

ISOTÓPOS DEL BORO EN LAS AGUAS TERMALES DE LA ISLA DE SAN MIGUEL (AZORES, PORTUGAL)

Morell, I.¹, Cruz, J.V.², Pulido-Bosch, A.³, Daniele, L.³, Renau, A.¹

¹ Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas. Universitat Jaume I .Campus Riu Sec. 12071, Castellón, España. morell@exp.uji.es

² Departamento de Geociencias. Universidade dos Açores, Portugal

³ Departamento de Hidrogeología. Universidad de Almería, España

ABSTRACT

The ¹⁰B/¹¹B isotope fractionation constitutes a usefull tool to identify hydrogeochemical processes in complex areas. Boron, as relevant minor element present in areas of active vulcanism, can be used as a tracer for determining distinct sources of ions and modelling geochemical cycles. Thus, the mixing processes involving shallow or deep water, cool or hot waters and fresh or marine waters, can be discriminated from the variations of boron contents and boron isotope ratios.

Key words: Boron, isotopes, thermal waters, vulcanism, San Miguel

RESUMEN

El fraccionamiento isotópico ¹⁰B/¹¹B constituye una sólida herramienta para identificar procesos hidrogeoquímicos en áreas complejas, debido a su poder discriminante de situaciones posibles. Además, el boro, en tanto que elemento minoritario presente en áreas de vulcanismo activo, permite su utilización como elemento comparador de concentraciones de otros iones conservativos o no, permitiendo detectar posibles mezclas de aguas de diversos orígenes y diferentes temperaturas, profundas o superficiales, dulces o marinas y de eventuales salmueras.

Palabras clave: Boro, isótopos, aguas termales, vulcanismo, San Miguel

INTRODUCCIÓN

El boro en aguas subterráneas se encuentra normalmente a muy bajas concentraciones, como ion minoritario o como elemento traza; sin embargo, aportes naturales ligados al agua de mar, a salmueras, ciertos fluidos geotermales o a ambientes evaporíticos puede elevar apreciablemente su concentración hasta superar la concentración media del agua de mar.

La presencia de boro en las aguas subterráneas depende de su salinidad y del contenido de boro en las rocas asociadas. Las altas concentraciones de boro que presentan algunas áreas geotermales, con diferente tectónica, litología y régimen hidrológico, ponen de manifiesto la relación de este elemento con procesos termales (Ellis y Mahon, 1977). Estos altos valores detectados en aguas termales pueden deberse a la alteración meteórica de rocas volcánicas y a la actividad hidrotermal (Risacher, 1984) o estar relacionadas con el lixiviado meteórico y/o hidrotermal de rocas ricas en boro (Murria, 1996), si bien se ha constatado que la temperatura controla principalmente su liberación por interacción agua-roca (Arnorsson y Andresdottir, 1995).

El boro natural tiene dos isótopos estables, ^{10}B y ^{11}B , cuya abundancia relativa aproximada es del 20 y 80%, respectivamente.

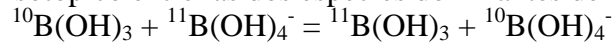
Las variaciones en la relación entre los dos isótopos se expresa normalmente como desviación en tanto por mil ($\delta^{11}\text{B}$) respecto a un ácido bórico estándar (NIST SRM ó NBS 951) que tiene una relación $^{11}\text{B} / ^{10}\text{B}$ de 4.04367. La notación $\delta^{11}\text{B}$ se define como:

$$\delta^{11}\text{B} = \{ [(^{11}\text{B} / ^{10}\text{B})_{\text{muestra}} / (^{11}\text{B} / ^{10}\text{B})_{\text{NBS 951}}] - 1 \} \times 1000$$

Debido a la notable diferencia de masas entre los dos isótopos y a la alta reactividad geoquímica del boro, los procesos de fraccionamiento isotópico dan lugar a notables variaciones en la relación $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ en muestras naturales de diferentes ambientes geológicos. Los valores extremos conocidos son +59,0 ‰ en las salmueras de lagos salados de Australia y en el Mar Muerto (Israel), y -14‰ en algunos fluidos geotermales subaéreos.

El fraccionamiento isotópico del boro se debe a las diferencias existentes en las energías vibracionales interatómicas boro/oxígeno y a las diferencias de simetría entre la especie trigonal (ácido bórico no disociado) y los iones borato tetraédricos. El ^{11}B está preferencialmente en el $\text{B}(\text{OH})_3$, que es la especie dominante a pH normales, mientras que el ^{10}B está preferencialmente incorporado al $\text{B}(\text{OH})_4^-$ en el que entra en la fase sólida.

La reacción de cambio isotópico entre las dos especies dominantes del boro es la siguiente:



El fraccionamiento isotópico se debe a diferencias de adsorción de las dos especies del boro durante la interacción del boro disuelto con la fase sólida, básicamente debido a procesos de adsorción del boro sobre minerales arcillosos.

El interés de la utilización de la relación isotópica del boro como trazador geoquímico de procesos hidrotermales y geotérmicos ha sido puesto de manifiesto en numerosos trabajos llevados a cabo en áreas termales de Islandia (Aggarwal et al., 2000), Japón (Kakihama et al., 1987; Mushasi et al., 1988; Oi et al., 1993, 1996), Estados Unidos (Palmer et al., 1990), Israel (Vengosh et al., 1991, 1994) y Turquía (Vengosh et al., 2002), principalmente.

La isla de San Miguel, con 747 km² de superficie y 126.000 habitantes, es la mayor de las islas del archipiélago de Azores, que está formado por nueve islas de origen volcánico localizadas en el océano Atlántico norte, entre 37 y 40° de latitud norte y 25 y 31° de longitud oeste, a una distancia aproximada de 1000 millas del Portugal continental.

El vulcanismo de esta área está relacionado con su situación geodinámica, en la triple conjunción de las placas americana, euroasiática y africana. La meseta de las Azores está atravesado por importantes estructuras tectónicas, como la dorsal atlántica (Mid-Atlantic Ridge, MAR), que divide a las Azores en dos grupos de islas; la isla de San Miguel pertenece al grupo de islas que emerge al este de esta estructura.

Esta peculiar situación geológica favorece la multiplicidad de manifestaciones hidrotermales en superficie, de tal manera que son abundantes los manantiales termales y minerales, así como manifestaciones fumarólicas, no sólo en la isla de San Miguel sino también en otras islas del archipiélago, como Terceira, Pico, Faial, Graciosa y Flores.

Son numerosos los trabajos existentes sobre las características físico-químicas de estas aguas termales (Acciaioli, 1940; Bencini et. al, 1982; Carvalho, 1999; Cruz, 2003; Cruz and França, 2001a,b,c, 2003; Cruz and Amaral, 2001; Cruz et al, 1999; Ferreira and Oskarsson, 1999).

En este trabajo se sintetizan los principales rasgos geológicos, hidrogeológicos e hidrogeoquímicos de la Isla de San Miguel y se realiza una primera aproximación de la utilidad de la relación isotópica del boro en muestras tomadas principalmente en el foco volcánico de Furnas, en el extremo occidental de la isla.

RASGOS GEOLÓGICOS E HIDROGEOLÓGICOS

El vulcanismo reciente de la isla de San Miguel está relacionado con tres centros volcánicos: Sete Cidades, Fogo y Furnas, conectados por una alineación regional de vulcanismo basáltico (Forjaz, 1984). Durante los últimos 5000 años la actividad de estos tres volcanes se ha puesto de manifiesto por 57 procesos eruptivos. El volcán más antiguo corresponde al área noroccidental de la isla (Furnas) y las manifestaciones volcánicas parecen migrar de este a oeste, formando los restantes complejos de la isla, de los cuales el complejo Picos es el más reciente y corresponde a un área dominada por rasgos de vulcanismo basáltico, marcada por conos de escoria alineados a lo largo de fracturas de directriz WNW-ESE y NW-SE.

La caldera de Furnas es una depresión alargada en el sentido NE-SW (8 km x 5 km) con una profundidad de 290 metros. Una estructura de subsidencia primaria, que define el borde externo de la caldera, encierra una caldera más reciente en el borde occidental. Dos procesos subsidentes de menor entidad dentro de la caldera más reciente formaron las depresiones en las que se encuentra el Lago de Furnas y la ciudad del mismo nombre.

Durante los últimos 5000 años un total de 17 erupciones traquíticas han ocurrido en Furnas, incluidas 10 erupciones dentro de la caldera, como se pone de manifiesto por la existencia de anillos incompletos de pumitas y domo traquíticos asociados (Moore, 1991). Desde el siglo XV se han descrito diversos cambios de actividad y desplazamientos de las manifestaciones fumarólicas.

Las aguas subterráneas de la isla se asocian a dos sistemas acuíferos principales: el sistema acuífero basal, que corresponde a lentes de agua dulce que flotan sobre agua salada subyacente, y un conjunto de pequeños acuíferos colgados (Cruz, 2003). El sistema acuífero basal se localiza esencialmente en la franja costera, aunque puede penetrar hacia el interior en algunos sectores. Localmente se puede esperar cierta conexión hidráulica entre algunos acuíferos colgados y el sistema basal, a través de materiales de comportamiento acuitardo.

Se han contabilizado 420 manantiales de agua fría, con mayores caudales en los acuíferos formados por coladas de lava que en los formados por materiales piroclásticos (Cruz, 2003). En el área de Furnas existen numerosos manantiales de aguas termales y otros de aguas frías ricas en CO₂.

MATERIALES Y MÉTODOS

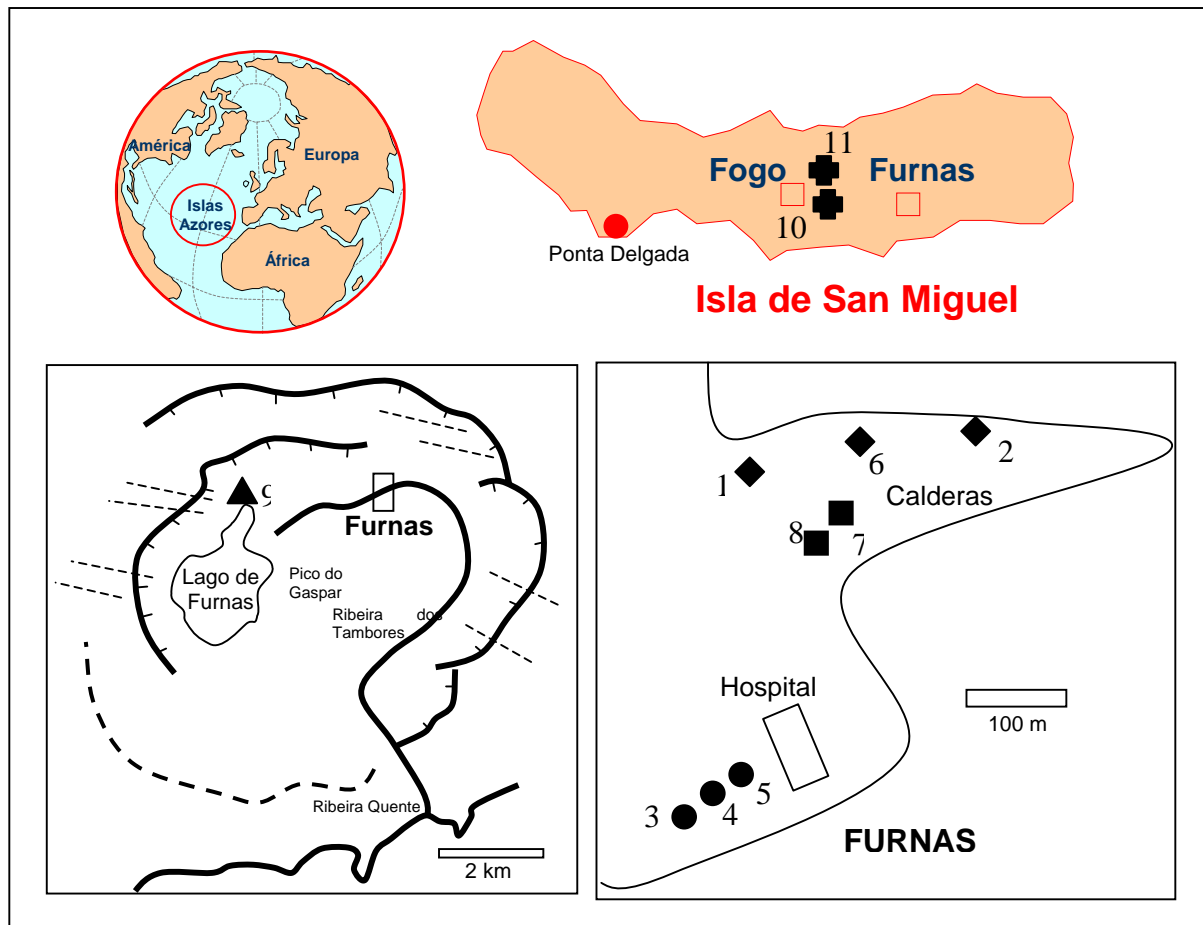
En junio de 2001 se realizó una campaña de muestreo y se recogieron once muestras, nueve de ellas corresponden al complejo volcánico de Furnas y las otras dos al área volcánica de Fogo (figura 1).

Se han determinado in situ la temperatura, conductividad eléctrica y pH. En laboratorio se han analizado los iones minoritarios así como el bromuro, estroncio, yoduro, litio y boro. Asimismo, se ha determinado la relación isotópica del boro.

Las medidas de relaciones isotópicas de boro se han realizado mediante un equipo instrumental ICPMS HP 4500.

Los iones cloruro, sulfato y nitrato se han determinado en una Autoanalizador ALKEMP 501. El ión bicarbonato se ha analizado por volumetría con naranja de metilo como indicador. Los cationes sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y litio se han analizado mediante espectrofotometría de absorción atómica. Los iones yoduro y bromuro se han analizado con un ICP-Masas. Finalmente, el boro total se ha determinado por colorimetría mediante el método de la Azometina-H.

Todos los análisis han sido realizados en los laboratorios de la Universitat Jaume I, de Castellón.



RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados obtenidos se sintetizan en la tabla siguiente:

Nº	Nombre	T	C	pH	Cl	SO ₄	HCO ₃	Na	Ca	Mg	K	B	δ ¹¹ B
1	M.Henriquez	20,9	432	5,18	16	23	152	45	6	2	7	0,2	0,8
2	Azeda	17,3	338	4,96	15	3	141	50	6	3	5	0,2	-1,6
3	Torno	39,9	1480	6,03	68	9	786	252	17	11	9	0,6	-2,5
4	Grutinha II	45,9	1292	5,45	63	15	651	318	14	10	10	0,6	-1,3
5	Quenturas II	56,7	1427	6,20	61	5	733	233	16	12	14	1,1	-2,9
6	Caldeirao	73,2	499	6,07	29	0	229	79	5	3	5	1,5	3,3
7	Asmodeu	93,0	2630	7,10	237	276	698	599	1	1	8	16	1,7
8	Caldeirao Grande	93,4	2230	7,90	299	120	739	594	0	0,2	5	17,3	2,1
9	Calderoa Lagoa	89,4	893	4,72	18	524	41	227	6	3	7	1	0,8
10	C. Velha Nascente	42,8	237	5,44	15	72	18	35	4	3	2	0,2	6,1
11	C. Velha Fumarola	83,6	5090	2,36	7	142	63	76	2	7	7	0,4	-6,2

Cond en µS/cm, Iones en mg/L, δ¹¹B en ‰

Se han representado las muestras en el diagrama de Langelier de la figura 2, y se distinguen cinco tipos de aguas:

Aguas tipo 1. Aguas carbonatadas frías (n° 1, 2 y 6). Su temperatura está comprendida entre 17 y 21 °C, la conductividad eléctrica en torno a 400 microS/cm, el pH de 5, la concentración de bicarbonatos es de 150 mg/L y son claramente carbónicas (1000 – 1400 mg/L de CO₂ libre). La muestra n° 6 se incluye en este grupo por su similitud química con las aguas frías pero su temperatura de surgencia es de 73,2 °C.

Aguas tipo 2. Aguas carbonatadas calientes (n° 3, 4 y 5). Las temperaturas de surgencia están comprendidas entre 40 y 74 °C. Son bicarbonatadas sódicas. El pH está comprendido entre 5,5 y 6,2. La concentración de bicarbonatos es sensiblemente superior a las del grupo 1 y la concentración de CO₂ inferior, aunque también significativa (800 – 1000 mg/L).

Aguas tipo 3. Aguas hirvientes (n° 7 y 8). La temperatura de surgencia es de 93 °C, el pH comprendido entre 7 y 8 y la concentración de bicarbonatos en torno a 700 mg/l

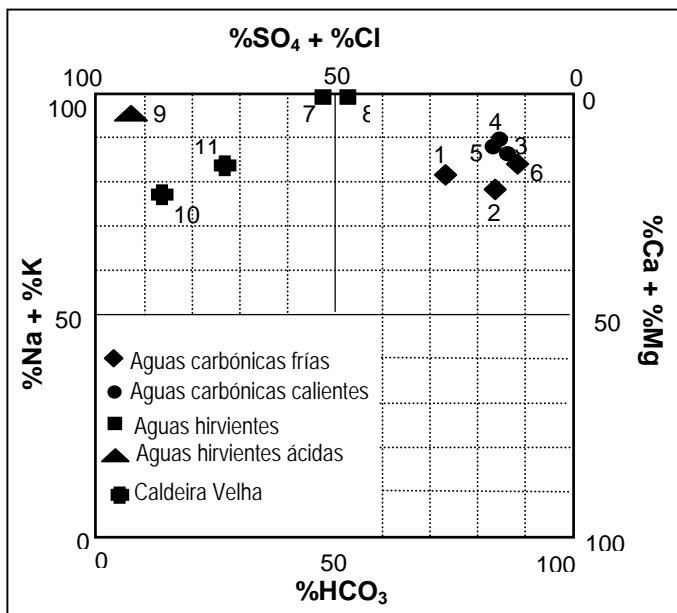


Figura 2. Diagrama de Langelier – Ludwig

Aguas tipo 4. Agua hirviente ácida (n° 9). La temperatura es de 89,4 °C, el pH de 4,7 y la concentración de bicarbonatos de 40 mg/L, con bajo contenido relativo de CO₂ libre (400 mg/L).

Aguas tipo 5. Caldeira Velha (n° 11 y 12). Estas dos muestras corresponden al complejo volcánico de Fogo, situado en el centro de la isla. Tienen baja concentración de bicarbonatos. La temperatura de surgencia es de 42,8°C en la muestra 10 y 83,6°C en la 11.

Los primeros cuatro tipos de aguas corresponden a muestras de la caldera de Furnas mientras que el grupo quinto

representa aguas del complejo de Fogo, presentando entre sí notables diferencias.

Las aguas del complejo de Fogo son sulfatadas sódicas, de baja mineralización, ácidas y consecuentemente de bajas concentraciones de bicarbonatos. La muestra n° 11 (Caldeira Velha) corresponde a un fluido fumarólico que tiene una temperatura de 83,6 °C y un pH de 2,4, lo que justifica tanto su elevada conductividad eléctrica (3220 μS/cm) como la baja concentración de bicarbonatos y que sea el CO₂ el principal componente gaseoso del fluido. Por otra parte, este pH es indicativo de la existencia de un intenso proceso de oxidación de sulfuros; de hecho, aunque no se ha medido el H₂S exhalado, la observación organoléptica no deja dudas sobre la existencia de este proceso. La otra muestra del complejo de Fogo (n° 10, Nascente Caldeira Velha) es más fría (42,8 °C) y menos mineralizada (237 μS/cm), probablemente como consecuencia de que la interacción agua-roca sea de menor intensidad.

En cualquier caso, se trata de aguas de baja mineralización y probablemente de reciente infiltración, que sufren un rápido proceso de calentamiento por vapor ascendente a alta temperatura. Por tanto, son surgencias del tipo de calentamiento de vapor en las que puede existir cierta mezcla con los fluidos ascendentes, especialmente en la muestra n° 11.

Las aguas de Furnas presentan mayor heterogeneidad hidrogeoquímica, con la existencia de dos grandes grupos de fumarolas (en torno a 90°C), uno localizado en las cercanías de la

ciudad de Furnas y el otro en el extremo norte de la Lagoa de Furnas, separados entre sí unos 2500 metros, de aguas frías ricas en CO_2 y de aguas termales, en un rango de temperatura comprendido entre 40 y 73 °C. Con la salvedad de la Caldeira Lagoa (n° 9), de características físico-químicas en cierto modo parecidas a las manifestaciones de Fogo, las aguas de Furnas son claramente bicarbonatadas sódicas, aunque con variaciones notables entre ellas, que pueden ser indicativas de algunas diferencias genéticas.

En la figura 3 se representa la relación entre conductividad eléctrica y total de sólidos disueltos (3a) y entre conductividad eléctrica y temperatura (3b). Existe una elevada correlación entre conductividad eléctrica y total de sólidos disueltos, con la excepción de la muestra n° 11, que corresponde a la fumarola de Caldeira Velha, en la que el pH es 2,4. En general la conductividad aumenta con la temperatura, lo que se podría explicar por el hecho de que el aumento de temperatura puede favorecer los procesos de interacción agua-roca, pero en algunas aguas (n° 6 y 9) se aprecia que corresponden aguas más frías que han sufrido un calentamiento súbito por vapor ascendente que no provoca aumento apreciable de la conductividad.

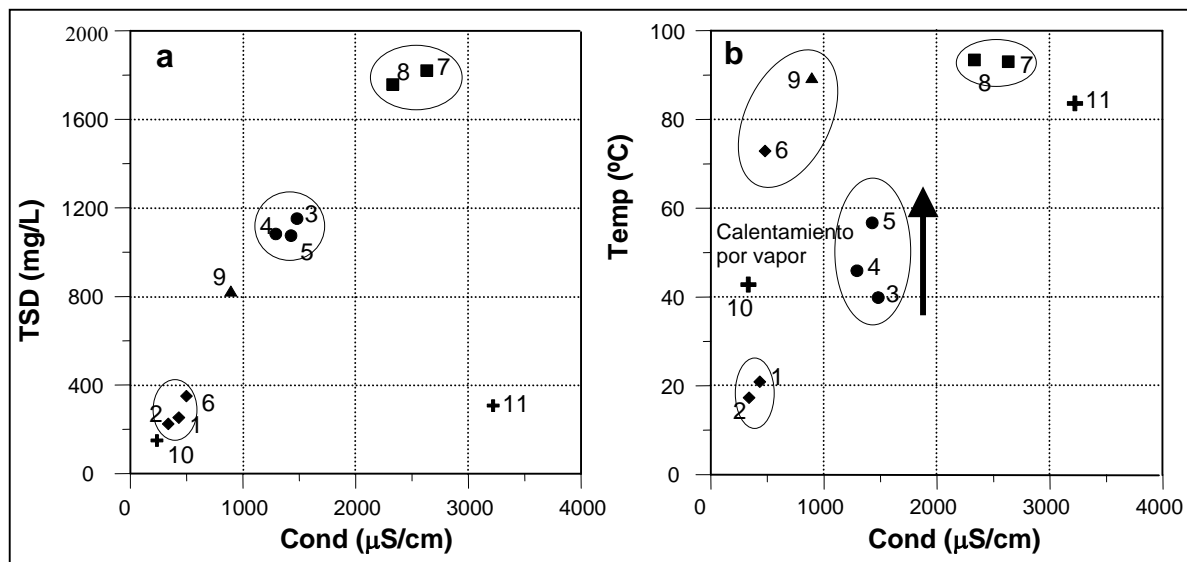


Figura 3. a) Relación entre conductividad eléctrica y total de sólidos disueltos. b). Relación entre conductividad eléctrica y temperatura

En lo que se refiere al equilibrio de los carbonatos, se pueden diferenciar tres grupos de aguas (figura 4a): uno de ellos formado por las aguas carbonatadas calientes (n° 3, 4 y 5) y las aguas hirvientes (n° 7 y 8), en las que la concentración de carbonatos está comprendida en el rango de 600 a 800 mg/L; otro grupo constituido por las aguas frías (n° 1 y 2) y sus derivadas (n° 6), en las que la concentración está en torno a 200 mg/L, y un tercer grupo formado por las aguas de Caldeira Velha (n° 10 y 11) y la fumarola de Caldeira Lagoa (n° 9) con concentraciones de bicarbonatos comprendidas entre 20 y 60 mg/L. En la figura 4b, que relaciona la concentración de bicarbonatos y el pH, se observa claramente que las muestras con altas concentraciones de bicarbonatos están en el rango de pH de 6 a 8, en el que el bicarbonato es la especie dominante, mientras que las muestras con bajas concentraciones de bicarbonatos se encuentran en el rango de pH de 4 a 6, en el que la especie dominante es el ácido carbónico; de hecho en las surgencias frías se aprecian notables flujos de CO_2 .

De acuerdo a la clasificación de Ellis y Mahon (1977), el origen de los bicarbonatos en aguas de ambientes volcánicos se debe a la condensación en la fase líquida de flujos de vapor que

contienen abundante CO_2 , el cual propicia la intensificación de los procesos de interacción agua-roca y da lugar a la existencia frecuente de aguas bicarbonatadas sódicas.

La relación entre la conductividad y la concentración de sodio (figura 5a) es muy evidente (salvo la muestra n° 11), lo que parece apuntar que el contenido en sodio podría estar en relación con la intensidad de la interacción agua roca; si se tiene en cuenta la temperatura (figura 5b) se distingue mejor que las aguas más sódicas han interactuado con la matriz sólida del acuífero mientras que en las menos sódicas, las más calientes conservan el contenido en sodio de las más frías de las que derivan, lo que apoya la hipótesis de que se trata de aguas del tipo calentamiento de vapor.

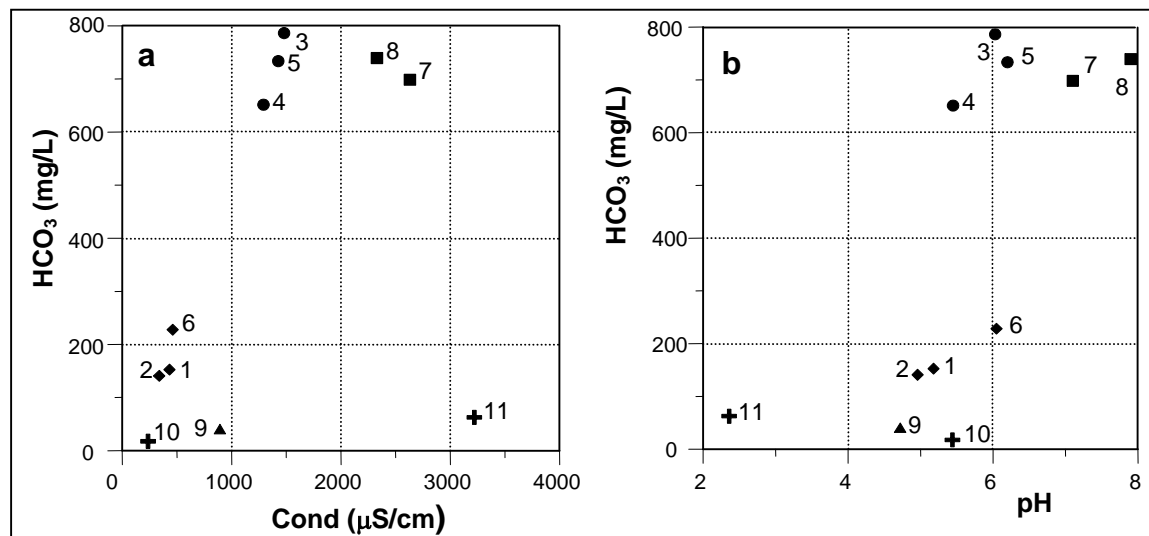


Figura 4. a) Relación conductividad eléctrica – bicarbonatos. b) Relación pH - bicarbonatos

La muestra n° 9 se sitúa en una posición intermedia, lo que unido a su elevada concentración de sulfatos (524 mg/l) podría indicar que participa de ambos procesos, es decir, mineralización consecuente con la interacción agua-roca y posterior calentamiento por vapor. La más elevadas concentraciones de boro se encuentran en las muestras n° 7 y 8 (Asmodeu y Caldeira Grande) que se encuentran en el centro de la caldera de Furnas y corresponden al grupo denominado aguas hirvientes (figura 6a). Sus concentraciones respectivas de B son 14,3 y 20,3 mg/L, lo que parece apuntar a un origen claramente hidrotermal de esta agua. Según Cruz et al. (1999), no debe invocarse un origen magmático del boro debido a la presencia asociada de sulfuros. Registros históricos muestran que el flujo de sulfuros en Caldeira Grande puede haber decrecido durante las últimas décadas, lo que implica que los acuíferos del sistema son estables. Por lo tanto, habría que pensar en que el boro procede del lixiviado de algún cuerpo plutónico existente en profundidad o de rocas recientes, como son las pumitas traquíticas vítreas y vesiculares que parecen ser la principal fuente del lixiviado de iones en Furnas.

El resto de las muestras presenta concentraciones que no superan 1,5 mg/L de boro, con los más bajos contenidos en las “aguas frías” de baja temperatura (n° 1 y 2) en las que la concentración de boro es de 0,2 mg/L.

En la figura 6b se muestra la relación entre temperatura y boro para las muestras de bajo contenido en boro. Llama la atención la apreciable correlación existente en los dos ámbitos considerados en este trabajo: en Furnas, la muestra n° 6 ha quedado establecida como derivada por calentamiento por vapor de las muestras 1 y 2, y en el sistema de Fogo la

muestra 11 parece ser el término caliente del agua representada por la muestra 10. En el primero de los casos (sistema de Furnas) se produce un apreciable enriquecimiento en boro, que va acompañado también de enriquecimientos en bicarbonato (de 150 a 230 mg/L) y sodio (de 50 a 80 mg/L) sin que varíen apreciablemente el calcio y el potasio. Aunque esto no descarta ni compromete la teoría de que las aguas más calientes proceden del calentamiento de las más frías, sí es necesario admitir que tiene lugar una cierta interacción agua –roca, favorecida sin duda por el incremento de temperatura.

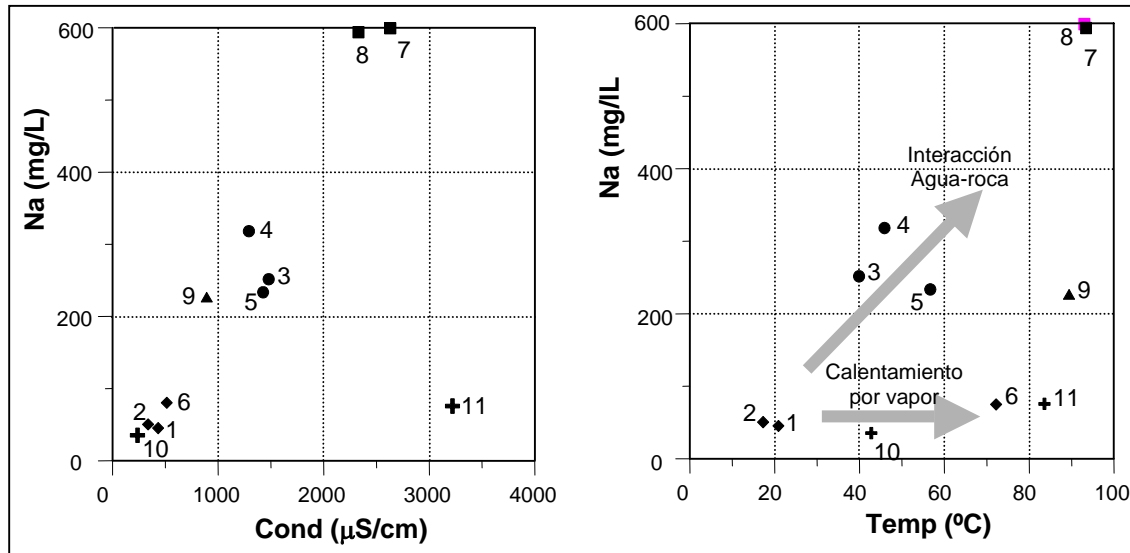


Figura 5. a) Relación conductividad eléctrica-sodio, b) Relación temperatura – sodio

En el caso del sistema de Fogo ocurre algo similar: el boro pasa de 0,2 a 0,6 mg/L y se acompaña de incrementos de bicarbonatos (de 18 a 62 mg/L) y sodio (de 35 a 76 mg/l); en este caso, además, el aumento de temperatura provoca también apreciables incrementos de sulfatos (de 72 a 142 mg/L) y de potasio (de 2 a 11 mg/L), lo que podría tener relación con el equilibrio de los sulfuros en el primer caso y con la presencia de potasio en la matriz del acuífero.

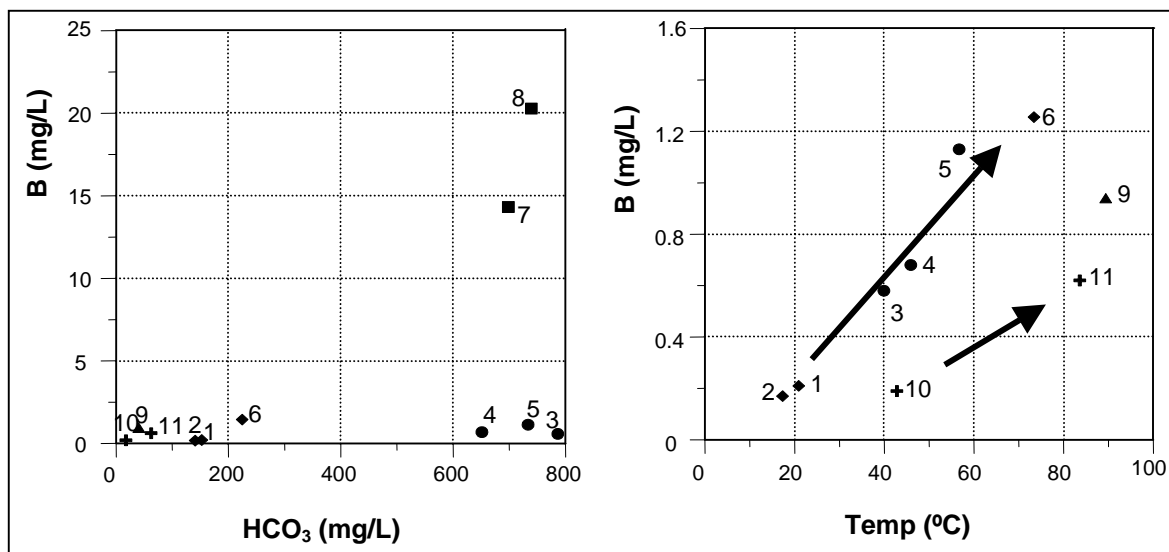


Figura 6. a) Relación bicarbonatos – boro, b) Relación temperatura – boro

Las aguas termales ricas en CO₂ también parecen derivar de las aguas frías, con pérdida de acidez (pH=6) relacionada con menores contenidos de CO₂, aunque apreciables, y ligeros incrementos de las concentraciones de cloruros, calcio, magnesio y potasio y muy acusado de sodio (de 50 a más de 300 mg/L).

En cuanto al origen del boro, y de acuerdo a las consideraciones efectuadas anteriormente, parece que sea el resultado de la interacción agua –roca y no debido a flujos profundos de B(OH)₃ gaseoso, a pesar de que la composición isotópica típica de estas dos fuentes no suele diferir apreciablemente en ambientales hidrotermales, por lo que no puede ser usada para distinguir entre flujos mantélicos profundos y procesos de lixiviación de rocas (Vengosh et al., 2002).

Los valores encontrados de $\delta^{11}\text{B}$ están comprendidos entre $-6,2$ y $+6,3$ ‰, correspondiendo estos valores extremos a las muestras del área de Fogo. En las muestras de Furnas el rango de variación es más estrecho, entre $-2,9$ y $+3,3$ ‰, que son valores del mismo rango que los referidos por otros autores en ambientes geotermales volcánicos, tanto para aguas en las que el boro ha sido mayoritariamente adquirido por disolución de la roca, como las influenciadas por gases fumarólicos con boro de origen profundo.

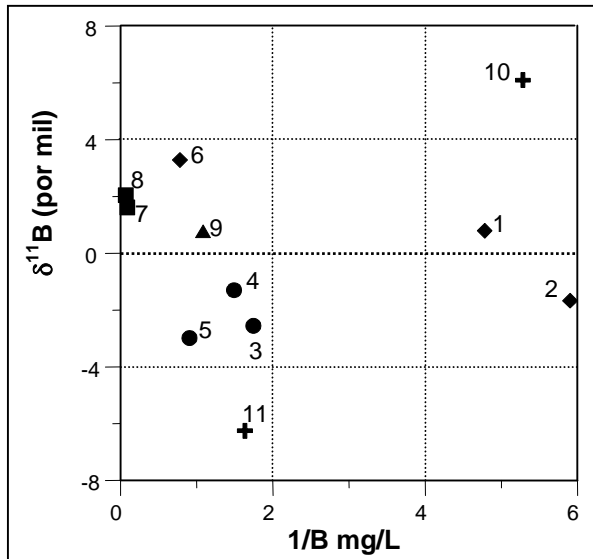


Figura 7. Relación 1/B – $\delta^{11}\text{B}$

Este estrecho margen de variación y la práctica ausencia de relación entre las concentraciones de boro y la relación isotópica no permiten distinguir claramente los procesos implicados pero sí parece observarse que el enriquecimiento relativo de boro causado por la interacción agua-roca aumenta el valor de la relación isotópica en el área de Furnas, mientras que en el área de Fogo ocurre lo contrario, lo que se interpreta como debido a procesos de mezcla con agua meteórica (figura 7).

CONCLUSIONES

La hidrogeoquímica de regiones termales asociadas a vulcanismo activo suele presentar una gran complejidad como consecuencia,

entre otros factores, de intensos procesos de interacción agua-roca, favorecidos por las elevadas temperaturas asociadas. Si además, como es frecuente, las surgencias termales están afectadas por procesos de mezcla de aguas de distintos orígenes (profunda, meteórica o marina), y muy diferentes características físico-químicas, la hidrogeoquímica convencional puede ser escasamente discriminante.

La utilización añadida de los isótopos del boro y de otros elementos minoritarios puede ayudar a comprender mejor los mecanismos de mezcla y, en última instancia, a diferenciar y justificar los distintos procesos de mezcla y de interacción.

Agradecimiento

Trabajo realizado en el marco del proyecto HID1999-0597-C02-02 del MCyT.

Referencias

- Acciaiuoli, L.M.V (1940). *Aguas minerais do continente e ilha de S. Miguel*. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos (in portuguese)
- Aggarwal, J.K., Palmer, M.R., Bullen, T.D., Arnorsson, S., Ragnarsdottir, K.V. (2000). The boron isotope systematics of Icelandic geothermal waters: 1. Meteoric water charged system. *Geochem. et Cosmochim. Acta*, 64 (4): 579-585
- Arnorsson, S. and Andresdottir, A. (1995). Process controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 59 (20), 4125-4146
- Bencini, A., Martini, M., Piccardi, G. (1982). New investigations on thermal manifestations of S. Miguel (Azores). *Arquipélago* 3:301-312
- Carvalho, M.R. (1999). Estudo hidrogeológico do maciço vulcânico de Agua de Pau/Fogo (Sao Miguel, Azores). Ph.D. Thesis. University of Lisbon. (in portuguese)
- Cruz, J.V. (2003). Groundwater and volcanoes: examples from the Azores archipelago. *Environmental Geology* (in press)
- Cruz, J.V., França, Z.T. (2001a). Groundwater chemistry contribution to volcanic monitoring : Sao Miguel active central volcanoes case study, Azores, Portugal. *Proc. Cities on Volcanoes*. 2ª Conf. Auckland, New Zealand, pp 27
- Cruz, J.V., França, Z.T. (2001b). Mineral and thermal waters in the Azores archipelago (Portugal) : Geological setting and hydrogeochemical outline. In: Seiler and Wöhllich (Ed), *Proc. XXXI IAH Congress-New Approaches to Characterising Grounwater Flow*. Balkema Pub. pp. 477-481
- Cruz, J.V., França, Z.T. (2001c). Groundwater composition of perched-water bodies at Azores volcanic islands. In: Cidu (Ed), *Proc. Tenth Int. Symp. On Water Rock Interaction*, Balkema Pub, pp 481-484
- Cruz, J.V., Amaral, C. (2001). Major ion chemistry of groundwaters from perched-water bodies at Azores (Portugal) volcanic archipelago. *Applied Geochemistry* (submitted)
- Cruz, J.V., Coutinho, R.M., Carvalho, M.R., Oskarsson, N., Gislason, S.R. (1999). Chemistry of waters from Furnas volcano, Sao Miguel, Azores: fluxes of volcanic dioxide and leached material. *J. Volcanol. Geotherm. Ellis, A.J., Mahon, W.A.J. (1977). Chemistry and geothermal systems*. Academic Press
- Ferreira, T., Oskarsson, N. (1999). Chemistry and isotopic composition of fumarole discharge of Furnas caldera. *J. Volcanol. Geotherm. Res*, 92, 169-179
- Kakihama, H., Oosaka, T., Oi, T., Musashi, M., Okamoto, M., Nomura, M. (1987). Boron isotopic ratios of some hot spring waters in the Kusatsu-Shirane area, Japan. *Geochem. J.* 21:133-137
- Mirecki, J.E. y Parks, W.S. (1994) Leachate Geochemistry at a Municipal Landfill, Memphis, Tennessee *Ground Water*, 1994, Vol 32, Nº 3, pp 390-398
- Moore, R.B. (1991). Geology of the three quaternary stratovolcanoes on Sao Miguelm Azores. *US Geological Survey Bull.* 1900, 46 pp
- Murray, K.S. (1996) Hydrology and Geochemistry of Thermal Waters in the Upper Napa Valley, California. *Ground Water*, 34 (6), 1115-1124
- Musashi, M., Nomura, M., Okamoto, M., Oosaka, T., Oi, T., Kakihana, H. (1988). Regional variation on the boron isotopic composition of hot springs waters from central Japan. *Geochem. J.* 22:295-214
- Oi, T., Ogawa, J., Oosaka, T. (1993). Boron isotopic compositions of Shimogamo hot springs, Izu, Japan. *Geochem. J.* 27:147-154
- Oi T., Ikeda, K., Nakano, M., Oosaka, T., Oosaka, J. (1996). Boron isotope geochemistry of hot spring waters in Ibusiki and adjacent areas, Kagoshima, Japan. *Geochem. J.* 30: 273-287
- Palmer, M.R., Sturchio, N.C. (1990). The boron isotope systematics of the Yellowstone National Park (Wyoming) hydrothermal system: a reconnaissance. *Geochim Cosmochim Acta* 54:111-121
- Risacher, F. (1984). Origine des concentrations extremes en bore et lithium dans Saumeres de L'Altiplano Bolivien. *C.R. Acad. Sci. Paris* 299 (II), 701-70
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., Chivas, A.R. (1991). Boron isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brines and associated hot springs from the Dead Sea, Israel. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55:1689-1695
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., Chivas, A.R. (1994). Boron isotope geochemistry of thermal springs from the northern Rift Valley, Israel. *Journal of Hydrology* 162:155-169
- Vengosh, A., Helvacı, C., Karamanderesi, I. (2002). Geochemical constraints for the origin of thermal waters from western Turkey. *Applied Geochemistry* 17: 163-183

