

Aplicación del análisis exploratorio de datos (AED) al contenido de arsénico en las aguas termales de la Isla de Ischia (sur de Italia)

An application of the exploratory data analysis (EDA) to the arsenic content of Ischia island thermal waters (South Italy)

L. Daniele

Departamento de Hidrogeología, Universidad de Almería.04120-La Cañada

ABSTRACT

The island of Ischia belongs to the active volcanic area of Naples. It is formed by quaternary volcanic rocks and it presents an intense hydrothermal activity. Exploratory data analysis (EDA) techniques based on the box-plot and class selection were applied to the analysis of As content and parameters in situ of thermal groundwater of the Ischia. The EDA applied to small sets of data, like in this case, it is an effective method to capture the empirical data distribution and the outliers, and to define appropriate intervals for the geochemical mapping. The As has been found in 86% of the aquifer points samples; in these points the value of the mean concentration of As (175.7 ppb) exceeds WHO recommended value (10 ppb) and limit set by the European and Italian legislation (98/83/CE and DM 471, respectively).

Key words: arsenic, exploratory data analysis, box-plot, classed map

Geogaceta, 36 (2004), 107-110
ISSN:0213683X

Introducción

El sistema geotérmico de Ischia (fig.1) pertenece a la provincia Cuaternaria Alcalina-Potásica Romana del centro-sur de Italia. La ausencia de cualquier tipo de actividad industrial en la isla ha hecho que sea considerada un área donde investigar la concentración natural de elementos minoritarios y traza, incluyendo algunos considerados tóxicos (Daniele, 2000; Lima *et al.*, 2001; Lima *et al.*, 2003).

La concentración de As en las aguas varía mucho (0.5-5000 ppb), aunque en las aguas subterráneas, no contaminadas, suele ser inferior a 10 ppb (Smedley y Kinniburgh, 2002).

El arsénico es un metaloide que se une con la mayoría de los elementos y forma compuestos orgánicos estables. Es un elemento relativamente móvil en condiciones oxidantes y reductoras, para valores de pH de 6,5 a 8,5. Los arseniatos pueden persistir en disolución con concentraciones relativamente altas ya que estas aumentan a medida que el pH incrementa (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Según la OMS no existen evidencias de que el As sea fundamental para el me-

tabolismo humano y su presencia en cantidades elevadas puede provocar anomalías morfológicas, problemas neurológicos, cáncer y hasta incluso la muerte (OMS,1996). El As inorgánico es clasificado como cancerígeno, aunque es su forma volátil (AsH_3) la que posee el mayor riesgo tóxico (EPA,1999). En EEUU el As ocupa una de las primeras posiciones en la lista de sustancias tóxicas elaborada por la ATSDR (ATSDR, 2000)

Argentina, Chile, China y Bangladesh son algunos de los numerosos países que tienen aguas con elevadas concentraciones en As. En Bengala el As genera un problema de potabilidad que afecta a unos 40 millones de personas (Smedley y Kinniburgh, 2002). Los gases volcánicos, los fluidos geotermales y los fenómenos de desgasificación pueden ser una fuente natural de As.

La OMS en 1993 y la EPA en 2001 modificaron el límite máximo recomendado de As de 50 a 10 ppb en las aguas destinadas a consumo humano. No obstante, numerosos países, especialmente los que están en vía de desarrollo, aún toman como referencia 50 ppb. La Unión Europea, siguiendo las recomendaciones

de la OMS, limita la concentración de As a 10 ppb mediante la directiva 98/83/CE; este mismo límite es adoptado por el gobierno italiano con el decreto ministerial nº 471 (25/10/1999).

El objetivo de este trabajo es analizar la concentración de As, conocer su distribución en el área de estudio, y especificar los valores anómalos aplicando el análisis exploratorio de datos (AED) para mejorar los conocimientos relativos a las características geoquímicas de las aguas subterráneas de la isla. Para conseguir estos objetivos muestreé 43 puntos acuíferos en el sector occidental de Ischia.

Marco hidrogeológico

La isla está dominada por el monte Epomeo (787 m s.n.m), una estructura de tipo horst-vulcano-tectónico (Rittmann, 1930) y presenta una intensa red de fallas que juega un importante papel en la correspondencia entre la actividad volcano-tectónica y la circulación de las aguas subterráneas. La génesis de la isla comprende dos ciclos principales con actividad esencialmente efusiva y explosiva (Vezzoli, 1988). Los numerosos manan-

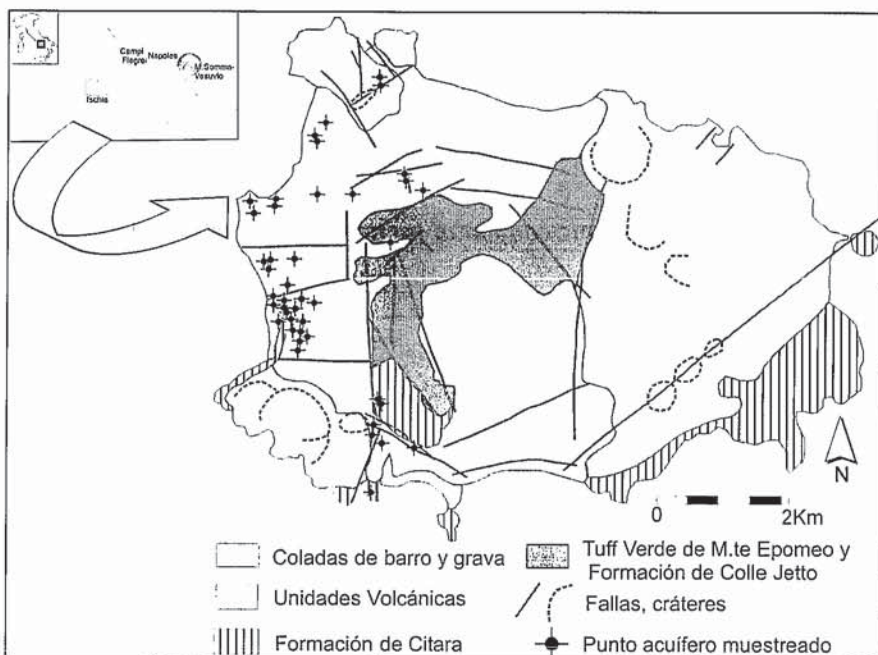


Fig. 1.- Mapa geológico de Ischia y puntos acuíferos muestreados.

Fig. 1.- Geology map of Ischia and sampling wells.

tiales termales, las fumarolas, los géiseres y, en menor medida, la sismicidad y el bradisismo indican que la zona es actualmente activa. El sistema geotermal de Ischia ha sido objeto de diversas investigaciones. Los autores de éstas propusieron modelos geotérmicos de la isla donde, en líneas generales, distinguen un único cuerpo magmático, situado a gran profundidad, con temperatura superior a 200°C y recargado por agua de mar y gases de alta temperatura, y aguas subterráneas, de baja temperatura, de origen marino y meteórico (De Gennaro *et al.*, 1984; Panichi *et al.*, 1992; Inguaggiato *et al.*, 2000). Por otro lado, Carapezza *et al.* (1988) y Tedesco (1996) sugirieron la existencia de sistemas múltiples. Las aguas subterráneas de Ischia son el resultado de la mezcla de flujos profundos enriquecidos, y aguas marinas y meteóricas, en proporciones diferentes (Panichi *et al.*, 1992; Inguaggiato *et al.*, 2000; Morell *et al.*, 2003). Esta complejidad litológica y tectónica se refleja en el comportamiento hidrogeológico que sería el de acuífero multicapa (Celico *et al.*, 1999).

Metodología y tratamientos

En julio de 1999 muestreé 43 puntos acuíferos, principalmente sondeos de profundidad inferior a 100 m. En campo medí la conductividad eléctrica, el pH y la temperatura de las aguas (Tabla 1). Se recogieron 100 ml de agua en botellas de polietileno con doble tapón y se procedió

a la filtración y a la acidificación, respectivamente, con una membrana Millipore de 0.45 mm y con ácido nítrico puro al 1%. Las muestras se conservaron a 4°C y se analizaron por espectrometría atómica (ICP-MS). Se determinaron 72 elementos de los cuales en este trabajo considero sólo el As. En la tabla 1 se muestra la concentración de As y los valores de las variables medidas in situ. Algunas de las muestras consideradas presentan concentraciones inferiores al límite de detección instrumental (1ppb) y han sido consideradas como nulas en los tratamientos realizados.

En presencia de pequeñas poblaciones de datos, como en este caso, el análisis exploratorio de datos (AED) es un método eficaz para identificar los valores anómalos, la distribución de cada variable y para definir intervalos adecuados para la cartografía geoquímica de elementos individuales (Kürzl, 1988). El AED es un grupo de técnicas, gráficas y numéricas, independientes de asunciones relativas a la distribución de los datos. Los histogramas y diagramas de caja (fig.2) pertenecen a este conjunto; para la realización de los primeros se han repartido los datos en 16 intervalos de amplitud diferente según la variable considerada. Estos valores han sido calculados a partir de los siguientes métodos (De Vivo, 1995):

$$K = 10(\log N) \quad A = (val \max / K)$$

donde K es el número de intervalos, N el número de muestras y A la amplitud de cada intervalo. En ellos se observa que el As y la conductividad eléctrica presentan una forma no asimilable a la distribución normal.

Estas dos variables también se caracterizan por la presencia de valores anómalos, ausentes en los otros parámetros considerados. Sin embargo, los histogramas de temperatura y pH muestran una distribución normal, avalada además por el hecho de que la mediana y la media coinciden prácticamente (De Vivo, 1995) en los respectivos diagramas de caja. El umbral de anomalía del As obtenido sumando al valor medio dos veces la desviación estándar ($x+2s$) es 678 ppb mientras que, si se calcula añadiendo al valor del tercer cuartil una vez y media el rango intercuartilico ($Q_3+1,5RIC$) (Bounessah *et al.*, 2003) el umbral se reduce a 408 ppb. En el primer caso la muestra 31 (1479 ppb) sería la única anómala; en el segundo, son las muestras 15, 23 y 31 las que sobrepasan el umbral. La información procedente del diagrama de caja (fig.2 y 3) puede ser usada para realizar un mapa de clases adecuado para conocer la distribución del As y las partes de territorio afectado por concentraciones mayores a las recomendadas por la OMS y por las normativas europeas. El diagrama de caja permite repartir los datos en cinco clases, aunque en este trabajo se consideran sólo cuatro, ya que el umbral de anomalía inferior es un número negativo. Las clases se modifican como sigue (Bounessah *et al.*, 2003): (1) del valor mínimo a Q_1 ; (2) de Q_1 a Q_3 ; (3) de Q_3 al valor del bigote superior; (4) del valor del bigote supe-

P.A	CE(mS/cm)	T°C	pH	As (ppb)	P.A	CE(mS/cm)	T°C	pH	As (ppb)
1	15,9	41,7	7,31	<LD	23	16,3	68,4	6,48	484
2	0,76	18,0	7,56	<LD	24	3,56	29,8	7,1	<LD
3	9,1	53,6	7,11	56	25	31,2	43,2	6,31	1
4	12,00	66,0	6,33	197	26	7,51	45,1	7,2	122
5	18,5	77,4	6,59	200	27	7,65	39,5	7,56	54
6	6,6	58,5	6,43	145	28	14,00	20,4	7,59	<LD
7	37,9	40,5	7,17	105	29	9,2	62,7	7,46	218
8	45,2	46,2	7,02	144	30	1,6	18,7	7,75	<LD
9	8,9	76,5	7,5	331	31	9,64	77,2	7,88	1479
10	2,7	56,0	7,05	222	32	3,00	30,6	7,81	5
11	2,00	53,4	7,09	24	33	4,88	39,8	7,92	102
12	8,4	70,8	7,21	175	34	4,04	43,9	7,02	80
13	6,1	75,6	7,44	77	35	26,7	45,7	7,02	85
14	1,88	52,1	7,04	163	36	3,00	50,5	7,5	112
15	27,5	60,7	6,99	490	37	7,5	43,4	7,5	96
16	6,3	62,2	6,91	317	38	12,8	23,5	7,77	11
17	40,4	27,9	6,93	<LD	39	1,6	51,2	7,99	107
18	400	74,1	6,74	63	40	10,7	33,7	7,35	37
19	1,7	74,0	7,33	99	41	19,1	28,5	7,41	96
20	45,7	50,1	7,19	48,5	42	29,5	50,8	6,95	45
21	2,2	63,7	7,29	31	43	46,7	76,8	6,71	356
22	2,00	47,7	6,89	122					

Tabla I.- Concentración de As y valores de los parámetros medidos in situ.

Table I.- As concentrations, in situ pH, E.C. and temperature determinations.

rior al valor máximo. Estos intervalos están representados en la figura 4.

Resultados y discusión

Los valores de las medidas in situ varían mucho. La temperatura y la conductividad presentan medias de 50.4 °C y 13.29 mS/cm oscilando entre 18 y 77.4 °C y 0.760 y 46.700 mS/cm, respectivamente. El pH oscila entre 6.31 y 7.88.

El As ha sido detectado en 37 de los 43 puntos acuíferos investigados y entre éstos sólo dos muestras tienen concentración inferior a 10 mg/l (25 y 32). Está presente en el 86 % de los sondeos; su valor medio es de 175.7 ppb y el 95% de los puntos investigados supera los 10 ppb. El valor máximo de As se registra en la muestra 31 (1479 ppb) y es, aproximadamente, 148 veces superior al límite máximo aceptable en las aguas potables. Lima *et al.*(2003) presentan un valor medio de 205 ppb y un valor máximo de 1558 ppb obtenidos del análisis de 73 muestras recogidas en toda la isla. Los outlier del As (15,23,31) no coinciden con los de la conductividad eléctrica (8,20,43). La muestra 31 es la que presenta menor conductividad eléctrica (9.6 mS/cm), y la temperatura (77.2 °C) y el pH (7.88) más altos, con respecto a los otros valores anómalos del As.

En el mapa (fig.4) se observa que en la parte norte del área de estudio las concentraciones de As corresponden, predominantemente, a los valores de la primera clase. Los sondeos entre el puerto y Pennanova están caracterizados por temperaturas inferiores a los 30 °C y conductividades entre 0.7 y 14 mS/cm. En la zona de mayor densidad de muestreo, que es la de Citara-Cuotto, y en los sondeos ubicados entre Panza, Succivo y Punta Chiarito, las concentraciones son medianamente elevadas, siendo el intervalo más frecuente el 56-197 ppb. En estas zonas se encuentran las tres muestras consideradas anómalas.

Estos sondeos se encuentran en un área intensamente fracturada, presentan valores medianamente elevados de temperatura y conductividad eléctrica (tabla 1) y se hallan en litologías recientes no empobrecidas de los constituyentes que las componen. Sin embargo, con respecto a otras áreas volcánicas italianas, la concentración media hallada (175,7 ppb) es más alta. Aiuppa *et al.* (2003) estudian el contenido de As en las distintas áreas volcánicas del sur Italia y hallan concentraciones entre 0.1 y 6940 ppb. Con la excepción de los

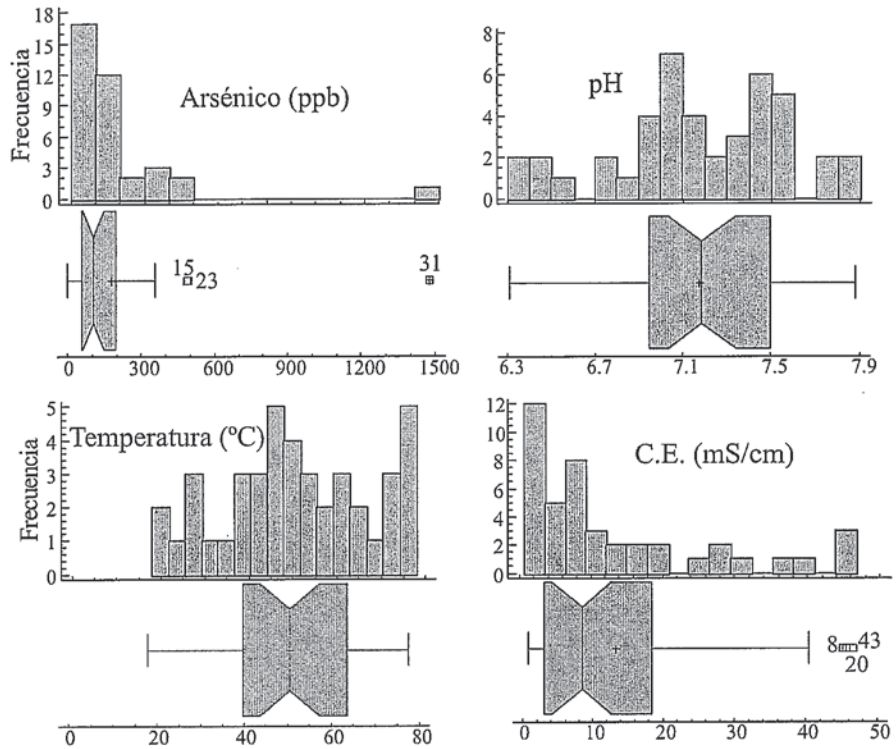


Fig. 2.- Histogramas y diagramas de caja.

Fig. 2.- Histograms and box-plots

Campi Flegrei (743 ppb), el valor medio de este elemento es inferior a 50 ppb y parece ser que las concentraciones más elevadas se encuentran donde los fenómenos hidrotermales actúan a poca profundidad (Aiuppa *et al.*, 2003). En los mismos Campi Flegrei que es un área geológicamente relacionada con Ischia, Valentino *et al.* (2003) midieron hasta 6050 ppb en un manantial.

Conclusiones

La aplicación de las técnicas AED se ha revelado un método eficaz para comprender rápidamente la distribución empírica de los datos y sus características; la combinación histograma - diagrama de caja es útil porque permite un enfoque rápido de la distribución en combinación con los parámetros más característicos de las variables: valores de los cuartiles, mediana y valores anómalos. En los gráficos

se observan tres muestras con valores anómalos para As (15,23,31) y conductividad eléctrica (8,20,43) que afectarían a los resultados en la aplicación de la estadística convencional, ya que no se cumple la condición de normalidad.

En 37 de los 43 puntos acuíferos muestreados (86%) se ha encontrado una concentración media de As 17 veces superior a la recomendada por la OMS y al valor límite permitido por las legislaciones europea (98/83/CE) e italiana (DM471). La muestra 31 contiene hasta 140 veces la cantidad establecida. Además, en la misma isla otros autores han hallado un valor medio ligeramente más alto (210 ppb). La concentración media de As hallada en las áreas volcánicas cercanas, geológicamente relacionadas con la isla, es aproximadamente cuatro veces más grande que la encontrada en este sector de Ischia.

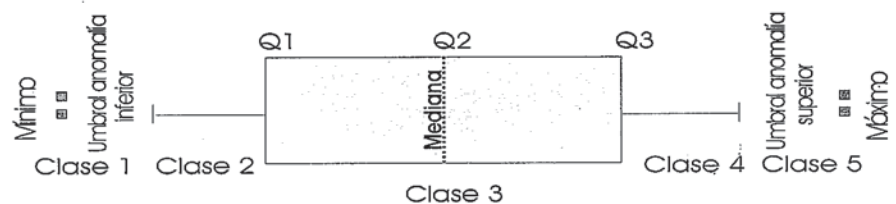


Fig. 3.- Descripción del diagrama de caja.

Fig. 3.- Box-plot description.

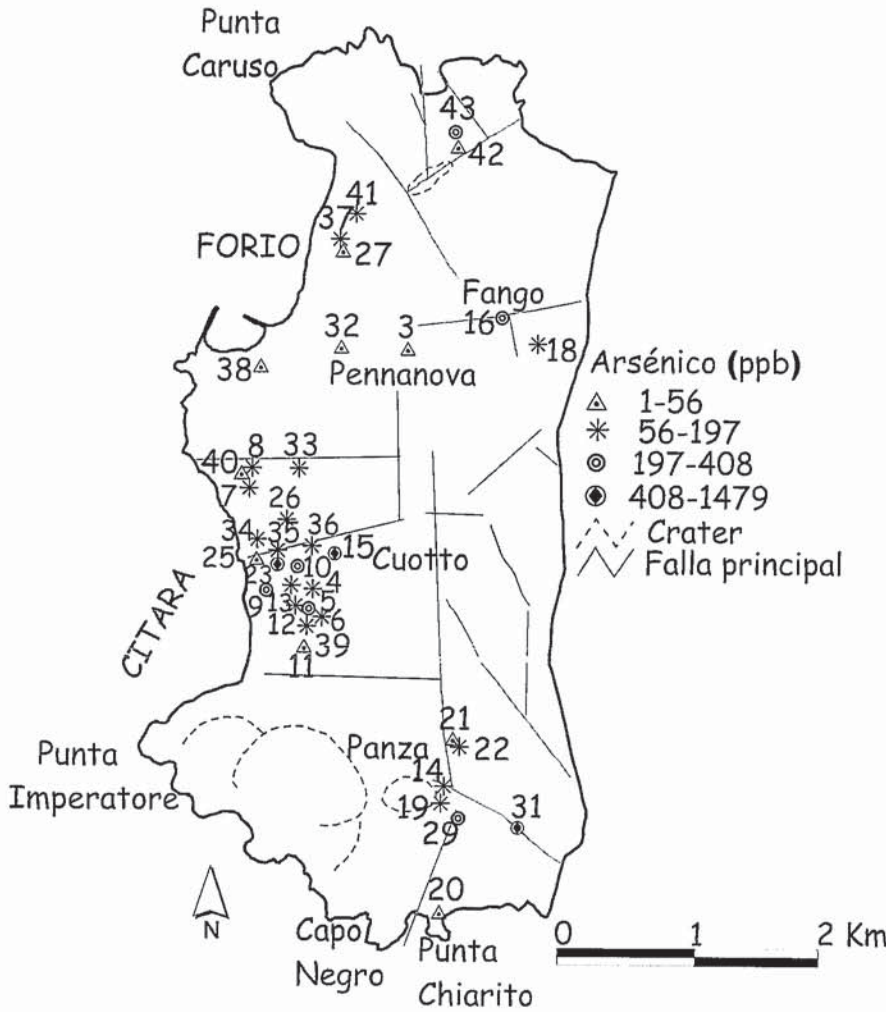


Fig. 4.- Mapa de clases del Arsénico

Fig. 4.- Arsenic classed map

Agradecimientos

Los datos analíticos usados en este trabajo se consiguieron con fondos del Departamento de Vulcanología y Geofísica de la Università degli Studi di Napoli "Federico II" para la realización de mi tesis de licenciatura, defendida en junio de 2000 y dirigida por el Profesor de Vivo; mi agradecimiento por la ayuda y los consejos que me proporcionó durante la realización de la misma. Mi sincero agradecimiento al Profesor Pulido Bosch por la revisión crítica del manuscrito ini-

cial. Este manuscrito es dedicado a la memoria de Pablo Pulido Leboeuf.

Referencias

Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades(ATSDR). (2000): Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
 Aiuppa A., D'alexandro W., Federico C., Palumbo B., Valenza M., (2003): *Appl. Geoch.*, 18, 1283-1296.
 Bounessah, M., Atkin B.P., (2003): *Appl.*

Geoch., 18, 1185-1195.
 Caparezza, M.L., Hauser, S., Parello, F., Scelsi, E., Valenza, M., Favara, R., Gurreri, S. (1988): *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.* 43, 967-973
 Celico, P., Stanzione, D., Esposito, L., Formica, F., Piscopo, V., De rosa, B. (1999): *Boll. Soc. Geol. Italia*, 118, 485-504.
 Daniele L., (2000): Tesis de licenciatura, Junio 2000.
 De Gennaro, m., Ferreri, M., Ghiara, M.R., Sranzione, D., (1984): *Geothermics* 13(4), 361-374.
 De Vivo, B. (1995): Liguori Editore, 77-90.
 Decreto Ministeriale 471, 25/10/1999, Gazz. Uff. Suppl.Ordin. n°293 del 15/12/1999.
 Directiva 98/83/CE del Consejo, 3/11/1998, DOCE 330/L, de 05-12-98.
 Inguaggiato, S., Pecoraino, G., D'Amore, F., (2000): *Jour. Volcanol. Geoth. Res.* 99, 151-178.
 Kürzl, H., (1988): *Jour. Geoch. Expl.* 30, 309-322.
 Lima, A., Chicchella, D, Di Francia, S., (2003): *Environ. Geol.* 43, 930-940.
 Lima, A., Daniele, L., De Vivo, B., Sava, A., (2001): In: Cidu R (ed) Proceedings WRI-10, Balkema, Rotterdam, vol. 2, 981-984.
 Panichi, C., Bolognesi, L., Ghiara, M.R., Noto, P., Stanzione, D., (1992): *Jour. Volcanol. Geoth. Res.*, 49, 329-348.
 Rittmann A., (1930): *Z.F. Vulkanol. Er-ganzungsband*, 6.
 Smedley P.L., Kinniburgh D.G., (2002): *Appl. Geoch.*, 17, 517-568.
 Smedley P.L., Zhang M., Zhang G., Luo Z., (2003): *Appl. Geoch.*, 18, 1453-1477.
 Tedesco, D., (1996): *Jour. Volcanol. Geoth. Res.*, 74, 233-242.
 U.S. Environmental Protection Agency. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. (1999):
 Valentino, G.M., Stanzione, D., (2003): *Chemical Geology*, 194, 245-274.
 Vezzoli, L., (1988): C.N.R., *Quaderni de la Ricerca Scientifica*, 114 (10).
 OMS, (1996): OMS Ginebra, 2nd edition, volume 2, 156-167.