CONSEJO INSULAR DE AGUAS DE LA PALMA

IGME
INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA

Informe sobre los gases disueltos en las aguas subterráneas de la isla de La Palma.
Informe de seguimiento 2º semestre 2024

enero de 2025

La presente memoria ha sido elaborada por el CN IGME-CSIC en el marco del Convenio entre el O.A. Consejo Insular de Aguas de La Palma y la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), a través de su Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España (CN IGME-CSIC), para la actualización y mejora del conocimiento hidrogeológico de la isla de La Palma.

En concreto, los trabajos recogidos en el presente informe se encuadran en la actividad 4 del anexo técnico del mencionado Convenio:

"Definición de una red específica de muestreo de gases disueltos en las aguas subterráneas que permita el seguimiento de la posible afección por los efectos de la erupción del volcán de Cumbre Vieja. Evaluación de los puntos incluidos en los Programas de Seguimiento susceptibles para muestreo de gases disueltos en agua."

Autor del informe

- Rayco Marrero Díaz

Equipo de trabajo por parte del CN IGME-CSIC

- Miguel Mejías Moreno
- Jorge Jiménez Sánchez
- Tomás Peinado Parra
- Rayco Marrero Díaz
- Carlos Camuñas Palencia
- Mª de los Ángeles Fernández Jurado
- Rafael Ochando Jiménez
- Mónica Meléndez Asensio
- Juan Grima Olmedo

Agradecimientos

Los autores desean expresar su más sincero agradecimiento a Javier Peña García y Fernando Lorenzo García del Consejo Insular de Aguas de La Palma; a la Comunidad de Aguas Tenisca; a la Comunidad de Aguas para la distribución y riego en las vertientes norte y oeste de La Palma (Canopalma); a Luis Sarbelio Fernández Jiménez, propietario de Charco Verde; a Juan Manuel Lorenzo Pérez del Consejo Insular de Aguas de La Palma y a Raquel Martín Gómez responsable de seguridad del Consejo Insular de Aguas de La Palma.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN 4
2. CARACTERÍSTICAS DE LOS GASES DISUELTOS EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS 5
3. PUNTOS DE MUESTREO 11
4. METODOLOGÍA 14
5. RESULTADOS 17
6. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES 29
REFERENCIAS 32

1. INTRODUCCIÓN

Los gases originados en el magma están constituidos por componentes volátiles disueltos en el mismo, que se liberan al disminuir la presión debido a la aparición de fracturas o al ascenso del magma hacia zonas de menor profundidad.

La emisión de gases endógenos procedentes de los magmas puede producirse de forma visible a través de los cráteres en forma de fumarolas, penachos volcánicos, etc., o de forma no visible o difusa a través de los suelos, en los flancos del volcán y en las zonas de mayor permeabilidad. Sin embargo, si existe en un nivel intermedio de un acuífero una fracción importante de estos gases emitidos puede quedar retenido al disolverse en las aguas subterráneas. En los acuíferos en terrenos volcánicos activos es frecuente que los gases de origen endógeno constituyan una componente muy importante de los gases disueltos en las aguas subterráneas.

Estos gases han sido usados con éxito en investigaciones geoquímicas para resolver problemas hidrológicos, geotérmicos y mineralógicos, pero además han sido utilizados como indicadores de las zonas con una mayor conexión con el sistema volcánico, así como trazadores de los procesos de interacción agua-roca-gas que tienen lugar entre los fluidos endógenos profundos y el acuífero.

El presente informe se enmarca, específicamente, en la actividad 4 del Convenio[1] entre el O.A. Consejo Insular de Aguas de La Palma y la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), a través de su Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España (en adelante CN IGME-CSIC), y que se reproduce a continuación: "*Actividad 4 - Definición de una red específica de muestreo de gases disueltos en las aguas subterráneas que permita el seguimiento de la posible afección por los efectos de la erupción del volcán de Cumbre Vieja. Evaluación de los puntos incluidos en los Programas de Seguimiento susceptibles para muestreo de gases disueltos en agua*".

El objetivo principal de esta actividad 4 es el estudio de los gases disueltos en las aguas subterráneas para caracterizar la abundancia, origen, distribución, etc. de dichos gases, con el fin de ayudar a delimitar las zonas de la isla cuyas aguas pueden están actualmente afectadas por el aporte de gases endógenos asociado a la erupción del volcán Tajogaite.

Como antecedentes al presente informe, en enero y agosto de 2024, se elaboraron sendos informes con los resultados de la primera y segunda campaña de muestreo de la red de gases disueltos realizadas en agosto de 2023 y marzo-abril de 2024, respectivamente.

[1] Publicado mediante resolución de 9 de marzo de 2023, de la Presidencia de la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas, M.P. en el Boletín Oficial del Estado (BOE-A-2023-7318), con el objeto de regular la colaboración entre el CIALP y el CN IGME-CSIC para llevar a cabo una serie de actuaciones conjuntas para mejorar el conocimiento hidrogeológico de las masas de agua subterránea de la Palma y evaluar la posible afección, cuantitativa y de calidad, por la erupción del volcán de Cumbre Vieja a los recursos hídricos subterráneos.

2. CARACTERÍSTICAS DE LOS GASES DISUELTOS EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS

Se denomina coeficiente de absorción (a) al volumen de gas en estado puro (donde la presión parcial es 1 atm.) medido en condiciones normales (1 atm. y 0 °C) que puede disolver un cierto volumen de agua pura, y se expresa en mL/L (Custodio y Llamas, 1976; 1983). Este coeficiente es inversamente proporcional a la temperatura y la salinidad del agua, es decir, que las aguas más frías y menos salinas son las que disuelven la mayor cantidad de gases (Custodio y Llamas, 1976; 1983).

La solubilidad de un gas (λ) es el coeficiente de absorción corregido a una cierta presión y temperatura. Si la presión parcial del gas es de *x* atm, su solubilidad a 0 °C será $\alpha \cdot x$. No obstante, para expresar los valores en ppm, hay que tener en cuenta que en condiciones normales de presión y temperatura 1 mol ocupa 22,4 litros, por tanto, habría que usar la conversión (Custodio y Llamas, 1976; 1983):

$$\lambda(ppm) = \frac{1000}{22.4}\alpha \cdot x \cdot Pm \text{ (a 0 °C)}$$

donde *Pm* es el peso molecular del gas.

La disolución de gases en el agua en mayor o menor proporción se produce por simple disolución (O_2, N_2, H_2, Ar, etc.) y por reacción química (CO_2, NH_3, etc.).

El O_2, N_2, H_2 y los gases nobles son relativamente poco solubles en agua (menos de 60 cm^3 por litro de agua, a 1 atmósfera de presión), decreciendo según la secuencia $CH_4 > O_2 > CO > H_2 > N_2 > Ar > Ne > He$. Como el O_2 es más soluble que el N_2, la relación O_2/N_2 es mayor en el agua (alrededor de 0.54) que en el aire (alrededor de 0.27).

Sin embargo, el CO_2, el H_2S y el NH_3 presentan una solubilidad mucho mayor que los primeros (del orden de hasta unos pocos litros por litro o incluso más, a 1 atmósfera de presión) debido a que se producen reacciones químicas entre el gas y el agua, generando radicales ácidos y especies ionizadas. Unas de las típicas reacciones de disolución es la que involucra al sistema carbonatado, que a su vez se encuentra tamponado por el pH (Drever, 1997).

Cuando el gas entra en contacto con el agua, éste se disolverá hasta alcanzar el equilibrio. En este punto, según la *Ley de Henry* la concentración (actividad) del gas disuelto será proporcional a la presión (fugacidad) del mismo en la fase gaseosa (Drever, 1997):

$$P_i = K_{Hi} * \chi i$$

donde P_i es la presión parcial del gas "i"; C_i es la concentración (actividad) del gas "i"; K_{Hi} es la *Constante de Henry* para el gas "i" y es función de la temperatura (Drever, 1997).

La composición química e isotópica final de los gases disueltos en el acuífero es función, por tanto, de la fracción que procede de los diferentes reservorios (magma, sistema volcánico-hidrotermal, suelo, atmósfera, etc.), de los diferentes coeficientes de solubilidad y de los procesos que tienen lugar en el seno de las diferentes esferas, como son los fenómenos de disolución/precipitación, la mezcla con gases procedentes de la descomposición de la materia orgánica, los procesos de oxidación/reducción, etc.

A continuación, se describen las principales características de cada uno de los parámetros analizados, a excepción del N_2, O_2 y Ar, que son los principales componentes del aire atmosférico en proporciones relativas volumétricas del 78, 21 y 1 % (Ozima y Podosek, 2002), respectivamente:

Dióxido de carbono (CO_2)

El CO_2 es un gas incoloro, inodoro, ligeramente ácido y químicamente reactivo. La abundancia de este gas en el aire es de aproximadamente 355 ppmV y en el agua pura saturada en contacto con el aire es de 3900 ppmV (Capasso e Inguaggiato, 1998). El CO_2 es, junto con el vapor de agua, la principal especie volátil de los sistemas volcánicos-hidrotermales y por consiguiente, presenta un papel clave en los procesos físico-químicos de los mismos (Chiodini y Marini, 1998). Su reducida solubilidad en fundidos silicatados hace que sea de los primeros volátiles en escapar del magma a presiones moderadas (Stolper y Holloway, 1988) y su alta solubilidad en el agua (759 ppmV de agua en condiciones estándar) permite que una fracción considerable del CO_2 emitido quede retenido en el acuífero (i.e. Marrero *et al*., 2008; Marrero *et al*., 2015; Torres *et al*., 2020). Debido a su elevada reactividad, la concentración del CO_2 disuelto en las aguas subterráneas está controlada por la temperatura y por el pH de las mismas (Drever, 1997). El principal proceso responsable de la presencia de CO_2 disuelto en los acuíferos volcánicos es el aporte de origen magmático-mantélico, aunque la descomposición de la materia orgánica, el metamorfismo térmico de rocas carbonatadas, la oxidación de CO y CH_4, y la aportación atmosférica, también pueden ser fuentes importantes de CO_2 (Chiodini *et al*. 1999; Chiodini and Frondini, 2001; Marrero *et al*., 2008).

Helio (He)

Los gases nobles como el helio son muy útiles como trazadores de la contribución endógena, ya que los fluidos profundos suelen estar relativamente enriquecidos en él (i.e. Graham, 2002) a la vez que suele estar en una concentración reducida en la atmósfera, alrededor de 5.2 ppmV. En este sentido, el helio es un gas que posee unas propiedades muy interesantes, ya que presenta una alta movilidad, es inerte químicamente, físicamente estable, no absorbible y no es de origen biogénico (Pogorsky y Quirt, 1981), aunque presenta una importante limitación dada su reducida solubilidad en el agua en condiciones normales (aproximadamente 10 ppmV). Si el agua permanece mucho tiempo en el medio poroso, el contenido en helio se va incrementando con el tiempo debido a los aportes originados en la emisión de los componentes radiactivos naturales de las rocas tales como ^{235}U, ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, etc. (Custodio y Llamas, 1976; 1983).

Hidrógeno (H_2)

El H_2 está presente en la mayoría de las emisiones volcánicas, pero debido a sus características físico-químicas, el H_2 escapa rápidamente hacia el espacio exterior, encontrándose en concentraciones bajas tanto en la atmósfera como en el agua pura saturada en aire (aproximadamente de 0.5 ppmV). El H_2 se suele formar por una gran variedad de reacciones inducidas por la interacción agua-roca. El H_2 puede formarse en el interior de la tierra por reacción de descomposición del agua con óxidos de hierro que están presentes en el magma y/o en las rocas. Otra fuente importante de H_2 es la reacción del agua con el carbono de origen mantélico (Sato, 1978). Aunque presenta una baja solubilidad en el agua, en ocasiones se han observado concentraciones relativamente altas de H_2 disuelto en las aguas subterráneas de zonas de fallas y fracturas (Wakita *et al*., 1980). En los acuíferos volcánicos de Sicilia y de las Islas Eolias, ambos en Italia, se han observado valores superiores a los 9,000 ppmV (Grassa et al., 2006).

Monóxido de carbono (CO)

El CO es un gas incoloro, inodoro, inflamable, altamente tóxico y ligeramente menos denso que el aire, y su concentración en la atmósfera es de 0.2 ppmV. Por lo general las concentraciones que se han detectado de CO disuelto en las aguas subterráneas de terrenos volcánicos varían entre $1 \cdot 10^{-5}$ y $1 \cdot 10^{-3}$ ppmV en condiciones estándar (Capasso e Inguaggiato, 1998).

Metano (CH_4)

El CH_4 es un gas incoloro, inodoro, inflamable, no tóxico, estable a temperaturas superiores a los 700 °C y su concentración en la atmósfera es de 1.7 ppmV. El CH_4 puede tener origen orgánico, por reducción del CO_2, o magmático, siendo esta última la menor contribución.

$^{12}C/^{13}C$ en el carbono inorgánico disuelto total (TDIC, *total disolved inorganic carbon*)

El estudio de la relación isotópica del $\delta^{13}C$ en las aguas subterráneas ha sido ampliamente usado en trabajos de investigación en terrenos volcánicos con el fin de comprender mejor los procesos físico-químicos que tienen lugar entre los reservorios termales y los fluidos ricos en CO_2 con las aguas subterráneas, al mismo tiempo que permiten definir el origen de dicho gas (Grassa *et al*., 2006; Marrero *et al.,* 2015).

En general, el $\delta^{13}C_{TDIC}$ en las aguas subterráneas está controlado por diversos factores como son: la composición isotópica del $\delta^{13}C$ del CO_2 (gas) que interacciona con el acuífero; el fraccionamiento de los isótopos de carbono entre el CO_2 (gas) y las especies de C disueltas (CO_{2aq}, HCO_3^-, y CO_3^{-2}); la temperatura a la que se alcanza el equilibrio isotópico; el pH del agua que condiciona las concentraciones relativas de las diferentes especies de C disueltas (Mook, 2000).

En la Figura 1 se muestran los principales procesos responsables del fraccionamiento isotópico del carbono que pueden tener lugar en la naturaleza relacionados con el ciclo hidrológico:

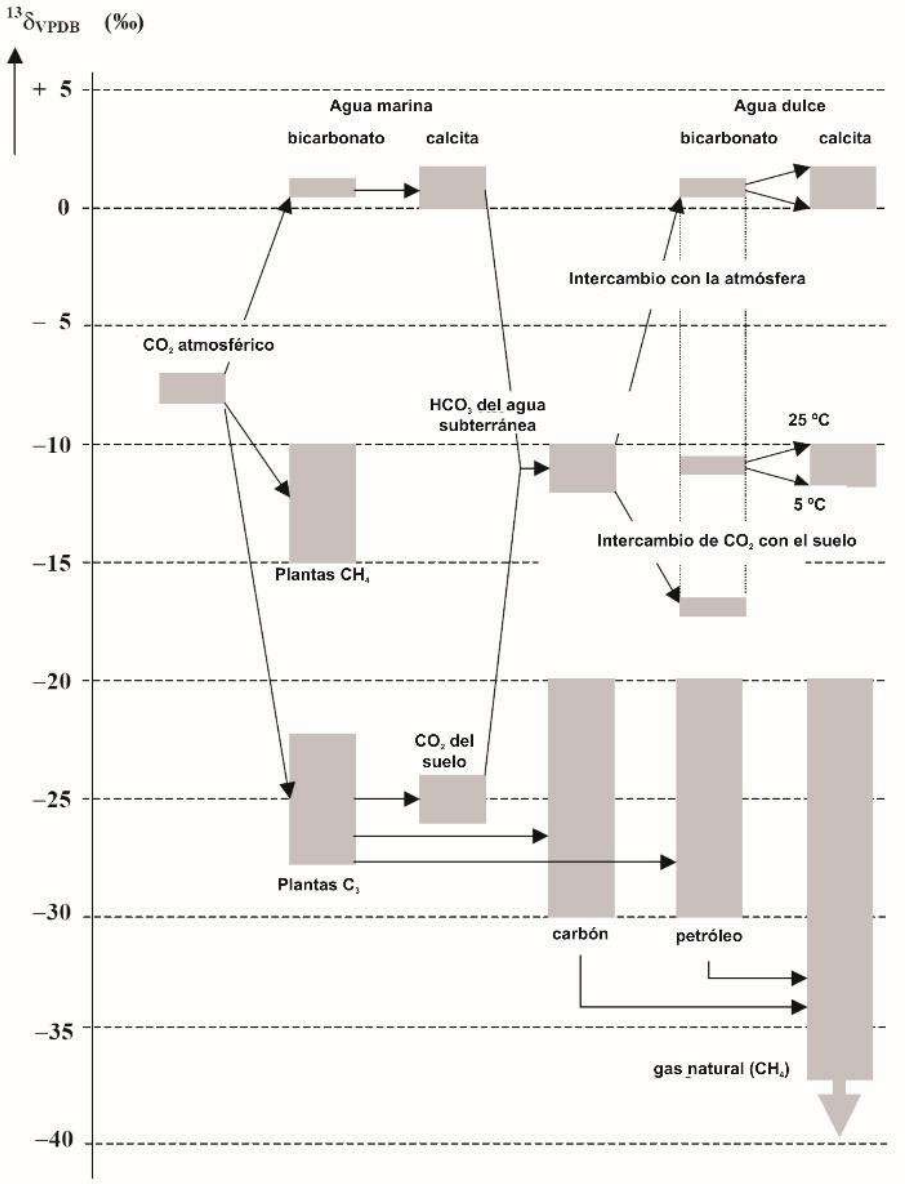

Figura 1. Esquema de las variaciones del $\delta^{13}C$ en la naturaleza, especialmente de aquellos compuestos de interés en el ciclo hidrológico (modificado de Mook, 2002).

La composición isotópica de $\delta^{13}C$ del CO_2 ($\delta^{13}C_{CO2}$) volcánico varía generalmente entre -4 y -9 ‰, aunque según el contexto geodinámico este rango puede variar, como en el volcanismo basáltico tipo Dorsal Medio-oceánica o MORB (Mid-Ocean Ridge Basalts), donde el $\delta^{13}C_{CO2}$ oscila entre -5 y -8 ‰.

Los reservorios o fuentes de CO_2 más probables que pueden interaccionar con las aguas subterráneas en la zona de estudio son el CO_2 de la atmósfera con un $\delta^{13}C_{CO2}$ entre -8.0 y -6.4 ‰, una componente de fluidos endógenos ricos en CO_2, que en las fumarolas del Tajogaite tiene una composición isotópica promedio del $\delta^{13}C_{CO2}$ de -3 ‰, y el CO_2 en equilibrio con la fracción orgánico-arcillosa del suelo cuya composición isotópica oscila entre $\delta^{13}C_{CO2}$ entre -17 y -19 ‰ pero que puede llegar hasta -25 ‰ (Padrón *et al., 2015*), aunque varía considerablemente de unas zonas a otras, posiblemente en función del tipo de vegetación, del mayor o menor aporte de CO_2 endógeno, o de la difusión hacia la atmósfera (el $^{12}CO_2$ se difunde más rápido que el $^{13}CO_2$ y el gas que queda se hace más pesado en $\delta^{13}C$).

$^{3}He/^{4}He$ y $^{4}He/^{20}Ne$

Las investigaciones realizadas durante las últimas décadas sobre la aplicación y el uso de los isótopos de gases nobles dentro del ámbito de la geología han demostrado su utilidad para mejorar la comprensión de la interacción entre las diferentes capas de la Tierra (atmósfera, manto y corteza). Entre ellas, la sistemática isotópica del Helio y el Neón ha sido ampliamente utilizada ya que el ^{3}He representa un excelente trazador de la componente mantélica, mientras que el ^{4}He lo es de la componente cortical y el ^{20}Ne de la componente atmosférica. La relación $^{3}He/^{4}He$ en los fluidos terrestres de regiones volcánicamente activas suele ser relativamente más elevada que en las zonas donde no hay volcanismo, debido a la intrusión de los fluidos mantélicos ricos en ^{3}He a través de la capa dúctil de la corteza inferior.

Prácticamente todo el ^{4}He existente en la Tierra procede de las partículas alfa de la desintegración del ^{238}U, ^{235}U y el ^{232}Th a lo largo de la historia geológica, cuya producción está determinada por la respectiva edad y la concentración de Uranio y Torio en las rocas, principalmente de la corteza terrestre (Mook, 2000).

El ^{3}He es un elemento primordial, es decir, que se encuentra en la Tierra desde sus orígenes. Este isótopo, cuyo núcleo sólo posee un neutrón y dos protones, se forma principalmente en las estrellas; sin embargo, el manto terrestre y especialmente el núcleo de la tierra poseen aún en día una alta proporción del mismo (comparado con la insignificante concentración en el agua). Por tanto, una muestra de fluido terrestre con una relación $^{3}He/^{4}He$ relativamente alta indica una componente mantélica importante. También la desintegración del tritio (^{3}H) que es de origen atmosférico, produce ^{3}He aunque en muy bajas concentraciones (Mook, 2000).

El ^{20}Ne es un gas típicamente atmosférico, con una concentración de 15.8 ppmV en el aire, siendo por tanto la relación $^{4}He/^{20}Ne$ de 0.318 en el aire y 0.274 en el agua tanto superficial como subterránea (Ozima y Podosek, 2002). Los valores de la relación $^{4}He/^{20}Ne$ en los fluidos corticales y mantélicos son de $1\cdot10^{7}$ y 1.000, respectivamente, por tanto, valores relativamente bajos de la relación $^{4}He/^{20}Ne$ indican que existe una importante contribución atmosférica en la muestra.

En la atmósfera, el helio tiene una relación $^{3}He/^{4}He$ de $1{,}4\cdot10^{-6}$, a lo que se le designa 1 Ra, con una concentración de helio de alrededor de 5.2 ppmV (Tabla 1). La relativa estabilidad de esta concentración se debe al estado de equilibrio entre la pérdida de helio desde la corteza hacia la atmósfera y la pérdida desde la atmósfera hacia el espacio exterior (Mook, 2000).

En el caso de las aguas subterráneas la concentración de helio (^{4}He) se encuentra entre 10^{-3} y 10^{-5} mL (STP)·mL^{-1} de agua, valores mucho mayores que las concentraciones de equilibrio con la atmósfera (10^{-6}) debido a la relativamente alta producción de helio en el subsuelo. Por tanto, la relación $^{3}He/^{4}He$ en las aguas subterráneas se suele encontrar en un rango mucho menor que en el aire, entre $5\cdot10^{-8}$ y 10^{-7}, o sea entre 0.04 y 0.07 Ra (Mook, 2000).

Tabla 1. Abundancia de los diferentes isótopos estables naturales del Helio.

Abundancia natural (mL gas·mL aire^{-1})	^{3}He	^{4}He
Abundancia natural relativa en el aire	$1.4\cdot10^{-6}$	100%*
Concentración natural en el aire	$6.8\cdot10^{-12}$	$5.2\cdot10^{-6}$
Concentración natural en el aire disuelto en el agua subterránea	10^{-10} a 10^{-13}	10^{-3} a 10^{-5}

*En el aire, la abundancia relativa del ^{4}He es de 99.99986 % (Mook, 2000).

Los valores estimados en diferentes estudios de la relación isotópica de $^{3}He/^{4}He$ y $^{4}He/^{20}Ne$ en los fluidos terrestres en función del ambiente geodinámico del que proceden, se resumen en la Tabla 2:

Tabla 2. Valores representativos de la relación isotópica $^{3}He/^{4}He$ y $^{4}He/^{20}Ne$ en fluidos terrestres de diferentes ambientes geodinámicos

Ambiente Geodinámico	$^{3}He/^{4}He$ (Ra)	$^{4}He/^{20}Ne$
Intracontinental - Cortical - Radiogénico	0.02	10000
Basaltos de las dorsales mediocéanicas (MORB)	8 ±1	1000
Basaltos de islas oceánicas (OIB) tipo Hot-Spot	10 - 30	1000
Arcos volcánicos - Zonas de subducción	5 - 8	3 - 110

Estrictamente hablando, existen tres reservorios mantélicos de helio: el correspondiente al MORB (Basaltos de la Dorsal Mediocéanica), con una relación $^{3}He/^{4}He$ de alrededor de $8 \pm 1 \cdot 10^{-6}$, que procede del manto superior; el correspondiente a OIB (Basaltos de Islas Oceánicas) o las zonas de punto caliente (Hot-Spot), con una relación $^{3}He/^{4}He$ que puede alcanzar hasta $50 \cdot 10^{-6}$, que procede del manto inferior y que representa el principal reservorio terrestre de gases nobles; el correspondiente a las zonas de subducción, con una relación $^{3}He/^{4}He$ ligeramente inferior al MORB, entre 5 y $8 \cdot 10^{-6}$, debido al aporte de ^{4}He procedente de los sedimentos oceánicos atrapados en la placa que subduce.

3. PUNTOS DE MUESTREO

Durante la campaña de campo realizada entre los días 3 y 5 de septiembre de 2024 se muestrearon 7 puntos de agua, de un total de 10 puntos que habían sido cuidadosamente seleccionados previamente para formar parte de la red de monitorización de gases disueltos en las aguas subterráneas.

En cada punto seleccionado se comprobó su idoneidad, por ejemplo, verificando que el pozo llevara bombeando suficiente tiempo previo al muestreo para garantizar la renovación del agua en el interior del mismo, o que las características del punto de muestreo permitieran minimizar la posibilidad de contaminación con el aire atmosférico.

Otro criterio considerado fue la existencia de captaciones y manantiales donde estudios previos han detectado cambios en la composición físico-química de las aguas y/o de los gases disueltos en ellas, asociados al proceso de reactivación magmática y a la propia erupción del volcán Tajogaite en 2021, tanto del lixiviado de las cenizas como de la interacción de los fluidos endógenos con el acuífero (Jiménez-Sánchez *et al*., 2022; Torres *et al*., 2020; Amonte *et al*., 2022; García-Gil *et al*., 2023; Marrero-Díaz *et al.*, 2024).

En la presente campaña no se muestrearon 3 puntos de la red de control de gases disueltos: el pozo La Prosperidad, la galería San Antonio y el pozo-galería San Isidro. El primero porque dado que la posición y características de este pozo, así como los resultados obtenidos en la campaña anterior, son muy similares a los de los pozos Zona Alta y El Tablero, se decidió prescindir de este punto para optimizar recursos dado el elevado coste de las analíticas. En el caso de la galería San Antonio y en el pozo San Isidro (este último sí se muestreo en la campaña anterior), aunque sí siguen siendo interesantes, no se pudieron muestrear porque siguen sin estar operativas debido a la presencia de concentraciones anómalas de gases (previsiblemente altas concentraciones de dióxido de carbono, pero sin confirmar). En el pozo-galería San Isidro, se ha podido entrar a repararlo recientemente (octubre de 2024) por lo que se espera poder volver a muestrearlo en la próxima campaña de campo (previsiblemente en marzo de 2025).

Los 7 puntos de la red de muestreo de gases disueltos en La Palma se presentan en la Figura 2:

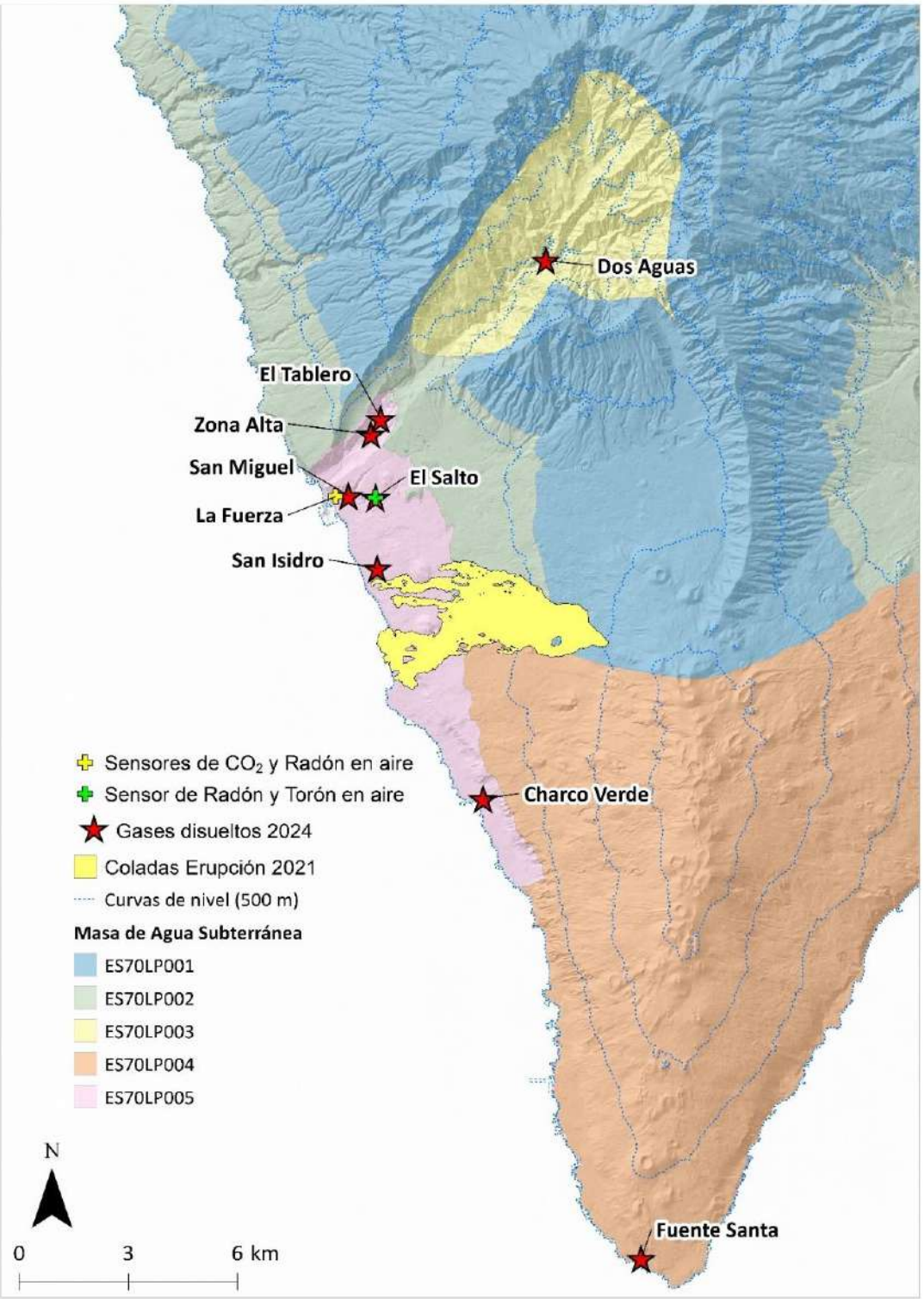

Figura 2. Puntos de muestreo de los gases disueltos en las aguas de la isla de La Palma durante la campaña de septiembre de 2024

Los 7 puntos de muestreo de gases disueltos analizados en la campaña de 2024 se sitúan en el interior de La Caldera de Taburiente, a lo largo del Barranco de Las Angustias, en el Barranco de Tenisca y en la costa occidental de la isla de La Palma. En la

Tabla 3 se resumen las características principales de los 7 puntos de muestreo:

Tabla 3. Ubicación y principales características de los puntos de muestreo de la red de monitorización de los gases disueltos en las aguas subterráneas de la isla de La Palma.

NOMBRE	ACRÓNIMO	CÓDIGO CIALP	CÓDIGO IGME (NIPA)	UTM X (m)	UTM Y (m)	COTA (m s.n.m.)	FECHA MUESTREO	FACIES HIDROQUÍMICAS	CARACTERÍSTICAS
Charco Verde	CHVE	-	-	216497	3164126	3	05/09/24	Clorurada sódica	Surgencia en una zona costera, localizada en el interior de una caseta.
Dos Aguas	DOSA	PA0127N0	-	218238	3178908	425	03/09/24	Bicarbonatada sulfatada - cálcica	Sondeo geotécnico artesiano de pocos metros.
El Salto Tenisca (pozo)	SALT	TZ0010P1	353850012	213530	3172429	106	05/09/24	Bicarbonatada sódica	Pozo canario de 108.59 m + 2 Galerías en fondo
El Tablero	TABL	LL0003P1	353850017	213671	3174601	89	04/09/24	Bicarbonatada sódico cálcica	Pozo canario de 117 m + 2 galerías de fondo.
Fuente Santa	FSAN	FC0001N0	-	220850	3151449	2	03/09/24	Clorurada sódica	Surgencias a lo largo de un túnel o galería de 200 m de longitud con 3 pocetas (A-C) y un ramal derecho, con 3 pocetas (D, E y F).
San Miguel	SMIG	TZ0011P1	353850006	212785	3172481	31	05/09/24	Bicarbonatada sódica	Pozo canario de 31.44 m + 2 Galerías en fondo
Zona Alta	ZOAL	LL0004P1	353850019	213398	3174177	68	05/09/24	Bicarbonatada sódica	Pozo canario de 76 m + 1 galería de fondo.

La selección del sondeo surgente de Dos Aguas y del manantial del Charco Verde, en la red de gases disueltos en las aguas subterráneas, se justifica en el marcado carácter endógeno de los gases disueltos en ambos puntos de muestreo, según las referencias disponibles (Padrón *et al*., 2015; Padrón *et al.,* 2022; Torres *et al*., 2020). Esta motivación es la misma que llevó a la inclusión de la Fuente Santa, si bien, aunque no se dispone de referencias previas de la composición de los gases disueltos en sus aguas, se tiene constancia de la presencia en elevadas concentraciones de dióxido de carbono asociada a dichas aguas.

En la presente campaña, la muestra en la Fuente Santa se tomó de la poceta C, ya que no se pudo acceder a la poceta F, que era la que se había muestreado en las 2 campañas previas. No obstante, tras analizar nueva documentación aportada por el Consejo Insular de Aguas de La Palma[2], se ha llegado a la conclusión que es precisamente la poceta C la que presenta una mayor temperatura y caudal de entrada, por lo que es, posiblemente, la más representativa del agua termo-mineral original de la Fuente Santa. Las mayores concentraciones de CO_2 y temperatura obtenidos lo confirman.

Los otros 5 puntos de muestreo corresponden a captaciones (4 pozos-galería) situados en el Barranco de Las Angustias (Zona Alta y El Tablero) y en el Barranco de Tenisca (San Miguel y El Salto). Según la información disponible en 2 de ellos (San Miguel y El Salto), continúa detectándose en la atmósfera del interior de las captaciones elevadas concentraciones de dióxido de carbono desde, como mínimo, abril-mayo de 2023 hasta la fecha de muestreo (septiembre de 2024).

[2] Prueba de aforo y recuperación de las aguas alumbradas en la Fuente Santa (T.M. de Fuencaliente). Informe interno, 102 pp. Fecha: enero de 2010.

4. METODOLOGÍA

Para la toma de muestra y posterior análisis de los gases disueltos se siguió el método descrito por Capasso e Inguaggiato (1998), que considera la preservación segura de la muestra hasta su análisis en el laboratorio, y que está basado en el equilibrio de partición de los gases entre un líquido y una fase gaseosa. Las muestras para los análisis de gases disueltos se recogieron en viales de vidrio de 160 ml sellados bajo el agua con septum de silicona utilizando una llave de presión, que se llenaron completamente con las burbujas más pequeñas posibles para evitar la contaminación atmosférica, hasta su análisis en el laboratorio (Figura 3).

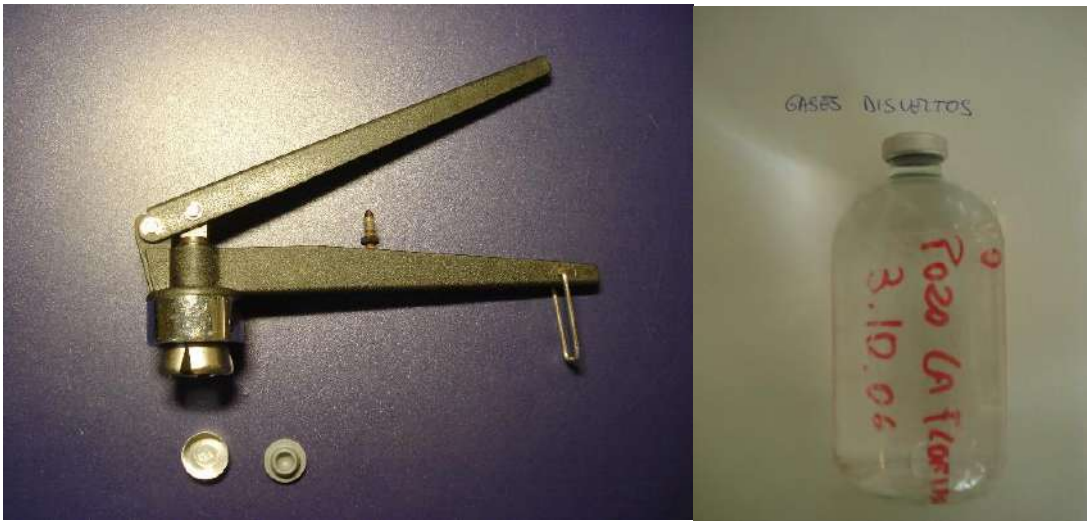

Figura 3. Llave de presión y tapones (izquierda) para sellar la botella de vidrio (derecha) con la muestra de agua subterránea para el análisis de los gases disueltos no radiactivos.

Las muestras se enviaron por correo urgente al laboratorio del Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV) en Palermo y se analizaban en un plazo de dos o tres semanas. En el laboratorio del INGV en Palermo, en las muestras de gases disueltos en agua se determinaron las concentraciones de He, H_2 O_2, N_2, CO, CH_4 y CO_2, así como las relaciones isotópicas de $^3He/^4He$, $^4He/^{20}Ne$ y $\delta^{13}C_{TDIC}$.

Las muestras de gas disuelto se extrajeron tras alcanzar el equilibrio a temperatura constante con un gas huésped (Ar de gran pureza) inyectado en la botella de muestras (Figura 4).

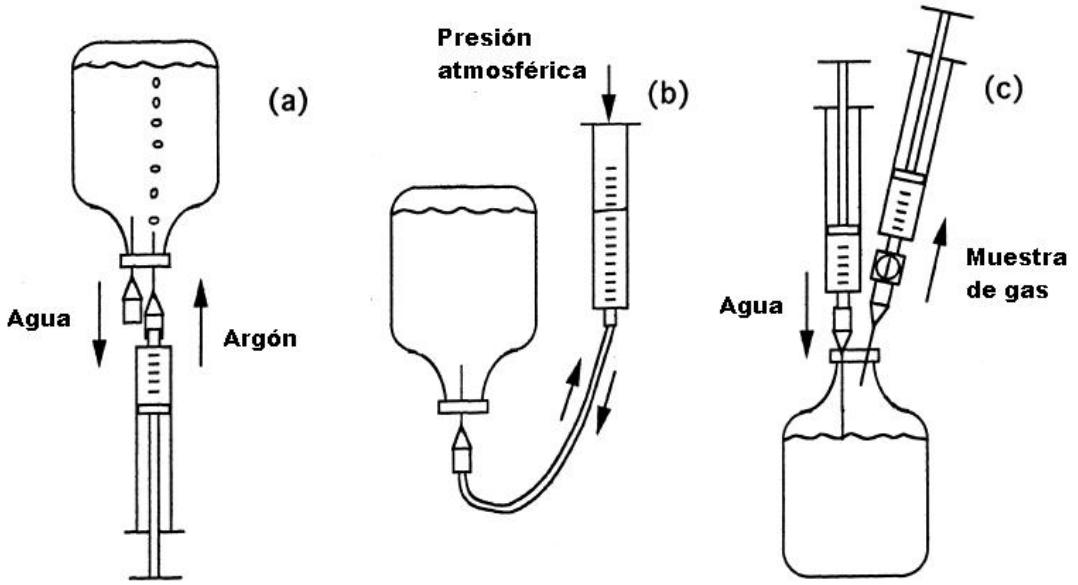

Figura 4. Metodología para el muestreo de los gases disueltos en las aguas según el método descrito por Capasso e Inguaggiato (1998): a) introducción del gas almacén en la botella; b) restauración de la presión atmosférica en la botella; c) extracción de la fase gaseosa tras alcanzar el equilibrio con la fase líquida.

La composición química de la fase gaseosa disuelta se obtuvo mediante un cromatógrafo de gases Agilent 7890B equipado con un Carbosieve S II de 4 m y columnas PoraPlot-U y un detector TCD utilizando Ar como gas portador, teniendo en cuenta los coeficientes de solubilidad (coeficiente de Bunsen "β", ccgas/ml agua en condiciones estándar o STP) para cada especie de gas, el volumen de gas extraído y el volumen de la muestra de agua (Italiano *et al*., 2014).

A partir de la cantidad total de gases disueltos (cm^3/l) se calcularon también las abundancias relativas de cada especie de gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta (en % Vol. o ppm) utilizando para ello la siguiente relación, conocida como *Ley de Henry*:

$Ci = kHi*Pi$

Donde:

Ci: es la concentración del gas "i" en el agua (en mol/L).

kHi: es la constante de solubilidad o constante de Henry del gas "i" en condiciones normales (25ºC y 1atm) (en mol/(L·atm)). Por ejemplo, kH para CO_2 en agua a 25°C es aproximadamente $3.3 \cdot 10^{-2}$ mol/(L·atm).

Pi: es la presión parcial del gas "i" en el aire (en atm).

A modo de ejemplo, si la concentración del CO_2 gas en el agua es de 177 ml/L, es decir, de 0.177 L de CO_2/L agua, se convierte el volumen de CO_2 (ml/L) a moles usando el volumen molar en condiciones normales (25 ºC y 1 atm) de 24.45 L/mol. Por tanto, la concentración CO_2 = 0.177 L / 24.45 L/mol=0.0079 mol/L. Por último, se usa la ley de Henry para encontrar la presión parcial P: P=0.0079 mol/L / $3.3 *10^{-2}$ mol/(L·atm) = 0.24 atm = 24 % Vol. = 240.000 ppmV.

Los valores $\delta^{13}C$ del carbono inorgánico total disuelto (TDIC), expresadas como $\delta^{13}C_{TDIC}$, se determinaron mediante extracción ácida, siguiendo el método propuesto por Capasso *et al.* (2005), en un espectrómetro de masas Finnigan Delta S (precisión ±0,1‰). La relación $^{13}C/^{12}C$ se expresa

como $\delta^{13}C$ en partes por mil (‰) con respecto al estándar internacional PDB que corresponde con un carbonato de origen marino perteneciente a un belemnite de la Formación Cretácica Pee Dee de Norteamérica (Mook, 2000), según:

$$\delta^{13}C = \left(\frac{\left({}^{13}C/{}^{12}C\right)_{muestra} - \left({}^{13}C/{}^{12}C\right)_{estándar}}{\left({}^{13}C/{}^{12}C\right)_{estándar}} \right) \cdot 1000$$

siendo $({}^{13}C/{}^{12}C)_{estándar}$=1/90.

En la actualidad, dado que ya la muestra de PDB está agotada, los resultados se referencian respecto a un nuevo estándar denominado V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite), cuya diferencia respecto al PDB es totalmente despreciable (<0,01 ‰) según Mook (2000).

La abundancia y composición isotópica del He y el Ne, y las relaciones ${}^{3}He/{}^{4}He$ y ${}^{4}He/{}^{20}Ne$, se determinaron admitiendo por separado He y Ne en un espectrómetro de masas Helix SFT. Al igual que en el análisis químico, la composición isotópica del He en el gas disuelto se analizó después de equilibrarlo con N_2 ultrapuro y extraerlo del espacio de cabeza de la botella de muestreo, como en el método de Inguaggiato y Rizzo (2004).

Las composiciones isotópicas del helio se expresan como R/Ra, donde R es la relación (${}^{3}He/{}^{4}He$) de la muestra y Ra es la relación atmosférica (${}^{3}He/{}^{4}He$) atmosférica (Ra = $1.386*10^{-6}$). Los errores analíticos fueron generalmente < 1%. Los valores medidos se corrigieron para tener en cuenta la contaminación atmosférica de la muestra (R/Ra)c basándose en su relación ${}^{4}He/{}^{20}Ne$ (Sano y Wakita, 1985).

5. RESULTADOS

En la Tabla 4 y Tabla 5, se muestran los resultados obtenidos en la campaña de campo de septiembre de 2024 en los 7 puntos de muestreo de la isla de La Palma:

CONSEJO INSULAR DE AGUAS DE LA PALMA

IGME INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA

Tabla 4. Concentraciones de los gases disueltos en las aguas de La Palma, expresada en mL (cm^3) de gas disuelto por litro de agua en condiciones estándar (25 °C, 1 atm.) y las abundancias relativas de cada especie de gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta (en % Vol. o ppmV). n.d.: no determinado; n.m.: no medido

Denominación	Código CIALP	Código IGME (NIPA)	He cm^3/l ($\cdot 10^{-4}$)	Ne cm^3/l ($\cdot 10^{-4}$)	H_2 cm^3/l	O_2 cm^3/l	N_2 cm^3/l	CO cm^3/l	CH_4 cm^3/l ($\cdot 10^{-4}$)	CO_2 cm^3/l	He ppmV	Ne ppmV	H_2 ppmV	O_2 %V	N_2 %V	CO ppmV	CH_4 ppmV	CO_2 %V	Ar ppmV
Charco Verde	-	-	4.321	2.149	n.d.	0.93	11.75	n.d.	n.d.	188.72	15.80	7.691	n.d.	1.50	14.78	<0.03	<0.03	18.45	5916.9
Dos Aguas	PA0127N0	-	0.902	1.266	n.d.	0.08	2.21	n.d.	0.74	588.78	2.14	2.955	n.d.	0.09	2.18	<0.03	0.7	54.00	1655.2
El Salto Tenisca (pozo)	TZ0010P1	353850012	0.864	1.764	n.d.	2.26	9.75	n.d.	1.08	323.79	2.79	5.571	n.d.	3.33	11.36	<0.03	1.2	30.13	4140.1
El Tablero	LL0003P1	353850017	1.075	2.561	n.d.	2.35	14.89	n.d.	0.83	10.39	3.95	9.164	n.d.	4.40	20.85	<0.03	1.1	0.98	6726.4
Fuente Santa	FC0001N0	-	0.828	1.771	n.d.	0.70	6.20	n.d.	0.69	271.64	2.91	6.071	n.d.	1.09	7.57	<0.03	0.8	25.37	3513.2
San Miguel	TZ0011P1	353850006	1.923	2.004	n.d.	0.19	11.44	n.d.	n.d.	229.39	7.04	7.173	n.d.	0.31	14.20	<0.03	<0.03	21.45	5821.9
Zona Alta	LL0004P1	353850019	1.278	2.564	n.d.	1.97	12.44	n.d.	n.d.	32.38	4.69	9.173	n.d.	3.60	17.11	<0.03	<0.03	3.05	7236.4
Aire Atmosférico			n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	5.2	18.2	0.5	20.5	78.5	0.2	1.7	0.04	9340
Agua Saturada en Aire			0.46	n.m.	n.m.	6.6	12.3	n.m.	n.m.	0.31	0.6	2.19	n.m.	6.2	13.8	n.d.	n.d.	0.034	n.m.

Tabla 5. Valores del contenido y la firma isotópica del carbono inorgánico disuelto total (TDIC y $\delta^{13}C_{TDIC}$) y del CO_2 original calculado ($\delta^{13}C_{CO2}$, ver texto para más detalles). También se han indicado las relaciones isotópicas de helio-4 vs helio-3, expresadas en R/R_A, sin corregir ($^3He/^4He$) y corregidas ($^3He/^4He_{corr}$), y la relación helio-4 vs neón-20 ($^4He/^{20}Ne$), tomando la concentración de helio y neon medida en cm^3/l. Por último, como referencia, se ha indicado la firma isotópica típica de C y de los isótopos de He y Ne de diferentes reservorios, según Mook (2000).

Denominación	Acrónimo	TDIC (mg/l)	$\delta^{13}C_{TDIC}$ (‰ V-PDB)	$\delta^{13}C_{CO2}$ (‰ V-PDB)	$^3He/^4He$	$^4He/^{20}Ne$	$^3He/^4He_{corr}$
Charco Verde	SALT	1938.3	-1.7	-2.6	6.17	2.01	7.02
Dos Aguas	SMIG	1490.5	0.2	-0.8	5.01	0.71	7.68
El Salto Tenisca (pozo)	CHVE	990.6	-5.2	-6.2	3.21	0.49	6.29
El Tablero	TABL	318.2	-7.6	-8.6	2.93	0.42	7.00
Fuente Santa	FSAN_F	1936.6	0.1	-0.7	2.24	0.47	4.18
San Miguel	SISI	1084.9	-7.3	-8.3	5.31	0.96	7.13
Zona Alta	ZOAL	885.4	-9.6	-10.6	3.39	0.50	6.59
Aire Atmosférico	AA		-7.6	-7.6	1	0.329	1
Agua Saturada en Aire	ASA	30	-7	-7	1	0.274	1
Biogénico	BIO		-25	-25	1		1
Endógeno (volcánico-hidrotermal)	END	3000	-3	-6.5	8	1.000	8
Marino	MAR	150	0	0			

A continuación se describen los resultados para cada gas disuelto analizado en los 7 puntos de la red de muestreo de gases disueltos de La Palma.

Dióxido de carbono (CO_2)

La concentración de CO_2 gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta en las aguas muestreadas en La Palma varía entre 1.0 y 54.0 % Vol., con un valor promedio de 21.9 % (Tabla 4). En la Figura 5, se ha representado la distribución espacial de dicha concentración de CO_2.

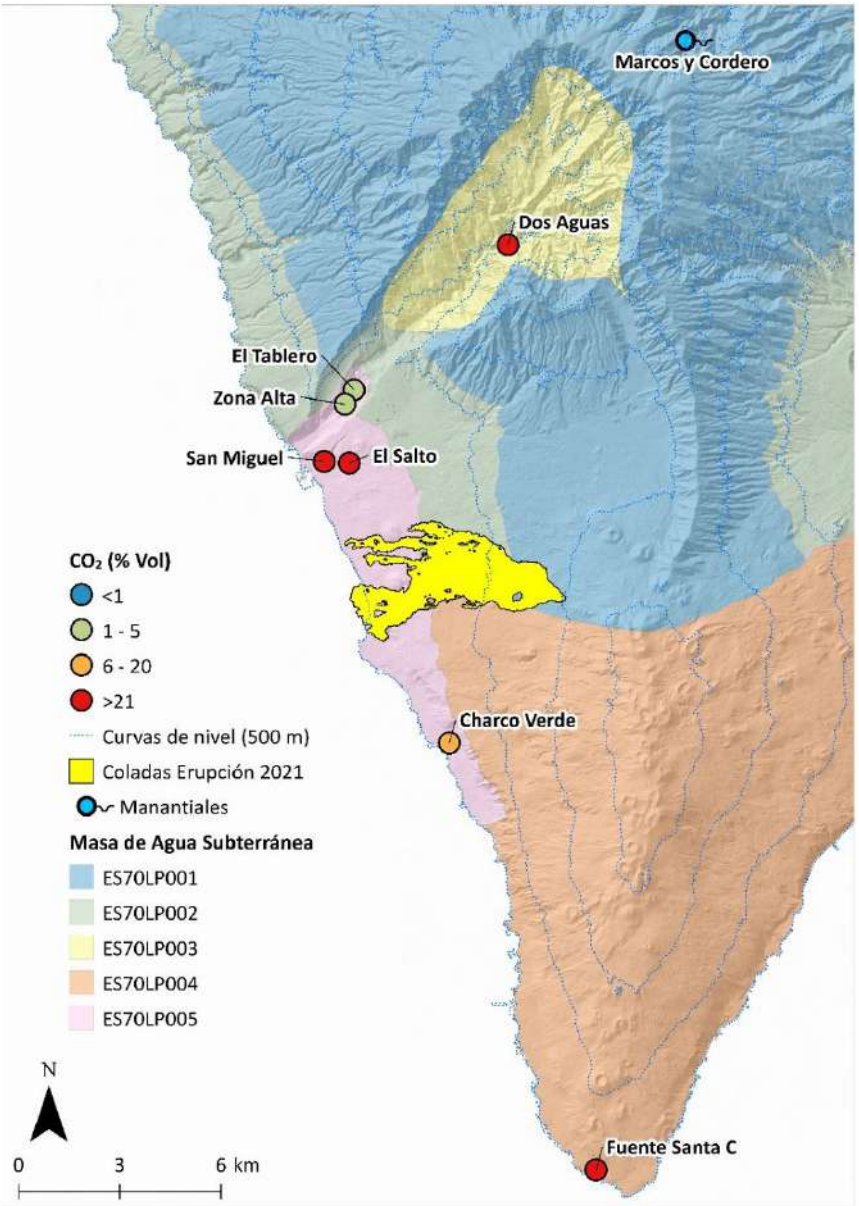

Figura 5. Distribución espacial de la concentración de CO_2 en las muestras de gases disueltos en las aguas analizadas en la campaña de septiembre de 2024.

Los resultados obtenidos reflejan que los valores de CO_2 gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta en todas las muestras son mucho más elevados que la concentración típica en el aire (0.04 % Vol.) y en el agua saturada en aire (0.034 % Vol.), excepto en el pozo El Tablero, ubicados en el Barranco de Las Angustias (Figura 5), donde el contenido en CO2, aunque elevado (1.0 % Vol.), es

mucho menor que el resto. En el caso del pozo Zona Alta, se ha observado un incremento del 350 % en el contenido en CO_2 desde la anterior campaña de marzo de 2024, pasando de 0.85 % a 3.05 % Vol.. Este incremento en el CO_2 disuelto en las aguas del pozo Zona Alta, viene acompañado además de por un aumento de casi el doble del TDIC entre las campañas de marzo y septiembre de 2024, por la presencia en la atmósfera interior del pozo de altas concentraciones de CO_2 a partir de septiembre-octubre del mismo año, según han confirmado los propietarios del pozo. Si bien, este punto no ha podido ser aún ratificado y analizado cuantitativamente por falta de equipos de medición de gases.

La máxima concentración de CO_2 gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta continúa siendo la surgencia gaseocarbónica del sondeo de Dos Aguas (54 % Vol.), en el interior de La Caldera de Taburiente, como era de esperar a tenor de los contenidos previos medidos en las campañas anteriores (54 y 57 % Vol.) así como por otros autores en dicho punto de muestreo (Padrón *et al*., 2015; Padrón *et al.,* 2022; Torres *et al*., 2020). No obstante, también hay muestras con más de 20 % en volumen de CO_2, como los pozos de El Salto (30 %) y San Miguel (21 %). Las surgencias termo-minerales costeras de Charco Verde y Fuente Santa, presentan también valores muy elevados (18 y 25 % Vol., respectivamente).

Todos estos valores, indican diferentes grados de interacción entre el acuífero y el CO_2, especialmente de origen endógeno (mantélico), como confirman los datos del carbono inorgánico disuelto total (TDIC), tanto de su concentración como de su firma isotópica ($\delta^{13}C_{TDIC}$) (Figura 6).

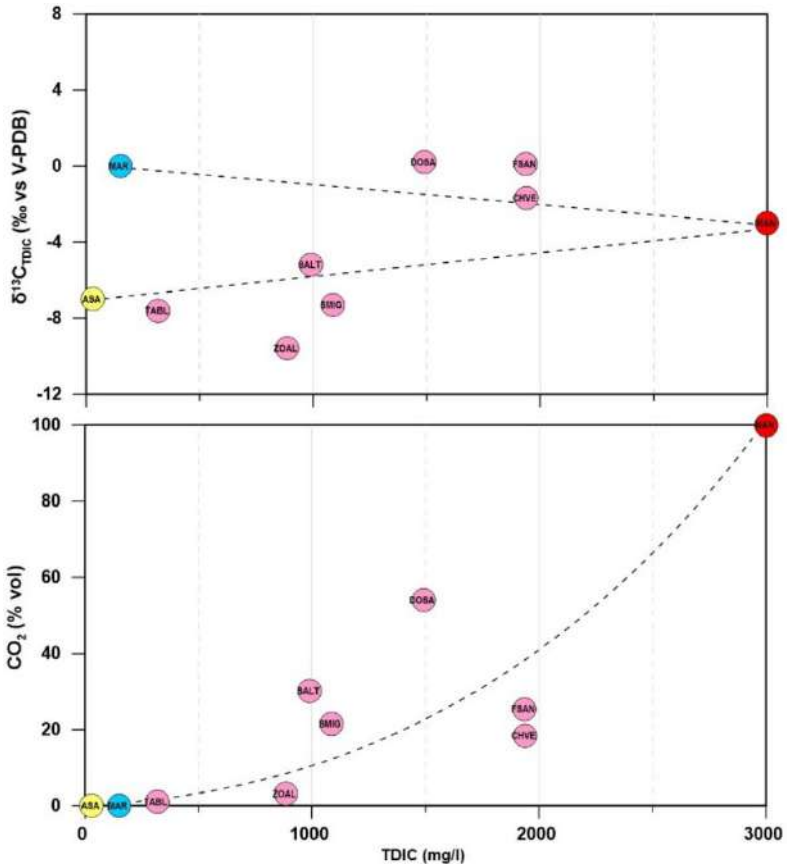

Figura 6. Concentración del carbono inorgánico disuelto total (*Total Dissolved Inorganic Carbon*, TDIC) frente a la relación isotópica del $\delta^{13}C_{TDIC}$ (arriba) y la concentración de CO_2 gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta (abajo). También se han representado los valores de los miembros finales atmosférico (ASA: agua saturada en aire; MAR: agua marina; MAN: agua mantélica)

Los datos de TDIC, que oscilan en un amplio rango entre 318 y 1938 mg/l, presentan firmas isotópicas que se enriquecen progresivamente, cuando aumenta la concentración de CO_2, en términos más pesado propios de CO_2 endógeno (mantélico), cuyo miembro final lo representa un agua teórica con un 100 % de vol., una firma isotópica de -3 ‰ (Padrón *et al., 2022*) y una elevada concentración de TDIC (3000 mg/l). Sólo el pozo Zona Alta, presenta una firma isotópica algo más ligera de lo esperado en relación con su contenido en TDIC, cuyo origen debe ser confirmado en la próxima campaña (previsiblemente en marzo de 2025).

El punto de Dos Aguas posee la mayor concentración de CO_2 gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta analizada, con un 54 % de Vol., debido a una fuerte contribución de CO_2 (gas) libre que no se ha disuelto (interaccionado) completamente en las aguas subterráneas, tal y como se puede observar en el constante burbujeo que existe en el propio punto de muestreo (Figura 7).

Figura 7. Burbujeo en el sondeo de Dos Aguas que confirma la presencia de una elevada presencia CO_2 gas libre. Foto: IGME-CSIC.

Los valores del $\delta^{13}C_{TDIC}$ obtenidos en las muestras de aguas presentan un amplio rango que varía entre -9.6 y +0.2 ‰, con una correlación positiva con la mayor concentración de CO_2 y de contenido en TDIC (Figura 6). En el caso de Dos Aguas, los resultados son más ligeros que los obtenidos en la campaña anterior, de marzo de 2024 (+2.7 ‰), pero más pesados que en agosto de 2023 (-2.3 ‰) y que en la fase gaseosa de estudios previos ($\delta^{13}C_{CO2}$ promedio de -3 ‰, Padrón *et al.*, 2022), pero más acordes con la mayor concentración de CO_2 gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta y contenido en TDIC (Figura 6).

La Fuente Santa y Charco Verde presentan una firma isotópica algo más pesada de lo esperado en relación con su contenido en TDIC, posiblemente como consecuencia de la mezcla con agua de mar

(especialmente en la Fuente Santa), que posee una firma isotópica más pesada, sin embargo, la mayor contribución de CO_2 tiene claramente un origen endógeno toda vez que la concentración media de carbono (orgánico e inorgánico) disuelto en el mar es de tan sólo 150 mg/l (Custodio y Llamas, 1976, 1983), mientras que en estos puntos se midieron casi 2000 mg/l.

Por último, los datos del pozo Zona Alta, que en la campaña de marzo de 2024 había dado unos valores (TDIC, CO_2 y $\delta^{13}C_{TDIC}$) muy similar a El Tablero, en la campaña de septiembre de 2024 dan valores mucho más similares a los de San Miguel y El Salto, indicando que se ha producido entre ambas campañas, un cambio significativo en el quimismo del agua, ya sea por aporte de CO_2 endógeno en la zona de afección del acuífero que capta el pozo o por la llegada de las aguas subterráneas ricas en CO_2 que anteriormente (desde marzo-abril de 2023) ya habían sido captadas en estos dos pozos del Barranco de Tenisca.

Para tener una mejor comprensión de la evolución del quimismo del carbono en estas aguas, en la Tabla 6 se han comparado los resultados obtenidos en las tres campañas realizadas hasta la fecha del CO_2 gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta, del contenido en carbono inorgánico disuelto total (TDIC) y del Índice de Solubilidad del CO_2:

Tabla 6. Comparativa en las 3 campañas realizadas hasta la fecha (agosto de 2023, marzo y septiembre de 2024) de los valores de CO_2 gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta, TDIC e Índice de Solubilidad (IS) de CO_2 calculado a través del software de modelación geoquímica PHREEQC. En color verde, las variaciones inferiores de ±10%, en amarillo, entre ±10% y ±50; rojo, superiores de ± 50.

Nombre	Acrónimo	CO_2 (% vol.)				TDIC (mg/l)				IS CO_2		
		Agosto 2023	Marzo 2024	Sept. 2024	Variación 2024 (%)	Agosto 2023	Marzo 2024	Sept. 2024	Variación 2024 (%)	Agosto 2023	Marzo 2024	Sept. 2024
El Salto	SALT	19,02	26,28	30,13	15	904	949	991	4	-1.3	-1.0	-0.7
San Miguel	SMIG	4,03	13,51	21,45	59	742	1093	1085	-1	-1.7	-1.1	-0.7
Charco Verde	CHVE	16,85	16,50	18,45	12	1980	1896	1938	2	-0.8	-0.6	-0.6
El Tablero	TABL	0,71	1,05	0,98	-7	319	308	318	3	-2.3	-2.4	-2.3
Fuente Santa	FSAN	19,99	18,47	25,37	37	1803	1551	1937	25	-0.4	-0.5	-0.6
San Isidro	SISI	21,71	31,24	Parada por gases	-	942	1051	Parada por gases	-	-0.9	-0.8	Parada por gases
Zona Alta	ZOAL	0,47	0,85	3,05	259	439	452	885	96	-2.6	-2.3	-2.2
Dos Aguas	DOSA	53,87	56,51	54,00	-4	1465	1475	1491	1	-0.4	-0.5	-0.5

En dicha tabla se observa en casi todos los puntos un incremento de la concentración de CO_2 gas disuelto y del TDIC, y un mayor grado de saturación en CO_2 (mayor Índice de Solubilidad) en casi todos los puntos, excepto en El Tablero y Dos Aguas, que no parecen haber modificado sustancialmente su quimismo.

El mayor incremento porcentual del CO_2 disuelto entre ambas campañas se ha producido, al igual que en la campaña anterior, en San Miguel (59%) y en Zona Alta (259%), pero también en El Salto, Charco Verde y Fuente Santa, incrementos que en la Fuente Santa pueden ser debidos al cambio del punto de muestreo.

Respecto al índice de saturación o solubilidad del CO_2, calculado a través del software de modelación geoquímica PHREEQC, se observa que la Fuente Santa y Dos Aguas, son las que están prácticamente saturadas, con IS próximos al equilibrio, en ambas campañas, y en menor medida, el Charco Verde. No obstante, al igual que en el resto de parámetros, se observa un incremento del IS

entre las campañas de marzo y agosto de 2024 en casi todas las muestras.

Al igual que en los anteriores informes, se ha calculado la firma isotópica del CO_2 ($\delta^{13}Cco_{2(g)}$) que ha interaccionado con el acuífero. Los reservorios o fuentes de CO_2 más probables que pueden interaccionar con las aguas subterráneas en la zona de estudio son el CO_2 de la atmósfera con un $\delta^{13}C_{CO2}$ entre -8.0 y -6.4 ‰, una componente de fluidos endógenos ricos en CO_2, con una firma isotópica próxima a la del $\delta^{13}C_{CO2}$ de Dos Aguas (-3 ‰; Padrón *et al., 2022*); y el CO_2 en equilibrio con la fracción orgánico-arcillosa del suelo cuya composición isotópica oscila entre $\delta^{13}C_{CO2}$ entre -17 y -19 ‰ pero que puede llegar hasta -25 ‰ (Padrón *et al., 2015*).

Por tanto, para calcular el $\delta^{13}Cco_{2(g)}$ ha sido necesario asumir previamente que: (1) existe equilibrio entre las fases gas-agua a la temperatura de muestreo; (2) que el acuífero actúa como un sistema abierto al CO_2, con una entrada ilimitada de CO_2, permitiendo el fraccionamiento isotópico del $\delta^{13}C_{TDIC}$ en las aguas porque la masa de carbono no es constante. Aunque la concentración de CO_2 disuelto la fija la presión parcial de $CO_{2(g)}$, las reacciones de meteorización (p.e. hidrólisis) que convierten el CO_2 disuelto en bicarbonatos pueden incrementar la concentración de TDIC en las aguas, tal y como se observa en la Figura 6.

En este supuesto, la $\delta^{13}C_{TDIC}$ medida en las muestras de agua corresponde con el promedio ponderado de la composición isotópica de las especies de carbono inorgánico disuelto en la solución (H_2CO_3, HCO_3^- y CO_3^{-2}), cuyas concentraciones son fuertemente dependientes del pH. Por tanto, el $\delta^{13}C_{TDIC}$ puede expresarse como un balance isotópico de las especies de carbono disueltas siguiendo la ecuación

$$\delta^{13}C_{TDIC} = (\delta^{13}C_{H_2CO_3} * M_{H_2CO_3} + \delta^{13}C_{HCO_3^-} * M_{HCO_3^-} + \delta^{13}C_{CO_3^{-2}} * M_{CO_3^{-2}}) / M_{TDIC} \qquad [1]$$

donde *M* representa la fracción molar de cada especie de carbono inorgánico disuelto en el agua (H_2CO_3 y HCO_3^-), considerando despreciable la actividad (concentración) del y CO_3^{2-}. El *M* de cada especie carbonatada a la temperatura y pH de muestreo ha sido calculada con el programa de especiación (Parkhurst y Appelo, 2013). El $\delta^{13}C_{H2CO3}$ y $\delta^{13}C_{HCO3}$ pueden ser calculados teniendo en cuenta los factores de enriquecimiento isotópico dependientes de la temperatura entre el CO_{2gas} y cada especie carbonatada disuelta (ε_a y ε_b) como:

$$\varepsilon_a = \delta^{13}C_{CO2(g)} - \delta^{13}C_{HCO3} = -0.141 \cdot T(ºC) + 10.78 ‰ \qquad [2]$$

$$\varepsilon_b = \delta^{13}C_{CO2(g)} - \delta^{13}C_{H2CO3} = -0.0049 \cdot T(ºC) - 1.31 ‰ \qquad [3]$$

Finalmente usando los factores de enriquecimiento isotópico de las ecuaciones 2 y 3, la ecuación 1 puede ser reescrita en función del $\delta^{13}C$ del CO_2 gaseoso ($\delta^{13}C_{CO2}$) en equilibrio con el agua a la temperatura de muestreo como:

$$\delta^{13}C_{(CO2)g} = \delta^{13}C_{TDIC} - \frac{M_{H_2CO_3}}{M_{TDIC}}\varepsilon_b - \frac{M_{HCO_3^-}}{M_{TDIC}}\varepsilon_a \qquad [4]$$

Los valores del $\delta^{13}C_{CO2(g)}$ original calculado y que ha interaccionado con las aguas, con un valor promedio de -5.5 ‰, son muy similares a los del $\delta^{13}C_{TDIC}$ (Tabla 5). Este resultado confirma nuevamente que no se han producido importantes fraccionamientos isotópicos de las especies carbonatadas tras su interacción con el CO_2 endógeno.

Helio (He)

La concentración de He gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta en las aguas muestreadas varía entre 2.14 y 15.80 ppmV, con un promedio de 5.62 ppmV, prácticamente idéntico a la concentración típica en el aire (Tabla 4). Los valores son muy similares a los de la campaña realizada en agosto de 2023 y marzo de 2024, que oscilaban entre 2.34 y 19.99 ppmV, y valores promedios de 5.47 ppmV.

Los valores obtenidos de la mayoría de las muestras reflejan que los valores de He gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta son inferiores o similares a la concentración en el aire, excepto para Charco Verde, al igual que en la campaña anterior, que presentan valores mucho más elevados, indicando una contribución adicional de helio.

Una posible interpretación es que sean aguas subterráneas con un mayor tiempo de residencia, favoreciendo una mayor concentración en He debido al aporte originado por la emisión de partículas alfa de las rocas que constituyen el medio poroso (Custodio y Llamas, 1976, 1983). También la circulación de las aguas subterráneas por zonas fracturadas que favorecen la emisión de partículas alfa, podría dar como resultado una mayor concentración de helio disuelto. Este punto de muestreo, además, se sitúa muy próximo a los núcleos poblacionales de Puerto Naos y La Bombilla y en donde, desde noviembre de 2021, se están registrando en el aire atmosférico valores anormalmente elevados no sólo de CO_2 sino también de He.

Hidrógeno (H_2)

La concentración de H_2 gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta en las aguas no ha superado el límite de detección (3 ppmV) en ninguna de las muestras, al igual que en la anterior campaña de marzo de 2024, siendo 0.5 ppmV la concentración típica en el aire (Tabla 4). Sólo en la primera campaña, realizada en agosto de 2023, es cuando se han detectado valores por encima del límite de detección, aunque sólo en Zona Alta y Charco Verde, con valores de 31 ppmV y 3 ppmV, respectivamente. Los resultados de esta última campaña confirman que en general, la contribución de H_2 no es significativa.

Monóxido de carbono (CO)

La concentración de CO gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta en las aguas muestreadas aguas no ha superado el límite de detección (0.03 ppmV) en ninguna de las muestras, siendo 0.2 ppmV la concentración típica en el aire (Tabla 4). Al igual que en el caso del H_2, sólo en la primera campaña y en un único punto (Dos Aguas), se detectaron valores por encima del límite de detección. Los resultados de esta última campaña confirman que en general, la contribución de CO no es significativa.

Metano (CH_4)

La concentración de CH_4 gas en equilibrio con la fase gaseosa disuelta en las aguas muestreadas sólo supera el límite de detección (0.03 ppmV) en 4 puntos, aunque en todos ellos con valores inferiores a los de la concentración típica en el aire atmosférico (1.7 ppmV; Tabla 4). Al igual que en

el caso del H_2 y del CO, los resultados de esta última campaña confirman que en general, la contribución de CH_4 no es significativa

Diagrama CO_2-N_2-O_2

En la Figura 8 se ha representado en un diagrama ternario la concentración relativa de CO_2-N_2-O_2 de los gases en equilibrio con la fase gaseosa disuelta en las aguas subterráneas muestreadas en las tres campañas realizadas hasta la fecha (agosto de 2023 y marzo y septiembre de 2024).

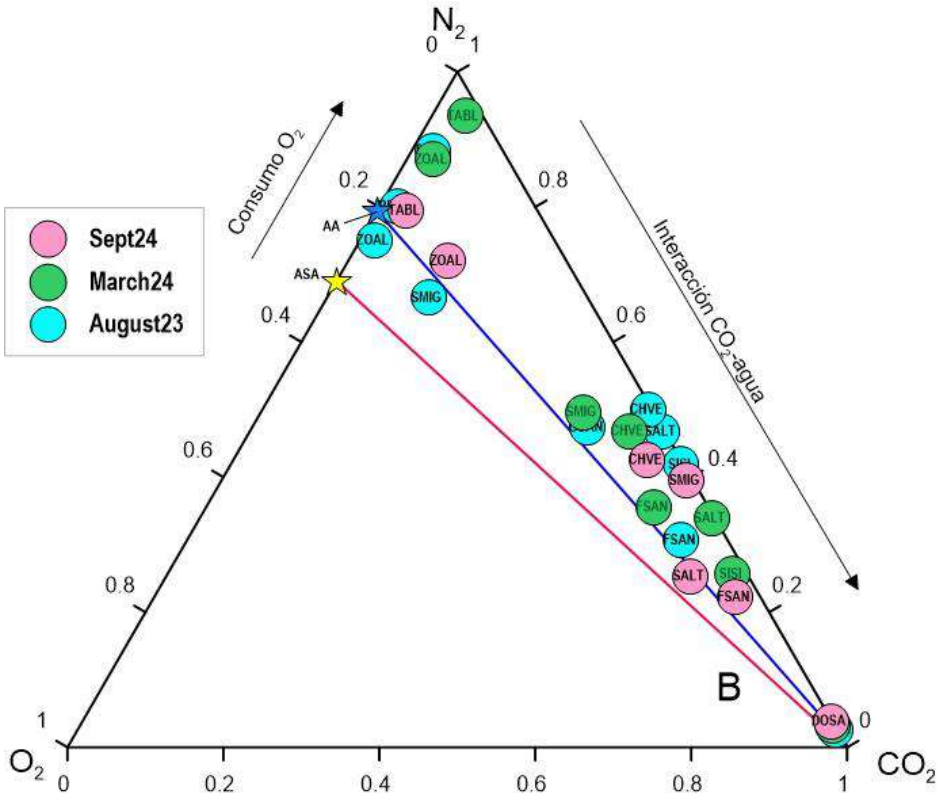

Figura 8. Diagrama ternario de la concentración relativa de CO_2-N_2-O_2 de los gases disueltos en las aguas subterráneas muestreadas. También se ha representado la concentración relativa del agua saturada en aire (ASA), y del aire atmosférico (AA) (modificado de Capasso e Inguaggiato, 1998).

En esta figura se observa que la mayor parte de las muestras se disponen a lo largo de una línea de mezcla (línea azul) entre los términos finales endógeno, representado en las tres campañas por la muestra de Dos Aguas (y GC1), y atmosférico (AA), indicando que, en general, la composición química final de los gases disueltos en las aguas muestreadas es función de un proceso de

interacción, en diferentes proporciones, entre las aguas saturadas en aire atmosférico (ASA) y los fluidos ricos en CO_2 (endógeno).

También es importante destacar que todas las muestras representadas reflejan una relación O_2/N_2 menor que la del ASA (por encima de la línea roja) indicando un proceso de consumo de oxígeno, por ejemplo, relacionado con procesos de interacción agua-roca.

Comparando los resultados de las tres campañas, se confirma una vez más que en la última de ellas, realizada en septiembre de 2024, todas las muestras, incrementan su contenido relativo en CO_2, indicando una mayor interacción de este gas con las aguas subterráneas muestreadas.

$^3He/^4He$ y $^4He/^{20}Ne$

En la Tabla 5 se ha representado la relación isotópica de $^3He/^4He$ en las aguas muestreadas, los cuales oscilan entre 2.24 y 6.17 R/R_A, valores muy similares a los obtenidos en las campañas anteriores de agosto de 2023 y marzo de 2024. Los máximos valores de la relación $^3He/^4He$ en los gases disueltos fueron medidos en la surgencia costera del Charco Verde (6.17 R/R_A) y en la surgencia gaseocarbónica del sondeo de Dos Aguas (5.01 R/R_A). Ambos puntos forman parte de la red de monitorización geoquímica del Instituto Geográfico Nacional (IGN) analizando parámetros muy similares a los realizados en la presente campaña (Torres-González *et al.*, 2020). No obstante, mientras en el Charco Verde sí se analizan los gases disueltos en las aguas, en Dos Aguas, lo que se muestrea y se analiza es la fase gas de la propia surgencia, es decir, el burbujeo, por lo que no es directamente comparable con los resultados obtenidos en estas campañas.

Con el fin de contextualizar los resultados y analizar la evolución de la firma isotópica del $^3He/^4He$ en ambos puntos de muestreo se solicitó en la primera campaña formalmente al IGN la serie temporal disponible desde el año 2016 (año en el que comenzó el muestreo sistemático, Torres-González *et al.*, 2020) hasta el año 2024. No obstante, la respuesta del IGN fue que no podían ser suministrados porque estaban pendientes de realizar una publicación con ellos y que, a fecha de redacción del presente informe (enero de 2025), sigue sin materializar.

Los valores de la relación $^4He/^{20}Ne$, que también se presentan en la Tabla 5, oscilan y entre 0.42 y 2.01. Dicha relación isotópica en la mayoría de las muestras es notablemente superior al valor en el aire atmosférico (0.329) o al del agua saturada en aire (0.274) en condiciones estándar. Para descartar totalmente una contaminación atmosférica significativa, según algunos autores, la relación $^4He/^{20}Ne$ debe ser superior a 2, por lo que tomando ese criterio, sólo la muestra de Charco Verde sería representativa. No obstante, al igual que en las campañas anteriores, se han considerado todos los puntos de muestreo dada la escasez de datos (sólo 3 campañas), esperando con futuros análisis confirmar o rechazar los mismos.

En la Figura 9 se ha representado la inversa de la relación isotópica $^4He/^{20}Ne$ frente a la relación $^3He/^4He$ medida en los gases disueltos en las aguas de las dos últimas campañas de 2024 (marzo y septiembre). También se han representado los valores típicos de los principales reservorios de estos elementos, como son la componente mantélica (MAN) y la componente atmosférica del aire atmosférico (AA).

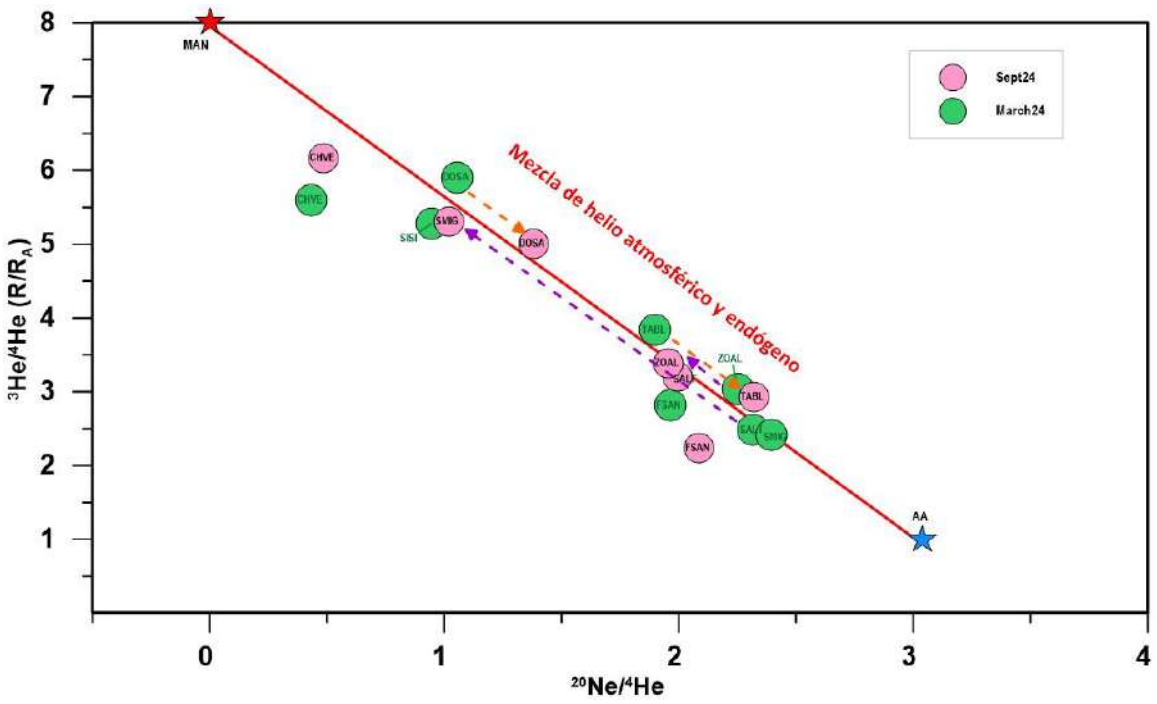

Figura 9. Inversa de la relación isotópica $^4He/^{20}Ne$ frente a la relación isotópica del $^3He/^4He$ medido en las muestras de gases disueltos en las aguas en las campañas de marzo y septiembre de 2024. MAN y AA corresponden con las firmas isotópicas típicas de las componentes mantélica y atmosférica, respectivamente (ver Tabla 2).

Como se puede observar en la Figura 9, la mayoría de las muestras se distribuyen a lo largo de la línea de mezcla en diferentes proporciones entre la componente mantélica y la atmosférica. En la presente campaña las muestras que presentan una mayor contribución de helio endógeno son Charco Verde, Dos Aguas y el pozo San Miguel. En relación a la campaña anterior, de marzo de 2024, lo más destacable es el incremento observado en el pozo San Miguel, y mucho menor en los pozos El Salto y Zona Alta. Estos resultados son coherentes con los obtenidos en el contenido en CO_2 en los tres pozos, los cuales representan los mayores incrementos porcentuales (ver Tabla 6). Por el contrario, en los pozos El Tablero, y en la surgencia de Dos Aguas, la contribución de helio endógeno ha disminuido.

Los valores originales de la relación $^3He/^4He$ medidos en las muestras de aguas pueden ser corregidas para intentar minimizar este efecto de la contaminación atmosférica. Para ello, se asume que las relaciones isotópicas $^4He/^{20}Ne$ de la corteza y el manto son significativamente superiores a la existente en la atmósfera y que el ^{20}Ne es enteramente de origen atmosférico. Según esto, es posible definir el valor corregido de $^3He/^4He$ (R/R_A)c como:

$$R_{corr} = \left[R_{obs} N_{obs} - R_a N_a\right] / \left(N_{obs} - N_a\right) \qquad [5]$$

donde R_{obs} y N_{obs} son $^3He/^4He$ (R/R_A sin corregir) y $^4He/^{20}Ne$ medidos en los gases disueltos en agua, respectivamente; R_a y N_a son las relaciones $^3He/^4He$ (R/R_A) y $^4He/^{20}Ne$ en el agua saturada en aire (ASA), respectivamene. Los valores del R_{corr} ($^3He/^4He$ (R/R_A)corregido) se incluyeron también en la Tabla 5. Los máximos valores de la relación $^3He/^4He_{corr}$ en los gases disueltos fueron Dos Aguas (7.68 R/R_A), con valores más próximos de los reportados en los estudios previos (Torres-González *et al.*, 2020; Padrón *et al.*, 2022).

6. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La erupción que tuvo lugar en Cumbre Vieja entre el 19 de septiembre y el 13 de diciembre de 2021 emitió cantidades excepcionalmente elevadas de dióxido de carbono a la atmósfera (Burton *et al*., 2023). No obstante, es muy posible que una proporción considerable de CO_2 haya interaccionado con las aguas subterráneas, modificando las características físico-químicas de las mismas. Según la publicación de Amonte *et al*. (2022), las aguas subterráneas que drenaban el pozo-galería Peña-Horeb y el túnel del trasvase Boca Oeste, experimentaron durante el proceso eruptivo de 2021 incrementos en la concentración de bicarbonatos y de la presión parcial de CO_2, como consecuencia de la desgasificación de CO_2 procedente del magma que alimentaba la erupción.

El objetivo principal de la actividad 4 del presente convenio entre el O.A. Consejo Insular de Aguas de La Palma y la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), a través de su Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España (en adelante CN IGME-CSIC), es el estudio de los gases disueltos en las aguas subterráneas para caracterizar la abundancia, origen, distribución, etc. de dichos gases, con el fin de ayudar a delimitar las zonas de la isla cuyas aguas pueden están actualmente afectadas por el aporte de gases endógenos asociado a la reciente erupción volcánica.

En esta tercera campaña de muestreo de gases disueltos en las aguas de La Palma se mantuvo casi la totalidad de puntos seleccionados en la primera campaña, muestreando un total de 7 puntos de agua. Respecto a la campaña anterior, realizada en marzo de 2024, en esta última campaña no se muestrearon el pozo La Prosperidad, la galería San Antonio y el pozo San Isidro. El primero porque dado que la posición y características de este pozo, así como los resultados obtenidos en la campaña anterior son muy similares a los de los pozos Zona Alta y El Tablero, se decidió prescindir de este punto. En el caso de la galería San Antonio y del pozo San Isidro, aunque sí siguen siendo interesantes, no se pudieron muestrear porque ambos están parados sin bombear desde hace varios meses.

Los resultados del análisis de la composición físico-química e isotópica de los gases disueltos obtenidos han permitido confirmar que la mayoría de los puntos continúan presentando una contribución significativa de gases endógenos, principalmente dióxido de carbono, y que la tendencia creciente incluso se ha acelerado en algunos puntos como en los pozos San Miguel o Zona Alta.

En la anterior campaña de marzo de 2024, tanto en El Tablero como en Zona Alta, localizados en el Barranco de Las Angustias, la contribución endógena era mucho menor que las captaciones del Barranco de Tenisca (San Miguel y El Salto). Sin embargo, en esta última campaña, en Zona Alta también se ha producido un incremento sustancial del contenido en CO_2 (y helio-3 endógeno), lo que apunta a una mayor contribución de gases volcánicos en las aguas subterráneas captadas en este pozo. Este resultado es coherente con el hecho que en la atmósfera interior del pozo Zona Alta se han empezado a detectar elevadas concentraciones de dióxido de carbono desde, al menos, octubre de 2024, fecha en la que, según nos confirmaron la empresa propietaria del mismo, tuvieron que hacer trabajos de mantenimiento en el interior del pozo y detectaron estas concentraciones.

Este incremento sustancial en Zona Alta también se ha reflejado en el quimismo del agua, especialmente en los bicarbonatos y en el contenido catiónico (Na, K, Ca y Mg) que origina, a su vez, una mayor salinidad (conductividad eléctrica), posiblemente relacionado con la mayor capacidad de disolución (mayor agresividad) de la roca que tiene el agua. En la siguiente figura se representa la

evolución del contenido en bicarbonatos y conductividad eléctrica desde mayo de 2014 a septiembre de 2024:

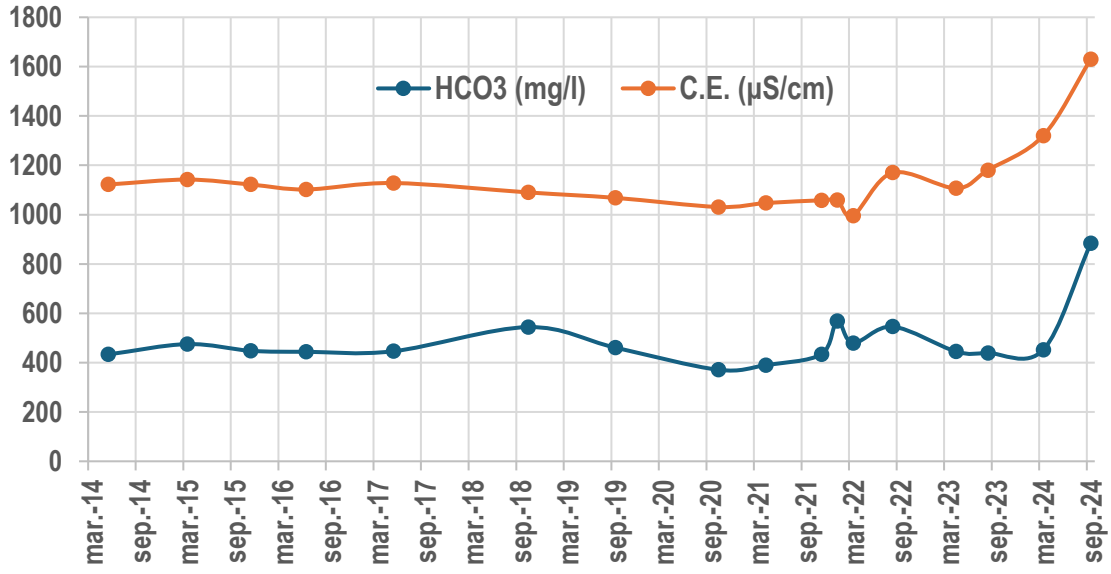

Figura 10. Evolución del contenido en bicarbonatos (HCO_3) y conductividad eléctrica (C.E.) en las aguas del pozo Zona Alta, desde mayo de 2014 a septiembre de 2024.

Estos resultados, aunque esperados dada la tendencia observada en los pozos El Salto y San Miguel, parece indicar un progresivo avance hacia el noroeste de las aguas subterráneas que han sido o están siendo afectadas por los gases volcánicos profundos, especialmente el CO2 y, en menor medida, el helio-3. Es de destacar que en el pozo El Tablero, localizado a escasos 500 m aguas arriba del pozo Zona Alta, aún no ha sufrido modificaciones sustanciales en la composición y características de sus aguas o los gases disueltos en ellas. Sin embargo, en el pozo La Prosperidad, en el cual los gases disueltos sólo fueron muestreados y analizados en la primera campaña (agosto de 2023), también se ha observado una evolución similar en el quimismo de sus aguas, tal y como se puede comprobar en la siguiente figura:

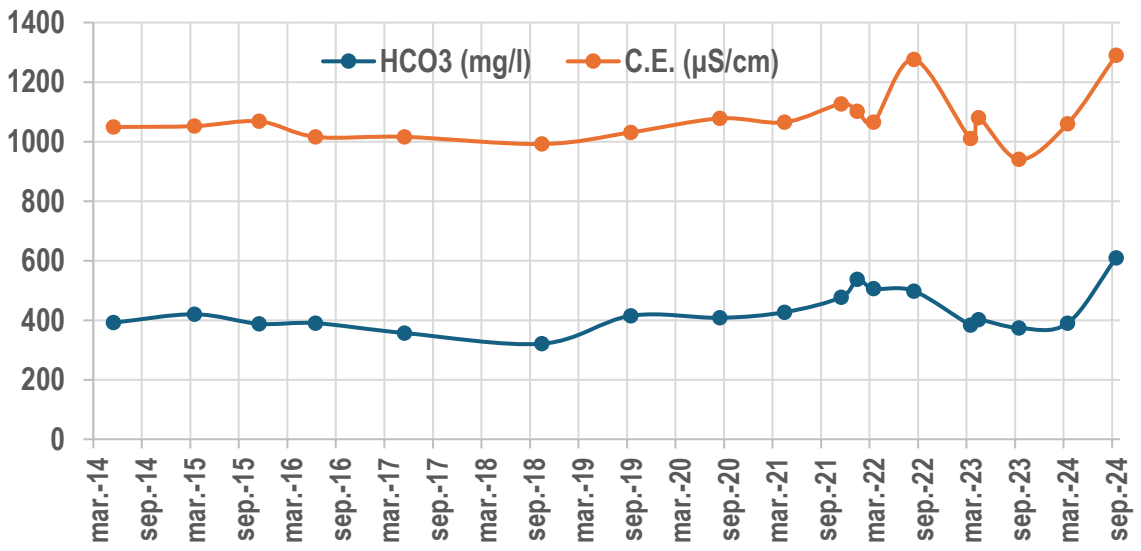

Figura 11. Evolución del contenido en bicarbonatos (HCO_3) y conductividad eléctrica (C.E.) en las aguas del pozo La Prosperidad, desde mayo de 2014 a septiembre de 2024.

A excepción de Dos Aguas, Fuente Santa y Charco Verde, en el resto de estos puntos, no se tiene constancia de la existencia previa a la erupción de estas anomalías en la atmósfera exterior. Esta situación se puede interpretar, por tanto, como una consecuencia directa de una fuerte contribución de CO_2 endógeno al acuífero.

Por tanto, se puede concluir que, a partir del inicio del bombeo intensivo en marzo de 2023 se ha empezado a notar en las aguas subterráneas que se extraen en las zonas más alejadas y que se va propagando e intensificando progresivamente. Estas aguas, al llegar a las zonas de captación, donde la presión parcial del CO_2 es mucho menor, se favorece su difusión a lo largo de la propia obra de la captación, generando concentraciones anómalas de CO_2 en la atmósfera de las mismas.

REFERENCIAS

Amonte, C., Melián, G.V., Asensio-Ramos, M., Pérez, N.M., Padrón, E., Hernández, P.A., D'Auria, L. (2022). Hydrogeochemical temporal variations related to the recent volcanic eruption at the Cumbre Vieja Volcano, La Palma, Canary Islands. Frontiers in Earth Science, 10. https://10.3389/feart.2022.1003890

Barry, P. H., Nakagawa, M., Giovannelli, D., Maarten de Moor, J., Schrenk, M., Seltzer, A. M., Manini, E., Fattorini, D., di Carlo, M., Regoli, F., Fullerton, K. and Lloyd, K.G. (2019). Helium, inorganic and organic carbon isotopes of fluids and gases across the Costa Rica convergent margin. Scientific Data 6, 284. http://doi.org/10.1038/ss41597-019-0302-4

Burton, M., Aiuppa, A., Asensio-Ramos, M., La Spina, A., Allard, P., Liu, E., Zanon, V., Pardo Cofrades, A., Barrancos, J., Wood, K., Bitetto, M., Padrón, E., Lages, J. P., Hayer, C., Cyrzan, K., Schiavi, F., Rose-Koga, E., Hernández, P., D'Auria, L. and Pérez, N. (2022). CO_2-rich emissions from alkalic magmatism in the Canary Islands, Spain. EGU General Assembly 2022, Viena, Austria, 23-27 Mayo, EGU22-5629, https://doi.org/10.5194/egusphere-egu22-5629

Capasso, G., Iguaggiato, S. (1998). A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to thermal waters from Vulcano Island. Applied Geochemistry, 13, 5, 631-642. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00109-1

Chiodini, G., Marini, M. (1998). Hydrothermal gas equilibria: The H_2O-H_2-CO_2-CO-CH_4 system. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62, (15), 2673.2687. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00181-1

Chiodini, G., Frondini, F., Kerrick, D.M. Rogie, J., Parello, F., Peruzzi, L., Zanzari, A.R. (1999). Quantification of Deep CO_2 fluxes from Central Italy. Examples of carbon balance for regional aquifers and of soil diffuse degassing. Chemical Geology, 159, 205-222. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00030-3

Custodio, E., Llamas, M. R. (1976; 1983). Hidrología Subterránea. 2ª Edición Corregida. Volumen 1 y 2. Ed.Omega. Barcelona, 2359 pp.

Drever, J. I. (1997). The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments. 3ª Edición, Prentice-Hall, New Jersey, 436 pp.

García-Gil, A., Jimenez, J., Gasco Cavero, S., Marazuela, M.A., Baquedano, C., Martínez-León, J., Cruz-Pérez, N., Laspidou, C., Santamarta, J.C. (2023). Effects of the 2021 La Palma volcanic eruption on groundwater resources (part II): Hydrochemical impacts, Groundwater for Sustainable Development, Volume 23, 2023, 100992, ISSN 2352-801X, https://doi.org/10.1016/j.gsd.2023.100992.

Graham, D.W. (2002). Noble gas isotope geochemistry of Mid-Ocean Ridge and Ocean Island Basalts: characterization of mantle source reservoirs. En: Porcelli, D., Ballentine, C.J., Wieler, R. (editores) Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineral Society of America, 247-318.

Grassa, F., Capasso, G., Favara, R., Inguaggiato, S. (2006). Chemical and isotopic composition of waters and dissolved gases in some thermal springs of Sicily and adjacente volcanic islands, Italy. Pure and Applied Geophysics, 163, 781-807. https://doi.org/10.1007/s00024-006-0043-0

Inguaggiato, S., Rizzo, A. (2004). Dissolved helium isotope ratios in ground-waters: a new technique based on gas–water re-equilibration and its application to Stromboli volcanic system. Applied Geochemistry, 19, 5, 665-673. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.009

Italiano, F., Yuce, G., Uysal, I.T., Gasparon, M., Morelli, G. (2004). Insights into mantle-type volatiles contribution from dissolved gases in artesian waters of the Great Artesian Basin, Australia. Chemical Geology, 378–379, 75-88, https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.04.013

Jiménez-Sánchez, J., Meléndez-Asensio, M.L., Peinado-Parra, T., Fernández-Jurado, M.A., Mejías-Moreno, M., Marrero-Díaz, R., Ballesteros-Navarro, B.J. y Camuñas-Palencia, C. (2022). Memoria final del contrato de apoyo tecnológico al Consejo Insular de Aguas de La Palma para la valoración de la posible afección del volcán de Tajogaite a las masas de agua subterránea de la demarcación hidrográfica de La Palma. Documento inédito, 124 p. CN IGME-CSIC, Madrid.

Marrero, R. (2010). Modelo Hidrogeoquímico del acuífero de Las Cañadas del Teide. Universitat Politècnica de Catalunya, Tenerife, Islas Canarias. Tesis doctoral. 500 pp. + Anexos. https://www.tdx.cat/handle/10803/6277

Marrero, R., Lopez, D., Hernandez, P.A., Perez, N.M. (2008). Carbon dioxide discharged through Las Cañadas' aquifer, Tenerife, Canary Islands. Pure and Applied Geophysics, Volumen especial "Terrestrial fluids, earthquakes and Volcanoes: The Hiroshi Wakita vol. III", 165, 147-172. https://doi.org/10.1007/s00024-007-0287-3

Marrero-Diaz, R., López, D., Perez, N.M., Custodio, E., Sumino, H., Melián, G.V., Padrón, E., Hernandez, P.A., Calvo, D., Barrancos, J., Padilla, G., Sortino, F. (2015). Carbon dioxide and helium dissolved gases in groundwater at central Tenerife Island, Canary Islands: chemical and isotopic characterization. Bulletin of Volcanology, 77, 86. https://doi.org/10.1007/s00445-015-0969-0

Mook W.G. (Ed.) (2000). Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications. UNESCO, Paris. Vol. I-VI. https://snia.mop.gob.cl/repositoriodga/handle/20.500.13000/1468

Ozima, M., Podosek, F.A. (2002). Noble Gas Geochemistry – Second Edition. Cambridge University Press, 286 pp.

Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/

Padrón, E., Pérez, N. M., Rodríguez, F., Melián, G., Hernández, P. A., Sumino, H., Padilla, G., Barrancos, G., Dionis, S., Notsu, K., Calvo, D. (2015). Dynamics of diffuse carbon dioxide emissions from Cumbre Vieja volcano, La Palma, Canary Islands. Bulletin of Volcanology, 77(4), 28. https://doi.org/10.1007/s00445-015-0914-2

Padrón, E., Pérez, N. M., Hernández, P. A., Sumino, H., Melián, G. V., Alonso, M., Rodríguez, F., Asensio-Ramos, M., and D'Auria, L. (2022). Early precursory changes in the $^{3}He/^{4}He$ ratio prior to the 2021 Tajogaite eruption at Cumbre Vieja volcano, La Palma, Canary Islands. Geophysical Research Letters, 49, e2022GL099992. https://doi.org/10.1029/2022GL099992

Pogorsky, L., Quirt, G. (1981). Helium emanometry in exploring for hydrocarbons: part I. En:

Unconventional methods in exploration for petroleum and natural gas II – South. Methodist Univ. Press., 124-135.

Rodríguez-Pascua, M.A., Sánchez, N., Perucha, M.A., Galindo, I., Pérez López, R. and Romero, C. (2018). Caracterización espacial de la deformación frágil de en la isla de La Palma (Islas Canarias, España). In: Avances en el estudio de fallas activas, terremotos y peligrosidad sísmica de Iberia. (C. Canora, F. Martín, E. Masana, R. Pérez y M. Ortuño, Eds.), pp. 95-98. Tercera reunión ibérica sobre fallas activas y paleosismología, Alicante (España).

Salazar, P., López-Pérez, M., González, E., Hernández-Suarez, F. and Martín-Luis, C. (2023). Radon Dynamics and Effective Dose Estimation in a Touristic Volcanic Cave: La Cueva del Viento, Tenerife (Canary Islands, Spain). GeoHealth. 7. https://doi.org/10.1029/2022GH000704

Sánchez Jiménez, N., Rodríguez-Pascua, M.A., Perucha M.A., Pérez López, R., Romero Ruiz, C, Galindo Jiménez, I., Carmona Rodríguez, E., Martín León, R.M., Almendros González, F.J. Mancilla Pérez, Vizcaíno Dávila, L., Martínez Arévalo, C. and García Jerez, A. (2019) Caracterización volcanotectónica de los parques nacionales de la Caldera de Taburiente, Teide y Timanfaya: relaciones volcanismo-tectónica-sismicidad-magnetismo. In: Proyectos de Investigación en Parques Nacionales. Pep Amengual Ed., Naturaleza y Parques Nacionales, Serie Investigación en la Red, Madrid, pp. 53-77.

Sano, Y., Wakita, H. (1985). Geographical distribution of $^{3}He/^{4}He$ ratios in Japan: implication for arc tectonics and incipient magmatism. Journal of Geophysical Research, 90, 8719-8741. https://doi.org/10.1029/JB090iB10p08729

Sato, M. (1978). Oxygen fugacities of basaltics magmas and the role of gas-forming elements. Geophysical Research Letters, 5, 447-449.

Servicio Geológico de Obras Públicas y Urbanismo (1985). Informe 01/85. Acerca del estudio hidroquímico del acuífero costero del Valle de Aridane. Isla de San Miguel de La Palma (Provincia de Santa Cruz de Tenerife). Tomo I: Memoria y Planos. Informe interno.

Stolper, E., Halloway, J.R. (1988). Experimental determination of the solubility of carbon dioxide in molten basalt at low pressure. Earth and Planetary Science Letters, 8, 397-408. https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90004-0

Torres-González, P.A. Luengo-Oroz, N., Lamolda, H., D'Alessandro, W., Albert, H., Iribarren, I., Moure-García, D., Soler, V. (2020). Unrest signals after 46 years of quiescence at Cumbre Vieja, La Palma, Canary Islands. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 392, 106757. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2019.106757

Wakita, H., Nakamura, Y., Kita, I., Fujii, N., Notsu, K. (1980). Hydrogen release: new indicator of fault activity. Science, 210, 188-190.