



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

LAS AGUAS TERMALES DE LA ISLA DE ISQUIA (SUR ITALIA): ORIGEN Y PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

DIEGO RICARDO SCHMIDLIN ROCCATAGLIATA

PROFESOR GUÍA:

Dra. LINDA DANIELE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

Dr. DIEGO MORATA CÉSPEDES

Dr. MARTIN REICH MORALES

SANTIAGO DE CHILE

2016

RESUMEN PARA OPTAR AL TITULO DE: Geólogo.
POR: Diego Ricardo Schmidlin Roccatagliata.
PROFESOR GUÍA: Linda Daniele.

LAS AGUAS TERMALES DE LA ISLA DE ISQUIA (SUR ITALIA): ORIGEN Y PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS

Isquia constituye un vigoroso sistema hidrotermal del cual emergen una serie de manifestaciones termales que han llevado y sustentado una intensa actividad turística; principal sustento económico de la misma. En la actualidad se encuentra en tramitación la implantación de una planta geotérmica, y dado que los estudios del funcionamiento de este complejo y heterogéneo acuífero, no han sido acabados ni exhaustivos, los potenciales impactos que podría acarrear son inciertos.

En esta memoria se utilizan diferentes técnicas hidrogeoquímicas, como también uso de SIG y geoestadísticas para identificar y localizar los principales procesos fisicoquímicos que actúan en las aguas de Isquia. Se identificaron procesos de intrusión marina, interacción agua-roca (disolución/precipitación e intercambio iónico) y aportes de fluidos profundos. A pesar del complejo escenario hidrogeológico de la isla de Isquia, los procesos identificados presentan una relación espacial que permite identificar las áreas donde ocurren.

La intrusión marina se observó en pozos cercanos a la costa, alcanzando hasta un 70% de la composición de algunas aguas. El proceso de intercambio iónico fue observado mayormente en las aguas con intrusión marina hacia la costa. El aporte profundo junto con la interacción agua-roca (disolución/precipitación) es un proceso común que se encuentra asociado a las zonas de fracturas. Hacia el centro de la isla se encuentran aguas de composición similar al agua dulce.

Se observó un aumento de la intrusión marina, en el tiempo, en toda la línea de costa, alcanzando hasta un 93% de la composición de algunas aguas. No obstante este mayor input de agua marina no produjo un descenso en la temperatura del sistema.

La composición de estas aguas comprende un amplio rango composicional, con aguas diluidas frías a altamente salinas calientes, las cuales no pueden ser explicada por una mezcla pura entre agua dulce y agua de mar. Indicando que los procesos anteriormente mencionados estarían actuando al mismo tiempo, con diferentes intensidades en distintas zonas de la isla.

Durante largo tiempo has sido esclavo de tu debilidad. Hay una tarea delante de ti. Sabes que debes hacerlo, pero lo has estado postergando. Ya sea porque será doloroso, o porque te sientes incapaz de hacerlo. Pero no puedes dejar de oír tu voz interior. En algún momento deberás tomar las riendas del carruaje. Así es que asume tu condición de Guerrero y cumple con tu deber ahora. Es un acto ciego, sin arrepentimiento posible una vez iniciado. No prestes atención ni a tu comodidad, ni a tu pereza ni a tu indulgencia. Menos aún a los ignorantes de piel mustia y mirada opaca. Blande el hacha y corta las cadenas. Sólo entonces serás liberado.

Del libro "EL ORÁCULO DEL GUERRERO"

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mi profesora guía Linda Daniele, que constituyó un pilar fundamental en la realización de esta memoria. Le agradezco por ser la hermosa persona que es, su apoyo incondicional, paciencia, palabras de aliento y haber creído en mí. También agradezco a los profesores Diego Morata y Martin Reich por ser parte de mi comisión.

Agradezco a mi familia por haberme apoyado en todo lo necesario para el estudio de esta carrera y haberme estimulado a continuar y terminarla.

A mis amigos y compañeros de Geología, que gracias a ellos el largo trayecto recorrido fue entretenido, grato y de apoyo. Sobre todo a los que se quedaron hasta el final y de alguna manera nos apoyamos en el proceso de la memoria. Gracias Flowers, Chama, Nico L, Mavri, Juancho, Jp, Pacho P, Gordox, Patti, Fabi, Marta, Chumis, Juanfi, Lokura Gomez, Paula Red, Martinex.

Al departamento de Geología (FCFM, Universidad de Chile) por brindar el espacio, personal y humanidad que la hacen ser un espacio de aprendizaje, vida social y crecimiento personal. Se agradece la buena voluntad y simpatía que particularizan a los miembros de nuestra facultad. En particular a Blanca Baccola omnipresente y todopoderosa.

Al profesor Benedetto De Vivo del Departamento de Ciencias de la Tierra, Ambiente y Territorio de la Università degli Studi di Napoli “Federico II” por permitir el uso de los datos para la realización de esta memoria.

A Giuseppe Lama por haberme enviado la carta geológica de Isquia desde Italia.

Proyecto CEGA 15090013

Tabla de contenido

| | | |
|-------|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | Introducción..... | 1 |
| 1.1 | Zona de estudio: geología, tectónica y volcanismo | 3 |
| 1.2 | Geomorfología e hidrogeología | 4 |
| 1.3 | Estudios anteriores | 7 |
| 1.4 | Hipótesis de trabajo | 12 |
| 1.5 | Objetivos..... | 12 |
| 2 | Metodología | 14 |
| 2.1 | Análisis estadístico univariante..... | 14 |
| 2.2 | Análisis bivariante | 15 |
| 2.3 | Factor salino y delta iónico..... | 15 |
| 2.4 | Análisis multivariante | 16 |
| 3 | Resultados y discusiones | 18 |
| 3.1 | Análisis univariante..... | 20 |
| 3.1.1 | Parámetros fisicoquímicos <i>in situ</i> | 20 |
| 3.1.2 | Elementos mayoritarios | 22 |
| 3.1.3 | Elementos minoritarios y trazas..... | 23 |
| 3.2 | Análisis bivariante | 24 |
| 3.3 | Factor salino y delta iónico..... | 33 |
| 3.4 | Análisis multivariante | 38 |
| 3.4.1 | Matriz de correlación..... | 38 |
| 3.4.2 | Análisis clúster..... | 39 |
| 3.4.3 | Análisis factorial..... | 42 |
| 4 | Modelo esquemático | 48 |
| 5 | Conclusiones y recomendaciones | 50 |
| 5.1 | Conclusiones..... | 50 |
| 5.2 | Recomendaciones | 51 |
| 6 | Bibliografía | 53 |
| 7 | Anexos..... | 59 |
| 7.1 | Anexo A: Base de datos hidrogeoquímicos de Isquia..... | 59 |
| 7.2 | Anexo B: Histogramas y boxplot de las variables estudiadas..... | 61 |
| 7.3 | Anexo C: Estadísticos descriptivos de las muestras, grupo 1 y grupo 2..... | 65 |
| 7.4 | Anexo D: Gráficos bivariantes de temperatura vs elementos..... | 66 |
| 7.5 | Anexo E: Mapas de distribución de los iones..... | 67 |

| | | |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.6 | Anexo F: Valores obtenidos del cálculo del factor salino para cada muestra. | 72 |
| 7.7 | Anexo G: Datos del muestreo de DiNapoli et al. (2009)..... | 73 |
| 7.8 | Anexo H: Promedio de cada variable en cada grupo identificado. Mayoritarios y minoritarios en mg/l..... | 75 |
| 7.9 | Anexo I: Indicadores de validez del análisis factorial | 75 |

Índice de tablas

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Estadísticos descriptivos. Mayoritarios y minoritarios en mg/l. | 20 |
| Tabla 2. Matriz de correlación de las variables estudiadas. | 38 |
| Tabla 3. Resultados obtenidos del análisis factorial. | 42 |

Índice de figuras

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Localización zona de estudio. Tomado de Moretti et al. (2013). | 2 |
| Figura 2. Marco geológico simplificado de la isla de Isquia y localización de las muestras usadas en esta memoria. Modificado de Paoletti et al. (2015); Nocentini et al. (2014) y Lima et al. (2003). | 4 |
| Figura 3. Sistema de drenaje superficial. Modificado de Vezzoli. (1998). | 5 |
| Figura 4. Zonación hidrogeológica. Modificado de Celico et al. (1999). | 7 |
| Figura 5. A) Localización pozos realizados por la S.A.F.E.N. B) Temperatura vs estratigrafía pozos PC46, PC47, PC48. Tomado de Carlino et al. (2014). | 9 |
| Figura 6. Modelo conceptual del reservorio geotermal de Isquia. Tomada de Carlino et al. (2014). | 12 |
| Figura 7. Diagrama de caja y bigote. | 15 |
| Figura 8. Localización de las muestras y topónimos que representan áreas de la zona de estudio. | 19 |
| Figura 9. Distribución espacial del pH. | 21 |
| Figura 10. Distribución espacial de la temperatura. | 22 |
| Figura 11. Distribución espacial de la conductividad eléctrica. | 23 |
| Figura 12. Diagrama binario Cl ⁻ vs Temperatura. | 25 |
| Figura 13. Distribución espacial del Cl ⁻ . | 25 |
| Figura 14. Gráficos bivariantes de iones mayoritarios respecto al Cl ⁻ . La cruz azul (+) representa la concentración en FW y la equis (x) en SW. La línea azul representa la mezcla teórica FW-SW. | 26 |
| Figura 15. Gráficos bivariantes de iones minoritarios respecto al Cl ⁻ . La cruz azul (+) representa la concentración en FW y la equis (x) en SW. La línea azul representa la mezcla teórica FW-SW. | 28 |
| Figura 16. Diagrama binarios de Li ⁺ , B vs temperatura (°C). | 29 |
| Figura 17. Distribución espacial del B. | 29 |
| Figura 18. Relaciones (ratios) iónicas calculados v/s cloruro. La cruz (+) representa el ratio iónico del agua dulce y la equis (x) del agua marina. Los círculos rojos corresponden al grupo 1 y los azules al grupo 2. | 30 |
| Figura 19. Gráficos de Si, Mo y W versus Cl ⁻ . En rojo grupo 1, en azul grupo 2. | 32 |
| Figura 20. Diagrama binario de temperatura vs Si, W. | 32 |
| Figura 21. Distribución espacial del Mo. El grupo 1 en rojo y el grupo 2 en azul. | 33 |
| Figura 22. Distribución espacial del factor salino (1999 – 2000). | 35 |
| Figura 23. Distribución espacial del factor salino (2002 – 2007), datos tomados de DiNapoli et al. (2009). | 35 |
| Figura 24. Variación temporal de la temperatura. A] datos de 1999-2000. B] datos de 2002-2007 (DiNapoli et al., 2009). | 36 |
| Figura 25. Deltas iónicos calculados para Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ . | 37 |
| Figura 26. Delta iónico; zoom figura 25. | 37 |
| Figura 27. Dendograma para el análisis en modo R. | 39 |
| Figura 28. Dendograma para análisis clúster en modo Q. | 40 |
| Figura 29. Localización los grupos (clúster) identificados. | 41 |
| Figura 30. Puntuaciones factoriales de F1 vs F2. | 44 |
| Figura 31. Puntuaciones factoriales de F1 vs F3. | 45 |
| Figura 32. Mapa de la distribución espacial del factor 1. | 46 |
| Figura 33. Mapa de la distribución espacial del factor 2. | 46 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 34. Mapa de la distribución espacial del factor 3. | 47 |
| Figura 35. Modelo esquemático del sistema hidrotermal de Isquia. | 49 |

1 Introducción

Las aguas geotermales han sido explotadas desde hace miles de años para diferentes actividades (cocinar, calentar viviendas y bañarse). Las zonas volcánicas activas son comúnmente lugares de intensa circulación hidrotermal, impulsados por intercambios de masa y energía entre el sistema de aguas subterráneas y fluidos magmáticos (Goff and Janik, 2000). Manifestaciones superficiales (aguas termales, piscinas de barro, geiseres, fumarolas, etc.) son las únicas expresiones que pueden observarse directamente del sistema hidrogeotermal, y su caracterización hidrogeoquímica ha sido ampliamente utilizada para descifrar la estructura en profundidad y el origen de los fluidos (Fournier et al., 1974; Henley and Ellis, 1983).

Isquia es una isla volcánica ubicada al sur de Italia (fig.1), al noroeste del golfo de Nápoles, en la región de Campania (40°43'N/13°54'E). La isla pertenece a la zona volcánica activa de la provincia Napolitana (antiguamente llamada Romana alcalina-potásica) del centro sur de Italia. Tiene una superficie de 46,5 km² y una elevación máxima de 787 m.s.n.m en el Monte Epomeo (horst volcánico ubicado al centro de la isla), con una población de 60,335 habitantes, un clima mediterráneo con temperaturas que oscilan entre los 10 y 30°C y unas precipitaciones promedio de 800mm anuales.

Debido a su intensa sismicidad y alta actividad hidrotermal, existen una serie de manifestaciones termales (aguas termales y fumarolas) que sustentan una intensa actividad turística, siendo la isla famosa por sus aguas termales desde los tiempos de los romanos. Estas aguas termales, utilizadas principalmente con fines recreacionales y terapéuticos en los más de 180 spas y 130 piscinas termales existentes, que son alimentados por unos 200 pozos, están estrechamente vinculadas al sustento económico de la isla. En algunos casos, estas aguas calientes son usadas para calefacción.

En 1940 se implantó la primera planta geotérmica binaria del mundo de este tipo, la cual fue abandonada 3 años después por problemas de corrosión y *scaling* no solucionables con las tecnologías existentes a mediados del siglo pasado. En la actualidad la creación de una nueva planta geotérmica tipo ORC se encuentra en aprobación del permiso de viabilidad ambiental (<http://www.va.minambiente.it/it-IT/Oggetti/Info/1547>).

Isquia es un sistema hidrogeotermal activo, exhumado y estructuralmente complejo, heterogéneo física y químicamente, compuesto en su mayoría por depósitos volcánicos cuaternarios, sedimentos (terrígenos y marinos) y depósitos de caída, dada su morfología de isla volcánica. Aguas magmáticas profundas, junto con agua de lluvia y agua marina (de recarga superficiales) conforman un acuífero complejo del cual se desconoce el funcionamiento, la estructura, y la geometría exacta de la circulación hídrica subterránea.

En los últimos dos años, la propuesta de crear una central geotérmica ha dividido la población de la isla creando una creciente preocupación sobre el impacto que ésta pueda tener en los recursos hídricos que alimentan el sector turístico, principal economía de la isla.

En este contexto hidrogeológico y social adquiere particular relevancia mejorar el conocimiento acerca del funcionamiento y de los procesos fisicoquímicos del acuífero

que abastece al sector turístico y despejar las dudas sobre el potencial impacto de la central geotérmica.

El presente estudio aborda el análisis de los procesos hidrogeoquímicos de este acuífero estableciendo los principales procesos fisicoquímicos, el origen de las aguas subterráneas y cuantificando los distintos aportes de aguas y elementos químicos al sistema. Información que se debería considerar en el desarrollo o estudio de la factibilidad de implantación de una planta geotérmica en la isla de Isquia.

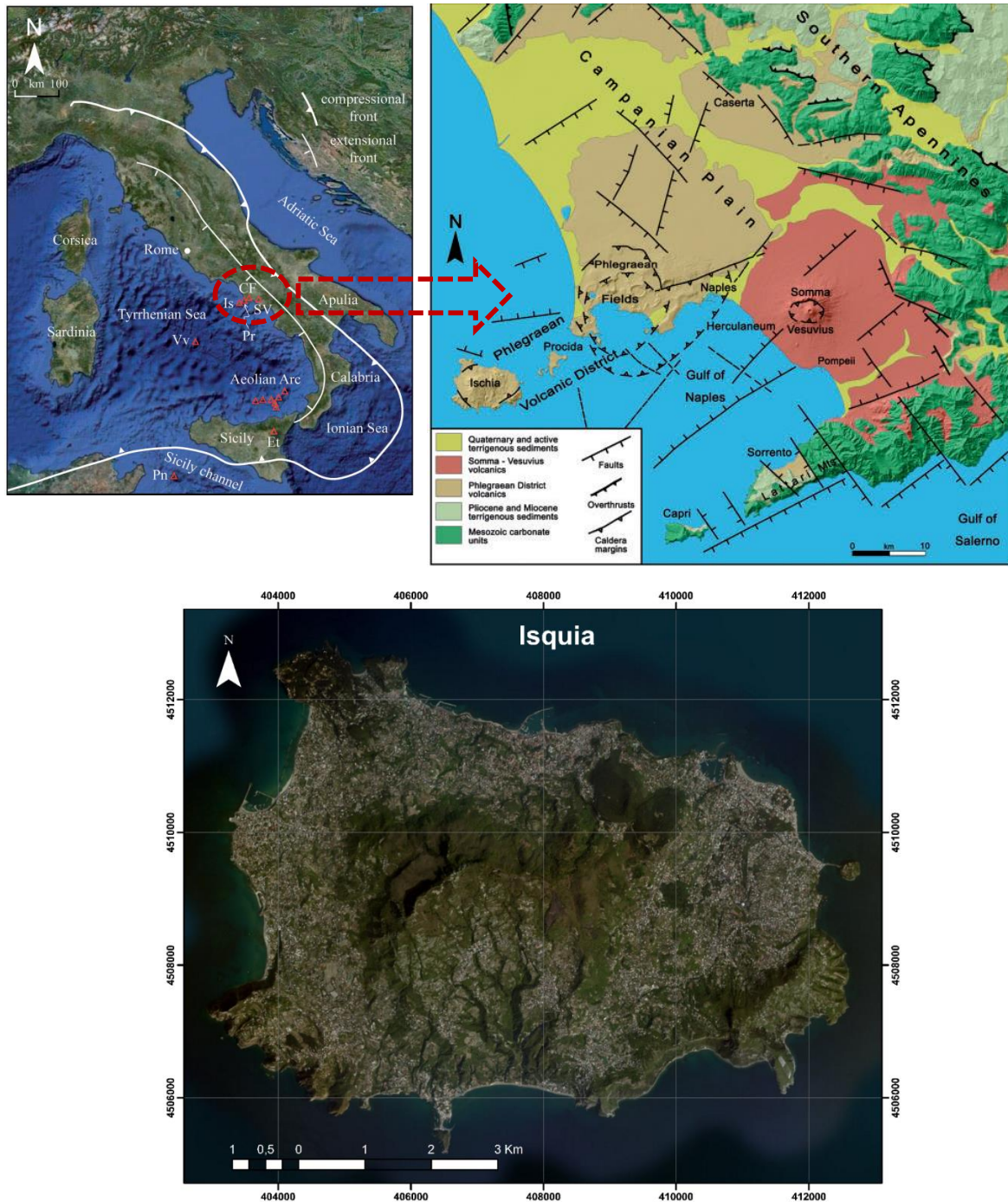


Figura 1. Localización zona de estudio. Tomado de Moretti et al. (2013).

1.1 Zona de estudio: geología, tectónica y volcanismo

Isquia es uno de los sistemas volcánicos activos pertenecientes a la zona volcánica Napolitana (anteriormente llamada provincia Romana alcalina potásica), que también incluye a los Campos Flégreos y el Vesubio. Su actividad volcánica actual se manifiesta en fumarolas submarinas y subaéreas, aguas termales y una baja actividad sísmica.

En Isquia predominan rocas volcánicas cuaternarias, mayormente traquitas alcalina y en menor cantidad, basaltos traquíticos, latitas, shoshonitas y fonolitas, también existen en menor medida sedimentos marinos (Vezzoli, 1988). El volcanismo data de 150 Ka BP con erupciones caracterizadas por domos de lava y actividad hidromagmática. Este periodo de actividad decreció alrededor de los 75 Ka BP, con un periodo de baja o nula actividad. La actividad fue retomada a los 55 Ka BP con el evento de mayor magnitud; la gran erupción (20-45 km³ equivalentes de roca densa) de la Toba Verde del Monte Epomeo (MEGT) y la formación de una gran caldera (Vezzoli 1988), durante la cual se depositó una gruesa ignimbrita (>270 m; Brown et al., 2008) de color verde de composición traquítica a fonolítica (Civetta et al., 1991; Orsi et al., 1991; Brown et al., 2008).

La subsidencia causada por el colapso de la caldera causó una inundación generalizada de casi toda la isla, generando una alteración submarina del MEGT, con un posterior relleno de la caldera por sedimentos marinos y volcanoclásticos. Alrededor de los 33 Ka BP comenzó un proceso de resurgimiento de la caldera, gatillado por una intrusión (lacolito) de magma basáltico traquítico, que se mezcló con el magma residente traquítico alcalino (Civetta et al., 1991; Orsi et al., 1991), causando el alzamiento de esta en la parte central de la isla formando el horst del Monte Epomeo (Orsi et al., 1991), bloque alzado por un sistema de fallas subverticales con rumbos NW-SE, NE-SW y N-S (fig. 2). Este alzamiento, de unos 800-1100 m ocurrió en la parte central y oeste de la isla, mientras que el lado este se caracteriza por una estructura tipo graben. El alzamiento acumulado hasta la actualidad ha sido de 710 m en el sur de la isla y de 920-970 m en el norte (Carlino et al., 2014). La actividad volcánica fue prácticamente continua hasta los 18 Ka BP con erupciones explosivas y efusivas en las zonas sur-oeste y sur-este. El último ciclo de actividad comenzó a los 10 Ka BP y finalizó con la erupción del flujo de lava Arso en 1302 A.D. Se estimó que la cantidad de equivalente de roca densa emitida en estos dos últimos ciclos eruptivos fue de 0,14 y 0,46 km³ respectivamente (Piochi, 2005; de Vita, 2010). Durante el último ciclo (8,6 – 5,7 Ka BP) de alzamiento de Mt. Epomeo se produjeron una serie de avalanchas al lado sur del Mt. Epomeo y largos depósitos costa afuera tipo “hummocky” (Cubbellis, 1998; De Alteriis, 2004). También hubo actividad sísmica difusa en la zona norte, evidenciado por los datos históricos desde 1228. El último gran terremoto ocurrió el 23 julio 1883, alrededor de las fallas norte que bordean el Mt. Epomeo. La figura 2 muestra la geología de la isla y la localización de las muestras.

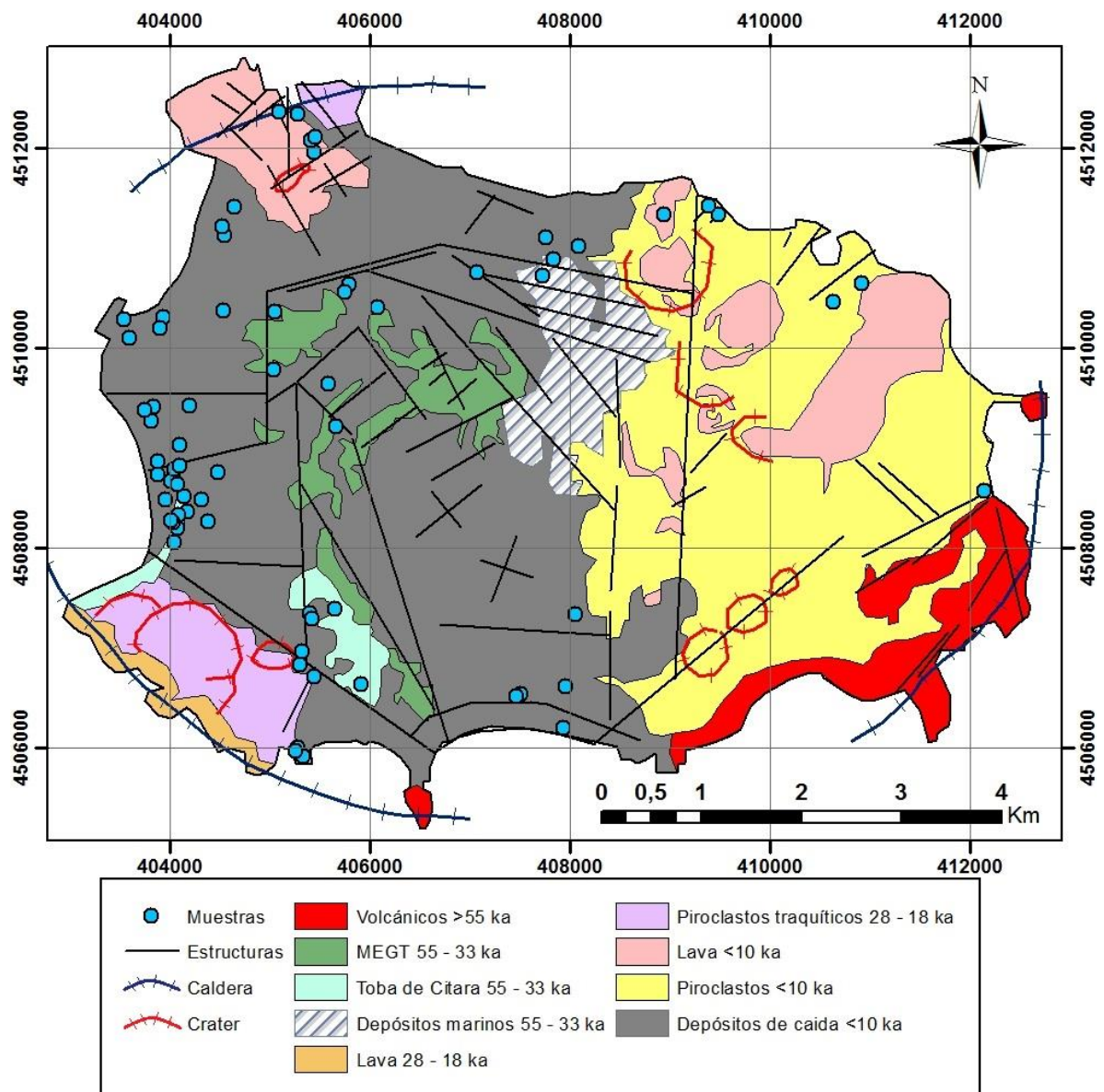


Figura 2. Marco geológico simplificado de la isla de Isquia y localización de las muestras usadas en esta memoria. Modificado de Paoletti et al. (2015); Nocentini et al. (2015) y Lima et al. (2003).

1.2 Geomorfología e hidrogeología

Isquia posee una geomorfología compleja, caracterizada por una inestabilidad gravitacional, dada por su actividad volcánica reciente y su compleja historia tectónica. El principal evento volcano-tectónico que ha controlado la evolución geodinámica de la isla y los procesos morfogenéticos ha sido el alzamiento del horst del Mt. Epomeo. Por esto la zona central de la isla es la más deformada y fracturada, con una gran cantidad de depósitos gravitacionales a su alrededor, flujos de barro y avalanchas de detritos, que evidencian las condiciones de inestabilidad en los flancos del Mt. Epomeo en tiempos recientes.

El sistema de drenaje superficial de la isla está condicionado por su compleja topografía, denotando condiciones hidrostáticas en desequilibrio, con ausencia de un sistema de drenaje natural bien definido (fig. 3). La longitud promedio de los segmentos de drenaje no superan los 2 km. Celico et al. (1999), en base a mediciones piezométricas, indican que pareciera haber una única tabla de agua con forma radial que sigue la morfología de la isla.

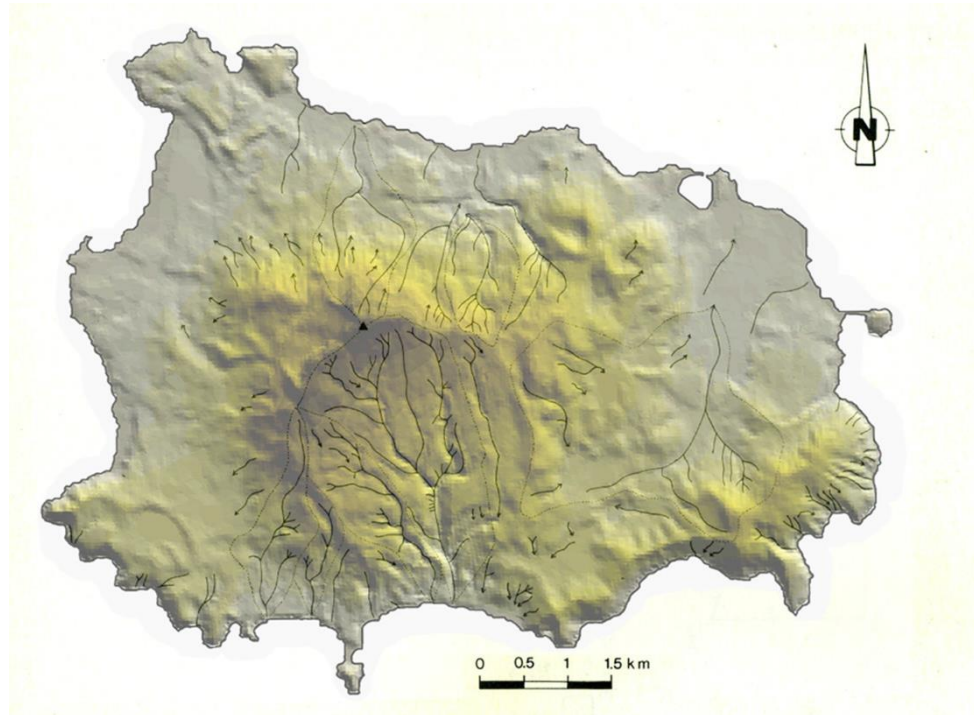


Figura 3. Sistema de drenaje superficial. Modificado de Vezzoli. (1998).

El flujo de aguas subterráneas se encuentra asociado a dinámicas volcánicas tectónicas que originaron el emplazamiento de depósitos de lavas y piroclastos que representan las principales litologías acuíferas (mayormente el MEGT). La circulación de los fluidos es extremadamente compleja debido a la heterogeneidad litológica. La ocurrencia e intercalación de varios depósitos (volcanoclasticos, sedimentarios marinos, arcillas, etc.) condiciona la circulación hidráulica, que ocurre mayormente por fracturas y fallas en lavas y tobas (alta permeabilidad) y por los poros de depósitos piroclásticos no consolidados y sedimentarios (baja permeabilidad). Las aguas meteóricas son las principales responsables de la formación de acuíferos en las capas superiores de baja permeabilidad cuyos espesores aumentan hacia el centro de la isla, y los de mayor profundidad probablemente se sitúan en la interface con el agua de mar.

Esta condición litológica y estructural genera una hidrogeología compleja, que ha sido interpretada como un acuífero multicapa (Celico et al., 1999); constituido por una serie desordenada de horizontes que localmente pueden actuar como acuitardos o incluso acuíclados, forzando al agua a circular por capas superpuestas. Tales capas de extensión y espesor acotados, hacen que, en general, se pueda considerar un único flujo subterráneo, caracterizado por percolación y mezcla de aguas de diversos orígenes.

La presencia de acuíferos superpuestos en varias zonas de la isla, ha sido observada en análisis de aguas de algunos pozos que varían sus propiedades químicas

y físicas en profundidad (De Gennaro et al., 1984), con capas impermeables delimitando distintos acuíferos. Sbrana et al. (2009) indican que en la zona oeste, en los depósitos de detritos y avalancha, existirían acuíferos colgados.

Celico et al. (1999) indican la presencia de 2 zonas hidrogeológicamente distintas: una al centro-oeste y otra al este de la isla, divididas por un alineamiento estructural (fig. 4). Al este se encuentra la zona del graben donde el acuífero superficial no confinado (100-200 m de espesor saturado) está formado por depósitos de lava y piroclastos. Hidrogeológicamente homogéneo, con transmisividad relativamente alta (10^{-2} – 10^{-4} m²/s) y con un único nivel freático libre, la recarga ocurre por infiltración directa e intrusión marina. Las temperaturas de estas aguas superficiales (20 - 67°C) son menores en comparación con las de otras zonas y van decreciendo hacia la costa, mientras que la salinidad aumenta en la misma dirección evidenciando una probable mezcla con agua de mar ya que existe un aumento de la conductividad eléctrica de 5000 a 40,000 uS/cm (Carlino et al., 2014).

La zona del Mt. Epomeo corresponde a un domo alzado, intensamente fracturado, los primeros 100-200 m de espesor saturado son detritos y piroclastos sueltos, toba y depósitos aluviales (semipermeables) y sedimentos marinos (ej: limonita y margas), siendo el acuífero en su totalidad más heterogéneo, anisótropo y menos permeable que el de la zona de graben. En esta zona se considera que la recarga ocurre principalmente por fluidos profundos y aguas marinas. Las estructuras que lo delimitan son un factor de primer orden en la circulación y ascenso de fluidos profundos.

La zona oeste de áreas marginales del Mt. Epomeo son depósitos de ladera intercalados con sedimentos marinos (ej: caliza diseminada alrededor de la costa) y bloques de MEGT, de baja permeabilidad (10^{-3} a 10^{-5} m²/s). La circulación de fluidos se asocia a diversos niveles sobreimpuestos, dependiendo de la presencia de capas impermeables. Se infiere una intrusión marina en esta zona y su mezcla con el sistema hidrotermal. Las temperaturas de las aguas (20 -100°C) son mayores que las de la zona Graben, las de mayor temperatura se encontraron en fallas recientes mientras que las de menor temperatura se asocian a acuíferos colgados con baja o nula interacción con aguas profundas o marinas.

El trabajo de Celico et al. (1999) es, hasta el momento el estudio hidrogeológico más completo de Isquia, donde el balance de agua de la isla, basado en pluviometría, infiltración potencial y escurrimiento, sin considerar el bombeo de los pozos ni reinyección, da un valor negativo favoreciendo procesos de intrusión marina y presencia de fluidos geotermales profundos, para obtener el equilibrio.

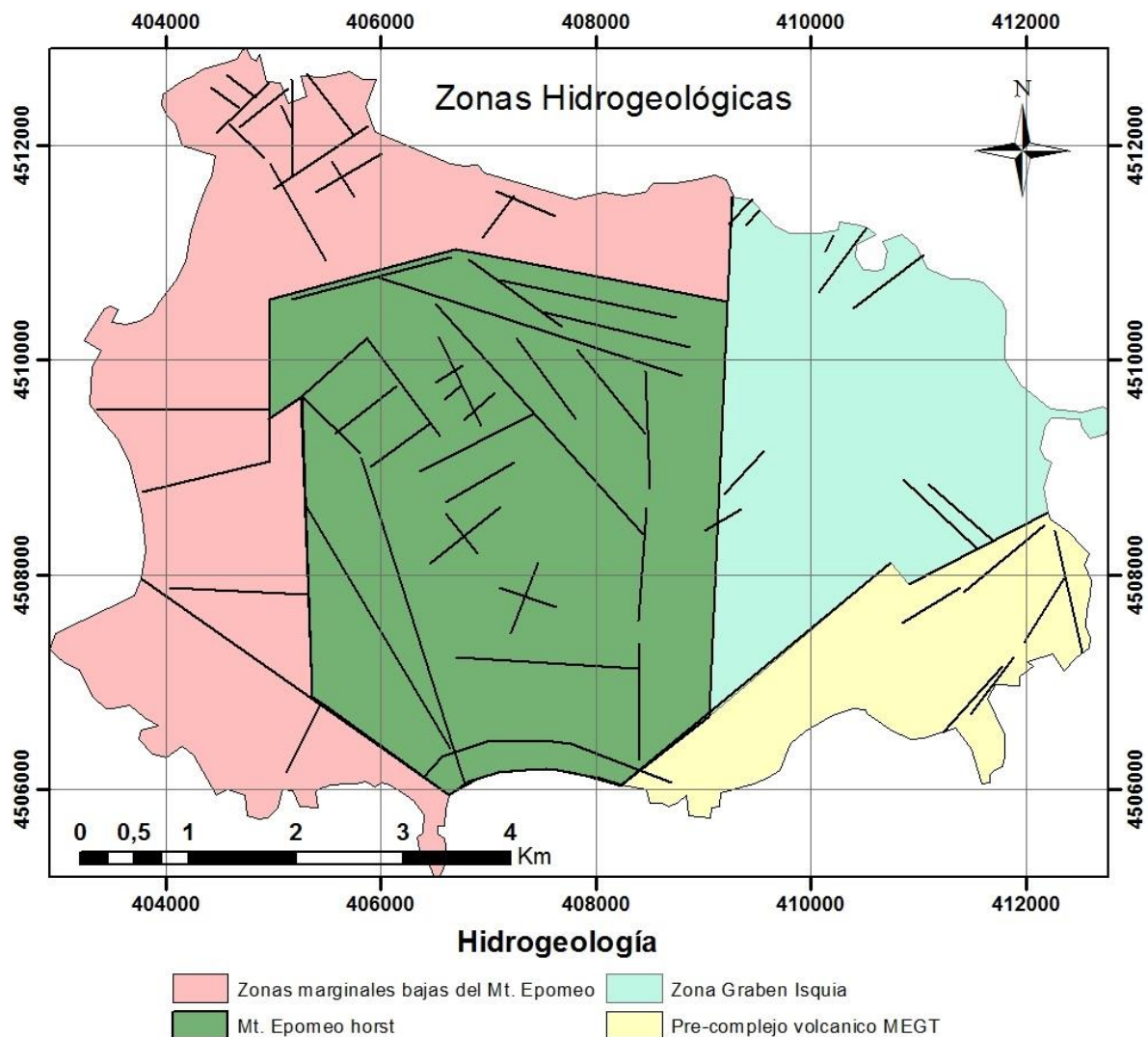


Figura 4. Zonación hidrogeológica. Modificado de Celico et al. (1999).

1.3 Estudios anteriores

Ischia es un sistema muy complejo estructural y químicamente, con una gran variabilidad composicional incluso en pozos muy cercanos, debido a las condiciones hidrodinámicas locales, controladas por la naturaleza extremadamente heterogénea del acuífero, con un sistema de fallas/fracturas altamente complejo, caracterizado por una serie de reservorios termales interconectados y superpuestos, recargados por aguas meteóricas que infiltran, intrusiones marinas y fluidos hidrotermales ascendentes (De Gennaro et al., 1984; Panichi et al., 1992; Caliro et al., 1999; Inguaggiato et al., 2000; Aiuppa et al., 2006; Morell et al., 2008; Di Napoli et al., 2009, 2011, 2012; Carlino et al., 2014).

Con respecto a la geoquímica de estas aguas, existe un consenso entre los diversos autores (De Gennaro et al., 1984; Panichi et al., 1992; Caliro et al., 1999; Inguaggiato et al., 2000; Lima et al. 2003; Chiodini et al., 2003; Daniele, 2004; Aiuppa et al., 2006; Morell

et al., 2008; Di Napoli et al., 2009, 2011, 2012; Carlino et al., 2013), sobre la influencia de múltiples fuentes y procesos que estarían controlando la dinámica y composición de estas aguas: aportes marinos, meteóricos, profundos, evaporación, procesos de interacción agua-roca y procesos de mezclas estarían ocurriendo en la isla dando lugar a los diferentes tipos hidrogeoquímicos observados. Según la clasificación Piper, los tipos de aguas observados corresponden principalmente con aguas cloruradas sódicas y bicarbonatadas sódicas (De Gennaro et al., 1984; Celico et al., 1999; Aiuppa et al., 2006), pero cada autor ha clasificado estas aguas según diversos criterios; TDS, temperatura, diagramas de Langelier–Ludwig, $[Cl^-]$, $[B]$, ratios (relaciones) iónicos, distribución espacial, etc.

Inguaggiato et al. (2000) identifican 3 *end members*: i) agua dulce (bicarbonatada-alcalina-terrea; baja salinidad ~1,2 g/l, baja en $[B]$ ~0,9 mg/l y bajas T°), ii) agua dulce levemente modificada por procesos de interacción agua-roca (bicarbonatada-alcalina; baja salinidad: 3-5 g/l, $[B]$ ~2 ppm) y iii) agua marina modificada y calentada (clorurada-sulfatada-alcalina; alta salinidad ~40 g/l, T° ~90°C, alta en $[B]$ ~17 ppm).

Morell et al. (2008) clasifican según parámetros físico-químicos, composición y diagrama Langelier–Ludwig en 5 grupos; i) marinas (cloruradas-sódicas; rCl/rBr ~ SW(883): 750-1045, altas en $[B]$: 3,7-14,8 mg/l); ii) transición (cloruradas-sódicas, cercanas a la costa, rCl/rBr ~700, $[HCO_3^-]$ >1000 mg/l, $[B]$ ~3,3 mg/l); iii) tibias carbonatadas (bicarbonatadas-sódicas, rCl/rBr : 340-470, $[HCO_3^-]$: 1100-1900 mg/l, $[B]$: 0,5-2,5 mg/l) que se relacionan a flujos profundos, una intensa interacción agua roca y en menor grado mezcla con agua marina; iv) frías carbonatadas ($[HCO_3^-]$: 540-920 mg/l, $[B]$: 0,5 mg/l) sin ninguna relación con el agua de mar; v) aguas frías (agua meteórica recién infiltrada, T° =19,3°C, bicarbonatada-cálcica, $[B]$: 0,06 mg/l).

Di Napoli et al. (2009), proponen que la heterogeneidad química e isotópica de estas aguas refleja aportes de 5 *end-members*, con mezclas en variadas proporciones: agua meteórica, agua marina y 3 *end-members* termales (2 de origen meteórico y uno de origen marino, con composiciones altamente alteradas por procesos de interacción agua roca y evaporación).

Los estudios del sistema hidrogeotermal de Isquia comienzan en 1939 con un programa de exploración impulsado por S.A.F.E.N. (Società Anonima Forze Endogene Napoletane) orientado a la producción de energía (Ippolito, 1942; Penta, 1949, 1954; Penta and Conforto, 1951a, b), que finalizó con la implantación de una pequeña planta geotermal de ciclo binario (300 kWe), la cual fue abandonada por problemas de *scaling* y corrosión. La figura 5 muestra la localización de los pozos realizados, con las estratigrafías y gradientes termales para los pozos Pc46, Pc47, Pc48; las perforaciones de mayor profundidad (>850 m). Las temperaturas registradas muestran valores próximos a 100°C, aproximadamente a 100 m de profundidad, con gradientes geotermales medidos entre 180°C/km y 220°C/km. Se observa (fig. 5B) de los 0 a 180 m un comportamiento típico de sistemas conductivos que se relaciona a la presencia de unidades arcillosas que dificultan la circulación de fluidos. De los 180 a 800 m el gradiente geotermal es nulo y bajo esta profundidad vuelve a ser conductivo. La relación entre el gradiente termal y la estratigrafía muestra que los depósitos de toba retrabajada, aluviales y brechas volcánicas, representan las capas superficiales con relativa permeabilidad. La profunda MEGT y las formaciones de lava representan los mayores reservorios, donde

los fluidos circulan mayormente por permeabilidad secundaria (fracturas) y en una menor proporción por porosidad (Carlino et al., 2014).

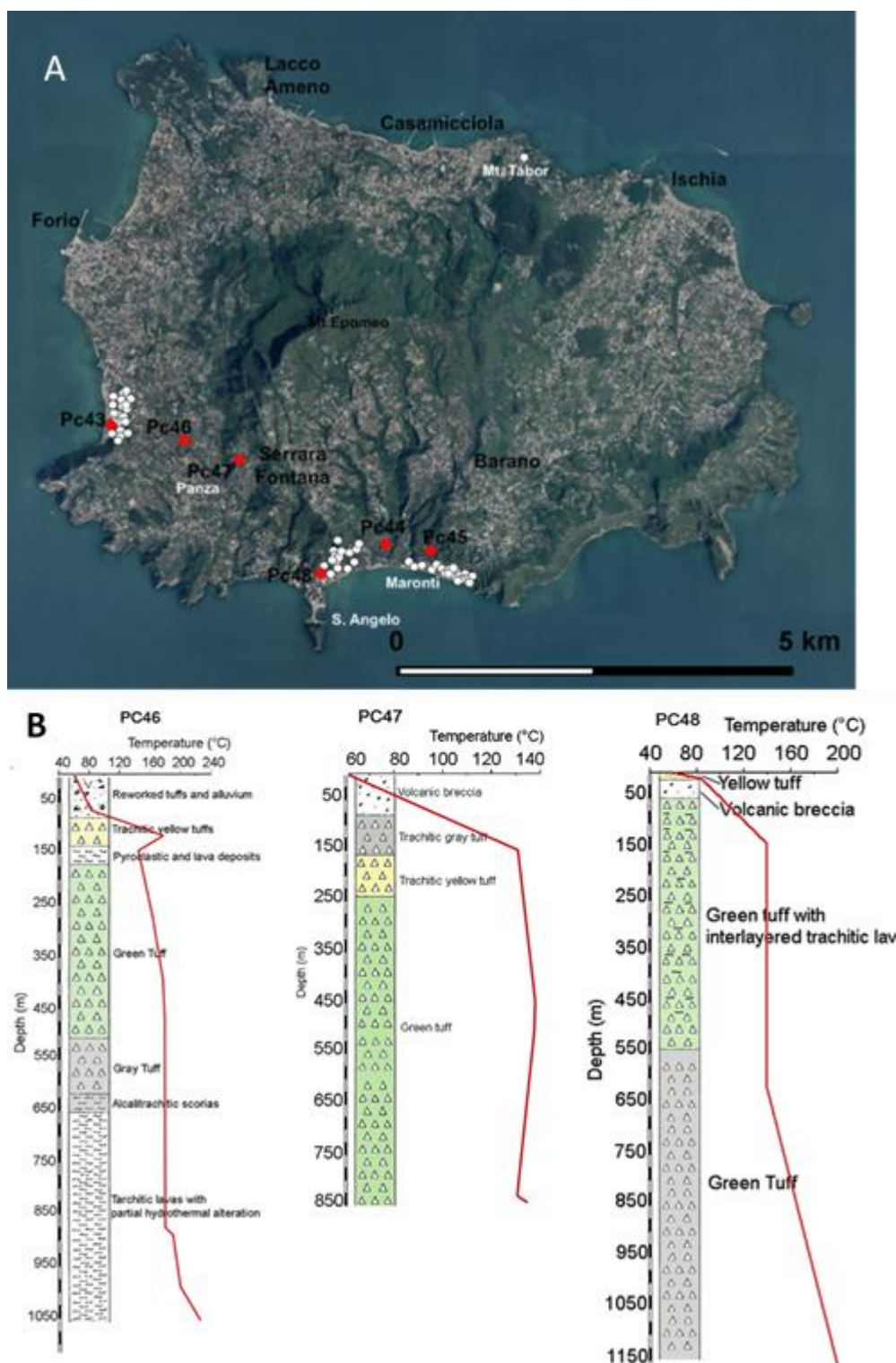


Figura 5. A) Localización pozos realizados por la S.A.F.E.N. B) Temperatura vs estratigrafía pozos PC46, PC47, PC48. Tomado de Carlino et al. (2014).

Se han propuesto una serie de modelos geotermales, mayormente sustentados en geoquímica (química e isótopos) de aguas termales y gases de fumarolas. Los estudios más recientes (Di Napoli et al., 2010; Sbrana et al., 2010; Carlino et al., 2014) apuntan a un sistema compuesto por un lacolito (fuente de calor) en forma de hongo a más de 2-3 km de profundidad, con 2 reservorios hidrotermales con profundidades ~300 m y >1000 m, con temperaturas entre 160-240°C, además de un acuífero superficial. La circulación de los fluidos en profundidad ocurre por fracturas/fallas (verticales mayormente) y superficialmente por fracturas/fallas y/o porosidad (laterales mayormente), las fallas principales que delimitan el Mt. Epomeo (subverticales) favorecen el ascenso de fluidos profundos y su mezcla con aguas superficiales (meteóricas y marinas).

De Gennaro et al. (1984) propusieron un modelo donde un cuerpo magmático a más de 3 km de profundidad, calienta por conducción un acuífero profundo que libera vapores que ascienden por fallas y fracturas y calientan otros acuíferos superficiales ($T^{\circ} > 200^{\circ}\text{C}$). Luego se sugirió la existencia de dos sistemas intermedios (Caparezza et al., 1988), basados en geoquímica de gases, con temperaturas de 260 y 330°C. Panichi et al. (1992) proponen, la existencia de 3 zonas hidrogeoquímicas con un fuerte control por procesos de interacción agua roca: i) Reservorio hidrotermal profundo (>700 m, $T^{\circ} \sim 240^{\circ}\text{C}$) de aguas diluidas ($[\text{Cl}] < 2,5 \text{ g/kg}$); sobrepuesto a este ii) Reservorio con mezcla de agua de mar y fluidos hidrotermales ascendentes ($[\text{Cl}]$: 4-10 g/Kg, $T^{\circ} \sim 160^{\circ}\text{C}$); iii) una componente meteórica diluida superficial fría ($T^{\circ} < 15^{\circ}\text{C}$). Localmente ocurren aguas vapor-calentadas que actúan diluyendo los fluidos geotermales (ricos en CO_2 y H_2S) que ascienden por las fallas principales que delimitan el Mt. Epomeo (Chiodini et al., 2004).

Tedesco (1996), en base a geoquímica de gases, reconoce 2 distritos hidrotermales, uno alimentando el lado este, a más de 4km de profundidad, compuesto por fluidos provenientes de un reservorio en o cercano a una fuente carbonática en la corteza, y otro al lado oeste (activo) con fluidos provenientes de un fuente magmática con baja contaminación cortical. Inguaggiato et al. (2000), proponen un único reservorio bifásico (líquido+gas), donde el reservorio líquido dominante, enriquecido en B^+ , K^+ , Na^+ y empobrecido en Mg^{2+} , por una intensa interacción con la roca, tiene temperaturas de 280°C, este reservorio sería recargado por agua de mar y gases de alta temperatura que se mezclan con aguas superficiales de baja temperatura (marinas y meteóricas).

Aiuppa et al. (2006), sugieren un escenario hidrogeoquímico altamente complejo donde el rango composicional de las aguas se puede atribuir a procesos de mezcla entre 4 *end members*: i) Agua meteórica ($\text{Cl} \sim 60 \text{ mg/l}$; $\text{Mg} \sim 15 \text{ mg/l}$; $T^{\circ} \sim 13^{\circ}\text{C}$), ii) Agua marina local ($\text{Cl} \sim 21700 \text{ mg/l}$; $\text{Mg} \sim 1430 \text{ mg/l}$; $T \sim 18^{\circ}\text{C}$), iii) Componente hidrotermal de acuífero profundo (origen marino; $\text{Cl} \sim 15000 \text{ mg/l}$, $\text{Mg} \sim 200 \text{ mg/l}$, T° superficial $\sim 100^{\circ}\text{C}$, T° reservorio $\sim 200^{\circ}\text{C}$) y iv) Componente hidrotermal de acuífero profundo (origen meteórico; $\text{Cl} \sim 2000 \text{ mg/l}$; $\text{Mg} \sim 0,1 \text{ mg/l}$; T° superficial $< 100^{\circ}\text{C}$, T° reservorio: $120-180^{\circ}\text{C}$), con al menos 2 reservorios hidrotermal distintos superpuestos, de origen marino o meteórico.

Di Napoli et al. (2009, 2011) sintetizaron los resultados de exploraciones de perforaciones (Ippolito, 1942; Penta, 1949, 1954; Penta and Conforto, 1951a,b) y de los estudios ya mencionados en un modelo de hidrotermal, donde corroboran la existencia de dos reservorios hidrotermales (bifásicos: líquido+vapor), i) Superficial identificado en la zona sur oeste (profundidad 150-300 m, $T^{\circ} \sim 150-200^{\circ}\text{C}$, composición Na-Cl) con aportes marinos y meteóricos; ii) Profundo identificado en la zona norte (profundidad >1000 m, $T^{\circ} \sim 270^{\circ}\text{C}$, composición Na- HCO_3) con aportes meteóricos, los cuales reciben

aportes de gases magmáticos profundos. Mezclas entre estos fluidos hidrotermales profundos y ascendentes con aguas marinas y meteóricas estarían dando lugar a la heterogeneidad química encontrada en las manifestaciones superficiales. Además combinaron la información geoquímica con estudios geológicos y geofísicos en la zona sur-oeste (profundidades <0,5 km) identificando un acuífero superficial (profundidad ~100 m, $T^{\circ} < 100^{\circ}\text{C}$, composición Na-Cl a Ca-HCO₃), que estaría recibiendo aportes marinos del oeste y meteóricos del este (hacia el Mt. Epomeo), además de los fluidos hidrotermales profundos.

Por último Carlino et al., (2014), analizan la información geológica, geoquímica, geofísica y estratigráfica disponible de Isquia para generar un modelo (fig. 6) donde identifican una intrusión magmática a más de 2 km de profundidad, cuyas condiciones termodinámicas podrían generar la separación líquido vapor a 1 km de profundidad, causando una fuerza neta en distintas magnitudes y direcciones. La presencia del Mt. Epomeo provoca que la fase líquida se mueva lateralmente, mientras que el vapor asciende subverticalmente bajo este bloque por las estructuras principales que lo delimitan. Esto estaría demostrado por la distribución espacial de las fumarolas (cercasas al Mt. Epomeo) y de las aguas termales (mayormente hacia la costa).

Las perforaciones y datos geoquímicos de la zona oeste y sur-oeste, permitieron obtener un modelo confiable de esta zona. Un primer reservorio geotermal superficial entre 150-500 m de profundidad, $T^{\circ} \sim 150\text{-}200^{\circ}\text{C}$, presión de 4 MPa. Un segundo reservorio profundo es inferido a >900 m, $T^{\circ} \sim 270\text{-}300^{\circ}\text{C}$, presión 9 MPa; este último no se encuentra bien definido, dado la ausencia de datos de perforaciones (máximas profundidades ~1000 m). El acuífero superficial en el lado este es probablemente más profundo y las isothermas se hunden unos cientos de metros. La profundidad y circulación de fluidos, de los reservorios geotermales, también es controlada por los rasgos volcano-tectónicos de la zona. Los dos reservorios geotermales superficiales se encuentran geológicamente separados; el del oeste se encuentra cercano al horst del Mt. Epomeo y se caracteriza por temperaturas más altas y menores permeabilidades, en esta zona el sistema hidrotermal se encuentra parcialmente exhumado, producto del alzamiento del Mt. Epomeo. Mientras que el de la zona este coincide con el graben de Isquia y se caracteriza por temperaturas menores y mayores permeabilidades. Ambos reservorios estarían afectados por la presencia de aguas meteóricas y marinas, evidenciado por el aumento en TSD hacia la costa. Los datos isotópicos muestran que la principal fuente de agua es meteórica, mientras que la fuente magmática aporta la mayor cantidad de CO₂ y He. Es probable que la mayoría del reservorio geotermal se hospede en las lavas traquíticas fracturadas y la MEGT, que tienen una alta permeabilidad.

Dada la alta urbanización de la isla y la posible implantación de una planta geotérmica Carlino et al. (2014), simularon los impactos en el sistema dados por la hipotética planta. Con un modelo bastante simplificado, que no toma en cuenta la complejidad mencionada anteriormente; 3 capas uniformes con diferente permeabilidad. Indican que con la implantación de una pequeña planta (1-5 MWe), idealmente en la zona oeste donde ocurre el principal recurso geotermal, produciría pequeñas perturbaciones en la temperatura y presión del sistema a profundidades de 400-700 m, mientras que en la superficie (0-100 m), la perturbación es despreciable, siendo esta la profundidad a la que la mayoría de los pozos de spas y baños termales extrae el vapor y agua termal.

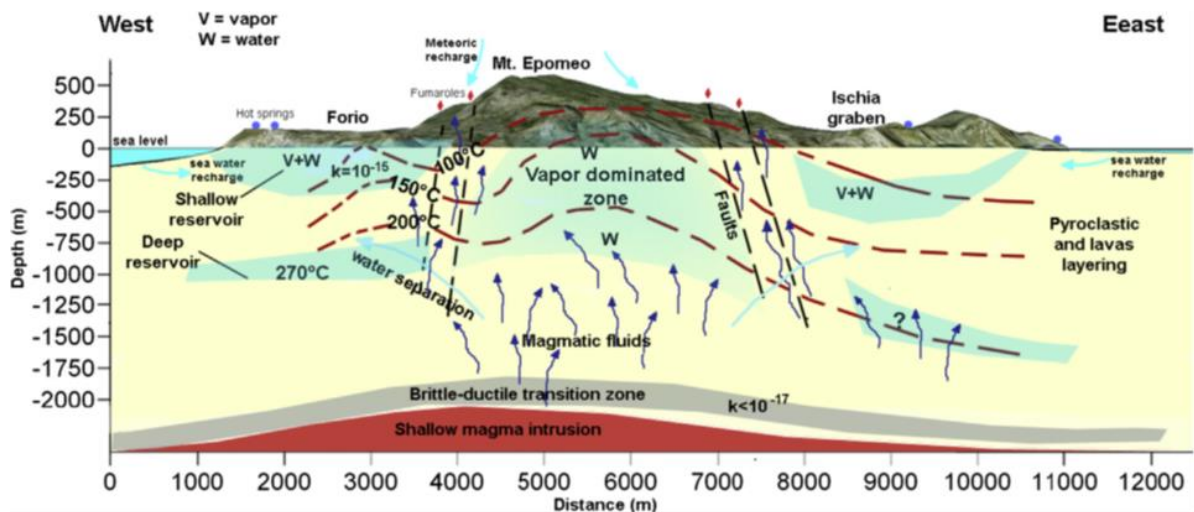


Figura 6. Modelo conceptual del reservorio geotermal de Isquia. Tomada de Carlino et al. (2014).

1.4 Hipótesis de trabajo

La hipótesis de trabajo general es que el sistema hidrogeológico está sujeto a bombes (artificiales) intensos que han podido modificar la composición química de las aguas termales de Isquia.

El sistema hidrogeotermal de Isquia y sus aguas termales han sido muy estudiadas, y se caracterizan por su complejidad y heterogeneidad. Es sabido que las aguas de este sistema reciben múltiples aportes (De Gennaro et al., 1984; Panichi et al., 1992; Caliro et al., 1999; Inguaggiato et al., 2000; Lima et al. 2003; Chiodini et al., 2003; Daniele, 2004; Aiuppa et al., 2006; Morell et al., 2008; Di Napoli et al., 2009, 2011, 2012; Carlino et al., 2013), pero no se conoce con exactitud la distribución de éstos en la isla ni se han cuantificado los procesos principales. Se espera encontrar procesos de intrusión marina hacia la costa y de ascenso de fluidos profundos e interacción agua roca en zonas fracturadas.

1.5 Objetivos

Cuantificar los principales procesos fisicoquímicos que actúan en las aguas subterráneas de la isla Isquia.

- Identificar los principales procesos fisicoquímicos: interacción agua/roca, mezcla de aguas; intrusión marina e intercambio iónico.
- Establecer el origen de los iones que componen estas aguas; se determinará el origen del contenido químico de cada muestra considerando que fundamentalmente 3 aguas pueden darse por separado o en diferentes porcentajes de mezcla: fluidos profundos, agua meteórica y agua marina.
- Cuantificar el porcentaje de agua marina presente en estas aguas.

- Determinar la distribución espacial de los procesos identificados para establecer un modelo de funcionamiento esquemático.

Definir el origen de las aguas y los porcentajes de mezcla entre aguas de diferente origen y composición ayudará a entender el funcionamiento del sistema acuífero y permitirá esbozar un modelo esquemático que puede ayudar a la toma de decisiones con respecto a la generación de energía geotérmica

2 Metodología

Para la realización de esta investigación se cuenta con datos hidrogeoquímicos de 69 muestras de aguas tomadas entre los años 1999 – 2000. De estas 56 son de pozos termales y 13 de manantiales. Las muestras fueron analizadas por ICP-MS en ACME lab. (Vancouver, Canadá), además se midió *in-situ* la temperatura, pH y conductividad eléctrica. Estos datos fueron generados por el Departamento de Geología de la Università degli Studi di Napoli “Federico II” (Nápoles, Italia) y, en parte, han sido publicados (Lima et al., 2003; Daniele, 2004). Sin embargo, los objetivos y el análisis de estos anteriores trabajos no eran iguales a los tratamientos realizados en esta memoria.

La metodología empleada para esclarecer el comportamiento y los procesos fisicoquímicos en las aguas subterráneas de Isquia comprende técnicas hidrogeoquímicas clásicas (gráficos binarios, relaciones iónicas, cálculos del factor salino y de deltas iónicos), así como tratamientos estadísticos (análisis exploratorio de datos, dendrogramas) y geoestadísticos (análisis de componentes principales, análisis factorial) que relacionan el quimismo a la distribución espacial de las muestras. En este estudio se han considerado los parámetros de campo (pH, conductividad eléctrica y temperatura), los iones mayoritarios (Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}), los minoritarios (Si , Li^+ , B , Br^- y Sr^{2+}) y los trazas Mo y W. De un total de 72 elementos analizados.

El análisis exploratorio de datos (AED) es una herramienta útil y simple para empezar a preparar y organizar los datos, y permite tener una visualización previa al análisis definitivo que se realizará posteriormente.

El AED es un grupo de técnicas, gráficas y numéricas, independientes de asunciones relativas a la distribución de los datos, su finalidad es examinar los datos previamente a la aplicación de cualquier técnica estadística (Daniele, 2007). Sirven para obtener una visión general de la distribución de los datos respecto a una variable (cuantitativa y continua) de interés. Permitiendo observar tendencias, correlaciones y valores anómalos.

2.1 Análisis estadístico univariante

En primer lugar, se observó el comportamiento de las variables individualmente, mediante el cálculo de los estadísticos descriptivos, histogramas y diagramas de cajas y bigotes. Esto permitió observar el comportamiento individual de las variables analizadas.

El diagrama de caja y bigotes divide los datos en cinco clases (Daniele, 2004, Bounessah et al, 2003) según muestra la figura 7; (1) del valor mínimo al valor del bigote inferior; (2) del bigote inferior a Q1; (3) de Q1 a Q3; (4) de Q3 al valor del bigote superior; (5) del valor del bigote superior al valor máximo. La media aparece como una cruz y la mediana como una línea vertical dentro de la caja, su posición refleja el grado de simetría de las variables (dispersión y asimetría). Los datos son divididos en cuatro áreas de igual frecuencia (cuartiles); la clase 2 representa los valores más bajos; la clase 3 representa el 50% de los datos, que se localizan hacia las medidas de tendencia central; la clase 4 representa los valores más altos. Los bigotes situados perpendicular a las cajas (clase 2

y 4) tienen un largo de 1,5 veces el rango intercuartilítico ($|Q3-Q1|$). Los valores situados fuera de los extremos del bigote (clase 1 y 5) son considerados valores atípicos.



Figura 7. Diagrama de caja y bigote.

2.2 Análisis bivalente

Se han realizado gráficos bivariantes usando el ion cloruro como trazador conservativo. Estos gráficos muestran las concentraciones absolutas de los iones y además permiten observar patrones, pudiendo aglomerar las muestras en grupos. También se han graficado las variables representativas del quimismo de las aguas analizadas vs temperatura para observar su relación. Además, se cuenta con una muestra de agua dulce (FW) y otra de agua de mar (SW) del área de estudio, lo que ha permitido tener los *end-member* necesarios para realizar los cálculos de proporción de mezcla teórica FW-SW en cada muestra. Los diagramas (mapas) de distribución de los elementos han permitido observar como las muestras se agrupan, pudiendo asociar las diferencias, en los grupos, a distintos procesos fisicoquímicos que pueden haber influido en las muestras analizadas, en distintas zonas de la isla.

2.3 Factor salino y delta iónico

Uno de los cálculos realizados ha sido el factor salino y, a continuación, el delta iónico. El factor salino calcula el porcentaje de agua de mar en cada muestra considerando una mezcla conservativa entre agua dulce y agua de mar. Con el delta iónico podemos comparar la concentración iónica medida en laboratorio con su concentración teórica en la mezcla conservativa FW-SW. Los cálculos se han realizado considerando la concentración de cloruro como un elemento conservativo y procedente del agua marina tal como se indica en Fidelibus et al. (1993), pudiendo observarse enriquecimientos o empobrecimientos con respecto a la mezcla. El procedimiento para el cálculo del delta iónico y factor salino es el siguiente (Pulido, 2004):

$$\Delta[i] = [i]_{\text{muestra}} - [i]_{\text{mezcla}}$$

Donde $\Delta[i]$ es el delta iónico del ion i , $[i]_{\text{muestra}}$ es la concentración medida del ion i en la muestra, $[i]_{\text{mezcla}}$ es la concentración teórica del ion i para la mezcla conservativa de agua dulce y agua de mar. La concentración de la mezcla teórica será calculada tomando

en cuenta la contribución de agua de mar a la concentración de cloruro de la muestra ($[Cl^-]_{muestra}$), del agua de mar ($[Cl^-]_{SW}$) y del agua dulce ($[Cl^-]_{FW}$).

$$f_{sea} = ([Cl^-]_{muestra} - [Cl^-]_{FW}) / ([Cl^-]_{SW} - [Cl^-]_{FW})$$

Esta concentración o porcentaje de agua de mar (factor salino) en las muestras será usada para calcular la concentración teórica de cada ion:

$$[i]_{mezcla} = f_{sea} * [i]_{SW} + (1 - f_{sea}) * [i]_{FW}$$

Este cálculo se ha empleado principalmente en acuíferos sin influencia geotermal. Los supuestos para que se considere valido son que el cloruro es un elemento conservativo que comúnmente no es removido del sistema dado su alta solubilidad (Appelo and Postma, 1993), y el input mayoritario es marino.

2.4 Análisis multivariante

Se han realizado análisis estadísticos multivariante (AED multivariante), con el programa Statgraphics y SPSS. Este tipo de análisis permite establecer como se relacionan las distintas variables, es decir, parámetros fisicoquímicos *in-situ* y elementos, en su conjunto. Dentro de las técnicas multivariante se ha calculado la matriz de correlación, gráficos clúster y se ha realizado un análisis factorial con el método de componentes principales.

El análisis de la matriz de correlación es una primera aproximación para observar los vínculos entre las variables y el grado de similitud entre ellas. Esto es importante para determinar si los otros análisis multivariantes tendrán sentido, ya que si las variables no presentan cierto grado de relación, los análisis multivariantes carecerían de validez. Finalmente, la matriz de correlación muestra el grado de asociación entre variables, pudiendo formar grupos según el grado de asociación.

El gráfico clúster o dendograma permite agrupar las variables con respecto a una matriz que representa el grado de similitud de éstas. El procedimiento jerárquico comienza poniendo cada variable en un grupo, y se procede a calcular las variables que están más relacionadas formando nuevos grupos hasta que quede el número de grupos deseado. Esto permite establecer grupos que siguen una pauta similar en los datos analizados. Se efectuó el análisis en modo R, que permite ver como se asocian las variables (parámetros fisicoquímicos) y en modo Q que permite ver como se agrupan las observaciones (muestras).

Para completar el tratamiento estadístico se ha realizado un análisis factorial considerando los componentes principales. Esta es una técnica de reducción de las variables mediante una combinación lineal de las mismas. Intuitivamente la técnica sirve para hallar las causas de la variabilidad de un conjunto de datos y ordenarlas por importancia. Lo que se pretende conseguir es sintetizar el conjunto de datos creando estructuras de interdependencia entre variables cuantitativas para generar nuevas variables que son función lineal de las originales. Las nuevas variables, llamadas factores y/o componentes principales, determinan lo esencial de las variables originales, son una combinación lineal de ellas. Cada factor está formado por una combinación de variables,

cuya asociación se puede interpretar en relación a los procesos hidrogeoquímicos identificados en el área de estudio. El peso de carga factorial para cada muestra se asocia a la diferente intensidad que estos procesos puedan tener en las muestras.

Finalmente se han creado mapas de distribución de las puntuaciones factoriales obtenidas para poder observar las relaciones espaciales de los factores con las áreas de fracturas, litología y distancia a la costa. Para esto se hizo un análisis geoestadístico con el método del inverso de la distancia. Este método interpola un valor en el espacio según los valores medidos que lo rodean, asignándole mayor peso a los más cercanos. El método asume que cada valor medido tiene una influencia local.

3 Resultados y discusiones

Se cuenta con un total de 69 muestras de agua subterránea, tomadas en los años 1999 - 2000. En el anexo A se presentan las coordenadas de los puntos muestreados, los parámetros fisicoquímicos *in situ* y los resultados analíticos realizados por ICP-MS en el laboratorio ACME (Vancouver, Canadá). En este trabajo, de los 72 elementos analizados, se estudiaron; los mayoritarios Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , los minoritarios Si, B, Br, Li^+ , Sr^{2+} , y los trazas Mo y W. Los datos de los sulfatos y bicarbonatos no fueron analizados; lo que constituyó una limitación en este estudio. A pesar de que el cálculo del balance iónico no fue posible, la validez de los resultados es respaldada por estudios previos que ya han publicado parcialmente estos datos (Lima et al., 2002; Daniele, 2004). La localización de las 69 muestras usadas en este estudio se observa en la figura 8.

Los métodos empleados para el estudio de estas aguas se han detallados en el capítulo de metodología y, resumiéndolos son: análisis estadístico univariante, bivariante y multivariante, además se han empleados cálculos de relaciones iónicas características, factor salino y delta iónico, análisis geoestadístico y espacial.

Con el fin de facilitar la descripción del análisis espacial de las muestras, se hará referencia a diferentes topónimos que representan áreas de la zona de estudio (fig. 8); Lacco, Citara, Forio, St. Angelo, Casamicciola, Porto, Mt. Epomeo y Sector Este. Para ello he considerado la proximidad de las muestras y la similitud hidrogeoquímica e hidrogeológica del área de estudio (cercanía a la costa, estructuras, geología, etc.).

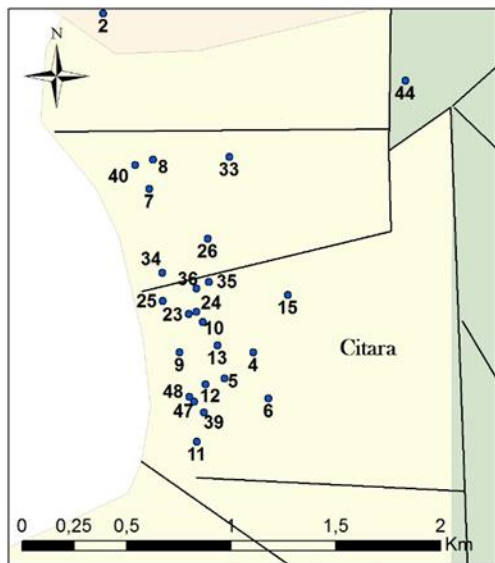
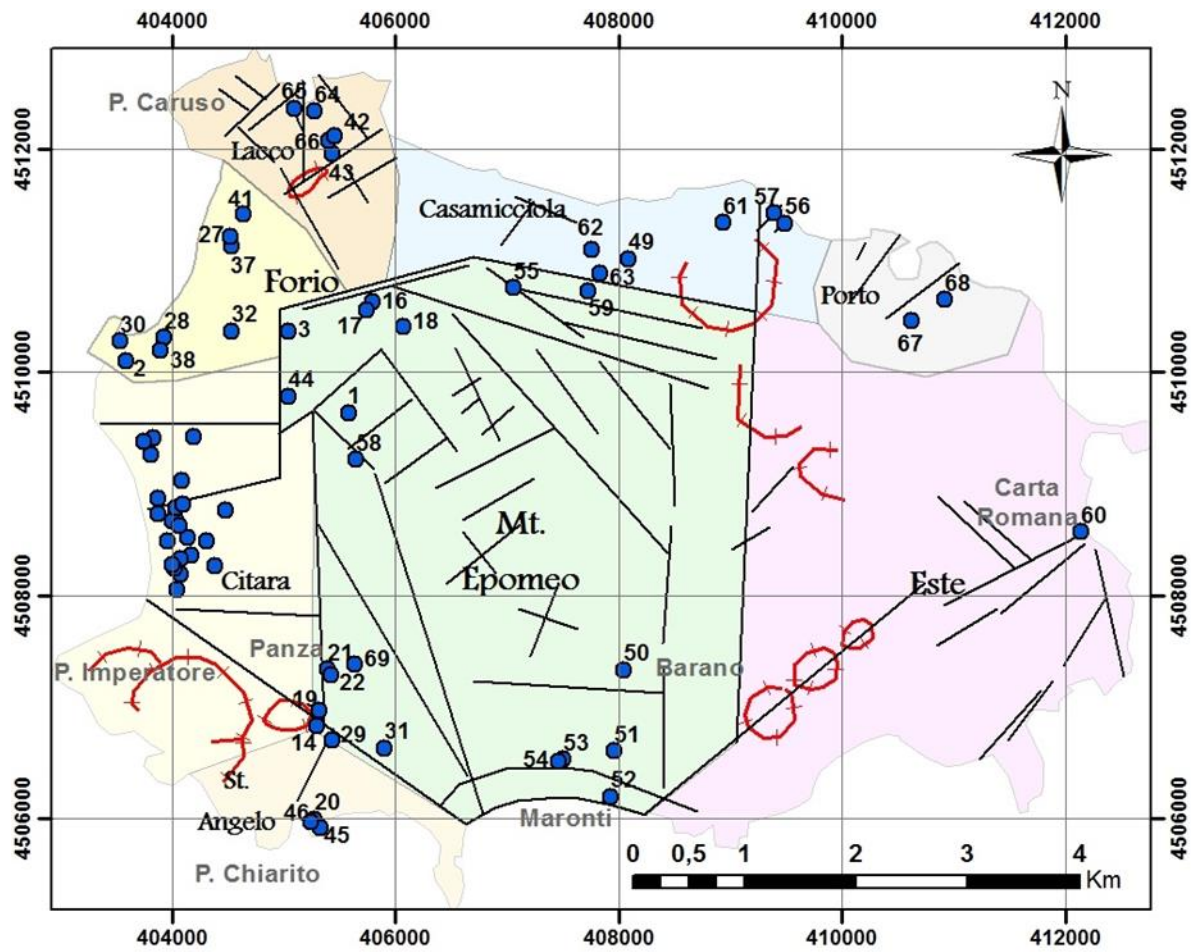


Figura 8. Localización de las muestras y topónimos que representan áreas de la zona de estudio.

3.1 Análisis univariante

En la tabla 1 se presentan los estadísticos descriptivos de los parámetros estudiados; media, mediana, moda, desviación estándar, máximos, mínimos, asimetría y curtosis. Además se realizaron histogramas y, diagramas de cajas y bigotes (Anexo B). Estos análisis permiten estudiar el comportamiento de las variables, observar tendencias o distribuciones particulares y valores atípicos en las muestras estudiadas. Los diagramas de cajas y bigotes han sido empleados con frecuencia en prospecciones geoquímicas con el fin de detectar valores atípicos e identificar mineralizaciones (Daniele, 2007). No obstante su aplicación se puede extender a resultados analíticos de aguas, donde la variabilidad que se registra en ambos ámbitos puede ser interpretada como dependiente de factores comunes como las técnicas de muestreo y análisis, las condiciones fisicoquímicas del entorno y la litología. Estos factores se reflejan en la distribución de los datos, en el comportamiento polimodal y en la presencia de valores atípicos.

Las aguas estudiadas se caracterizan por una gran heterogeneidad, con un amplio rango composicional y en sus parámetros de campo, con aguas frías diluidas (ej: n°2, n°30, n°69) a aguas altamente salinas y calientes (ej: n°20, n°43, n°46).

Tabla 1. Estadísticos descriptivos. Mayoritarios y minoritarios en mg/l.

| | Promedio | Mediana | Moda | Maximo | Minimo | Desv. Estandar | Asimetría | Curtosis |
|--------------------|----------|---------|----------|----------|--------|----------------|-----------|----------|
| T (°C) | 48,44 | 50,50 | 50,50 | 99,50 | 11,00 | 18,19 | 0,10 | -0,14 |
| Ph | 7,19 | 7,17 | 7,50 | 8,82 | 4,30 | 0,65 | -1,02 | 4,88 |
| C.E (mS/cm) | 14,78 | 8,33 | 2,00 | 52,70 | 1,27 | 14,39 | 1,29 | 0,60 |
| Cl | 2559,78 | 773,70 | 1147,00 | 15733,40 | 60,00 | 3774,21 | 2,40 | 5,18 |
| Na | 2570,93 | 1073,30 | 10700,00 | 11700,00 | 87,90 | 3269,35 | 1,73 | 1,70 |
| K | 147,89 | 54,81 | - | 1270,44 | 2,26 | 249,85 | 2,99 | 9,14 |
| Mg | 102,07 | 12,92 | 1,12 | 773,00 | 0,13 | 165,30 | 2,73 | 7,49 |
| Ca | 92,18 | 32,44 | - | 622,49 | 0,92 | 125,24 | 2,51 | 6,63 |
| B | 1,78 | 1,13 | 0,05 | 18,95 | 0,05 | 2,53 | 4,94 | 31,67 |
| Br | 13,50 | 3,94 | 0,54 | 90,87 | 0,09 | 21,69 | 2,25 | 4,51 |
| Sr | 0,96 | 0,24 | - | 8,92 | 0,00 | 1,80 | 2,94 | 8,37 |
| Li | 0,50 | 0,23 | 0,03 | 6,08 | 0,03 | 0,90 | 4,35 | 22,69 |
| Si | 29,89 | 30,52 | - | 79,70 | 5,19 | 15,27 | 0,64 | 0,59 |
| Mo (ug/l) | 32,92 | 22,40 | 23,50 | 203,40 | 2,20 | 36,11 | 2,59 | 8,37 |
| W (ug/l) | 23,16 | 12,90 | 0,50 | 139,80 | 0,10 | 29,97 | 1,97 | 4,21 |

3.1.1 Parámetros fisicoquímicos *in situ*

El pH de estas aguas oscila entre 4,3 (n°65) y 8,8 (n°59), promedio 7,2, moda 7,5, y desviación estándar 0,7, indicando que la mayoría de estas aguas tienen pH de neutro a levemente alcalino, y una cola de muestras con pH más ácidos, los cuales se diferencian de los pH normalmente encontrados en aguas subterráneas de 6,5 a 8,5. La distribución espacial de esta variable es anisótropa y heterogénea (fig.9), con pozos que

con escasa distancia presentan pH ácido y alcalino (ej: Citara). Se observa que la mayoría de las muestras presentan pH neutros a levemente alcalinos. Muestras acidas (<6,5) se localizan en zonas costeras fracturadas (Lacco, Citara y Este), la muestra 65 presenta el pH más bajo y tiene una alta temperatura (64,0°C) y conductividad eléctrica (51,0 mS/cm). Muestras de pH más alcalino (>8) se localizan en los límites noreste (presencia de calcita) y oeste del Mt. Epomeo, posiblemente dados por aportes de fluidos magmáticos y/o disolución de calcita.

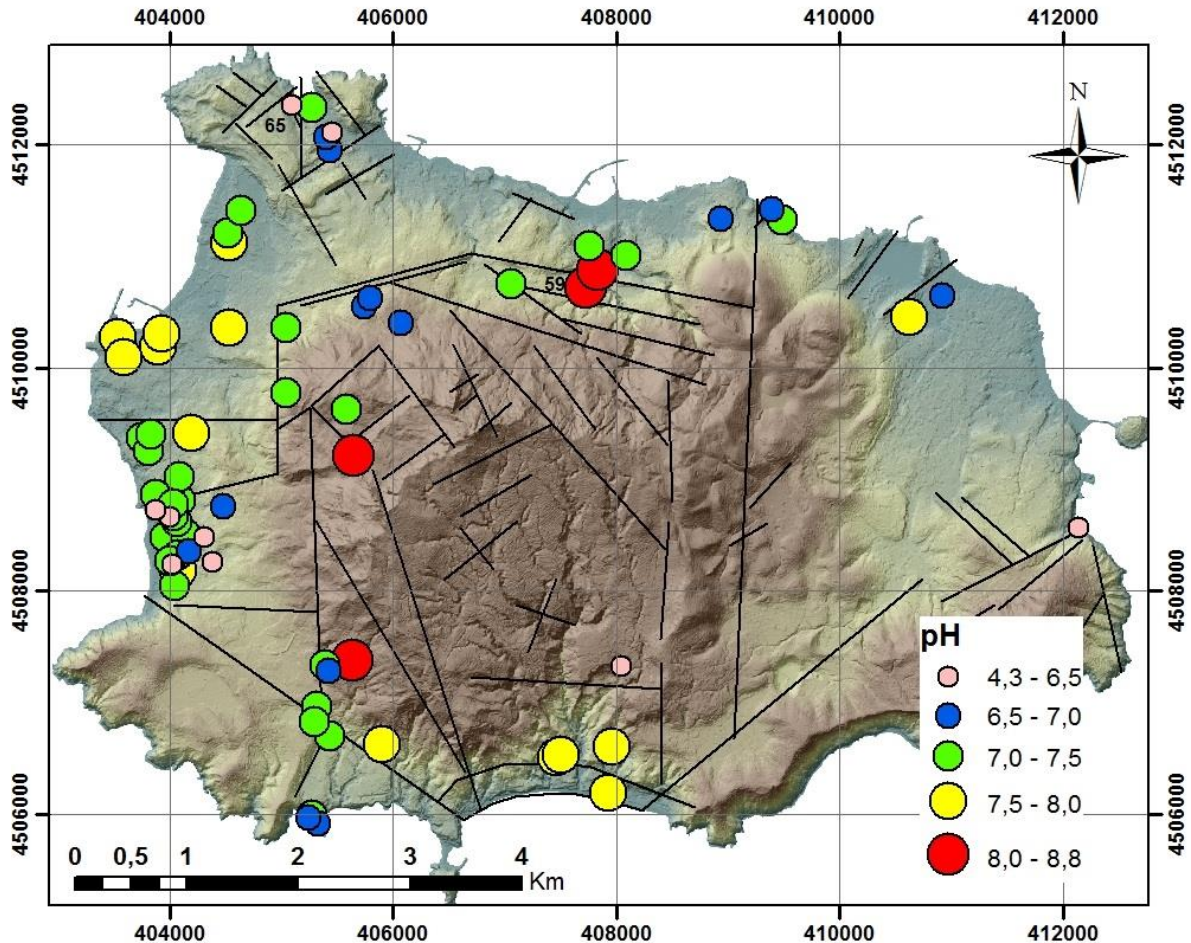


Figura 9. Distribución espacial del pH.

La temperatura de estas aguas varía ampliamente entre 11,0°C (n°58) y 99,5°C (n°48), promedio 48,4°C, moda 50,5°C y desviación estándar 18,2, con una distribución normal. Esta variable (fig. 10) presenta una distribución espacial heterogénea, con una tendencia a aumentar hacia al oeste en zonas fracturadas. Se observan varias zonas con muestras muy cercanas que presentan grandes variaciones de temperatura (ej: Citara). Las mayores temperaturas se localizan cercanas a estructuras en las zonas de Lacco, St. Angelo, Citara y bordes suroeste del Mt. Epomeo, asociadas a estructuras. La muestra 48 (zona Citara) posee la mayor temperatura y conductividad eléctrica. Forio contiene muestras de temperaturas relativamente bajas, así también muestras particulares en Citara (n°24), Mt. Epomeo (n°17, n°44, n°50, n°58, n°69) y Casamicciola (n°49).

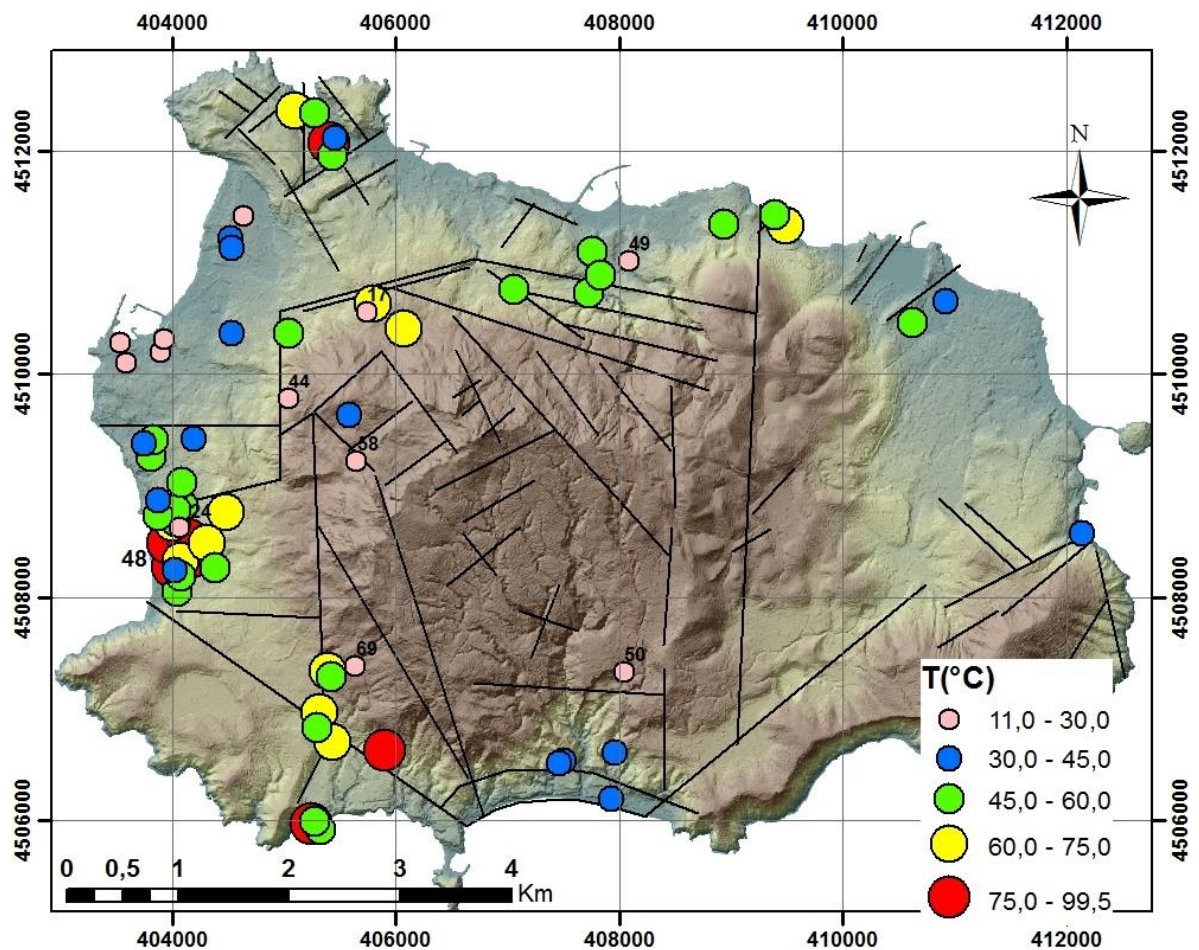


Figura 10. Distribución espacial de la temperatura.

La conductividad eléctrica (C.E) de estas aguas varía ampliamente entre 1,3 mS/cm (n°50) y 52,7 mS/cm (n°48), con promedio de 14,8 mS/cm, encontrándose todas las muestras en el rango de agua dulce a agua de mar (56,9 mS/cm). La mayoría de las muestras presenta C.E menor a 20 mS/cm, con una cola de valores positivos donde se encuentran las muestras atípicas con mayores C.E (n°43, n°48, n°64 y n°65). Se puede observar que la conductividad eléctrica (fig. 11) aumenta hacia el oeste y que los valores más altos se localizan en las zonas costeras (Lacco, Citara y St. Angelo). La muestra n°17, es una excepción ya que se encuentra alejada de la costa y próxima a una estructura. Una vez más se observa que existe una fuerte variación de las variables analizadas en pozos cercanos, como por ejemplo en las muestras de Citara y Lacco. El resto de las zonas presentan C.E inferior a 30 mS/cm.

3.1.2 Elementos mayoritarios

Las estadísticas descriptivas indican que el Cl^- (rango: 60,0 a 15733,4 mg/l, media: 2559,8 mg/l) y el Na^+ (rango: 87,9 a 11700,0 mg/l, media: 2570,9 mg/l) presentan las mayores concentraciones, seguidos por K^+ (rango: 2,3 a 1270,4 mg/l, media: 147,9 mg/l), Mg^{2+} (rango: 0,1 a 773,0 mg/l, media: 102,0 mg/l) y Ca^{2+} (rango: 0,9 a 622,5 mg/l, media:

92,2 mg/l). La tendencia observada es una composición similar al agua de mar ($\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^2+ > \text{Ca}^{2+}$) y distinta a las del agua dulce ($\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$). La gran variación de concentración de las variables analizadas, sugiere que múltiples fuentes y/o procesos hidrogeoquímicos estarían determinando la composición química de las aguas estudiadas.

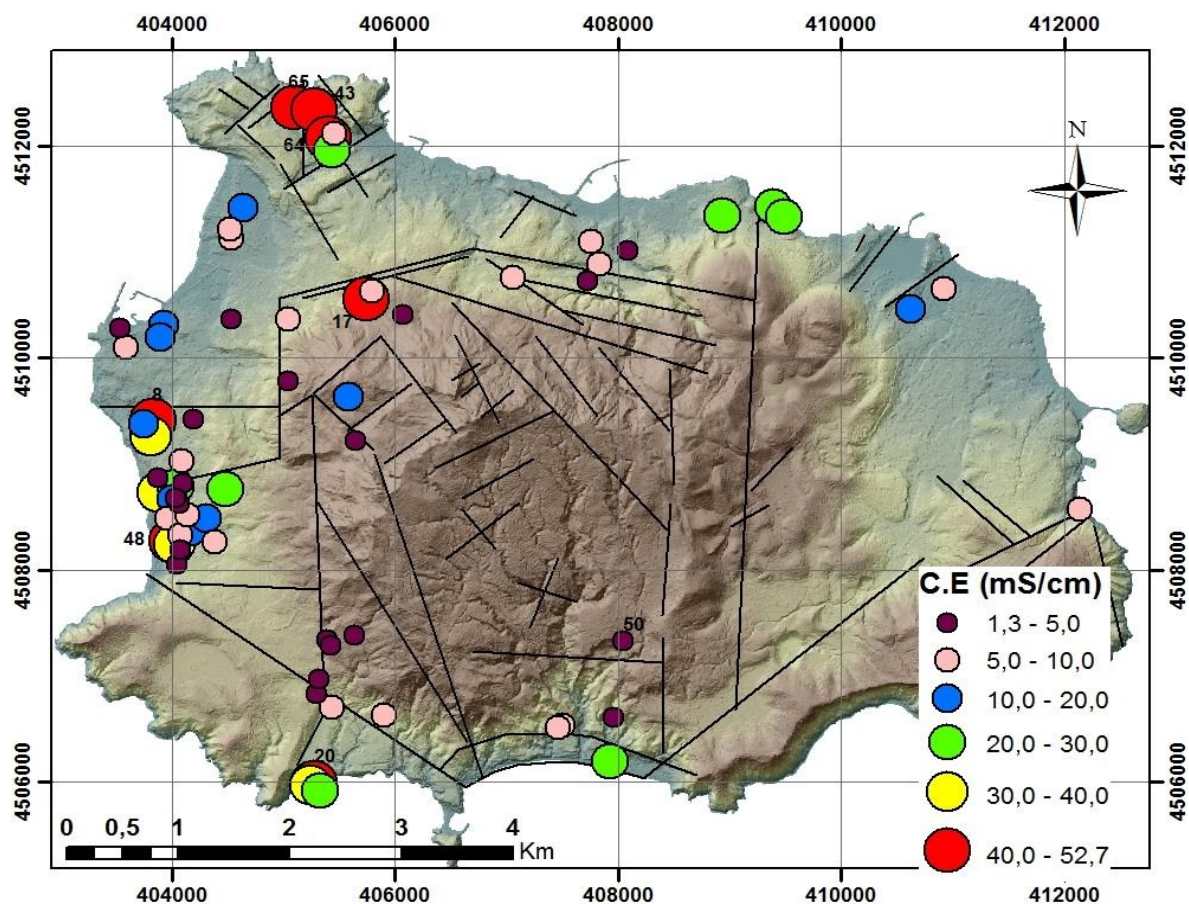


Figura 11. Distribución espacial de la conductividad eléctrica.

Las muestras con valores atípicos (n°7, n°8, n°20, n°25, n°42, n°43, n°46, n°47, n°48, n°64, n°65) son tales para varios iones.

3.1.3 Elementos minoritarios y trazas

Los elementos minoritarios estudiados Br^- , B , Sr^{2+} y Li^+ son de especial importancia en este tipo de escenarios y funcionan como trazadores hidrogeoquímicos. Todos ellos se encuentran presentes en el agua de mar en distintas concentraciones.

El Br^- presenta la mayor concentración seguido en orden decreciente por B , Sr^{2+} y Li^+ , siguiendo la misma secuencia del agua de mar. Las desviaciones estándar son menores que en los mayoritarios, siendo el bromuro el que presenta una mayor dispersión y el boro una alta curtosis. El comportamiento es similar al de los mayoritarios, siendo la mayoría de los valores cercano a las medidas de tendencia central y, sólo algunas muestras presentan valores atípicos (los mismos que para los mayoritarios).

La Si presenta una distribución normal, el Mo y W, altas desviaciones estándares con asimetría y curtosis positivas, concentrándose la mayoría de las muestras en las medidas de tendencia central con una cola de valores positivos. A diferencia de los iones mayoritarios y minoritarios, las mayores concentraciones de estos elementos se dan en las aguas menos salinas, indicando que los procesos y/o fuentes que controlan su ocurrencia son distintos.

3.2 Análisis bivariante

Se estudiaron las relaciones de las variables de interés mediante gráficos bivariantes, usando el cloruro como referencia, siendo éste considerado un elemento conservativo. También se analizó la relación de estas variables con la temperatura, dado que es una variable de gran importancia en un sistema hidrogeotermal. Además, en los gráficos bivariantes se ha representado la línea de mezcla entre el agua dulce (FW) y el agua marina (SW) para obtener una primera aproximación del origen de los elementos en las aguas.

La composición de las muestras analizadas está determinada por los procesos de mezcla y reacciones que ha sufrido. Los procesos de mezcla ocurren entre el agua dulce, agua de mar y fluidos hidrotermales profundos. Dado que no se cuenta con un “*end member* hidrotermal”, los procesos de mezcla en los gráficos representan la mezcla entre FW-SW y, las desviaciones entre el valor teórico y el medido corresponden a otros procesos fisicoquímicos como interacciones con las litologías y aportes profundos. Con los datos disponibles en este estudio no es posible profundizar mucho en la diferenciación entre estos dos últimos procesos. Además la presencia de fluidos hidrotermales profundos favorece la interacción con la roca.

En el diagrama binario Cl^- vs T° (fig. 12) se observa la escasa correlación entre las variables analizadas, hecho que ha ayudado a interpretar el origen del Cl^- como relacionado al agua marina (intrusión marina y, en menor medida aerosol). Esta interpretación es corroborada por la distribución espacial del Cl^- (fig. 13), que muestra las mayores concentraciones localizadas hacia la costa de la isla. Estos hechos son la base para los cálculos del porcentaje de agua de mar en las muestras analizadas.

De Gennaro et al. (1984) en base a estas mismas observaciones (Cl^- vs T° y distribución espacial del Cl^-), indican que el cloruro en los fluidos de Isquia se originaba por aportes marinos. Di Napoli et al. (2012), en base a simulación de interacción agua roca entre una mezcla variable de agua de mar y agua dulce con la MEGT (unidad acuífera más importante), indicaron que el cloruro no se originaba por procesos de interacción agua roca y que su abundancia en los fluidos podía explicarse por una mezcla pura entre agua de mar y agua dulce, no así con el resto de los iones.

En la figura 14 se observa una alta correlación entre el Cl^- y los elementos mayoritarios Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y, una correlación de $\sim 0,5$ con el K^+ , indicando un posible origen común para estos iones. Además la distribución espacial de estos iones (Anexo E), presentan las máximas concentraciones en zonas costeras (Lacco, Citara, St. Angelo). Siendo el Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , los iones más abundantes en el agua de mar, permiten inferir que estos podrían estar asociados a procesos de intrusión marina en las

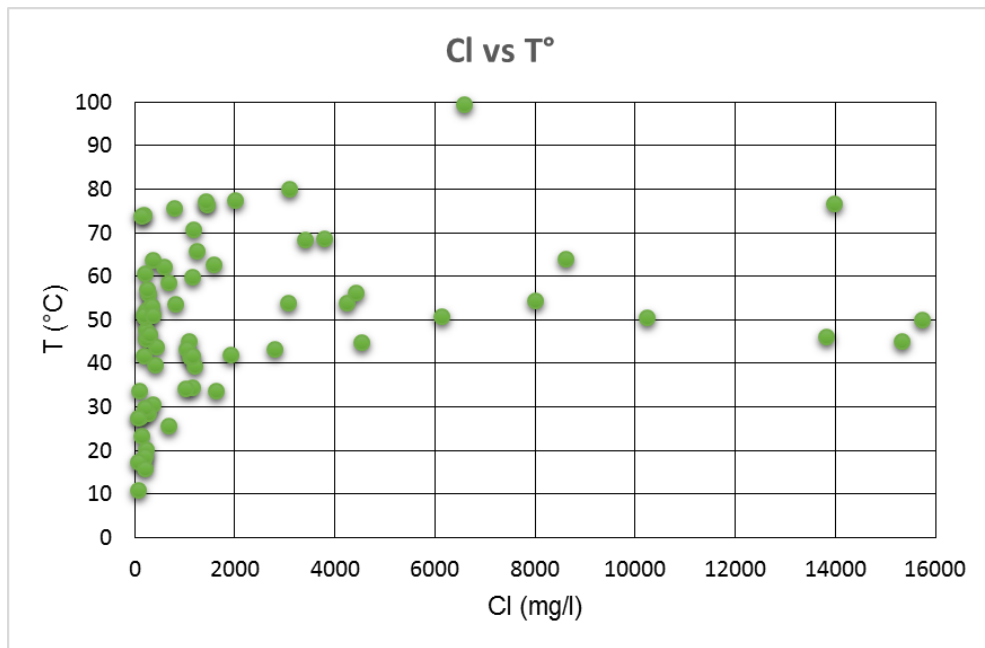


Figura 12. Diagrama binario Cl- vs Temperatura.

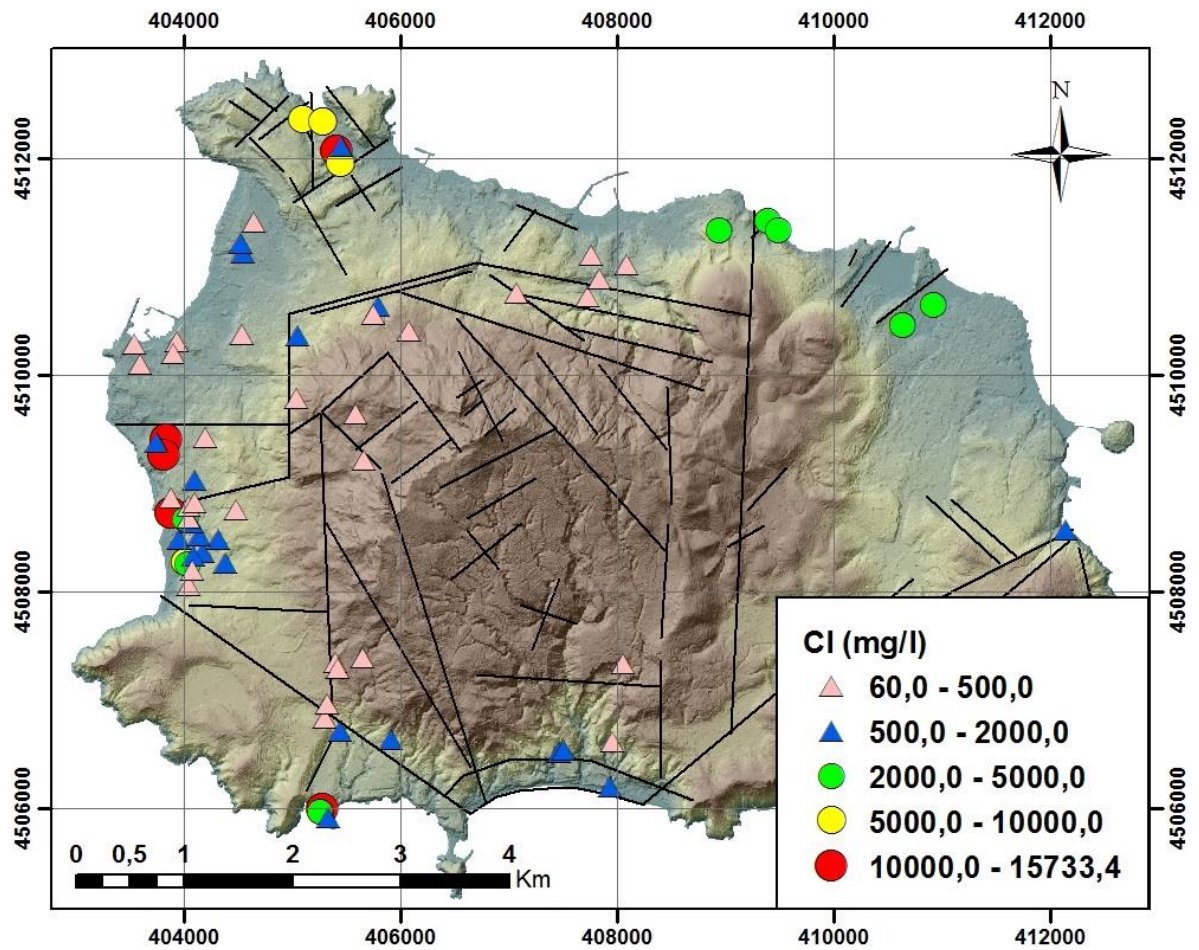


Figura 13. Distribución espacial del Cl-.

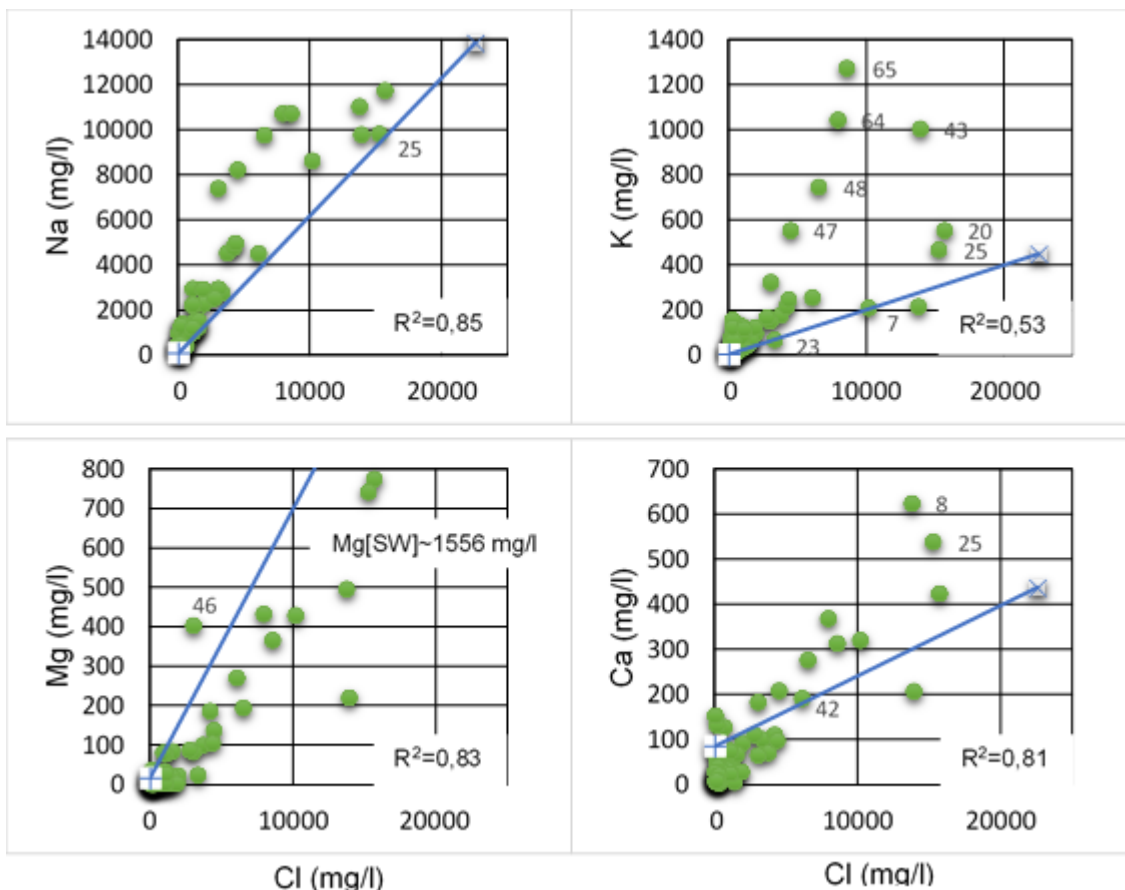


Figura 14. Gráficos bivariantes de iones mayoritarios respecto al Cl⁻. La cruz azul (+) representa la concentración en FW y la equis (x) en SW. La línea azul representa la mezcla teórica FW-SW.

muestras más cercanas a la costa. No obstante se observa que la mayoría de las muestras se desvían de la línea de mezcla teórica FW-SW, indicando que otros procesos actúan afectando su composición.

En general, las aguas están enriquecidas, respecto a la mezcla teórica FW-SW, en Na⁺, K⁺, empobrecidas en Mg²⁺, y con respecto al Ca²⁺; las menos salinas están empobrecidas mientras que las más salinas están enriquecidas. Estas pautas hidrogeoquímicas están asociadas a una posible intrusión marina (Appelo y Postma, 2009). Donde producto de esta misma se produce un desequilibrio químico en las aguas del acuífero, la cual se intenta compensar intercambiando iones entre el fluido y la roca, un reacción *buffer* conocida como intercambio iónico. Este proceso podría estar originando las desviaciones con respecto a la mezcla conservativa entre agua dulce y agua marina observadas en las aguas de mayor salinidad. En particular el Mg²⁺ es retenido con preferencia al Ca²⁺, lo que podría explicar los mayores empobrecimientos en este ion. Sin embargo, considerando que los procesos de intercambio iónico son, en general, secundarios, no es posible explicar las desviaciones observadas exclusivamente por estos procesos.

Además, algunas muestras, como por ejemplo la n°46, se encuentran enriquecida en Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, y, las aguas menos salinas, que podrían considerarse sin

influencia marina, presentan variaciones composicionales considerando el termino dulce de la isla usado en este trabajo.

Dado que Isquia es un sistema hidrotermal activo con aguas de alta temperatura, es necesario considerar que procesos de interacción agua roca (precipitación/ disolución) y probables aportes profundos, podrían estar jugando un rol en la composición de estas aguas. Los enriquecimientos en Na^+ y K^+ son coherentes, además del aporte marino (mediana correlación con el Cl^-), con procesos de interacción con las rocas, en particular el K^+ , está presente en cantidades importantes en las litologías dado que nos encontramos en la provincia romana potásica. Morell et al. (2008) atribuyen el origen de estos iones a la lixiviación de las rocas volcánicas de Isquia, que son ricas en Na^+ y K^+ (6 y 6,5%wt respectivamente). Considerando también el Na^+ que es altamente soluble, ambos iones tienden a disolverse e incorporarse al fluido al aumentar la temperatura y disminuir el pH (Inguaggiato et al., 2000). Las muestras con concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} menores a la mezcla FW-SW podrían asociarse al escaso contenido en estos iones de las rocas de Isquia cuyos contenidos son 1,2 y 0,4%wt respectivamente. Estos iones tienden a removerse del fluido o solución como carbonatos ya que su solubilidad disminuye con el aumento de temperatura (Inguaggiato et al., 2000). Los enriquecimientos en Ca^{2+} estarían ocurriendo por disolución de calcita (depósitos marinos), aportes profundos y/o intercambio iónico. Morell et al., (2008), sugieren que el empobrecimiento en Mg^{2+} podría estar asociado a la precipitación de magnesita, coherentemente a los índices de saturación calculados para esta.

La presencia de fracturas profundas (bordes del Mt. Epomeo) y superficiales (zonas costeras), podría ejercer un control sobre la circulación de fluidos profundos llegando éstos a participar en la composición de las aguas estudiadas. No obstante, la correlación de estos iones con la temperatura (Anexo D) es baja, lo que indica que este proceso quizás sea secundario y/o estaría ocurriendo puntualmente en las aguas de la isla.

La multiplicidad y solapamiento de los procesos mencionados queda evidenciado en las muestras con concentraciones superiores a las de la muestra de agua de mar; para el K^+ (n°20, n°25, n°43, n°47, n°48, n°64, n°65) y Ca^{2+} (n°8, n°25). En particular, las concentraciones de K^+ , con una menor correlación con el Cl^- , llegan a ser mayores a $3*[\text{K}^+]_{\text{SW}}$, indicando la necesidad de considerar un aporte extra a la mezcla teórica FW-SW, para este ion.

Los gráficos de los iones minoritarios versus el Cl^- (fig. 15), indican enriquecimientos en estos iones, con una buena correlación para el Br^- y Sr^{2+} , indicando un probable origen marino para estos iones.

No obstante, se observan muestras con concentraciones en Br^- (n°8, n°20, n°25, n°43) y Sr^{2+} (n°8, n°25, n°43, n°64, n°65) superiores a las del SW cuya localización, cercana a zonas fracturadas, lleva a pensar también en la participación de procesos de interacción agua-roca y/o aportes profundos. El B y el Li^+ presentan una escasa correlación con el Cl^- (fig.15) presentando también un fuerte enriquecimiento con respecto a la línea de mezcla teórica. Éste ocurre en las aguas menos salinas, sugiriendo que existen procesos adicionales a la intrusión marina. Se observa una mejor correlación de estos iones con la temperatura (fig. 16) para ambos indicando que el probable origen sea quizás profundo. Aiuppa et al., 2006, sugieren que los fluidos superficiales (meteóricos y

marinos) actuarían diluyendo fluidos profundos ascendentes (salmuera hidrotermal) ricos en B (~15 mg/l) y Li⁺ (5 mg/l). Morell et al., 2008, indican que el boro se originaría mayormente por procesos internos; interacción agua roca (alteración hidrotermal de minerales ricos en B) y fluidos profundos (gases volcánicos). El aporte marino quizás sea mínimo con respecto a los procesos internos, en las aguas de menor salinidad. La ocurrencia de B en las rocas de Isquia ha sido detectada por Tonarini et al., 2004, obteniendo valores entre 33 – 50 ppm en las traquitas (rocas más abundantes) y entre 6,8 - 11,2 ppm en las shoshonitas. Ambos iones presentan concentraciones que superan ~4*[SW] para el B⁺ (n°43, n°65) y ~20*[SW] para el Li⁺ (n°43, n°64, n°65). Estas muestras también presentan las mayores concentraciones en K⁺.

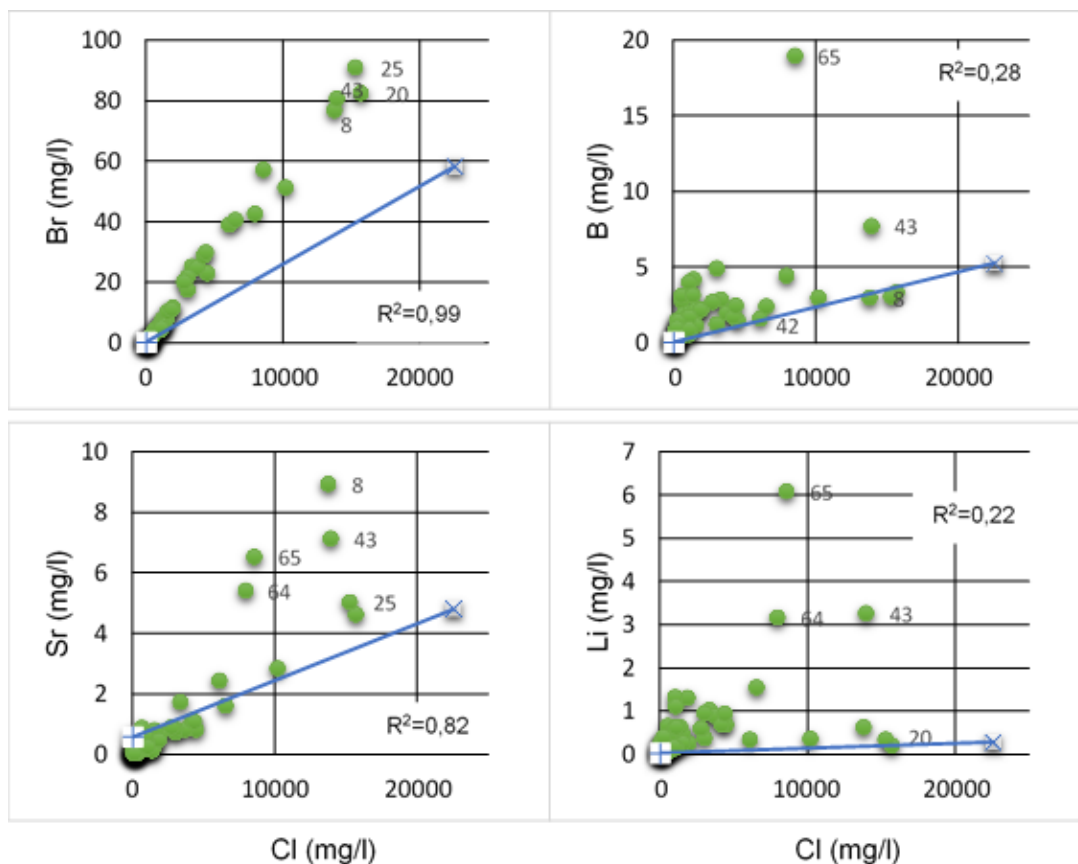


Figura 15. Gráficos bivariantes de iones minoritarios respecto al Cl⁻. La cruz azul (+) representa la concentración en FW y la equis (x) en SW. La línea azul representa la mezcla teórica FW-SW.

En la figura 17, se presenta la distribución espacial del B⁺, la cual es similar a la del Li⁺ y a la del K⁺ (Anexo E). Las mayores concentraciones se han medido en la zona costera fracturada de Lacco, sugiriendo que en esta área existen diferentes procesos actuando en las aguas. En particular, quizás en estas aguas participen fluidos profundos, debido a las altas concentraciones detectadas.

En la figura 18, se presentan los gráficos de las relaciones iónicas calculadas frente al cloruro, considerado como representativo de la salinidad. Los resultados indican 2 tendencias en las aguas analizadas que han sido representadas con colores diferentes para una mejor interpretación. La primera tendencia (fig. 18: círculos rojos) agrupa las muestras que muestran un incremento de la relación iónica calculada con respecto a la

salinidad, con valores que superan el del agua marina. Estas muestras se alinean en dirección del eje vertical mostrando un escaso o nulo incremento con el Cl⁻, cuya máxima concentración en este grupo es inferior a 1996,5 mg/l. Esta tendencia corresponde con las muestras cuyas concentraciones iónicas para los mayoritarios y minoritarios analizados se distribuyen alrededor de la media (análisis univariante) y que presentan concentraciones altas en Si, Mo y W. Las muestras que presentan esta pauta se encuentran distribuidas en diferentes zonas de la isla (fig. 13: triángulos), pero generalmente alejadas de la costa. Representan el 75% ($n=52$) del total de muestras analizadas, y se le denominará grupo 1.

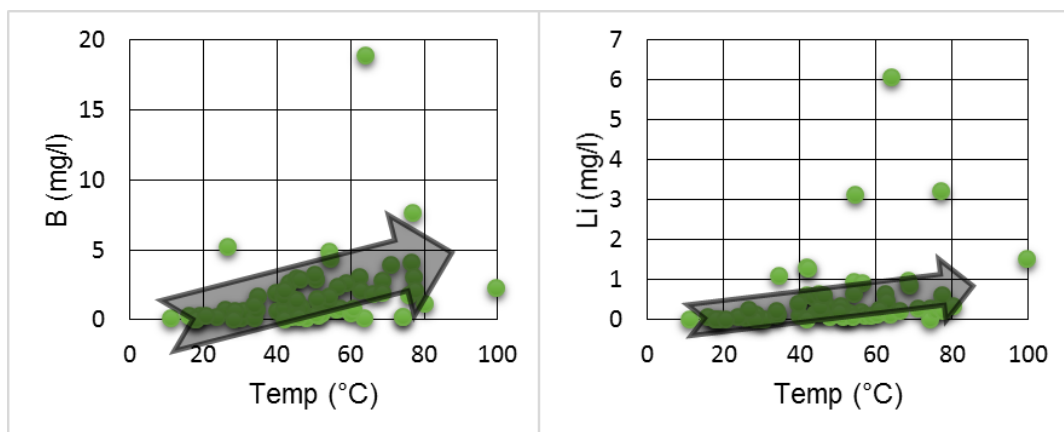


Figura 16. Diagrama binarios de Li⁺, B vs temperatura (°C).

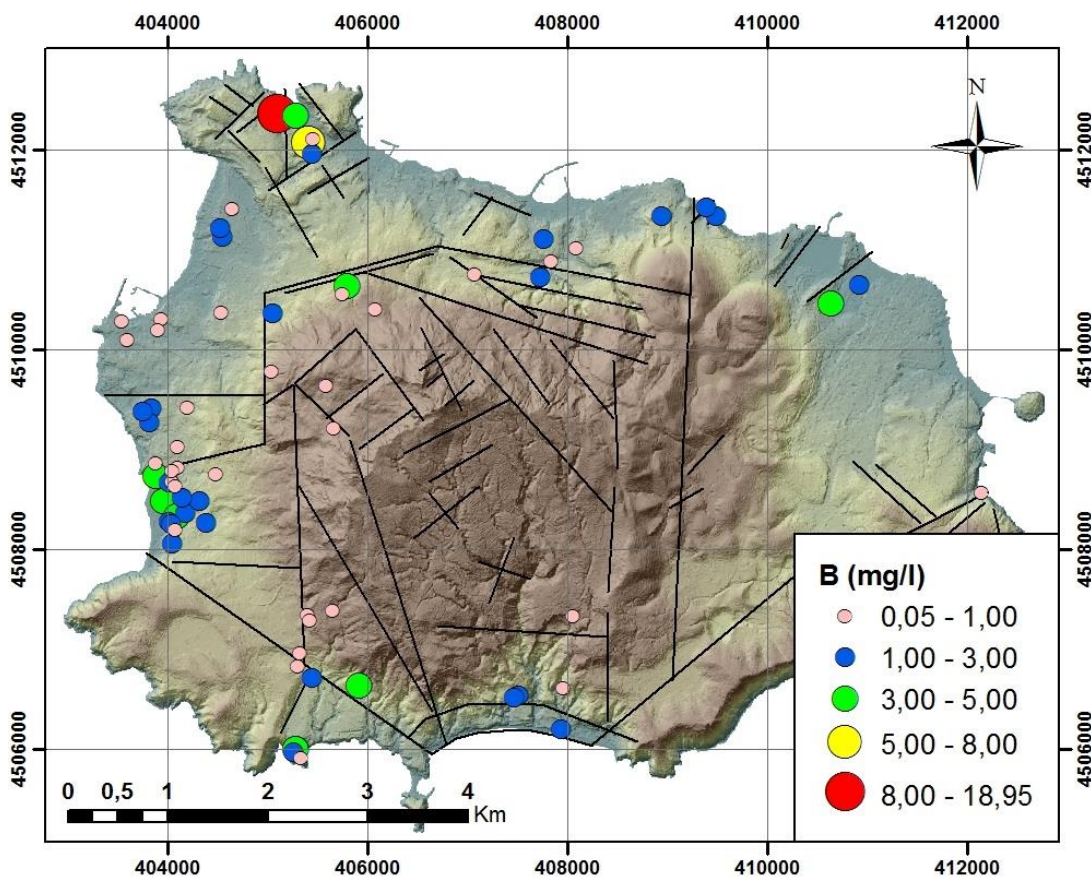


Figura 17. Distribución espacial del B.

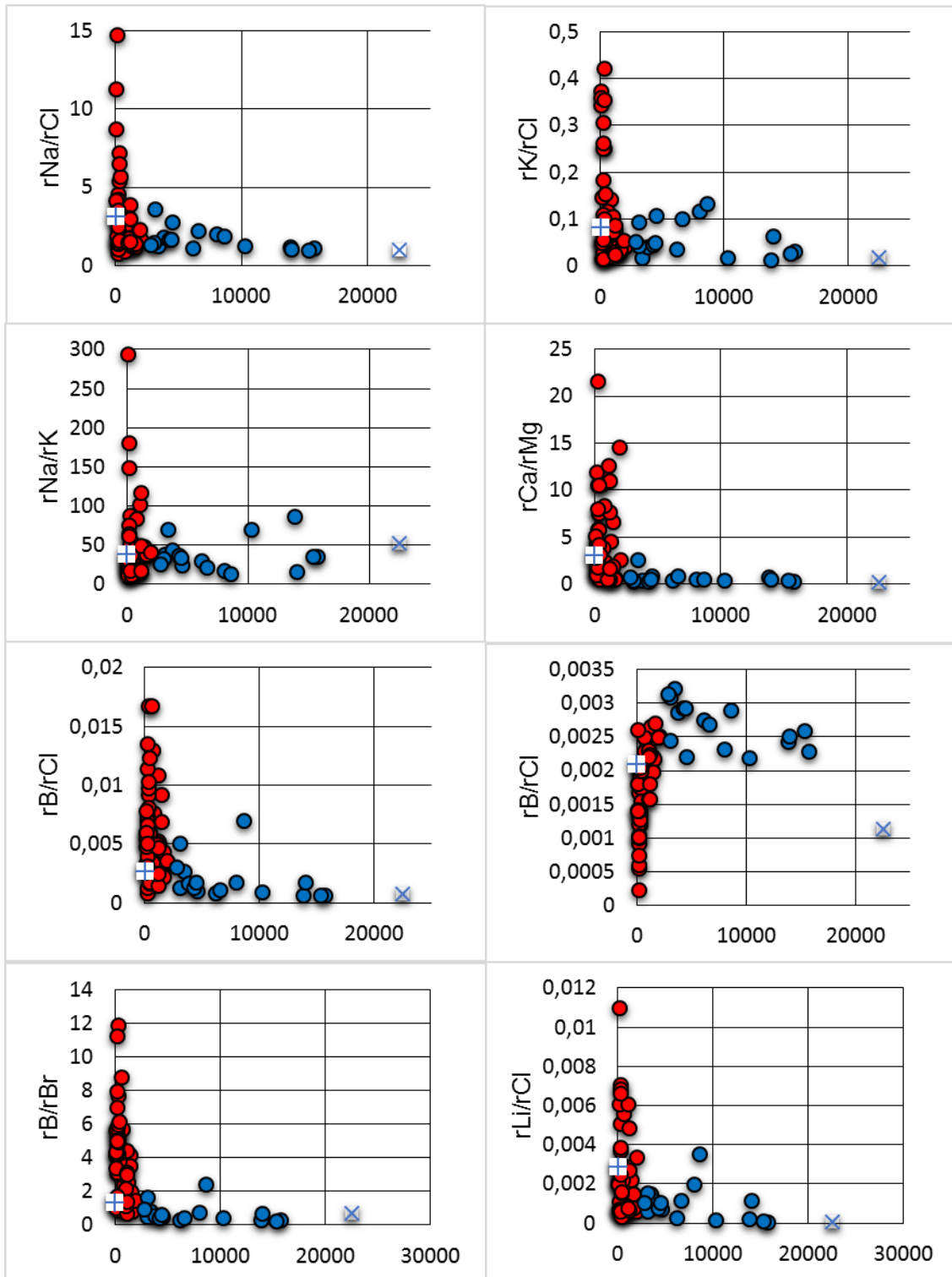


Figura 18. Relaciones (ratios) iónicas calculados v/s cloruro. La cruz (+) representa el ratio iónico del agua dulce y la equis (x) del agua marina. Los círculos rojos corresponden al grupo 1 y los azules al grupo 2.

El segundo grupo, el grupo 2, lo forman muestras (fig. 18: círculos azules) que presentan una clara tendencia hacia los valores típicos de las relaciones iónicas del agua de mar. Además, de un aumento importante en la salinidad con Cl^- entre 2800 y 15733 mg/l, estas presentan concentraciones de Br^- entre 17,3 y 90,9 mg/l. Este grupo comprende muestras que se distribuían en las colas positivas con valores atípicos para los mayoritarios y minoritarios, y cercanas a la media para la Si, Mo y W (análisis univariante). Las muestras de este grupo se distribuyen en zonas costeras fracturadas (fig. 13: círculos) y corresponden al restante 25% ($n=17$) del total de muestras analizadas. En el Anexo C se muestran los estadísticos descriptivos de cada grupo.

En la figura 18 se observa que en las muestras del grupo 2, a medida que aumenta la salinidad los valores calculados tienden al del agua de mar. De hecho, en estas muestras a medida que aumenta la salinidad aumentan las concentraciones relativas de $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$, $\text{Na}^+ > \text{K}^+$, $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{+2}$, $\text{Br}^- > \text{B}$, como resultado, posiblemente, de la intrusión marina.

La mayor dispersión observada en el grupo 1, con valores sobre el ratio marino, puede ser atribuida a la menor participación de agua marina en de estas muestras, lo que resalta el efecto de la interacción agua roca y/o aportes profundos.

La relación $r\text{Br}/r\text{Cl}$, presenta un comportamiento distinto, donde los mayores ratios, con valores sobre el ratio marino se observan en el grupo 2, indicando que el aporte extra de Br^- en las aguas de mayor salinidad, es considerable.

Si, Mo y W no presentan relación con el cloruro, y su relación es inversa (fig. 19). Esto es coherente con su origen más probable que es el aporte profundo y con el hecho que el Cl^- tenga más bien un origen marino en estas aguas. Lo anterior es corroborado por el hecho que Si y W tienen mejor correlación con la temperatura (fig. 20) que con el Cl^- .

Además, la mejor correlación con la temperatura y con el Li^+ y B, con los que presentan un r^2 bastante similar, sugiere un probable aporte profundo para estos elementos. De hecho, aunque los fluidos profundos de alta temperatura podrían acentuar la interacción con la roca, las concentraciones en Mo y W detectadas en las rocas de Isquia ("*bulk rock composition*") son extremadamente bajas (Melluso et al., 2014), validando así su origen.

Además, la localización de las muestras con mayores concentraciones en estos elementos (fig. 21 y Anexo E) se da hacia los bordes del Mt. Epomeo (principales fallas profundas), donde estarían ascendiendo fluidos profundos que en superficie podrían circular entrando en contacto con aguas más someras y, hacia el oeste donde el sistema hidrotermal se encontraría más activo. Las mayores concentraciones de Si, Mo y W se han medido en las muestras del grupo 1 cuya hidrogeoquímica reflejaría estos fluidos profundos.

Para las aguas del grupo 2, las características químicas analizadas permiten deducir que los aportes marinos son de una magnitud mayor a los aportes internos.

Todos estos procesos y aportes mencionados indican que no es trivial el origen de la salinidad en estas aguas y los procesos que la controlan. Lo que sí parece claro es que diferentes procesos fisicoquímicos actúan simultáneamente en las aguas, superponiéndose y confirmando la complejidad de la zona de estudio donde todos los

procesos anteriormente mencionados pueden actuar con diferente intensidad en diferentes zonas del acuífero.

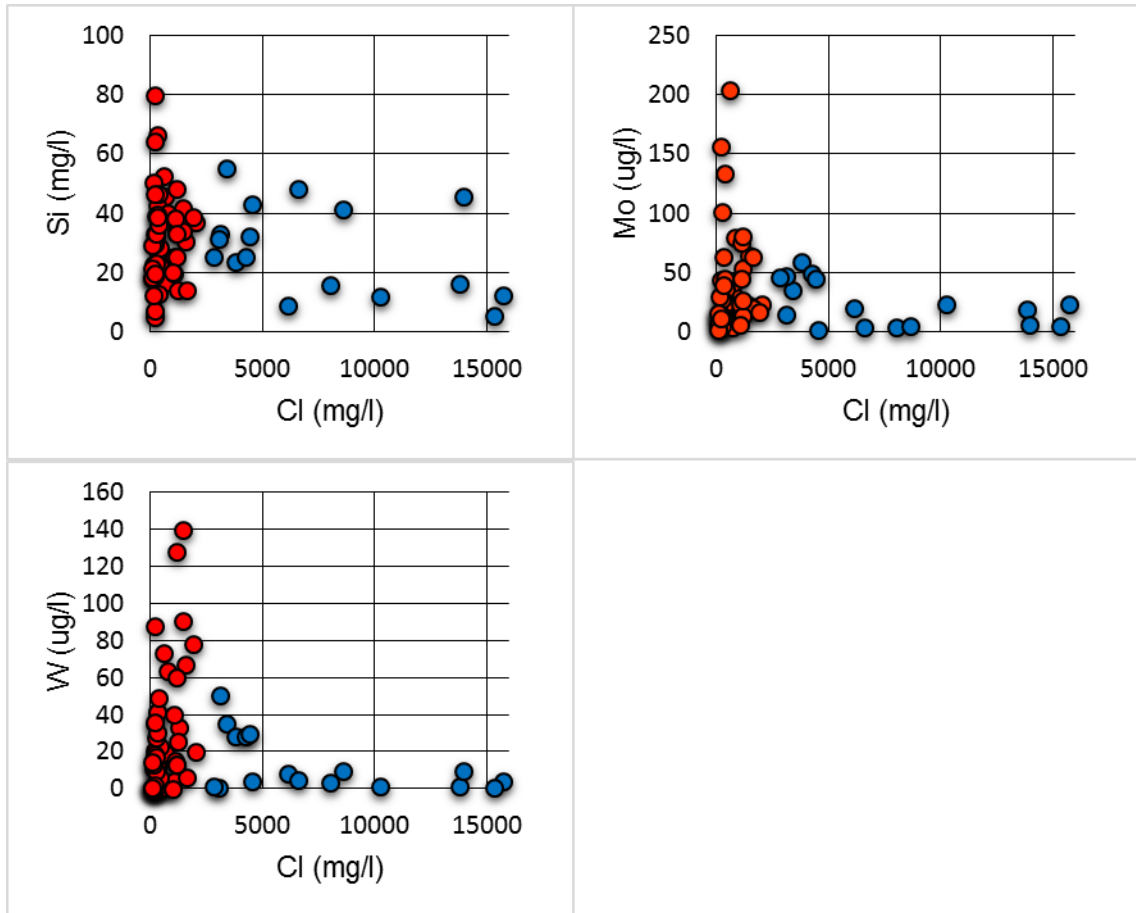


Figura 19. Gráficos de Si, Mo y W versus Cl-. En rojo grupo 1, en azul grupo 2.

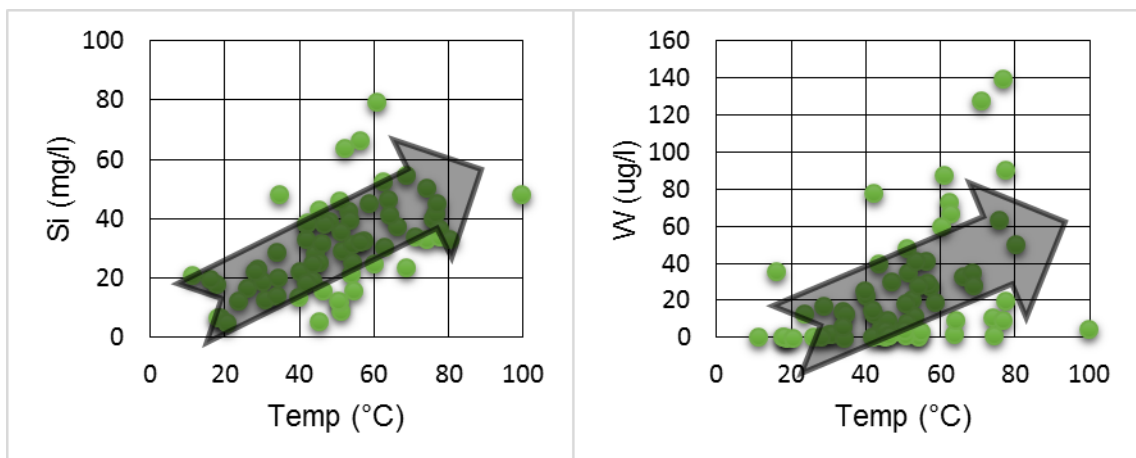


Figura 20. Diagrama binario de temperatura vs Si, W.

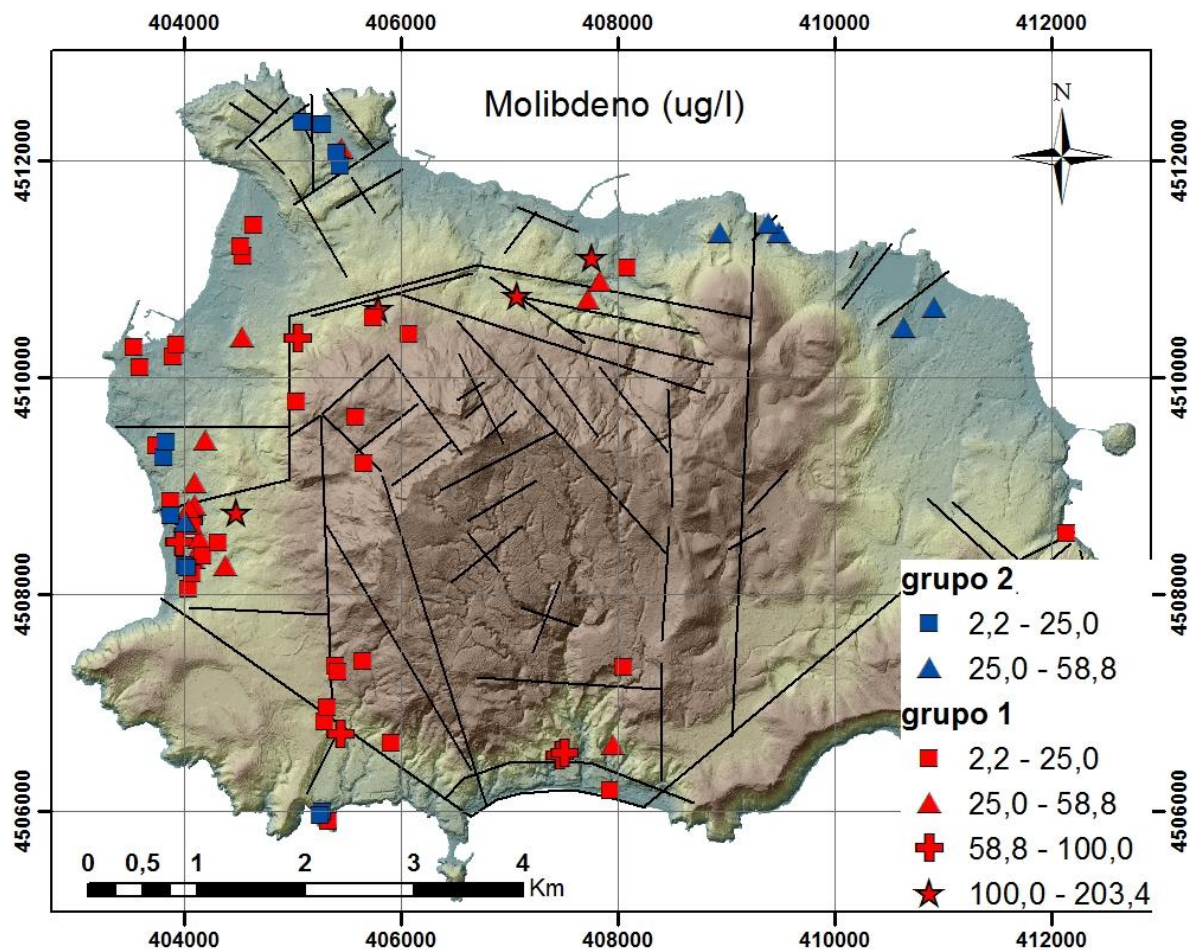


Figura 21. Distribución espacial del Mo. El grupo 1 en rojo y el grupo 2 en azul.

3.3 Factor salino y delta iónico

Con el objetivo de cuantificar el aporte marino en la composición química de cada muestra se ha calculado el factor salino. Este método se usa comúnmente en acuíferos costeros y, en este caso, se considera que el cloruro en estas aguas es de origen marino, validando la aplicación del método para el cálculo del factor salino.

El factor salino calculado (Anexo F) representa el porcentaje de agua de mar en cada muestra. Los resultados indican que en las muestras analizadas se encuentra hasta el 69,7% de agua de mar, aunque la mayoría de las muestras presenta valores inferiores al 10%. En general, las muestras del grupo 1 presentan factor salino menor a 10% y las del grupo 2 mayor a 10%.

En la figura 22 se observa la distribución espacial de los valores calculados; los valores del factor salino más altos se distribuyen en proximidad de la costa. Las muestras n° 8, n°20, n°25 y n°43, en el sector oeste de la isla (Lacco, Citara y St. Angelo) presentan factor salino superior a 60% indicando que estas muestras son fundamentalmente de origen marino. Las muestras que se localizan hacia el centro de la isla presentan bajos valores de factor salino, indicando que el fenómeno de la intrusión marina se ha

mantenido cercano a la costa. La zona de Forio a pesar de estar situada cercana a la costa presenta una baja influencia marina, lo que podría originarse por diversas causas como acuíferos colgados, ausencia de intrusión marina en esa zona, etc.

El hecho que sondeos cercanos presenten valores muy diferentes del factor salino (ej: zona Citara), sugiere que las características hidrogeológicas del acuífero son complejas y podrían estar controladas por una red de fracturas irregulares que dan origen a acuíferos sobreimpuestos (multicapa) y/o acuíferos colgados (niveles impermeables), que pueden ejercer un fuerte control en la intrusión marina.

Para observar la variación en el tiempo del factor salino se han usado los datos (Anexo G) del trabajo de Di Napoli et al. (2009), que corresponden a muestras tomadas entre los años 2002 – 2007. En la figura 23, se muestran los valores calculados. Se observa un claro aumento de la intrusión marina en toda la línea de costa con porcentajes de agua de mar que llegan hasta un 92,6%. En las zonas Maronti (sur Mt. Epomeo), Forio y Este se detectó intrusión marina la cual no había sido observada en el muestreo anterior. En P. Imperatore (suroeste) también se detectó una intensa intrusión marina, pero la ausencia de datos previos en esta zona, limitan su estudio temporal. Hacia el centro de la isla se mantienen bajos valores de factor salino, indicando que este fenómeno no ha avanzado espacialmente en el tiempo.

Este incremento en la intrusión marina podría atribuirse a un mayor bombeo causado por el aumento de spas y pozos termales, fruto del boyante turismo en la isla. El aumento en la intrusión marina estaría generando un input extra de agua fría al sistema, lo que podría causar un enfriamiento del mismo. No obstante usando los datos de temperatura de Di Napoli et al. (2009), no se observa (fig. 24) una disminución en este parámetro, indicando que el sistema termal se ha mantenido estable a pesar del ingreso de agua marina.

Con el fin de determinar el comportamiento de los cationes e identificar los procesos que modifican el contenido teórico de los iones analizados de cada muestra se ha procedido a calcular el delta iónico para cada uno. La figura 25 y 26 muestran el delta iónico calculado para el Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} . En las figuras, se observa que los iones Na^+ y Mg^{2+} , tienen pautas opuestas, el Na^+ tiene valores positivos y el Mg^{2+} negativos, a excepción de unas pocas muestras (n°2, n°24, n°28, n°30 y n°39) con bajos contenidos de agua de mar y bajas temperaturas que presentan déficit en Na^+ localizadas en Forio y Citara, y 2 muestras (n°46, n°49) con exceso en Mg^{2+} . La explicación más lógica de este exceso en Na^+ y déficit en Mg^{2+} es un intercambio iónico directo entre la roca que libera Na^+ al fluido y captura Mg^{2+} de él (Pulido, 2004). Se observa que las mayores desviaciones ocurren en las muestras con indicios de intrusión marina. Debido a la mezcla de aguas, éstas podrían estar sujetas a otros procesos fisicoquímicos como intercambio iónico producto del desequilibrio químico causado por la intrusión marina. Además, la muestra n°46 y n°49 son las únicas que poseen un valor positivo para todos los cationes. El déficit en Mg^{2+} también podría explicarse por otros procesos como precipitación de magnesita, coherente con aguas de alta temperatura.

El K^+ toma valores cercanos a cero indicando un comportamiento mayormente conservativo en la mezcla, con algunos pics positivos (n°20, n°25, n°43, n°47, n°48, n°64,

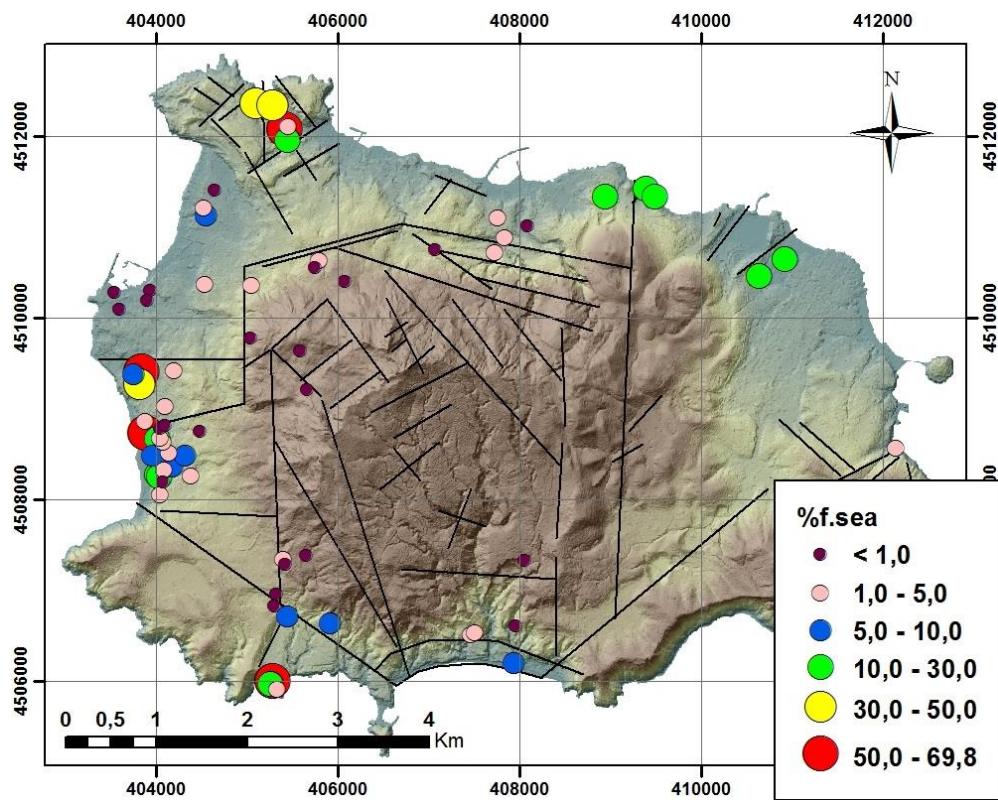


Figura 22. Distribución espacial del factor salino (1999 – 2000).

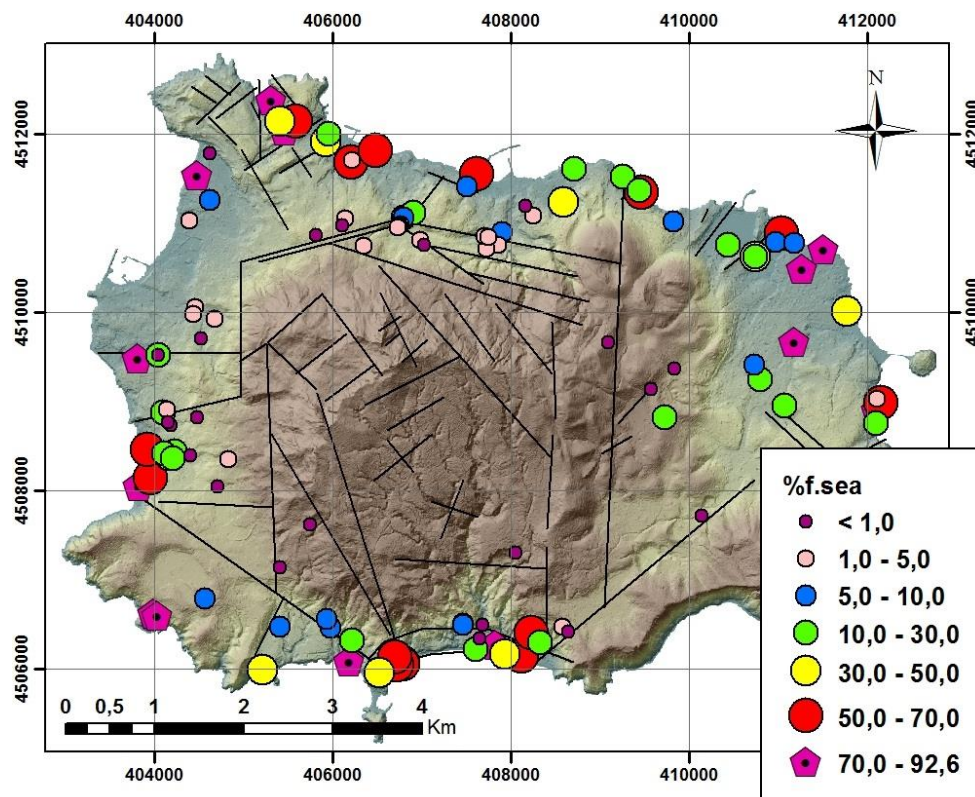


Figura 23. Distribución espacial del factor salino (2002 – 2007), datos tomados de DiNapoli et al. (2009).

n°65) que se corresponden con valores positivos en Na^+ y negativos en Mg^{2+} , sugiriendo procesos de intercambio iónico directo para estos iones.

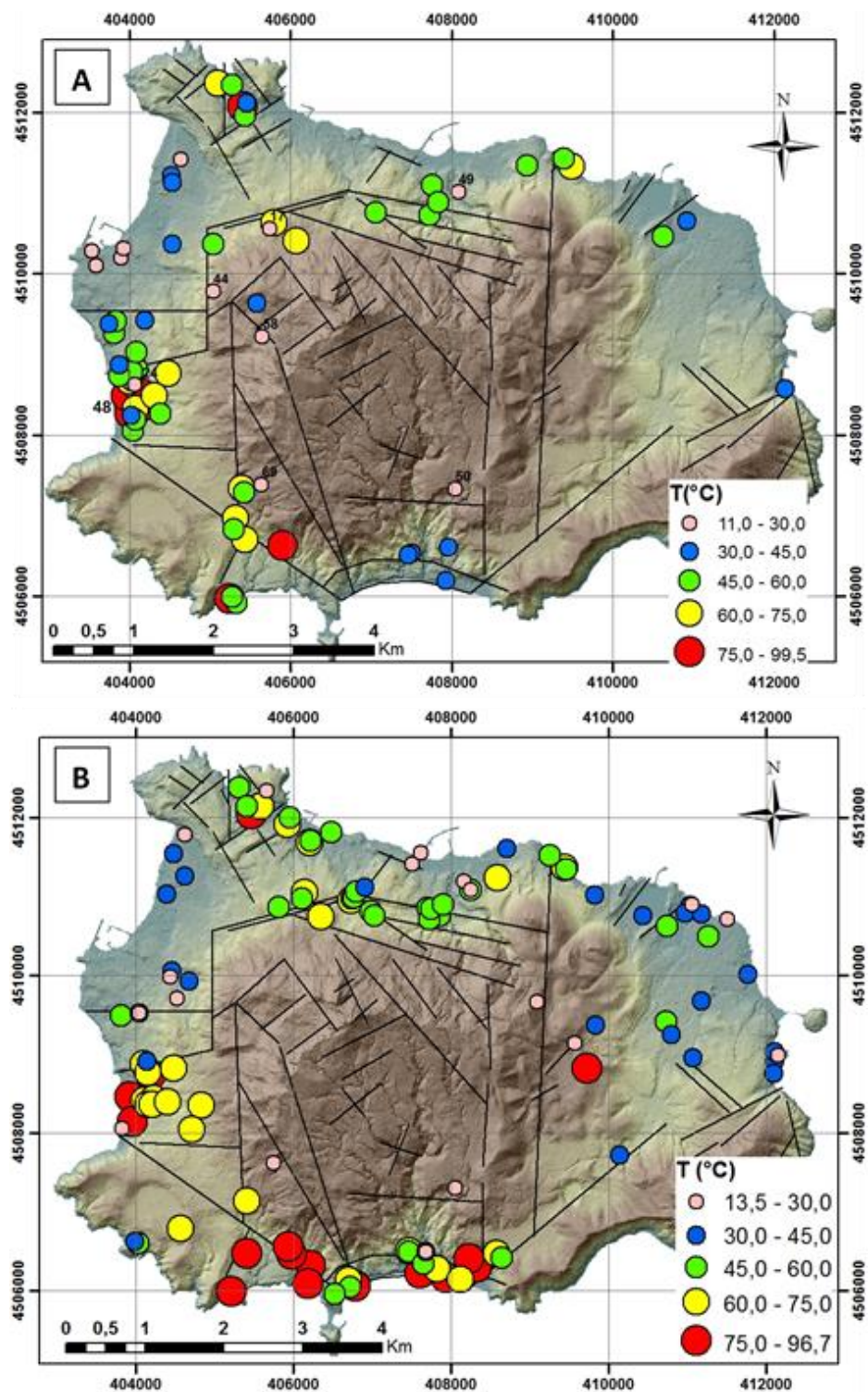


Figura 24. Variación temporal de la temperatura. A] datos de 1999-2000. B] datos de 2002-2007 (DiNapoli et al., 2009).

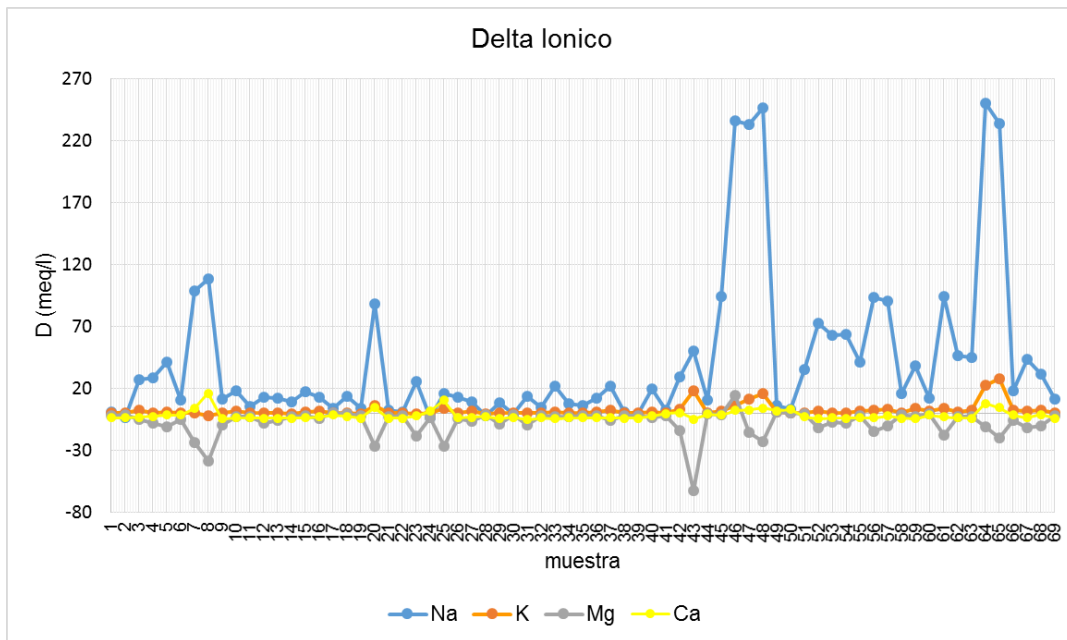


Figura 25. Deltas iónicos calculados para Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ .

El Ca^{2+} toma valores negativos mayormente (fig. 26), que se corresponden con valores positivos en Na^+ , pero dado que esto ocurre en las aguas sin rastros de intrusión marina, es más probable que esto ocurra por procesos de tipo interacción agua roca. Valores positivos en Ca^{2+} se observan en las aguas con intrusión marina (n°8, n°20, n°25, n°47, n°48, n°64, n°65) que se corresponden con los pics negativos en Mg^{2+} , lo que estaría indicando procesos de intercambio iónico inverso y/o disolución de calcita.

De lo expuesto se concluye que los procesos que modifican el contenido teórico de los iones en la zona de mezcla son complejos y no muestran un patrón particular en el espacio. Los procesos de intercambio iónico se observan con mayor claridad en muestras del grupo 2, no obstante no es posible descartar otros procesos afectando el contenido teórico de los cationes.

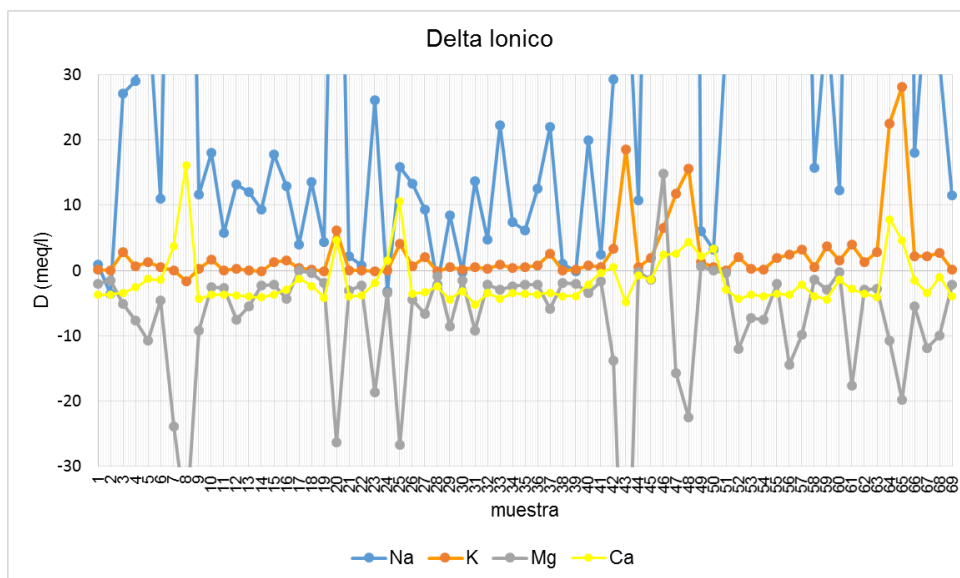


Figura 26. Delta iónico; zoom figura 25.

3.4 Análisis multivariante

Se usó el programa Statgraphics y SPSS para realizar técnicas de análisis geoestadístico multivariante. Estos métodos han sido comúnmente usados en hidrogeoquímica (Join et al., 1997; Meng and Maynard, 2001; Swanson et al., 2001; Cruz et al., 2006). Este tipo de análisis permite observar la relación de las variables en su conjunto, que puede ayudar a obtener interpretaciones hidrogeoquímicas más completas de los procesos que controlan estas variables u origen de las mismas.

3.4.1 Matriz de correlación

La matriz de correlaciones (Tabla 2) entrega una idea de que tan relacionadas se encuentran las variables entre sí, lo que permitió determinar si es adecuado realizar análisis factorial de componentes y clúster, dado que si no presentaran correlación, el análisis sería de poca confiabilidad. El coeficiente ocupado corresponde al de correlación de rangos o de Spearman, el cual no requiere que los datos tengan una distribución normal.

Las variables que presentan una excelente correlación ($>0,75$) son: $[Cl^{-}, Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Br^{-}, Sr^{2+}]$, $[K^{+}, B, Sr^{2+}, Li^{-}]$ y $[B, Li^{-}]$. Las variables que presentan una buena correlación ($0,50 - 0,75$) son: $[T^{\circ}, Si]$, $[Cl^{-}, B]$, $[Na^{+}, B, Li^{-}]$, $[K^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Br^{-}]$, $[B, Br^{-}, Sr^{2+}]$, $[Br^{-}, Li^{-}]$ y $[Sr^{2+}, Li^{-}]$. Los que presentan una posible correlación son ($0,45 - 0,50$): $[T^{\circ}, W]$, $[Cl^{-}, Li^{-}]$, $[Si, Mo]$ y $[Mo, W]$.

Tabla 2. Matriz de correlación de las variables estudiadas.

| | T° | Ph | Cl | Na | K | Mg | Ca | B | Br | Sr | Li | Si | Mo | W |
|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|------|
| T° | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| Ph | -0,32 | 1,00 | | | | | | | | | | | | |
| Cl | 0,25 | -0,35 | 1,00 | | | | | | | | | | | |
| Na | 0,34 | -0,41 | 0,92 | 1,00 | | | | | | | | | | |
| K | 0,33 | -0,48 | 0,73 | 0,85 | 1,00 | | | | | | | | | |
| Mg | 0,15 | -0,35 | 0,91 | 0,88 | 0,65 | 1,00 | | | | | | | | |
| Ca | 0,12 | -0,42 | 0,90 | 0,88 | 0,66 | 0,91 | 1,00 | | | | | | | |
| B | 0,36 | -0,53 | 0,52 | 0,58 | 0,75 | 0,41 | 0,42 | 1,00 | | | | | | |
| Br | 0,27 | -0,38 | 0,99 | 0,92 | 0,74 | 0,90 | 0,89 | 0,56 | 1,00 | | | | | |
| Sr | 0,19 | -0,40 | 0,91 | 0,86 | 0,76 | 0,80 | 0,88 | 0,64 | 0,91 | 1,00 | | | | |
| Li | 0,30 | -0,46 | 0,47 | 0,61 | 0,85 | 0,34 | 0,38 | 0,89 | 0,51 | 0,63 | 1,00 | | | |
| Si | 0,57 | -0,16 | -0,19 | -0,10 | 0,02 | -0,31 | -0,28 | 0,14 | -0,18 | -0,16 | 0,18 | 1,00 | | |
| Mo | 0,23 | 0,07 | -0,19 | -0,18 | -0,19 | -0,22 | -0,25 | 0,01 | -0,19 | -0,21 | -0,07 | 0,44 | 1,00 | |
| W | 0,45 | 0,15 | -0,18 | -0,15 | -0,16 | -0,22 | -0,28 | 0,12 | -0,18 | -0,22 | -0,03 | 0,41 | 0,47 | 1,00 |

Se observa que, en general, las variables se encuentran relacionadas entre sí, a excepción del pH y, en menor grado, Si, W y Mo. Por ende es válido realizar análisis clúster y de componentes principales. Dada la baja relación del pH con el resto de las

variables y la escasa información que aporta, esta variable no se consideró en los análisis multivariante realizados.

3.4.2 Análisis clúster

Los análisis clúster son un método comúnmente usado para clasificar observaciones o variables, para poder definir grupos más o menos homogéneos y enfatizar sus relaciones genéticas (Davis, 1986). Con el programa Statgraphics se realizó un análisis clúster de la base de datos con 69 filas (observaciones: muestras) y 13 columnas de variables. Se realizó análisis en modo Q, que permite determinar las similitudes entre las observaciones y, en modo R, que considera las variables.

Para el análisis en modo R el método de agrupamiento fue promedio de grupo y la distancia la euclidiana cuadrada ($\sum(x_i-y_i)^2$). Para el análisis en modo Q el método de agrupamiento fue el método de Ward's (Ward, 1963) y la distancia de City-Block ($\sum|x_i-y_i|$). El promedio de grupo define la distancia entre 2 clúster como la distancia promedio de todos los miembros de un clúster y todos los miembros del otro. El método de Ward define la distancia entre 2 clúster como la suma cuadrática ANOVA (análisis de la varianza).

Los dendrograma son la representación gráfica del análisis clúster, donde el ancho de las barras indica el grado de similitud entre las variables. En la figura 27 se muestra el análisis en modo R, donde el núcleo Br-Cl presenta la máxima similitud y el de Mo-W la menor. Se distinguen 3 grupos de variables: [B, Li⁻, K⁺]; [Br⁻, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺] y [Mo, W, Si, T^o].

Interpretando estos grupos desde un punto de vista hidrogeoquímico se pueden asociar a los distintos procesos que se dan en el sistema hidrogeológico estudiado. El grupo [Br⁻, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺] corresponde a las variables con mayor similitud entre ellas y se asocian a la intrusión marina. El grupo [B, Li⁻, K⁺] se relaciona con el grupo de menor distancia y de mayor distancia, sugiriendo que estos elementos presentan diferentes fuentes que aportan a su concentración. El grupo [Mo, W, Si, T^o] son las variables con mayor distancia entre ellas y se asocian a aportes internos.

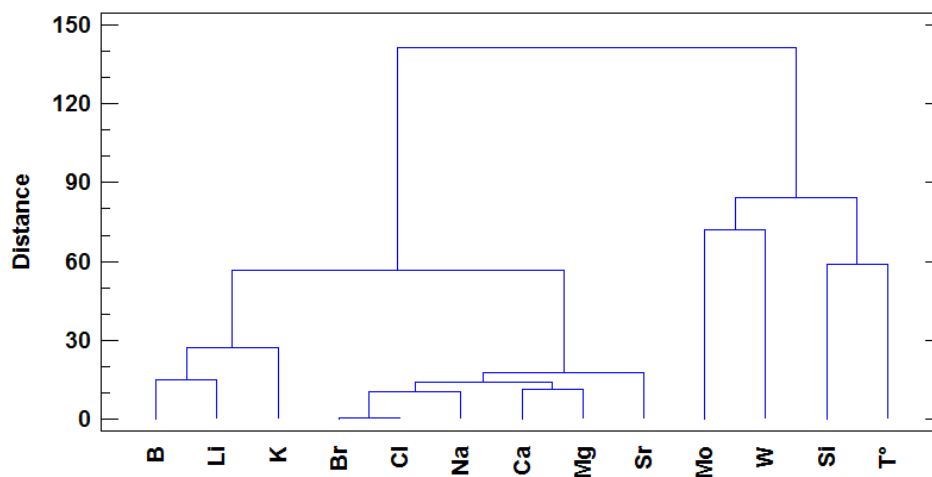


Figura 27. Dendrograma para el análisis en modo R.

El análisis clúster en modo Q (fig. 28), permite identificar los 2 grupos de agua mencionados (relaciones iónicas), corroborando así las interpretaciones realizadas y los criterios usados para la clasificación de estas aguas. El grupo 1 se subdivide en 2 clúster; el de menor salinidad (~FW) y otro con salinidades mayores (transición). En la figura 29 se puede observar su localización. En el Anexo H se presentan los promedios de cada variable en cada grupo (clúster) identificado.

El grupo 1 (~FW) corresponden a aguas de pH ~ neutro, bajas en C.E, temperaturas y factor salino. Son aguas poco salinas con composición similar al agua dulce, localizadas mayormente lejos de la costa (Mt. Epomeo y Forio).

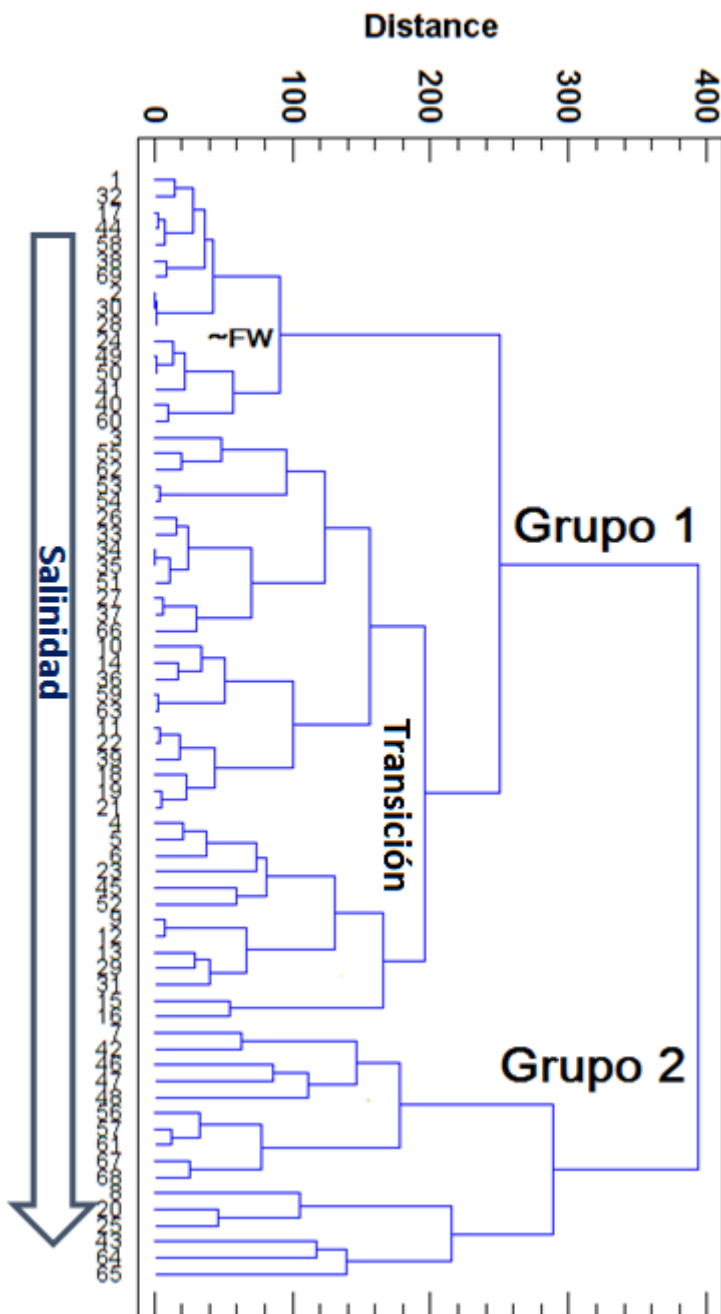


Figura 28. Dendrograma para análisis clúster en modo Q.

El grupo 1 de transición son aguas de alta temperatura con salinidades moderadas y bajos valores de factor salino (<10%). Presentan las menores concentraciones en Ca^{2+} y Mg^{2+} y las mayores concentraciones en Si, Mo y W. Estas aguas se han muestreado cerca de zonas fracturadas (Citara y los bordes del Mt. Epomeo) donde los procesos dominantes son los procesos de interacción agua-roca acentuados por la favorable circulación de fluidos hidrotermales de alta temperatura. Estas aguas tienen una composición intermedia entre el grupo 1 (~agua dulce) y el grupo 2 de mayor salinidad, en algunos casos más cercano los del grupo 1 (~agua dulce) o más cercanos a la intrusión marina. Los procesos identificados actúan superponiéndose dependiendo de la localización de la muestra, por ejemplo las muestras que tienen rasgos de intrusión marina pero en un porcentaje no muy elevado se colocan entremedio (grupo de transición).

El grupo 2 son aguas con altos porcentajes de agua marina, las mayores concentraciones en los mayoritarios y los minoritarios, bajas en Si, Mo y W y altas temperaturas. Estas aguas se distribuyen alrededor de la costa donde se ha detectado la presencia de la intrusión marina.

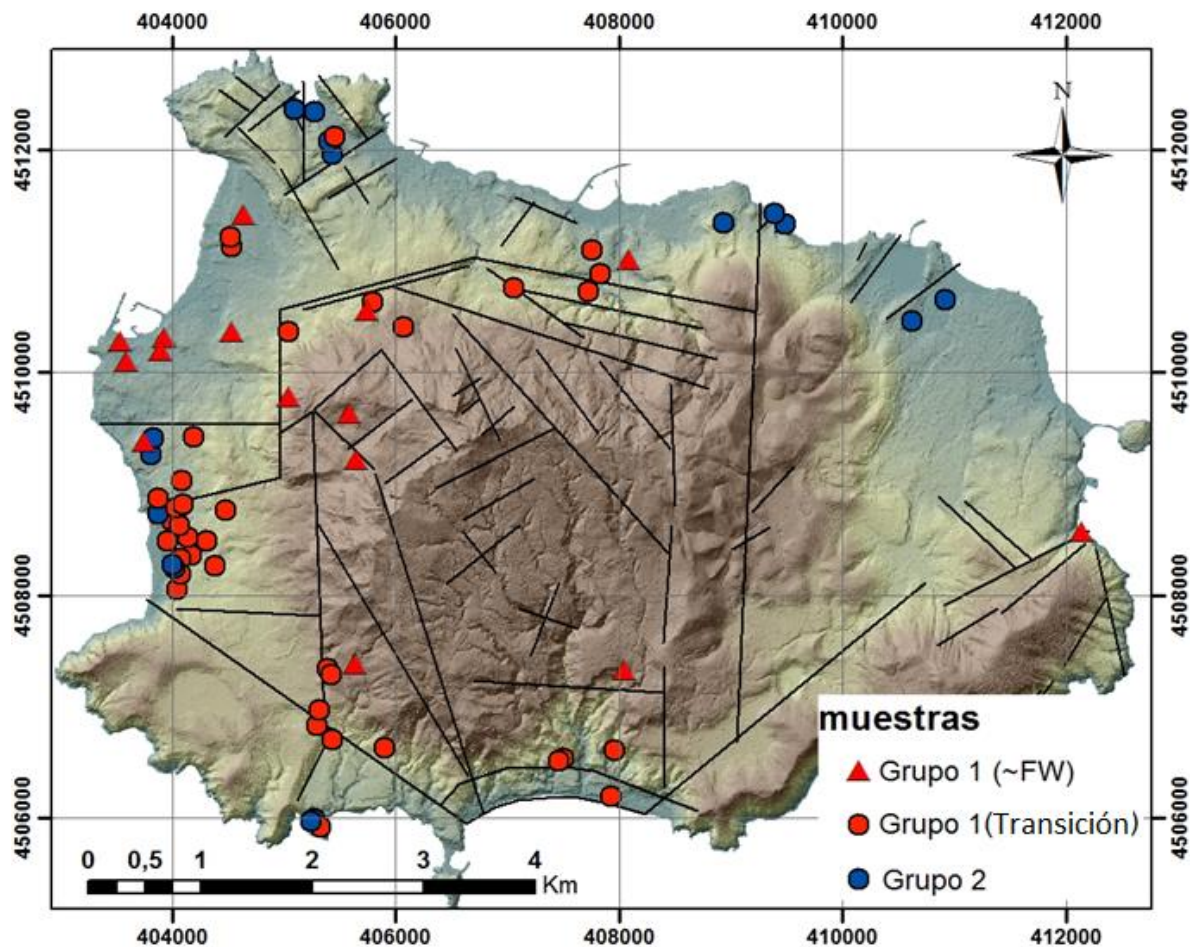


Figura 29. Localización los grupos (clúster) identificados.

3.4.3 Análisis factorial

El análisis factorial (AF) es una técnica de agrupación de variables que permite determinar los procesos que controlan la composición química de estas aguas. Este tipo de análisis ha sido ampliamente utilizado para la interpretación de datos hidrogeoquímicos (Cruz et al., 2006; Koh et al., 2006; Daniele et al., 2008; Furi et al., 2011).

El AF se realizó con el programa SPSS, sobre la misma base de datos que el análisis clúster, los factores fueron extraídos de la matriz de correlación de las variables mediante el análisis de componentes principales (ACP). Se usó la rotación quartimax, que minimiza el número de factores necesarios para explicar cada variable y simplifica la interpretación de las variables observadas.

Se tomaron en cuenta los indicadores empleados para examinar el grado de asociación entre las variables (Anexo I). El estadístico KMO permite asegurar un buen análisis factorial. Para que estadísticamente sea válida una factorización, el índice KMO debería ser al menos 0,6. En este caso, el KMO obtenido es 0,8, por lo cual la factorización realizada es válida. El Test de Bartlett para esfericidad prueba la hipótesis de que la matriz de correlación es una matriz de identidad, lo que indica que no comparten una varianza común. Debido a que el valor-P es $<0,05$, esa hipótesis se rechaza.

Del AF se extrajeron 3 factores principales (tabla 3) con autovalores mayores a 1, que explican un 84% de la varianza total, lo que es suficiente para dar una buena idea de la estructura de los datos. Las variables con puntuación próximas a 1 forman el factor indicando su similitud, mientras que las que son próximas a 0 no forman el factor. Se definieron como cargas altas las mayores a 0,7, moderadas entre 0,5 – 0,7, las cargas menores a 0,5 se consideraron que no actuaban en el factor.

Tabla 3. Resultados obtenidos del análisis factorial.

| | F1 | F2 | F3 |
|--------------------|-------------|-------------|--------------|
| T° | 0,29 | 0,75 | 0,17 |
| Cl | 0,98 | -0,02 | 0,00 |
| Na | 0,95 | 0,03 | 0,16 |
| K | 0,76 | 0,01 | 0,57 |
| Mg | 0,95 | -0,11 | -0,13 |
| Ca | 0,95 | -0,16 | -0,08 |
| B | 0,53 | 0,19 | 0,73 |
| Br | 0,98 | -0,02 | 0,05 |
| Sr | 0,91 | -0,09 | 0,22 |
| Li | 0,49 | 0,09 | 0,85 |
| Si | -0,20 | 0,75 | 0,29 |
| Mo | -0,17 | 0,71 | -0,15 |
| W | -0,16 | 0,78 | -0,05 |
| Autovalor | 7,13 | 2,56 | 1,17 |
| % Varianza | 54,87 | 19,71 | 9,01 |
| % Acumulado | 54,87 | 74,58 | 83,59 |

El factor 1 (F1) explica el 55% de la varianza, siendo el factor de mayor relevancia en la composición de las aguas. Las variables con cargas factoriales altas son Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Br^- , Sr^{2+} y moderadas B y Li^+ . Estas variables, responsables del mayor porcentaje del quimismo observado, pueden asociarse a la presencia de agua marina (Daniele, 2007; Daniele et al., 2008; Panda et al., 2006).

El factor 2 (F2) explica el 20% de varianza y se encuentra saturado por las variables T°, Si, Mo y W. Estas variables han sido asociadas a procesos de interacción agua-roca y/o aportes profundos. Dado que estos 3 elementos son difíciles de incorporar al fluido, las altas temperaturas de estas aguas proveen las condiciones termodinámicas necesarias para la lixiviación de elementos pesados como Mo y W. Di Napoli et al. (2012) indican que la sílice se estaría originando por procesos de interacción agua roca en el acuífero hidrotermal superficial. Lima et al. (2003) asociaron las variables W, Li^- , B, K^+ , entre otras a procesos de interacción con la roca volcánica (latita, traquita, traquita alcalina y fonolita), no obstante también asociaron las variables Si, Mo y W a mineralización debido a la circulación de fluidos hidrotermales. Las mayores concentraciones en Li^+ y B respecto a los trazas, asociados a procesos de interacción con la roca se debería a las menores concentración de trazas en la roca, además de que el Li^+ y B se comportan de una manera más conservativa en el fluido, a pesar de que el Mo y W tienen un comportamiento relativamente móvil en sistema hidrotermales (Kaasalainen et al., 2015) estos se disuelvan con mayor dificultad y pueden precipitar (sulfatos) y/o incorporarse a la roca más fácilmente. El Mo ha sido detectado en fluidos de fumarolas calientes (Hedenquist et al., 1995), y normalmente los metales son transportados por los fluidos magmáticos profundos. Por lo expuesto he asociado el F2 a procesos de tipo interacción agua roca volcánica (disolución/precipitación) y mezcla de fluidos profundos (gases volcánicos) con aguas meteóricas.

El factor 3 (F3) explica el 9% de varianza y se encuentra fuertemente saturado por las variables B, Li^+ y K^+ . La elevada concentración de B en el agua de mar hace que sea considerado como indicador de intrusión marina (Giménez, 1994; Sanchez-Martos et al., 1999). No obstante dado el contexto geológico de Isquia, con rocas altamente salinas y volcánicas (ricas en B y K^+), y el probable origen de estos iones, es dado, al menos en parte, por la disolución o alteración de las mismas (Harder 1974; Rose et al., 2000; Risacher y Fritz, 1991), las variables Li^+ , B y K^+ se han asociado a fluidos circulantes por materiales salinos y/o volcánicos (Daniele 2007; Daniele et al. 2008; Kaasalainen et al., 2015), y también a aportes de fluidos profundos (Giggenbach et al., 1992; Capasso et al., 2001). Morell et al., (2008) sugirieron este aporte para explicar las concentraciones anómalas de Li^+ y B. El hecho que el B, Li^+ y K^+ presenten cargas factoriales parecidas en F1 y F3 (Tabla 3), confirma los orígenes más probables para estos iones; marino e interno.

Una vez estimados los factores comunes, es importante calcular las puntuaciones que éstos presentan en cada muestra; esto es la intensidad con la cual el factor actúa en cada muestra. Los autovalores permiten establecer la importancia de cada uno de los factores en cada punto acuífero muestreado (Daniele 2007) y, observar si poseen alguna distribución particular. La figura 30 y 31 muestran las puntuaciones factoriales obtenidas, los círculos azules corresponden al grupo 2, el grupo 1 en rojo; los cuadrados corresponden al grupo 1 ~FW y los círculos al de transición.

La figura 30 muestra las puntuaciones factoriales obtenidas para F1 y F2, se observa que las muestras del grupo 2 se localizan en el eje positivo para F1, de acuerdo con los resultados obtenidos, estas muestras presentan como su mayor rasgo hidrogeoquímico la intrusión marina.

Para el F2 las muestras de mayor salinidad presentan valores negativos indicando que los aportes internos no son el principal proceso fisicoquímico en esta agua. Algunas muestras de este grupo (n°23, n°43, n°46, n°48, n°56, n°57, n°61) presentan un F2 positivo indicando que la ocurrencia y superposición de procesos es diferente en las muestras analizadas. Las muestras del grupo 1 se localizan en el eje negativo para F1 indicando que el principal proceso no es la intrusión marina. Las aguas menos salinas (~FW) se localizan en el eje negativo para ambos factores, quizás debido a la baja o nula interacción con el sistema. Las aguas del grupo 1 de transición (n°9, n°15 y n°16) situadas en el eje positivo del F2 serían las que presentan una mayor influencia de las variables que saturan este factor.

La figura 31 muestra las puntuaciones factoriales obtenidas para F1 vs F3. Se observa que las muestras del grupo 1 se localizan entre -1 y 1 para el F3 indicando una moderada incidencia de este factor en estas aguas. Las muestras de mayor salinidad (n°8, n°20, n°25) presentan puntuaciones negativas para F3, corroborando que su alta salinidad se encuentra dominada por la intrusión marina.

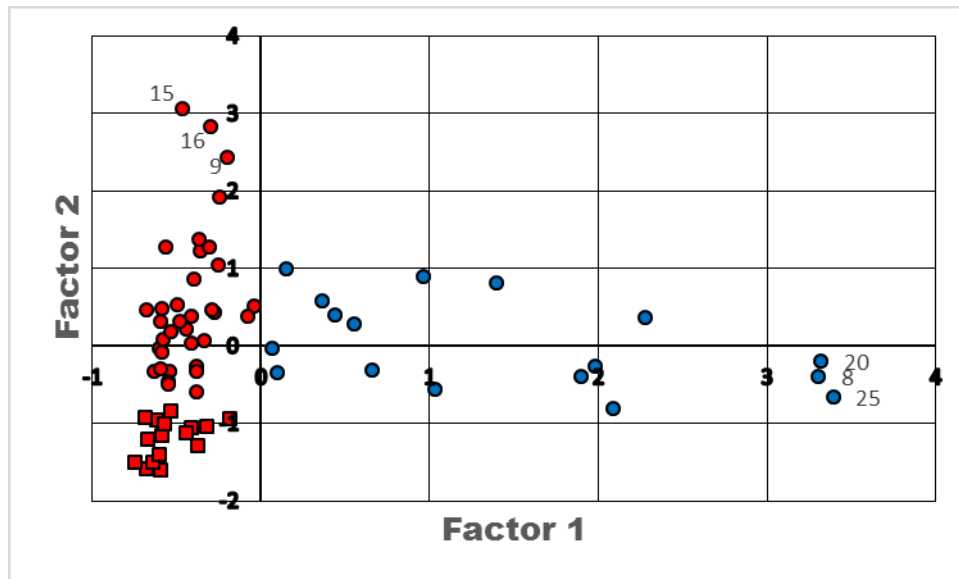


Figura 30. Puntuaciones factoriales de F1 vs F2.

Las muestras n°43, n°64 y n°65, presentan altas puntuaciones factoriales para el F1 y F3 indicando que además de la intrusión marina, los aportes internos (interacción con la roca y ascenso de fluidos profundos) tienen una alta incidencia en su composición. Hecho particularmente evidente para la muestra 65 donde la incidencia del F3 es hasta mayor que la del F1.

Para observar la distribución espacial de la incidencia de los factores en los puntos acuíferos muestreados, estos se mapearon mediante el método del inverso de la distancia. Este método interpola un valor para cada punto del área de estudio a partir de los valores medidos y en función de la distancia de éstos, asignándole mayor peso a los

más cercanos. El método asume que cada valor medido tiene una influencia local, que disminuye con la distancia, lo que es acorde a nuestro sistema, altamente heterogéneo con muestras cercanas con características muy distintas. La ausencia de datos en la zona central y sur-este de la isla comporta que los valores estimados en esas zonas presenten los mayores errores. Los mapas de distribución de las puntuaciones factoriales explican el 84% de la varianza de los datos y representan una síntesis de los procesos fisicoquímicos que se dan en el sistema de Isquia.

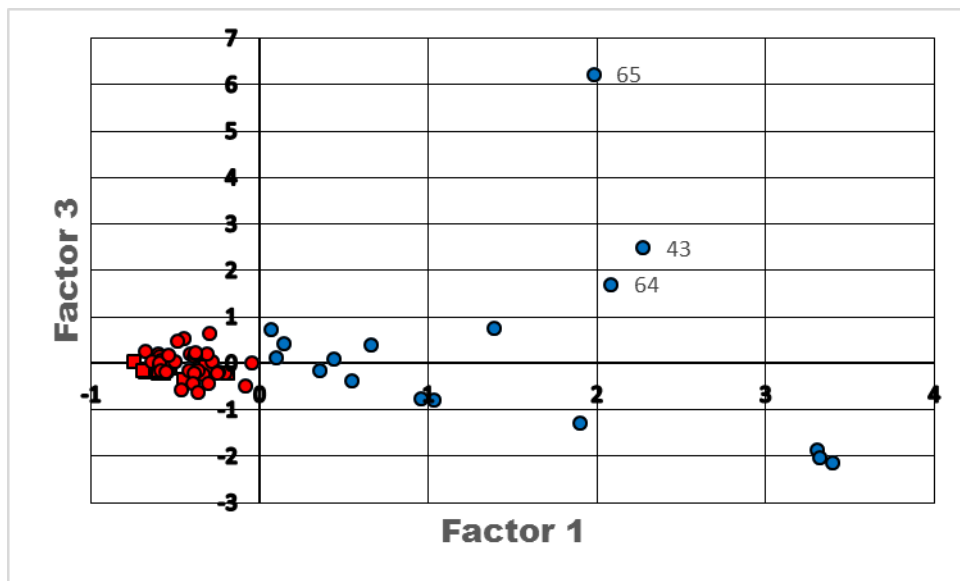


Figura 31. . Puntuaciones factoriales de F1 vs F3.

La figura 32 muestra la distribución espacial del F1 asociado a la intrusión marina; se observa que las puntuaciones positivas se dan en la franja costera oeste (norte, centro y sur) y noreste, con mayor incidencia en las zonas de Lacco, Forio y St. Angelo. Estos resultados son coherentes con los resultados obtenidos a lo largo de esta memoria. El fenómeno de intrusión marina parece avanzar de la costa hacia el interior de la isla, con extensión limitada. Las puntuaciones negativas están distribuidas mayormente hacia el centro de la isla, pero también en algunas zonas costeras (Forio, Casamicciola y sur del Mt. Epomeo).

La figura 33 muestra la distribución espacial del factor 2, cuyas variables que lo saturan se asociaron a interacción con la roca volcánica y mezcla de fluidos profundos con aguas meteóricas. Su distribución indica que los valores positivos se dan en las muestras en la zona norte (Casamicciola) y suroeste (Citara y St. Angelo) que limitan con los bordes del Mt. Epomeo, alejado de la costa.

La distribución del factor 3 (fig. 34) presenta puntuaciones factoriales positivas en las muestras situadas cerca de zonas costeras fracturadas; por ejemplo las localizadas al sur de Citara, borde sur del Mt. Epomeo (Panza y Maronti) y Porto. En la zona de Lacco el F3 estaría actuando con mayor intensidad, superponiéndose con el F1.

La zona de Forio presenta puntuaciones negativas para los 3 factores, sugiriendo que estas aguas no han sido alteradas significativamente por los procesos de intrusión marina ni aportes internos. Considerando esto, junto a que en esta zona las aguas presentan baja temperatura, baja concentración de los iones estudiados y es una zona

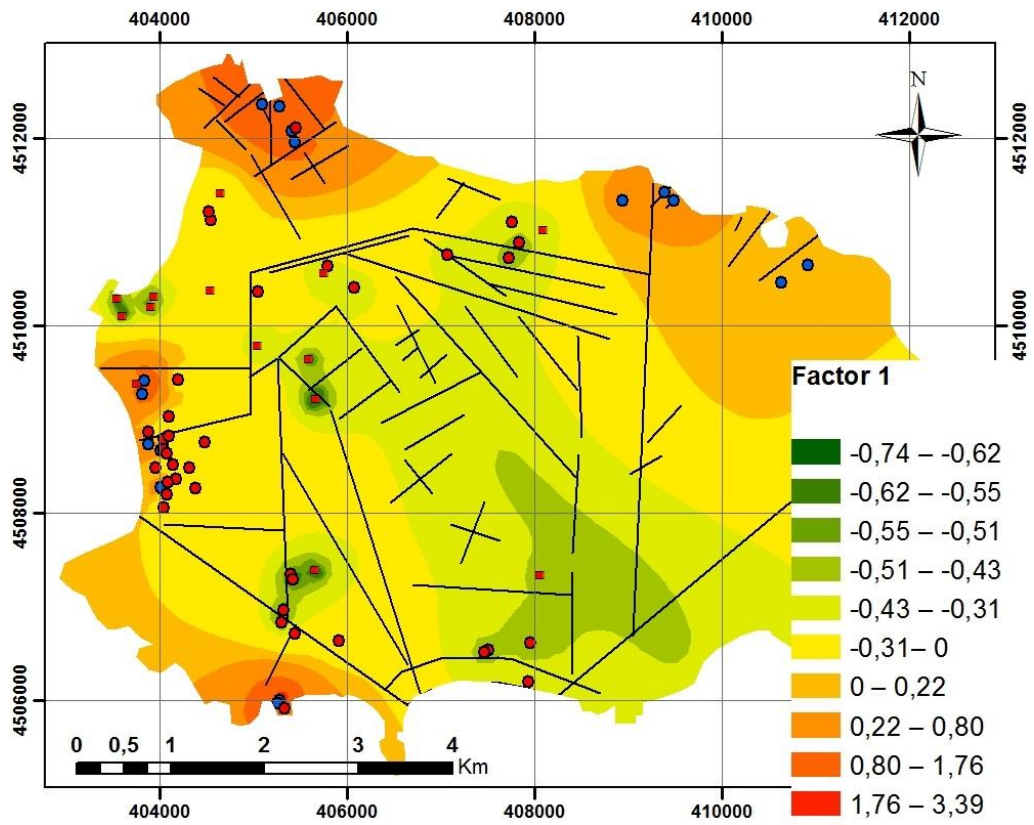


Figura 32. Mapa de la distribución espacial del factor 1.

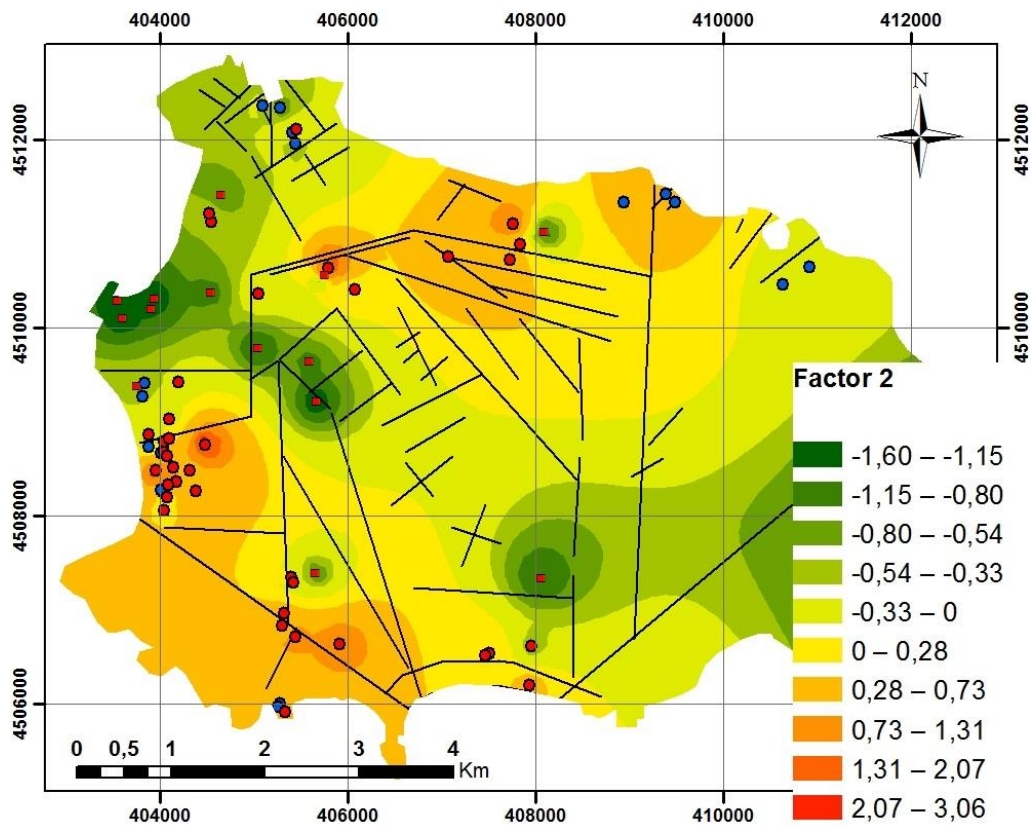


Figura 33. Mapa de la distribución espacial del factor 2.

donde no se han descrito estructuras, es posible sugerir que estas aguas no hayan interactuado con el sistema hidrotermal de Isquia, probablemente debido a una escasa conexión hidráulica. Se sugiere que puedan ser aguas recién infiltradas, alojadas en acuíferos colgados y/o confinados.

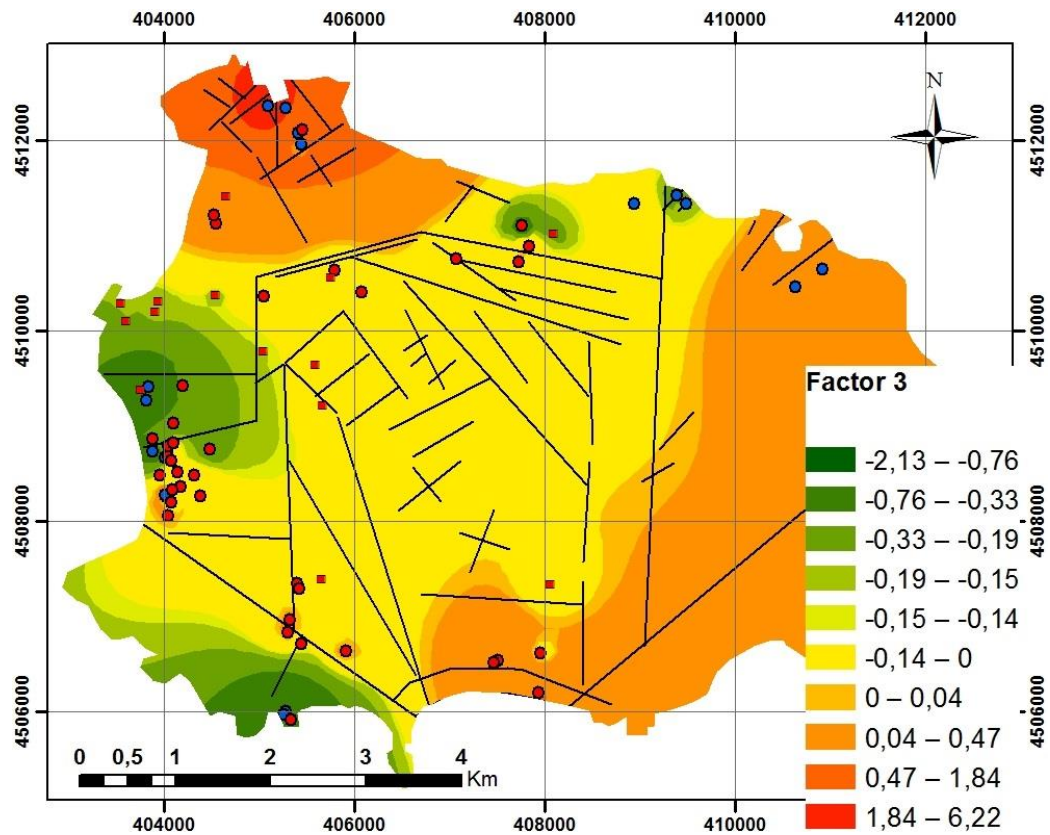


Figura 34. Mapa de la distribución espacial del factor 3.

4 Modelo esquemático

Basado en los resultados y discusiones señaladas, se ha propuesto el siguiente modelo esquemático de funcionamiento del sistema hidrotermal de Isquia.

Aguas meteóricas caen en la superficie de la isla, donde en una parte menor escurren superficialmente y mayormente infiltran en niveles someros, recargando los acuíferos superficiales hospedados en depósitos porosos (sedimentarios) y/o fracturados (piroclastos) o poco consolidados (ej: depósitos de avalancha). Estas aguas podrían ser representadas por las aguas dulces (~FW) del grupo 1, localizadas en Forio y el Mt. Epomeo que han sufrido una baja o nula interacción con el medio. Estas aguas meteóricas pueden infiltrar y dado el alto gradiente termal, a unos 100 m se podrían calentar hasta unos 100°C (Carlino et al., 2014) y ascender rápidamente, evidenciada por muestras sobre el Mt. Epomeo y Citara con altas temperaturas y bajas C.E. También pueden seguir descendiendo a mayores profundidades por las fallas principales que delimitan el Mt. Epomeo y en su camino interactuar con fluidos magmáticos, mayormente en fase vapor y ascender como fluidos hidrotermales. Dado que estos fluidos tienen una circulación más larga y son de alta temperatura, la interacción con la roca es más intensa.

La cámara magmática situada a unos 2-3 km de profundidad libera fluidos magmáticos que ascienden por las fallas que bordean el Mt. Epomeo y hacia la superficie pueden esparcirse circulando por los sistemas de fallas en la zona norte y sur oeste. Mezclándose con aguas superficiales (meteóricas mayormente) formando un fluido diluido de alta temperatura rico en metales, lo cual favorece la interacción con la roca. Esta posibilidad se considera válida para las aguas del grupo 1 con aportes internos (de transición). Estas aguas se observan hacia los bordes del Mt. Epomeo, hacia el norte (Casamicciola), oeste (Citara) y sur (St. Angelo, Panza y Maronti).

Ha quedado demostrado que hacia la costa el proceso predominante es la intrusión marina (muestras del grupo 2), especialmente en las zonas oeste (Citara), noroeste (Lacco,) suroeste (St. Angelo) y noreste (Porto), siendo las tres primeras donde estaría actuando con mayor intensidad. Estas aguas marinas pueden sufrir mezclas con las aguas anteriormente mencionadas, además de sufrir interacción con la roca producto de la intrusión marina (intercambio iónico) y el aumento de temperatura (precipitación/disolución). Además de lo anteriormente mencionado se tiene que considerar el enriquecimiento en B y Li⁻ que presentan algunas muestras. Este es probablemente debido a un flujo que asciende por fracturas localizadas hacia la costa. Esto podría ocurrir en las aguas encontradas hacia noreste (Porto), sur (Panza, Maronti), oeste (sur de Citara) y, se observa con mayor intensidad, en el noroeste (Lacco); corresponden a aguas altamente salinas, calientes y ricas en K⁺, B y Li⁻.

El Mt. Epomeo podría separar el sistema hidrogeológico en dos grandes partes: al este (zona graben) se encuentran aguas de menor temperatura y con salinidades moderadas a altas dadas mayormente por mezcla entre FW y SW, con una hidrogeología más homogénea. Al oeste, el acuífero es hidrogeológicamente más heterogéneo considerándose multicapa. Las aguas reflejan esta heterogeneidad en sus composiciones químicas; se encuentran muestras desde frías diluidas a calientes de alta salinidad, indicando una mayor actividad hidrotermal favorecida por la gran cantidad de fracturas. El proceso dominante es la intrusión marina, pero como visto anteriormente

también ocurren otros procesos que contribuyen a la complejidad hidrogeoquímica encontrada.

Diversos autores sugieren la presencia de dos reservorios hidrotermales (Di Napoli et al., 2009, 2011; Sbrana et al., 2010, Carlino et al., 2014) dado la alta heterogeneidad geoquímica de las aguas analizadas. Sin embargo, hay que considerar la posibilidad de conexión parcial al menos en algunos sectores. Las diferencias geoquímicas observadas en los pozos puede darse por las condiciones hidrogeológicas locales; variaciones en la permeabilidad en la horizontal, dada por las distintas litologías, y en la vertical, dado por la presencia de estructuras de ascenso preferencial de fluidos profundos, que alterarían localmente los parámetros fisicoquímicos del acuífero.

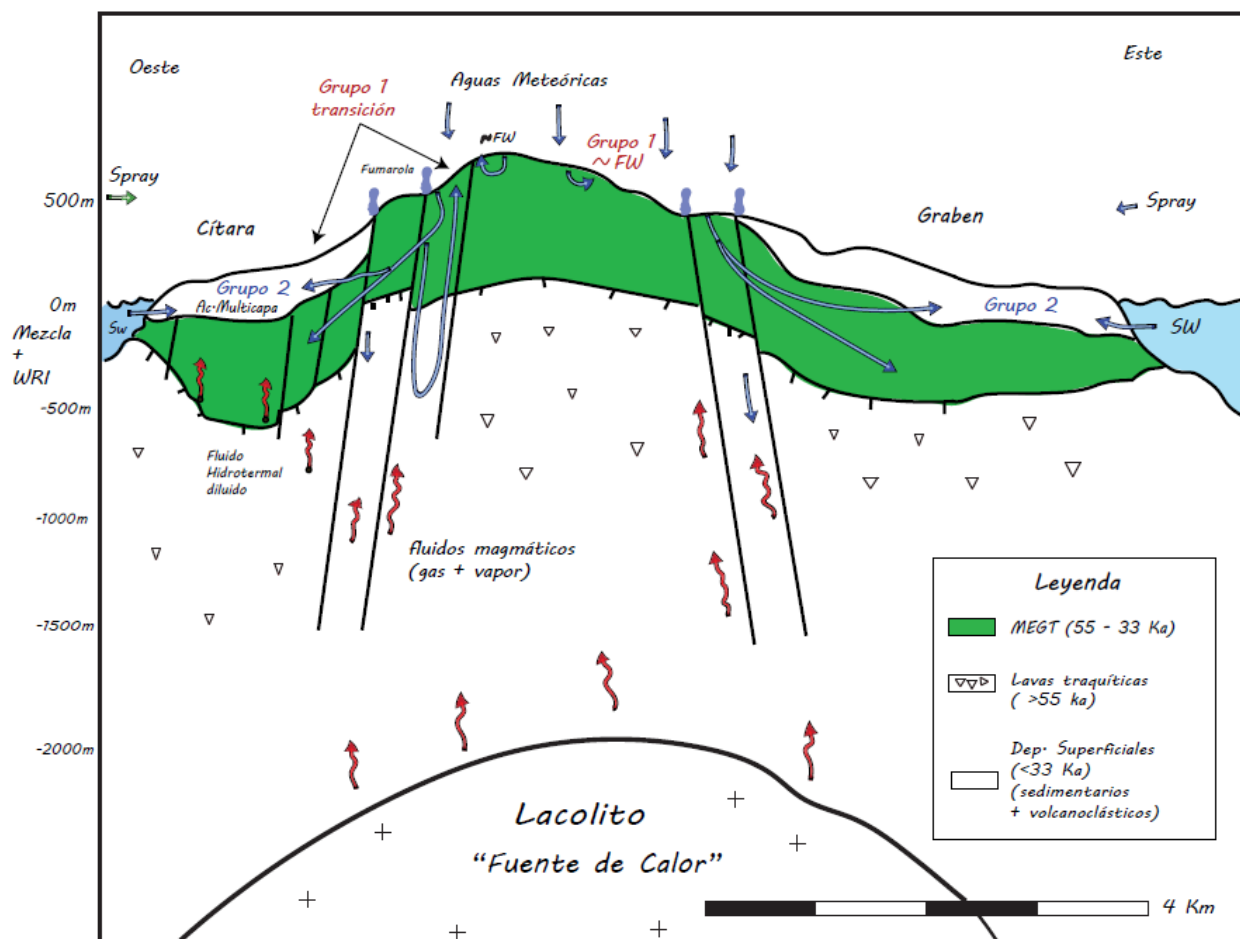


Figura 35. Modelo esquemático del sistema hidrotermal de Isquia.

5 Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

El sistema hidrogeotermal de Isquia es caracterizado por una gran complejidad en su geometría, circulación de fluidos y procesos hidrogeoquímicos; que se refleja en la gran heterogeneidad en los parámetros fisicoquímicos de las aguas estudiadas. Usando los datos entregados por el DISTAR de la Università degli Studi di Napoli "Federico II", se han identificado los procesos hidrogeoquímicos que estarían controlando la composición de estas aguas. Los resultados se han obtenido usando diversas técnicas hidrogeoquímicas clásicas (gráficos binarios, relaciones iónicas, cálculos del factor salino y de deltas iónicos), así como tratamientos estadísticos (análisis exploratorio de datos, dendrogramas) y geoestadísticos (análisis de componentes principales, análisis factorial) que relacionan el quimismo con la distribución espacial de las muestras. La metodología empleada ha permitido identificar 3 grupos principales de aguas con características y procesos fisicoquímicos diferentes. Los procesos identificados son: intrusión marina, interacción agua roca, intercambio iónico y aportes profundos. Pese a que algunos de estos procesos se superponen y actúan con distinta intensidad en los grupos identificados, cada uno presenta un proceso dominante.

El grupo 1 (~FW) corresponden a aguas de pH ~ neutro, bajas en C.E, temperaturas y factor salino. Son aguas poco salinas con composición similar al agua dulce que han sufrido una baja o nula interacción. El grupo 1 de transición corresponden a aguas de baja a moderada salinidad, contenidos de Cl⁻ inferiores a 1996,5 mg/l, Br⁻ menor que 11,47 mg/l y altas concentraciones de Si, Mo y W, en comparación al resto de las muestras tratadas. Las temperaturas varían en un amplio rango 15,8 – 77,4°C y los contenidos en B y Li⁺ son elevados. El proceso que predomina en este grupo son los aportes profundos y la interacción agua roca.

El grupo 2 presenta una alta salinidad y contenido de agua marina, con concentraciones en Cl⁻ hasta 15733 mg/l, Br⁻ altos [17,29- 90,87 mg/l] y bajas concentraciones de Si, Mo y W, en comparación al resto de las muestras. Las temperaturas son generalmente altas 43,3 – 99,5°C. El proceso que predomina en este grupo es la intrusión marina.

El análisis espacial realizado muestra que las muestras del grupo 1 se encuentran principalmente hacia el centro de la isla, mientras que las del grupo 2 se distribuyen en zonas costeras. Dentro de esta generalización, se encuentran zonas donde ambos grupos se solapan, revelando un escenario hidrogeológico altamente complejo, con pozos muy cercanos y aguas con características muy distintas.

La relación entre el Cl⁻ y la temperatura en los datos analizados es escasa, indicando que el origen profundo del Cl⁻ es poco probable. Además este presenta las mayores concentraciones en zonas costeras disminuyendo hacia el centro de la isla, siendo el origen marino (intrusión marina) el más probable. Este proceso ha sido identificado mediante el análisis de las relaciones iónicas y gráficos binarios y ha sido cuantificado con el cálculo del factor salino. Los cálculos realizados han indicado que, en las aguas del grupo 2, el contenido de agua de mar puede llegar a ser hasta del 70% en proximidad

de la costa. El mismo cálculo realizado en muestras de años posteriores (Di Napoli et al., 2007) ha permitido determinar que este proceso ha aumentado en el tiempo en toda la línea de costa, obteniéndose valores de factor salino de hasta un 90%, sin embargo este input de agua fría (marina) no ha provocado un descenso en la temperatura del sistema.

Considerando una mezcla conservativa entre agua de mar y agua dulce se observó que las concentraciones de las muestras se alejaban de la línea de mezcla teórica, presentando enriquecimientos en Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , B, Br^- , Sr^{2+} y empobrecimiento en Mg^{2+} atribuyéndose a procesos de intercambio iónico, de interacción agua roca y/o aportes profundos dependiendo de las muestras. Las interacciones con las rocas se ve favorecida por las altas temperaturas de estas aguas, permitiendo la disolución de las rocas volcánicas ricas en Na^+ , K^+ y B, además de precipitación de carbonatos. Los procesos de intercambio iónico se dan en todas las muestras, pero con mayor intensidad en las muestras con intrusión marina.

Los análisis estadísticos (dendogramas) y geoestadísticos (análisis factorial) permitieron corroborar los resultados, identificando los procesos fisicoquímicos responsables de la mineralización de estas aguas. El factor responsable del mayor porcentaje del quimismo de estas, lo constituye la intrusión marina identificada en las zonas costeras. Los aportes profundos y la interacción agua-roca inciden en la composición de estas aguas en un menor porcentaje, donde se identificó asociado a aguas de bajas salinidad en las zonas norte y suroeste; y a aguas de mayor salinidad hacia el noroeste (Lacco) mayormente.

El escenario de los procesos hidroquímicos que estarían actuando son complejos y esquemáticamente pueden describirse de la siguiente manera; hacia el centro de la isla el acuífero es recargado mayormente por aguas meteóricas que pueden infiltrar a grandes profundidades y mezclarse con fluidos profundos ascendentes, ambos pueden circular lateralmente hacia la costa y sufrir mezcla con agua marina. La compleja situación litológica/estructural de la isla complejiza la circulación de los fluidos, dando lugar a aguas con características fisicoquímicas muy distintas. La interacción con las rocas es acentuada en zonas fracturadas de alta temperatura y hacia la costa, donde la intrusión marina promueve procesos de intercambio iónico.

En resumen los diferentes procesos hidrogeoquímicos que ocurren en el sistema hidrotermal de Isquia no actúan individualmente, sino que al mismo tiempo y con diferentes intensidades en las aguas analizadas.

5.2 Recomendaciones

Debido a la posible implantación de la planta geotérmica en la isla y, dado que los estudios de los potenciales impactos no han sido acabados ni exhaustivos y, en particular no se ha tomado en cuenta la complejidad misma del sistema, es necesario realizar una simulación, respecto a los impactos producidos por la hipotética planta, tomando en cuenta la complejidad del sistema hidrogeológico. Como por ejemplo las variaciones horizontales en la permeabilidad dadas por la heterogeneidad litológica y en la vertical dada por la presencia de estructuras.

Se recomienda realizar una campaña de terreno; con el fin de determinar la variación temporal de los parámetros estudiados, en particular la temperatura y porcentajes de agua de mar. Además tomar datos isotópicos que ayudarían a esclarecer el origen estas aguas.

6 Bibliografia

Adams S, Titus R, Pietersen K, Tredoux G, Harris C., 2001. Hydrochemical characteristics of aquifers near Sutherland in the Western Karoo, South Africa. *J Hydrol* 241:91–103

Aiuppa A., Avino R., Brusca L., Caliro S., Chiodini G., D'Alessandro W., Favara R., Federico C., Ginevra W., Inguaggiato S., Longo M., Pecoraino G. and Valenza M., 2006. Mineral control of arsenic content in thermal waters from volcano hosted hydrothermal systems: insights from island of Ischia and Phlegrean Field (Campanian Volcanic Province, Italy). *Chem. Geol.* 229, 313–330.

Arnorsson S, Andresdottir A., 1995. Process controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland. *Geochim Cosmochim Acta* 59: 4125–4146.

Appelo, C.A.J., Postma, D., 1993. *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2^a ed. Balkema, Rotterdam. CRC Press.

Brown R. J., Orsi G. and de Vita S., 2008. New insights into Late Pleistocene explosive volcanic activity and caldera formation on Ischia (southern Italy). *B. Volcanol.* 70, 583–603.

Cameron EM., 1996. Hydrogeochemistry of the Fraser River, British Columbia: seasonal variation in major and minor components. *J Hydrol* 182:209–225

Caliro S., Panichi C. and Stanzione D., 1999. Variation in the total dissolved carbon isotope composition of thermal waters of the Island of Ischia (Italy) and its implications for volcanic surveillance. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 90, 219–240.

Capasso G., D'Alessandro W., Favara R., Inguaggiato S., Parello F., 2001. Interaction between the deep fluids and the shallow groundwaters on Vulcano island (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*.

Carapezza, M.L., Hauser, S., Parello, F., Scelsi, E., Valenza, M., Favara, R., Gurrieri, S., 1988. Preliminary studies on the geothermal fluids of the Island of Ischia: Gas geochemistry. *Rend. Soc. Ital. Miner. Petrol.* 43, 967-973.

Carlino S., Somma R., Troiano A, Di Giuseppe M.G., Troise C., De Natale G., 2014. The geothermal system of Ischia Island (southern Italy): Critical review and sustainability analysis of geothermal resource for electricity generation. *Renewable Energy*, Volume 62, February 2014, Pages 177-196.

Cataldi R., Mongelli F., Squarci P., Taffi L., Zito G., Calore C., 1991. Geothermal ranking of Italian territory. *Geothermics* 24, 115-129.

Celico P, Stanzione D, Esposito L, Formica F, Piscopo V, De Rosa B., 1999. La complessita' hidrogeolo'gica di un'area vulcanica attiva: l'isola di Ischia (Napoli-Campania). *Boll Soc Geol It* 118:485–504.

Civetta L., Gallo G. and Orsi G., 1991. Sr and Nd isotope and trace element constraints on the chemical evolution of the magmatic system of Ischia Italy in the last 55 ka. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 46, 213–230

Corniello A, de Riso R, Ducci D, Napolitano P., 1994. Salt water intrusion in the Ischia Island (southern Italy). In: Barrocu G (ed) Proceedings of the “13th SWIM (Salt Water Intrusion Meeting– Cagliari, 5–10 June 1994)”, *Lit. Il Torchio*, pp 363–371.

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(4), 382-398.

Cubellis E, Luongo G., 1998. Il Terremoto del 28 luglio 1883 a Casamicciola nell'Isola d'Ischia 'Il contesto fisico'. Monografia N.1. Rome: Servizio Sismico Nazionale. Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato; p. 49-123.

Custodio, E. y Llamas, M., 1996. *Hidrología Subterránea*. 2da edición, Ediciones Omega, S.A., 2308 p. Barcelona.

Daniele, L., 2004. Distribution of arsenic and other minor trace elements in the groundwater of Ischia Island (southern Italy). *Environmental Geology*, 46(1), 96-103.

Daniele, L., 2007. Aplicación de sistemas de información geográfica al estudio de acuíferos complejos. Caso del campo de Dalías. Doctora en Hidrogeología, Universidad de Almería, España.

Daniele, L., Bosch, A. P., Vallejos, A., & Molina, L., 2008. Geostatistical analysis to identify hydrogeochemical processes in complex aquifers: a case study (Aguadulce unit, Almería, SE Spain). *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 37(4), 249-253.

De Alteriis G, Milia A, Sacchi M, Violante C., 2004. The underwater volcano-tectonic framework off Ischia Island e Phlegrean Field (Italy) based on digital terrain model and geophysical data. *Geophys Res Abstr.* Vol. 6.

De Gennaro, M., Ferreri, M., Ghiara, M.R., Stanzione, D., 1984. Geochemistry of thermal waters on the island of Ischia (Campania, Italy). *Geothermics* 13, 361-374.

De Vita S, Sansivero F, Orsi G, Marotta E, Piochi M., 2010. Volcanological and structural evolution of the Ischia resurgent caldera (Italy) over the past 10 ky. *Geological Society of America Special Papers* 464 (2010): 193-239.

Di Napoli R., Aiuppa A., Bellomo S., Brusca L., D'Alessandro W., Gagliano Candela E., Longo M., Pecoraino G. and Valenza M., 2009. A model for Ischia hydrothermal system: evidences from the chemistry of thermal groundwaters. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 186, 133–159.

Di Napoli R., Martorana R., Orsi G., Aiuppa A., Camarda M., De Gregorio S., Gagliano Candela E., Luzio D., Messina N., Pecoraino G., Bitetto M., de Vita S. and Valenza M., 2011. The structure of a hydrothermal system from an integrated geochemical, geophysical, and geological approach: the Ischia Island case study. *Geochem. Geophys.*

Ellis A. J. and Mahon W. A. J., 1964. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1323-1357.

Ellis A. J., 1970. Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems. *Geothermics* 2, 516-527.

Ellis AJ, Mahon WAJ., 1977. *Chemistry and Geothermal Systems*. Academic Press.

Evans CD, Davies TD, Wigington PJ Jr, Tranter M, Kretser WA., 1996. Use of factor analysis to investigate processes controlling the chemical composition of four streams in the Adirondack Mountains, New York. *J Hydrol* 185:297–316

Fidelibus, M.D., Giménez, E., Morell, I., Tulipano, L., 1993. Salinization processes in the Castellon Plain aquifer (Spain). In: Custodio, E., Galofre, A. (Eds.), *Study and Modelling of Saltwater Intrusion into Aquifers*. Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería, Barcelona, pp. 267–283.

Fournier, R.O., White, D.E., Truesdell, A.H., 1974. Geochemical indicators of subsurface temperature, 1. Basic assumptions. *J. Res. U.S. Geol. Surv.* 2, 259–262.

Furi, W., Razack, M., Abiye, T.A., Kebede, S. and Legesse, D., 2012. Hydrochemical characterization of complex volcanic aquifers in a continental rifted zone: the Middle Awash basin, Ethiopia. *Hydrogeology Journal*, 20(2), pp.385-400.

Giggenbach W., Corrales R., 1992. Isotopic and chemical composition of water and steam discharges from volcanic-magmatic-hydrothermal systems of the Guanacaste Geothermal Province, Costa Rica.

Giménez E., 1994. Caracterización hidrogeoquímica de los procesos salinización en el acuífero detrítico costero de la Plana de Castellón. Tesis Univ. Granada, España.

Goff, F., Janik, C.J., 2000. Geothermal systems. In: Sigurdsson, H., Houghton, B., McNutt, S., Rymer, H., Stix, J. (Eds.), *Encyclopedia of Volcanoes*. Academic Press, San Diego, CA, pp. 817–834.

Harder H., 1974. In: Wedepohl KH, editor. Pergamon Press, vol 5-B_5-O.

Hedenquist J.W., 1995. The ascent of magmatic fluid: discharge versus mineralization. *Magmas, Fluids and Ore Deposits: Mineralogical Association of Canada Short Course Series* 23: 263-289.

Henley, R.W., Ellis, A.J., 1983. Geothermal systems, ancient and modern: a geochemical review. *Earth Sci. Rev.* 19, 1–50.

Inguaggiato S., Pecoraino G. and D'Amore F., 2000. Chemical and isotopic characterization of fluid manifestations of Ischia Island. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 99, 151–178.

Ippolito F., 1942. Su alcuni pozzi profondi del napoletano. *Boll. Soc. Nat. Napoli* 53, 134–140.

Join, J.-L., Coudray, J., Longworth, K., 1997. Using principal components analysis and Na/Cl ratios to trace groundwater circulation in a volcanic island: the example of Reunion. *Journal of Hydrology* 190, 1– 18.

Kaasalainen H., Stefánsson A., Giroud N., Arnórsson S., 2015. The geochemistry of trace elements in geothermal fluids, Iceland. *Appl. Geochem.*

Koh, D.C., Ko, K.S., Kim, Y., Lee, S.G. and Chang, H.W., 2007. Effect of agricultural land use on the chemistry of groundwater from basaltic aquifers, Jeju Island, South Korea. *Hydrogeology Journal*, 15(4), pp.727-743.

Kürzl H., 1988. Exploratory data analysis: recent advances for the interpretation of geochemical data. *J. Geochem. Explor.* 30, 309–322.

Meng, S.X., Maynard, J.B., 2001. Use of statistical analysis to formulate conceptual models of geochemical behavior: water chemical data from the Botucatu aquifer in São Paulo state, Brazil. *Journal of Hydrology* 250, 78– 97.

Melluso L., Morra V., Guarino V., de' Gennaro R., Franciosi L., Grifa C., 2014. The crystallization of shoshonitic to peralkaline trachyphonolitic magmas in a H₂O–Cl–F-rich environment at Ischia (Italy), with implications for the feeder system of the Campania Plain volcanoes. *Lithos* 210: 242-259.

Moretti R, Arienzo I, Orsi G, Civetta L, D'Antonio M., 2013. The deep plumbing system of the Ischia island: a physico-chemical window on the fluid-saturated and CO₂ sustained Neapolitan volcanism (Southern Italy). *J Petrol* 2013;54:951–84.

Morell I., 2003. Acuíferos detríticos costeros. Coastal aquifers intrusion technology: Mediterranean countries 2: 31-43.

Morell I., Pulido-Bosch A., Daniele L. and Virgilio Cruz J., 2008 Chemical and isotopic assessment in volcanic thermal waters: cases of Ischia (Italy) and São Miguel (Azores, Portugal). *Hydrol. Process.* 22, 4386–4399.

Molin, P., Acocella, V., & Funiciello, R., 2003. Structural, seismic and hydrothermal features at the border of an active intermittent resurgent block: Ischia island (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 121(1-2), 65-81.

Murray KS., 1996. Hydrology and geochemistry of thermal waters in the Upper Napa Valley, California. *Ground Water* 34: 1115–1124.

- Nocentini M., Tofani V., Gigli G., Fidolini F., Casagli N., 2015. Modeling debris flows in volcanic terrains for hazard mapping: the case study of Ischia Island (Italy). *Landslides* 12.5: 831-846.
- Lima, A., Cicchella, D., & Di Francia, S., 2003. Natural contribution of harmful elements in thermal groundwaters of Ischia Island (southern Italy). *Environmental Geology*, 43(8), 930-940.
- Orsi G., Gallo G. and Zanchi A., 1991. Simple-shearing block resurgence in caldera depression. A model from Pantelleria and Ischia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 47, 1–11.
- Panda, U. C., Sundaray, S. K., Rath, P., Nayak, B. B., & Bhatta, D., 2006. Application of factor and cluster analysis for characterization of river and estuarine water systems—A case study: Mahanadi River (India). *Journal of Hydrology*, 331(3), 434-445.
- Panichi, C., Bolognesi, L., Ghiara, M.R., Noto, P., Stanzione, D., 1992. Geothermal assessment of the island of Ischia (southern Italy) from isotopic and chemical composition of the delivered fluids. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 49, 329- 348.
- Paoletti V., Langella G., Di Napoli R., A. Amoresano, Meo S., Pecoraino G., Aiuppa A. 2015. A tool for evaluating geothermal power exploitability and its application to Ischia, Southern Italy. *Applied Energy* 139: 303-312.
- Penta, F., 1954. Ricerche e studi sui fenomeni esalativi idrotermali e il problema delle forze endogene. *Ann. Geofis.* 8, 1-94.
- Penta, F., Conforto, B., 1951. Risultati di sondaggi e di ricerche geominerarie nell'isola d'Ischia dal 1939 al 1943, nel campo del vapore, delle acque termali e delle 'forze endogene' in generale. *Ann. Geof.* 4, 159-191.
- Piochi M, Bruno PP, De Astis G., 2005. Relative roles of rifting tectonics and magma ascent processes: inferences from geophysical, structural, volcanological and geochemical data for Neapolitan volcanic region (southern Italy). *Geochem Geophys Geosyst.*
- Pulido-Leboeuf, P., 2004. Seawater intrusion and associated processes in a small coastal complex aquifer (Castell de Ferro, Spain). *Applied Geochemistry*, 19(10), 1517-1527.
- Ranalli G, Rybach L., 2005. Heat flow, heat transfer and lithosphere rheology in geothermal areas: features and examples. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 148.1: 3-19.
- Risacher F., 1984. Origine des concentrations extremes en bore et lithium dans Saumeres de L'Altiplano Bolivien. *Comptes Rendues de l'Acad'emie des Sciences (Paris)* 299(II): 701–708.

Risacher F. y Fritz B., 1991. Geochemistry of Bolivian salars, Lipez, southern Altiplano: origin of solutes and brine evolution. *Geochim Cosmochim Acta* 55 p.687-705.

Rose F.E., Chaussidon M. y Frances-Lanord C.H., 2000. Fractionation of boron isotopes during erosion processes: The Himalayan rivers. *Geochim Cosmochim Acta* 64, p.397-408

Sanchez Martos F. y Pulido Bosch A., 1999. Boron and the origin of salinization in an aquifer in the south-east of Spain. *CR Acad Sci Paris Sci de la Terre et des Planets* 328, p.751-757

Sbrana A., Fulignati P., Marianelli P., Boyce A. J. and Cecchetti A., 2009. Exhumation of an active magmatic hydrothermal system in a resurgent caldera environment. The example of Ischia Island (Italy). *J. Geol. Soc. London* 166, 1061–1073.

Swanson, S., Bahr, J.M., Schwar, M.T., Potter, K.W., 2001. Two-way cluster analysis of geochemical data to constrain spring source waters. *Chemical Geology* 179, 73–91.

Tedesco, D., 1996. Chemical and isotopic investigations of fumarolic gases from Ischia island (southern Italy): Evidences of magmatic and crustal contribution. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 74, 233-242.

Tomaszkiewicz M., Abou Najm M., El-Fadel M., 2014. Development of a groundwater quality index for seawater intrusion in coastal aquifers. *Environmental Modelling & Software* 57: 13-26.

Tonarini S, Leeman WP, Civetta L, D'Antonio M, Ferrara G, Necco A., 2004. B/Nb and $\sigma^{11}\text{B}$ systematics in the Phlegrean Volcanic District, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 133: 123–129.

Vezzoli, L. (Ed.), 1988. Island of Ischia. C.N.R, Quaderni de La Ricerca Scientifica, 114(10) 122 pp.

Ward, J. H., 1963. Hierarchical grouping to optimize an objective function, *J. Am. Stat. Assoc.*, 58, 236–244.

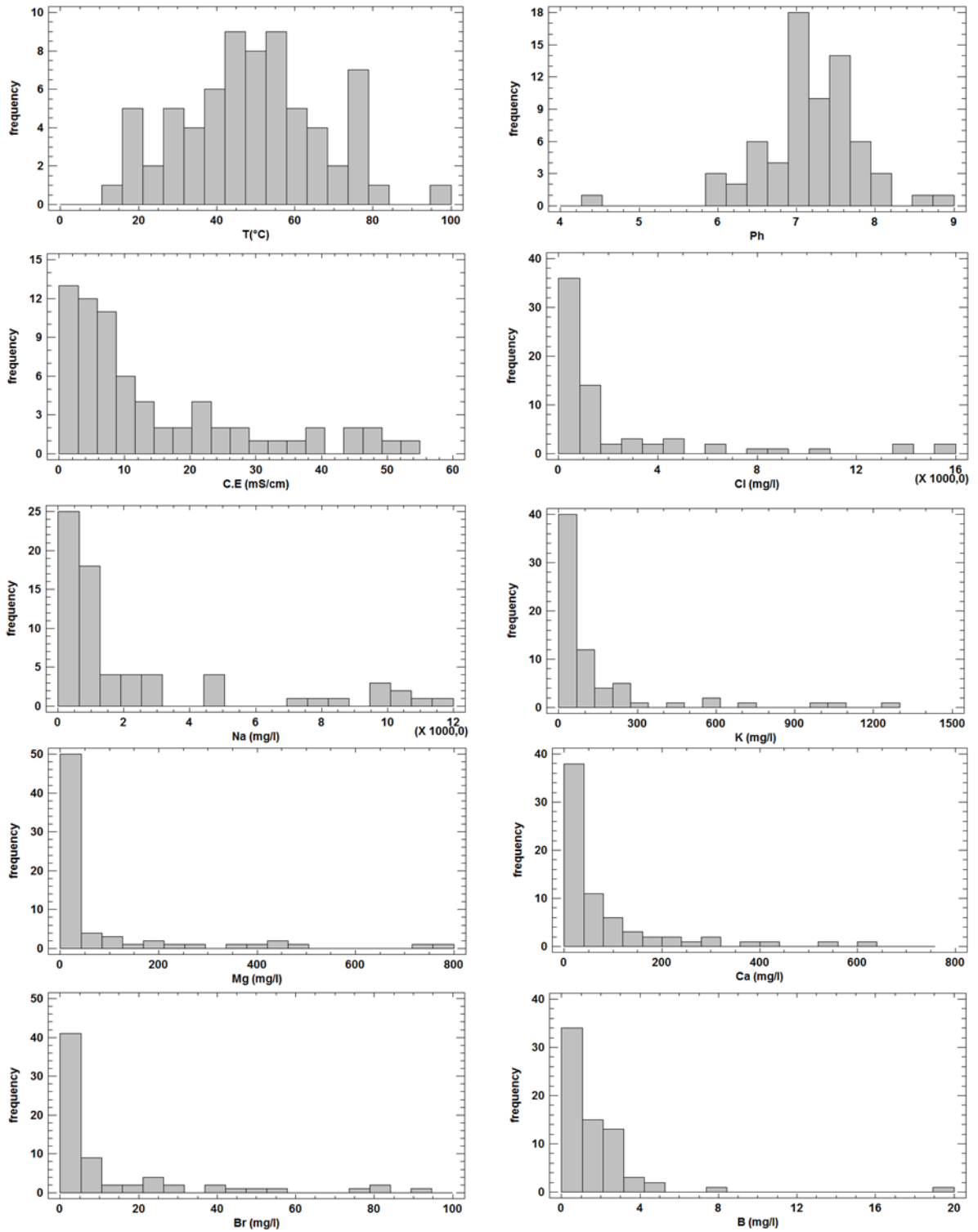
7 Anexos

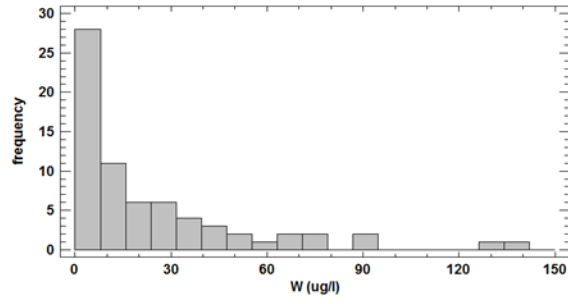
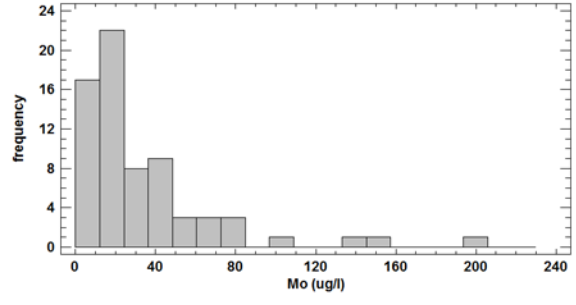
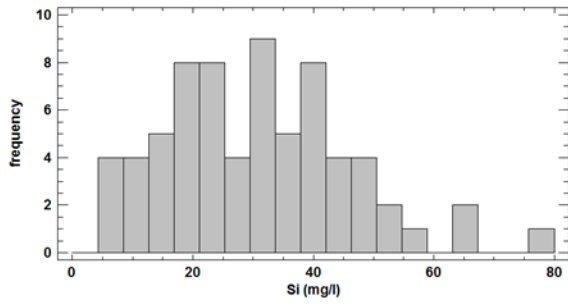
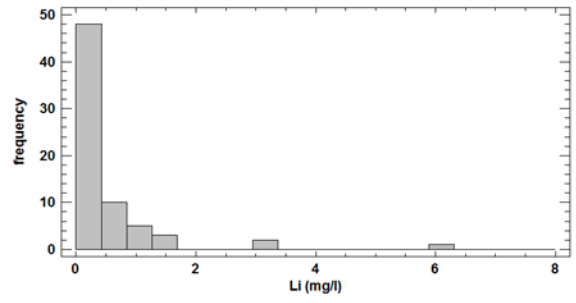
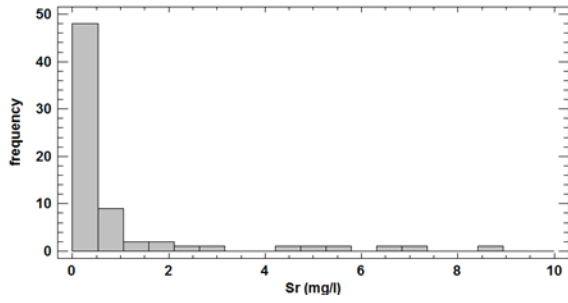
7.1 Anexo A: Base de datos hidrogeoquímicos de Isquia.

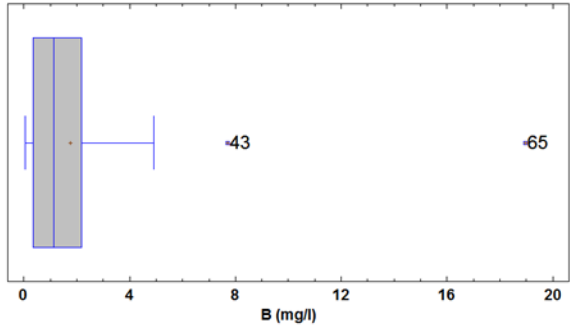
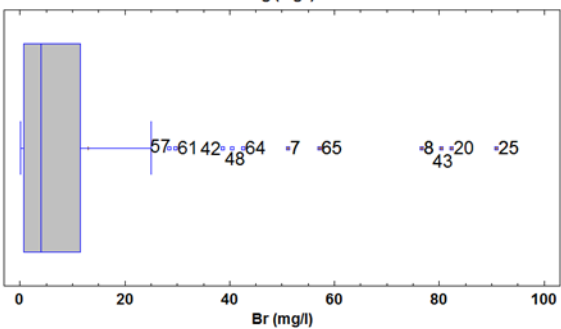
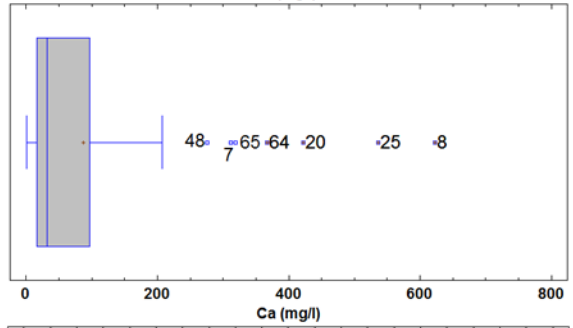
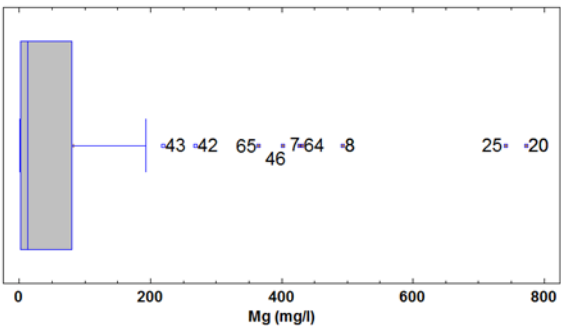
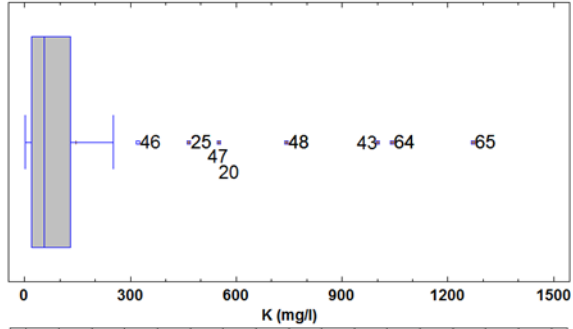
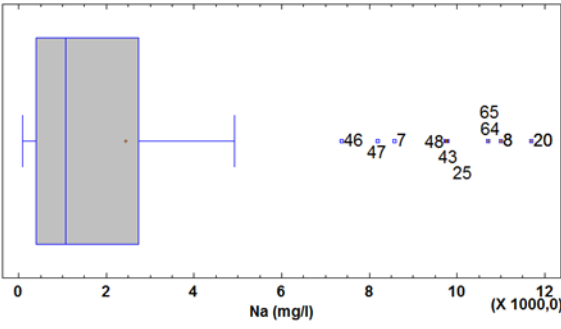
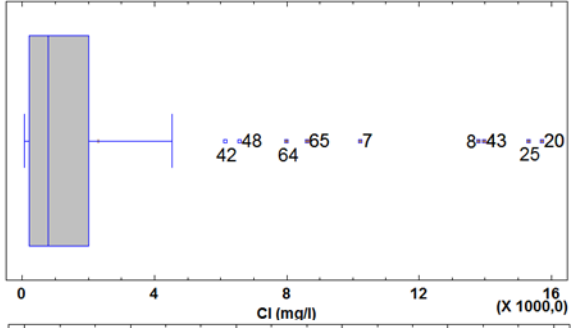
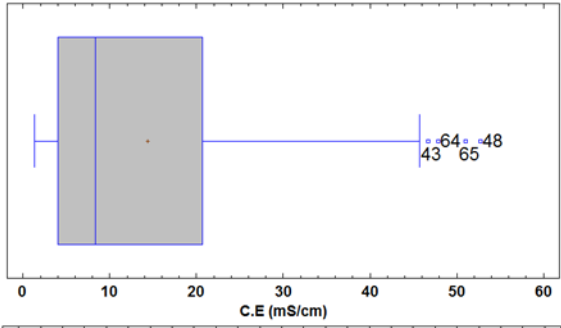
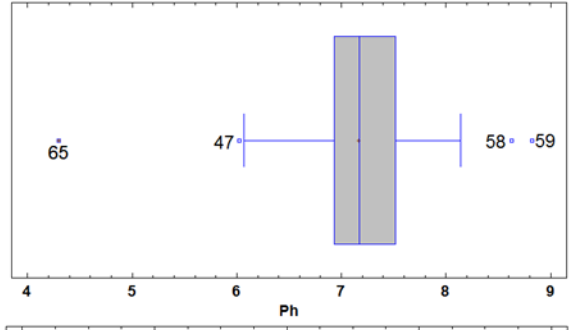
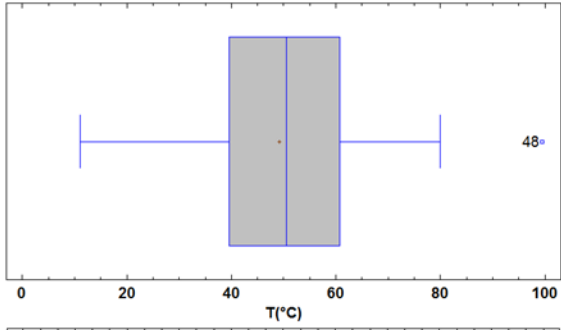
| Muestra | Tipo | Este | Norte | T | Ph | C.E | Cl | Na | K | Mg | Ca | B | Br | Sr | Li | Si | Mo | W |
|---------|-----------|---------------|---------|-------|------|---------|----------|----------|--------|---------|--------|------|-------|------|------|-------|--------|--------|
| | | UTM WGS84 33N | | [°C] | | [mS/cm] | | | | | [mg/l] | | | | | | [ug/l] | |
| SW | Mar | 406181 | 4512306 | 26,4 | 8,19 | 56,9 | 22561,00 | 13848,30 | 448,50 | 1556,40 | 436,60 | 5,27 | 58,28 | 4,81 | 0,28 | 0,00 | | |
| FW | Manantial | 408006 | 4509988 | 19 | 7,94 | 0,649 | 44,00 | 89,16 | 4,01 | 16,82 | 85,51 | 0,04 | 0,21 | 0,57 | 0,03 | 13,80 | 8,70 | 0,50 |
| 1 | Pozo | 405580 | 4509630 | 41,70 | 7,31 | 15,90 | 185,80 | 196,00 | 10,98 | 1,80 | 13,23 | 0,05 | 0,24 | 0,07 | 0,03 | 18,51 | 4,20 | 0,50 |
| 2 | Pozo | 403590 | 4510096 | 18,00 | 7,56 | 7,60 | 177,00 | 87,90 | 5,90 | 7,50 | 13,69 | 0,07 | 0,09 | 0,04 | 0,03 | 6,95 | 9,10 | 0,50 |
| 3 | Pozo | 405040 | 4510357 | 53,60 | 7,11 | 9,10 | 811,30 | 1180,40 | 129,60 | 7,39 | 29,55 | 1,35 | 4,12 | 0,28 | 0,09 | 21,41 | 80,00 | 2,10 |
| 4 | Pozo | 404306 | 4508476 | 66,00 | 6,33 | 12,00 | 1244,80 | 1489,90 | 53,75 | 6,93 | 52,93 | 1,93 | 7,55 | 0,40 | 0,23 | 37,46 | 20,10 | 33,10 |
| 5 | Pozo | 404170 | 4508351 | 77,40 | 6,59 | 18,50 | 1996,50 | 2228,20 | 93,18 | 21,19 | 90,46 | 2,17 | 11,47 | 0,65 | 0,25 | 36,88 | 22,90 | 20,10 |
| 6 | Pozo | 404380 | 4508255 | 58,50 | 6,43 | 6,60 | 662,30 | 721,40 | 35,69 | 3,38 | 66,56 | 2,71 | 3,46 | 0,40 | 0,13 | 45,52 | 32,70 | 19,00 |
| 7 | Pozo | 403811 | 4509258 | 50,50 | 7,17 | 37,90 | 10228,40 | 8579,60 | 205,78 | 427,06 | 318,60 | 2,94 | 51,13 | 2,82 | 0,36 | 11,88 | 23,50 | 1,60 |
| 8 | Pozo | 403827 | 4509399 | 46,20 | 7,02 | 45,20 | 13811,70 | 11000,00 | 213,46 | 493,28 | 622,49 | 2,95 | 76,71 | 8,92 | 0,63 | 16,13 | 19,10 | 1,00 |
| 9 | Pozo | 403954 | 4508476 | 76,50 | 7,50 | 8,90 | 1443,50 | 1212,00 | 42,75 | 1,83 | 20,30 | 4,16 | 7,27 | 0,21 | 0,32 | 41,92 | 64,20 | 139,80 |
| 10 | Pozo | 404035 | 4508670 | 56,00 | 7,05 | 2,70 | 272,00 | 642,20 | 75,85 | 1,19 | 15,04 | 0,79 | 0,74 | 0,03 | 0,20 | 66,54 | 63,40 | 41,60 |
| 11 | Pozo | 404038 | 4508049 | 53,00 | 7,09 | 2,00 | 277,50 | 365,60 | 7,04 | 1,31 | 16,48 | 1,46 | 0,90 | 0,09 | 0,13 | 42,82 | 16,20 | 11,90 |
| 12 | Pozo | 404078 | 4508323 | 70,80 | 7,21 | 8,40 | 1157,30 | 1073,30 | 37,81 | 2,08 | 26,54 | 3,95 | 6,47 | 0,20 | 0,30 | 33,95 | 53,30 | 127,60 |
| 13 | Pozo | 404137 | 4508510 | 75,60 | 7,44 | 6,10 | 773,70 | 810,50 | 16,44 | 1,19 | 16,72 | 1,85 | 4,40 | 0,15 | 0,22 | 40,03 | 41,80 | 63,90 |
| 14 | Pozo | 405293 | 4506825 | 52,10 | 7,04 | 1,88 | 213,10 | 406,00 | 4,62 | 0,63 | 6,17 | 0,49 | 0,65 | 0,01 | 0,22 | 64,16 | 17,20 | 21,00 |
| 15 | Pozo | 404474 | 4508751 | 60,70 | 6,99 | 27,50 | 196,20 | 591,40 | 54,84 | 0,84 | 14,83 | 0,84 | 0,54 | 0,05 | 0,28 | 79,70 | 156,30 | 87,60 |
| 16 | Pozo | 405789 | 4510624 | 62,20 | 6,91 | 6,30 | 583,80 | 714,90 | 76,08 | 1,98 | 35,33 | 3,08 | 2,55 | 0,10 | 0,65 | 52,69 | 203,40 | 73,60 |
| 17 | Pozo | 405737 | 4510552 | 27,90 | 6,93 | 40,40 | 113,70 | 224,40 | 18,60 | 21,51 | 61,40 | 0,12 | 0,16 | 0,10 | 0,03 | 22,64 | 2,90 | 0,30 |
| 18 | Pozo | 406069 | 4510399 | 74,10 | 6,74 | 4,00 | 172,70 | 479,70 | 10,77 | 20,62 | 40,16 | 0,28 | 0,66 | 0,45 | 0,03 | 33,29 | 14,10 | 1,50 |
| 19 | Pozo | 405318 | 4506959 | 74,00 | 7,33 | 1,70 | 129,60 | 241,50 | 2,26 | 0,19 | 3,82 | 0,22 | 0,39 | 0,00 | 0,29 | 50,59 | 16,00 | 10,70 |
| 20 | Terma | 405276 | 4505993 | 50,10 | 7,19 | 45,70 | 15733,40 | 11700,00 | 550,96 | 773,00 | 421,70 | 3,29 | 82,31 | 4,60 | 0,20 | 12,39 | 23,10 | 4,40 |
| 21 | Pozo | 405387 | 4507335 | 63,70 | 7,29 | 2,20 | 346,20 | 325,30 | 10,08 | 1,14 | 11,05 | 0,18 | 1,58 | 0,02 | 0,14 | 46,49 | 13,30 | 1,70 |
| 22 | Pozo | 405418 | 4507281 | 47,70 | 6,89 | 2,00 | 231,10 | 222,50 | 7,34 | 2,82 | 12,04 | 0,18 | 0,93 | 0,03 | 0,10 | 39,30 | 13,20 | 3,70 |
| 23 | Pozo | 404000 | 4508659 | 68,40 | 6,48 | 16,30 | 3395,20 | 2735,90 | 65,83 | 22,78 | 98,76 | 2,84 | 24,96 | 1,71 | 1,01 | 55,04 | 35,20 | 35,40 |
| 24 | Pozo | 404065 | 4508622 | 25,80 | 7,10 | 3,56 | 682,20 | 407,00 | 14,72 | 19,53 | 125,55 | 0,73 | 3,90 | 0,86 | 0,07 | 16,89 | 4,00 | 0,40 |
| 25 | Pozo | 403875 | 4508722 | 45,20 | 6,31 | 31,20 | 15313,90 | 9784,30 | 465,50 | 741,09 | 536,67 | 3,04 | 90,87 | 5,02 | 0,34 | 5,44 | 5,20 | 0,50 |
| 26 | Pozo | 404089 | 4509021 | 45,10 | 7,20 | 7,51 | 1070,50 | 1021,50 | 47,30 | 32,94 | 31,29 | 0,77 | 5,21 | 0,22 | 0,18 | 25,40 | 45,30 | 4,40 |
| 27 | Pozo | 404534 | 4511123 | 39,50 | 7,56 | 7,65 | 1185,90 | 1001,70 | 106,10 | 15,95 | 35,90 | 1,97 | 5,59 | 0,28 | 0,43 | 13,94 | 24,50 | 25,40 |
| 28 | Pozo | 403923 | 4510302 | 20,40 | 7,59 | 14,00 | 210,60 | 141,20 | 3,68 | 17,60 | 38,67 | 0,32 | 7,45 | 0,28 | 0,03 | 5,19 | 4,90 | 0,10 |
| 29 | Pozo | 405432 | 4506700 | 62,70 | 7,46 | 9,20 | 1577,30 | 1220,40 | 54,81 | 19,58 | 20,98 | 2,15 | 7,85 | 0,24 | 0,47 | 30,52 | 63,00 | 67,30 |
| 30 | Pozo | 403533 | 4510273 | 18,70 | 7,75 | 1,60 | 198,20 | 179,00 | 12,02 | 8,92 | 24,62 | 0,37 | 0,47 | 0,11 | 0,03 | 7,06 | 15,60 | 0,20 |
| 31 | Pozo | 405901 | 4506629 | 77,20 | 7,88 | 9,64 | 1417,40 | 1241,90 | 50,79 | 1,12 | 3,53 | 3,10 | 6,42 | 0,11 | 0,62 | 34,18 | 22,40 | 90,80 |
| 32 | Pozo | 404531 | 4510362 | 30,60 | 7,81 | 3,00 | 349,10 | 385,20 | 19,48 | 11,24 | 20,81 | 0,66 | 1,39 | 0,12 | 0,03 | 13,02 | 28,90 | 1,80 |
| 33 | Pozo | 404193 | 4509411 | 39,80 | 7,52 | 4,28 | 393,70 | 813,40 | 44,12 | 5,55 | 5,39 | 0,73 | 1,39 | 0,05 | 0,12 | 22,42 | 36,40 | 23,00 |

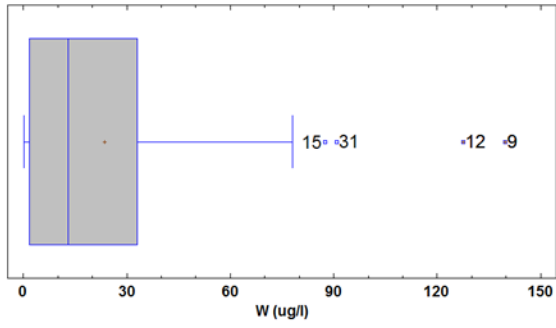
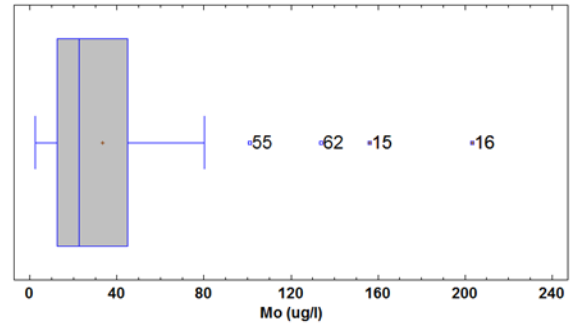
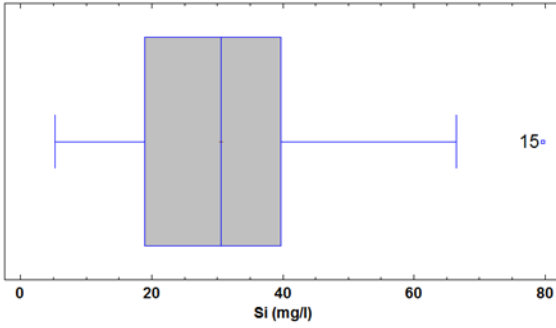
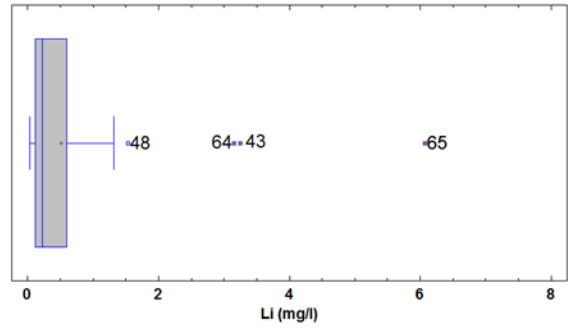
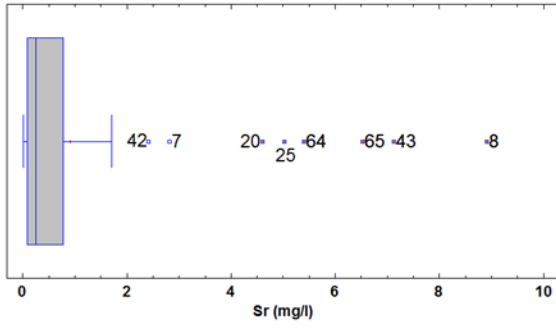
| Muestra | Tipo | Este UTM WGS84 33N | Norte | T [°C] | Ph | C.E [mS/cm] | Cl | Na | K | Mg | Ca | B | Br | Sr | Li | Si | Mo [ug/l] | W |
|---------|-------|-----------------------|---------|-----------|------|----------------|----------|----------|---------|--------|--------|-------|-------|------|------|-------|--------------|-------|
| 34 | Pozo | 403871 | 4508858 | 43,90 | 7,02 | 4,04 | 418,80 | 490,00 | 29,23 | 12,92 | 21,28 | 0,24 | 2,00 | 0,08 | 0,19 | 28,60 | 25,00 | 6,30 |
| 35 | Pozo | 404035 | 4508781 | 45,70 | 7,02 | 26,70 | 230,90 | 344,00 | 28,15 | 2,99 | 15,79 | 0,29 | 0,67 | 0,05 | 0,18 | 32,11 | 28,00 | 9,80 |
| 36 | Pozo | 404095 | 4508813 | 50,50 | 7,50 | 3,00 | 191,70 | 466,40 | 39,49 | 1,12 | 14,92 | 0,42 | 0,44 | 0,05 | 0,26 | 46,35 | 43,90 | 18,70 |
| 37 | Pozo | 404521 | 4511204 | 43,40 | 7,50 | 7,50 | 1037,50 | 1201,90 | 122,10 | 14,03 | 32,44 | 1,65 | 5,47 | 0,30 | 0,60 | 19,60 | 23,50 | 40,00 |
| 38 | Pozo | 403899 | 4510192 | 23,50 | 7,77 | 12,80 | 141,50 | 173,50 | 7,77 | 1,17 | 8,05 | 0,27 | 0,24 | 0,02 | 0,08 | 12,33 | 11,60 | 12,90 |
| 39 | Pozo | 404072 | 4508188 | 51,20 | 7,59 | 1,60 | 168,30 | 163,10 | 10,26 | 1,15 | 8,52 | 0,35 | 0,54 | 0,05 | 0,10 | 29,52 | 11,80 | 35,20 |
| 40 | Pozo | 403743 | 4509372 | 33,70 | 7,35 | 10,70 | 1611,50 | 1506,10 | 65,05 | 82,63 | 67,00 | 1,13 | 10,01 | 0,78 | 0,25 | 14,01 | 20,40 | 5,90 |
| 41 | Pozo | 404640 | 4511407 | 28,50 | 7,41 | 19,10 | 264,60 | 281,00 | 29,66 | 11,39 | 82,14 | 0,68 | 1,16 | 0,12 | 0,16 | 23,19 | 12,50 | 17,20 |
| 42 | Pozo | 405430 | 4511947 | 50,80 | 6,95 | 25,50 | 6133,90 | 4484,60 | 252,30 | 268,40 | 190,00 | 1,56 | 38,74 | 2,41 | 0,33 | 8,93 | 20,60 | 8,00 |
| 43 | Pozo | 405400 | 4512070 | 76,80 | 6,71 | 46,70 | 13974,20 | 9763,10 | 1000,00 | 218,70 | 205,80 | 7,70 | 80,46 | 7,12 | 3,25 | 45,49 | 6,20 | 9,50 |
| 44 | Terma | 405035 | 4509776 | 17,50 | 7,50 | 1,36 | 60,00 | 345,40 | 24,94 | 15,44 | 71,48 | 0,05 | 0,36 | 0,11 | 0,03 | 18,19 | 6,60 | 0,50 |
| 45 | Pozo | 405330 | 4505909 | 60,00 | 6,97 | 23,00 | 1147,00 | 2931,81 | 100,39 | 75,88 | 73,76 | 0,53 | 5,87 | 0,30 | 0,15 | 25,17 | 14,10 | 59,90 |
| 46 | Pozo | 405244 | 4505962 | 80,00 | 6,52 | 34,00 | 3077,00 | 7364,60 | 320,40 | 402,29 | 181,23 | 1,22 | 17,29 | 0,70 | 0,37 | 33,30 | 14,70 | 50,10 |
| 47 | Terma | 404024 | 4508240 | 45,00 | 6,02 | 35,90 | 4530,00 | 8182,32 | 550,66 | 135,35 | 207,07 | 1,44 | 22,82 | 0,79 | 0,67 | 43,15 | 2,20 | 4,30 |
| 48 | Terma | 404002 | 4508263 | 99,50 | 7,05 | 52,70 | 6571,00 | 9739,51 | 742,34 | 193,31 | 275,54 | 2,36 | 40,52 | 1,60 | 1,54 | 48,45 | 3,90 | 4,90 |
| 49 | Pozo | 408084 | 4511008 | 29,90 | 7,48 | 2,08 | 195,00 | 318,37 | 56,94 | 35,59 | 130,74 | 0,19 | 0,82 | 0,25 | 0,03 | 18,94 | 14,90 | 2,00 |
| 50 | Terma | 408043 | 4507326 | 27,50 | 6,38 | 1,27 | 63,00 | 173,47 | 24,09 | 17,82 | 151,43 | 0,12 | 0,20 | 0,11 | 0,03 | 18,44 | 15,60 | 0,20 |
| 51 | Terma | 407954 | 4506601 | 33,70 | 7,54 | 3,24 | 96,00 | 933,36 | 5,38 | 16,42 | 26,93 | 0,14 | 0,31 | 0,41 | 0,12 | 29,07 | 30,40 | 14,20 |
| 52 | Pozo | 407924 | 4506193 | 42,00 | 8,00 | 22,20 | 1913,00 | 2907,02 | 118,73 | 1,11 | 26,99 | 2,15 | 10,94 | 0,46 | 1,30 | 38,81 | 16,80 | 78,00 |
| 53 | Terma | 407499 | 4506528 | 41,60 | 7,81 | 8,33 | 1089,00 | 2180,36 | 36,33 | 1,34 | 28,27 | 1,71 | 3,94 | 0,29 | 1,32 | 38,43 | 75,10 | 15,30 |
| 54 | Terma | 407454 | 4506508 | 34,50 | 7,82 | 7,05 | 1138,00 | 2220,51 | 32,01 | 1,23 | 22,77 | 1,69 | 4,12 | 0,36 | 1,10 | 48,17 | 80,20 | 12,90 |
| 55 | Pozo | 407059 | 4510748 | 57,00 | 7,34 | 5,60 | 247,00 | 1171,43 | 84,24 | 5,94 | 18,11 | 0,89 | 1,08 | 0,14 | 0,13 | 33,02 | 101,20 | 27,60 |
| 56 | Terma | 409481 | 4511327 | 68,60 | 7,08 | 20,70 | 3771,00 | 4511,03 | 174,21 | 99,03 | 69,56 | 1,95 | 24,69 | 0,81 | 0,87 | 23,84 | 58,80 | 28,00 |
| 57 | Terma | 409385 | 4511418 | 54,00 | 6,85 | 24,00 | 4240,00 | 4731,99 | 212,00 | 185,05 | 108,75 | 1,68 | 28,47 | 1,11 | 0,67 | 25,32 | 49,40 | 28,30 |
| 58 | Pozo | 405649 | 4509211 | 11,00 | 8,63 | 1,34 | 62,00 | 462,21 | 24,93 | 1,52 | 7,27 | 0,15 | 0,26 | 0,07 | 0,03 | 21,33 | 2,20 | 0,30 |
| 59 | Terma | 407722 | 4510720 | 53,20 | 8,82 | 4,77 | 325,00 | 1151,28 | 152,94 | 0,13 | 0,92 | 1,00 | 1,48 | 0,02 | 0,19 | 39,76 | 44,80 | 41,50 |
| 60 | Terma | 412131 | 4508563 | 34,20 | 6,07 | 7,22 | 1005,00 | 957,83 | 81,21 | 79,37 | 71,31 | 0,80 | 5,06 | 0,58 | 0,16 | 20,29 | 6,50 | 0,10 |
| 61 | Pozo | 408935 | 4511330 | 56,20 | 6,95 | 20,40 | 4415,00 | 4924,06 | 243,70 | 103,40 | 96,70 | 2,42 | 29,68 | 1,07 | 0,92 | 32,30 | 45,50 | 29,40 |
| 62 | Pozo | 407755 | 4511094 | 51,00 | 7,09 | 5,18 | 361,00 | 1350,76 | 62,28 | 3,84 | 20,32 | 1,40 | 1,65 | 0,14 | 0,12 | 36,01 | 133,70 | 48,70 |
| 63 | Pozo | 407828 | 4510877 | 46,60 | 8,14 | 5,10 | 299,00 | 1282,70 | 118,63 | 0,39 | 6,88 | 0,97 | 1,41 | 0,05 | 0,40 | 38,58 | 39,30 | 30,10 |
| 64 | Pozo | 405275 | 4512328 | 54,50 | 7,14 | 47,90 | 7994,00 | 10700,00 | 1041,05 | 431,07 | 366,52 | 4,40 | 42,53 | 5,40 | 3,15 | 15,96 | 4,10 | 3,50 |
| 65 | Pozo | 405088 | 4512353 | 64,00 | 4,30 | 51,00 | 8605,00 | 10700,00 | 1270,44 | 364,84 | 311,22 | 18,95 | 57,12 | 6,52 | 6,08 | 41,42 | 5,50 | 9,50 |
| 66 | Pozo | 405449 | 4512103 | 41,80 | 6,10 | 5,38 | 1147,00 | 1178,49 | 112,86 | 25,73 | 72,11 | 0,90 | 4,73 | 0,24 | 0,63 | 33,32 | 26,90 | 13,10 |
| 67 | Pozo | 410623 | 4510449 | 54,00 | 7,60 | 12,50 | 3071,00 | 2933,73 | 148,16 | 81,54 | 63,69 | 4,90 | 21,70 | 0,83 | 0,95 | 31,39 | 47,00 | 0,78 |
| 68 | Pozo | 410913 | 4510641 | 43,30 | 6,60 | 9,98 | 2800,00 | 2504,02 | 165,02 | 86,32 | 108,63 | 2,65 | 20,08 | 0,88 | 0,59 | 25,16 | 46,50 | 1,26 |
| 69 | Terma | 405639 | 4507376 | 15,80 | 8,10 | 1,47 | 190,00 | 444,66 | 12,07 | 0,21 | 7,66 | 0,30 | 0,44 | 0,02 | 0,09 | 19,84 | 11,20 | 35,98 |

7.2 Anexo B: Histogramas y boxplot de las variables estudiadas.





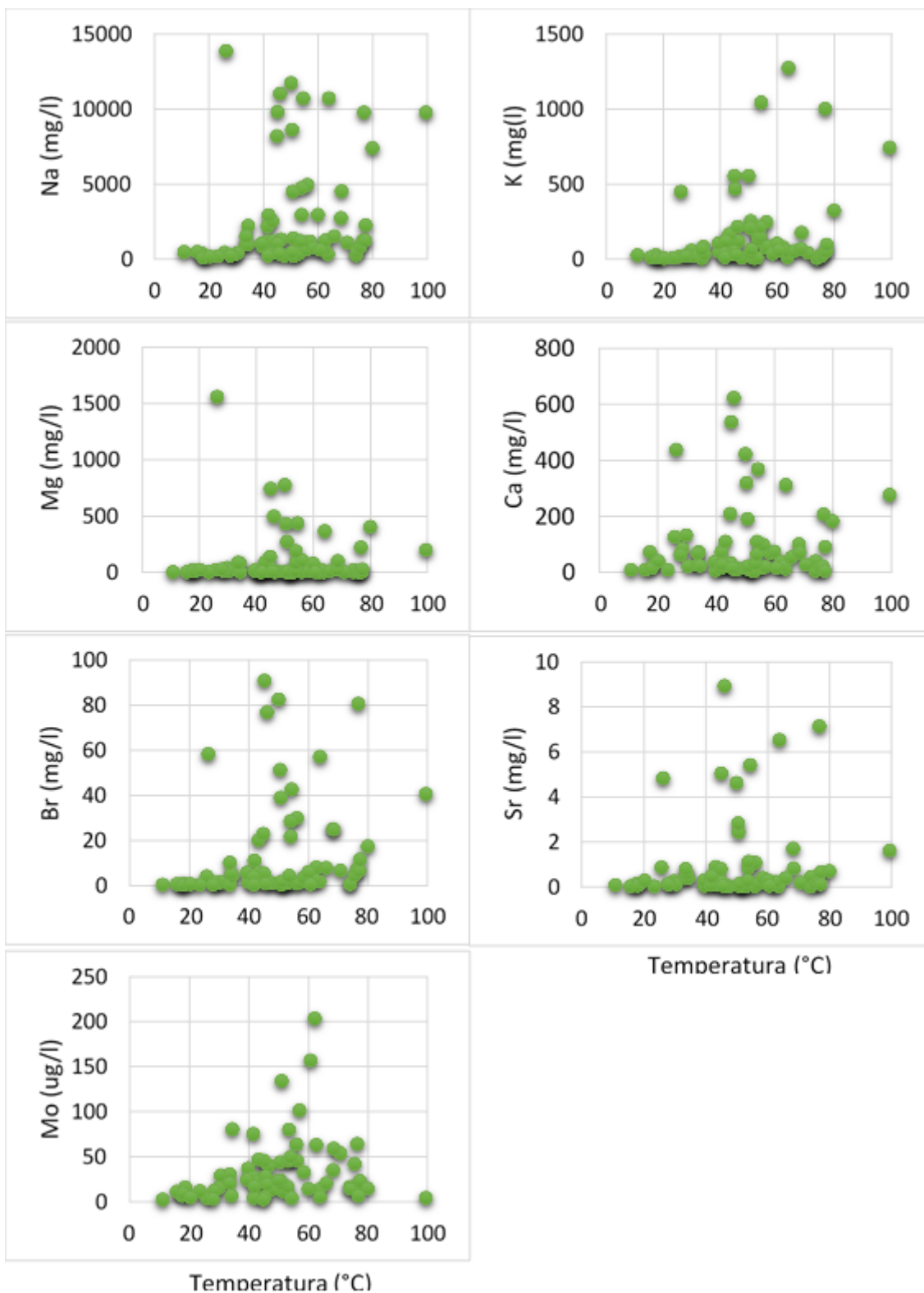




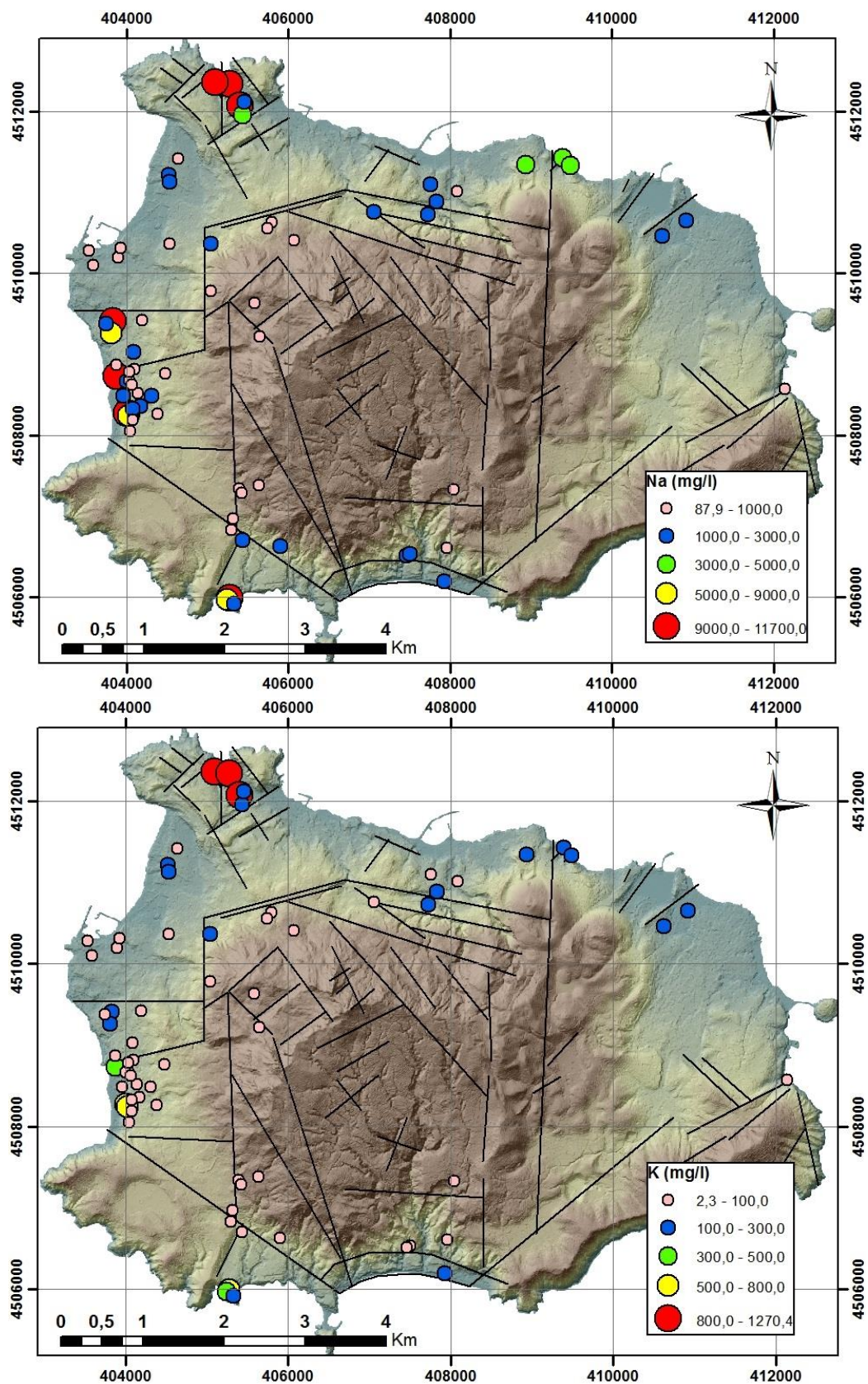
7.3 Anexo C: Estadísticos descriptivos de las muestras, grupo 1 y grupo 2.

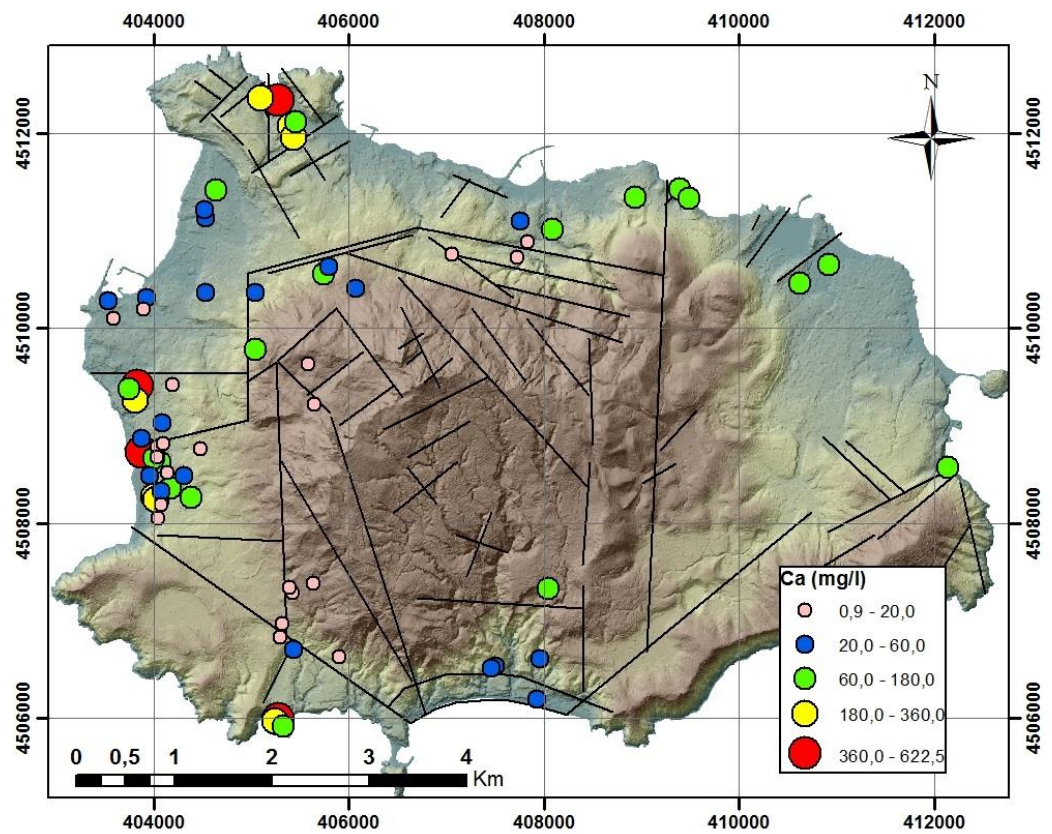
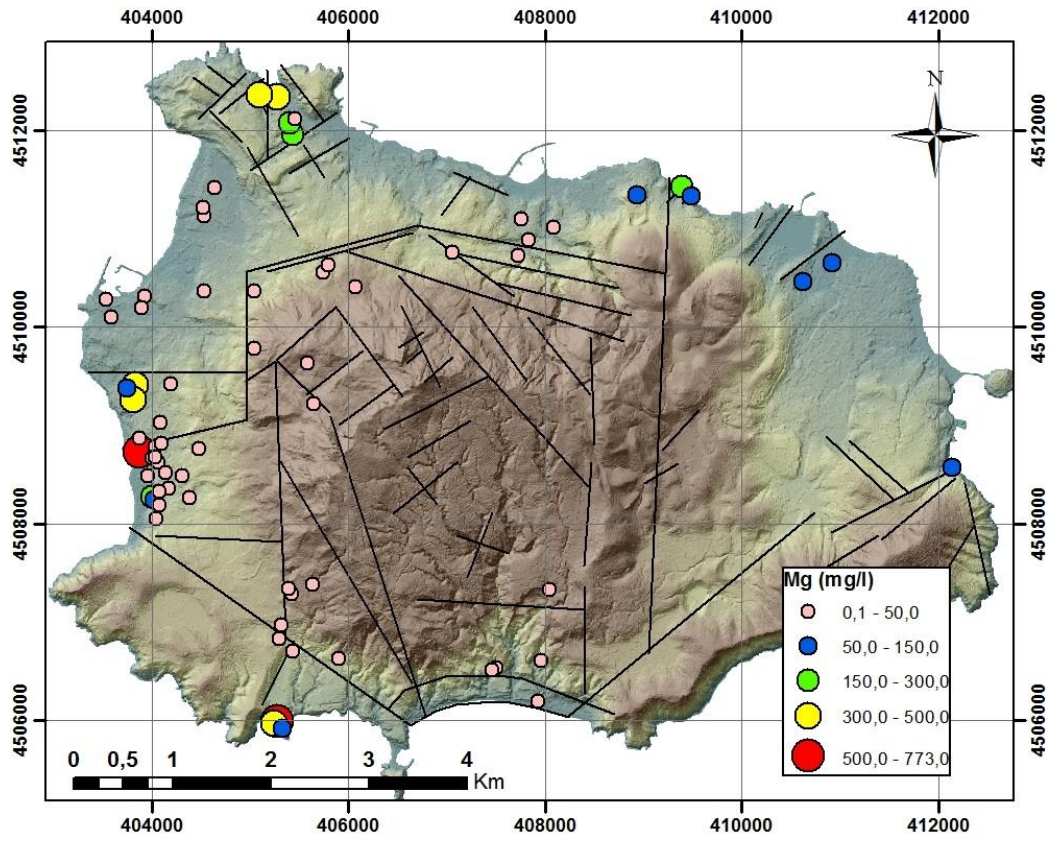
| Medida | Grupo | T (°C) | Ph | C.E (mS/cm) | Cl (mg/l) | Na (mg/l) | K (mg/l) | Mg (mg/l) | Ca (mg/l) | B (mg/l) | Br (mg/l) | Sr (mg/l) | Li (mg/l) | Si (mg/l) | Mo (ug/l) | W (ug/l) |
|----------------|----------|--------|-------|-------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Promedio | Muestras | 48,44 | 7,19 | 14,78 | 2559,78 | 2570,93 | 147,89 | 102,07 | 92,18 | 1,78 | 13,50 | 0,96 | 0,50 | 29,89 | 32,92 | 23,16 |
| | Grupo 1 | 45,90 | 7,32 | 8,35 | 605,28 | 851,15 | 46,66 | 12,45 | 35,39 | 1,05 | 2,88 | 0,20 | 0,25 | 31,39 | 36,26 | 26,92 |
| | Grupo 2 | 60,69 | 6,65 | 31,63 | 6908,31 | 6983,94 | 480,17 | 273,74 | 216,12 | 4,03 | 41,48 | 2,70 | 1,40 | 29,84 | 24,53 | 14,52 |
| Mediana | Muestras | 50,50 | 7,17 | 8,33 | 773,70 | 1073,30 | 54,81 | 12,92 | 32,44 | 1,13 | 3,94 | 0,24 | 0,23 | 30,52 | 22,40 | 12,90 |
| | Grupo 1 | 45,40 | 7,35 | 6,20 | 335,60 | 678,55 | 36,01 | 4,69 | 22,03 | 0,75 | 1,40 | 0,12 | 0,16 | 31,31 | 22,65 | 14,75 |
| | Grupo 2 | 54,50 | 6,85 | 31,20 | 4530,00 | 7364,60 | 320,40 | 193,31 | 190,00 | 2,65 | 29,68 | 1,60 | 0,87 | 31,39 | 20,60 | 8,00 |
| Moda | Muestras | 50,50 | 7,50 | 2,00 | 1147,00 | 10700,00 | - | 1,12 | - | 0,05 | 0,54 | - | 0,03 | - | 23,50 | 0,50 |
| | Grupo 1 | 33,70 | 7,50 | 2,00 | 1147,00 | - | - | 1,12 | - | 0,05 | 0,54 | - | 0,03 | - | 14,10 | 0,50 |
| | Grupo 2 | 54,00 | 6,95 | - | - | 10700,00 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 9,50 |
| Maximo | Muestras | 99,50 | 8,82 | 52,70 | 15733,40 | 11700,00 | 1270,44 | 773,00 | 622,49 | 18,95 | 90,87 | 8,92 | 6,08 | 79,70 | 203,40 | 139,80 |
| | Grupo 1 | 77,40 | 8,82 | 40,40 | 1996,50 | 2931,81 | 152,94 | 82,63 | 151,43 | 4,16 | 11,47 | 0,86 | 1,32 | 79,70 | 203,40 | 139,80 |
| | Grupo 2 | 99,50 | 7,60 | 52,70 | 15733,40 | 11700,00 | 1270,44 | 773,00 | 536,67 | 18,95 | 90,87 | 7,12 | 6,08 | 55,04 | 58,80 | 50,10 |
| Minimo | Muestras | 11,00 | 4,30 | 1,27 | 60,00 | 87,90 | 2,26 | 0,13 | 0,92 | 0,05 | 0,09 | 0,00 | 0,03 | 5,19 | 2,20 | 0,10 |
| | Grupo 1 | 11,00 | 6,07 | 1,27 | 60,00 | 87,90 | 2,26 | 0,13 | 0,92 | 0,05 | 0,09 | 0,00 | 0,03 | 5,19 | 2,20 | 0,10 |
| | Grupo 2 | 43,30 | 4,30 | 9,98 | 2800,00 | 2504,02 | 65,83 | 22,78 | 63,69 | 1,22 | 17,29 | 0,70 | 0,20 | 5,44 | 2,20 | 0,50 |
| Desv. Estandar | Muestras | 18,19 | 0,65 | 14,39 | 3774,21 | 3269,35 | 249,85 | 165,30 | 125,24 | 2,53 | 21,69 | 1,80 | 0,90 | 15,27 | 36,11 | 29,97 |
| | Grupo 1 | 18,00 | 0,55 | 8,02 | 536,37 | 687,21 | 39,62 | 18,96 | 34,16 | 1,01 | 3,04 | 0,20 | 0,30 | 15,39 | 39,82 | 32,82 |
| | Grupo 2 | 15,63 | 0,76 | 14,50 | 4556,73 | 3281,94 | 374,97 | 231,20 | 140,95 | 4,45 | 24,68 | 2,33 | 1,60 | 15,04 | 20,46 | 15,51 |
| Asimetria | Muestras | 0,10 | -1,02 | 1,29 | 2,40 | 1,73 | 2,99 | 2,73 | 2,51 | 4,94 | 2,25 | 2,94 | 4,35 | 0,64 | 2,59 | 1,97 |
| | Grupo 1 | 0,03 | 0,07 | 1,99 | 0,97 | 1,37 | 0,94 | 2,66 | 1,70 | 1,38 | 1,21 | 1,54 | 2,32 | 0,77 | 2,41 | 1,74 |
| | Grupo 2 | 1,19 | -2,24 | 0,08 | 1,16 | -0,02 | 0,96 | 1,26 | 0,99 | 3,06 | 1,10 | 0,88 | 2,17 | -0,04 | 0,37 | 1,10 |
| Curtosis | Muestras | -0,14 | 4,88 | 0,60 | 5,18 | 1,70 | 9,14 | 7,49 | 6,63 | 31,67 | 4,51 | 8,37 | 22,69 | 0,59 | 8,37 | 4,21 |
| | Grupo 1 | -0,82 | 0,84 | 4,53 | -0,19 | 1,78 | -0,07 | 7,30 | 2,71 | 1,52 | 0,69 | 2,30 | 5,58 | 0,98 | 6,63 | 2,92 |
| | Grupo 2 | 1,24 | 6,67 | -1,43 | -0,04 | -1,71 | -0,22 | 0,83 | 0,30 | 10,19 | -0,18 | -0,90 | 4,80 | -0,95 | -1,60 | 0,14 |

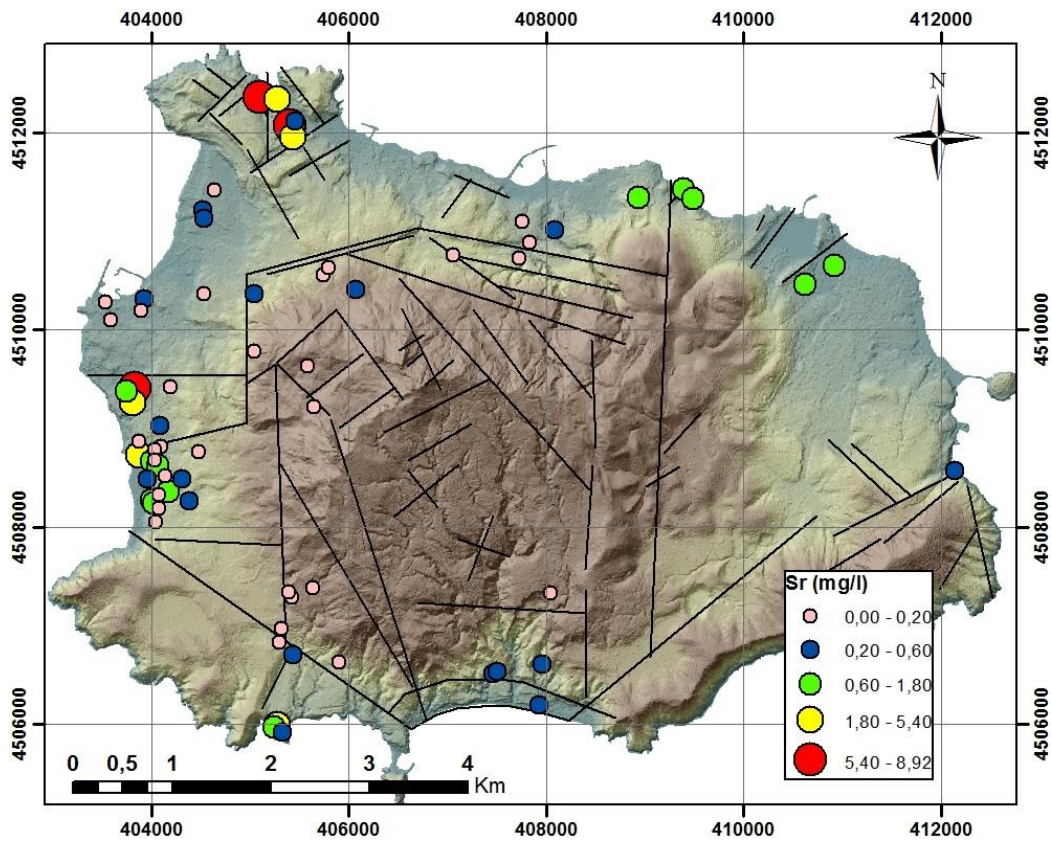
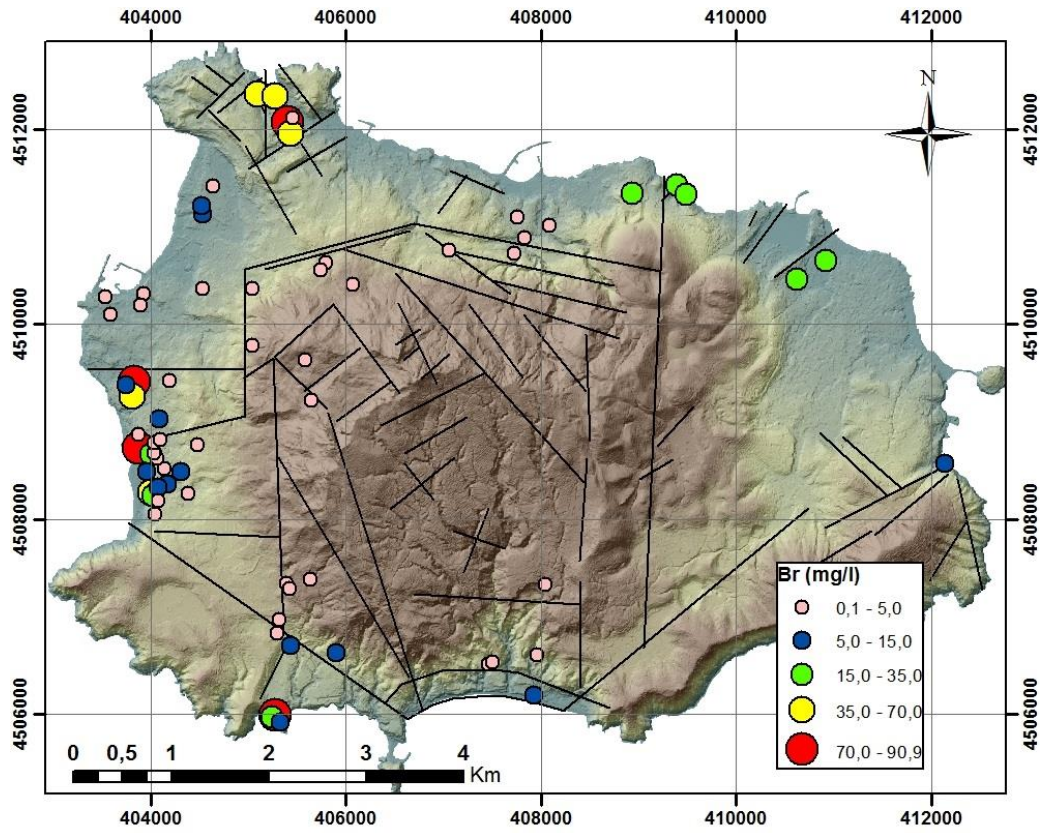
7.4 Anexo D: Gráficos bivariantes de temperatura vs elementos.

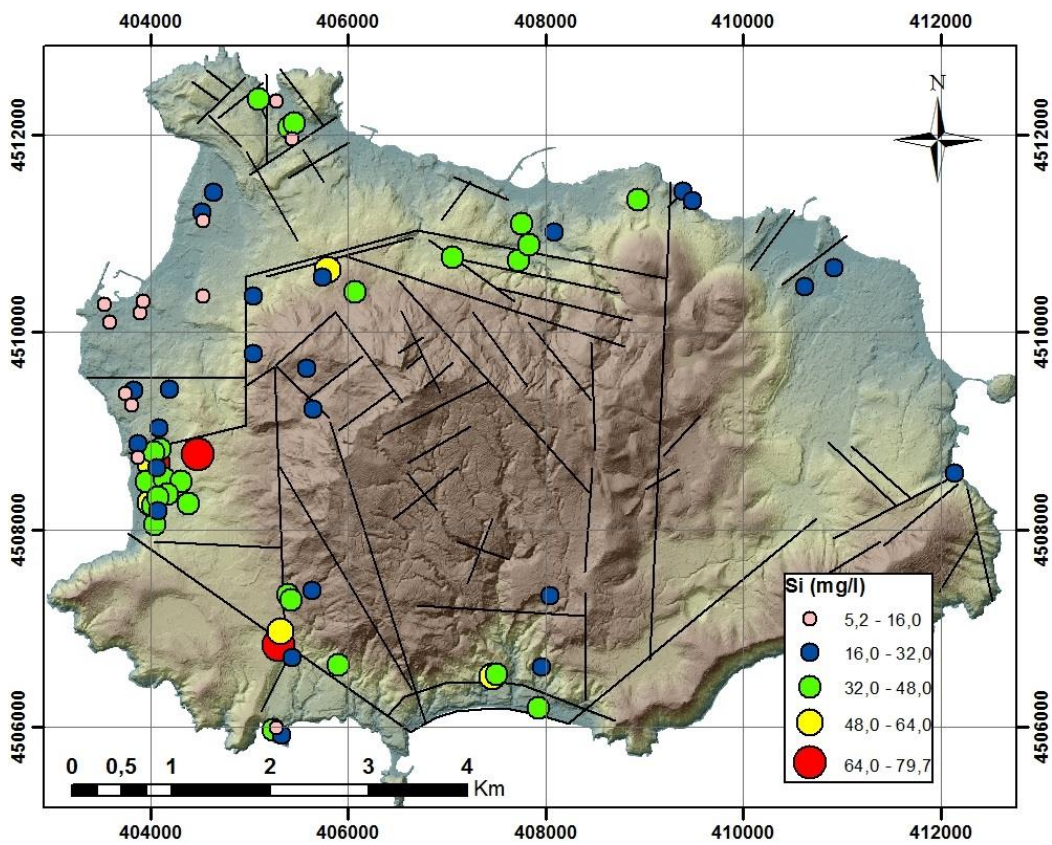
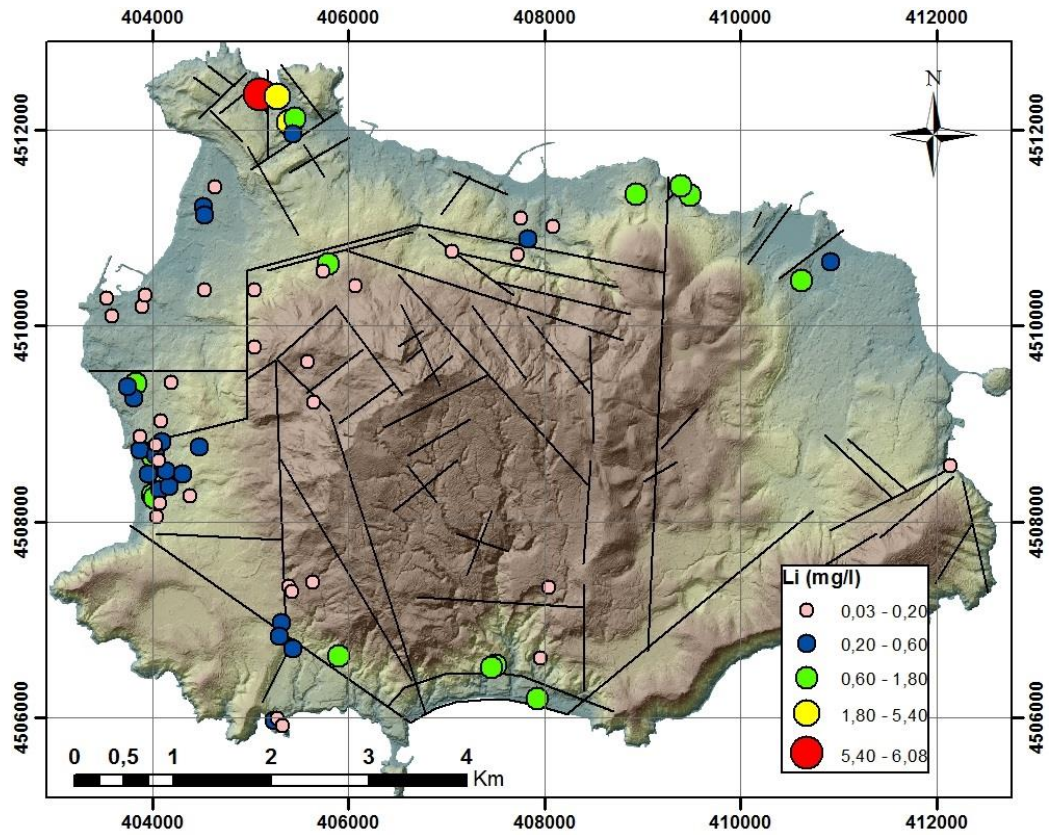


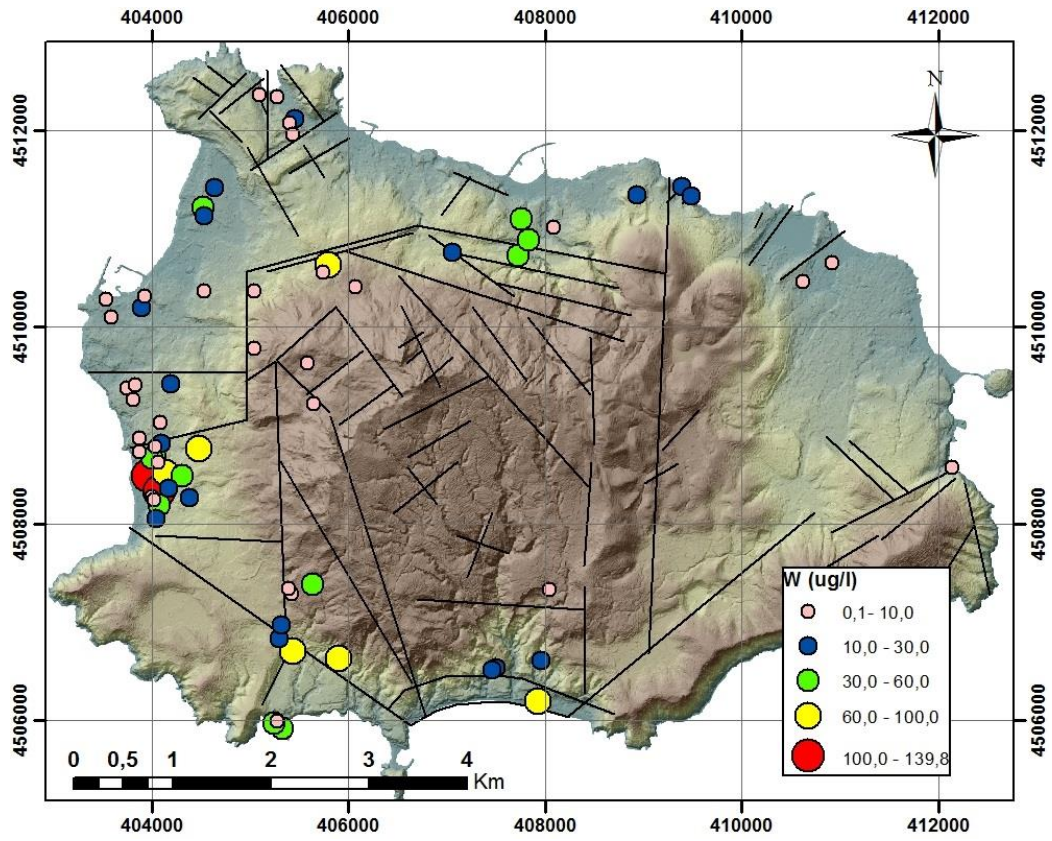
7.5 Anexo E: Mapas de distribución de los iones











7.6 Anexo F: Valores obtenidos del cálculo del factor salino para cada muestra.

| Muestra | %f.sea | Muestra | %f.sea |
|---------|--------|---------|--------|
| SW | 100,00 | 35 | 0,83 |
| FW | 0,00 | 36 | 0,66 |
| 1 | 0,63 | 37 | 4,41 |
| 2 | 0,59 | 38 | 0,43 |
| 3 | 3,41 | 39 | 0,55 |
| 4 | 5,33 | 40 | 6,96 |
| 5 | 8,67 | 41 | 0,98 |
| 6 | 2,75 | 42 | 27,05 |
| 7 | 45,23 | 43 | 61,87 |
| 8 | 61,14 | 44 | 0,07 |
| 9 | 6,22 | 45 | 4,90 |
| 10 | 1,01 | 46 | 13,47 |
| 11 | 1,04 | 47 | 19,92 |
| 12 | 4,94 | 48 | 28,99 |
| 13 | 3,24 | 49 | 0,67 |
| 14 | 0,75 | 50 | 0,08 |
| 15 | 0,68 | 51 | 0,23 |
| 16 | 2,40 | 52 | 8,30 |
| 17 | 0,31 | 53 | 4,64 |
| 18 | 0,57 | 54 | 4,86 |
| 19 | 0,38 | 55 | 0,90 |
| 20 | 69,68 | 56 | 16,55 |
| 21 | 1,34 | 57 | 18,63 |
| 22 | 0,83 | 58 | 0,08 |
| 23 | 14,88 | 59 | 1,25 |
| 24 | 2,83 | 60 | 4,27 |
| 25 | 67,81 | 61 | 19,41 |
| 26 | 4,56 | 62 | 1,41 |
| 27 | 5,07 | 63 | 1,13 |
| 28 | 0,74 | 64 | 35,31 |
| 29 | 6,81 | 65 | 38,02 |
| 30 | 0,68 | 66 | 4,90 |
| 31 | 6,10 | 67 | 13,44 |
| 32 | 1,35 | 68 | 12,24 |
| 33 | 1,55 | 69 | 0,65 |
| 34 | 1,66 | | |

| | |
|--|--------|
| | <10% |
| | 10-30% |
| | 30-60% |
| | 60-70% |

7.7 Anexo G: Datos del muestreo de DiNapolli et al. (2009).

| Muestra | Este | Norte | Cl | T | %f.sea | | Muestra | Este | Norte | Cl | T | %f.sea |
|---------|---------------|---------|--------|-------|--------|--|---------|---------------|---------|--------|-------|--------|
| | UTM WGS84 33N | | [mg/l] | (°C) | | | | UTM WGS84 33N | | [mg/l] | (°C) | |
| 1 | 409253 | 4511515 | 6489 | 50,70 | 28,62 | | 47 | 410790 | 4509236 | 2979 | 44,00 | 13,03 |
| 2 | 407895 | 4510888 | 1426 | 53,30 | 6,14 | | 48 | 409821 | 4511012 | 2224 | 33,90 | 9,68 |
| 3 | 405807 | 4510861 | 144 | 57,50 | 0,44 | | 49 | 412151 | 4508976 | 11333 | 26,40 | 50,14 |
| 4 | 409461 | 4511338 | 15639 | 59,00 | 69,26 | | 50 | 411266 | 4510487 | 20315 | 52,60 | 90,03 |
| 5 | 409441 | 4511359 | 6246 | 72,30 | 27,54 | | 51 | 410971 | 4510782 | 1902 | 39,00 | 8,25 |
| 6 | 407503 | 4511409 | 1660 | 28,10 | 7,18 | | 52 | 411170 | 4510771 | 1248 | 31,50 | 5,35 |
| 7 | 407743 | 4510830 | 343 | 54,00 | 1,33 | | 53 | 412106 | 4508896 | 18984 | 34,80 | 84,11 |
| 8 | 408157 | 4511182 | 196 | 24,10 | 0,68 | | 54 | 412106 | 4509017 | 307 | 34,50 | 1,17 |
| 9 | 407856 | 4510744 | 636 | 56,00 | 2,63 | | 55 | 409724 | 4508808 | 2942 | 75,40 | 12,87 |
| 10 | 407605 | 4511542 | 12562 | 27,50 | 55,59 | | 56 | 410138 | 4507704 | 235 | 40,00 | 0,85 |
| 11 | 406347 | 4510740 | 273 | 67,00 | 1,02 | | 57 | 411768 | 4510002 | 11042 | 33,40 | 48,84 |
| 12 | 407722 | 4510703 | 569 | 55,80 | 2,33 | | 58 | 411036 | 4510874 | 13129 | 42,80 | 58,11 |
| 13 | 408247 | 4511075 | 904 | 49,90 | 3,82 | | 59 | 411500 | 4510700 | 20894 | 26,30 | 92,60 |
| 14 | 408249 | 4511077 | 338 | 18,70 | 1,31 | | 60 | 411169 | 4509661 | 16507 | 39,60 | 73,11 |
| 15 | 406791 | 4511051 | 4751 | 47,40 | 20,90 | | 61 | 410729 | 4509408 | 1910 | 56,40 | 8,29 |
| 16 | 406791 | 4511051 | 1249 | 45,20 | 5,35 | | 62 | 409081 | 4509659 | 57 | 13,50 | 0,06 |
| 17 | 407697 | 4510851 | 368 | 56,50 | 1,44 | | 63 | 412096 | 4508750 | 4081 | 31,60 | 17,93 |
| 18 | 406136 | 4511042 | 586 | 69,00 | 2,41 | | 64 | 409832 | 4509363 | 56 | 31,50 | 0,05 |
| 19 | 406136 | 4511042 | 430 | 66,00 | 1,71 | | 65 | 411069 | 4508945 | 3728 | 43,50 | 16,36 |
| 20 | 406105 | 4510965 | 61 | 52,00 | 0,08 | | 66 | 410740 | 4510614 | 7317 | 48,10 | 32,30 |
| 21 | 408585 | 4511229 | 6914 | 73,70 | 30,51 | | 67 | 410740 | 4510614 | 3292 | 46,50 | 14,42 |
| 22 | 406903 | 4511110 | 2402 | 38,30 | 10,47 | | 68 | 410427 | 4510744 | 2547 | 41,30 | 11,12 |
| 23 | 406728 | 4510950 | 445 | 61,60 | 1,78 | | 69 | 404089 | 4508867 | 5465 | 69,00 | 24,08 |
| 24 | 406740 | 4510967 | 463 | 53,40 | 1,86 | | 70 | 404432 | 4509971 | 312 | 23,90 | 1,19 |
| 25 | 406757 | 4510981 | 471 | 50,80 | 1,90 | | 71 | 404217 | 4508431 | 4637 | 74,00 | 20,40 |
| 26 | 407722 | 4510703 | 450 | 57,00 | 1,80 | | 72 | 403803 | 4509476 | 16830 | 46,00 | 74,55 |
| 27 | 407725 | 4510706 | 393 | 58,00 | 1,55 | | 73 | 404102 | 4508413 | 3087 | 75,00 | 13,51 |
| 28 | 408701 | 4511600 | 4754 | 44,90 | 20,92 | | 74 | 404469 | 4508817 | 166 | 70,10 | 0,54 |
| 29 | 407015 | 4510750 | 208 | 46,10 | 0,73 | | 75 | 404826 | 4508343 | 596 | 73,40 | 2,45 |
| 30 | 406980 | 4510805 | 300 | 58,30 | 1,14 | | 76 | 404401 | 4508392 | 78 | 61,30 | 0,15 |
| 31 | 406195 | 4511673 | 13568 | 73,00 | 60,06 | | 77 | 404146 | 4508760 | 163 | 63,70 | 0,53 |
| 32 | 406212 | 4511704 | 479 | 47,00 | 1,93 | | 78 | 403947 | 4508131 | 13628 | 79,90 | 60,33 |
| 33 | 404478 | 4511533 | 16644 | 33,90 | 73,72 | | 79 | 403814 | 4508046 | 18735 | 25,60 | 83,01 |
| 34 | 405911 | 4511903 | 9121 | 63,50 | 40,31 | | 80 | 404518 | 4509703 | 127 | 21,30 | 0,37 |
| 35 | 405945 | 4511995 | 4878 | 58,20 | 21,47 | | 81 | 403911 | 4508453 | 12966 | 96,70 | 57,39 |
| 36 | 404620 | 4511774 | 144 | 24,00 | 0,44 | | 82 | 404667 | 4509913 | 999 | 40,00 | 4,24 |
| 37 | 405398 | 4512135 | 10577 | 49,00 | 46,78 | | 83 | 404037 | 4509512 | 6547 | 34,80 | 28,88 |
| 38 | 405300 | 4512379 | 17085 | 50,90 | 75,68 | | 84 | 404035 | 4509510 | 146 | 21,70 | 0,45 |
| 39 | 404382 | 4511020 | 956 | 37,60 | 4,05 | | 85 | 404137 | 4508899 | 342 | 41,00 | 1,32 |
| 40 | 405455 | 4512042 | 15815 | 76,80 | 70,04 | | 86 | 404201 | 4508354 | 2686 | 70,60 | 11,73 |
| 42 | 404618 | 4511249 | 1898 | 42,20 | 8,23 | | 87 | 404140 | 4508356 | 3476 | 72,50 | 15,24 |
| 43 | 405572 | 4512131 | 12205 | 73,20 | 54,01 | | 88 | 404182 | 4508724 | 202 | 76,40 | 0,70 |
| 44 | 406476 | 4511807 | 13324 | 56,70 | 58,98 | | 89 | 404455 | 4510046 | 861 | 33,50 | 3,63 |
| 45 | 411058 | 4510889 | 20696 | 26,70 | 91,72 | | 90 | 404700 | 4508039 | 96 | 61,40 | 0,23 |
| 46 | 409562 | 4509135 | 56 | 21,00 | 0,05 | | 91 | 404565 | 4506783 | 1218 | 70,80 | 5,21 |

| Muestra | Este | Norte | Cl (mg/l) | T | %f.sea |
|---------|---------------|---------|-----------|-------|--------|
| | UTM WGS84 33N | | [mg/l] | (°C) | |
| 92 | 405406 | 4506467 | 1731 | 90,00 | 7,49 |
| 93 | 405404 | 4507131 | 147 | 73,20 | 0,46 |
| 94 | 404021 | 4506597 | 15845 | 47,00 | 70,17 |
| 95 | 403979 | 4506621 | 16091 | 36,60 | 71,27 |
| 96 | 405738 | 4507607 | 170 | 18,30 | 0,56 |
| 97 | 405201 | 4505977 | 7651 | 82,90 | 33,78 |
| 98 | 406689 | 4506121 | 12822 | 60,10 | 56,75 |
| 99 | 406710 | 4506036 | 14870 | 49,30 | 65,84 |
| 100 | 406781 | 4506052 | 15424 | 83,80 | 68,30 |
| 101 | 406783 | 4506055 | 15609 | 84,40 | 69,13 |
| 102 | 405976 | 4506453 | 2094 | 80,50 | 9,10 |
| 103 | 406211 | 4506309 | 2986 | 85,30 | 13,07 |
| 104 | 406512 | 4505946 | 7598 | 45,90 | 33,55 |
| 105 | 406176 | 4506075 | 15814 | 77,50 | 70,04 |
| 106 | 405929 | 4506546 | 1921 | 78,00 | 8,34 |
| 107 | 407457 | 4506497 | 2049 | 74,00 | 8,90 |
| 108 | 407461 | 4506483 | 1945 | 56,00 | 8,44 |
| 109 | 407601 | 4506215 | 6482 | 85,90 | 28,59 |
| 110 | 408224 | 4506401 | 11443 | 79,00 | 50,62 |
| 111 | 407639 | 4506336 | 179 | 52,20 | 0,60 |
| 112 | 407679 | 4506487 | 155 | 40,00 | 0,49 |
| 113 | 407681 | 4506490 | 214 | 25,90 | 0,76 |
| 114 | 408117 | 4506133 | 13035 | 67,20 | 57,69 |
| 115 | 408319 | 4506287 | 5894 | 79,70 | 25,98 |
| 116 | 407818 | 4506271 | 16415 | 70,50 | 72,71 |
| 117 | 408569 | 4506466 | 330 | 72,60 | 1,27 |
| 118 | 408053 | 4507292 | 95 | 28,20 | 0,23 |
| 119 | 408637 | 4506408 | 245 | 45,20 | 0,89 |
| 120 | 407930 | 4506160 | 10799 | 91,00 | 47,76 |

- Se eliminó la muestra 41 por tener un factor salino >100%.

7.8 Anexo H: Promedio de cada variable en cada grupo identificado. Mayoritarios y minoritarios en mg/l.

| Grupo | Ph | C.E (uS/cm) | T (°C) | %f.sea | Cl | Na | K | Mg |
|-----------------------------|-------|-------------|--------|--------|--------|--------|-----------|----------|
| Grupo 1 (~FW) | 7,4 | 9,0 | 25,3 | 1,3 | 344,3 | 392,7 | 25,8 | 20,8 |
| Grupo 1 (transición) | 7,3 | 8,3 | 55,4 | 3,3 | 793,5 | 1100,3 | 56,2 | 9,1 |
| Grupo 2 | 6,7 | 33,8 | 58,7 | 34,3 | 7766,8 | 7600,2 | 472,2 | 312,7 |
| | | | | | | | | |
| Grupo | Ca | B | Br | Sr | Li | Si | Mo (ug/l) | W (ug/l) |
| Grupo 1 (~FW) | 55,9 | 0,4 | 1,6 | 0,2 | 0,1 | 16,1 | 10,7 | 4,9 |
| Grupo 1 (transición) | 28,2 | 1,4 | 4,0 | 0,2 | 0,4 | 38,7 | 47,3 | 36,7 |
| Grupo 2 | 255,3 | 4,0 | 45,3 | 3,2 | 1,3 | 26,3 | 23,5 | 11,6 |

7.9 Anexo I: Indicadores de validez del análisis factorial

| KMO y prueba de Bartlett | | |
|------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------|
| Medida de adecuación muestral de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO). | | 0,82 |
| Prueba de esfericidad de Bartlett | Chi-cuadrado aproximado | 1276,11 |
| | gl | 78 |
| | valor-P | 0,00 |