

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

SIMULACIÓN DE FLUJO Y CALOR EN ACUÍFEROS VOLCÁNICOS: CASO DE LA ISLA DE ISCHIA (ITALIA)

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

IGNACIO MANUEL QUIROGA MÉNDEZ

PROFESORA GUÍA: Dra. LINDA DANIELE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

Dr. BENOIT VIGUIER Dra. ALIDA PÉREZ FODICH

SANTIAGO DE CHILE

2020

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Geólogo POR: Ignacio Manuel Quiroga Méndez FECHA: 06/04/2020 PROFESOR GUÍA: Linda Daniele

SIMULACIÓN DE FLUJO Y CALOR EN ACUÍFEROS VOLCÁNICOS: CASO DE LA ISLA DE ISCHIA (ITALIA)

Ischia es una isla volcánica activa que presenta un complejo sistema hidrotermal, el que está exhumado a raíz del alzamiento en bloque del centro de esta. Es un sistema anisótropo y heterogéneo formado por unidades volcánicas sobrepuestas, donde el agua subterránea fluye principalmente a través de las fracturas de este reservorio y está influenciada por mezclas de flujos profundos, de recarga y de agua de mar. La hidrogeoquímica de las aguas termales refleja los procesos mencionados y un alto grado de interacción agua-roca generada por las elevadas temperaturas. Con el objetivo de validar y cuantificar las reacciones fisicoquímicas del agua subterránea en este complejo contexto, se ha realizado un modelo conceptual que explique el sector septentrional, famoso por sus aguas termales, que ha servido de base para realizar simulaciones que den cuenta del transporte de flujo y claro mediante el software Crunchflow

El modelo conceptual elaborado, considera la recopilación bibliográfica y el análisis de nuevos datos geoquímicos de las aguas termales de la zona de estudio, que se midieron a los 3 meses y un año después del sismo M_D 4.0 de agosto de 2017. El sector norte de la isla de Ischia se puede considerar como un acuífero multicapa formado por tres unidades hidrogeológicas: i) UH de detritos, ii) UH de sedimentos marinos y iii) UH formada por ignimbritas que conforman el Mt Epomeo (*Monte Epomeo Green Tuff*). La segunda unidad semiconfina las otras dos, aunque existen zonas de contacto entre ellas producto de las fallas de la isla. El agua subterránea de Ischia fluye en estas litologías fracturadas, sometida a un gradiente termal excepcional reportado en la literatura como 150 a 220 °C/km, producto de una cámara magmática somera (en torno a 2km). En este ambiente la principal interacción agua-roca ocurre en profundidad junto a la contribución de gases volcánicos disueltos y a leves aportes marinos, determinando así su composición geoquímica.

Utilizando el software Crunchflow se realizaron simulaciones en 2D considerando mezclas en distintas proporciones de agua de recarga, agua de mar y aporte de gases volcánicos a distintas temperaturas. La concentración de estas mezclas ha sido generada a parir de la especiación obtenida en Phreeqc. De los siete escenarios implementados, los principales resultados señalan que la reacción de sanidinas y zeolitas a clinocloro y muscovita a altas temperaturas controlan el exceso de Na, K y la disminución de Mg presente en las aguas, mientras que la precipitación de carbonatos y arcillas a bajas temperaturas es la responsable de la disminución de Ca. El bicarbonato se atribuye principalmente la disolución de $CO_2(g)$ volcánico.

Finalmente, al comparar ambos modelos, se distingue que, dentro de los escenarios reproducidos, la simulación con el 5% de agua de mar es el que mejor representa las muestras en superficie. A pesar de las limitaciones técnicas del modelo numérico y la falta de información geológica en profundidad, es posible reproducir el comportamiento de las especies a las distintas temperaturas que, en bajo un flujo convectivo, ratifican la geoquímica del sector norte de la isla de Ischia.

¿Cómo es posible que con tanto conocimiento el mundo sea tan catastrófico? Hemos cometido sistemáticamente un error. Hemos supuesto que Describir + Explicar = Comprender. Sabemos mucho, pero comprendemos poco. Y el comprender tiene que ver con una percepción profunda. Alguien puede estudiar desde la teología, la sociología, la psicología o la biología el fenómeno del amor. Entonces se supone que es una persona experta en el amor. Pero nunca va a comprender el amor a menos que se enamore. Porque el comprender no es algo que se pueda aprender. Es algo que sólo se puede vivir

Manfred Max Neef

Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias al aporte de los proyectos FONDECYT 1170569, al Programa de Cooperación Internacional ITAL 170012 y al Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes FONDAP 15090013.

Quiero agradecer también a mi profesora guía, Linda Daniele, por la oportunidad de participar en este proyecto y al esfuerzo que ha hecho por generar proyectos de hidrogeología. También quisiera agradecer a mi comisión, a Benoit Viguier, quien fue certero en sus comentarios y me orientó en mi investigación, y a Alida Pérez, quién revisó con dedicación mi trabajo y me ayudó en el complejo de los modelos numéricos. Por último, agradecer a Blanca Baccola, nuestra secretaria docente, quien siempre ha tenido la mejor disposición y fue un apoyo clave en esta tesis.

Este trabajo también representa el cierre de mi carrera universitaria y en estos siete años he compartido y crecido con mucha gente. En plan común conocí al Matt que me mostró que se podía ser diferente, al Aaron y al José Luis que hicieron divertidas mis tardes de estudio, al Jaime - Pipe - Pablo - Consu - Carlos que es imposible no verlos como un conjunto, quienes me salvaron de Beauchef, y por supuesto, a la Jessi y el Gabriel, mi team geo, con quienes viví mis peores y mejores momentos y que sin ellos no estaría aquí. Luego, en la especialidad de geología conocí a mucha gente hermosa que formaron mi curiosidad, mis salidas a terreno y mis carretes: a las chicas, la Marisol y la Caro, las más secas de la generación; a la Nine, al Leo y al Agustín con quienes me reí a montones; Al Mario, eminencia en la verborrea de lo absurdo que me seguía el juego bacán; al Mati Pincheira que alimento mi curiosidad y motivación; al Rodri, que me apaño en la hidrogeología, al Alejo que explotó mi lado más ñoño y a todos los compañeros y auxiliares con quienes compartí en geología. Por último, en esta última fase, está la salita de memoristas, en que se formó un ambiente genial donde se formó una red de conocimiento y apoyo, y espero que se impulsen recursos a ese espacio donde vivimos por más de un año.

Finalmente, agradecer a mi familia, que me apoyaron en todo momento, a veces de forma poco ortodoxa, pero siempre de la mejor forma. A mi mamá, mi guía, quién se sacó la cresta y logró que saliera sin deudas de mis caros estudios; a mi papá que me aconsejó y me ayudó a superar difíciles momentos; a la Delfi, mi segunda mamá, quien siempre depositó su confianza en mí y si no, me ayudó con algunos elixires y brebajes; a mis hermanos que me ayudaron a liberar frustraciones. También agradecer a mi polola, la Javy, que me ha acompañado en este complejo cierre con su cariño y afecto a pesar de todas mis rabietas y frustraciones.

Tabla de contenido

1. Introducción	1
1.1 Formulación del problema	1
1.2 Caso de estudio	2
2. Marco geológico	
2.1 Historia volcánica y geología	5
2.2 Caracterización Morfológica y Estructural	7
2.3 Sistema Geotermal	
2.4 Sistema hidrogeológico	
2.4.1 Geoquímica de aguas	16
2.5 Sismología	
3. Hipótesis de trabajo	
4. Objetivos	
4.1 Objetivos específicos	
5. Metodología	22
5.1 Modelo numérico: Ecuaciones y formulas	
5.2 Modelo numérico: Zona de estudio	
6. Resultados	
6.1 Modelo conceptual	
6.1.2 Análisis geológico	
6.1.3 Análisis hidrogeológico e hidrogeoquímico	
6.1.4 Modelo conceptual	52
6.2 Modelo numérico	55
6.2.1 Escenario 1: Entrada del agua de recarga al sistema	56
6.2.2 Escenario 2: Efecto del agua de mar	69
6.2.3 Escenario 3: Aporte leve de agua marina	81
6.2.4 Escenario 4: Máximo aporte marino registrado	
6.2.5 Escenario 5: Intrusión marina y gases volcánicos	
6.2.6 Escenario 6: Extremo composicional de mayor salinidad	
6.2.7 Escenario 7: Extremo composicional de mayor temperatura	102
7. Discusiones	
7.1 Comparación entre modelo conceptual y numérico	106
7.2.1 Hidrogeoquímica	106

7.2.2 Aportes de flujos profundos: flujos convectivos	109
7.2.3 Conductividad hidráulica en fracturas y efecto del sismo	
7.2 Limitantes del modelo	
8. Conclusiones	
8.1 Recomendaciones	
9. Bibliografía	

Índice de figuras

Figura 1 a) Ubicación de la isla de Ischia. b) Mapa geológico de la isla. La geología fue obtenida de los trabajos de Brown et al., (2008), Della Seta et al., (2010), Carlino et al., (2014), Nocentini et al., (2015). Las estructuras fueron obtenidas de Acocella y Funicello (1999). Las fumarolas fueron obtenidas de Della Seta et al. (2010) y las termas son las muestras de agua de las campañas de Daniele y Di Francia (2000) y Daniele y Soma (2017) que superan los 40°C. El modelo de terreno digital de fondo orográfico (DTM) se obtiene del proyecto ORCA, publicado en Sbrana et al. (2018)

Figura 2 Composición de las rocas en Ischia: Diagrama TAS. K-B = basalto potásico; K-TB = traquibasalto potásico; SH= Shoshonita; LT= Latita; TR= traquita; TH-BAS = Tefrita/basanita; PH-TH = fonotefrite; TH-PH= tedrifonolita; PH= fonolita; FO= foidita. (Paoletti et al., 2013) ______ 5

Figura 3 Secuencia cronoestratifica simplificada del campo volcánico de Ischia (no a escala). Extraído de Sbrana et al. 2018 ______ 7

Figura 4 Diagrama del bloque surgente de Ischia (no a escala). Extraído de Acocella y Funiciello (1999) ______ 8

Figura 5 Condiciones de dos modalidades de surgencia según la razón entre la profundidad de la cámara y el diámetro surgente. a) en cortezas con mayor razón T/D, se genera un bloque con manteos uniforme y con actividad volcánica a lo largo de los bordes. b) Una corteza con menor razón T/D genera un domo surgente con estratos en forma de domo y con una depresión en la cima, con actividad volcánica en el domo y en la periferia de este. Extraido de Acocella et al., 2001. _______ 9

Figura 6 Distribución de minerales autogénicos y facies hidrotermales en el sistema hidrotermal de Ischia, deducida de la alteración de tobas y xenolitos sieniticos. Líneas punteadas indican escasez, líneas continuas indican abundancia y líneas ennegrecidas y continuas gran abundancia. Extraido de Sbrana et al. 2009._____ 10

Figura 7 Distribución de la temperatura de las aguas subterráneas de Ischia, obtenido utilizando el Kriging como método de interpolación. Extraído de Di Napoli et al., 2009.______11

Figura 8 Pozos de SAFEN, comparación entre temperatura y estratigrafía. Extraído de Carlino et al. 2014 _____ 12

Figura 9 Clasificación estructural e hidrogeológica de la isla, en conjunto con la piezometría y la capacidad de los manantiales. Extraído de Carlino et al, 2014._____ 16

Figura 10 Área de estudio y epicentros de los últimos sismos con sus respectivas áreas de mayor intensidad. En rojo se muestra el sismo del 2017, en naranjo al evento de 1883, en celeste al año 1881 y en amarillo las intensidades de 1825. Modificado de Alessio et al. (1996), Molin et al. (2003) y el reporte de Gruppo di Lavorio INGV (2017). ____ 22

 Figura 11 Estructura del Modelo Numérico. Se define los límites y el tamaño de la grilla, donde se ubican las unidades

 hidrogeológicas analizadas.

 28

Figura 12 Esquema de modelo: Configuración de parámetros. En letras negras se muestran los parámetros fijos y en blanco las condiciones geoquímicas y temperatura. El espesor de las unidades se presenta en la figura 11. _____ 29

Figura 13 Mapa geológico de la zona de estudio modificado de Sbrana et al. 2018, mientras que las estructuras fueron obtenidas de Molin et al. 2003 y Sbrana et al. 2018. En la figura se muestra la geología según las fases volcánicas y el epicentro el sismo de agosto de 2017. En Anexo II se presentan la descripción de las unidades. ______ 35

Figura 14 Perfil A-A' al oeste de la zona de estudio. En el perfil se señala la muestra n°14, agua representativa de recarga, y la zona de termas donde se tomaron muestra de agua de pozos y termas. Modificado de Tibaldi y Vezzoli (1988) y profili dell'isola de d'ischia dal progetto CARG. 36

Figura 15 Perfil B-B' al este de la zona de estudio. En el perfil se señalan la altura 200m, nivel donde dejan de aflorar manantiales calientes y la zona de termas donde se tomaron muestra de agua de pozos y termas. Modificado de Tibaldi y Vezzoli (1988) y profili dell'isola de d'ischia dal progetto CARG._____ 37

Figura 16 Ubicación de la toma de muestras junto a las isopiezas extraídas de Celico et al. (1999), durante enero y marzo de 1996. Los datos fisicoquímicos de las muestras se presentan en Anexo I ______ 39

Figura 17 Distribución espacial de la temperatura. La identificación de los puntos se muestra en la Figura 15. ____ 40

Figura 18 Aniones mayoritarios. En amarillo se muestra los datos septiembre de 2018 y en azul los de diciembre de 2017. _____ 42

Figura 19 Temperatura vs Aniones mayoritarios. a) Alcalinidad total expresada en HCO3, b) SO4, c) Cl, d) Sección de concentraciones más bajas de Cl. Se incluye en negro la regresión lineal de las muestras sin incluir las muestras 6.a y 6.b. La concentración está en mg/l y la temperatura en $^{\circ}C$ _____ 43

Figura 20 Diagramas binarios: Elementos Mayoritarios Na y K. a) Na v/s Cl, b) zoom de la sección, c) K v/s Cl d) zoom de la sección. Las unidades están en mg/L y la línea punteada representa la mezcla conservativa entre el agua representativa de la recarga (n°14) y el agua de mar _____ 44

Figura 21 Diagramas binarios: Elementos Mayoritarios Mg y Ca. a) Mg v/s Cl, b) zoom de la sección, c) Ca v/s Cl d) zoom de la sección. Las unidades están en mg/L y la línea punteada representa la mezcla conservativa entre el agua representativa de la recarga (n°14) y el agua de mar _____ 45

Figura 22 Diagramas binarios de elementos minoritarios respecto al Cl y la temperatura. a) Li vs Cl b) Li v/s T c) As v/s Cl d) As v/s T e) B v/s Cl f) B v/s T. Las unidades están en mg/L, la temperatura en °C. Se incluyen, en celeste, la línea de mezcla conservativa entre el agua representativa de la recarga y el agua de mar; y en negro, la regresión lineal de las muestras sin contar la muestra n°6______ 46

Figura 23 Comparación de moles y razones estequiométricas. a) $K^+ v/s HCO_3^- b) Ca^{2+} v/s HCO_3^- c) Na^+ v/s HCO_3^- d) Na^+ - Cl^- v/s HCO_3^- Las concentraciones están en mmol/l. Junto a los datos se presentan las razones 1:1 y 1:3 basado en las ecuaciones de meteorización de plagioclasas _____ 48$

Figura 24 Diagrama de Giggenbach (1988), Geotermómetro de Mg, K y Na, En amarillo están las muestras de la campaña de septiembre de 2018 y en azul las de diciembre de 2017. _____ 49

Figura 25 Variaciones temporales de las concentraciones de elementos en los distintos pozos junto a la temperatura y al pH de las muestras. La ubicación de los pozos se encuentra en Figura 16 y la numeración de las muestras en la Tabla 7. Los datos están en meq/L y fueron extraídos de Di Napoli et al. (2009), Di Francia (2001), Daniele (2000), Caliro et al. (1999), Celico et al. (1999), Inguaggiato et al. (2000), De Genaro et al. (1984), Panichi et al. (1991), junto a los datos del proyecto ITAL170012 ______ 50

Figura 26. Variación temporal de elementos traza: Fe, B, Li y As. En las figuras se muestra en amarillo y azul los resultados de la campaña de 2018 y 2017 de este estudio, y en rojo se muestran los resultados del 2000 extraído de Di Francia (2001) y Daniele (2000) _____ 51

Figura 27 Modelo Conceptual de la zona de estudio. Las flechas azules representan el agua meteórica y su filtración al sistema, las flechas calipso el ingreso y mezcla de agua marina, los naranjas flujos de profundidad como una mezcla variable entre gases y agua y finalmente las flechas amarillas representan el aporte de calor del cuerpo magmático en profundidad. La ubicación de las muestras es sólo referencial. ______ 54

Figura 28 Estructura del modelo numérico. a) Estructura del modelo utilizado para los diagramas de distribución espacial, donde se mide la distancia a partir del punto de origen del modelo; b) puntos de control utilizados para las proporciones de minerales y comparación de concentración de agua subterránea ______ 55

Figura 29 Esquema de los siete escenarios simulados. Los escenarios 6 y 7 corresponden al efecto de la geoquímica de los extremos composicionales de las muestras: muestras n°6 y muestra n°4 respectivamente. ______ 56

Figura 30 Escenario 1 a 25°C. Distribución espacial de la fracción volumétrica de calcita precipitada para seis intervalos de tiempo desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa la fracción volumétrica de calcita (m^3 mineral/m^3 medio poroso). Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28 ______ 57

Figura 31 Escenario 1 a 25°C. Distribución espacial de la fracción volumétrica del total de arcillas precipitada para seis intervalos de tiempo, desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa la fracción volumétrica de arcillas (m^3 mineral/m^3 medio poroso) Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28______ 57

Figura 32 Escenario 1 a 25°. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw _____ 58

Figura 33 Escenario 1 a 70°C. Distribución espacial de porosidad para seis intervalos de tiempo, desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa en % Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28______ 59

Figura 34 Escenario 1 a 70°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28 _____ 60

Figura 35 Escenario 1 a 70°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw _____ 61

Figura 36 Escenario 1 a 170°C. Distribución espacial del pH para 4 intervalos de tiempo, desde 10 a 5.000 años. La escala de colores representa en pH Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28______62

Figura 37 Escenario 1 a 170°. Distribución espacial de la fracción volumétrica de zeolitas en cuatro intervalos de tiempo desde 10 a 5.000 años. La escala de colores representa la fracción volumétrica de la zeolita (m^3 mineral/m^3 medio poroso). Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28 63

Figura 38 Escenario 1 a 170°C. Distribución espacial de la fracción volumétrica de andesina en cuatro intervalos de tiempo desde 10 a 5.000 años. La escala de colores representa la fracción volumétrica de la andesina (m^3 mineral/m^3 medio poroso). Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28.

Figura 39 Escenario 1 a 170°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28 _____ 64

Figura 40 Escenario 1 a 170°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw _____ 65

Figura 41 Escenario 1 a 260°. Distribución espacial de porosidad para seis intervalos de tiempo, desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa en % Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28______66

Figura 42 Escenario 1 a 260°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28 _____ 67

Figura 43 Escenario 1 a 260°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 68

Figura 44 Escenario 2 a 25°C. Distribución espacial de la fracción volumétrica de calcita precipitada para seis intervalos de tiempo desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa la fracción volumétrica de calcita (m^3 mineral/m^3 medio poroso). Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28 ______ 69

Figura 45 Escenario 2 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 70

Figura 46 Escenario 2 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se incluyen las muestras de San Montano obtenidas de Daniele, 2000 y Di Francia, 2001. Concentración en Mol/kgw 70

Figura 47 Escenario 2 a 70°C. Distribución espacial de la fracción volumétrica de zeolitas disueltas para seis intervalos de tiempo desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa la fracción volumétrica de zeolita (m^3 mineral/m^3 medio poroso). Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28 ______ 71

Figura 48 Escenario 2 a 70°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28 _____ 72

Figura 49 Escenario 2 a 70°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 73

Figura 50 Escenario 2 a 70°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se incluyen las muestras de San Montano obtenidas de Daniele, 2000 y Di Francia, 2001. Concentración en Mol/kgw.73

Figura 51 Escenario 2 a 170°C. Distribución espacial de porosidad para cuatro intervalos de tiempo, desde 10 a 5.000 años. La escala de colores representa en % Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28______74

Figura 52 Escenario 2 a 170°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28 _____ 75

Figura 53 Escenario 2 a 170°C. Distribución espacial de la concentración de SiO₂(aq) para cuatro intervalos de tiempo desde los 10 a 5.000 años. La escala de colores representa la concentración en mol/kgw, con el color blanco como límite superior. Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28 76

Figura 54 Escenario 2 a 170°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 77

Figura 55 Escenario 2 a 170°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se incluyen las muestras de San Montano obtenidas de Daniele, 2000 y Di Francia, 2001. Concentración en Mol/kgw 77

Figura 56 Escenario 2 a 260°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28 _____ 78

Figura 57 Escenario 2 a 260°C. Distribución espacial de la concentración de SiO₂(aq) para cuatro intervalos de tiempo desde los 10 a 5.000 años. La escala de colores representa la concentración en mol/kgw, con el color blanco como límite superior. Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28 79

Figura 58 Escenario 2 a 260°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se incluyen las muestras de San Montano obtenidas de Daniele, 200w0 y Di Francia, 2001. Concentración en Mol/kgw

79

Figura 59 Escenario 2 a 260°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw. 80

Figura 60 Escenario 3 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 82

Figura 61 Escenario 3 a 70°C. Distribución espacial de porosidad para seis intervalos de tiempo, desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa en % Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28______ 83 Figura 62 Escenario 3 a 70°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28._____ 84

Figura 63 Escenario 3 a 70°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 85

Figura 64 Escenario 3 a 170°C Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28._____ 86

Figura 65 Escenario 3 a 170°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 87

Figura 66 Escenario 3 a 260°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28._____ 88

Figura 67 Escenario 3 a 260°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 89

Figura 68 Escenario 4 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 91

Figura 69 Escenario 4 a 70°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 91

Figura 70 Escenario 4 a 170°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 92

Figura 71 Escenario 4 a 260°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 93

Figura 72 Escenario 5 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 94

Figura 73 Escenario 5 a 70°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 95

Figura 74 Escenario 5 a 170°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Concentración en Mol/kgw. ________96

Figura 75 Escenario 5 a 260°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw. ______ 97

Figura 76 Escenario 6 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 98

Figura 77 Escenario 6 a 70°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 99

Figura 78 Escenario 6 a 170°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 100

Figura 79 Escenario 6 a 260°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 101

Figura 80 Escenario 7 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 102

Figura 81 Escenario 7 a 70°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 103

Figura 82 Escenaro 7 a 170°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 104

Figura 83 Escenario 7 a 260°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw._____ 105

Figura 84 Cationes v/s temperatura. a) Na v/s T° b) Mg v/s T° c) K v/s T d) Ca v/s.T°. Las concentraciones está	án en
[mg/L]	107
Figura 85 Diagrama binario. Comparación entre escenarios a 170°C	108

Figura 86 Diagramas hingrios, comparación entre escenarios a 260°C	100
Figura 80 Diagramas binanos, comparación entre escenarios a 200 C	

Índice de Tablas

Tabla 1 Temperaturas de equilibrio obtenidas con geotermómetros en fumarolas. 13
Tabla 2 Comparación temperaturas de equilibrio de muestras de agua según distintos autores. Se incorpora temperatura registrada por la SAFEN en pozos del sur y oeste. 14
Tabla 3 Resumen de estudios de piezometría, pruebas de bombeo y valoraciones del recurso hídrico realizados por Celico et al. 1999. 15
Tabla 4 Resumen de clasificación de las aguas subterráneas de Ischia según sus parámetros fisicoquímicos, ubicación y procesos que determinan su composición 19
Tabla 5 Principales terremotos históricos (intensidad mayor a V) ocurridos en la isla. La Intensidad está Mercalli— Cancani–Sieberg (MSC). Modifica de Molin et al., 2003; Nappi et al., 2018. 20
Tabla 6 Descripción de las reacciones de disolución de los minerales formadores de roca y de los minerales de alteración. La información corresponde a la base de datos del programa, modificada con información cinética de a) Palandri and Kharaka (2004) y b) modificaciones realizadas en Jara (2016) 31
Tabla 7 Concentración de especies primarias de los escenarios de simulación. La mezcla se realizó utilizando el software Phreeqc. Las concentraciones están en mol/kg 32
Tabla 8 Descripción de las principales unidades hidrogeológicas. U.H. = Unidad hidrogeológica; ϕ = porosidad; T =transmisividad. Consultar en el texto para referencias y más información 38
Tabla 9 pH, Eh y temperaturas de las muestras. En amarillo se señala la muestra de mayor pH, en verde aquellas muestras de Eh negativo, en rojo las termas de mayor temperatura y en azul se indica la mayor conductividad eléctrica (C.E), en mS/cm 41
Tabla 10 Factor salino [%]. En este análisis se considera que todo el Cl proviene del mar y se utiliza la muestra n°14 como agua representativa de la recarga 53

Índice de Anexos

ANEXO I: Datos geoquímicos de muestras de agua de la campaña de 2017 y 201	8
Campaña de terreno de septiembre 2018 de Daniele y Somma	2
Campaña de terreno de diciembre 2017 de Daniele y Somma	4
ANEXO II Descripción de las Unidades Geológicas de la zona de estudio	
ANEXO III Variaciones Temporales	
ANEXO IV: Ejemplo de Código de CrunchFlow	
ANEXO V: Resultados de simulación numérica	
Escenario 0: Análisis de sensibilidad:	1
Situación inicial	1
Porosidad:	1
pH:	1
Variación de pH	9
Porosidad:	9
Heatmap de pH	9
Proporción de los minerales en punto de control	13
Variación de Velocidad	17
Sanidina en vez de K-Feldespar	25
Variación Porosidad en Sedimento Marino	
Escenario 1: Agua de recarga	41
Temperatura:25°C	41
Temperatura 70°C	49
Temperatura 170°C	57
Temperatura 260°C	65
Escenario 2: Agua de Mar	73
Temperatura 25°C	73
Temperatura 70°C	
Temperatura 170°C	91
Temperatura 260°C	
Escenario 3: Mezcla al 5%	109
Temperatura 25°C	109
Temperatura 70°C	117
Temperatura 170°C	

Temperatura 260°C	
Escenario 4: Mezcla al 25%	141
Temperatura:25°C	141
Temperatura 70°C	
Temperatura 170°C	
Temperatura 260°C	
Escenario 5: Mezcla al 25% + CO2(g)	
Temperatura:25°C	
Temperatura 70°C	
Temperatura 170°C	
Temperatura 260°C	
Escenario 6: Muestra n°6	
Temperatura: 25°C	
Temperatura 70°C	216
Temperatura 170°C	
Temperatura 260°C	232
Escenario 7: Muestra n°4	
Temperatura:25°C	
Temperatura 70°C	
Temperatura 170°C	256
Temperatura 260°C	

1. Introducción

1.1 Formulación del problema

Los medios fracturados son complejos y su comportamiento hidráulico varía en amplios rangos, puesto que pueden existir múltiples discontinuidades de la roca fracturada donde el agua puede fluir, cada una estas con sus características propias. Los factores que influyen en este flujo subterráneo incluyen propiedades de la fractura en sí (apertura, rugosidad, orientación, geometría de la fractura), propiedades en conjunto (conectividad, densidad de estructuras) (Mäkel 2007) o de carácter regional (temperatura, estrés regional).

Un caso especialmente interesante, son los flujos en contextos geotermales donde el transporte de masa y calor provocan una interacción intensa con el medio. Estos ambientes generan singulares sistemas hidrogeológicos, como los sistemas volcánicos activos, donde el agua subterránea puede ser afectada por flujos profundos desde las cámaras y/o aportes de calor que controlan la intensidad de interacción agua-roca y su distribución espacial. En las islas volcánicas activas, además es necesario considerar la posible mezcla de aguas de origen marino.

La complejidad de los procesos mencionados se desprende a partir de la variación fisicoquímica que se observa en manantiales y pozos en sistemas volcánicos. Estos son los puntos de observación más comunes para estudiar el funcionamiento del sistema subterráneo. Una herramienta muy valiosa es la integración de los datos en modelos numéricos que, mediante el cálculo de variables de estado que representan las ecuaciones generales de flujo y transporte, simulan los posibles procesos hidrogeológicos. Para las simulaciones se necesitan conocer, entre otras cosas, la composición de la fase acuosa, una noción de las reacciones fisicoquímicas que ocurren en profundidad y la abundancia de minerales que interactúan con el agua y por ende es estrictamente necesario primero crear un modelo conceptual que resuma las características principales del sistema a estudiar.

La modelación de transportes reactivos es una herramienta esencial en el estudio de ciencias de la tierra, que permite el análisis acoplado de procesos físicos, químicos y biológicos y son utilizados en hidrología, geoquímica, biogeoquímica y dinámicas de fluido (**Steefel et al., 2015**). La versatilidad de modelar permite evaluar tanto la validez de los resultados comparándolos con las observaciones en terreno, como identificar la sensibilidad del modelo y predecir los posibles cambios que tendría el sistema si ocurriere un cambio en algunas variables.

Esta memoria de título aborda el desafío de determinar y cuantificar los procesos fisicoquímicos que ocurren en el sistema hidrotermal de isla de Ischia. Esta es una isla volcánica activa donde la resurgencia de un bloque central de casi 800 m, en un tiempo relativamente corto (< 33ka), exhuma las rocas del sistema magmático-hidrotermal (**Sbrana et al., 2009**). La complejidad hidrogeológica y, la importancia de las aguas termales para la economía local, la convierte en un interesante caso de estudio para evaluar el transporte de flujo y calor en acuíferos volcánicos.

1.2 Caso de estudio

La isla de Ischia es una isla volcánica reconocida como la parte emergida y activa del sistema volcánico feligrés. Es reconocida por las numerosas termas naturales situadas entre las colinas de la isla y por el Mt Epomeo, un bloque resurgente al centro de la isla con altura de 789 msnm. La actividad volcánica de la isla se refleja en las anomalías termales y fumarolas que se distribuyen en zonas localizadas de la isla y en sismos de orígenes volcánicos, cuyos epicentros están limitados al norte de la isla.

Distintos autores han estudiado las aguas subterráneas de Ischia (**De Gennaro et al., 1984; Panichi et al., 1992; Celico et al., 1999; Caliro et al., 1999; Inguaggiato et al., 2000; Daniele, 2004;** Aiupa et al., 2006; Morell et al., 2008; Di Napoli et al., 2009; Sbrana et al., 2009 Di Napoli et al., 2013; Piscopo et al., 2019). Los diferentes autores indican que se trata de un sistema muy heterogéneo y anisótropo, donde las propiedades fisicoquímicas de las aguas varían entre pozos a con escasa distancia. Las anomalías termales se observan principalmente en dos zonas, el norte y noroeste de la isla (Casamicciola Terme -Lacco Ameno) y el oeste y sur (zona Citara -Serrara Fontana) (Di Napoli et al., 2009), donde todos los afloramientos están limitados la falda del Mt Epomeo, los no superan los 200 msnm. Las fumarolas, en cambio, si se encuentran a cotas superiores, pero estas se encuentran fuertemente controladas por estructuras en los bordes del Mt Epomeo.

Además, en el norte de la isla se han registrado una serie de sismos cuyos datos históricos remontan hasta 1228 (**Cubellis et al., 2004**). Los últimos dos grandes terremotos ocurrieron el 23 de julio de 1883 y el 21 de agosto de 2017, generando variaciones en el nivel de agua y química de los pozos (**Alessio et al., 1996, Molin et al., 2003**), aumento de temperatura y actividad de fumarolas (**Molin et al., 2003**) y un cambio en las asociaciones minerales en el epicentro (**Piochi et al., 2019**).

La isla de Ischia ha sido objeto de numerosos estudios, sin embargo, el comportamiento hidrogeológico aún no se conoce en detalle. Esta memoria pretende aportar al conocimiento agrupando toda la información de este complejo sistema hidrogeotermal en un modelo de transporte reactivo que permita determinar y cuantificar los procesos hasta ahora reconocidos en literatura y, a la vez, ampliar el conocimiento del comportamiento de un flujo en un medio fracturado activo.

2. Marco geológico

La isla de Ischia es una isla volcánica situada al sur de Italia (Figura 1.a), al noroeste del golfo de Nápoles, considerada como la parte emergida y activa del Distrito Volcánico Flegreo compuesta por a la isla volcánica Procida y la caldera de los Campos Feligreses, que junto a los volcanes Somma y Vesuvio conforman la Provincia Magmática de Campania (**Orsi et al., 1991**; **Di Napoli et al., 2009**).

La provincia magmática está situada en el sector estructuralmente deprimido de los Apeninos, denominada la Planicie de Campania, una llanura pliocuaternaria de 2000 km² que está caracterizada por régimen tectónico extensional que ha producido una estructura tipo graben en dirección NW-SE en el basamento carbonatico (Fedi y Rapolla, 1987; Paoletti et al., 2013) El origen de esta planicie está relacionado con los eventos de extensión tectónica coetáneos con la apertura de la cuenca del mar Tirrenio y la rotación contrareloj de la península italiana y el consecuente acortamiento de la zona oeste (Paoletti et al., 2013)

El volcanismo en el Distrito Volcánico Flegreo, está caracterizado por productos potásicos, las que se subclasifican en series de alto y bajo potasio (*high-K series* y *low-K series*) (**Capaldi et al., 1985**), siendo esta última la serie a la que pertenece Ischia, con una alcalinidad sódica (**Poli et al., 1987**). La isla está al borde oeste del distrito y corresponde a una caldera resurgente que se alza cerca de 1000m desde el fondo marino (**Paoletti et al., 2013**) y que en su parte más alta alcanza los 789 m.s.n.m (Monte Epomeo).

La isla está compuesta por depósitos de roca volcánica, desprendimientos de masa y en menor medida, por sedimentos terrígenos y marinos, reflejando una compleja historia de fases alternadas constructivas y destructivas (**Orsi et al., 1991; De Vita et al., 2006**), que dieron forma a su heterogénea geología (Figura 1. b). La composición de las rocas volcánicas varía (Figura 2) aunque principalmente son rocas traquiticas y traquialcalinas y,alcanzan composiciones de basalto traquítico, latitas y shoshonitas (**Vezzoli, 1988; Civetta et al., 1991; Paloetti et al, 2013**) Si bien la asociación mineral varía según la composición de la roca, los fenocristales más abundantes son feldespato alcalino, plagioclasa, biotita, salite y olivino como fases mayoritarias, y apatito, titanita, tinanomagnetita y amphiboles alcalino como accesorios. (**Brown et al. 2014**)





Figura 1 a) Ubicación de la isla de Ischia. b) Mapa geológico de la isla. La geología fue obtenida de los trabajos de Brown et al., (2008), Della Seta et al., (2010), Carlino et al., (2014), Nocentini et al., (2015). Las estructuras fueron obtenidas de Acocella y Funicello (1999). Las fumarolas fueron obtenidas de Della Seta et al. (2010) y las termas son las muestras de agua de las campañas de Daniele y Di Francia (2000) y Daniele y Soma (2017) que superan los 40°C. El modelo de terreno digital de fondo orográfico (DTM) se obtiene del proyecto ORCA, publicado en Sbrana et al. (2018)

4.506.000



Figura 2 Composición de las rocas en Ischia: Diagrama TAS. K-B = basalto potásico; K-TB = traquibasalto potásico; SH= Shoshonita; LT= Latita; TR= traquita; TH-BAS = Tefrita/basanita; PH-TH = fonotefrite; TH-PH= tedrifonolita; PH= fonolita; FO= foidita. (Paoletti et al., 2013)

2.1 Historia volcánica y geología

La roca más antigua datada son los xenolitos de lavas de Rione Bocca $(130 \pm 37.0 \text{ ka})$ y lavas latiticas del Castello d'Ischia $(132.0 \pm 3.3 \text{ ka})$ (Gillot et al., 1982). Desde entonces, la isla ha pasado por distintas etapas volcánicas separadas por periodos de quietud y renovación de la actividad producto de nuevos inputs magmáticos. Distintos autores han trabajado para categorizar y clasificar las diferentes fases (Poli 1987; Gillot et al., 1982; Civetta et al., 1991; De Vita et al., 2004; Brown et al., 2014; Sbrana et al., 2018). Estos autores, si bien difieren en la cantidad de fases y su extensión, coinciden en la presencia de 3 fases significativas: La formación de la isla volcánica en sí (150ka -75ka), el colapso de la caldera producto de la explosión que originó las tobas verdes intracaldera con su posterior relleno (75-55 ka), y finalmente el comienzo del levantamiento del bloque central en conjunto con episodios volcánicos comparativamente menores (33ka hasta la erupción de Arso, 1302 E.C.).

A lo largo del tiempo, el volcanismo se ha desarrollado mediante la construcción de un campo volcánico formado principalmente por volcanes monogenéticos (conos de toba, conos de escoria, domos y flujos de lava) (**Sbrana et al., 2018**). La actividad volcánica está dominada por erupciones explosivas y en menor grado efusivas, varios colapsos de caldera y renovación del volcanismo por fumarolas localizadas al interior de zona colapsada. La distribución de estos eventos difiere entre cada fase, y a fin de entender los procesos que generaron la isla y que tipo de rocas se espera encontrar en cada sector, se presentará brevemente las fases propuesta por **Sbrana et al., 2018**, cuyo resumen se sintetiza en la Figura 3.

<u>Fase 1: Creación del campo magmático de Ischia (>150-73 ka):</u> Los depósitos más antiguos están vinculados principalmente a conos monogenéticos de toba, domos de lava y conos de escorias. Estos depósitos piroclásticos se encuentran poco expuestos y se ubican principalmente en la costa sur de la isla, aunque es posible encontrar domos de lava y actividades freatomagmática la periferia de la toda la isla (Vezzoli, 1988, Sbrana et al. 2018).</u>

Fase 2: Formación de la caldera y relleno (60-<56? ka): Esta se puede separar en dos partes: en la formación de la caldera con sus depósitos intracaldera (60-56 ka) y el relleno de la misma por sedimentos epiclásticos (<56-? ka). En esta fase aumenta significativamente la actividad volcánica en la isla, donde se reconocen erupciones explosivas a través de magmas traquíticos y fonolíticos las cuales produjeron flujos piroclásticos que cubrieron toda la isla e inclusive la costa de Procida y la isla de Vivara (Brown et al., 2014; Sbrana et al., 2018). En esta fase ocurre la gran erupción que forma una caldera y las tobas verdes del Mt Epomeo (MEGT por sus siglas en ingles) que produjo entre 20 a 45 km³ de *dense-rock equivalent* (DRE). Dentro de la ignimbita, las unidades reconocidas de base a techo son: Pizzone, Frassitelli y Tufo Verde, que serán los constituyentes del bloque surgente (ver fase 3). Actualmente estas unidades presentan una intensa alteración hidrotermal. Después del colapso de la caldera, se observa una importante estasis en el volcanismo, iniciando la segunda parte de esta fase donde la erosión y sedimentación de epiclastos en ambientes marinos rellenan la depresión de la caldera (Formación Colle Jetto). El lapso de la sedimentación no está bien definido, pero algunas unidades epiclásicas y sedimentarias con más de 100m de espesor cubren las tobas de la formación de la caldera, lo que sugiere un relativo largo periodo de quietud antes la reactivación.

<u>Fase 3: Actividad postcaldera y resurgencia de la caldera</u> (<56?-33ka):Si bien el comienzo de la surgencia no está bien definido, existe evidencia de deformación y alzamiento en la toba de Citara datada en 33 ka, la que tiene variaciones laterales a cineritas finas interacaladas con depósitos marinos, por lo que la surgencia ocurrió después de esta edad (**Gillot et al., 1982**). En este periodo, varios conductos eruptivos, cono de escoria y cono de toba se derrollaron en las fallas normales provocadas por el alzamiento del bloque en el oeste, suroeste y sur. Además, en esta fase se abrieron conductos eruptivos en zonas marinas al oeste y al sur.

<u>Fase 4: Reanudación de la actividad volcánica (29-13 ka)</u>: Después de 8ka de quietud, se renueva la actividad volcánica en las zonas oeste y suroeste del campo volcánico. En esta fase, distintos autores (**Civetta et al., 1991; De Vita et al., 2004; Brown et al., 2008; Paoletti et al., 2013**) concuerdan que la intrusión de un magma menos diferenciado fue el gatillante para esta reanudación, donde destaca la intrusión de un magma shioshonítico que causó la erupción de la Grotte di Terra cerca de los 28 ka y mantuvo una actividad volcánica hasta los 18 ka con esporádicos eventos explosivos y efusivos de composición fonolítica a traquítica (**Paoletti et al., 2013**). Entre los 16 y 13 ka, el emplazamiento de los domos de Costa Sparaina y Trippodi ocurrieron en las fallas maestras del este del bloque surgente (**Sbrana et al., 2018**).

<u>Fase 5: Nueva Fase del Mt. Epomeo y alzamiento (10 - 5ka)</u>: Volcanes monogenéticos o complejos volcánicos menores estuvieron activos principalmente en la zona norte y este de la isla. Domos de lava y flujos de lava formados en esta fase de este a noreste son Salva del Napolitano, Fundera y el Complejo de Zaro. Esta fase y la sucesiva, gran cantidad de depósitos de avalancha de detritos, seguidas por secuencias de gran espesor de flujos de detritos y deslizamientos de masa se emplazaron en los flancos del bloque resurgente. Este hecho, sumado al levantamiento de epiclastos marinos, sugieren una nueva fase de surgencia de la porción central de la caldera y algunos sectores de la isla, gatillado por relleno y evolución de una cámara magmática somera. (Civetta et al., 1991; Brown et al., 2008; Paoletti et al., 2013)

Fase 6: Fase histórica (3.7 ka -1302 e.c.): El volcanismo en el campo volcánico de Ischia ha sido muy intenso en los periodos romanos y griegos, hasta la edad media. Al menos 15 edificios

volcánicos ubicados principalmente en la zona este fueron indentificados (**Sbrana et al., 2018**). Esta culmina con la erupción de Arso en 1302 e.c., con conos de escoria y flujos de lava. La presencia de magmas *mixed/mingled* en los depósitos volcánicos y la erupción de magmas máficos, son características de esta fase. Esta fase fue precedida por un alzamiento general en la zona norte de la isla, evidenciado por depósitos epiclásticos marinos y terrazas marinas desde Bagnetielli a Mezzavia vechia.



Figura 3 Secuencia cronoestratifica simplificada del campo volcánico de Ischia (no a escala). Extraído de Sbrana et al. 2018

2.2 Caracterización Morfológica y Estructural

La configuración geomorfológica de la isla es muy compleja y está caracterizada por una inestabilidad gravitacional debido a las recientes fases volcánicas y su compleja historia tectónica, donde destaca estructuralmente el Monte Epomeo en el centro-oeste de la isla. El monte corresponde a un bloque de 20 km² (Figura 4) con una elevación desde la base de casi 900m (**Orsi et al. 1991**), con mayor alzamiento en el norte de la isla, generando una inclinación general de 15° hacia el sureste. A los extremos del sistema estructural presenta fallas inversas (con manteos hacia la caldera) mientras que en el centro se forman fallas normales de alto ángulo, producto del colapso

gravitacional, que están presentes en todos los bordes del bloque (**Molin et al., 2003**). La tasa de alzamiento durante los 33 y 28 ka ha sido de 3.12±0.25 cm/año en la parte norte de la isla y 2.34±0.19 cm/año en la parte oeste (**Tibaldi y Vezzoli, 1998**).



Figura 4 Diagrama del bloque surgente de Ischia (no a escala). Extraído de Acocella y Funiciello (1999)

En el trabajo de **Acocella y Funiciello (1999)** describen el abrupto cambio entre unidades depositadas sin deformación a escarpes de falla de cientos de metros que marcan el paso entre la base de la caldera al bloque surgente del Mt. Epomeo. Cada flanco presenta dos o tres fallas maestras que guían el alzamiento del bloquen que coinciden con la ubicación de las principales fumarolas de la isla. Así, es factible dividir la isla estructuralmente en 3 zonas: El Mt Epomeo como bloque surgente, la base de la caldera no deformada al margen del bloque y por último el borde de la caldera que posee una altura mayor. Al este Mt Epomeo, existe una zona más extensa y poco deformada controlada por tectónica regional que se puede considerar como una 4ta zona, cuyas particularidades se analizarán más adelante.

En las zonas aledañas al Monte Epomeo existen extensos depósitos de desplazamientos de masa, gatillados por la inestabilidad gravitacional generada por la surgencia del bloque. En el trabajo de **de Vita et al. (2006)** se analizan la relación entre la resurgencia de la caldera, el volcanismo e inestabilidad de taludes, mostrando que en los últimos 5.5ka la actividad volcánica ha sido precedida y seguida de depósitos gravitacionales indicando que la surgencia no fue continua si no que eventos cíclicos que pasan por fases de quietud, intrusión de magma, surgencia del bloque y sismicidad (las cuales no siempre derivaban en actividad volcánica).

La energía necesaria para producir la surgencia del bloque es comparable con una erupción volcánica moderada (Acocella y Funiciello, 1999), lo que es consistente con la ausencia de

depósitos volcánicos en el Mt. Epomeo en los últimos 33ka, pero que sí se encuentran en la zona este, controlados por fallas tectónicas regionales NE-SW. Si bien existe un consenso entre autores de hay una relación estrecha entre el volcanismo y la tectónica en la zona, el modo y el mecanismo del sistema ha sido frecuentemente discutido (Orsi et al., 1991; Zuppetta et al., 1993; Alessio et al., 1994; Tibaldi y Vezzoli, 1998; Acocella y Funiciello, 1999; Molin et al., 2003; Paoletti et al., 2013). El primer modo propuesto interpretaba al Mt Epomeo como un horst volcánico tectónico y la zona este como el equivalente graben (Gillot., 1985; Vezzoli 1988; Tibaldi y Vezzoli, 1998; Acocella y Funiciello, 1999) donde el alzamiento se debería a alzamientos tipo push up reconocibles a lineamientos transcurrentes a escala regional (Zuppetta et al., 1993, Alessio et al. **1996**). Orsi et al. (1991), propuso un modelo involucrando un cizalle simple, donde la zona de mayor elevación es producto de fallas inversas manteando hacia la caldera, mientras su contraparte (la zona sureste) generaría fallas normales en respuesta, que favorece flujos hidrotermales, intrusiones magmaticas y fumarolas. El motor de este modelo sería un aumento de presión en la cámara magmática somera. Manteniendo el mecanismo de surgencia, Molin et al. (2003), propone un modelo de bisagra donde el alzamiento estaría gatillado por fallas inversas con manteos hacia la caldera y luego, producto de la inestabilidad gravitacional, generaría fallas normales en la parte más alzada del bloque las que se formarían cíclicamente ante activaciones de las fallas más alejadas y nuevas etapas de levantamiento.

La diferencia entre los mecanismos está directamente relacionada con la profundidad de la cámara magmática (T) y las dimensiones del bloque o domo alzado (D) (Acocella et al., 2001). Si la razón entre T/D es cercana a 1, se genera un bloque surgente, en cambio si la razón es cercana a 0.4 se forma un domo (Figura 5). Paoletti et al. (2013), realizaron una comparación de los distintos modelos, analizando la evidencia volcánica, estructural, sísmica, hidrotermal, geoquímica y geofísica. La mayoría de esta evidencia se inclinaría por el modelo de bloque surgente, salvo por los estudios geofísicos que con modelos de anomalías de gravedad y magnéticos, identifican un basamento demagnetizado (para altas temperaturas o alteración hidrotermal) con techo tope a 1.2 a 1.5 km b.n.d.m. En la literatura se ha propuesto distintas profundidades de la cámara magmática, que van desde los 8km (Rapolla et al., 1988) a tan somero como 2km, con una cámara magmática traquítica a 1000°C (Sbrana et al., 2009).



Figura 5 Condiciones de dos modalidades de surgencia según la razón entre la profundidad de la cámara y el diámetro surgente. a) en cortezas con mayor razón T/D, se genera un bloque con manteos uniforme y con actividad volcánica a lo largo de los bordes. b) Una corteza con menor razón T/D genera un domo surgente con estratos en forma de domo y con una depresión en la cima, con actividad volcánica en el domo y en la periferia de este. Extraido de Acocella et al., 2001.

2.3 Sistema Geotermal

En la configuración del campo volcánico de Ischia existen distintas zonas de alteración hidrotermal, acompañada con manantiales y agua de pozos a alta temperatura (30 a 90°C) (**Di Napolii et al., 2009**), y fumarolas con alto contenido de CO₂ que alcanzan temperaturas de 117°C (**Tedesco et al., 1996; Inguaggiato et al., 2000; Chiodini et al**) distribuidas a lo largo de la isla. Los manantiales de agua caliente afloran en distintas partes de la isla a elevaciones entre el nivel del mar y los 200m, a cotas superiores sólo se encuentran fumarolas y manantiales a temperatura ambiente (**Panichi et al., 1991; Lima et al., 2002**).

Sbrana et al. (2009), basándose en el principio de que las ignimbritas que componen el bloque surgente son el huésped principal del sistema geotermal, realizaron estudios de las distintas alteraciones hidrotermales que presentes en estas unidades. De base a techo reconocen facies argílicas con alta cantidad de arcillas (semimpermeable) a facies propilíticas aumentando su temperatura en profundidad (Figura 6). Además, en base a inclusiones fluidas, determinaron que la alteración hidrotermal fue producida por flujos de origen marino.



Figura 6 Distribución de minerales autogénicos y facies hidrotermales en el sistema hidrotermal de Ischia, deducida de la alteración de tobas y xenolitos sieniticos. Líneas punteadas indican escasez, líneas continuas indican abundancia y líneas ennegrecidas y continuas gran abundancia. Extraido de Sbrana et al. 2009.

Si bien las fumarolas están ubicadas en torno a las fallas maestras que guían la surgencia del bloque (Figura 1.a), las anomalías de temperatura en aguas termales (mayores a 80°C) se ubican en dos zonas: Casamicciola – Laco Ameno (N-NNW) y Citara -Serrara fontana (W-S) (Figura 7) (**Di Napoli et l., 2009**).



Figura 7 Distribución de la temperatura de las aguas subterráneas de Ischia, obtenido utilizando el Kriging como método de interpolación. Extraído de Di Napoli et al., 2009.

Estas anomalías impulsaron a realizar estudios geotermales en la isla entre los años 1939-1959 por la empresa SAFEN, que realizó pozos y sondajes de hasta 1 km de profundidad en la zona de Citara (SW), donde se alcanzaron temperaturas de 250°C en el pozo de 1156m. Si bien existen altos gradientes termales en la isla, estos tienen altas variaciones espaciales debido a la geología local, y a las condiciones tectónicas. En esta misma zona, **Carlino et al. (2014)**, analizó el comportamiento de 3 pozos: Pc 46, Pc47 y Pc48, con profundidades de 1050m, 850m y 1150m (Figura 8). En estos pozos se identificó que existe un alto gradiente en los primeros metros (100 – 150m), pero que luego la temperatura se mantenía constante hasta una profundidad entre 650m y 850m, y luego nuevamente volvía a aumentar. Los autores reconocieron gradientes termales entre 150°C/km y 220°C/km y que, a pesar de las temperaturas en superficie, existiría un descenso radial de las isotermas desde el Mt Epomeo hacia la costa, con excepción posibles aumentos locales.



Figura 8 Pozos de SAFEN, comparación entre temperatura y estratigrafía. Extraído de Carlino et al. 2014

A pesar de no existir pozos profundos en las otras zonas de la isla, la temperatura en profundidad se puede obtener indirectamente utilizando geotermómetros (Tabla 1) tanto en fumarolas (Tedesco et al., 1996; Inguaggiato et al., 2000; Carapezza et al., 1988; Panichi et al., 1992; Chiodini et al., 2004), como aguas termales (De Gennaro et al., 1984; Panichi et al., 1991; Di Napoli et al., 2009; Sbrana et al., 2010). Entre los estudios de fumarolas se encuentran los trabajos de Tedesco et al. (1996), quienes reconocieron concentraciones isotópicas distintas entre las zonas este y oeste con temperaturas de equilibrio entre 280 °C y 550°C. Inguaggiato et al. (2000) utilizando el método grafico propuesto por Giggenbach (1991), obtuvieron temperaturas de equilibrio entre 270°C y 330°C. De manera similar, Carapezza et al. (1988), basándose en la razón de CO/CO₂ y CH₄/CO₂ obtuvieron temperaturas entre 250°C y 370°C. Panichi et al. (1992), argumentaron que esas muestras estarían alteradas por contaminación atmosférica, y tras el análisis de las fumarolas del Mt Cito y Cimento Rosso con dós técnicas distintas, la primera a través de razones de H₂O y H₂ según el método de Richet et al. (1977), y la segunda mediante diferencias de composición entre Ar, N₂, CO₂ y H₂O, obtuvieron temperaturas de equilibrio entre 130°C y 150°C, y entre 180°C y 250°C respectivamente, proponiendo nuevamente la existencia de dos reservorios. Finalmente, Chiodini et al. (2004), analizó las fumarolas en el sector de Donna Rachele (suroeste del bloque), reconociendo dos miembros extremos y temperaturas entre 250 y 300°C. La siguiente tabla (Tabla 1), muestra un resumen de las temperaturas de equilibrio obtenidas por geotermómetros en fumarolas.

Autor	Lugar	Temperatura [°C]						C]		Observaciones
		100	200)	300	40	00	50	0	
Tedesco et al. 1996	Donna Rachele									Por diferencia isotópica divide a la isla en 2 partes, uno directo de magma (al oeste, activo) y otra con contaminación de corteza (al este)
Inguaggiato et al. 2000	Toda la isla									Un reservorio y las diferencias son producto de reacción con aguas subterráneas
Carapezza et al. 1988	Sin información									
Panichi et al. 1992	Monte Cito									Dos reservorios a temperaturas de
	Cimento Rosso									160 C Y 240 C
Chiodini et al. 2004	Donna Rachele									Reconocimiento de dos end member

Tabla 1 Temperaturas de equilibrio obtenidas con geotermómetros en fumarolas.

El cálculo de temperaturas de equilibrio utilizando geotermómetros en aguas subterráneas es mucho más diverso en la isla, las condiciones para aplicar el geotermómetro no siempre se cumplen, ya sea por los diferentes grados de mezcla de aguas de distintos orígenes, la abundancia de vapor interactuando con las aguas, la compleja litología y condiciones tectónicas que indeterminan la circulación del agua o la falta de condiciones de equilibrio entre la solución y los silicatos primarios (**De Gennaro et al., 1984**). Sin perjuicio de lo anterior, distintos autores han trabajado para reconocer las muestras más cercanas al equilibrio y han obtenido distintas temperaturas para el reservorio (tabla 2). La clasificación de los tipos de agua subterránea será presentada más adelante.

De Genanro et al. (1984) concluyeron que las aguas termales? eran producto de una mezcla que interactuaba con aguas profundas entre 170 y 200°C, mientras que Panichi et al. (1992) realiza histogramas con las temperaturas geotermómetros de los sistemas de SiO2 K/Mg y sistemas Na-K que si bien obtienen distintas temperaturas (distribución normal en 100°C y binomial entre 220°C y 300-380°C respectivamente), al combinarlos en el diagrama de Giggenbach (1988), obtienen temperaturas entre 160° y 240°C. Inguaggiato et al. (2000), aplicando el mismo diagrama propuesto por Giggenbach (1988), obtiene 2 familias de muestras de agua que coinciden en la línea de equilibrio tanto en el rango de 100° y 160°C como en de 240° y 280°C que al complementar con el índice de saturación de microclina en las termas de San Lorenzo (Zaro), obtiene rangos entre 260° y 300°C. En Di Napoli et al. (2009), utilizaron el mismo diagrama, pero por separado en cuatro zonas distintas de la isla: norte, sur, este y oeste. En la zona norte se obtiene un reservorio con temperaturas entre 190° y 270°C, en el sur registra temperaturas menores (110° - 180°C) y al oeste se tiene un rango mayor (130° - 210°C). Al este, las concentraciones caen en la zona fuera del equilibrio, por lo que no se obtiene temperatura del reservorio. Los autores, al comparar las zonas sur y oeste con los pozos realizados por la SAFEN, proponen la existencia de dos reservorios, uno más somero 150 – 160°C y uno más profundo que alcanzaría los 210°C. Finalmente, Sbrana et al. (2010) realizan un análisis similar, proponiendo dos reservorios: uno somero entre 160 y 180°C y otro profundo entre 220 y 240°C en la zona oeste y en la zona norte dos acuíferos a 80°C y 50°C separados lateralmente. En la siguiente tabla (Tabla 2) se muestra un resumen de las temperaturas de equilibrio publicadas.

Tabla 2 Comparación temperaturas de equilibrio de muestras de agua según distintos autores. Se incorpora temperatura registrada por la SAFEN en pozos del sur y oeste.

Autor	Lugar	Metodología	10	Temperatura [°C]		Temperatura [°C]		D	Observaciones
De Gennaro et al. (1983)	Toda la isla	Geotermómetros de SiO ₂ Na/K y Na-K-Ca		-				_	
Panichi et al.	Toda la isla	SiO ₂ K/Mg							
(1992)		Na-K							
		Diagrama Giggenbach (1988)							
Inguaggiato et al. (2000)	Toda la isla	Diagrama Giggenbach (1988)							Dos muestras de aguas provenientes de un único reservorio bifásico (liquido + vapor) con temperatura del
(2000)		Índice de saturación de microclina							líquido cercana a los 280°C
Di Napoli et al. (2009)	Norte	Diagrama Giggenbach (1988)							Al comparar con la SAFEN, propone dos reservorios en la zona suroeste, uno somero entre $150-160^{\circ}$ C y uno
()	Sur	Diagrama Giggenbach (1988)							protundo a 210°C
	Oeste	Diagrama Giggenbach (1988)							
Sbrana et al. (2010)	Oeste	Diagrama Giggenbach (1988)							2 reservorios, el primero entre los 400 y 800m y segundo en el orden de los kilómetros.
()	Norte	Sin información							
Pozos SAFEN	Sur	Directo							Pozo PC48, en los primeros 150 m, luego a los 650m hasta alcanzar los 1150 km
	Oeste	Directo							El pozo Pc46, alto gradiente en los primeros 100m y variaciones hasta los 150m. Se mantiene constante hasta los ~870m donde aumenta hasta los 1050 m.

2.4 Sistema hidrogeológico

En la bibliografía consultada existe un consenso en que el sistema hidrotermal de Ischia es producto de una mezcla de aguas de distinto origen (marina, meteórica, magmático) y a la vez está afectada por diversos procesos a distinta intensidad (interacción agua-roca, evaporación) (De Gennaro et al., 1984; Panichi et al., 1992; Celico et al., 1999; Caliro et al., 1999; Inguaggiato et al., 2000; Aiupa et al., 2006; Morell et al., 2008; Di Napoli et al., 2009; Sbrana et al., 2009 Di Napoli et al., 2013; Piscopo et al., 2019).

Los datos de la estación meteorológica (<u>http://www.ischiameteo.com/clima_di_ischia.shtm</u>) indican que la isla posee un clima mediterráneo, con tendencia hacia cálido seco. La precipitación media anual es próxima a los 800 mm. El mes más caliente es el mes de julio (T media 24,2°C) y el más frio es enero (T media 8.8°C).

El estudio hidrogeológico más completo de la isla fue realizado por **Celico et al. (1999)**. En este trabajo se estima un balance hídrico en el cual la recarga por precipitaciones no iguala la descarga de pozos, produciéndose ya en aquellos años una intrusión marina favorecida por la convección y bombeo de pozos. Los mismos autores realizaron pruebas de bombeo, mediciones piezométricas y valoración del recurso hídrico, que son resumidas en la siguiente tabla (Tabla 3).

Tabla 3 Resumen de estudios de piezometría, pruebas de bombeo y valoraciones del recurso hídrico realizados por Celico et al. 1999.

1

Sector	Gradiente	Transmisividad	Coef. de almacenamiento		Síntesis del balance Hídrico		
5000	Gradiente	Transmisiviuau			Precipitación Media Anual	767 [mm]	
Horst	1,0 a 3,0 %	10 ⁻³ a 10 ⁻⁵ m²/s			Evaporación media Anual	498 [mm]	
	0.5%	10 ⁻² a 10 ⁻⁴ m ² /s			Precipitación eficaz media anual	269 [mm]	
Graben	1.0 - 2.0 %	2.05 10 4 24	7.50 10-3		Coeficiente de infiltración potencial medio	65 [%]	
	1,0 a 3,0 %	Piroclastos y tobas	Piroclastos y tobas 8.25 x 10 ⁻⁴ en toba		Infiltración Potencial	175 [mm]	
Nexte		3,54 x 10 ⁻⁴ m ² /s en		Área de referencia	46.3 km ²		
Norte	Cercano al Mt Epomeo	Entre 3,0 x 10^{-6} m ² /s			Volumen de infiltración medio anual	8,10 x 10 ⁶ [m ³]	
	10%	niveles superficiales			Caudal medio anual	256 [l/s]	

Celico et al. (1999) caracterizan dos zonas según su comportamiento hidrogeológico, la primera zona corresponde Mt Epomeo y las zonas aledañas identificadas como un *horst* volcánico y la zona este gobernada por fallas regionales reconocido como el equivalente *graben* (Figura 9).

La zona de *graben*, en la zona este, está constituida por depósitos piroclásticos y lavas, donde existe un acuífero libre con un único nivel freático, y está caracterizado por altas transmisividades (10^{-2} a 10^{-4} m²/s), con una circulación general en dirección hacia el mar. Acercándose a la costa el agua subterránea, alimentada por agua meteórica, se mezcla con agua marina como lo evidencia el aumento de la conductividad eléctrica hasta 40.000 mS/cm. La intrusión marina sería favorecida por las diferencias de temperaturas que provocan un contraste de densidad menor.

En la zona de *horst*, a diferencia de la zona anterior, se encuentran estratos permeables (derrumbes y detritos producto de la erosión de las unidades de tobas y sedimentarias marinas), estratos semimpermeables (sedimentos marinos de la formación Colle Jetto) y semipermeables (Tobas e ignimbritas fracturadas). Este acuífero es menos transmisivo, con coeficientes con valores entre 10^{-3} a 10^{-5} m²/s y más heterogéneo y anisótropo que el anterior, donde se presentan acuíferos colgados en las unidades de detritos, que en algunas zonas se presenta una diferencia de 16m entre los dos niveles (Fango). Así, la circulación del agua subterránea está determinada por niveles freáticos sobrepuestos que interactúan entre sí según la existencia de la capa semipermeable, y las fallas normales a causa de la surgencia del bloque en el sector que dislocan los acuíferos permitiendo conexiones entre ambos y generando zonas preferenciales de flujos verticales. Son precisamente en estás fallas donde emergen las termas con mayor capacidad (0,015 m3/s) (Figura 9).

De manera similar, **Piscopo et al. (2019)**, separa los acuíferos según las fases volcánicas y tipos de sedimentos, obteniendo 5 unidades identificadas como *ancient lava aquifer* (ALA), *uplifted Green Tuff aquifer* (GTA), depósitos epiclásticos y sedimentos marinos (ETA), piroclasticos (PTA), piroclásticos y lavas (PLA) y finalmente volcánicos y epiclásticos (VEA). Estas unidades tienen distintas ubicaciones espaciales y además variaciones de espesor, a modo de ejemplo, en la zona norte de la isla sólo se distinguen las unidades GTA; ETA y PTA. **Piscopo et al. (2019)**, hacen la distinción entre las fracturas, siendo las de alta conductividad las estructuras secundarias alejadas

de los flancos del Mt Epomeo. Según estos autores, la intensa alteración hidrotermal generada por los gases de CO2 presentes en las fracturas principales del Mt Epomeo, reduciría su permeabilidad.



Figura 9 Clasificación estructural e hidrogeológica de la isla, en conjunto con la piezometría y la capacidad de los manantiales. Extraído de Carlino et al, 2014.

Si bien el flujo subterráneo tiende, de manera general. a circular desde el centro de la isla hacia el mar de manera radial, la circulación local está fuertemente sujeta a la dinámica volcano-tectónica. Los acuíferos están compuestos por emplazamientos de lavas y piroclastos, donde destaca las ignimbritas de la 2 fase (MEGT). La disposición de distintas unidades de manera heterogénea hace que la circulación de agua sea compleja y ocurra principalmente por las fracturas y fallas de las ignimbritas y a través de poros de depósitos piroclásticos no consolidados, generando una gran variabilidad composicional entre las aguas subterráneas a pocos metros de distancia.

En cuanto a la circulación en la vertical, estudios de concentraciones de tritio indican que existe una rápida renovación de las aguas, evidenciada por muestras de agua de alta temperatura, altas concentraciones de B y ³H y bajas concentraciones de TDS (**De Gennaro et al. 1984**). Aunque este este fenómeno no se ve reflejado en las fumarolas de la isla, las que presentas valores menores a 1,5 U.T. a excepción del Monte Cito (flanco noroeste de la isla), que presenta valores más elevados (hasta 6.6 U:T). Estos podrían explicarse por la por evaporación de niveles someros con infiltración de agua meteórica reciente (**Panichi et al., 1992**).

2.4.1 Geoquímica de aguas

La composición química de las aguas de Ischia van desde bicarbonatadas a clorurada con variaciones de cálcicas a alcalinas. Distintos autores han identificado grupos de agua en base a elementos mayoritarios-minoritarios, procesos hidrogeológicos, salinidad y distribucion espacial.

Los autores evidenciaron que estos grupos tenían comportamientos distintos, en función del origen de los iones que los constituyen.

De Gennaro et al., (1984), clasifican las aguas según la cantidad de solidos disueltos (TDS) y en segundo orden la razón B/Cl en 4 grupos: (a) más de 20000 ppm, (b) entre 8000 ppm a 20000ppm, (c) entre 3000 ppm y 8000ppm, (d) menor a 3000ppm, que sucesivamente tienden a tener una mayor concentración de B/Cl que, mientras el grupo (a) es fuertemente influenciado por el agua marina, el grupo (d) presentaba variaciones en los cationes, y prevalencia del anión HCO₃ sobre SO₄ que no señalan dependencia del agua marina, si no que estarían influenciadas por interacciones agua-roca asociadas al aporte de calor por vapor. Mientras que el grupo (c) podía explicarse por una mezcla entre los dos grupos junto a un enfriamiento conductivo, en el grupo (b) recurren a efectos de precipitaciones seguidas de enfriamientos rápidos. Análisis de δ^{18} O y δ D confirman los procesos de mezcla entre agua meteórica y marina, pero además procesos de evaporación, ebullición subsuperficial y reacciones agua-roca.

Inguaggiato et al. (2000) proponen que la composición del agua subterránea se puede explicar cómo la mezcla de agua de mar y meteórica, sometida a distintas intensidades de interacción aguaroca y procesos de evaporación que permitirían concentraciones mayores que las del mar. Clasifican las aguas según los elementos mayoritarios y el diagrama de Langelier-Ludwig en 3 grupos: (a) bicarbonatadas alcaninas con baja salinidad (3-5g/l), bajo contenido de B (~2ppm), (b) aguas bicarbonatadas alcalinoterreas con baja salinidad (1.2 g/l), bajo contenido de B (~0.9 ppm) y bajas temperaturas y (c) aguas cloruro-sulfato alcalinas con temperatura y salinidad variable. En el grupo (a) el proceso predominante sería la lixiviación y alteración de la roca por aguas meteóricas ricas en K y Na, mientras que el grupo (b) sería netamente agua meteórica y (c) el aporte marino modificado y calentado. Al analizar las razones de K/Na y Mg/Na, los autores evidencian que no ocurre una mezcla directa de agua meteórica y agua marina prístina, con concentraciones de K mayores que la del mar y concentraciones de Mg menores que la misma, sin enriquecimiento de Cl. Los autores atribuyen este fenómeno a la interacción de gases de CO₂ y la consecuente disminución del pH, lo que permite la precipitación de carbonatos (disminución de Ca y Mg) y disolución de roca aportando K y Na

Daniele (2004) realizó estudios de la concentración de elementos traza en la zona oeste de la isla y reconoció que la composición de las aguas está ligada al control estructural de la isla, acentuando los procesos fisicoquímicos que aportarían las altas concentraciones de As, Mn, B y Se.

Panichi et al. (1992) clasifican las muestras de agua según los aniones dominantes y en segundo orden, el origen de las muestras según la profundidad del pozo, reconociendo 5 grupos: (a) aguas bicarbonatadas de manantiales, (b) aguas bicarbonatadas de pozos someros, (c) aguas cloruradas de manantiales, (d) aguas cloruradas de pozos someros y (e) muestras de agua de pozos profundos. Los autores analizan las muestras de aguas según los elementos mayoritarios en un gráfico 10K/(10Ka+Na) versus 10Mg/(10Mg + Ca) propuesto por **Giggenbach (1988)**, donde reconocen que los manantiales bicarbonatados representan el agua meteórica siendo la fase más temprana de interacción agua, los manantiales clorurados y pozos someros bicarbonatados presentarían reacciones con la roca caja en una tendencia de baja temperatura y los pozos someros clorurados a rasgos generales, junto a los pozos profundos de la SAFEN representarían la influencia del mar y procesos de equilibrio a una temperatura mayor.

Caliro et al. (1999) proponen que las aguas subterráneas se ven influenciadas por el aporte de gases profundos, que juntos a procesos de mezcla de agua subterránea, agua marina y vapor determinan la composición de las aguas. Reconocen 4 grupos según los aniones predominantes y en segundo orden la cantidad de sólidos disueltos y aportes de vapor (específicamente concentración de SO₄). Las aguas bicarbonatadas se pueden dividir en aquellas de mayor salinidad (> 4g/l), con temperaturas entre 27° a 44°C y las de salinidades más bajas (1 a 3 g/l) ubicadas en el flanco norte de la isla, con temperaturas entre 33° a 66°C, que reflejarían procesos locales de calentamiento por gases de vapor ricos en CO₂. En el caso de las aguas cloruradas también es posible reconocer dos subgrupos, el primero, de mayor salinidad (8.8 a 39.9 g/l) y temperaturas entre 47° y 82°C, estaría fuertemente influenciada por la mezcla de agua marina pero calentada por gases profundos que aportarían CO₂ y SO₄, aunque este último se ve reducido en las muestras, probablemente por interacciones agua-roca. Esta característica es la que la separa del otro subgrupo, que presenta un relativo aumento de SO₄, junto a temperaturas entre 60° -70°C y salinidades entre 5 a 10 g/l.

Aiuppa et al. (2006) Sugieren un complejo sistema hidrogeoquímico producto de 4 *end-members*: (a) agua meteórica (Cl ~60 mg/L, Mg ~15 mg/L, T~ 13°C), (b) agua marina (Cl ~ 21700 mg/L, Mg ~1430 mg/L, T~18°C), (c) agua proveniente de un primer acuífero profundo (Cl ~15 000 mg/L, Mg ~200 mg/L, con una temperatura de reservorio estimada en 200°C, (d) aguas provenientes de un segundo acuífero profundo (Cl ~2000 mg/L, Mg~0,1 mg/L, temperatura en superficie menor a 100°C y temperatura de reservorio estimada entre 120-180°C. Los autores proponen que ambos acuíferos están superpuestos, donde el primero está influenciado por el agua de mar, mientras que el segundo tendría un origen meteórico.

Morell et al. (2008), analizan el origen de las aguas subterráneas a través de las concentraciones de B en las aguas, según la razón Cl/Br y otras herramientas hidrogeológicas. Distinguen las aguas con influencia marina (razones entre 700-1000) de las aguas dulces (razones entre 350 y 500), y finalmente las clasifican mediante el diagrama Langelier-Ludwig y sus características fisicoquímicas. Reconocen 5 tipos de aguas: (a) aguas cloruradas sódicas con una razón Cl/Br entre 750 y 1045, con temperaturas entre 34,2°C y 99,5°C y elevadas concentraciones de B (entre 3.7 a 14.8 mg/L), atribuido a aportes marinos; (b) aguas cloruradas sódicas pero con una relativa alta concentración de HCO₃ (superan los 1000 mg/L), con una razón de Cl/Br cercana a los 700 y concentraciones de B cercanas a 3.3 mg/L, atribuidas a aguas en transición entre los grupos; (c) aguas bicarbonatadas sódicas con concentraciones de HCO3 entre 1100 y 1900 mg/L, B entre 0.5 y 2.5 mg/L, temperaturas entre 33° y 57°C, con rangos de Cl/Br entre 340 y 470, atribuido a flujos profundos donde procesos de interacción agua-roca pueden ser intensos y, con cierto grado de mezcla con agua marina; (d) aguas bicarbonatadas con concentraciones de HCO3 entre 540 y 920 mg/L, con temperaturas entre 24° y 30°C, con una baja concentración de B (0.5 mg/L), donde no hay ninguna relación con agua de mar; (e) agua bicarbonatada cálcica fría (19,3°C), con concentraciones de B de 0.06 mg/L, atribuida a agua meteórica infiltrada que no ha sido sujeta de procesos termales.

Di Napoli et al. (2009), frente a la heterogeneidad de la isla realizaron un análisis de las aguas subterráneas separándolas según su ubicación geográfica en 5 grupos (N: Casamicciola NW: Laco Ameno, W: Citara, S: Serrara Fontana, E: Carta Romana) donde se compararon la distribución de temperatura, la cantidad de solidos disueltos y razón Na/Cl., reconociendo anomalías termales en la zona de N-NNW y W-S, que comparten además una alta razón Na/Cl que los autores relacionan

a un enriquecimiento de Na producto de la interacción agua-roca y a la vez, las zonas más salinas (Carta romana) tienen menor razón Na/Cl. Además, en las zonas con anomalías de temperatura identifican 3 *end member* representativos de flujos hidrotermales: (a) Casamicciola: bajo Cl (~450 mg/L), bajo Mg (~0.2 mg/l); (b) Serrara: alta concentración de Cl (Cl = 1921 mg/l) y bajo Mg (0.1 mg/L); (c) Citara: Alta salinidad en ambos iones (Cl ~ 13.000 mg/l y Mg ~230 mg/L).

Autor	Clasificación	Categorías				Origen y Procesos					
De Gennaro et al.	Según TDS y	(a) más de 20000 p	pm			Agua marina					
(1983)	razón B/Cl	(b) entre 8000 ppm	a 2000	00ppm		Mezcla + Pr	ecipitación				
		(c) entre 3000 ppm	y 8000	ppm		Mezcla					
		(d) menor a 3000pp	om			Bicarbonata interacción	ada con variación catiónica producto agua roca				
Panichi et al.	Aniones y	Bicarbonatadas		M	anantiales	Agua meteórica					
(1992)	profundidad del			Po	ozos Someros	Interacción	agua roca con tendencia a equilibrio a				
	020	Cloruradas		M	anantiales	temperatur	as bajas				
		Pozos Profundos (S/		Ро	ozos Someros	Influencia n tendencia a	narina e interacción agua roca con e equilibrio de altas temperaturas				
Inguaggiato et al. (2000)	Según elementos mayoritarios,	(a) bicarbonatadas a contenido de B (~2p	alcanin	as con ba variadas 1	ja salinidad (3-5g/l) , bajo temperaturas	Mezcla de a	aguas con interacción agua roca				
	salinidad, B y temperatura	b) aguas bicarbonat bajo contenido de E	tadas a B (~0.9	lcalinoter ppm) y ba	reas con baja salinidad (1.2 g/l) y ajas temperaturas	Agua meteo	órica				
		(c) aguas cloruro-su	Ilfato al	lcalinas co	on variable temperatura y salinidad	ura y salinidad Agua marina modificada y calentada					
Caliro et al.	Según Aniones y	Bicarbonatadas		TDS > 4	g/l, Temp. entre 27° – 44°C	Agua meteo	órica calentada por vapores ricos en CO ₂				
(1999)	en segundo			TDS entr	re 1-3 g/l, Temp. entre 33° - 66°[C]	Manantiale	s en el flanco norte de la isla				
	orden, 103 y 304	Cloruradas		TDS entr 82°[C]	re 8-8 a 39.9 g/l, Temp. entre 47 a	Agua marina con adiciones de gases profundos junto a procesos de interacción que reducen el SO ₄					
				TDS entr	re 5 a 10 g/l, Temp. entre 60-70 °[C]						
Daniele (2004)	Espacial y	Altas concentracion	ies de e	elementos	s traza	Estructuras aumentan procesos fisicoquímicos de					
	estructural	Bajas concentracion	nes de e	elemento	s traza	interacción agua roca					
Aiuppa et al.	Concentraciones	Cl ~60 mg/L, Mg ~1	.5 mg/L	, Temp ~	13°C	Agua meteórica					
(2006)	de Cl, Mg y	Cl ~ 21700 mg/L, M	lg ~143	0 mg/L, T	emp ~18°C	Agua marina					
	lemperatura	CI~15 000 mg/L M	lg ~200	mg/L. ter	mperatura en superficie corcana a	Agua hidrot	Agua hidrotermal de reservorio de 200°C de origen marino				
		100°C	5 200		mperatura en supernoie cercana a	marino					
		100°C Cl ~2000 mg/L, Mg^ 100°C	~0,1 mg	g/L, temp	eratura en superficie inferiores a	marino Agua hidrot 120°C y 180	termal de reservorio en el rango de 0°C de origen meteórico				
Morell et al. (2008)	Razón Cl/Br y diagrama	100°C Cl ~2000 mg/L, Mg ^o 100°C Cloruradas sódicas	~0,1 mg	cl/Br er y 99,5°C	eratura en superficie inferiores a ntre 750 y 1045, Temp. entre 32,2° ; [B] entre 3,7 a 14,8 mg/L	marino Agua hidrot 120°C y 180 Aguas Mari	termal de reservorio en el rango de º°C de origen meteórico nas				
Morell et al. (2008)	Razón Cl/Br y diagrama Lagelier-Ludwig	100°C Cl~2000 mg/L, Mg° 100°C Cloruradas sódicas	~0,1 mg	Cl/Br er y 99,5°C Alta [HC 700, [B]	eratura en superficie inferiores a htre 750 y 1045, Temp. entre 32,2° ; [B] entre 3,7 a 14,8 mg/L O ₃],(> 1000mg/L) Cl/Br cercana a cercana a 3,3 mg/L	Marino Agua hidrot 120°C y 180 Aguas Mari Aguas trans	termal de reservorio en el rango de 9°C de origen meteórico nas icionales				
Morell et al. (2008)	Razón Cl/Br y diagrama Lagelier-Ludwig	llo0°C Cl~2000 mg/L, Mg^ 100°C Cloruradas sódicas Bicarbonatadas	~0,1 m _f	Cl/Br er y 99,5°C Alta [HC 700, [B] Sódica, [Cl/Br en 57°C, [B]	eratura en superficie inferiores a tre 750 y 1045, Temp. entre 32,2° ; [B] entre 3,7 a 14,8 mg/L O ₃],(> 1000mg/L) Cl/Br cercana a cercana a 3,3 mg/L [HCO ₃] entre 1100 y 1900, rango de tre 340 y 470, Temp. entre 33° y] entre 0,5 a 2,5 mg/L	Marino Agua hidrot 120°C y 180 Aguas Mari Aguas trans Aguas relac a procesos de mezcla n	termal de reservorio en el rango de 9°C de origen meteórico nas icicionales ionadas a flujos profundos relacionada de interacción agua-roca y cierto grado narina				
Morell et al. (2008)	Razón Cl/Br y diagrama Lagelier-Ludwig	loo°C Cl~2000 mg/L, Mg^ 100°C Cloruradas sódicas Bicarbonatadas	~0,1 mg	g/L, temp Cl/Br er γ 99,5°C Alta [HC 700, [B] Sódica, [Cl/Br en 57°C, [B] [HCO ₃] ε 30°C, [B]	eratura en superficie inferiores a htte 750 y 1045, Temp. entre 32,2° ; [B] entre 3,7 a 14,8 mg/L O ₃],(> 1000mg/L) Cl/Br cercana a cercana a 3,3 mg/L [HCO ₃] entre 1100 y 1900, rango de tre 340 y 470, Temp. entre 33° y] entre 0,5 a 2,5 mg/L entre 540 y 920, Temp. entre 24° y] cercana a 0,5 mg/L	marino Agua hidrot 120°C y 180 Aguas Mari Aguas trans Aguas relac a procesos de mezcla m Agua sin rel	termal de reservorio en el rango de 3ºC de origen meteórico nas dicionales ionadas a flujos profundos relacionada de interacción agua-roca y cierto grado narina lación con agua marina				
Morell et al. (2008)	Razón Cl/Br y diagrama Lagelier-Ludwig	loo°C Cl~2000 mg/L, Mg^ 100°C Cloruradas sódicas Bicarbonatadas	~0,1 mg	g/L, temp Cl/Br er y 99,5°C Alta [HC 700, [B] Sódica, [Cl/Br en 57°C, [B] [HCO ₃] e 30°C, [B] Temp. de	eratura en superficie inferiores a htte 750 y 1045, Temp. entre 32,2° (B] entre 3,7 a 14,8 mg/L Og],(> 1000mg/L) Cl/Br cercana a cercana a 3,3 mg/L [HCO ₃] entre 1100 y 1900, rango de tre 340 y 470, Temp. entre 33° y] entre 0,5 a 2,5 mg/L entre 540 y 920, Temp. entre 24° y] cercana a 0,5 mg/L e 19,3°C, [B] 0,06 mg/L	marino Agua hidrot 120°C y 180 Aguas Mari Aguas trans Aguas relac a procesos de mezcla n Agua sin rel Muestra ún recién infilt	termal de reservorio en el rango de 3ºC de origen meteórico nas icicionales ionadas a flujos profundos relacionada de interacción agua-roca y cierto grado narina lación con agua marina ica representativa de agua meteórica rada				
Morell et al. (2008) Di Napoli et al. (2009)	Razón Cl/Br y diagrama Lagelier-Ludwig Distribución espacial de	Temp > a 80°C Alta razón Na/Cl,	~0,1 mg	cl/Br er y 99,5°C Alta [HC 700, [B] Sódica, [Cl/Br en 57°C, [B] [HCO ₃] e 30°C, [B] Temp. do nicciola- Ameno	eratura en superficie inferiores a htte 750 y 1045, Temp. entre 32,2° ; [B] entre 3,7 a 14,8 mg/L O ₃],(> 1000mg/L) Cl/Br cercana a cercana a 3,3 mg/L [HCO ₃] entre 1100 y 1900, rango de tre 340 y 470, Temp. entre 33° y] entre 0,5 a 2,5 mg/L entre 540 y 920, Temp. entre 24° y] cercana a 0,5 mg/L e 19,3°C, [B] 0,06 mg/L End member: Cl ~450 mg/L y Mg ~0.2 mg/l)	marino Agua hidrot 120°C y 180 Aguas Mari Aguas trans Aguas relac a procesos de mezcla n Agua sin rel Muestra ún recién infilt Origen meteórico	termal de reservorio en el rango de 3ºC de origen meteórico nas icicionales ionadas a flujos profundos relacionada de interacción agua-roca y cierto grado narina lación con agua marina ica representativa de agua meteórica rada Procesos de interacción agua roca que enriquecen en Na y aguas mas				
Morell et al. (2008) Di Napoli et al. (2009)	Razón Cl/Br y diagrama Lagelier-Ludwig Distribución espacial de temperatura, TDS y razón Na/Cl	Temp > a 80°C Alta razón Na/Cl, salinidad variable aumentando hacia la costa	~0,1 mg	cl/Br er y 99,5°C Alta [HC 700, [B] Sódica, [Cl/Br en 57°C, [B] [HCO ₃] e 30°C, [B] Temp. do nicciola- ameno -Serrara na	eratura en superficie inferiores a htte 750 y 1045, Temp. entre 32,2° ; [B] entre 3,7 a 14,8 mg/L O ₃],(> 1000mg/L) Cl/Br cercana a cercana a 3,3 mg/L [HCO ₃] entre 1100 y 1900, rango de tre 340 y 470, Temp. entre 33° y] entre 0,5 a 2,5 mg/L entre 540 y 920, Temp. entre 24° y] cercana a 0,5 mg/L e 19,3°C, [B] 0,06 mg/L End member: Cl ~450 mg/L y Mg ~0.2 mg/l) End member Serrara: Cl = 1921 mg/l y Mg 0.1 mg/l	marino Agua hidrot 120°C y 180 Aguas Mari Aguas trans Aguas relac a procesos de mezcla n Agua sin rel Muestra ún recién infilt Origen meteórico	termal de reservorio en el rango de 3ºC de origen meteórico nas icicionales ionadas a flujos profundos relacionada de interacción agua-roca y cierto grado narina lación con agua marina ica representativa de agua meteórica rada Procesos de interacción agua roca que enriquecen en Na y aguas mas maduras empobrecidas en Mg. Existe una conección entre los reservorios de Serrara y Citara que				
Morell et al. (2008) Di Napoli et al. (2009)	Razón Cl/Br y diagrama Lagelier-Ludwig Distribución espacial de temperatura, TDS y razón Na/Cl	Temp > a 80°C Alta razón Na/Cl, salinidad variable aumentando hacia la costa	Casam Laco A Citara	cl/Br er γ 99,5°C Alta [HC 700, [B] Sódica, [Cl/Br en 57°C, [B] [HCO ₃] ε 30°C, [B] Temp. do nicciola- temp. cerrara na	eratura en superficie inferiores a htte 750 y 1045, Temp. entre 32,2° ; [B] entre 3,7 a 14,8 mg/L O ₃],(> 1000mg/L) Cl/Br cercana a cercana a 3,3 mg/L [HCO ₃] entre 1100 y 1900, rango de tre 340 y 470, Temp. entre 33° y] entre 0,5 a 2,5 mg/L entre 540 y 920, Temp. entre 24° y] cercana a 0,5 mg/L e 19,3°C, [B] 0,06 mg/L End member: Cl ~450 mg/L y Mg ~0.2 mg/l) End member Serrara: Cl = 1921 mg/l y Mg 0.1 mg/l End member Cirata: Cl ~ 13.000 mg/l y Mg ~230 mg/l.	marino Agua hidrot 120°C y 180 Aguas Mari Aguas trans Aguas trans Aguas relac a procesos de mezcla n Agua sin rel Muestra ún recién infilt Origen meteórico Origen Marino	termal de reservorio en el rango de 3ºC de origen meteórico nas icicionales ionadas a flujos profundos relacionada de interacción agua-roca y cierto grado narina lación con agua marina ica representativa de agua meteórica rada Procesos de interacción agua roca que enriquecen en Na y aguas mas maduras empobrecidas en Mg. Existe una conección entre los reservorios de Serrara y Citara que debido al aporte de gases, las aguas se desvían de la línea de mezcla.				

Tabla 4 Resumen de clasificación de las aguas subterráneas de Ischia según sus parámetros fisicoquímicos, ubicación y procesos que determinan su composición.

2.5 Sismología

Las numerosas termas y fumarolas con temperaturas mayores a 80° C, además de numerosos terremotos someros y junto con el último el 21 de agosto de 2017 (Casamicciola Terme, M_D 4.0, **Braun et al., 2018**), demuestran la persistente actividad del sistema magmático.

La actividad sísmica en la isla, al igual que otras áreas volcánicas, está caracterizado por terremotos de baja energía que presentan alta intensidad en torno al epicentro pero que decrece rápidamente con la distancia (**Cubellis et al., 2004**). Los terremotos en la isla están constreñidos principalmente a la zona norte de la isla, principalmente en Casamicciola Terme, y menos frecuente en Forio y Lacco Ameno (Tabla 5), como muestran las recopilaciones de distintos autores (**Molin et al., 2003**; **Nappi et al., 2018**), cuyas rupturas se hallan en una estrecha cara E-W y WNW-ESE, formando un radio 2km que concentra la mayor intensidad que agrupa las localidades de Fango, Maio, Bagni, Gran Sentinella y La Rita (**Alessio et al., 1996**).

Durante, antes y después de la actividad sísmica, se han observado anomalías hidrotermales en zonas aledañas al epicentro, como un aumento de actividad de fumarolas, aumento de temperatura, variaciones del nivel de pozos y nivel local del mar, y en la localidad Forio, aguas más turbias producto de un aumento de sulfatos disueltos (Pozo Bajola, al oeste de la zona de epicentros) (**Molin et al., 2003**). En el último terremoto, en la zona del Monte Cito ubicado en las cercanías del epicentro, se registró un aumento de actividad hidrotermal que provocó la precipitación de minerales de azufre (**Piochi et al., 2009**).

Tabla 5 Principales terremotos históricos (intensidad mayor a V) ocurridos en la isla. La Intensidad está Mercalli– Cancani–Sieberg (MSC). Modifica de **Molin et al., 2003; Nappi et al., 2018.**

Año	Localidad más afectada	I₀ [MSC]	M⊳	Lat [°]	Long [°]	Observaciones	Variaciones Hidrotermales
1228						Gran delizamiento de masa	
1275			4,01	40,73	13,92	Gran delizamiento de masa	
1302						Erupicción Volcanica de Arso	
1557	Campagano	VI-VII	3,5	40,72	13,95	Daños a la Iglesia de San Vito	
1762	Casamicciola	VII-VIII	3,5	40,75	13,91	Daño leve en el sector de Casamicciola	
1767		VII-VIII	3,5	40,74	13,92	Daños a la iglesia de Rotaro	
1796	Casamicciola, Bagni	VIII	3,88	40,74	13,91	Daños considerables en Bagni y Casamicciola (7 fallecidos)	
1828	Casamicciola, Bagni, Fango	VIII-IX	4,01	40,74	13,91	Grandes daños en Casamicciola, Bagni, Fango, Maio y C. Mennella (29 fallecidos), hubo réplicas	Aumento de la actividad de las fumarolas en Casamicciola
1841	Casamicciola	VI	3,25	40,75	13,90	Daños leves en Casamicciola y Lacco ameno, hubo réplicas	
1863	Casamicciola	V	2,87	40,75	13,91	Daños muy leves en Casamicciola con pequeñas réplicas	Antes y durante el terremoto, aumento de la actividad fumarolica de M. Cito
1867	Casamicciola	V-VI	2,99	40,75	13,91	Daños muy leves en Casamicciola	
1881	Casamicciola, Bagni, Fango	IX	4,14	40,74	13,90	Grandes daños en C. Mennella, daños considerables en Casamicciola, Bangi, Casamonte y fango (121 fallecidos), hubo varias réplicas	Antes del terremoto, variaciones del nivel de agua en pozos de Forio y nivel relativo del mar en Lacco Ameno. Aumento de la temperatura del agua en Citara, Forio y Casamicciola y de la actividad de fumarolas, especialmente M. Cito. Agua turbia en el pozo de Baiola
1883	Casamicciola, Bagni, Fango	XI	5,2	40,74	13,89	Grandes daños en Casamicciola, Laco Ameno y Forio (2313 fallecidos), hubo prolongadas réplicas	Antes y después del sismo, variaciones de la actividad fumarólica de M. Cito, de la temperatura de las termas, nivel del agua en los pozos y variaciones en el nivel del mar en Forio. Agua turbia en el pozos de Bajola
2017	Bagni	VIII	4	40,74	13,90	Daños considerables en Casamicciola, (2 fallecidos) hubo pequeñas réplicas	Casamicciola durante el sismo y variaciones en la asociación mineral en la alteración hidrotermal en torno a M. Cito

3. Hipótesis de trabajo

El flujo del agua subterránea en la isla tiene un comportamiento distinto en cada sector debido a la heterogeneidad y la anisotropía de este sistema. En particular, en la zona septentrional, existe el mayor desnivel (de 700 a 200m en menos de un kilómetro) y coincide con el lugar donde se han generado los epicentros de los últimos terremotos. En esta zona, la circulación del agua subterránea está controlada por fracturas, donde interactúan con distintas intensidades: (i) procesos de intrusión marina, (ii) interacción agua-roca e (iii) incorporación de flujos de masa y calor de origen magmático.

Conociendo la química de las aguas y la configuración del sistema geológico, los procesos mencionados anteriormente pueden ser incorporados en un modelo numérico utilizando la geoquímica de las aguas de los manantiales, para validar los procesos propuestos, así como sus grados de influencia sobre la geoquímica de las aguas subterráneas.

4. Objetivos

Caracterizar el flujo subterráneo de la zona norte de la isla mediante un modelo conceptual y un modelo numérico de transporte reactivo a distintas temperaturas en las unidades hidrogeológicas reconocidas y comparar la simulación con la geoquímica de las aguas termales.

4.1 Objetivos específicos

- Identificar las unidades hidrogeológicas en la zona norte
- Identificar los procesos que controlan la geoquímica de las aguas subterráneas utilizando nuevos datos geoquímicos de la campaña de diciembre de 2017 y septiembre de 2018 del proyecto ITAL170012
- Diseñar un modelo conceptual del sistema hidrogeológico de la isla
- Modelar numéricamente considerando un transporte reactivo mediante el software CrunchFlow en distintos escenarios variando el porcentaje de intrusión marina y distintas temperaturas
5. Metodología

Definiendo la zona de estudio como el área donde hubo mayor intensidad en el último sismo (en torno a los dos kilómetros), la cima del monte Epomeo hacia el sur y el mar mediterráneo hacia el norte (Figura 10), se estudian las unidades geológicas en base al mapa volcanológico de **Sbrana et al., (2018)** y el mapa geológico de **Carta geologica e profili dell'Isola d'Ischia dal progetto CARG**, y luego se agrupan y definen las unidades hidrogeológicas a partir del estudio de **Celico et al., (1999).** A parir de la información geológica y estructural se realizan dos perfiles N-S pararlos, manteniendo el espesor de las unidades



Figura 10 Área de estudio y epicentros de los últimos sismos con sus respectivas áreas de mayor intensidad. En rojo se muestra el sismo del 2017, en naranjo al evento de 1883, en celeste al año 1881 y en amarillo las intensidades de 1825. Modificado de Alessio et al. (1996), Molin et al. (2003) y el reporte de Gruppo di Lavorio INGV (2017).

Se analizan datos de geoquímicos de dos campañas de terreno, la primera, 3 meses después del terremoto (diciembre de 2017) y la segunda, en septiembre de 2018, ambas bajo el contexto del proyecto **ITAL170012**. Los datos registrados se pueden consultar en el **Anexo I**. Además, se incorpora la muestra de agua de mar del mediterráneo obtenida de **Guglielminetti (1986)**. Basado en las categorías de las bibliografías, se caracteriza las aguas según los aniones mayoritarios y se compara la relación de estos con la temperatura. Además, se realizan diagramas binarios tanto para los cationes mayoritarios (K, Na, Mg, Ca), como para elementos minoritarios (As, Li y B). Con el fin de evidenciar los procesos de interacción agua-roca, se comparan los moles de los elementos

participantes en la meteorización de plagioclasas y precipitación de carbonatos. Finalmente, se calcula la temperatura de equilibrio del reservorio utilizado el método propuesto por **Giggenbach** (**1896**).

Para estudiar las variaciones temporales de los parámetros geoquímicos del agua, se realiza una recopilación de los datos presentes en la literatura, con el fin de trabajar en una misma unidad de medida, se transforman a mg/L considerando la densidad el agua como 1 kg/L. Además, sólo se seleccionaron pozos comunes entre los estudios o en caso de que sólo se conozca las coordenadas, pozos vecinos que tengan una química similar. Si bien esta metodología limita la cantidad de pozos, es razonable debido a la alta variabilidad presente en la isla, los que varían considerablemente su geoquímica aún en pozos distanciados en algunos metros. Finalmente, se utilizaron pozos que tuvieran más de 3 registros en el tiempo, lo que restringió el estudio a sólo 5 pozos.

5.1 Modelo numérico: Ecuaciones y formulas

La modelación numérica del flujo subterráneo como fluido reactivo multicomponente se realiza utilizando el software CrunchFlow, el cual utiliza el método de diferencias finitas en una grilla, resolviendo en conjunto las ecuaciones diferenciales acopladas que enlazan flujo, transporte de soluto, equilibrio multicomponente y reacciones cinéticas en medios porosos y/o medios acuosos. A continuación, se explicarán brevemente las ecuaciones gobernantes más importantes que resuelve el software. Para más información, se puede consultar el manual de Crunchflow (**Steefel, 2009**) o la comparación de los softwares de transporte reactivo de **Steefel et al., 2015**

<u>Procesos de Reacción</u>: Crunchflow es capaz de resolver reacciones biogeoquímicas controladas por el equilibrio termodinámica y cinética, que incluyen reacciones de precipitación y disolución de minerales, reacciones de fases homogéneas (fase acuosa), además de procesos de sorción en reacciones de equilibrio de superficie (*Surface Complexation*), reacciones de intercambio iónico, equilibrio entre fases gaseosas y reacciones redox moderadas por microbios. En este trabajo se consideran sólo los dos primeros tipos de ecuaciones.

La ecuación gobernante para la conservación de masa del soluto está dada por (Steefel, 1992; Steefel and Lasaga, 1994):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\phi \rho_f M_{H_2 0} C_i \right) + \nabla \cdot \left(-\mathbf{D} \nabla \left(\rho_f M_{H_2 0} C_i \right) + u \rho_f M_{H_2 0} C_i \right) = R_i \ (i = 1, 2, \dots, N_{\text{tot}}) \ (1)$$

donde C_i corresponde a la concentración molal de una especie em solución (unidades de moles por kg de H_20 , M_{H_20} es la fracción de masa de H_20 , ρ_f es la densidad del fluido, u es el flujo de Darcy, D es el tensor de dispersión-difusión combinado, R_i (en unidades de moles por unidad de volumen de roca por unidad de tiempo) es la tasa de reacción total de la especie i en solución, y N_{tot} es el número total de especies acuosas. El término de reacción R_i es dividido en reacciones acuosas (R^{aq}) y reacciones de minerales (R^{min})

$$R_i = R_i^{aq} + R_i^{\min} (2)$$

Los modelos de transporte reactivo asumen que las distintas fases acuosas están equilibrio químico, lo que permite reducir el número de concentraciones independientes y permite dividir las especies

acuosas en especies primarias y secundarias (**Lichtner**, 1985). Así en un sistema de N_{tot} especies, con N_c especies independientes y N_x especies linealmente dependientes, el equilibrio químico entre las especies tiene toma la forma de:

$$A_i \rightleftharpoons \sum_{j=1}^{N_c} v_{ij} A_j \ (i = 1, \dots, N_x) \ (3)$$

donde A_j y A_i corresponden a las fórmulas químicas de las especies primarias y secundarias respectivamente, y v_{ij} es el número de moles de la especie primaria *j* en un mol de la especie secundaria *i*. Las reacciones de equilibrio generan una relación algebraica a través la ley de conservación de masas para cada reacción

$$C_{i} = K_{i}^{-1} \gamma_{i}^{-1} \prod_{j=1}^{N_{c}} (\gamma_{j} C_{j})^{\nu_{ij}} (i = 1, ..., N_{x})$$
(4)

donde γ_j y γ_i son los coeficientes de actividad de las especies primarias y secundarias respectivamente, y K_i es la constante de equilibrio de la reacción, escrita acá como el consumo de un mol de la especie secundaria *i*. La partición entre especies primarias y secundarias también se usa para las bases de la definición de concentración total, ψ_j , que corresponde al parámetro con los que se trabaja en el código

$$\psi_{j} = C_{j} + \sum_{i=1}^{N_{x}} v_{ij} C_{i}$$
(5)

Por otro lado, en las reacciones de minerales (R_i^{\min}) , pueden ser escritas como la suma de todas las reacciones agua-mineral que afectan la concentración de la especie *i*

$$R_i^{\min} = -\sum_{m=1}^{N_m} v_{im} r_m$$
 (6)

con r_m la taza de precipitación o disolución del mineral m por unidad de volumen de roca, v_m es el número de moles de la especie i en el mineral m (o el termino estequiométrico si está escrito en términos des de la disolución de un mol de mineral), y N_m es la cantidad de minerales presentes en la roca. Siguiendo la convención, el programa utiliza r_m como positivo para la precipitación y negativo para la disolución. Crunchflow utiliza leyes de taza cinéticas asumiendo que la unión y separación de iones de la superficie de minerales es la limitante en las tasas de precipitación y disolución (r_m). Estas tasas están basadas en la teoría de estados de transición (transition state theory, TST) (Lasaga, 1984) y está dada por

$$R_m = \operatorname{sgn}|\Omega|A_m k_m \left(\prod a^n\right) \left| \left(\frac{Q_m}{K_{eq}}\right)^\eta - 1 \right|^m (7)$$

donde $sgn|\Omega| = sgn[log(Q_m / K_m)]$ da el signo según el tipo de reacción (negativo para disolución y positivo para precipitación), A_m es la superficie reactiva del mineral (m²/m³ medio

poroso), k_m es la taza constante de precipitación (ver dependencia de la temperatura) y $\prod a^n$ es el producto de todas la reacciones paralelas lejanas al equilibrio que pueden ser catalizadoras o inhibitorias (ej, dependencia del pH). Debido a que en el sistema modelado se incluye la reacción de numerosos minerales, no se consideraron reacciones paralelas y se trabajó solo con la taza constante de precipitación/disolución, por lo que esté término se simplificaría a uno. El último término de la derecha de la ecuación 7 está compuesto por K_{eq} es la constante de equilibrio y Q_m es la actividad iónica que involucra la saturación de la solución respecto a un mineral particular de definido como:

$$Q_m = \prod_{j=1}^{N_c} a_j^{\nu_{jm}} \tag{8}$$

donde a_j representa la actividad de las especies primarias usadas para describir la reacción de disolución del mineral en cuestión. Por último, los exponentes η y *m* permiten dependencias no lineales en el término de la afinidad y son utilizados para estudios experimentales, para este caso estos términos son igual a 1.

La dependencia de la temperatura en las tasas de reacción es expresada a través de la ecuación de Arrhenius (**Lasaga, 1984**). Como la mayoría de las tasas constantes de reacción están reportadas a 25°C, es más conveniente escribirlas a una determinada temperatura como:

$$k = k_{25} \exp\left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298, 15}\right)\right] (9)$$

con E_a la energía de activación, k_{25} la tasa constante a 25°C, R es la constante de los gases y T la temperatura en Kelvin. Las tasas de reacción a determinada temperatura se obtienen a parir de la información cinética de la base de datos, los que variarán al incorporar una energía de activación o mantendrán constante si la energía es igual a cero.

Por otro lado, la superficie del mineral está determinada por las variaciones de porosidad del sistema. Crunchflow utiliza la expresión:

$$A_m(t) = A_m^0 \left(\frac{\phi(t)}{\phi_0}\right) (10)$$

donde A_m^0 y ϕ_0 representan el área de la superficie y la porosidad iniciales respectivamente. En este estudio, para la superficie de los minerales formadores de roca se utilizó la superficie mineral por defecto de Crunchflow de 1 m²/m³ de medio poroso.

<u>Flujo</u>: Para el cálculo de flujo, Crunchflow trabaja con un flujo monofásico que está determinado por la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \left[\phi \rho_{f}\right]}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\rho_{f} \boldsymbol{q}\right] + \rho_{f} Q_{a} (11)$$

donde $\nabla \cdot$ es el operador de divergencia, \boldsymbol{q} es el flujo volumétrico (o flujo de Darcy) de agua, ϕ es la porosidad, ρ_f la densidad del flujo, Q_a es la fuente volumétrica y t el tiempo. En este estudio, se utiliza una velocidad de Darcy constante (\boldsymbol{q}) y sólo en el eje X, por lo que la velocidad de poros (\boldsymbol{v}) está dada por la relación

$$\boldsymbol{v} = \frac{\boldsymbol{q}}{\phi} \ (12)$$

Por otro lado, la porosidad va actualizándose según los cambios volumétricos resultantes a los eventos de precipitación y disolución de los minerales. Así, para cada fracción volumétrica de mineral (ϕ_m) se actualiza de la siguiente forma:

$$\phi_m(t + \Delta t) = \phi_m(t) + V_m r_m(t + \Delta t)$$
(13)

con V_m el volumen molar del mineral y r_m la taza de reacción. Luego, uniendo todas las fracciones volumétricas, la porosidad está obtenida como:

$$\phi = 1 - \sum_{m=1}^{N_m} \phi_m$$
 (14)

<u>Enfoques numéricos para resolución de transporte reactivo:</u> El programa tiene a disposición los dos enfoques más usados para la simulación de transporte reactivo: (a) un enfoque implícito global o método *one-step* (GIMRT) que resuelve el transporte y las reacciones de manera simultánea; y (b) un enfoque llamado Time Operator Splitting (OS3D) basado en una iteración secuencial propuesta por **Yeh y Tripathi (1989)**.

En el caso del enfoque global (GIMRT), Crunchflow resuelve simultáneamente las ecuaciones de superficie mineral (que se suponen en equilibrio), las reacciones heterogéneas y los términos de transporte. Esto implica que las especies primarias son las principales incógnitas (C_j) en vez de la concentración total. Siguiendo la notación de **Lichtner** (1992), se puede definir el siguiente operador diferencial:

$$L(\psi_j) = \left[\frac{\partial}{\partial t}\phi + \nabla \cdot (\boldsymbol{q} - D^*\nabla)\right]\psi_j \quad (15)$$

Y escribir las ecuaciones diferenciales gobernantes en términos de la composición total como:

$$L(\psi_j) = R_j^{\min} + R_j^{aq} \ (j = 1, ..., N_c) \ (16)$$

Combinando la ecuación 15 con la 4 para hacer expresión de la concentración soluble total en términos de las especies primarias. Luego sustituyendo en la ecuación 16, se obtiene

$$L\left[C_{j} + \sum_{i=1}^{N_{x}} v_{ij} \gamma_{i}^{-1} K_{i}^{-1} \prod_{j=1}^{N_{c}} (\gamma_{j} C_{j})^{v_{ij}}\right] + \sum_{m=1}^{N_{m}} v_{im} \operatorname{sgn}\left(\log\left[\frac{Q}{K_{m}}\right]\right) A_{m} k_{m} \left|\left(\prod_{j=1}^{N_{c}} (\gamma_{j} C_{j})^{v_{mj}} K_{m}^{-1}\right)^{\eta} - 1\right|^{m} = 0$$

$$(j = 1, \dots, N_{c})$$

La principal ventaja de este método es que no está restringido por la condición Courant (condición que limita la masa no se transporte más de una grilla por cada paso de tiempo). Si bien este puede ser un criterio importante en escenarios con problemas transitorios, en menos importante cuando la concentración acuosa alcanza estados casi estacionarios. Así en casos donde se estudia la interacción agua roca en tiempos geológicos, los errores de transporte asociados a la propagación transitoria de frentes de concentración son menos significante y el enfoque implícito global es ventajoso puesto que puede dar pasos de tiempos más largos una vez que el sistema esté en estados casi estacionarios. (**Steefel, 2009**)

Por otro lado, el enfoque *Time operaror splitting* (OS3D) resuelve las ecuaciones de reacción y transporte de manera separada, siguiendo el esquema Strang, donde en cada paso de tiempo resuelve medio tiempo de transporte seguido de un paso de reacciones utilizando las concentraciones transportadas e inmediatamente otro medio tiempo de transporte. Esta forma de división involucra un algoritmo de 3 etapas que no requiere iteraciones y toma la forma de

$$\frac{C_k^{pre-react} - C_k^n}{\Delta t / 2} = L(C_k)^n, (k = 1, \dots, N_c + N_x)$$

seguido de una etapa de reación

$$\frac{\psi_j^{reacted}(C_j) - \psi_j^{pre-reacted}(C_j)}{\Delta t} = R^{\min}(j = 1, \dots, N_c)$$

seguido de otra ¹/₂ etapa de transporte

$$\frac{C_k^{n+1} - C_k^{reacted}}{\Delta t / 2} = L(C_k)_1^{reacted} (k = 1, \dots, N_c + N_x)$$

Con L() el operador espacial. Al igual que en enfoque anterior, la etapa de reacción se resuelve igual que la ecuación 15, soló que en este enfoque no está el operador espacial y sólo depende de la variación de la porosidad y la concentración total de la especie *j*. El método OS3D es reconocido por el bajo requerimiento de memoria, aunque la ventaja más importante es que posee algoritmos para altos números de Peclet (es decir, donde el flujo advectivo predomina por sobre la dispersión y la difusión molecular), que aceleran el cálculo. A temperaturas bajas, donde no hay una intensa interacción con los minerales, los cálculos de reacción son más simples, por lo que se utiliza el método GIMRT. pero cuando se trabaja a altas temperaturas (mayores a 170°), existe mayor error de dispersión numérica las altas tasas de reacción que complejizan el cálculo de masa total. Para solucionar este problema, se puede cambiar la grilla a celdas más pequeñas o cambiar el tipo de solver, y como se utiliza el software para comparar las simulaciones, sólo cambiando parámetros de la composición acuosa y temperatura como se verá más adelante, se utiliza el método OS3D en las temperaturas más elevadas.

5.2 Modelo numérico: Zona de estudio

La estructura del modelo utilizado es un bloque 2D de 1400m de ancho y 750 metros de profundidad. El ancho representa la distancia entre el punto topográfico de 200m.s.n.m. y el mar, que es donde se ubican las termas y manantiales analizados y donde la geología se puede aproximar a estratos horizontales. La profundidad es la suma de los sedimentos de derrumbes (100m), la unidad de arcilla (150m) y la unidad ignimbrítica (500m) (Figura 11). El detalle de la selección de estas unidades y sus características serán descritas en el análisis geológico de la isla.



Figura 11 Estructura del Modelo Numérico. Se define los límites y el tamaño de la grilla, donde se ubican las unidades hidrogeológicas analizadas.

El modelo en sí está dado por la construcción de un código (archivo *input*) que define tanto los aspectos relativos de la estabilidad del modelo y los métodos a usar para resolver las ecuaciones diferenciales acopladas como los parameros fisicoquímicos que controlan el transporte reactivo del agua subterranea. Los primeros controlan, entre otras cosas, el *time step*, y el *screen_output*. Los segundos incluyen la definición de una grilla, elección de condiciones de borde, propiedades del flujo (velocidad, temperatura), concentración de especies primarias, minerales que participantes, etc. Cada uno de estos parámetros está definido por palabras claves agrupadas en subgrupos. un ejemplo de un código utilizado en las simulaciones se puede ver en Anexo IV

En este trabajo es posible dividir los parámetros fisicoquímicos en 2 tipos: (i) los parámetros fijos entre simulaciones y (ii) las condiciones geoquímicas y su temperatura. Las primeras, como su nombre lo indica, se mantienen fijas entre escenarios, como la configuración mineralógica de las

unidades hidrogeológicas, la porosidad o la velocidad del flujo y a al set de posibles minerales a precipitar, mientras que las segundas definen el tipo de proceso que se busca representar en cada escenario. En la Figura 12 se muestra las variables fijas en color negro y en blanco las condiciones geoquímicas y temperatura a considerar en los escenarios. A continuación, se muestran los parámetros fijos utilizados en el modelo.



Figura 12 Esquema de modelo: Configuración de parámetros. En letras negras se muestran los parámetros fijos y en blanco las condiciones geoquímicas y temperatura. El espesor de las unidades se presenta en la figura 11.

Los parámetros fijos son comunes entre simulaciones y definen la interacción agua-roca. Entre estas variables encontramos (i) el tiempo de simulación, (ii) la base de datos, (iii) los puntos de observación, (iv) los minerales formadores de roca y su proporción, (v) los posibles minerales de alteración, (vi) la permeabilidad y gradiente hidráulico que determinan la velocidad del agua suberranea y (vii) las especies secundarias

<u>Tiempo de simulación</u>: El tiempo que el agua meteórica pasa en un sistema geotermal, reaccionando con la roca y calentándose dentro del reservorio y luego volver a la superficie puede llegar a ser hasta 10,000 años, aunque 100-1,000 años es lo más común (**Rybach, 1981**). En el caso de la isla, la edad de re-surgencia del sistema volcánico es entorno a los 33,000 años, por lo que se puede asumir que los estratos han estado interactuando con los flujos desde ese tiempo. Sin embargo, como las simulaciones requieren mucho tiempo (el método de Newton demora en converger), se acotó la escala de tiempo a 20.000 años. En los casos de temperaturas de reservorio, la convergencia demora aún más en converger, por lo que se acotó la simulación a 5000 años

<u>Base de datos</u>: La simulación está limitada por la información química y cinética de la base de datos, lo que determina las fases acuosas disponible y los minerales para precipitar. En este estudio se modificó la base del programa por defecto, incluyendo las que se modificaciones realizadas en **Jara (2016)** e información cinética de minerales obtenidas de **Palandri and Kharaka (2004)** En la Tabla 6 se puede consultar las constantes de equilibrio, tasas de reacción y energías de activación de los minerales.

<u>Puntos de observación</u>: La composición del agua varía en las celdas del modelo, por lo que, si se quiere comparar la evolución en el tiempo del modelo numérico con los datos de las muestras, es necesario seleccionar puntos en específico. En este caso, se seleccionaron en base proporcional a la distancia de las termas con el mar, la coordenada x de las grillas, mientras que la coordenada y corresponde al punto medio de cada unidad hidrogeológica.

<u>Minerales formadores de roca</u>: La proporción de los minerales formadores de los estratos está basada del análisis del modelo conceptual (Tabla 8) y a la vez determina la porosidad del sistema. La descripción de las unidades hidrogeógicas mencionadas a continuación, se explican en análisis de modelo conceptual. Dentro de las zeolitas presentes en la UH-3, se utilizan en la misma proporción la natrolita, laumontite y wairakite. Para la UH-2, se utiliza illita como mineral de arcilla basado en las observaciones de **Sbrana et al. (2009)**, y se utilizan los fenocristales de las ignimbritas, manteniendo su proporción. En cuanto a la UH-1, como está formada por los detritos de derrumbe en consecuencia de la exhumación de la ignimbrita, se imita la composición, pero en distinta proporción generando una porosidad de 30%. En vista en que dentro de las unidades existen una gran variedad de familias de tamaños de fenocristales y no es posible diferenciar a los minerales de la matriz de los fenocristales, se consideró que todos los minerales la misma superficie para reaccionar con la fase acuosa que corresponde a la superficie por defecto del programa (1 m²/m³ medio poroso). La totalidad de los minerales disponibles en el sistema se muestran en la Tabla 6.

<u>Minerales secundarios</u>: Los minerales disponibles para precipitar están basados en las descripciones de alteración de las ignimbritas (**Sbrana et al. (2009**), y son calcita, albita, muscovita, clinocloro, microclina y minerales de arcilla (kaolinita, montmorillonita) (ver Tabla 6). En los casos de las plagioclasas, si bien la precipitación de estas ocurre a temperaturas más altas, la precipitación por estabilidad termodinámica busca representar los procesos de intercambio iónico (ej, albitización) de los minerales formadores de roca. Para simplificar los cálculos del programa, no se incluyen minerales de hierro puesto que el cálculo de las concentraciones de Fe+2 y Fe+3 aumenta considerablemente la dispersión numérica y se reduce el *time step* en 2 órdenes de magnitud. Esto es una limitante importante de la simulación, sobre todo porque en la bibliografía aparece la esmectita como un mineral frecuente, y se reemplaza por minerales de la misma familia montmorillonita.

Mineral	Formula Mineral	$\log K (25^{\circ}\text{C})$	rate (25°C) $\frac{1}{\text{mol/m}^2\text{s}}$	Ea kcal/mol
Formadores de roca				
Cuarzo	$SiO_2 \rightarrow SiO_2(aq)$	- 4,000	-13,39	15,0
Illita	$Mg_{0.25}K_{0.6}Al_{2.0}[Al_{0.3}Si_{3.5}O_7](OH)_2 + 8H^+ \rightarrow 0.25Mg^{2+} + 0.6K^+ + 2.3Al^{3+} + 3.5SiO_2(aq) + 5H2O$	9,026	-12,00	0,0
Feldespato K	$KAlSi_{3}O_{8} + 4H^{+} \rightarrow K^{+} + Al^{3+} + 2H_{2}O + 3SiO_{2}(aq)$	- 0,275	-13,00	15,0
Sanidina	$Na_{0.5}K_{0.5}AlSi_{3}O_{8} \rightarrow AlO_{2}^{-} + 0.5Na^{+} + 0.5K^{+} + 3SiO_{2}(aq)$	-18,462	-12,00	15,0
Andesina	$Na_{0.5}Ca_{0.5}Al_{1.5}Si_{2.5}O_8 \rightarrow 1.5AlO_2^- + 0.5Na^+ + 0.5Ca^{2+} + 2.5SiO_2(aq)$	-20,114	-12,00	15,0
Diópsido	$CaMgSi_4O_{10} + 4H^+ \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2SiO_2(aq) + 2H_2O$	20,964	-10,15	20,0
Flogopita	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2 + 10H^+ \rightarrow Al^{3+} + K^+ + 3Mg^{2+} + 3SiO_2(aq) + 6H_2O^{-1}$	37,440	-12,55ª	5,25ª
Natrolita	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O + 8H^+ \rightarrow 2Na^+ + 2Al^{3+} + 3SiO_2(aq) + 6H_2O$	18,520	-11,8ª	13,86ª
Laumontite	$Ca(Si_4Al_2)O_{12} \cdot 4H_2O + 8H^+ \rightarrow Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 4SiO_2(aq) + 8H_2O$	13,666	-10,40 ^b	17,0 ^b
Wairakite	$Ca(Si_4Al_2)O_{12} \cdot 2H_2O + 8H^+ \rightarrow Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 4SiO_2(aq) + 6H_2O$	18,076	-10,20 ^b	17,0 ^b
Alteración				
Muscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2 + 10H^+ \rightarrow K^+ + 3Al^{3+} + 3SiO_2(aq) + 6H_2O$	13,585	-13,00	15,0
Microcline	$K(AlSi_{3}O_{8}) + 4H^{+} \rightarrow Al^{3+} + K^{+} + 3SiO_{2}(aq) + 2H_{2}O$	- 0,275	-10,00	0,0
Feldespato K	$KAlSi_{3}O_{8} + 4H^{+} \rightarrow Al^{3+} + K^{+} + 3SiO_{2}(aq) + 2H_{2}O$	- 0,275	-13,00	15,0
Clinochloro-14A	$Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8 + 16H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 5Mg^{2+} + 3SiO_2(aq) + 12H_2O$	67,239	-12,00 ^b	6,2 ^b
Clinochloro-7A		70,612	-12,00 ^b	6,2 ^b
Kaolinita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 2SiO_2(aq) + 5H_2O$	6,810	-13,00	15,0
Montmorillonita-Ca	$Ca_{0.16}(Al,Mg)_{2}Si_{4}O_{10}(OH)_{2} \cdot 2H_{2}O + 6H^{+} \rightarrow 0,165Ca^{2+} + 0,33 Mg^{2+} + 1,67Al^{3+} + 4SiO_{2}(aq) + 4 H_{2}O(aq) + 4 H$	2,495	-12,00	0,0
Montmorillonita-Mg	$Al_{1,7}Mg_{0,5}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 2H_2O + 6H^+ \rightarrow 0,49 Mg^{2+} +1,67Al^{3+} +4SiO_2(aq) + 4 H_2O$	2,388	-12,00	0,0
Albita	$Na(AlSi_{3}O_{8}) + 4H^{+} \rightarrow Al^{3+} + Na^{+} + 3SiO_{2}(aq) + 2H_{2}O$	2,764	-13,00	15,0
Calcita	$CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$	1,849	-6,19	15,0

Tabla 6 Descripción de las reacciones de disolución de los minerales formadores de roca y de los minerales de alteración. La información corresponde a la base de datos del programa, modificada con información cinética de a) **Palandri and Kharaka (2004**) y b) modificaciones realizadas en Jara (2016).

<u>Velocidad</u>: El software CrunchFlow utiliza los valores de permeabilidad y diferencial de presión para calcular las velocidades de Darcy y que según la porosidad de los estratos determina la velocidad real, lo que deriva a distintas velocidades en cada grilla e implica mayor dispersión numérica. En base a esto se optó simular una única velocidad en el eje X tomando como gradiente el hidráulico el del acuífero basal propuesto por **Celico et al. (1999)** (i= 0,1), y la conductividad hidráulica del estrato con mayor potencia, es decir, la UH-3 (1·10e-9 m²/s), lo que da una velocidad de Darcy de 30 m/año. Si bien esto puede significar que la UH-2 se comporte como un estrato de la misma permeabilidad que el resto, el principal objetivo de la simulación es recrear la interacción agua-roca se asume esta simplificación.

<u>Especies secundarias</u>: A fin de tener una noción de las especies secundarias importantes se ejecutó la especiación de las aguas de Ischia, reconociendo que las especies secundarias más importantes eran fases bicarbonatadas (CO_2 (aq), CO_3^{-2} , $CaHCO_3^+$, $MgHCO_3^+$, $MgCO_3^+$ y AlO_2^-), basadas en sus órdenes de magnitud de su concentración.

Los parámetros variables entre simulaciones corresponden las distintas condiciones geoquímicas y las temperaturas del sistema. Se comienza con los efectos del agua de recarga y el agua de mar en el sistema, seguido por mezclas a 5% y 25% de agua de mar, obtenidas por el software Phreeqc. Posterior a esto, se realza una especiación, usando el mismo software, de la muestra al 25% con 0.8 bares de $CO_2(g)$ que representa el aporte de gases volcánicos basados en el estudio gases de **Caliro et al., (1999)**. Finalmente se analizan los efectos de dos muestras de extremos composicionales los nuevos datos geoquímicos: la muestra n°6 que corresponde a la muestra de mayor salinidad y la muestra n°4 representativa de los flujos profundos. La concentración de las especies primarias se puede observar en la Tabla 7

Escenario	Recarga	Mar	Aporte marino leve (5%)	Máximo aporte registrado (25%)	Aporte gases volcánicos	Muestra Aporte Marino	Muestra Flujos Profundos
pН	7,3	8,1	7,3	7,3	5,6	7,4	7,4
HCO ₃ -	7,99 10 ⁻³	3,35 10-3	8,48 10-3	5,67 10-3	3,88 10-2	1,88 10-2	2,30 10-2
SiO ₂ (aq)	4,11 10-4	0,44 10-4	3,95 10-4	3,27 10-4	3,27 10-4	5,18 10-4	1,14 10-3
Cl-	0,97 10 ⁻³	6,58 10-1	3,38 10-2	1,65 10-1	1,65 10-1	1,26 10-1	1,52 10-2
SO_4^{2-}	1,66 10-3	3,15 10-2	3,15 10-3	9,12 10-2	9,12 10-2	1,01 10-2	3,29 10-3
Na ⁺	3,97 10 ⁻³	5,55 10-1	3,15 10-2	1,41 10-1	1,41 10-1	1,54 10 ⁻¹	4,07 10-2
\mathbf{K}^+	0,12 10-3	1,18 10-2	0,71 10-3	3,06 10-3	3,06 10-3	5,92 10-3	3,57 10-3
Mg^{2+}	0,75 10-3	5,99 10-2	3,70 10-3	1,55 10-2	1,55 10-2	4,66 10-2	1,94 10 ⁻⁵
Ca^{2+}	2,57 10-3	1,16 10-2	3,02 10-3	4,83 10-3	4,83 10-3	1,73 10-3	2,54 10-4
Al ³⁺	1,07 10-7	4,01 10-9	1,02 10-7	8,14 10-8	8,14 10-8	6,07 10-7	9,44 10-7

Tabla 7 Concentración de especies primarias de los escenarios de simulación. La mezcla se realizó utilizando el software Phreeqc. Las concentraciones están en mol/kg.

Finalmente, por cada condición geoquímica, se realiza 4 simulaciones con una temperatura constante en todo el sistema a lo largo de la iteración. Las temperaturas de las termas en este estudio se mueven entre 28°C y 70°C, mientras que los resultados de los geotermómetros indican temperaturas del reservorio entre 170°C y 260°C. Por lo que, en total, se realizan 28 simulaciones.

6. Resultados

6.1 Modelo conceptual

6.1.2 Análisis geológico

Dentro de la zona de estudio, predominan las unidades cuaternarias sedimentarias generadas por la inestabilidad gravitacional del bloque, que sobreyacen las unidades volcánicas de la segunda fase. Hacia el noroeste se encuentra el complejo de Zaro, unidad volcánica de la quinta fase la cual pertenece a las fisuras volcánicas más recientes. Bajo este contexto, es posible separar las estructuras pertenecientes alzamiento del bloque y las fallas NW-SE donde se emplaza el complejo de Zaro (Figura 1), que por simplicidad no se considerarán en el estudio. En cuanto a las estructuras consecuentes de la surgencia, se observan estructuras en la dirección E-W en la zona de Casamicciola, NE-SW hacia el noroeste del bloque y NW-SE hacia el flanco este del mismo (Figura 13), siendo la zona oeste la región con mayor desnivel (de 700 a 200m en menos de un kilómetro).

En la Figura 13 se puede observar que en la zona oeste afloran directamente las unidades piroclásticas de los eventos eruptivos intracaldera de la segunda fase (en tonalidades de verde), mientras que hacia el este aún se distinguen los depósitos epiclásticos marinos (tonalidad turquezacalipso). Hacia el norte, en ambos casos estos son cubiertos por depósitos de derrumbes. **Brown et al. (2008)**, describe la ignimbrita como una serie de unidades piroclásticas donde se intercalan depósitos de brecha y unidades masivas de gran espesor, que presentan distinto porcentaje de fenocristales (13-41%), principalmente feldespatos alcalinos (Sanidina), clinopiroxenos, plagioclasas y biotitas. En estas mismas unidades **Sbrana et al. (2009)**, reconocen distintas alteraciones hidrotermales (argílica, y propilítica de distintas temperaturas) que relacionan a la exhumación del sistema hidrotermal lo que permite suponer que las alteraciones se generaron en profundidad. Las principales unidades piroclásticas y las alteraciones hidrotermales que presentan son:

TME Toba verde del Mt Epomeo (TME) Pertenece a las ignimbritas de esta fase que se reconoce como MEGT. Ignimbrita principalmente por lapillis y bombas pumaceas y escoraceas de composición traquítica, porfídicas de sanidinas con cristales del orden de los centímetros y biotitas, subordinado de líticos en una matriz de ceniza y pumitas con abundantes cristales de feldespatos alcalinos y biotitas. La ignimbrita presenta una alteración hidrotermal pervasiva (propilítica), cuya paragénsis consiste en fengita (muscovita), albita, adularia, pirita, analcima (zeolita) y minerales de arcilla. Espesor cercano a los 200m.

TFS Frassitelli Toba vitroclástica soldada de color amarilla a verdosa, maciza, rica en pumitas y fiammes, subordinada con líticos de lava. Se reconocen al menos cinco unidades de flujos marcadas por una base masiva de depósitos de brechas, compuestas por líticos de lava, lavas alteradas hidrotermalmente, sienitas y tobas verdes. En la base de la secuencia, con un espesor de 30 a 40m en Rione Bocca, se presenta un depósito de brecha piroclástica de color verde oscuro, donde la ceniza y los líticos de esta están completamente reemplazados por minerales secundarios de alteración hidrotermal (fengita, albita, adularia, pirita y minerales arcillosos). Espesor entre 50 a 300 m.

PZE Pizzone Toba soldada maciza de color gris claro a verde claro, formado por lapilli pumaceo, fiamme, cristales de feldespatos alcalinos y biotitas inmersos en una matriz de ceniza. Espesor mayor a 150m. Las tobas están pervasivamente hidrotermalizadas, donde se observa una paragénesis de clorita-esmectita, albita, adularia, calcita, pirita y monanzita. Esta unidad, en la localidad de Cava Celario, sobreyace a la unidad **Epiclastos de Cava Celario (ECV)** que son depósitos marinos de limo y arena, intensamente fracturado e intersectado por vetillas o nódulos hidrotermales color verde formado de esmectita.

Además, en algunas unidades se hallaron xenolitos de sienitas, las que según el trabajo de **Sbrana** et al. (2009), presentan alteraciones de mayor temperatura (Propilítica y propilítica de mayor temperatura), por lo que se asumirá que bajo estas unidades se halla una unidad volcánica de estas características.



En base a los perfiles de **Tibaldi y Vezzoli (1988)**, los perfiles de **Carta geologica e profili dell'Isola d'Ischia CARG**, asumiendo una potencia fija y que las unidades se hallan en toda la zona (es decir, sin variaciones laterales), se realizaron 2 perfiles geológicos en las zonas de estudio (Figura 14 y Figura 15). El perfil A-A', de la zona este (Figura 14), el desnivel es menor que en la zona del perfil B-B', lo que limita la potencia de los sedimentos de derrumbes. La falla principal en torno al Mt. Epomeo pone en contacto las ignimbritas más antiguas de la fase 2 (TME, TFS, PZE) con la unidad de sedimentos marinos (CPM). En el perfil B-B' (Figura 15), se evidencia que las fallas entorno al Mt. Epomeo presentan mayor desplazamiento, que genera un contraste morfológico. Hacia la cima del monte, se distinguen las unidades ignimbrítcas más antiguas (PZE, ECV), y hacia la costa, las unidades sedimentarias marinas (VEC, CPM) se encuentran cubiertas por unidades de derrumbes de gran espesor (LMO).



Figura 14 Perfil A-A' al oeste de la zona de estudio. En el perfil se señala la muestra n°14, agua representativa de recarga, y la zona de termas donde se tomaron muestra de agua de pozos y termas. Modificado de Tibaldi y Vezzoli (1988) y profili dell'isola de d'ischia dal progetto CARG.

En el estudio de **Celico et al. (1999)**, los autores identifican 4 unidades hidrogeológicas, de las cuales 3 se presentan en estos perfiles, que corresponden a: 1) Acuífero compuesto por piroclastos, detritos y aluviones, que corresponderían a las unidades cuaternarias y a las unidades GSN y LMO de color amarillo y marrón; 2) Unidades semipermeables, que corresponden a sedimentos marinos con matriz de arcilla y limo de la segunda fase, que corresponderían a las unidades CPM y VEC en los perfiles de color turquesa; 3) Unidades semipermeables correspondientes a tobas de la segunda fase, que en los perfiles corresponden a las unidades TME, TFS y PZE, descritas anteriormente. A estas unidades habría que incorporar 2 unidades más, la unidad ECV, en la base de las ignimbritas, como unidad semipermeable debido a su alto grado de fracturas, que ve limitada su conductividad hidráulica por la precipitación de minerales hidrotermales y el intrusivo de Fundera (FUD). Este intrusivo, presente sólo en la costa, según la descripción de **Sbrana et al. (2010)**, facilitaría el ingreso de agua marina al sistema a través de fracturas. Sin embargo, debido a la falta de información de este intrusivo en profundidad, no se incluirá en el estudio.

De manera similar, **Piscopo et al. (2019)** reconoce 3 unidades hidrogeológicas en esta zona: *uplifted Green Tuff aquifer* (GTA), *epiclastic and green tuff aquifer* (ETA) y *pyroclastic deposits and Green Tuff aquifer* (PTA). El primero coincide con la unidad ignimbrítica, donde los autores reconocen que la conductividad hidráulica de este acuífero esta dado por porosidad primaria y secundaria, donde la conductividad hidráulica por las fracturas es mayor que en la matriz. La unidad ETA, que coincide con la unidad de sedimentos marinos, la define como una unidad de depósitos epiclásticos inmersos en una matriz limosa y de cenizas de menor conductividad hidráulica a la unidad que sobreyace, dándole un rol semiconfinante respecto a esas unidades. Finalmente, la unidad PTA representa los flujos piroclásticos de edad inferiores a los 55ka acompañado de flujos de detritos y derrumbes los que corresponden a unidad 1.



Figura 15 Perfil B-B' al este de la zona de estudio. En el perfil se señalan la altura 200m, nivel donde dejan de aflorar manantiales calientes y la zona de termas donde se tomaron muestra de agua de pozos y termas. Modificado de Tibaldi y Vezzoli (1988) y profili dell'isola de d'ischia dal progetto CARG.

Entendiendo que estas unidades serán la base para el modelo numérico, en necesario caracterizar la porosidad y la proporción de los minerales que estarán involucrados en el transporte reactivo al pasar por estas unidades (Tabla 8). La porosidad en las tobas se basó en valores estimados de **Sanders (1998)**, y en el hecho que si bien en la descripción se consideran coladas piroclásticas (mayor porosidad), en algunas zonas se encuentran soldadas, que reduce radicalmente su porosidad. La porosidad de unidad sedimentaria y la unidad de arcillas se estimó a partir de la literatura existente.

La transmisitividad se obtuvo a partir de los valores máximos y mínimos determinados a partir de pruebas de bombeo realizadas por **Celico et al. (1999)** en los flancos del Mt Epomeo. Se ha utilizando el mínimo para las unidades de arcilla y el máximo para la unidad sedimentaria y, en particular, para la unidad ignimbrítica, se utilizó el test del Pozo n°4 pubicado en el mismo trabajo, el cual se enucentra sobre la toba en flanco norte del Mt Epomeo.

Como se explicaba anteriormente, las ignimbritas de la segunda fase presentan variaciones importantes en el tamaño de sus clasto, en el porcentaje de fenocristales, por lo que se tomó la composición representativa utilizada en el trabajo de **Di Napoli et al. (2013)**, quienes describieron la muestra MEGT0322. En cuanto a los epiclastos marinos, por su baja trasmistividad, se le consideró principalemte arcilla (80%) y el resto se dividió en cuarzo y los silicatos de los fenocristales de las unidades anteriores. La unidad cuaternaria, proveniente derrumbe de las otras unidades, se considero con la misma proporcion de minerales que las ignimbritas, pero con una mayor porosidad.

Tabla 8 Descripción de las principales unidades hidrogeológicas. U.H. = Unidad hidrogeológica; ϕ = porosidad; T = transmisividad. Consultar en el texto para referencias y más información

Unidades	U.H.	Característica Hídrica	φ[%]	T [m ² /s]	Minerales							
Cuaternario LMO GSN	UH-1	Permeable	30%	10-2								
VEC CPM	UH-2	Semipermeable (interrumpido por fallas)	40%	10-6	Cuarzo Minerales de Arcilla Silicatos de las lavas y tobas ((10%) (80%) 10%)						
TME				1,5 x10 ⁻⁴	FenocristalesFeldespato Alcalino (20%)Plagioclasa(7%)Clinopiroxeno(5%)Biotita(3%)	<i>Minerales de alteración</i> fengita (muscovita), albita, adularia, pirita, analcima (zeolita) y minerales de arcilla						
TFS	UH-3	Semipermeable (Medio Fracturado)	10%	10-4	FenocristalesMinerales de alteracióFeldespato Alcalino (20%)fengita (muscovita),Plagioclasa(7%)Clinopiroxeno(5%)Biotita(3%)Úxidos(1%)Masa fundamentalfengita, albita, adulariaFeldespato Alcalino (9%)minerales de alteracióBiotita(2%)Óxidos(1%)Masa fundamentalpirita y mineralesFeldespato Alcalino (9%)arcillososBiotita(2%)Minerales de alteracióÓxidos(1%)Minerales de alteracióÓxidos(1%)Minerales de alteraciócloritas(20%)Min Arcilla(21%)							
PZE				10-4	Óxidos(1%)Zeolitas(20%)Min Arcilla(21%)Hidróxidos de Fe(6%)Vesículas(5%)	<i>Minerales de alteración</i> clorita-smectita, albita, adularia, calcita, pirita y monanzita						

6.1.3 Análisis hidrogeológico e hidrogeoquímico

Se analizaron las curvas piezométricas y se encontró nuevamente una diferencia entre el este y oeste de la zona de estudio (Figura 16) de acuerdo con el trabajo de **Celico et al. (1999)**. De hecho, las zonas que tienen exhumadas las unidades marinas tienen un alto gradiente hidráulico (10% sobre estas unidades), mientras que la zona oeste tiene un gradiente notoriamente más bajo (1%). Esta variación responde a un cambio en la permeabilidad de ambas zonas, que puede deberse al importante espesor de derrumbes en la zona oeste o al emplazamiento del domo de Fundera que genera más fracturas volviendo más permeable la zona oeste (**Sbrana et al., 2010**). Sin perjuicio

de lo anterior, en las zonas de termas de los dos perfiles afloran manantiales (La Rita, Maltempo) por sobre el nivel de base propuesto, que evidencia que el sistema corresponde a un acuífero multicapas.



Figura 16 Ubicación de la toma de muestras junto a las isopiezas extraídas de Celico et al. (1999), durante enero y marzo de 1996. Los datos fisicoquímicos de las muestras se presentan en Anexo I

En el marco del proyecto ITAL170012 se realizaron dos campañas de muestreo de agua. En la campaña de diciembre de 2017 se tomaron 15 muestras, de las cuales 11 están ubicadas en la zona de estudio y, en septiembre de 2018 se recolectaron 13 muestras, 12 de ellas en la zona de estudio (Figura 16). Las muestras fueron enumeradas de oeste a este y de norte a sur, siendo el pozo n°1 (1.a 2017; 1.b 2018) el pozo más cercano a la costa en el sector oeste y, la muestra n°14 el manantial más alejado del mar en el sector este.

En la tabla 7 se reportan los parámetros medidos *in situ* para cada muestra tomada en las dos campañas. Las aguas presentan valores de pH entre 6,78 y 9,03, con un valor medio de 7,6, con pocas variaciones entre ambas campañas. Espacialmente, las muestras precedentes del sector este de la zona de estudio presentan los valores más básicos [7,13 -9,03] mientras que las del sector oeste presentan valores hasta 7,65. En cuanto al potencial redox, los valores de Eh indican que las aguas de la zona norte de Ischia presentan valores positivos y los valores de Eh negativos sólo se han encontrado en las muestras hacia el sector oeste, en los pozos n°1 y n°4 (Tabla 9).

Las temperaturas registradas varían entre 19.3°C (n° 14) y 69,6 °C (n° 1.a), con una tendencia a aumentar la temperatura hacia el oeste (Figura 17).



Figura 17 Distribución espacial de la temperatura. La identificación de los puntos se muestra en la Figura 15.

Tabla 9 pH, Eh y temperaturas de las muestras. En amarillo se señala la muestra de mayor pH, en verde aquellas muestras de Eh negativo, en rojo las termas de mayor temperatura y en azul se indica la mayor conductividad eléctrica (C.E), en mS/cm.

ID	Fecha	Lugar	рΗ	Eh	T [°C]	C.E.
1.a	Dic-17	Michelangelo A	7,2	-60,2	69,6	6.36
1.b	Sep-18	Michelangelo A	6,86	-132,6	58,5	5.96
2	Sep-18	Michelangelo B	6,95	79,8	69,9	5.63
3	Sep-18	Michelangelo C	6,89	144,4	47,1	3.39
4.a	Dic-17	Carlo Magno	7,41	-86,3	57,2	4.63
4.b	Sep-18	Carlo Magno	7,15	-90,3	61,4	6.04
5	Sep-18	Crateca	6,87	159,2	53	3.68
6.a	Dic-17	La Pergola 1	7,41	100,2	48,2	16.66
6.b	Sep-18	La Pergola 1	7,3	132,7	43,7	16.60
7.a	Dic-17	La Pergola 2	7,65	140,2	42,4	2.68
7.b	Sep-18	La Pergola 2	7,53	125,3	41	2.63
8.a	Dic-17	Villa Sirena	7,28	201,4	40,8	5.52
8.b	Sep-18	Villa Sirena	6,78	95	59,8	5.16
9.a	Dic-17	La Rita	7,4	90,3	49,1	5.16
9.b	Sep-18	La Rita	7,63	131,9	49,2	4.89
10	Dic-17	Castagna	8,17	56,4	57,3	5.06
11.a	Dic-17	Maltempo	9,01	102,3	29,3	4.92
11.b	Sep-18	Maltempo	9,03	133,5	32,3	4.93
12.a	Dic-17	Candia	7,13	96,4	29,01	2.32
12.b	Sep-18	Candia	7,56	222,6	28	2.10
13.a	Dic-17	D'Orta	8,11	117,5	32,9	2.39
13.b	Sep-18	D'Orta	8,19	200	33,1	2.26
14	Dic-17	Ervaniello	7,33	91,5	19,3	1.00

Las muestras de mayor temperatura coinciden con las muestras con eH negativos (n°1 y n°4) y, las de menor temperatura, sin considerar el manantial n°14, coinciden con las muestras de pH mayor. Entre las fechas de las campañas de terreno existen variaciones de temperatura en casi todas las muestras, con diferencias desde 0,1°C (n° 9) a variaciones de 19°C (n° 8), y se observan tanto aumentos de temperatura (n°8, n°4, n°1, n°13) como también disminuciones (n°1, n°6, n°7 y n°12)

Clasificado las aguas según los aniones principales (Figura 18), se observa que la mayoría de los puntos caen en el dominio de las aguas bicarbonatadas, salvo algunas excepciones de aguas cloruradas. Nuevamente la muestra n°6 y las muestras por sobre los 200m (n°5 y n°14) destacan sobre el resto como extremos composicionales. Además, se observa que en puntos cercanos (n° 1, 2 y 3; n°6 y n°7), presentan grandes diferencias composicionales. En cuanto a la variación temporal,

si bien no se observan cambios en la mayoría de los datos, el pozo n°4 presenta una gran diferencia, cambiando de agua bicarbonatada a una clorurada entre los dos muestreos.



Figura 18 Aniones mayoritarios. En amarillo se muestra los datos septiembre de 2018 y en azul los de diciembre de 2017.

Los aniones mayoritarios no poseen una buena correlación con la temperatura (Figura 19). De hecho, se registran de variaciones de temperatura importantes sin apenas cambios de concentración. El bicarbonato (Figura 19 a), muestra un comportamiento distinto al resto presentado dos tendencias: la primera corresponde una tendencia lineal con la temperatura, y la segunda, que agrupa las muestras n°9, 8, 3, 5 y 11 que son de alta concentración, pero menor temperatura. Este comportamiento es un reflejo de la particularidad de las especies carbonatadas, las que son menos solubles al aumentar la temperatura. Temporalmente no se identifica una directriz, observando casos de aumento y descenso de concentraciones de HCO_3^- .

En el caso de los sulfuros (Figura 19b), se observa que las muestras tienen concentraciones bajas de SO₄, donde la mayor concentración corresponde a muestra n°6, la que a la vez se caracteriza por una importarte diferencia entre ambas campañas, registrando una concentración 4 veces mayor en la campaña de 2017. En cuanto el ion cloruro (Figura 19c), se observa cierta tendencia en las concentraciones más bajas (menores a 1500 mg/l). Nuevamente la muestra de n°6 destaca por su alta concentración. En cuanto a las variaciones temporales la que más destaca la muestra n°4



Figura 19 Temperatura vs Aniones mayoritarios. a) Alcalinidad total expresada en HCO3, b) SO4, c) Cl, d) Sección de concentraciones más bajas de Cl. Se incluye en negro la regresión lineal de las muestras sin incluir las muestras 6.a y 6.b. La concentración está en mg/l y la temperatura en °C

6.1.3.1 Análisis de cationes mayoritarios

Se analiza los cationes mayoritarios en diagramas binarios (Figura 20 y Figura 21). En estos se incorpora la línea de mezcla conservativa entre el agua representativa de la recarga (n°14) y el agua de mar. Con el fin de mejorar la visualización de los datos, se acotan los gráficos a los valores máximos, lo que deja fuera de la visual el punto que expresa las concentraciones de la muestra de agua marina. Se observa que hay un exceso de Na y K respecto la recta y un déficit de Ca y Mg, demostrando que los iones proceden de distintas fuentes. La muestra con mayores concentraciones de cationes mayoritarios es la n°6, con la excepción del Ca cuyo mayor contenido se ha medido en las muestras n°3, 12 y 14.

Al observar los elementos en exceso respecto a la línea de mezcla conservativa (Figura 20), en el caso del sodio la única muestra que se encuentra sobre la recta es la n°12. Nuevamente, la variación temporal más importante es la n°4. En el sector oeste, hay tres muestras de agua que se encuentran próximas (n°1, 2 y 3) (Figura 16) y que presentan concentraciones distintas. De estas, la muestra n°3 procede de un pozo somero (70-80m), mientras que las otras muestras provienen de pozos que

superan los 100 metros de profundidad. Esta muestra del pozo más somero es la que tiene menos concentración de Na, incluso menor que la muestra n°5, la cual se obtuvo en un pozo más lejano a la costa. En el caso del potasio (Figura 20 c), las muestras están bastante alejadas de la línea de mezcla. Las más cercana a la recta es la n°13, y la n°12. Entre las fechas de muestreo, algunas presentan un incremento de K, mientras que otras, las de menor concentración, una disminución entre 2017 y 2018. Respecto a las muestras cercanas del sector oeste, a diferencia del Na, la muestra n°3 tiene mayor concentración que el resto.

En cuanto las concentraciones de Ca y Mg (Figura 21), la muestra con concentraciones más elevada corresponde a la muestra n°12 y coincide con la línea de mezcla conservativa. El resto de las muestras, presentan concentraciones más bajas, alcanzando valores entorno a cero. En el caso del calcio (Figura 21 c), las muestras con menor concentración se hallan en la zona este del área de estudio, como lo son las muestras n°13 y n°11. Al comparar las muestras de aguas cercanas entre sí del sector oeste, la muestra con contenido más alto es la n°3. Por último, en el gráfico del magnesio (Figura 21 a), se observa que la muestra la mayoría de las muestras tiene muy bajas concentraciones, que no superan los 10 mg/l. Nuevamente resalta el contenido de la muestra n°3 (27.4 mg/l), mientras que el resto de las muestras presenta un gran déficit respecto a la línea de mezcla agua dulce agua marina.



Figura 20 Diagramas binarios: Elementos Mayoritarios Na y K. a) Na v/s Cl, b) zoom de la sección, c) K v/s Cl d) zoom de la sección. Las unidades están en mg/L y la línea punteada representa la mezcla conservativa entre el agua representativa de la recarga (n°14) y el agua de mar



Figura 21 Diagramas binarios: Elementos Mayoritarios Mg y Ca. a) Mg v/s Cl, b) zoom de la sección, c) Ca v/s Cl d) zoom de la sección. Las unidades están en mg/L y la línea punteada representa la mezcla conservativa entre el agua representativa de la recarga (n°14) y el agua de mar

6.1.3.2 Análisis de elementos minoritarios

Se realizan diagramas binarios de los elementos minoritarios respecto al Cl y a la temperatura (Figura 22). Las muestras superan las concentraciones del agua de mar, y tienen una buena correlación con la temperatura y el ion Cl. Esto se podría atribuir a interacción agua roca a altas temperaturas o aportes de flujos profundo salinos.

En general, las muestras siguen un orden de concentración similar a los casos del Na y K, con las muestras n°6, 4, 1 y 2 las más elevadas. Al comparar las muestras temporalmente, las de 2017 presentan concentraciones más elevadas, a excepción de la muestra n°4. En el caso del Litio, la muestra n°13 también tiene un comportamiento, aumentando en el 2018.Al analizar las muestras de agua que se encuentran juntas en el sector oeste (Figura 16), la muestra extraída del pozo que capta el agua más superficial (n°3), es la que presenta menor concentración de las tres



Figura 22 Diagramas binarios de elementos minoritarios respecto al Cl y la temperatura. a) Li vs Cl b) Li v/s T c) As v/s Cl d) As v/s T e) B v/s Cl f) B v/s T. Las unidades están en mg/L, la temperatura en °C. Se incluyen, en celeste, la línea de mezcla conservativa entre el agua representativa de la recarga y el agua de mar; y en negro, la regresión lineal de las muestras sin contar la muestra n°6

En la isla está documentado aportes de gases volcánicos ricos en $CO_2(g)$, que se presentan en fumarolas tanto como disuelto en las aguas subterráneas. La presencia de estos gases junto a las elevadas temperaturas de las muestras sugiere la posibilidad de una intensa interacción agua-roca, a la que se le podría atribuir la causa de la diferencia composicional con respecto a la línea de mezcla con agua de mar (Figura 21). Las interacciones se pueden explicar cómo consecuencia de la meteorización de plagioclasas en presencia de CO_2 , reacción que forma arcillas y aumenta la concentración de Na y K. Por otro lado, la precipitación de calcita en este contexto reduciría el Ca del sistema:

<u>Albita</u>

$$2NaAlSi_3O_8 + 2CO_2(g) + 3H_2O \iff Al_2Si_2O_5(OH)_{4(kaol)} + 2Na^+ + 4SiO_2 + 2HCO_3^-$$

<u>Andesina</u>

$$2NaCaAl_{3}Si_{5}O_{16} + 6CO_{2}(g) + 9H_{2}O \Leftrightarrow 3Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4(kaol)} + 2Na^{+} + 2Ca^{+2} + 4SiO_{2} + 6HCO_{3}^{-}$$

Feldespato potásico

$$2KAlSi_{3}O_{8} + 2CO_{2}(g) + 3H_{2}O \iff Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4(kaol)} + 2K^{+} + 4SiO_{2} + 2HCO_{3}^{-}B$$

Calcita

$$Ca^{+2} + HCO_3^{-} \Leftrightarrow CaCO_3(s) + H^+$$

En la Figura 23 se muestra la comparación entre los moles de cationes Na, Ca y K respecto al HCO3⁻. Además, se incluye la comparación de los moles de Na - Cl, que resta los moles de Na que provienen del agua de mar (disolución de la halita). Al analizar el gráfico, se observa que existe un exceso de HCO3 respecto a las reacciones propuestas, salvo en el caso del Na. Aun considerando el probable aporte marino la concentración de Na sigue siendo mayor.



Figura 23 Comparación de moles y razones estequiométricas. a) K^+ v/s HCO_3^- b) Ca^{2+} v/s HCO_3^- c) Na^+ v/s HCO_3^- d) Na^+ -Cr v/s HCO_3^- Las concentraciones están en mmol/l. Junto a los datos se presentan las razones 1:1 y 1:3 basado en las ecuaciones de meteorización de plagioclasas

Para calcular la temperatura del reservorio, se utiliza el diagrama de **Giggenbach** (**1988**) (Figura 24), donde la mayoría de las muestras están en el campo de equilibrio parcial, salvo las muestras de aguas de pozos someros como el n°7 y n°3, que junto al n°12 y el manantial n°14 se ubican en la zona de aguas inmaduras. Proyectando los puntos, se obtienen temperaturas del reservorio entre 260°C y 170°C, similar a las temperaturas propuestas por **Panichi et al. (1992),** y con una variación más amplia que la propuesta por **Di Napoli et al. (2009)** para la zona norte.



Figura 24 Diagrama de Giggenbach (1988), Geotermómetro de Mg, K y Na, En amarillo están las muestras de la campaña de septiembre de 2018 y en azul las de diciembre de 2017.

6.1.3.3 Variaciones temporales

En cuanto a la recopilación temporal de las muestras, se analizaron aquellas que tuviesen 4 o más registros desde 1994, reduciendo el total a 5 muestras que se pueden consultar en Anexo III. En la Figura 25 se muestran los puntos con mayor cantidad de datos en el tiempo. En general, se observan variaciones de concentración en todos los elementos, tanto en la antigüedad como en las muestras cercanas al sismo. En los pozos que tienen más puntos de muestreo, se observa que existe una variación de concentración en años anteriores (especialmente 2007) al sismo más altas que la variación observada entre las campañas de terreno. Los elementos de concentración más variable son el Cl y el Na, mientras que el Si tiende a aumentar su concentración con el tiempo.

En cuanto a los elementos traza, sólo se tienen datos del 2000, 2017 y 2018, de los cuales únicamente tienen en común los pozos de la muestra $n^{\circ}4$, $n^{\circ}12$ y $n^{\circ}1$, que se muestran en la Figura 26. En estos se observa que en las muestras $n^{\circ}12$ y $n^{\circ}1$ presentan su mayor concentración de metales y metaloides en el 2017, mientras que la muestra $n^{\circ}4$ tiene su mayor concentración el 2018.



Figura 25 Variaciones temporales de las concentraciones de elementos en los distintos pozos junto a la temperatura y al pH de las muestras. La ubicación de los pozos se encuentra en Figura 16 y la numeración de las muestras en la Tabla 7. Los datos están en meq/L y fueron extraídos de Di Napoli et al. (2009), Di Francia (2001), Daniele (2000), Caliro et al. (1999), Celico et al. (1999), Inguaggiato et al. (2000), De Genaro et al. (1984), Panichi et al. (1991), junto a los datos del proyecto ITAL170012



6.1.4 Modelo conceptual

Basado en la recopilación bibliográfica y, los resultados anteriores, he realizado el siguiente modelo conceptual esquemático de la zona de estudio (Figura 27). Las unidades hidrogeológicas que componen el sistema multicapa de esta son (i) la unidad de sedimentos detríticos, (ii) la unidad de sedimentos marinos y (iii) la unidad de ignimbrita.

La unidad de sedimentos detríticos (UH-1), está compuesta por depósitos de derrumbes poco litificados datados hasta 10.000 años, cuyo origen se asocia principalmente a la anomalía gravitacional de un nuevo episodio de surgencia. La unidad tiene espesor variable, con su máxima potencia en el oeste de la zona de estudio (100 metros). Hacia Zaro y hacia la costa, se intercala con piroclastos y domos de lava (Fundera), junto con una mayor intensidad de fracturas.

La unidad de sedimentos marinos (UH-2) aflora principalmente en el sector este de la zona de estudio, y está constituida por sedimentos epiclásticos marinos y piroclastos formados durante el colapso de la caldera que dejó la isla bajo el nivel del mar (cercano a 56.000 años). Estos depósitos se encuentran en una matriz de limo, ceniza y arcillas con espesores registrados de 150m. La conductividad hidráulica es mucho menor que las unidades adyacentes lo que le confiere un rol semiconfinante entre las otras dos unidades, aunque esta está dislocada por fracturas que ponen en contacto las otras unidades hidrogeológicas y permite la interacción entre estas.

La unidad de ignimbritas (UH-3) agrupa los depósitos volcánicos de la 3ra fase, reconocidos en la literatura como Toba Verde del Monte Epomeo (METG, por sus siglas en ingles), que en conjunto forman una ignimbrita de más de 500m de espesor. Esta unidad hidrogeológica presenta tanto porosidad primaria como secundaria, donde la conductividad hidráulica es mayor en las fracturas que en la matriz. Su color característico, el verde, es producto de alteraciones hidrotermales pervasivas en contacto con agua de mar, donde se reconocen alteraciones argílicas, propilíticas y xenolitos con alteración propilítica de alta temperatura (**Sbrana et al., 2009**).

Con precipitaciones anuales en promedio de 800mm, el agua meteórica circula por la UH-2 y se manifiestan manantiales de aguas frías a alturas superiores a 200m s n m (ej. n°14). El agua se filtra tortuosamente a través de las fracturas de las unidades exumadas (UH- 3). El agua subterránea fluye principalmente por las UH-1 y UH-3 través de la porosidad de los detritos y las fracturas de la roca, separados parcialmente por la UH- 2. Sin embargo, esta unidad hidrogeológica se encuentra dislocadas por fracturas volcano-tectónicas que generan el alzamiento del Mt. Epomeo permitiendo la interacción entre los acuíferos, siendo más intensa en zonas de mayor exhumación (sector oeste de la zona de estudio).

El agua al filtrarse al sistema está sometida a gradientes entre 150°C/km y 220°C/km (**Carlino et al., 2014**), que luego retorna a la superficie mediante flujos convectivos a través de las fracturas principales y secundarias. El aporte de calor viene dado por un cuerpo magmático a 2km de profundidad que a la vez aporta flujos ricos en CO2(g) (presiones parciales en torno a 1 bar), lo que da origen a diversas fumarolas en toda la isla y en particular en la zona de estudio (Mt. Cito). Este aporte de masa y calor se ve reflejado en pozos de eH negativos, de alta temperatura (57°C-70°C) y relativamente alto contenido de bicarbonato, como los pozos n°4 y n°1, ubicados en el oeste, en la zona de mayor exhumación.

En profundidad, el aporte de gases volcánicos y la disolución de $CO_2(g)$, generan condiciones de alta temperatura y pH ácido, que permite la formación de complejos HS⁻ propicias para el transporte de metaloides (como el As y B) (**Domenico et al. 2017**). Sin embargo, las muestras en superficie muestran contenidos de pH cercanos a 7 que se puede explicar por la absorción protones en procesos de meteorización y reacciones de intercambio iónico

En la bibliografía se muestra que la intrusión se presenta en todo el contorno de la isla (**Cornelio** et al., 1994, Celico et al, 1999), influyendo en la geoquímica de las aguas subterráneo, como por ejemplo las muestras de Zaro (Schmidlin, 2016). Sin embargo, las muestras de la zona presentan relativamente bajas concentraciones de Cl. Si se realiza un análisis de factor salino (Tabla 6), asumiendo que todo el Cl proviene del agua de mar, se obtiene en promedio factor promedio de 3%. La excepción de este caso es la muestra n°6 que presenta valores en torno a 25%, que difieren de la muestra cercana a ella (n°7) que presenta un factor de 1%.

Tabla 10 Factor salino [%]. En este análisis se considera que todo el CI proviene del mar y se utiliza la muestra n°14 como agua representativa de la recarga

1.a	1.b	2	3	4.a	4.b	5	6.a	6.b	7.a	7.b	8.a	8.b	9. a	9.b	10	11.a	11.b	12.a	12.b	13.a	13.b	14
2,7	2,5	3,0	0,2	2,3	5,1	0,1	19,7	21,8	0,9	0,8	1,9	2,0	1,7	1,6	1,5	1,5	1,5	1,2	1,1	0,7	0,6	0,0

Los cationes disueltos en las muestras no siguen la recta de mezcla teórica entre el agua de mar y el agua representativa de la recarga, producto de la interacción agua-roca en la compleja litología del sector, que incluye minerales de alteración formados durante la fase de colapso y subsecuente contacto con agua marina, tanto como con los distintos minerales de estratos de lavas y piroclastos en profundidad, con mayor intensidad debido a las temperaturas. Junto a lo anterior, eventos de precipitación de arcillas, cloritas, muscovita y carbonatos podrían explicar las escasas concentraciones de Ca y Mg. Además, el aporte de Cl junto a otros elementos mayoritarios se puede provenir de otras fuentes, como al aporte profundo con aportes variables de agua de mar o agua marina connata en sedimentos marinos.



Cuerpo Magmatico de profundidad variable

Figura 27 Modelo Conceptual de la zona de estudio. Las flechas azules representan el agua meteórica y su filtración al sistema, las flechas calipso el ingreso y mezcla de agua marina, los naranjas flujos de profundidad como una mezcla variable entre gases y agua y finalmente las flechas amarillas representan el aporte de calor del cuerpo magmático en profundidad. La ubicación de las muestras es sólo referencial.

6.2 Modelo numérico

Con el objetivo de modelar los procesos fisicoquímicos que sufre el agua subterránea, se utiliza el software Crunchflow. Como se menciona en la metodología (Figura 12), se utiliza la estratigrafía del sector de las termas, en un bloque 2D de 1300 x 750m, que representa el acuífero multicapa, con los estratos de detritos, sedimentos marinos y la ignimbrita, que coinciden con las unidades hidrogeológicas UH-1, UH-2 y UH-3 respectivamente.

Con el fin de representar los distintos aportes marinos y gases volcánicos, se plantearon diversos escenarios para evaluar el comportamiento del transporte del flujo y del calor. Como se explica en la metodología, se dejaron una serie de parámetros fijos, iguales entre las simulaciones, que incluyen la configuración mineralógica de las unidades hidrogeológicas, la porosidad o la velocidad del flujo y a al set de posibles minerales a precipitar. Para analizar los resultados, se elaboran figuras de distribución espacial de los distintos parámetros en el sistema (porosidad, temperatura, fracción volumétrica de minerales, concentración de elementos y complejos). Además, para comparar la proporción mineral en el sistema y la composición química de las aguas simuladas con las muestras de terreno, se crearon puntos de observación en el sistema para cada unidad hidrogeológica (Figura 28) Estos puntos mantienen la proporción de la distancia de la zona de termas respecto al mar.



Figura 28 Estructura del modelo numérico. a) Estructura del modelo utilizado para los diagramas de distribución espacial, donde se mide la distancia a partir del punto de origen del modelo; b) puntos de control utilizados para las proporciones de minerales y comparación de concentración de agua subterránea

En total, se realizan siete escenarios (Figura 29). Para cada uno, se utiliza como input una condición geoquímica y se realizan simulaciones a cuatro temperaturas, a temperaturas registradas en superficie (25° y 70°C) y las temperaturas calculadas para el reservorio (170° y 260°C). En estos escenarios, se utilizó el agua representativa de la recarga como concentración inicial en el sistema.

A continuación, se muestran los resultados más relevantes de los escenarios simulados, el total de las figuras creadas se puede consultar en el Anexo V



Figura 29 Esquema de los siete escenarios simulados. Los escenarios 6 y 7 corresponden al efecto de la geoquímica de los extremos composicionales de las muestras: muestras n°6 y muestra n°4 respectivamente.

6.2.1 Escenario 1: Entrada del agua de recarga al sistema

Este escenario evalúa si la interacción del agua de recarga con las unidades, sometida a distintas temperaturas, es capaz de reproducir las concentraciones geoquímicas de las muestras de termas y manantiales. Con este fin, se utiliza como agua de recarga el manantial n°14, caracterizado por su baja conductividad, temperatura de 19,3°C, pH de 7,3 y que circula por UH-1, situado a una cota aproximada de 200m.s.n.m. A continuación, se muestran los hitos más importantes de la interacción agua-roca a distintas temperaturas en este escenario. Se incluyen algunas de las figuras representativas de los modelos como la porosidad, el pH, el volumen de los minerales de interés (m^3 mineral/m^3 medio poroso) y su proporción en los puntos de control, la concentración de elementos mayoritarios en mol/l y la comparación de estas concentraciones respecto a las muestras de las termas. Se puede consultar la totalidad de las figuras en el Anexo V.

A $25^{\circ}C$ se observa un frente de precipitación de calcita independiente de la unidad hidrogeológica, al inicio del sistema, en la zona de recarga, alcanzando un 12% del espacio disponible (Figura 30), mientras que, en el otro extremo del sistema, precipitan bajas concentraciones de arcilla y aún menos microclina en UH-1 y UH-3 (Figura 31). Los minerales formadores de roca presentan bajas disoluciones, sólo las zeolitas redujeron levemente su volumen. Al comparar la concentración del flujo en diagramas binarios con las muestras (Figura 32), este se presenta como un punto.



Distribución espacial de calcita (m^3 mineral/m^3 medio poroso)

Figura 30 Escenario 1 a 25°C. Distribución espacial de la fracción volumétrica de calcita precipitada para seis intervalos de tiempo desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa la fracción volumétrica de calcita (m^3 mineral/m^3 medio poroso). Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28



Distribución espacial de arcillas (m^3 mineral/m^3 medio poroso)

Figura 31 Escenario 1 a 25°C. Distribución espacial de la fracción volumétrica del total de arcillas precipitada para seis intervalos de tiempo, desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa la fracción volumétrica de arcillas (m^3 mineral/m^3 medio poroso) Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28


Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 32 Escenario 1 a 25°. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw

A 70° C la precipitación ocurre en todo el sistema y aún más en la zona de recarga, disminuyendo la porosidad del sistema (Figura 33). El pH aumenta a valores en torno a 7.5, aunque después de los 10.000 años se neutraliza a 7. Los minerales que más interactúan son el diópsido y las zeolitas, aunque estas últimas no se disuelven en el frente de calcita. Los minerales que precipitan en el sistema son arcillas, calcitas y clinocloro (Figura 34), y el frente de precipitación está constituido principalmente por calcita. La precipitación de estos minerales reduce el Ca y el Mg del agua a un nivel similar al agua de las termas, pero la disolución no es suficiente para alcanzar las concentraciones de K y Na (Figura 35).



Figura 33 Escenario 1 a 70°C. Distribución espacial de porosidad para seis intervalos de tiempo, desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa en % Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28



Proporción de minerales y porosidad en puntos de control

Figura 34 Escenario 1 a 70°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 35 Escenario 1 a 70°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw

A **170°C** la precipitación nuevamente se ve limitada al inicio del sistema, lo que disminuye la porosidad de ese sector. En esta misma zona, el un pH tiene valores en torno a 7, mientras que resto del sistema tiene pH alcalino, con valores en torno a 8,3, aunque tiende a disminuir en el tiempo (Figura 36). Dentro de los minerales formadores de roca, la sanidina es la única que se disuelve uniformemente, el diópsido disuelve sólo al inicio del sistema y las zeolitas aumentan su concentración desde la misma zona (Figura 37). Por su parte, la andesina comienza a aumentar su volumen desde el sector opuesto, en la zona de descarga, pero en torno a los 500 años, comienza a disolverse en la zona de recarga (Figura 38). Este comportamiento se observa también en la concentración de SiO₂(aq), el cual tiene un peak de concentración entre los 100 y 1500 años y luego comienza a disminuir. El frente de precipitación se distingue la disolución de los minerales nombrados y la precipitación de albita y feldespato potásico, también se reconoce un aumento de la flogopita (Figura 39). La interacción agua-roca reduce la concentración de Mg y aumenta la de Na y K (Figura 40), aunque estas últimas no alcanzan concentraciones de las termas



Figura 36 Escenario 1 a 170°C. Distribución espacial del pH para 4 intervalos de tiempo, desde 10 a 5.000 años. La escala de colores representa en pH Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28



Distribución espacial de zeolitas (m^3 mineral/m^3 medio poroso)

Figura 37 Escenario 1 a 170°. Distribución espacial de la fracción volumétrica de zeolitas en cuatro intervalos de tiempo desde 10 a 5.000 años. La escala de colores representa la fracción volumétrica de la zeolita (m^3 mineral/m^3 medio poroso). Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28



Distribución espacial de andesina (m^3 mineral/m^3 medio poroso)

Figura 38 Escenario 1 a 170°C. Distribución espacial de la fracción volumétrica de andesina en cuatro intervalos de tiempo desde 10 a 5.000 años. La escala de colores representa la fracción volumétrica de la andesina (m^3 mineral/m^3 medio poroso). Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28.



Proporción de minerales y porosidad en puntos de control

Figura 39 Escenario 1 a 170°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 40 Escenario 1 a 170°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw

A 260°C predomina la disolución de los minerales formadores de roca, generando un frente de disolución en la zona de recarga y en torno a los 5000 años se forma otro frente, esta vez de precipitación, que avanza más lento, que afectan a la porosidad del sistema (Figura 41). De manera similar a la simulación a 170°C, el pH fluctúa entre alcalino a neutro, alcanzando el valor más alto a los 500 años (8.4), en la zona de descarga. En los primeros 500 años, las zeolitas y la sanidina se disuelven, mientras precipita albita, feldespato potásico y andesina, los que se distinguen en los puntos de control (Figura 42). También se muestra un aumento del diópsido, pero en la naturaleza este mineral no es estable a tan bajas condiciones de temperatura, por lo que se considera un error en el modelo. El peak del SiO₂(aq) es más alto que la simulación a 170°C y ocurre antes, entre los 100 y 500 años. Este rápido aumento también se observa en el Na, sin embargo, al comparar los moles con las muestras (Figura 43), no alcanza la concentración de la mayoría de estas. En estos diagramas, se aprecia que la concentración de K es mucho mayor que a 170°C, aunque su mayor concentración se muestra en UH-1, que no presenta estas temperaturas en la naturaleza, mientras que en UH-3 sólo alcanza ordenes similares al Na.



Figura 41 Escenario 1 a 260°. Distribución espacial de porosidad para seis intervalos de tiempo, desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa en % Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28



Proporción de minerales y porosidad en puntos de control

Figura 42 Escenario 1 a 260°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 43 Escenario 1 a 260°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

Del escenario 1 se observa que, a temperaturas superficiales, predomina la precipitación de calcitas, arcillas y clinocloro por sobre la disolución de los minerales formadores de roca, reduciendo principalmente la concentración de Ca. Las zeolitas no son estables a estas temperaturas, por lo que los procesos que las formaron fueron en condiciones distintas. Sobre el comportamiento de las unidades hidrogeológicas, UH-2 no presenta altas variaciones y tiene un comportamiento inerte a altas temperaturas, debido a su concentración de cuarzo e illita, el primero reconocido por su poca reactividad, y la arcilla sólo interactua a pH muy ácidos. Este hecho favorece la modelación puesto que esta unidades hidrogeológicas más reactivas. En cuanto al exceso de Na y K, sólo es posible reproducir un aumento de su concentración a temperaturas mayores a 170°C, aunque estas no alcanzan la concentración observada en las termas. A mayor temperatura (260°C), la disolución de sanidina es más intensa y aumenta la concentración de Na y K, alcanzando el peak de concentración antes, como también se evidencia en el contenido de SiO2(aq), La variación de estas especies se puede revisar en Anexo V.

6.2.2 Escenario 2: Efecto del agua de mar

Los resultados del escenario 1 indican que las interacciones del agua de recarga, aún a altas temperaturas, no reproducen la geoquímica de las muestras analizadas, por lo tanto, en este nuevo escenario, se evalúan los efectos del agua de mar en el sistema utilizando la composición del agua marina presente en **Aiuppa et al. (2006)**. A diferencia del resto de los modelos, se invierte la dirección de flujo, es decir, el input de agua de mar va de derecha a izquierda, con el fin de representar la intrusión marina. A continuación, se muestran los hitos más importantes de la interacción agua-roca a distintas temperaturas bajo las condiciones planteadas en este escenario. Se incluyen algunas de las figuras representativas de los modelos como la porosidad, el pH, el volumen de los minerales de interés (m^3 mineral/m^3 medio poroso) y su proporción en los puntos de observación, la concentración de elementos mayoritarios en mol/l y la comparación de estas concentraciones respecto a las muestras de las termas. A diferencia de las simulaciones anteriores, en los diagramas binarios se incluyen las muestras obtenidas en localidad Lacco Ameno, en proximidad de Zaro (**Daniele, 2000; Di Francia, 2001**), las que son reconocidas por su alta influencia marina. La totalidad de las figuras se encuentran en el Anexo V.

A 25° C se producen dos frentes de precipitación, en la zona de la intrusión marina y en el frente de recarga constituidos principalmente por calcita (Figura 44). En el resto del sistema también precipita microclina (volumen menor a 5%), hecho que no se observa en la naturaleza a temperaturas tan bajas. Al igual que en el escenario 1, dentro de los minerales formadores de roca, sólo las zeolitas variaron levemente su volumen (-1% en punto de observación). En los diagramas binarios (Figura 45), la intrusión se refleja como una línea recta entre los dos extremos composicionales. Las muestras de Zaro (Figura 46) también tienen excesos de K y Na en comparación a la línea de mezcla, sobre todo el K, que supera las concentraciones del mar.



Distribución espacial de calcita (m^3 mineral/m^3 medio poroso)

Figura 44 Escenario 2 a 25°C. Distribución espacial de la fracción volumétrica de calcita precipitada para seis intervalos de tiempo desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa la fracción volumétrica de calcita (m^3 mineral/m^3 medio poroso). Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 45 Escenario 2 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.



Figura 46 Escenario 2 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se incluyen las muestras de San Montano obtenidas de Daniele, 2000 y Di Francia, 2001. Concentración en Mol/kgw

A **70**° los frentes de precipitación son más intensos y el pH se acidifica en UH-1 y UH-3 (6.4) y se mantiene neutro en UH-2. El diópsido y las zeolitas se disuelve más rápidamente que en el escenario 1, antes de los 5000 años. Al igual que en la simulación a 25°C, las zeolitas no se disuelven en el frente de recarga, pero sí lo hacen en el frente de intrusión marina (Figura 47). A diferencia de la simulación de agua de recarga, precipita clinocloro tanto en los frentes de precipitación como en el sistema, además, con menor concentración, precipitan arcillas en el frente de recarga y flogopita y microclina en el sistema, los que se pueden observar en los puntos de control (Figura 48). En los diagramas binarios (Figura 49) se observan disminuciones de K dependiendo de la unidad hidrogeológica, reduciéndose más en UH-3, luego la UH-1 y por último UH-2, pero que finalmente alcanzan la concentración del mar. De manera análoga, el HCO3 y el Ca se reducen por la precipitación de calcitas y arcillas, pero en el tiempo logran la concentración del mar. Nuevamente resalta que, si bien la concentración del mar es mayor que las concentraciones de las termas, el K en las muestras de Zaro supera a la del mar (Figura 50)



Figura 47 Escenario 2 a 70°C. Distribución espacial de la fracción volumétrica de zeolitas disueltas para seis intervalos de tiempo desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa la fracción volumétrica de zeolita (m^3 mineral/m^3 medio poroso). Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28



Proporción de minerales y porosidad en puntos de control

Figura 48 Escenario 2 a 70°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 49 Escenario 2 a 70°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.



Figura 50 Escenario 2 a 70°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se incluyen las muestras de San Montano obtenidas de Daniele, 2000 y Di Francia, 2001. Concentración en Mol/kgw.

A 170°C se produce un frente de disolución en el sector de la intrusión marina, seguido de un frente de precipitación, que modifica la porosidad del sistema (Figura 51). El pH se reduce en el tiempo hasta 4.7 a los 5000 años, aunque en el frente de precipitación se mantiene en valores en torno a 6. Mientras que la sanidina y la andesina se disuelve homogéneamente, el diopsido y las zeolitas se disuelven en el frente de precipitación, disminuyendo intensamente hasta los 1500 años y desapareciendo a los 5000. A diferencia del escenario anterior, la precipitación está dominada por el clinocloro (mayor a 25% en frente de intrusón marina). Otros minerales que se reconocen en los puntos de observación (Figura 52) son arcillas (hasta 10% en frente de recarga), albita (5%), muscovita (4%) y flogopita (1%). Basado en la concentración de $SiO_2(aq)$ (Figura 53), el peak de interacción agua-roca ocurre entre 100 y 1500 años. Este comportamiento también se observa en los otros cationes, donde se reduce el Mg y aumenta la concentración de Na, K y Ca, este último alcanza valores 5 veces mayores que la concentración del mar y luego se reduce en el tiempo, lo que se aprecia en los diagramas binarios (Figura 54). En los diagramas se observa un aumento de HCO3 al inicio de la simulación. En cuanto a las muestras de San Montano, la razón de Na/Mg alcanza a cruzar las muestras (Figura 55), pero aún no es suficiente para explicar las concentraciones más altas de K.



Figura 51 Escenario 2 a 170°C. Distribución espacial de porosidad para cuatro intervalos de tiempo, desde 10 a 5.000 años. La escala de colores representa en % Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28



Proporción de minerales y porosidad en puntos de control

Figura 52 Escenario 2 a 170°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28



Distribución espacial de la concentración de SiO₂(aq) (mol/kgw)

Figura 53 Escenario 2 a 170°C. Distribución espacial de la concentración de SiO₂(aq) para cuatro intervalos de tiempo desde los 10 a 5.000 años. La escala de colores representa la concentración en mol/kgw, con el color blanco como límite superior. Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 54 Escenario 2 a 170°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.



Figura 55 Escenario 2 a 170°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se incluyen las muestras de San Montano obtenidas de Daniele, 2000 y Di Francia, 2001. Concentración en Mol/kgw

A **260**°C es más intenso el frente de disolución en la zona de intrusión salina y la respectiva la reducción pH, alcanzando niveles de pH de 3,8. Si bien la disolución del diópsido tiene un comportamiento similar al de los 170°, las sanidinas y las zeolitas se disuelven más rápido (antes de los 1500 años) y la andesina tiende disolverse en el frente de ingresión marina, pero a precipitar en la zona de recarga hasta los 3000 años. Nuevamente predomina la precipitación de clinocloro en el frente de intrusión marina (más de 25%), seguido por arcillas y muscovita. A diferencia del escenario anterior, si bien dentro del grupo de los feldespatos forma albita, andesina y feldespato potásico, al final de la simulación sólo se presenta una gran concentración de albita (26% en UH-3), y aun aumento progresivo de clinocloro, arcillas y muscovita en los puntos de observación (Figura 56). La concentración de SiO₂(aq) mantiene altas concentraciones por más tiempo que a 170°C (Figura 57), así como también aumenta la concentración de Ca, Na y K y reduce la concentración de Mg, como se observa en los diagramas binarios (Figura 59). La concentración de Na sobrepasa los valores de las muestras de Zaro y apenas alcanza a la concentración de K del grupo de mayor valor (Figura 58).



Proporción de minerales y porosidad en puntos de control

Figura 56 Escenario 2 a 260°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28



Figura 57 Escenario 2 a 260°C. Distribución espacial de la concentración de SiO₂(aq) para cuatro intervalos de tiempo desde los 10 a 5.000 años. La escala de colores representa la concentración en mol/kgw, con el color blanco como límite superior. Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28





Figura 58 Escenario 2 a 260°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se incluyen las muestras de San Montano obtenidas de Daniele, 200w0 y Di Francia, 2001. Concentración en Mol/kgw



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 59 Escenario 2 a 260°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

Del escenario 2 se aprecia que, al igual que el escenario anterior, a 25° y a 70°C, predomina la precipitación por sobre la disolución de los minerales, disolviendo solamente diópsido y zeolitas principalmente. Las principales diferencias ocurren a mayores temperaturas, puesto que la presencia de Mg permite la precipitación clinocloro en el sistema, que a la vez limita la precipitación de los aluminosilicatos. A diferencia del escenario 1, el feldespato que predomina es la albita y sin embargo, la interacción genera más Na que el anterior. Otro fenómeno que diferencia los escenarios es el aumento de bicarbonato (escenario de 170°), sin embargo, no es suficiente para explicar la concentración de las muestras. En cuanto a las altas concentraciones de Ca y Mg, la precipitación no logra disminuir la concentración a rangos de las muestras.

6.2.3 Escenario 3: Aporte leve de agua marina

Si se asume que todo el Cl está dado por el aporte de agua de mar, las termas muestreadas tendrían un aporte marino en torno al 5%, salvo la muestra n°6 por la cual se ha calculado un 23%. La mezcla de 5% de agua de mar se obtiene mezclando en dicha proporción la muestra representativa de la recarga (n°14) y la muestra de agua de mar utilizando el software Phreeqc (Tabla 7). A continuación, se muestran los hitos más importantes de la interacción de la mezcla de agua marina al 5% con el sistema a distintas temperaturas. Se incluyen algunas de las figuras representativas de los modelos como la porosidad, el pH, el volumen de los minerales de intereses (m^3 mineral/m^3 medio poroso), la concentración de elementos mayoritarios en mol/l y la comparación de estas concentraciones respecto a las muestras de las termas. La totalidad de las figuras se pueden revisar en el Anexo V.

A 25° C se forma un frente de precipitación de calcita en la zona de recarga de manera similar a los dos escenarios anteriores. Nuevamente son las zeolitas reducir levemente su volumen (-1%). Al igual que en escenario de muestra de mar, en los diagramas binarios el input se comporta como una recta entre la concentración inicial y la mezcla de 5%, y se observa que la mezcla tiene menos concentración de K que la mayoría de las muestras y un exceso de Mg y Ca (Figura 60).



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 60 Escenario 3 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A **70**°, al igual que los otros escenarios, predomina la precipitación, aunque se compota más como el escenario de agua representativa de la recarga, precipitando en todo el sistema y disminuyendo la porosidad (Figura 61). A diferencia de este último, el pH se reduce a 6.6, y hay una disolución más intensa de las zeolitas. Los minerales que más precipitan en los puntos de control son las arcillas, clinocloro y microclina. La principal diferencia entre el de agua de recarga y este escenario está dada por la proporción de arcillas y zeolitas, que mientras en el primero tienen porcentajes similares (11 y 13% respectivamente), en este las zeolitas se reducen más alcanzando un 7% y las arcillas aumentan a un 15%. (Figura 62) Esta interacciones influyen en la concentración de moles como se observa en los diagramas binarios (Figura 63), el Mg se mantiene reducido hasta los 5000 años, y luego se equilibra con la concentración del input y si bien se hay mayor concentración de SiO₂(aq) que el escenario 1, no hay un incremento observable de K o Na en el sistema. A diferencia de otros escenarios, existe una diferencia entre las unidades hidrogeológicas, donde la UH-2 tiene menos interacción agua-roca que el resto.



Distribución espacial de la porosidad [%]

Figura 61 Escenario 3 a 70°C. Distribución espacial de porosidad para seis intervalos de tiempo, desde 100 a 20.000 años. La escala de colores representa en % Los ejes representan la distancia en metros del punto de origen, para más información ver Figura 28



Figura 62 Escenario 3 a 70°C. Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28.



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 63 Escenario 3 a 70°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A **170°C** se observan fenómenos de disolución y de precipitación que, al igual que en los otros escenarios, forman un frente en el inicio del sistema, en la zona de recarga. El pH a estas temperaturas tiende a disminuir hasta alcanzar valores en torno a 5.9, salvo en UH-2 que alcanza valores de 5.4. El comportamiento de los minerales formadores de roca es similar al escenario de agua de recarga, la principal diferencia es que no hay aumento de andesina al final del sistema y hay un mayor volumen de las zeolitas que abarcan más zonas y mayor volumen de clinocloro y calcita. Otra diferencia del escenario 1, es que no se presentan albita ni feldespato potásico en el punto de control, si no que está dominado por las zeolitas (Figura 64). En cuanto a las concentraciones de los iones, el peak de SiO₂ es más intenso que el escenario 1 pero menos que el dos, y ocurren aproximadamente en el mismo periodo (500 años). En los diagramas binarios se observa como en la UH-3, hay un aumento de Na y K y reducción de Mg y Ca. Si bien la precipitación es capaz de reducir la concentración de Mg y Ca del input a valores dentro del rango de las muestras, la disolución de los minerales no es suficiente para explicar las concentraciones de Na y K de las muestras. (Figura 65).



Figura 64 Escenario 3 a 170°C Proporción de los minerales y sus respectivas fracciones volumétricas en puntos de control. Las columnas, de izquierda a derecha, corresponden a puntos de observación de la UH-1, UH-2 y UH-3. Para más información sobre los puntos de control, consultar ver Figura 28.



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 65 Escenario 3 a 170°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A **260°C** se intensifican la disolución tanto en el frente de recarga como en todo el sistema. Aumenta las variaciones de pH, disminuyendo a 5.5 y en UH-2 disminuye a 4.5. La disolución de los minerales formadores de rocas mantiene el comportamiento del escenario 1, disolviendo tempranamente las sanidinas y las zeolitas, mientas que hay un aumento de andesita. A diferencia del escenario 1, si hay precipitación de clinocloro, aunque esté está limitado a la zona de recarga. En cuanto al resto de los minerales, en los puntos de control (Figura 66) se observa que también existe formación de albita y feldespato potásico, pero está limitada a la presencia de la sanidina (1500 años), puesto que tras la disolución de esta predomina la andesina por sobre el resto (7000 años). El cambio de sanidina a albita y feldespato potásico y luego a andesina en el punto de control, sólo se pudo percibir porque esta simulación alcanzó mayor tiempo de iteración (7000 años). Es necesario recalcar que, como se mencionaba en la metodología, no se está simulando el intercambio iónico (ej, albitización), sino que se está aproximando este proceso con tasas de precipitación y disolución. En los diagramas binarios (Figura 67), se distingue una reducción de Mg y Ca junto a un aumento de K que cubre el rango composicional de la zona. El Na, si bien presenta un aumento de concentración, aun no alcanza los valores más altos.



Proporción de minerales y porosidad en puntos de control





Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 67 Escenario 3 a 260°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

Si bien a temperaturas superficiales $(25^{\circ} \text{ y } 70^{\circ})$ las simulaciones no son capaces de reproducir el comportamiento de los iones, los flujos sometidos a temperaturas más altas $(170^{\circ} \text{ y } 260^{\circ})$ si generan la reducción de Mg y Ca, y el exceso de K, aun para la muestra n°6. Es importante destacar que tanto el K como el Na no precipitan a temperaturas menores por lo que su concentración podría ser un reflejo la interacción a mayor temperatura. Sin embargo, los valores de Na generados, no cubren todo el rango composicional de las termas. Además, la simulación extendida a 260°C (7000 años), permitió mostrar que la formación de albita y feldespato potásico están vinculadas la disolución de sanidina

6.2.4 Escenario 4: Máximo aporte marino registrado

La muestra n°6 destaca por su alta salinidad y contenido de cationes. En base al análisis del cloruro del escenario 3, es decir, asumiendo que el Cl viene del aporte marino, esta tendría un factor de 23%. Sin embargo, esta terma presenta los mismos comportamientos que el resto, donde los iones se hallan fuera de la recta teórica de mezcla entre el mar y el agua de recarga. Esta simulación busca representar el efecto que tendría una muestra sometida a un aporte marino del 25% A continuación, se muestran los hitos más importantes de la interacción agua-roca a distintas temperaturas. A diferencia de los otros escenarios, sólo se presentan la comparación de las simulaciones con las muestras de las termas, sin embargo, la totalidad de las figuras se puede consultar en el Anexo V.

A 25°C, a diferencia de los otros casos, no ocurre frente de precipitación de calcita durante la simulación, salvo en torno a los 20.000 años la zona de recarga, donde su fracción volumétrica no supera el 5%. Como muestran los diagramas binarios (Figura 68), si bien la mezcla al 25% bastarían para alcanzar los valores de Na de la muestra n°6, la concentración de K alcanza sólo la mitad de



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 68 Escenario 4 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A 70° se comporta igual que los escenarios 2 y 3, con pH neutro y predominancia de la precipitación. A diferencia del escenario 3, hay menor contenido de arcillas (7%) y mayor contenido de microclina y flogopita, mientras que, en el frente de precipitación, hay mayor clinocloro. En los diagramas binarios (Figura 69) se observa un aumento de Ca y reducción de HCO₃ y K en los primeros años (antes de 10.000 años), pero luego se alcanzan el valor del input.



Figura 69 Escenario 4 a 70°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A **170**°C predomina la disolución, donde el frente abarca más área que el escenario 3 pero menos que el escenario 2. Junto al aumento de la disolución, disminuye aún más el pH, hasta alcanzar

valores de 4.9, similar a lo que ocurre en el escenario 2. Respecto a la interacción agua-roca, tiene un comportamiento análogo al escenario 3, salvo que como el frente de disolución es más amplio, hay menor volumen de zeolitas, la que son reemplazadas por clinocloro, arcillas, muscovita y albita, y en bajas concentraciones, feldespato potásico. Este hecho produce una reducción de K y un aumento de Ca hasta 3 veces la concentración del input, similar a lo que ocurre en el escenario 2, que se puede observar en los diagramas binarios (Figura 70).



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 70 Escenario 4 a 170°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A **260**°C aumenta la intensidad de disolución, reduciendo el pH a 4,1. En la interacción agua-roca sucede algo similar al escenario 3, la disolución es más amplia e intensa, afectando a diópsidos y andesinas y sanidinas. Los minerales que precipitan en el punto UH-3 son principalmente andesina, albita, clinocloro, y feldespato potásico en orden decreciente. En otras unidades se distingue arcillas y muscovita. A diferencia del escenario 3, al terminar de disolver la sanidina no se limita la

precipitación de albita, pero sí de feldespato potásico. A estas temperaturas, en el punto de control UH-3 se observa que no es solo el Ca que triplica su concentración, sino que también lo hace el K, aunque este último disminuye después de los 5000. El Na aumenta en un 20% y el Mg se reduce durante los primeros 1500 años y luego comienza a equilibrar concentración con la composición del flujo entrante, como se muestra en los diagramas binarios (Figura 68)



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 71 Escenario 4 a 260°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

En este escenario se observa que un input con mayor concentración de iones genera más disolución con la roca. En las simulaciones, a temperaturas de 70°, 170° y 260° la interacción generó altos contenidos de Ca en el agua, distinto al comportamiento de las muestras, pero generó un aumento de K mayor al escenario 3.
6.2.5 Escenario 5: Intrusión marina y gases volcánicos.

Existe un exceso de HCO3 en las muestras de las termas que supera tanto el contenido en el agua de recarga y el mar. Este aporte estaría dado por flujos profundo de $CO_2(g)$ que entra en disolución con el agua subterránea entregando masa y calor. Para representar esta condición geoquímica se equilibra la mezcla de 25% a la presión parcial de $CO_2(g)$ presente en las aguas de Ischia (**Caliro et al., 1999**), utilizando el software Phreeqc. Los principales cambios de esta especiación son aumento de concentración de HCO3 a 3.9e-03 moles/l y una reducción del pH a 5.6. Al igual que el escenario anterior, sólo se presentan la comparación de las simulaciones con las muestras de las termas, sin embargo, la totalidad de las figuras se puede consultar en el Anexo V.

A 25° C no hay cambios importantes ni en la composición química de las aguas ni en el volumen de los minerales. En el diagrama binario (Figura 72), la mezcla se comporta como una recta, que es capaz de cubrir todo el rango composicional de HCO3.



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 72 Escenario 5 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A 70° , al principio de la simulación, predomina la disolución de minerales en un frente, pero después de los 5000 años comienzan a precipitar minerales al otro lado del sistema, en la zona de descarga. Los minerales que más precipitan son arcillas (18%) (más arcillas que escenario anterior), microclina y calcita, aunque esta última comienza a disolverse después de los 1.000 años. A diferencia de los escenarios con mezcla de mar, no precipita ni clinocloro ni flogopita. Esta anomalía mantiene deprimido la concentración de K y aumenta el contenido de Mg y Ca disuelto en las aguas, comportamiento opuesto al observado en las muestras. En cuanto a la concentración de HCO3, se reduce sólo por la calcita que precipita hacia la zona de descarga y luego tiene un comportamiento similar al Na, como se observa en los diagramas binarios (Figura 73)





Figura 73 Escenario 5 a 70°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A **170**°C, al igual que el escenario anterior, se forma un amplio frente de disolución y tras los 5000 años, se forma un frente de precipitación acotado a la zona de recarga. El pH tiene el mismo

comportamiento, estabilizando su valor a 5.0. La interacción agua-roca es similar al escenario anterior, salvo que hay menos concentración de clinocloro en el frente de precipitación y menos concentración de zeolitas en la zona de descarga. Al comparar los diagramas binarios (Figura 74), UH-3 tiene menos concentraciones de Mg y mantiene alta la concentración de Ca en vez reducirla hacia el final de la simulación.



Figura 74 Escenario 5 a 170°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Concentración en Mol/kgw.

A **260**°C se forma nuevamente un frente de disolución desde la zona de recarga y tras los 500 años, precipitan minerales en todo el sistema, como clinocloro, albita y arcillas. A diferencia de otras simulaciones, esta es la que tuvo más tiempo para ejecutarse (alcanzando los 13,000 años), lo que permite apreciar que, si bien en los primero 7000 años se forman minerales como albitas y andesinas, estos son reemplazados por muscovitas, clinocloros y arcillas y finalmente (13.000 años), sólo arcillas y clinocloro. Al analizar los diagramas binarios (Figura 75), se distingue que la interacción agua-roca ocurre en los primeros 500 años, el que coincide con el peak de SiO₂ (aq) en el sistema y luego la química del agua tiende a alcanzar los valores del input.



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 75 Escenario 5 a 260°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw..

A una presión parcial de 0,8 bares de CO2 (g), el bicarbonato disuelto en las aguas cubre todo el rango composicional de las aguas de la zona de estudio. Esta especie, permite que el Ca, Mg y Na se transporten en fases acuosas estables, limitando la precipitación de minerales. Sin embargo, el aporte de CO2(g) no cambia el comportamiento general de la mezcla de 25%, que aumenta la concentración de Ca disuelto. El escenario de 260°C que alcanza los 13,000 años simulados permite observar que la interacción agua-roca más intensa ocurre dentro de los primeros 500 años y que después de los 7000 años, las rocas tienden a alterarse a arcillas y clinocloro. Sin embargo, las concentraciones alcanzan un peak dentro de los primeros 500 años y luego tienden a igualar a condiciones geoquímicas del input, independiente de los procesos tardíos que conllevan a la precipitación de arcillas y zeolitas. Este es escenario el que presenta el pH más bajo y a la véz, el que tiene mayor porcentaje de arcillas precipitadas.

6.2.6 Escenario 6: Extremo composicional de mayor salinidad

Dentro de las termas de la isla, existen 2 muestras geoquímicas que presentan extremos composicionales que destacan sobre el resto. La muestra n°6 es la que presenta mayor salinidad, con contenidos de Cl que alcanzan al 23% de la concentración del mar. Al igual que el escenario anterior, sólo se presentan la comparación de las simulaciones con las muestras de las termas, sin embargo, la totalidad de las figuras se puede consultar en el Anexo V.

A 25° C, a diferencia de los modelos de mezcla al 25%, si se produce el frente de precipitación de calcita limitado a la zona de recarga No hay mayores cambios en el resto del sistema y en los diagramas binarios (Figura 76), la concentración final del Ca es un poco menor a la muestra n°6.



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 76 Escenario 6 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A 70° , al igual que el escenario 3 (mezcla del 5%), hay una alta precipitación al inicio del sistema y en segundo orden precipitaciones graduales hacia la zona de descarga. La interacción agua-roca es similar a la del escenario 3 salvo que la disolución de diópsido y zeolitas es más homogénea, y en particular para las zeolitas, es más intensa. La precipitación de arcillas y microclina se asemeja más al escenario 4 (mezcla del 25%), aunque la precipitación de clinocloro está limitada por el bajo contenido de Mg de la muestra n°6. En los diagramas binarios (Figura 77) se muestra que el Ca y el HCO3 se reducen, mientras que en K y Mg sólo se reducen en UH-3.



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 77 Escenario 6 a 70°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A 170° C existe un frente de disolución, cuya intensidad se sitúa entre el escenario 4 y el escenario 3, pero la principal diferencia es una intensa precipitación en la zona de recarga y un pH más elevado que el resto de los escenarios con mezcla de agua de mar (en torno a 7). El frente está compuesto de clinocloro y calcita. Además, simulación genera precipitación de diópsido en el frente de recarga de UH-2, pero el mineral no precipita a estas temperaturas. En la zona de descarga, precipitación está dominada por la albita por una saturación de Na en el sistema. El volumen

precipitado de calcita es mayor que las otras simulaciones, lo que genera una reducción de Ca, apreciable en los diagramas binarios (Figura 78). El Na no tiene variaciones importantes y llega a la concentración del input antes de los 50 años. El K, HCO3 y SiO₂(aq) están determinados por el frente de disolución/precipitación, manteniéndose en concentraciones bajas. El Mg por su parte, disminuye y no alcanza las concentraciones de la muestra n°6.



Figura 78 Escenario 6 a 170°C Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A 260°C también se forma el frente de disolución/precipitación en la zona de recarga y al igual que el escenario 3. El pH se acidifica en los primero 100 años, pero a los 500 se vuelve alcalino y luego se neutraliza. Se disuelven sólo las zeolitas y la sanidina, mientras que el diópsido se mantiene estable y el modelo genera precipitación de este en la zona de recarga, pero como se mencionaba anteriormente, los piroxenos no se forman a esta temperatura. El frente está dado principalmente por clinocloro, mientras que la alteración de las zeolitas y sanidinas genera andesina, albita y feldespato potásico. Este escenario se destaca por no precipitar arcillas lo que puede estar ligado a su alto pH. El comportamiento de los elementos, como se observa en los diagramas binarios (Figura 79), es más errático que el resto de las simulaciones que, si bien la concentración de Na y K llega a valores más altos que la muestra, estos sufren procesos de precipitación junto a la variación de HCO3 disuelto. El caso es más complejo al analizar el comportamiento del Ca, donde hay eventos de reducción del Ca que genera valores más bajos que la muestra y eventos de incremento de Ca que superan a los de la muestra. El Mg por su lado, se mantiene reducido por lo que dura la simulación.



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 79 Escenario 6 a 260°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

Al hacer circular la condición geoquímica de la muestra n°6, se aprecia que esta no está en equilibrio con la roca, y que mientras que a temperaturas bajas son estables minerales como la calcita, microclina y clinolcloro, a altas temperaturas son estables la andesina y albita. En el sistema se observa una saturación de Na, K y Ca, pero debido a que el Mg y Al están limitados por el frente de clinocloro, a elevadas temperaturas, el programa genera precipitación de plagioclasas en vez de zeolitas o arcillas. El comportamiento de esta condición tiene mucha similitud con el escenario de mezcla al 5% pero con pH más elevados, lo que limita la precipitación de arcillas en el sistema.

6.2.7 Escenario 7: Extremo composicional de mayor temperatura

Siguiendo con las muestras con extremos composicionales, la muestra n°4 reúne varias características que la destacan del resto. Esta muestra fue obtenida de un pozo con profundidades entre 180 y 190m, ubicado a 130 m.s.n.m. en la zona oeste en los flancos de Mt Nuovo. La muestra presenta Eh negativos, temperatura en torno a 60°C, concentración intermedia de HCO3 y una relativa alta concentración de elementos minoritarios. Pertenece, junto a las muestras n°1 y 2, al grupo más alejado de la línea de mezcla conservativa. En el geotermómetro de Giggenbach (1988), son las muestras que arrojan temperaturas de reservorio más altas. Al igual que el escenario anterior, sólo se presentan la comparación de las simulaciones con las muestras de las termas, sin embargo, la totalidad de las figuras se puede consultar en el Anexo V.

A 25° C no hay mayor interacción con el sistema, salvo disolución de zeolitas y debido a las altas concentraciones de Na en el sistema, el programa genera precipitación de microclina. El ph mantiene el valor del input (7,4). En los diagramas binarios (Figura 80), se comporta como un punto. La muestra tiene bajo contenido de Mg y Ca, lo que puede explicar la ausencia del frente de precipitación de calcita y clinocloro observada en los otros escenarios



Figura 80 Escenario 7 a 25°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A 70° C se forma el frente de precipitación/disolución limitado a la zona de recarga, pero también ocurre precipitación en la zona de descarga. El frente, a diferencia de los otros escenarios, está dominado por microclina y en segundo lugar calcita, mientras que la precipitación hacia la zona de descarga está dominada por calcita, arcillas y en menor grado clinocloro. En los diagramas binarios (Figura 81) se muestra como el K y el HCO3 se mantienen reducidos hasta que pasa el peak de SiO₂(aq) entre 500 y 1000 años. La curva entre la concentración inicial y la muestra n° 4, en el diagrama de K vs Mg, cruza por gran parte de las muestras, mientras que en el caso del Na, cubre las muestras con concentraciones bajas de Na y HCO3.



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 81 Escenario 7 a 70°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A **170**°C predomina la disolución en el sistema y de forma más intensa en la zona de recarga formando un frente. El pH se mantiene los valores alcalinos del input (7.4) salvo en la parte de descarga en que aumenta a 7.6. De manera similar al escenario 6, en el punto de observación de la

UH-3, existe un porcentaje importante de albita (12%), calcita (5%), feldespato potásico (4%) y muscovita (2%) y no hay precipitación de aricllas ni zeolitas, y se diferencian por el aumento de andesina (+1%). En los diagramas binarios (Figura 82), mientras se alcanza el peak del SiO₂(aq) a los 500 años, el K y el HCO3 se mantienen reducidos, mientras que el Mg se mantiene bajo durante toda la simulación.



Figura 82 Escenaro 7 a 170°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

A **260**°C el comportamiento del sistema es similar al escenario 6, generando el frente de disolución y el pH en los primeros 100 años disminuye (alcanza a 7) y luego vuelve a aumentar. De manera análoga, se disuelven zeolitas y sanidinas mientras que el diópsido se mantiene estable salvo en la zona de recarga. La precipitación también está dominada por andesina, albita y feldespato potásico. Al analizar los diagramas binarios (Figura 83) se distingue un aumento momentáneo de Na, K y

HCO3, mientras que el Ca y el Mg se mantenían reducidos. Es importante destacar que esta interacción cubre el rango de valores concentración de las termas.



Comparación de geoquímica de agua simulada y muestras de terreno

Figura 83 Escenario 7 a 260°C. Diagramas binarios de iones que participan en procesos de disolución /precipitación. Se grafican las concentraciones del agua simulada en los puntos de control de las unidades hidrogeológicas (ver Figura 28) y las muestras de la campaña de terreno. Las concentraciones están en Mol/kgw.

Este escenario se caracteriza por sus altos valores de pH en comparación con los otros escenarios (mayores a 7.8) Existen semejanzas en los minerales que precipitan con el escenario 6. A bajas temperaturas predomina la estabilidad microclina y altas temperaturas la andesina y la albita. Dentro de las simulaciones es la que mejor que representa las concentraciones de Na en el sistema, elemento que tiende a mantenerse en la fase acuosa a menores temperaturas. Es posible asumir que el SiO₂(aq) es un indicador de los procesos de disolución en el sistema, y en estos escenarios el peak de concentración ocurre en los primeros años de simulación (antes de los 500) y disminuye más rápido que los otros escenarios con mezcla de agua de mar.

7. Discusiones

7.1 Comparación entre modelo conceptual y numérico

7.2.1 Hidrogeoquímica

La geoquímica de las termas muestra que hay altas concentraciones de Na y K que no se pueden explicar sólo por la mezcla de agua de mar, y bajas concentraciones de Ca y Mg, que están por debajo de la recta de mezcla

En los escenarios, estos comportamientos están fuertemente ligados a la temperatura: La disminución de Ca ocurre a principalmente a temperaturas superficiales (25°-70°C), la reducción de Mg ocurre a mayores temperaturas (70°, 170°, 260°), el aumento de K ocurre dentro a temperaturas del reservorio (170° y 260°C), y el Na sólo aumenta a altas temperaturas (260°C). Si bien la disolución de las zeolitas el diópsido comienza a los 70°C, no es hasta que comienza a interactuar la sanidina que se comienzan aportes importantes en la concentración de Na y K.

En ambientes geotermales, **Giggenbach** (**1998**), expone 2 reacciones químicas en donde el feldespato potásico y la albita se alteran a micas (muscovita y clorita), lo que genera una disminución del Mg y aumento de Na y K. En las simulaciones, a altas temperaturas, se observan frentes de precipitación de clinocloro, pero la muscovita sólo precipita en el escenario 5, donde se considera el aporte de CO_2 volcánico. El aumento de Na y K está dado principalmente por el equilibrio entre la disolución de sanidina y la precipitación de albita, andesina y feldespato potásico.

 $2 \ albita + 0.8 \ Kfeld + 1.6H_2O + Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8musco + 0.2clincloro + 5.4SiO_2(aq) + 2Na^+ \\ 0.8 \ Kfeld + 1.6 \ agua + Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \Leftrightarrow 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \iff 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \iff 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \iff 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \iff 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \iff 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \iff 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \iff 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ Mg^{+2} \iff 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ muscovita + 0.8 \ muscovita + 0.2 \ clinocloro + 5.4SiO_2(aq) + 2K^+ \\ 0.8 \ muscovita + 0.8 \ muscovita +$

Al comparar la concentración de estas especies con la temperatura (Figura 84) se observa una dependencia positiva en el Na y una proporcionalidad inversa en el Mg. El K y el Ca presentan mayor dispersión de datos y es más difícil reconocer una tendencia fija. Este último par de elementos son los que tienen mayor variación de concentración en temperaturas someras, donde predomina la precipitación por sobre la disolución, por lo que su concentración puede estar determinada por la velocidad del flujo. Además, en los distintos escenarios, a temperaturas superficiales no hubo precipitación de minerales que contengan Na, por lo que, en base a lo expuesto, se podría atribuir la composición de Na y Mg de las muestras a la interacción con la UH-3 en profundidad.



Figura 84 Cationes v/s temperatura. a) Na v/s T° b) Mg v/s T° c) K v/s T d) Ca v/s.T°. Las concentraciones están en [mg/L].

Otros factores importantes para la interacción con la roca es la cantidad actividad y concentraciones de los iones en el flujo, que influyen en el pH y la disponibilidad de elementos para precipitar minerales. El pH es determinante en la precipitación de algunos minerales, como las arcillas, donde se posible observar que, en el escenario de gases volcánicos, de pH más acido, tiene la mayor concentración de arcillas, mientras que en el escenario de mayor pH que corresponden a los casos de los extremos composicionales (escenario 6 y 7), no ocurre la precipitación. Que no ocurra la precipitación de un determinado tipo de mineral, permite la disponibilidad de cationes para que precipite otra especie, los más determinantes en este caso sería la concentración de Al y Mg.

En el escenario donde se utiliza el agua representativa de la recarga, no hay una intensa disolución de los minerales formadores de roca y genera baja concentración de Na y K, al igual que la falta de Mg impide la precipitación de clinocloro. Pero si se aumenta mucho la cantidad de solutos, como el caso de la mezcla al 25%, hay un cambio en los minerales más estables y el sistema empieza a aumentar el contenido de Ca disuelto y no es capaz de reducir el Mg a niveles tan bajos como las muestras.

En la Figura 85 y Figura 86 se realiza una comparación entre las simulaciones a 170° y a 260°C observando sólo el punto de control de la UH-3. Dentro de las mezclas que mejor representa las

composiciones geoquímicas es la mezcla al 5% de agua de mar a altas temperaturas, aunque carece del aporte de bicarbonato de la disolución del CO_2 volcánico, mientras que los escenarios de extremos composicionales, la interacción de la muestra representativa de los flujos profundos (muestra n°4) es la que abarca mejor a las muestras.



Figura 85 Diagrama binario. Comparación entre escenarios a 170°C.



Figura 86 Diagramas binarios, comparación entre escenarios a 260°C

7.2.2 Aportes de flujos profundos: flujos convectivos

En el balance hídrico realizado por **Celico et al. (1999)**, el agua de recarga no es suficiente para cubrir el bombeo de pozos y la salida de agua hacia el mar, y los autores atribuyen este déficit a la falta de considerar los flujos convectivos con aportes marinos facilitados por altos gradientes termales de la isla.

Si utilizamos un promedio de los gradientes de temperatura observados en la isla (150°C/km y 220°C/km **Carlino et al., 2014**) y considerando que en superficie las termas tienen temperaturas en torno a los 50°C, la mezcla debiese ocurrir en tonto a un kilómetro de profundidad. Usando la aproximación de Ghyben-Herzberg y considerando la densidad del agua dulce y salina como 1 g/cm³ y 1,025 g/cm³ respectivamente, en la zona este que tiene un nivel piezométrico más bajo (Figura 16), la zona de mezcla estaría a 165m, y en la zona oeste estaría a 1230m de profundidad. Si bien esto permite hacer una aproximación de donde comienza el domino de agua marina, debido al gradiente de temperatura en la isla y producto de sus flujos convectivos y su consecuente cambio

de difusión y densidad, no es posible aplicar esta aproximación. El límite se comporta como una zona de transición, que a la vez está limitado por la heterogénea conductividad de los medios fracturados, volviéndose más complejo establecer el dominio de agua marina en profundidad. Sin embargo, en el diagrama binario de las muestras, en que se compara el Cl con la temperatura (Figura 19 d), existe una buena correlación del Cl con la temperatura, por lo que es posible que el flujo profundo tenga un aporte marino.

Así, se puede definir el flujo profundo como formado por dos partes, por un lado, está la intensa interacción de agua con leve aporte marino con las ignimbritas de la segunda fase a altas temperaturas, por otro el bicarbonato y el sulfuro disuelto como consecuencia de aportes gaseosos de la cámara magmática. En las simulaciones, el Na y en menor grado el K, son poco reactivos a bajas temperaturas y tienden a mantener la concentración del input. Por otro lado, el rango de concentración de HCO3 de las muestras sólo se alcanza con la disolución de CO2(g). Estos flujos se elevan a la superficie producto de movimientos convectivos, donde ocurren procesos de precipitación y mezclas con agua meteórica.

Una falencia importante al considerar el aporte de flujos en profundidad son los tiempos de residencia. El peak de interacción agua-roca, basado en las concentraciones de $SiO_2(aq)$, suficiente para explicar el rango composicional de las termas de Ischia a altas profundidades es entre 100 a 500 años, que puede aumentar fácilmente si se piensa que el agua de recarga tiene que descender un kilómetro y luego volver a subir. Los análisis de tritio en las aguas subterráneas de la zona (**De Gennaro et al., 1983**), indican un tiempo de residencia corto que contradice lo expuesto anteriormente, sin embargo, esto se puede explicar producto del sistema multicapas, donde hay acuíferos donde el agua tiene menos tiempos de residencia (UH-1) que sería responsable este aporte. **Panichi et al. (1991**) registró concentraciones bajas de tritio en fumarolas en la isla, lo que favorecería la hipótesis. Es necesario evaluar los tiempos de residencia en pozos profundos para complementar el análisis.

7.2.3 Conductividad hidráulica en fracturas y efecto del sismo.

Es necesario indicar que no todas las fallas y fracturas tienen el mismo comportamiento. Si bien, los estudios estructurales de la isla muestran que es una zona con gran densidad de lineamientos estructurales y fracturas (**Zuppeta et al., 1993; Molin et al. 2003**), los pozos de aguas termales están limitados en la zona norte y oeste, a cotas menores de los 200 m.s.n.m. Algunos autores (**Chiodini et al., 2004; Piscopo et al. 2019**), proponen que algunas fallas que bordean el bloque surgente del Mt Epomeo pueden ser barreras de baja permeabilidad, inferido por la medición de suelos con alto flujos de CO2 cerca de campos de fumarolas, y que este mismo nivel de alteración, y, por ende, el mismo rol hidrogeológico puede estar en otras fallas que bordean el bloque. Aunque las anomalías de temperatura localizadas pueden deberse al sesgo que hay en la distribución de los pozos, ya que las termas tienen un objetivo principalmente turístico y están ubicadas en las zonas más favorables económicamente, por lo que limita la información que se maneja en profundidad hacia zonas más elevadas.

En el escenario de alta temperatura que alcanzó mayor los 13.000 años (Escenario 5 a 260°C), después de la precipitación de albita, andesina y feldespato potásico (primeros 5.000 años), estas se volvieron a disolver, y después de los 10.000 años, los minerales más abundantes corresponden a arcillas y clinocloro. Entendiendo que agua fluye en medio fracturado, aquellas fracturas más antiguas, tendrán mayor contenido de arcilla y por ende irá disminuyendo su permeabilidad,

mientras que las más jóvenes serán más conductivas. En la actualidad no se ha realizado un análisis de la temporalidad de las estructuras, pero una aproximación se podría realizar analizando el tipo de relleno de estas.

Frente a un sismo, donde se produce un cizalle entre las fracturas, puede significar la reapertura de antiguos conductos y facilitar el flujo en la vertical. No necesariamente significaría un cambio en la química puesto que es la misma roca a la que se está en contacto, pero si puede producir anomalías de temperatura en superficie y al aumento de gases disueltos aportados desde la cámara magmática. Aun no hay suficiente información como para asumir que los elementos minoritarios provengan de la cámara magmática o de la intensa interacción con la roca.

Al analizar la variabilidad temporal de los elementos mayoritarios no se observa un hito claro en las muestras de 2017 y 2018. Las concentraciones muestran alta variabilidad en años anteriores al sismo, sobre todo en las concentraciones de Na y Cl (n° 6 y n°7), que se pueden atribuir a variaciones estivales donde se aumenta el bombeo en temporadas de turismo que podrían modificar el límite entre agua dulce y marina. Si bien existen relatos de mayor actividad en fumarolas y aumento de niveles y temperaturas en pozos durante el sismo de 2017, la falta de monitoreos de niveles estáticos y monitoreos hidrogeoquímicos de elementos minoritarios y traza de mayor frecuencia en los pozos, impide identificar el efecto del sismo en la química de las aguas.

7.2 Limitantes del modelo

Dentro de las limitaciones del modelo numérico se pueden reconocer (i) limitaciones asociadas a la base de datos, (ii) limitaciones asociadas a la estructura del software y (iii) limitaciones asociadas a las simplificaciones.

Todos los softwares que reproducen reacciones químicas están limitados por la cantidad de información termodinámica y cinética que se tenga sobre las especies. A modo de ejemplo, en el database utilizado en las simulaciones, no existe información del comportamiento de la especie NaHCO3(aq) a altas temperaturas por lo que no se pudo incluir. Esto resulta aún más restrictivo en las fases sólidas que, si bien existe abundante información termodinámica de los minerales, la información cinética es limitada y en algunos casos no existe en absoluto. Un caso importante para de este último punto es el vidrio volcánico, que es la fase sólida más propensas a alterase, aunque indirectamente está representado por las zeolitas del sistema.

Para el cálculo de precipitación/disolución de los minerales se utilizaron sólo las tasas de reacción independientes de otras especies. Esto puede generar errores como la precipitación de minerales a temperaturas más bajas, como el caso de la microclina a temperaturas superficiales o la precipitación de diópsido, que limitan la disponibilidad de cationes como el K y Na. Sin embargo, el volumen precipitado de estos minerales es mucho menor al resto, por lo que no afecta considerablemente los resultados. De manera similar, en algunos minerales no se contó con la energía de activación, por lo que mantuvo una tasa de reacción independiente de los cambios de temperatura, lo que significó entre otras cosas, que la única arcilla dominante fuera la kaolinita en temperaturas de reservorio.

Dentro de las limitaciones asociadas a la estructura del software, está el hecho de que las fases sólidas, en cada celda, tienen fijado un determinado volumen y una superficie de reacción, definida inicialmente por el input de concentración. Los minerales presentes en las unidades se presentan

en fenocristales tanto como en la matriz, pero el software no reconoce minerales con distintas áreas superficie, si no que calcula un *bulk surface area* según el volumen molar, la fracción volumétrica y el peso molecular de la fase. Además, este cálculo implica que el agua está en contacto con todos los minerales del espacio, lo que no refleja el comportamiento real. En un medio fracturado la interacción depende, aparte de las propiedades del mineral, de la cercanía a las fracturas y vetillas que pongan en contacto a la roca con el fluido, por lo que la intensidad de la interacción agua-roca simulada será mayor a la real.

En cuanto a los limites asociados a simplificar el modelo, siguiendo con los tipos de reacciones, la interacción agua- roca se simplificó a sólo reacciones de precipitación y disolución y se dejó de lado el intercambio iónico, reacción que puede cambiar la composición del agua sin necesidad de disolver en totalidad el mineral, que es importante para los procesos como la albitización. Si bien esto se buscó representar con la precipitación de albita, existieron escenarios en que el volumen final de plagioclasas en el sistema era mayor a la inicial, que significó que más cationes fueran incorporados a la fase sólida.

Otras simplificaciones del modelo numérico incluyo limitar las especies acuosas y sólidas disponibles Un ejemplo de esto es que al seleccionar las fases secundarias basado en la especiación de Phreeqc, se dejaron fuera fases que, si bien eran de menor concentración que el resto, podrían aportar al transporte de cationes, pero aumentaban el tiempo que toman en ejecutarse las simulaciones. Otra simplificación, quizás de mayor relevancia ha sido la de no incluir al hierro en el modelo. La ausencia del sistema Fe implica dejar fuera minerales como la esmectita, soluciones solidas de la clorita y algunas zeolitas. Estos minerales, que si bien se buscaron reemplazos de minerales de la misma familia o con propiedades similares (ej. la montmorillonita que pertenece al grupo de la esmectita), son de particular interés para observar los efectos del sismo, como se ha visto en variaciones geoquímicas de elementos metálicos y metaloides en las aguas de Amatrice-Norcia asociados a un enjambre sísmico (**Domenico et al., 2017**). En los análisis temporales se observó que las variaciones más importantes fueron en elementos traza, específicamente en los metales y metaloides, por lo que conocer la proporción minerales de hierro en profundidad es clave para reconocer su comportamiento. Sin embargo, en el análisis de los elementos mayoritarios, al incluir minerales de la misma familia, el error es menor.

En cuanto a las simplificaciones asociadas al flujo, en el sistema existen flujos verticales favorecidos por las estructuras y movimientos convectivos producto del gradiente termal. En esta simulación solo se consideró el transporte en la horizontal y no permite la interacción entre las unidades hidrogeológicas que, entre otras cosas, podría significar mayor precipitación de minerales en UH-2. Otra limitante importante en la simulación de los flujos convectivos es el gradiente de temperatura. Si bien se puede estudiar el comportamiento del sistema a determinadas temperaturas, es el transporte en un gradiente el que determina la estabilidad de componentes en el flujo, por lo que el peak de interacción agua-roca observado en el modelo (en los primeros 500 años), sería más dinámico y se podría comparar de forma efectiva los diversos escenarios. De manera similar, el hecho que los procesos se estudien por separado los procesos de la isla (intrusión marina, aporte de CO2 y niveles de mezcla), reduce los cambios espaciales que hay en el sistema, lo que podrían generar condiciones únicas que no se tuvieron en cuenta en este trabajo. Sin embargo, se logró reconocer los minerales estables en las distintos escenarios y temperaturas superficiales, por lo que es posible deducir las interacciones que sufriría el agua en su ascenso desde el reservorio a la superficie

8. Conclusiones

Ischia es una isla volcánica activa con un complejo sistema hidrotermal, el que circula principalmente por medios fracturados compuesto por depósitos volcano-sedimentario sobrepuestas. Es un sistema con una alta anisotropía y heterogeneidad producto del alzamiento en bloque de la caldera del volcán que disloca y exhuma los acuíferos. El agua subterránea está sometida a gradientes de temperatura que alcanzan valores entre 150°C/km y 220°C/km generando flujos convectivos que conlleva mezclas con flujos profundos y agua de mar.

La zona septentrional de la isla es de particular interés, puesto que el control estructural genera el el mayor desnivel (de 700 a 200m en menos de un kilómetro) y coincide con el lugar donde se han generado los epicentros de los últimos terremotos. A partir de la química de las termas y con la información de la geología en profundidad, se reconocen los procesos mencionados anteriormente además de una intensa interacción agua-roca.

A partir de la recopilación bibliográfica, es posible realizar un modelo conceptual de la zona de estudio, reconociendo 3 unidades hidrogeológicas: la unidad de detritos (UH-1), la unidad de sedimentos marinos (UH-2), y la unidad ignimbrítica (UH-3). Estas 3 unidades forman un sistema multicapa en donde UH-2 se comporta como semiconfinante, aunque las fallas permiten el contacto entre unidades. Estas estructuras permiten el ascenso de flujos hidrotermales, generando matinales con temperaturas de 49°C (La Rita, n° 9).

Las termas de la zona de estudio son principalmente bicarbonatadas, cuya química se debe en mayor parte a la interacción agua-roca en profundidad y al aporte de gases volcánicos ($CO_{2(g)}$ y en menor medida $SO_{2(g)}$). Según la concentración de Cl en las muestras, la mayoría tendría una contribución de agua de mar hasta un 5%. Frente a la mezcla conservativa entre de agua representativa de la recarga y el agua de mar, las aguas termales presentan concentraciones más altas de Na y K y menores de Ca y Mg.

La modelación numérica muestra que la interacción agua-roca depende fuertemente de la temperatura y que los cationes disueltos en el agua son producto de la alteración de las sanidinas y plagioclasas. La interacción de estos minerales fue observada sólo a temperaturas de reservorio, a condiciones mayores de 170°C. La precipitación de los minerales está determinada por el pH y la saturación de cationes, así se observó que la disolución de sanidina y zeolitas permite en un comienzo la precipitación de andesinas, albitas y feldespato potásico que luego se alteran a clinocloro y arcillas. Estas reacciones generan un enriquecimiento de K y Na, y empobrecimiento de Mg en el agua subterránea. Los escenarios que mejor representaron la geoquímica de las muestras de aguas termales fueron el escenario con aporte leve de agua de mar (5%) y el extremo composicional de flujos profundos (muestra n°4).

A temperaturas más bajas (menores a 70°C), predomina la precipitación, microclina, muscovitas y carbonatos. La reducción del Ca está dada por las arcillas y los carbonatos, estos últimos favorecidos por el aporte de $CO_{2(g)}$ volcánico. La precipitación de microclina y muscovita también genera una disminución de K. Las reacciones mencionadas hacen que la concentración de K y Ca en los fluidos tengan rangos más amplios frente a una misma temperatura, dependiendo del tiempo de remanencia y la trayectoria del agua en las distintas unidades hidrogeológicas y profundidades.

Las simulaciones permiten concluir que la composición geoquímica de las aguas termales es un reflejo de las reacciones que pasan en profundidad. Si se utiliza el gradiente registrado en los pozos profundos de la zona oeste de la isla, la interacción a temperaturas de reservorio (170°-260°C) ocurriría a 1 km de profundidad, que coincide con el comienzo de la zona de transición al agua marina que junto a los gases volcánicos influyen en la interacción agua-roca. El agua del reservorio se desplaza a la superficie mediante flujos convectivos y a través de las estructuras y fallas, diluyéndose por el contacto de agua meteórica.

8.1 Recomendaciones

Si bien las simulaciones no logran reproducir en una única iteración la composición de todas las muestras de las termas, si permite reconocer reacciones que ocurren a altas temperaturas. Es sustancial mantener cuidado al interpretar los resultados por las limitantes que se tiene tanto en el software, como falta de información geológica de la zona. Con el fin de caracterizar de mejor forma el sistema de Ischia, desde el punto de vista de la modelación numérica, sería necesario incorporar a la simulación el gradiente de temperatura registrado y flujos convectivos, junto con una base de datos que tenga más completa respecto a fases sólidas y sus propiedades cinéticas.

Desde el punto de vista geológico, resulta pertinente realizar campañas de terreno para observar los minerales de alteración que se encuentran rellenando las diferentes estructuras de la isla, además de analizar el tipo de arcillas que caracteriza UH-2 con el fin de tener más información del sistema geotermal. Respecto a la intrusión marina, un aporte sería estudiar el comportamiento del límite mar/agua dulce en condiciones de alta temperatura y en profundidad en el contexto de medios fracturados.

9. Bibliografía

- Acocella, V., Cifelli, F., & Funiciello, R. (2001). The control of overburden thickness on resurgent domes: Insights from analogue models. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *111*(1–4), 137–153. <u>https://doi.org/10.1016/S0377-0273(01)00224-4</u>
- Acocella, V., & Funiciello, R. (1999). The interaction between regional and local tectonics during resurgent doming: the case of the island of Ischia, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 88(1–2), 109–123. https://doi.org/10.1016/S0377-0273(98)00109-7
- Acocella, V., Salvini, F., Funiciello, R., & Faccenna, C. (1999). The role of transfer structures on volcanic activity at Campi Flegrei ž Southern Italy /, 123–139.
- Aiuppa, A., Avino, R., Brusca, L., Caliro, S., Chiodini, G., D'Alessandro, W., ... Valenza, M. (2006). Mineral control of arsenic content in thermal waters from volcano-hosted hydrothermal systems: Insights from island of Ischia and Phlegrean Fields (Campanian Volcanic Province, Italy). *Chemical Geology*, 229(4), 313–330. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.11.004
- Alessio, G., Esposito, E., Ferranti, L., Mastrolorenzo, G., & Porfido, S. (1996). Correlazioni tra sismicità ed elementi strutturali nell'isola d'Ischia.pdf. *Il Quaternario*, *9*, 303–308.
- Barberio, M. D., Barbieri, M., Billi, A., Doglioni, C., & Petitta, M. (2017). Hydrogeochemical changes before and during the 2016 Amatrice-Norcia seismic sequence (central Italy). *Scientific Reports*, 7(1), 1–12. <u>https://doi.org/10.1038/s41598-017-11990-8</u>
- Braun, T., Famiani, D., & Cesca, S. (2018). Seismological constraints on the source mechanism of the damaging seismic event of 21 August 2017 on Ischia island (Southern Italy). *Seismological Research Letters*, 89(5), 1741–1749. <u>https://doi.org/10.1785/0220170274</u>
- Bresciani, E., Cranswick, R. H., Banks, E. W., Batlle-Aguilar, J., Cook, P. G., & Batelaan, O. (2018). Using hydraulic head, chloride and electrical conductivity data to distinguish between mountain-front and mountain-block recharge to basin aquifers. *Hydrology and Earth System Sciences*, 22(2), 1629–1648. https://doi.org/10.5194/hess-22-1629-2018
- Brown, R. J., Civetta, L., Arienzo, I., D'Antonio, M., Moretti, R., Orsi, G., ... Menzies, M. A. (2014). Geochemical and isotopic insights into the assembly, evolution and disruption of a magmatic plumbing system before and after a cataclysmic caldera-collapse eruption at Ischia volcano (Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 168(3), 1–23. <u>https://doi.org/10.1007/s00410-014-1035-1</u>
- Brown, R. J., Orsi, G., & De Vita, S. (2008). New insights into Late Pleistocene explosive volcanic activity and caldera formation on Ischia (southern Italy). *Bulletin of Volcanology*, 70(5), 583–603. <u>https://doi.org/10.1007/s00445-007-0155-0</u>

- Caliro, S., Panichi, C., & 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. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 90(3–4), 219– 240. <u>https://doi.org/10.1016/S0377-0273(99)00027-X</u>
- Capaldi, G., Civetta, L., & Gillot, P. 1985. Geochronology of Plio-Pleistocene volcanic rocks from Soudthern Italy. Rend. Soc. Geol. It.Min. Petr., 40, 25-44
- Carapezza M., Hauser S., Parcelo F., Scelzi E., Valenza M., Favara R y Guerrieri S., 1988. Preliminary studies on the geotermal fluids fo the island of Ischia: gas geochemistry. Rend Soc.Ital. Miner Petrol., 43: 967-974.
- 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*, 62, 177–196. https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.06.052
- Celico, P., Stanzione, D., Esposito, L., Formica, F., Piscopo, V., & Maria de Rosa, B. (1999). La complessita idrogeologica di un'area vulcanica attiva: L'isola d'Ischia (Napoli-Campania). *Bolletino Societa Geologica Italiana*, *118*, 485–504.
- Chiodini, G., Avino, R., Brombach, T., Caliro, S., Cardellini, C., De Vita, S., ... Ventura, G. (2004). Fumarolic and diffuse soil degassing west of Mount Epomeo, Ischia, Italy. *Journal* of Volcanology and Geothermal Research, 133(1–4), 291–309. https://doi.org/10.1016/S0377-0273(03)00403-7
- Civetta, L., Gallo, G., & 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. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 46(3–4), 213–230. <u>https://doi.org/10.1016/0377-0273(91)90084-D</u>
- Corniello, A., de Riso, R., Ducci, D., & Napolitano, P. (1994). Salt water intrusion in the Ischia Island (Southern Italy). In *13th SWIM (Salt Water Intrusion Meeting)* (pp. 363–371).
- Cubellis, E., Carlino, S., Iannuzzi, R., Luongo, G., & Obrizzo, F. (2004). Management of historical seismic data using GIS: The Island of Ischia (Southern Italy). *Natural Hazards*, *33*(3), 379–393. https://doi.org/10.1023/B:NHAZ.0000048465.40413.17
- Daniele, L (2000). Contenuto di elementi pesanti nelle acque dell'isola d'Ischia: prospezione del settore occidentale. Universitá degli Studi di Napoli FEDERICO II
- Daniele, L. (2004). Distribution of arsenic and other minor trace elements in the groundwater of Ischia Island (southern Italy). *Environmental Geology*. <u>https://doi.org/10.1007/s00254-004-1018-z</u>

- De Gennaro, M., Ferreri, M., Ghiara, M. R., & Stanzione, D. (1984). Geochemistry of thermal waters on the island of Ischia (Campania, Italy). *Geothermics*, *13*(4), 361–374. <u>https://doi.org/10.1016/0375-6505(84)90050-6</u>
- De Vita, S., Sansivero, F., Orsi, G., & Marotta, E. (2006). Cyclical slope instability and volcanism related to volcano-tectonism in resurgent calderas: The Ischia island (Italy) case study. *Engineering Geology*, 86(2–3), 148–165. https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2006.02.013
- 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 k.y. Special Paper of the Geological Society of America, 464(10), 193–239. <u>https://doi.org/10.1130/2010.2464(10)</u>
- Dei, G., & Urbani, R. (2012). Ambiente Rischio Comunicazione.
- della Seta, M., Marotta, E., Orsi, G., de Vita, S., Sansivero, F., & Fredi, P. (2012). Slope instability induced by volcano-tectonics as an additional source of hazard in active volcanic areas: The case of Ischia island (Italy). *Bulletin of Volcanology*, 74(1), 79–106. <u>https://doi.org/10.1007/s00445-011-0501-0</u>
- Di Francia, S. (2001) Distribuzione degli elementi potencialmente tossici nelle acque dell'Isola d'Ischia. Universitá degli Studi di Napoli FEDERICO II
- Di Napoli, R., Aiuppa, A., Bellomo, S., Brusca, L., D'Alessandro, W., Candela, E. G., ... Valenza, M. (2009). A model for Ischia hydrothermal system: Evidences from the chemistry of thermal groundwaters. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *186*(3–4), 133–159. <u>https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2009.06.005</u>
- Di Napoli, R., Martorana, R., Orsi, G., Aiuppa, A., Camarda, M., De Gregorio, S., ... Valenza, M. (2011). The structure of a hydrothermal system from an integrated geochemical, geophysical, and geological approach: The Ischia Island case study. *Geochemistry*, *Geophysics, Geosystems*, 12(7), 1–25. <u>https://doi.org/10.1029/2010GC003476</u>
- Di Napoli, R., Federico, C., Aiuppa, A., D'Antonio, M., & Valenza, M. (2013). Quantitative models of hydrothermal fluid-mineral reaction: The Ischia case. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *105*, 108–129. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.11.0394
- Estación meteorológica de la isla de Ischia http://www.ischiameteo.com/clima_di_ischia.shtm, visitado el 06 de junio de 2019
- Fedi M., Rapolla A., 1987. The Campanian Volcanic Area: analysis of the magnetic and gravimetric anomalies. Bollettino della Societa Geologica Italiana 106, 793–805

- Fedi, M., Cella, F., D'Antonio, M., Florio, G., Paoletti, V., & Morra, V. (2018). Gravity modeling finds a large magma body in the deep crust below the Gulf of Naples, Italy. *Scientific Reports*, 8(1), 1–19. <u>https://doi.org/10.1038/s41598-018-26346-z</u>
- Fitts, C. R. (2013). Computer-Assisted Flow Modeling. Groundwater Science. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-384705-8.00009-1
- Giggenbach W.F., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. Geochim. Cosmochim. Acta 52, 2749-2765.
- Gillot, P. Y., Chiesa, S., Pasquaré, G., & Vezzoli, L. (1982). <33,000-yr K-Ar dating of the volcano-tectonic horst of the Isle of Ischia, Gulf of Naples. *Nature*, 299(5880), 242–245. https://doi.org/10.1038/299242a0
- Gillot P.Y., 1985. The recent volcanic activity in the gulf of Naples: compared evolution of Ischia and Phlegrean Fields. Abstracts, [AVCE] Scientific Assembly, Giardini di Naxos, 1985.
- Gruppo di Lavoro INGV sul terremoto dell'isola di Ischia (2017). Rapporto di sintesi preliminare sul Terremoto dell'isola d'Ischia (Casamicciola) M4.0 del 21 agosto 2017 (6 settembre 2017), doi: 10.5281/zenodo.886045

Guglielminetti, M., 1986. Mofete geothermal fields. Geothermics 15, 781–790.

- Inguaggiato, S., Pecoraino, G., & D'Amore, F. (2000). Chemical and isotopical characterisation of fluid manifestations of Ischia Island (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 99(1–4), 151–178. <u>https://doi.org/10.1016/S0377-0273(00)00158-X</u>
- INGV working group. (2017). Rapporto di Sintesi sul terrremoto dell'isola d' Ischia (Casamicciola) M4.0 del 21 Agosto 2017. https://doi.org/10.5281/zenodo.886045
- Jara, M. (2016). Simulación de sistemas hidrotermales mediante modelos de transporte reactivo: El caso de San Felipe - Los Andes, Chile Central. Universidad de Chile. Retrieved from http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/140864
- Kleeberg Hurtado, M. A. (2018). Simulación de flujo másico y calor en medios fracturados, escenarios a partir del caso de estudio Ploemeur, Francia. Universidad de Chile.
- Lasaga A. C. (1984) Chemical-kinetics of water-rock interactions.J. Geophys. Res. 89, 4009–4025.
- Lichtner, P. C. (1985). Continuum Model for Simultaneous Chemical-Reactions and Mass-Transport in Hydrothermal Systems. Geochimica et Cosmochimica Acta 49(3): 779-800.
- Lichtner, P.C (1992). Time-space continuum description of fluid/rock interaction in permeable media. Water Resour. Res. 28, 3135–3155

- 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. <u>https://doi.org/10.1007/s00254-002-0715-8</u>
- Mäkel, G. H. (2007). The modelling of fractured reservoirs: Constraints and potential for fracture network geometry and hydraulics analysis. *Geological Society Special Publication*, 292, 375–403. https://doi.org/10.1144/SP292.21
- 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. <u>https://doi.org/10.1016/S0377-0273(02)00412-2</u>
- Morell, I., Pulido-Bosch, A., Daniele, L., & Cruz, J. V. (2008). Chemical and isotopic assessment in volcanic thermal waters: Cases of Ischia (Italy) and São Miguel (Azores, Portugal). *Hydrological Processes*, 22(22), 4386–4399. <u>https://doi.org/10.1002/hyp.7042</u>
- Nappi, R., Alessio, G., & Bellucci Sessa, E. (2010). A case study comparing landscape metrics to geologic and seismic data from the Ischia Island (Southern Italy). *Applied Geomatics*, 2(2), 73–82. <u>https://doi.org/10.1007/s12518-010-0023-z</u>
- Nappi, R., Alessio, G., Gaudiosi, G., Nave, R., Marotta, E., Siniscalchi, V., ... Porfido, S. (2018). The 21 August 2017 Md 4.0 casamicciola earthquake: First evidence of coseismic normal surface faulting at the Ischia Volcanic Island. *Seismological Research Letters*, 89(4), 1323–1334. <u>https://doi.org/10.1785/0220180063</u>
- 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. <u>https://doi.org/10.1007/s10346-014-0524-7</u>
- Nocera, S. I. D. I., Matano, F. A., Rolandi, G. I., Rolandi, R. O., Vezzi, M., & Campagnano, M. (2007). Contributo sugli aspetti geologici e vulanologici di monte di vezzi (Isola d'Ischia) per lo studio degli eventi franosi dell'aprile 2006, 2, 27–49. https://doi.org/10.4408/IJEGE.2007-02.O-03
- Nunziata, C., & Rapolla, A. (1987). A gravity and magnetic study of the volcanic island of Ischia, Naples (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 31(3–4), 333– 344. <u>https://doi.org/10.1016/0377-0273(87)90076-X</u>
- Orsi, G., Piochi, M., Campajola, L., D'Onofrio, A., Gialanella, L., & Terrasi, F. (1996). 14C geochronological constraints for the volcanic history of the island of Ischia (Italy) over the last 5000 years. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *71*(2–4), 249–257. https://doi.org/10.1016/0377-0273(95)00067-4

- Orsi, G., Gallo, G., & Zanchi, A. (1991). Simple-shearing block resurgence in caldera depressions. A model from Pantelleria and Ischia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 47(1–2), 1–11. https://doi.org/10.1016/0377-0273(91)90097-J
- Palandri J. L. and Kharaka Y. K. (2004) A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. US Geol. Surv. Open File Rep. 2004–1068
- Palavecino, J. (2019). Análisis y simulación de procesos de contaminación en acuíferos costeros mediante modelos de transporte reactivo. *Universidad de Chile*.
- 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. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 49(3–4), 329– 348. <u>https://doi.org/10.1016/0377-0273(92)90021-5</u>
- Paoletti, V., Di Maio, R., Cella, F., Florio, G., Motschka, K., Roberti, N., ... Rapolla, A. (2009). The Ischia volcanic island (Southern Italy): Inferences from potential field data interpretation. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 179(1–2), 69–86. <u>https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.10.008</u>
- Paoletti, V., Langella, G., Di Napoli, R., Amoresano, A., 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. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.11.009
- Paoletti, V., D'Antonio, M., & Rapolla, A. (2013). The structural setting of the Ischia Island (Phlegrean Volcanic District, Southern Italy): Inferences from geophysics and geochemistry. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. Elsevier B.V. <u>https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2012.10.002</u>
- Penta, F., & Conforto, B. (1951). Risultati di sondaggi de di ricerche geomierarie nell'isola D'Ischia dal 1939 al 1943 nel campo del vapore, delle acque termali e delle « forze endogene» in generale. Annals of Geophysics, 4(2), 159–191. <u>https://doi.org/10.4401/ag-5898</u>
- Piochi, M., Mormone, A., & Balassone, G. (2019). Hydrothermal alteration environments and recent dynamics of the Ischia volcanic island (southern Italy): Insights from repeated field, mineralogical and geochemical surveys before and after the 2017 Casamicciola earthquake. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 376(April), 104–124. <u>https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2019.03.018</u>
- Piscopo, V., Lotti, F., Formica, F., Lana, L., & Pianese, L. (2020). Groundwater flow in the Ischia volcanic island (Italy) and its implications for thermal water abstraction. *Hydrogeology Journal*, 28(2), 579–601. <u>https://doi.org/10.1007/s10040-019-02070-4</u>

- Poli, S., Chiesa, S., Gillot, P. Y., Gregnanin, A., & Guichard, F. (1987). Chemistry versus time in the volcanic complex of Ischia (Gulf of Naples, Italy): evidence of successive magmatic cycles. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 95(3), 322–335. <u>https://doi.org/10.1007/BF00371846</u>
- Rapolla, A., Fedi, M., & Fiume, M. G. (1989). Crustal Structure of the Ischia-Phlegrean Geothermal Fields, Near Naples, Italy, From Gravity and Aeromagnetic Datat. *Geophysical Journal International*, 97(3), 409–419. <u>https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1989.tb00511.x</u>
- Richet P., Bottinna Y. y Javoy M. 1977. A review of H, C, N, O, S and Cl stable isotope fractionation among gaseous molecules. Annu. Rev. Earth Planet. Sci.,5:65
- Rybach L, y Muffler L.J.P 1981. Geothermal Systems: Principles and Case Histories
- Sbrana, A., Fulignati, P., Marianelli, P., Boyce, A. J., & Cecchetti, A. (2009). Exhumation of an active magmatic-hydrothermal system in a resurgent caldera environment: The example of Ischia (Italy). *Journal of the Geological Society*, *166*(6), 1061–1073. https://doi.org/10.1144/0016-76492009-030
- Sbrana, A., Fulignati, P., Giulivo, I., Monti, L., Giudetti, G., & Maria, S. (2010). Ischia Island (Italy) Geothermal System. *World Geothermal Congress 2010*, (April), 25–29.
- Sbrana, A., Marianelli, P., & Pasquini, G. (2018). Volcanology of ischia (Italy). *Journal of Maps*, *14*(2), 494–503. <u>https://doi.org/10.1080/17445647.2018.1498811</u>
- Schmidlin Roccatagliata, D. R. (2016). Las aguas termales de la isla de isquia (Sur Italia): Origen y procesos hidrogeoquímicos. Universidad de Chile.
- Steefel C.I. (1992) Coupled fluid flow and chemical reaction: Model development and application to water–rock interaction. Ph.D. thesis, New Haven, Connecticut, Yale University, 234 p.
- Steefel C.I. and Lasaga A.C. (1994) A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. American Journal of Science, , 529-592
- Steefel, C. I., DePaolo, D. J., & Lichtner, P. C. (2005). Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(3–4), 539–558. <u>https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.017</u>
- Steefel, C. (2009). CrunchFlow. Software for Modeling Multicomponent Reactive Flow
- Steefel, C. I., Appelo, C. A. J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., ... Yeh, G. T. (2015). Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. Computational Geosciences (Vol. 19). https://doi.org/10.1007/s10596-014-9443-x

- TECHINT and TandT (1989). Progetto Geotermia Area Flegrea. Schede della Banca Dati Geotermica per l'Isola d'Ischia, Parte IV e V
- Tedesco, D. (1996). Chemical and isotopic investigations of fumarolic gases from Ischia island (southern Italy): Evidences of magmatic and crustal contribution. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 74(3–4), 233–242. https://doi.org/10.1016/S0377-0273(96)00030-3
- Tibaldi, A., & Vezzoli, L. (1998). The space problem of caldera resurgence: An example from Ischia Island, Italy. *International Journal of Earth Sciences*, 87(1), 53–66.
- Vezzoli L., 1988. Island of Ischia. Quaderni de La Ricerca Scientifica 114 (10) (CNR, Progetto Finalizzato Geodinamica 10. Roma, 133 pp.)Zuppetta, A., Sava, A., & Zuppetta, C. (1993). Evoluzione vulcano-tettonica dell'isola d'ischia: Un Modello per gli ultimi 35ka di attivita.pdf. *Bolletino Societa Geologica Italiana*, *112*, 353–369.
- Yeh, G. T., & Tripathi, V. S. (1989). Correction to "A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components" By G. T. Yeh and V. S. Tripathi. *Water Resources Research*, 25(5), 1066–1066. https://doi.org/10.1029/WR025i005p01066
- Zuppetta, A., Sava, A., & Zuppetta, C. (1993). Zuppetta A 1993 Lineamiento Evoluzione vulcano-tettonica dell'isola d'ischia.pdf. *Bolletino Societa Geologica Italiana*.



ANEXO I: Datos geoquímicos de muestras de agua de la campaña de 2017 y 2018

Campaña de terreno de septiembre 2018 de Daniele y Somma

Tabla Anexo 1 Elementos Mayoritarios de la campaña realizada por 2018 realizada por Daniele y Somma. Coordenadas en WGS84 UTM, Zona 33N, la conductividad eléctrica (C.E.) está expresada en mS/cm, la temperatura (T) en grados celsius (°C), el Eh en Mv, la concentración de los elementos en mg/L, la alcalinidad (A.T.) está representada como la concentración de HCO3⁻ y B.C. representa el error. Las casillas sin valores o no fueron registrados o estaban bajo el nivel de medición.

ID	X-Coord	Y-Coord	Тіро	Lugar	C.E.	Т	pН	Eh	Li	Na	к	Mg	Са	F	Cl	Br	NO₃	SO ₄	A. T.	B.C. %
IS-1	408061	4510987	Pozo	Candia	2,1	28	7,56	222,6	0,09	277,43	39,81	30,94	112,99	3,39	270,73		55,74	182,88	563,18	2,15
IS-2	404995	4509940	Pozo	Adriano lac	1,85	42,6	8,22	182,7		428,78	30,02	0,33	3,38	16,06	80,87			162,07	825,55	2,08
IS-3	407729	4510824	Manantial	Maltempo	4,93	32,3	9,03	133,5	0,53	1198,20	121,13			5,63	364,23			611,54	1875,02	2,33
IS-4			Pozo	Mich.A	5,96	58,5	6,86	-132,6	0,76	1467,51	128,80		15,82	18,77	600,16			1083,80	1618,75	1,51
IS-5	406123	4511013	Pozo	Mich.B	5,63	69,9	6,95	79,8	0,88	1352,47	85,12	7,46	30,56	16,38	698,00			965,13	1391,77	0,29
IS-6			Pozo	Mich.C	3,39	47,1	6,89	144,4		713,60	142,54	27,42	68,61	2,69	69,71			194,42	2088,58	0,05
IS-7	405734	4510661	Pozo	Carlomagno	6,04	61,4	7,15	-90,3	1,75	1348,64	143,96	0,00	32,41	14,94	1184,26	2,44		625,34	1015,92	0,51
IS-8	406884	4511045	Pozo	Sirena	5,3	59 <i>,</i> 8	6,78	95		1265,55	62,48	0,81	19,26	12,64	474,52			762,43	1718,21	0,71
IS-9	406804	4511058	Pozo	Pergola1	16,66	43,7	7,3	132,7	0,79	3540,88	235,02	117,50	67,56	19,82	4914,34	13,72	17,71	1043,33	1083,64	3,57
IS-10	406808	4511048	Pozo	Pergola2	2,63	41	7,53	125,3	0,25	563,00	61,00	8,81	29,78	9,87	222,71		81,14	268,55	867,04	1,38
IS-11	407472	4511072	Pozo	D'Orta	2,26	33,1	8,19	200	0,27	534,73	19,32	1,33	2,73	35,52	167,30		90,97	206,00	714,50	0,07
IS-12	406026	4510357	Pozo	Crateca	3,68	53	6,87	159,2		979,08	44,54	0,00	12,38	12,41	44,67			195,98	2333,25	0,25
IS-13	406707	4510948	Manantial	LaRita	4,89	49,2	7,63	131,9		1172,45	105,23	2,67	20,64	9,92	394,02			723,25	1654,14	2,11

ID	Li	Be	В	AI	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Мо	Cd	Sn	Sb	Cs	Ва	ΤI	Pb	U	W
IS-1	40,7	0 <i>,</i> 057	388 <i>,</i> 55	3,28	7,47	1,12	0,17	120,36	25,1	0,344	1,41	2,29	183,66	4,93	0,37	56 <i>,</i> 02	341,12	27,08	0,04	0,47	0,11	0,41	1,35	0,04	0,411	12,3	0,89
IS-2	34,6	<0.05	106,00	3,40	4,31	1,52	0,14	3,64	40,7	0,022	0,36	1,81	10,85	31,11	0,11	43,02	43,48	35,76	0,05	0,61	1,68	1,26	0,76	0,05	0,557	7 <i>,</i> 86	15,2
IS-3	394,50	<0.05	1000,19	1,18	18,3	7,42	0,13	0,25	2,47	<0.02	0,19	1,31	12,03	155,51	0,20	177,98	18,73	32,06	<0.05	0,46	0,62	4,08	0,86	0,40	0,250	6,60	27,8
IS-4	592	3,93	2050,65	13,5	15,1	0,49	0,10	90,88	237,6	0,047	3,44	0,81	15,59	445,12	<0.1	727,28	772,79	164,41	0,18	0,57	4,49	6,29	21,4	1,42	0,055	2,25	142
IS-5	651	4,59	2234,99	8,89	13,9	6,94	0,10	169,33	41,2	0,115	1,70	16,1	72,85	363,66	<0.1	921,78	367,60	152,84	0,19	0,55	12,62	6,47	9,46	2,42	1,497	8,15	159
IS-6	184	0,62	355,66	1,41	12,9	2,45	0,04	436,65	8,52	0,233	0,63	3,38	16,21	78,68	<0.1	292,77	197,19	27,63	0,06	0,57	0,67	2,88	0,88	0,20	0,358	36,5	3,79
IS-7	1286	1,33	3626,33	18,8	20,2	0,47	2,76	92,02	588,2	0,097	2,08	1,09	32,18	639,08	<0.1	1022,87	144,87	363,75	0,39	0,54	2,89	34,05	2,68	0,15	0,234	5,77	216
IS-8	117	1,86	1368,71	2,78	10,3	0,18	0,08	55,31	111,7	0,072	0,46	29,1	139,04	109,29	<0.1	258,77	186,74	143,25	0,17	0,60	10,20	3,18	5,10	2,02	0,184	0,96	40,5
IS-9	543	7,91	3012,23	8,46	6,81	17,0	0,28	1162,65	20,0	0,170	0,43	1,01	52,13	299,56	0,46	1880,22	611,21	252,07	0,43	0,54	3,06	60,07	0,94	6,27	0,569	184	181
IS-10	137	0,74	520,21	4,19	7,28	19,7	0,56	6,82	10,2	0,085	1,47	1,30	87,46	113,36	1,73	251,86	149,75	60,98	0,07	0,57	1,44	9,79	0,57	0,62	0,196	55,4	20,4
IS-11	170	17,8	397,64	21,1	3,26	14,8	1,48	0,42	3,43	0,021	1,10	1,72	46,40	164,59	1,27	149,54	4,34	48,81	0,08	0,68	13,34	147,16	0,28	0,09	0,423	230	29,1
IS-12	54,5	1,01	53,93	6,71	11,6	0,66	0,09	286,13	19,2	0,055	0,35	2,27	43,73	68,50	<0.1	74,95	88,62	12,99	<0.05	0,67	0,76	1,94	0,26	0,21	0,464	14,1	8,52
IS-13	115	0,20	1166,17	4,56	10,6	7,16	0,07	86,25	3,09	0,051	0,14	0,16	33,88	121,95	0,20	163,07	202,99	130,43	0,13	0,59	0,52	2,91	0,56	0,34	0,040	7,97	49,1
Error	7,0	5,4	16,0	6,8	1,5	5,3	4,5	8,5	8,4	5,3	7,0	9,5	7,7	5,7	11,8	3,2	1,7	3,9	12,4	12,7	7,5	3,4	4,6	3,5	6,4	8,9	

Tabla Anexo 2 Elementos Minoritarios de la campaña realizada en 2018 por Daniele y Somma. En la última fila se muestra el error asociado a la medición de los elementos, La concentración está en µg/L

Campaña de terreno de diciembre 2017 de Daniele y Somma

Tabla Anexo 3 Elementos mayoritarios de la campaña de 2017 realizada por Daniele y Somma. Coordenadas en WGS84 UTM, Zona 33N. Las zonas fuera de la zona de estudio están marcadas como F.Z.E; la conductividad eléctrica (C.E.) está expresada en mS/cm, la temperatura (T) en grados celsius (°C), el Eh en Mv, la concentración de los elementos en mg/L; la alcalinidad (A.T.) está representada como la concentración de HCO3⁻ y B.C. representa el error según el balance de carga

ID	X-Coord	Y-Coord	Тіро	Lugar	C.E.	T⁰	pН	Eh	Li	Na	К	Mg	Ca	F	Cl	Br	NO ₃	SO ₄	A. T.	B.C. %
LD-1	406804	4511058	Pozo	Pegola 1	16,6	48,2	7,41	100,2	0,63	3511,47	229,39	112,06	68,83	19,86	4429,98	12,79	37,81	961,38	1095,24	4,02
LD-2	406808	4511048	Pozo	Pegola 2	2,68	42,4	7,65	140,2	0,31	533,23	50,76	8,27	21,05	13,06	236,42	<<0,01	75,81	230,07	810,29	1,45
LD-3	406884	4511045	Pozo	Villa sirena	5,52	40,8	7,28	201,4	0,00	1241,43	53 <i>,</i> 87	3,97	20,49	12,48	463,01	0,08	<<0,5	742,10	1702,35	0,76
LD-4	408061	4510987	Pozo	Candia		29,01	7,13	96,4	0,19	303,52	49,16	32,13	113,73	3,25	302,71	<<0,01	46,12	193,32	592,47	1,54
LD-5	406123	4511013	Pozo	Michelangelo	6,36	69,9	7,2	-60,2	0,96	1469,28	105,65	2,49	15,29	19,49	643,43	<<0,01	<<0,5	1032,56	1592,52	1,27
LD-6	405734	4510661	Pozo	Carlo Magno	4,63	57,2	7,41	-86,3	0,68	933,22	139,24	0,47	10,18	17,77	538,10	<<0,01	<<0,5	314,55	1314,28	0,99
LD-7	407785	4510815	Manantial	Castagna	5,06	57,3	8,17	56,4	0,42	1107,44	103,92	1,10	3,49	4,97	362,05	<<0,01	7,77	576,34	1798,14	2,10
LD-8	406707	4510948	Manantial	LaRita	5,16	49,1	7,4	90,3	0,00	1157,56	86,71	4,29	20,50	9,99	407,85	<<0,01	<<0,5	728,08	1687,70	2,01
LD-9	407729	4510824	Pozo	Maltempo	4,92	29,3	9,01	102,3	0,45	1157,69	105,78	1,46	1,32	5 <i>,</i> 08	371,97	<<0,01	7,26	606,38	1892,72	2,49
LD-10	408057	4510011	Manantial	Erva Niello	1,004	19,3	7,33	91,5	0,00	91,29	4,77	18,21	102,80	2,59	34,40	<<0,01	11,85	158,92	399,65	5,56
LD-11	408177	4506132	Pozo	Smeraldo F.Z.E	10,82	63	8,17	57,1	1,24	2420,02	78,65	8,78	23,16	18,14	2858,97	7,32	<<0,5	837,65	459,45	2,31
LD-12	407472	4511072	Pozo	Terme D'Orta	2,39	32,9	8,11	117,5	0,38	582,04	22,35	3,60	4,20	34,13	181,98	<<0,01	71,02	248,51	828,60	1,80
LD-13	405353	4506100	Pozo	T. Sant'Angelo F.Z.E	5,32	59,9	8,52	47,1	0,45	1073,28	69,08	0,34	5,22	32,38	1101,27	2,59	68,32	328,61	476,53	0,25
LD-14	404216	4508421	pozzo	H, Galdon F.Z.E	9,64	59,3	6,9	110,8	0,67	1880,44	138,48	8,08	115,78	8,25	2528,43	7,00	52,67	263,06	916,46	1,52
LD-15	404355	4510427	pozzo	Via Casale F.Z.E	1,532	21,9	7,73	105,3	0,15	312,01	4,57	3,85	28,72	5,14	88,44	<<0,01	63,82	121,51	596,74	4,14

ID	Li	Be	В	AI	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Мо	Cd	Sn	Sb	Cs	Ва	TI	Pb	U	Si
LD-1	630,10	10,93	3722,21	16,15	4,88	16,88	0,46	1189,50	7,98	0,16	0,91	3,77	17,29	327,51	0,58	1846,39	596,00	261,53	0,21	0,12	2,85	59,03	1,16	6,41	0,98	183,91	30,79
LD-2	186,92	1,94	774,16	8,70	5,54	24,54	0,79	6,23	8,69	0,11	1,31	1,82	61,99	169,81	1,81	256,08	125,26	54,57	0,15	0,13	1,72	9,99	0,43	0,77	1,05	50,00	37,28
LD-3	170,84	2,77	1906,07	4,96	7,52	0,09	0,16	62,40	260,01	0,08	0,74	4,54	41,07	163,28	<0.05	259,94	197,38	145,43	0,08	0,08	10,40	3,10	4,80	1,40	0,48	0,96	51,20
LD-4	58,82	0,06	529,99	6,96	4,59	0,96	0,21	66,02	52,16	0,28	1,70	5,48	145,04	7,57	0,38	73,10	405,29	33,24	0,02	0,18	0,19	0,55	1,63	0,11	0,54	11,73	30,46
LD-5	847,55	4,59	2776,90	19,04	9,55	0,40	0,13	100,01	314,90	0,06	3,49	1,41	26,81	541,84	<0.05	885,94	736,32	178,22	0,09	0,09	6,90	6,11	17,88	1,43	0,24	3,03	69,63
LD-6	734,66	1,68	2405,23	25,37	12,79	0,18	0,28	93,35	484,35	0,05	0,78	1,55	17,55	439,20	<0.05	723,96	75,48	207,34	0,09	0,06	3,09	25,69	1,85	0,42	0,34	7,02	84,63
LD-7	493,76	<0.05	1234,06	7,03	11,23	10,68	0,35	13,60	10,27	0,04	1,85	11,70	16,84	208,71	0,37	173,67	76,11	33,65	0,03	0,27	0,66	3,43	0,51	0,47	4,50	7,45	78,86
LD-8	168,02	0,29	1654,42	5,59	7,84	8,33	0,13	102,16	3,05	0,07	0,61	1,69	7,47	147,19	0,23	158,48	216,77	133,71	0,06	0,12	0,50	2,82	0,57	0,38	0,34	8,84	58,66
LD-9	494,13	<0.05	1254,11	2,43	10,87	8,78	0,17	0,85	4,44	0,01	0,23	0,95	4,89	208,75	0,28	182,11	28,40	34,42	<0.05	0,06	0,60	4,12	0,88	0,44	0,35	6,71	81,14
LD-10	29,23	<0.05	50,63	2,89	3,29	3,08	0,24	0,19	2,02	0,20	0,28	0,54	6,17	1,12	0,39	8,86	691,37	8,33	<0.05	0,06	0,12	0,04	0,81	0,04	0,10	36,30	24,69
LD-11	1108,83	0,95	4795,15	8,51	7,11	31,34	0,38	1,17	12,46	0,06	0,16	14,96	26,72	2082,67	0,18	1154,49	533,74	81,65	<0.05	0,20	140,51	24,14	0,70	4,17	0,18	9,78	50,98
LD-12	262,99	32,30	697,37	34,71	2,74	19,80	1,94	0,74	7,96	0,03	0,72	3,22	55,70	217,13	1,78	183,29	5,59	65,40	0,06	0,30	15,94	178,54	0,30	0,14	0,64	308,44	14,29
LD-13	491,68	1,02	2636,84	50,12	7,62	146,76	0,17	13,74	48,91	0,03	0,22	2,19	49,04	431,64	2,11	323,12	53,54	217,52	0,11	0,29	12,95	17,53	1,03	0,40	0,39	56,55	55,07
LD-14	644,00	2,80	2456,07	8,22	8,60	31,87	0,17	441,83	61,83	0,41	4,57	6,16	130,83	238,21	0,37	571,21	640,67	60,66	0,37	0,30	8,14	16,43	11,36	2,23	0,45	71,30	63,51
LD-15	11,57	<0.05	188,63	3,92	2,47	6,64	0,58	0,24	2,68	0,10	0,77	20,40	37,20	5,70	0,29	10,42	143,90	18,09	<0.05	0,48	0,44	0,09	0,48	0,04	1,56	7,04	18,23
Error	4,5	1,8	10,9	7,0	5,1	5,2	1,2	6,9	13,9	10,8	6,8	15,9	22,2	3,5	5,2	5,5	4,0	2,9	6,7	10,7	5,5	1,1	0,8	13,2	11,7	4,8	

Tabla Anexo 4 Elementos minoritarios de la campaña de 2017 realizada por Daniele y Somma. En la última fila se muestra el error asociado a la medición de los elementos, La concentración de los elementos está ug/L, salvo la concentración de Si que está en mg/L

ANEXO II Descripción de las Unidades Geológicas de la zona de estudio

Extraído del mapa volcanológico de **Sbrana et al. (2018)** y el mapa geológico de **Carta geologica e profili dell'Isola d'Ischia dal progetto CARG**.

Cuaternario



Depósitos de playa: Arena de grano medio a grueso con gravas locales.



Depósitos aluviales y coluviales Limos y arenas con gravas locales, epiclásticas, En algunas zonas con bloques rellenando canales derivados de erosión de piroclastos, tobas y lavas.



Depósitos de ladera: Depósitos sedimentarios de tamaño arcilla-limo a arena que varían de clasto a matriz soportado.



Depósitos de origen mixto: Flujo de detritos y de corrientes de color verdoso, clasto soportado a matriz soportado, con clastos del orden de los centímetros a metros. No consolidado a poco consolidado, se presenta masivo y en algunas zonas estratificado

formado por arena y arena limosa, con clastos de toba, tova soldada y epiclástos. Localmente contiene pumitas, lapilli y/o grandes bloques de lava. Se vincula a la formación Capomanno (**CPM**) y la unidad de Colle Jetto (**CJT**). Espesor entre 2 a 3 m. (Rittmann, 1980)

Depósitos epiclásicos originados en distintas fases, producto de la surgencia del Mt Epomeo



MZV Mezzavia Vecchia: Sucesión marino-continental de costa. Arenas, arenas limosas y depósitos de tefra de antiguo litoral. La unidad forma una terraza elevada hasta los 55 m.s.n.m. (Buchner et al., 1996)



GSN Grande Sentinella Flujo de detritos y deslizamientos. Masivo, matriz soportado limo arenosa a arcillosa vinculada a flujos de detritos o aluviones formados por clastos que sobreyacen detritos de avalanchas, tobas alteradas hidrotermalmente y epiclastos

marinos. Presenta bloques (**bl**) de las ignimbritas de la 2da fase **TME**, **TFS y PZE**. Espesor entre 5 a 6 metros (*Carta geológica italiana*)



EL Depósitos de deslizamientos originadas durante la reciente etapa de resurgencia del bloque surgente del Mt Epomeo.



BRS Bocca di Serra Depósito de avalancha macizo que en algunas zonas presenta bloques (**bl**) de las ignimbritas de la 2da fase, en algunas zonas la matriz tiene la misma litología. Espesor entre los 10 y 100m de detritos. Localmente, se encuentras detritos

cubiertos por limos y arcillas lo que sugiere sedimentación en ambientes subacuáticos. Datada entre 3.0 - 2.4 ka y 2.7-2.4 ka (De Alteriis et al, 2010)

LMO Lacco Ameno Depósitos epiclásticos masivos formada de grandes bloques (> 10 m) y bloques (**bl**) de las ignimbritas de la 2da fase. Los depósitos de avalancha presentan evidencia de meteorización en ambiente marino, evidenciado por el redondeo de los

clastos y la matriz de arena interticial. Avalancha de detritos datada entre 8.5 y 5.7 ka (Buchner et al. 1996)



PUS Punta del Soccorso Depósito masivo de avalanchas de detritos con bloques (BL) de las formaciones TME, TFS y PZE (Rocas piroclásticas de la 2da Fase) y de las unidades VEC, TCN, CPM y CJT (Unidades sedimentarias de la 2da fase). En algunas zonas, los bloques están inmersos en una matriz de la misma litología.

(6ta Fase, fase histórica, al este de la zona de estudio 3.7 ka 1302 E.C.)



BMD1 Complejo Rotaro, Bosco della Maddalena Brechas piroclásticas compuestas de bombas pumiceas traquíticas, escoria, bloques de lava y capas de piroclastos traquíticas y lapilli escoracea. Espesor entre 10 a 20 m



PCE Creataio Niveles clastosoportado de pómez, rosado blanquesino a la base y gris en niveles superiores, porfírica de sanidina y biotita, con disitinto tamaño de vesículay gradación normal, con niveles de ceniza masiva y capas de estratificación cruzada.

Espesor variable entre 0.3 a 2.8m. Composición traquítica.

(5ta fase, nueva fase de surgencia de caldera 10 - 5 ka)

VLA Villa Arbusto Toba amarilla estratificada de grano grueso de composición traquítica, rica capas de lapilli pumiceo y escoraceo, ubicada en la costa de casamicciola. Espesor entre 5 a 10 metros.



ZRO1 Complejo de Zaro, Miembro de Sciavica. Brechas de toba macizas a toscamente estratificadas de grano grueso, compuestas de lapilli escoráceo, bombas y líticos en matriz de ceniza. Espesor entre 20 a 25 metros



PMT San Montano Sucesión de capas de pumita y ceniza traquítica estratificadas que cubren el Mt. Vico. Espesor de 2 a 3m. Depositos de caída.



PUZb Cava del Puzzillo Toba amarilla traquítica, formada por depósitos en forma de duna y ceniza maciza y capas ricas en lapilli. Espesor entre 10 a 15 m



CMI Casamicciola Toba amarilla formada por sucesiones de brecha de toba traquítica, asociada a actividad de conos de cenizas ubicadas en la costa de Casamicciola.



PUZa Cava del Puzzilo Lavas grises porfíricas de sanidina de composición traquítica, espesor de 40 metros.



ZRO2 Compejo de Zaro, Miembro de Punta Caruso Flujos de lavas porfíricas grises que contentienen abundantes enclaves máficos vesiculados y redondeados de composición shoshonitica (Poli et al. 1987) y lavas de color gris oscuro que forman los domos de Marecocco y Caccaviello


FUD Fundera Lavas grises porfíricas de sanidina de composición traquítica que forman el domo de Fundera. Espesor de 25 m

4ta Fase, Actividad post caldera, reactivación de actividad volcánica 29 - 13 ka



GOE Grotta dello Spuntatore Alternación de tobas gruesas amarillo anaranjadas y toba rica en pumitas. Aflora en el extremo noroeste de la zona de estudio



TPI Mt Trippodi Lavas porfíricas de composición traquítica que forman el domo Trippodi. Abertura localizada al este de fallas del bloque resurgente, en el extremo sureste del área de estudio



INA Costa Sparaina Lavas grises porfíricas con fenocristales de sanidina de composición traquítica, que forman el domo Costa Sparaina. Espesor de 60 m. Al igual que **TPI**, la abertura se encuentra en una falla del bloque resurgente, aunque no alcanza a aparecer en la zona de estudio. Se emplaza en el extremo sureste del área de estudio.

3ra Fase, actividad post caldera, surgencia en bloque inicial del Mt Epomeo, fase principal (56? – 33ka). Afloran sólo en el extremo noroeste de la zona de estudio.



TCT Citara Toba de ceniza amarilla con intercalaciones de pumitas tamaño lapilli clastosoportado y de composición traquítica. Espesor cercano a 50 m Está relacionado con la actividad de un cono de toba mar adentro en la parte oeste de Ischia

(Poli et a., 1987)

2da Fase, formación de la caldera (60 -56 ka) y relleno de la misma (<56 - ? ka)



VEC Cava Leccie Sucesión de estratos de sedimento marino: arcilla, arcilla limosa y fosilífera y arenas ricas en cuarzo con intercalaciones locales lentes de arena y arcilla. En la parte superior predomina el cuarzo, lo que siguiere un aporte sedimentario

continental. Espesor entre los 5 a 40 m.



TCN Toccaneto Arenas epiclásicas no consolidadas a levemente litificadas, macizas y localmente laminada, formadas por fragmentos de vidrio volcánico y pumitas, rico en macrofósiles. Espesor entre 2 a 3 metros.



CPM Campomanno Epiclastos poco consolidados a medianamente consolidados amarillo a verdoso, masivo a poco estratificado formado por cenizas finas a gruesas, clastos de lava y toba en una matriz fina de arcilla que varía de color a tonos amarillos

a verdosos, derivada de la erosión de la roca del Mt Epomeo y depositada en un ambiente marino. Espesor de 100 m



CJT Colle Jetto Sedimentos epiclásicos de ambiente marino formados por limos en estratos blanquecinos finos, masivo a poco estratificado, con intercalaciones de ceniza litificada y clastos subrredondeados de lapilli pumacea y tobas.



SEC Secca d'Ischia Sucesión compleja de depósitos piroclásticos que comprende cuya base presenta una gradación inversa, depósitos clasto soportados, asociado a una erupción pliniana a hidromagmática con 4 metros. En la zona de estudio, junto

al Mt Vico, aflora la parte inferior de esta unidad (SECa) que corresponden a lapillis pumaceos de composición traquítica y bombas mostrando una mezcla de texturas entre enclaves vesiculates de composición shoshonítica, lavas naranjas y rojas con alteración hidrotermal, abundantes líticos (sienitas)

TME Toba verde del Mt Epomeo En la bibliografía también aparece como **MEGT**. Ignimbrita color verde esmeralda intenso a verde claro formada principalmente por lapillis y bombas pumaceas y escoraceas de composición traquítica, porfídicas de sanidinas con cristales del orden de los centímetros y biotitas, subordinado de líticos en una matriz de ceniza y pumitas con abundantes cristales de feldespatos alcalinos y biotitas. La ignimbrita presenta una alteración hidrotermal pervasiva (propilítica), cuya paragénsis consiste en fengita (muscovita), albita, adularia, pirita, analcima (zeolita) y minerales de arcilla. Hacia lo alto de la formación y lateralmente el tamaño de grano disminuye y cambia el color a tonos grises junto a la disminución de la intensidad de la alteración. Espesor cercano a los 200m. La ausencia de discontinuidades y/o estratificación sugiere un único mecanismo de sedimentación, mientras que su gran espesor lo vincula al depósito de una PDC (Piroclastic density current) en una caldera prexistente que probablemente estuviera colapsando durante la erupción. La geoquímica y mineralogía de alteración indican posible sedimentación en ambiente marino.



TFS Frassitelli Toba vitroclastica soldada de color amarilla a verdosa, maciza, rica en pumitas y fiammes, localmente convoluta con escorias textura eutaxítica, subordinada con líticos de lava. Se reconocen al menos cinco unidades de flujos marcadas por una base masiva de depósitos de brechas, compuestas por líticos de lava, lavas alteradas hidrotermalmente, sienitas y tobas verdes, algunas veces en matriz gruesa de ceniza. En la base de la secuencia, con un espesor de 30 a 40m en Rione Bocca, se presenta un depósito de brecha piroclástica de color verde oscuro, con gradación normal, en una matriz de lapilli pumacea traquítica con fenocristales de sanidina y biotita, donde la ceniza y los líticos de esta están completamente reemplazados por minerales secundarios de alteración hidrotermal (fengita, albita, adularia, pirita y minerales arcillosos). En el techo de la sucesión de desarrolla una leve estratificación. Localmente se observa el contacto entre el TME y el TFS. Espesor entre 50 a 300 m. Flujo piroclástico depositado en ambiente marino, en lo profundo de una caldera e intensamente hidrotermalizado.

> **PZE** Pizzone Toba soldada maciza de color gris claro a verde claro, formado por lapilli pumaceo, fiamme, cristales de feldespatos alcalinos y biotitas inmersos en una matriz de ceniza. Espesor mayor a 150m. Las tobas están permasivamente

hidrotermalizadas, donde se observa una paragénesis de clorita-esmectita, albita, adularia, calcita, pirita y monanzita. Flujo piroclástico depositado en ambiente marino, en una cuenca volcanotectónica o en caldera. Esta unidad, en la localidad de Cava Celario, sobreyace a la unidad ECV



ECV Epiclastos de Cava Celario Depósitos epiclásicos marinos, formado por niveles de centímetros a decenas de centímetros de limo y arena, de color gris claro a verde claro y marrón, macizo a débilmente laminado, intensamente fracturado e

intersecado por vetillas o nódulos hidrotermales color verde formado de esmectita. En algunos niveles se distinguen microfósiles. Espesor de 50 m.



BPT Brecha de II Porticello Brecha masiva, carente de finos, formada por lapilli pumaceo porfírico blanquecino y bombas, lavas con alteración hidrotermal, tobas amarillas y abundantes sienitas. El depósito forma lentes que alcanzan espesores de hasta 4 metros que sobrevacen unidades anteriores. Esta unidad aflora en distintas partes de la isla y en particular en la zona noroeste de la zona de estudio, en torno al Mt. Vico. En la base se presenta un depósito de pumitas traquíticas porfíricas de sanidina y bombas asociadas a erupciones plinianas de gran magnitud asociadas a las facies proximales de los depósitos de PDC, como las unidades de TME, TFS y PZE.

> PPA Pignatiello Está formado por capas de pumitas traquíticas tamaño lapilli separados por paleosuelos. Están vinculados a erupciones plinianas.

1ra Fase, creación del campo volcánico (>150 -73 ka)



LMV Mt Vico Lavas traquíticas de color gris, maciza a débilmente estratificado, con espesor de 80m que forman el domo del Mt Vico (Gillot et al. 1982).

ANEXO III Variaciones Temporales

Variaciones temporales de las concentraciones de elementos en los distintos pozos junto a la temperatura y al pH de las muestras. La ubicación de los pozos se encuentra en Figura 15 y la numeración de las muestras en la Tabla 7. Los datos están en meq/L y fueron extraídos de Di Napole et al. (2009), Di Francia y Daniele (2001), Caliro et al. (1999), Celico et al. (1999), Inguaggiato et al. (2000), De Genaro et al. (1984), Panichi et al. (1991), junto a los datos del proyecto ITAL170012







ANEXO IV: Ejemplo de Código de CrunchFlow

TITLE Anexo IV Ejemplo del Código END

RUNTIME time_units years timestep_max 0.1 #Limita el tiempo máximo del Time Step para evitar recursos recalculando tiempos timestep_init 1.0E-9 time_tolerance 0.1 database nachula.dbs #Define el database a utilizar hindmarsh false

correction_max 5.0
dissolution_max 0.001
density_module temperature
master H+

gimrt true #Define el tipo de operador a utilizar. Cuando es false se usa OS3D

screen_output 10 END

OUTPUT

time_units years spatial_profile 0.01 1.0 10 50 100 500 1000 1500 3000 5000 10000 15000 20000 time_series Unidad_1.out 6 70 1 6 55 1 #Se establece los tiempos y puntos time_series Unidad_2.out de observación time_series Unidad_3.out 6 25 1 time_series_interval 50 END DISCRETIZATION distance_units meters #1300m desde la cota 200 xzones 13 100.0 # Entre la celda 6 están las termas

75 10.0 yzones #100m de unidad 1 (celda 66-75) #150m de unidad 2 (Celda 51-65) #500m de Unidad 3 (1-50) #total 750m END TEMPERATURE distance_units meters #25°C o 70°C o 170°c o 260°C 70 set_temperature END BOUNDARY_CONDITIONS Flux x_begin Mezcla5 x_end Mar Dirichlet y_begin Vacio Flux y_end Vacio Flux #Flux es puramente advectivo mientras que Dirichlet incluye disperción END INITIAL_CONDITIONS Detrito_continental 1-13 66-75 Sedimento_Marino 1-13 51-65 Ignimbrita 1-13 1-50 END TRANSPORT distance_units meters time_units seconds calculate_diffusion 2.032e-9 !usando la difusion del Cl- a 25°C [Haynes, 2012] Haynes, W. M. (2012), CRC handbook of chemistry and physics, CRC press. diffusion_activation 5.0 cementation_exponent 1.0 dispersivity al flujo 100 10 #Dispersividad logitudinal y trasnversal respecto END POROSITY porosity_update true END

```
FLOW
distance_units
               meters
time_units
                year
constant_flow
                30 0.0
                           #Flujo cte. a 30m/a en eje X
calculate_flow false
END
PRIMARY_SPECIES
                  #No incluye sistema Fe
H+
HC03-
                  ni elementos no formadores de roca
                  como Li, F-
SiO2(aq)
c1-
so4--
!NO3-
Na+
K+
Mg++
Ca++
A]+++
END
SECONDARY_SPECIES
OH-
CO2(aq)
CO3--
CaHCO3+
MgHCO3+
MgCO3(aq)
!NaHCO3(aq)
A102-
END
MINERALS
#Minerales en los estratos
Quartz
Illite
K-Feldspar
PlagAb500r50 #sanidine, Arnorsson & Stefansson AJS 1999'
PlagAn50Ab50 #andesine, Arnorsson & Stefansson AJS 1999
            -label maururu #define el tipo de cinetica
Diopside
```

```
Phlogopite
Natrolite
Laumontite -label maururu
Wairakite
            -label maururu
!Zeolitas (natrolita y analcime es rica en Na y Clinoptilolite-K contiene K,
Wairakite y Laumonite es Ca )
#Minerales de alteración
Muscovite -label default
Kaolinite
Maximum_Microcline
Clinochlore-14A -label maururu
Clinochlore-7A -label maururu
!End members of Chlorite
Montmor-Ca
Montmor-Mg
!Arcillas
Albite
Calcite
END
GASES
!CO2(g)
END
CONDITION Mezcla5
!El agua entrante al sistema, como es agua de borde no es necesario los minerales
!Obtenido de la especiación de Phreegc
units
            mol/kg
            7.29
рН
HC03-
            8.481e-03
SiO2(aq)
            3.946e-04
c1-
            3.382e-02
S04--
            3.149e-03
Na+
            3.153e-02
K+
            7.102e-04
            3.706e-03
Mg++
            3.020e-03
Ca++
```

Al+++ 1.020e-07 END

CONDITION Mar !lo que hay fuera del sistema. Por ahora entrará solo por dispersión units mol/kg !Obtenido de la especiación de Phreeqc, sin datos de NO3- ni F-8.1 рН нсо3-3.351e-03 7.696e-05 SiO2(aq) c1-6.579e-01 S04--3.151e-02 5.551e-01 Na+ K+ 1.188e-02 Mg++ 5.986e-02 1.162e-02 Ca++ 4.015e-09 A]+++ END CONDITION Vacio !Condición Vacía para que el flujo de masa sea solo en X units mol/kg рН 7.0 5.000e-09 HC03-SiO2(aq) 5.000e-09 c1-5.000e-09 S04--5.000e-09

CONDITION Detrito_continental !Condición incial geoquimica de pozo n°14 units mol/kg pH 7.33 !Obtenido de la especiación de Phreeqc HCO3- 7.993e-03 SiO2(aq) 4.113e-04

5.000e-09

5.000e-09

5.000e-09 5.000e-09

5.000e-09

Na+

K+ Mg++

Ca++ Al+++

END

```
c1-
            9.711e-04
S04--
            1.656e-03
            3.974e-03
Na+
K+
            1.222e-04
            7.496e-04
Mg++
Ca++
            2.567e-03
            1.072e-07
A]+++
!minerales (Porosidad de 30%) + 0.044 sin Hematita
!Misma que Ignimbritas, pero con porosidad de 30%
                0.214
PlagAb500r50
PlagAn50Ab50 0.022
!andesine, plagioclasa predominante según Brown et al. 2014
              0.037
Diopside
Phlogopite
              0.037
Natrolite
              0.049
Laumontite
              0.049
Wairakite
              0.049
!Zeolitas 0.147 dividido en 3 ()
Illite
              0.154
!Minerales de arcilla formados por la alteración del vidrio descrita por sbrana
et al. 2009
END
CONDITION Sedimento_Marino
!Condición incial geoquimica de pozo n°14
units
             mol/kg
             7.33
рН
!Obtenido de la especiación de Phreegc
нсо3-
            7.993e-03
SiO2(ag)
            4.113e-04
c1-
            9.711e-04
S04--
            1.656e-03
            3.974e-03
Na+
K+
            1.222e-04
Mg++
            7.496e-04
Ca++
            2.567e-03
            1.072e-07
A]+++
!minerales (Porosidad de 40%)
                   0.06
Quartz
Illite
                   0.48
```

!Minerales de arcilla (48%) formados por la alteración del vidrio descrita por sbrana et al. 2009 PlagAb500r50 0.033 PlagAn50Ab50 0.012 !andesine, plagioclasa predominante según Brown et al. 2014 Diopside 0.008 Phlogopite 0.005 !Fenocristales al 10% END CONDITION Ignimbrita !Condición incial geoquimica de pozo n°14 units mol/kg рН 7.33 HC03-7.993e-03 SiO2(aq) 4.113e-04 c1-9.711e-04 S04--1.656e-03 Na+ 3.974e-03 K+ 1.222e-04 7.496e-04 Mg++ 2.567e-03 Ca++ A]+++ 1.072e-07 #minerales (Porosidad de 10% (total 0.899 de fracción solida) PlagAb500r50 0.275 PlagAn50Ab50 0.066 !andesine, plagioclasa predominante según Brown et al. 2014 Diopside 0.047 Phlogopite 0.047 Natrolite 0.063 Laumontite 0.063 Wairakite 0.063 !Zeolitas 0.189 dividido en 3 (natrolita y analcima es rica en Na y Clinoptilolite-K contiene K) Illite 0.200 !Minerales de arcilla formados por la alteración del vidrio descrita por sbrana et al. 2009

END

ANEXO V: Resultados de simulación numérica

Escenario 0: Análisis de sensibilidad:

Situación inicial

Condición Inicial: Recarga; Input: Mezcla 25% + CO2(g); temperatura 70°C Minerales: Feldespato potásico en vez de Sanidina Porosidad en estrato de arcillas: 40% Velocidad Flujo: 30 m/año pH input. 5

Porosidad:









Heatmap de minerales (m^3mineral/m^3medio poroso)

1250. 50.0

450.0

850.0

850.0

450.0

0.5

125 50.0

450.0

850.0

0

1250.U



Anexo V 3



Anexo V 4



Proporción de los minerales en punto de control

Heatmap de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo V 6





Variación de pH

Condición Inicial: Recarga; Input: Mezcla 25% + CO2(g); temperatura 70°C Minerales: Feldespáto potásico en vez de Sanidina Porosidad en estrato de arcillas: 40% Velocidad Flujo: 30 m/año **pH input. 7**

Porosidad:



Heatmap de pH





Heatmap de minerales (m^3mineral/m^3medio poroso)

245.0

1250. 50.0

450.0

850.0

850.0

450.0

245.0

0. 50.0

245.0

125 ¹25 50.0

450.0

850.0

5

0

1250.U



Anexo V 11



Anexo V 12



Proporción de los minerales en punto de control

Heatmap de elementos mayoritarios (mol/kgw)









Anexo V 14



Diagramas binarios [mol/kgw]



Variación de Velocidad

Condición Inicial: Recarga; Input: Mezcla 25% + CO2(g); temperatura 70°C Minerales: Feldespáto potásico en vez de Sanidina Porosidad en estrato de arcillas: 40% **Velocidad Flujo: 15 m/año** pH input. 5



Heatmap de pH





Heatmap de minerales (m^3mineral/m^3medio poroso)

1250. 50.0

450.0

850.0

850.0

450.0

0.5

125 ¹25 50.0

450.0

850.0

0

1250.U





Anexo V 19





850.0

450.0

245.0

125 50.0

450.0

850.0

245.0

1250. 50.0

245.0

0.0 50.0

450.0

850.0

5

0

1250.0



Proporción de los minerales en punto de control









Anexo V 22



Diagramas binarios [mol/kgw]


Sanidina en vez de K-Feldespar

Condición Inicial: Recarga; Input: Mezcla 25% + CO2(g); temperatura 70°C **Minerales: Sanidina** Porosidad en estrato de arcillas: 40% Velocidad Flujo: 30 m/año pH input. 5



Heatmap de pH



Heatmap de minerales que más varía











Anexo V 28

850.0

450.0

1250. 50.0

0.0 50.0

450.0

850.0

125 50.0

450.0

850.0

1250.0



Proporción de los minerales en punto de control

Heatmap de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo V 30



Diagramas binarios [mol/kgw]











Variación Porosidad en Sedimento Marino

Condición Inicial: Recarga; Input: Mezcla 25% + CO2(g); temperatura 70°C Minerales: Feldespáto potásico en vez de Sanidina **Porosidad en estrato de arcillas: 20%** Velocidad Flujo: 30 m/año pH input. 5



Heatmap de pH



Heatmap de minerales que más varía







Anexo V 35



850.0

450.0

1250. 50.0

0.0 50.0

450.0

850.0

125 50.0

450.0

850.0

1250.0



Proporción de los minerales en punto de control

Heatmap de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo V 38



Diagramas binarios [mol/kgw]



Escenario 1: Agua de recarga

Temperatura:25°C

Porosidad:



Variación espacial de pH



Variación espacial de minerales (m³ mineral/m³ medio poroso):







Anexo V 43



Anexo V 44



Proporción de los minerales en punto de control

Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)











Temperatura 70°C







Variación espacial de minerales que más varía





Anexo V 51





Anexo V 52



Proporción de los minerales en punto de control





Anexo V 53









Temperatura 170°C



Variación espacial de minerales que más varía







0

245.0

0.0 50.0

450.0

850.0

1250.0










Anexo V 62





Temperatura 260°C





Variación espacial de minerales que más varía





Calcita





450.0

850.0

1250.0



Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Diagramas binarios [mol/kgw]



Escenario 2: Agua de Mar

Temperatura 25°C

Porosidad:



Variación espacial de pH





Variación espacial de minerales (m³mineral/m³medio poroso):





Anexo V 75



Anexo V 76



Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo V 78



Diagramas binarios [mol/kgw]



Anexo V 80

Temperatura 70°C







Variación espacial de minerales que más varía







Anexo V 83





Anexo V 84











Anexo V 86



Diagramas binarios [mol/kgw]



Anexo V 88

Temperatura 170°C

Porosidad:





Variación espacial de minerales que más varía













Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo V 94



Diagramas binarios [mol/kgw]



Anexo V 96
Temperatura 260°C





Variación espacial de minerales que más varía







0.0 50.0

725.0

485.0

245.0

0. 10 50.0

Anexo V 99





Anexo V 100



Proporción de los minerales en punto de control

Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo V 102



Diagramas binarios [mol/kgw]



Anexo V 104

Escenario 3: Mezcla al 5%

Temperatura 25°C

Porosidad:



Variación Espacial de pH





Variación Espacial de minerales (m³mineral/m³medio poroso):









Anexo V 108



Proporción de los minerales en punto de control

Variación Espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)



Anexo V 109







Anexo V 110



245.0

125 ¹ 50.0

450.0

850.0

245.0

1250. 50.0

450.0

850.0

245.0

0.0 50.0

450.0

850.0

0.002

0.000

1250.6



Temperatura 70°C







Variación Espacial de minerales que más varía







Anexo V 115



Anexo V 116



Proporción de los minerales en punto de control

Variación Espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)



Anexo V 117





Anexo V 118





Temperatura 170°C

0.0 50.0

205.0 405.0 605.0

0. 50.0 450.0

450.0

850.0

850.0

5000 Años



1250. 50.0

1250.0

450.0

850.0

125 50.0

450.0

850.0

- 7.5

- 6.0

- 4.5

- 3.0

1250.0

Variación Espacial de minerales que más varía





Anexo V 123



Anexo V 124



Proporción de los minerales en punto de control

Variación Espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo V 126







Temperatura 260°C





Variación Espacial de minerales que más varía





Anexo V 131

850.0

1250.0

450.0

1250. 50.0

0. 10 50.0

450.0

850.0

0






Variación Espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)









Escenario 4: Mezcla al 25%

Temperatura:25°C

Porosidad:



Variación espacial de pH





Variación espacial de minerales (m³mineral/m³medio poroso):





Anexo V 140



Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo V 142







Temperatura 70°C







Variación espacial de minerales que más varía





Anexo V 147





Anexo V 148



Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo V 150







Temperatura 170°C





Variación espacial de minerales que más varía





- 10

- 5

0

5000 Años

850.0

1250.0

450.0

725.0

485.0

245.0

0. 10 50.0





850.0

450.0

- 10

- 5

0

450.0

450.0

450.0

725.0

485.0

245.0

0.0 50.0

5000 Años

850.0

1250.0



Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo V 158







Temperatura 260°C





Variación espacial de minerales que más varía









Anexo V 164



Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)










Escenario 5: Mezcla al 25% + CO2(g)

Temperatura:25°C

Porosidad:



Variación espacial de pH





Variación espacial de minerales (m³mineral/m³medio poroso):





Anexo V 171



Anexo V 172



Proporción de los minerales en punto de control

Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo V 174





Diagramas binarios [mol/kgw]

Temperatura 70°C



Variación espacial de minerales que más varía







Anexo V 179





850.0

450.0

1250. 50.0

0.0 50.0

450.0

850.0

125 50.0

450.0

850.0

0

1250.0



Proporción de los minerales en punto de control

Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)



Anexo V 181





Anexo V 182







Temperatura 170°C





Variación espacial de minerales que más varía







0. 10 50.0

450.0

850.0

Anexo V 187

1250.0



Anexo V 188



Proporción de los minerales en punto de control

Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)



Anexo V 189













Temperatura 260°C









Variación espacial de minerales que más varía









Proporción de los minerales en punto de control

Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo V 198





Diagramas binarios [mol/kgw]

Escenario 6: Muestra n°6

Temperatura: 25°C

Porosidad:



Variación espacial de pH





Variación espacial de minerales (m³mineral/m³medio poroso):







Anexo V 204


Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)









Anexo V 206









Temperatura 70°C







Variación espacial de minerales que más varía











Anexo V 212



Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo V 214







Temperatura 170°C

0.0 50.0

450.0

850.0

1250.0



- 3.0

Variación espacial de minerales que más varía











0.0 50.0

725.0

485.0

245.0

0.0 50.0

450.0

450.0



Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)











Temperatura 260°C





Variación espacial de minerales que más varía











Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)













Escenario 7: Muestra nº4

Temperatura:25°C

Porosidad:









Variación espacial de minerales (m³mineral/m³medio poroso)



Anexo IV 235



Anexo IV 236



Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw):



Anexo IV 237



Anexo IV 238







Diagramas binarios [mol/kgw]
Temperatura 70°C

Porosidad:







Variación espacial de minerales (m³mineral/m³medio poroso)



Anexo IV 243



Anexo IV 244



Proporción de los minerales en punto de control

Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)







Anexo IV 246







Temperatura 170°C









Variación espacial de minerales (m³mineral/m³medio poroso)





Anexo IV 251



Anexo IV 252



Proporción de los minerales en punto de control













Temperatura 260°C



Variación espacial de pH 10 Años 100 Años 1500 Años 10.5 205.0 405.0 605.0 205.0 405.0 605.0 205.0 405.0 605.0 9.0 - 7.5 0.0 50.0 1250. نُن 50.0 125 50.0 450.0 850.0 450.0 850.0 450.0 850.0 1250.0 5000 Años - 6.0 205.0 405.0 605.0 - 4.5 - 3.0 0.05 50.0 450.0 850.0 1250.0

Variación espacial de minerales que más varía







Anexo IV 259





Proporción de los minerales en punto de control

Variación espacial de elementos mayoritarios (mol/kgw)









