedonia y con la relación K/Mg se observa que, en general, los procesos de interacción agua-roca en el acuífero

de Las Cañadas se dan a una temperatura que oscila entre 80 y 100 °C. Sin embargo, aunque el rango de temperaturas de equilibrio es muy similar en ambos geotermómetros, la distribución espacial de las mismas es prácticamente a la inversa: en las Figura 4.68. y 4.70. se observa que las aguas subterráneas del acuífero de las Cañadas presentan unas temperaturas de equilibrio con la calcedonia y la relación K/Mg relativamente más bajas y más altas, respectivamente, que el resto de las aguas analizadas. Una posible causa es que en esta zona del acuífero se haya producido una importante precipitación de sílice, tal y como indica el estado de sobresaturación de la mayoría de las aguas subterráneas (Tabla 4.13.). Por tanto, la menor concentración de sílice daría una temperatura de equilibrio menor que la que se obtiene a través de la relación K/Mg.

A pesar de esta diferencia, en el perfil D-D´ de ambas figuras se observa claramente que las aguas subterráneas que fluyen hacia el mar a través del Valle de Icod-La Guancha experimentan un aumento de la temperatura de equilibrio con la altitud y proximidad a la Caldera de Las Cañadas y al CTPV indican que en esta zona la interacción agua-roca se da a una mayor temperatura. Esta tendencia también se ha observado en las aguas subterráneas de la Orotava y de la Dorsal N (Figura 4.70.).

Las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas con las mayores temperaturas de equilibrio corresponden a las de las galerías Nº 21 (LCO) y Nº 42 (PIO), con valores que oscilan entre 81 y 130 °C. En el caso de las aguas del sondeo Nº 1 (S-1), las temperaturas de equilibrio de la calcedonia y de la relación iónica K/Mg fueron de 60 y 91 °C, respectivamente (Tabla 4.13.).

4.4.2. DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD MINERAL

Consideraciones generales

Los procesos de alteración mineral más comunes en los acuíferos son los de disolución (hidrólisis) de los minerales silicatados según una reacción general del tipo (i.e. Drever, 1997):

Silicatos + H_2O + H^+ = Arcillas + Hidróxidos + Cationes [4.17.]

donde los hidrogeniones proceden normalmente de la disolución del $CO_2(g)$ en las aguas según la serie de reacciones:

$$CO_2(g) + H_2O = H_2CO$$
 [4.18.]

$$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$$
 [4.19.]

Los procesos de disolución e hidrólisis de los minerales silicatados dependen principalmente de la relación agua/roca, de la disponibilidad de CO₂ en el sistema, la temperatura del agua y del tiempo de residencia en el acuífero (Drever, 1997). En climas templados y húmedos, donde se producen abundantes precipitaciones y una circulación relativamente rápida en el acuífero, el mineral de alteración más común es la gibsita [Al(OH)₃], que se forma como producto de un lixiviado intenso de los minerales, quedando sólo los hidróxidos menos solubles. Cuando el lixiviado no es tan intenso, es decir, la relación agua/roca es algo menor y las aguas son también menos diluidas, se suele formar como mineral de alteración la caolinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, mientras que las aguas más concentradas están en equilibrio con esmectitas $[(Al,Ca)_8(Si_4O_{10})_3]$ y ceolitas $[AlSi_2O_6(Na,Ca)\cdot nH_2O]$ (Drever, 1997). Las aguas subterráneas con un tiempo de residencia relativamente largo y/o que se han acidificado por un aporte adicional de CO_2 o por oxidación de la pirita (FeS₂) (ver ecuación 4.1. en sección 4.1.1.), que en ambos casos favorece su agresividad, también responden a un grado de alteración elevado, estando en equilibrio con las esmectitas. Por el contrario, las aguas subterráneas que están en equilibrio con la caolinita, indican tanto una circulación rápida en sistema abierto de flujo de CO_2 como un empobrecimiento de ácido carbónico en un sistema cerrado. Por tanto, dichas aguas son producto de una meteorización con una mayor relación agua/roca y menor tiempo de residencia.

Otro de los factores que intervienen en los procesos de alteración de los minerales silicatados es la temperatura a la que interaccionan las aguas subterráneas con el medio poroso, especialmente en zonas donde existe un gradiente geotérmico anómalo, como las zonas volcánicamente activas. En el NE de Islandia, en función de la temperatura a la que interaccionan las aguas de los manantiales fríos (con temperaturas entre 0 y 10°C) con los basaltos que conforman el medio poroso, se produce un ensamblaje mineral en equilibrio u otro, transformándose por ejemplo las Ca-esmectitas en Ca-ceolitas o Laumontitas cuando la temperatura es superior a los 100 °C (Gislason y Eugster, 1987b).

En este contexto, los diagramas de estabilidad mineral han sido ampliamente utilizados para interpretar la influencia de la litología y de los procesos de alteración mineral en la composición química final de las aguas subterráneas (Gislason y Eugster, 1987b; Giggenbach, 1988; Veeger, 1991, Valentino et al., 1999; Muñoz, 2005; Federico et al., 2008). Estos diagramas suelen ser muy útiles para, en función del campo de estabilidad de los minerales en el que se representa cada agua subterránea, determinar el tipo de alteración mineral responsable de la composición química final de los equilibrios Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O con las aguas subterráneas de la isla de La Palma para determinar el grado de madurez o evolución geoquímica de las aguas subterráneas a partir de los productos de meteorización con los que están en equilibrio.

Los diagramas de actividad mineral más utilizados son aquellos que involucran los equilibrios $Na_2O-CaO-K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Para ello, dada las bajas concentraciones de aluminio disuelto que suele tener en las aguas naturales, se asume que todo el contenido en aluminio queda retenido en la fase sólida. De esta manera se reducen el número de variables y se pueden construir diagramas bidimensionales de las relaciones de estabilidad entre los diferentes minerales en sistemas de cuatro componentes (Si, H⁺, OH⁻, y uno o más de los cuatro cationes: Na^+ , Ca^{+2} , K^+ o Mg^{+2}) (Drever, 1997).

Los minerales de la arcilla que más comúnmente se representan en dichos diagramas son la gibsita $[Al(OH)_3]$ y los de los grupos de la caolinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ y la esmectita $[Catión_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 \times nH_2O]$. En menor medida también se suelen
representar las arcillas del grupo de las ceolitas [AlSiO₂O₆(Na,Ca) x nH₂O] y cloritas $[(Mg,Fe^{+2})_5Al(OH)_8(AlSi_3O_{10})]$. Es importante recordar que aunque las aguas se representen en los campos de estabilidad de estas fases minerales, no implica necesariamente que dichos minerales estén presentes en el medio poroso, ya que usualmente se considera la concentración constante de algún otro material como la sílice, y eso no ocurre necesariamente en el sistema natural bajo estudio. Sólo mediante estudios petrológicos y mineralógicos de los propios materiales y del tipo de ambiente geológico en estudio se puede aceptar o descartar su existencia.

Relación agua-minerales

Las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis se han representado en los diagramas de actividad mineral que involucran los equilibrios Na₂O-K₂O-CaO-MgO-(Al₂O₃)-SiO₂-H₂O (Bowers et al., 1984). Dado que las líneas que separan los distintos campos de estabilidad o equilibrio mineral en los diagramas son función de la temperatura y la presión de equilibrio (Bowers et al., 1984), se ha tratado de reproducir las condiciones termodinámicas en las que se ha podido producir la interacción agua-roca, a partir de los resultados obtenidos a través de los geotermómetros. En éstos se observó que las temperaturas de equilibrio obtenidas a través del geotermómetro químico que involucra la calcedonia varían entre 32 y 128 °C, con un valor promedio de 81 °C (Tabla 4.13.). Por ello, se han utilizado dos diagramas para cada catión con condiciones termodinámicas finales: uno en el que se supone que la interacción ha tenido lugar en condiciones similares a las del punto de muestreo, tomando 25 °C de temperatura y 1 bar de presión, y otro en el que se supone que la interacción se ha producido a una temperatura máxima de 150 °C y una presión de 50 bares. En cada uno de los diagramas también se ha representado las líneas de solubilidad del cuarzo y la sílice amorfa, como miembros superior e inferior de la actividad de la sílice disuelta en las aguas naturales (Drever, 1997).

En los diagramas del equilibrio Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (Figura 4.71.) se observa que en las condiciones de muestreo (25 °C y 1 bar) la mayoría de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis están en el campo de estabilidad de la Pirofilita (esmectita) o de la Albita (feldespato), que representan las fases minerales más evolucionadas, y sólo las aguas subterráneas de los puntos N° 73 (ANG) y 10 (TAM) están en el campo de estabilidad de la caolinita. En las condiciones más profundas (150 °C y 50 bares) la mayoría de las aguas se representan a lo largo de la línea de equilibrio Paragonita (mica)-Albita e incluso algunas están en equilibrio con la Analcima (ceolita). En este diagrama hay más aguas subterráneas en el campo de estabilidad de la caolinita que en las condiciones de muestreo, como las aguas de las galerías N° 7 (NIA), 9 (SCE), 11 (ESU), 12 (FFA) y 52 (CÑO), las cuales son todas aguas relativamente diluidas con una fracción importante de recarga.



Figura 4.71. Diagramas binario $Log(aSiO_2)$ vs Log(aNa)+pH y vs Log(aK)+pH en los que se han representado las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis agrupadas por regiones y los campos de estabilidad mineral de los equilibrios $Na_2O-Al_2O_3$ -SiO_2-H₂O (superior) y K₂O -Al₂O₃-SiO_2-H₂O (inferior) a 25 °C y 1 bar (izquierda) y a 150 °C y 50 bares (derecha). Líneas rayadas verticales: líneas de solubilidad del cuarzo (a) y de la sílice amorfa (b). Fuente: Bowers et al. (1984).

En cuanto al equilibrio $K_2O-AI_2O_3-SiO_2-H_2O$ (Figura 4.71.), la situación es similar al equilibrio anterior en ambas condiciones termodinámicas, aunque en este caso sólo las aguas subterráneas del punto N^o 52 (CÑO) cae en el campo de estabilidad de la caolinita en ambos

diagramas. La mayoría de las aguas caen próximas a la línea de equilibrio entre la moscovita y el feldespato potásico (FdK). En las condiciones de muestreo (25 °C y 1 bar) todas las aguas subterráneas se agrupan en el campo de estabilidad del FdK, excepto las aguas subterráneas de los puntos N° 10 (TAM) y 62 (SBN) que están muy próximos a la línea de coexistencia caolinita-FdK.

Según el diagrama del equilibrio CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (Figura 4.72.), en las condiciones de muestreo la mayoría de las muestras se agrupan alrededor de la línea de equilibrio con la sílice amorfa y en los campos de estabilidad de la Pirofilita y la Laumontita (ceolita cálcica). Sólo las aguas subterráneas con un menor contenido iónico se separan de dicho grupo hacia el campo de estabilidad de la caolinita, como las de los puntos Nº 10 (TAM), 62 (SBN) y 73 (ANG). En condiciones más profundas (150 °C y 50 bares), las aguas subterráneas se distribuyen entre los campos de estabilidad de la anortita (feldespato) y de la grosularia (granate) y próximas al equilibrio con el cuarzo. La grosularia es un mineral típico de zonas sometidas a metamorfismo de contacto próximas a una cámara magmática. Dado que los geotermómetros indican una temperatura máxima de equilibrio de 130 ºC, aunque las aguas subterráneas a 150 °C y 50 bares estén en el campo de estabilidad de la grosularia, posiblemente en la realidad no se alcancen las condiciones termodinámicas necesarias para la formación de la misma en la zona por la que circulan las aguas subterráneas analizadas. De hecho las aguas de la galería Nº 42 (PIO) que tienen la temperatura de equilibrio calculada a través de la calcedonia más elevada (128 ºC) están sobre la línea de equilibrio entre la Laumontita y la Anortita.

Respecto al equilibrio MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (Figura 4.72.), tanto en las condiciones de muestreo (25 °C y 1 bar) como en condiciones más profundas (150 °C y 50 bares), la mayoría de las aguas subterráneas están claramente en el campo de estabilidad del clinocloro (clorita). Sólo en el caso del diagrama de equilibrio a 25 °C y 1 bar existen algunas aguas subterráneas en el campo de estabilidad de la caolinita, como las de los puntos de muestreo N° 10 (TAM), 52 (CÑO) y 62 (SBN), y sobre las líneas de coexistencia caolinita-pirofilita, como aquellas que drena la galería N° 42 (PIO).



Figura 4.72. Diagramas binario $Log(aSiO_2)$ vs Log(aCa)+2pH y vs Log(aMg)+2pH en los que se han representado las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis agrupadas por regiones y los campos de estabilidad mineral de los equilibrios CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (superior) y MgO -Al₂O₃-SiO₂-H₂O (inferior) a 25 °C y 1 bar (izquierda) y a 150 °C y 50 bares (derecha). Líneas rayadas verticales: líneas de solubilidad del cuarzo (a) y de la sílice amorfa (b). Fuente: Bowers et al. (1984).

Respecto a la solubilidad de las fases de la sílice disuelta, se observa que en todos los diagramas con las condiciones de muestreo (25 °C y 1 bar), la estabilidad mineral de las aguas parece estar definida por la solubilidad de la sílice amorfa, ya que las aguas se agrupan

alrededor de esa línea. Por otro lado a 150 C y 50 bares, la fase de la sílice que parece dominar la composición de las aguas es el cuarzo. Estos diagramas sugieren que si bien otros minerales de alteración podrían estar presentes, son los minerales de la sílice los que determinan la estabilidad de las aguas.

4.4.3. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO QUÍMICO

Según los estudios llevados a cabo por Giggenbach (1984, 1988, 1991) en sistemas hidrotermales de varios lugares del mundo, a partir de las concentraciones relativas de los aniones y cationes en las aguas termales y en las rocas de la corteza, se pueden observar geoindicadores que permiten determinar las condiciones de equilibrio de la interacción aguaroca. Los diagramas desarrollados por Giggenbach (1984, 1988, 1991) también permiten clasificar las aguas hidrotermales y estudiar las reacciones químicas involucradas en la formación de los ensamblajes minerales que se suelen encontrar en estos sistemas. Es importante destacar que Giggenbach (1984, 1988) asume idealidad en las soluciones y, por tanto, las actividades de los cationes y aniones representados en los diferentes diagramas se expresan como concentraciones. En los diagramas logarítmicos, como los usados por Giggenbach (1984, 1988), la diferencia entre la actividad de la solución ideal (concentración) y la actividad de la solución real (actividad), si dicha solución no es muy concentrada, es prácticamente imperceptible (López, 1992).

A continuación se muestran los cuatro principales diagramas desarrollados por Giggenbach (1984, 1988, 1991) para las aguas relacionadas con sistemas volcánicohidrotermales, que en el presente trabajo se han aplicado a las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes.

■ Diagrama triangular CI-HCO₃⁻-SO₄²⁻

En este diagrama propuesto por Giggenbach (1991) las aguas se clasifican en función del anión dominante como aguas sulfatadas, cloruradas o bicarbonatadas. Todas las aguas analizadas en la presente tesis tienen una composición aniónica típica de aguas bicarbonatadas que fluyen a lo largo de los flancos de edificios volcánicos ("aguas bicarbonatadas periféricas") y/o de aguas frías ricas en carbonatos que circulan por acuíferos volcánicos relativamente someros (Arnorsson, 1983; Giggenbach, 1991; Federico et al., 2002) (Figura 4.73.).



Figura 4.73. Diagrama triangular de la concentración de HCO_3 -Cl-SO₄ en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis, agrupadas por regiones. También se ha representado la muestra de condensado de las fumarolas del Teide (Albert-Beltrán et al., 1989. 1990). Figura inferior: detalle de la figura superior. Modificado de Giggenbach (1991).

En este diagrama también se ha representado la muestra de condensados de las fumarolas del Teide analizada por el IGME en 1984 y publicada por Albert-Beltrán et al. (1989, 1990). Las aguas subterráneas, con una tendencia hacia las aguas sulfatadas que tienen como

términos finales las de las galerías Nº 3 (HLA) y 21 (LCO), tienen una composición aniónica similar a la de los condensados del Teide, indicando la influencia de la disolución de los gases endógenos en la composición aniónica de las aguas subterráneas del acuífero.

Diagrama Na-K-Mg-Ca

En este diagrama se considera, a partir de las concentraciones de Na, K, Ca y Mg, el grado de equilibrio de las aguas subterráneas analizadas con un ensamblaje mineral formado por albita [NaAlSi₃O₈], feldespato potásico (FdK) [K(AlSi₃O₈)], moscovita [KAl₂(Al,Si)₄O₁₀(OH,F)₂], clinocloro [(Mg,Fe⁺²)₅Al((OH)₈(AlSi₃O₁₀)], calcita [CaCO₃] y cuarzo [SiO₂], los cuales son muy comunes en zonas de alteración hidrotermal (López, 1992). Giggenbach (1984) sugiere que el equilibrio entre estos minerales se puede describir a través de las siguientes reacciones:

De acuerdo a Giggenbach (1984), las constantes de equilibrio k_1 , k_2 y k_3 para estas tres reacciones son funciones conocidas de la temperatura. Por ejemplo, de la reacción 4.18.a se puede obtener que $\log k_1 = \frac{a_{Na^+}}{a_{K^+}}$. Por tanto a una temperatura dada se puede conocer la $10c_{K^+}$

relación $\frac{a_{Na^+}}{a_{K^+}}$, así como la relación $\frac{10c_{K^+}}{10c_{K^+} + c_{Na^+}}$ para soluciones ideales acuosas, siendo *c* la

concentración molar.

Si se adicionan las reacciones 4.19 y 4.20 se obtiene que $\log \frac{a_{Ca^{+2}}}{a_{Mg^{+2}}} = \log k_2 + \log k_3 - \log fCO_2$; donde log fCO_2 representa la fugacidad de CO_2 que también es función de la temperatura. De manera análoga, para una temperatura dada también se puede conocer la relación $\frac{a_{Ca^{+2}}}{a_{Mg^{+2}}}$, así como la relación $\frac{10c_{Mg^{+2}}}{10c_{Mg^{+2}} + c_{Ca^{+2}}}$ para soluciones

ideales acuosas.

En la Figura 4.74. el eje de abscisas se define como la relación $\frac{10c_{K^*}}{10c_{K^*} + c_{_{Na^*}}}$ y el eje

de ordenadas como la relación $\frac{10c_{_{Mg^{+2}}}}{10c_{_{Mg^{+2}}} + c_{_{Ca^{+2}}}}$. De esta manera, los ejes de ordenadas izquierdo y

derecho representan el lado del Na sin K en la solución y el lado del K sin Na en la solución, respectivamente. Los ejes de abscisas superior e inferior representan la misma composición pero respecto al Mg y al Ca, respectivamente. La línea negra gruesa en el diagrama representa el equilibrio completo para las tres reacciones a diferentes temperaturas (en °C). Si un agua se representa sobre esa línea, significa que el ensamblaje mineral descrito anteriormente debería coexistir con la solución. Giggenbach (1988) ha encontrado que las aguas asociadas a los sistemas volcánico-hidrotermales siguen el paso de reacción indicado por la flecha verde en la Figura 4.74., desde la disolución de las rocas de la corteza hasta una condición de equilibrio completo.

En el diagrama Na-K-Ca-Mg de la Figura 4.74. se han representado las concentraciones relativas de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis, así como de disolución isoquímica resultante de 1 gramo de las dos muestras de rocas fonolítica y basáltica representativas del medio poroso, en 1 litro de agua pura (ver Tabla 4.10.). Se puede observar que en general casi todas las aguas subterráneas parecen seguir la tendencia general obtenida por Giggenbach (1988) (línea verde gruesa), sugiriendo que su composición catiónica es, en parte, el resultado en diferentes proporciones de los procesos de mezcla entre las rocas fonolíticas y basálticas y un equilibrio total agua-roca marcado por la línea de equilibrio (línea negra).



Figura 4.74. Diagrama 10 cK/ (10 cK + cNa) versus 10 cMg/(10 cMg + cCa) de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes, agrupadas por regiones. 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).

La composición química del agua del sondeo S-1 refleja, tal y como cabía esperar, una de las aguas menos evolucionadas de las aquí representadas. Las aguas subterráneas del Valle de Icod-La Guancha más evolucionadas o próximas al equilibrio son los de las galerías Nº 21 (LCO) y Nº 28 (SFN). Las aguas subterráneas de las galerías Nº 11 (ESU) y 42 (PIO) de la zona de Guajara, se encuentran más cerca del equilibrio. Sin embargo, mientras las aguas de la galería Nº 11 (ESU) son aguas de recarga en tránsito hacia la zona saturada con un corto tiempo de residencia, las aguas de la galería Nº 42 (PIO) son posiblemente una mezcla entre una pequeña fracción de aguas de recarga indicada por el bajo contenido en cloruros (5 mg·L⁻¹) y una fracción mayoritaria de aguas más profundas y con un mayor tiempo de residencia en el acuífero indicada por la elevada concentración de SiO₂ (130 mg·L⁻¹).

Las aguas subterráneas que drenan las galerías 41 (CAN), 54 (HLN), 59 (FVE) y 67 (ABA) también están próximas al equilibrio con el ensamblaje mineral anteriormente nombrado, indicando que se trata de aguas subterráneas con un alto grado de interacción agua-roca. En las aguas de las galerías N° 54 (HLN) y 59 (FVE), la presencia de gases y diversas anomalías hidrogeoquímicas (sulfatos, cloruros, etc.) indican que la interacción es principalmente producto de la elevada agresividad de las aguas favorecida por la disolución de gases profundos calientes y ácidos (CO₂, H₂S, SO₂, HCl) en el acuífero, mientras que en las aguas de las galerías N° 41 (CAN) y 67 (ABA), la ausencia de anomalías hidrogeoquímicas indica que es más probable que se trate de aguas subterráneas antiguas y, por tanto, con un largo tiempo de residencia en el acuífero.

Diagrama triangular Mg-Na-K

Giggenbach (1988) elaboró un diagrama triangular para, a partir de las actividades de Na, K y Mg, estudiar la madurez de las aguas asociadas a sistemas hidrotermales, con respecto a las reacciones:

Albita + K + = FdK + Na +[4.23.]

0,8 moscovita + 0,2 clinocloro + 5,4 sílice + 2 K⁺ = 2,8 FdK + 1,6 H₂O + Mg⁺² [4.24.]

0,8 moscovita + 0,2 clinocloro + 5,4 sílice + 2 Na⁺ = 2 Albita + 1,6 H₂O + Mg⁺² [4.25.]

De acuerdo a Giggenbach (1988), la dependencia de las constantes de equilibrio de estas tres reacciones con respecto a la temperatura permite expresar las relaciones de actividades (concentraciones, para soluciones ideales) de la siguiente manera:

$$\log \frac{(a_{Na^+})^2}{a_{Mg^{+2}}} = L_{nm} = 10,5 - \frac{1630}{(t+273,15)}$$
[4.26.]

$$\log \frac{(a_{K^+})^2}{a_{Mg^{+2}}} = L_{km} = 14,0 - \frac{4410}{(t+273,15)}$$
[4.27]

$$\log \frac{a_{K^+}}{a_{Na^+}} = L_{kn} = 1,75 - \frac{1390}{(t+273,15)}$$
[4.27.]

En una solución ideal, las concentraciones de Na, K y Mg para un agua a una temperatura dada en equilibrio completo con un ensamblaje mineral de cuarzo, albita, feldespato potásico, clinocloro y moscovita, vienen definidas por estas tres ecuaciones. De esta manera se obtienen las concentraciones de Na, K y Mg en el equilibrio a diferentes temperaturas y se representan en un diagrama triangular como el de la Figura 4.75., el cual presenta la relación de concentraciones de Na/1000, K/100 y Mg^{1/2}.

En el diagrama Na-K-Mg^{1/2} también se representan dos grupos de líneas de valores constantes de las relaciones Na/K y 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} corresponden a un único valor de temperatura, cada una de esas líneas es una isoterma. Las líneas continuas y discontinuas representan las isotermas t_{Kn} y t_{Km} obtenidas de las ecuaciones 4.11. y 4.14., respectivamente. 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. El IM se calcula, a partir de L_{Km} y L_{Kn}, a través de la siguiente ecuación:

$$MI = 0,315 \cdot L_{Km} - L_{Kn}$$
 [4.29.]

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).

Casi todas las aguas subterráneas seleccionadas del acuífero de Las Cañadas representadas en la Figura 4.75., excepto las de las galerías Nº 21 (LCO) y Nº 42 (PIO), caen muy próximas a la esquina del Mg^{2+} y cerca de las líneas de disolución isoquímica de las rocas, indicando que son aguas inmaduras (que no han alcanzado el equilibrio químico). Según Giggenbach (1988) las aguas inmaduras son inadecuadas para la evaluación de las temperaturas de equilibrio a través de la relación Na/K (t_{Kn}), aunque para aquellas que no son demasiado ácidas sí se puede aplicar el geotermómetro de la relación K/Mg (t_{Km}). Teniendo en cuenta que el pH más bajo medido en las aguas subterráneas en la presente tesis es de 6,2 unidades de pH, se asume que el geotermómetro t_{Km} puede aplicarse a todas las aguas. Las aguas subterráneas de la galerías Nº 21 (LCO) son junto con las de la galería Nº 42 (PIO), las únicas cuyas aguas subterráneas están parcialmente equilibradas, es decir, con un índice de madurez alrededor de 2 (IM=2,01 y 1,81, respectivamente) y a las que se les puede, por tanto, aplicar ambos geotermómetros iónicos (t_{Km} y t_{Kn}). Las aguas subterráneas de las galerías Nº 21 (LCO) y N° 42 (PIO) indican unas temperaturas de equilibrio t_{Kn} y t_{Km} de 223 °C y 130 °C, y de 179 °C y 81 °C, respectivamente. En el caso de la galería Nº 21 (LCO), cuyo frente está bajo el CTPV, todos estos factores parecen indicar que las aguas subterráneas que capta dicha galería proviene de una circulación larga y profunda cercana al sistema volcánico-hidrotermal, lo que ha favorecido los procesos de calentamiento y consecuente precipitación de minerales (i.e. calcita, ver Figura 4.48.). De hecho es una de las aguas subterráneas con contenidos más bajos de Ca y Mg y con mayor temperatura (ver Tabla 4.5.). Los valores de pH de las aguas subterráneas de dicha galería también son elevados (8,4), indicando largos tiempos de residencia y por tanto que se están aproximando al equilibrio químico (ver Tabla 4.5.).



Figura 4.75. Diagrama Mg-Na-K en el que se han representado todas las muestras de aguas subterráneas analizadas en la presente tesis agrupadas por la región a la que pertenezcan, así como una muestra promedio típica del agua del mar (Goldbert, 1961). Tanto t_{kn} (líneas continuas) como t_{km} (líneas discontinuas) son isotermas que indican las diferentes temperaturas de equilibrio (en °C). Las líneas azul y violeta representan las soluciones resultantes de la disolución isoquímica de las rocas fonolítica y basáltica del medio poroso del acuífero de Las Cañadas, respectivamente. Figura inferior: detalle de la figura superior. Modificado de Giggenbach (1988).

Si se asume que las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas, con suficiente tiempo de interacción en el acuífero, pueden evolucionar hacia la composición química del agua de la galería Nº 21 (LCO), se puede inferir (prolongando una recta que una el resto de aguas con ésta última) que la temperatura de equilibrio en el acuífero es de 220 °C aproximadamente. Sin embargo, ya se ha comprobado durante el estudio de las temperaturas de equilibrio a través de los geotermómetros (sección 4.4.1.) que las aguas del acuífero de Las Cañadas no pueden alcanzar esta temperatura. Además, Giggenbach (1988) desestima que se pueda usar el geotermómetro Na/K en aguas inmaduras como las aquí representadas.

La composición química de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis y representadas en la Figura 4.75. junto a las líneas de disolución isoquímica de 1 a 1000 g de las dos muestras de rocas basáltica (línea violeta) y fonolítica (línea azul) representativas del medio poroso (Tabla 4.10.), indica que pueden ser tanto el producto de un proceso de disolución isoquímica de 1 a 7 gramos de roca fonolítica como de 10 a 100 gramos de roca basáltica por litro de agua.

La muestra de agua de mar también representada en la Figura 4.5. está parcialmente equilibrada con un IM=2,09 (t_{kn} =162 °C; t_{km} =97°C) que refleja posiblemente las elevadas temperaturas de interacción con los basaltos de las dorsales medioceánicas (Giggenbach, 1988).

■ Diagrama K-Ca-Mg-CO₂

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 la mayoría de las presentes en el acuífero de Las Cañadas, 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 (fCO₂) 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, moscovita y calcita a partir de las reacciones 4.25 y 4.26.

0,8 moscovita + 0,2 clinocloro + 5,4 sílice + 2 K⁺ = 2,8 FdK + 1,6 H₂O + Mg⁺² [4.30.]

$$3 \text{ FdK} + \text{CO}_2 + \text{Ca}^{+2} = \text{moscovita} + \text{calcita} + 6 \text{ sílice} + 2 \text{ K}^+$$

$$[4.31.]$$

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 (fCO₂) 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 (Fd K) y moscovita según la reacción 4.26. De esta reacción y su constante de equilibrio, se obtiene un geobarómetro que relaciona la fCO₂ con el contenido en K⁺ y Ca⁺² :

$$\log \frac{(c_{K^+})^2}{c_{Ca^{+2}}} = L_{kc} = \log fCO_2 + 3,0$$
[4.32.]

Siendo *c* la concentración expresada en mg·Kg⁻¹. Como la fCO₂ es función de la temperatura, Giggenbach ha establecido que:

$$L_{kc} = 0.0168 t_{kc} - 0.78$$
[4.33.]

Para poder correlacionar la fCO_2 obtenida en la ecuación 4.32., con su temperatura de equilibrio, es necesario el uso de un geotermómetro que se equilibre a una velocidad y bajo condiciones similares al geobarómetro L_{Kc}. Éste es el de la relación K-Mg (L_{km}) ya descrito en la ecuación 4.15..

En la Figura 4.76. se representan L_{km} 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 4.31. 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, al igual que en el diagrama triangular de Na-K-Mg, un Índice de Madurez (IM) = 2 (Giggenbach, 1988). Así, las aguas situadas por debajo de IM =2 no pueden utilizar el geobarómetro Lkc de la ecuación 4.33.



Figura 4.76. Diagrama $L_{Km} = \log(cK^+)^2 / cMg^{2+} = 14 - (4410/t_{km}(^{\circ}C))$ frente a

 $L_{Kc} = \log(cK^+)^2/cCa^{2+} = fCO_2 + 3,0$. La concentración de cada especie (c_i) se expresa en mg·L⁻¹. El contenido en CO₂ de la fases líquida y vapor (líneas naranjas y verdes respectivamente) es función de la fugacidad de CO₂ (fCO₂, en bares) y de la temperatura de equilibrio del geotermómetro t_{Km}. Las líneas roja y azul representan la disolución isoquímica del basalto y de la fonolita, respectivamente, en función de la masa de roca disuelta (en gramos). Modificado de Giggenbach, 1988.

Casi todas las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis están por debajo de la línea de equilibrio fluido/roca, es decir, se trata de aguas inmaduras y con una fCO_2 mayor que la de la ecuación 4.19. y que, por tanto, están sobresaturadas en calcita. Se puede observar que las aguas de cada sector del sistema, evolucionan sobre una línea que va de una región con mayor concentración de CO_2 en la fase acuosa, a una región en la que el CO_2 disuelto es mayor y más próximo a la línea de equilibrio, sugiriendo el consumo de CO_2 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 Lkc, excepto a las aguas de la galería Nº 21 (LCO), que poseen un IM muy próximo a 2 (ver Tabla 4.14.). Las aguas subterráneas de esta galería poseen una temperatura de equilibrio t_{km} de 130 °C y una fCO_2 de 2.38 bares (ver Tabla 4.14.). Las únicas aguas que se encuentran por encima de la línea de equilibrio son las de la galería Nº 11 (ESU), las cuales pertenecen a aguas de recarga en tránsito hacia la zona saturada.

Tabla 4.14. Valores de los diferentes parámetros utilizados para la representación de las aguas subterráneas en los diagramas de Giggenbach (1988) que corresponden con las Figuras 4.74., 4.75. y 4.76.. fCO_2 se expresa en bares; t_{kn} y t_{km} se expresa en °C.

No	Sigla	Región	L _{nm}	L _k n	L _{km}	L _{kc}	log fCO₂	fCO ₂	t _{kn}	t _{km}	IM
70	S-1	Arico	2,36	-0,49	1,38	1,26	-1,74	0,02	348	76	0,92
71	S-2	Arico	3,32	-1,12	1,08	1,08	-1,92	0,01	211	68	1,46
72	HLA	Arico	2,77	-0,68	1,40	1,40	-1,60	0,02	298	77	1,12
60	JUN	Arico	3,66	-0,82	2,03	1,92	-1,08	0,08	269	95	1,45
73	LGA	AricoFasnia	2,39	-0,56	1,28	2,20	-0,80	0,16	329	73	0,96
61	TAG	AricoFasnia	2,59	-0,70	1,20	1,13	-1,87	0,01	295	71	1,07
74	NIA	AricoFasnia	2,49	-0,56	1,36	1,36	-1,64	0,02	328	76	0,99
1	RBO	Cañadas	3,03	-0,57	1,88	2,45	-0,55	0,28	325	91	1,17
4	SCE	Chasogo	3,35	-0,80	1,74	2,51	-0,49	0,32	272	87	1,35
5	TAM	Chasogo	3,19	-0,82	1,55	1,48	-1,52	0,03	267	81	1,31
6	ESU	Chasogo	3,47	-0,82	1,83	2,25	-0,75	0,18	268	89	1,40
7	FFA	Chasogo	3,12	-0,63	1,86	1,75	-1,25	0,06	311	90	1,22
8	ALM	Chasogo	3,08	-1,02	1,04	1,30	-1,70	0,02	229	67	1,35
40	CUM	Chasogo	2,56	-0,45	1,65	1,29	-1,71	0,02	358	84	0,97
10	BAS	Chasogo	2,76	-0,58	1,60	1,45	-1,55	0,03	324	82	1,08
50	BVA	Dorsal NO	3,46	-1,08	1,30	2,32	-0,68	0,21	218	74	1,49
51	BEL	Dorsal NO	2,71	-0,93	0,85	0,97	-2,03	0,01	245	62	1,20
52	FLO	Dorsal NO	2,91	-0,86	1,19	0,87	-2,13	0,01	259	71	1,23
53	FMS	Dorsal NO	3,13	-1,06	1,01	1,08	-1,92	0,01	222	66	1,38
54	GOT	Dorsal NO	3,58	-1,30	0,99	2,47	-0,53	0,29	183	66	1,61
3	LCO	Dorsal NO	3,26	-0,66	1,93	2,93	-0,07	0,86	302	92	1,27
55	MFO	Dorsal NO	2,96	-0,61	1,74	1,63	-1,37	0,04	315	86	1,16
39	OBI	Dorsal NO	2,18	-0,41	1,36	1,37	-1,63	0,02	370	76	0,84
9	PAL	Dorsal NO	2,68	-0,56	1,56	1,68	-1,32	0,05	327	81	1,05
56	PAR	Dorsal NO	3,39	-0,99	1,42	1,62	-1,38	0,04	235	77	1,43
57	PIE	Dorsal NO	3,17	-0,69	1,78	2,00	-1,00	0,10	296	88	1,25
68	POV	Dorsal Sur	2,58	-0,70	1,18	1,13	-1,87	0,01	294	71	1,07
59	SFN	Dorsal Sur	3,51	-1,15	1,21	0,97	-2,03	0,01	206	72	1,53
69	STA	Dorsal Sur	2,17	-0,53	1,11	0,93	-2,07	0,01	337	69	0,88
67	VE2	Granadilla	3,61	-1,45	0,70	0,92	-2,08	0,01	161	58	1,67
65	BAN	Granadilla	2,20	-0,40	1,41	1,23	-1,77	0,02	374	77	0,84
11	BIL	Guajara	2,70	-1,18	0,33	-0,84	-3,84	0,00	201	49	1,29
12	CAO	Guajara	2,54	-0,73	1,07	0,77	-2,23	0,01	286	68	1,07
42	CVO	Guajara	4,20	-1,32	1,56	0,99	-2,01	0,01	179	81	1,81
44	HON	Orotava	2,87	-1,01	0,86	0,95	-2,05	0,01	231	62	1,28
13	HCO	Orotava	2,93	-0,75	1,42	2,85	-0,15	0,71	282	77	1,20
45	LON	Orotava	1,76	-0,38	1,00	1,22	-1,78	0,02	379	66	0,70
46	REV	Orotava	2,67	-0,93	0,82	0,94	-2,06	0,01	246	61	1,18

No	Sigla	Región	L _{nm}	L _k n	L _{km}	L _{kc}	log fCO₂	fCO₂	t _{kn}	t _{km}	ІМ
47	MA1	Orotava	2,93	-0,84	1,24	1,39	-1,61	0,02	263	73	1,23
14	SJO	Orotava	3,15	-0,65	1,85	2,78	-0,22	0,61	306	90	1,23
63	CAN	Orotava	2,72	-0,72	1,27	1,40	-1,60	0,02	289	73	1,12
64	PIO	Orotava	3,16	-0,95	1,26	1,32	-1,68	0,02	242	73	1,35
48	FP2	Orotava	2,63	-0,58	1,46	1,57	-1,43	0,04	323	79	1,04
49	AAA	Orotava	2,45	-0,78	0,90	1,06	-1,94	0,01	277	63	1,06
2	ARE	Orotava	3,19	-0,62	1,96	2,65	-0,35	0,45	314	93	1,23
41	CNO	Taucho	2,14	-1,40	-0,67	-0,85	-3,85	0,00	168	27	1,19
58	CLS	Taucho	2,51	-0,66	1,19	2,09	-0,91	0,12	303	71	1,04
66	POR	Taucho	2,11	-0,50	1,12	0,92	-2,08	0,01	346	69	0,85
62	RC1	Tigaiga	2,35	-0,92	0,52	0,51	-2,49	0,00	248	54	1,08
15	ARG	Valle E	3,02	-0,48	2,07	2,76	-0,24	0,58	351	96	1,13
16	BVE	Valle E	3,31	-0,67	1,97	2,55	-0,45	0,35	301	93	1,29
17	CÑO	Valle E	3,66	-0,70	2,25	2,56	-0,44	0,36	294	102	1,41
32	CUB	Valle E	2,98	-0,61	1,76	2,09	-0,91	0,12	317	87	1,16
18	HLN	Valle E	3,14	-0,66	1,81	1,92	-1,08	0,08	303	89	1,23
19	HPO	Valle E	3,07	-0,69	1,69	1,89	-1,11	0,08	296	85	1,22
43	SF3	Valle E	3,14	-0,62	1,91	2,43	-0,57	0,27	314	92	1,22
20	SJC	Valle E	3,26	-0,65	1,95	2,52	-0,48	0,33	305	93	1,27
21	LAG	Valle E	5,16	-1,05	3,05	3,38	0,38	2,38	223	130	2,01
22	FVE	Valle E	3,32	-0,73	1,85	2,51	-0,49	0,32	287	90	1,31
23	NSL	Valle E	2,96	-0,55	1,86	2,42	-0,58	0,26	331	90	1,14
24	CHI	Valle E	3,36	-0,72	1,92	2,37	-0,63	0,24	291	92	1,32
25	SBN	Valle E	2,88	-0,57	1,74	2,10	-0,90	0,13	326	87	1,12
26	MEO	Valle E	3,21	-0,67	1,88	2,32	-0,68	0,21	302	91	1,26
27	PAS	Valle E	3,08	-0,71	1,67	1,91	-1,09	0,08	293	84	1,23
28	BEG	Valle E	3,87	-0,93	2,01	2,33	-0,67	0,22	245	95	1,56
29	LQO	Valle E	3,27	-0,69	1,89	2,23	-0,77	0,17	297	91	1,28
30	ABA	Valle E	3,28	-0,64	2,00	2,46	-0,54	0,29	308	94	1,27
31	AVE	Valle O	3,34	-0,73	1,89	2,18	-0,82	0,15	288	91	1,32
33	TCA	Valle O	2,29	-0,82	0,65	0,70	-2,30	0,01	268	57	1,02
34	AJM	Valle O	3,10	-0,60	1,90	2,48	-0,52	0,30	318	91	1,20
35	DUR	Valle O	3,40	-0,77	1,87	2,40	-0,60	0,25	279	90	1,35
36	GTA	Valle O	3,53	-0,83	1,88	2,24	-0,76	0,17	267	91	1,42
37	ANG	Valle O	3,31	-0,76	1,79	2,18	-0,82	0,15	281	88	1,32
38	RPA	Valle O	3,33	-0,72	1,89	2,26	-0,74	0,18	289	91	1,32

En el diagrama de equilibrio de la Figura 4.77. también se observa que la mayoría de las aguas subterráneas analizadas caen relativamente cerca de las líneas de disolución isoquímica de la fonolita y del basalto representativos del medio poroso, tal y como cabía esperar para aguas inmaduras. Este resultado confirma que la composición química de las aguas subterráneas esta controlada principalmente por la disolución isoquímica de las rocas y que la *f*CO₂ está externamente controlada por la cantidad de gas que se disuelve en el acuífero procedente del sistema volcánico-hidrotermal (Federico et al., 2002). Como las aguas subterráneas tienen una *f*CO₂ superior a la necesaria para la formación de la calcita según la reacción 4.27., esto implica que la interacción agua-roca se desplazará hacia la formación de dicho mineral, generando aguas saturadas o sobresaturadas en la misma, tal y como sucede en casi todas las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis (ver Figura 4.77.).



Figura 4.77. Diagrama binario de la temperatura del agua ($^{\circ}$ C) frente al índice de saturación (IS) de la calcita (CaCO₃) calculado con el PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999), en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis, agrupadas por regiones. La banda gris indica que, dadas las incertidumbres en los análisis, se considera que un agua está en equilibrio con la calcita si tiene un IS entre -0,5 y +0,5.

Las características químicas descritas a través de los diagramas de equilibrio fluidomineral desarrollados por Giggenbach (1984, 1988) sugieren que la mayoría de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas no reciben directamente los gases emitidos por el sistema volcánico-hidrotermal del Teide sino que son el resultado de una evolución de agua que recibe aportes magmáticos en la zonas más próximas al CTPV, y que se consumen en reacciones químicas o desgasificación del CO₂ que recibe en esa región a lo largo del camino del fluido. Como ya se ha indicado anteriormente, los gases de las fumarolas del Teide no proceden directamente del sistema volcánico-hidrotermal sino que pasan a través de uno o varios pequeños acuíferos someros en los que se disuelve parte de los gases liberados en profundidad. Sólo las aguas subterráneas de la galería Nº 21 (LCO) tienen unas características químicas de un avanzado grado de equilibrio con los gases y las rocas del medio poroso como producto de una fuerte interacción, debido a un prolongado tiempo de contacto y/o a la disolución de gases volcánicos en las aguas que aumentan la agresividad de las mismas.

4.4.4. MODELADO HIDROGEOQUÍMICO

El modelado hidrogeoquímico puede ayudar a entender cómo se produce la interacción del agua subterránea del acuífero de Las Cañadas con las rocas por las que circula y, por tanto, cuáles son los minerales que disuelve o precipita, a la vez que modifica su composición química original y evoluciona hasta una situacion muy cercana o en equilibrio con la roca. Dado que la composición del agua subterránea siempre evoluciona hacia el equilibrio químico con los materiales por los que circula, el conocimiento de los procesos de interacción

agua-roca que se dan a lo largo de las líneas de flujo puede ser muy útil, no sólo para entender la composición físico-química final del agua subterránea del acuífero, sino también para identificar y delinear las principales líneas de flujo (i.e. Veeger, 1991).

En muchos estudios hidrogeológicos no es suficiente con conocer la composición físico-química del sistema bajo estudio, sino también es importante determinar: a) la forma en que se distribuye la masa disuelta de los distintos componentes entre las diferentes especies químicas acuosas; b) si la disolución está sobresaturada o subsaturada con respecto a posibles minerales; c) cuáles de esos minerales se pueden formar o disolver en el sistema acuoso; d) cómo reaccionaría el sistema acuoso con un determinado mineral o con una especie gaseosa de determinada composición química. Todo esto sólo se puede conocer por medio del modelado geoquímico de especiación y modelando las sucesivas reacciones químicas suponiendo que éstas llegan al equilibrio químico (i.e. Plummer, 1992).

En el presente estudio se han llevado a cabo varias simulaciones de la interacción entre los fluidos (aguas y gases) y los minerales de las rocas a través de los programas de modelado hidrogeoquímico *CHILLER* (Reed y Spycher, 1990) y *PHREEQC* (Parkhurst y Appelo, 1999) que simulan la especiación y las reacciones que posiblemente ocurren en el sistema.

4.4.4.1. Introducción a los modelados hidrogeoquímicos

Los modelos geoquímicos están basados en principios químicos y termodinámicos que son independientes del ambiente geológico en el que se encuentra el sistema. Uno de los avances más importantes de las últimas décadas en el campo de los modelos geoquímicos es el desarrollo de bases de datos químicas y termodinámicas para cada vez un mayor número de minerales, disoluciones sólidas, soluciones acuosas y gases (i.e. Wilhelm, 1977; Plummer, 1992; Parkhurst, 1995). Estas bases de datos se introducen en los programas de modelado como una entrada del programa, y permiten cada vez mejor la simulación de los procesos químicos más comunes, que ocurren en las aguas naturales.

Los programas de modelado geoquímico suelen necesitar una serie de datos de partida medidos o medibles, como la temperatura, pH, Eh, oxígeno disuelto y alcalinidad, así como análisis químicos lo más completos posibles, del agua, gases y minerales de las rocas (Ball y Nordstrum, 1991). Una vez que se conoce la composición inicial del sistema y las posibles perturbaciones en la composición o la temperatura a que el sistema se expone a lo largo del recorrido del fluido, se puede modelar el paso de una reacción, realizando diferentes tipos de simulaciones tales como: mezcla de aguas, ebullición, dilución, precipitación/disolución de minerales, sorción química, intercambio iónico, etc. Un ejemplo de reacción sería la disolución de un mineral en el agua desde concentración cero hasta el momento de la saturación. De esta forma, los reactivos (sólidos o gaseosos) pueden transferirse en cantidad positiva cuando se adiciona masa al sistema acuoso (disolución) y negativa cuando se elimina (por precipitación o desgasificación) (Reed y Spycher, 1990).

En la actualidad existen varios tipos de modelados geoquímicos (i.e. Mangold y Tsang, 1992): de valoración (titulación), de sistema cerrado y de sistema abierto, de fugacidad fija y de fugacidad cambiante, cinéticos, de equilibrio local, continuos, etc.; así como dos tipos principales de aproximaciones geoquímicas al proceso de interacción agua-roca (Plummer, 1992): (1) directo (forward), el cual predice la evolución de la composición química del agua a partir de una serie de reacciones conocidas, siguiendo los cambios en la composición del agua a medida que ocurren las reacciones o procesos; (2) inverso (backward), en el cual se obtienen las reacciones o procesos químicos necesarios para generar un agua a partir de otra cuando se conoce la composición química de ambas.

Cada uno de los diferentes programas de modelado que actualmente hay disponibles (i.e. *BALANCE*, Parkhurst et al., 1982; *SOLVEQ* y *CHILLER*, Reed y Spycher, 1990; *WATEQ4F*, Ball y Nordstrum, 1991; *EQ3/6*, Wolery y Daveler, 1992; *PHREEQC*, Parkhurst y Appelo, 1999) poseen unas posibilidades distintas. La decisión de qué programa usar depende del objetivo de la simulación.

Para el modelado hidrogeoquímico del acuífero de Las Cañadas se han utilizado dos programas diferentes: el *PHREEQC* (Parkhurst y Appelo, 1999) y el *CHILLER* (Reed y Spycher, 1990). El acrónimo de *PHREEQC* procede: "PH" de pH, "RE" de redox, "EQ" de equilibrio y "C" del lenguaje informático en que fue escrito (Muñoz, 2005). Este programa de software libre desarrollado por el Servicio Geológico de los EEUU (USGS) fue diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos geoquímicos en aguas de baja temperatura, y que con el paso del tiempo se ha ido mejorando y ampliando con la inclusión de nuevas aplicaciones en versiones posteriores (Parkhurst y Appelo, 1999).

El PHREEQC trabaja con diferentes bases de datos termodinámicos (iso, Ilnl, minteq, phreeqc, phreeqd,, wateq4f, etc.) y varios modos de obtener de la actividad iónica (Debye-Huckel, Bitzer, etc). Sin embargo, los cálculos geoquímicos que el PHREEQC realiza utilizando las diferentes bases de datos termodinámicos están planteados para sistemas acuosos de baja temperatura (Parkhurst y Appelo, 1999). Las temperaturas encontradas en las aguas muestreadas en el acuífero de Las Cañadas no son muy altas por lo que (como se ha mencionado anteriormente en esta tesis) se ha utilizado el PHREEQC para realizar simulaciones de especiación de las aguas. Sin embargo, en acuíferos desarrollados en zonas volcánicamente activas es frecuente que la interacción agua-roca-gas a profundidad se dé en condiciones de media y alta temperatura (i.e. Inguaggiato et al., 2000; Capasso et al., 2001). Por tanto, para simular adecuadamente los procesos de interacción que tienen lugar en el acuífero de Las Cañadas fue necesario utilizar el programa de modelado geoquímico CHILLER (Reed y Spycher, 1990). Aunque este programa se desarrolló originalmente para modelar la geoquímica de formación hidrotermal de un mineral, también puede aplicarse a cualquier problema que involucre estados de equilibrio o equilibrio parcial en el sistema agua-sólido-gas. El CHILLER es un programa basado en los modelos de valoración (titulación), que incluye el modelado de sistemas abiertos (aunque tambien modela sistemas cerrados) en que el reactivo se adiciona gradualmente a la solución inicial y se sigue el avance de la reacción, pudiéndose eliminar por precipitación, si se desea, los minerales que se van formando en la reaccion (fraccionamiento) o dejarlos en contacto con la solución para que puedan seguir reaccionando (sistema cerrado) (Reed y Spycher, 1990).

El programa *CHILLER* es uno de los más completos de una serie de programas que se han desarrollado de la década de los 1970 para calcular equilibrios en sistemas acuosos. El primero en la serie fue el *SOLVEQ* (Reed y Spycher, 1990), un programa para calcular la distribución de especies acuosas y el índice de saturación de minerales en aguas naturales, aunque sólo trabaja en condiciones de equilibrio químico. *SOLVEQ* engendró *MINSOLV*, un programa para calcular equilibrios agua-roca-gas bajo condiciones de composición cambiante. *MINSOLV* a su vez engendró a *CHILLER*, que se utilizó para calcular el enfriamiento de una fase acuosa (de ahí el nombre, *CHILLER*, que viene de "frío, helado" en inglés). Desde 1976, *CHILLER* se ha expandido para incluir posibilidades como: mezclas de fluidos de temperatura diferente, cálculos de procesos de evaporación y condensación que usan una ecuación de entalpía interna y, más recientemente, se ha incluido la posibilidad del *MINSOLV* de valoración (titulación) de una roca, dejando al *MINSOLV* obsoleto. El *CHILLER* trabaja con una potente y completa base de datos termodinámica denominada SOLTHERM, que a su vez es evaluada y mejorada continuamente por los diferentes usuarios, coordinada por los autores del programa (Reed y Spycher, 1990).

4.4.4.2. Fases y condiciones termodinámicas

A continuación se describen las fases y las condiciones termodinámicas que intervienen en las diferentes simulaciones del modelado hidrogeoquímico de la interacción agua-roca-gas.

Fase líquida

Las aguas subterráneas del sondeo Nº 1 (S-1) representan una muestra de la parte más somera de la zona saturada del interior de la Caldera de Las Cañadas, que en este punto está a una cota aproximada de 1818 m.s.n.m., es decir, 404 m por debajo de la superficie topográfica. Dado que la parte más somera del acuífero y, por tanto, la más afectada por las aguas de recarga, *a priori* debe ser un agua con un tiempo de residencia relativamente corto que aún no ha alcanzado el equilibrio químico con la roca. Debe considerarse que el flujo de agua en la Caldera de Las Cañadas sigue un curso descendente desde la cumbre donde se ubica mas o menos el sondeo Nº 1 (S-1) hacia el mar, circulando hacia zonas cada vez más profundas del acuífero y recibiendo el aporte de los gases endógenos liberados por el sistema volcánico-hidrotermal, tal como se ha discutido en otras secciones de esta tesis. Aunque en el presente estudio no se ha podido tomar muestras de las aguas subterráneas de este sondeo, en la Base de Datos Hidroquímica de Las Cañadas (BDHLC; Anexo A.4.) sí se dispone de varios análisis de

muestras tomadas desde el año 1993 por diversos autores. Finalmente, la muestra del agua subterránea del sondeo Nº 1 (S-1) tomada por el CIATFE en marzo de 2005 (Tabla 4.5.), ha sido seleccionada como el término inicial en las simulaciones de interacción agua-roca-gas a través del modelado hidrogeoquímico.

Fase sólida

En las secciónes 4.1.2. y 4.3.5. del presente capítulo se ha comentado ampliamente que los materiales alcalinos emitidos por el CTPV y que rellenan parcialmente la Caldera de Las Cañadas y el Valle de Icod-La Guancha, son los que mayoritariamente forman el medio poroso del acuífero de Las Cañadas. Este relleno está formado por materiales fonoliticos y basalticos. Para realizar el modelado hidrogequímico se han utilizado dos muestras de roca (una de composición fonolítica y otra basanítica), que corresponden con los miembros finales de los materiales que conforman el medio poroso del acuífero de Las Cañadas (Ablay et al., 1998). En las Tablas 4.10. y 4.11. se han presentado los porcentajes relativos de ambas rocas, expresados como óxidos, y la composición química y las relaciones iónicas obtenidas de la disolución teórica isoquímica total de 1 gramo de cada roca en 1 litro de agua pura.

Fase gas

A lo largo de la presente tesis se ha comprobado que los procesos de interacción entre las aguas subterráneas del acuífero y los fluidos endógenos (principalmente CO_2 , pero también H₂S, HCl, etc.) confieren a estas aguas una mayor agresividad, facilitando los procesos de interacción agua-roca y modificando sustancialmente la composición química original del agua de recarga.

En la isla de Tenerife el principal punto de emisión de gases se encuentra actualmente es el cono de cumbre del Teide (entre los 3550 y 3718 m.s.n.m.), donde se producen emanaciones visibles en forma de fumarolas con una temperatura relativamente constante y próxima a los 85 °C, condicionada por la temperatura de ebullición a la presión dada a esa altitud (Albert-Beltrán et al., 1989, 1990; Valentin et al., 1989, 1990; Hernández et al., 1997; Galindo, 2005). En la Tabla 4.15. se presenta la composición físico-química de una muestra de condensado de dichas fumarolas tomada y analizada por el IGME en 1984 y publicada por Albert-Beltrán et al. (1989, 1990).

Tabla 4.15. Características físico-químicas del condensado de las fumarolas del cono de cumbre del Teide. Concentraciones en mg·L⁻¹; Conductividad Eléctrica (C.E.) en μ S·cm⁻¹; Temperatura (T^a) en ^oC; Error de Balance Iónico (IBE); Indice de Saturación (IS) de la calcita calculado con el PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) en la presente tesis. Fuente: Albert-Beltrán et al. (1989).

Na ⁺	K+	Mg ⁺²	Ca ⁺²	SiO ₂	HCO3 ⁻	504 ⁻²	CI-	IS calcita
1,6	0,9	0,1	6,0	6,0	19	2,5	1,2	-3,59
F ⁻	В	Li⁺	NH_4^+	pН	C.E.	Ta	IBE (%)	
0,14	0,023	0,005	0,187	4,68	70	88	1,1	

El condensado fumarólico del Teide es clorurado sódico, de mineralización muy débil y con pH no muy ácido (4,68) en comparación con otras descargas fumarólicas del mundo (i.e. Melián, 2008). Además, está subsaturado con respecto a la calcita, a diferencia del estado de sobresaturación que presentan la mayoría de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes (ver sección 4.3.4.). También posee un contenido relativamente bajo de B y NH₄⁺ respecto a las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas (ver sección 4.3.1.). Todos estos resultados son consistentes con diversos estudios que indican que los gases volcánicos que se emiten en el cono de cumbre del Teide son la fracción de gas residual tras un proceso de interacción (condensación) de hasta un 74 % de los gases endógenos profundos con pequeños acuíferos colgados en el interior del propio edificio del CTPV y más altos que el nivel saturado del acuífero de Las Cañadas (Figura 5.4.) (Chiodini et al., 1998a; López et al., 2003).

Por tanto, el fluido real que está interaccionando con el acuífero es la suma de una fracción de los gases que no fueron condensados dentro del edificio del volcan y que se emiten a través del edificio volcánico y, especialmente en el cono de cumbre del Teide (i.e. Hernández, 1997), más otra fracción de gases condensados que quedan disueltos en el interior del edificio volcánico y cuya composicion completa no se conoce. Por lo tanto, no se puede utilizar el agua condensada de los gases emitidos en la fumarola del Teide para realizar una simulacion de interacción de esa agua con las rocas, como se ha hecho en otros sistemas volcánicos (i.e. López y Williams, 1992). Por estas razones, se decidió utilizar mejor el agua del sondeo Nº 1 (S-1) como representativa del agua inicial que evoluciona a través de la interacción agua-roca y de la presencia de una presión parcial de CO₂ hacia la composición final del agua que es captada por las galerias.

A través de los diagramas de equilibrio químico desarrollados por Giggenbach (1988) aplicados a las aguas subterráneas del acuífero, se ha confirmado que muchas de ellas presentan una elevada fugacidad de CO₂, incluso hasta alcanzar la sobresaturación (ver Figura 4.76. y Tabla 4.14.). Por tanto, para caracterizar correctamente las aguas del acuífero de Las Cañadas en las simulaciones de interacción llevadas a cabo en el modelado hidrogeoquímico se ha asumido siempre la presencia de CO₂, aunque con diferentes presiones parciales para investigar el efecto de esa presion parcial en la evolución del agua.

Condiciones termodinámicas originales

Para poder introducir las condiciones termodinámicas correctas de la interacción agua-roca-gas en el modelado hidrogeoquímico, primero fue necesario recalcular la temperatura y presión de fluido original a la que teóricamente se produce dicha interacción.

La presión de fluido se calculó asumiendo que es equivalente la presión litostática a la que se encuentra el acuífero en su capa más superficial, es decir, a la presión litostática:

$$P = \rho \cdot g \cdot h \tag{4.34.}$$

dónde *P* es la presión litostática, ρ es la densidad de las rocas (se supone una densidad media 2,7 g·cm⁻³), *g* es la aceleración de la gravedad (981 cm·s⁻²), y *h* es la altura de la columna roca que está por encima del acuífero. Asumiendo que la presión a la que se somete el agua a su paso por las zonas mas cercanas al volcán esta determinada por la elevación del volcán, que alcanza una altura de 3718 m.s.n.m, y que el nivel freático en el sondeo Nº 1 (S-1) está a una altura aproximada de 1820 m.s.n.m., *h* sería de casi 2000 m. A partir de la ecuación 4.34. se obtuvo una presión litostática o lo que es lo mismo, una presión de fluido de aproximadamente 50 bares.

El valor medio de las temperaturas de equilibrio de las aguas del acuífero de Las Cañadas obtenidas a través de los geotermómetros de la calcedonia y de la relación iónica K/Mg oscilaba entre 80 y 90 °C, si bien las aguas subterráneas de las galerías N° 21 (LCO) y 42 (PIO) alcanzan los 120 ó 130 °C (ver sección 4.4.1.). Por tanto, a través del *CHILLER* se recalculó la composición química del agua del sondeo N° 1 (S-1) tras calentarla desde los 18 °C, que corresponde con la temperatura media del agua subterránea en los 60 m que atraviesa de zona saturada (Farrujia et al., 2004) hasta los 80 °C. En la Figura 4.78. se observan los índices de saturación de la paragénesis mineral considerada a las dos temperaturas.



Figura 4.78. Índices de saturación calculados con el programa CHILLER (Reed y Spycher, 1990) de las diferentes fases minerales y del CO_2 (gas) en las aguas subterráneas del sondeo S-1 a 18 y 80 °C.

En la Figura 4.78. se observa que el aumento de la temperatura del agua subterránea del sondeo S-1 de 18 a 80°C para restaurar las condiciones termodinámicas originales, causa una disminución de la solubilidad de los minerales de Ca y Mg (aragonito, calcita, dolomita, etc.), sugiriendo que se produce una mayor precipitación de los mismos conforme el agua subterránea circula por las zonas más calientes del acuífero. En cambio, como era de esperar, la solubilidad del cuarzo y de sus polimorfos de la sílice (calcedonia, cristobalita y sílice amorfa) aumenta sensiblemente con el incremento de temperatura.

4.4.4.3. Resultados de las simulaciones

Para simular el proceso de interacción agua-roca se utilizó el modelo de valoración (titulación) de la roca. En este proceso, la masa de roca (fonolita o basalto) se adicionó, en pequeños incrementos, a la solución acuosa a presión y temperatura originales (50 bares y 80 °C). El ensamblaje mineral formado, así como las masas de los minerales precipitados junto con la composición química de la solución resultante después de cada incremento, se calcularon para cada adición de roca. Se consideró que se alcanza el equilibrio químico entre agua-roca cuando el pH de la solución resultante se mantiene constante aunque se continúe la adición de roca, es decir que lo que se disuelve precipita al mismo tiempo.

En las simulaciones de interacción llevadas a cabo en el modelado hidrogeoquímico se ha asumido siempre la presencia de CO_2 , aunque a diferentes fugacidades o presiones parciales del CO_2 (P_{CO2}), desde la presión en equilibrio con la atmosférica a 25 °C ($10^{-3,5}$ bares) hasta los 50 bares a los que se encuentra la presión del fluido en profundidad.

En la Figura 4.79. se presenta la evolución del pH y de la concentración de los aniones y cationes mayoritarios en la solución resultante de la simulación de la interacción entre el agua del sondeo N^o 1 (S-1) y la fonolita, en condiciones de presión parcial de CO₂ (P_{CO2}) igual a la atmosférica. No se ha representando la evolución de la interacción con el basalto porque cualitativa y cuantitativamente es muy similar a la de la fonolita.



Figura 4.79. Diagrama semi-logarítmico de la cantidad de fonolita agregada (en gramos) frente a la evolución del pH y de la concentración de los aniones y cationes mayoritarios en la solución resultante de la interacción entre las aguas del sondeo N° 1 (S-1) y la fonolita, a una $P_{CO2} = 10^{-3.5}$ bares. El HCO₃ expresa el carbono inorgánico disuelto total o TDIC.

En la Figura 4.79. se puede apreciar que durante la simulación de la interacción agua-roca el pH siempre aumenta, desde 6,2 hasta que se estabiliza entre pH 9 y 9,5, indicando que cuando se han disuelto alrededor de 10 gramos de roca por litro de agua del sondeo Nº 1

(S-1) la solución resultante ha alcanzado el equilibrio completo. Respecto a la concentración de los diferentes iones, se observa que el Na aumenta constantemente mientras que los aniones SO_4 , Cl, HCO_3 y la sílice disuelta (SiO_2) se mantienen prácticamente constantes, y tanto el Ca y el Mg, y en menor medida el K, disminuyen su concentración considerablemente debido a procesos de precipitación mineral (calcita, aragonito, etc.).

Con el fin de comparar la composición química de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes con las simulaciones de las interacciones a P_{CO2} atmosférica entre el agua del sondeo Nº 1 (S-1) y el basalto y la fonolita, todos estos resultados se representaron en el diagrama desarrollado por Giggenbach (1988) de la Figura 4.80.



Figura 4.80. Diagrama 10 *c*Mg/(10 *c*Mg + *c*Ca) versus 10 *c*K/ (10 *c*K + *c*Mg) de la composición química de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes. También se ha representado la solución resultante de la disolución isoquímica de 10 gramos de las rocas basálticas y fonolíticas usadas en la interacción, así como la evolución de la solución resultante de las interacciones entre el sondeo S-1 con el basalto y la fonolita, a $10^{-3,5}$ bares de presión parcial de CO_2 (líneas rosa y naranja, respectivamente). También se ha indicado en cada solución la cantidad (en gramos) de roca agregada a la simulación. Línea negra: 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. *c*: concentración o actividad. Ver más explicación en el texto. Modificado de Giggenbach (1988).

En la Figura 4.80. se puede observar que las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis parecen seguir una tendencia general (flecha verde gruesa), sugiriendo que su composición catiónica es en parte el resultado en diferentes proporciones de los procesos de mezcla entre las rocas fonolíticas y basálticas y un equilibrio total agua-roca marcado por la línea de equilibrio a diferentes temperaturas (línea negra). La composición química del agua del sondeo Nº 1 (S-1) refleja, tal y como cabía esperar, una de las aguas subterráneas menos evolucionadas de las aquí representadas. En cambio, las soluciones resultantes de la simulación de la interacción entre el

sondeo N^o 1 (S-1) y el basalto y la fonolita (líneas discontinuas rosa y naranja, respectivamente) a presión parcial de CO₂ atmosférica ($P_{CO2}=10^{-3,5}$ bares), también muestran una evolución hacia un estado de equilibrio total agua-roca, pero que no coincide con la de las aguas subterráneas representadas. El resultado de ambas interacciones genera unas soluciones teóricas poco probables en las que las concentraciones de Ca y Mg disminuían bruscamente, sugiriendo que la transición entre la disolución de la roca y el equilibrio con ella es un proceso más complejo que una simple mezcla entre miembros finales (disolución isoquímica de la roca y línea de equilibrio total agua/roca).

En consecuencia, para tratar de reproducir mejor la evolución de las aguas subterráneas del acuífero, la siguiente simulación se realizó aumentando progresivamente la presión parcial de CO_2 (P_{CO2}) desde 1 bar hasta 50 bares, coincidiendo con la presión del fluido en profundidad, para evitar que la solubilidad del Ca y el Mg no disminuya tan rápidamente. En la Figura 4.81. se representa la evolución química de las soluciones resultantes de dichas simulaciones.



Figura 4.81. Diagrama 10 cMg/(10 cMg + cCa) versus 10 cK/ (10 cK + cMg) similar al de la Figura 4.74. en el que se ha representado también la evolución de la solución resultante de las interacciones entre el sondeo S-1 con el basalto y la fonolita, a $10^{-3,5}$ bares de CO₂ (líneas rosa y naranja) y a 50 bares de CO₂ (líneas roja y azul), respectivamente. *c*=concentración o actividad. Ver más explicación en el texto. Modificado de Giggenbach (1988).

En la Figura 4.81. se observa que, las soluciones resultantes de las interacciones entre el agua del sondeo N^o1 (S-1) y las rocas del medio poroso (tanto fonolitas como basaltos) a P_{CO2} de 50 bares, se ajustan mejor a la tendencia general de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas, reproduciendo razonablemente bien la composición catiónica de las mismas, aunque algo mejor para la fonolita que para el basalto. Es importante destacar que al aumentar la presión parcial de CO₂ fue necesario agregar una mayor cantidad de roca para obtener una solución similar a la de las aguas subterráneas (mucho mayor en el caso del basalto). De esta forma, las aguas subterráneas más evolucionadas o próximas al equilibrio, como las de la galería Nº 21 (LCO), 59 (FVE) y 42 (PIO), son el resultado de la interacción de aproximadamente 25 y 40 gramos de fonolita y entre 50 y 100 gramos de basalto por litro de agua, respectivamente.

En la Figura 4.82. se presenta la evolución del pH y de la concentración de los aniones y cationes mayoritarios en las soluciones resultantes de la simulación de la interacción entre el agua del sondeo N^o 1 (S-1) y la fonolita y el basalto, en condiciones de presión parcial de CO_2 (P_{CO2}) de 50 bares.



Figura 4.82. Diagrama bilogarítmico de la cantidad de roca agregada (en gramos) frente a la evolución del pH y de la concentración de los aniones y cationes mayoritarios en la solución resultante de la interacción entre las aguas del sondeo N^o 1 (S-1) y la fonolita (superior) y el basalto (inferior), a una $P_{CO2} = 50$ bares. El HCO₃ expresa el carbono inorgánico disuelto total o TDIC.

En la Figura 4.82. se observa que, en ambas simulaciones, durante todo el proceso de adición de roca el pH disminuye constantemente, mientras que la P_{CO2} y la concentración de HCO₃ (y Na) aumenta hasta valores irreales por encima de 10^4 mg·L⁻¹ que no se corresponden con los de las aguas subterráneas del acuífero. Este resultado indica que aunque se consiguió que la solubilidad de los minerales de Ca y Mg no disminuyera durante la interacción, e incluso aumentara en el caso del Ca, es necesario dejar de añadir CO₂ al acuífero para que la solución acuosa resultante disminuya la P_{CO2} y aumente el pH hasta valores similares a los de las aguas subterráneas que ya no circulan por zonas con aporte de CO₂. Esto es lo que deberia ocurrir a lo largo de la circulación del agua subterránea cuando se aleja de la región de mayor aporte de CO₂. Sin embargo, aunque se trató de simular este proceso disminuyendo la presión del fluido de 50 bares a 1 bar y la P_{CO2} de 50 bares a la de equilibrio con la atmósfera (10^{-3,5} bares), no se consiguió resultados satisfactorios ya que en muchos casos no convergieron las simulaciones. Este resultado no es sorprendente porque como ya se ha observado anteriormente, las aguas muestreadas no son aguas equilibradas ya que están depositando calcita activamente y degasificando CO₂, aun presentando burbujeo en algunas galerias. En otras palabras, posiblemente las aguas subterráneas captadas por las galerías y pozos del acuífero ya no están en equilibrio y, dado que el CHILLER es un programa de equilibrios químicos, no es posible reproducir completamente la solución resultante en su última fase de evolución.

Finalmente se puede concluir que las aguas subterráneas de la zona de Las Cañadas, como las del sondeo N^o 1 (S-1), cuando van interaccionado con la roca y el CO₂ presente en el acuífero, disminuyen el pH y aumentan considerablemente su contenido salino, especialmente de Na y HCO₃; antes de llegar a la zona de descarga en las galerías y pozos, se alejan de las zonas con aporte de CO₂, por lo que rápidamente aumentan su pH, desgasificándose y/o consumiendo el CO₂ en las reacciones de interacción agua-roca.

4.5. ISÓTOPOS ESTABLES DEL AGUA SUBTERRÁNEA: δ^{18} O, δ D Y δ^{13} C_{TDIC}

4.5.1 ISÓTOPOS ESTABLES DE OXÍGENO E HIDRÓGENO EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS: δ^{18} O Y δ D

4.5.1.1. Generalidades

El estudio de la composición isotópica de δ^{18} O y δ D en las aguas naturales es una parte imprescindible de la caracterización de los acuíferos, aportando una información nueva y complementaria a la obtenida a través del estudio físico-químico de las mismas (i.e. Custodio et al., 1987; Scholl et al., 1996; Federico et al., 2002; D´Alessandro et al., 2004; Hildenbrand et al., 2005; Paternoster et al., 2008).

En este estudio, todos los resultados de la composición isotópica del agua subterránea han sido expresados en δ ‰ respecto al estándar internacional V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), siguiendo la misma metodología que para las aguas de lluvia descrita en el capítulo 3 de la presente tesis. La precisión de los análisis fue de ±0,5 ‰ y ±0,05 ‰ para el δ D y el δ ¹⁸O, respectivamente.

Los valores de las relaciones entre los isótopos estables de oxígeno (δ^{18} O) e hidrógeno (δ D) 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, que el valor de δ D y δ^{18} O no se altera 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). No obstante, existen diferentes procesos que pueden modificar el contenido isotópico de δ D y δ^{18} O en las aguas una vez infiltradas en el terreno respecto a la línea meteórica local (i.e. O´Neil y King, 1981; Giggenbach, 1992). Los principales procesos se resumen en la Figura 4.83.:



Figura 4.83. Principales procesos modificadores de la composición isotópica de δD y $\delta^{18}O$ (‰ vs SMOW) en las aguas respecto a la línea meteórica local.

Dado que las rocas son mucho más ricas en ¹⁸O que las aguas, pero con un contenido en hidrógeno mucho menor, en los procesos de interacción agua/roca a alta temperatura la roca intercambia con las aguas ¹⁸O, en general el valor de δ^{18} O se hace más pesado, permaneciendo constante el δ D. Aunque este proceso también se da en los procesos de interacción agua/roca a baja temperatura, sólo es lo suficientemente rápido y apreciable cuando se produce a alta temperatura (O´Neil y King, 1981).

El proceso de intercambio con los gases que puede modificar la composición isotópica del agua subterránea está controlado principalmente por tres factores (O´Neil y King, 1981):

(1) Tasa de intercambio, que es función de la naturaleza del gas, ya que gases como CO_2 y H_2S el intercambio es mucho más rápido que si se trata de H_2 u O_2 , así como de la temperatura y del pH, ya que a mayor temperatura y menor pH el intercambio se produce a mayor velocidad.

(2) El factor de fraccionamiento de equilibrio, el cual es función de la temperatura. Es varios órdenes de magnitud más elevado para el δD que para el $\delta^{18}O$. La reacción de intercambio más sensible a las variaciones isotópicas es aquella del deuterio (D) entre el H₂ y el H₂O ya que a bajas temperaturas el H₂O es 1000 ‰ más pesado que el H₂ (mayor contenido de D).

(3) La relación gas/agua, que aunque depende de la magnitud del factor de fraccionamiento, suele necesitarse una alta relación gas/agua para que el efecto del cambio en la composición isotópica del agua sea apreciable.

4.5.1.2. Resultados

En el capítulo 3 de la presente tesis se ha obtenido una Línea Meteórica Local de Tenerife (LML: $\delta D=7,7\cdot\delta^{18}O+13,4$), a través del análisis isotópico promedio ponderado de las diferentes aguas de lluvia analizadas (una vez descartadas las muestras que han sufrido fraccionamiento isotópico debido a la evaporación durante la caída). No obstante esta línea se ha ajustado a una de pendiente 8 obteniendo un exceso de deuterio (*d*) igual a +15 ‰ que es prácticamente idéntica al valor obtenido por Custodio et al. (1987) (*d*=+15 ‰). La razón de que el exceso de deuterio (*d*) sea +15,5 ‰ posiblemente se debe a que la zona de estudio corresponde, como se ha dicho anteriormente, a una zona atmosférica marina con menor humedad, lo que aumenta el efecto cinético en la evaporación (Custodio et al., 1987). Por tanto en la presente sección se trabaja con una recta meteórica de $\delta D=8\cdot\delta^{18}O+15.5$.

En la Tabla 4.16. se presenta un resumen de las 51 muestras de aguas subterráneas analizadas en la presente tesis de las que se posee al mismo tiempo análisis isotópicos de δ^{18} O y δ D. En algunos puntos sólo se pudo determinar el valor de δ D, por problemas instrumentales con el IRMS del ITER, en donde se hicieron la mayoría de los análisis.

Tabla 4.16. Datos isotópicos de δ^{18} O, δ D y exceso de deuterio (*d*) (en ‰ vs V-SMOW) y de la concentración de cloruros (Cl) (en meq·L⁻¹) y la conductividad eléctrica (C.E.) (en µS·cm⁻¹) de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes, agrupadas por regiones. También se ha representado la altura del punto de muestreo y de la superficie en la vertical de dicho punto (ambas en m.s.n.m.), así como la altura del área de recarga o infiltración (*h*, en m.s.n.m.) deducida a partir de la composición isotópica de δ^{18} O, aplicando el gradiente altitudinal estimado por Custodio et al. (1987): δ^{18} O=-0,00243·h-2,20. Los valores en negrita indican las 7 muestras donde la altuta del área de infiltración es más baja que la altura de la superficie en la vertical. Ver más explicación en el texto.

Nº	Sigla	Región	δ ¹⁸ Ο	δD	d	СІ	C.E.	Altura del punto de	Altura de la superficie	Altitud del área de infiltración
								indestreo	en la vertical	(11)
1	S-1	Cañadas	-	-	-	1,63	1945	1819	2264	-
2	S-2	Orotava	-7,6	-46,5	14,5	0,46	1698	1779	2133	2230
3	HLA	Dorsal NO	-7,3	-42,1	16,2	1,51	2302	1295	1925	2092
4	JUN	Chasogo	-6,8	-39,8	14,5	0,80	1960	1575	2108	1890
5	LGA	Chasogo	-7,8	-39,6	22,6	0,52	1199	1545	2113	2297
6	TAG	Chasogo	-7,3	-41,7	16,4	0,73	1712	1780	2065	2082
7	NIA	Chasogo	-6,6	-37,2	15,8	0,41	644	1700	2077	1821
8	RBO	Chasogo	-	-39,6	-	0,59	470	1365	2093	-
9	SCE	Dorsal NO	-	-	-	0,35	541	1390	1911	-
10	TAM	Chasogo	-	-38,8	-	0,39	908	1525	2080	-
11	ESU	Guajara	-7,5	-39,8	19,9	0,13	101	1895	2074	2168
12	FFA	Guajara	-7,4	-42,3	17,1	0,14	123,4	2040	2184	2149
13	ALM	Orotava	-7,8	-47,6	14,8	1,09	3080	1455	2079	2305
14	CUM	Orotava	-7,5	-45,7	14,3	0,52	1891	1645	2079	2181
15	BAS	Valle E	-6,8	-37,2	16,8	1,27	1960	255	990	1872
16	BVA	Valle E	-7,8	-43,8	18,3	0,47	1744	1460	1975	2290
17	BEL	Valle E	-	-	-	4,76	3620	0	375	-
18	FLO	Valle E	-6,4	-29,9	21	1,45	1422	0	475	1713
19	FMS	Valle E	-	-	-	0,76	671	655	1272	-
20	GOT	Valle E	-	-	-	0,61	1182	600	1315	-
21	LCO	Valle E	-8,3	-49,6	16,5	1,10	2740	1140	1993	2495
22	MFO	Valle E	-7,8	-42,3	20,2	0,61	1502	550	1061	2307
23	OBI	Valle E	-	-	-	0,39	850	1130	1746	-
24	PAL	Valle E	-7,7	-46,3	15,4	0,53	1130	625	1190	2269
25	PAR	Valle E	-	-39,1	-	0,51	780	805	1342	-
26	PIE	Valle E	-7,3	-35,6	23,1	0,59	1056	435	1127	2117
27	POV	Valle E	-	-	-	0,71	810	525	1070	-
28	SFN	Valle E	-8	-43,9	20,3	0,87	1563	790	1533	2399
29	STA	Valle E	-7,5	-47	13	0,77	1231	385	969	2183
30	VE2	Valle E	-7,8	-45,3	17	0,51	1468	1320	1950	2299
31	BAN	Valle O	-	-	-	0,87	1000	275	548	-
32	BIL	Valle E	-6,5	-37,3	14,7	0,51	960	1010	1342	1770
33	CAO	Valle O	-	-	-	0,79	360	680	1216	-
34	CVO	Valle O	-	-	-	0,76	1628	74	376	-
35	HON	Valle O	-7,4	-40,4	18,9	0,69	1653	950	1756	2143

Nº	Sigla	Región	δ ¹⁸ Ο	δD	d	СІ	C.E.	Altura del punto de muestreo	Altura de la superficie en la vertical	Altitud del área de infiltración (h)
36	НСО	Valle O	-7.2	-43	15	0,67	2203	1365	2115	2076
37	LON	Valle O	-	-	-	0,65	1856	680	1358	
38	REV	Valle O	-	-	-	0,76	1600	540	950	-
39	MA1	Dorsal NO	-	-	-	1,41	630	1100	1792	-
40	SJO	Chasogo	-	-	-	0,31	-	1460	2058	-
41	CAN	Taucho	-	-	-	0,18	1454	1675	1960	-
42	PIO	Guajara	-7,2	-44,3	13,3	0,23	1123	1880	2362	2057
43	FP2	Valle E	-7,8	-48,6	13,8	0,48	1496	1525	2000	2305
44	AAA	Orotava	-7,7	-46,1	15,5	0,23	593	1445	2066	2263
45	ARE	Orotava	-	-	-	0,11	210	1055	1879	-
46	CNO	Orotava	-7,8	-39,5	22,9	0,15	462	1255	2067	2305
47	CLS	Orotava	-7,6	-46,3	14,2	0,37	951	1170	1751	2206
48	POR	Orotava	-7,4	-36,7	22,4	0,31	811	1240	1900	2133
49	RC1	Orotava	-8,4	-45,1	22,2	0,14	333	1500	2246	2559
50	ARG	Dorsal NO	-6,8	-36,4	18,2	2,66	3290	960	1415	1905
51	BVE	Dorsal NO	-	-	-	0,60	986	580	1024	-
52	CÑO	Dorsal NO	-	-	-	0,49	214	1250	1765	-
53	CUB	Dorsal NO	-6,6	-32,2	20,6	0,84	1438	810	1344	2099
54	HLN	Dorsal NO	-6,1	-33	16,2	6,29	3090	730	1350	1624
55	HPO	Dorsal NO	-6,9	-40,1	15	0,69	1344	1105	1650	1930
56	SF3	Dorsal NO	-7	-32,1	23,8	1,02	1693	1070	1411	1971
57	SJC	Dorsal NO	-7,2	-40,5	17,3	0,62	1656	1300	1865	2067
58	LAG	Taucho	-7,2	-38,6	19	0,16	751	1575	1943	2058
59	FVE	Dorsal Sur	-6	-34,8	13,5	0,86	1439	505	1090	1582
60	NSL	Arico	-8,7	-53,7	16,3	0,40	415	830	1438	2694
61	CHI	Arico-Fasnia	-8,3	-49,2	17	0,17	340	1425	2261	2499
62	SBN	Tigaiga	-	-	-	0,78	328	375	579	-
63	MEO	Orotava	-7,9	-48,4	14,8	0,18	222,4	1485	2264	2346
64	PAS	Orotava	-7,7	-41,8	19,6	0,20	641	1315	2016	2253
65	BEG	Granadilla	-6,6	-41,2	11,4	0,21	322	1080	1630	1798
66	LQO	Taucho	-6,7	-39,7	13,8	0,16	447	1140	1950	1848
67	ABA	Granadilla	-6,8	-42,2	11,8	0,34	633	670	1380	1872
68	AVE	Dorsal Sur	-4,4	-23,5	12	0,64	345	470	1175	922
69	TCA	Dorsal Sur	-5,8	-36,1	10,1	0,42	384	690	1020	1469
70	AJM	Arico	-7,4	-45,7	13,4	0,25	250	1575	1810	2136
71	DUR	Arico	-7,5	-45,9	14,1	0,28	318	1300	1580	2181
72	GTA	Arico	-7,7	-48,1	13,7	0,29	484	795	1800	2272
73	ANG	Arico-Fasnia	-8	-48	15,7	0,39	1818	1385	2187	2370
74	RPA	Arico-Fasnia	-7,8	-48,9	13,8	0,20	666	1380	2150	2321

Las aguas subterráneas de la Tabla 4.16. tienen valores de δ^{18} O y δ D que oscilan entre -8,7 y -4,4 (‰ vs V-SMOW) y entre -53,7 y -23,5 (‰ vs V-SMOW), respectivamente, y con un *d* entre +10,1 y +23,8 ‰. Las aguas isotópicamente más ligeras, tanto de δ^{18} O como de δ D, pertenecen a la galería Nº 60 (NSL) de la región de Arico, mientras que las más pesadas son las que drena la galería Nº 68 (AVE), ubicada en la parte más baja y próxima a la costa de la Dorsal Sur de Tenerife (Figura 4.5.).

Interacción con el sistema volcánico-hidrotermal

Desde un punto de vista de su relación con el sistema volcánico-hidrotermal, las aguas subterráneas en general se pueden clasificar, a través de su contenido isotópico, en aguas meteóricas, fluidos hidrotermales y aguas magmáticas (Allard, 1983; Giggenbach, 1992b; Chiodini, 2006) (Figura 4.84.). En la Figura 4.84. se han representado la línea meteórica (LMLTF) estimada en la presente tesis junto a las 51 muestras de aguas subterráneas con

análisis isotópicos de δ^{18} O y δ D, la composición isotópica promedio ponderada de las aguas de lluvia determinada en el capítulo 3 y la composición isotópica de los condensados de las fumarolas del Teide (Albert-Beltrán et al., 1989, 1990).



Figura 4.84. Diagrama binario de la relación δD y $\delta^{18}O$ (‰ vs SMOW) en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis. Se ha representado la composición típica del agua de mar (SMOW) y de la fase vapor condensada de las fumarolas del cráter del Teide (Albert-Beltran et al., 1989, 1990). También se han representado a modo comparativo los campos composicionales de las aguas meteóricas, fluidos hidrotermales y aguas magmáticas, tanto andesíticas como basálticas, según Allard (1983), Giggenbach (1992b) y Chiodini (2006).

En la Figura 4.84. se observa que los valores de δD y $\delta^{18}O$ de las aguas subterráneas se adaptan razonablemente bien a la LMLTF que pertenece al campo de las aguas de origen meteórico descrito por Giggenbach (1992), descartando que haya una componente hidrotermal o magmática en todas ellas. Por otra parte, las muestras de la fase vapor condensada de las fumarolas del cráter del Teide tienen un contenido isotópico mucho más ligero que el de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y que el promedio ponderado de las precipitaciones en forma de lluvia y nieve a esa misma altitud (-7,8 y -45.7 ‰, entre 3500 y 3718 m.s.n.m.; capítulo 3 de la presente tesis). Según estudios de Albert-Beltran et al. (1989, 1990) las fumarolas del Teide proceden de una vaporización de aguas de lluvia locales, posiblemente de precipitaciones que se han producido sobre el propio CTPV y forman un acuífero somero colgado ubicado por encima de la zona saturada del acuífero de Las Cañadas. El empobrecimiento isotópico experimentado por las aguas de lluvia que alimentan las fumarolas del Teide debido al proceso de vaporización sugerido por Albert-Beltran et al. (1989, 1990), se ha indicado en la Figura 4.85. con una flecha negra.

■ Variación δD y δ¹⁸O

En general todas las aguas subterráneas analizadas se representan sobre la LMLTF mezcladas con las aguas de lluvia. De esta manera se deduce que los procesos secundarios que han podido tener lugar tras la precipitación, tales como evaporación, evapo-transpiración, interacción agua/roca, etc. (Figura 4.85.), parece que no han modificado sustancialmente la composición isotópica de las aguas subterráneas. Por tanto, los valores de las relaciones isotópicas δD y $\delta^{18}O$ en las mismas pueden usarse como trazadores geoquímicos (Paternoster et al., 2008).



Figura 4.85. Diagrama binario de la relación δD y $\delta^{18}O$ (‰ vs SMOW) en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis, agrupadas en función de la región a la que pertenecen. También se ha representado la nueva línea meteórica local de Tenerife (LMLTF: $\delta D=8\delta^{18}O+15,5$) y la composición isotópica promedio ponderada del agua de lluvia en las vertientes norte y sur de Tenerife, ambas estimadas en el capítulo 3 de la presente tesis. Se indica la altura (en m.s.n.m.) de cada uno de los pluviómetros, tanto de la vertiente sur (azul) como de la vertiente norte (rojo). Los óvalos engloban los puntos de muestreo de aguas subterráneas de un mismo grupo. Dado que el error analítico de cada dato es muy reducido y no modifica prácticamente la interpretación de los mismos, éste se ha omitido.

En general las muestras de las aguas subterráneas de las regiones del sur de Tenerife, como Granadilla, Dorsal Sur y, en menor medida, Arico, suelen quedar a la derecha de la LMLTF, mientras que las aguas subterráneas del resto de regiones se disponen sobre la LMLTF y a ambos lados de la misma, excepto las de la Dorsal NO que se sitúan normalmente a la izquierda de ella (Figura 4.85.). Una posible explicación es la mayor aridez climática de la vertiente sur respecto a la vertiente norte, por lo que las aguas subterráneas que circulan hacia el sur han podido sufrir un proceso de evaporación previo a su infiltración que favorece el enriquecimiento isotópico con una pendiente inferior a la de la LMLTF (Figura 4.85.). Otro proceso que también puede dar lugar a aguas subterráneas a la derecha de la LMLTF es que la vertiente sur reciben un menor aporte de aguas de recarga (relación agua/roca menor) que las de la vertiente norte, tanto porque se producen menos precipitaciones como la menor conexión hidráulica con las aguas subterráneas de la Caldera de Las Cañadas, por lo que el grado de interacción agua/roca es relativamente más alto, permitiendo el enriquecimiento en δ^{18} O mientras que el δ D permanece constante (O´Neil y King, 1981).

La muestra correspondiente a la galería Nº 68 (AVE), localizada en la Dorsal Sur y a cota de 470 m.s.n.m., tiene una composición isotópica mucho más pesada que el resto de aguas subterráneas analizadas y, a su vez, es muy similar al promedio ponderado del agua de lluvia registrada en el P3 (817 m.s.n.m.) (Figura 4.85.). Por tanto es probable que las aguas que drena dicha galería procedan de aguas de recarga locales afectadas por la mayor aridez de las zonas próximas a la costa en esa región, que hace que tenga valores aún más pesados (Custodio, 1986). El resto de galerías de la Dorsal Sur (Nº 59-FVE y 69-TCA) también tienen una composición isotópica relativamente más pesada que el resto, indicando que posiblemente también se trate de aguas recargadas en la vertiente más cálida y árida de la isla, aunque a mayor altitud dada la similitud de la composición isotópica del agua subterránea de ambas galerías a la del P8 (1257 m.s.n.m.).

Las aguas subterráneas de la galería Nº 60 (NSL) tienen una composición isotópica muy similar a la LMLTF y, a su vez, a las del promedio ponderado del agua de lluvia del pluviómetro P21 (2059 m.s.n.m., vertiente norte), el cual está situado en el sector nororiental de la Caldera de Las Cañadas (Figura 4.85.). Este resultado sugiere que, si se descarta cualquier fraccionamiento isotópico durante la recarga y circulación por el medio poroso, las aguas subterráneas drenadas por esta galería ubicada en la vertiente sur de la isla (Arico) pueden proceder de aguas de recarga de cotas mucho más elevadas que las del punto de muestreo (830 m.s.n.m.). La elevada temperatura (35,5 °C) del agua subterránea que drena esta galería en una zona relativamente alejada de las erupciones históricas de Fasnia y Siete Fuentes (Figura 4.29.), unido a la ausencia de anomalías hidrogeoquímicas relacionadas con la interacción con gases endógenos (i.e. bajo contenido iónico, especialmente en sulfatos, cloruros y bicarbonatos; ver Tabla 4.16.), sugiere que son aguas que han circulado relativamente rápido por zonas profundas del acuífero, aumentando su temperatura debido al gradiente geotérmico. Por tanto, dado que es posible que las aguas subterráneas que drena la galería Nº 60 (NSL) se han infiltrado en el sector oriental de la Caldera de Las Cañadas, hay que considerar la existencia de una cierta conexión hidráulica entre el acuífero de Las Cañadas y la región topográficamente más baja de Arico y/o Arico-Fasnia. Atendiendo al caudal que extraen las galerías de las regiones de Arico y Arico-Fasnia, de producirse una circulación de agua subterránea desde la Caldera de Las Cañadas hacia ese sector, ésta se canaliza principalmente hacia las erupciones históricas de Fasnia y Siete-Fuentes, siendo mucho más reducida hacia el oeste (Figura 4.87.).

Las aguas subterráneas que presentan una mayor dispersión de los datos son aquellas del Valle E y de la cabecera del Valle de la Orotava (Orotava), indicando que las aguas subterráneas de dichas regiones posiblemente son mezcla de aguas recargadas a varias altitudes y que han podido experimentar diferentes procesos de fraccionamiento isotópico (intercambio con gases, interacción agua/roca, hidrólisis de silicatos, etc.), tal y como se ha observado en otros acuíferos de características similares (Federico et al., 2002). Del grupo de aguas subterráneas del Valle E, aquellas con una composición isotópica más ligera corresponden a las de la galería N° 21 (LCO), las cuales se sitúan sobre la LMLTF, descartando *a priori* cualquiera de los procesos indicados en la Figura 4.83.. Este resultado contrasta con las numerosas anomalías físico-químicas observadas en la presente tesis, que indican que estas aguas han experimentado una fuerte interacción agua-roca a alta temperatura, favorecida en parte por el intercambio con gases endógenos (como CO₂, H₂S, etc.). Una posible explicación es que la relación gas/agua no haya sido lo suficientemente alta para que se aprecie una variación en su composición isotópica (O´Neil y King, 1981).

La mayoría de las aguas subterráneas de la región de Orotava tiene una composición isotópica muy similar a las del P9 (2149 m.s.n.m.), con valores aproximados de δ^{18} O=-7,6 y δ D=-46,5 (‰ vs V-SMOW). Sin embargo, las muestras de aguas subterráneas poco salinas de las galerías Nº 46 (CNO), 48 (POR) y 49 (RC1), también pertenecientes a la Orotava, parecen alinearse a lo largo de una LML definida por un exceso de deuterio (>+20‰) mayor al de la LMLTF (+15,5). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Skupien y Poncela (2007), los cuales han observado que las aguas subterráneas de la vertiente norte de la Dorsal NE y Anaga poseen un *d* de +19 ‰. No obstante, hace falta una frecuencia de muestreo y un periodo de observación mayor para poder caracterizar correctamente esta posible diferencia de las aguas de la vertiente norte de Tenerife.

Relación δ¹⁸O – Cl en las aguas subterráneas y en las aguas de lluvia

En la Figura 4.86. se ha representado la variación isotópica del δ^{18} O frente al contenido en cloruros de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis, así como el promedio ponderado de ambos parámetros en las aguas de lluvia de las vertientes norte y sur de la isla, obtenidos en el capítulo 3 de la presente tesis. También se han representado varias líneas de mezcla teóricas entre la composición típica del agua de mar (CI=536 meq·L⁻¹; δ^{18} O=0 ‰) y las aguas de lluvia más ligeras a diferentes altitudes de los pluviómetros P3, P8, P9, P19 y P21 (ver altitudes en el margen derecho de la Figura 4.86.).



Figura 4.86. Concentración de cloruros en función de la relación de δ^{18} O (‰ vs V-SMOW) en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis. También se ha representado la composición típica del agua de mar (Cl=536 meq·L⁻¹; δ^{18} O=0 ‰) y la composición promedio ponderada del agua de lluvia tanto de cloruros como de δ^{18} O en ambas vertientes de Tenerife, obtenida en el capítulo 3 de la presente tesis. Líneas punteadas: líneas de mezcla teóricas entre la composición típica del agua de mar y las aguas de lluvia a diferentes altitudes; línea rayada: posible curva de evaporación cualitativa. Ver más explicación en el texto.

Respecto al agua de lluvia, en la Figura 4.86. se observa que al evaporarse se hace rápidamente más pesada y sin casi incrementar su concentración de cloruros, siguiendo una posible curva de evaporación (línea rayada) que depende, entre otros factores, de la humedad atmosférica y del coeficiente de fraccionamiento.

Respecto a las aguas subterráneas se observa que en general aquellas isotópicamente más ligeras son las menos salinas, como corresponde a una recarga preferencial en zonas altas (Gasparini et al., 1990), en donde las aguas de las galerías Nº 11 (ESU) representan las aguas de recarga a mayor altitud (1895 m.s.n.m.).

Las aguas subterráneas que drena la galería Nº 68 (AVE) tienen una composición isotópica muy pesada que indica que proceden de aguas recargadas a cotas relativamente bajas y, por tanto, próximas a la galería y con un tiempo de residencia en el medio poroso relativamente corto. Además poseen un contenido en cloruros mayor que las aguas recargadas en zona de cumbre, 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 dicha galería, aumentando el contenido en cloruros en las mismas (Custodio, 1978). En el caso de las aguas subterráneas de la galería Nº 69 (TCA), el enriquecimiento isotópico y mayor contenido en cloruros también puede estar condicionado por el mismo proceso aunque posiblemente con aguas recargadas a mayor altitud.
En la Figura 4.86. se observa una tendencia positiva entre el contenido de cloruros y un progresivo enriquecimiento de δ^{18} O en las aguas subterráneas más salinas de las galerías Nº 3 (HLA), 13 (ALM), 50 (ARG) y 54 (HLN). Una posible explicación es el progresivo aumento de la influencia en las aguas del aporte marino relacionado con la menor altitud y cercanía a la costa de dichas galerías, ya que la galería más alta en este grupo es la Nº 13 (ALM-1455 m.s.n.m.) mientras que la ubicada a cotas más bajas y próxima a la costa es la Nº 54 (HLN-730 m.s.n.m.). No obstante, dado que todas estas aguas subterráneas presentan una serie de anomalías físico-químicas descritas a lo largo del presente capítulo que evidencian una posible interacción con fluidos profundos ascendentes, tales como gases volcánicos (CO₂, H₂S/SO₂ y HCl), no es descartable la influencia de dicha interacción en el enriquecimiento isotópico e incremento en contenido de cloruros (O´Neil y King, 1981; D´Alessandro et al., 2004).

Las aguas subterráneas que drena a nivel del mar el pozo Nº 18 (FLO) tienen un valor de δ^{18} O más ligero y una concentración de cloruros mayor que el promedio ponderado de las aguas de lluvia a una cota similar, representada por los pluviómetros P6 (436 m.s.n.m.) y P13 (612 m.s.n.m.). Este resultado parece apuntar a que se trata de aguas recargadas a mayores altitudes y que han circulado a través de líneas de flujo más largas y profundas, aunque con una cierta contribución de aguas de recarga locales con un relativamente elevado contenido en cloruros, tal y como se ha postulado a partir de la relación rCl/rBr (sección 4.3.5. de la presente tesis).

■ Distribución espacial del contenido en δD y $\delta^{18}O$ en las aguas subterráneas

En la Figura 4.87. se ha representado la distribución espacial del contenido isotópico de δD y $\delta^{18}O$ de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis.





Figura 4.87. Mapa de distribución espacial en planta y en perfil (señalados en el mapa) del contenido isotópico de δ^{18} O y δ H (‰ vs SMOW) de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis de la Tabla 4.16.. También se han representado los pluviómetros instalados en la presente tesis a partir de los cuales se han obtenido los promedios ponderados de la composición isotópica del agua de lluvia de las Figuras 4.85. y 4.86. Curvas de nivel cada 50 m. Proyección UTM (m), WGS84, 28N.

En la Figura 4.87. se observa una buena correlación espacial entre el contenido isotópico de δD y el $\delta^{18}O$ de las aguas subterráneas, enriqueciéndose desde la Caldera de Las Cañadas hacia las zonas más próximas a la costa. Este enriquecimiento progresivo del contenido isotópico en las aguas subterráneas es consecuencia del efecto altitudinal que también experimentan las aguas de lluvia, tal y como se ha visto en el capítulo 3 de la presente tesis.

En la Figura 4.88. se han representado los perfiles verticales correspondientes a los valores de δ^{18} O en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes. Los perfiles de δ D son muy similares y no han sido representados.





Figura 4.88. Perfiles verticales (señalados en la Figura 4.87.) del contenido isotópico de δ^{18} O (‰ vs SMOW) de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes de la Tabla 4.16.. Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad.

Altitud de la zona de recarga

Tal y como se ha comentado al final del capítulo 3, dada la mayor representatividad del gradiente altitudinal obtenido por Custodio et al. (1987) respecto al obtenido en la presente tesis, se ha optado por utilizar dicho gradiente para calcular la cota de recarga de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes. Dicho gradiente altitudinal es de $\delta^{18}O = -0,00243 \cdot h$ -2,20, que supone un empobrecimiento isotópico del -0,24‰ de $\delta^{18}O$ cada 100m de altitud (Custodio et al., 1987). En la Tabla 4.16. se presenta la altura del punto de muestreo, tomando generalmente a la cota que corta al nivel freático, y la altura de la superficie del terreno en la vertical de dicho punto. También se presenta la altura del área de infiltración (*h*) deducida a partir del gradiente altitudinal y la ecuación de la línea meteórica (LMLTF). Una premisa importante para validar los resultados de *h* ha sido suponer que la composición isotópica inicial del agua de recarga no ha sufrido fraccionamiento desde su infiltración y circulación en el terreno hasta el punto de muestreo en las galerías, pozos y sondeos.

Si no se tienen en cuenta las aguas que drenan las galerías de la Dorsal Sur, la altitud del área de recarga de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis se encuentra siempre a una cota relativamente alta, entre 1624 y 2694 m.s.n.m, con un valor medio de 2147 m.s.n.m. Tomando sólo los datos de las galerías y pozos ubicados a lo largo del Valle de Icod-La Guancha (Valle E y Valle O) se obtienen unos valores de la altitud de la zona de recarga muy similares, que oscilan entre 1713 y 2495 m.s.n.m., con un valor medio de 2160 m.s.n.m. Este resultado confirma que la principal zona de recarga del acuífero de Las Cañadas es también la zona más elevada, coincidiendo en gran parte con la Caldera de Las Cañadas del Teide y el Complejo Volcánico Teide-Pico Viejo (CTPV).

Existen 7 puntos de muestreo en los que la altura calculada de la recarga es menor que la de la superficie en la vertical del punto de muestreo. Estos puntos de muestreo, marcados en negrita en la Tabla 4.16., indican que las aguas que drenan estas galerías, se han infiltrado en áreas muy próximas al punto de muestreo, con una importante componente de flujo vertical. Tampoco se descarta la posibilidad de mezcla de aguas. No obstante, dado que el relieve de la zona de estudio es abrupto y que la variación isotópica de las aguas con la altitud se conoce sólo a grandes rasgos, es normal que se presenten estos resultados "anómalos".

Con el fin de interpretar los resultados obtenidos de la Tabla 4.16., en la Figura 4.89. se ha representado la composición isotópica del δ^{18} O de las aguas subterráneas frente a la altitud de la zona de recarga, del punto de muestreo y de la superficie del terreno en la vertical del mismo.



Figura 4.89. Diagrama binario de la composición isotópica del δ^{18} O (‰ vs SMOW) frente a la altitud en las aguas subterráneas de la Tabla 4.16., agrupadas en función de las diferentes regiones. Las rayas rojas representan la altura de la superficie en la vertical del punto de muestreo (en m.s.n.m.). Los cuadrados rosa representan la altura del área de recarga (h) estimada a partir del gradiente altitudinal obtenido por Custodio et al. (1987): δ^{18} O=-0,00243·h-2,20. En la Tabla 4.16. se presenta un resumen de los diferentes datos representados en esta figura. Ver más explicación en el texto.

En la Figura 4.89. se observa que la diferencia entre la altitud estimada del área de recarga y los respectivos puntos de muestreo varía considerablemente de unas regiones a otras, aunque en la mayoría de ellas (Valle E, Orotava, Dorsal No, Taucho y Arico-Fasnia) existe una correlación positiva entre la altitud del punto de muestreo y el contenido isotópico de δ^{18} O en las aguas. Las aguas subterráneas de las galerías de Arico que corresponden con los puntos de muestreo No 70 (AJM), 71 (DUR) y 72 (GTA) presentan una correlación inversa a la del Valle E, aumentando su cota de recarga conforme disminuye la altura del punto de muestreo (Figura 4.89.). En este caso, sin embargo, el efecto posiblemente esté relacionado con la distinta profundidad de las galerías más que con la altura del punto de muestreo, ya que la galería N^o

72 (GTA) que es la emboquillada a menor altitud, también es la de mayor longitud y por tanto, probablemente drena aguas más profundas, pertenecientes a una recarga a mayor altitud. Un proceso similar se observa en las aguas subterráneas que drenan las galerías Nº 65 (BEG) y 67 (ABA) de la región de Granadilla y las Nº 35 (HON) y 36 (HCO) en el Valle O.

En el caso del Valle E existen dos grupos de aguas en los que la diferencia de altitud entre la zona de recarga y el punto de muestreo es relativamente constante, aunque mucho mayor en uno (entre 1355 y 1798 m) que en otro (entre 760 y 979 m), y con una pendiente similar al gradiente altitudinal de las aguas de lluvia estimado por Custodio et al. (1987). Este resultado indica que existen al menos dos líneas de flujos diferentes en el Valle E (líneas verdes en la Figura 4.89.):

(1) Por un lado habría una línea de flujo más somera y de menor recorrido que está representado por las aguas subterráneas captadas por las galerías Nº 16 (BVA), 30 (VE2), 32 (BIL) y 43 (FP2), las cuales se infiltraron en un área sólo unos 350 m más alta que el terreno en la vertical sobre el punto de muestreo (ver Tabla 4.16.). Estas cuatro galerías tienen sus frentes relativamente próximos entre sí y, a su vez, son las más cercanas al margen occidental del Valle de Icod-La Guancha (Figura 4.89.). En el caso de la galería Nº 16 (BVA), que es la que extrae el mayor caudal de aguas subterráneas de Tenerife, es importante destacar que se han encontrado valores detectables de tritio (${}^{3}H = 4,1 \pm 4,3$ UT), lo que implica que estas aguas son una mezcla que contiene una fracción de agua de recarga (renovables) y otra de aguas más mineralizadas y posiblemente más antiguas (Custodio et al., 1987). La conexión hidráulica entre la galería Nº 16 (BVA) y la Nº 30 (VE2), cuyo frente está situado sólo 150 metros más bajo y a una distancia en planta de 1530 m, también ha sido constatada por Farrujia et al. (2004). En septiembre de 1996 se observó un aumento considerable de caudal (de 84 L \cdot s⁻¹) en la galería Nº 30 (VE2) un mes después de que se produjera un nuevo alumbramiento en la galería Nº 16 (BVA) que no se pudo canalizar por falta de capacidad en las canalizaciones interiores y que se volvió a infiltrar a lo largo del suelo de la propia galería (Farrujia et al., 2004).

(2) Por otro lado, el resto de puntos de muestreo del Valle E, ubicados a menor cota que los del grupo anterior, drenan aguas subterráneas que se han infiltrado a altitudes mucho más elevadas que la de la superficie en la vertical del punto de muestreo y que han circulado a lo largo de una línea de flujo más larga y profunda una distancia mucho mayor en sentido cumbre-mar antes de ser captadas. El pozo Nº 18 (FLO) extrae a nivel del mar un caudal de 4 L·s⁻¹ de aguas subterráneas que se han recargado a una altitud de 1713 m.s.n.m., sólo 60 m más baja que a la que capta la galería Nº 32 (BIL) que está emboquillada a 1010 m.s.n.m.

Si se representa la temperatura del agua subterránea respecto a la cota estimada del área de recarga, se observa una correlación positiva en las aguas de la Dorsal Sur, en Arico y en el Valle E (indicadas en la Figura 4.90. con flechas negra, azul y verde, respectivamente). Este resultado parece indicar que, al menos en estas regiones, las aguas que se recargan a mayor cota son las que han circulado por zonas a mayor temperatura, ya sea por la profundidad de la circulación en relación al gradiente geotérmico (como parece suceder en Arico y en la Dorsal Sur) o a la mayor proximidad al CTPV como en el caso de las aguas del Valle E.



Figura 4.90. Diagrama binario de la temperatura del agua (en °C) frente a la cota de recarga calculada de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis, agrupadas por regiones. Notar que existe un incremento de temperatura a mayor cota del área de recarga calculada en las regiones de la Dorsal Sur (flecha negra), Arico (flecha azul) y Valle E (flecha verde).

4.5.1.3. Discusión

En función de la diferencia entre la cota de la zona de recarga y la del punto de muestreo y de la conductividad eléctrica de las aguas subterráneas de la Tabla 4.16., representadas en la Figura 4.91., se pueden distinguir al menos cuatro tipos de aguas subterráneas que representan miembros finales con diferente interacción agua/roca, velocidad de circulación y/o tiempo de residencia:



Figura 4.91. Diagrama binario de la diferencia entre la cota de recarga calculada y el punto de muestreo frente a la conductividad eléctrica de laboratorio (en µS·cm⁻¹ a 25 °C) en las muestras de aguas subterráneas de la Tabla 4.16.. Los diferentes colores representan: 1. Azul: aguas de recarga con un bajo tiempo de tránsito; amarillo: aguas con un corto tiempo de residencia y una fuerte interacción agua-roca; verde: aguas de una larga circulación pero en tiempo de residencia corto; rojo: larga circulación y posible mezcla de aguas de recarga local y aguas con un mayor tiempo de residencia; blanco: mezcla de los diferentes procesos. Ver más explicación en el texto.

(1) Círculos azules: aguas con una conductividad eléctrica baja (normalmente menor de 500 μS·cm⁻¹) y una diferencia entre la altitud estimada de la zona de recarga y la del punto de muestreo también pequeña (normalmente menos de 500 m): son las aguas subterráneas que drenan las galerías N^o 7 (NIA), 11 (ESU), 12 (FFA), 68 (AVE) y 70 (AJM). Se trata de aguas recargadas muy localmente, con un tiempo de residencia muy corto y con una componente vertical del flujo importante. En el caso de las galerías N^o 11 (ESU) y 12 (FFA), éstas captan aguas de recarga en tránsito hacia la zona saturada a través de grandes fisuras secundarias en la propia pared de la Caldera de Las Cañadas (Navarro, 1995). Las aguas de la galería N^o 7 (NIA) presentan una conductividad eléctrica relativamente más elevada pero posiblemente también se trate de aguas con un corto tiempo de residencia en el acuífero.

(2) Círculos rojos: aguas con una conductividad eléctrica alta (entre 1000 y 2000 μ S·cm⁻¹) y una diferencia entre la altitud estimada de la zona de recarga y la del punto de muestreo también elevada (más de 1500 m): en este grupo se encuentran las aguas subterráneas de los puntos de muestreo Nº 15 (BAS), 18 (FLO), 22 (MFO), 24 (PAL), 26 (PIE), 28 (SFN) y 29 (STA), todos pertenecientes a la zona de medianías y costa del Valle E. Son aguas que se han infiltrado a cotas elevadas (por encima de los 1700 m.s.n.m.) y que han circulado un largo trayecto antes de ser captadas, pero que además presentan una alta conductividad eléctrica. Este elevado contenido iónico puede derivarse de una fuerte interacción agua/roca, ya sea por la agresividad de las aguas y/o por un largo tiempo de contacto con las rocas del medio poroso, aunque dado que fluyen a través de los materiales jóvenes y altamente permeables de relleno del CTPV, la velocidad de circulación haya sido relativamente elevada.

Otra opción para explicar la elevada conductividad eléctrica de las aguas subterráneas es que se trate de una mezcla de aguas recargadas a elevadas altitudes (pobres en sales) y aguas de recarga local, con un contenido iónico más alto debido al efecto climático (Custodio, 1978). En el caso de las aguas subterráneas que drena el pozo Nº 18 (FLO), el contenido en cloruros (51,53 mg·L⁻¹) y el valor de la relación rCl/rBr (639), apoya esta última hipótesis (ver sección 4.3.5.). La galería Nº 21 (LCO), drena aguas con una circulación algo menor que el resto, sin embargo tal y como se ha observado en la Figura 4.91., se sitúa a lo largo de la misma línea de flujo.

(3) Círculos amarillos: aguas con una conductividad eléctrica alta (superior de 1500 μ S·cm⁻¹), pero con una diferencia entre la altitud estimada de la zona de recarga y la del punto de muestreo pequeña (menos de 500 m): son las aguas subterráneas del sondeo Nº 2 (S-2) y de las galerías Nº 4 (JUN), 6 (TAG), 14 (CUM) y 36 (HCO). Dado que todas estas aguas se encuentran a elevadas altitudes, se descarta la posibilidad de unas aguas de recarga salinas como fuente de la elevada conductividad eléctrica que presentan. Sin embargo, es posible que estas aguas sean una mezcla en diferentes proporciones entre aguas recargadas localmente con aguas más profundas, con un mayor tiempo de residencia en el acuífero, o con mayor aporte de gases volcánicos que facilitan la interacción agua-roca, como se ha observado en la galería Nº 16 (BVA) (Custodio et al., 1987).

En el caso del sondeo Nº 2 (S-2), la distancia vertical entre el punto de muestreo en la parte superior de la zona saturada y la altura de la cota de recarga (451 m) coincide prácticamente con el espesor de la zona no saturada (350 m) que atraviesa dicho sondeo (capítulo 2 de la presente tesis). Este resultado es muy similar al de la galería Nº 14 (CUM), cuyo frente está muy próximo al sondeo Nº 2 (S-2), indicando que en esta zona del acuífero la componente de flujo horizontal es despreciable en comparación con la vertical. Si se asume que las características hidrogeológicas de los materiales de esta zona son similares a los que atraviesa el sondeo Nº 1 (S-1) (capítulo 2), la velocidad de circulación por la zona no saturada es también muy elevada (Farrujia et al., 2004), lo que implica un tiempo de residencia relativamente corto. Por tanto, es probable que se trate de aguas de recarga que han experimentado una fuerte interacción agua-roca, favorecida por el aporte de gases endógenos que aumentan la agresividad del agua.

En las galerías Nº 4 (JUN), 6 (TAG) y 36 (HCO), la altura de la zona de recarga calculada es igual o más baja que la de la superficie en la vertical del punto de muestreo. Por tanto, si la circulación ha sido muy corta, la interacción agua-roca durante la misma ha debido ser muy intensa, ya sea por el aporte de gases endógenos que aumentan la agresividad del agua y/o por un tiempo de residencia prolongado. Todas estas galerías drenan aguas subterráneas que circulan por los materiales jóvenes y permeables del CTPV que rellenan parcialmente el sector occidental de la Caldera de Las Cañadas y el Valle de Icod-La Guancha (capítulo 2) y, por tanto, a priori la velocidad de circulación ha de ser relativamente rápida (Farrujia et al., 2004). Sin embargo, las galerías Nº 4 (JUN) y 6 (TAG) extraen aguas del interior de la Caldera de Las Cañadas, donde el gradiente hidráulico es relativamente pequeño (capítulo 2) en comparación con el del Valle de Icod-La Guancha, donde se encuentra la galería Nº 36 (HCO). Por tanto, sólo es posible una baja velocidad de circulación (que implica un largo tiempo de contacto agua/roca) si existen diques u otra formación volcánica con una permeabilidad baja en dirección perpendicular a la línea de flujo que va desde la cumbre de Las Cañadas hacia el mar, que podrían limitar significativamente dicha circulación. Tal es el caso de la galería Nº 36 (HCO), en la que tras atravesar un dique en el frente, se pasó de alumbrar unos pocos litros por segundo a más de 200 L·s⁻¹ (Navarro, 1995). La relativamente baja temperatura de las aquas subterráneas de dicha galería (11 ºC aproximadamente) apoya esta hipótesis.

Un caso que parece similar al de las aguas de este grupo, aunque con una conductividad relativamente menor (1123 μ S·cm⁻¹), es el de la galería Nº 42 (PIO). Según el gradiente altitudinal la cota de la zona de infiltración de las aguas que drena esta galería está incluso por debajo de la superficie en la vertical del punto de muestreo. Por tanto, es muy probable que también estas aguas sean una mezcla en diferentes proporciones entre aguas recargadas localmente con aguas más profundas y con un mayor tiempo de residencia en el acuífero. Sin embargo, no se descarta que la fuerte interacción agua-roca a alta temperatura que ha experimentado la fracción de aguas profundas, tal y como indican los diferentes geotermómetros y diagramas de equilibrio fluido-mineral (sección 4.4.), haya podido favorecer

el enriquecimiento isotópico del δ^{18} O, mientras el valor de δ D permanece constante (O'Neil y King, 1981). Por tanto, la cota de recarga de la fracción de aguas subterráneas más evolucionadas debe ser mayor que la estimada.

(4) Círculos verdes: aguas con una conductividad eléctrica baja (menor de 500 μ S·cm⁻¹), pero una diferencia entre la altitud estimada de la zona de recarga y la del punto de muestreo reducida (menos de 500 m): a este grupo corresponden las aguas de las galerías N^o 60 (NSL) y 72 (GTA), ubicadas en la región de Arico. Dado que el contenido isotópico en δ^{18} O y δ D de ambas aguas cae sobre la LML (Figura 4.85.), se descarta un posible aligeramiento isotópico del δ^{18} O durante la recarga y circulación por el medio poroso. La baja conductividad eléctrica de estas aguas subterráneas, que se han infiltrado a cotas mucho más elevadas que el punto de muestreo, se puede explicar si la circulación por el medio poroso ha sido a través de materiales permeables y/o a una velocidad muy elevada, que se traduce en un tiempo de residencia bajo que limita el tiempo de contacto con las rocas e impide que el aporte de CO₂ endógeno, si existe, afecte sensiblemente a los procesos de interacción agua-roca.

4.5.2 ISÓTOPOS ESTABLES DEL CARBONO INORGÁNICO DISUELTO TOTAL (TDIC) EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS: $\delta^{13}C_{TDIC}$

4.5.2.1. Generalidades

Los isótopos estables del C son el ¹³C y ¹²C, y su abundancia relativa en la atmósfera es del 1,11 % y del 98,89%, respectivamente (Faure, 1986). La relación ¹³C/¹²C se expresa como δ^{13} C en partes por mil (‰) con respecto al estándar internacional PDB que corresponde con un carbonato de origen marino perteneciente a un belemnite de la Formación Cretácica Pee Dee de Norteamérica (Mook, 2002), según:

$$\delta^{13}C = \left(\frac{\binom{13}{C}}{\frac{1^{12}}{C}}\right)_{muestra} - \binom{13}{C} \frac{C}{\frac{1^{12}}{C}}\right)_{estándar}}{\binom{13}{C}} \cdot 1000$$
[4.35.]

siendo $({}^{13}C/{}^{12}C)_{estándar}=1/90$. En la actualidad, dado que ya la muestra de PDB está agotada, los resultados se referencian respecto a un nuevo estándar denominado VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite), cuya diferencia respecto al PDB es totalmente despreciable (<0,01 ‰) según Mook (2002). De aquí en adelante, todos los valores de $\delta^{13}C$ se presentan en relación con el VPDB.

El carbono inorgánico disuelto total (total dissolved inorganic carbon, TDIC en inglés) es la suma de las diferentes especies carbonatadas:

$$m\text{TDIC} = m\text{H}_2\text{CO}_3 + m\text{HCO}_3^- + m\text{CO}_3^{2-}$$
 [4.36.]

F 4 9 9 7

siendo *m* la molaridad (moles·L⁻¹) de cada especie. Las reacciones (y sus correspondientes constantes de equilibrio) que controlan la distribución entre las diferentes especies carbonatadas son las siguientes (Drever, 1997):

$$CO_{2g}=CO_{2d}$$
 $K_{CO2}=P_{CO2g}/aCO_{2d}$ [4.37.]

$$H_2O=H^++OH^ K_e=aOH^-aH^+$$
 [4.38.]

$$CO_{2d} + H_2O = H_2CO_3$$
 $K_0 = aH_2CO_3/aCO_{2d}$ [4.39.]

$$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$$
 $K_1 = aHCO_3^- \cdot aH^+ / aH_2CO_3$ [4.40.]

$$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$$
 $K_2 = aCO_3^{2-} \cdot aH^+ / aHCO_3$ [4.41.]

 $K_3 = aCO_3^{2-} \cdot aMe^{2+}$ $MeCO_3 = CO_3^{2^-} + Me^{2^+}$ [4.42.]

siendo g: gas; d: disuelto; a: actividad; Me²⁺:Ca²⁺, Mg²⁺, etc. Las constantes de equilibrio (K_i) son función de la temperatura. Por lo tanto, el TDIC proviene por un lado de la disolución del CO_{2q} según la ecuación 4.37. que controla la presión parcial del mismo (P_{CO2q}), y por otro lado de la disolución del carbonato sólido de una fase mineral carbonatada, según la ecuación 4.42.

En general, el $\delta^{13}C_{\text{TDIC}}$ en las aguas subterráneas está controlado por diversos factores como son: la composición isotópica del δ^{13} C del CO₂ (gas) que interacciona con el acuífero; el fraccionamiento de los isótopos de carbono entre el CO2 (gas) y las especies de C disueltas (CO₂aq, HCO₃⁻, y CO₃⁻²) (Deines et al., 1974 Mook et al., 1974; Zhang et al., 1995); la temperatura a la que se alcanza el equilibrio isotópico; el pH del agua que condiciona las concentraciones relativas de las diferentes especies de C disueltas (Faure, 1986).

La composición isotópica del δ^{13} C en las aguas subterráneas también depende de si el sistema geoquímico es un sistema abierto o cerrado (Veeger, 1991). En un sistema cerrado donde no se producen aportes de gases, desgasificación, disolución ni precipitación y, por tanto, el TDIC permanece constante a cualquier pH, las reacciones de cambios de distribución entre las especies carbonatadas (i.e. H_2CO_3 en HCO_3^{-}) no afectan al $\delta^{13}C$ de las aguas porque la masa de carbono se conserva. En cambio, en un sistema abierto en el que el aporte de CO_2 es ilimitado, el δ^{13} C de las aguas subterráneas puede cambiar debido a que la masa de carbono no es constante (Veeger, 1991). Aunque la concentración de CO_{2d} es función de la presión parcial de CO_{2g} (reacción 4.32.), las reacciones de meteorización (i.e. hidrólisis) que convierten el H₂CO₃ en HCO₃⁻ pueden incrementar el TDIC y la fracción de HCO₃⁻.

El estudio de la relación isotópica del δ^{13} C en las aguas subterráneas ha sido ampliamente usado en trabajos de investigación en terrenos volcánicos con el fin de comprender mejor los procesos físico-químicos que tienen lugar entre los reservorios termales y los fluidos ricos en CO_2 con las aguas subterráneas, al mismo tiempo que permiten definir el origen de dicho gas (Custodio et al., 1987; Veeger, 1991; Caliro et al., 1997; Allard et al., 1999; Inguaggiato et al, 2000; Federico et al., 2002; Caliro et al., 2005; Inguaggito et al., 2005; Grassa et al., 2006).

En la Figura 4.92. se muestran los principales procesos responsables del fraccionamiento isotópico del carbono que pueden tener lugar en la naturaleza relacionados con el ciclo hidrológico:



Figura 4.92. Esquema de las variaciones del δ^{13} C en la naturaleza, especialmente de aquellos compuestos de interés en el ciclo hidrológico (modificado de Mook, 2002).

4.5.2.2. Estudios previos sobre la composición isotópica de δ^{13} C en las fuentes potenciales de CO₂ en la zona de estudio

En terrenos volcánicos como el acuífero de Las Cañadas donde no se han identificado formaciones carbonatadas (i.e. calizas, carbonatitas, etc.), los reservorios o fuentes de CO_2 más probables que pueden interaccionar con las aguas subterráneas son: la atmósfera, el CO_2 endógeno, el CO_2 en equilibrio con la fracción orgánico-arcillosa del suelo y el $CaCO_3$ de relleno de poros, vacuolas y fisuras.

El valor promedio mundial de la composición isotópica de la atmósfera en la actualidad es de aproximadamente -7 ‰ (Mook, 2002), si bien en las Islas Canarias oscila entre -6,4 y -8,0 ‰ según Gasparini (1989). En general, el contenido de CO_2 en el aire atmosférico (P_{CO2} =0,00033 atm; log P_{CO2} =-3,5) suele ser varios órdenes de magnitud menor que el contenido de la atmósfera del suelo (P_{CO2} =0,001 a 0,1 atm) como consecuencia del CO_2 que se forma en el terreno por la descomposición de las plantas y por la respiración de sus raíces. De esta manera, el δ^{13} C en la fracción orgánico-arcillosa del suelo depende principalmente del tipo de cubierta vegetal que lo produce (Mook, 2002), o de su escasez o ausencia. Según Custodio et al. (1987), en terrenos con poca vegetación y muy permeables (como los de la Caldera de Las Cañadas) el efecto del CO₂ atmosférico en la composición isotópica del CO₂ del suelo puede ser apreciable (Custodio et al., 1987).

Normalmente, las aguas con una importante contaminación orgánica suelen tener valores ligeros de δ^{13} C debido a que durante la fotosíntesis el carbono fijado en las hojas de las plantas produce un enriquecimiento relativo en ¹²C respecto al contenido isotópico de la atmósfera. Este fraccionamiento varía en función del ciclo de fotosíntesis que realicen las plantas y de las condiciones climáticas y ecológicas, pudiéndose diferenciar tres grupos principales (Gasparini, 1989; Mook, 2002):

- Ciclo Calvin o C3: El 85 % de las plantas superiores son del tipo C3 (casi todas las arbóreas y de clima templado) y tienen unos valores de δ^{13} C muy ligeros, entre -22 y -30 ‰ (Deines, 1980). El δ^{13} C del CO₂ en los suelos dominados por este tipo de vegetación suele ser de -25 ‰.

- Ciclo Hatch-Slack o C4: El otro 15 % de las plantas superiores son del tipo C₄. En su mayoría son hierbas y gramíneas de clima subtropical como el maíz o la caña de azúcar, y tienen unos valores de δ^{13} C más pesados que las C3, entre –10 y –14 ‰ (Deines, 1980). El δ^{13} C del CO₂ en los suelos dominados por este tipo de vegetación suele ser de -12 ‰.

- CAM: Las plantas pertenecientes al tipo CAM son crasulentas típicas de climas subtropicales y su composición isotópica está restringida a -18 ‰; son muy raras y prácticamente despreciables en el cómputo global (Mook, 2002). El δ^{13} C del CO₂ en los suelos dominados por este tipo de vegetación suele ser de -17 ‰.

Hernández (1997) determinó la composición isotópica del $\delta^{13}C_{CO2}$ en la atmósfera de los suelos del cono de cumbre del Teide y de la Caldera de Las Cañadas, obteniendo valores que oscilan entre -12,0 y -0,9 ‰ y entre -18,0 y -38,0 ‰, respectivamente. Estos últimos son del mismo orden de magnitud que aquellos observados por Galindo (2005) en la atmósfera del suelo en las tres dorsales volcano-estructurales de Tenerife (entre -12 y -39 ‰).

La composición isotópica de δ^{13} C del CO₂ (δ^{13} C_{CO2}) volcánico varía generalmente entre -4 y -9 ‰ (Hoefs, 1997), aunque según el contexto geodinámico este rango puede variar, como en el volcanismo basáltico tipo Dorsal Medio-oceánica o MORB (Mid-Ocean Ridge Basalts), donde el δ^{13} C_{CO2} oscila entre -5 y -8 ‰ (Taylor et al., 1967; Sano y Marty, 1995).

En Tenerife, Albert-Beltran et al. (1990) y Hernández (1997) determinaron la composición isotópica del $\delta^{13}C_{CO2}$ en la fase gas de las fumarolas del Teide, observando valores muy homogéneos que oscilan entre -4,0 y -3,2 ‰ y entre -4,1 y -3,7 ‰, respectivamente. El Instituto Tecnológico y de Energías Renovables (ITER), en el marco de su programa geoquímico de vigilancia volcánica de Tenerife, también ha estimado la composición isotópica del $\delta^{13}C_{CO2}$ de las fumarolas del Teide en más de 20 análisis desde el año 1991 hasta el año 2001, obteniendo valores entre -4,1 y -2,3 ‰, con un valor promedio de -3,3 ‰ (Instituto Tecnológico y de Energías Renovables, sin publicar). Este valor no ha de ser considerado como representativo de la composición isotópica original del sistema volcánico-hidrotermal del Teide, ya que es muy probable que sea el resultado del fraccionamiento isotópico que tiene lugar durante la migración del CO₂ endógeno hacia la superficie en los procesos de condensación y vaporización al interaccionar con los pequeños acuíferos colgados que posiblemente existen en el interior del Teide (Albert-Beltran et al., 1990).

Tal y como se ha comentado en el capítulo 1 de la presente tesis y como se verá ampliamente en el capítulo 5, en Tenerife existen numerosas galerías cuya atmósfera interior presenta concentraciones anormalmente elevadas de CO₂ (hasta un 35 % en algunos casos) (i.e. Coello, 1973; Custodio et al., 1987; Valentin et al., 1989, 1990). Diversos estudios han determinado la composición isotópica del $\delta^{13}C_{CO2}$ de la atmósfera de algunas de estas galerías observando valores que oscilan entre -3,2 y -10,8 ‰. Estos valores han sido interpretados como relacionados con la existencia de una componente endógena importante, con mezcla en diferentes proporciones de otras fuentes (biogénica, atmosférica,...) (Albert-Beltrán et al., 1989, 1990; Valentin et al., 1989, 1990; Soler et al., 2004). A partir de los estudios llevados a cabo por el Instituto Geológico y Minero de España (IGME, 1983-1993e) y por Albert-Beltran et al. (1989) de la composición isotópica del $\delta^{13}C_{CO2}$ en las fumarolas del Teide y de los gases de la atmósfera en un determinado número de galerías de Tenerife, se observó que existen dos posibles tendencias de variabilidad del $\delta^{13}C_{CO2}$ en función de la altura topográfica (Figura 4.93.).



Figura 4.93. Correlación entre los valores isotópicos de $\delta^{13}C_{CO2}$ (‰ VPDB) respecto a la altitud en las muestras de fluidos terrestres de Tenerife: círculos: gases en la atmósfera de las galerías y del pozo; rombos: fumarolas del Teide. Las galerías "Hondura de Luchón (HLN)" y "San Isidro" poseen un $\delta^{13}C_{CO2}$ entre -10 y -11 ‰ que, junto a los relativamente altos valores de concentración de metano (CH₄), indican mezcla de CO₂ volcánico con una componente biológica importante, posiblemente debido a un bosque sepultado por las coladas y cenizas de las erupciones recientes y/o históricas. Ver más explicación en el texto. Modificado de Albert-Beltran et al. (1989).

La primera tendencia (línea punteada roja y de mayor pendiente en la Figura 4.93.) indicaría una variación isotópica del $\delta^{13}C_{CO2}$ en función de la altura, desde el nivel del mar donde los valores están próximos a -7 ‰, propios del volcanismo oceánico (Craig et al., 1978) o de la componente atmosférica (Faure, 1986), hasta el mismo cono de cumbre del Teide con valores de -3 ‰ para el $\delta^{13}C_{CO2}$ de las fumarolas. Según esta tendencia, el CO_{2q} original se generaría entre el nivel del mar y los 1300 m bajo el nivel del mar, donde tendría un valor de -8 ‰, coincidiendo aproximadamente con la cota a la que algunos autores han estimado el techo de la cámara magmática que alimenta el CTPV (Araña et al., 1989; Díez et al., 1989). La segunda tendencia (línea rayada azul y de menor pendiente en la Figura 4.93.), parece estar relacionada con las anomalías observadas en la atmósfera rica en CH₄ de algunas galerías, cuyo origen ha sido vinculado con una componente biogénica (Albert-Beltrán et al., 1989; 1990). En el caso que el CH₄ derive de la reducción anaeróbica de materia orgánica sepultada por los materiales emitidos por una erupción, el $\delta^{13}C_{CO2}$ y $\delta^{13}C_{CH4}$ resultante puede disminuir su $\delta^{13}C$ considerablemente. Este es el caso de la galería "16 de mayo", ubicada en la región de Arico, que no ha podido ser muestreada en la presente tesis, la cual presenta un burbujeo rico en CH4 cuyo $\delta^{13}C_{CH4}$ y $\delta^{13}C_{CO2}$ es -50,9 y -40,6 ‰, respectivamente (Valentin et al., 1990).

Existen diversos estudios que también han estimado la composición isotópica del $\delta^{13}C_{TDIC}$ en las aguas subterráneas de Tenerife (Custodio et al., 1987; Valentin et al., 1990; Soler et al., 2004). Los valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ estimados por Custodio et al. (1987) en diversas aguas subterráneas de Tenerife oscilaron entre -19,5 y +1,4 ‰, permitiéndole diferenciar al menos tres poblaciones de aguas subterráneas: una donde la composición isotópica del $\delta^{13}C_{TDIC}$

indica un predominio de aporte de CO₂ del suelo y/o biogénico, con valores que varían entre -16 y -20 ‰, otra con predominio de aporte de CO₂ de origen volcánico, cuyos valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ son más pesados de -8 ‰, mayoritariamente entre -3 y +1 ‰, y otra con valores intermedios entre ambas y como resultado de la mezcla de las dos poblaciones anteriores. En Valentin et al. (1990) los valores de $\delta^{13}C_{TDIC}$ obtenidos en los puntos de muestreo del "Pozo La Galga" y las galerías "Chajaña" y Nº 42 (PIO), todos en la vertiente sur de la isla, fueron de +0,93, +2,56 y +1,12 ‰ respectivamente, mientras que en la galería Nº 54 (HLN), el $\delta^{13}C_{TDIC}$ fue de -2,61 ‰. Soler et al. (2004) analizaron la composición isotópica del $\delta^{13}C_{TDIC}$ en las aguas subterráneas de los sondeos Nº 1 (S-1) y 2 (S-2) del interior de la Caldera de Las Cañadas, obteniendo valores muy pesados que oscilaron entre +4,5 y +4,9 ‰. y que fueron explicados como el resultado de la rápida liberación de CO₂ disuelto y de la consecuente precipitación de carbonatos.

Finalmente, se puede resumir que los reservorios o fuentes de CO_2 más probables que pueden interaccionar con las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas son el CO_2 de la atmósfera con un $\delta^{13}C_{CO2}$ entre -8,0 y -6,4 ‰ (Gasparini, 1989), una componente de fluidos endógenos ricos en CO_2 procedente del sistema volcánico-hidrotermal del Teide, que en las fumarolas del Teide tiene una composición isotópica promedio del $\delta^{13}C_{CO2}$ de -3 ‰ pero que en la atmósfera rica en CO_2 de las galerías oscila entre -10 y -3,8 ‰, y el CO_2 en equilibrio con la fracción orgánico-arcillosa del suelo cuya composición isotópica oscila entre $\delta^{13}C_{CO2}$ entre -17 y -19 ‰ pero que puede llegar hasta -25 ‰ (Custodio, 1986; Custodio et al., 1987), aunque varia considerablemente de unas zonas a otras, posiblemente en función del tipo de vegetación, del mayor o menor aporte de CO_2 endógeno, o de la difusión hacia la atmósfera (el ¹²CO₂ se difunde más rápido que el ¹³CO₂ y el gas que queda se hace más pesado en $\delta^{13}C$).

4.5.2.3. Resultados

En este apartado se presentan los resultados de la campaña de 2006 en los que se analizaron la concentración del carbono inorgánico disuelto total (TDIC) y la composición isotópica de los mismos ($\delta^{13}C_{TDIC}$) en las aguas subterráneas de 34 puntos de muestreo del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes (Figura 4.94. y Tabla 4.17.). Con el fin de comparar la composición isotópica de $\delta^{13}C_{TDIC}$ de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas con las de otras zonas de Tenerife, también se han incluido en la presente tesis otros 27 datos de TDIC y de $\delta^{13}C_{TDIC}$ en aguas subterráneas de Tenerife de publicaciones previas (Custodio et al., 1987; Soler et al., 2004) (ver Figura 4.94.). En la Tabla 4.17. se presenta la concentración de TDIC y el valor del $\delta^{13}C_{TDIC}$ en cada uno de los 61 puntos de muestreo seleccionados.

Tabla 4.17. Valores de caudal (Q), de la concentración del carbono inorgánico disuelto total (TDIC) y de la relación isotópica $\delta^{13}C_{\text{TDIC}}$ (en ‰ vs VPDB) en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes. T: Tipo: G: galería; P: pozo; S.I.: sondeo de investigación. También se ha incluido la composición isotópica del $\delta^{13}C_{CO2}$ original calculada (en ‰ vs VPDB) de la interacción agua-gas (ver más explicación en el texto). Coordenadas UTM de latitud (X) y longitud (Y) (en metros) y altitud (Z) (en m.s.n.m.) de cada punto de muestreo. En el caso de las galerías, las coordenadas corresponden al frente principal. Ver Figura 4.94. para la ubicación de cada punto. Ref.: referencia: A: muestreadas en el presente trabajo; B: Custodio et al. (1987); C: Soler et al. (2004).

			Q	x	Y		TDIC	δ ¹³ C _{TDIC}	δ		Ref.	
Sigla	N٥	т	(L∙s⁻ ¹)	UTM	UTM	z	(mg·L ⁻¹)	(‰)	¹³ C _{(CO2)g} (‰)	Región		
S-2*#	2	S.I.	-	346388	3130781	2133	1354,8	+1,5	-6,0	Orotava ⁺	А	
HLA#	3	G	38,8	332102	3126489	1295	1453	+0,3	-6,9	Dorsal NO ⁺	А	
LGA*	5	G	4,6	334139	3124604	1545	725,4	-1,6	-6,9	Chasogo ⁺	А	
TAG#	6	G	4	333763	3123143	1780	1231,9	-0,1	-6,9	Chasogo ⁺	А	
NIA#	7	G	42,2	334536	3123461	1700	453,1	-0,7	-5,4	Chasogo ⁺	А	
TAM*	10	G	12,3	333424	3124700	1525	603,9	-1,4	-7,1	Chasogo ⁺	А	
ESU#	11	G	8,6	338124	3121194	1895	74,7	+0,5	-6,1	Guajara ⁺	А	
FFA#	12	G	10	338324	3120743	2040	67,1	-4,1	-10,9	Guajara ⁺	А	
ALM#	13	G	76,7	345443	3131743	1455	3464,7	-1,8	-8,5	Orotava ⁺	А	
CUM#	14	G	21,3	345571	3131871	1645	1610,7	+0,8	-7,2	Orotava ⁺	А	
BVA#	16	G	217	342503	3132273	1460	1339,5	-1,4	-7,9	Valle E ⁺	А	
FLO*	18	Ρ	4	336161	3139106	475	946,5	-3,8	-8,9	Valle E ⁺	А	
LCO#	21	G	6,1	340655	3131743	1140	1623,7	-3,4	-9,1	Valle E ⁺	А	
SFN*	28	G	20,9	340167	3134094	790	817,2	-3,1	-9,7	Valle E ⁺	А	
STA#	29	G	13,3	338732	3137035	385	784,3	-0,6	-8,0	Valle E ⁺	А	
VE2#	30	G	96	341489	3133188	1320	1049,7	-1,4	-8,9	Valle E ⁺	А	
HON [#]	35	G	30,7	332516	3131269	950	1273,1	+2,4	-6,0	Valle O ⁺	А	
PIO*	42	G	2,5	339452	3120241	1880	873,3	-0,5	-2,5	Guajara ⁺	А	
FP2#	43	G	6,2	343210	3133253	1525	1156,8	+2,0	-6,2	Valle E ⁺	А	
AAA#	44	G	3,2	346985	3132016	1445	420,1	-1,4	-9,6	Orotava	А	
CNO#	46	G	6,8	347328	3132287	1255	307,3	+0,2	-7,4	Orotava	А	
CLS**	47	G	3,1	346159	3133708	1170	689,2	+0,5	-7,0	Orotava	А	
POR**	48	G	19,4	346153	3133080	1240	574,2	-1,2	-8,5	Orotava	А	
RQ1#	49	G	30,3	347715	3130662	1500	213	-3,4	-11,8	Orotava	А	
HLN#	54	G	0,7	326180	3129591	730	1735	-2,1	-8,5	Dorsal NO	А	
HPO#	55	G	15,7	329722	3126860	1105	916,6	+1,6	,6 -5,1 Dorsal N		А	
SF3#	56	G	58	327187	3131657	1070	1053,4	-1,1	1,1 -8,1 Dorsal NC		А	
SJC#	57	G	14,8	330762	3127481	1300	1128,3	0,0 -5,2 Dorsal N		Dorsal NO	А	
LAG#	58	G	4	335433	3118990	1575	563,4	+1,0	-5,0	Taucho	А	
FVE***	59	G	63,8	337475	3112135	505	1029,7	-1,3	-2,6	Dorsal Sur	А	
NSL*	60	G	3,4	350366	3122179	830	124,2	-4,1	-9,8	Arico-Fasnia ⁺	А	
CHI*	61	G	6,7	350628	3130659	1425	212,5	-2,6	-9,7	Arico-Fasnia	А	
MEO#	63	G	62,7	349685	3131642	1485	139,1	-12,8	-20,7	Orotava	А	
PAS*	64	G	7,4	350197	3133146	1315	223,6	-2,3	-9,9	Orotava	А	
AR2*#	-	Р	3	364409	3143520	430	67,1	-10,7	-	Dorsal NE	В	
ARR	-	G	0,2	375039	3156557	785	61	-19,5	-	Anaga	В	
ASA	-	G	1,1	381831	3157526	275	280,6	-12,4	-	Anaga	В	
BCE	-	Ρ	32,4	364104	3140477	365	76,2	-11,4	-	Valle de Güimar	В	

Sigla	Nº	т	Q (L∙s⁻ ¹)	X UTM	Y UTM	z	TDIC (mg·L ⁻¹)	δ ¹³ C _{TDIC} (‰)	δ ¹³ C _{(CO2)9} (‰)	Región	Ref.
BIN	-	G	12	357235	3135150	535	402,6	-2,0	-	Dorsal NE	В
BLA	-	Ρ	9,5	363449	3130567	90	353,8	-10,1	-	Valle de Güimar	В
CAL	-	Ρ	31,8	349109	3142062	195	292,8	-7,7	-	Valle de la Orotava	В
CAT	-	Ρ	4,7	377766	3157765	435	85,4	-16,4	-	Anaga	В
GAR	-	G	4	344229	3138867	540	664,9	-0,5	-	Valle de la Orotava	В
HCS	-	G	24	327104	3126063	590	658,8	+1,4	-	Dorsal NO	В
LAR	-	Ρ	10,1	377129	3152792	95	170,8	-12,2	-	Anaga	В
MOR	-	G	4	354877	3136790	1165	152,5	-3,6	-	Dorsal NE	В
PCZ	-	G	38,7	350607	3131632	1605	73,2	-6,0	-	Orotava	В
QUI	-	Ρ	7,5	326144	3139662	55	106,7	-6,8	-	Dorsal NO	В
SGO	-	Ρ	22,9	367074	3154642	340	408,7	-6,6	-	Anaga	В
SPS	-	G	40	325976	3135014	245	1085,8	-2,3	-	Dorsal NO	В
TAO	-	Ρ	1	356119	3113852	115	64,5	-7,3	-	Arico	В
ESU*	11b	G	8,6	338124	3121194	1895	115,9	-1,7	-	Guajara ⁺	В
FFA*	12b	G	10	338324	3120743	2040	73,2	-2,5	-	Guajara ⁺	В
BVA*	16b	G	217	342503	3132273	1460	991,2	-0,2	-	Valle E ⁺	В
CUB*	53	G	22,4	326762	3132793	810	976	-0,2	-	Dorsal NO	В
HLN*	54b	G	0,7	326180	3129591	730	2226,5	+1,2	-	Dorsal NO	В
SF3*	56b	G	58	327187	3131657	1070	988,2	-2,9	-	Dorsal NO	В
CHI*	61b	G	6,7	350628	3130659	1425	463,6	-1,7	-	Arico-Fasnia	В
ANG*	73	G	34,8	350095	3127805	1385	1392,5	-0,2	-	Arico-Fasnia	В
S-1*#	1	S.I.	-	341108	3125972	2264	1414	+4,5	-	Las Cañadas ⁺	С
S-2*#	2b	S.I.	-	346388	3130781	2133	1128	+4,7	-	Orotava ⁺	С

#Muestra tomada en la bocamina; *Muestra tomada en la propia surgencia; **Muestra tomada de repisa (suelo) por no haber una surgencia definida; ***Muestra tomada directamente sobre el burbujeo. En la columna de "Región" se indican con un " +" las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas.



Figura 4.94. Mapa de los puntos de muestreo con valores del $\delta^{13}C_{\text{TDIC}}$ y TDIC de las aguas subterráneas de la Tabla 4.17.. Se ha indicado con diferentes colores el trazado de las galerías en función de la localización del punto de la toma de la muestra: azul: muestra tomada en surgencia; rosa: muestra tomada en bocamina; naranja: muestras tomadas por Custodio et al. (1987) en las que siempre se tomó en la surgencia. Las tres letras en cada punto corresponden con la columna de "Sigla" en la Tabla 4.17. En el caso de las galerías, el dato siempre se ha representado en el frente o zona más profunda de la misma. Curvas de nivel cada 50 metros. Proyección UTM (m), WGS84 28N.

En la Figura 4.95. se presenta un histograma de los valores de $\delta^{13}C_{TDIC}$ en las aguas subterráneas de la Tabla 4.17., en el que se observa que existen al menos dos grupos o poblaciones: una entre -20 y -10 ‰ y la más numerosa con valores que oscilan entre -8 y +5‰.



Figura 4.95. Histograma de la composición isotópica de $\delta^{13}C_{TDIC}$ en las aguas subterráneas de la Tabla 4.17.

Todos los valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ obtenidos en las muestras de aguas subterráneas de la campaña de 2006 (referencia A en la Tabla 4.17.) varían entre -12,8 y +2,4 ‰, con un valor promedio ponderado en función del caudal de -1,9 ‰. No obstante, la dispersión de los valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ está ocasionada por el agua subterránea de la galería Nº 63-MEO, con un valor del $\delta^{13}C_{TDIC}$ de -12,8 ‰, que es claramente inferior del resto de las aguas muestreadas. Si no se tiene en cuenta dicho dato, el valor mínimo obtenido de $\delta^{13}C_{TDIC}$ sería de -4,1 ‰ y el valor promedio ponderado de -1,2 ‰.

Si además de los datos de $\delta^{13}C_{TDIC}$ en las muestras de aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas (indicados con un signo + en la Tabla 4.17.) pertenecientes a la campaña de 2006 se toman los datos de $\delta^{13}C_{TDIC}$ de los puntos Nº 1 (S-1), 2b (S-2), 11b (ESU), 12b (FFA) y 16b (BVA), que también pertenecen al acuífero de Las Cañadas pero de las publicaciones previas (referencias A y B en la Tabla 4.17.), el valor promedio ponderado del $\delta^{13}C_{TDIC}$ no varía sustancialmente al anterior (-1,2 ‰), obteniéndose un valor de -0,9 ‰. Al comparar ambos valores con el correspondiente para las aguas subterráneas del resto de aguas subterráneas que no pertenecen al acuífero de Las Cañadas, en el que se obtiene un valor promedio ponderado de -4,7 ‰, se observa que las aguas del acuífero de Las Cañadas tienen un promedio más pesado que el resto.

■ Relación entre el TDIC y el δ¹³C_{TDIC} en las aguas subterráneas

Las concentraciones del carbono inorgánico disuelto total (TDIC) en las aguas subterráneas de la Tabla 4.17. oscilan en un amplio rango entre 67 y 3464 mg·L⁻¹. No obstante, el TDIC de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas (indicadas con un signo "+" en la Tabla 4.17.) tienen un valor promedio de 920 mg·L⁻¹, casi el doble del valor promedio del resto de aguas subterráneas que es de 552 mg·L⁻¹. En la Figura 4.96. se ha representado el TDIC y la concentración de cada una de las especies carbonatadas disueltas, obtenidas a través del PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999), de los 34 puntos de muestreo de la campaña de 2006 junto a los datos del sondeo Nº 1 (S-1) de Soler et al. (2004).



Figura 4.96. Valores de la concentración del TDIC y de las diferentes especies carbonatadas disueltas (en mmol·L⁻¹) calculadas mediante el programa de especiación química PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) en las aguas subterráneas muestreadas en la campaña de 2006 de la Tabla 4.17. Las tres letras de cada punto corresponden con la columna "Sigla" de la Tabla 4.17.. *Se ha incluido el dato del sondeo Nº 1 (S-1) de Soler et al. (2004).

En función de la distribución de las especies carbonatadas en las aguas subterráneas de la Figura 4.96. se pueden identificar diferentes procesos de interacción entre el acuífero y el CO₂. Las aguas subterráneas de las galerías Nº 13 (ALM) y, en menor medida, de las galerías Nº 21 (LCO), 16 (BVA) y 54 (HLN), poseen un alto contenido en TDIC, probablemente por la disolución de CO₂ de origen endógeno, con una alta alcalinidad (HCO₃⁻ + $CO_3^{2^-}$) y una concentración reducida de H₂CO₃. En este caso posiblemente la interacción agua-CO₂(gas) se ha producido a lo largo de la circulación de las aguas subterráneas a través de las zonas de mayor emisión de gases endógenos, aumentando su agresividad y favoreciendo las reacciones de alteración del medio poroso por el que circula, de tal manera que se produce un progresivo aumento del pH. Por el contrario, las aguas subterráneas de las galerías Nº 38 (FVE), 42 (PIO) y, en menor medida, del sondeo Nº 1 (S-1) y de la galería Nº 57 (SJC), son aguas que tienen tanto una alta concentración de TDIC como de H₂CO₃, indicando probablemente que la interacción agua-CO₂(gas) tiene lugar con mayor intensidad en las proximidades del punto de muestreo, sugiriendo un agua que ha interaccionado menos con las rocas.

Dado que el $\delta^{13}C_{CO2}$ del aire atmosférico está incluido en el rango del $\delta^{13}C_{CO2}$ de origen volcánico, para poder diferenciar aquellas aguas subterráneas donde la interacción predominante ha sido con uno u otro reservorio, se ha tenido en cuenta el contenido en TDIC en las mismas. En la Figura 4.97. se ha representado el $\delta^{13}C_{TDIC}$ frente a la concentración del TDIC en todas las aguas subterráneas de la Tabla 4.17., diferenciándolas en función de la referencia y de si pertenecen al acuífero de Las Cañadas o no.



Figura 4.97. Relación entre el $\delta^{13}C_{\text{TDIC}}$ y la concentración del carbono inorgánico disuelto total (TDIC) en las aguas subterráneas de la Tabla 4.17.. Las tres letras de cada punto corresponden con la columna de "Sigla" en la Tabla 4.17. Círculos: aguas del acuífero de Las Cañadas; rombos: aguas que no pertenecen al acuífero de Las Cañadas. Rojo y amarillo: presente estudio (referencia A); naranja y azul: Custodio et al. (1987) (referencia B); verde: Soler et al. (2004) (referencia C). Las líneas rojas delimitan aproximadamente las diferentes poblaciones I, II y III. Ver más explicación en el texto.

A partir del $\delta^{13}C_{TDIC}$ y del contenido en TDIC de las aguas subterráneas en la Figura 4.97. se pueden distinguir tres poblaciones diferentes, siguiendo el mismo criterio que Custodio et al. (1987): población III, donde la composición isotópica del $\delta^{13}C_{TDIC}$ está claramente condicionada por el aporte de CO₂ de la fracción orgánico-arcillosa del suelo y/o del aire atmósferico, con valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ que varían entre -10 y -20 ‰ y del TDIC entre 55 y 408 mg·L⁻¹; la población I, donde el aporte de CO₂ de origen volcánico es predominante, cuyos valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ son mayores de -5 ‰ (entre -4,1 y +4,7 ‰) y del TDIC entre 67 y 3465 mg·L⁻¹; la población II, que varía entre -10 y -5 ‰, que es posiblemente el resultado de la mezcla del CO₂ de los tres reservorios (suelo, atmósfera y volcánico).

De las muestras analizadas en la presente tesis, tan sólo el agua subterránea de la galería Nº 63 (MEO) no forma parte de la población I, la cual tampoco pertenece al acuífero de Las Cañadas, indicando que probablemente el aporte de CO₂ volcánico a la misma es prácticamente despreciable. Por el contrario, las características de las aguas subterráneas de la galería Nº 13 (ALM), ubicada en la cabecera del Valle de La Orotava, indican que es la que

posee una mayor contribución de CO_2 endógeno, representando el miembro final más magmático, junto a las de la galería Nº 54 (HLN) en la Dorsal Nº

\blacksquare Distribución espacial del contenido en $\delta^{13}C_{\text{TDIC}}$ en las aguas subterráneas

En la Figura 4.98. se han representado los valores de $\delta^{13}C_{TDIC}$ de los 34 puntos de muestreo de aguas subterráneas de la campaña de 2006 y de los 3 puntos de muestreo N^o 1 (S-1), 53 (CUB) y 73 (ANG) obtenidos de las publicaciones previas (Tabla 4.17.).







Figura 4.98. Mapa de distribución espacial en planta y en perfil (señalados en el mapa) del contenido isotópico de $\delta^{13}C_{TDIC}$ (‰ vs V-PDB) de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y de las zonas adyacentes analizadas en la presente tesis (Tabla 4.17.). Planta: curvas de nivel cada 50 m; Proyección UTM (m), WGS84, 28N. Perfil: Líneas negras: trazas de galerías (horizontales), pozos y sondeos (verticales) proyectados sobre cada perfil. Líneas blancas discontinuas: posición inferida del límite superior del zócalo impermeable y/o del núcleo de baja permeabilidad. No se ha representado el perfil C-C ´ por falta de datos suficientes. En el mapa en planta y en el perfil B-B ´ no se ha representado el valor de $\delta^{13}C_{TDIC}$ del punto de muestreo N^o 63 (MEO) (-12,82 ‰) para poder identificar diferencias de menor orden entre las aguas subterráneas del resto de puntos.

En los diversos cortes hidrogeológicos de la Figura 4.98. en general se observa un progresivo incremento del $\delta^{13}C_{TDIC}$ en las aguas subterráneas más someras respecto a las aguas más profundas. En el sector oriental del Valle de Icod-La Guancha (Valle E), las aguas subterráneas de las galerías Nº 21 (LCO), 28 (SFN) y del pozo Nº 18 (FLO) tienen un contenido isotópico de $\delta^{13}C_{TDIC}$ relativamente bajo (entre -3,1 y -3,8 ‰), que es muy similar al contenido isotópico promedio del $\delta^{13}C_{cO2g}$ de las fumarolas del Teide estimado por el ITER (-3,3 ‰). En los perfiles B-B´ y D-D´ también se aprecia que las aguas subterráneas más profundas que drena la galería Nº 13 (ALM) el $\delta^{13}C_{TDIC}$ es menor que el la galería Nº 14 (CUM) y, a su vez, que el sondeo Nº 2 (S-2), mientras que el TDIC crece progresivamente con la profundidad en la zona saturada.

Estimación del δ¹³C_{(CO2)g} en equilibrio con las aguas subterráneas

Con el fin de explicar con mayor detalle la composición isotópica del $\delta^{13}C_{TDIC}$ en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas, se ha calculado el $\delta^{13}C$ teórico del CO₂ (gas) original ($\delta^{13}C_{(CO2)g}$) que ha interaccionado con cada una de las aguas subterráneas muestreadas en la presente tesis, suponiendo que este gas ha alcanzado el equilibrio con las aguas a las respectivas temperaturas de muestreo (Inguaggiato et al., 2000).

Suponiendo que el acuífero de Las Cañadas representa un sistema abierto al CO₂, la composición isotópica del $\delta^{13}C_{TDIC}$ en el agua subterránea es el promedio ponderado de la composición isotópica de las especies carbonatadas en función de la concentración de cada una, la cual depende del pH. Por tanto, la $\delta^{13}C_{TDIC}$ puede expresarse como un balance isotópico de las especies carbonatadas según:

$$\delta^{13}C_{TDIC} = (\delta^{13}C_{H_2CO_3} * M_{H_2CO_3} + \delta^{13}C_{HCO_3^-} * M_{HCO_3^-} + \delta^{13}C_{CO_3^{-2}} * M_{CO_3^{-2}}) / M_{TDIC}$$
 [4.43.]

dónde *M* representa la fracción molar de cada especie inorgánica de carbono disuelta en las aguas subterráneas (H_2CO_3 , HCO_3^{-} y $CO_3^{2^{-}}$). Los coeficientes de fraccionamiento isotópico o factores de enriquecimiento isotópico (Deines et al., 1974; Mook et al., 1974) de cada una de las especies carbonatadas respecto al CO_2 (gas) (ϵ_a , ϵ_b y ϵ_c) en función de la temperatura (T, en grados Celsius), se expresan según Zhang et al. (1995) como:

$$\delta^{13}C_{CO2(g)} - \delta^{13}C_{HCO3}(\epsilon_a) = -0,141*T + 10,78 \%$$
[4.44.]

$$\delta^{13}C_{CO2(g)} - \delta^{13}C_{H2CO3}(\varepsilon_b) = -0,0049*T-1,31 \%$$
[4.45.]

$$\delta^{13}C_{CO2(g)} - \delta^{13}C_{CO3}(\epsilon_c) = -0,052*T + 7,22\%$$
[4.46.]

A partir de las coeficientes de fraccionamiento isotópico ϵ_a , ϵ_b y ϵ_c , la fórmula 4.38. se puede reescribir, según Inguaggiato et al. (2005), como:

$$\delta^{13}C_{TDIC} = \varepsilon_b * M_{H2CO3} / M_{TDIC} + \varepsilon_a * M_{HCO3} / M_{TDIC} + \varepsilon_c * M_{CO3} / M_{TDIC} + \delta^{13}C_{CO2(g)}$$
[4.47]

A su vez, reescribiendo la fórmula 4.39. en función del $\delta^{13}C_{CO2}$, la composición isotópica del CO₂ (gas) en equilibrio con las aguas subterráneas a la temperatura del muestreo se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\delta^{13}C_{(CO2)g} = \delta^{13}C_{TDIC} - \frac{M_{H_2CO_3}}{M_{TDIC}}\varepsilon_{\rm b} - \frac{M_{HCO_3^-}}{M_{TDIC}}\varepsilon_{\rm a} - \frac{M_{CO_3^{2^-}}}{M_{TDIC}}\varepsilon_{\rm c}$$
[4.48.]

La fracción molar (*M*) en equilibrio de cada especie inorgánica de carbono disuelta en las aguas subterráneas (H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-}) y del TDIC a la temperatura y pH del momento del muestreo, fue calculada a través del programa de especiación química PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999).

Los resultados del $\delta^{13}C_{(CO2)g}$ calculado en cada punto de muestreo a partir de la ecuación 4.55. se presentan en la Tabla 4.17. Los valores obtenidos varían entre -20,7 y -2,5 ‰, con un valor promedio ponderado de -8,5 ‰. Si se toman sólo los valores correspondientes a las aguas del acuífero de Las Cañadas (indicadas con un signo "+" en la columna de "región" de la Tabla 4.17.), el $\delta^{13}C_{(CO2)g}$ varía entre -11,8 y -2,5 ‰ y un valor promedio ponderado de -6,2 ‰, que es algo más ligero que el valor de -3,3 ‰ estimado como representativo del $\delta^{13}C_{(CO2)}$ de las fumarolas del Teide. A su vez, estos valores del $\delta^{13}C_{(CO2)g}$ en equilibrio con las aguas del acuífero de Las Cañadas son del mismo orden que los observados en otros acuíferos volcánicos del mundo como el del Vesubio (entre -21,7 y -0,4 ‰; Federico et al., 2002) o el de la isla mediterránea de Ischia (entre -18,5 y -1,7 ‰; Caliro et al., 1999), ambos cerca de Nápoles (Italia).

4.5.2.4. Discusión

En función de la concentración de TDIC y de la composición isotópica del $\delta^{13}C_{TDIC}$ en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis se han podido distinguir aguas pertenecientes a tres poblaciones geoquímicas: una población con valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ muy ligeros (entre -10 y -20 ‰) y una concentración de TDIC relativamente baja (<500 mg·L⁻¹), relacionada con el aporte de CO₂ de la fracción orgánico-arcillosa del suelo y/o del aire atmosférico; otra población con valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ mucho más pesados, que oscilan entre -5 y +5 ‰, y donde la concentración del TDIC es, por lo general, elevada (>500 mg·L⁻¹), donde el aporte de CO₂ es predominantemente de origen volcánico; una población intermedia con concentraciones del TDIC relativamente bajas (<500 mg·L⁻¹) y valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ entre -10 y -5 ‰, resultante de la mezcla del CO₂ de los tres reservorios (suelo, atmósfera y volcánico).

Todas las aguas del acuífero de Las Cañadas analizadas en la presente tesis pertenecen a la población "volcánica", con valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ que oscilan entre -4,1 y +4,7 ‰ y un valor promedio ponderado de -0,9 ‰. Estos valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ son relativamente más pesados que los de las aguas subterráneas que no pertenecen al acuífero de Las Cañadas, los cuales oscilan entre -19,5 y +1,6 ‰, con un valor promedio ponderado de -4,9 ‰. El valor promedio ponderado del TDIC en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas es también mucho más elevado (920 mg·L⁻¹) que el de las aguas gue no pertenecen a dicho acuífero (520 mg·L⁻¹). La gran variación del TDIC en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis indica que existe más de una fuente de CO₂ interactuando con las aguas subterráneas y que la interacción agua-gas se da bajo diferentes condiciones ambientales, al igual que sucede en otros acuíferos volcánicos de Sicilia, Italia (Grassa et al., 2006).

En el acuífero de Las Cañadas las aguas subterráneas con una alta concentración de TDIC se pueden dividir en dos términos finales en función del pH que presentan en el momento del muestreo: aquellas con un pH relativamente alto y, por tanto, con una baja concentración en H_2CO_3 o $CO_{2(aq)}$ (y alto contenido de HCO_3^- y CO_3^{-2}), en las que el proceso de interacción agua-gas se ha producido especialmente a lo largo de la circulación de las mismas por el medio

poroso; aquellas con un relativamente bajo pH y, por el contrario, una alta concentración en H_2CO_3 o $CO_{2(aq)}$ (y menor HCO_3^- y CO_3^{-2}), en las que se ha producido una importante incorporación de CO_2 (gas) en las proximidades del punto de muestreo.

La explicación más plausible de los valores relativamente pesados del $\delta^{13}C_{TDIC}$ de las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis es que en el punto de muestreo posiblemente éstas ya han sufrido un intenso proceso de desgasificación del CO₂ y, por tanto, han experimentado un fraccionamiento isotópico del CO₂, favoreciendo el aumento de la relación ¹³C/¹²C. Este proceso de desgasificación es especialmente importante en las aguas subterráneas de las partes más someras de la zona saturada del acuífero, tal y como se observa en los sondeos N^o 1 (S-1) y 2 (S-2). Por el contrario, las aguas subterráneas más profundas suelen tener valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ relativamente más ligeros, como las de las galerías N^o 13 (ALM), 21 (LCO) y 28 (SFN) cuyos valores oscilan entre -3,4 y -1,8 ‰.

Teniendo en cuenta que en la presente tesis la mayoría de las aguas subterráneas no se tomaron en la propia surgencia sino en la entrada o bocamina de la galería, las aguas subterráneas analizadas también han podido sufrir un proceso de desgasificación durante su transporte en el interior de la propia galería, desde el punto de surgencia hasta el punto de muestreo, especialmente en aquellas donde el canal es abierto (Marrero et al., 2008; ver sección 4.6. de la presente tesis), favoreciendo el fraccionamiento isotópico del CO₂. No obstante, para que este fraccionamiento afecte al valor del $\delta^{13}C_{TDIC}$ de las aguas subterráneas muestreadas en la bocamina, posiblemente se debe desgasificar una elevada fracción del CO₂ disuelto en las mismas.

Finalmente se puede asumir que la diferencia de los valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y las zonas adyacentes posiblemente radica en el proceso de liberación del CO₂ (gas) y de precipitación de CaCO₃ y en la mayor o menor interacción entre el agua del acuífero y el CO₂ (gas) volcánico, que posee un valor de $\delta^{13}C_{CO2(g)}$ original aproximado de -6,2 ± 1,9 ‰, calculado en función de la temperatura y el pH al que se alcanza el equilibrio isotópico. Es importante destacar que dicho valor de $\delta^{13}C_{(CO2)g}$ original es real en un sistema abierto al CO₂, sin embargo ha sido calculado a partir del $\delta^{13}C_{TDIC}$ de las aguas subterráneas que a su vez es producto de la evolución geoquímica.

Otra posible explicación para la composición isotópica relativamente pesada del $\delta^{13}C_{TDIC}$ en las aguas subterráneas analizadas en la presente tesis es la de suponer que el CO₂ (gas) original, procedente del sistema volcánico-hidrotermal que ha interaccionado con las aguas subterráneas del acuífero, tiene una composición isotópica próxima a 0 ‰. Para ello es necesario un magmatismo con grandes cantidades de carbonatos asociados, como ocurre en otras zonas volcánicamente activas como en el Etna o el Vesubio, en Italia (i.e. Allard et al., 1997; Federico et al., 2002; Grassa et al., 2006) o como el que ha tenido lugar en las islas de Lanzarote o Fuerteventura con la formación de carbonatitas (i.e. Fuster et al., 1968; Balcells et al., 1994). Sin embargo, la composición isotópica promedio del $\delta^{13}C_{CO2}$ de las fumarolas del Teide es de -3 ‰ (Albert-Beltran et al., 1990; Hernández, 1997; Instituto Tecnológico y de Energías Renovables, sin publicar) y el $\delta^{13}C_{(CO2)g}$ teórico que ha interaccionado con cada una de

las aguas subterráneas muestreadas en la presente tesis se ha calculado de un valor promedio de -6,2 ‰, en ambos casos mucho más ligeros del 0 ‰ necesario.

En futuros trabajos sería de gran ayuda para mejorar la comprensión de la composición isotópica del δ^{13} C del acuífero analizar también el δ^{13} C del CO₂ (gas) en la atmósfera de las galerías muestreadas y en los precipitados de CaCO₃ que se forman en las mismas.

4.6. CO₂ DISUELTO EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL ACUÍFERO DE LAS CAÑADAS DEL TEIDE

En la presente tesis y en estudios previos desarrollados en la zona de estudio (Custodio et al., 1987; Valentin et al., 1989, 1990; Soler et al., 2004) se ha observado que el CO₂ (gas) disuelto en el acuífero procedente del sistema volcánico-hidrotermal del Teide juega un papel fundamental en la evolución y composición físico-química e isotópica final de las aguas subterráneas del mismo (ver sección 4.4.4.). No obstante, hasta ahora no se ha cuantificado cuál es la masa total de CO₂ que se descarga a través de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas; un estudio que ya se ha realizado en otros acuíferos volcánicos y no volcánicos del mundo (D´Alessandro et al., 1997; Caliro et al., 1999; Chiodini et al. 1999; Cruz et al., 1999; Chiodini y Frondini, 2001; Evans et al., 2002; Gambardella et al., 2004; Caliro et al., 2005; Pecoriano et al., 2005).

Las implicaciones que tiene estimar la descarga total de CO₂ en un acuífero volcánico van más allá del simple conocimiento del funcionamiento geoquímico del mismo, ya que es muy útil desde el punto de vista de la vigilancia volcánica para determinar el estado de actividad del volcán (i.e. Pecoriano et al., 2005), especialmente en aquellos volcanes, como el Complejo Teide-Pico Viejo, donde no se han producido erupciones históricas y del que se tiene un conocimiento limitado de las posibles señales precursoras que se puedan generar antes de una reactivación volcánica.

Los objetivos de estimar la descarga total de CO_2 que se produce a través del acuífero de Las Cañadas son: (1) cuantificar la descarga de CO_2 durante periodos de relativa calma de actividad sismo-volcánica, para luego compararla con periodos de mayor actividad; (2) determinar la emisión global de CO_2 por el sistema volcánico-hidrotermal del Teide, basándose en los datos de la emisión difusa de CO_2 publicados por otros autores (Hernández et al., 1998, 2000) y en la concentración de carbono inorgánico disueltos totales (TDIC) del agua de las galerías y pozos muestreados en esta tesis y en estudios anteriores, es decir, considerando el transporte de CO_2 advectivo y el difuso; (3) realizar una comparación entre la descarga de CO_2 del acuífero de Las Cañadas y la obtenida por diversos autores en otros acuíferos del mundo (D´Alessandro et al., 1997; Caliro et al., 1999; Chiodini et al. 1999; Cruz et al., 1999; Chiodini y Frondini, 2001; Evans et al., 2002; Gambardella et al., 2004; Caliro et al., 2005; Pecoriano et al., 2005). Los resultados aquí expuestos ya han sido parcialmente publicados por el autor de la presente tesis junto a otros colaboradores en *Pure and Applied Geophysics* (Marrero et al., 2008); dicha publicación se incluye en el Anexo A.4.

La metodología aplicada para el cálculo de la descarga de CO_2 a través del acuífero de Las Cañadas está dividida en tres apartados: presentación de la base de datos usada y el área de estudio seleccionada, discusión del balance hídrico utilizado para el flujo de CO_2 advectivo o transportado por el agua y, por último, el balance de masa de CO_2 considerando sus dos componentes (en la zona no saturada y la zona saturada).

4.6.1. BASE DE DATOS Y ÁREA DE ESTUDIO

Para el cálculo de la descarga total de CO₂ a través de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas se han utilizado los análisis disponibles de una selección de 39 puntos de muestreo (Figura 4.99.). El rango temporal seleccionado comprende desde el año 1991 hasta el 2001, coincidiendo con un periodo representativo de un estado de menor actividad previo a la reactivación sismo-volcánica registrada en el sector noroccidental de Tenerife a partir del año 2001 y que se intensificó significativamente entre los años 2004 y 2005 (Gottsman et al., 2006; Almendros et al., 2007; Pérez et al., 2007; Hernández et al., en prensa; Marrero et al., en prensa). Al seleccionar este periodo previo, se puede evaluar cuál era la situación entonces y comparar en futuros estudios con el estado del acuífero a fin de detectar posibles cambios en la actividad sismo-volcánica de Tenerife. Las muestras de aguas subterráneas seleccionadas no pertenecen a las analizadas en la presente tesis ya que son de un periodo previo, sino que han sido extraídas de la Base de Datos Hidroquímica de Las Cañadas (ver sección 4.2.2. y Anexo A.4.). Las principales características físico-químicas de las aguas de los 39 puntos de muestreo seleccionados se presentan en la Tabla 4.18..

Tabla 4.18. Composición química de las aguas subterráneas de las 37 galerías y de los 2 sondeos de investigación(*) seleccionados del acuífero de Las Cañadas. T^a: temperatura, en ^oC; C.E.: conductividad eléctrica, en μS·cm⁻¹; Si: sílice disuelta, en meq·L⁻¹ SiO₂; Alk: alcalinidad, en mg·L⁻¹ de HCO₃; Ca, Mg, Na, K, SO₄, Cl, NO₃, y F en meq·L⁻¹; IBE: Error de Balance Iónico, en %. Datos procedentes de la BDHLC, principalmente del CIATFE y de Chiodini (1994).

No	Nombre	Sigla	Ta	pН	C.E.	SiO ₂	Alk	Ca	Mg	Na	к	SO₄	CI	NO ₃	F	IBE
1	S-1*	S-1	18,0	6,53	2210	0,85	1347	1,18	7,84	13,54	2,40	0,71	1,63	0,28	0,07	0,38
2	S -2*	S-2	18,0	6,69	1418	0,85	844	0,50	4,03	9,44	1,43	0,56	0,45	0,21	0,20	0,48
3	Hoya de la Leña	HLA	21,7	7,41	2320	1,18	1226	3,90	7,17	12,52	1,38	2,20	1,50	0,20	0,04	1,86
4	Junquillo (El)	JUN	18,0	7,60	1822	0,90	1303	0,55	5,25	16,36	1,52	0,70	0,80	0,21	0,01	1,19
5	Luz de Guía	LGA	-	8,10	654	1,23	334	1,36	1,59	2,48	0,70	0,50	0,54	0,04	0,03	3,63
6	Tágara	TAG	17,0	7,60	2050	1,10	994	0,92	4,20	14,40	1,28	2,37	1,42	0,08	0,02	1,47
7	Niágara (El)	NIA	29,0	6,50	745	1,20	357	1,54	1,52	3,00	0,77	0,36	0,24	0,14	0,01	1,67
8	Río Bermejo	RIO	26,7	8,40	498	-	547	-	-	9,49	-	-	0,52	-	-	-
9	Salto de Cheñeme	SCE	16,0	6,37	541	1,15	293	0,58	1,26	3,74	0,60	0,90	0,35	0,07	0,02	0,33
10	Tamuja	TAM	20,0	7,90	976	0,43	580	4,43	2,82	3,74	1,17	1,50	1,10	0,06	0,02	0,08
11	Encarnación y Santa Úrsula	ESU	27,0	7,65	142	1,00	60	0,04	0,17	1,10	0,05	0,11	0,13	0,08	0,04	0,54
12	Fuente Fría	FFA	18,0	7,4	146	0,83	53	0,12	0,34	0,96	0,10	0,15	0,47	0,13	0,02	3,90
13	Almagre (El)	ALM	25,0	8,50	3760	1,07	1966	0,65	14,2	20,42	2,54	0,75	4,97	0,08	0,08	0,33
14	Cumbre (La)	CUM	25,0	8,50	2210	1,00	1259	1,60	3,70	14,55	1,81	0,72	0,65	0,15	0,14	1,46
15	Barranco de las Ánimas	BAS	-	8,23	1728	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	Barranco de Vergara	BVA	17,0	7,90	1960	1,00	1207	0,69	5,02	14,51	1,54	0,86	0,54	0,11	0,30	0,34
20	Gotera (La)	GOT	-	8,60	1182	0,72	625	0,28	1,70	8,44	1,10	0,86	0,61	0,08	0,33	2,65
21	Lomo Colorado	LCO	37,0	8,50	3280	1,47	1591	0,23	0,38	34,72	1,67	8,41	2,15	0,00	0,08	0,22
22	Monte Frío	MFO	-	8,70	1461	0,43	867	0,21	3,95	13,05	1,03	1,68	0,90	0,09	0,26	3,13
25	Partido (El)	PAR	18,7	7,80	904	-	1025	-	-	17,68	-	-	0,88	-	-	-
26	Pinalete (El)	PIE	18,0	8,60	1254	0,40	756	0,70	2,96	7,75	1,54	0,90	0,74	0,13	0,28	5,49
27	Porvenir (El)	POR	17,0	8,60	1018	0,40	701	0,81	2,05	6,48	0,98	0,61	0,49	0,20	0,16	11,27
28	Salto del Frontón	SFN	23,0	8,10	1242	0,97	728	0,48	2,31	9,15	1,12	0,74	0,66	0,13	0,25	2,53
29	Santa Teresa	STA	-	8,60	1200	0,43	764	0,24	2,63	9,10	1,00	1,24	0,75	0,14	0,27	6,98
30	Vergara 2	VE2	17,0	8,40	1650	0,97	1014	0,70	4,24	12,28	1,61	0,97	0,65	0,15	0,34	0,23
32	Bilbao	BIL	-	7,85	1117	-	1290	-	-	21,15	-	-	-	-	-	-
33	Canuto	CAO	12,0	8,1	351	0,22	138	0,45	0,64	2,18	0,24	0,31	0,35	0,15	0,33	1,53
35	Hondura (La) (1)	HON	17,0	7,80	1936	1,07	1205	0,63	4,72	15,55	1,18	1,98	0,67	0,08	0,17	1,26
36	Hoya del Cedro	HCO	11,0	6,70	2415	1,02	1577	1,40	4,67	18,96	1,80	0,40	0,76	0,11	0,52	1,51
37	Longueras (Las)	LON	-	8,20	1856	1,07	1087	1,04	4,21	14,09	1,44	1,98	0,65	0,08	0,21	0,09
38	Reventón (El)	REV	-	8,30	1561	0,43	1079	-	-	20,38	-	1,79	0,83	0,07	-	-
41	Canal (La) (1)	CAN	26,0	7,23	1697	1,43	1155	6,25	7,75	5,39	1,15	0,80	0,33	0,07	0,01	0,97
42	Pinalito (El)	PIO	-	6,50	1284	2,17	814	1,02	0,52	11,85	0,35	0,45	0,34	0,04	0,11	2,00
43	Fuente de Pedro (2)	FP2	15,0	8,30	1680	1,10	1091	0,18	5,44	12,21	1,55	0,55	0,51	0,14	0,27	0,03
44	Agujero del agua	AAA	-	8,61	631	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
46	Caramujo Nuevo	CNO	-	8,60	540	0,82	315	0,60	0,93	3,76	0,39	0,37	0,34	0,09	0,05	2,91
49	Roque Caramujo (1)	RC1	17,0	8,40	590	0,82	390	0,92	2,13	3,54	0,31	0,32	0,30	0,11	0,36	4,05
55	Hoya del Pino	HPO	20,5	7,3	1316	1,53	854	2,99	3,46	9,96	1,25	1,98	0,76	0,08	0,02	2,37
TRI	Trinidad (La)	TRI	17,0	7,80	770	0,28	234	2,00	1,60	3,89	0,35	1,30	2,96	0,20	0,01	2,94

Las muestras de aguas subterráneas pertenecen a un periodo relativamente largo (1991-2001), en el que se han podido producir cambios sustanciales en la composición de las mismas, como los relacionados con las variaciones estacionales (Marrero et al., 2006), que pueden limitar la validez de los datos disponibles. Lamentablemente, los análisis de las diferentes aguas subterráneas disponibles no son de la misma fecha. Sin embargo, si se representa en la Figura 4.99. la concentración del TDIC medido en varias galerías seleccionadas en diferentes años, se observa que la mayor parte de ellas no muestran variaciones significativas. Este resultado sugiere que las muestras de aguas seleccionadas de los 39 puntos de muestreo pueden usarse para caracterizar la descarga de CO2 disuelto en el acuífero durante el periodo previo a la reactivación sismo-volcánica sin introducir errores significativos en los resultados.



Figura 4.99. Comparativa entre la concentración del carbono inorgánico disuelto total (TDIC) en las aguas subterráneas de 25 de los 39 puntos de muestreo en los años 1994, 1997 y a lo largo del periodo 1991-2001. La mayoría de las galerías muestran pequeñas diferencias de concentración del TDIC.



Figura 4.100. Mapa de sombras del acuífero de Las Cañadas del Teide, zonificado en función del PHI (1996), donde se han representado las 37 galerías y los 2 sondeos seleccionados para el cálculo de la descarga controlada de CO_2 . La elipse representa el área superficial del estudio de desgasificación difusa de Hernández et al. (1997). Ver más explicación en el texto.

La zona de estudio considerada no es todo el acuífero de Las Cañadas sino principalmente la subzona III.0.3 que comprende los 144 km² de superficie de la Caldera de Las Cañadas. Se ha seleccionado sólo esta subzona porque es de la que se posee mayor información desde un punto de vista hidrogeológico, que permite realizar los cálculos con una incertidumbre menor en comparación con las otras dos subzonas (III.0.1 y III.0.2) del acuífero. Además, la Caldera de Las Cañadas es la zona en la que se ha detectado una mayor concentración de CO₂ en las aguas subterráneas; posiblemente relacionadas con la proximidad del CTPV. Por último, al tratarse de la parte más elevada del acuífero, el flujo de agua se produce desde la Caldera hacia las regiones adyacentes situadas a una menor cota (SURGE, 2002) y, por tanto, gran parte del CO₂ que extraen las galerías y pozos ubicados en las otras regiones es realmente CO₂ que se ha incorporado al acuífero en la zona de Las Cañadas.

4.6.2. BALANCE HÍDRICO SUBTERRÁNEO

La ecuación que describe los diferentes términos del balance hídrico subterráneo es la siguiente:

$$\Phi H_2 Or - \Phi H_2 Oc - \Phi H_2 Onc = \pm \Delta V$$
[4.49.]

dónde $\Phi H_2 Or$ es la recarga al acuífero; $\Phi H_2 Oc$ y $\Phi H_2 Onc$ son las descargas de agua subterránea controladas y no controladas; ΔV es la variación de almacenamiento.

Las entradas de aguas al acuífero de Las Cañadas tienen lugar principalmente a través de la recarga (Φ H₂Or) de las moderadas precipitaciones que se producen (entre 400 y 500 mm·año⁻¹, aproximadamente). La alta permeabilidad de los materiales que comprenden el interior de la Caldera de Las Cañadas no permite la formación de cauces permanentes de agua tales como ríos o lagos y la escorrentía superficial es despreciable desde un punto de vista cuantitativo (ver capítulo 6). El balance hídrico superficial realizado por el CIATFE estima una recarga de 280 mm (280 L·m⁻²) para la Caldera de Las Cañadas (Braojos et al., 1997; Farrujia et al., 2001b, 2004). Si se tiene en cuenta que el área superficial de Las Cañadas es aproximadamente de 144 km², la recarga obtenida es de 1300 L·s⁻¹ ó 41 hm³·a⁻¹, coincidiendo con los valores estimado por Navarro (1996).

Las salidas o descargas de aguas subterráneas del acuífero se pueden dividir en dos fracciones diferentes. Una fracción corresponde a las aguas captadas directamente a través de las galerías que penetran desde la periferia en la zona saturada del interior de la Caldera de Las Cañadas o que captan el agua subterránea que circula hacia las regiones colindantes. Esta fracción se ha denominado descargas controladas (H_2Oc) y se obtiene de la suma de los caudales de las diferentes obras de captación. La otra fracción de aguas corresponde a aquellas que fluyen hacia las regiones colindantes sin ser captadas o que son drenadas por galerías y pozos que no han sido incluidos en el cálculo por falta de datos disponibles. Por razones obvias, esta segunda fracción de aguas se ha denominado descargas no controladas (ΦH_2Onc).

Durante el período comprendido entre los años 1994 y 2003 el nivel piezométrico medido en la Caldera de Las Cañadas en los sondeos Nº 1 (S-1) y 2 (S-2) ha estado descendiendo casi ininterrumpidamente (Farrujia et al., 2001a, 2001b, 2004). Por tanto, el flujo de agua asociado a la variación de almacenamiento (ΔV) se calculó en primera aproximación mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta V = A \cdot m \cdot tmd$$

[4.50.]

donde *A* representa el área superficial de la Caldera de Las Cañadas, *m* representa la porosidad drenable media del medio poroso del acuífero; *tmd* es la tasa media de descensos del nivel freático observada.

El medio poroso del acuífero en la subzona de la Caldera de Las Cañadas está formado mayoritariamente por materiales relativamente jóvenes de fonolitas, traquitas y principalmente basaltos, emitidos por el CTPV en los últimos 2 ka (capítulo 2) (i.e. Carracedo et al., 2007a). Estos materiales constituyen sucesivas capas de coladas y depósitos piroclásticos que preservan una elevada porosidad inicial (Navarro, 1995). Según Custodio y Llamas (1976; 1983), los basaltos vesiculares y los piroclastos tienen una porosidad efectiva que oscila entre un 5 y un 20 %. Por tanto, se estimó una porosidad media drenable del 20% (m = 0,2) para los materiales del medio poroso del acuífero asumiendo que, en general, poseen el límite superior de dicho rango.

La tasa media de descenso del nivel piezométrico durante el período comprendido entre los años 1994 y 2001 en el sondeo N^o 1 (S-1) fue de 0,42 m·a⁻¹, mientras que en el sondeo N^o 2 (S-2) fue

de 2,4 m·año⁻¹ (Farrujia et al., 2004). Esta notable diferencia en la evolución de la superficie piezométrica entre ambos sondeos ha sido interpretada por Farrujia et al. (2004) como consecuencia de la cercanía del sondeo Nº 2 (S-2) al frente de las galerías Nº 13 (ALM), 14 (CUM) y 16 (BVA), las cuales extraen un caudal conjunto aproximado de aguas subterráneas procedentes del acuífero de Las Cañadas superior a los 400 L·s⁻¹ (ver Figura 4.100.). Este elevado caudal de drenaje impide la recuperación del nivel piezométrico cuando se producen épocas de mayor recarga (como a finales de 2002), tal y como sí se ha constatado en el sondeo Nº 1 (S-1), que está alejado de cualquier obra de captación (ver Figura 4.101.). Por tanto, para realizar los cálculos se ha seleccionado la tasa media de descenso de 0,42 m·año⁻¹ correspondiente al sondeo Nº 1 (S-1).

Finalmente, a través de los diferentes términos de la ecuación 4.50. se obtiene que el flujo de agua subterránea descargado asociado a la variación de almacenamiento (ΔV) es de 384 L·s⁻¹ ó 12 hm³·a⁻¹.



Figura 4.101. Evolución de la altura del nivel piezométrico en los sondeos N^o1 (S-1) y 2 (S-2) medido por el Consejo Insular de Aguas de Tenerife (CIATFE). Es importante destacar la diferente escala de cada eje.

Las descargas controladas corresponden a la suma de los caudales de un total de 37 galerías (los sondeos S-1 y S-2 no extraen agua) que penetran en la zona saturada en el interior de la Caldera de Las Cañadas desde la periferia o que están captando una fracción de las aguas que circulan hacia cotas más bajas (ver Figura 4.100. y Tabla 4.18.). Para la selección de estas obras de captación se ha tenido en cuenta su ubicación, el caudal de agua que drenan y las características físico-químicas e isotópicas de las mismas descritas a lo largo de la presente tesis, que indican que son aguas procedentes del acuífero de Las Cañadas (elevada salinidad, alto contenido en flúor, etc.). El caudal de agua de cada galería es conocido ya que el CIATFE posee un buen registro de la mayoría de las obras de captación de la isla de Tenerife. El total de la fracción de descargas controladas de las 37 galerías seleccionadas del acuífero de Las Cañadas es de 1193 L·s⁻¹ ó 37,6 hm³·a⁻¹ ($\Sigma \Phi H_2Oc_i$) (ver Tabla 4.18.).

Sustituyendo los valores calculados previamente para los diferentes términos del balance hídrico subterráneo en la ecuación 4.49., se obtiene el término de cierre del balance que es

la descarga de aguas subterráneas no controladas (ΦH₂Onc), con un valor de 491 L·s⁻¹ ó 15,5 hm³·a ⁻¹. Se puede observar que las descargas no controladas constituyen solo un 29% de las descargas totales de agua que se producen desde la Caldera de Las Cañadas hacia las regiones adyacentes. Cabe destacar que el valor estimado por este método para las descargas no controladas (ΦH₂Onc) tienen una serie de incertidumbres asociadas al cálculo del término de la recarga (ΦH₂Or) y del término del flujo de agua relacionado con la variación de almacenamiento en Las Cañadas (ΔV). Una importante limitación de esta metodología son los posibles errores cometidos en el cálculo de la recarga (ΦH₂Or) debido a errores en la determinación de los diferentes términos del balance hídrico superficial (precipitación, evapotranspiración e infiltración). También el no disponer de datos reales de porosidad de los materiales que forman el medio poroso y el considerar que el descenso del nivel freático en toda la Caldera de Las Cañadas es similar al descenso observado en el sondeo N^o 1 (S-1) limitan considerablemente la representatividad del valor de ΔV. Desafortunadamente, no hay datos disponibles para una mejor aproximación y, por consiguiente, los resultados han de entenderse como una primera aproximación.

Finalmente, la descarga total de aguas subterráneas que se produce desde la Caldera de Las Cañadas hacia las regiones adyacentes ($\Phi H_2 O = \Phi H_2 Onc + \Phi H_2 Oc$) es de 1684 L·s⁻¹ ó 53,1 hm³· a⁻¹. Este valor es igual a la recarga más el volumen extraído de agua de la Caldera de Las Cañadas por año, causante del descenso del nivel freático observado.

4.6.3. BALANCE DE MASAS DE CO₂

Para el balance de masas del CO₂ se ha asumido que: (1) no hay rocas carbonatadas presentes en la Caldera de Las Cañadas y, por tanto, la mayor parte del CO₂ que se disuelve en las aguas subterráneas y que es transportado advectivamente por ellas es de origen endógeno; (2) cuando las precipitaciones se infiltran, éstas se equilibran con el CO₂ edáfico de la atmósfera del suelo; (3) cuando el agua circula por las rocas del medio poroso de la zona saturada, el CO₂ procedente del sistema volcánico-hidrotermal del Teide se puede disolver en ellas. Si se alcanza el límite de saturación de los carbonatos, estos minerales pueden precipitar a partir de dichas aguas, tal y como se ha observado en la sección 4.4. del presente capítulo. Sin embargo, con los datos disponibles no ha sido posible distinguir la cantidad de minerales carbonatados que se disuelven y precipitan en el acuífero durante la interacción agua-roca-gas.

Los datos isotópicos de δ^{13} C (‰ VPDB) existentes de las aguas subterráneas de los 39 puntos de muestreo seleccionados indican que la mayor parte del CO₂ disuelto en ellas es de origen volcánico (ver sección 4.5. del presente capítulo).

El proceso de disolución de este CO₂ volcánico en las aguas subterráneas del acuífero puede producirse por un transporte advectivo relativamente rápido de dicho gas desde el sistema volcánico-hidrotermal del Teide a través de las zonas de mayor permeabilidad o, como sugiere Custodio (1988), por una lenta disolución de CO₂ atrapado en los poros cerrados del material del medio poroso que es liberado cuando el agua entra en contacto con los mismos durante los procesos de alteración química y compactación. No obstante, a tenor de lo observado en la

presente tesis, en la que se han identificado otros fluidos endógenos interactuando con el acuífero (H_2S , HCI, etc.), parece más probable suponer que la fracción de CO_2 atrapado en los poros de las rocas es considerablemente menor que el CO_2 transportado advectivamente desde el sistema volcánico-hidrotermal. Por tanto, si se asumen condiciones de estado estacionarias, es decir, que la cantidad de CO_2 que emite el sistema volcánico-hidrotermal del Teide es igual al que sale, el balance de masas de CO_2 se puede escribir como:

$$\Phi CO_2 t = \Phi CO_2 c + \Phi CO_2 nc + \Phi CO_2 s - \Phi CO_2 r \qquad [4.51.]$$

donde $\Phi CO_2 t$ (en t·d⁻¹) es el total de CO_2 que se emite desde el sistema volcánicohidrotermal del Teide; $\Phi CO_2 c$ (en t·d⁻¹) es el flujo de CO_2 controlado que se descarga a través de las 37 galerías seleccionadas; $\Phi CO_2 nc$ (en t·d⁻¹) es el flujo de CO_2 que se descarga de manera no controlada, análogamente a lo descrito en el balance hídrico; $\Phi CO_2 s$ (en t·d⁻¹) es el flujo de CO_2 que se emite de forma difusa a través de la interfaz aire-suelo en el cono de cumbre del Teide y en la Caldera de Las Cañadas; $\Phi CO_2 r$ (en t·d⁻¹) es el flujo de CO_2 procedente de las aguas de recarga.

A continuación, se presenta el cálculo de cada uno de los términos de este balance de masas de CO₂.

Descargas controladas

La concentración de CO_2 disuelto en las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas se expresa como la concentración del carbono inorgánico total disuelto o TDIC $(CO_2+HCO_3^-+CO_3^{2-})$, el cual fue calculado a través del programa de especiación química PHREEQC (Parkhust y Appelo, 1999). En la Tabla 4.18. se presentan los contenidos de TDIC en cada uno de los 39 puntos de muestreo seleccionados. Por tanto, el CO_2 que es transportado advectivamente por las aguas subterráneas y que se descarga a través de las galerías y pozos, denominado descarga controlada de CO_2 (ΦCO_2c), fue estimado para cada punto de muestreo a partir de la siguiente ecuación:

$$\Phi CO_2 c_i = TDIC_i \cdot \Phi H_2 Oc_i$$
[4.52.]

La concentración de TDIC así calculada normalmente representa, en el caso de las galerías, la que posee el agua subterránea en la bocamina o salida de las mismas ya que casi todas las muestras fueron tomadas en dicho punto. Sin embargo, dado que el agua captada ha llegado transportada generalmente desde el frente o zona más profunda de la galería a través de canales abiertos a la atmósfera, es probable que a lo largo de su recorrido el agua haya experimentado desgasificación parcial del CO₂ desde el agua hacia la atmósfera interior de la galería, así como precipitación de minerales carbonatados, lo que se ha constatado en las visitas realizadas a las galerías y en los canales de transporte de agua (Figura 5.6.). El estado de sobresaturación en calcita de las aguas muestreadas en la bocamina corrobora este supuesto (ver Tabla 4.48.). Por tanto, la concentración de TDIC que llega a la bocamina normalmente tiene un contenido menor de TDIC del que presentaba en origen (en el alumbramiento o surgencia).

A partir del análisis de las aguas tomadas a diferente profundidad horizontal en 5 de las galerías seleccionadas, en las que el agua discurre por un canal abierto desde el alumbramiento hasta la bocamina, -datos de la Base de Datos Hidroquímica de Las Cañadas (BDHLC; Anexo A.4.)-
, se calculó la diferencia de concentración de TDIC (ΔCO_2) y de la suma de la concentración de Ca+Mg (Δ (Ca+Mg)) entre las muestras de cada una de ellas (Tabla 4.19.). El cociente entre ambas diferencias indica que la precipitación de carbonatos durante el transporte del agua subterránea a lo largo del canal en el interior es responsable sólo de entre un 0,2 y un 23 % de la pérdida total de CO₂ medida en las aguas de estas galerías. De hecho, la concentración de Ca en las aguas subterráneas de las galerías no muestra una correlación inversa con el pH, como cabría esperar si su concentración estuviera controlada por los procesos de precipitación (Tabla 4.18.). De estos resultados se deduce que el principal proceso responsable del cambio de la concentración de CO₂ en el agua debe ser la desgasificación más que la precipitación de carbonatos. Por tanto, para el cálculo de la cantidad de CO₂ que se descarga a través del agua subterránea de cada galería ha sido necesario cuantificar la desgasificación de CO₂ y así recalcular la concentración de TDIC original en el propio alumbramiento.

Tabla 4.19. Galerías con dos análisis de muestras de agua a diferente profundidad horizontal a lo largo del canal interior, usadas para calcular el factor de desgasificación de CO_2 (F). También se ha representado el TDIC y la descarga controlada de CO_2 (ΦCO_2c) en las dos muestras de agua de cada galería, así como el caudal (ΦH_2O), la distancia entre muestras (L), la diferencia de concentración de TDIC (ΔCO_2) y de Ca+Mg (Δ (Ca+Mg)) entre las dos muestras, y el porcentaje de diferencia entre la concentración de (Δ (Ca+Mg)) y de (ΔCO_2) existente entre las dos muestras debida posiblemente a la precipitación de una fase sólida. Ver más explicación en el texto.

Nº	Sigla	Fecha análisis	ФН₂Ос (L·s⁻¹)	TDIC (mol·L ⁻¹ CO ₂)	ΔCO₂ (meq·L ⁻¹)	Δ(Ca+Mg) (meq·L ⁻¹)	<u>100(Δ(Ca+Mg))</u> ΔCO ₂ (% meq·meq ⁻¹)	ΦCO₂c (kg d⁻¹)	L (m)	F (kg·m ⁻¹ ·d ⁻¹)
6	TAG	1995	77,0	1,35 E-03	23,05	5,37	23,3	8925	3500	0,96
		1995		1,85 E-03				12284		
7	NIA	1988	42,2	3,07 E-04	22,42	0,05	0,2	1118	2975	0,60
		1988		8,00 E-04				2917		
21	LCO	1991	8,0	1,03 E-03	10,14	0,06	0,6	715	4000	0,04
		1988		1,26 E-03				869		
12	FFA	1984	10,0	4,43 E-05	2,48	0,22	8,9	38	1010	0,05
		1973		9,89 E-05				85		
5	LGA	1998	4,6	2,41 E-04	5,33	*	*	96	2950	0,02
		1994		3,58 E-04				142		

*No hay dato disponible.

En la Tabla 4.19. se presenta también la distancia entre las muestras analizadas en cada una de las 5 galerías (L), el caudal de agua descargada (Φ H₂Oc) y un parámetro definido como factor *F* de desgasificación de CO₂, el cual representa la masa de CO₂ desgasificada por distancia lineal de canal y por día (expresado en kg·m⁻¹·d⁻¹), calculada a través de la ecuación:

$$F = (^{\#}\Phi CO_2C_i - \Phi CO_2C_i) / L$$

[4.53.]

donde ${}^{\#}\Phi CO_2c_i \ y \ \Phi CO_2c_i$ (en kg·d⁻¹) es la descarga de CO₂ controlada a partir del TDIC en la muestra de la entrada y del frente o de la parte profunda dentro de la galería, respectivamente.

Debido a que la mayoría de las 37 galerías seleccionadas tienen varios ramales y alumbramientos de agua a diferentes profundidades, ha sido imposible usar un modelo analítico o

numérico que permita recalcular la concentración de TDIC original del agua en el propio alumbramiento de las mismas. No obstante, en la Figura 4.102. se ha representado el factor *F* frente al $\Phi H_2 Oc_i$ de los datos de las 5 galerías de la Tabla 4.19., obteniéndose una correlación lineal muy buena (r^2 =0,98), que presenta el mejor ajuste según la ecuación:

$$F = 0,0127 \cdot \Phi H_2 O c_i$$

[4.54.]

Si se le aplica el test de significancia a dicha correlación (Swans y Sandilands, 1995), siguiendo la misma metodología que la descrita para la matriz de correlación de la sección 4.3.1. de la presente tesis, se observa que es estadísticamente significativa al nivel de confidencia del 99%.

Para tratar de entender el significado de este comportamiento lineal del factor de desgasificación de $CO_2(F)$, se ha elaborado un modelo de desgasificación a través de la teoría de transferencia de masas en la interfaz entre un gas y un líquido (Thibodeaux, 1996). Usando esta teoría se construyeron una serie de curvas teóricas de desgasificación que han sido comparadas en la Figura 4.102. con los resultados analíticos obtenidos de las galerías de la Tabla 4.19.. Para la construcción de dichas curvas se han tenido en cuenta los posibles factores que definen la magnitud de F según el modelo de desgasificación propuesto, que son la concentración inicial del TDIC (*TDIC*₁), la concentración de cationes (*cat*), la anchura y profundidad del canal (w y h), la longitud total de la galería (L), el caudal de agua drenado ($\Phi H_2 O c_i$) y la presión parcial de CO₂ (P_{CO2}) en la atmósfera interior de la galería (P_{A1}). La composición de la atmósfera interior de la galería es, según algunos estudios, función de la tasa de desgasificación y de la velocidad de renovación del aire, el cual está controlado externamente por las variaciones en la atmósfera de la galería (Eff-Darwich, 2002; Pérez et al., 2007). Los pocos análisis publicados de la P_{CO2} en el interior de las galerías de la zona de estudio (IGME 1983-1993e; Albert-Beltran et al., 1990) indican que ésta varía entre 0,01 y 0,1 atm, con un valor promedio de 0,07 atm (ver Tabla 5.6. del capítulo 5 de la presente tesis). Por otro lado, la concentración promedio de cationes en el agua de las galerías es 0,02 eq·L⁻¹, con un valor máximo aproximado de 0,04 eq·L⁻¹; la longitud de las galerías oscila entre 1643 y 5058 m y el canal suele tener una anchura y una profundidad media de entre 25 y 50 cm; la concentración promedio de TDIC es 0,03 mol·L⁻¹, con valores máximos de 0,04 mol·L⁻¹. En el apéndice de Marrero et al. (2008) (Anexo A.4. de la presente tesis) se muestra con detalle el proceso de construcción de dichas curvas.



Figura 4.102. Variación lineal de la tasa de desgasificación de CO_2 (en kg·d⁻¹·m⁻¹) en función del caudal de agua drenado (ΦH_2Oc) a partir de los datos empíricos de las galerías de la Tabla 4.19. (puntos negros y línea negra contínua). También se han representado las diferentes curvas teóricas de desgasificación (líneas negras discontinuas) asumiendo una P_{CO2} de la atmósfera de la galería de (A) 1% y (B) 11% y con diferentes rangos de los diversos parámetros. TDIC: concentración del carbono inorgánico total disuelto, en mol·L⁻¹; CAT: concentración de Ca + Mg, en eq·L⁻¹; L: longitud de la galería, en metros; S: sección del canal (anchura x profundidad), en cm². Los números en azul corresponden con los datos de las galerías de la Tabla 4.19.. Los puntos rojo y amarillos corresponden con los datos de la galería N° 28 (SFN) de la Tabla 4.20. Ver más explicación en el texto.

En la Figura 4.102. se observa que la correlación lineal entre el factor de desgasificación F y el Φ H₂Oc_i cae muy próxima a las curvas teóricas de desgasificación, indicando que la descarga de agua es el principal factor que controla la desgasificación de CO₂ del agua. Probablemente la desgasificación de CO₂ del agua depende, además del caudal de agua que extrae

cada galería, de otros factores que no se han considerado en este modelo. Sin embargo, según la Figura 4.102. el caudal parece ser el factor dominante.

En la campaña de campo del año 2006 llevada a cabo para la presente tesis se pudo entrar en la galería Nº 28 (SFN) y tomar 5 muestras de agua a diferente profundidad a lo largo del canal abierto a la atmósfera por el que discurría el agua desde el alumbramiento o surgencia principal localizado en el frente, a 4725 m de profundidad, hasta la bocamina. En la Tabla 4.20. se presenta los resultados obtenidos en las 5 muestras y en los 4 tramos considerados entre ellas, en la que se puede apreciar que la concentración de TDIC medida disminuye progresivamente conforme se aproxima a la entrada de la galería, o lo que es lo mismo, a medida que se aleja del punto de surgencia.

Tabla 4.20. Resultados de las 5 muestras de agua tomadas a diferente profundidad horizontal a lo largo del canal interior de la galería Nº 28 (SFN), en las que se ha representado la distancia de la entrada o bocamina y la longitud del tramo considerado entre los pares de muestras (L). Ver más explicación en el texto.

Nº	Sigla	Distancia de la entrada (m)	Fecha análisis	ΦH₂Oc (L·s⁻¹)	TDIC (mol·L ⁻¹ CO ₂)	ΦCO₂c (kg d⁻¹)	L (m)	F (kg·m ⁻¹ ·d ⁻¹)
28	SFN	0	23/06/06	20.9	6,17E-03	679	1000	0,03
		1000	23/06/06	20,8	6,77E-03	746		
28	SFN	1000	23/06/06	20.0	6,77E-03	746	2000	0,08
		3000	23/06/06	20,8	8,14E-03	896		
28 SFN		3000	23/06/06	20.0	8,14E-03	896	1300	0,50
	SEN	4300	23/06/06	20,8	1,41E-02	1553		
28	SFN	4300	23/06/06	20.0	1,41E-02	1553	125	0,73
		4725*	23/06/06	20,8	1,87E-02	2061	425	

*Profundidad del alumbramiento principal de agua.

En la Figura 4.103. se ha representado la disminución del factor de desgasificación de CO_2 (*F*) en función de la distancia al alumbramiento principal de los diferentes tramos considerados. Se observa una tendencia logarítmica de la desgasificación en la que en los primeros 425 m se produce el 36% (508 kg·d⁻¹) de la desgasificación total que tiene lugar a lo largo de toda la galería (1390 kg·d⁻¹), mientras que desde los últimos 1000 m hasta la bocamina, el agua ya está considerablemente desgasificada y tan sólo disminuye un 5% (67 kg·d⁻¹). Si se representan los valores de *F* de los diferentes tramos y el caudal de agua drenado (ΦH_2Oc) en la Figura 4.102. (círculos amarillos en la se observa que los puntos caen en una línea vertical debido a que el flujo es el mismo para todos los puntos. Sin embargo, hay que considerar que la longitud de galería, comparando la concentración de TDIC en la muestra de agua del frente, a 4725 m de profundidad, con la de la bocamina, se obtiene un valor de *F* de 0,29 (círculo rojo en la Figura 4.102.), que coincide con la tendencia lineal en función del caudal determinada con el resto de galerías de la Tabla 4.20., tal como se ha supuesto para los cálculos de la desgasificación de las otras galerías.



Figura 4.103. Gráfico del factor *F* de desgasificación de CO_2 (en kg·d⁻¹·m⁻¹) en función de la distancia al alumbramiento principal (en metros) de los tramos considerados en la Tabla 4.20. Se observa que el valor del factor *F* se ajusta con una correlación de 0,999 a un comportamiento logarítmico en función de la distancia.

Este resultado parece indicar que si bien la desgasificación de CO_2 a lo largo de su recorrido en el interior de la galería se produce principalmente en los primeros tramos, si se toman muestras lo suficientemente distanciadas unas de otras, se obtiene un valor representativo del proceso, que tiene un comportamiento lineal respecto al caudal de agua drenado.

Finalmente, el flujo de CO_2 de las descargas controladas en el alumbramiento del agua en las galerías (que normalmente coincide con el frente de la misma), denominado $^{#}\Phi CO_2c_i$ (kg· d⁻¹), se obtiene despejando de la ecuación 4.54. y sustituyendo el valor de *F* a través de la siguiente ecuación:

$${}^{\dagger}\Phi CO_2 c_i = \Phi CO_2 c_i + (\Phi H_2 O c_i \cdot L)$$

$$[4.55.]$$

Análogamente, se puede recalcular el TDIC en el frente ([#]TDIC) despejándolo de la ecuación 4.52. una vez sustituido el valor de ΦCO_2c_i por el de [#] ΦCO_2c_i a partir de la ecuación:

$${}^{*}\text{TDIC}_{i} = {}^{*}\Phi\text{CO}_{2}\text{c}_{i} \cdot \Phi\text{H}_{2}\text{O}\text{c}_{i}^{-1}$$
[4.56.]

En la Tabla 4.21. se presentan todos los resultados para cada una de las 37 galerías seleccionadas.

Tabla 4.21. Resultados de las aguas subterráneas de los 39 puntos de muestreo seleccionados del acuífero de Las Cañadas. L: distancia entre entrada o bocamina y el frente (o el alumbramiento principal de donde surge el agua); TDIC₁: concentración del carbono inorgánico disuelto en la bocamina de cada galería; $\Phi CO_2 c_i$: descarga controlada de CO_2 en la bocamina de cada galería; $^{#}TDIC_i$: concentración del carbono inorgánico disuelto en la ecuación 4.56.; $^{#}\Phi CO_2 c_i$: descarga controlada de CO_2 en el frente de cada galería calculado a partir de las ecuación 4.55.

NO	Newsburg	Ciala	L	ΦH₂Oci	C _{CO2i}	TDIC _i	ΦCO ₂ c _i	#TDIC i	[#] ΦCO₂c _i
Nº	Nombre	Sigia	(m)	(L·s⁻¹)	(mol·L ⁻¹)	(mol·L ⁻¹)	(10 ⁶ mol·a ⁻¹)	(mol·L ⁻¹)	(10 ⁶ mol·a ⁻¹)
1	S-1 MM *	S-1	-	-	1,46E-02	3,66E-02	-	-	-
2	S -2 EP *	S-2	-	-	6,16E-03	2,00E-02	-	-	-
3	Hoya de la Leña	HLA	4222	42	1,52E-03	2,15E-02	28,49	3,55E-02	47,02
4	Junquillo (El)	JUN	3350	65	1,12E-03	2,24E-02	45,9	3,35E-02	68,67
5	Luz de Guía	LGA	3300	4,5	8,88E-05	5,47E-03	0,78	1,64E-02	2,34
6	Madre (La)	TAG	3814	4	8,81E-04	1,71E-02	2,16	2,98E-02	3,75
7	Niágara (El)	NIA	2700	28,2	3,65E-03	9,50E-03	8,44	1,84E-02	16,38
8	Río Bermejo	RIO	4200	2,9	2,67E-05	8,66E-03	0,8	2,26E-02	2,09
9	Salto de Cheñeme	SCE	252	2,5	4,73E-03	9,53E-03	0,75	1,04E-02	0,81
10	Tamuja	TAM	3072	10,1	2,48E-04	9,62E-03	3,07	1,98E-02	6,32
11	Encarnación y Santa Úrsula	ESU	3662	8,1	4,68E-05	1,02E-03	0,26	1,32E-02	3,37
12	Fuente Fría	FFA	1820	10	8,36E-05	9,50E-04	0,3	6,98E-03	2,2
13	Almagre (El)	ALM	2500	75,1	1,65E-04	3,06E-02	72,5	3,89E-02	92,12
14	Cumbre (La)	CUM	2825	21,3	1,37E-04	2,01E-02	13,53	2,95E-02	19,83
15	Barranco de las Ánimas	BAS	4949	13,3	-	1,87E-02	7,85	3,51E-02	14,73
16	Barranco de Vergara	BVA	3000	318,4	5,29E-04	2,01E-02	202,09	3,01E-02	301,92
20	Gotera (La)	GOT	4567	3,3	5,43E-05	9,98E-03	1,03	2,51E-02	2,6
21	Lomo Colorado	LCO	5058	6,1	1,26E-04	2,52E-02	4,87	4,20E-02	8,11
22	Monte Frío	MFO	4356	12,4	5,62E-05	1,36E-02	5,33	2,81E-02	10,98
25	Partido (EI)	PAR	3830	10,4	5,75E-04	1,73E-02	5,68	3,00E-02	9,84
26	Pinalete (El)	PIE	4163	8	6,41E-05	1,20E-02	3,03	2,58E-02	6,51
27	Porvenir (El)	POR	2820	2	6,14E-05	1,12E-02	0,7	2,05E-02	1,29
28	Salto del Frontón	SFN	4700	21,4	1,91E-04	1,20E-02	8,06	2,75E-02	18,55
29	Santa Teresa	STA	3300	13,3	6,41E-05	1,22E-02	5,1	2,31E-02	9,69
30	Vergara 2	VE2	2256	103,6	1,38E-04	1,63E-02	53,36	2,38E-02	77,79
32	Bilbao	BIL	2500	16,5	5,62E-04	2,16E-02	11,24	2,99E-02	15,56
33	Canuto	CAO	2600	3	4,64E-05	2,29E-03	0,22	1,09E-02	1,03
35	Hondura (La) (1)	HON	4543	29,7	6,66E-04	2,03E-02	19,01	3,53E-02	33,13
36	Hoya del Cedro	HCO	3510	237,2	1,21E-02	3,80E-02	283,95	4,96E-02	370,98
37	Longueras (Las)	LON	3190	5	2,36E-04	1,77E-02	2,82	2,83E-02	4,5
38	Reventón (El)	REV	2040	20	1,91E-04	1,77E-02	11,15	2,44E-02	15,42
41	Canal (La) (1)	CAN	1665	11,2	2,09E-03	2,09E-02	7,4	2,65E-02	9,35
42	Pinalito (El)	PIO	1643	11,9	8,09E-03	2,14E-02	8,02	2,69E-02	10,06
43	Fuente de Pedro (2)	FP2	2000	6,2	1,94E-04	1,77E-02	3,47	2,44E-02	4,76
44	Agujero del agua	AAA	3000	1,3	-	7,47E-03	0,31	1,74E-02	0,71
46	Caramujo Nuevo	CNO	3670	6,5	2,65E-05	5,00E-03	1,02	1,72E-02	3,51
49	Roque Caramujo (1)	RC1	4000	35,9	5,45E-05	6,29E-03	7,11	1,95E-02	22,1
55	Hoya del Pino	HPO	3834	15,7	1,45E-03	1,54E-02	7,62	2,81E-02	13,92
TRI	Trinidad (La)	TRI	3600	6,7	1,38E-04	3,95E-03	0,83	1,59E-02	3,36
	TOTAL			1193			838		1235

Una limitación de este modelo es que se asume siempre que las galerías transportan el agua desde el frente hasta la bocamina a través de un canal abierto a la atmósfera (cosa que sucede en la mayoría de ellas). No obstante, algunas galerías tienen el canal parcial o totalmente aislado de la atmósfera de la misma o transportan el agua por tuberías que limitan la desgasificación, mientras que otras presentan varios alumbramientos de agua a diferentes profundidades dentro de la galería, en lugar de uno solo en el frente. Suele ser imposible obtener información sobre los tramos que están entubados o si existen múltiples alumbramientos y cuánto aporta cada uno de ellos. Esta limitación sugiere que en vez de tomar un único valor para la descarga de CO₂ medido a través de las galerías, sea $\Sigma \Phi CO_2c_i$ ó $\Sigma^{#}\Phi CO_2c_i$, es mejor determinar un rango entre los dos casos extremos: (1) asumiendo que no existe desgasificación del agua desde el frente hasta la bocamina, y (2) considerando el [#]TDIC recalculado en el frente utilizando el factor de desgasificación.

En el primer supuesto, donde se asume que no existe desgasificación del agua durante su circulación en el interior de la galería, el $\Sigma \Phi CO_2 c_i$ calculado a partir de la ecuación 4.52. fue de $838 \cdot 10^6 \text{ mol·y}^{-1}$. Para el segundo supuesto en el que se considera una desgasificación de CO_2 lineal, el $\Sigma^{\#} \Phi CO_2 c_i$ obtenido a través de la 4.55. fue de 1235 10^6 mol y^{-1} . Estos valores indican que el flujo de CO_2 de las descargas controladas que comprenden las 37 galerías seleccionadas varía entre 101 y 149 t·d⁻¹.

Descargas no controladas

Las descargas no controladas de CO_2 (ΦCO_2nc) representan el CO_2 que es transportado advectivamente disuelto en las aguas subterráneas que fluyen desde la Caldera de Las Cañadas hacia las regiones colindantes sin ser captadas o que sí han sido captadas por galerías pero que no han sido incluidas en los cálculos, por no disponer de datos en la BDHLC. A partir del balance hídrico se obtuvo que el caudal de agua que se descarga de manera no controlada ($\Sigma \Phi H_2 Onc$) es de 491 L·s⁻¹. Si se asume que el contenido en TDIC de las descargas no controladas es similar al contenido medio ponderado por el caudal de las descargas controladas, calculado tanto en la bocamina como en el frente a partir de la ecución 4.49 (0,022 y 0,033 mol·L⁻¹, respectivamente), a partir de las ecuaciones 4.45. y 4.48., teniendo otra vez en cuenta los dos supuestos mencionados anteriormente ($\Sigma \Phi CO_2nc_i$ y $\Sigma^{\#} \Phi CO_2nc_i$), se obtiene que la descarga no controlada del flujo de CO_2 (ΦCO_2nc) oscila entre 42 y 62 t·d⁻¹.

Emisión difusa de CO₂

Desde 1997 se han llevado a cabo sucesivos estudios sobre la emisión difusa de gases a través de la interfase suelo-aire procedentes del sistema volcánico-hidrotermal del Teide, prestando especial atención a la que se produce en el cono de cumbre del volcán (i.e. Hernández et al., 2000; Galindo, 2005; Pérez et al., 2010). Las medidas de la emisión difusa de CO_2 fueron llevadas a cabo usando el método de la cámara de acumulación (i.e. Parkinson, 1981; Chiodini et al., 1996). Sin embargo, sólo durante la campaña de campo del año 1997 el

estudio de la emisión difusa de CO $_2$ cubrió gran parte de la Caldera de Las Cañadas, además del cono de cumbre del Teide (Hernández et al., 1997). La emisión total difusa de CO₂ obtenida en ese año fue de 563 t·d⁻¹ para un área de 197,9 km² que incluye el interior de la Caldera de Las Cañadas y los alrededores, de los cuales 101 t CO₂ d⁻¹ corresponden con lo emitido por el cono de cumbre del Teide y las 462 t CO₂ d⁻¹ restantes a la Caldera y a los alrededores. En los años posteriores los estudios se han enfocado sólo a estimar la emisión difusa de gases que se produce en los 0,53 km² del cono de cumbre del volcán Teide, en donde se han registrado los mayores flujos de CO₂ (hasta 34700 g·m⁻²·d⁻¹; Pérez et al., 2010) y las concentraciones más altas de CO₂ en la atmósfera del suelo (hasta un 300000 ppmV; Hernández et al., 2000). El flujo difuso de CO_2 en el suelo, medido en el cono de cumbre del Teide, ha sido de 101, 97, 20, 380, 73 y 69 t CO₂ d⁻¹ para los años 1997, 1999, 2000, 2001, 2003 y 2004, respectivamente (Pérez et al., 2010). Si no se consideran los valores más altos y más bajos, correspondientes a los años 2000 y 2001, el flujo de CO₂ estimado en el año 1997 (101 t CO₂ d⁻¹) se puede asumir como representativo de un periodo de calma del volcán Teide. El flujo difuso de CO₂ estimado por Hernández et al. (1997) para un área de 197,9 km² que incluye la Caldera de Las Cañadas y los alrededores fue de 462 t \cdot CO₂·d⁻¹. Asumiendo una distribución relativamente homogénea de dicha emisión se obtiene que para un área de 144 km², que corresponde exclusivamente con el área de la Caldera de Las Cañadas, el flujo difuso de CO $_2$ es de 336 t CO $_2$ d $^{-1}$. Por tanto, la emisión total difusa de CO₂ (Φ CO₂s) es de 437 t CO₂ d⁻¹, de los cuales 336 t CO₂ d⁻¹ corresponden a la Caldera de Las Cañadas y 101 t CO₂ d⁻¹ al cono de cumbre del Teide.

Aporte de CO₂ en las aguas de recarga

Con el fin de verificar que la contribución de CO₂ procedente de fuentes exógenas es despreciable en comparación con la principal componente de CO₂ endógena, se calculó a través de dos aproximaciones diferentes cuánto CO₂ pueden aportar las aguas de recarga al acuífero (Φ CO₂r). La primera consistió en simular a través del programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) que la concentración de CO₂ en el agua de lluvia está controlada por el equilibrio químico entre un agua pura y la presión parcial del CO₂ atmosférico (355·10⁻⁵ atm), a 1 atmósfera de presión y una temperatura de 15°C (que corresponde con la temperatura media anual de la Caldera de Las Cañadas). De esta manera se obtuvo que la concentración de CO₂ disuelto en el agua de lluvia es de 1,7·10⁻⁵ mol L⁻¹. Multiplicándolo por el valor de la recarga (Φ H₂Or) del balance hídrico (41 hm³·a⁻¹) se obtuvo que el flujo de CO₂ procedente de las aguas de recarga (Φ CO₂r) es de 0,082 t·d⁻¹.

El segundo método se basó en utilizar los valores anuales de la tasa de deposición atmosférica (*A*) de HCO₃ obtenidos en los pluviómetros P21 (7,9 g·m⁻²·a⁻¹) y P9 (11,0 g·m⁻²·a⁻¹), descritos en el capítulo 3 de la presente tesis (ver Tabla 3.4.). Si se toma 9,45 g·m⁻²·a⁻¹ como la media aritmética de la deposición atmosférica de HCO₃ de ambos pluviómetros, se obtiene para una superficie de 144 km², que comprende la Caldera de Las Cañadas, un flujo de CO₂ en el agua de recarga (Φ CO₂r) de 3,8 t·d⁻¹. No obstante, este valor se obtiene suponiendo una recarga del 100 % de las precipitaciones. Sin embargo, a través del balance de cloruros (ver capítulo 6 de la presente tesis), se ha estimado que la recarga en la Caldera de Las Cañadas es del orden del 75%. Por tanto, el valor final del $\Phi CO_2 r$ es de 2,9 t·d⁻¹, un valor significativamente superior al estimado a través de la simulación con el programa PHREEQC, pero que sigue siendo prácticamente despreciable en comparación con la contribución endógena de CO_2 al acuífero.

4.6.4. DISCUSIÓN

El flujo total de CO_2 que se transporta advectivamente y luego se descarga a través del agua subterránea (descargas controladas + no controladas) varía entre 143 (46+101) y 211 (62+149) t·d⁻¹. Si se considera que la emisión difusa superficial de CO₂ para la caldera de Las Cañadas y el cono de cumbre del Teide ($\Phi CO_2 s$) es de 437 t·d⁻¹ y la contribución de CO_2 procedente de las aguas de recarga ($\Phi CO_2 r$) es de 3 t·d⁻¹, la emisión total de CO₂ del sistema volcánico-hidrotermal del Teide (Φ CO₂t) obtenido a partir de la ecuación 4.51. varía entre 645 t·d⁻¹ (211 + 437 - 3) y 577 t·d⁻¹ (143 + 437 - 3). Este resultado indica que entre un 33 y un 25% de dicho CO₂ se descarga lateralmente a través de las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas, o dicho de otra manera, que la relación entre la emisión superficial/subsuperficial varía entre 3 y 4. Esta relación coincide con la calculada por D'Alessandro et al. (1997) para el acuífero del volcán Etna (Sicilia, Italia), aunque es sensiblemente superior a la relación de 0,02 obtenida por Pecoriano et al. (2005) en la isla volcánica de Ischia (Nápoles, Italia). Esta notable diferencia en la relación superficial/subsuperficial puede estar relacionada con la salinidad y temperatura de las aguas, ya que las aguas subterráneas del acuífero de Las Cañadas y del acuífero del Etna son mucho menos salinas y más frías que las del acuífero de Ischia (Inguaggiato et al., 2000), lo que favorece una mayor solubilidad del CO_2 en las aguas (Capasso e Inguaggiato, 1998; Evans et al., 2002).

Acuífero (País)	Superficie (km²)	Caudal de descarga (10 ¹⁰ L·a ⁻¹)	Descarga de CO₂ (10 ⁸ mol·a ⁻¹)	Descarga específica de CO ₂ (10 ⁶ mol a ⁻¹ ·km ⁻²)	
Las Cañadas (España)	144	5,31	11,8 - 17,5	8,2-12,2	
Volcán Vesubio (Italia) ^(A)	153	5,05	9,6	6,3	
Volcán Etna (Italia) ^(A)	1322	69	104,0	7,87	
Colli Albani (Italia) ^(A)	1516	43,8	38,5	2,54	
Mammoth Mountains, (EE.UU.) ^(B)	25	2,5	4,6	18,2	
Ischia (Italia) ^(C)	46	1,3	2,2	0,1	

Tabla 4.22. Emisión total y específica de CO2 del acuífero volcánico de Las Cañadas y de otros acuíferos del mundo. Referencias: ^(A) Gambardella et al. (2004); ^(B) Evans et al. (2002); ^(C)Pecoriano et al. (2005).

Comparando la emisión subsuperficial que se descarga a través del acuífero volcánico de Las Cañadas (entre 11,8 y $17,5\cdot10^8$ mol·a⁻¹) con la de otros acuíferos en el mundo (Tabla 4.22.), se puede observar que los flujos son de magnitud similar al acuífero del volcán Vesubio (Nápoles, Italia), y el de Mammoth Mountains en EE.UU. (Evans et al., 2002;

Gambardella et al., 2004), pero inferiores al acuífero volcánico del Etna, cuya emisión de gases es mucho más constante y evidente (i.e. Allard et al., 1991), y que la de otros sistemas hidrotermales en medios carbonáticos como Colli Albani, también en Italia (Gambardella et al., 2004). Sin embargo si se calcula el flujo específico de CO_2 que se descarga por unidad de superficie, el acuífero volcánico de Las Cañadas representa, después de Mammoth Mountains, la mayor emisión por km².