

**CARACTERIZACIÓN ISOTÓPICA ($\delta^2\text{H}$ Y $\delta^{18}\text{O}$) Y FISICOQUÍMICA DE LAS
MANIFESTACIONES TERMALES SUPERFICIALES ASOCIADAS A LOS
VOLCANES GALERAS Y AZUFRAL**

YENNY DEL CARMEN HACHE TIMANÁ

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2020**

**CARACTERIZACIÓN ISOTÓPICA ($\delta^2\text{H}$ Y $\delta^{18}\text{O}$) Y FISICOQUÍMICA DE LAS
MANIFESTACIONES TERMALES SUPERFICIALES ASOCIADAS A LOS
VOLCANES GALERAS Y AZUFRAL.**

YENNY DEL CARMEN HACHE TIMANÁ

Proyecto de Grado presentado como requisito para optar al Título de Químico

Directores:

**Zoraida Chacón Ortiz
M.Sc en Ingeniería Química**

**Diego Mauricio Gómez Martínez
M.Sc Geofísica**

Codirectora:

**Yolanda Lagos Mallama
M.Sc Química**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2020.**

Las ideas y conclusiones aportadas en el siguiente trabajo son responsabilidad exclusiva del autor.

Artículo 1ro del Acuerdo N°. 324 de octubre 11 de 1966 emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de aceptación:

Zoraida Chacón Ortiz

Directora

Diego Mauricio Gómez Martínez

Director

Yolanda Ana María Lagos

Co-directora

Alfredo Calderón

Jurado

Cesar Mujica

Jurado

San Juan de Pasto, diciembre 18 de 2020

Dedicación

*A mis padres, Clemencia Tímaná y Manuel Hache
y a mi hermana, Luz Marina Hache.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a:

A Dios por bendecir mi camino.

A la Universidad de Nariño por todos estos años de formación. A la asesora M.Sc. Yolanda Lagos. A los jurados evaluadores Dr. Cesar Mujica y al candidato a Dr. Alfredo Calderón.

Al Servicio Geológico Colombiano por permitirme el uso y tratamiento de los datos, por el apoyo en los trabajos de campo y en el análisis de muestras en sus laboratorios. Al M.Sc. Cristian López, al Dr. Hernando Camargo, y de igual manera a los funcionarios y contratistas del SGC-OVSP.

A mis asesores M.Sc. Zoraida Chacón Ortiz y al Coordinador del SGC-OVSP M.Sc. Diego Mauricio Gómez, por el tiempo, la motivación y los conocimientos compartido en las diferentes etapas del proyecto.

A mis compañeros y aquellos que se convirtieron en amigos, por los gratos momentos compartidos, el cariño, la confianza y el apoyo recibido.

A mi familia, por brindarme su amor, motivación y apoyo incondicional.

A Viviana Burbano Ruales [Q.E.P.D], quién me encaminó en este maravilloso mundo de los volcanes.

RESUMEN

El presente trabajo se encaminó en la búsqueda, clasificación de información asociada a los parámetros fisicoquímicos de manantiales ubicados en zona de influencia de los volcanes Galeras y Azufra y su posible correlación con la actividad de los volcanes en estudio, en el periodo comprendido entre el año 1990 a 2019.

Con base en la clasificación por composición relativa de aniones abundantes, encontrando aguas bicarbonatadas sódicas, bicarbonatadas magnésicas, sulfatadas-bicarbonatadas magnésicas-sódicas, bicarbonatadas-cloruradas sódicas (aguas periféricas), sulfatadas cálcicas, sulfatadas sódicas, sulfatadas cálcicas-magnésicas (aguas volcánicas) cloruradas sódicas (maduras). Mediante algunas relaciones, se identificaron procesos de mezcla, ascenso rápido hacia la superficie y procesos de calentamiento de agua por vapor. De acuerdo con la composición isotópica, los manantiales se encuentran levemente enriquecidos en ^{18}O , indicando interacción con CO_2 y roca, lo cual se evidencia con mayor claridad en los manantiales de Azufra, ya que se tiene construida su línea meteórica local.

En general, las aguas de los manantiales en estudio, son aguas de baja temperatura, baja mineralización y en el pH, se distinguen dos grupos: uno con aguas cercanas a la neutralidad, con valores de 6 a 7 unidades de pH y otro con pH ácido, con valores entre 2 y 4.

Finalmente, se logró realizar una aproximación de correlación entre la deformación y la variación en concentración de bromuro y fluoruro, en los manantiales del volcán Galeras, el cual ha presentado mayor actividad en el periodo de evaluación, en comparación con el volcán Azufra.

ABSTRACT

The present work was aimed at: the search for information on physicochemical parameters of hot springs located in the influence area of Galeras and Azufral volcanoes from 1990 to 2019, to perform the physicochemical and isotopic classification and to analyze whether the information obtained can be correlated with the activity of the volcanoes under study.

Based on the classification by relative composition of dominant anions, it was determined the occurrence of different types of waters: sodium bicarbonate, magnesium bicarbonate, magnesium-sodium sulphated-bicarbonated, sodium bicarbonate-chloride (peripheral waters), calcium sulphated, sodium sulphated, calcium-magnesium sulphated (volcanic waters) and sodium chloride (mature). Through some relationships mixing processes, rapid rise to the surface and water heating processes by steam were identified. According to the isotopic composition, the hot springs are slightly enriched by ^{18}O , indicating interaction with CO_2 and rock which is more clearly identified in the Azufral springs, since their local meteoric line has been built.

In general, these are waters of low temperature and low mineralization, in relation to pH, two groups are distinguished, one with waters close to neutrality, with values of 6 to 7 pH units and the other with acidic pH, with values between 2 and 4.

Finally, it was possible to make a possible correlation between the ground deformation and the variation in bromide and fluoride concentration for the Galeras volcano hot springs, which has presented greater activity in the evaluation period, compared to the Azufral volcano.

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	12
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	OBJETIVO GENERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	MARCO REFERENCIAL	15
3.1	FUNDAMENTO TEÓRICO.....	15
3.1.1	<i>Sistema geotérmico</i>	<i>15</i>
3.1.2	<i>Sistema volcánico-hidrotermal</i>	<i>15</i>
3.1.3	<i>Manantiales termales</i>	<i>16</i>
3.1.4	<i>Técnicas de análisis.....</i>	<i>24</i>
3.2	ÁREA DE ESTUDIO.....	25
3.2.1	<i>Volcán Galeras</i>	<i>26</i>
3.2.2	<i>Volcán AzufraL</i>	<i>27</i>
3.3	ANTECEDENTES.....	28
4	MATERIALES Y MÉTODOS	31
4.1	MEDICIÓN DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS Y RECOLECCIÓN DE MUESTRAS DE AGUA.	31
4.1.2	<i>Análisis de muestras.</i>	<i>32</i>
4.2	RECOPILACIÓN DE LA INFORMACIÓN.....	34
4.3	CLASIFICACIÓN FISICOQUÍMICA E ISOTÓPICA DE LOS MANANTIALES TERMALES ASOCIADOS A LOS VOLCANES GALERAS Y AZUFRALE 34	
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
5.1	VOLCÁN GALERAS	35
5.1.1	<i>Variaciones temporales de los parámetros fisicoquímicos</i>	<i>35</i>
5.1.2	<i>Composición iónica</i>	<i>40</i>
5.1.1	<i>Clasificación hidroquímica</i>	<i>42</i>
5.1.2	<i>Parámetros fisicoquímicos y actividad del volcán Galeras (1990-2019).....</i>	<i>48</i>
5.2	VOLCÁN AZUFRALE.....	54
5.2.1	<i>Variaciones temporales de los parámetros fisicoquímicos</i>	<i>54</i>
5.2.2	<i>Composición iónica</i>	<i>59</i>
5.2.3	<i>Clasificación hidroquímica</i>	<i>64</i>
5.2.4	<i>Parámetros Fisicoquímicos y actividad del volcán AzufraL (1990-2019).....</i>	<i>73</i>
	CONCLUSIONES.....	76
6	RECOMENDACIONES.....	78
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
8	ANEXOS	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Zonas de mayor temperatura en la corteza terrestre.....	15
Figura 2: Ejemplo de sistema geotermal: sistema volcánico-hidrotermal.	16
Figura 3: Representación gráfica de polígonos de Stiff.....	20
Figura 4: Diagrama semilogarítmico Schoeller	20
Figura 5: Diagrama ternario propuesto por Giggenbach	21
Figura 6: Diagrama de Piper.....	22
Figura 7: Representación de la línea meteórica global y cambio de la composición isotópica del agua producida por diferentes procesos.....	23
Figura 8: Proceso de atomización de una muestra.....	24
Figura 9: Mapa de localización de los volcanes Galeras y Azufral del Departamento de Nariño.	26
Figura 10: Manantiales ubicados en zona de influencia del volcán Galeras: A) Aguas Agrias. B) Agua Blanca. C) Cehani. D) Río Pasto y E) Licamancha.	27
Figura 11: Manantiales del volcán Azufral: A) Arrayán Salado. B) La Cabaña. C) LV N°1. D) LV N°2. E) LV N°3. F) LV N°4. G) Qualanquizán. H) Quebrada Blanca. I) Salado Malaver. J) San Ramón. K) Tutachag.....	28
Figura 12: Variaciones temporales de pH en manantiales del volcán Galeras.....	36
Figura 13: Variaciones temporales de temperatura en manantiales del volcán Galeras.....	38
Figura 14: Variaciones temporales de conductividad eléctrica en manantiales del volcán Galeras.	39
Figura 15: Variación de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura del manantial Aguas Agrias.....	40
Figura 16: A) Diagrama de Piper y B) Schoeller-Berckaloff de los manantiales ubicados en la zona de influencia del volcán Galeras.	42
Figura 17: Diagrama ternario de Giggenbach de los manantiales del volcán Galeras.	45
Figura 18: Diagramas Stiff fuentes termales Galeras: ■ Cehani, ■ Agua blanca, ■ Aguas agrias, ■ Río Pasto, ■ Licamancha. Mapa de sombras con base en el modelo de elevación del terreno (DEM) de 30m de la NASA.....	46

Figura 19: Distribución isotópica de los manantiales del volcán Galeras con respecto a la línea meteórica global y colombiana desde los años 2012 hasta 2019.....	47
Figura 20: Variaciones temporales de pH en manantiales del volcán Azufral.	55
Figura 21: Variaciones temporales de pH en manantiales del volcán Azufral	56
Figura 22: Variaciones temporales de temperatura en manantiales del próximos a la Laguna Verde del volcán Azufral.	57
Figura 23: Variaciones temporales de conductividad eléctrica en manantiales del volcán Azufral.	58
Figura 24: Concentración del anión sulfato en función del pH.	62
Figura 25: Concentración del catión calcio en función del contenido del anión sulfato.	63
Figura 26: Concentración del catión potasio en función del contenido del anión bicarbonato.	63
Figura 27: A) Diagrama de Piper y B) Schoeller-Berckaloff de manantiales ubicados en la zona de influencia del volcán Azufral.	64
Figura 28: A) Diagrama de Piper y B) Schoeller-Berckaloff de los manantiales ubicados en la zona de influencia del volcán Azufral.	65
Figura 29: Diagrama ternario de Giggenbach de los manantiales del volcán Azufral	67
Figura 30: Diagrama ternario de Giggenbach de los manantiales del volcán Azufral.	67
Figura 31: Diagramas Stiff fuentes termales Azufral: ■ La Cabaña, ■ Salado Malaver, ■ Qualanquizan, ■ San Ramón, ■ Arrayan Salado, ■ Tutachag, ■ Quebrada Blanca. Mapa de sombras con base en el modelo de elevación del terreno (DEM) de 30m de la NASA.	69
Figura 32: Diagramas Stiff fuentes termales Azufral (Manantiales de la laguna verde): ■ LV N°3, ■ LV N°2, ■ LV N°4, ■ LV N°1. Mapa de sombras con base en el modelo de elevación del terreno (DEM) de 30m de la NASA.	70
Figura 33: Distribución isotópica de los manantiales del volcán Azufral desde el año 2012 hasta 2019. Parte inferior derecha; expansión de la distribución.....	72
Figura 34: Distribución isotópica de los manantiales del volcán Azufral desde el año 2012 hasta 2019. Parte inferior derecha: expansión de la distribución.....	73
Figura 35: Erupción hidrotermal en el sector conocido como La Playita en la Laguna Verde del volcán Azufral en los años A) 2009 y B) 2016.....	74

Figura 36: Concentración de los aniones sulfato y cloruro en el punto LV N°4 de la Laguna Verde del volcán Azufra.74

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación de aguas termales.....	17
Tabla 2: Secuencia de Chevotareb.....	18
Tabla 3: Valores promedio de pH.....	36
Tabla 4: Valores promedio de Temperatura y clasificación de los manantiales del volcán Galeras.	37
Tabla 5: Valores promedio de conductividad eléctrica de los manantiales del volcán Galeras.	39
Tabla 6: Valores promedio de la composición iónica de los manantiales del volcán Galeras	41
Tabla 7: Relaciones de sodio/magnesio y sodio/potasio en los manantiales del VG	42
Tabla 8: Distancia de los manantiales respecto al centro del cráter Galeras y altura en msnm.	46
Tabla 9: Periodos de actividad del volcán Galeras y parámetros fisicoquímicos de manifestaciones superficiales, en el periodo comprendido entre 1990 a 2019.....	49
Tabla 10: Valores promedio de pH de los manantiales del volcán Azufra.....	54
Tabla 11: Valores promedio de temperatura en los manantiales del volcán Azufra	56
Tabla 12: Valores promedio de conductividad eléctrica de los manantiales del volcán Azufra	58
Tabla 13: Valores promedio de la composición iónica de los manantiales del volcán Azufra	59
Tabla 14: Valores promedio de la composición iónica de los manantiales del volcán Azufra	60
Tabla 15: Valores promedio de la composición iónica de los manantiales del volcán Azufra	61
Tabla 16: Distancia de los manantiales respecto al centro de La Laguna Verde y altura en msnm	70

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1: Distribución temporal de la concentración de cationes mayoritarios en el manantial termal Aguas Agrias, desde el año 1990 hasta 2019	87
Anexo 2: Distribución temporal de la concentración de cationes menores en el manantial termal Aguas Agrias, desde el año 1990 hasta 2019.....	88
Anexo 3: Distribución temporal de la concentración de aniones en el manantial termal Laguna Verde N° 1 desde el año 1986 hasta 2019.	88
Anexo 4: Fotografías del manantial termal LV N°4 en el año A) 2013, B) 2016, C) 2017 y D) 2019.....	89

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

FT: Fuente termal

CE: Conductividad Eléctrica

INGEOMINAS: Instituto Colombiano de Geología y de Minería

OVSP: Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Pasto

SGC: Servicio Geológico Colombiano

VG: volcán Galeras

VA: volcán Azufral

GLOSARIO

ACTIVIDAD HIDROTHERMAL: Manifestaciones superficiales de un sistema geotérmico, cuyo fluido transportador del calor es el agua (Universidad Nacional Autónoma de México, 2016b)

ACUÍFERO: Formación geológica formada por una o más capas de rocas, capaz de almacenar y transmitir agua libre en cantidades importantes (Lehr y Keeley, 2005).

AGUA CONNATA: Agua atrapada en los poros de una roca durante la formación de la roca (Lehr y Keeley, 2005).

AGUA METEÓRICA: Porción de agua que se infiltra en el terreno, forma la mayor parte de las aguas subterráneas (Lehr y Keeley, 2005).

AGUA SUBTERRÁNEA: Agua que se desplaza por acción de la gravedad en el interior del suelo y ocupa el espacio poroso de las rocas que constituyen la corteza. Durante su movimiento descendente, alcanza un sustrato impermeable o zona saturada (Lehr y Keeley, 2005).

CALDERA VOLCÁNICA: Estructura circular que delimita un área deprimida de extensión variable, se pueden formar después de un periodo de actividad eruptiva, en donde la cámara magmática queda parcialmente vacía, con la presión, y el edificio colapsa, también se forma por una erupción de gran violencia que destruye el edificio, a causa de la presión generada por la obstrucción de la chimenea por parte del magma ácido (muy viscoso) (Sigurdsson et al., 2000a).

CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA E ISOTÓPICA: Herramienta para estudiar el origen de las aguas subterráneas, su interacción con los depósitos y rocas a través de los cuales circulan, permitiendo determinar las áreas de recarga (Burbano, 2015).

CRÁTER: Depresión en forma de cuenco, generalmente en la parte superior de un cono volcánico. A menudo, el principal respiradero para las erupciones (Sigurdsson et al., 1999a).

DIAGRAMAS HIDROGEOQUÍMICOS: Herramientas gráficas y matemáticas específicas para el estudio de aguas, de gran utilidad para su clasificación (Martínez, 2017).

ESTRATOVOLCÁN: Volcán de gran altura con forma cónica, cuya forma se ha generado poco a poco en cada erupción, poniendo una capa de material encima de otra, creando estratos, los cuales pueden ser escorias, lavas, cenizas, flujos piroclásticos, entre otros (Sigurdsson et al., 2000a).

FUMAROLA: Respiradero en la superficie de la tierra del cual son emitidos vapor y gases volcánicos (Gresse et al., 2018).

GÉISER: Respiradero en la superficie de la tierra que periódicamente expulsa una columna de agua caliente o vapor (Hobart, s/f)

GEOQUÍMICA: Estudio de los procesos que controlan la abundancia, composición y distribución de compuestos químicos e isotópicos en ambientes geológicos (ScienceDirect, s/f).

HIDROQUÍMICA: Estudio de la composición química de las aguas naturales (Worch, 2015) .

INTRUSIÓN MAGMÁTICA: Cuerpo de roca ígnea que ha cristalizado a partir de magma (Sigurdsson et al., 1999b)

ISÓTOPO: Átomo de un mismo elemento que difiere en la masa atómica, diferencia dada por la variación de neutrones presentes en el núcleo atómico del elemento (Housecroft y Sharpe, 2006).

LÍNEA METEÓRICA GLOBAL: Ecuación definida por el geoquímico estadounidense Harmon Craig en 1961, que indica la relación media entre las proporciones de isótopos de hidrógeno y oxígeno en las aguas terrestres naturales, expresada como media mundial (Instituto Geológico y Minero de España, 1987).

MANANTIAL TERMAL: Agua caliente (5°C por encima de la temperatura superficial) que se ha filtrado desde abajo hasta llegar a la superficie (Fagundo et al., 2001).

PRECIPITACIÓN: Cantidad de agua que cae a la superficie terrestre y proviene de la humedad atmosférica, ya sea en estado líquido (llovizna y lluvia) o en estado sólido (escarcha, nieve, granizo) (Casas y Alarcón, 1999).

SOMERO: Poco profundo o que está muy cerca de la superficie (Fagundo et al., 2005).

VIGILANCIA O MONITOREO VOLCÁNICO: Observación continua y permanente de un volcán, mediante el uso de instrumentación especializada. Implica reconocer e interpretar los cambios que ocurren durante una reactivación, es decir, identificar precursores o anomalías respecto a niveles de referencia (Instituto Geográfico Nacional- Centro Nacional de Información Geográfica, 2018).

VOLCÁN ACTIVO: Volcán que ha hecho erupción en los últimos 10.000 años y que mantiene potencial de desarrollar alguna actividad eruptiva en un futuro indeterminado con o sin manifestaciones externas o internas (Sigurdsson et al., 2000a).

1 INTRODUCCIÓN

Los sistemas geotérmicos, como el sistema volcánico-hidrotermal, presentan manifestaciones superficiales, las cuales son objeto de estudio de la geoquímica, su investigación es de gran importancia, puesto que son las únicas expresiones directamente observables de estos sistemas y generalmente reflejan el tipo de reservorio geotérmico del cual se derivan sus fluidos descargados (Sigurdsson et al., 1999).

Aun cuando un volcán se encuentre en una etapa de reposo, los gases están circulando a través del sistema, se mezclan con agua meteórica o subterránea y originan las manifestaciones superficiales. Así, las características fisicoquímicas de los fluidos que se observan en este tipo de ambiente, son el resultado de una larga serie de interacciones de tipo sólido-líquido, sólido-gaseoso y líquido-gaseoso, entre los componentes profundos (magmáticos y roca hospedante) y superficiales (hidro-atmosféricos). Cuando hay perturbaciones del sistema, éstas se manifiestan generalmente mediante una serie de eventos y señales que involucran variaciones en la composición química e isotópica de los fluidos del sistema (Agusto, 2011), las variaciones pueden preceder por ejemplo a actividades eruptivas en el transcurso de días, semanas o meses (Sigurdsson et al., 2000b). De esta manera, la geoquímica de fluidos se enfrenta al gran desafío de la comprensión de los procesos y factores que intervienen y condicionan la dinámica particular de cada sistema activo; buscando las claves que permitan utilizar las variaciones producidas en la química de los fluidos, en trabajos de seguimiento y monitoreo del sistema en forma conjunta con otras disciplinas vulcanológicas. Contribuyendo de este modo, en la detección anticipada de señales anómalas que puedan ser aplicados como precursores eruptivos para brindar alertas tempranas de actividad volcánica (Agusto, 2011).

El departamento de Nariño se caracteriza por registrar la presencia de un número importante de volcanes activos del total del país. En él se encuentran 7 volcanes; nombrándolos de sur a norte, corresponden a: Chiles, Cerro Negro, Complejo Volcánico Cumbal, Azufral, Galeras, Las Ánimas y Doña Juana (Lesmes et al., 2004). El Servicio Geológico Colombiano a través de su Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Pasto (SGC-OVSP) se encarga de vigilar y estudiar estos volcanes, realizando monitoreo continuo las 24 horas del día. Los datos generados de este monitoreo permiten realizar diversos estudios e investigaciones (Servicio Geológico Colombiano, 2019a).

La vigilancia o monitoreo de la actividad volcánica en el SGC-OVSP se efectúa mediante la utilización de métodos geofísicos, geodésicos, geoquímicos y geológicos; apoyados por tecnologías de electrónica, comunicaciones e informática (SGC, 2020). Los métodos geoquímicos aplicados por el área de geoquímica de fluidos del SGC-OVSP, en la vigilancia de los volcanes del sur, están encaminados en conocer las condiciones fisicoquímicas de los sistemas hidrotermales en profundidad, el origen de los fluidos, la dirección de flujo en el área y los tiempos de residencia de los fluidos bajo la superficie, así como el gradiente geotérmico, mediante el análisis químico e isotópico (Donado, 1999).

En el presente trabajo de grado, se realizó la caracterización fisicoquímica e isotópica actualizada de un tipo de manifestación superficial: los manantiales termales ubicados en zona de influencia

de los volcanes Galeras y Azufra. Se complementó y actualizó la base de datos existente en el área de Geoquímica del SGC-OVSP con el fin de seguir construyendo la línea base de comportamiento de las manifestaciones termales de los volcanes en estudio y con la información existente, se buscó posibles relaciones de los parámetros analizados, con la actividad general de los volcanes Galeras y Azufra.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Realizar la caracterización fisicoquímica e isotópica de manantiales termales ubicados en zona de influencia de los volcanes Galeras y Azufral del departamento de Nariño.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Efectuar muestreos de agua en los manantiales termales de los volcanes Galeras y Azufral con medición in situ de parámetros fisicoquímicos, recolección de muestras y análisis químico e isotópico.

Recopilar información de bases de datos existentes en el SGC-OVSP desde los años 1990 – 2019 sobre las características fisicoquímicas e isotópicas de los manantiales termales de origen volcánico y analizar su posible relación con eventos eruptivos.

Procesar, analizar e interpretar la información obtenida en trabajo de campo, histórica y de bases de datos para proporcionar información actualizada acerca de las características, fisicoquímicas e isotópicas de los manantiales termales.

3 MARCO REFERENCIAL

3.1 FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1.1 Sistema geotérmico

Un sistema geotérmico, es aquel que cuenta con una descarga concentrada de calor de la Tierra. El calor es transportado generalmente por un fluido (roca fundida, gases o agua) hacia la superficie, esta actividad genera manifestaciones superficiales tales como: manantiales, fumarolas, pozas de agua caliente, geiseres, pozas de lodo con gran cantidad de descarga de gases, entre otros (Universidad Nacional Autónoma de México, 2016a).

La temperatura es alta en toda la corteza terrestre, pero en algunos lugares, la descarga de calor se concentra. En la figura 1, se observan las zonas más calientes de toda la Tierra (coloración roja) que coinciden con las zonas donde se tienen cadenas volcánicas y, además, se presentan choques de placas tectónicas (zonas de destrucción de la corteza o zonas de creación de nueva corteza). Como ejemplo de dichas zonas, se tiene al cinturón del fuego del pacífico, en cuyas costas se originan zonas geotérmicas (Universidad Nacional Autónoma de México, 2016 b).



Figura 1: Zonas de mayor temperatura en la corteza terrestre.

Fuente: Tomado de Universidad Nacional Autónoma de México (2016).

3.1.2 Sistema volcánico-hidrotermal

Los sistemas volcánicos e hidrotermales son tipos de sistemas geotérmicos, en el primero, la transferencia de calor involucra: magma y gases magmáticos, mientras que en el segundo está involucrado el agua. Cuando se produce el ascenso de fluidos magmáticos, normalmente, estos se mezclan con fluidos meteóricos, generando una mezcla de características de los sistemas

magmáticos e hidrotermales, constituyendo así, una combinación de ambos sistemas, los cuales se presentan principalmente en estratovolcanes o calderas jóvenes. (Sigurdsson et al., 1999a).

En la figura 2, se presenta un ejemplo de un sistema volcánico-hidrotermal, en el cual se ilustra el magma (material silicatado, roca) con temperaturas aproximadas a 1200 °C, ubicado a una profundidad generalmente de 20 km. El magma al ser líquido, es menos denso que la roca sólida, por ello, tiende a subir; puede acumularse y quedarse formando “cámaras magmáticas” por largos periodos de tiempo o salir a la superficie produciendo las erupciones volcánicas (Rampino y Self, 1992). También se evidencia, que el agua meteórica viaja hacia el interior de la Tierra encontrándose con la cámara magmática, se calienta y posteriormente asciende hacia la superficie, en ese ascenso el agua va disolviendo minerales de las rocas por donde pasa, llenándose de sílice, carbonatos e incluso se puede saturar, siendo así como se forman algunos yacimientos minerales. La interacción de fluidos meteóricos con los fluidos magmáticos, generan manifestaciones como fumarolas, solfataras, manantiales termales, lagos al interior del cráter, entre otros (figura 2) (Sigurdsson et al., 1999a).

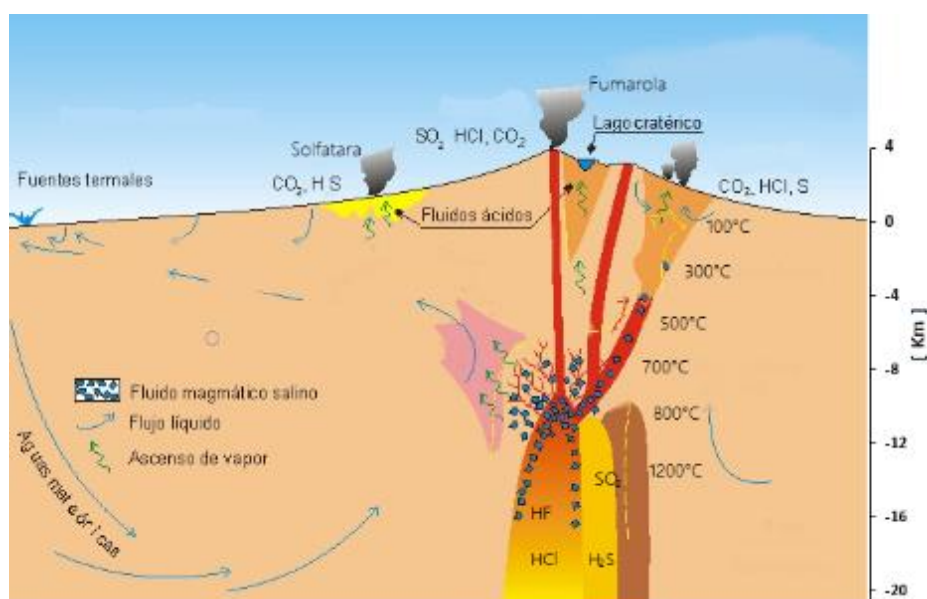


Figura 2: Ejemplo de sistema geotermal: sistema volcánico-hidrotermal.
Fuente: Modificado de Rodriguez (2008).

3.1.3 Manantiales termales

Principalmente, son de origen meteórico se infiltran en el subsuelo y desciende por gravedad hacia capas más profundas. Poseen elevada concentración de minerales, temperaturas que superan en 5°C la temperatura registrada en la superficie y valores de pH entre 6-9, aunque los líquidos extremadamente salinos, pueden ser más ácidos. La mineralización de estas aguas varía durante la circulación, debido a que está influenciada por la temperatura, el volumen de agua en relación con la roca, los procesos de ebullición, las reacciones con la roca huésped, el tiempo de residencia del

agua y los procesos de dilución con aguas subterráneas frías cercanas a la superficie (Sigurdsson et al., 2000b).

En las aguas de origen magmático, existe la posibilidad de que, como consecuencia de la cristalización de los magmas, se liberen constituyentes volátiles que se escapan en forma de fumarolas, compuestas esencialmente de hidrógeno y vapor de agua. Se ha calculado que al fundirse 1 km³ de granito se liberan 23 millones de toneladas de agua, de esta manera, una intrusión magmática de 1000 metros contendría un 5% en peso de agua y al enfriarse lentamente podría producir durante un millón de años una cantidad de agua de unos 23,8 litros por minuto y por kilómetro cuadrado (Pinuaga, 1993).

La clasificación de los manantiales termales depende de varios parámetros, sin embargo, en este documento se hará énfasis en la temperatura y la composición química.

3.1.3.1 Clasificación de las aguas termales en función de la temperatura

En este estudio se tiene en cuenta la clasificación planteada por Armijo y San Martín (1994) (Armijo y San Martín, 1994), la cual ha sido la de mayor aceptación y se muestra en la tabla 1.

Tabla 1: Clasificación de aguas termales

Nombre	Temperatura del agua
Frías	Menos de 20°C
Hipotermiales	Entre 20°C y 35°C
Mesotermiales	Entre 35°C y 45°C
Hipertermiales	Más de 45°C

Fuente: Modificado de Armijo y San Martín (1994).

3.1.3.2 Clasificación de las aguas termales en función de la composición química:

Este tipo de clasificación es la que mejor refleja el origen de las aguas termales y se basa en el contenido de los iones mayoritarios.

- **Aniones**

Los iones mayoritarios son bicarbonato, sulfato y cloruro, generan los tipos de agua bicarbonatada, sulfatada y clorurada, respectivamente.

- Bicarbonato

Los bicarbonatos alcalinos son poco solubles, mientras que los alcalinotérreos son solubles en agua (Rayner-Canham, 2000). Las aguas bicarbonatadas están relacionadas con circuitos de agua someros (superficiales) y se originan en los siguientes ambientes geológicos:

- Disolución de gas carbónico (CO₂) ambiental del agua de infiltración
- Disolución de niveles de caliza

- Disolución de CO₂ hidrotermal producto de la condensación de la mezcla de vapor y gases que provienen del reservorio (masa de roca permeable con capacidad para almacenar fluidos) profundo de agua caliente (Agosto, 2011).

-Cloruro

Los cloruros son sales derivadas del ácido clorhídrico (HCl), son bastante solubles en agua, excepto el cloruro de plata, mercurio y plomo. Las aguas cloruradas indican tiempo de residencia del agua en el acuífero, se relacionan con circuitos profundos de flujo subterráneo, con excepción de aguas frías con elevada concentración de cloruros debido a que se encuentran relacionadas con antiguos mares atrapados.

- Sulfato

La mayoría de los sulfatos son solubles, excepto los sulfatos de plomo, bario, estroncio y plata. Existen al menos dos tipos de aguas sulfatadas:

-Moderadamente ácidas pH >2-3, con bajas concentraciones de cloruro, originadas en los sistemas hidrotermales, a partir de la condensación de vapor y oxidación de sulfuro de hidrógeno H₂S, a sulfato (SO₄⁼) o también a partir de la oxidación de azufre elemental.

-Altamente ácidas pH <2, con altas concentraciones de cloruro, originadas en los sistemas magmáticos a partir de la condensación y disolución de gases ricos cloruro de hidrógeno (HCl) y dióxido de azufre (SO₂) que se oxida a sulfato (Alfaro y Ortiz, 2013).

La composición relativa de los aniones, proporciona información general del tiempo de residencia de las aguas subterráneas en el subsuelo, de esta manera: las aguas bicarbonatadas son la de menor residencia, le siguen las cloruradas y finalmente se encuentran las sulfatadas, a esta secuencia de evolución se le conoce como secuencia de Chebotarev (Navarro et al., 2018).

Tabla 2: Secuencia de Chebotarev

Recorrido y tiempo de permanencia en el acuífero →				
Aniones predominantes	HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Cl ⁻
	→	→	→	
Aumento de la salinidad →				

Fuente: Tomada de Navarro et al., (2018).

- **Cationes**

La fuente se encuentra en la disolución de la roca generada por la alta acidez y la elevada temperatura (Agusto, 2011). Por lo general, los cationes analizados y en los que se ha encontrado mayor aplicación como componentes de geoindicadores son el sodio (Na^+), potasio (K^+), magnesio (Mg^{2+}) y calcio (Ca^{2+}) (Cerpa y Ballesteros, 2018). Las sales de sodio y potasio están muy difundidas en la naturaleza, abundan en las rocas constituidas por silicatos complejos, como los feldespatos, albita, y ortosa. Las sales de magnesio y calcio se encuentran en rocas sedimentarias, como la piedra caliza y creta. Al desintegrarse los minerales, los elementos de Na, K, Mg, y Ca pasan a formar parte de compuestos solubles (Housecroft y Sharpe, 2006), y la clasificación que generan es como sigue: aguas sódicas, potásicas, magnésicas y cálcicas respectivamente.

Una secuencia análoga a la secuencia de Chevotared, en el recorrido y tiempo de permanencia en el acuífero, aunque no tan clara y con un número alto de excepciones: es la evolución desde calcio, seguido por el magnesio hasta llegar a sodio (Navarro et al., 2018).

El nombre de la clasificación completa (cationes y aniones) lo generan sólo los componentes que sobrepasan el 20 por ciento y en orden decreciente de concentración, nombrando primero los aniones y luego los cationes. De acuerdo con lo anterior, se pueden tener diferentes patrones que corresponden a un mismo tipo de agua, así por ejemplo, existen aguas bicarbonatadas cálcicas, cloruradas-bicarbonatadas sódicas-cálcicas y demás combinaciones posibles (Fagundo et al., 2001).

3.1.3.3 Representación gráfica de patrones hidroquímicos

Los patrones hidroquímicos se representan gráficamente mediante diagramas como: Stiff, Schoeller, Piper y ternario de Giggenbach, permiten determinar similitudes y diferencias en la concentración de los constituyentes químicos en cada muestra de agua analizada. Los diagramas, son de utilidad también para detectar mezclas de agua de diferente composición e identificar procesos químicos que ocurren cuando el agua pasa a través de un sistema (Donado, 1999). Algunos de los diagramas se describen a continuación:

- **Diagrama de Stiff**

Stiff (1951), propuso presentar datos de análisis químicos utilizando tres ejes paralelos y un eje vertical. En este diagrama, tres concentraciones de cationes se trazan a la izquierda del eje vertical cero y tres aniones a la derecha. Cuando se une todos los puntos se forma un polígono irregular (figura 3), este tipo de diagrama permite realizar una comparación visual rápida entre el agua de diferentes manantiales. El tamaño de estos polígonos es importante ya que entre más grande sea, mayores son las concentraciones de los diversos iones (Sánchez, 2015).

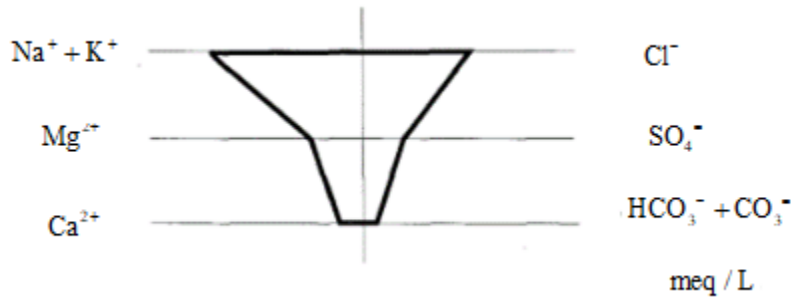


Figura 3: Representación gráfica de polígonos de Stiff.
Fuente: Modificado de Sánchez (2015)

- Diagrama Schoeller

Schoeller (1962), propuso trazar el logaritmo de la concentración de los componentes mayoritarios, unidos por una línea recta, permitiendo identificar visualmente el tipo de agua, en función de los cationes y aniones mayoritarios (Sánchez, 2014).

En la construcción, se trazan seis escalas logarítmicas igualmente espaciadas en el arreglo y los puntos trazados se unen por línea recta (figura 4). Este tipo de gráfico muestra el valor absoluto de cada ion, y las diferencias de concentración entre varios análisis de aguas (Sánchez, 2014).

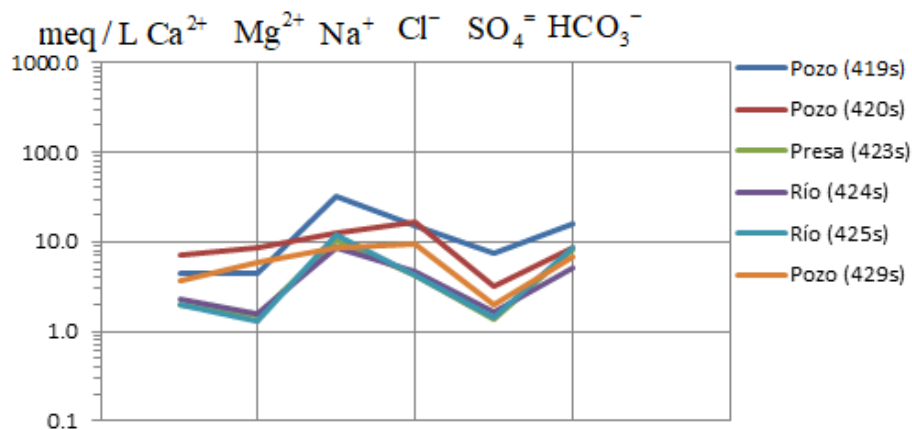


Figura 4: Diagrama semilogarítmico Schoeller
Fuente: García et al., (2010).

- Diagrama de Giggenbach.

El diagrama de Giggenbach (1988), permite relacionar el contenido de los aniones mayoritarios con la procedencia de los fluidos y los procesos ocurridos en el ascenso hacia la superficie. El diagrama divide las aguas de acuerdo con el contenido de los aniones y a su vez divide el triángulo en zonas. En la figura 5, en la sección izquierda, se encuentran las aguas de procedencia o

influencia volcánica; en la zona de la base del triángulo se encuentran las aguas calentadas por vapor, en la sección superior, en el vértice del cloruro, se encuentran las aguas maduras, y finalmente, en la sección inferior derecha las aguas periféricas (Torres, 2017).

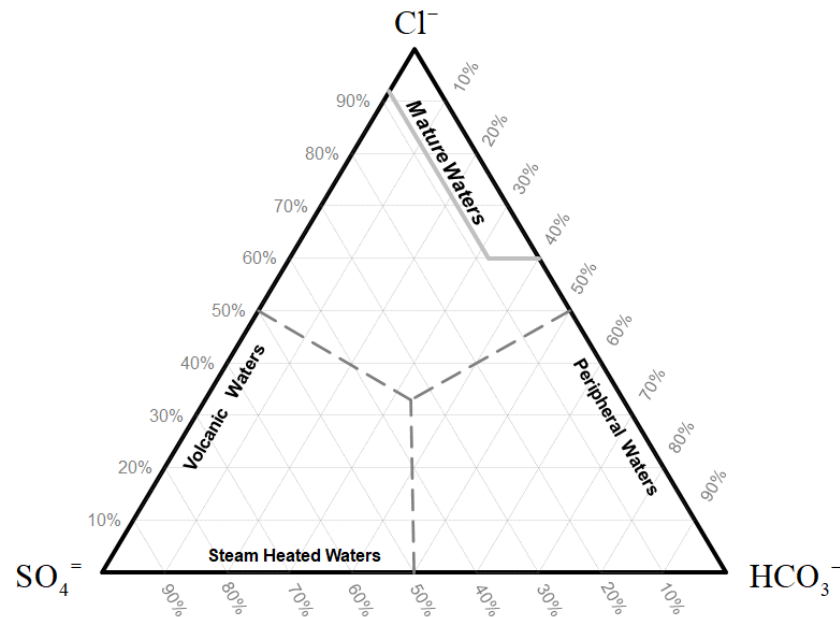


Figura 5: Diagrama ternario propuesto por Giggenbach
Fuente: Modificado de Torres (2017)

- Diagrama de Piper

Piper (1944), propuso que las especies mayoritarias se representen como tres grupos de cationes y tres grupos de aniones, los otros iones de menor abundancia se suman a los principales componentes de acuerdo con las propiedades físicas comunes.

El diagrama consiste en dos triángulos y un rombo. En uno de los triángulos, se representan los cationes y en el otro los aniones mayoritarios, de cada uno de los triángulos, se traza una línea recta punteada de tal forma que se intercepten en el rombo, como se muestra en la figura 6. Con este diagrama, es posible determinar las diferencias y similitudes de grandes cantidades de muestras de agua, ya que las que tienen cualidades similares tendrán que localizarse juntas como grupos (Sánchez, 2015).

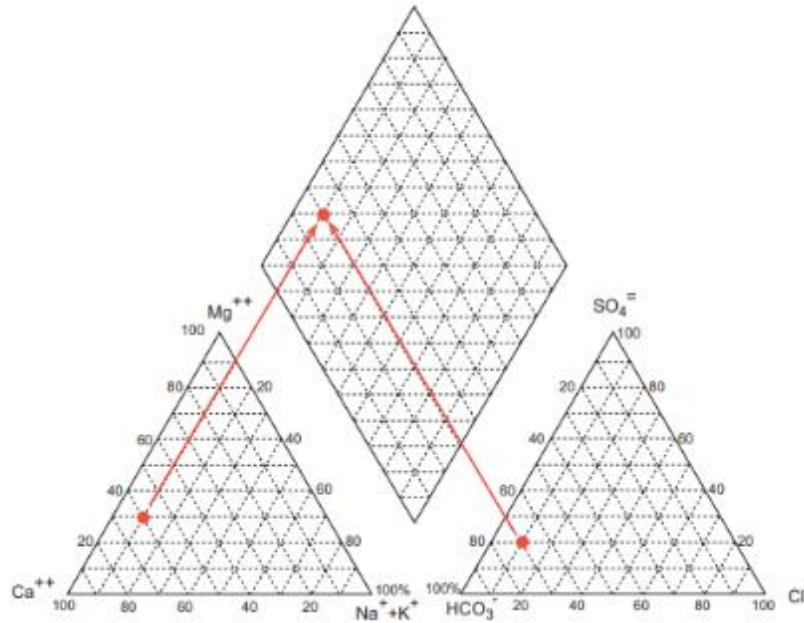


Figura 6: Diagrama de Piper.
Fuente: Sanchez (2015).

3.1.3.4 Isótopos en aguas termales

Los isótopos son átomos de un mismo elemento que difieren en la masa atómica, diferencia dada por la variación de neutrones presentes en el núcleo atómico del elemento (Housecroft y Sharpe, 2006).

Aunque hay muchas especies de isótopos estables para distintos elementos, se hará énfasis en los isótopos de hidrógeno y oxígeno. Para el hidrógeno existen dos isótopos estables: el protio (^1H) y el deuterio (^2H), mientras que para el oxígeno existen tres: oxígeno 16 (^{16}O), oxígeno 17 (^{17}O) y oxígeno 18 (^{18}O), la combinación de estos 5 isótopos genera 9 moléculas de agua, unas más pesadas que otras. Cuando ocurren los cambios de fase, las moléculas más pesadas tienden a concentrarse en la fase líquida, así, en la evaporación las moléculas de agua más ligeras pasan más rápido al estado de vapor antes que las moléculas más pesadas; en consecuencia, las moléculas $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ formarán las nubes, mientras que las moléculas $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ tenderán a quedarse en las masas de agua, por consiguiente, el agua que se evapora es más ligera que la que permanece en la superficie y el agua de precipitación es más pesada que el vapor que permanece en las nubes. Cuando ocurre la condensación, el agua condensada contiene la mayor cantidad de isótopos pesados, por lo que se dice que el agua está enriquecida con estas sustancias (Iagua, 2015).

La proporción entre los componentes isotópicos de una determinada cantidad de masa se expresan mediante la tasa de abundancia (R), que relaciona la abundancia del isótopo raro con la del isótopo abundante así:

$$R^{18}\text{O} = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \quad \text{y} \quad R^2\text{H} = \frac{{}^2\text{H}}{{}^1\text{H}} \quad (1)$$

Para cuantificar la reducción isotópica que ha presentado una muestra, se compara su tasa de abundancia con la tasa de abundancia de un estándar de agua pura sin sal u otros químicos: SMOW (Standar Mean Ocean Water), mediante la siguiente ecuación (Iagua, 2015):

$$\delta \text{ en } \% = \frac{R \text{ muestra} - R \text{ estandar}}{R \text{ estandar}} * 1000 \quad (2)$$

Hay un ajuste lineal entre los valores de las desviaciones de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en la precipitación global, que se ve reflejado en la línea meteórica global y se expresa mediante la siguiente ecuación (Clark y Fritz, 1997):

$$\delta^2\text{H} = 8.2 * \delta^{18}\text{O} + 11.27 \quad (3)$$

En la figura 7, se representa gráficamente la línea meteórica global y varios procesos naturales que pueden desviar las relaciones de isótopos estables en agua (Karolytė et al., 2017).

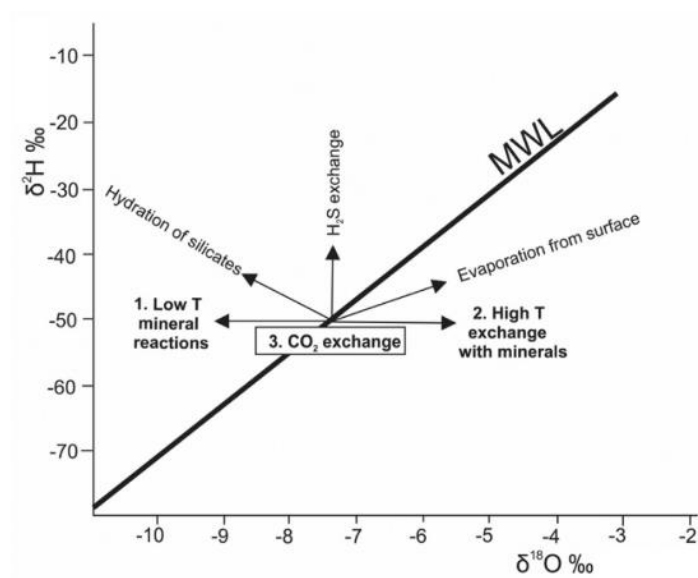


Figura 7: Representación de la línea meteórica global y cambio de la composición isotópica del agua producida por diferentes procesos.

Fuente: Tomada de Karolytė et al., 2017.

Las características isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) de la precipitación están relacionadas con la latitud y los efectos continentales. Por lo tanto, $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ disminuyen de los trópicos a los polos y de las zonas costeras a las del interior. También hay fluctuaciones estacionales, así como un efecto de altitud: disminución de las concentraciones de ^{18}O y ^2H con el aumento de la elevación.

3.1.4 Técnicas de análisis

3.1.4.1 Espectrofotometría de Absorción atómica de llama

Técnica destructiva utilizada para la determinación de cationes en una muestra sólida o líquida. La absorción atómica ocurre cuando átomos de un elemento en estado fundamental, absorben energía radiante a una longitud de onda específica, para ello la muestra se vaporiza y se convierten en átomos libres, ' (atomización). Esto comienza con la desolvatación, eliminación del disolvente, que da lugar a la formación de un aerosol. A continuación, las moléculas se volatilizan para formar las moléculas de gas, de este modo, la disociación de la mayor parte de dichas moléculas, produce un gas atómico (figura 8). En la atomización, se da la formación de moléculas, átomos e iones excitados, produciendo espectros de emisiones moleculares, atómicas e iónicas. Además, en la llama se producen otras moléculas y átomos como resultado de las interacciones del combustible con el oxidante y las distintas especies de la muestra , con todos los procesos que tienen lugar en la atomización hacen que este sea el paso más decisivo en la espectroscopia de llama y el único que limita la precisión de tales métodos (Skoog et al., 2008).

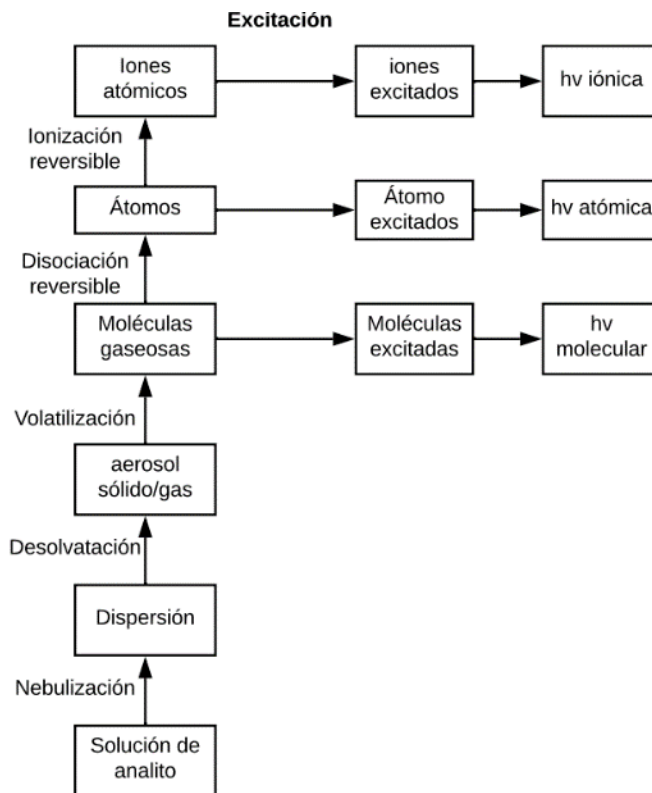


Figura 8: Proceso de atomización de una muestra.

Fuente: Modificado de Skoog et al. (2008).

3.1.4.2 Cromatografía Iónica

La cromatografía es un método físico de separación, que se basa en las propiedades de carga eléctrica. Participan dos fases, una móvil y otra estacionaria, los constituyentes de una muestra se separan porque se distribuyen entre estas dos fases, siguiendo procesos de adsorción y desorción. Existen diferentes tipos de cromatografía dependiendo del tipo de fase estacionaria, tales como: cromatografía líquido-líquido, de adsorción, de exclusión molecular y de intercambio iónico (Skoog et al., 2008).

En la cromatografía de intercambio iónico, la separación se efectúa con intercambiadores iónicos, a los cuales se adhieren de forma reversible las moléculas cargadas a separar. Se acondiciona de tal forma que se origina una unión fuerte y estable, en seguida, se cambia las condiciones con el fin de realizar la elución de la columna, ya que se genera una competencia entre los buffers y las sustancias a separar por los sitios de unión del intercambiador (Skoog y West, 2015).

3.1.4.3 Espectroscopia de absorción con láser

Técnica usada para la determinación de isótopos estables en agua, se basa en espectroscopia Off Axis ICOS (Integrated Cavity Output Spectroscopy) de alta resolución de absorción con láser. Esta técnica utiliza una cavidad óptica de alta finura como una celda de absorción; la celda Off Axis ICOS actúa como una trampa de absorción efectiva de los fotones del láser. La luz láser entra a una cavidad espejada altamente reflectante, de modo que hace miles de pasos antes de salir de la celda a un fotodetector. Como resultado, la longitud efectiva del camino óptico puede ser de varios miles de metros en los espejos de alta reflectividad y por lo tanto, la absorción de la luz medida después de que pase a través de la cavidad óptica es significativamente mayor (Personal laboratorio LAIE, 2019; Tan y Long, 2010)

3.2 ÁREA DE ESTUDIO

El estudio se llevó a cabo en manantiales termales ubicados en la zona de influencia de los volcanes Galeras y Azufral del departamento de Nariño, cuya ubicación geográfica se muestra en la figura 9.

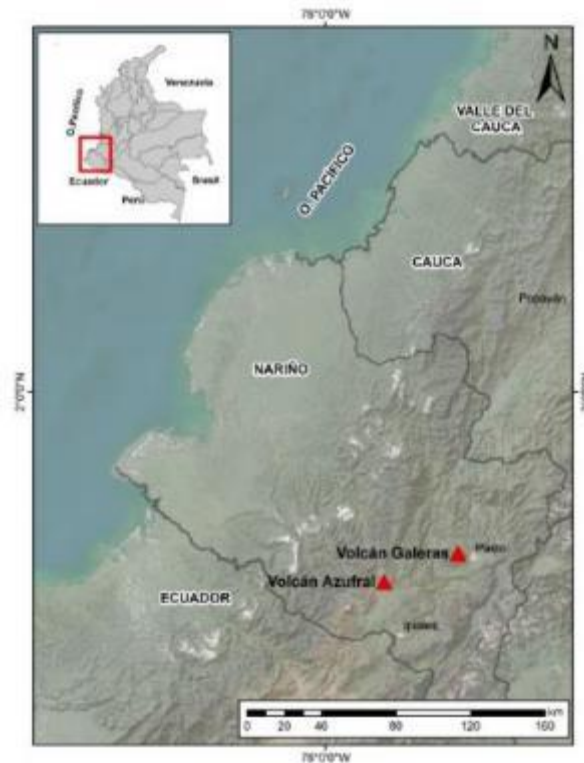


Figura 9: Mapa de localización de los volcanes Galeras y Azufral del departamento de Nariño. Fuente: Este trabajo, año 2020. Usando la base del mapa geográfico del mundo-ArcMap.

3.2.1 Volcán Galeras

Está ubicado a aproximadamente 9 km al occidente de la ciudad de San Juan de Pasto, capital del departamento de Nariño. En coordenadas $1^{\circ} 13' 43,8''$ de latitud norte y $77^{\circ} 21' 33,0''$ de longitud oeste y con altura de 4276 msnm (Servicio Geológico Colombiano, 2019b). El volcán Galeras: la etapa más reciente del denominado Complejo Volcánico Galeras (CVG), es un estratovolcán activo (Calvache, 1990). Actualmente, se encuentra en un nivel de actividad III (color amarillo), que indica cambios fuera del estado base del comportamiento de la actividad volcánica. En este estado de actividad, se puede registrar fenómenos tales como, enjambres sísmicos (algunos de ellos sentidos), cambios morfológicos, emisiones de gas, emisiones de ceniza, entre otros (Servicio Geológico Colombiano, 2018b).

El volcán Galeras presenta las siguientes manifestaciones superficiales: manantiales termales, campos fumarólicos y emisión de gases difusos (Servicio Geológico Colombiano, 2019b), cuyo seguimiento fisicoquímico e isotópico es realizado por el área de Geoquímica del SGC-OVSP. En cuanto a los manantiales termales, el seguimiento se realiza en 5 fuentes termales (figura 10).



Figura 10: Manantiales ubicados en zona de influencia del volcán Galeras: A) Aguas Agrias. B) Agua Blanca. C) Cehani. D) Río Pasto y E) Licamancha.

3.2.2 Volcán Azufra

Se localiza al sur de la cadena volcánica en el sector suroriental del departamento de Nariño, en las coordenadas $1^{\circ} 05' 0,7''$ de latitud norte $77^{\circ} 43' 08''$ de longitud oeste a una altura de 4070 msnm (Servicio Geológico Colombiano, 2020). Es un estratovolcán, activo. En la cima existe una caldera de aproximadamente 3 km de diámetro, cuyo interior se encuentra ocupado un complejo de domos y por la denominada Laguna Verde (Carvajal et al., 2008). Actualmente, se encuentra en un nivel IV de actividad (color verde), e indica un volcán activo con comportamiento estable, que se encuentra en un estado base caracterizado por un periodo de reposo o quietud, puede registrar actividad sísmica, fumarólica u otras manifestaciones de actividad en superficie (Servicio Geológico Colombiano, 2018b).

El volcán Azufra presenta las siguientes manifestaciones superficiales: manantiales termales, campos fumarólicos, emisión de gases difusos y una laguna ácida ubicada en el interior del cráter (Servicio Geológico Colombiano, 2020), con respecto a los manantiales termales, el área de Geoquímica del SGC-OVSP, realiza actividades de seguimiento de parámetros fisicoquímicos a 11 manantiales (figura 11).



Figura 11: Manantiales del volcán Azufral: A) Arrayán Salado. B) La Cabaña. C) LV N°1. D) LV N°2. E) LV N°3. F) LV N°4. G) Qualanquizán. H) Quebrada Blanca. I) Salado Malaver. J) San Ramón. K) Tutachag.

3.3 ANTECEDENTES

La caracterización de aguas en manantiales termales, ha sido ampliamente estudiada para conocer la composición química e isotópica de estas manifestaciones superficiales, para llegar a una mejor interpretación del comportamiento de los volcanes. En el departamento de Nariño, no se cuenta con un amplio número de investigaciones relacionadas con los manantiales termales de los volcanes en estudio, sin embargo, si tenemos en cuenta que cada volcán tiene su propia forma de comportamiento, pero la manera en cómo se aborda su estudio es similar, en este apartado se da a conocer algunas investigaciones de índole regional, nacional e internacional.

Oliván (2013), realizó la caracterización hidrogeoquímica e isotópica del acuífero carbonatado-kárstico, drenado por el manantial de Fuenmayor (Huesca-España). Recopiló la información e interpretó los resultados fisicoquímicos mediante diagramas de Stiff, Piper y Shoeller-Berkalof, que le permitió encontrar diferencias en la clasificación en comparación con campañas anteriores. Los primeros estudios se llevaron a cabo de 1985 a 2006, en los cuales determinaron sólo dos tipos de aguas: bicarbonatadas cálcicas y cálcico-magnésicas, mientras que, en el muestreo realizada en los años 2009 y 2010, identificó 4 tipos de aguas: bicarbonatadas cálcicas, bicarbonatadas cálcico-magnésicas, sulfatadas cálcicas y cloruradas sódicas. En la caracterización isotópica: relación $^{18}\text{O}/^{2}\text{H}$, encontró homogeneidad entre la línea meteórica mundial y la línea meteórica mediterránea (Oliván, 2013).

Martínez (2015), mediante un estudio hidroquímico, caracterizó las propiedades fisicoquímicas del agua e identificó algunos procesos geoquímicos de aguas termales, no termales, pozos y aguas superficiales, en el área de Ixtapan de la Sal y Tonatico-estado de México. Midió parámetros *in situ* como la alcalinidad, pH, CE, salinidad y sólidos totales disueltos (STD), en el laboratorio analizó cationes mayoritarios (Ca^{2+} , K^{+} , Mg^{2+} , Na^{+}), aniones mayoritarios (SO_4^{2-} , Cl^{-} y NO_3^{-}) y algunos elementos traza (As, Li, B, Sr). Con los resultados obtenidos en la composición fisicoquímica de manantiales termales la autora propone que debe existir un cuerpo emisor de calor que podría ser una cámara magmática (de tipo ácido), dada las elevadas concentraciones de Na^{+} , K^{+} y Li^{+} . Igualmente, indica que la gran cantidad de bicarbonatos y la presencia de travertinos, son indicios de que la temperatura del subsuelo es baja y que la zona caliente o cuerpo emisor de altas temperaturas está a gran profundidad. Además, realizó un estudio de la evolución temporal de la alcalinidad, temperatura, pH y CE de los manantiales termales a nivel quincenal, evidenciando que las variaciones de estos parámetros no son de gran magnitud, los valores máximos oscilan entorno al 10% (Martínez, 2015).

Carapezza *et al.* (2004), iniciaron un estudio de los fluidos del volcán Stromboli (Italia), cuyo objetivo fue buscar precursores geoquímicos de las explosiones más violentas. En el estudio se identificaron incrementos de dióxido de carbono, hidrógeno gaseoso y helio en aguas termales. Las primeras anomalías en las fuentes termales a causa de la cantidad disuelta de dióxido de carbono la identificaron 6 meses antes de la erupción y la variación más relevante observada antes de la violenta explosión en 2003, fue la disminución del valor de pH (Carapezza *et al.*, 2004).

Gómez y Marín (2018), realizaron un estudio preliminar de aguas termales del sistema volcánico de Puracé (Cauca-Colombia). Mediante análisis hidroquímico lograron identificar procesos de mezcla, correlación entre manantiales, inferir fuentes comunes y clasificar los manantiales en 5 tipos de agua: bicarbonatadas, cloruradas-diluidas, cloruradas-sulfatadas, ácido sulfatadas y aguas sulfatadas calentadas con vapor de agua. Finalmente, propusieron un modelo geotérmico preliminar que muestra dos zonas de sistema de alta entalpía (Gómez y Marín, 2018).

Garzón (1997), en el catálogo de fuentes termales del suroccidente colombiano, localizó 21 manantiales termales en el departamento de Nariño, cuyas temperaturas fluctúan entre 22 °C y 62°C y el pH entre 1.6 y 7.3. En el volcán Galeras, localizó 6 fuentes termales y 5 en el volcán Azufral, la clasificación de las aguas se realizó solamente por los aniones mayoritarios,

clasificando en el agua como: sulfatadas, bicarbonatadas, cloruradas, cloruro-bicarbonatadas, sulfato-cloruradas y sulfatadas-bicarbonatadas (Garzón, 1997).

Lesmes *et al.* (2004), realizaron un estudio en la mineralogía y fisicoquímica de los 21 manantiales termales encontrados en el departamento de Nariño, cuyos valores de temperatura oscilan entre 22 °C y 62 °C, evidenciaron la existencia de aguas ácidas con pH de 1.6 y aguas cercanas a la neutralidad con pH de 7.3. Mediante diagramas triangulares, identificaron que las aguas estudiadas, no muestran un estado de equilibrio con la roca que las soporta, indicando la naturaleza “inmadura” del sistema hidrotermal. Las aguas ubicadas en la zona de influencia del volcán Galeras, son de tipo carbonatada y ácidas sulfatadas. Las aguas de los manantiales de los volcanes Chiles y Cumbal, son altamente sulfatadas y en los volcanes Azufral y Doña Juana, se encontraron manantiales con aguas sulfatadas y sulfato-cloruradas (Lesmes *et al.*, 2004).

Garzón (2010), realizó la medición de parámetros fisicoquímicos en las fuentes termales de la laguna del volcán Azufral, planteó que en la zona SW del domo activo, posiblemente se están presentando fracturas, dado el incremento de la temperatura y la acidez de las aguas cercanas a este domo. Además, llevó a cabo mediciones geométricas de la laguna y calculó un área de superficie de 245.100 m², con longitud máxima de 1.111 m y un ancho máximo de 358 m (Garzón, 2010).

Carvajal *et al.* (2008), realizaron una contribución al modelo geotérmico del volcán Azufral, identificando zonas de alteración hidrotermal. Para ello, muestrearon y analizaron rocas frescas y alteradas, mediante aplicación de análisis petrográficos, difracción de rayos X y espectroscopía de onda corta infrarroja (PIMA), de donde infirieron la presencia de un sistema geotérmico maduro de alta temperatura (>250 °C), con una fuente de calor magmática localizada principalmente hacia el este del volcán (Carvajal *et al.*, 2008).

Alfaro (2001), identificó la ocurrencia de manantiales de tipo: neutros clorurados, neutros bicarbonatados y ácidos sulfatados, además, formuló un modelo geoquímico preliminar en el cual se plantea la ocurrencia de un flujo ascendente hacia el occidente del cráter y un flujo lateral con dirección preferencial sureste del volcán. Del mismo modo, estimó que la temperatura del reservorio oscila entre 180 y 250 °C, clasificando el sistema geotérmico de Azufral como un sistema de entalpía media a alta (Alfaro, 2001).

Burbano (2015), elaboró el modelo conceptual de la Laguna Verde del volcán Azufral basado en estudios hidrológicos e hidroquímicos, para este propósito llevó a cabo mediciones batimétricas, de precipitación, evaporación, variación del volumen de agua almacenado en la laguna, de infiltración, parámetros fisicoquímicos, isotópicos y de flujo de CO₂ difuso. Identificó aguas sulfatadas y bicarbonatadas. En el análisis isotópico ($\delta^2\text{H}$ y δO^{18}) confirmó la procedencia meteórica del agua de la laguna que es producto de la evaporación de la misma, en tanto que 4 manantiales ubicados alrededor de la Laguna Verde, son el resultado de la mezcla del agua meteórica con aguas al parecer asociadas a un reservorio profundo (Burbano, 2015).

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 MEDICIÓN DE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS Y RECOLECCIÓN DE MUESTRAS DE AGUA.

4.1.1.1 Determinación de parámetros fisicoquímicos.

- **Conductividad Eléctrica (CE) y potencial de Hidrógeno (pH):** estas determinaciones se realizaron por triplicado con Thermo Scientific TM Medidor multiparamétrico de pH y conductividad portátil Orion Star TM A325 (Thermo Fisher Scientific, 2000).

Para la trazabilidad de los datos, se llevó a cabo la verificación del equipo, utilizando disoluciones buffer de pH (4.01, 7.01 y 10.01), estándares de conductividad (12900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y disoluciones control (pH: 2.0 y 6.0, CE: 210 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 2930 $\mu\text{S}/\text{cm}$), de la casa comercial ThermoFisher.

- Temperatura

La determinación de los valores se realizó por triplicado con el equipo portátil: termómetro termopar Temp 300 (Oakton, 2009)

4.1.1.2 Recolección de muestras

La toma de muestras se realizó siguiendo los protocolos establecidos por la guía del SGC: Toma de muestras de aguas superficiales en zonas de influencia volcánica.

- Recolección de muestras Alcalinidad

Se purgó el frasco de polietileno de alta densidad (PEAD) de 120 mL, se llenó hasta el tope, se tapó y rotuló.

- Recolección de muestra de cationes y aniones.

El vaso de precipitado a usar se purgó 3 veces, posteriormente se tomó aproximadamente 100 mL de agua y se filtró con jeringa poliéster PET 45/25 con tamaño de poro de 0,45 μm y diámetro 25 mm; para aniones, se tomó 60 mL en un frasco de polietileno de alta densidad (PEAD), se llenó a tope, se tapó el frasco, se secó y rotuló. Para las muestras de cationes se tomó la misma cantidad de agua filtrada, pero esta vez se añadió ácido nítrico 1:1 hasta llegar a pH <2, con el objetivo de preservar los cationes contenidos en aguas de alta temperatura, los cuales se sobresaturan con el enfriamiento y así, prevenir la precipitación de metales traza tanto de aguas de baja como de alta temperatura (Agusto, 2011), luego se llenó a tope, se tapó el frasco se secó y rotuló.

Según la metodología de muestreo del SGC, por cada día de muestreo se tomó un duplicado y un blanco de campo (Chacón, 2018).

- Recolección de muestras para isótopos

En un vaso de precipitado se tomaron aproximadamente 50 mL de agua, se filtró usando una jeringa poliéster PET 45/25 con filtros de tamaño de poro 0,45 µm y diámetro 25 mm, se tomaron 30 mL de agua en frascos de polietileno, los cuales se llenaron completamente de tal forma que no quedara ninguna burbuja, con el fin de evitar el fraccionamiento de la matriz (Personal laboratorio LAIE, 2019).

4.1.2 Análisis de muestras.

- Determinación de Alcalinidad por ion bicarbonato

La determinación de este parámetro se realizó de acuerdo con protocolo: "Determinación de alcalinidad en aguas de origen natural por el método titulométrico SM 2320b ed. 22" ME-LAB-PES-018 (Ramírez, 2018) teniendo en cuenta los siguientes procedimientos:

- Preparación y estandarización de reactivos

Se preparó una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 0.1 N, diluyendo 8.3 mL de ácido en agua tipo II aforada a 1 L, de esta se tomó 100 mL y se aforó a 1 L con agua tipo II, para obtener la disolución 0.01 N.

Las disoluciones de ácido fueron estandarizadas con una disolución 0.05 N de carbonato de sodio (Na_2CO_3). Para ello, en primer lugar, se secó el estándar primario de Na_2CO_3 a 250 °C por 4 horas, se enfrió en desecador y se preparó un 1 L de disolución con agua tipo I, esta disolución se usó en menos de una semana.

En las disoluciones de 0.1 N y 0.01 N se valoró la cantidad de iones hidronio con 40 y 15 mL de Na_2CO_3 0.05 N, respectivamente, a las cuales se adicionó 2 gotas de indicador mixto y se tituló hasta viraje (pH aproximado de 5.0).

La normalidad se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$N = \frac{A \times B}{53 \times C} \quad (4)$$

Donde:

A: g de Na_2CO_3 disueltos en un litro

B: mL de disolución de Na_2CO_3 usados en la valoración

C: mL de ácido utilizados

53: Peso equivalente del Na_2CO_3

- Determinación de alcalinidad en disolución de referencia y muestras.

Para la disolución de referencia (1000 mg/L Na₂CO₃), se siguió el mismo protocolo: "Determinación de alcalinidad en aguas de origen natural por el método titulométrico SM 2320b ed. 22" ME-LAB-PES-018 (Ramírez, 2018).

Para las muestras de agua de manantiales termales se tomó una muestra de 50 mL y se adicionó 2 gotas de fenolftaleína; en ninguno de los manantiales hubo viraje del indicador, entonces, se procedió a adicionar 2 gotas de indicador mixto y titular con HCl hasta el viraje de verde a rojo pálido. Este análisis se realizó por triplicado.

Por cada día de muestreo se tomó un blanco para el control interno de la calidad.

- Cálculos

Para la determinación de la alcalinidad representada como ppm de carbonato de calcio, se aplicó la siguiente ecuación:

$$Alcalinidad \frac{mg}{L} CaCO_3 = \frac{A * N * 50 * 1000}{M} \quad (5)$$

Donde:

A: mL de ácido normalizado gastado

N: normalidad del ácido

50: peso equivalente del Na₂CO₃, patrón escogido para la expresión del resultado.

1000: factor de conversión (mg/g)

M: Volumen de la muestra titulada (mL) (Instituto Nacional de Salud, 2018; Ramírez, 2018)

- Análisis isotópico.

Para el análisis isotópico, se contó con la colaboración del Laboratorio de Isótopos Estables (LAIE), de tecnologías nucleares del Servicio Geológico Colombiano, teniendo en cuenta las instrucciones del protocolo: "Análisis de muestras en el analizador de isótopos estables en agua" ME-TNU-IE-001 versión 4, usando el equipo *DTL-100 LWIA*, con el cual se determinaron las relaciones isotópicas de ¹⁸O/¹⁶O y D/H. Esta medición se basa en espectroscopia Off Axis ICOS (Integrated Cavity Output Spectroscopy) de alta resolución de absorción con láser (Personal laboratorio LAIE, 2019).

- Análisis de cationes y aniones

Para el análisis cationes, se contó con la colaboración del laboratorio de aguas y gases del Servicio Geológico Colombiano, cuyo análisis tiene en cuenta las especificaciones técnicas del protocolo “Determinación de metales en aguas método A.A.”, haciendo uso del equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica *Perkin Elmer* 3110. De acuerdo con las instrucciones del protocolo: se realizó un acondicionamiento de los materiales, se prepararon las disoluciones de los reactivos a utilizar, se realizó una curva de calibración usando tres patrones según los rangos para cada elemento, seguidamente se introdujo un blanco y una muestra control (Herrera Gil, 2017).

En el análisis de aniones, se contó con la colaboración del laboratorio de Geoquímica del Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Manizales del Servicio Geológico Colombiano, el protocolo en el que se basa el análisis fue en el método de ensayo: “Determinación de los aniones en agua por cromatografía iónica”, usando el equipo de *Metrohm* 850.

Según las instrucciones del método de ensayo, se realizó un acondicionamiento de material y luego se prepararon los siguientes reactivos: eluente carbonato de sodio 3.6 mmol/L, disolución de ácido sulfúrico 100 mmol/L (supresor de conductividad), disoluciones patrón y soluciones control.

En el proceso analítico se llevó a cabo una estabilización del sistema, calibración y finalmente la respectiva lectura de las muestras.

4.2 RECOPIACIÓN DE LA INFORMACIÓN

La información de los parámetros fisicoquímicos (pH, T, CE) y la composición química (aniones, cationes e isótopos estables) de los manantiales termales asociados a los volcanes Galeras y Azufral, fue recopilada de los informes técnicos, científicos, informes de laboratorio y artículos de investigaciones publicados por el SGC-OVSP durante los años 1990-2012, los cuales no se encontraban consignados en las bases de datos del área de geoquímica y se unieron a los datos de los años 2012-2019 proporcionados por el SGC-OVSP.

4.3 CLASIFICACIÓN FISICOQUÍMICA E ISOTÓPICA DE LOS MANANTIALES TERMALES ASOCIADOS A LOS VOLCANES GALERAS Y AZUFRAL

Para dar un mejor tratamiento a los datos, se unificaron las unidades de medida realizando las correspondientes conversiones en los casos que se necesitaba el ajuste.

En la clasificación fisicoquímica y elaboración de los gráficos hidroquímicos se usaron diferentes recursos informáticos de acceso libre. Los diagramas de Schoeller y Piper se obtuvieron con el software EasyQuim desarrollado como un complemento en Excel, diseñado por el Grupo de Hidrología Subterránea - Departamento de Ingeniería del Terreno de la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC) (Grupo de Hidrología Subterránea, s/f). Los diagramas ternarios se construyeron con la herramienta Triplot desarrollado por Todd Thompson (Software.Informer, s/f) y los gráficos temporales y distribución isotópica con Excel.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los parámetros analizados en Este trabajo, se presentan divididos para los dos volcanes en estudio, así, en la primera sección, se encuentran los datos de los manantiales del Volcán Galeras (VG) y, en la segunda sección de este capítulo, los relacionados con el Volcán Azufra (VA). Los valores promedio de los parámetros estudiados, con sus respectivas desviaciones estándar, se presentan en tablas, construidas con la información recopilada desde el año 2011 hasta el 2019, puesto que en estos años las desviaciones estándar son inferiores al 20%, con la misma información se construyeron los diagramas de Piper, Schoeller-Berckaloff, Giggenbach y las variaciones isotópicas, de esta manera, las tablas y los diagramas representan los valores característicos de los parámetros de las fuentes estudiadas, los diagramas se presentan con una gama de colores, que van desde tonalidades claras, que indican los primeros muestreos realizados, hasta las tonalidades más oscuras que representan los últimos muestreos, indicando que en general, los últimos muestreos se encuentran más cercanos a los valores promedio. Finalmente, en los gráficos temporales se presentan las fluctuaciones de los parámetros en el periodo de evaluación.

En los muestreos realizados entre 1990-2011, se presenta alta dispersión, debido probablemente a algunos factores que pueden contribuir en la variación en los valores de los parámetros en estudio, entre dichos factores pueden mencionarse:

- Los métodos de análisis de aniones; se realizaba por el método Argentométrico de Möhr, mediante una metodología que no se encontraba estandarizada y tampoco se contaba con estrictos controles de calidad para la preservación de la muestra.

- No se contaba con protocolos para la toma de muestra, ni para la cadena de custodia hasta el laboratorio donde se realizaban los análisis.

- No se contaba con un programa de calibraciones o verificaciones intermedias para establecer la respuesta instrumental de los equipos usados en campo.

- No había certificación ni validación de técnicas.

5.1 VOLCÁN GALERAS

5.1.1 Variaciones temporales de los parámetros fisicoquímicos

En la revisión bibliográfica, se encontró registros dispersos de la composición fisicoquímica de los manantiales termales. Datos desde el año 1990 se tienen para Aguas Agrias, desde 1994 para Agua Blanca y Licamancha, y desde 1997 para Cehani y Río Pasto. Entre los años 1998 a 2009 no se tienen registros de ninguno de los termales.

- **pH**

En la tabla 3, se identifica que Aguas Agrias es de carácter ácido (pH 2.6), asociado a la disolución de fluidos magmáticos, como el dióxido de azufre (SO₂) y ácido clorhídrico (HCl); los otros

manantiales están cercanos a la neutralidad (en el rango de 6-7 unidades de pH), originada generalmente por la neutralización de fluidos magmáticos con fases sólidas y carbonatadas (Agusto, 2011).

Tabla 3: Valores promedio de pH

Manantial	pH
Agua Blanca	$6,69 \pm 0,27$
Aguas Agrias	$2,57 \pm 0,22$
Cehani	$6,69 \pm 0,56$
Licamancha	$7,05 \pm 0,41$
Río pasto	$6,45 \pm 0,59$

Fuente: Este trabajo-año 2020

En la figura 12, se presenta el comportamiento de pH en el periodo de 1990-2019, se observa un amplio rango de valores en este parámetro; que van desde 1.6 (Aguas Agrias) a 8.3 (Licamancha). En este parámetro al igual que en los otros parámetros fisicoquímicos estudiados, se presenta una falta de datos dada por la irregularidad en los muestreos, generando dificultad en la interpretación concreta de la información obtenida, pues como se verá en la sección 5.1.2, en uno de los periodos en los que no se tiene registros, coincide con un periodo de alta actividad volcánica. Los valores de pH presentan relativa estabilidad, sin mostrar algún tipo de tendencia clara, que permita relacionarlo con alguna actividad volcánica.

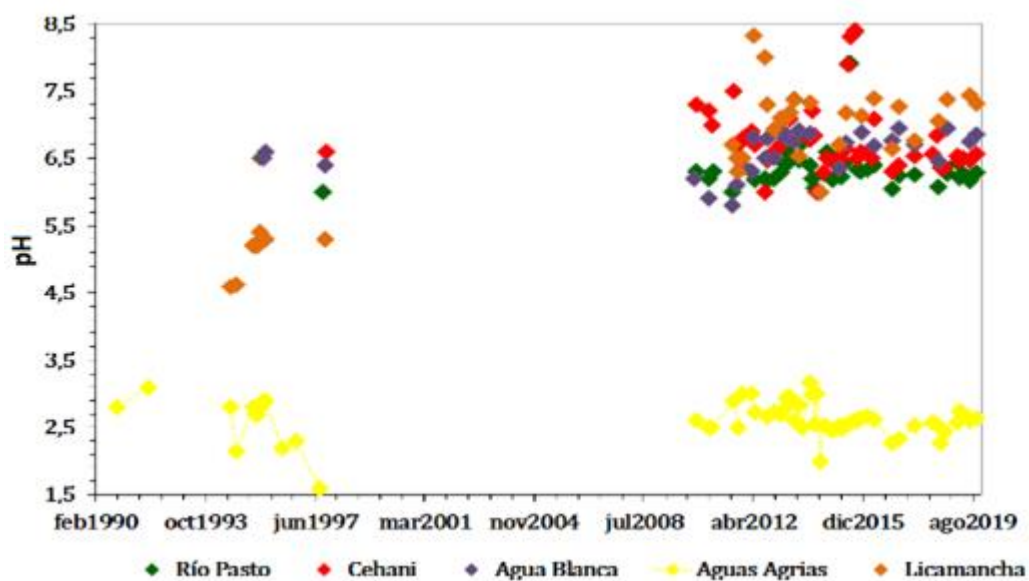


Figura 12: Variaciones temporales de pH en manantiales del volcán Galeras.

Fuente: Este trabajo-año 2020.

- **Temperatura.**

Los manantiales termales, se conocen como sistemas de baja temperatura, puesto que sus valores son inferiores a los 100 °C (Universidad Nacional Autónoma de México, 2016b). En los manantiales del VG, este parámetro se encuentra entre 22 °C y 43 °C. De acuerdo con la clasificación de Armijo y San Martín (1994) (tabla 1), se pueden distinguir: 3 manantiales hipotermiales y 2 mesotermiales (tabla 4). Los manantiales de Agua Blanca y Licamancha, a pesar de encontrarse más cercanas al cráter de Galeras (tabla 8) tienen la temperatura más baja, esto probablemente es debido a que estos manantiales son cascadas (figura 10), de tal forma que representan una mayor cantidad de masa con respecto a los otros. El cambio de temperatura está dado por la ecuación 6:

$$q = mc\Delta T \quad (6)$$

Donde:

q: calor transferido

m: masa

ΔT : cambio de la temperatura

c: calor específico

De esta manera, para que estos manantiales incrementen el valor de temperatura se necesita que la transferencia de calor sea mayor, pues la variación de la temperatura es inversamente proporcional a la masa del cuerpo que absorbe el calor (Chang, 2008).

Tabla 4: Valores promedio de Temperatura y clasificación de los manantiales del volcán Galeras.

Manantial	T Manantial (°C)	Clasificación
Agua Blanca	22,77 ± 0,82	Hipotermiales
Aguas Agrias	28,15 ± 0,83	Hipotermiales
Cehani	36,63 ± 0,83	Mesotermiales
Licamancha	22,29 ± 1,58	Hipotermiales
Rio pasto	43,12 ± 0,92	Mesotermiales

Fuente: Este trabajo-año 2020

En la figura 13, se evidencia que en el periodo de estudio la temperatura oscila entre un mínimo de 13.3 °C para Licamancha y un máximo de 45.4 °C para Río Pasto. En los manantiales de Aguas Agrias y Licamancha, se observan las mayores variaciones: en la primera, se registra una tendencia ascendente en el periodo de 1990 a 1997, el cual posiblemente está asociado a la actividad volcánica (sección 5.1.2). En la segunda, en el periodo de 2010 a 2013, se registran las temperaturas más bajas, posiblemente debido a mezcla con agua superficial sin influencia volcánica, y desde 2018, en este mismo manantial, se evidencia la tendencia a incrementar. Este último cambio, no se aprecia en los otros termales, para relacionarlo con la actividad volcánica, entonces, este incremento posiblemente es debido a que, por los múltiples deslizamientos de terreno, evidenciado en el registro fotográfico que se encuentra en el repositorio institucional del SGC-OVSP van apareciendo algunas zonas de mayor temperatura.

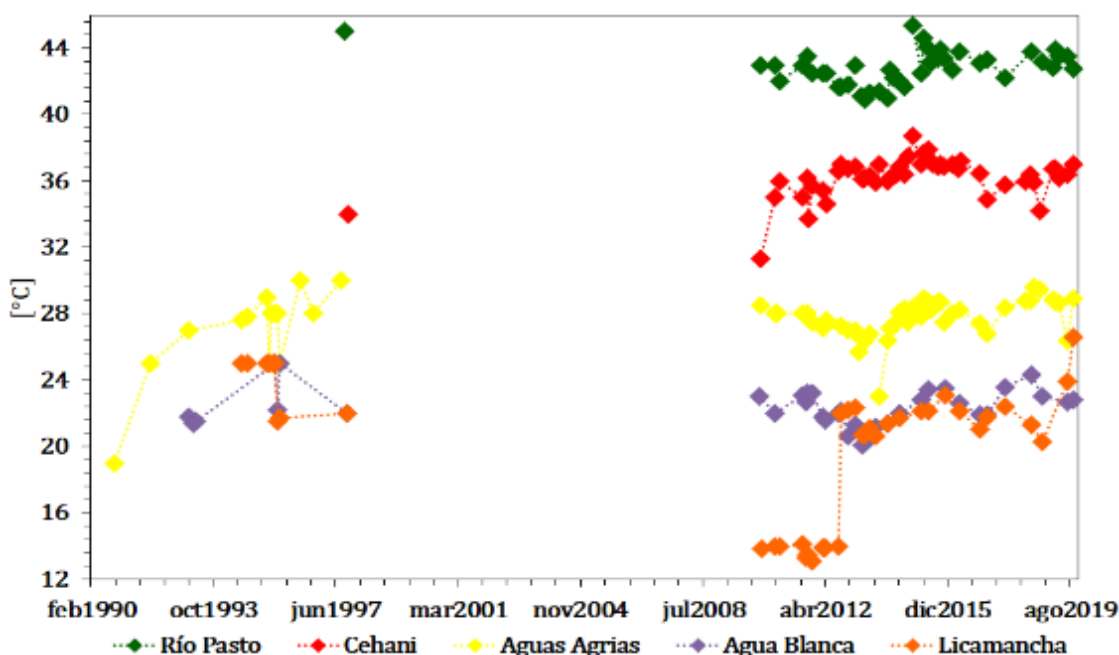
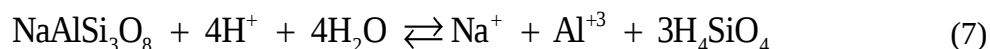


Figura 13: Variaciones temporales de temperatura en manantiales del volcán Galeras.

Fuente: Este trabajo-año 2020

- **Conductividad eléctrica (CE)**

En los fluidos hidrotermales, generalmente la conductividad eléctrica es coherente con los valores de temperatura y acidez. Dado que la CE se favorecerá por los procesos de interacción agua-roca, en los que haya bajo pH, por el ataque ácido, se dará la lixiviación de las rocas circundantes (Agusto, 2011). En la tabla 5, se presentan los valores promedio de conductividad eléctrica, con un mínimo de 2.4 y un máximo de 3.9 mS/cm. Puesto que la CE, proporciona información sobre la mineralización de los cuerpos de agua: el manantial Aguas Agrias muestra una mayor mineralización, evidenciado también en los gráficos temporales de la composición iónica con respecto al tiempo (Anexos 1 y 2), en donde se registra ,por ejemplo, un alto contenido de aluminio y silicio (Anexo 1) en proporciones semejantes a las concentraciones de los iones mayoritarios de calcio, magnesio, y sodio (tabla 6). Uno de los minerales capaces de aportar estos dos cationes y que usualmente está presente en ambientes volcánicos, es la albita, mediante el equilibrio de la ecuación 7 (Roberto, 2011):



Este equilibrio es dependiente de la concentración de protones, por lo que se vería más favorecida en el manantial de Aguas Agrias (tabla 3) y explicaría la elevada concentración de aluminio.

Tabla 5: Valores promedio de conductividad eléctrica de los manantiales del volcán Galeras.

Manantial	CE (mS/cm)
Agua Blanca	$2,43 \pm 0,38$
Aguas Agrias	$3,91 \pm 0,37$
Cehani	$2,59 \pm 0,18$
Licamancha	$2,39 \pm 0,36$
Rio Pasto	$3,29 \pm 0,27$

Fuente: Este trabajo-año 2020

En el periodo de 1990-2019 los valores fluctúan entre un mínimo de 4.60 mS/cm y un máximo de 6.60 mS/cm (figura 14). En los manantiales de Aguas Agrias y Licamancha la CE, registra el mismo comportamiento similar al de la temperatura: en Aguas Agrias el incremento en el periodo de 1990 a 1995, probablemente también está relacionado con la actividad volcánica. Por otra parte, en Licamancha, en los años de 2010 a 2012, se registraron valores inferiores a 1 mS/cm, valores característicos de aguas naturales sin influencia volcánica (Lehr y Keeley, 2005).

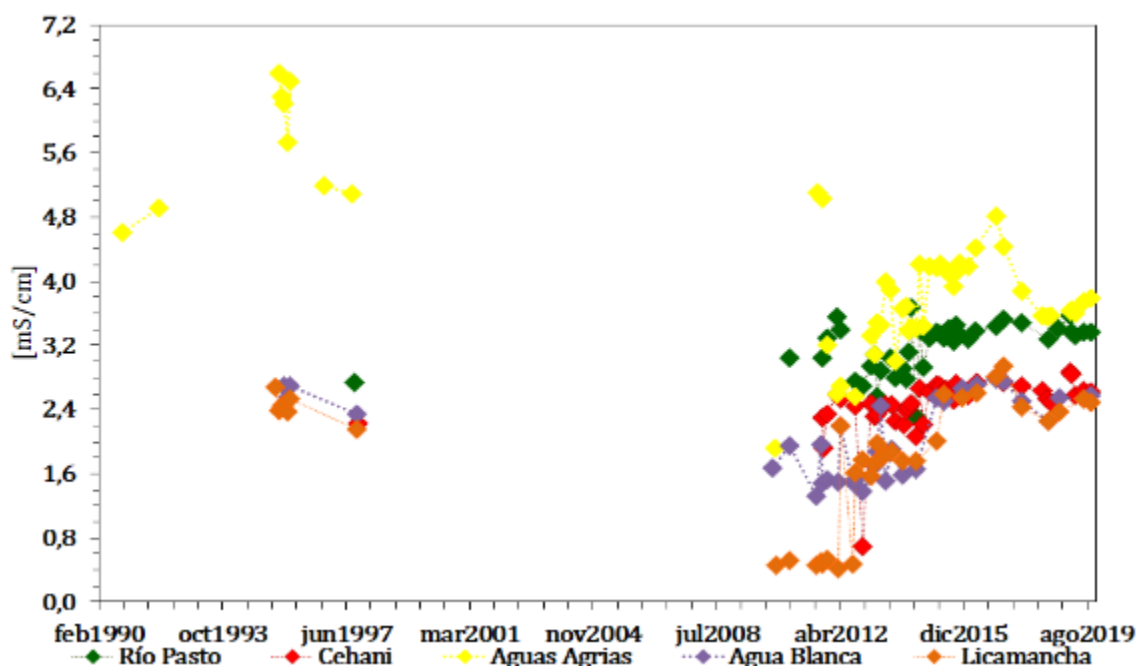


Figura 14: Variaciones temporales de conductividad eléctrica en manantiales del volcán Galeras.
Fuente: Este trabajo-año 2020

La relación entre la temperatura y la CE, permite identificar procesos de calentamiento por vapor o interacción con roca. En la figura 15, se graficó estos dos parámetros y en el periodo de 1990 a 1997 se evidencia incremento importante en la temperatura y una relativa estabilidad en CE, este tipo de comportamiento, usualmente se presenta en los procesos en los que tienen mayor influencia el calentamiento por la condensación de vapor de agua, que probablemente por la actividad sísmica y eruptiva presentada en ese periodo, se generaron nuevos conductos para que se dé una mayor la liberación de vapor y de esta manera, incrementa la temperatura de Aguas Agrias. Por el

contrario, en el periodo de 2010 a 2019, no se evidencia claramente cuál es el proceso de mayor influencia, así que se deben estar presentando los dos: calentamiento por vapor de agua e interacción con roca.(Martínez, 2017).

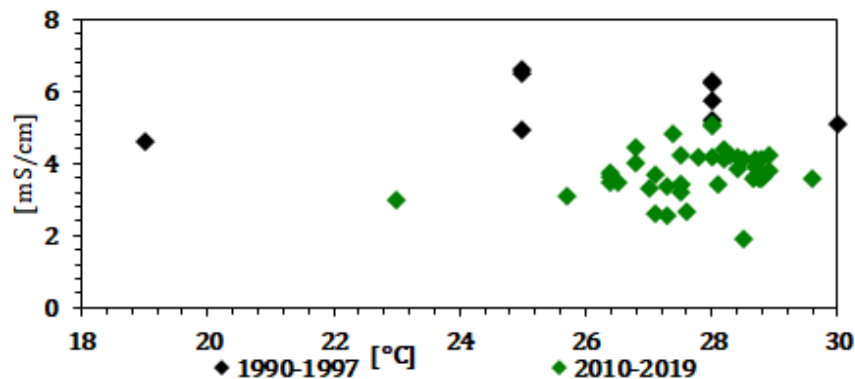


Figura 15: Variación de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura del manantial Aguas Agrias

Fuente: Este trabajo-año 2020

5.1.2 Composición iónica

Las aguas geotermales contienen todos los iones mayoritarios que se encuentran comúnmente en las aguas subterráneas, pero en concentraciones por lo general más altas. De la misma modo, como consecuencia de la interacción agua-roca la concentración de los elementos traza es mucho más elevada que en las aguas no termales (Chandrasekharam y Bundschuh, 2008). Con respecto a la composición iónica, en los manantiales del VG, se puede evidenciar que Aguas Agrias presenta el mayor contenido iónico (tabla 6), pues como se dijo anteriormente, el pH ácido de Aguas Agrias, favorecería la lixiviación de roca (Agusto, 2011).

Tabla 6: Valores promedio de la composición iónica de los manantiales del volcán Galeras

Parámetro	Agua Blanca	Aguas Agrias	Cehani	Licamancha	Río pasto
Bicarbonato	51	-	2044,18	37,9	916,82
Bromuro	25,24	14,43	0,57	10,66	5,91
Cloruro	130,95	273,56	38,79	109,85	327,97
Fosfato	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoruro	12,3	18,84	0,24	16,86	ND
Nitrato	28,23	14,53	0,81	29,5	7,13
Sulfato	1416,39	1697,11	4,2	1378,63	560,06
Aluminio	<1	154,69	<1	<1	9,6
Calcio	376	160,83	196,34	346	136,93
Estroncio	1,06	0,72	1,43	1,14	1,07
Hierro	0,13	8,02	7,45	0,19	3,32
Litio	0,1	0,1	0,2	0,1	0,32
Magnesio	123,56	122,21	186,81	130,56	185,65
Manganeso	4,67	6,19	0,81	0,81	0,33
Potasio	14,3	26,02	33,33	31,42	67,57
Silicio	33,59	73,26	72,57	40,77	84,84
Sodio	105,14	146,27	187,48	109,42	349,09
Zinc	0,1	0,29	0,2	0,1	0,33

ND: no detectado Límite de cuantificación: 0,1mg/L; Límite de Detección: 0,003mg/L

Fuente: Este trabajo-año 2020

En aguas de influencia volcánica el sodio y el potasio generalmente se obtienen del feldespato, que cristaliza en el magma como rocas ígneas. Es un grupo de minerales que resultan de la combinación de sodio, aluminio, calcio, silicio y oxígeno, los feldespatos de sodio y potasio presentan gran dependencia de la temperatura: a bajas temperaturas, la solubilidad es baja, pero a temperatura superior a 30 °C, es directamente proporcional (Cornelis y Cornelis, 2003), lo cual concuerda con lo evidenciado en las concentraciones de sodio y potasio en los manantiales del VG; así, Río Pasto presenta las mayores concentraciones de estos iones.

Las relaciones binarias de Na/Mg y Na/K, son de utilidad para hacer una aproximación de la velocidad con la que las aguas de un manantial alcanzan la superficie (Na/Mg) y la existencia o no de mezcla con agua superficial (Na/K). Los valores obtenidos para los manantiales del VG (tabla 7), son inferiores a 6.0, por lo cual, estos manantiales experimentan un rápido ascenso hacia la superficie, generando una escasa interacción agua-roca y además, se mezcla con aguas superficiales, cambiando las características químicas que había adquirido en el ascenso hacia la superficie (Martínez, 2017).

Tabla 7: Relaciones de sodio/magnesio y sodio/potasio en los manantiales del VG

Manantial	Na/ Mg	Na/ K
Aguas Agrias	1,3	5,5
Agua Blanca	0,8	7,5
Cehani	5,7	1,0
Licamancha	0,8	8,4
Río Pasto	1,9	5,0

Fuente: Este trabajo-año 2020

5.1.1 Clasificación hidroquímica

5.1.1.1 Diagrama de Piper y Schoeller-Berckalof

En la figura 16, se presenta el contenido iónico mayoritario mediante el diagrama de Piper y Scholler-Berkalof, con el fin de identificar el contenido iónico y el tipo o facie hidroquímica al que pertenecen las aguas de cada manantial en función del catión y anión mayoritario.

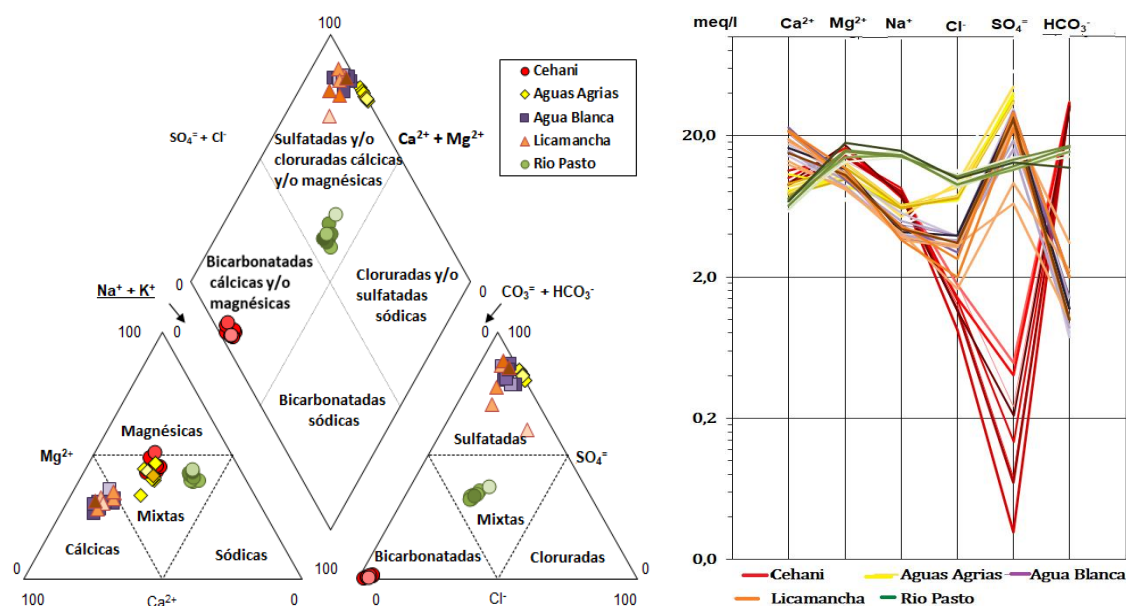


Figura 16: A) Diagrama de Piper y B) Schoeller-Berckaloff de los manantiales ubicados en la zona de influencia del volcán Galeras.

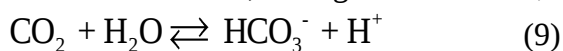
Fuente: Este trabajo-año 2020.

- Cehani: en el diagrama de Piper, estas aguas se ubican en la zona de 3 tipos de aguas; bicarbonatadas cálcicas, magnésicas o la combinación de las dos: bicarbonatada cálcicas-magnésicas. Con el diagrama de Schoeller se confirma el tipo bicarbonatada y se define que del catión de mayor concentración es el magnesio, entonces el tipo de agua es bicarbonatada magnésica. Por definición: los aniones son producto de la desgasificación del magma, en donde

se libera HCl generando aguas cloruradas, SO₂ aguas sulfatadas y CO₂ aguas bicarbonatadas (Agusto, 2011), no obstante, estas últimas, no pueden proceder de CO₂ magmático, considerando que la presencia HCl y SO₂ proporcionará disoluciones ácidas anulando la posibilidad de formación del HCO₃⁻. Generalmente, este tipo de agua es el resultado de mezclas de fluidos primarios a altas temperaturas con aguas subterráneas frías, ricas en bicarbonato (Arnórsson et al., 2007), cuyas aguas circulan por materiales calcáreos, como calizas constituidas por al menos 50% de carbonato de calcio y dolomitas, que contienen carbonato de calcio y magnesio, gran parte de estas rocas han tenido su origen en procesos químicos y bioquímicos. Entre estos últimos, se encuentran los formados por esqueletos de microorganismos y moluscos (Ponce y Gambaudo, 2010), la obtención de bicarbonato a partir de carbonato de calcio se da mediante la reacción (Corbella et al., 2007):



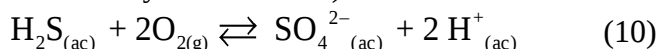
Otra de las fuentes de bicarbonato es el CO₂ de origen atmosférico, mediante la ecuación 9.



En la ecuación 9, se genera H⁺, su constante de acidez es pK_a= 6.3, indicando que es favorecida en condiciones de pH cercanos a la neutralidad. La presencia de soluciones de alta acidez, hace que la reacción se desplace en forma inversa, favoreciendo la liberación de CO₂ en forma gaseosa (Stumm y Morgan, 1996).

Es posible que en Cehani se presenten estas dos fuentes, pues la concentración de bicarbonato es elevada, en comparación con los otros manantiales.

- Agua Blanca y Licamancha: en los diagramas se evidencia solapamiento entre ellas, lo cual puede indicar que interactúan con una fuente común (reservorio). En el rombo del diagrama de Piper las aguas se ubican en la zona donde se encuentran 9 tipos de aguas generados por la combinación de los iones, cloruro, sulfato, calcio y magnesio (Fagundo et al., 2001). En el diagrama de Schoeller, se define que se tratan de aguas tipo sulfatadas cálcicas. El anión sulfato es producto de la oxidación de ácido sulfhídrico (H₂S) (ecuación 10) y por procesos de reducción de anhidrita (41% de CaO y 59 % de SO₃).



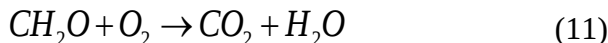
Agua Blanca y Licamancha, presentan pH cercano al neutro, por lo que es muy probable que las mayores concentraciones de sulfato estarían representadas por reducción de anhidrita.

- Aguas Agrias: el anión mayoritario en los dos diagramas clasifica el agua como sulfatada, en cuanto a los cationes, en el diagrama de Piper la mayoría de los puntos se ubican en la zona de mezcla. En el diagrama de Schoeller se evidencia que el catión de mayor concentración es el calcio, seguido del magnesio, permitiendo clasificar las aguas como tipo sulfatadas cálcicas-magnésicas.

Como se mencionó anteriormente, el enriquecimiento en SO₄²⁻ se debe a la reducción de anhidrita y la oxidación de H₂S. Dada la diferencia en el pH y considerando la ecuación 10, en Aguas Agrias, la mayor concentración es proporcionada por la oxidación de H₂S. Pues genera ácido sulfúrico, que en disolución se disocia liberando H⁺ y da lugar a la formación de aguas con alta acidez y altos contenidos en SO₄²⁻ (Moreno et al., 2007).

- Río Pasto: los diagramas muestran que no existe diferencia marcada entre las concentraciones de los iones, habiendo la necesidad de utilizar cuatro iones para su clasificación. De esta manera, las aguas son de tipo bicarbonatada-sulfatada magnésica-sódica. Como se mostró en Cehani, el bicarbonato puede ser producto de rocas carbonatadas (ecuaciones 8 y 9):

El manantial de Río Pasto, tiene presencia de materia orgánica (figura 10.D), que se oxida y produce CO_2 y posteriormente, según la ecuación 9 genera el incremento de la concentración de HCO_3^- .



En la reacción 11, el formaldehído (CH_2O) representa la forma más elemental de la materia orgánica.

En relación al contenido iónico, con excepción de los iones bicarbonato en Cehani y sulfato en Aguas Agrias, Licamancha y Agua Blanca, las concentraciones se encuentran entre 2 y 20 meq/L, cabe resaltar el bajo contenido de sulfato en Cehani, el cual es inferior a los 2meq/L.

5.1.1.2 Diagrama ternario de Giggenbach

La representación de los aniones, mediante este diagrama, permite conocer las interacciones que tiene el agua en los manantiales durante el ascenso hacia la superficie (Giggenbach, 1988). En la figura 17, se identifica que los manantiales de Aguas agrias, Licamancha y Agua Blanca son aguas calentadas por vapor (Cerpa y Ballesteros, 2018). Con la gráfica de CE en función de la temperatura (figura 15), en Aguas Agrias, también se logró identificar este proceso. En la tabla 6, se evidencia que existe una diferencia en las concentraciones de cloruro y sulfato los cuales se encuentran alrededor de 115 ppm y 1557 ppm respectivamente, los bajos contenidos relativos de cloruros en este tipo de agua se deben a que el acuífero profundo absorbe casi completamente la mayor parte de HCl magmático, que alimenta el reservorio geotérmico. De esta manera, se empobrece en los cuerpos de agua superficiales y también en la composición gaseosa que alcanza la superficie (Agusto, 2011)

Por otra parte, los manantiales de Cehani y Río Pasto son aguas periféricas que a pesar de haber interactuado con la roca no han alcanzado un equilibrio con ella (Martínez, 2015), las posibles fuentes de contribución de HCO_3^- , como se mencionó en el análisis de los diagramas de Piper y Schoeller-Berckalof (figura 16) son: CO_2 biogénico, materia orgánica o rocas carbonatadas.

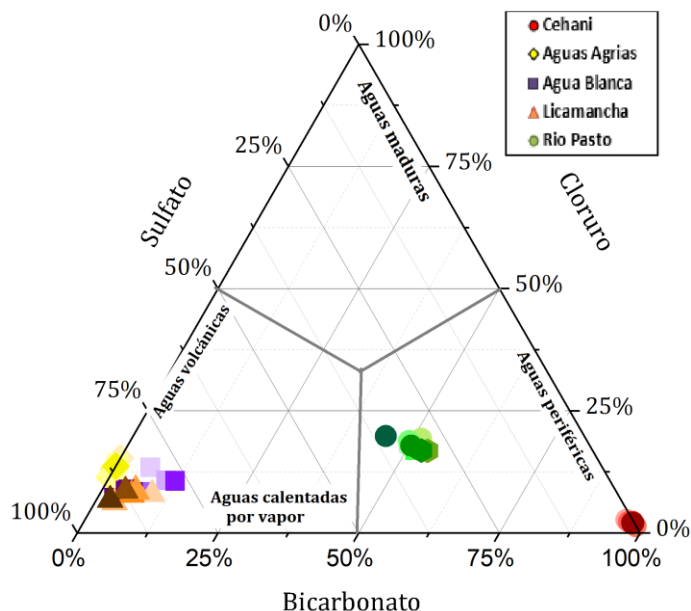


Figura 17: Diagrama ternario de Giggenbach de los manantiales del volcán Galeras.
Fuente: Este trabajo-año 2020

5.1.1.3 Diagramas de Stiff

En la figura 18, se presenta el mapa con las fallas tectónicas (línea punteada de color negro), la ubicación geográfica de los manantiales y los respectivos diagramas de Stiff. En la tabla 8, se presenta la altura de los manantiales respecto al nivel del mar y la distancia aproximada en kilómetros tomando como referencia el centro del cráter de Galeras. Anteriormente, se identificó que los manantiales Agua Blanca, Licamancha y Aguas Agrias, son los que presentan menor mezcla con otras fuentes someras, que se ve reflejado por la cercanía al cráter. Por su parte, Río Pasto y Cehani al estar más alejados presentan mayor contribución de fuentes superficiales, las cuales aumentan el contenido de bicarbonatos. En Río Pasto, se tiene también el cruce de una falla muy cercana, que favorece el flujo de calor (Caselli et al., 2006), siendo esta posiblemente la razón por la cual presenta la temperatura más alta de los manantiales de VG, a pesar de la distancia al cráter. De la misma manera, cerca de Aguas Agrias, pasa la misma falla, que facilita la conexión con el sistema volcánico-hidrotermal y le proporciona un flujo ácido (Agusto, 2011).

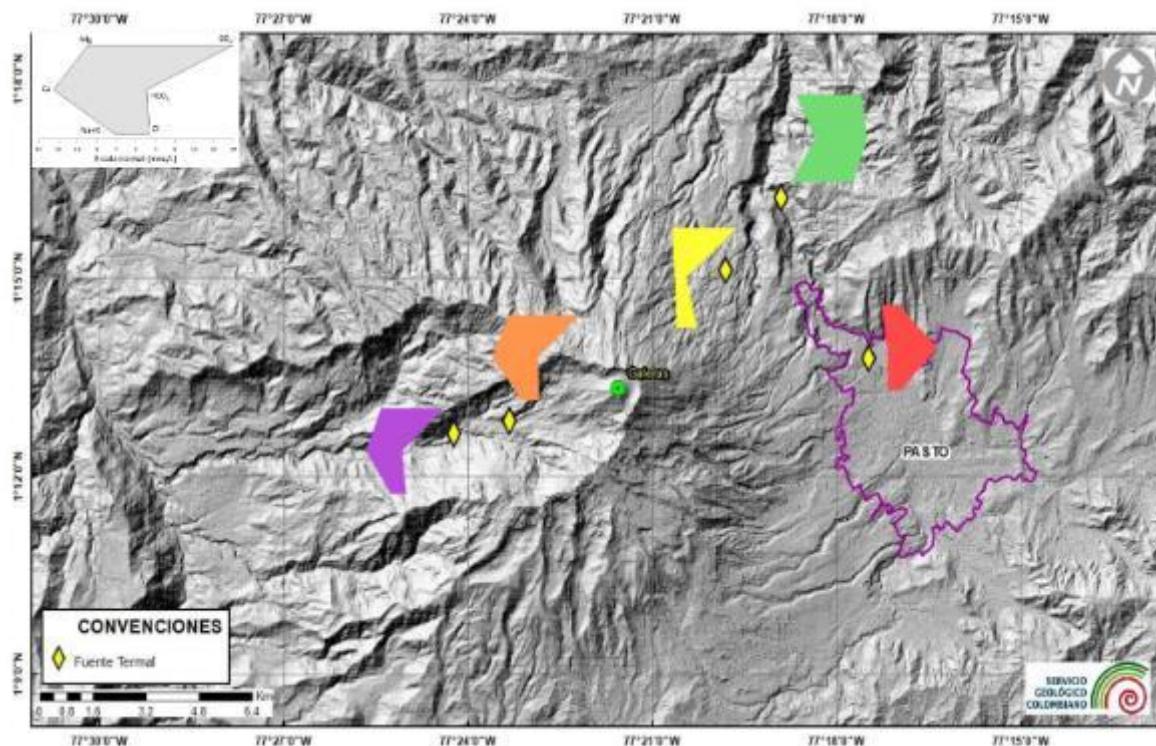


Figura 18: Diagramas Stiff fuentes termales Galeras: ■ Cehani, ■ Agua blanca, ■ Aguas agrias, ■ Río Pasto, ■ Licamancha. Mapa de sombras con base en el modelo de elevación del terreno (DEM) de 30m de la NASA.

Fuente: Este trabajo-año 2020- ArcMap

Tabla 8: Distancia de los manantiales respecto al centro del cráter Galeras y altura en msnm.

Manantial	Distancia (km)	Altura msnm
Aguas Agrias	4.6	2227
Agua Blanca	8.5	2432
Cehani	7.7	2502
Licamancha	3.5	2702
Río Pasto	7.4	2146

Fuente: Este trabajo-año 2020

5.1.1.4 Distribución isotópica

En la figura 19, se presenta la línea meteórica global (Clark y Fritz, 1997) y la línea meteórica Colombiana (Rodríguez, 2004), estas líneas representan los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ obtenidos en el análisis isotópico del agua de precipitación de diferentes lugares de todo el mundo y de diferentes

lugares de todo el país respectivamente, cuyos valores se relacionan en una función lineal (Gongxin, 2008).

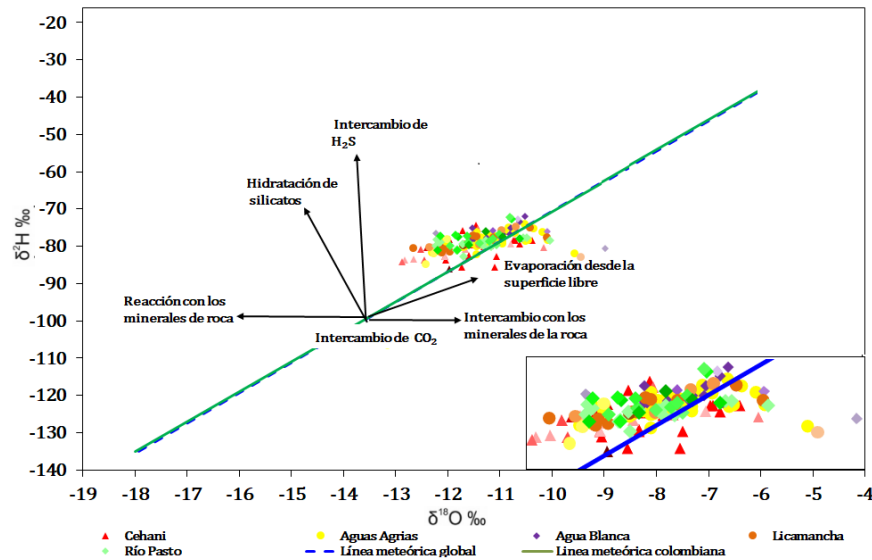


Figura 19: Distribución isotópica de los manantiales del volcán Galeras con respecto a la línea meteórica global y colombiana desde los años 2012 hasta 2019.

Fuente: Este trabajo-año 2020

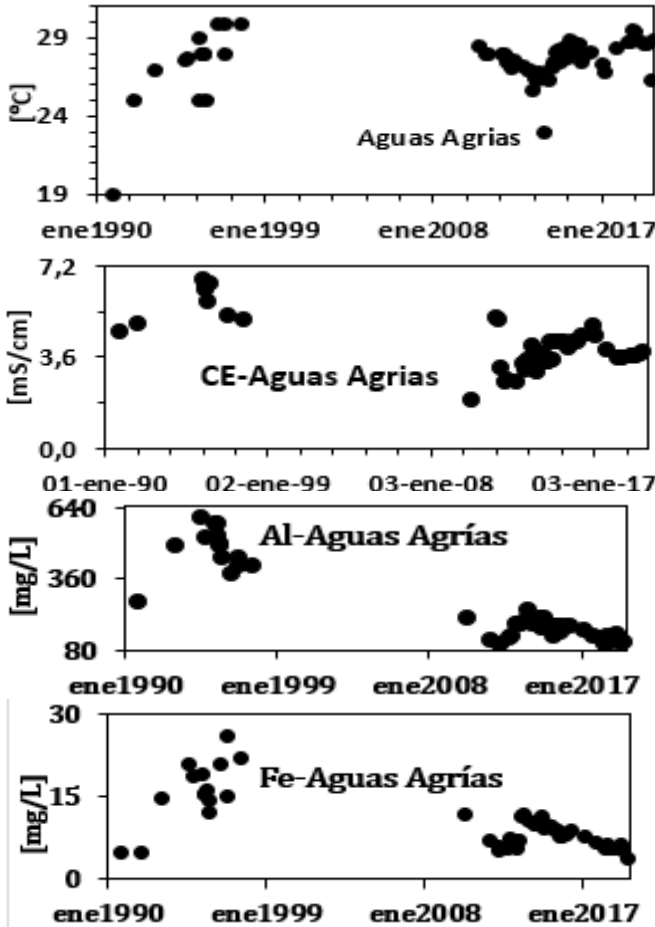
No se evidencia diferencia entre las pendientes de las líneas meteórica y global. Con respecto a la distribución de los valores obtenidos en los manantiales del VG (figura 19): la mayoría se encuentran por encima de las líneas meteóricas, algunos se ajustan a la mismas indicando la contribución de aguas de precipitación (Burnik Šturm et al., 2017). Para algunos años se identifica leves enriquecimientos de $\delta^{18}\text{O}$, como consecuencia de procesos de evaporación, en donde las moléculas que contienen ^{18}O tienden a quedarse en disolución, mientras que las moléculas con ^{16}O , al ser más livianas, pasan al estado de vapor (Iagua, 2015)

Los datos isotópicos de los manantiales en estudio se distribuyen de manera horizontal (Figura 19). Según varias investigaciones (Cartwright et al., 2002; Karolytė et al., 2017; Pauwels et al., 1997), esta distribución es característica del resultado de la interacción a elevadas temperaturas del agua y rocas minerales (enriquecidas con ^{18}O), generando un incremento de ^{18}O en el agua y un decremento del contenido de ^{18}O en la roca. Esto causa un desplazamiento isotópico en el diagrama $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ que se conoce como enriquecimiento de $\delta^{18}\text{O}$ respecto a la línea meteórica, sin cambios o con pocos cambios en los valores de $\delta^2\text{H}$, pues comúnmente, los minerales de roca son bajos en ^2H , en comparación con el agua (Karolytė et al., 2017). El enriquecimiento se ha encontrado también en aguas con alto contenido de CO_2 , pues al no observarse cambios en el deuterio, la distribución probablemente es el resultado del intercambio del equilibrio isotópico del oxígeno del CO_2 y del agua. Los desplazamientos observados en la figura 19 no son tan marcados, puesto que los manantiales son de bajas temperaturas (Nicholson, 1993).

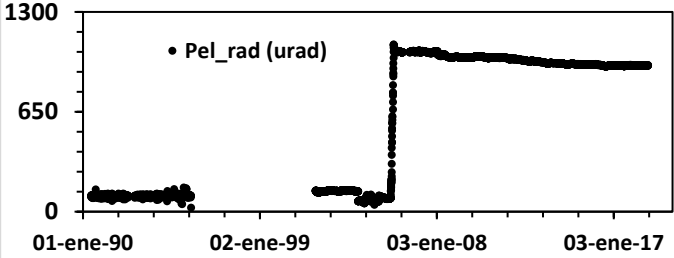
5.1.2 Parámetros fisicoquímicos y actividad del volcán Galeras (1990-2019)

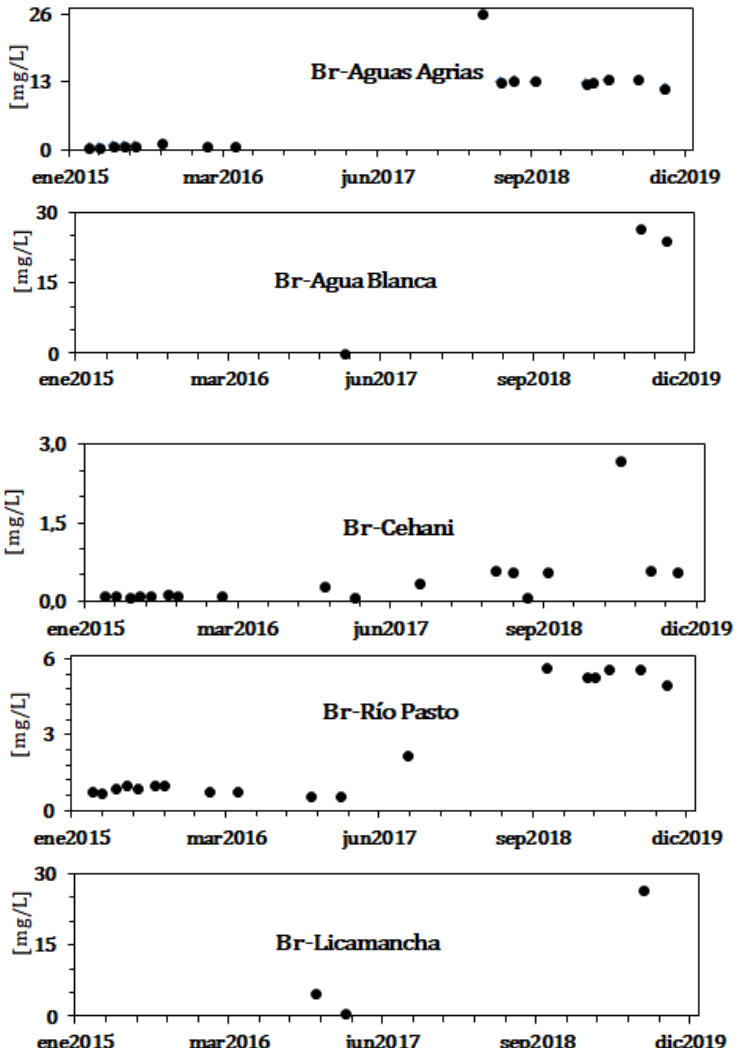
El ascenso de magma a través del manto y la corteza terrestre, puede provocar distintos tipos de procesos relacionados entre sí, como por ejemplo: eventos sísmicos producidos por la fractura de las rocas o movimiento de fluidos, deformación de la superficie terrestre, cambios relevantes de temperatura en el medio, cambios en el patrón de circulación de los fluidos subterráneos, entre otros (Instituto Geográfico Nacional- Centro Nacional de Información Geográfica, 2018). En varias investigaciones, se ha concluido que el monitoreo geoquímico realizado durante un largo periodo de tiempo permite identificar variaciones apreciables, en parámetros fisicoquímicos de agua y gases de las manifestaciones superficiales, que van desde días, meses e incluso años antes de erupciones (Brusca *et al.*, 2004; Carapezza *et al.*, 2004; Mollo *et al.*, 2011; Toutain *et al.*, 1997 entre otras). El estudio de la composición química de manifestaciones superficiales en sistemas hidrotermales, como por ejemplo los manantiales termales, además de proporcionar precursores, puede también mostrar una memoria del pasado de la actividad volcánica (Villemant *et al.*, 2005). De acuerdo con lo anterior, en esta sección se presentan los resultados obtenidos en la búsqueda de alguna correlación de parámetros fisicoquímicos de fluidos del sistema hidrotermal de esta y otras investigaciones con periodos eruptivos o incremento de la actividad del volcán Galeras (tabla 9).

Tabla 9: Periodos de actividad del volcán Galeras y parámetros fisicoquímicos de manifestaciones superficiales, en el periodo comprendido entre 1990 a 2019

Fecha	Tipo de evento	Gráfica parámetros/Fotografía del evento	Cambios / posible correlación
1990	Erupción desde cráter secundario		En el manantial Aguas Agrias, localizado en el sector NE, a 4.6 km del cráter del VG, se evidencia que en el periodo de 1990 a 1997, los valores de los parámetros de temperatura, CE y los cationes de Al y Fe, incrementándose gradualmente y coinciden con una alta actividad volcánica. Ya en el periodo de 2011 a 2019, los parámetros fisicoquímicos presentan relativa estabilidad, coherente con la actividad del VG, puesto que después de 2011, no se han presentado eventos eruptivos. El incremento de temperatura registrado hasta 1997 puede ser una evidencia de la aparición de fracturas como producto de las crisis sísmica y eruptiva (E. Gómez y Marín, 2018), lo cual favorece la liberación de vapor, que como se planteó anteriormente, el calentamiento por vapor de agua, fue el que produjo el incremento de temperatura en este manantial. El descenso en el pH, el incremento en la temperatura, en la CE y en la concentración de algunos cationes (hierro y aluminio), pueden ser indicios de estudio en el manantial de Aguas Agrias al proporcionar información en caso de presentarse un nuevo periodo eruptivo en el volcán Galeras.
1991	Cambios morfológicos, intrusión magmática, observación por primera vez de un domo de lava		

1992-1993	Destrucción del 90% del domo, Erupciones explosivas, erupciones menores, ascenso.				
2004	emplazamiento de un domo de lava				Como se evidenció en la presentación de los resultados, en estos periodos de tiempo no se tiene registros de seguimiento de los parámetros fisicoquímicos, ni isotópicos de los manantiales, se revisó en los informes técnicos mensuales y sólo se tiene consignado información de radón-222 y SO ₂ . La falta de datos, en Galeras, ha sido una falencia al momento de identificar las correlaciones de actividad superficial con cambios en los parámetros geoquímicos, falencia reportada también, en estudios en otros volcanes (Delle et al., 2010; Granieri et al., 2003; Manga y Brodsky, 2006).
2005-2006	Erupción y 2 emisiones de ceniza desde el cráter central Emplazamiento de otro domo.				

2008-2010	Erupciones desde el cráter central		
2012	Emisión de gases y ceniza	 	A partir del año 2012, se evidencia un incremento considerable en una de las componentes del inclinómetro peladitos ubicado cerca al cráter del VG. Inicialmente, cuando comenzaron a presentarse estos cambios, no se logró darle una explicación, puesto que no estuvieron asociados a cambios superficiales importantes. Cabe resaltar que los procesos volcánicos en algunos casos generan deformación en la superficie antes, durante o después del proceso eruptivo o en muchos casos no hay necesidad de un episodio eruptivo para tener deformación en la superficie (Vargas, 2016). En 2019, en un nuevo análisis de la deformación, emisiones de SO_2, emisiones de ceniza y eventos tremor, junto con los resultados obtenidos de una tomografía sísmica 4D para el VG (Londoño <i>et al</i>, 2019), se identificó que en 2012 se presentaron cambios importantes en la velocidad sísmica que explicaría la fuerte deformación ocurrida durante este período, y que podría explicarse por una nueva intrusión de magma desde profundidad, (R. Torres y Londoño, 2019)

2012-2019	Emisiones menores de ceniza y gas con coloración blanca indicando mayor concentración de vapor de agua.	 Br-Aguas Agrias Br-Agua Blanca Br-Cehani Br-Río Pasto Br-Licamancha	A partir del 2016 en Cehani y desde 2017 en los otros manantiales del VG, se presenta incrementos relevantes en la concentración de bromuro y fluoruro, los cuales, durante la desgasificación se liberan de los cuerpos magmáticos junto al agua como halógenos ácidos, son especies relativamente estables en agua y no son fuertemente afectadas por enfriamiento, descompresión, mezcla gas-aire, o interacciones gas-sólido; además, debido a su alta solubilidad en agua, los ácidos halógenos se eliminan completamente de los gases volcánicos por interacción con los sistemas hidrotermales y se siguen transportando hacia la superficie de forma conservadora. Villemant, <i>et al.</i> En un muestreo quincenal continuo durante 25 años lograron correlacionar fluctuaciones de halógenos con actividad eruptiva, actividad sísmica, deformación y desgasificación en fumarolas, con 3, 5 y hasta 12 años de retraso, (Villemant et al., 2005). Los análisis de bromuro y fluoruro en los manantiales del VG se realiza sólo desde el año 2015, lamentablemente, antes de este año, sólo se hacía seguimiento a los aniones de cloruro y sulfato, aunque sólo por volumetría. Después de 2015, los análisis de aniones se han realizado mediante cromatografía iónica. Teniendo como referente el estudio de Villemant, et al, probablemente los incrementos de bromuro y fluoruro identificados en los manantiales del VG se encuentren relacionados con los procesos de deformación presentados en el año 2012; sin embargo, se debe continuar con el seguimiento de los halogenuros para ver si es posible que con el muestreo de unos años más, se siga manteniendo la hipótesis o surja una nueva,
-----------	---	--	---

			puesto que el incremento también puede estar dado con alguna de las etapas eruptivas del VG.
--	--	--	--

Fuente: Este trabajo- año 2020 y modificado de: Vallejo, 2014 (periodo 1990- 1991), Cárdenas, n.d (periodo 1991- 1993), INGEOMINAS, 2006 (periodo de 2000- 2006), Servicio Geológico Colombiano, 2015 (periodo 2008- 2012) y Servicio Geológico Colombiano, 2019b (periodo 2013-2019).

La información de los parámetros fisicoquímicos de los manantiales termales se comparó con el registro de los eventos sísmicos reportados en los informes técnicos del SGC-OVSP (Servicio Geológico Colombiano, 2018a) tipo Volcano-Tectónicos (VT): generados por fracturas de las rocas adyacentes a los conductos volcánicos; de Largo Periodo (LP) o de baja frecuencia; Híbridos (HYB), al igual que los de tipo Largo Período (LP), aparecen asociados a episodios pre-eruptivos; Tremor (TRE), su ocurrencia temporal es continua en cualquier fase eruptiva pre y post (Vega y Muñoz, 2015); sin embargo, con la información obtenida hasta el año 2019, no se identificó una correlación clara (no se muestran gráficas).

5.2 VOLCÁN AZUFRAL

5.2.1 Variaciones temporales de los parámetros fisicoquímicos

En la revisión bibliográfica se encontró registros dispersos de la composición fisicoquímica de los manantiales termales. Datos desde el año 1990, para Quebrada Blanca, Salado Malaver, Arrayán Salado, La Cabaña y San Ramón, y para los manantiales ubicados en la Laguna Verde desde el año 1995.

Para evitar la saturación visual en las gráficas de los 11 manantiales, a los cuales se le ha realizado seguimiento fisicoquímico e isotópico; en el presente trabajo, las gráficas se presentan divididas y muestran información de 5 y 6 manantiales.

- **pH**

En cuanto al pH, en el comportamiento de los termales se pueden diferenciar dos grupos, uno, muy cercano a la neutralidad con valores entre 6 -7 unidades de pH, mientras que el otro contiene aguas de carácter ácido, con valores entre 2-3 unidades de pH (tabla 10).

Tabla 10: Valores promedio de pH de los manantiales del volcán Azufral.

Manantial	pH
Arrayán Salado	6,24 ± 0,27
La Cabaña	6,91 ± 0,31
LV N°1	6,84 ± 0,52
LV N°2	2,49 ± 0,41
LV N°3	2,23 ± 0,07
LV N°4	2,74 ± 0,79
Qualanquizán	7,24 ± 0,08
Quebrada Blanca	6,51 ± 0,23
Salado Malaver	6,60 ± 0,26
San Ramón	6,71 ± 0,39
Tutachag	5,95 ± 0,25

Fuente: Este trabajo- año 2020

En las figuras 20 y 21, en el periodo de estudio, se presentan las fluctuaciones del pH en los manantiales ubicados en zona de influencia del volcán Azufral; los valores oscilan entre un mínimo de 2.1 (LV N°2) y un máximo de 7.0 (LV N°1).

Los manantiales ubicados en los bordes de la Laguna Verde, presentan mayor dispersión de pH (figura 20), considerando que por su cercana ubicación; cuando el nivel de la laguna es alto, las aguas se mezclan. Lo anterior, se puede evidenciar claramente en el manantial LV N°1 en el periodo de 2005 a 2012, cuyos registros se encuentran cercanos a 2.8 unidades de pH, valores similares al agua de la Laguna Verde, reportados en el rango de 1.5-2.9 (Burbano, 2015), mientras que para los otros años de muestreo se observa estabilidad, en valores cercanos a 6.8. En los otros manantiales no es tan marcada esta mezcla, porque al igual que la laguna, tienen valores bajos de pH.

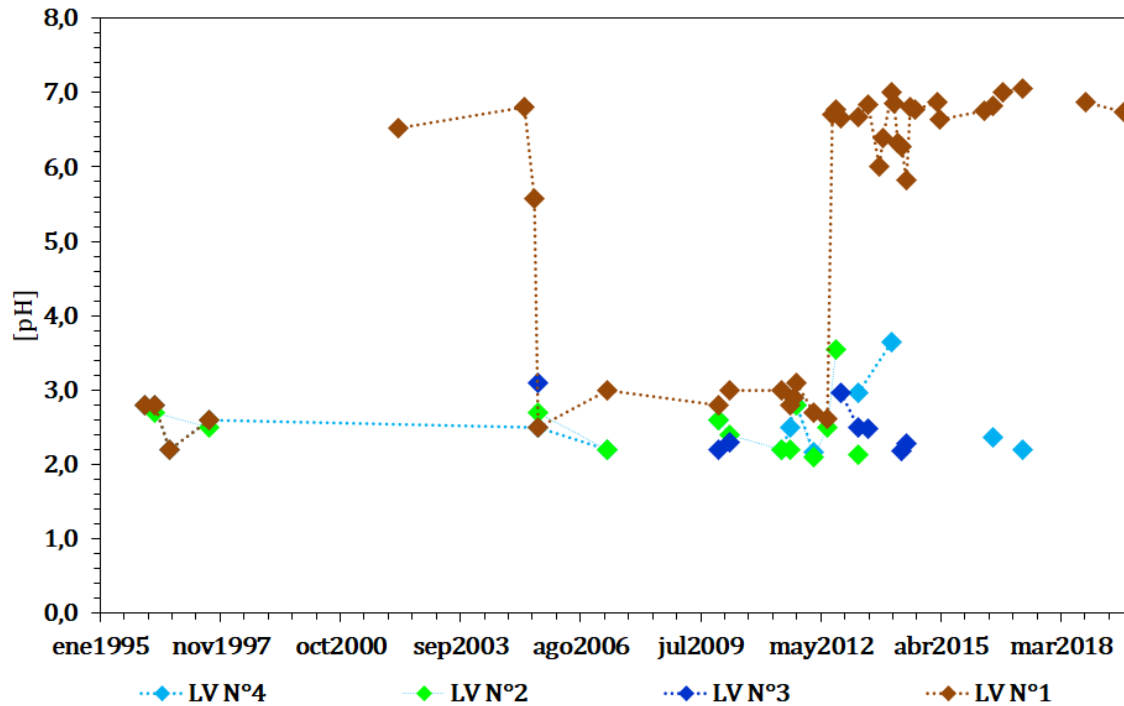


Figura 20: Variaciones temporales de pH en manantiales del volcán Azufral.

Fuente: Este trabajo- año 2020.

Una situación similar, a la presentada en los manantiales de la Laguna Verde probablemente se esté presentando en los otros manantiales, porque en la gráfica 21, se evidencia fluctuaciones relevantes en este parámetro, lo cual no puede estar relacionado con la actividad del volcán, puesto que como se mencionó en la sección 3.2.2, Azufral se encuentra en un periodo de reposo (Servicio Geológico Colombiano, 2020), caracterizado por reflejar en los parámetros de vigilancia volcánica, el estado base de un sistema volcánico-hidrotermal (Servicio Geológico Colombiano, 2018b). Entonces, las variaciones registradas en los otros manantiales, con excepción de Qualanquizán y Tutachag, deben estar influenciadas por las fuentes cercanas a ellos. Como son el Río Sapuyes, en el caso de Salado Malaver y en los otros manantiales, por quebradas que llevan el mismo nombre. No se realizó una correlación como se hizo en los manantiales de la Laguna Verde, porque a diferencia de esta, las otras fuentes aún no se encuentran caracterizadas.

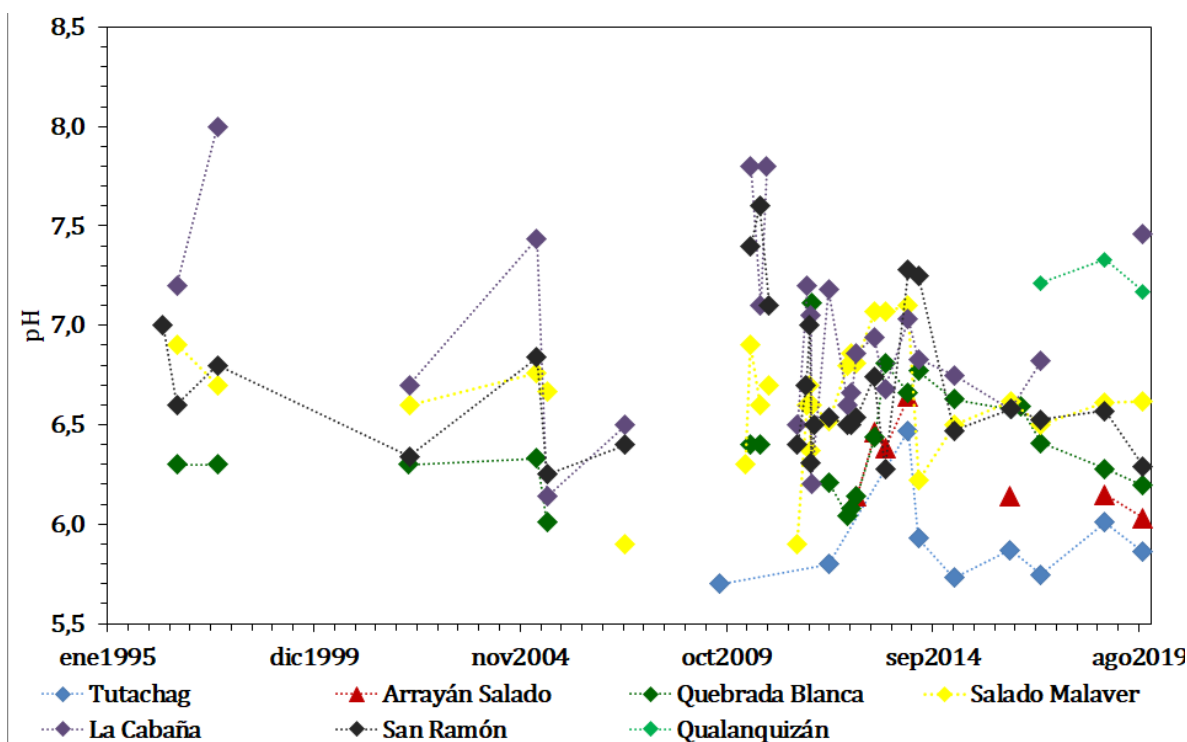


Figura 21: Variaciones temporales de pH en manantiales del volcán Azufra

Fuente: Este trabajo- año 2020

• Temperatura

Los valores de temperatura oscilan entre un mínimo de 15 °C y un máximo de 67 °C. De acuerdo con la clasificación de Armijo y San Martín (1994) (tabla 1), se tienen 2 manantiales fríos, 4 hipotermiales y 5 hipotermiales (tabla 11).

Tabla 11: Valores promedio de temperatura en los manantiales del volcán Azufra

Manantial	T Manantial (°C)	Clasificación
Arrayán Salado	17,68 ± 2,18	Frías
La Cabaña	21,42 ± 2,05	Hipotermiales
LV N°1	67,72 ± 3,83	Hipotermiales
LV N°2	62,95 ± 9,12	Hipotermiales
LV N°3	64,08 ± 3,61	Hipotermiales
LV N°4	48,57 ± 8,57	Hipotermiales
Qualanquizán	22,57 ± 0,71	Hipotermiales
Quebrada Blanca	50,36 ± 1,79	Hipotermiales
Salado de Malaver	27,98 ± 2,36	Hipotermiales
San Ramón	30,01 ± 1,52	Hipotermiales
Tutachag	15,29 ± 0,75	Frías

Fuente: Este trabajo- año 2020.

Aunque para la temperatura en LV N°1, no se tiene el mismo número de datos para el periodo de 2005 a 2012, como los reportados en el pH, sino solo dos datos en el año 2011, se espera que el comportamiento haya sido similar. Es decir, que por la mezcla con la Laguna Verde que tiene temperatura de 10 °C (Burbano, 2015), se ocasione el descenso de temperatura del manantial hasta 28 °C.

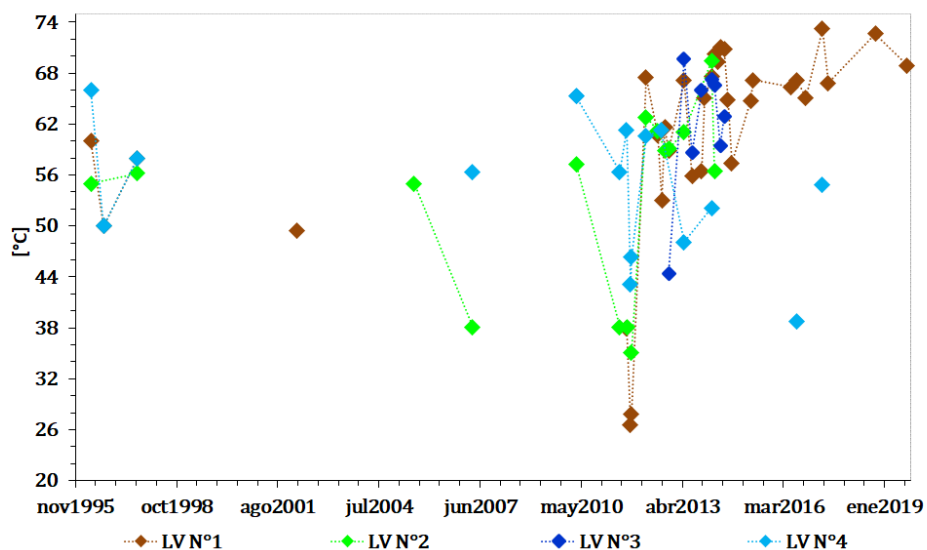


Figura 22: Variaciones temporales de temperatura en manantiales del próximos a la Laguna Verde del volcán Azufra.

Fuente: Este trabajo- año 2020.

Para los otros manantiales: Arrayán Salado, La Cabaña, Qualanquizán, Quebrada Blanca, Salado Malaver, San Ramón y Tutachag, se presenta estabilidad en la temperatura, reflejando en este parámetro, el estado base en el que se encuentra el volcán Azufra.

- **Conductividad eléctrica**

Los valores de conductividad eléctrica oscilan entre valores bajos de 0,2 mS/cm en La Cabaña a valores altos de 7,9 mS/cm en Salado Malaver (tabla 12).

Tabla 12: Valores promedio de conductividad eléctrica de los manantiales del volcán Azufra

Manantial	CE (mS/cm)
La Cabaña	$0,19 \pm 0,05$
Qualanquizán	$0,41 \pm 0,01$
Quebrada Blanca	$2,81 \pm 0,26$
Salado Malaver	$7,85 \pm 1,36$
San Ramón	$2,84 \pm 0,49$
Tutachag	$2,47 \pm 0,75$
Arrayán Salado	$2,50 \pm 0,35$
LV N°1	$0,85 \pm 0,11$
LV N°2	$1,48 \pm 0,30$
LV N°3	$3,37 \pm 0,09$
LV N°4	$2,54 \pm 0,66$

Fuente: Este trabajo- año 2020.

En la figura 23, se evidencia un leve incremento de la conductividad eléctrica en el periodo de mezcla con agua de la Laguna Verde (2005 a 2012), pero no es tan marcado, como en los parámetros de pH y temperatura, puesto que no hay gran diferencia entre la CE de 1,66 mS/cm registrado en la laguna (Burbano, 2015), frente a 1,15 mS/cm de LV N°1.

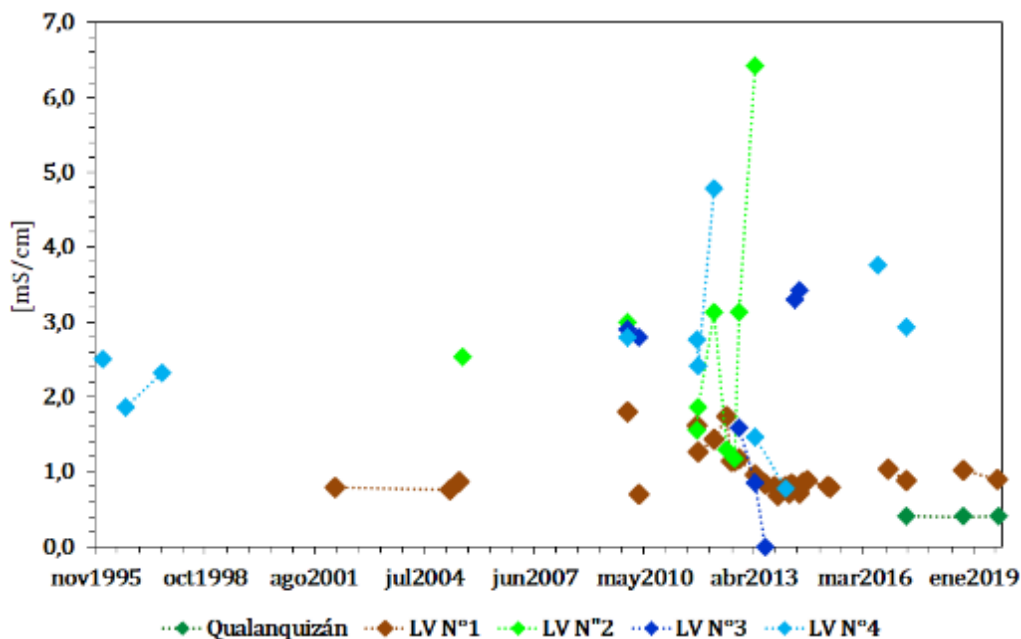


Figura 23: Variaciones temporales de conductividad eléctrica en manantiales del volcán Azufra.

Fuente: Este trabajo- año 2020.

Los otros 6 manantiales, tienen relativa estabilidad, con valores cercanos a los promedios reportados en la tabla 12, reflejando también, el estado de Azufra.

5.2.2 Composición iónica

En las tablas 13, 14 y 15, se presentan los valores promedio y desviación estándar de la composición iónica, en donde se evidencia diferencias significativas para los manantiales, tal es el caso de los contenidos de bicarbonato y sulfato.

Tabla 13: Valores promedio de la composición iónica de los manantiales del volcán Azufra

Parámetro (mg/L)	LV N°1	LV N°2	LV N°3	LV N°4
Bicarbonato	440,03 ± 63,42	-	-	-
Bromuro	ND	ND	ND	ND
Cloruro	38,21 ± 10,83	31,73±6,82	91,64 ± 0,51	255,55 ± 34,57
Fosfato	0,56 ± 0,02	0,07*	ND	ND
Fluoruro	0,25 ± 0,09	0,34*	ND	ND
Nitrato	1,38 ± 0,23	ND	ND	63,26
Sulfato	148,8 ± 47,3	712,20±136,18	1769,66 ± 645,53	2457,52 ± 517,14
Aluminio	<0,1	7,92±0,89	35,9 ± 0,14	9,15 ± 2,76
Calcio	49,21 ± 11,82	33,29±5,66	92,56 ± 19,03	32,37 ± 3,84
Estroncio	0,27 ± 0,05	0,17±0,05	0,35 ± 0,07	<0,1
Hierro	1,98 ± 0,09	4,64±0,88	8,95 ± 1,22	5,90 ± 1,35
Litio	0,28 ± 0,06	0,25±0,07	0,15 ± 0,07	0,13 ±0,05
Magnesio	16,29 ± 3,45	9,06±1,74	14,83 ± 4,01	6,63 ± 1,96
Manganeso	0,45 ± 0,09	0,49±0,09	0,92 ± 0,14	0,47 ± 0,15
Potasio	16,04 ± 1,47	10,77±3,20	40,43 ± 21,39	23,13 ± 5,92
Silicio	119,88 ± 15,99	85,03±17,63	141,5 ± 9,19	123,33 ± 15,95
Sodio	108,69 ± 17,43	53,86±6,60	126 ± 5,66	59,53 ± 12,37
Zinc	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

*Solo se tiene un dato

ND: No detectado

Fuente: Este trabajo- año 2020.

Tabla 14: Valores promedio de la composición iónica de los manantiales del volcán Azufra

Parámetro (mg/L)	Quebrada Blanca	Salado Malaver	San Ramón	Tutachag
Bicarbonato	340,31 ± 92,78	2375,93 ± 188,58	1058,89 ± 136,18	709,83 ± 68,11
Bromuro	25,15 ± 2,44	27,56 ± 4,26	0,24 ± 0,01	25,89 ± 2,46
Cloruro	730,92 ± 443,86	1987,34 ± 159,08	503,9 ± 124,08	425,7 ± 51,28
Fosfato	45,38 ± 4,69	ND	ND	ND
Fluoruro	0,29 ± 0,23	0,21 ± 0,02	0,25 ± 0,07	0,17 ± 0,10
Nitrato	2,66 ± 0,22	13,35 ± 1,65	ND	ND
Sulfato	167,2 ± 43,51	146 ± 32,28	59,49 ± 30,37	273,12 ± 32,74
Aluminio	<0,1	<1	<0,1	<0,1
Calcio	76,26 ± 16,15	165,19 ± 42,92	66,95 ± 14,16	91,34 ± 17,62
Estroncio	0,64 ± 0,25	1,83 ± 0,59	0,56 ± 0,23	1,86 ± 0,49
Hierro	0,13 ± 0,05	2,26 ± 1,57	1,45 ± 0,44	6,41 ± 0,85
Litio	1,04 ± 0,16	2,22 ± 0,22	0,55 ± 0,15	1,17 ± 0,18
Magnesio	45,37 ± 8,47	308,67 ± 58,89	125,72 ± 33,48	39,45 ± 7,74
Manganeso	1,44 ± 0,17	0,67 ± 0,07	0,25 ± 0,08	0,66 ± 0,11
Potasio	38,94 ± 9,91	112,89 ± 37,99	47,95 ± 18,95	43,9 ± 9,21
Silicio	84,93 ± 16,46	61,27 ± 9,51	61,65 ± 14,79	42,97 ± 4,06
Sodio	403,83 ± 28,57	1239,09 ± 348,66	427,07 ± 85,03	474,77 ± 31,88
Zinc	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

ND: no detectado

Fuente: Este trabajo- año 2020.

Tabla 15: Valores promedio de la composición iónica de los manantiales del volcán Azufra

Parámetro (mg/L)	Arrayán Salado	La Cabaña	Qualanquizán
Bicarbonato	482,40 ± 110,95	140,41 ± 26,12	208,93 ± 13,55
Bromuro	25,88 ± 2,46	ND	0,39 ± 0,29
Cloruro	955,42 ± 303,32	1,12 ± 0,12	35,08 ± 4,03
Fosfato	ND	0,85 ± 0,27	0,83 ± 0,01
Fluoruro	3,30 ± 0,50	0,20 ± 0,09	0,31 ± 0,09
Nitrato	6,20 ± 1,72	0,32 ± 0,02	0,61 ± 0,33
Sulfato	147,21 ± 12,95	6,02 ± 0,73	3,97 ± 0,8
Aluminio	<1	<0,1	<0,1
Calcio	80,00 ± 20,77	13,6 ± 2,67	11,13 ± 2,72
Estroncio	3,15 ± 0,07	0,12 ± 0,04	<0,1
Hierro	5,00 ± 1,43	0,27 ± 0,04	<0,1
Litio	2,35 ± 0,51	<0,1	<0,1
Magnesio	71,79 ± 16,31	12,38 ± 3,13	10,27 ± 10
Manganeso	0,24 ± 0,04	<0,1	<0,1
Potasio	58,14 ± 9,48	5,38 ± 2,76	6,69 ± 0,32
Silicio	36,64 ± 4,07	42,95 ± 8,88	46,44 ± 1,32
Sodio	607,87 ± 174,89	14,27 ± 2,36	57,08 ± 3,89
Zinc	<0,1	<0,1	<0,1

ND: no detectado

Fuente: Este trabajo- año 2020.

Lesmes *et al*, realizó un estudio de minerales en la zona de la Laguna Verde, en donde determinó la presencia de cristobalita y tridimita, cuya aparición se da en rocas volcánicas y son minerales de óxido de silicio (SiO_2) y alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (Lesmes et al., 2004), la lixiviación generada por el bajo pH, aporta las concentraciones de aluminio y silicio que es mayor en los manantiales LVN°2, 3 y 4, en comparación con los demás (tabla 16).

Los manantiales LV N° 2, 3 y 4 presentan un elevado contenido de sulfato, que es coherente con el pH ácido registrado (figura 20), se diferencian considerablemente de los otros manantiales. Pues sus concentraciones son superiores a los 700 ppm, mientras que los otros registran concentraciones inferiores a los 200 ppm (figura 24). El aporte de sulfato puede estar generado por la oxidación de sulfuro de hidrógeno (H_2S), proveniente de la condensación de gases del sistema geotérmico, cuya reacción incrementa la concentración de H^+ (ecuación 12) y origina el decremento en el pH (Kühn, 2004).

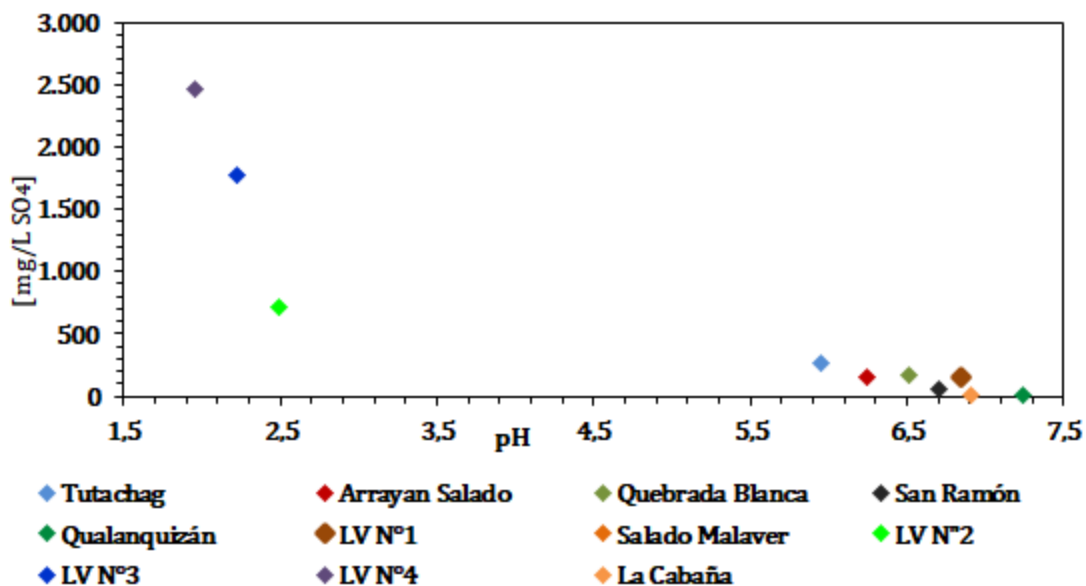


Figura 24: Concentración del anión sulfato en función del pH.

Fuente: Este trabajo- año 2020.

En cuanto al contenido de bicarbonato, no es posible encontrarlo en los puntos de la laguna N° 2, 3 y 4 dada la elevada concentración de iones H^+ , pues este anión se encuentra a pH superiores a 4.5 (Ramírez, 2018).

En los manantiales de San Ramón, La Cabaña, Salado Malaver y Qualanquizán, se identificó un ajuste lineal en las gráficas de calcio, sodio, potasio, silicio y magnesio en función de bicarbonato y también de sulfato, a manera de ejemplo, se presentan las gráficas de calcio en función de sulfato y potasio en función de bicarbonato (figura 25 y 26). La tendencia lineal indica procesos de dilución, los cuales se presentan por mezcla con aguas superficiales y provoca la disminución en las concentraciones iónicas (Alfaro, 2001). De esta manera, Salado Malaver contiene la mayor concentración iónica y Qualanquizán, pues al tener la menor composición iónica, se puede considerar que es la más diluida.

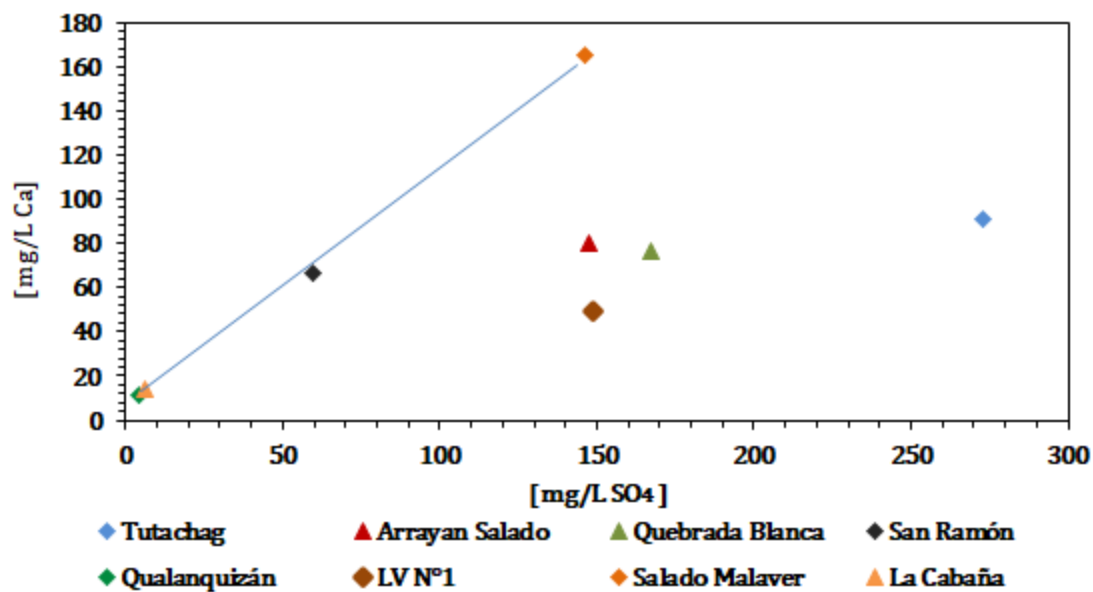


Figura 25: Concentración del catión calcio en función del contenido del anión sulfato.
Fuente: Este trabajo- año 2020.

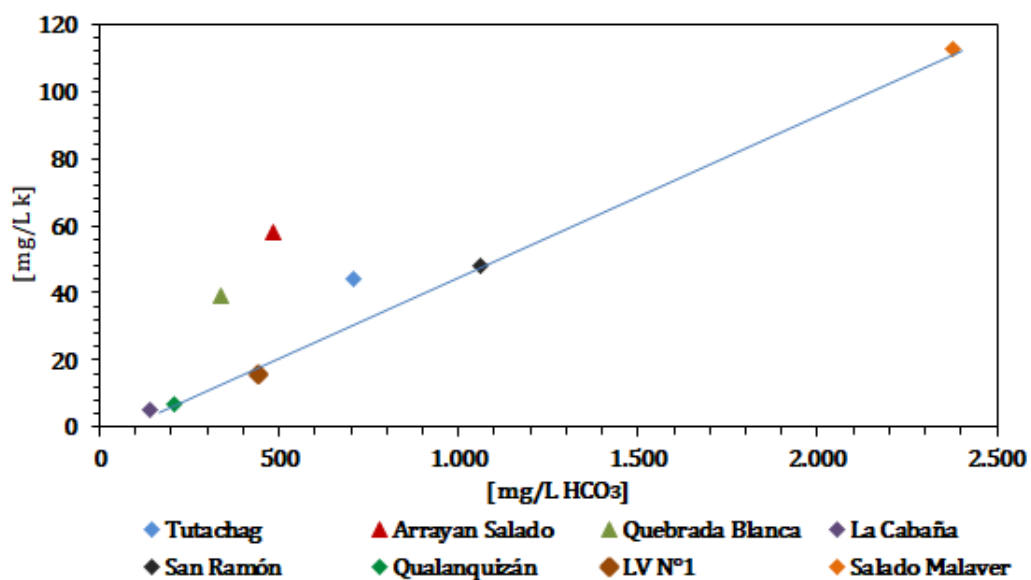


Figura 26: Concentración del catión potasio en función del contenido del anión bicarbonato.
Fuente: Este trabajo- año 2020.

5.2.3 Clasificación hidroquímica

5.2.3.1 Diagramas de Piper y Schoeller-Berkalof

En las figuras 27 y 28, se presenta la clasificación de los manantiales ubicados en zona de influencia del volcán Azufra.

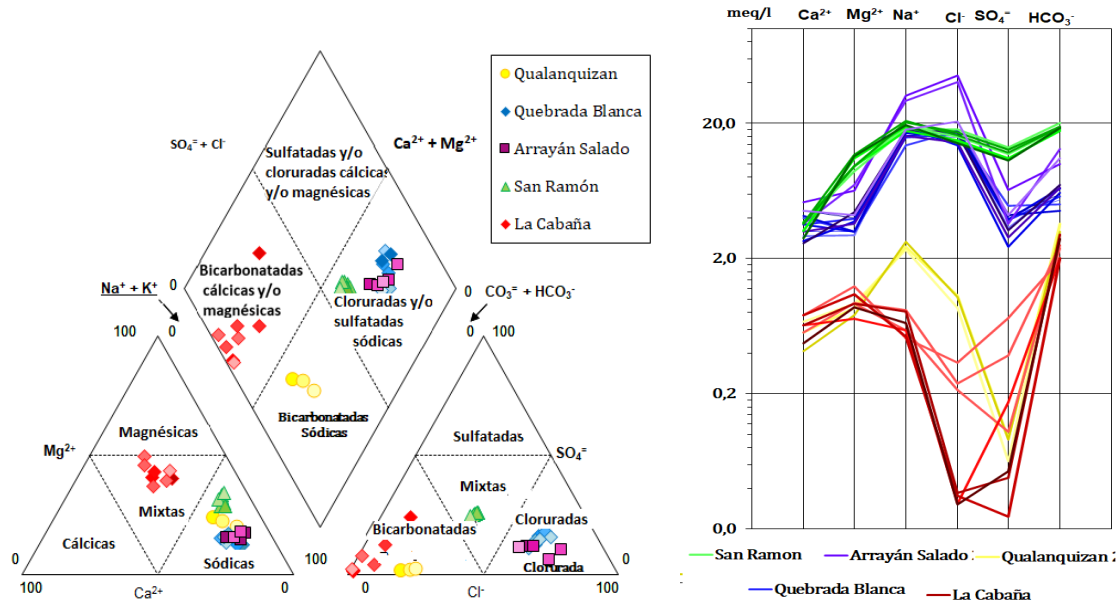


Figura 27: A) Diagrama de Piper y B) Schoeller-Berckaloff de manantiales ubicados en la zona de influencia del volcán Azufra.

Fuente: Este trabajo- año 2020.

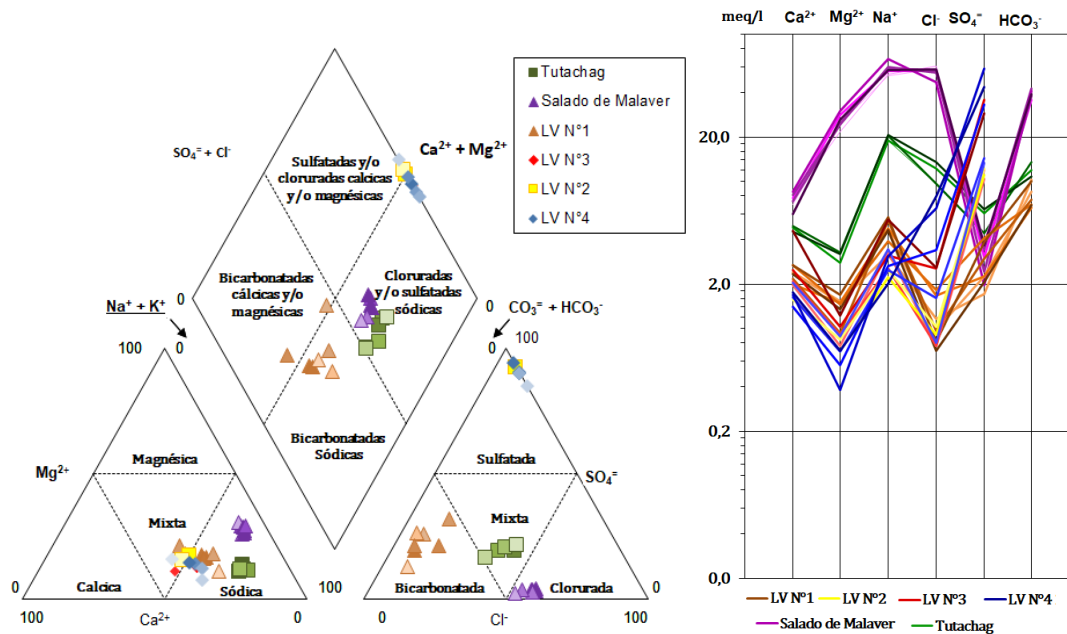


Figura 28: A) Diagrama de Piper y B) Schoeller-Berckaloff de los manantiales ubicados en la zona de influencia del volcán Azufra.

Fuente: Este trabajo- año 2020.

- Quebrada Blanca, Arrayán Salado y Salado Malaver: estos manantiales tienen un alto contenido iónico representado por la CE, se destaca Salado Malaver que tiene el valor más elevado (tabla 12). Según los diagramas: estos manantiales se clasifican como clorurada sódica, este tipo de agua generalmente se caracteriza por ser de mayor profundidad en comparación con las aguas sulfatadas, son las de mayor tiempo de residencia del fluido en el reservorio profundo, como consecuencia; son generalmente las aguas de mayor temperatura y composición relativamente constante (Sigurdsson et al., 2000).
- Qualanquizán: presenta bajo contenido iónico, pues con excepción de Na^+ y HCO_3^- , sus iones no superan los 2 meq/L, siendo coherente con los bajos valores de CE (0,42 mS/cm), puesto que la especie de bicarbonato es la mayoritaria, esta se clasifica como bicarbonatada sódica. Las fuentes posibles que aportan bicarbonato son similares a las reportadas para el manantial Cehani y Río Pasto descritos en la sección de resultados 5.1.1 clasificación hidroquímica de Galeras.
- La Cabaña: presenta bajo contenido iónico, pues con excepción HCO_3^- , sus iones no superan los 2 meq/L, acorde a los valores de CE, este tipo de agua se clasifica como bicarbonatada magnésica-sódica.
- San Ramón: bicarbonatada-clorurada sódica, al igual que los manantiales de Qualanquizán y La Cabaña el anión mayoritario es el bicarbonato, pero se diferencian en las concentraciones iónicas que concuerda con un valor mayor de CE y también de temperatura (tabla 11 y 12).
- Laguna verde N°1: bicarbonatada sódica, esta característica es atribuible al tipo de agua subterránea y termal que podría estar relacionada con circuitos de agua someros,

generalmente proviene por disolución del CO₂ ambiental, hidrotermal y calizas (Alfaro & Ortíz, 2013).

- Laguna verde N°2, N°3 y N°4: los tres manantiales presentan solapamiento cuya tendencia hace clasificar sus aguas como sulfatadas sódicas, las posibles fuentes para este tipo de agua se presentaron en el manantial Aguas Agrias del volcán Galeras en la sección 5.1.1 clasificación hidroquímica. En el estudio realizado por Burbano (2015) se clasificó el agua de la laguna verde como agua sulfatada sódica (Burbano, 2015)
- Tutachag: se presenta mezcla entre los tipos de agua clorurada y bicarbonatada, con sodio mayoritario (clorurada-bicarbonatada sódica), el contenido iónico se encuentra entre 2 y 20 meq/L, y la sitúan en un punto intermedio entre aguas cloruradas como es Salado Malaver y bicarbonatadas como LV N°1 (figura 31), lo cual se ve reflejado también en los valores de CE (tabla12).

5.2.3.2 Diagrama de Giggenbach

Según las representaciones de los diagramas de Giggenbach (figura 29 y 30), se tiene:

- Quebrada Blanca y Arrayán Salado: son aguas maduras, este tipo de agua indican que han alcanzado el equilibrio con la roca (Majumdar et al., 2009), presentan elevado contenido de cloruro, que requiere de suficiente disponibilidad de sales, las cuáles pueden ser lixiviadas de las rocas del reservorio, o formarse de las reacción entre HCl hidrotermal-magmático y los minerales de roca en profundidad (Giggenbach, 1988).
- Qualanquizán, San Ramón, La cabaña, Tutachag, Salado Malaver y Laguna verde N°1: son aguas periféricas, que a pesar de que han interactuado con la roca, no han alcanzado el equilibrio con ellas (Sánchez, 2014), en consecuencia presentan una baja concentración de minerales.
- Laguna verde N°2, N°3 y N°4: son aguas calentadas por vapor, como producto de la condensación, la cual es un proceso exotérmico, que genera un incremento en la temperatura de las aguas (Cerpa y Ballesteros, 2018), cuyo origen seguramente está asociado al proceso de ebullición del fluido geotérmico (Alfaro, 2001). Desde el año 2015, estos puntos no se han logrado muestrear puesto que se los ha encontrado secos. Los muestreos que se han realizado se han logrado cuando el nivel de laguna es alto (evidenciado por los registros fotográficos), sugiriendo que se alimentan con agua de la Laguna Verde y se calientan por el vapor del sistema hidrotermal. Teniendo en cuenta estas observaciones LV 2, 3 y 4 no deberían de llamarse manantiales, dado que la definición oficial, es "*fuentes naturales de agua que brota de la tierra o entre las rocas*" (Real Academia Española, 2001) lo cual no sucede para ninguna de estas aguas que son, prolongaciones de la Laguna Verde y su llenado no viene del interior de la tierra sino que depende de la cantidad de agua aportada por la laguna.

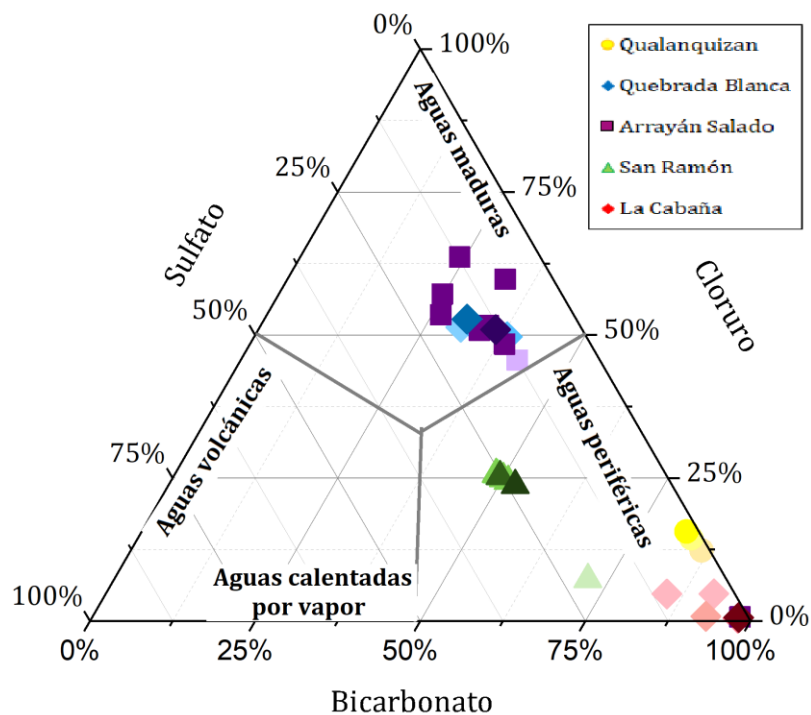


Figura 29: Diagrama ternario de Giggenbach de los manantiales del volcán Azufral
Fuente: Este trabajo- año 2020.

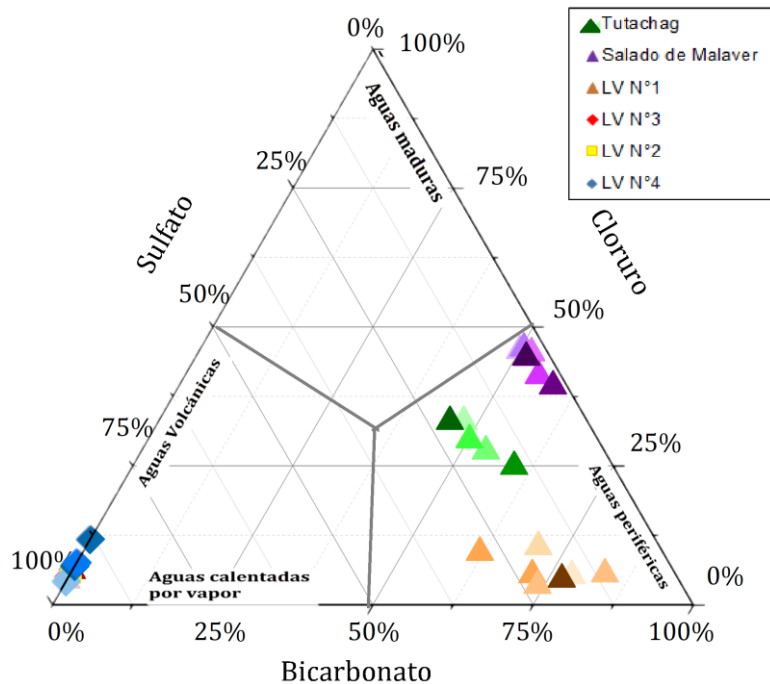


Figura 30: Diagrama ternario de Giggenbach de los manantiales del volcán Azufral.
Fuente: Este trabajo- año 2020.

5.2.3.3 Diagramas de Stiff

La ubicación geográfica de los manantiales, sus respectivos diagramas de Stiff y las fallas tectónicas (línea punteada de color negro) que se encuentran cerca al sistema volcánico de Azufral, se presentan en las figuras 31 y 32; aquí se evidencia que los manantiales de La Cabaña, San Ramón, Salado Malaver y Qualanquizán, son los que se encuentran más alejados del cráter del volcán Azufral, a distancias superiores a los 10 km, además, estos manantiales, se encuentran sobre o muy cercanos a las fallas tectónicas, anteriormente, entre los manantiales se evidenció una tendencia lineal que indica un proceso de dilución (figura 25 y 26), conociendo que el nivel de actividad del volcán Azufral es bajo, estos manantiales probablemente se encuentren mayor o totalmente influenciados por las fallas tectónicas. Las aguas termales pertenecientes a fallas geológicas, generalmente, son de origen meteórico que se infiltran en el suelo descienden por gravedad hacia las capas más profundas del subsuelo a través de acuíferos o fisuras, elevan su temperatura durante su circulación subterránea, y finalmente, pueden ascenden hasta la superficie a través de las fisuras, fracturas y fallas en las rocas. Las características físicoquímicas de estas aguas se obtienen de los terrenos de donde provienen, por ello su contenido geoquímico y su temperatura son muy variables. No obstante, sus temperaturas rara vez llegan a los 50 °C (Mendoza y Vélez, 2019). En los 4 manantiales, se observaron fluctuaciones en el pH, por la baja actividad del volcán Azufral no fue posible darle una explicación viable, quizá, esta se obtenga del estudio de las fallas, cuyo sistema se encuentra fuera del alcance de Este trabajo.

Los manantiales Tutachag, Arrayán Salado y Quebrada Blanca se encuentran en zonas de distancias intermedias con menor contribución de fuentes superficiales ricas en los iones de cloro, sodio y potasio (tabla 14), un comportamiento similar se evidencia en el manantial LV N°1 a pesar de encontrarse dentro del cráter del volcán Azufral, es diferente a las características de la Laguna Verde y de los puntos LV N°2, LV N°3 y LV N°4 cuyas características se deben posiblemente al tipo de agua subterránea y termal que podría estar relacionada con circuitos de agua superficiales (Alfaro & Ortiz, 2013).

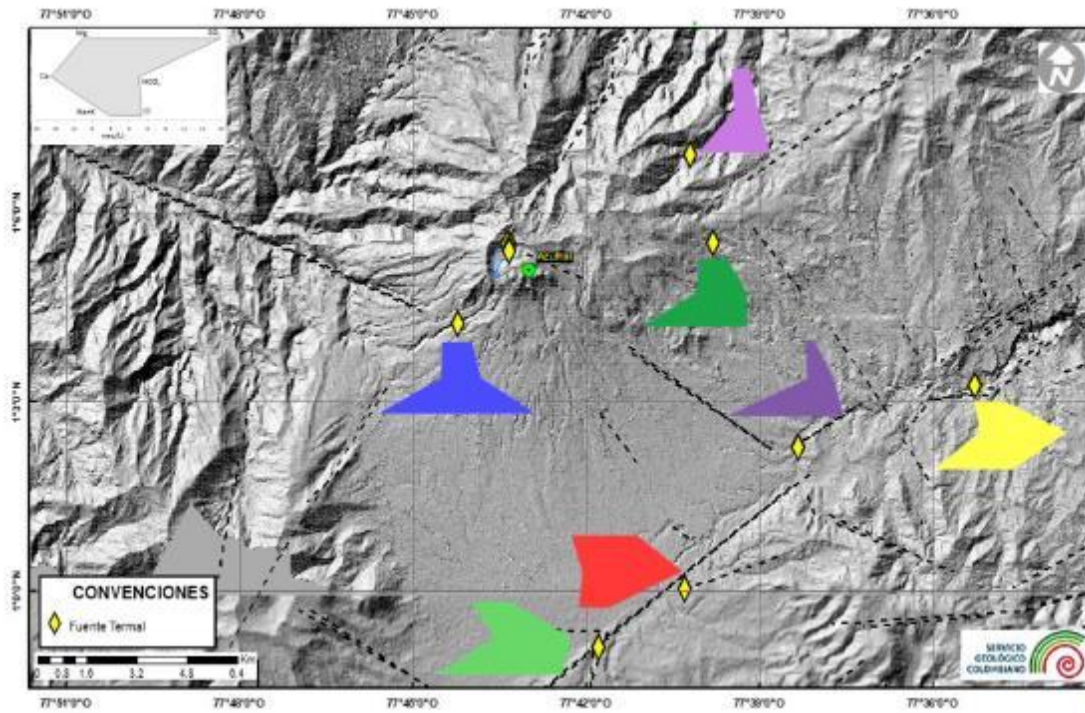


Figura 31: Diagramas Stiff fuentes termales Azufral: ■ La Cabaña, ■ Salado Malaver, ■ Qualanquizan, ■ San Ramón, ■ Arrayan Salado, ■ Tutachag, ■ Quebrada Blanca. Mapa de sombras con base en el modelo de elevación del terreno (DEM) de 30m de la NASA.
Fuente: Este trabajo- año 2020 -ArcMap

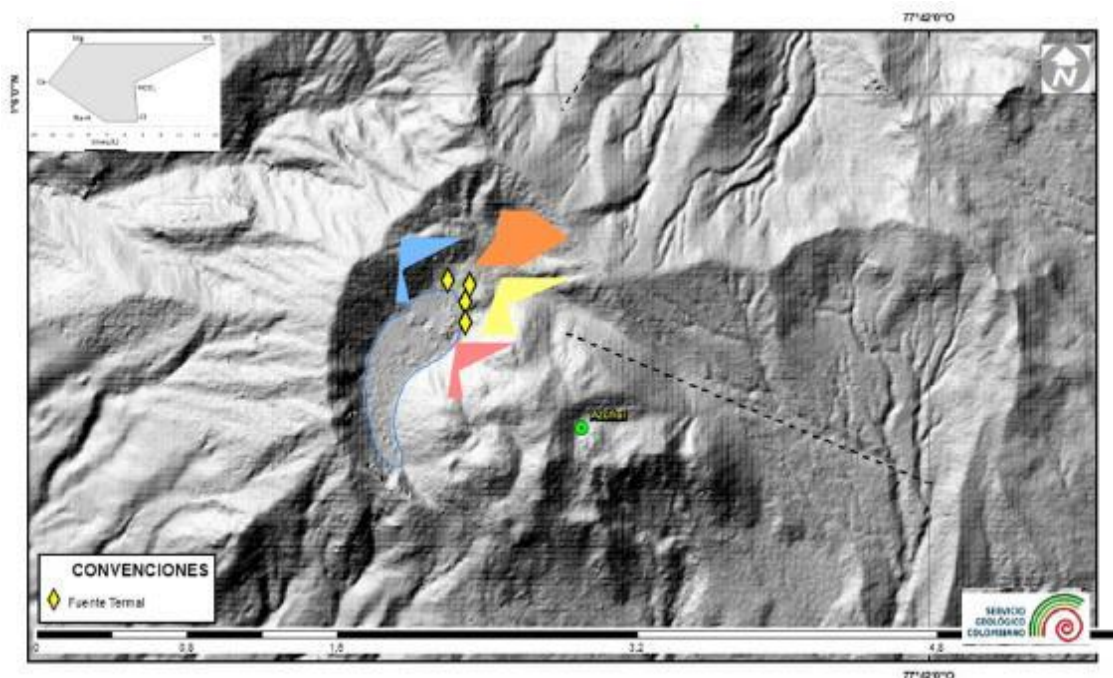


Figura 32:Diagramas Stiff fuentes termales Azufral (Manantiales de la laguna verde): ■ LV N°3, ■ LV N°2, ■ LV N°4, ■ LV N°1. Mapa de sombras con base en el modelo de elevación del terreno (DEM) de 30m de la NASA.

Fuente: Este trabajo- año 2020-ArcMap.

Tabla 16: Distancia de los manantiales respecto al centro de La Laguna Verde y altura en msnm

Manantial	Distancia (km)	Altura msnm
Arrayán Salado	6.6	3108
La Cabaña	10.7	3047
LV N°1	<1	3782
LV N°2	<1	3789
LV N°3	<1	3794
LV N°4	<1	3788
Qualanquizán	15.5	2798
Quebrada Blanca	2.5	3165
Salado Malaver	10.8	2901
San Ramón	11.2	3033
Tutachag	6.7	3259

Fuente: Este trabajo- año 2020.

5.2.3.4 Distribución isotópica

En la distribución de los valores isotópicos de los manantiales del volcán Azufra, con respecto a las líneas global y meteórica (figuras 33 y 34), se evidencia que un gran número de datos se ajustan a las mismas, indicando que tienen gran influencia de agua de precipitación, de este comportamiento se exceptúan LV N°3 y Quebrada Blanca, los cuales se encuentran enriquecidos en ^{18}O . Como se mencionó previamente en la sección de análisis de resultados de Galeras (sección 5.1.1), el enriquecimiento de los manantiales en ^{18}O está dado por el intercambio con CO_2 e interacción con minerales de roca. En el volcán Azufra se tiene reporte del flujo difuso másico de CO_2 en suelo y agua, con un valor máximo de $2'969.968 \text{ g/d m}^2$ (gramo/día*metro cuadrado) registrado en cercanías de LV N°3. El CO_2 es la segunda especie química mayoritaria en los gases volcánicos, después del vapor de agua (Sigurdsson et al., 2000b), cuya migración hasta la superficie obedece principalmente a fracturas de las rocas y suelos del sistema volcánico y, puede evidenciarse en surgencias termales.

Para la Laguna Verde del volcán Azufra se tiene construida la línea meteórica local, cuya pendiente es diferente a la línea meteórica, que es usual en este tipo de líneas (Karolytè et al., 2017). En las figuras 33 y 34 se identifica que los manantiales de Azufra se encuentran más alejados de la línea local sugiriendo que tienen menor influencia de aguas de precipitación y su distribución horizontal está influenciada por procesos de evaporación en el que las moléculas de ^{18}O tienden a quedarse en disolución, mientras que las moléculas con ^{16}O , al ser más livianas, pasan al estado de vapor (Iagua, 2015), así como también por intercambio de ^{16}O por ^{18}O como consecuencia de la interacción con la roca o con CO_2 (D'amore y Panichi, 1985; Karolytè et al., 2017; Pauwels et al., 1997).

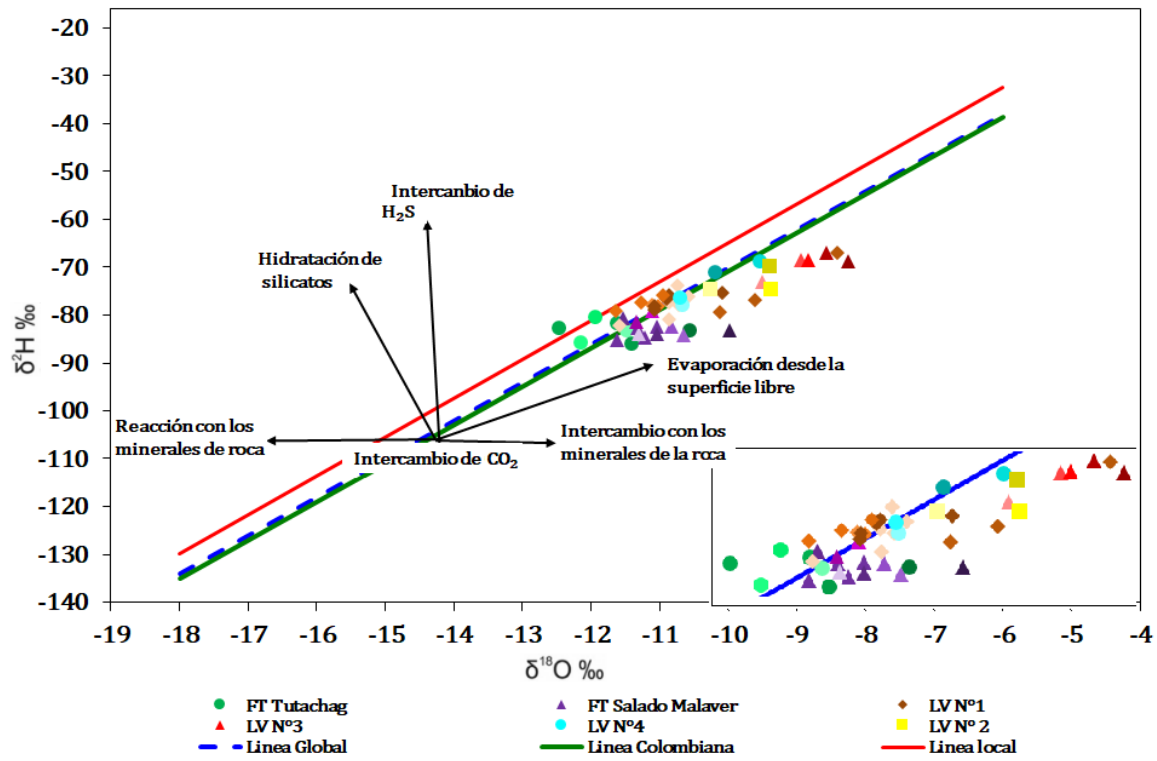


Figura 33: Distribución isotópica de los manantiales del volcán Azufral desde el año 2012 hasta 2019. Parte inferior derecha; expansión de la distribución.
Fuente: Este trabajo- año 2020.

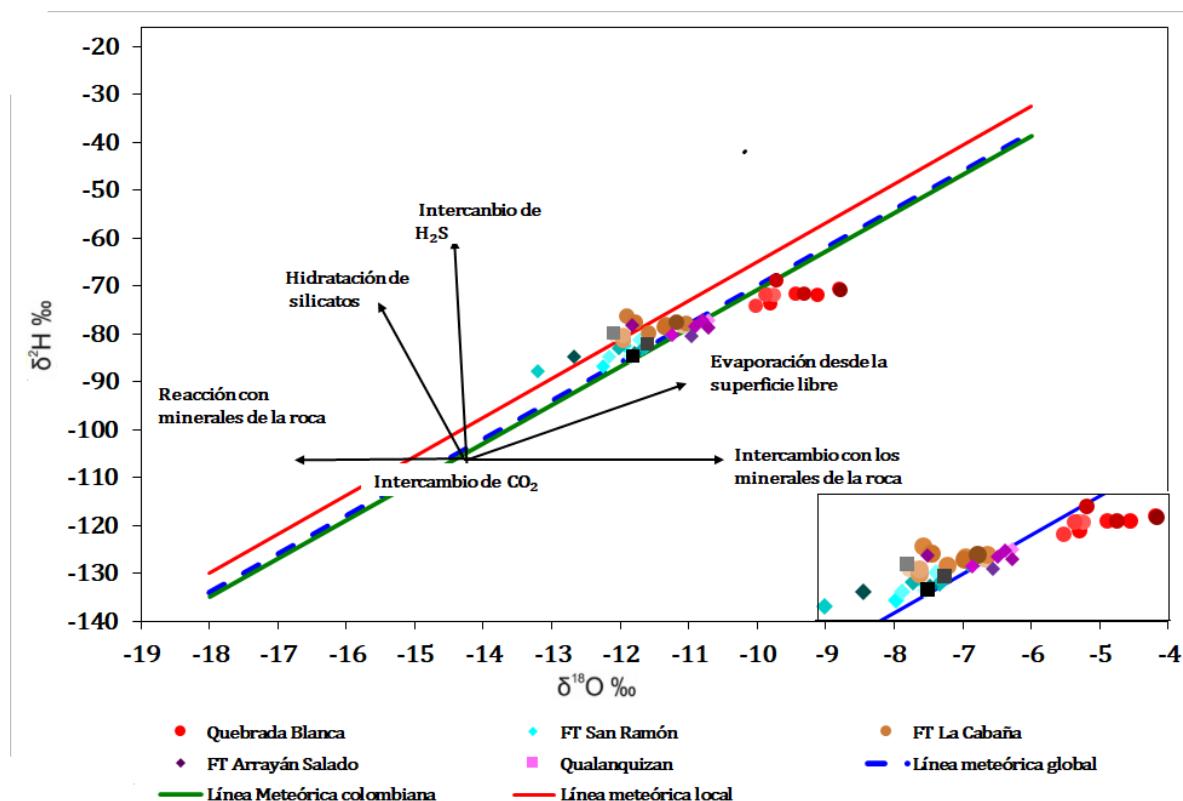


Figura 34: Distribución isotópica de los manantiales del volcán Azufral desde el año 2012 hasta 2019. Parte inferior derecha: expansión de la distribución.
Fuente: Este trabajo- año 2020.

5.2.4 Parámetros Fisicoquímicos y actividad del volcán Azufral (1990-2019)

En el periodo de estudio, en el volcán Azufral no se han presentado eventos eruptivos, sólo actividad hidrotermal en el sector conocido como La Playita ubicado al noroeste de la Laguna Verde (figura 35). De hecho, de acuerdo con los estudios geológicos adelantados por Cortés y Calvache (1997), este volcán no tiene registro de actividad eruptiva en tiempos históricos. (Cortés y Calvache, 1997).

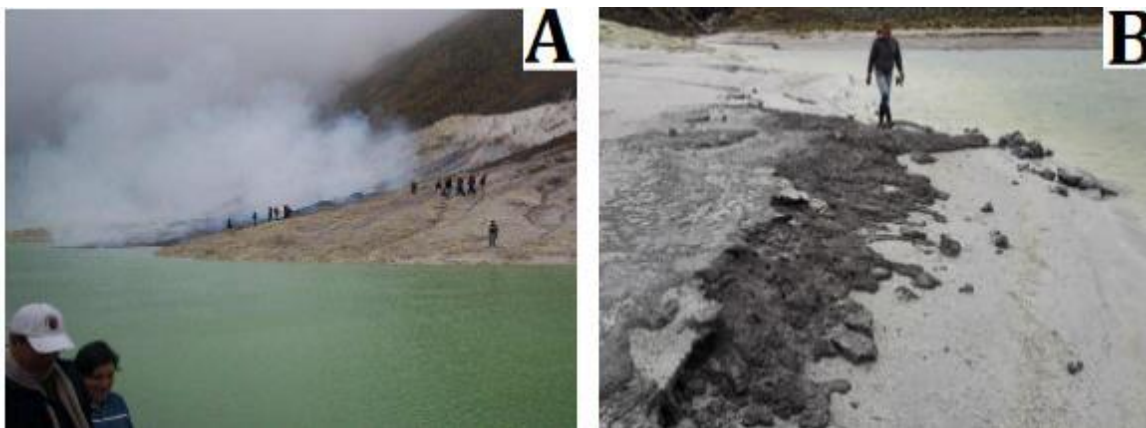


Figura 35: Erupción hidrotermal en el sector conocido como La Playita en la Laguna Verde del volcán AzufraI en los años A) 2009 y B) 2016.

Fuente: Tomado de A) Gómez and Ponce, 2009 y B) Burbano, 2016.

Se analizó el comportamiento de los parámetros fisicoquímicos, pH, CE y temperatura en los periodos en los que fue posible obtener muestra de agua en el punto LV N°4, que queda cercano a La Playita y se evidenció un incremento en la concentración de sulfato y cloruro, a partir del año 2014 (figura 36), con posterior erupción hidrotermal en el año 2016, las concentraciones en el siguiente muestreo se mantienen probablemente por la interacción del agua con el material liberado a la superficie.

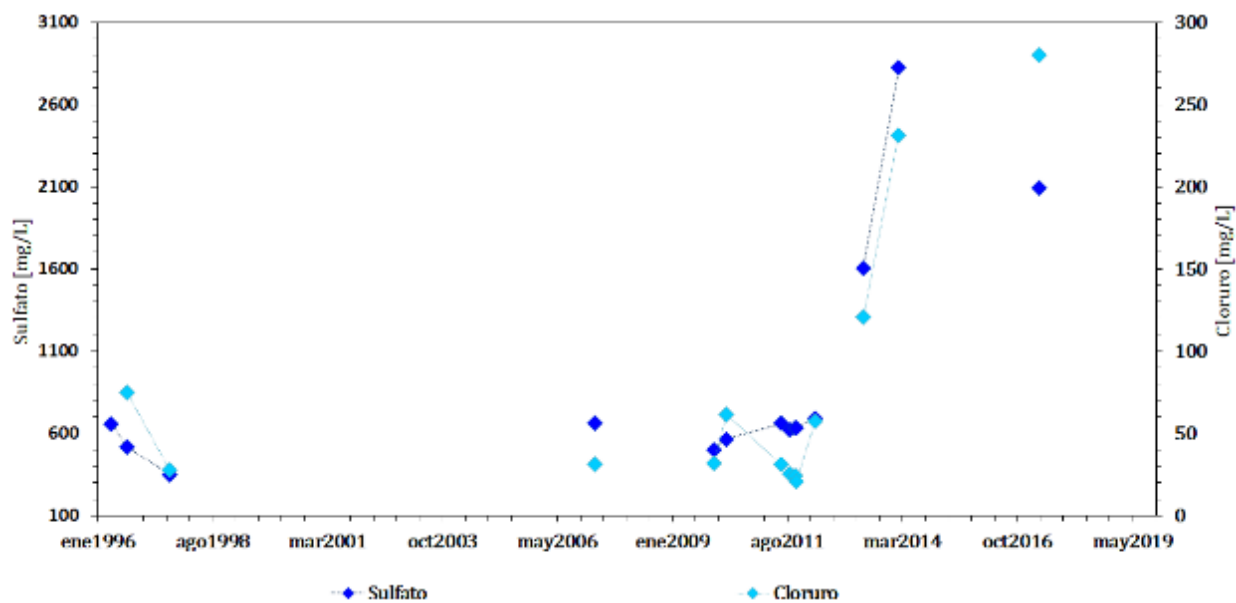


Figura 36: Concentración de los aniones sulfato y cloruro en el punto LV N°4 de la Laguna Verde del volcán AzufraI.

Fuente: Este trabajo- año 2020.

Cabe anotar, que el manantial LV N°1 y los puntos LV N°2, N°3 y N°4, probablemente no sean de gran utilidad al momento de buscar correlaciones con la actividad del volcán Azufral o precursores. Puesto que como se identificó anteriormente; estos se encuentran influenciados por el nivel de la Laguna Verde; en LV N°1, influirá en la mezcla bajando el pH y la temperatura, en cambio que en los otros puntos, influye en la cantidad de agua acumulada pues por ejemplo, en LV N°4 (anexo 4) se evidencia que en muestreos anteriores a 2016, la cantidad de agua es bastante considerable, mientras que para 2016, solo se tiene una pequeña cantidad, la cual se encontrará más enriquecida en los minerales y cuando la masa de agua es grande, estarán más diluidos. De los manantiales estudiados, Quebrada Blanca, muestra un equilibrio con la roca y además, tiene temperatura relativamente elevada, por ello este se postula como el más característico del fluido profundo del sistema hidrotermal del Volcán Azufral.

En el análisis se realizó también el contraste con los registros de eventos sísmicos y deformación, pero no se logró encontrar ningún tipo de correlación. Es importante resaltar que para este volcán el número de eventos sísmicos es inferior a lo presentado en Galeras. Por ejemplo, los eventos de largo periodo (LP), originados por la interacción de material fluido, agua, gases de dentro de los conductos volcánicos, fluidos hidrotermales o magma (Vega y Muñoz, 2015). Mientras que en el volcán Azufral se registraron 34 eventos como máximo en agosto 28 de 2009, en Galeras se registraron 1308 eventos como pico mensual máximo en enero 18 del 2008, mostrando una clara diferencia de estos dos volcanes en el nivel de actividad sísmica, lo cual también se puede evidenciar en los niveles energéticos de los sismos que se han venido registrando desde que se cuenta con un monitoreo permanente en estos volcanes activos del sur del país (Servicio Geológico Colombiano, 2018a).

CONCLUSIONES

En el año 2019, se realizó muestreo de agua en los manantiales ubicados en zona de influencia de los volcanes Galeras y Azufzal, en 5 y 8 manantiales respectivamente, se midió parámetros fisicoquímicos *in situ* (pH, temperatura y CE) y posteriormente se recolectaron muestras para análisis de la composición iónica (cationes y aniones) e isotópica (^2H y ^{18}O).

En la búsqueda y recopilación de la información de la composición fisicoquímica e isotópica de los manantiales de estudio, se encontró información desde el año 1990, para algunos manantiales; aunque sin continuidad en el seguimiento, lo cual dificultó la correlación con la actividad volcánica, en especial en el volcán Galeras, puesto que para el periodo de 1998-2009 que fue el periodo de mayor actividad en el intervalo estudiado (1990-2019), en los manantiales no se tuvieron registros de parámetros fisicoquímicos.

Con las características fisicoquímicas presentadas por el manantial Aguas Agrias del volcán Galeras: bajo pH, incrementos en la CE, temperatura, y composición iónica: relacionados con la actividad volcánica, se postula a este manantial como de mayor influencia del sistema hidrotermal-volcánico.

El volcán Azufzal, no ha presentado eventos eruptivos magmáticos; sólo 2 erupciones hidrotermales, en el punto LV N°4 (cercano a la zona de actividad), con previo incremento en cloruro y sulfato.

Todos los manantiales del volcán Galeras, a partir del 2016, presentaron incrementos importantes en la concentración de bromuro y fluoruro, relacionados con el incremento en los procesos de deformación que se presentaron en el año 2012 y también con los cambios de la velocidad sísmica interpretados a partir de los estudios de tomografía

En la caracterización hidroquímica de las aguas termales ubicadas en zona de influencia del volcán Galeras, se obtuvo como resultado aguas sulfatadas (calentadas por vapor), en los manantiales de Agua Blanca, Licamancha y Aguas Agrias y aguas bicarbonatadas, en los manantiales de Cehani y Río Pasto. En los manantiales ubicados en zona de influencia del volcán Azufzal, se obtuvo como resultado aguas cloruradas (maduras) en los manantiales de Quebrada Blanca, Arrayán Salado y Salado Malaver, aguas bicarbonatadas (periféricas) en los manantiales de LV N°1 y La Cabaña, aguas sulfatadas (aguas calentadas por vapor) en los puntos 2, 3, y 4 de la laguna verde y mezcla de aguas bicarbonatadas-cloruradas (periféricas) en los manantiales de San Ramón y Tutachag.

Los isótopos estables $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$, indican que las aguas de los manantiales de los volcanes Galeras y Azufzal, presentan procesos de evaporación, interacción con CO_2 y minerales de roca, evidenciado por la distribución horizontal, como consecuencia del enriquecimiento de ^{18}O . Las aguas de Quebrada Blanca y LV N°3 del volcán Azufzal, tienen un mayor enriquecimiento de ^{18}O . La línea meteórica local del volcán Azufzal permitió evidenciar con mayor claridad el enriquecimiento de ^{18}O en los manantiales, al encontrarse más alejados de la misma.

Se identificaron procesos de dilución en los manantiales de Salado Malaver, La Cabaña, San Ramón y Qualanquizán del volcán Azufzal. Por la distancia a la cual se encuentran con respecto

al cráter y al encontrarse cerca a fallas geológicas, su comportamiento se atribuye en gran medida a las mismas y no a procesos volcánicos.

LV N°2, 3 y 4 de la Laguna Verde del volcán Azufra, no son manantiales, sino son zonas de anomalía térmica, que, al contacto con agua de la laguna, por el bajo pH, se produce la lixiviación de la roca, e incrementa la temperatura y la composición iónica del agua.

6 RECOMENDACIONES

Las siguientes recomendaciones se hacen con el fin de contribuir en la construcción de los modelos conceptuales de los sistemas volcánicos de Azufra y Galeras, los cuales permitirán identificar la fuente de calor, las condiciones de madurez de los reservorios y las vías de circulación del sistema y de esta manera permitan una aproximación al entendimiento de las causas que conllevan a las variaciones de algunos parámetros fisicoquímicos (Burbano, 2015; Sánchez, 2014).

Realizar un seguimiento de los parámetros fisicoquímicos con mayor frecuencia en el manantial Aguas Agrias, puesto que en este se logró correlacionar variaciones de los parámetros con la actividad volcánica y en caso de presentarse un nuevo incremento de la actividad, este seguramente se verá reflejado en variaciones de los parámetros fisicoquímicos del manantial.

Construir la línea meteórica local del volcán Galeras, puesto que como se evidenció en los manantiales del volcán Azufra, esta se diferencia de la línea meteórica global y colombiana, ya que la pendiente y el punto de intercepto de las líneas meteóricas locales, se ven influenciadas por la humedad, la temperatura, la altura, para determinar cómo se comporta la distribución isotópica de los manantiales respecto a esta línea y ver qué tan enriquecidos en ^{18}O , se encuentran.

Realizar estudios de clasificación hidroquímica e isotópica y comenzar con la construcción de la línea base de las fuentes cercanas a los manantiales termales, como es el caso de Río Pasto del volcán Galeras, Arrayán Salado, Quebrada Blanca, Salado Malaver y Laguna Verde del volcán Azufra con el fin de tener un poco más de conocimiento de su influencia en las fluctuaciones de los parámetros en estudio.

Realizar estudios de CO_2 disuelto, puesto que su presencia en agua, puede causar cambios de ^{18}O , por disolución de minerales primarios, reacciones de precipitación de minerales secundarios, con consumo de ^{18}O , e intercambio de isótopo de ^{18}O entre el CO_2 y el agua. Conociendo que el CO_2 tiene fuentes diferentes al magmático se recomienda realizar un análisis isotópico de ^{13}C ; el cual, brinda conocimiento de la procedencia, ya sea de la atmósfera, respiración de las plantas, degradación oxidativa de la materia orgánica, geotermal o desgasificación magmática (Navarrete, 2012).

Continuar con el seguimiento de halógenos en los manantiales del volcán Galeras, con el fin de corroborar la hipótesis de que los incrementos se encuentran relacionados con la deformación, puesto que también podrían estar relacionado con algún otro proceso.

Realizar estudios de la composición mineralógica de la roca huésped, dado que las características del agua de los manantiales se obtienen en gran medida de esta.

Realizar un análisis estadístico multivariable de los parámetros estudiados, principalmente en los manantiales de Aguas Agrias en el volcán Galeras, por las variaciones y correlación con la actividad volcánica y en Quebrada Blanca del volcán Azufra, por ser la fuente cercana al volcán en equilibrio con la roca huésped.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agusto, M. (2011). *Estudio geoquímico de los fluidos volcánicos e hidrotermales del Complejo Volcánico Copahue – Caviahue y su aplicación para tareas de seguimiento* [Tesis Doctoral]. Universidad de Buenos Aires.
- Alfaro, C. (2001). *Geoquímica del sistema geotérmico del volcán Azufral* [Informe técnico]. INGEOMINAS.
- Alfaro, C., y Ortiz, I. (2013). *Inventario nacional de manantiales termales de Colombia - Departamento de Nariño* [Informe ejecutivo].
- Armijo, M., y San Martín, J. (1994). *Curas balnearias y climáticas: talsoterapia y helioterapia* (1a ed.). Complutense ASOC-PRENSA.
- Arnórsson, S., Stefánsson, A., y Örn, J. (2007). Fluid-Fluid Interactions in Geothermal Systems. *Mineralogy and Geochemistry*, 65(1), 259–312. <https://doi.org/https://doi.org/10.2138/rmg.2007.65.9>
- Brusca, L., Inguaggiato, S., Longo, M., Madonia, P., y Maugeri, R. (2004). The 2002-2003 eruption of Stromboli (Italy): Evaluation of the volcanic activity by means of continuous monitoring of soil temperature, CO₂ flux, and meteorological parameters. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5(12), 1–14. <https://doi.org/10.1029/2004GC000732>
- Burbano, V. (2015). *Modelo conceptual de la Laguna Verde del volcán Azufral basado en estudios hidrológicos e hidroquímicos*. [Tesis de maestría]. Universidad Mariana.
- Burbano, V. (2016). *Informe mensual de geoquímica de los volcanes Galeras, Chiles-Cerro Negro y Azufral* [Informe técnico]. Servicio Geológico Colombiano.
- Burnik Šturm, M., Ganbaatar, O., Voigt, C., y Kaczensky, P. (2017). First field-based observations of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of event-based precipitation, rivers and other water bodies in the Dzungarian Gobi, SW Mongolia. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 53(2), 157–171. <https://doi.org/10.1080/10256016.2016.1231184>
- Calvache, M. L. (1990). *Geology and volcanology of the recent evolution of Galeras Volcano* [Tesis de maestría]. Louisiana State University, USA.
- Carapezza, M. L., Inguaggiato, S., Brusca, L., y Longo, M. (2004). Geochemical precursors of the activity of an open-conduit volcano: The Stromboli 2002-2003 eruptive events. *Geophysical Research Letters*, 31(7), 1–4. <https://doi.org/10.1029/2004GL019614>
- Cartwright, I., Weaver, T., Tweed, S., Ahearne, D., Cooper, M., y Tranter, J. (2002). Stable isotope geochemistry of cold CO₂-bearing mineral spring waters, Daylesford, Victoria, Australia: sources of gas and water and links with waning volcanism. *Chemical Geology*, 185(1–2), 71–91. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00397-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00397-7)
- Carvajal, D., Alfaro, C., Molano-mendoza, J. C., Romero, D., y Mojica, J. (2008). Contribución al

- modelo geotérmico del volcán Azufral a partir de identificación de zonas de alteración hidrotermal. *Geología Colombiana*, 33(0), 99–108.
- Casas, C., y Alarcón, M. (1999). *Meteorología y clima* (1a ed.). Universidad Politécnica de Cataluña.
https://books.google.com.co/books?id=YteA9mrI6skC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- Caselli, A., Dapeña, C., Agosto, M., y Delgado Huertas, A. (2006). Geothermal Copahue volcano system, Argentina. New stable isotope and geochemical data. *Proceedings of the V South American Symposium on Isotope Geology*, 332–336.
<http://www.vssagi.com/igcp478/AbstractsVSSAGI/402.pdf>
- Cerpa, A., y Ballesteros, C. (2018). *Caracterización del potencial geotérmico a partir de análisis geoquímicos de fuentes termales, en el volcán Cerro Machín, Colombia* [Tesis de pregrado, Escuela de ingeniería de Antioquia (EIA)].
https://repository.eia.edu.co/bitstream/11190/2250/1/CerpaAngie_2018_CaracterizacionPotencialGeotermico.pdf
- Chacón, Z. (2018). *Toma de muestras de aguas superficiales en zona de influencia volcánica* [Guía de campo]. Servicio Geológico Colombiano.
<https://apps.sgc.gov.co/isolucion/FrameSetGeneral.asp?Pagina=ListadoMaestroDocumento3.asp>
- Chandrasekharam, D., y Bundschuh, J. (2008). *Low-enthalpy Geothermal Resources for Power Generation* (1a ed., Vol. 31, Número 1). Taylor & Francis.
- Chang, R. (2008). *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas* (3a ed.). McGraw-Hill.
- Clark, I., y Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology* (1a ed.). Lewis publishers.
- Corbella, M., Cardellach, E., y Ayora, C. (2007). Disolución y precipitación de carbonatos en sistemas hidrotermales. Implicaciones en la génesis de depósitos tipo MVT. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 59(1), 83–99. <https://doi.org/10.18268/bsgm2007v59n1a7>
- Cornelis, K., y Cornelis, S. (2003). Silica, Silicates. En *Handbook of Mineralogy* (1a ed., pp. 446–449). Wiley.
- Cortés, G., y Calvache, M. (1997). *Geología del Volcán Azufral Primera Fase*. Instituto de Investigaciones en Geociencias, Minería y Química. Pasto: Ingeominas.
- D'amore, F., y Panichi, C. (1985). Geochemistry in geothermal exploration. *International Journal of Energy Research*, 9(3), 277–298. <https://doi.org/10.1002/er.4440090307>
- Delle, D., Harris, A., Ripepe, M., y Wright, R. (2010). Earthquake-induced thermal anomalies at active volcanoes. *Geology*, 38, 771–774. <https://doi.org/10.1130/G30984.1>

- Donado, L. (1999). Hidrología con Aplicaciones y casos de estudios Latinoamericanos. En *Hidrogeoquímica* (Número 15, pp. 10–21). <https://doi.org/10.13140/2.1.4318.3684>
- Fagundo, Cima, A., y Gonzáles, P. (2001). *Revisión bibliográfica sobre clasificación de las aguas minerales y mineromedicinales* [Informe técnico]. Centro Nacional de Termalismo “Victor Santamarina”.
- Fagundo, González, P., Suárez, M., Melián, C., y Alvarez, E. (2005). Hidrogeoquim. *Contribución a la educación y la protección ambiental*, 6, 58–67.
- García, Y., Balmaseda, C., y Vargas, H. (2010). Caracterización hidroquímica de las aguas de riego de la cuenca del río Naranjo, municipio Majibacoa, provincia Las Tunas. *Revista de Ciencias Técnicas Agropecuarias*, 21(3), 29–34.
- Garzón, G. (2010). *Estudio fisicoquímico en el crater del volcán Azufral* (p. 30). INGEOMINAS.
- Giggenbach, W. F. (1988). Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geosolutes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12), 2749–2765. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3)
- Gómez, D., y Ponce, P. (2009). *Informe visita técnica al volcán Azufral- Laguna Verde departamento de Nariño* (Números 1–37, p. 255). INGEOMINAS.
- Gómez, E., y Marín, M. I. (2018). Preliminary geochemical study of thermal waters at the Puracé volcano system (South Western Colombia): An approximation for geothermal exploration. *Boletín De Geología*, 40(1), 43–61. <https://doi.org/10.18273/revbol.v40n1-2018003>
- Gongxin, C. (2008). The Isotopic and Chemical Characteristics of Geothermal Fluids From the Western Fjords , Iceland and Two Selected Hot Spring Areas in Jiangxi Province , Se-China. En *Geothermal Training Programme*. (Número 13) [Informe técnico].
- Granieri, D., Chiodini, G., Marzocchi, W., y Avino, R. (2003). Continuous monitoring of CO₂ soil diffuse degassing at Phlegraean Fields (Italy): Influence of environmental and volcanic parameters. *Earth and Planetary Science Letters*, 212(1–2), 167–179. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00232-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00232-2)
- Gresse, M., Vandemeulebrouck, Burdina, S., Chiodini, G., Roux, P., Pio Rinaldi, A., Wathelet, M., Ricci, T., Letort, J., Petrillo, Z., Tuccimei, P., Lucchetti, C., y Sciarra, A. (2018). Anatomy of a fumarolic system inferred from a multiphysics approach. *Scientific Reports*, 8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41598-018-25448-y>
- Grupo de Hidrología Subterránea. (s/f). *EASY QUIM*. Recuperado el 5 de junio de 2020, de <https://h2ogeo.upc.edu/es/software-hidrologia-subterrania/11-software-hidrologia-subterrania/42-easy-quim>
- Herrera Gil, W. (2017). *Determinación de metales en aguas método A.A* [Método de ensayo].

Servicio Geológico Colombiano.

Hobart, M. (s/f). *What is a Geyser?* Geology.com. Recuperado el 5 de junio de 2020, de <https://geology.com/articles/geyser.shtml>

Housecroft, C., y Sharpe, A. (2006). *Química Inorgánica* (2a ed.). Pearson.

Iagua. (2015). *Teoría y Caso de Estudio de Isótopos en el Agua*. Gidahatari. <https://www.iagua.es/blogs/gidahatari/teoria-y-caso-estudio-isotopos-agua>

Instituto Geográfico Nacional- Centro Nacional de Información Geográfica. (2018). *Técnicas de vigilancia volcánica*. IGN. https://www.ign.es/resources/docs/IGNCnig/TecnicasDeVigilancia_v8.pdf

Instituto Geológico y Minero de España. (1987). 4- Interacciones agua-roca. En W.G. Mook (Ed.), *Isótopos Ambientales en el Ciclo Hidrológico* (pp. 341–346).

Instituto Nacional de Salud. (2018). *Determinación de la Alcalinidad Total SM 2320 B* (pp. 1–11). Instituto nacional de salud- proceso redes en salud pública.

Karolytè, R., Serno, S., Johnson, G., y Gilfillan, S. M. V. (2017). The influence of oxygen isotope exchange between CO₂ and H₂O in natural CO₂-rich spring waters: Implications for geothermometry. *Applied Geochemistry*, 84, 173–186. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.06.012>

Lehr, J., y Keeley, J. (2005). *Water Encyclopedia* (1a ed.). Wiley-Interscience. <https://doi.org/10.1002/047147844X>

Lesmes, L., Bobadilla, L., Hernández, M., Cañon, Y., Mojica, J., y Garzón, G. (2004). Mineralogía Y Fisicoquímica De Las Fuentes Termales Del Departamento De Nariño. *Boletín De Geología*, 26(1), 57–66.

Majumdar, N., Mukherjee, A. L., y Majumdar, R. K. (2009). Mixing hydrology and chemical equilibria in Bakreswar geothermal area, Eastern India. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 183(3–4), 201–212. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2009.03.014>

Manga, M., y Brodsky, E. (2006). Seismic triggering of eruptions in the far field: Volcanoes and geysers, *Annu. Earth Planet.*, 34, 263–291. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.34.031405.125125>

Martínez. (2017). *Geoquímica preliminar del prospecto geotérmico volcán Mombacho, Nicaragua*. [Diplomado de especialización]. Universidad de El Salvador.

Martínez, T. (2015). *Caracterización hidrogeoquímica del sistema de manantiales termales de Ixtapan de la Saltonito, Estado de México* (Número 10100) [Tesis de maestría]. Universidad autónom del estado de México.

- Mendoza, J. E. D., y Vélez, T. (2019). Aguas termales asociadas a fallas geológicas en la costa ecuatoriana. *Revista Científica GeoLatitud*, 2(2), 14–21.
- Mollo, S., Tuccimei, P., Heap, M. J., Vinciguerra, S., Soligo, M., Castelluccio, M., Scarlato, P., y Dingwell, D. B. (2011). Increase in radon emission due to rock failure: An experimental study. *Geophysical Research Letters*, 38(14), 1–4. <https://doi.org/10.1029/2011GL047962>
- Moreno, C., Díaz, C., Caraballo, H., Chacón, K., y Baptista, J. (2007). *Caracterización hidrogeoquímica de Las fuentes de aguas termales del Estado Trujillo-Venezuela* *Hidrogenochemistry Characterization of Thermal Waters sources of Trujillo State-Venezuela*. VI(12), 92–105.
- Navarrete, Á. (2012). *Origen y comportamiento de CO₂ difuso del suelo en los sistemas geotérmicos de Juncalito (68°55'50"-68°38'20''W y 26°25'- 26°31'30''S, Región de Atacama) y Colpitas (69°29'30''-69°23'30''W y 17°50'30''S-18°S, Región de Árica y Parinacota), CHILE*. [Tesis de pregrado]. Santiago de Chile.
- Navarro, S., Trinidad, J., Ferreira, H., Cardona, A., y Capetillo, C. (2018). Factors in developing salt balances in groundwater basins. *International Journal of Hydrology*, 2(2), 231–238. <https://doi.org/10.15406/ijh.2018.02.00074>
- Nicholson, K. (1993). *Geothermal fluids: chemistry and exploration techniques*. Springer, 268.
- Oakton. (2009). *Instruction manual: Temp-100 and Temp-300 Dual-Input Thermocouple Datalogging Thermometer* (pp. 3–5). OAKTON Instruments. www.4oakton.com
- Oliván, C. (2013). *Delimitación, evaluación de la recarga y funcionamiento hidrodinámico del acuífero drenado por el manantial kárstico de Fuenmayor (Prepirineo aragonés)* (Vol. 097) [Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza]. <http://www.dbpia.co.kr/Article/3105967>
- Pauwels, H., Fouillac, C., Goff, F., y Vuataz, D. (1997). The isotopic and chemical composition of CO₂-rich thermal waters in the Mont-Dore region (Massif-Central, France). *Applied Geochemistry*, 12(4), 411–427. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00010-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00010-3)
- Personal laboratorio LAIE. (2019). *Análisis de muestras en el analizador de isótopos estables en aguas* [Método de ensayo]. Servicio Geológico Colombiano.
- Pinuaga, J. (1993). Infraestructura hidrotermal. *Boletín Sociedad Española Hidrología Médica*, 8(2), 81–83. <https://doi.org/10.23853/bsehm.1993.0800>
- Ponce, M., y Gambaudo, S. (2010). Las rocas carbonáticas. En *Minerales para la Agricultura en Latinoamérica* (pp. 304–314). www.segemar.org
- Ramírez, J. (2018). *Determinación de alcalinidad en aguas de origen natural por el método titulométrico SM 2320B ED.22* (pp. 1–9). Servicio Geológico Colombiano.

- Rampino, M., y Self, S. (1992). Volcanic winter and accelerated glaciation following the Toba super-eruption. *Nature*, 359, 50–52. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/359050a0>
- Rayner-Canham, G. (2000). *Química inorgánica descriptiva* (2a ed.). Pearson Educación.
- Real Academia Española. (2001). *Diccionario de la lengua española* (22a ed.).
- Roberto, M. (2011). *Estudio geoquímico de los fluidos volcánicos e hidrotermales del Complejo Volcánico Copahue- Caviahue y su aplicación para tareas de seguimiento*. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.
- Rodríguez, C. (2004). Línea meteórica isotópica de Colombia Isotopic meteoric line for Colombia. *Meteorología*, 8, 43–51.
- Rodriguez, R. (2008). *Procesos tardimagmáticos y yacimientos asociados*. Universidad Nacional; Universidad Nacional. <https://www.medellin.unal.edu.co/~rrodriguez/yacimientos-higueras/ymtardios.htm>
- Sánchez. (2014). *Modelación geoquímica de las Interacciones Fluido-Roca En el volcán Nevado del Ruiz-Flanco noroccidental, colombia* [Tesis de maestría]. Universidad de Colombia.
- Sánchez, J. (2009). *Hidroquímica. Conceptos Fundamentales Parámetros físico-químicos*. 2. <http://web.usal.es/~javisan/hidroPág.1>
- Sánchez, J. (2015). *Diagramas hidroquímicos* (pp. 1–4). Departamento de Geología-Universidad de Salamanca. <https://www.yumpu.com/es/document/read/36513955/diagramas-hidroquimicos-piper-y-stiff>
- ScienceDirect. (s/f). *Geochemistry* . Recuperado el 5 de junio de 2020, de <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/geochemistry>
- Servicio Geológico Colombiano. (2018a). *Informes técnicos*. Servicio Geológico Colombiano. <https://www2.sgc.gov.co/Publicaciones/Paginas/informes-tecnicos.aspx>
- Servicio Geológico Colombiano. (2018b). *Niveles de actividad*. Portal Servicio Geológico Colombiano. <https://www2.sgc.gov.co/Paginas/niveles-actividad-volcanes.aspx>
- Servicio Geológico Colombiano. (2019a). *Geoamenazas*. Servicio Geológico Colombiano. <https://www2.sgc.gov.co/ProgramasDeInvestigacion/geoamenazas/Paginas/geoamenazas.aspx>
- Servicio Geológico Colombiano. (2019b). *Volcán Galeras*. <https://www2.sgc.gov.co/sgc/volcanes/VolcanGaleras/Paginas/generalidades-volcan-galeras.aspx>
- Servicio Geológico Colombiano. (2020). *Generalidades Volcán Azufral*.

- <https://www2.sgc.gov.co/sgc/volcanes/VolcanAzufra/Paginas/default.aspx>
- SGC. (2020). *Observatorios Vulcanológicos*. Portal Servicio Geológico Colombiano. <https://www2.sgc.gov.co/ProgramasDeInvestigacion/geoamenazas/Paginas/observatorios-vulcanologicos.aspx>
- Sigurdsson, H., Houghtin, B., McNutt, S., Rymer, H., y Stix, J. (1999a). *Encyclopedia of volcanoes* (1a ed.). Academic press.
- Sigurdsson, H., Houghtin, B., McNutt, S., Rymer, H., y Stix, J. (1999b). Part I Origin and Transport of Magma. En *The Encyclopedia of Volcanoes* (1a ed., pp. 33–34). Academic press. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385938-9.02003-4>
- Sigurdsson, H., Houghtin, B., McNutt, S., Rymer, H., y Stix, J. (2000a). The history of Volcanology. En *Encyclopedia of volcanoes: Vol. V* (1a ed., pp. 1–3). Academic press.
- Sigurdsson, H., Houghtin, B., McNutt, S., Rymer, H., y Stix, J. (2000b). Volcanic Interactions. En *Encyclopedia of Volcanoes* (1a ed., pp. 803–912). Academic press.
- Skoog, D., Sholler, J., y Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental* (6th ed.).
- Skoog, D., y West, D. (2015). *Fundamentos de Química analítica* (Novena). CENGAGE Learning.
- Software.Informer. (s/f). *TriPlot es un trilineal diagrama trazado programa para investigadores y estudiantes*. Recuperado el 5 de junio de 2020, de <https://tripplot.software.informer.com/Descargar-gratis/>
- Stumm, W., y Morgan, J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* (3a ed.).
- Tan, Z., y Long, X. (2010). Off-axis integrated cavity output spectroscopy and its application. *Optics Communications*, 283(7), 1406–1409. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2009.11.081>
- Thermo Fisher Scientific. (2000). *Thermo Scientific Orion Star A325 pH/Conductivity Portable Meter* (p. 2). Thermo Scientific. www.thermoscientific.com/water
- Torres, D. (2017). *Análisis geoquímico de estado de equilibrio mediante el desarrollo de diagramas de Piper y Stiff de las fuentes del territorio indígena de Puracé en el sector de San Juan*. Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.
- Torres, R., y Londoño, M. (2019). *¿Qué sucedió realmente en 2010-2013 en el Volcán Galeras? un período de aparente calma eruptiva* (p. 2). XVII Congreso Colombiano de Geología-IV simposio de exploradores.
- Toutain, J. P., Munoz, M., Poitrasson, F., y Lienard, A. C. (1997). Springwater chloride ion

anomaly prior to a $M_L = 5.2$ Pyrenean earthquake. *Earth and Planetary Science Letters*, 149(1–4), 113–119. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00066-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00066-6)

Universidad Nacional Autónoma de México. (2016a). *Cálculo del calor terrestre - Universidad Nacional Autónoma de México*. <https://www.coursera.org/learn/geotermia/lecture/o5FDa/calculo-del-calor-terrestre>

Universidad Nacional Autónoma de México. (2016b). *Transporte y fuentes de calor en la Tierra - Universidad Nacional Autónoma de México | Coursera*. Coursera. <https://www.coursera.org/learn/geotermia/lecture/Gu4s5/transporte-y-fuentes-de-calor-en-la-tierra>

Vargas, M. (2016). *Procesos de deformación en la región de los volcanes Chiles-Cerro Negro por medio de imágenes InSAR* [Universidad Nacional de Colombia]. <http://bdigital.unal.edu.co/56724/7/MarioF.AngaritaVargas.2016.pdf>

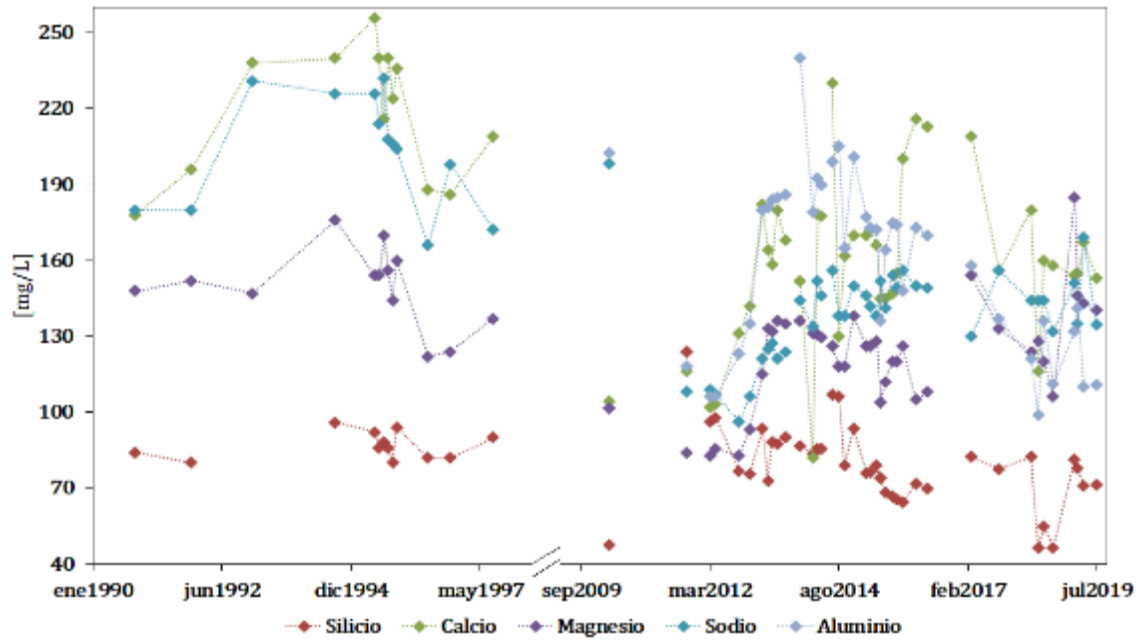
Vega, E., y Muñoz, J. (2015). Análisis de la actividad volcánica tipo VT y LP del volcán Nevado del Ruiz entre 1985-2012. *Universidad de Manizales*, 33, 157–170.

Villemant, B., Hammouya, G., Michel, A., Semet, M. P., Komorowski, J. C., Boudon, G., y Cheminée, J. L. (2005). The memory of volcanic waters: Shallow magma degassing revealed by halogen monitoring in thermal springs of La Soufrière volcano (Guadeloupe, Lesser Antilles). *Earth and Planetary Science Letters*, 237(3–4), 710–728. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.05.013>

Worch, E. (2015). *Hydrochemistry basic concepts and exercises* (1a ed.). Deutsche Nationalbibliothek.

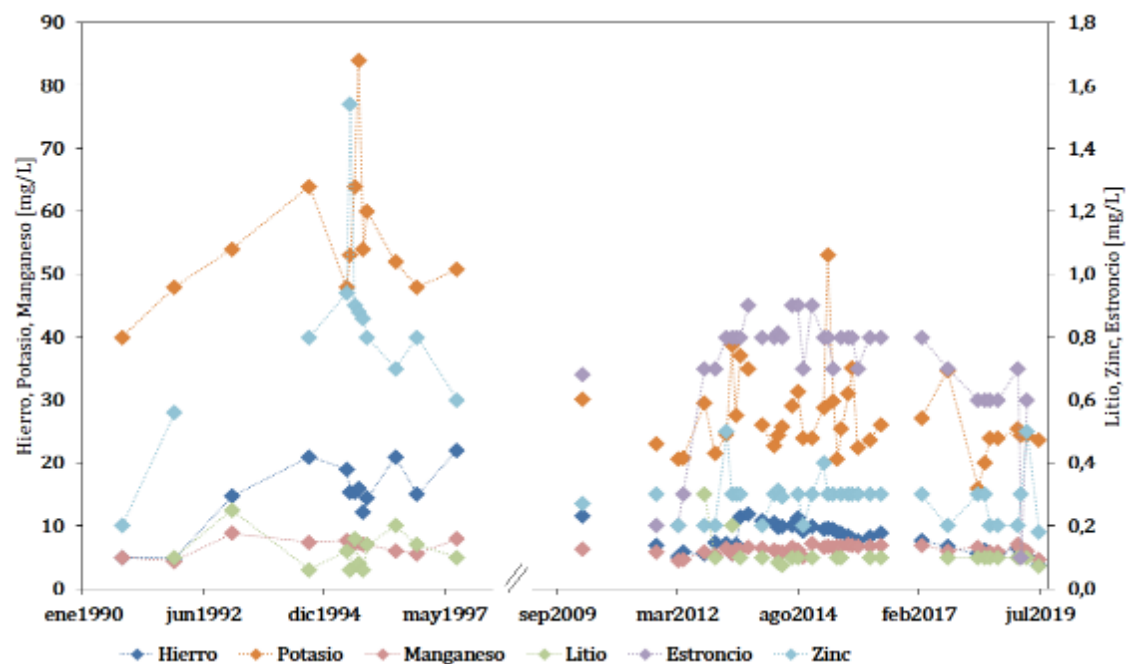
8 ANEXOS

COMPOSICIÓN IÓNICA DEL MANANTIAL AGUAS AGRÍAS



Anexo 1: Distribución temporal de la concentración de cationes mayoritarios en el manantial termal Aguas Agrías, desde el año 1990 hasta 2019

Fuente: Este trabajo-año 2020

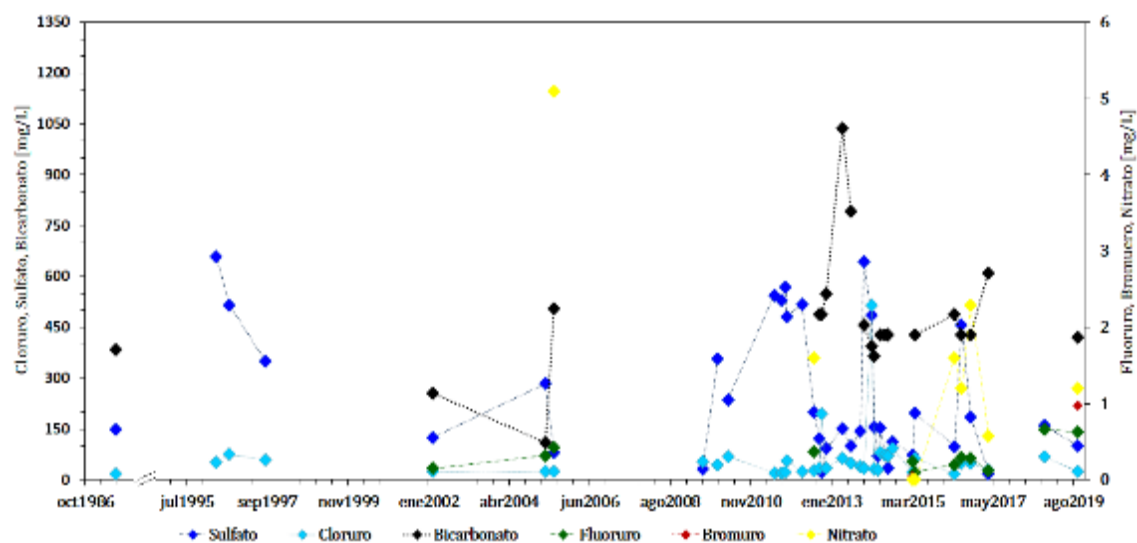


Anexo

2: Distribución temporal de la concentración de cationes menores en el manantial termal Aguas Agrias, desde el año 1990 hasta 2019.

Fuente: Este trabajo-año 2020.Manantial

COMPOSICIÓN IÓNICA DE LV N°1 Y LV N°2



Anexo 3: Distribución temporal de la concentración de aniones en el manantial termal Laguna Verde N° 1 desde el año 1986 hasta 2019.

Fuente: Este trabajo-año 2020.Manantial



Anexo 4: Fotografías del manantial termal LV N°4 en el año A) 2013, B) 2016, C) 2017 y D) 2019.

Fuente: Este trabajo-año 2020.Manantial