

# **LA CONTAMINACIÓN GEOGÉNICA DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS EN ZONAS DE VULCANISMO ACTIVO**

## **GEOGENIC CONTAMINATION OF GROUNDWATERS IN AREAS OF ACTIVE VOLCANISM**

### **MÁSTER UNIVERSITARIO EN HIDROLOGÍA Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

**Presentado por:**

**D. ALEJANDRO MARTÍNEZ RUIZ**

**Dirigido por:**

**Dr. JAVIER LILLO RAMOS**

**Alcalá de Henares, a 31 de enero de 2023**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi director Dr. D. Javier Lillo Ramos por haber concebido e impulsado la realización de este TFM con su constante apoyo personal, por haberme aportado sus conocimientos en hidroquímica del agua y por estimular mi interés en la investigación.

A mi madre Maribel por apoyarme en estos duros momentos y animarme a la realización de este trabajo, pese a la situación por la que estamos atravesando.

A mi padre Alfonso quien, a pesar de no estar ya con nosotros, siempre será mi ejemplo a seguir, por su intachable trayectoria profesional y por inculcarme el amor por la ciencia, la química y el medioambiente.

## ÍNDICE

RESUMEN .....	1
1.- INTRODUCCIÓN .....	2
1.1.- Justificación .....	4
1.2.- Objetivos .....	5
2.- METODOLOGÍA .....	5
3.- CONTAMINANTES GEOGÉNICOS.....	5
3.1.- Contaminación por flúor .....	6
3.2.- Contaminación por arsénico .....	7
3.3.- Otros contaminantes.....	9
3.4.- Normativa de calidad para aguas de consumo .....	10
4.- VOLCANES DEL ARCHIPIELAGO DE LAS AZORES .....	11
4.1.- Localización y Marco geológico .....	11
4.2.- Características hidrogeológicas y geotermales.....	14
4.3.- Características hidroquímicas y geoquímicas.....	15
5.- MONTE ETNA.....	23
5.1.- Marco geológico.....	23
5.2.- Características hidrogeológicas y geotermales.....	25
5.3.- Características hidroquímicas y geoquímicas.....	28
6.- VOLCAN HEKLA.....	34
6.1.- Marco geológico.....	34
6.2.- Características hidrogeológicas y geotermales.....	36
6.3.- Características hidroquímicas y geoquímicas.....	37
7.- DISCUSIÓN .....	39
8.- CONCLUSIONES .....	41
9.- BIBLIOGRAFÍA .....	42

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros máximos de algunos de los elementos en aguas de consumo.....	11
Tabla 2. Resumen de los principales parámetros y composición química y de los manantiales ( <i>Springs</i> ) y pozos ( <i>Wells</i> ) de las Azores muestreados desde el año 2004. (Fuente: Cruz et al., 2014).....	16
Tabla 3. Concentración de F en aguas subterráneas de diferentes volcanes. (Fuente: Branco et al., 2021).....	22
Tabla 4. Análisis de elementos tóxicos en aguas subterráneas del monte Hekla (Resultados de Flaathen et al., 2009). ....	38

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de localización islas Azores. Fuente: Baxter et al. 1999. ....	12
Figura 2. Volcanes en la isla de San Miguel. Fuente: Baxter et al. 1999. ....	13
Figura 3. Diagrama tipo Piper de la composición relativa de los iones mayoritarios de las muestras de aguas subterráneas en pozos ( <i>Wells</i> ) y manantiales ( <i>Springs</i> ) de las Azores (Fuente: Cruz et al., 2014).....	17
Figura 4. Relación entre los iones Na <sup>+</sup> y Cl <sup>-</sup> en las aguas subterráneas de las Azores (Fuente: Cruz et al., 2014). ....	18
Figura 6. Sitios de muestreo de agua del monte Etna. (Fuente: Bellia et al., 2015) .....	31
Figura 7. Principales volcanes de Islandia (Fuente: Instituto Geológico de Estados Unidos 2010 en BBC Mundo, <a href="https://www.bbc.com/mundo/internacional/2010/05/100511_volcan_islandia_otro_lp">https://www.bbc.com/mundo/internacional/2010/05/100511_volcan_islandia_otro_lp</a> ). ....	35

## **TABLA DE ABREVIATURAS**

DMA: Directiva Marco del Agua (Directiva 2000/60/CE)

DIC: Carbono Inorgánico Disuelto

EC: Conductividad eléctrica

EFSA: Autoridad Europea para la Seguridad Alimentaria

GV: Valor Guía

ISS: Istituto Superiore di Sanità (Italia)

MAC: Concentración Máxima Admisible

OMS: Organización Mundial de la Salud

TDS: Contenido total de sólidos disueltos

USEPA: Agencia de Protección Ambiental de EE. UU

## RESUMEN

La contaminación geogénica de las aguas subterráneas en zonas de vulcanismo activo, se ha convertido en un problema grave por la concentración de contaminantes que afectan a la calidad del agua. Entre los más importantes están el flúor y el arsénico por sus consecuencias en la salud humana. Otros como el vanadio y el boro en altas concentraciones pueden ser perjudiciales.

En este trabajo, se ha recopilado información bibliográfica de tres zonas de estudio diferentes por su posición geográfica, climática y su escenario geológico: las islas Azores, el monte Etna y el volcán Hekla.

En las islas Azores, con aguas bicarbonatadas sódicas y cloruradas sódicas, se han detectado en algunas muestras altos valores de flúor, superando los valores permitidos por la normativa. Este flúor está asociado al sodio y al bicarbonato como resultado de la meteorización de los silicatos y a la actividad hidrotermal por la mezcla con fluidos geotérmicos.

Las aguas subterráneas del Etna tienen una composición tipo bicarbonato y en menor medida cloruro-sulfato. Las fuentes de solutos son la lixiviación de basalto, la mezcla con agua de mar y la contaminación por aguas residuales agrícolas y urbanas. Las concentraciones de fluoruro no superan los valores máximos permitidos por la capacidad de absorción de los suelos.

En el volcán Hekla la composición de las aguas viene determinada por la entrada de gases magmáticos y CO<sub>2</sub>. Los valores de flúor y arsénico en los estudios realizados no superan la normativa, aunque los valores de Boro, Vanadio y otros si están ligeramente por encima de los límites.

**Palabras clave:** aguas subterráneas, vulcanismo, flúor, arsénico, contaminación geogénica, Azores, Etna, Hekla, gases, meteorización.

## 1.- INTRODUCCIÓN

Las aguas subterráneas son uno de los recursos más utilizados para proporcionar agua potable a la población y contribuyen al desarrollo socioeconómico en muchas regiones del mundo. Una de sus ventajas es que suelen estar libres de patógenos pero, por el contrario, algunas de ellas pueden ver alterada su composición química por la presencia de contaminantes naturales o geogénicos que hayan podido ser lixiviados de las rocas de acuíferos y sedimentos. En algunas de estas aguas subterráneas, los contaminantes pueden llegar a concentraciones peligrosas para la salud humana si las condiciones geológicas y geoquímicas favorecen la liberación de estos contaminantes. Algunas de las regiones volcánicas activas son aprovechadas por las descargas de aguas minerales y termales, que contribuyen al bienestar económico y social en todo el mundo, con usos que pueden ser: agua para consumo humano, uso doméstico, piscinas e invernaderos (Cruz, 2003).

Pero en muchas otras zonas con vulcanismo activo, puede existir el riesgo de contaminación del agua superficial y subterránea, lo que puede representar problemas de salud como consecuencia de la exposición crónica a los materiales liberados en dicha actividad volcánica (Silva et al., 2019).

De aquí la importancia de realizar controles a las aguas que surten a las poblaciones que se encuentran próximas a zonas volcánicas, ya que las erupciones volcánicas son uno de los fenómenos más contaminantes y perjudiciales para el medioambiente. Sus efectos en las proximidades son devastadores: flujos de lava, gases y materias sólidas. Pero además, si hay nieve en las laderas del volcán, al derretirse o producirse fuertes lluvias, estas se mezclan con las cenizas y se producen lahares, que son avalanchas de lodo (Santamaría, 2021).

Dependiendo de su explosividad, los efectos perjudiciales de un volcán en erupción no solo se aprecian en las zonas más cercanas, pues los gases liberados y el fino polvo de ceniza pueden ser transportados a través de la atmósfera y llegar a ecosistemas y poblaciones situadas a grandes distancias. Los volcanes activos emiten una serie de aerosoles y gases a la atmósfera como H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HCl, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HF y otros compuestos minoritarios, que contribuyen a

la contaminación atmosférica y estratosférica, incrementando la cantidad de gases de efecto invernadero. En consecuencia, aumenta el riesgo de lluvia ácida, que además arrastra ceniza volcánica, contaminando el agua superficial y subterránea (Flaathen y Gislason, 2007).

Las aguas geotérmicas están asociadas a áreas activas de alta actividad volcánica. Los fluidos geotérmicos que suben a la superficie contienen vapor de agua, agua caliente, gases disueltos y solutos; los cuales pueden provenir de aguas termales, fumarolas, pozos de agua caliente y pozos de vapor húmedo y seco (García y Borgnino, 2015).

Uno de los elementos tóxicos más importante a tener en cuenta es el flúor. Se calcula que las emisiones globales de compuestos de flúor procedentes de volcanes oscilan entre 60.000 y 6 millones de toneladas al año (Symonds et al., 1988). Estas emisiones interactúan con las partículas de ceniza de la pluma volcánica y forman recubrimientos de sal extremadamente delgados. Este material suele estar compuesto de sulfato soluble y sales del haluro mezcladas con compuestos de flúor poco solubles como:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  y  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (Delmelle et al., 2007).

Los depósitos de cenizas volcánicas pueden conservarse hasta varios millones de años. Además, las fracciones más finas de cenizas representan un peligro por inhalación. Por otro lado, la interacción ceniza-agua produce cambios rápidos en los flujos geoquímicos de los elementos y el pH, pudiendo ser un peligro muy serio para el medio ambiente (Ruggeri et al., 2010).

En aguas contaminadas con cenizas volcánicas se han llegado a detectar hasta 55 compuestos solubles, entre los que se encuentran  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  como cationes metálicos más abundantes y entre los aniones, se encuentran  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{F}^-$  (Stewart et al., 2006). Elementos como el Al, As, B, Ba, Cr, Cu, F, Fe, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb y Zn se han liberado en las erupciones explosivas de algunas regiones, como por ejemplo en la Puna, en el norte de Argentina, y dependiendo de su concentración en el agua potable pueden ser perjudiciales para la salud (Ruggeri et al., 2010).



Las cenizas son la causa principal de la turbidez del agua, pero se van lentamente sedimentando en el fondo de los ríos, lagos o embalses. Esa turbidez puede causar algunos problemas en las plantas de tratamiento y potabilización de aguas, ya que los procesos de filtración y la efectividad de los tratamientos pueden verse dificultados y deben tenerse en cuenta. (Santamaria, 2021).

Otros parámetros que influyen en la calidad del agua cuando se produce una erupción volcánica son los cambios en el pH y el aumento de la concentración de elementos tóxicos que se deben a que las partículas de ceniza contienen sales solubles en agua y compuestos ácidos. Si la masa de agua del lago o embalse es grande, el cambio de pH y la concentración de elementos pueden ser despreciables. No obstante, todo ello estará subordinado al tipo de erupción y a su duración. Esos cambios dependerán de la cantidad de ceniza y del volumen de agua en el que se deposita. Por otro lado, estas modificaciones afectan menos en el caso de ríos y corrientes de agua, pues ese movimiento natural de las aguas permite una dilución rápida, salvo en el caso de erupciones de larga duración. (Santamaría, 2021).

La actividad volcánica puede afectar a la calidad del agua y limitar el abastecimiento de agua potable para los habitantes de estas zonas y para los animales y las plantas (Santamaría, 2021).

## **1.1.- Justificación**

En las zonas volcánicas habitadas, y especialmente en islas y archipiélagos, gran parte de los recursos hídricos provienen de las aguas subterráneas; de ahí la gran importancia de conocer la calidad y cantidad de esas aguas para su aprovechamiento y abastecimiento a la población. En este contexto, es fundamental conocer el origen y los procesos geológicos, hidrogeológicos e hidrogeoquímicos que pueden intervenir en la presencia de la contaminación geogénica de esas aguas.

## **1.2.- Objetivos**

El objetivo principal de este trabajo es hacer una revisión general del estado de conocimiento sobre la contaminación geogénica de las aguas subterráneas en terrenos volcánicos.

Como objetivo secundario se plantea comparar tres zonas volcánicas con características geológicas, hidrogeológicas y climáticas diferentes, para así evaluar la influencia de los procesos hidrogeoquímicos en la contaminación geogénica de las aguas subterráneas en distintos contextos volcánicos, identificando las diferencias entre ellas.

## **2.- METODOLOGÍA**

Se ha realizado una recopilación y estudio bibliográfico temático a partir de la búsqueda de artículos científicos relacionados en bases de datos como Scopus o Web of Science, así como la utilización de los recursos web Google y Google Scholar. Además, se han usado como fuente de información adicional, monografías, libros y páginas web.

El análisis bibliográfico ha permitido la selección de trabajos referidos a tres casos de estudio: islas Azores, monte Etna y el volcán Hekla. Se han elegido estas áreas para tratar de dar una visión general del problema y abordar la temática desde un punto de vista amplio, ya que se trata de tres regiones completamente distintas desde el punto de vista climático, geológico y geodinámico.

Además de información sobre la geología, se han recopilado datos de los componentes disueltos en forma de aniones, cationes y otras formas no iónicas de las aguas subterráneas de estas zonas volcánicas, prestando atención a los posibles contaminantes que afectan a la calidad del agua, especialmente el flúor, arsénico y otros componentes tóxicos.

## **3.- CONTAMINANTES GEOGÉNICOS**

Entre los contaminantes geogénicos de mayor relevancia en las aguas subterráneas de terrenos volcánicos se encuentran el arsénico (As) y el flúor (F),

pues son los elementos geogénicos que por su concentración y toxicidad pueden resultar más graves para la salud (Briceño, 2019).

Se estima que aproximadamente el 10% de las personas del mundo que consumen agua subterránea están expuestas a concentraciones de arsénico y flúor elevadas. Pero también hay otros contaminantes inorgánicos como el selenio (Se), uranio (U), boro (B), cromo (Cr) y vanadio (V), que pueden ser importantes localmente pero no están tan extendidos como los dos anteriores (Johnson y Bretzler, 2015).

### **3.1.- Contaminación por flúor**

El flúor (F) es el elemento de número atómico 9, es un no metal que pertenece al grupo de los halógenos. Ocupa el decimotercer puesto en abundancia en la corteza terrestre y desde el punto de vista toxicológico, es uno de los elementos más importantes a tener en cuenta; pues más de 70 millones de personas en todo el mundo sufren fluorosis (García y Borgnino, 2015).

El mineral que más contribuye a aumentar la concentración de F al agua subterránea es la fluorita, pero también son importantes el fluorapatito, anfíboles, micas, criolita, villiaumita, topacio, triofluorita, malladrita, y algunas arcillas, en donde el F sustituye a los iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) dentro de la estructura mineral. Estos minerales abundan en algunas rocas ígneas, metamórficas y en los sedimentos derivados de la erosión de estas rocas. Por otro lado, el F puede formar complejos fuertes con Al, B, Be, Fe, U y V (Briceño, 2019).

Las aguas subterráneas son más vulnerables al enriquecimiento en flúor que las aguas superficiales, debido a que en ellas existe mayor interacción agua-roca que promueve la lixiviación de flúor, sobre todo donde las tasas de infiltración y el flujo de las aguas subterráneas son lentos (Johnson y Bretzler, 2015).

El flúor se incorpora al agua en los acuíferos volcánicos en forma de ión fluoruro ( $\text{F}^-$ ) y esto es debido a varios factores, los más importantes son los procesos de lixiviación de rocas a los que se ha hecho referencia en el apartado anterior y la emisión de este elemento a la atmósfera por volcanes activos. Sin embargo, hay otros procesos que retendrían el flúor en la fase sólida, como ocurre con su

absorción en los andosuelos que se encuentran típicamente en las regiones volcánicas (Aiuppa et al., 2003).

El flúor, generalmente no es esencial para las plantas, pero si lo es para los humanos, concretamente es necesario para el crecimiento de huesos y dientes, especialmente en niños. Se puede decir que a bajas concentraciones, tiene efectos beneficiosos sobre los dientes, pero la exposición prolongada y en concentraciones elevadas puede dar lugar a determinados efectos nocivos como fluorosis dental y esquelética. La acumulación excesiva de flúor en los huesos, provoca cambios en su estructura, haciéndolos más frágiles y quebradizos y puede provocar calcificaciones en los ligamientos, deformidades de la columna vertebral, inmovilidad, atrofia muscular y problemas neurológicos relacionados con la compresión de la médula espinal. La gravedad de estos efectos va a depender de la cantidad de flúor ingerida y del tiempo que ha durado la ingestión (Briceño, 2019).

Según diversos estudios, la fluorosis esquelética causada por agua de bebida, se debe a la ingestión de 20 mg de flúor por día, durante 20 años o más. Pero, parece ser que el riesgo de padecerla no depende solo de esto, sino también depende del estado nutricional, de la ingesta de vitamina D, de proteínas, calcio, etc (Puche y Rigalli, 2007).

Los compuestos gaseosos de flúor se eliminan fácilmente de la atmosfera mediante muchos procesos naturales: deposición seca, precipitación, lavado, adsorción y reacción (Bellomo et al., 2003).

La condensación y la reacción de HF en la superficie de las partículas de ceniza confirman que este es un mecanismo de eliminación de flúor muy eficaz en las erupciones basálticas (Bellomo et al., 2007).

A fecha de hoy el límite para la concentración de fluoruro en el agua potable que ha adoptado la Comunidad Europea es de 1,5 mg/L.

### **3.2.- Contaminación por arsénico**

El arsénico (As), es el elemento de número atómico 33. Es un metaloide que pertenece al grupo de los nitrogenoideos. Se encuentra ampliamente distribuido

en la corteza terrestre y en nuestro planeta en general, pudiendo encontrarlo en la atmósfera, rocas y suelos, la hidrosfera y la biosfera. Aparece combinado con más de 150 elementos diferentes, tales como: cobre, plomo, azufre, níquel, hierro, cobalto, zinc, etc. El contenido medio en la corteza terrestre es de 5 g/Tn. (Ladrón de Guevara y Moya, 1995).

Proviene de fuentes naturales asociadas a procesos geológicos como la meteorización o emisiones volcánicas, aunque también puede provenir de otras fuentes, como la minería, el uso de pesticidas y materiales para la conservación de la madera (Briceño, 2019).

Se puede presentar tanto en forma orgánica como inorgánica; la primera es debida a la contaminación industrial; la segunda es la forma en la que se encuentra en el agua, presentando una extremada toxicidad. En aguas subterráneas principalmente se presenta en dos estados de oxidación, trivalente (III) y pentavalente (V). El As (III) es más inestable que el As (V) y además es unas 60 veces más biotóxico (Briceño, 2019). El As (III) se encuentra en las aguas en forma de arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y el As (V) en forma de arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ); y ambos con sus correspondientes formas hidrogenadas como:  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_4\text{AsO}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  y  $\text{HAsO}_3^{2-}$ . Su peligrosidad no solo se da con altas concentraciones, sino también con concentraciones relativamente bajas en caso de ingestión continuada de agua durante largos periodos. (Lillo, 2008).

Las concentraciones en aguas subterráneas pueden ser muy variables, desde menos de 0,5  $\mu\text{g/L}$  hasta más de 5000  $\mu\text{g/L}$ . Las altas concentraciones pueden deberse a múltiples causas, sin embargo en la mayor parte de los acuíferos se deben a procesos geoquímicos naturales. En las aguas subterráneas se asocian a formaciones volcánicas y volcano-sedimentarias (Smedley & Kinniburgh, 2002), pero también pueden relacionarse con secuencias sedimentarias (Gómez et al., 2006).

El arsénico puede provenir de acuitardos compuestos principalmente de litologías ricas en arcilla y/o ricas en materia orgánica que contienen minerales ricos en arsénico (arsenopirita, pirita, enargita) o acuíferos que contienen óxidos de hierro

y manganeso. Estos óxidos muestran alta afinidad por el arsénico y/o ligados a minerales sulfurados o carbono orgánico (Gómez et al., 2006).

Los efectos para la salud que provoca el arsénico a largo plazo se suelen presentar a partir de los 5 años: como cambios en la pigmentación de la piel que suelen ser precursores de cáncer de piel. También puede causar cáncer de vejiga y de pulmón. Además puede producir problemas relacionados con el desarrollo, neurotoxicidad, diabetes y enfermedades pulmonares y cardiovasculares y en especial infartos de miocardio (OMS, 2018).

El arsénico repercute en la salud de los niños y durante el embarazo, lo que ha supuesto también un aumento de mortalidad infantil e incluso se han realizado pruebas que demuestran que puede tener una influencia negativa en el desarrollo cognitivo (Quansah, 2015).

Es precisamente en las aguas subterráneas donde la contaminación por arsénico es uno de los problemas más preocupantes, pues muchas regiones en el mundo presentan niveles importantes de consumo de agua contaminada, al ser el principal recurso (Smedley y Kinniburgh, 2002).

A fecha de hoy el límite para la concentración de arsénico en el agua potable que ha adoptado la Comunidad Europea es de 10 µg/L.

### **3.3.- Otros contaminantes**

Otros contaminantes que se han encontrado en concentraciones elevadas en las aguas subterráneas de las zonas volcánicas consideradas en este trabajo, han sido el vanadio y el boro.

El vanadio (V) es un metal de transición, cuyo número atómico es 23. Las aguas subterráneas de áreas volcánicas suelen tener altas concentraciones de este metal (Copat et al, 2016).

En cantidades traza el V es un elemento esencial para el crecimiento celular. Pero en concentraciones altas es nocivo para la salud. Normalmente, la concentración de vanadio disuelto en las aguas subterráneas suele ser inferior a 10 µg/L, a

excepción de las áreas hidrotermales y volcánicas donde se encuentran concentraciones que llegan hasta cientos de  $\mu\text{g/L}$  (Aiuppa et al., 2003).

En realidad, los efectos por la ingestión de altos niveles de vanadio son poco conocidos en humanos, los organismos nacionales o internacionales como la EFSA y la OMS, no han establecido valores límites, de ahí que no se encuentren en la Directiva Europea 98/83, pero por ejemplo ISS italiano si lo ha incorporado en su normativa, estableciendo un valor de  $140 \mu\text{g/L}$ . (Copat et al., 2016).

El boro es el elemento de número atómico 5. Se encuentra muy distribuido en el medio ambiente en forma de ácido bórico y sus sales. La OMS ha recomendado un límite de  $300 \mu\text{g/L}$  para agua potable. Las aguas subterráneas generalmente están por debajo de este límite, pero no es así en zonas cercanas a las minas de borato o ciertas áreas industriales. En las condiciones hidrotermales de las aguas subterráneas de áreas volcánicas con alto contenido en B, éste tiene una alta movilidad y podría ser un problema toxicológico (Aiuppa et al., 2003).

En la actualidad, el límite para la concentración de boro en el agua potable que ha adoptado la Comunidad Europea es de  $1 \text{ mg/L}$  (Dir. 98/83 del Consejo, de 3 de noviembre de 1998).

### **3.4.- Normativa de calidad para aguas de consumo**

En la comunidad europea la normativa relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano se basa en la DIRECTIVA 98/83/CE DEL CONSEJO de 3 de noviembre de 1998. Tiene por objeto proteger la salud de las personas de los efectos adversos derivados de cualquier tipo de contaminación de las aguas destinadas al consumo humano garantizando su salubridad y limpieza. Estas aguas se consideran salubres y limpias cuando cumplen los requisitos mínimos especificados en los anexos de esta Directiva, donde además los valores máximos admisibles de ciertos elementos químicos y algunas sustancias, se indican, entre otros parámetros: el color, conductividad, pH, olor, sabor y turbidez. Y también, el número de muestras que se han de tomar por año, el control de auditoría y las frecuencias mínimas de muestreo y análisis para aguas envasadas destinadas a la venta.

Los parámetros y valores máximos establecidos en la Directiva Europea 98/83 se basan en directrices de la OMS y en las del Comité Científico de la Comisión Europea. Posteriormente, cada uno de los estados miembros la incorporan en su legislación. Por ejemplo, en el caso de Italia, el ISS (Istituto Superiore di Sanità) es el que lo ha incorporado a su normativa (DM, 2011), en este caso estableciendo valores aún más restrictivos en algunos componentes e incluso, incorporando parámetros adicionales, como en el caso del vanadio, el cual no aparece en la Directiva Europea (Copat et al., 2016). En la tabla 1 se indican los niveles máximos de concentración de los contaminantes principales objeto de este trabajo.

Tabla 1. Parámetros máximos de algunos de los elementos en aguas de consumo.

<b>Elemento</b>	<b>Valor</b>	<b>Referencia</b>
Arsénico	10 µg/L	Directiva Europea 98/83
Fluoruro	1,5 mg/L	Directiva Europea 98/83
Vanadio	140 µg/L	ISS
Boro	1 mg/L	Directiva Europea 98/83
Plomo	10 µg/L	Directiva Europea 98/83

## **4.- VOLCANES DEL ARCHIPIELAGO DE LAS AZORES**

### **4.1.- Localización y Marco geológico**

El archipiélago de las Azores lo componen nueve islas (San Miguel, Pico, Terceira, San Jorge, Faial, Graciosa, Flores, Corvo y Santa María) y unos pocos islotes. Pertenecen a Portugal y se encuentran en el océano Atlántico, al norte del archipiélago canario y de la isla de Madeira. Se extiende a lo largo de un rumbo NO-SE de unos 600 km de longitud entre las latitudes 24° 46' 15" N y 39° 43' 23" N y las longitudes 24° 46' 15" O y 31° 16' 24" O, (Cruz et al., 2010), con una superficie total de 2333 kilómetros cuadrados y 246.746 habitantes (2011), la mayoría de ellos en las islas de San Miguel y Terceira (Cruz et al., 2014).

La isla más grande es la de San Miguel, la más poblada, superando a la suma de habitantes del resto de las islas juntas, tiene 759 km<sup>2</sup>, siguiéndole en extensión las islas Pico y Terceira con 446 y 406 km<sup>2</sup> respectivamente.

En la figura 1, se muestra su localización geográfica. El archipiélago está muy próximo a un punto triple, donde está la unión de tres placas tectónicas: la



americana, la africana y la euroasiática. Las islas se distribuyen en un entorno geodinámico complejo; todas ellas son de origen volcánico y fueron creadas tanto por un flujo constante de lava (erupciones efusivas), como por eventos explosivos (Baxter et al., 1999).

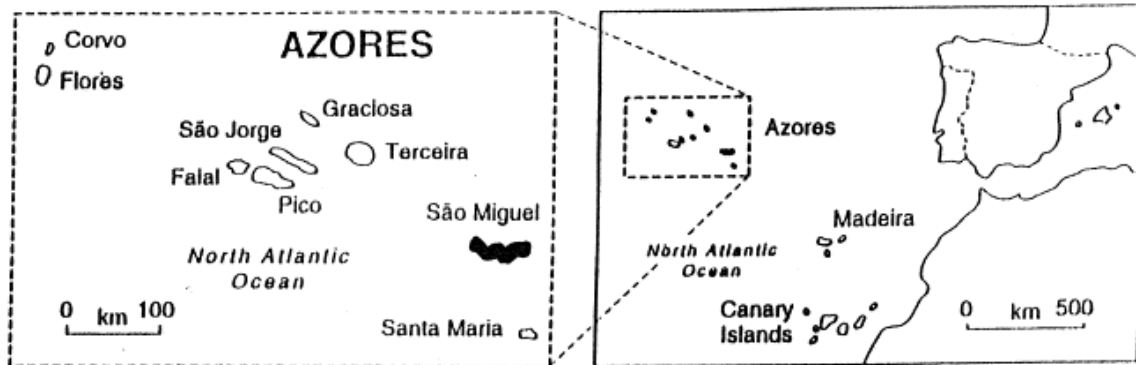


Figura 1. Mapa de localización Islas Azores. Fuente: Baxter et al. 1999.

En los últimos 5000 años hubo 57 eventos volcánicos y desde el siglo XV se han producido alrededor de 30 erupciones, tanto tierra adentro, como en el mar. La última ocurrió entre 1998 y 2000 y fue un evento submarino en alta mar, cerca de la isla Terceira (Silveira et al., 2003).

El volcán más antiguo se encuentra en la isla de San Miguel, es el Nordeste, y su edad se estima entre 0,95 y 4 Ma. El más joven está en la isla Pico, dominada por el vulcanismo basáltico caracterizado por numerosos conos de escoria (Fernández, 1982).

Fogo es el volcán más grande de los tres que hay activos en la isla de San Miguel (los otros dos, son: Sete Cidades y Furnas, figura 2), ocupa una superficie de 133 km<sup>2</sup> y tiene una altitud de 947 metros sobre el nivel del mar. En el interior de la caldera se puede ver un cono de piedra pómez y varios domos. Los flancos del volcán están cubiertos por depósitos piroclásticos de naturaleza traquítica. El resto de volcanes tuvieron erupciones explosivas, como Furnas que creció como resultado de erupciones de piedra pómez traquítica o el volcán Nordeste cuyo magma es de composición basáltica y el Sete Cidades que emitió basaltos desde los respiraderos de sus laderas (Freire et al., 2014).



Figura 2. Volcanes en la isla de San Miguel. Fuente: Baxter et al. 1999.

Las rocas volcánicas más antiguas se encuentran en la isla de Santa María (Abdel-Monen et al., 1975) y tienen una antigüedad de más de ocho millones de años. Es la isla situada más al sureste, la más antigua, y la única que presenta rocas sedimentarias intercaladas con depósitos volcánicos. Tanto esta isla, como la de Pico y San Jorge están formadas por rocas basálticas, que se originaron en los flujos de lava y depósitos piroclásticos por las erupciones hawaianas y estrombolianas. En el resto de islas también aparecen basaltos y traquitas, así como depósitos de piedra pómez, ignimbritas y otros tipos de depósitos de flujo y domos traquíticos (Cruz et al., 2014). Las sienitas están extendidas entre los productos de todos los sistemas volcánicos (excepto en el Sistema Volcánico Nordeste) y son el producto de la cristalización tardía del magma de traquita en emplazamientos poco profundos (Branco et al., 2021).

La Dorsal del Atlántico Medio aísla a las islas Flores y Corvo de las otras islas que se extienden hacia el este a lo largo de una franja con tendencia ONO-ESE y sujetas a control geodinámico (Cruz y França, 2001).

Las principales actividades económicas del archipiélago son la agricultura y la ganadería. De hecho, mediante imágenes del satélite LANSAT 7, se ha podido comprobar que más del 50% de la superficie de las islas está dedicada a actividades agrícolas, principalmente a través de pastizales, las cuales pueden afectar a la calidad de las aguas (Cruz et al., 2014).

## 4.2.- Características hidrogeológicas y geotermales

Alrededor del 98% del suministro de agua en las Azores proviene de acuíferos, por ello, la calidad de las aguas subterráneas es un tema de gran importancia (Cruz et al., 2014).

Los manantiales se utilizan tanto para el abastecimiento público como para usos recreativos. El Plan Hidrológico de la Cuenca de Azores ha identificado 1073 manantiales repartidos en todas las islas. Más de la mitad de ellos se usan para consumo humano y en concreto, el abastecimiento de la isla Flores depende exclusivamente de manantiales (Cabral et al., 2015).

La isla de San Miguel presenta el 21% de los recursos hídricos subterráneos del archipiélago, con un volumen de extracción de 370 hm<sup>3</sup>/año. Sus manantiales están asociados a acuíferos freáticos, formados por coladas de lava basáltica o depósitos piroclásticos y los pozos, también asociados a acuíferos en coladas de lava basáltica. (Cruz, 2004).

Los manantiales presentan una dispersión heterogénea que está influenciada por factores climáticos, geomorfológicos e hidrogeológicos (Cruz y Amaral 2004).

En la isla se identifican dos sistemas acuíferos: un sistema acuífero basal que corresponde a masas de agua dulce sobre el agua salada subyacente, y un segundo sistema que está relacionado con cuerpos de agua colgados (*perched*), que están drenados por los manantiales de las laderas del edificio volcánico (Cruz y Silva, 2001).

Las litologías de ambos sistemas corresponden, principalmente, a coladas de lava de naturaleza basáltica y depósitos de piroclásticos gruesos. Sin embargo, la geometría del acuífero y las propiedades hidráulicas pueden verse alteradas debido a factores secundarios como la meteorización (Cruz et al., 2011).

Los sistemas de acuíferos basales se localizan principalmente en la zona costera de las islas, aunque, se extienden tierra adentro hacia áreas más grandes en las llanuras de baja altitud de algunas islas (Cruz et al., 2014).

A finales de la década de 1950, se comenzaron a perforar pozos para la explotación de los sistemas acuíferos basales, con lo cual se consiguió reforzar el abastecimiento de agua en las islas, como ocurre en Pico o Graciosa, donde el volumen de agua de los manantiales no era suficiente. La capacidad específica de los pozos oscila entre 0,014 y 266,67 L/s.m (mediana de 32,29 L/s.m) (Cruz, 2004).

Existe una marcada variabilidad entre los pozos de las diferentes islas. La mayor capacidad específica se observa en Pico y Graciosa. La precipitación media anual es de unos 1930 mm/año, oscilando entre los 966 mm/año en la isla Graciosa y 2647 mm/año en la isla de Flores, valores que superan la evapotranspiración promedio anual, que se estima en 581 mm/año (Cruz et al., 2014). Las tasas de recarga oscilan entre el 8,5 y el 62,1 % de la precipitación anual, observándose los valores más altos en las zonas donde el terreno está cubierto por coladas de lava basáltica reciente y la cobertura del suelo es escasa.

Las estimaciones de recursos de agua subterránea indican un volumen total de alrededor de 1580 hm<sup>3</sup>/año oscilando entre 8,3 hm<sup>3</sup>/año en Corvo y 582 hm<sup>3</sup>/año en Pico (Cruz, 2004).

Las características geotérmicas más relevantes de las islas Azores se encuentran en el flanco norte del volcán Fogo y se limitan a zonas de fumarolas y emisión de CO<sub>2</sub> (Cruz, 2003). Estas manifestaciones térmicas se asocian, principalmente con un sistema de fallas de tendencia NO-SE (Forjaz, 1984).

### **4.3.- Características hidroquímicas y geoquímicas**

Los resultados reportados por Cymbrom et al. (2005, 2006) y Cruz et al. (2007, 2009) se obtuvieron de una red de muestreo constituida por 69 manantiales y 31 pozos; todos ellos repartidos en las nueve islas. Estos puntos de muestreo fueron seleccionados de acuerdo a varios criterios, como las mayores tasas de recarga de los manantiales y los rendimientos de los pozos, su distribución espacial y su uso para el consumo humano.

En estos trabajos se reportan la composición de iones principales que caracterizan la química del agua subterránea de los manantiales “fríos” (con una

temperatura media anual de unos 15,5°C). Por lo general, los metales pesados y metaloides se encuentran por debajo del límite de detección de los equipos de medida.

En la tabla 2 se presenta un resumen de los principales parámetros (pH, temperatura, conductividad eléctrica) y de la composición química y de los manantiales (*Springs*) y pozos (*Wells*) muestreados desde el año 2004. La temperatura de las aguas subterráneas, se puede considerar fría, entre 12,2 y 23,3 °C (valor medio = 15,5 °C), aunque en los pozos la temperatura es generalmente entre 1 y 3 °C más alta con respecto a los manantiales. El pH varía desde ligeramente ácido a ligeramente alcalino (pH entre 5,95 y 8,44; valor medio = 7,19), los valores promedio más altos se dan en los pozos de Santa María (7,88), Faial (7,43) e Isla Pico (7,36). En manantiales, el valor promedio de pH más alto se encuentra en la isla de Faial (7,38), y los valores mínimos están por debajo de la neutralidad; encontrando el valor más bajo en la isla San Miguel (6,11); (Cruz et al., 2014).

Tabla 2. Resumen de los principales parámetros y composición química y de los manantiales (*Springs*) y pozos (*Wells*) de las Azores muestreados desde el año 2004. (Fuente: Cruz et al., 2014).

Ref.	Statistics	T (°C)	pH	Cond (µS/cm)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Cl (mg/L)	HCO <sub>3</sub> (mg/L)	SO <sub>4</sub> (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	SiO <sub>2</sub> (mg/L)
Springs	Min.	12.2	6.11	47.17	6.83	0.74	1.23	0.94	9.61	9.83	1.49	0.02	2.90
	Max.	18.3	8.13	583.23	73.10	20.86	24.61	18.16	126.25	320.57	23.87	37.39	81.94
	Med.	15.0	7.12	151.90	19.76	3.13	4.78	3.49	19.50	41.71	4.31	3.49	33.42
	Ave.	15.0	7.11	175.21	22.44	3.58	5.72	4.39	27.86	53.18	5.48	7.02	34.63
Wells	Min.	13.9	5.95	127.67	17.00	2.23	4.16	3.10	15.67	38.80	2.85	1.37	25.55
	Max.	23.3	8.44	4,050.71	517.55	24.64	89.50	178.02	1,076.57	477.17	204.89	66.21	78.33
	Med.	17.1	7.45	661.31	94.34	7.22	14.12	20.55	148.24	109.56	19.37	7.93	40.48
	Ave.	17.4	7.36	963.13	137.75	9.03	18.89	29.21	239.05	132.13	34.92	12.38	43.73
All	Min.	12.2	5.95	47.17	6.83	0.74	1.23	0.94	9.61	9.83	1.49	0.02	2.90
	Max.	23.3	8.44	4,050.71	517.55	24.64	89.50	178.02	1,076.57	477.17	204.89	66.21	81.94
	Med.	15.5	7.23	188.79	24.08	4.25	6.24	5.27	28.75	51.14	6.06	4.80	36.46
	Ave.	15.8	7.19	426.23	59.17	5.32	9.91	12.30	95.14	78.33	14.86	8.74	37.53

*Min.* minimum, *Max.* maximum, *Med.* median, *Ave.* average

La conductividad de todas las aguas se encuentra entre 47,2 y 4050,7 µS/cm (valor medio: 188,8 µS/cm) lo cual indica que se trata de aguas subterráneas con mucha variabilidad en cuanto a mineralización. Con respecto a los manantiales el rango de conductividad (47,2–583,2 µS/cm, valor medio: 175,2 µS/cm) es mucho menor que en los pozos (127,7–4050,7 µS/cm, valor medio: 963,1 µS/cm). Estas diferencias de conductividad entre pozos y aguas de manantial reflejan el efecto

de la mezcla entre agua dulce subterránea y agua de mar (Cruz y Silva, 2000; Cruz et al., 2011).

En cuanto a la composición química de las aguas subterráneas se puede decir que se trata de aguas del tipo  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{NaCl}$ . Los cationes disueltos en orden de concentración decreciente son:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , representando el sodio entre el 22,2 y el 90,5 % del contenido catiónico.

Con respecto a los aniones,  $\text{Cl}^-$  es el mayoritario, seguido por  $\text{HCO}_3^-$ . El primero representa entre el 7,0 y el 87,9 % y el segundo entre el 5,6 y el 90,3 % del contenido aniónico. Este alto contenido en bicarbonato en algunas muestras se debe a procesos de interacción agua-roca y la disolución del  $\text{CO}_2$  en suelos (Cruz, 2003). En la figura 3 se presenta un diagrama tipo Piper con la composición relativa de los iones mayoritarios.

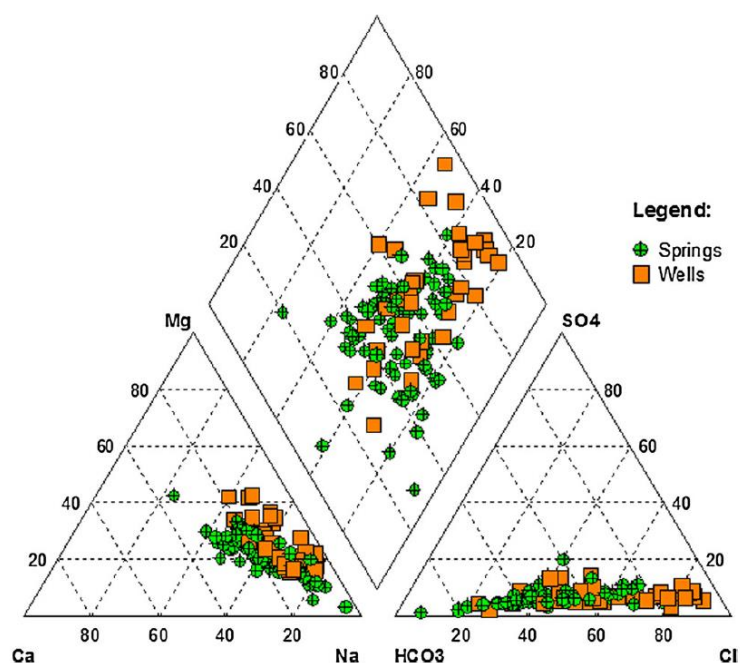


Figura 3. Diagrama tipo Piper de la composición relativa de los iones mayoritarios de las muestras de aguas subterráneas en pozos (*Wells*) y manantiales (*Springs*) de las Azores (Fuente: Cruz et al., 2014).

Asimismo, como se puede ver en la figura 4, la estrecha relación entre  $\text{Na}$  y  $\text{Cl}$  ( $r = 0.926$ ) sugiere la influencia de las sales marinas en la composición química del agua subterránea. Al parecer la contribución marina influye en la química del agua de manantial a través de la pulverización de agua de mar (Cruz et al., 2013) y para los pozos perforados en los acuíferos basales, la intrusión de agua de mar

también influye en la composición química del agua subterránea (Cruz et al., 2011).

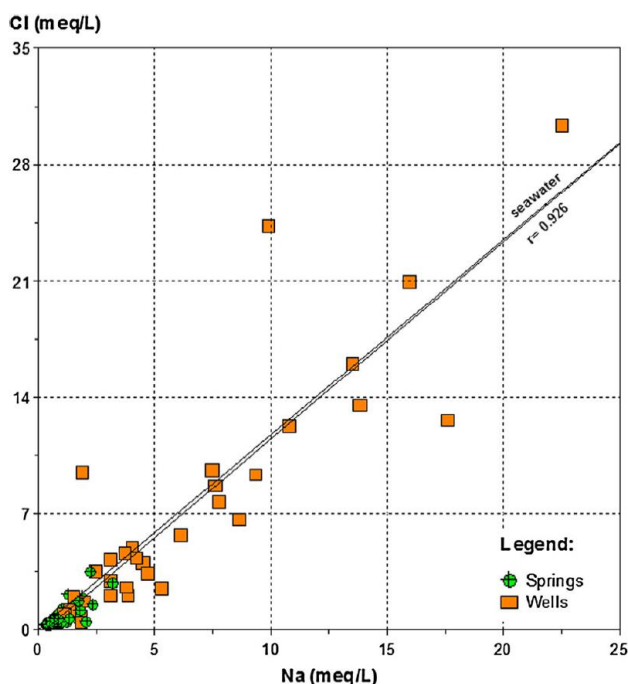


Figura 4. Relación entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en las aguas subterráneas de las Azores (Fuente: Cruz et al., 2014).

El estudio de Cruz y França (2006) concluye que las descargas de aguas minerales y termales, que se producen en todo el archipiélago de las Azores, corresponden a varios escenarios geológicos. Algunos manantiales se ubican sobre volcanes centrales activos o zonas de fisuras de edad Cuaternaria, mientras que otras descargas se ubican sobre estructuras volcánicas más antiguas. Estos manantiales descargan principalmente de cuerpos de agua colgados en altitud, pero un cierto número de manantiales descargan cerca de la línea de costa. En este último caso, los manantiales se relacionan con el sistema acuífero basal insular (Cruz y França, 2001, 2006).

En el trabajo de Cruz y colaboradores (1999) se indica que en las lagunas de agua en ebullición de los suelos fumarólicos del volcán Furnas, en la isla de San Miguel, el flúor alcanzaba un valor muy elevado (15 mg/L). Por otro lado, en el periodo comprendido entre 2004 y 2010 se detectaron algunos valores de fluoruro que superaban o igualaban los niveles máximos permitidos en el agua de abastecimiento al municipio de Ponta Delgada (Isla San Miguel). Los valores

encontrados estaban comprendidos entre 1,5 y 1,7 mg/L. Por ello, se realizó posteriormente un estudio para caracterizar el contenido de este elemento en la mayoría de las descargas de agua subterránea de dicho municipio y determinar los posibles riesgos a la salud (Cordeiro et al., 2012). El abastecimiento de agua proviene de agua subterránea de 45 manantiales y 3 pozos perforados que explotan acuíferos basálticos basales a profundidades entre 89 y 284 metros, con una capacidad específica entre 1,4 L/sm y 100 L/sm (Cruz, 2004).

Para realizar los análisis se muestrearon un total de 30 manantiales y 3 pozos perforados. Se tomaron muestras cada dos meses desde finales de 2009 hasta julio de 2010; unas 7 muestras en cada manantial, totalizando 232 muestras. Mediante equipos portátiles se midió la temperatura, pH, conductividad eléctrica de todas ellas y posteriormente en laboratorio, su composición química (Cordeiro et al., 2012).

Con respecto al contenido en fluoruro, los valores mínimos se detectaron en un manantial situado en el centro de la parte occidental de la isla Sau Miguel, con 0,17 mg/L y el valor máximo en un manantial situado al noroeste del anterior, con 2 mg/L. Los valores medios de los manantiales oscilan entre los 0,2 y 1,7 mg/L, siendo los valores más altos en Sete Cidades a lo largo de las laderas N y NO y en el volcán Fogo.

Para completar el estudio de descargas de aguas subterráneas ricas en F y comparar los valores de diferentes localidades, se tomaron muestras en dos manantiales del este de la isla (al este del volcán Furnas) denominados Redondo y Lobeira. El primero se utilizó hace tiempo para el suministro de agua al municipio de Povoação, pero se comprobó que tenía altos niveles de F y se detuvo el suministro. Una de las poblaciones de este municipio (Ribeira Quente) es donde más casos de fluorosis dental se han producido en todo el archipiélago (Baxter et al., 1999).

Las aguas de los manantiales Redondo y Lobeira son frías (17,5 y 18,6 °C) y tienen pH muy diferentes (7,08 y 5,9 respectivamente). El pH ácido de Lobeira se debe a la incorporación de CO<sub>2</sub> de una fuente magmática (Cruz et al., 1999). Las aguas de ambos son del tipo NaHCO<sub>3</sub> con conductividades de 303 µS/cm y 1097



$\mu\text{S}/\text{cm}$  respectivamente, siendo más alto el de Lobeira debido a un mayor tiempo de residencia en el acuífero y a la huella volcánica. En cuanto a los contenidos de F resultaron ser altos, superiores a los niveles máximos establecidos en la normativa de la UE, resultando 1,83 mg/L en el manantial Redondo y 5,09 mg/L en el de Lobeira (Cordeiro et al., 2012).

La composición de las aguas subterráneas que se descargan de acuíferos encaramados en las Azores resulta del efecto acumulativo de varios mecanismos: las sales marinas en el aire, la aspersión del agua de mar (esta última limitada a la franja costera), la disolución de  $\text{CO}_2$  y la interacción agua-roca (Cordeiro et al., 2012).

En las aguas subterráneas de la isla San Miguel, los contenidos de F y Ca en algunas muestras tienen un origen independiente y en otras muestras no. Los resultados obtenidos muestran que los mayores contenidos de F están asociados al Na en acuíferos formados por rocas traquíticas debido a la meteorización de silicatos y no a un aporte volcánico directo (Cordeiro et al., 2012).

En un trabajo posterior de Freire y colaboradores (2014), se presentan resultados sobre la concentración de flúor. Durante el estudio se muestrearon mensualmente (entre febrero de 2010 y octubre de 2011) un total de 22 manantiales de los volcanes centrales traquíticos Furnas y Fogo de la isla San Miguel. Se seleccionaron dos cuencas hidrográficas en cada volcán con el objetivo principal de evaluar los flujos de solutos y las tasas de meteorización química. Es decir, presentar la fuente de solutos disueltos en manantiales de agua mineral de dichos volcanes, donde se encuentran la mayoría de las descargas minerales de las Azores. Estos indican que se trata de aguas  $\text{NaHCO}_3$  (bicarbonatadas sódicas) y  $\text{NaHCO}_3$ -Tipo Cl (bicarbonatadas sódicas con alto contenido en cloro), cuyas temperaturas oscilan entre 15,1 °C y 90,2 °C. En cuanto al contenido en fluoruro de las aguas subterráneas es muy variable y oscila entre 0,05 y 9,7 mg/L. No obstante, casi la mitad de las muestras (40,9 %) presentaban valores entre 1 y 2 mg/L (Freire et al., 2014).

Como se ha indicado más arriba, el mayor contenido de F en las aguas subterráneas de la isla de San Miguel está muy relacionado con el contenido de

Na disuelto ( $r=0,768$ ). El Na está asociado principalmente al bicarbonato ( $r=0,814$ ), lo que puede explicarse como resultado de la meteorización de silicatos en acuíferos formados por rocas volcánicas de carácter ácido. Parece que hay una fuente común de F, Na y  $\text{HCO}_3^-$ . En áreas volcánicas la hidrólisis de silicatos es la reacción más importante, a través de la cual se neutraliza la acidez del fluido y se agregan a la solución metales alcalinos y alcalinotérreos, y tales reacciones son la principal fuente de bicarbonato en las aguas subterráneas (Freire et al., 2014).

La estrecha relación entre Na y F puede explicarse por la lixiviación de vidrio volcánico en depósitos piroclásticos de naturaleza ácida (piedra pómez), tal como describen Martínez et al. (2012), aunque otras posibles fuentes son la meteorización de silicatos, como anfíboles y biotita que se encuentran en rocas de riolita y andesita (Edmunds y Smedley, 2004) e incluso de fluorapatito, el cual fue identificado en rocas de piedra pómez en la isla de Faial (Zanón et al., 2013).

Además de la meteorización de los silicatos, potenciada por la mayor temperatura del agua, no se puede excluir un enriquecimiento de F debido a la actividad hidrotermal. El HF es uno de los principales gases volcánicos que se presentan en las emanaciones gaseosas y podría ser una fuente importante del F en las aguas subterráneas (Freire et al., 2014).

En un trabajo de Cabral y colaboradores (2015) se analiza la composición de agua subterránea de 46 manantiales del flanco norte del volcán Fogo (isla de San Miguel) y 12 muestras del río Ribeira Grande. En él se puede concluir que el mayor contenido en flúor se presenta en las aguas termales de la isla de San Miguel. Por otro lado, se observa una estrecha relación lineal del F con el Ca ( $r=0,854$ ) lo que sugiere también una fuente relacionada con la lixiviación de silicatos (Cabral et al., 2015).

En un trabajo reciente de Branco y colaboradores (2021) se presentan medidas de flúor en aguas subterráneas de la isla de San Miguel. Se midieron diversos parámetros como la conductividad, el pH y la temperatura; y la concentración de los principales iones, entre ellos el Flúor. Un resumen de los resultados de este último se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Concentración de F en aguas subterráneas de diferentes volcanes. (Fuente: Branco et al., 2021).

Volcán	Valores medios de concentración de F mg/L (desviación estándar)	
	Invierno	Verano
Fogo	0,91 (0,75)	1,32 (1,79)
Furnas	2,86 (1,36)	2,89 (1,50)
Nordeste	0,33 (0,30)	0,20 (0,06)
Sete Cidades	2,20 (0,24)	2,21 (0,47)

Por último, en el trabajo de Cruz y colaboradores (2010) se realiza un estudio de la hidrogeoquímica en más de 100 aguas minerales de las Azores, lo cual ha generado la base de datos hidrogeoquímicos denominada HYDROVULC. Entre los resultados se encuentran medidas de arsénico, boro, aluminio, cromo, mercurio y otros metales. Los resultados de este trabajo muestran diversos tipos de aguas y distintas características químicas en las que hay grandes variaciones entre los contenidos de sólidos disueltos y otros elementos químicos. Las aguas dominantes son bicarbonatadas sódicas y cloruradas sódicas y algunas de las muestras son ricas en sulfato que resulta de la oxidación de H<sub>2</sub>S en aguas subterráneas poco profundas, lo que está de acuerdo con los bajos valores de pH encontrados (Cruz et al., 2010).

La correlación entre la conductividad eléctrica y el contenido de Cl es muy estrecha ( $r=0,954$ ) y la de la Na y Cl, igualmente alta, ( $r=0,967$ ) revelan una vez más, la influencia del agua de mar sobre la composición del agua subterránea (Cruz et al., 2010).

La mayoría de las aguas están subsaturadas en minerales de carbonato de Ca y Mg, lo que se refleja en los bajos contenidos de metales alcalinotérreos y en sus valores bajos de pH, pero están sobresaturadas en sílice, típico de aguas que interactúan con rocas volcánicas. Por otro lado, también están sobresaturadas en albita y subsaturadas en anortita, lo que explica el enriquecimiento en metales alcalinos frente a los alcalinotérreos (Cruz et al., 2010).

## 5.- MONTE ETNA

### 5.1.- Marco geológico

El Monte Etna es uno de los volcanes más activos de la Tierra; se encuentra a 37° 45' 03"N de latitud y 14° 59' 36" E de longitud, en la costa este de Sicilia, al sur de Italia. Con sus 3342 metros es el volcán activo más alto de Europa y tiene un enorme impacto sobre la zona circundante y en las comunidades que viven en ella (Figura 5). Se trata de un gran estratovolcán construido sobre fallas tensionales que cortan una corteza continental de 20 km de espesor (Chester et al., 1985).

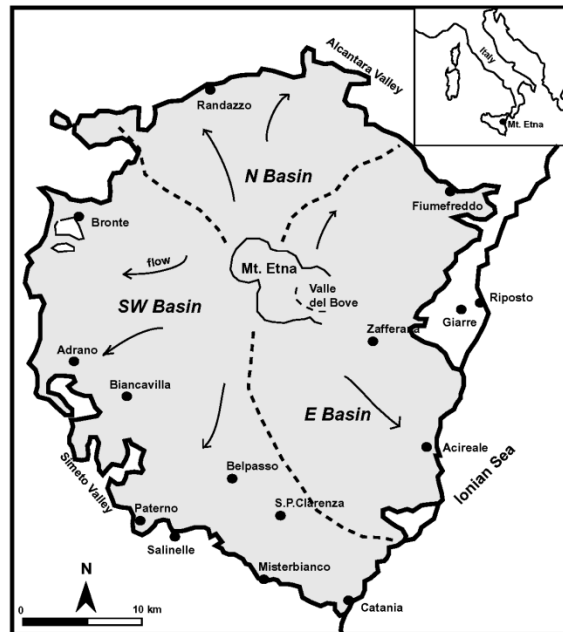


Figura 5. Esquema del monte Etna, su ubicación en Sicilia y sus cuencas hidrológicas. (Fuente: Bellia et al., 2015)

Cubre un área de aproximadamente de 1200 km<sup>2</sup> de rocas volcánicas permeables y alberga una de las mayores reservas de agua subterránea de Sicilia (Ogniben, 1966). Su actividad eruptiva comenzó en el Pleistoceno medio con un marco geodinámico complejo. En el trabajo de Branca y colaboradores (Branca et al., 2008) se reconstruye la evolución geocronológica detallada de la actividad eruptiva en la región del monte Etna mediante determinaciones de edad usando el método isotópico <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar.

El monte Etna está formado por cuatro cráteres en su cumbre; la caldera, denominada "Valle del Bove", tiene 18 km de perímetro y unos 1000 metros de

profundidad. Presenta numerosos conos laterales dispersos a lo largo de sus flancos. Como ya se ha indicado, está situado sobre un sistema tectónico regional que rompe la corteza en un intrincado sistema de fracturas y fallas. Ello unido a la geología, paleotopografía y geometría del basamento sedimentario, rige la composición y el flujo de agua subterránea de la zona que, por otra parte, está siendo alterado por los eventos sísmicos y erupciones volcánicas (Bellia et al., 2015).

Actualmente la actividad de este volcán consiste en la desgasificación pasiva persistente en los cráteres de su cumbre. Es considerado como una enorme fuente de gases volcánicos en la troposfera en la cuenca del Mediterráneo. El flujo de SO<sub>2</sub> se lleva midiendo desde 1987 de forma rutinaria y oscila entre las 0,6 y 25 kT/día, con flujos superiores a las 10 kT/día durante los eventos eruptivos (Brugnone et al., 2020).

La liberación de F, principalmente en forma de fluoruro de hidrógeno (HF) a la atmósfera está relacionada con erupciones explosivas, aunque también está asociada a una desgasificación persistente no eruptiva. A través de la pluma en su cráter, el Etna emite entre 40 y 200 kT/año de HF y es la fuente más grande conocida de este gas (Penisi y Le Cloarec, 1998).

Estimaciones más recientes han revelado que el monte Etna libera diariamente unos 200 Mg de HF, debido a la desgasificación pasiva inactiva. Pero, de todo ello, se estima que solo un 1% llega al suelo por deposición húmeda en las áreas que rodean al volcán, aunque pueden llegar a ser mayor dependiendo de la emisión del volcán y de la eliminación de flúor en las cenizas. Durante la erupción del 2001 se depositaron 71 Mg de flúor en dos semanas (85% a través de deposición de cenizas). Algo similar ocurrió durante la erupción del 2002-2003, en la que se depositaron unos 11 Mg diariamente de flúor (Bellomo et al., 2007).

En cuanto a la vegetación, no se han detectado grandes acumulaciones de flúor, ya que generalmente están por debajo de 10 µg/g. Por lo que se puede decir que los suelos del monte Etna están dentro del rango típico de suelos no perturbados, a pesar de que absorben aproximadamente el 60% de las deposiciones de flúor atmosférico. En los acuíferos volcánicos, la concentración de fluoruro se mantiene

por debajo del límite de agua de consumo de la Directiva Europea (Bellomo et al., 2007).

Su actividad se caracteriza por erupciones frecuentes en la cumbre y sus laterales. Desde el siglo XVII se han contabilizado más de 60 erupciones laterales e incontables erupciones en la cumbre. Las últimas fueron: una en 2018, seguida de varios terremotos, dos en 2020, otras dos en 2021, y la última fue una breve erupción en febrero de 2022.

En sus erupciones expulsa enormes cantidades de cenizas volcánicas que cubren amplias zonas y alcanzan grandes distancias; por ejemplo durante la erupción de 2002-2003, sus cenizas llegaron a las isla de Malta y Cefalonia, a unos 200 y 500 km al este del Etna respectivamente (Brugnone et al., 2020).

En la actualidad es el volcán activo que se estima que emite más dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) desde la cumbre y como emanaciones difusas de los flancos superiores (Pering et al., 2013). Aproximadamente libera unas 11,66 kT/día que corresponde entre el 10 y 15% del CO<sub>2</sub> de todos los volcanes activos del mundo (McGee, et al, 1995).

Debido a la altitud y ubicación, el clima en el Etna es variable, de subtropical a frío o templado (Chester et al., 1985).

Las lluvias varían de una estación a otra y normalmente se concentran entre los meses de octubre a abril. Debido a las características orográficas, las máximas precipitaciones se concentran en el lado oriental del monte y ello es debido a la condensación de grandes masas de aire húmedo que proceden del mar Jónico. Por encima de los 2000 metros predomina la precipitación en forma de nieve. La agricultura, básicamente pastizales, se centra en la parte inferior (Chester et al., 1985).

## **5.2.- Características hidrogeológicas y geotermales**

El monte Etna tiene una configuración hidrogeológica con lavas fisuradas y altamente permeables, intercaladas con capas discontinuas de piroclastos de baja permeabilidad, similar a la de otros volcanes basálticos. Las rocas volcánicas

varían desde basaltos alcalinos hasta traquitas, aunque la mayoría de las lavas tienen composición basáltica (Tanguy et al., 1997).

En un estudio de Calabrese y colaboradores (Calabrese et al., 2011) se recopila información de la evaluación del ciclo geoquímico de los elementos volcanogénicos, desde que son liberados por el volcán como aerosoles a la atmósfera hasta su depósito en el suelo. Este estudio ha proporcionado datos tanto de los elementos más abundantes, como de los elementos traza. Las muestras de los aerosoles volcánicos se recolectaron entre 2004 y 2007, en los respiraderos de la cumbre y a varias altitudes alrededor de los cráteres. Los resultados en los aerosoles volcánicos mostraron que los aniones mayoritarios eran S, Cl y F, y los metales eran K, Ca, Mg, Al, Fe y Ti ( $1,5\text{--}50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). En cuanto a las concentraciones de elementos menores y traza oscilaron entre 0,001 y  $1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Los flujos de deposición calculados oscilaron entre 20 y 80 Tn/año para Al, Fe y Si y entre 0,01 y 0,1 Tn/año para elementos minoritarios como Bi, Cs, Sc, Th, Tl y U. Se estimó que la cantidad de elementos traza extraídos de la pluma en los alrededores del volcán varió entre 0,1% y 1% para elementos volátiles como As, Bi, Cd, Cs, Cu, Tl y de 1% a 5% para elementos refractarios como Al, Ba, Co, Fe, Ti, Th, U y V. De lo que se deduce que más del 90% de los oligoelementos volcánicos se dispersaron más lejos y pueden causar un impacto a escala regional, lo que podría explicarse, al menos en parte por la gran altitud del monte Etna (Calabrese et al., 2011).

De acuerdo con los estudios de Ogniben (1966) y de Aiuppa y colaboradores (2003), los acuíferos etneanos no son confinados y están formados por una gran cantidad de volcanitas muy permeables.

La mayoría de las aguas de precipitación tienden a infiltrarse, ya que la superficie del monte Etna no dispone de un sistema fluvial bien establecido. El coeficiente de escorrentía es tan solo del 5 % y la evapotranspiración del orden del 20 % (Ferrara, 1975). Los manantiales a lo largo del perímetro del volcán tienen caudales elevados y se trata de aguas subterráneas que han pasado por rocas sedimentarias del basamento, especialmente a lo largo de la línea de la costa,

donde se vierten grandes cantidades de agua al mar (Ogniben, 1966; Ferrara, 1975). Los principales acuíferos están en contacto con rocas volcánicas y sedimentos impermeables. El volumen de agua de recarga anual de los acuíferos es de  $0,7 \text{ km}^3$  (Ogniben, 1966).

Como se puede observar en la figura 5 hay tres cuencas hidrogeológicas principales: la cuenca oriental cuyo flujo se dirige al mar Jónico, la cuenca del sur y el oeste que fluye hacia el valle del río Simeto y la cuenca norte que fluye al valle del río Alcantara (Aiuppa et al., 2003).

En las regiones altas es donde la lluvia se infiltra a través de la zona no saturada, siguiendo después un patrón de flujo radial hacia los terrenos sedimentarios periféricos, recargando de esta manera el agua subterránea. En las zonas más bajas, la cubierta volcánica es mucho más delgada, el flujo está controlado por un sustrato impermeable. Las volcanitas suelen tener una permeabilidad intrínseca alta, entre  $2,5 \times 10^{-7}$  y  $2,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$  (Aureli, 1973), en cambio la permeabilidad de los sedimentos tienen un promedio de  $10^{-10} \text{ cm}^2$  (Schiliro, 1988).

El espesor del sustrato impermeable impide que las aguas subterráneas del Etna alcancen profundidades considerables y por tanto limitan su termalización. Las temperaturas medidas en las aguas subterráneas del Etna son generalmente inferiores a  $25^\circ\text{C}$  (Aiuppa et al., 2003).

En algunas zonas la composición del agua subterránea está formada en parte por la mezcla con salmueras termales que se elevan desde el basamento sedimentario (NaCl) y ascienden por el flanco occidental del volcán (D' Alessandro, et al., 2009).

El sistema hidrográfico del Etna contiene cientos de manantiales y pozos, algunos con grandes caudales; superiores a  $80 \text{ L/s}$  (Aureli, 1973, Ferrara, 1975).

En las últimas décadas la población en los flancos inferiores del volcán ha aumentado notablemente debido a la disponibilidad de recursos hídricos y a la fertilidad de los suelos volcánicos. Ello ha provocado un aumento sustancial de la demanda de agua, lo que ha generado a su vez una mayor explotación de los recursos de aguas subterráneas, pues son la única fuente disponible de agua



dulce en esta zona. El agua extraída se utiliza para bebida y fines agrícolas e industriales para las más de 700.000 personas que habitan en sus alrededores, e incluso para las más de 300.000 personas que viven en las áreas colindantes, hasta unos 50 km de distancia (Ferrara, 1991).

### 5.3.- Características hidroquímicas y geoquímicas

La calidad del agua subterránea del Etna está influenciada por las actividades antropogénicas y por la actividad volcánica, en especial por la enorme cantidad de CO<sub>2</sub> que genera el volcán favoreciendo la meteorización de rocas, lo que provoca que muchos solutos superen los niveles máximos exigidos para el agua de bebida (Giammanco et al. 1996, 1998).

Los estudios hidrogeoquímicos llevados a cabo por distintos autores revelan que el agua subterránea del monte Etna tiene una composición tipo bicarbonato y en menor cantidad de tipo cloruro-sulfato. Los cationes principales en solución, de mayor a menor concentración, son: Na, Mg, Ca y K. En cuanto a los aniones, el mayoritario claramente es HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> después Cl<sup>-</sup> y finalmente SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Aiuppa et al., 2004; Kozłowska et al., 2009). Son aguas de baja temperatura, alta conductividad y elevada dureza (Bellia et al., 2015).

En un trabajo de Aiuppa y colaboradores (2003), entre 1997 y 1999, se recolectaron 276 muestras de agua subterránea de todo el monte distribuidas uniformemente alrededor de las tres cuencas hidrogeológicas, de las cuales 197 eran de pozos, 71 de manantiales y 18 de galerías de drenaje. Su estudio revela tres fuentes de solutos: una la lixiviación de basalto facilitada por la disolución de CO<sub>2</sub>, otra sería por mezcla de salmueras salinas y una última por contaminación por aguas residuales agrícolas y urbanas, corroborado por el aumento de sulfatos, nitratos, calcio, flúor y fosfatos, hecho que se ve más pronunciado en las laderas bajas, donde hay más población y la agricultura es intensa (Aiuppa et al., 2003).

Los valores de TDS (Contenido total de sólidos disueltos) oscilan entre 125 y 3100 mg/L, la mitad de las muestras superan los 1000 mg/L. A continuación, se citan algunos elementos más significativos encontrados en el trabajo de Aiuppa et al., (2003).

El Mg detectado en las aguas muestreadas presenta concentraciones entre 3,2 y 284 mg/L, de las cuales el 60 % superan la MAC de 50 mg/L (según las normas italianas), observándose las concentraciones más altas en los flancos occidental y meridional (Aiuppa et al., 2003).

La mayoría de las muestras presentan relaciones B/Cl similares a las de las rocas volcánicas del acuífero, lo que indica un origen predominante de la interacción agua-roca. Alrededor del 54% de las aguas muestreadas superan el valor de boro recomendado por la OMS (300 µg/L) para aguas potables (Aiuppa et al., 2003).

En las áreas más bajas de las laderas sur y suroeste se ha encontrado vanadio natural en las aguas subterráneas. Desde 1990 se ha realizado el seguimiento de este contaminante registrando datos muy variables. Aiuppa encontró que el contenido de vanadio de las aguas subterráneas alcanzaba 386 µg/L. El 70% de las muestras recogidas superaban los 10 µg/L. Estas altas concentraciones podrían explicarse por la concentración relativamente alta de V en las rocas volcánicas del Etna, siendo el promedio de 305 mg/kg (Aiuppa et al., 2000).

Copat y colaboradores muestran valores de vanadio entre 15,6 y 182 µg/L. Su origen puede estar relacionado con la interacción del agua con suelo volcánico con alto contenido en CO<sub>2</sub>, la acidez generada facilitaría la lixiviación de elementos de las rocas volcánicas, de ahí que el vanadio se encuentre en cantidades significativas (Copat et al., 2016).

Las concentraciones de nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) de las aguas llegan hasta los 415 mg/L, casi el 12 % de las muestras se encuentran por debajo del límite de detección (0,3 mg/l) y el 18,8% por encima de la CAM (50 mg/L). Los valores más altos se encuentran en la cuenca hidrogeológica oriental, en promedio 45 mg/L (Aiuppa et al., 2002).

Las concentraciones de fluoruro oscilan entre 20 y 995 µg/L. Ninguna de las muestras supera la concentración máxima admisible para agua de bebida (1,5 mg/L). Estos valores contrastan con las altas emisiones de HF del volcán el cual probablemente es la fuente de recarga de F a las aguas subterráneas. Se estima que los aportes a través de la precipitación para toda el área del Etna oscilan entre 0,54 y 0,94 kT/año (D'Alessandro et al., 2002; Aiuppa et al., 2001). El

contenido de F en agua de lluvia es de 1950  $\mu\text{g/L}$  (entre 1997 y 2001), una concentración mucho más alta que la encontrada en aguas subterráneas (entre 0,02 y 1  $\text{mg/L}$ ). Al parecer, tal diferencia es debida a que la mayor parte del F volcánico transportado por la lluvia es capturado por los suelos (D'Alessandro et al., 2002). En el trabajo de Bellia y colaboradores 2015, los resultados de concentración de fluoruro, salvo una muestra, están comprendidos entre 0,19 y 1,14  $\text{mg/L}$ , aunque algo más elevados que los de D'Alessandro et al 2002, también están por debajo del límite del agua de bebida (Bellia et al., 2015).

Mientras que la contribución meteórica es máxima a gran altura, los valores más altos de flúor en aguas subterráneas se dan en flancos inferiores por la interacción agua-roca y en el sureste por la contaminación de aguas residuales (Aiupa et al., 2003). En cuanto al flúor, Bellomo afirma que a gran altura y a favor del viento la cantidad de flúor se enriquece de 10 a 30 veces (Bellomo et al., 2003).

Los suelos etneanos son un importante sumidero de flúor, que se ha relacionado con la quimioadsorción en fases activas que contienen aluminio, principalmente en forma alofana (mineral de hidrosilicato de aluminio). Experimentos realizados con muestras de suelo etneano mostraron fracciones adsorbidas muy altas, lo que parece indicar que estos suelos protegen a las aguas subterráneas de la zona de altos contenidos en flúor (Bellomo et al., 2007). Las concentraciones de flúor en los suelos aumentan con un tamaño de grano decreciente (minerales de arcilla y fases amorfas que contienen aluminio y hierro) (Bellomo et al., 2007).

Por otro lado, el daño a la vegetación está muy limitado y probablemente sea debido a que las plantas de la zona han desarrollado una resistencia al flúor (Bellomo et al., 2003). Por otra parte, en las zonas altas donde apenas hay vegetación, el impacto del flúor no es severo (Bellomo et al., 2003; 2007).

D'Alessandro y Vita realizaron mediciones de gas radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en las aguas subterráneas. Los valores encontrados oscilan 1,8 y 52,7  $\text{Bq/L}$ . El 40 % de las muestras superan el valor máximo de 11  $\text{Bq/L}$ , propuesto en 1991 por la USEPA. Una de las causas del contenido del radón de las aguas subterráneas es debido a la temperatura de los sistemas geotérmicos que interactúan con los acuíferos; la

otra tiene que ver con el contenido natural de uranio en las rocas (D'Alessandro y Vita, 2003).

El estudio de Kozłowska y colaboradores en 2016, sobre contaminantes radiactivos en las aguas subterráneas del franco oriental del Etna mostraron una concentración de actividad de Radón dentro del rango  $2,91 \pm 0,36$  a  $21,21 \pm 1,10$  Bq/L, por lo que estas aguas pueden clasificarse de bajo contenido de radón (Kozłowska et al., 2016).

El trabajo más completo para determinar las características de las aguas subterráneas del monte Etna se inició a principios de 2014 mediante una campaña de muestreo muy exhaustiva (Bellia et al., 2015). Se recolectaron muestras de 46 pozos, todos ellos utilizados para el suministro de agua o conectados a tanques de almacenamiento, además también se tomaron muestras en 14 manantiales, 2 puntos de agua superficial y 6 puntos dentro de los denominados "Volcanes de lodo". En la figura 6 se presenta los lugares de muestreo.

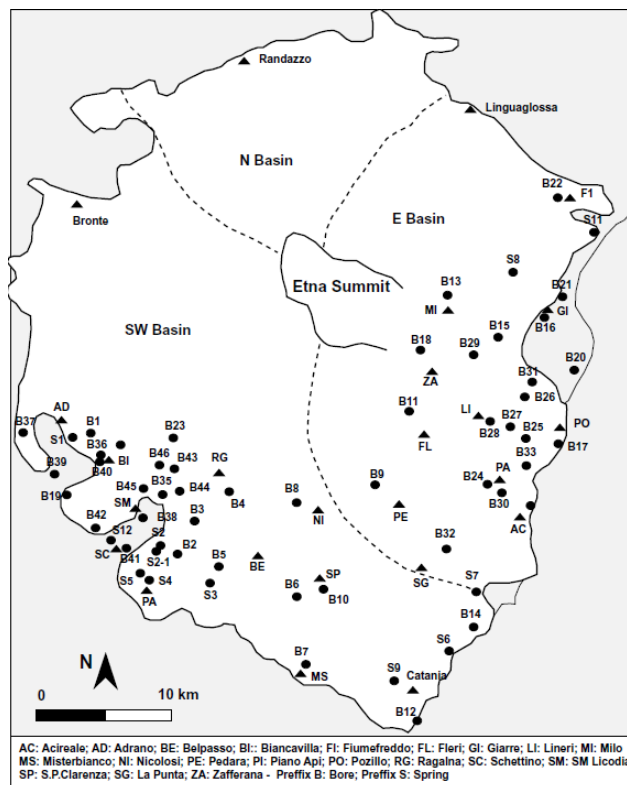


Figura 6. Sitios de muestreo de agua del monte Etna. (Fuente: Bellia et al., 2015)

Además de la conductividad, pH, dureza, CO<sub>2</sub> y TDS, se midieron la concentración de los iones: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>

Se encontró que la concentración de iones de las aguas, con la excepción del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, aumentaba hacia el oeste del volcán.

También se comprobó que con la altitud disminuía la mineralización del agua, encontrando los valores más bajos hacia el norte y hacia la cumbre del cono de la cuenca oriental. Por el contrario, los valores más altos estaban en la cuenca occidental del volcán. Otro resultado interesante fue la medida de la temperatura de las aguas, que en promedio eran bajas, 17 °C. Las más altas se registraron en áreas intensamente fracturadas tectónicamente, como por ejemplo en las zonas de Paternò, Biancavilla y Adrano, todas ellas en el oeste y entre Pozzillo y Zafferana en el este. Ello confirmaba la hipótesis de que en un sistema volcánico activo como es este caso, la transferencia de gases profundos y el calor que conllevan hacia la superficie se da principalmente a lo largo de zonas de alta permeabilidad por fracturación en la corteza (D' Alessandro et al., 1997).

Uno de los aspectos más interesantes del trabajo de Bellia et al (2015) fue determinar la medida de CO<sub>2</sub>, confirmando que las entradas profundas de este gas fueron un factor clave para evaluar la química de las aguas, ya que su interacción con el agua de lluvia que se infiltra, rebaja el pH a valores inferiores a 4. Con ello, el agua se vuelve muy reactiva lo que facilita la meteorización de las rocas basálticas de la zona. De esta manera se va produciendo lentamente HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, mientras se van liberando a las aguas los cationes Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup>. La relación de estos cationes con el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> apoya la idea, antes mencionada, de que la mineralización de los acuíferos es un mecanismo importante producido por la disolución de aguas ácidas (Giammanco et al., 1995).

Copat et al., (2016) relacionan el CO<sub>2</sub> con un origen edáfico, para ellos, el agua de lluvia interactúa con el suelo volcánico, lo que facilita la lixiviación de elementos y compuestos de las rocas volcánicas (Copat et al., 2016).

La concentración de bicarbonato disminuye con la altitud, lo que viene a confirmar el hecho de que las aguas enriquecidas con CO<sub>2</sub> en las zonas superiores en altura tienen menos oportunidad de reaccionar químicamente con las rocas

basálticas. Esto significa que cuanto más bajo es el contenido en bicarbonato, más bajo es el contenido total de sólidos disueltos (TDS).

La erupción del volcán Etna de 2018 ofreció una buena oportunidad para recolectar muestras de lluvia fuertemente afectadas por elementos volcánicos. Dicha erupción se caracterizó por actividad estromboliana y emisiones lávicas muy fluidas de proyección aérea emitidas por el Nuevo Cráter del Sureste. En un trabajo reciente de Brugnone (2020) se recolectaron muestras de deposición húmeda y seca cada mes, a través de una red de once colectores en las áreas de Milazzo y Priolo desde junio de 2018 a junio de 2019.

Se pudo demostrar la huella hidroquímica de tres fuentes principales. La más evidente era el agua de mar debido a la cercanía a la costa, como lo sugiere la alta carga de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en todas las muestras y la alta correlación con el agua de mar. La segunda fuente está relacionada con actividades antropogénicas, que se traducen en altas concentraciones de nitratos y sulfatos. La tercera fuente es propia del área mediterránea y se relaciona con polvo de origen local (afloramientos de calizas) y de origen regional (polvo sahariano). Esta fuente geogénica es la responsable de las altas concentraciones  $\text{Ca}^{2+}$ .

En el área de Priolo, a unos 60 y 80 km de la erupción, situada a favor del viento, la composición química de la deposición recolectada mostró enriquecimientos significativos de varios elementos volcánicos, entre ellos, altas concentraciones de fluoruro derivado del HF (gas abundante en las emisiones volcánicas) y también altas concentraciones de algunos elementos traza, como Al, As, Cd, Tl y Te.

Un aspecto muy interesante de este estudio de Brugnone (2020) fue demostrar que las erupciones volcánicas pueden tener un efecto relevante en la composición del agua de lluvia incluso a grandes distancias del punto origen de la fuente.

En cuanto a los niveles de concentración de arsénico en aguas subterráneas, se presentan en el trabajo de Baiocchi y colaboradores (2011). Los resultados de 53 muestras arrojan valores entre 0,1 y 21,5  $\mu\text{g/L}$ , con una media de 2,8  $\mu\text{g/L}$  (Temperatura de las aguas entre 9 y 22  $^{\circ}\text{C}$ ). Los valores medios de As encontrados en las aguas del Etna fueron de los más bajos encontrados en todas

las zonas estudiadas del presente trabajo. A pesar de ello, en algunos casos se superan las concentraciones máximas permitidas de este elemento (10 µg/L).

## **6.- VOLCAN HEKLA**

### **6.1.- Marco geológico**

El volcán Mt. Hekla es una cresta formada por repetidas erupciones fisurales. Está situado en la región de Suðurland (63° 59' 32" N, 19° 39' 57" O), al suroeste de Islandia. Se trata de un estratovolcán alargado que no tiene un único cráter y las erupciones han ocurrido a través de una fisura que transcurre a lo largo de su cresta. Tiene una altura de 1491 metros sobre el nivel del mar y forma parte de una cadena volcánica de 40 kilómetros de largo siendo el más activo de todos los que forman esa cadena y uno de los más activos de Europa (Flaathen y Gislason, 2007).

Desde 1104 se han contabilizado hasta 20 erupciones (Gronvold et al., 1983, Flaathen y Gislason, 2007). Las últimas datan de 1970, 1980, 1981, 1991 y 2000, es decir, cada 10 años aproximadamente. La última creó una nube de cenizas, gases y vapor de agua que alcanzó unos 12 kilómetros de altura. Antes de 1970 las erupciones eran mucho menos frecuentes, a veces hasta con 120 años de diferencia. La erupción más mortífera fue la de 1104 y puso en peligro a la población de Islandia, lo que ha hecho que se considere el volcán más peligroso de esta isla.

Islandia surgió sobre la Dorsal Atlántica, la cordillera submarina que recorre el fondo del océano Atlántico por lo que, en realidad, Islandia es un producto de la geología volcánica. Tiene más de 200 volcanes, de los cuales, unos 130 presentan cierta actividad. En la figura 7, se indican los principales volcanes de Islandia.

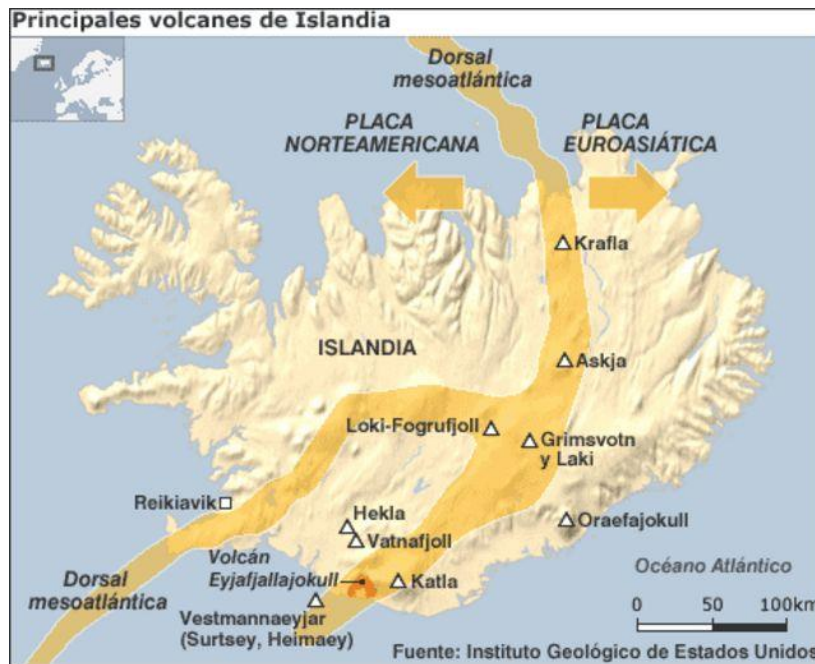


Figura 7. Principales volcanes de Islandia (Fuente: Instituto Geológico de Estados Unidos 2010 en BBC Mundo, [https://www.bbc.com/mundo/internacional/2010/05/100511\\_volcan\\_islandia\\_otro\\_lp](https://www.bbc.com/mundo/internacional/2010/05/100511_volcan_islandia_otro_lp)).

La mayor parte de Islandia tiene un clima polar, excepto en el suroeste, donde se encuentra el Hekla, que tiene un clima marítimo templado frío. Estos tipos de clima se caracterizan por una mayor precipitación anual que supera a la evapotranspiración potencial, lo que hace que el clima, en general, sea húmedo. En gran parte de la isla las precipitaciones suelen ser muy altas, entre 1000 y 2000 mm/año (Knutsson, 2008).

Durante el invierno los lagos están cubiertos de hielo y la mayor parte las precipitaciones son en forma de nieve, lo cual supone que durante y después del deshielo hay un periodo de recarga intensiva de aguas subterráneas. Otra característica del clima invernal es el suelo helado. El permafrost aumenta la escorrentía superficial y disminuye la capacidad de infiltración y la recarga de aguas subterráneas. Sin embargo, en el suroeste de Islandia existen lavas porosas postglaciales con bandas de escoria volcánica y rocas piroclásticas de las zonas volcánicas activas; casi toda la precipitación se infiltra en ellas y no hay escorrentía superficial (Knutsson, 2008).



## 6.2.- Características hidrogeológicas y geotermales

El terreno que rodea el monte Hekla alberga una gran masa de agua subterránea, que fluye a lo largo de la zona volcánica desde el noreste hacia el suroeste. La descarga de agua subterránea se realiza en el nacimiento del río Ytri-Rangá, así como en los manantiales al oeste, sur y sureste (Flaathen y Gislason, 2007).

La mayor parte del material que producen las erupciones es flujo de lava de andesita basáltica que consiste en rocas densas y oscuras con una viscosidad relativamente alta, formando una lava de tipo aa o de bloque. La composición de la tefra andesítica basáltica es: vidrio (97,9 %), plagioclasa (1,6 %), magnetita (0,2 %), olivino (0,2 %) y piroxeno (0,1 %) (Sigvaldason, 1974).

El volcán Hekla entró en erupción cinco veces en el siglo XX y estos últimos eventos son los más conocidos (Larsen et al., 1992; Gislason et al., 1992). Produjeron flujos de lava de andesita basáltica y tefra (materiales piroclásticos). Estas cinco erupciones fueron monitoreadas y se tienen descripciones detalladas de ellas (Gronvold et al., 1983; Pedersen et al., 2018).

La erupción del 2000 duró 11 días y abrió una fisura de 4,5 km de largo en la cresta y en el flanco sureste. A los pocos minutos produjo una nube que se elevó casi 12 km y fue arrastrada por los vientos, hacia el norte. El volcán tuvo una actividad explosiva intensa y cuando disminuyó se produjeron explosiones freatomagmáticas. Según datos de teledetección, la masa de la nube volcánica alcanzó un máximo de 1 Tg, además contenía 0,2 Tg de SO<sub>2</sub>, entre 0,003 y 0,008 Tg de aerosoles de sulfato y 0,1 Tg de tefra. Al igual que en la erupción anterior, se pudo recolectar la nieve que cayó durante la fase subpliniana, la cual contenía ceniza volcánica. (Flaathen y Gislason, 2007).

En Islandia hay entre 600 y 700 fuentes termales medianas y grandes. El agua se filtra a profundidades altas y se calienta en relación con el gradiente geotérmico de la región, llegando a alcanzar una temperatura de unos 100°C o más (dependiendo de la presión). Entre estas fuentes termales, se encuentra la que probablemente es la más grande del mundo, con un caudal de unos 150 L/s y 100°C. El calor geotérmico de estas aguas, extraídas en perforaciones profundas se utiliza para calefacción doméstica y para la producción de electricidad.

Además, las aguas termales son muy utilizadas para el baño y el aseo (Knutsson, 2008).

### **6.3.- Características hidroquímicas y geoquímicas**

La química del agua subterránea en el entorno del volcán Hekla está muy influenciada por la entrada de los gases magmáticos y entre ellos, por CO<sub>2</sub>. Durante la erupción de 1947, se encontraron varios animales (aves y ovejas) muertos por asfixia debido al alto nivel de ese gas.

En las descargas de aguas subterráneas se ha observado la formación de carbonatos de Ca y Mg. Así, la lenta interacción de los gases magmáticos con el basalto a través de la fase acuosa ha producido concentraciones elevadas de contenido total de sólidos disueltos (TDS) y alta alcalinidad (Flaathen y Gislason, 2007).

Las dos últimas erupciones del volcán Heckla, en 1991 y 2000, han dado la oportunidad única para estudiar los efectos ambientales locales de las erupciones volcánicas en latitudes altas y, además, en pleno invierno. Durante algunos días después de la erupción la temperatura se mantuvo bajo cero, lo cual dificultaba la disolución de las sales (Flaathen y Gislason, 2007).

Posteriormente, esos mismos autores junto a otros colaboradores (Flaathen et al., 2009), realizaron un estudio detallado de la composición química del agua subterránea en el sur de Islandia, en el área que rodea el volcán Hekla. El objetivo era evaluar la evolución de fluidos y la movilidad de metales tóxicos durante la interacción de un fluido rico en CO<sub>2</sub> con el basalto. (Flaathen et al., 2009).

Durante los años 1988, 1991, 1992 y 2006 se recolectaron un total de 111 muestras de 26 manantiales que rodean el monte Hekla. El pH y el carbono inorgánico disuelto (DIC) de estas aguas oscilan entre 7,3 y 9,2 y entre 0,75 y 3,88 meq/kg, respectivamente. A medida que aumenta la distancia al volcán, el DIC disminuye y el pH aumenta, mientras que los valores de TDS varían significativamente, presentando las concentraciones más altas con la proximidad al volcán. El bicarbonato es el anión más abundante en las muestras de agua, con concentraciones que oscilan entre 0,0012 y 3,88 mmol/kg. Las concentraciones

de sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  son un orden de magnitud inferiores a las de bicarbonato, y las concentraciones de  $\text{F}^-$  son dos órdenes de magnitud menos. En cuanto a los cationes, el más abundante es  $\text{Na}^+$  con concentraciones entre 0,42 a 2,50 mmol/kg. (Flaathen et al., 2009).

Por otro lado, se midieron las concentraciones de Cd, As y Pb cuyos valores máximos alcanzados fueron de 0,09, 22,8 y 0,06 nmol/kg, respectivamente (aunque en la mayoría de las muestras estuvieron por debajo del límite de detección), lo que confirmó que las concentraciones de estos componentes tóxicos están por debajo de los niveles máximos de concentración en agua de bebida establecidos en la Directiva Europea 98/83 (Tabla 4).

Tabla 4. Análisis de elementos tóxicos en aguas subterráneas del monte Hekla (Resultados de Flaathen et al., 2009).

Elemento	Resultado del análisis		Valor límite en agua de bebida (DIRECTIVA 98/83CE)
	nmol/Kg	$\mu\text{g/L}$	
Cadmio	0,09	0,01	5 $\mu\text{g/L}$
Arsénico	22,8	1,82	10 $\mu\text{g/L}$
Plomo	0,06	0,01	10 $\mu\text{g/L}$

Las concentraciones de Fe, Mn y Sr variaron entre 0,33-6,44  $\mu\text{g/L}$ , 0,023-0,64  $\mu\text{g/L}$  y 10,29-35,81  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente y las concentraciones de B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Mo, Se, Li y V fueron bajas, ligeramente por encima de los límites de detección en más de la mitad de las muestras.

Se comprobó que la concentración de carbono inorgánico disuelto en estas aguas subterráneas disminuyó más de 5 veces (de 3,88 a 0,746 mmol/kg) al aumentar la disolución de basalto, mientras que el pH aumentó de 6,9 a 9,2. Estos resultados parecen indicar que la formación de dolomita y calcita es en gran parte responsable de la disminución de la concentración de carbono a expensas del basalto disuelto en las aguas subterráneas.

Muchos metales tóxicos pueden liberarse inicialmente en la alteración del basalto por soluciones ácidas ricas en  $\text{CO}_2$ , los resultados parecen indicar que estos metales se reincorporan después a las fases sólidas a medida que el basalto neutraliza el  $\text{CO}_2$  inicial en las aguas subterráneas. La forma química en la que se convierten, depende del metal. Así, en el trabajo de Flaathen y colaboradores

(Flaathen et al., 2009) se indica que el Sr y Ba se incorporan a los carbonatos, mientras que Pb, Zn y Cd se incorporan a las fases de hidróxidos de Fe. Aunque la alteración del basalto es un proceso muy eficaz para fijar el CO<sub>2</sub> ya que interacciona formando minerales carbonatados, (calcita y dolomita) puede estar limitado por la competencia del Ca disuelto con otros precipitantes y la formación de fases secundarias de aluminosilicatos que contienen Ca como zeolitas y esmectitas. Igualmente, la movilidad de los metales tóxicos liberados en la alteración del basalto, está limitada. Estos metales se incorporan, al menos parcialmente, en los carbonatos e hidróxidos de Fe(III) precipitados (Flaathen et al., 2009).

## 7.- DISCUSIÓN

En las tres zonas estudiadas, los factores que condicionan la concentración de arsénico, flúor y metales pesados son: la fuente original (atmósfera, roca, minerales o agua), los procesos de interacción agua-roca (ambiente redox y pH) y las condiciones del flujo subterráneo. Además del contexto geodinámico y los procesos volcánicos, el clima y la localización geográfica condicionan las diferencias entre las tres zonas de estudio.

Debido a su localización y altitud, el Etna es un volcán estratificado con tres tipos de clima que condicionan también las precipitaciones y la vegetación y por tanto el impacto de las deposiciones de flúor y arsénico. Su altura también hace que los gases emitidos se dispersen con mayor facilidad. Sin embargo, la mayor parte del flúor transportado por la lluvia, es capturado por los suelos. En el Hekla su clima templado frío hace que la baja radiación solar y las bajas temperaturas limiten la contaminación por azufre.

Tanto en el Hekla como en el Etna, las concentraciones de flúor en los suelos, aumentan con un tamaño de grano decreciente (minerales de arcilla y fases amorfas que contienen aluminio y hierro) (Bellomo et al., 2007), en ambos volcanes hay una mayor abundancia de ceniza fina y coinciden en la secuencia de movilidad de los elementos principales: Na>Mg>K>Ca>S>P.

En las tres zonas estudiadas los niveles altos de arsénico en las aguas subterráneas, se relacionan con cenizas volcánicas ricas en sodio y con un pH

elevado. Por el aire se transfiere a los cuerpos de agua por deposición húmeda o seca y está vinculado a fuentes geotérmicas. La mayor salinidad puede venir condicionada por la proximidad a la costa en zonas del Etna y Azores pero también por la perforación de pozos para explotar los acuíferos.

La relación entre el Na y el Cl demuestra la influencia de las sales marinas en la composición química de las aguas subterráneas y la correlación de arsénico y cloro podría explicarse por la elevada salinidad y el alto pH.

Las condiciones climáticas, el aumento de la temperatura y la disminución de la precipitación influyen en la salinización, porque se produce una disminución de la recarga. Los niveles de agua más profundos tienen un flujo más lento y más largo en la interacción agua-roca. Los niveles de agua menos profundos son menos salinos y la circulación es más rápida, pero el aumento constante de la extracción del agua tiende a agotar los acuíferos más rápidamente y favorece la emersión de aguas más profundas provocando un aumento de la salinidad (D' Alessandro et al., 2010). En los pozos perforados en acuíferos basales de Azores hay intrusión de agua de mar como también la hay en las zonas próximas a la costa en el Etna. Por otra parte, en algunas zonas del Etna el agua subterránea está formada por salmueras de aguas termales que se elevan del basamento sedimentario por el flanco occidental.

La presión antropogénica está presente en las tres zonas estudiadas. En las Azores hay una sobreexplotación del agua, pues el 90% del suministro proviene de acuíferos. Las principales actividades económicas del archipiélago son la agricultura y la ganadería. En el Etna hay altas concentraciones de nitratos, sulfatos y calcio en las laderas bajas del volcán por el aumento de población y la agricultura intensiva. Aquí también hay una sobreexplotación y profundización de los pozos. La región del Hekla está sujeta a una gran pérdida de cubierta vegetal y erosión del suelo debido a la utilización humana de los bosques y al continuo pastoreo de las ovejas. La actividad eólica y la deposición de tefra han provocado una erosión acelerada y una escasa cobertura vegetal, lo que ha hecho que en el siglo XX se realicen actividades para prevenir el deterioro del entorno y restaurar los ecosistemas.

## 8.- CONCLUSIONES

La contaminación geogénica en los tres lugares estudiados es diferente por tratarse de tres zonas de estudio con características climáticas hidrogeológicas, hidrotermales e hidroquímicas muy distintas.

Históricamente, en las Azores se han detectado contenidos de F en el suministro de agua para consumo humano en Ponta Delgada con valores que superaban los niveles máximos de la normativa, por lo que es necesario un mayor control en esta zona por parte de las autoridades locales para evitar posibles problemas de salud, como la fluorosis.

El entorno geodinámico de las Azores es muy complejo y la composición de sus aguas muy variable. Las descargas de agua subterránea están relacionadas tanto con volcanes cuaternarios activos como con volcanes antiguos ya extintos. Se identifican dos sistemas de acuíferos distintos a las otras dos zonas: un sistema de acuífero basal en las zonas costeras y un sistema relacionado con cuerpos de agua encaramados que condicionan la variabilidad de las distintas zonas de las islas.

Las mayores concentraciones de flúor se dan en aguas termales, pues a mayor temperatura hay una mayor meteorización de los silicatos. Se puede concluir que la relación entre Na/F se debe, junto a esta última, a la lixiviación de vidrio volcánico en depósitos piroclásticos en materia ácida, por tanto su origen no es debido únicamente a un aporte volcánico directo.

Teniendo en cuenta que alrededor del 98 % del suministro de agua de las Azores se sustenta en acuíferos y la producción láctea es una actividad económica importante en las islas, el impacto de las actividades agrícolas y los vertidos de aguas residuales sobre la calidad de las aguas subterráneas es un tema preocupante.

La situación tectónica y geomorfológica del volcán Etna condiciona mucho el flujo de agua subterránea. El Etna libera grandes cantidades de HF a la atmósfera por desgasificación, pero solo una mínima parte llega al suelo, lo que explica que la

peligrosidad de los gases, no solo depende del gas, sino también de cómo se disperse y cómo puede afectar a la población.

A diferencia de las islas Azores, el Etna y el Hekla son estratovolcanes muy elevados que dispersan a grandes distancias los materiales volcánicos. A pesar de la cantidad de flúor que emite a la atmósfera el monte Etna, en el agua subterránea, los niveles están dentro de la normativa ya que el flúor volcánico transportado por la lluvia es capturado por los suelos.

El clima marítimo (oceánico) templado-frío del volcán Hekla lo hace diferente a las otras zonas estudiadas. Durante el deshielo hay una recarga intensiva de aguas subterráneas sobretodo en la zona suroeste por la existencia de rocas porosas postglaciares con bandas de escoria volcánica, pero por el contrario cuando hay permafrost, disminuye la capacidad de infiltración y por tanto, la recarga de agua subterránea, haciéndolo más vulnerable a la contaminación respecto a las otras dos zonas.

Las aguas subterráneas de las zonas con vulcanismo activo pueden convertirse en aguas no aptas para beber o regar. La contaminación directa de las actividades antropogénicas provoca un aumento de la salinidad, pero también el agotamiento de aguas menos salinas por sobreexplotación, provoca contaminación en los acuíferos.

Dada la estrecha relación que existe entre la presencia de flúor y arsénico y las emisiones y materiales volcánicos, y la fuerte dependencia de las aguas subterráneas como recurso en muchas áreas volcánicas, se hace necesario un seguimiento más estrecho y preciso de los valores de arsénico y flúor y otros contaminantes en el medio hidrogeológico, con el fin de realizar una gestión adecuada del recurso, que evite efectos negativos ambientales y en la población.

## 9.- BIBLIOGRAFÍA

Abdel-Monen, A., Fernández, L., Boone, G. (1975). K/Ar ages from the eastern Azores group (Santa Maria, São Miguel and the Formigas Islands). *Lithos* 4, 247–254.

- Aiuppa A., Allard P., D'Alessandro W., Michel A., Parello F., Treuil M, Valenza M. (2000). Mobility and fluxes major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1827–1841.
- Aiuppa, A., Bonfanti, P., Brusca, L., D'Alessandro, W., Federico, C., Parello, F., (2001). Evaluation of the environmental impact of volcanic emissions from the chemistry of rainwater: Mount Etna area (Sicily). *Applied Geochemistry*. 16, 975–1000.
- Aiuppa, A., Brusca, L., D'Alessandro, W., Giammanco, S., Parello, F. (2002). A case study of gas-water-rock interaction in a volcanic aquifer: the south-western flank of Mt. Etna (Sicily). In: Stober, I., Butcher, K. (Eds.), *Water-Rock Interaction in Hydrogeology*. Kluwert Academic, Netherlands, pp. 125–145.
- Aiuppa, A.; Bellomo, S.; Brusca, L.; D'Alessandro, W.; Federico, C. (2003). Natural and anthropogenic factors affecting groundwater quality of an active volcano (Mt. Etna, Italy). *Applied Geochemistry*. 18, 863–882.
- Aiuppa, A.; Allard, P.; D'Alessandro, W.; Giammanco, S.; Parello, F.; Valenza, M. (2004). Review of magmatic gas leakage at Mount Etna (Sicily, Italy): Relationships with the volcano-tectonic structures, the hydrological pattern and the eruptive activity. In *Etna Volcano Laboratory*; Calvary, S., Bonaccorso, A., Coltelli, M., Del Negro, C., Falsaperla, S., Eds.; Geophysical Monography Series AGU: Washington, DC, USA, 2004; Volume 143.
- Aureli, A. (1973). Idrogeologia del fianco occidentale etneo. In *Proceedings of the 2nd International Congress on Underground Waters*, Palermo, Italy, 28 April–1 May 1973; pp. 425–487.
- Baiocchi, A., Lotti, F., Piscopo, V. (2011). Influence of hydrogeological setting on the arsenic occurrence in groundwater of the volcanic areas of central and southern Italy. *AQUA mundi* (2011) - Am04035: 131 – 142. DOI 10.4409/Am-035-11-0035.
- Baxter, P.J., Baubron, J.C., Coutinho, R. (1999). “Health hazards and disaster potential of ground gas emissions at Furnas volcano, Sao Miguel, Azores”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol 92, Issues 1-2, pp 95-106.
- Bellia, C., Gallardo, A.H., Yasuhara, M., Kazahaya, K. (2015) Geochemical Characterization of Groundwater in a Volcanic System. *Resources* 2015, 4, 358-377; doi:10.3390/resources4020358.
- Bellomo, S., D'Alessandro, W., Longo, M. (2003) Volcanogenic fluorine in rainwater around active degassing volcanoes: Mt. Etna and Stromboli Island, Italy. *The Science of the Total Environment* 301 (2003) 175–185.



- Bellomo, S., Aiuppa, A., D'Alessandro, W., Parello, F. (2007). Environmental impact of magmatic fluorine emission in the Mt. Etna area. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 165 (2007) 87–101.
- Branca, S., Coltelli, M., De Beni, E., Wijbrans, J. (2008). Geological evolution of Mount Etna volcano (Italy) from earliest products until the first central volcanism (between 500 and 100 ka ago) inferred from geochronological and stratigraphic data. *International Journal of Earth Sciences*, 97:135–152
- Branco, R., Cruz, J.V., Silva, C., Coutinho, R., Andrade, C., Zanon, V. (2021). Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) occurrence in groundwater bodies on São Miguel Island. (Azores archipelago, Portugal). *Environmental Earth Sciences* 80:609
- Briceño, A. (2019). Contaminación geogénica en las aguas subterráneas de España. TFM dirigido por Javier Lillo Ramos. Universidad de Alcalá.
- Brugnone, F., D'Alessandro, W., Calabrese, S., Li Vigni, L., Bellomo, S., Brusca, L., Prano, V., Saiano, F., Parello, F. (2020). A Christmas gift: Signature of the 24th December 2018 eruption of Mt. Etna on the chemical composition of bulk deposition in eastern Sicily. *Italian Journal of Geosciences*, Vol. 139, No. 3. pp 1-18.
- Cabral, L., Andrade, C., Coutinho, R., Cruz, J.V. (2015). Groundwater composition in perched-water bodies in the north flank of Fogo volcano (Sao Miguel, Azores): main causes and comparison with river water chemistry. *Environment Earth Sciences* 73:2779–2792.
- Calabrese, S., Aiuppa, A., Allard, P., Bagnato, E., Bellomo, S., Brusca, L., D'Alessandro, W., Parello, F. (2011). Atmospheric sources and sinks of volcanogenic elements in a basaltic volcano (Etna, Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 7401–7425.
- Chester, D.K., Duncan, A.M., Guest, J.E., Kilburn, C.R.J. (1985). *Mount Etna: The Anatomy of a Volcano* Chapman & Hall, London.
- Copat C., Fiore M., Giovanni A., Castorina G., Di Martino A., Grasso A., Fallico R., Sciacca S., Ferrante M. (2016). Vanadium in Drinking Water Supply of Volcano Mt. Etna (Sicily - Italy). Short Communication, *Geoinformatics & Geostatistics An Overview* Vol: 4 Issue: 1.
- Cordeiro, S., Coutinho, R., Cruz, J.V. (2012). Fluoride content in drinking water supply in São Miguel volcanic island (Azores, Portugal). *Science of the Total Environment*. 432 (2012) 23–36.
- Cruz, J.V., Coutinho, R.M., Carvalho, M.R., Oskarsson, N., Gislason, S.R. (1999). Chemistry of waters from Furnas volcano, São Miguel, Azores: fluxes of

- volcanic carbon dioxide and leached material. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 1999;92:151–67.
- Cruz, J.V., Silva, M.O. (2000) Groundwater salinisation in Pico island (Azores, Portugal): origin and mechanisms. *Environmental Geology* 39:1181–1189.
- Cruz, J.V., Silva, M.O. (2001). Hydrogeologic framework of the Pico island (Azores, Portugal) *Journal Hydrogeology*, 9, pp. 177-189.
- Cruz, J.V., França, Z., (2001). Groundwater composition of perchedwater bodies at Azores volcanic islands. In: Cidu, R. (Ed.), *Proc.Tenth International Symposium on Water Rock Interaction*. Balkema Publishers, Lisse, pp. 481–484.
- Cruz, J.V. (2003). “Groundwater and volcanoes: examples from the Azores archipelago”. *Environmental Geology* 44, pp 343-355.
- Cruz, J.V. (2004). *Ensaio sobre a água subterrânea nos Açores. História, ocorrência e qualidade SRA*, Ponta Delgada.
- Cruz, J.V., Amaral, C. (2004). Major ion chemistry of groundwaters from perched-water bodies at Azores (Portugal) volcanic archipelago *Applied Geochemistry*, 19, pp. 445-459.
- Cruz, J.V., França, Z. (2006). “Hydrogeochemistry of thermal and mineral water springs of the Azores archipelago (Portugal)”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 151, pp. 382–398.
- Cruz, J.V., Pacheco, D., Cymbron, R., Mendes, S. (2007). Monitoring of the groundwater chemical status in the Azores archipelago (Portugal) in the context of the EU Water-framework Directive. In: Ribeiro, L., Chambel, A., Condesso de Melo MT (eds) *Proceedings (in CD-ROM) of the XXXV IAH Congress “Groundwater and ecosystems”*, Lisbon, p 9.
- Cruz, J.V., Pacheco, D., Cymbron, R., Mendes, S. (2009). Monitoring of the groundwater chemical status in the Azores archipelago (Portugal) in the context of the EU Water Framework Directive. *Environmental Earth Sciences* 61:173–186.
- Cruz, J.V., Freire P., Costa A., (2010). “Mineral waters characterization in the Azores archipelago (Portugal)”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. Volume 190, pp 353–364.
- Cruz, J.V., Coutinho, R., Pacheco, D., Cymbron, R., Antunes, P., Freire, P., Mendes, S. (2011). “Groundwater salinization in the Azores archipelago (Portugal)”. *Environ Earth Sci* 62:1273–1285. DOI 10.1007/s12665-010-0615-2

- Cruz, J.V., Silva, M.O., Dias M.I., Prudêncio, M.I. (2013). “Groundwater composition and pollution due to agricultural practices at Sete Cidades volcano (Azores, Portugal)”. *Applied Geochemistry* 29 pp. 162–173.
- Cruz, J.V., Fontiela, J., Prada, S., Andrade, C. (2014). The chemical status of groundwater and pollution risk in the Azores archipelago (Portugal). *Environmental Earth Sciences* .
- Cymbron, R., Pacheco, D., Gonçalves, V., Cabral, M., Cruz, J.V., Raposeiro, P., Costa, A., Marques, H., Domingos, M., Nunes, J.C., Coutinho, R., (2005) Monitorização da qualidade das águas interiores das ilhas de Santa Maria e Sao Miguel da Região Autónoma dos Açores. In: Ortega, A., Peña, L., Rodriguez. G. (eds) *Técnicas y métodos para la gestión sostenible del agua en la Macaronesia*. ITC, Tenerife, pp 295–334 (in Portuguese).
- Cymbron, R., Pacheco, D., Cabral, M., Cruz, J.V., Domingos, M., Nunes, J.C., Coutinho, R. (2006) Monitorização da qualidade das águas subterrâneas das ilhas de Santa Maria e Sao Miguel da Região Autónoma dos Açores. *Proceedings of the 88 Congresso da Água, Figueira da Foz*, p 14 (in Portuguese).
- D’Alessandro, W.D.; de Gregorio, S.; Dongarra, G.; Gurrieri, S.; Parello, F.; Parisi, B (1997). Chemical and isotopic characterization of the gases of Mount Etna (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol 78, 65–76.
- D’Alessandro, W., Aiuppa, A., Bellomo, S., Hauser, S., Palumbo, B. (2002). Sources and sinks of fluorine in the atmosphere and hydrosphere of the active volcanic area of Mt. Etna (Italy). *Abst. vol. 6th Internat Symp. on Geochemistry of Earth’s Surface, Hawaii, 20–24 May 2002*, pp. 309–314.
- D’Alessandro, W., Vita, F. (2003). Groundwater radon measurements in the Mt. Etna área. *Journal of Environmental Radioactivity*. Volume 65, 2003, pp. 187-201.
- D’Alessandro, W.D.; Federico, C.; Longo, M.; Parello, F. (2004). Oxygen isotope composition of natural waters in the Mt Etna area. *Journal Hydrology*. 2004, 296, 282–299.
- Delmelle, P., Lambert, M., Dufrene, Y., Gerin, P., Oskarsson, N. (2007). “Gas/aerosol–ash interaction in volcanic plumes: new insights from surface analyses of fine ash particles”. *Earth and Planetary Science Letters*, 259, pp 159-170.
- Diario Oficial de las Comunidades Europeas (1998). DIRECTIVA 98/83/CE DEL CONSEJO de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. L 330.

- Decreto Ministerial (DM) del 22 de diciembre (2011). Attuazione della direttiva 98/83/CE, relativa alla qualita' delle acque destinate al consumo umano. Modifica del valore parametrico per il Vanadio. (11A16893) (GU Serie Generale n.4 del 05-01-2012).
- Edmunds, W.M.; Smedley, P.L. (2004). Fluoride in natural waters. Essentials of Medical Geology, Second Edition. Eds: Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. and Smedley, P.L. 311-336.
- Fernández, L.A. (1982). The petrology and geochemistry of the Nordeste Volcanic Complex, São Miguel, Azores Arquipélago, 3, pp. 145-158.
- Ferrara, V. (1975). Idrogeologia del versante orientale dell'Etna. In Proceedings of the 3rd international symposium on groundwaters, Palermo, Italy, 1–5 November 1975; pp. 91–134.
- Ferrara, V. (1991). Modificazioni indotte dallo sfruttamento delle acque sotterranee sull'equilibrio idrodinamico e idrochimico dell'acquifero vulcanico dell'Etna. *Memorie della Società Geologica Italiana*, 47 , 619–630.
- Flaathen, T.K., Gislason, S.R. (2007). “The effect of volcanic eruptions on the chemistry of surface waters: The 1991 and 2000 eruptions of Mt. Hekla, Iceland”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol 164, N° 4, pp 293-316.
- Flaathen, T.K., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Sveinbjörnsdóttir, A.E. (2009). Chemical evolution of the Mt. Hekla, Iceland, groundwaters: A natural analogue for CO<sub>2</sub> sequestration in basaltic rocks. *Applied Geochemistry*. Volume 24, issue 3. Pages 463-474.
- Forjaz, V.H. (1984). S.Miguel volcanostratigraphic sketch. Department Geociencias, University of Azores, Ponta Delgada.
- Freire, P., Andrade, C., Coutinho, R., Cruz, J.V. (2014). Spring geochemistry in an active volcanic environment (São Miguel, Azores): Source and fluxes of inorganic solutes. *Science of the Total Environment* 466–467 (2014) 475–489
- García G., M., Borgnino, L. (2015). CHAPTER 1:Fluoride in the Context of the Environment , in *Fluorine: Chemistry, Analysis, Function and Effects*, 2015, pp. 3-21 DOI: 10.1039/9781782628507-00003.
- Giammanco, S.; Gurrieri, S.; Valenza, M. (1995). Soil CO<sub>2</sub> degassing on Mt. Etna (Sicily) during the period 1989–1993: Discrimination between climatic and volcanic influences. *Bulletin. Volcanology*. 1995,57, 52–60.
- Giammanco, S., Valenza, M., Pignato, S., Giammanco, G. (1996). Mg, Mn, Fe and V concentrations in the ground waters of Mount Etna (Sicily, Italy). *Water Research.*, 30, pp. 378-386.

- Giammanco, S., Ottaviani, M., Valenza, M., Veschetti, E., Principio, E., Giammanco, G., Pignato, S. (1998). Major and trace elements geochemistry in the ground waters of a volcanic area: Mount Etna (Sicily, Italy) *Water Research.*, 32, pp. 19-30.
- Gislason, S.R., Andrésdóttir, A., Sveinbjörnsdóttir, Á.E., Óskarsson, N., Thordarson, Th., Torssander, P., Novák, M., Zák, K., (1992). Local effects of volcanoes on the hydrosphere: example from Hekla, southern Iceland. In: Kharaka, Y.K., Maest, A.S. (Eds.), *Water–Rock Interaction*. Balkema, Rotterdam, pp. 477–480.
- Gronvold, K., Larsen, G., Einarsson, P., Thorarinsson, S., & Saemundsson, K. (1983). The Hekla eruption 1980–1981. *Bulletin of Volcanology*, 46(4), 349–363.
- Johnson, C.A., Bretzler, A. (2015). *Geogenic Contamination Handbook – Addressing Arsenic and Fluoride in Drinking Water*. Eawag: Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag). Dübendorf, Switzerland.
- Knutsson, G. (2008). Hydrogeology in the Nordic Countries. *Episodios* 2008; 31(1): 148-154. <https://doi.org/10.18814/epiiugs/2008/v31i1/020>
- Kozłowska, B.; Morelli, D.; Walencik, A.; Dorda, J.; Altamore, I.; Chieffalo, V.; Giammanco, S.; Imme, G.; Zipper, W. (2009). Radioactivity in waters of Mt. Etna (Italy). *Radiation Measurements* 2009, 44, 384–389.
- Kozłowska, B., Walencik, A., Immè, G., Catalano, R., Mangano, G., Morelli, D., Giammanco, S. (2016). Natural radioactivity content in groundwater of Mt. Etna's eastern flank and gamma background of surrounding rocks. *Annals of geophysics*, 59, 1, 2016, S0103.
- Ladrón de Guevara, J., Moya, P.V. (1995). *Toxicología médica. Clínica y laboral*. Interamericana McGraw-Hill de España.
- Larsen, G., Vilmundardóttir, E.G., Thorkelsson, B. (1992). The Hekla eruption of 1991—The tephra fall. *Nátturufraeðingurinn* 61 (3–4), 159–176. (In Icelandic).
- Lillo, J., (2008). Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. GEMM. Grupo de Estudios de Minería y Medioambiente.
- Martínez, D., Londoño, O., Massone, H., Buitrago, P., Lima, L. (2012). Hydrogeochemistry of fluoride in the Quequen river basin: natural pollutants distribution in the Argentine Pampa. *Environ Res Public Health Sciences* 2012;65:411–20.
- McGee, K.A.; Delgado H.; Cardenas Gonzales, L.; Venegas Mendoza, J.J.; Gerlach, T.M. (1995). High CO<sub>2</sub> emission rates at Popocatepetl volcano, Mexico. In *Proceedings of the Abstracts AGU Fall Meeting*, Baltimore, MD, USA.

- Ogniben, L. (1966). Lineamenti idrogeologici dell'Etna Rivista Mineraria Siciliana, 100–102 (1966), pp. 151-174.
- OMS (2018). Contaminación de aguas por arsénico. [https:// www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic).
- Pedersen, G., Belart, J., Magnússon, E., Vilmundardóttir, O., Kizel, F., Sigurmundsson, F., Gísladóttir, G., Benediktsson, J.A. (2018). Hekla Volcano, Iceland, in the 20th Century: Lava Volumes, Production Rates, and Effusion Rates. Geophysical Research Letters, 45, 1805–1813.
- Pennisi, M., Le Cloarec, M.F. (1998). Variations of Cl, F and S in Mount Etna's plume, Italy, between 1992 and 1995. Journal of Geophysical Research. Vol 103 (B3), 5061–5066.
- Pering, T.D., Tamburello, G., Aiuppa, A., McGonigle, A.J.S. (2013). The First Record of a High Time Resolution Carbon Dioxide Flux for the North-East Crater of Mount Etna. In Proceedings of the IAVCEI 2013 Scientific Assembly, Kagoshima, Japan, 20–24 July 2013.
- Puche, R.C., Rigalli, A. (2007). Fluorosis esquelética. Actualizaciones en Osteología, Vol 3, nº 1, pp 50-52.
- Quansah, R, Armah FA, Essumang DK, Luginaah I, Clarke E, Marfoh K, et al. Environ Health Perspect. 2015;123(5):412-21. [Association of arsenic with adverse pregnancy outcomes/infant mortality: a systematic review and meta-analysis.](#)
- Ruggeri, F., Saavedra, J., Fernández-Turiel, J.L., Gimeno, D., García-Valles, M. (2010). “Environmental geochemistry of ancient volcanic ashes”. Journal of Hazardous Materials, 183, pp 353-365.
- Santamaria, C. (2021). Cómo afectan las erupciones volcánicas a la calidad del agua. Publicado: 23 septiembre 2021 20:21 CEST. <https://theconversation.com/como-afectan-las-erupciones-volcanicas-a-la-calidad-del-agua-168627>
- Schilirò, F. (1988). Proposta metodologica per una zonazione geologicotecnica del centro abitato di Maletto. Geology Technology. 1988, 3, 32–53.
- Sigvaldason, G.E., (1974). The eruption of Hekla 1947/1948. The petrology of Hekla and origin of silicic rocks in Iceland. In: Einarsson, T., Kjartansson, G., Þorarinsson, S. (Eds.), The Eruption of Hekla 1947-1948 V. Societas Scientiarum Islandica.
- Silva, D. P., Ventura P., Dos Santos, A. (2019). “Fluoride in Volcanic Areas: A Case Study in Medical Geology”. Environmental Health. Management and Prevention Practices.

- Silveira, D., Gaspar, J. L., Ferreira, T., and Queiroz, G. (2003). Reassessment of the historical seismic activity with major impact on S. Miguel Island (Azores), *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 3, 615–623, <https://doi.org/10.5194/nhess-3-615-2003>.
- Smedley, P., Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Stewart, C., Johnston D.M., Leonard, G.S., Horwell C.J., Thordarson, T., Cronin, S.J. (2006). "Contamination of water supplies by volcanic ashfall: A literature review and simple impact modeling". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. Volume 158, Issues 3-4, pp 296-306.
- Tanguy, J.C., Condomines, M., Kieffer, G. (1997). Evolution of the Mount Etna magma: constraints on the present feeding system and eruptive mechanism. *J. Volcanology and Geothermal Research*. 75, 221–250.
- Wittmann, W., Dumont, S., Lavallee, Y., Sigmundsson, F. (2016). Enfriamiento posterior al emplazamiento y contracción de flujos de lava: observaciones InSAR y modelo térmico para campos de lava en el volcán Hekla, Islandia. Asamblea General de EGU 2016, celebrada del 17 al 22 de abril de 2016 en Viena, Austria, id. EPSC2016-9954.
- Zanon, V., Kueppers, U., Pacheco, J.M., Cruz, I. (2013). Volcanism from fissure zones and the Caldeira central volcano of Faial Island, Azores archipelago: geochemical processes in multiple feeding systems. *Geological Magazine* 150:536–55.