



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

MODELACIÓN GEOQUÍMICA DE LAS INTERACCIONES FLUIDO-ROCA EN EL VOLCÁN NEVADO DEL RUIZ- FLANCO NOROCCIDENTAL, COLOMBIA

ANGÉLICA ESPERANZA SÁNCHEZ TORRADO

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Geociencias
Bogotá D.C, Colombia
2014

MODELACIÓN GEOQUÍMICA DE LAS INTERACCIONES FLUIDO-ROCA EN EL VOLCÁN NEVADO DEL RUIZ- FLANCO NOROCCIDENTAL, COLOMBIA

ANGÉLICA ESPERANZA SÁNCHEZ TORRADO

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias-Geología

Director:

Ph.D. Thomas Cramer

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Geociencias
Bogotá D.C, Colombia
2014

La recompensa se encuentra en la felicidad de un trabajo culminado. A *Dios*, mis padres, maestros y a todos los que me apoyaron y motivaron en cada meta propuesta

Agradecimientos

Quiero agradecer al departamento de Geociencias de la Universidad Nacional de Colombia, en especial a los profesores Carlos Zuluaga y Thomas Cramer por permitirme hacer parte de su equipo de trabajo, por su respaldo y orientación durante el tiempo en el que estuve desarrollando mi trabajo.

A la profesora Dina Lopez de la universidad de Ohio quien me brindó el acompañamiento y guía para el conocimiento y manejo de las herramientas necesarias en el desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros de trabajo y estudio: Lorena Rayo, Andrea Linares, Anderson Martínez, Karina Álvarez, Eliana Mejía, Oscar Rojas y Jhon Forero quienes fueron parte fundamental de las bases del conocimiento de las diferentes ramas de la geología en torno al sistema hidrotermal del Volcán Nevado del Ruiz.

Y en especial quiero agradecer a mi familia por ser la base sólida que sostiene todos mis sueños.

Resumen

El volcán Nevado del Ruiz es un sistema hidrotermal-magmático activo en la Cordillera Central de Colombia, con amplias manifestaciones superficiales de manantiales termales y fumarolas y un gran potencial geotérmico, lo cual genera mayor interés en conocer su comportamiento y evolución.

Los resultados obtenidos del análisis geoquímico permitieron clasificar los fluidos de acuerdo a sus características fisicoquímicas principalmente en: Aguas sulfato ácidas ubicadas al norte del Nevado (fuentes Hotel Termales del Ruiz y Aguas Calientes), caracterizadas por sus altas concentraciones de sulfatos, cloruros y pH menor a 2; deduciendo una contribución magmática; aguas vapor calentadas sulfatadas (Rio Gualí, El calvario) de pH entre 2.5 y 4.5 producidas por ebullición del fluido geotérmico y por aportes de fluidos del sistema magmático, aguas vapor calentadas sulfatadas bicarbonatadas (Nereidas), generadas por la absorción de gases por parte de acuíferos colgados o infiltraciones someras; aguas cloruradas y bicarbonatadas de pH cercanos a la neutralidad (v.gr. Villamaría y Santa Rosa de Cabal) de alta concentración de cloruros, boro y baja concentración en sulfato, indicadores de contribución de agua de reservorio geotérmico y aguas bicarbonatadas con alto grado de inmadurez que muestran marcados procesos de mezcla entre aguas cloruro alcalinas con aguas bicarbonatadas de alta salinidad.

Se determinó por geotermometría clásica la temperatura de los reservorios para los manantiales de la zona Botero- Londoño y San Vicente del rango en un rango de 220°C a 250°C.

Los cálculos de especiación –solubilidad en condiciones de surgencia para los manantiales clorurados neutros arrojaron valores de log de presión parcial de CO₂ bajos, evidenciando una posible tendencia por parte de estas soluciones a tener una concentración más elevada de CO₂, lo que indica que posiblemente existen procesos de

precipitación, principalmente destacables en los manantiales más maduros de mayor pH, a su vez mostraron una clara influencia del pH y la temperatura en el comportamiento de las especies de Al que tiene como anión dominante al aluminato (AlO_2^-).

Las simulaciones geotermométricas realizadas en condiciones de sistema abierto respecto a la calcita indicaron que la forma alotrópica de la sílice con la que se establece el equilibrio en profundidad es el cuarzo y confirmaron la posible existencia de una situación de equilibrio entre cuarzo, Albita, K-Feldespato, Calcita, Moscovita, e Illita productos de alteración hidrotermal neutra a una temperatura de 220°C.

Abstract

The Nevado of Ruiz volcano is an active magmatic-hydrothermal system located on the Central Andes of Colombia, it includes superficial thermal springs and fumaroles, and a large geothermal potential, which generates a great interest in the study of its behavior and evolution.

The results obtained from the geochemical analysis allowed to classify the volcano water fluids, according to their physicochemical characteristics, mainly in: a) acid sulfate water located in the north of the Nevado (springs Hotel Termas del Ruiz and Aguas Calientes), characterized by their high sulfates and chlorides concentration and pH lower than 2, inferring a magmatic contribution; b) sulfated heated water vapor (Gualí river, El Calvario) with pH between 2.5 and 4.5, produced by geothermal fluid boiling and the fluids contribution from the magmatic system; c) sulfated bicarbonated heated water vapor (Nereidas), generated by the gas absorption of the hanging aquifers or the shallow infiltrations; d) chloridized and bicarbonated waters with pH near to neutrality (v.gr. Villamaría and Santa Rosa de Cabal) with high concentration of chlorides and boron and low concentration of sulfate, indicating a contribution of geothermal reservoir water; and e) bicarbonated water with a high immature grade which shows pronounced processes of mixture between chloride alkaline waters with high salinity bicarbonate water.

It was determined the reservoir temperatures for the wellsprings of the Botero- Londoño and San Vicente zones by classic geothermometry, finding values in a range between 220°C and 250°C.

Speciation-solubility determination showed low values for the logarithm of the CO₂ partial pressure evaluated on neutral chlorinated springs at upwelling conditions, which evidence a possible tendency for these solutions to have a higher CO₂ concentration and indicating a potential existence of precipitation processes, mainly remarkable in the more mature springs with higher pH. At the same time, results show a clear influence of pH and

temperature in aluminum species behavior that have aluminate (AlO_2^-) as dominant anion.

Geothermometric simulations of calcite behavior performed at conditions of open system indicated that the quartz is the silica allotropic form at which the equilibrium in the depth is established, and demonstrate a possible equilibrium situation between products of neutral hydrothermal alteration at 220°C (quartz, Albite, K-feldspar, Calcite, Muscovite, and Illite).

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Abstract	XI
Lista de figuras	XV
Lista de tablas	XVIII
Introducción	1
Justificación	3
Objetivo	5
1 Generalidades	7
1.1 Localización.	7
1.2 Marco Geológico	8
1.3 Antecedentes	10
2 Metodología	15
2.1 Recopilación Bibliográfica	15
2.2 Toma de muestras en Campo.....	16
2.3 Métodos analíticos y Procedimientos.....	18
2.4 Análisis de Resultados.....	19
2.4.1 Análisis estadístico.....	19
2.4.2 Evaluación geoquímica	19
2.4.3 Modelado interacción fluido-Roca.	20
3 Características geoquímicas de las fuentes termales.	23
3.1 Selección de las muestras. Análisis estadístico.....	26
3.2 Características fisicoquímicas de las fuentes termales.	29
3.2.1 Diagramas de Schoeller-Berkaloff.....	29
3.2.2 Aniones mayoritarios de las aguas termales. Diagrama de Giggenbach Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ y HCO ₃ ⁻	32
3.2.3 Diagrama Cl-B-Li.....	37
3.2.4 Diagrama Na-K-Mg.	39
3.2.5 Diagrama Na-K-Mg-Ca.....	42
3.3 Geotermometría	45
3.3.1 Geotermómetros de sílice.	48
3.3.2 Geotermómetros de Cationes.	51

4	Modelos de interacción fluido- Roca.....	53
4.1	Cálculos de especiación-solubilidad.....	56
4.2	Modelos geotermométricos.....	63
4.3	Modelado de evolución.....	72
5	Conclusiones.....	79
	Anexo 1. Listado manantiales monitoreados en el flanco noroccidental del volcán nevado del Ruiz.....	83
	Anexo 2: Resultados de análisis fisicoquímicos cationes y aniones de las fuentes Termales flanco noroccidental del volcán nevado del Ruiz.....	85
	ANIONES.....	86
	Anexo 3. Input y output de los cálculos de especiación-solubilidad para el manantial Botero Londoño- La Piscina.....	89
	Anexo 4. Input sistema abierto equilibrio con caolinita para el manantial Turco Piscina Principal- San Vicente.....	99
	Anexo 5. Input modelado de evolución con equilibrio en todas las fases.....	103
	Bibliografía.....	105

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1 Localización del área de estudio. Polígono superior delimitado con línea roja (zona A), polígono inferior delimitado por línea roja (Zona B)	8
Figura 2 Mapa de localización del Complejo volcánico Cerro Bravo-Cerro Machín. Imagen modificada de google earth. (A) Volcán Cerro Bravo. (B) Volcán Nevado del Ruiz. (C) Volcán Cerro Machín.	9
Figura 3 Inventario de fuentes termales en el PNNN. Grupo 2- 4 y 6 asociados al volcán Nevado del Ruiz. Tomada de: [Alfaro C et al., 2002].....	14
Figura 4 Determinación de parámetros fisicoquímicos (temperatura, conductividad y pH) en el nacimiento Principal del Manantial San Vicente.	17
Figura 5 Localización de las fuentes termales en la zona A del VNR. Fuentes termales pertenecientes al grupo 2.....	24
Figura 6 Localización de las fuentes termales en la zona B del VNR. Fuentes termales pertenecientes al grupo 4 Y 6.	25
Figura 7 Histograma de la desviación del Balance Iónico (IB) de los análisis disponibles en los 35 puntos de muestreo; 9 muestran superan el límite de 12%.	26
Figura 8 Diagramas de Schoeller-Berkaloff para la clasificación hidroquímica de las 35 fuentes termales (A) Grupo 2 ; (B) Grupo 4 , y (C) y (D) Grupo 6: con subgrupo San Vicente- Santa Rosa respectivamente. Las concentraciones en la escala logarítmica de las figuras A-C alcanzan cerca de 100 meq/l mientras en la figura D cerca de 10 meq/l.	32
Figura 9 Diagrama ternario (SO_4^{2-} , HCO_3^- y Cl^-) para los manantiales muestreados en la zona norte VNR. La fecha indica aumento en la concentración de Cl^-	34
Figura 10 Diagrama aniónico ternario para los manantiales muestreados en la zona occidental Botero Londoño.	35
Figura 11 Diagrama aniónico ternario para los manantiales muestreados en la zona Santa Rosa de Cabal. Diagrama A Subzona San Vicente. Diagrama B Santa Rosa.....	36
Figura 12. Diagrama ternario de Cl , Li y B para las aguas termales de las fuentes ubicadas en el norte del VNR, zona Botero Londoño y Santa Rosa de cabal.....	38
Figura 13 Diagrama catiónico ternario para los manantiales de la zona norte del VNR (Grupo2). La línea superior indica el equilibrio a diferentes temperaturas de la asociación mineral cuarzo, albita, feldespato potásico, clinocloro y moscovita. Línea inferior curva del índice de madurez IM igual a 2.	41
Figura 14 Diagrama catiónico ternario del Grupo 4. Línea roja indica extrapolación de Botero Londoño La Piscina a la línea de equilibrio de TKm y TKn indicando una temperatura aproximada de 250 °C.	41

Figura 15 Diagrama catiónico ternario del Grupo 6. Línea roja indica extrapolación de Botero Londoño La Piscina a la línea de equilibrio de Tkm y Tkn indicando una temperatura aproximada de 250 °C.....	42
Figura 16 Diagrama 10 cK/ (10 cK + cNa) versus 10 cMg/(10 cMg + cCa) de las aguas termales del Grupo 4. Evolución, en función de la temperatura (°C), de la composición química de una solución en equilibrio (línea negra).	44
Figura 17 Diagrama 10 cK/ (10 cK + cNa) versus 10 cMg/(10 cMg + cCa) de las aguas termales del Grupo 6. También se representa la tendencia general de las aguas termales asociadas a sistemas volcánicos-hidrotermales encontrada por [Giggenbach, W. F., 1988].	45
Figura 18 Mapa de las principales unidades litológicas presentes en el area de estudio. Círculos azules: ubicación de los manantiales termales del grupo 4 y 6.....	47
Figura 19 Concentración de SiO ₂ vs T. Líneas continuas representan las curvas de equilibrio de la sílice amorfa, cristobalita, calcedonia y cuarzo. Puntos morados las concentraciones de SiO ₂ para los grupos 4 y grupo 6.....	49
Figura 20 Diagrama ternario Na – K – Mg que corresponde al geotermómetro de Giggenbach para las aguas no maduras y las aguas en equilibrio	51
Figura 21 Especiación-solubilidad de elementos mayores Na, K, Ca y Mg.	57
Figura 22 Especies de Al calculadas a temperatura de surgencia por medio del programa PHREEQC para los diferentes manantiales de los grupos 4 y 6. Datos de pH en condiciones de surgencia.	58
Figura 23 Especies de Si calculadas a temperatura de surgencia por medio del programa PHREEQC para los diferentes manantiales de los grupos 4 y 6. Datos de pH en condiciones de surgencia.	58
Figura 24 Resultados del Log PCO ₂ simulados en PHREEQC para los manantiales del grupo 4 y 6 Línea verde: Valor del Log PCO ₂ a condiciones atmosféricas.	61
Figura 25 a) Valores de índice de saturación para la Calcita b) caolinita calculada con el programa PHREEQC para los diferentes manantiales de los grupos 4 y 6. Recuadro azul, rango de desviación del equilibrio de 0+/- 1 unidades calculado por [Nordstrom, D. K. et al., 1989].....	63
Figura 26. Resultados de la simulación geotermométrica en condiciones de sistema cerrado para los manantiales del grupo 6. La flecha vertical indica la temperatura deducida a partir de los geotermómetros Na-K.	65
Figura 27 Resultados de la simulación geotermométrica en condiciones de sistema cerrado para los manantiales del grupo 4. La flecha vertical indica la temperatura deducida a partir de los geotermómetros Na-K.	66
Figura 28 Resultados de la simulación geotermométrica en condiciones de sistema abierto en reequilibrio con calcita para el Turco Piscina Principal.	67
Figura 29 Resultados de la simulación geotermométrica en condiciones de sistema abierto en reequilibrio con caolinita para el Turco Piscina Principal.	68
Figura 30 Fotografías de los puntos donde se tomaron las muestras de productos de precipitación. La fotografía de la derecha Geisser Botero Londoño. Fotografía de la izquierda Puente Caído- San Vicente.	69

Figura 31 Difractograma de la muestra tomada del sinters del manantial Geisser. Barrido de 2θ	70
Figura 32 Difractograma de la muestra tomada del sinters del manantial Puente caído. Barrido de 2θ	71
Figura 33 Diagrama $10 cK / (10 cK + cNa)$ versus $10 cMg / (10 cMg + cCa)$ de las aguas termales del Grupo 6. También se representa la tendencia general de las aguas termales asociadas a sistemas volcánicos-hidrotermales encontrada por [Giggenbach, W. F., 1988].	73
Figura 34 Diagrama $10 cK / (10 cK + cNa)$ versus $10 cMg / (10 cMg + cCa)$ de las aguas termales del Grupo 6. También se presenta la composición de la roca en disolución total. Muestras (GNR-EM-161)- Andesita y GNR-LR-105B (Esquisto).....	75

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Métodos analíticos usados en la medición de los diferentes iones en las aguas en los laboratorios del SGC.	18
Tabla 2 Matriz de coeficientes de correlación de Pearson (r). Los valores marcados en amarillo indican aquellas correlaciones que cumplen el test de significancia con una probabilidad del 99,99 %. Verde: cumplen con el test de significancia y relación entre: Cl-, B ⁺³ y Li ⁺²	28
Tabla 3 Temperaturas estimadas para el reservorio por el geotermómetro de sílice Qtz y calcedonia.	50
Tabla 4 Características físico-químicas de las muestras del grupo 4 y 6 utilizadas para realizar cálculos de especiación-solubilidad con el PHREEQC [Parkhurst, D. L. et al., 1982].Concentraciones en mg.L-1; Temperatura (T) en °C; Error de Balance Iónico (IB).	59
Tabla 5 Valores de índice de saturación (IS) de diferentes fases minerales (primarias/ secundarias) calculadas con el programa PHEEQC, en condiciones de surgencia para los diferentes manantiales de los grupos 4 y 6.	62
Tabla 6 Composición química expresada en % de óxidos de las rocas seleccionadas como fase sólida para el modelado.	74
Tabla 7 Composición del gas hidrotermal seco de la descarga del cráter del VNR. Tomado de [López, D. A., 1992]	74
Tabla 8 Descripción macroscópica y mineralógica de muestras de roca. Seleccionadas como fase sólida para el modelado.	77

Introducción

En los últimos años, Colombia, ha dirigido su interés al desarrollo de energías renovables y continuas como alternativa energética, debido al creciente costo de combustibles fósiles y la demanda de soluciones ecológicas. La energía geotérmica es una de las mejores propuestas debido al aprovechamiento de anomalías de calor para la generación de energía limpia.

La investigación de recursos geotérmicos en Colombia da inicio en la década de los sesenta y se desarrolla con mayor auge en los años ochenta; durante estos años se identifican las áreas con mayor potencial geotérmico en el país [CHEC *et al.*, 1983] y se reconoce al Volcán Nevado del Ruiz como uno de los sitios con mayor prefactibilidad.

El Volcán Nevado del Ruiz es un sistema hidrotermal magmático activo con amplias manifestaciones termales en superficie; las cuales en su mayoría han sido monitoreadas a través de los años como trazador y medida de control de la actividad sismo-volcánica de la zona.

En la fase de prefactibilidad geotérmica se realizan estudios vulcanológicos, geoquímicos, geofísicos e hidrogeológicos con el objeto de plantear un modelo conceptual del sistema hidrotermal que permita identificar la fuente de calor, las condiciones de madurez de los reservorios y las vías de circulación del sistema. Los métodos geoquímicos son una herramienta importante en el desarrollo de estas investigaciones, ya que ofrece información de los procesos que ocurren en profundidad.

Las fuentes termales superficiales permiten la recolección de los datos iniciales de los cuales se infiere las reacciones de interacción fluido-roca a unas condiciones de temperatura y presión dadas en profundidad, permitiendo conocer las condiciones genéticas existentes.

Con el objetivo de entender en detalle la evolución, comportamiento del sistema hidrotermal, los procesos sufridos, las condiciones que determinan las características fisicoquímicas finales de las aguas y su interacción con el sistema volcánico, se elabora un modelo geoquímico-termodinámico de la interacción fluido roca de las manifestaciones presentes en el sistema hidrotermal-magmático del volcán Nevado del Ruiz.

La aplicación de modelos de especiación-solubilidad determina la distribución de las especies presentes en las aguas mediante los equilibrios en reacciones heterogéneas del sistema fluido-mineral involucrado. Los cálculos de modelado geotermométrico permiten determinar las condiciones de equilibrio y temperatura en las cuales se encuentran los reservorios y por último el modelado de evolución nos permite mediante el supuesto de un acenso rápido sin modificaciones importantes en su composición acercarnos a los procesos genéticos y evolutivos que ha sufrido el sistema. La elaboración de este modelo aporta a la caracterización del sistema hidrotermal, mejora la identificación de la naturaleza y tipos de fluidos, permite establecer la dinámica del fluido en el subsuelo y evaluar la posibilidad de depositación de minerales a partir de estos fluidos en los diferentes ambientes.

La información arrojada por el conjunto de modelos (Especiación-solubilidad, termometría y evolución) aportan a la determinación de los puntos más probables de éxito en las etapas de exploración y explotación de energía geotérmica.

Este estudio se realizó en el marco del proyecto “Programa Estratégico para la Investigación y Modelamiento del Sistema Hidrotermal-Magmático en áreas con potencial geotérmico del flanco noroccidental del Volcán Nevado del Ruiz”, suscrito mediante el contrato de financiamiento 762-2009 celebrado entre el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Investigación- COLCIENCIAS, La Universidad Nacional de Colombia, ISAGEN S.A. E.S.P y el Instituto Colombiano de Geología y Minería- INGEOMINAS

Justificación

En el volcán Nevado del Ruiz se han realizado diferentes trabajos relacionados con las manifestaciones termales asociadas al sistema hidrotermal-magmático que han aportado al entendimiento del modelo conceptual del sistema.

Este estudio se realiza en el marco del proyecto “Programa Estratégico para la Investigación y Modelamiento del Sistema Hidrotermal- Magmático en áreas con potencial geotérmico del flanco noroccidental del Volcán Nevado del Ruiz y como aporte a este proyecto, se tuvo como propósito hacer un modelado geoquímico que complementa la información ya adquirida en otros estudios; basados en el concepto que la composición química de los fluidos hidrotermales es el reflejo de procesos que ocurren en profundidad por las interacciones fluido-roca en condiciones de temperatura y presión determinada.

El desarrollo de estudios geoquímicos y termodinámicos proporciona información acerca de las condiciones existentes en el yacimiento y junto con las otras técnicas empleadas para estudios de la exploración geotermal tales como geología básica, geología estructural y geofísica se contribuirá a la identificación de los posibles sitios para perforación exploratoria profunda en las áreas de interés para una posterior fase de desarrollo, con base en el modelo conceptual elaborado.

Objetivo

El objetivo principal de esta investigación es elaborar un modelo geoquímico-termodinámico de las interacciones fluido-roca en el flanco noroccidental del Sistema hidrotermal-magmático del Volcán Nevado del Ruiz - Colombia con el fin de conocer algunos de los procesos sufridos por el agua a través de su circulación hasta la superficie.

Para alcanzar este fin, se estableció un conjunto de objetivos específicos orientados a obtener la información necesaria para el desarrollo del estudio:

Recopilar información bibliográfica referente al sistema hidrotermal –magmático del Nevado del Ruiz y al desarrollo de las técnicas de modelación geoquímica.

Caracterizar químicamente los fluidos de los manantiales hidrotermales mediante técnicas de análisis químico como absorción, emisión atómica, espectrofotometría, volumetría, cromatografía de gases, espectroscopia de masas, titulaciones potenciométricas y iodométricas.

Caracterizar mineralógica y químicamente las alteraciones alrededor de los manantiales hidrotermales (elementos mayores, elementos trazas y trazas especiales).

Procesar con la ayuda del software especializado en modelación geoquímica los datos obtenidos para realizar modelos geoquímicos tales como modelos de especiación acuosa, saturación y de transferencia de masa.

1 Generalidades

1.1 Localización.

El área de estudio comprende las principales fuentes termales ubicadas en la zona norte y noroccidental del Volcán Nevado del Ruiz y las ubicadas en la zona occidental de los volcanes del Cisne, Nevado de Santa Isabel y Paramillo de Santa Rosa en los departamentos de Risaralda, Caldas y Tolima.

El área fue dividida dentro el proyecto “Programa Estratégico para la Investigación y Modelamiento del Sistema Hidrotermal- Magmático en áreas con potencial geotérmico del flanco noroccidental del Volcán Nevado del Ruiz”, en 2 zonas A y B (Figura 1)

La zona A cubre un área de 90,33 km²; se encuentra ubicada al norte del volcán y envuelve los sectores de Termales del Ruiz y Termales de Aguascalientes; está limitada por las coordenadas (con origen Bogotá) 1.045.000 al Norte, 868.000 al Este y 854.400 al Oeste, y al sur por la cota de 3950 m.s.n.m. La zona B se extiende en un área de 259.9 km²; incluye la zona de Botero-Londoño, Termales de San Vicente y Termales de Santa Rosa de Cabal; se encuentra limitada por las coordenadas X: 844.500; Y: 1.040.150. X: 844.500; Y: 1.032.350. X: 834.400; Y: 1.032.350 y la cota 3950 m.s.n.m.

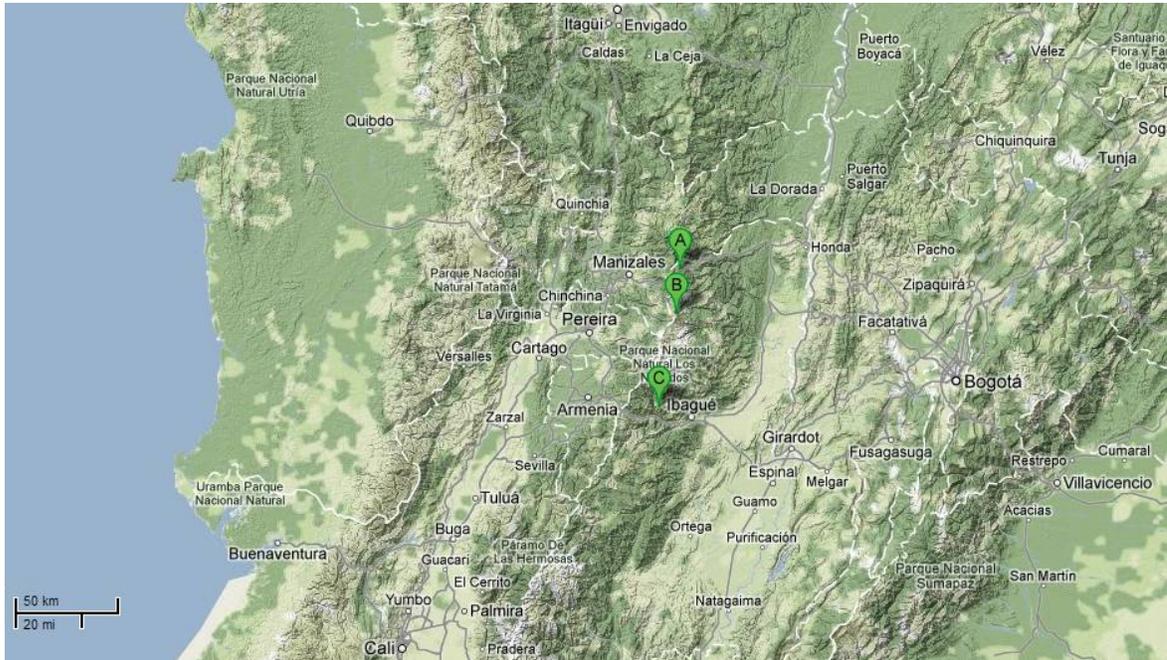


Figura 2 Mapa de localización del Complejo volcánico Cerro Bravo-Cerro Machín. Imagen modificada de google earth. (A) Volcán Cerro Bravo. (B) Volcán Nevado del Ruiz. (C) Volcán Cerro Machín.

El volcán Nevado del Ruiz (VNR), es un estrato volcán de altitud de 5400 m.s.n.m, localizado en los límites de los departamentos de Caldas y Tolima. Presenta estructura cónica aplanada y está cubierto a partir de los 4880 m por un espeso casquete glacial; cuenta al noroccidente con el cráter principal denominado Arenas y posee además dos cráteres adventicios: el Alto de la Piraña y el Cráter Olleta con elevaciones de 4550m y 4850 m respectivamente [CHEC *et al.*, 1983]. La actividad del VNR se presume inició durante el Pleistoceno hace aproximadamente 1,8 Ma desarrollando tres periodos eruptivos denominados desde el más antiguo hasta el más joven como “Ruiz ancestral”, “Ruiz antiguo” y “Ruiz reciente” [Thouret, J. C. *et al.*, 1990]

Estructuralmente, el Volcán Nevado del Ruiz se levanta en el cruce de dos sistemas de fallas, uno de ellos con dirección NNE-SSW, el cual corresponde al Sistema Palestina y el otro al sistema Villa María en dirección NE a EW.

Los registros de actividad recientes del VNR datan desde 1595, su actividad volcánica ha sido principalmente efusiva aunque también a presentado eventos explosivos con productos piroclásticos de diversa naturaleza como escorias, bombas y pumitas [CHEC *et al.*, 1983]. La composición varía desde andesitas basálticas a dacitas típicos de volcanes tipo calcoálcalinos [Borrero, C. *et al.*, 2009].

El Nevado del Cisne se encuentra entre los departamentos de Caldas y Tolima, y limita al norte con el volcán Nevado de Ruiz y al sur con el volcán Santa Isabel. Presenta un domo principalmente compuesto por andesitas y en menor proporción dacitas con un espesor de apilamiento lávico calculado de 700 m [CHEC *et al.*, 1983].

El volcán Santa Isabel se encuentra localizado en los límites de los departamentos de Risaralda, Caldas y Tolima en las coordenadas geográficas 4° 47' N y 75° 24' O a una distancia de 140 km al noroeste de Bogotá y 33 km al sureste de Manizales. Este volcán presenta una forma elongada en dirección NNE, alcanzando 4965 m de altura. Desde los 4700 m se encuentra cubierto por un casquete glacial de 7 km² que cubre totalmente la morfología volcánica. (<http://www.ingominas.gov.co/Manizales/Volcanes/Volcán-Nevado-de-Santa-Isabel/Generalidades.aspx>).

El volcán Santa Isabel es un estratovolcán constituido principalmente por apilamiento de coladas lávicas apoyado sobre un basamento prevolcánico constituido por el Batolito del Bosque y el Grupo Cajamarca, está afectado por fallas de diversas direcciones pero su tendencia tectónica principal está determinada por de fallas con rumbo NNE-SSW.

El Páramo de Santa Rosa es el más occidental entre los volcanes del área. Se trata de un estrato volcán relativamente antiguo en comparación con los otros volcanes descritos. Tiene una elevación de 4600 m y un diámetro de 7 a 8 km. [CHEC *et al.*, 1983].

La mayoría de las fallas de carácter local observadas en este volcán tienen rumbo NW-SW, sin embargo se observan lineamientos NNE-SSW paralelos al eje principal de la cadena volcánica [CHEC *et al.*, 1983]. Los productos principalmente efusivos de este volcán consisten de lavas de composición andesítica. Thouret, J.C. *et al.*, [1990] reporta dataciones radiométricas (K-Ar) de edad de $0,5 \pm 0.007$ Ma, y $2,3 \pm 0.1$ Ma para este páramo.

1.3 Antecedentes

Los modelos geoquímicos en sistemas acuosos es la aplicación de principios fisico-químicos a la interpretación de sistemas hidrogeoquímicos. Empezó hace más de 50 años como un intento de aplicar técnicas cuantitativas en la interpretación de las interacciones roca-agua.

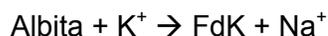
Los orígenes de los modelos geoquímicos se sitúan en tres trabajos clásicos [Garrels, R. M. et al., 1962], [Garrels, R. M. et al., 1967], [Helgeson, H. C., 1968]; este último trabajo, presenta el armazón teórico de la primera simulación directa de reacciones geoquímicas de manera dinámica, que en 1970 fue aplicada a sistemas de baja temperatura [Helgeson, H. C. et al., 1970].

Durante la década de los 70, una serie de programas de computador y bases de datos fueron desarrollados para realizar una amplia variedad de cálculos geoquímicos en sistemas acuosos [Bassett, R. L. et al., 1990]; [Mangold, D. C. et al., 1991]. Estas bases de datos y códigos evolucionaron considerablemente durante las décadas de 1980 y 1990 para incluir la simulación de muchos más procesos como por ejemplo los procesos de acoplamiento que incluyen reacción y transporte [Alpers, C. N. et al., 1992].

Para una mejor comprensión de la geoquímica hidrotermal se han desarrollado modelos de clasificación de las aguas y la determinación de su origen que se usan extensivamente en todas las fases de exploración y desarrollo de la energía geotermal [Arnórsson, S., 2000]. El propósito principal de los estudios geoquímicos durante la exploración es estimar la temperatura en profundidad e identificar las fuentes de aguas.

Los estudios de [Giggenbach, W., 1984; 1991; Giggenbach, W. F., 1988] en sistemas hidrotermales en todo el mundo mostraron que las concentraciones de los iones y cationes disueltos en las aguas y las composiciones de las rocas permiten inferir geoindicadores para determinar las condiciones de equilibrio de la interacción fluido-roca. Estos geoindicadores graficados en diagramas permiten clasificar las termales en tipos diferentes de aguas y a su vez estudiar las reacciones químicas involucradas en la formación y disolución de los minerales que se encuentran en los sistemas.

Giggenbach, W. F., [1988] presentó diagramas ternarios de las especies que se ven involucradas en los equilibrios químicos de las rocas; el diagrama Na, K y Mg (Si, Al y H₂O en exceso) representa el comportamiento de equilibrio de estos iones con respecto a los minerales según las reacciones:



Adicionalmente el diagrama Na-K-Mg-Ca, representa las reacciones de equilibrio de los iones en las aguas termales con la asociación mineral albita $[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8]$, moscovita $[\text{KAl}_2(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$, feldespato potásico (FdK) $[\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)]$, clinocloro $[(\text{Mg},\text{Fe}^{+2})_5\text{Al}((\text{OH})_8(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}))]$, calcita $[\text{CaCO}_3]$ y cuarzo $[\text{SiO}_2]$, típicos en muchas zonas de alteración hidrotermal [López, D. A., 1992].

Marini L., Y.A., [2003] usa estos diagramas para clasificar aguas en el sistema geotérmico de Miravalles-Costa Rica, definir su origen e identificar mediante modelos de camino de reacción los procesos que rigen la generación de aguas cloruradas neutras y cloruradas-sulfatadas en el sistema.

El marco geoquímico del sistema hidrotermal del volcán Nevado del Ruiz se empezó a entender con el estudio realizado en el año 1968 por la Central Hidroeléctrica de Caldas (CHEC) y el Ente Nazionale per L'Energia Elettrica (ENEL), en el que por primera vez se evalúa el potencial geotérmico del macizo volcánico del Ruiz; en este estudio, se propone la existencia de una anomalía regional en la zona y dos sistemas de circulación de agua separados. Tomado de [Alfaro C et al., 2002].

Este estudio aumentó, el interés por el conocimiento del potencial geotérmico y en 1983 la CHEC realiza un amplio trabajo de prefactibilidad para el desarrollo de energía geotérmica con el inventario de las fuentes termales del complejo Volcánico Cerro Machín- Cerro Bravo y hace una clasificación química de los tipos de agua dando una interpretación del origen de las mismas. [CHEC et al., 1983].

López, D. A., [1992] clasifica las manifestaciones termales del Ruiz basado en la cantidad de sólidos disueltos totales (TDS) y los principales iones presentes, en 5 tipos de aguas: Sulfato-ácidas diluidas, bicarbonatadas diluidas, sulfato-ácidas salobres, bicarbonatadas salobres y aguas cloruradas neutras salobres. Las aguas sulfato-ácidas predominan sobre la falla Villamaria-Termales y, en menor medida, cerca de la Falla de Palestina lo que sugiere que la actividad sísmica en las fallas está estrechamente relacionada con el sistema hidrotermal. La alta permeabilidad de estas dos fallas parece que permite la migración de los gases magmáticos a baja profundidad donde se mezclan con las aguas subterráneas para producir las aguas sulfatadas-acidas. A su vez, [López, D.A.,1992] hace distinción entre las aguas diluidas y salobres, las aguas diluidas se caracterizan por tener Ca^{2+} como el catión dominante, en contraste, las aguas salinas o salobres, tienen al

Na⁺ como su principal catión. Las aguas bicarbonatadas tienen ocurrencia en diferentes puntos alrededor del Volcán y las cloruradas neutras están agrupadas al occidente del mismo, en la zona donde se ubican los puntos del “grupo Botero Londoño”. Las aguas bicarbonatadas salobres hacen su aparición al NNE (nornoroeste) y están separadas por un sistema de aguas sulfatadas ácidas. Las aguas sulfatadas ácidas no parecen mezclarse con las cloruradas neutras ni con el sistema de aguas bicarbonatadas, pues un proceso de mezcla entre lados opuestos del volcán parece improbable.

Los estudios isotópicos hechos por [Sturchio, N., 1988] sugieren que las aguas del Nevado del Ruiz son de origen predominantemente meteórico. Únicamente las aguas más salinas tienen un ligero desplazamiento isotópico hacia aguas magmáticas cuyo aporte es inferior al 10%; determinaron un tiempo de residencia aproximado de 15 años para Aguas Calientes y entre 100 – 150 años para Termal del Ruiz y entre 8 y 25 años para Botero Londoño y La Piscina.

El inventario de fuentes termales del Parque Nacional Natural de los Nevados [Alfaro C et al., 2002], basados en los datos de la CHEC (1983) distribuye de acuerdo a la cercanía geográfica y característica química en 9 grupos las fuentes termales de toda la zona; 45 manantiales termales se asociaron al volcán nevado del Ruiz quedando distribuidas en 3 grupos, los grupos 2, 4 y 6. 15 fuentes termales ubicadas al norte y oriente del volcán pertenecen al Grupo 2; el Grupo 4 está conformado por 10 manantiales termales ubicados al occidente del VNR, volcán El Cisne y Nevado de Santa Isabel y el Grupo 6 está comprendido por 15 manantiales termales ubicados en la zona de Santa Rosa de Cabal donde el Páramo de Santa Rosa es el aparato volcánico más cercano. (Figura 3)

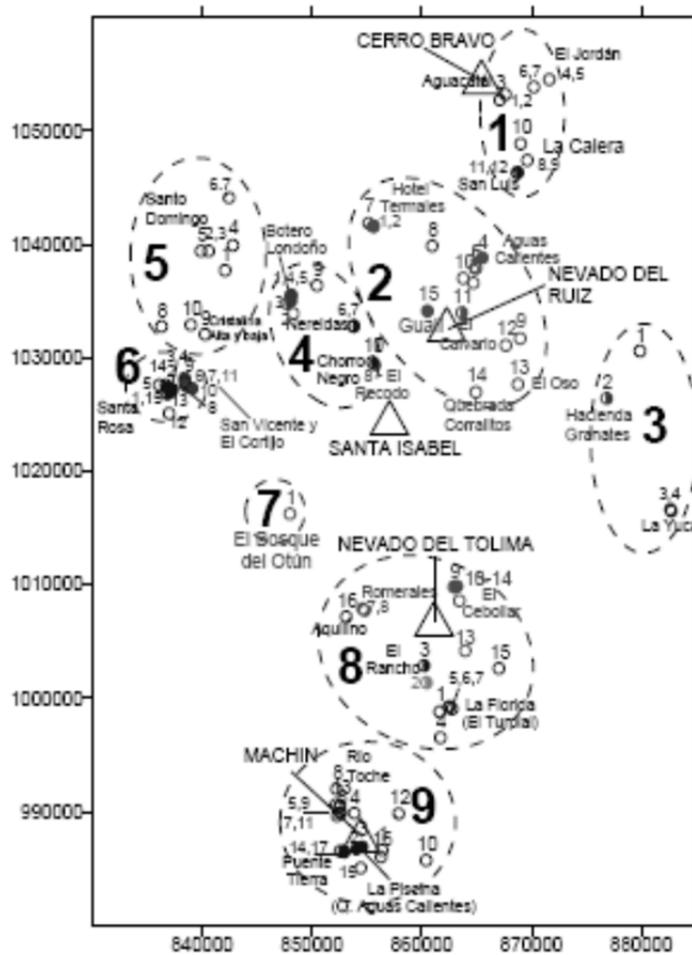


Figura 3 Inventario de fuentes termales en el PNNR. Grupo 2- 4 y 6 asociados al volcán Nevado del Ruiz. Tomada de: [Alfaro C et al., 2002]

2 Metodología.

El planteamiento metodológico para el cumplimiento secuencial de los objetivos comprendió diversas etapas.

Como primera etapa se revisó la bibliografía accesible de los estudios geológicos, vulcanológicos y geoquímicos del área y tema de estudio.

Dentro de la segunda etapa se efectuaron trabajos de campo en la zona de estudio, donde se colectaron muestras de fase líquidas, gaseosas y de roca.

En tercer lugar, se realizó el análisis de laboratorio de las muestras recolectadas en campo para obtener la composición geoquímica de las muestras de agua y caracterizar las rocas mineralógica y química.

El tratamiento estadístico de los datos analíticos, acompañó la clasificación e interpretación geoquímica.

Dada la interpretación de los datos de geoquímica de fluidos y roca, se estableció como última etapa el modelado de la interacción. Se seleccionó el programa, base de datos y muestras que permitieron acercarse a las condiciones de estabilidad del sistema; se plantearon diferentes mecanismos de reacción en el sistema para la realización de cálculos de especiación-solubilidad y cálculos geotermométricos a partir de los datos obtenidos en las surgencias termales.

2.1 Recopilación Bibliográfica

La consulta bibliográfica abarcó los principales trabajos realizados en las áreas de geoquímica, vulcanología y los diferentes modelos planteados del sistema hidrotermal magmático del volcán nevado del Ruiz.

Como principales fuentes bibliográficas se consultaron los informes internos del Servicio Geológico Colombiano y diferentes tesis a nivel de pregrado, maestría y doctorado, las

bases de datos electrónicas y los trabajos recopilados en los volúmenes especiales 40 y 41 del Journal of Volcanology and Geothermal Research volúmenes dedicados a la geología y geoquímica del VNR.

2.2 Toma de muestras en Campo

Durante dos campañas desarrolladas en Julio del 2010 y Enero del 2011; se recolectaron 35 muestras de agua termal, que comprendieron los sectores norte del volcán, las zonas al occidente (municipio de Villa María-Caldas) y el municipio de Santa Rosa de Cabal, Risaralda.

Las muestras de roca encajante fueron recolectadas en afloramientos, quebradas y escarpes cercanos a los afluentes termales por el equipo de cartografía asociado al proyecto, de las muestras de roca recolectadas, se seleccionaron 4 muestras para análisis geoquímicos de roca total y para el análisis mineralógico.

Los muestreos y las mediciones *in situ* se llevaron a cabo siguiendo los procedimientos validados y establecidos en el Instituto Colombiano de Geología y Minería- INGEOMINAS ahora Servicio Geológico Colombiano (SGC) que a su vez, sigue las metodologías del Standard Methods 1995 y [Giggenbach W.F., G. R. L., 1989]. Con estos procedimientos se trata de satisfacer y garantizar la estabilidad de las muestras destinadas para análisis de laboratorio, mediante un correcto almacenamiento y transporte.

En cada punto se realizaron determinaciones *in situ* tales como pH [Martinez C. *et al.*, 2009], conductividad eléctrica [Bobadilla L, 2009], temperatura ambiente y de surgencia.

La metodología seguida para el muestreo fue la misma en cada punto y consistió en la localización del nacimiento (coordenadas y elevación con GPS), una descripción del manantial, lugar de emergencia, litología, extensión, características geológicas y naturaleza del terreno, seguido por la medición de la temperatura, pH y conductividad eléctrica con un equipo multiparámetro marca Thermo Orion Modelo 5 star. (Figura 4)



Figura 4 Determinación de parámetros fisicoquímicos (temperatura, conductividad y pH) en el nacimiento Principal del Manantial San Vicente.

El electrodo del equipo multiparámetro fue previamente calibrado utilizando los estándares adecuados. La conductividad eléctrica fue calibrada con soluciones estándar de KCl 0,01M de 84 μS , 1413 μS y 12880 μS , marca Extech. El pH se calibró con soluciones buffer de pH 4.0, 7.0 y 10.0 (a 20°C). Las medidas de temperatura, conductividad eléctrica y pH tienen una precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$, $\pm 2 \%$ y de $\pm 0,01$ respectivamente.

Las muestras recolectadas en cada punto se almacenaron en frascos plásticos con tapa de seguridad. En cada estación se recolectó una muestra de un litro para análisis de aniones, una muestra de 125 ml para cationes y una muestra de 125 ml para isótopos, La muestra de un litro para análisis de aniones se tomó bajo el espejo de agua sin tratamiento previo; al finalizar el muestreo diario se realizó sobre ésta, análisis de alcalinidad por método volumétrico utilizando ácido clorhídrico 0.01N previamente estandarizado. La muestra de 125 ml para análisis de cationes fue filtrada y acidificada con HNO_3 65 % (G.R.) con el fin de prevenir la precipitación de cationes y de algunos metales en traza. Las muestras de 125 ml para la determinación de los isótopos estables del agua (D) y (^{18}O) se tomaron libres de aire, evitando la presencia de burbujas en el interior del frasco y fueron selladas bajo el espejo de agua. Cada una de las muestras se rotularon debidamente en el punto de muestreo teniendo como identificación el número de plancha 1:25000, el consecutivo, la fecha, la referencia del análisis a realizar y un nombre establecido según las características del sitio de muestreo y fueron almacenadas a temperatura estable de 4°C.

2.3 Métodos analíticos y Procedimientos

Las muestras recolectadas fueron analizadas en el Laboratorio de Aguas del SGC. A cada muestra se le determinó los aniones y cationes mayoritarios (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl , SO_4^{-2}) y los contenidos de boro (B), sílice (SiO_2), litio (Li^+), hierro (Fe), manganeso (Mn) y mercurio (Hg), utilizando diversos métodos analíticos que se presentan en la

Elemento	Metodología
Al^{+3}	Absorción Atómica
B	Curcumina.
Ca^+	Absorción Atómica
Cl^-	Potenciometría
F	Potenciometría
Fe	Absorción Atómica
HCO_3^-	Volumétrico.
K^+	Absorción Atómica
Li^+	Absorción Atómica
Mg^{+2}	Absorción Atómica
Mn^{+2}	Absorción Atómica
Na^+	Absorción Atómica
SiO_2	Colorimetría
SO_4^{2-}	Turbidimetría.

Tabla 1. Métodos analíticos usados en la medición de los diferentes iones en las aguas en los laboratorios del SGC.

Los elementos mayores SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , CaO , K_2O y elementos menores P_2O_5 , MnO , Cr_2O_3 , de las muestras de roca total fueron determinados en el laboratorio ACME Labs por el método ICP-OES, después de fusión de 0,2 g de muestra con metaborato/ tetraborato de litio y digestión en ácido nítrico. La pérdida de ignición (LOI) fue obtenida por la diferencia en peso antes y después de la ignición a 1000 °C.

2.4 Análisis de Resultados

2.4.1 Análisis estadístico.

El control de calidad de los resultados de análisis químicos se efectuó calculando el balance iónico (IB), el cual es ampliamente utilizado como medio de verificación [Nordstrom, D. K., 2007].

Este método se basa en la desviación porcentual respecto a la electronegatividad de las especies según la fórmula:

$$IB(\%) = \frac{\sum \text{Cationes} - \sum \text{Aniones}}{\sum \text{Cationes} + \sum \text{Aniones}} \times 100$$

Para la totalidad de las muestras, se determinó el balance iónico y se excluyeron aquellos datos que excedan +/-12% de IB, a su vez también se realizó una prueba de significancia del coeficiente de correlación y un análisis multivalente; mediante la utilización de una matriz de coeficientes de correlación de Pearson (r) para todos los puntos utilizando los principales parámetros fisicoquímicos medidos, con el fin de obtener la mayor cantidad de información de los análisis químicos.

2.4.2 Evaluación geoquímica

Se utilizaron diagramas ternarios basados en las concentraciones relativas de los iones mayoritarios Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} [Nicholson, K., 1993] para la clasificación de las aguas, y los diagramas de Schoeller Berkaloff para observar el contenido iónico de las aguas en áreas bien diferenciadas. Estos diagramas fueron construidos usando el programa Easy-Chem, desarrollado por el Departamento de Ingeniería de la Universidad Politécnica de Cataluña.

Para determinar y evaluar la procedencia de las aguas termales se utilizó el diagrama triangular de los aniones propuesto por Giggenbach y Goguel en 1989 [Giggenbach W.F., G. R. L., 1989], de modo similar, se utilizaron los diagramas ternarios de especies conservativas no formadoras de rocas $\text{Cl}^- \text{B}^{3+} \text{Li}^+$ [Giggenbach, W. F., 1990] para trazar orígenes comunes de las fuentes y se utilizó el diagrama $\text{Na}^+ \text{K}^+ \text{Mg}^{2+} \text{Ca}^{2+}$ para evaluar la evolución de las aguas termales [Giggenbach, W., 1984]

La inferencia de temperatura se realizó utilizando geotermometría; los geotermómetros usados son geotermómetro de sílice, Na^+/K^+ , $\text{Na}^+-\text{K}^+-\text{Ca}^{2+}$, Na^+/Li^+ , $\text{Na}^+-\text{K}^+-\text{Mg}^{2+}$, $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$, $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ [Nicholson, K., 1993].

Los análisis microscópicos y geoquímicos de las muestras de roca permitieron estipular las fases minerales de algunas de las litologías presentes en los afluentes termales y determinar la composición química de cada una de las fases minerales que comprenden estas litologías.

2.4.3 Modelado interacción fluido-Roca.

Para el modelado de la interacción fluido-roca y la determinación de la evolución de las aguas se evaluaron las características del sistema geotermal desde las manifestaciones puntuales presentes en el sistema. Dado que el sistema presenta multicomponentes y multifases se utilizaron los programas de simulación geoquímica-termodinámica PHREEQC [Parkhurst, D. L. et al., 1999] y CHILLER [Reed, M. H. et al., 1990].

PHREEQC es un software libre desarrollado por el Servicio Geológico de los EEUU (USGS), diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos geoquímicos en aguas de baja temperatura, trabaja con diferentes bases de datos termodinámicos como iso, llnl, minteq, PHREEQC, phreeqd, wateq4f [Parkhurst, D. L. et al., 1999]. CHILLER, es un programa desarrollado en los años 70 para procesos químicos complejos y para cálculos de equilibrios químicos de multicomponentes heterogéneos entre fases sólidas, líquidas y gaseosas. Este programa posee una base de datos termodinámica denominada SOLTHERM, que hasta los años 90 fue evaluada y mejorada continuamente por los autores del programa [Reed, M. H. et al., 1990]. El programa PHREEQC es el software que satisface mejor las condiciones para el modelado del sistema facilitando la generación de:

Cálculos de **especiación-solubilidad** con el objeto de determinar la distribución de las especies en equilibrio y evidenciar el estado de equilibrio-desequilibrio de las reacciones heterogéneas presentes en el sistema.

Cálculos de **modelos geotermométricos** con el objeto de determinar situaciones de equilibrio, temperatura y pH en el reservorio a partir de datos de superficie.

Cálculos de un **modelo de evolución** del sistema con el objeto de simular un proceso de evolución del sistema basado en el equilibrio de fases (gas-líquido-sólido).

Para los diferentes planteamientos de los modelos se realizó una previa elección del código más adecuado, revisión de los datos termodinámicos y calidad de los datos analíticos de cada una de las fases el mejor ajuste de los cálculos.

Para el modelado de evolución se consideraron 2 escenarios: a) Equilibrio del gas volcánico con el condensado de vapor de agua que reacciona con la roca y se encuentra en equilibrio total con la asociación mineral y con adición de CO₂, y b) Reacción del gas volcánico con agua que a su vez reacciona con la roca que se equilibra totalmente con la asociación mineral con adición constante de CO₂.

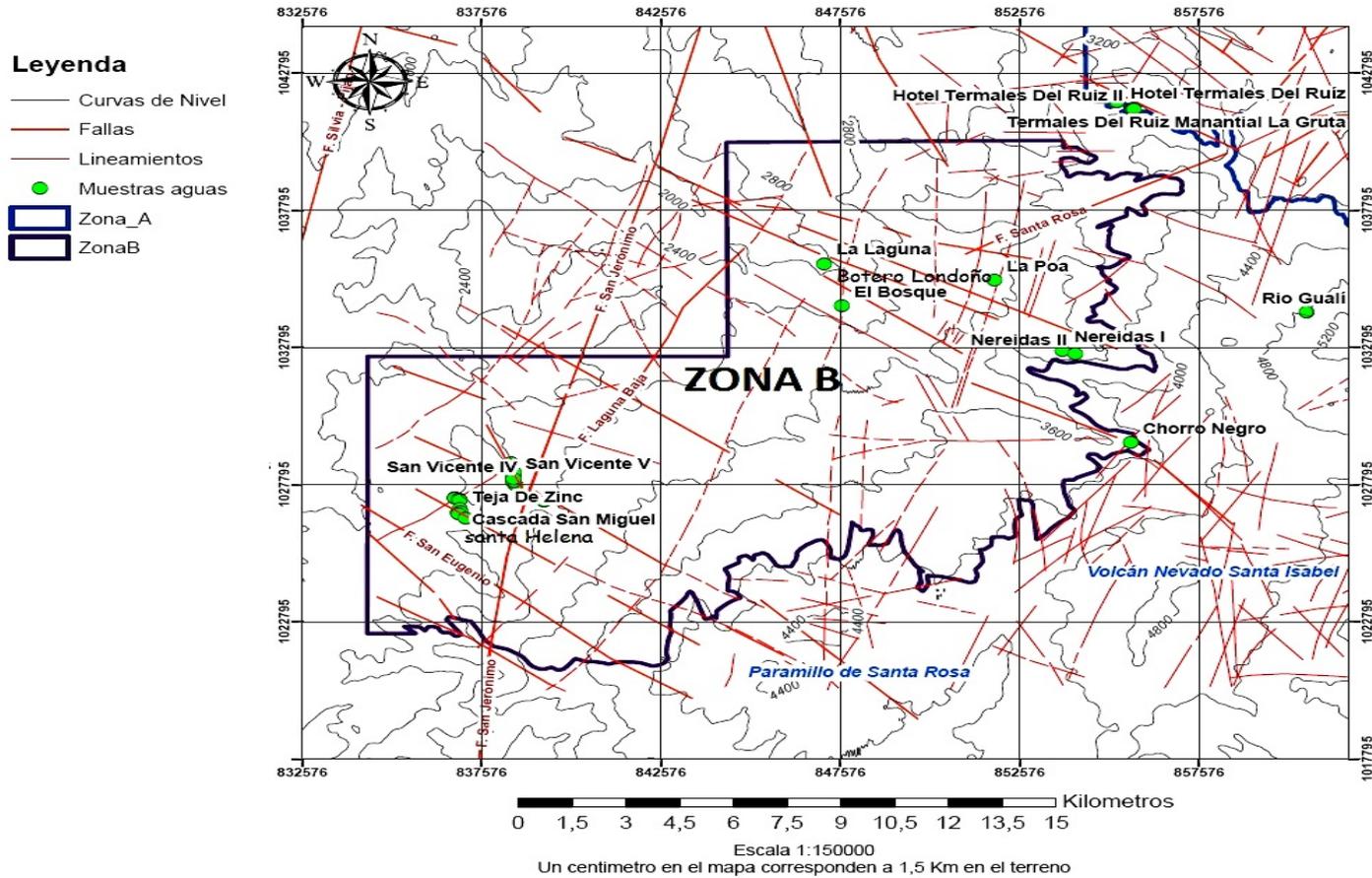
3 Características geoquímicas de las fuentes termales.

Las 35 muestras de agua recolectadas en las campañas de campo en las zonas A y B (Anexo 1), fueron agrupadas siguiendo los parámetros establecidos por [Alfaro C et al.,2002], según su posición geográfica de la siguiente manera: (Figura 3)

- Grupo 2: Río Gualí, Aguas Calientes I y II, Hotel Termales del Ruíz I y II, Termales del Ruiz La Gruta y El Calvario (Figura 5),
- Grupo 4: El Bosque, Botero Londoño la Piscina, Geissers Botero Londoño, Nereidas I y II, Chorro Negro, La Poa, La Laguna y (Figura 6)
- Grupo 6: 20 fuentes en los reconocidos balnearios de San Vicente, Santa Rosa y nacimientos de Santa Helena (Figura 6).

Los resultados detallados de las especies químicas (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_3^{4-} , F^- , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} ; Fe^{3+} , Mn^{3+} , SiO_2 , Li^+ ; Hg , B^{3+}) y de los parámetros fisicoquímicos como temperatura, conductividad y pH pueden observarse en el Anexo 2

Figura 6 Localización de las fuentes termales en la zona B del VNR. Fuentes termales pertenecientes al grupo 4 Y 6.



3.1 Selección de las muestras. Análisis estadístico.

El agua posee la característica de ser eléctricamente neutra; la suma de los miliequivalentes de los cationes debe ser aproximadamente igual a la suma de los miliequivalentes de los aniones. Esta característica permite evidenciar desbalances iónicos y errores analíticos a la hora de la selección de las muestras. El balance iónico es normalmente utilizado en aguas termales para verificar la fiabilidad de los análisis, siendo considerados coherentes aquellos resultados que no excedan el +/-12% de balance iónico (IB) según [Nordstrom, D. K. et al., 1989] según la fórmula:

$$IB(\%) = \frac{\sum \text{Cationes} - \sum \text{Aniones}}{\sum \text{Cationes} + \sum \text{Aniones}} \times 100$$

El histograma del balance iónico (Figura 7) de las diferentes muestras analizadas en esta tesis, deja ver que el 66% cumplen un IB menor al límite de +/-12%. De las 9 muestras con IB >12%; 7 exhiben pH muy ácidos, atribuida principalmente a que una fracción no despreciable de especies sulfáticas está presente como HSO_4^- y no como SO_4^{2-} lo que genera un desequilibrio entre las cargas aniónicas y catiónicas. [CHEC et al., 1983] limitando su uso como datos de entrada en un modelado.

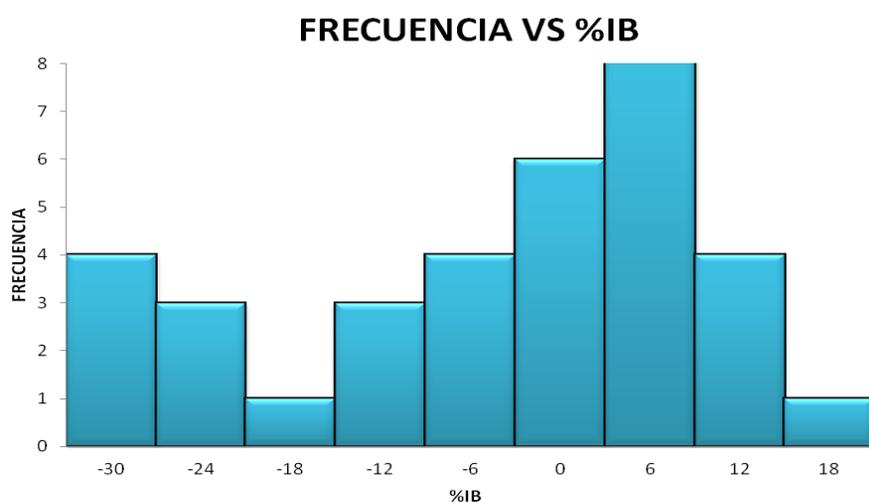


Figura 7 Histograma de la desviación del Balance Iónico (IB) de los análisis disponibles en los 35 puntos de muestreo; 9 muestras superan el límite de 12%.

El análisis estadístico multivariable de los diferentes datos permite detectar, comparar y hallar relaciones lineales entre dos variables aleatorias, para lo cual se usa entre otros, matrices de correlación. La matriz de correlación es una tabla de doble entrada donde se muestra una lista multivariable horizontal y la misma lista verticalmente con el correspondiente coeficiente de correlación de Pearson (r) que permite estudiar el grado de relación lineal existente entre dos variables cuantitativas, se obtiene normalizando el promedio de las desviaciones de la medias en las dos variables correlacionadas y se expresa con un número que va desde 0 a 1. El modelo mide y muestra la interdependencia entre relaciones asociadas o entre cada pareja de variables y todas al mismo tiempo.

En la Tabla 2 se presenta la matriz de los Coeficientes de Correlación de Pearson (r) obtenida para 13 parámetros evaluados en 25 puntos de muestreo que están dentro del rango IB <12%. El test de significancia [Swans, A. R. H. *et al.*, 1995] para un número de valores igual a 25 consideró un nivel de probabilidad (p) igual a 0,001 (99,99 %); solo si el valor de r es superior a $\pm 0,62$ es estadísticamente significativo.

El análisis multivariable de la matriz de correlación nos indica la existencia de grupos de variables con comportamiento similar que presentan correlaciones significativas entre ellas. Para el conjunto de 25 fuentes termales analizadas se identifican variables que correlacionan positiva o negativamente (Tabla 2) como son: HCO_3^- , Ca^{+2} y Mg^{+2} especies presentes en aguas superficiales y Cl^- , Na^+ y K^+ iones característicos de aguas profundas. Por ejemplo, se observa, una correlación positiva del boro B^{+3} con el cloruro (Cl^-) y litio (Li^{+2}); iones indicativos de procesos relacionados con gases volcánicos (color verde en la Tabla 2, [Arnórsson *et al.*, 2007]), mientras otros iones o complejos muestran una distribución aleatoria.

MODELACIÓN GEOQUÍMICA DE LAS INTERACCIONES FLUIDO-ROCA EN EL VOLCÁN NEVADO DEL RUIZ- FLANCO NOROCCIDENTAL, COLOMBIA

Tabla 2 Matriz de coeficientes de correlación de Pearson (r). Los valores marcados en amarillo indican aquellas correlaciones que cumplen el test de significancia con una probabilidad del 99,99 %. Verde: cumplen con el test de significancia y relación entre: Cl⁻, B⁺³ y Li⁺²

	<i>Alc Total</i>	<i>HCO₃⁻</i>	<i>Cl⁻</i>	<i>SO₄²⁻</i>	<i>F</i>	<i>Na⁺¹</i>	<i>K⁺¹</i>	<i>Ca⁺²</i>	<i>Mg⁺²</i>	<i>Fe⁺³</i>	<i>Mn⁺³</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Li⁺²</i>	<i>Hg</i>	<i>B⁺³</i>
Alc Total	1.00														
HCO₃⁻	1.00	1.00													
Cl⁻	-0.63	-0.63	1.00												
SO₄²⁻	-0.18	-0.17	-0.34	1.00											
F-	-0.29	-0.28	-0.07	0.80	1.00										
Na⁺¹	-0.63	-0.63	0.97	-0.25	0.05	1.00									
K⁺¹	-0.54	-0.54	0.89	-0.28	0.08	0.94	1.00								
Ca⁺²	0.67	0.66	-0.33	-0.17	-0.34	-0.37	-0.35	1.00							
Mg⁺²	0.88	0.87	-0.58	-0.27	-0.44	-0.60	-0.49	0.82	1.00						
Fe⁺³	0.05	0.06	0.14	0.18	0.11	0.23	0.11	0.07	-0.07	1.00					
Mn⁺³	-0.55	-0.54	0.37	0.43	0.46	0.43	0.29	-0.11	-0.54	0.45	1.00				
SiO₂	0.70	0.69	-0.16	-0.57	-0.47	-0.21	-0.08	0.46	0.71	-0.22	-0.68	1.00			
Li⁺²	-0.65	-0.64	0.39	-0.19	-0.03	0.39	0.37	-0.26	-0.38	-0.22	0.38	-0.30	1.00		
Hg	-0.09	-0.10	0.60	-0.35	-0.21	0.53	0.45	-0.13	-0.19	0.14	-0.03	0.25	-0.20	1.00	
B⁺³	-0.66	-0.66	0.93	-0.32	0.00	0.93	0.87	-0.30	-0.55	0.11	0.44	-0.20	0.62	0.42	1.00

3.2 Características fisicoquímicas de las fuentes termales.

La composición química de las aguas termales generalmente refleja el marco geotérmico en el que se desarrollan y los factores que la controlan. Los iones presentes en los manantiales termales HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} ; Fe^{3+} , Mn^{3+} , SiO_2 , Li^+ , B^{3+} , permiten realizar una clasificación general del tipo de agua y a su vez nos brindan mayor información del origen y evolución del sistema.

3.2.1 Diagramas de Schoeller-Berkaloff

En los diagramas de Schoeller- Berkaloff se compara el logaritmo de las concentraciones de los componentes mayoritarios unidos por línea recta. La razón entre las composiciones de dos analitos es representada por la pendiente de la línea y permite identificar el tipo de agua en función del anión y catión de mayor concentración y observar el contenido iónico total de las aguas.

Al apreciar la totalidad de las emanaciones correspondientes al grupo 2 (Figura 8-A) en el diagrama Schoeller- Berkaloff se evidencia concentraciones altas de SO_4^{2-} clasificándolas en aguas sulfatadas ácidas.

De acuerdo a la proporción de cationes mayoritarios se puede apreciar que el agua de “Rio Gualí” es de tipo cálcico mientras que “El Calvario” muestran características magnésico- cálcicas. y “Aguas Calientes I y II”, “Hotel Termales del Ruiz I y II” y “Termales del Ruiz- Manantial la Gruta” tienen tipología magnésico- sódica (Figura 8-A).

En la zona Botero- Londoño-Grupo 4 (Figura 8-B) los manantiales presentan mayor concentración de Cl^- y menor concentración de SO_4^{2-} comparado con el grupo 2. El grupo 4 se pueden dividir en dos subgrupos de características fisicoquímicas semejantes; el primero conformado por los manantiales El Bosque, La Piscina, Geisser y La Laguna que exhibe concentraciones altas de Cl^- y Na^+ lo que permite clasificarlos como cloruradas sódicas y el segundo grupo conformado por los manantiales Nereidas I y II y Chorro Negro y La Poa con significativos contenidos de HCO_3^- y SO_4^- , clasificando a “Nereidas I- II” y “Chorro Negro” como sulfatadas-bicarbonatadas sódicas y a la fuente termal “La Poa” como bicarbonatada- sulfatada magnésica.

Diagrama (B)

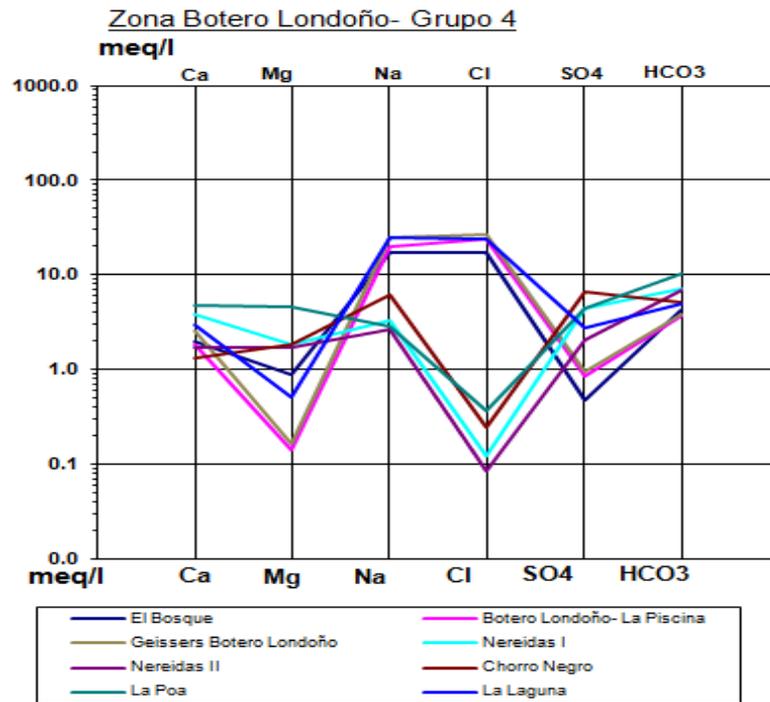


Diagrama (C)

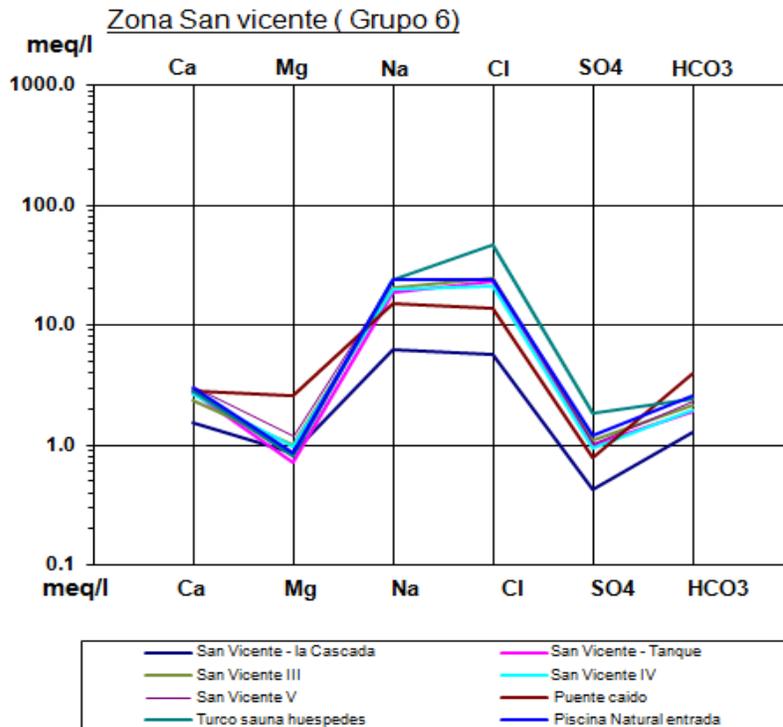


Diagrama (D)

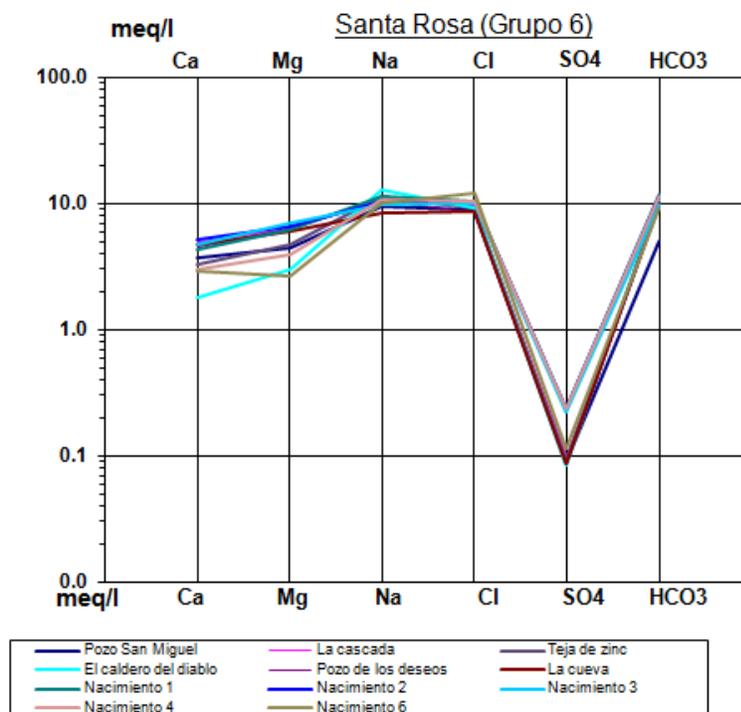


Figura 8 Diagramas de Schoeller-Berkaloff para la clasificación hidroquímica de las 35 fuentes termales (A) Grupo 2 ; (B) Grupo 4 , y (C) y (D) Grupo 6: con subgrupo San Vicente- Santa Rosa respectivamente. Las concentraciones en la escala logarítmica de las figuras A-C alcanzan cerca de 100 meq/l mientras en la figura D cerca de 10 meq/l

3.2.2 Aniones mayoritarios de las aguas termales. Diagrama de Giggenschbach Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^-

El diagrama de [Giggenschbach, W. F., 1988] es usado para relacionar el contenido de los aniones mayoritarios Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- con la proveniencia de los fluidos y los procesos ocurridos en el ascenso en la superficie, fue ideado para sistemas magmáticos hidrotermales, pero en la actualidad se usa para todas las manifestaciones termales. El diagrama divide las aguas de acuerdo con el contenido de cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-) y a su vez divide el triángulo en zonas (Figura 9). En la sección inferior derecha se observa dominio de las aguas periféricas; este campo se caracteriza por la existencia de aguas que aun habiendo interactuado con la roca no han alcanzado el equilibrio con ella. En el extremo del cloruro se presenta la zona de dominio de las aguas maduras en donde están las aguas que se encuentran en equilibrio con la roca y

en la sección izquierda del triángulo se determinan aguas de procedencia o influencia volcánica. En la zona central de la base del triángulo se encuentran las aguas vapor calentadas sulfatadas ácidas de origen hidrotermal como sulfatadas-cloruradas ácidas de origen magmático.

La composición aniónica representada en la Figura 9 de los manantiales de la zona norte del VNR indica un alto aporte de sulfatos. Los manantiales de Hotel Termales del Ruiz, Aguas Calientes y La Gruta, reflejan un aporte significativo de un fluido de origen volcánico-magmático revelado por el bajo pH (<2) y las altas concentraciones de cloruros y sulfatos [Alfaro C et al., 2002]. Estas aguas sulfato ácidas son frecuentes en sistemas geotermales volcánicos asociados generalmente a volcanes andesíticos y los bajos pH son causados por HCl y/o HSO_4^- , donde el buffer de pH $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ es capaz de disolver las rocas huéspedes por las que circulan, causando muy altas conductividades y muy altas cantidades de sólidos disueltos [Arnórsson, S. et al., 2007].

Las fuentes termales el Calvario y Rio Gualí a pesar de su cercanía al VNR divergen del resto del grupo de manantiales por presentar aún más altas concentraciones de sulfatos y más bajas concentración de Cloruros con un $\text{pH} > 2$, lo que es características de aguas termales calentadas por vapor; hecho que se presenta generalmente por la absorción y condensación de vapor y gases por parte de aguas subterráneas donde la condensación exotérmica del vapor conduce al calentamiento de las aguas en contacto con la pluma ascendente de vapor y gas [Arnórsson, S. et al., 2007].

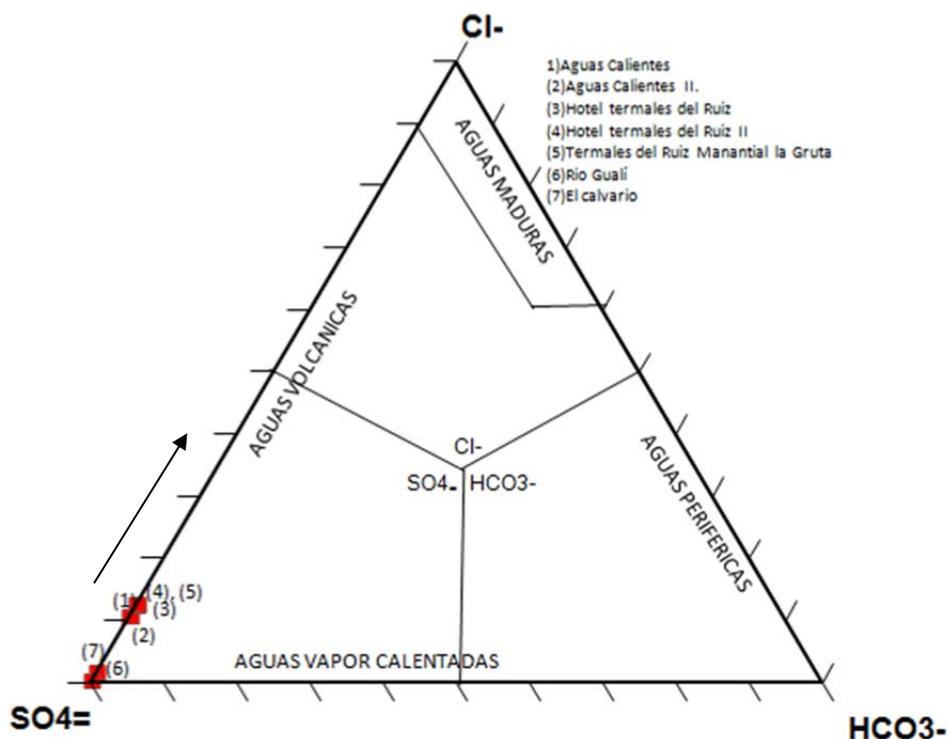


Figura 9 Diagrama ternario (SO_4^{2-} , HCO_3^- y Cl^-) para los manantiales muestreados en la zona norte VNR. La fecha indica aumento en la concentración de Cl^- .

Los fluidos del grupo 4 varían composicionalmente, la mayoría presentan altas concentraciones de cloruros y pH neutros. Los manantiales La Piscina - Botero Londoño”, “Geisers”, “La Laguna” y “El Bosque” indican fluidos equilibrados que retienen la composición química original de profundidad como aguas maduras de reservorio (Figura 10), este alto contenido de cloruros requiere 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, W. F., 1988]

El resto de manantiales pertenecientes a este grupo poseen una composición aniónica sulfato-bicarbonatada formada por mezclas de aguas calentadas por vapor, bicarbonatadas y sulfatadas que no reciben contribución de agua clorurada hidrotermal [Alfaro C et al., 2002]

Las aguas vapor calentadas tipo bicarbonatadas como se observa en los manantiales 7b, 5b y 8b de la Figura 10 son el resultado de altos contenidos del CO_2 en el vapor de los

sistemas hidrotermales [Arnórsson, S. *et al.*, 1995]. La mezcla con H_2S y su oxidación a HSO_4^- genera un desplazamiento hacia aguas sulfatadas. Si el vapor es rico en CO_2 , y HSO_4^- se pueden formar aguas sulfatadas-bicarbonatadas relativamente ácidas [Arnórsson, S. *et al.*, 2007] como se observa en la fuente Chorro negro.

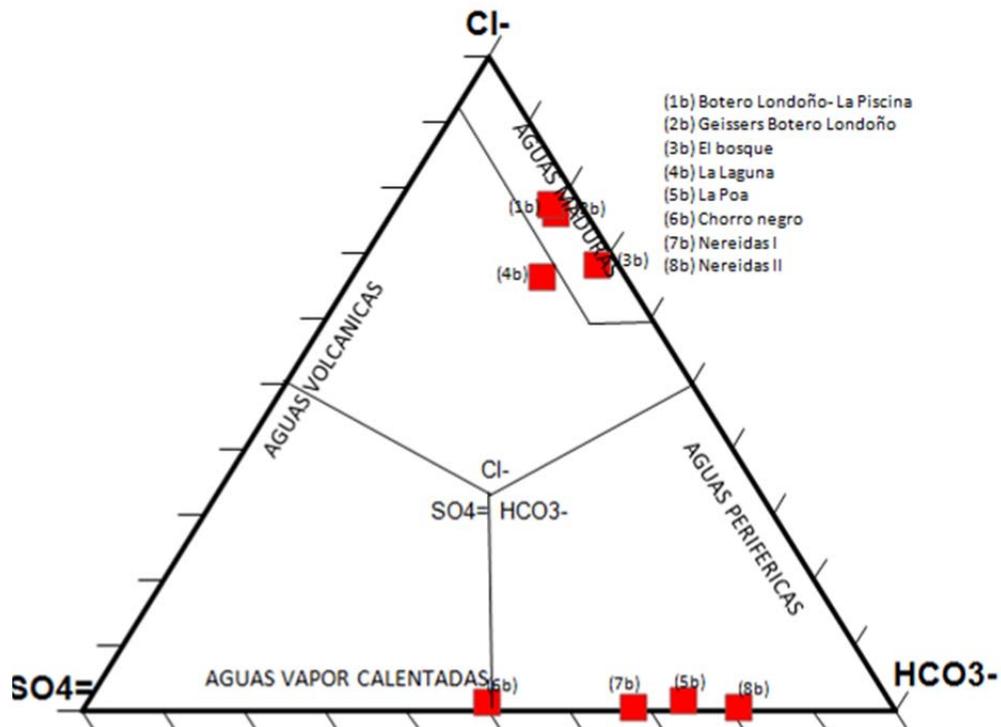


Figura 10 Diagrama aniónico ternario para los manantiales muestreados en la zona occidental Botero Londoño.

En el caso de las fuentes termales pertenecientes al grupo 6, se vuelve a observar aguas equilibradas de clasificación cloruradas cayendo en el campo de aguas maduras (Termales 1c a 8c en la Figura 11-A).

La mezcla de estas aguas con aguas subterráneas ricas en bicarbonato, tal como son las aguas meteóricas, las convierten en aguas bicarbonatadas con baja concentración de Cl^- , generando un desplazamiento hacia las aguas periféricas como se observa en las fuentes 10c a 20c de la Figura 11 -B.

Diagrama A

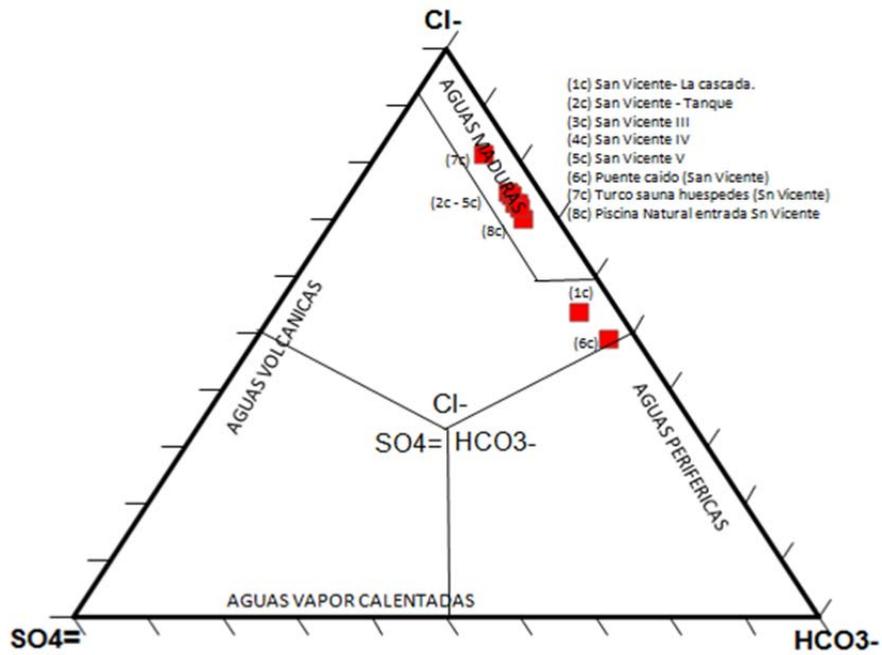


Diagrama B

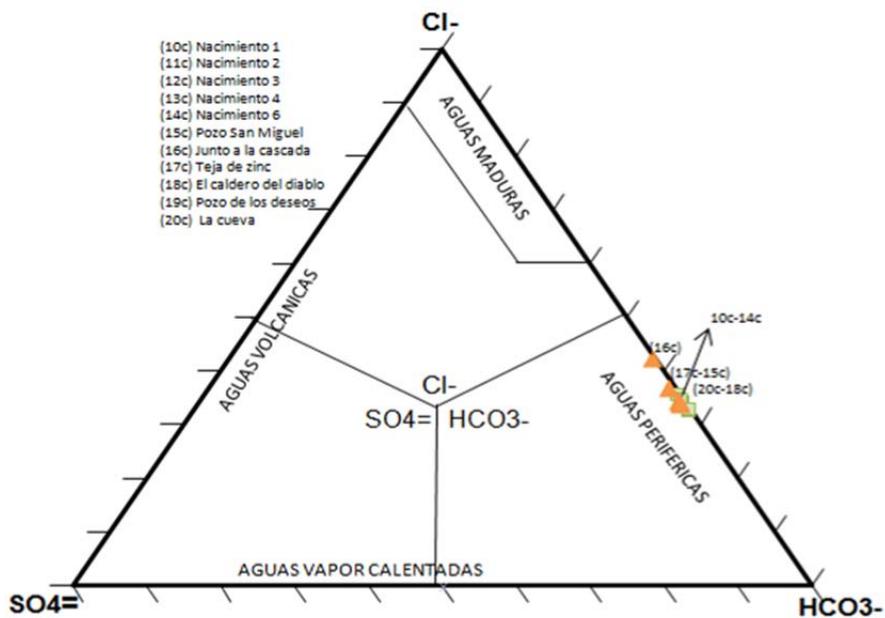


Figura 11 Diagrama aniónico ternario para los manantiales muestreados en la zona Santa Rosa de Cabal. Diagrama A Subzona San Vicente. Diagrama B Santa Rosa.

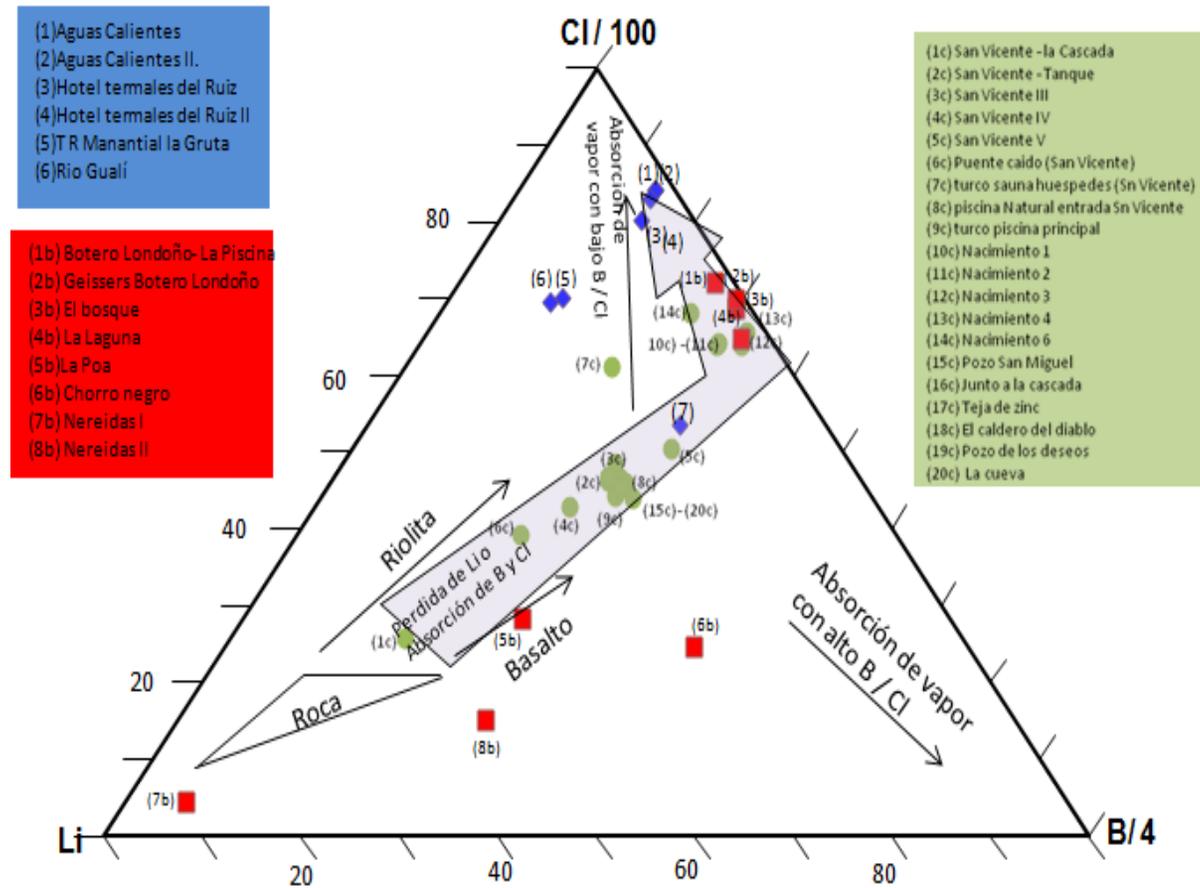
3.2.3 Diagrama Cl-B-Li.

Giggenbach, W. F. et al., [1989] propuso la utilización de componentes estables, los cuales llamaron elementos conservativos para crear el diagrama ternario Cl-Li-B.

El B, que se encuentra disuelto como H_3BO_3 o H_2BO_3 ; es un elemento con una alta movilidad en sistemas hidrotermales [*Arnórsson, S. et al.*, 1995]. Suele estar asociado a la diferenciación magmática final y raramente se encuentran en las rocas y en las aguas derivadas de la alteración de las mismas; sin embargo son relativamente abundantes en la fase acuosa de las manifestaciones post-volcánicas [*Custodio, E.*, 1986]; el litio a su vez se utiliza como trazador, porque es el metal alcalino menos afectados por procesos secundarios de disolución inicial de rocas. A temperaturas altas el Cl^- y B^{+3} pueden tener un origen magmático y pueden ser transportados bajo la forma de HCl y H_3BO_3 no reactivas con la roca.

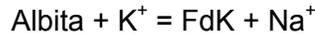
En el diagrama triangular de la Figura 12 se observa que la mayoría de las aguas termales de los grupos 4 y 6 se distribuyen a lo largo de una línea de mezcla que indica absorción de Cl^- . La relación B^+/Cl^- para grupos 4 y 6 es similar en la mayoría de las emanaciones indicando posibles procesos de mezcla con aguas superficiales. Los manantiales del grupo 2 se diferencian de esta línea de mezcla y presentan alta absorción de Cl^- y B, demostrando una contribución magmática; para el grupo 4 se evidencia un origen común para los manantiales “La Piscina - Botero Londoño”, “Geissers - Botero Londoño”, “El Bosque” y “La Laguna” disímil al presentado por los manantiales de San Vicente, pero muy cercano al ‘presentado por los manantiales de Santa Rosa.

Figura 12. Diagrama ternario de Cl, Li y B para las aguas termales de las fuentes ubicadas en el norte del VNR, zona Botero Londoño y Santa Rosa de cabal.



3.2.4 Diagrama Na-K-Mg.

El diagrama triangular de Giggenbach para los cationes permite establecer el equilibrio fisicoquímico entre el fluido y la roca huésped, estimar la temperatura del reservorio, a partir de las actividades de Na^+ , K^{+2} y Mg^{+2} [Giggenbach, W. F., 1988] y estudiar la madurez de las aguas asociadas a sistemas hidrotermales, con respecto a las reacciones:



En una solución ideal, las concentraciones de Na^+ , K^{+2} y Mg^{+2} a una temperatura definida está dada por el equilibrio con la asociación mineral cuarzo, albita, feldespatos potásico, clinocloro y moscovita. De esta manera se obtienen las concentraciones de los cationes en el equilibrio a diferentes temperaturas y se representan en un diagrama triangular el cual presenta la relación de concentraciones de $\text{Na}/1000$, $\text{K}/100$ y $\text{Mg}^{1/2}$. La curva que limita el equilibrio se calcula a partir de relaciones geotermométricas y químicas para las relaciones K^+/Na^+ y $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$, que representarían la interacción del agua con los minerales típicos para las reacciones estudiadas.

La dependencia de las constantes de equilibrio de estas tres reacciones con respecto a la temperatura permite expresar las relaciones de actividades (concentraciones, para soluciones ideales) de la siguiente manera:

$$K - \frac{(a\text{Na}^+)^2}{a\text{Mg}^{2+}} = L_{nm} = 10.5 - \frac{1630}{t + 273.15} \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$K - \frac{(a\text{K}^+)^2}{a\text{Mg}^{2+}} = L_{km} = 14.0 - \frac{4410}{t + 273.15} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$K - \frac{(a\text{K}^+)}{a\text{Na}^+} = L_{kn} = 1.75 - \frac{1390}{t + 273.15} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Cada ecuación representa una isoterma; la intersección de las isotermas de la ecuación 2 y 3, a la misma temperatura, corresponde con la composición del agua en equilibrio con

la fase mineral que controla ambos geotermómetros y dibuja la llamada curva de equilibrio total; por debajo de dicha curva se encuentran las aguas parcialmente equilibradas e inmaduras, separadas entre sí por la curva del índice de madurez (IM) igual a 2. El IM se calcula, a partir de LKm y LKn, a través de la siguiente ecuación:

$$MI = 0,315.LKm-LKn$$

Así el diagrama queda entre dos curvas que dividen el espacio en tres etapas principales: Equilibrio total, equilibrio parcial y desequilibrio. (Figura 13)

En la Figura 13 las fuentes termales de la zona norte del volcán (Grupo 2), caen próximos a la esquina de Mg^{2+} indicando que son aguas inmaduras que no han alcanzado el equilibrio químico; según Giggenbach este tipo de aguas son inadecuadas para evaluar las temperaturas a través de la relación N/K [Giggenbach W.F et al., 1989]. En cambio, la mayor parte de las aguas termales del grupo 4 y 6 exhiben una clara tendencia hacia la madurez y se encuentran distribuidas a lo largo de al menos dos líneas de mezcla que se hallan muy cercanas; una línea de mezcla une los manantiales del grupo 4 y la otra los manantiales del grupo 6 (Figura 14, Figura 15).

Si se asume que las aguas termales del grupo 4, poseen el suficiente tiempo de interacción con la roca, pueden evolucionar hacia la composición química del agua Botero Londoño La Piscina que está parcialmente en equilibrio y se puede inferir (prolongando una recta que una el resto de aguas con ésta última) que la temperatura de equilibrio en el acuífero es de 250 °C aproximadamente.

Al extrapolar los manantiales del grupo 6 que siguen la línea de mezcla y referencian el manantial de San Vicente Turco Principal como el más evolucionado se infiere que la temperatura aproximada del reservorio es cercana a los 255°C.

El manantial termal Botero Londoño La Piscina junto con Botero Londoño Geisser son los dos únicos manantiales cuyas aguas que están parcialmente equilibradas, es decir, con un índice de madurez alrededor de 2 (IM=1.85) y a las que se les puede, por tanto, aplicar ambos geotermómetros iónicos (tKm y tKn). Las aguas termales de las 1b y 2b de la Figura 14 indican unas temperaturas de equilibrio tKn y tKm de 250 °C y 130 °C, y de 255 °C y 140 °C, respectivamente. Todos estos factores parecen indicar que estas aguas provienen de una circulación profunda cercana al sistema volcánico-hidrotermal, lo

que ha favorecido los procesos de calentamiento y consecuente precipitación de minerales (i.e. calcita)

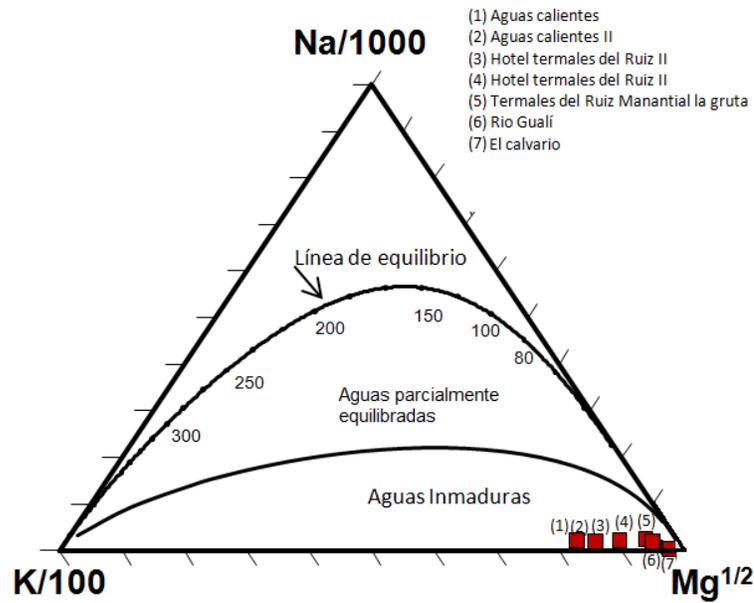


Figura 13 Diagrama catiónico ternario para los manantiales de la zona norte del VNR (Grupo2). La línea superior indica el equilibrio a diferentes temperaturas de la asociación mineral cuarzo, albita, feldespato potásico, clinocloro y moscovita. Línea inferior curva del índice de madurez IM igual a 2.

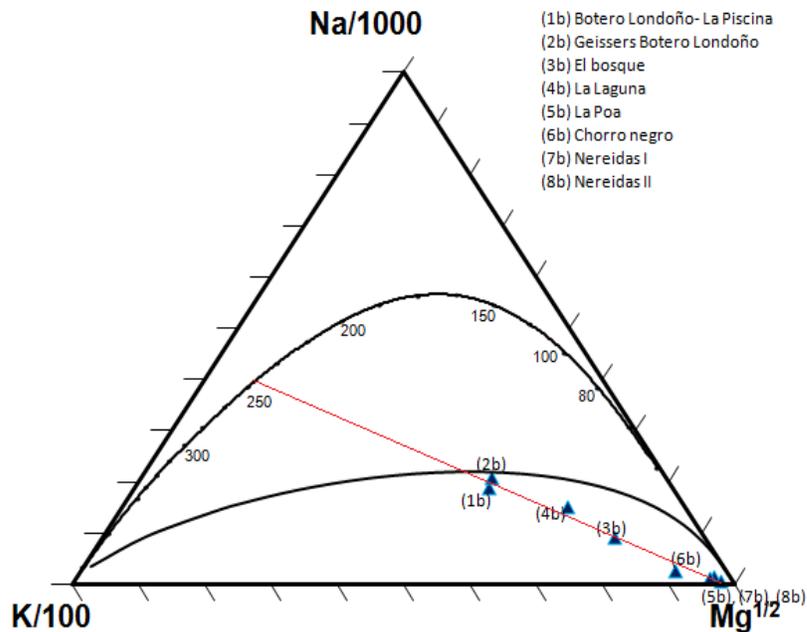


Figura 14 Diagrama catiónico ternario del Grupo 4. Línea roja indica extrapolación de Botero Londoño La Piscina a la línea de equilibrio de Tkm y Tkn indicando una temperatura aproximada de 250 °C.

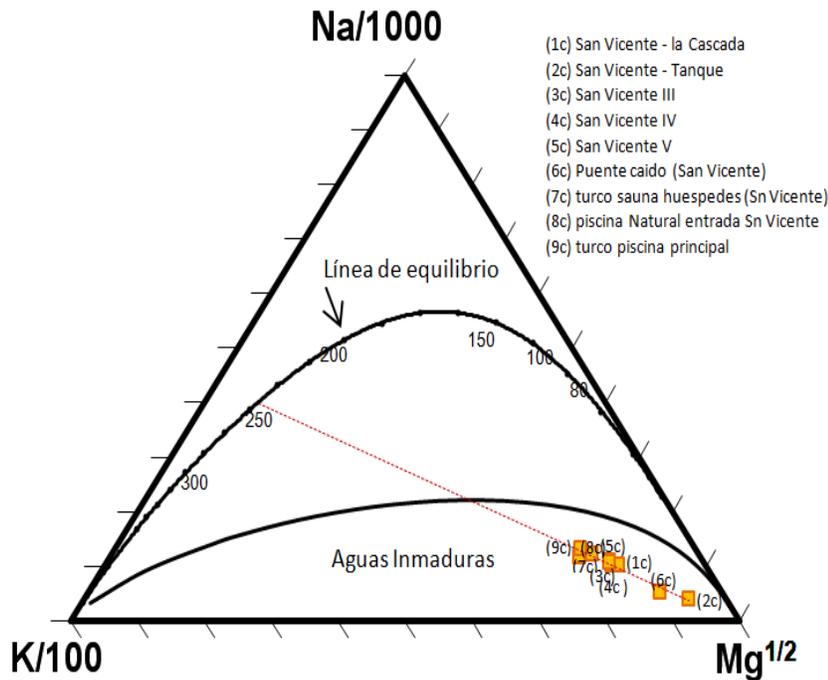
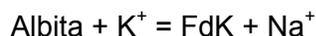


Figura 15 Diagrama catiónico ternario del Grupo 6. Línea roja indica extrapolación de Botero Londoño La Piscina a la línea de equilibrio de Tkm y Tkn indicando una temperatura aproximada de 250 °C.

3.2.5 Diagrama Na-K-Mg-Ca.

A partir de las concentraciones de Na, K, Ca y Mg, se establece el grado de equilibrio de las aguas con la asociación mineral formado por albita $[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8]$, feldespato potásico $(\text{FdK})[\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)]$, moscovita $[\text{KAl}_2(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2]$, clinocloro $[(\text{Mg,Fe}^{+2})_5\text{Al}((\text{OH})_8(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}))]$, calcita $[\text{CaCO}_3]$ y cuarzo $[\text{SiO}_2]$, los cuales son muy comunes en zonas de alteración hidrotermal [López, D. A., 1992].

El equilibrio descrito por Giggenbach entre estos minerales se puede describir a través de las siguientes reacciones:[López, D. A., 1992]



Las constantes de equilibrio k_1 , k_2 y k_3 para estas tres reacciones son funciones de la temperatura. Para la reacción 1 se puede obtener $\log K_1 = a_{\text{Na}^+}/a_{\text{K}^+}$, por consiguiente a una temperatura específica se puede conocer la relación de las actividades de los iones, así como la relación $\frac{(10^{-10} C_{\text{K}^+})}{10^{-10} C_{\text{K}^+} + C_{\text{Na}^+}}$ para soluciones ideales acuosas, siendo C la

concentración molar.

Al igual para las otras dos reacciones, para soluciones ideales se puede llegar a las relaciones $\frac{(10^{-10} C_{\text{K}^+})}{10^{-10} C_{\text{K}^+} + C_{\text{Na}^+}}$ y $\frac{(10^{-10} C_{\text{Mg}^{+2}})}{10^{-10} C_{\text{Mg}^{+2}} + C_{\text{Ca}^{+2}}}$

Así se puede graficar la relación Na-K-Ca-Mg representando al lado derecho el Na^+ sin K^+ en la solución y el lado izquierdo el K^+ sin Na^+ . Los ejes de las abscisas superior e inferior representan la misma composición pero respecto al Mg^{+2} y al Ca^{+2} respectivamente.

La línea dentro del diagrama representa el equilibrio completo entre las 3 reacciones a diferentes temperaturas. Si la composición del agua se sitúa sobre la línea, significa que el fluido coexiste con la asociación mineral albita, K-feldespató, moscovita, clinocloro, calcita, y cuarzo.

Para la evaluación de las fuentes del sistema del VNR se tomaron los manantiales cuya composición química en los diagramas ternarios de aniones y cationes mostró madurez, es decir mayor tiempo de interacción con la roca; bajo este concepto se graficó para el Grupo 4 y Grupo 6 los manantiales pertenecientes al mismo grupo de tendencia o de mezcla respectivamente.

Como se indica en la Figura 16, para el grupo 4 la composición química del agua del manantial Chorro Negro, es la menos evolucionada de las aquí representadas y Botero Londoño La Piscina y Geisser son las más próximas al equilibrio; a su vez se observa que el resto de manantiales, son posiblemente una mezcla entre una pequeña fracción de aguas de recarga indicada por el bajo contenido en cloruros y una fracción mayoritaria de aguas más profundas y con un mayor tiempo de residencia.

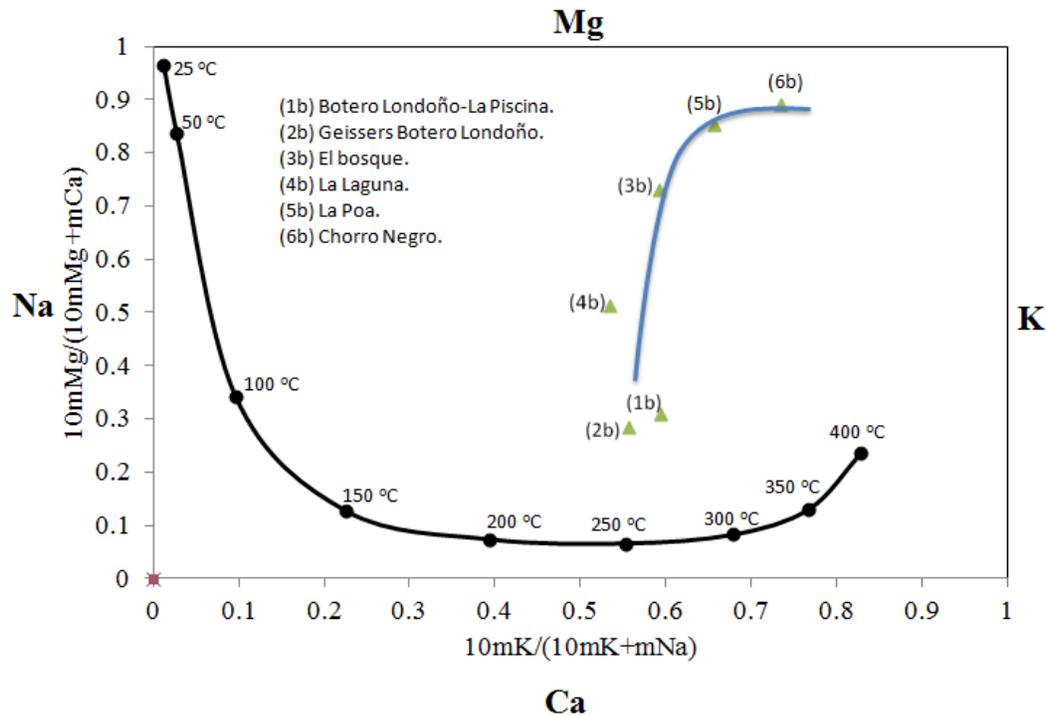


Figura 16 Diagrama $10 cK/ (10 cK + cNa)$ versus $10 cMg/(10 cMg + cCa)$ de las aguas termales del Grupo 4. Evolución, en función de la temperatura (°C), de la composición química de una solución en equilibrio (línea negra).

Las aguas termales que surgen en el grupo 6, sector de San Vicente (Figura 17) también están próximas al equilibrio con la asociación mineral anteriormente nombrada; el manantial Turco Piscina Principal es el termal con más alto grado de interacción agua-roca, mientras que el agua de Puente Caído presente el punto con menor evolución hacia el equilibrio; al igual que en el grupo 4 se observa una línea de mezcla de aguas de recarga con aguas maduras de con un largo tiempo de residencia en el acuífero.

Giggenbach, W. F., [1988] encontró que las aguas termales asociadas a sistemas volcánicos-hidrotermales siguen el paso de reacción indicado por la flecha azul en la Figura 17 desde la disolución de las rocas de la corteza hasta la condición de equilibrio con esta asociación mineral.

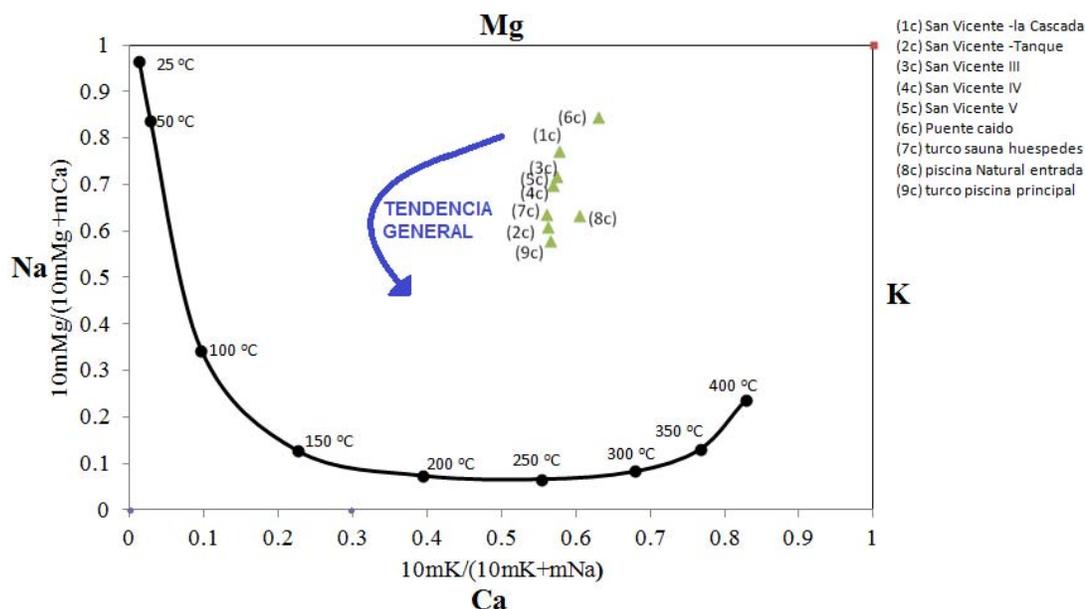


Figura 17 Diagrama $10 cK / (10 cK + cNa)$ versus $10 cMg / (10 cMg + cCa)$ de las aguas termales del Grupo 6. También se representa la tendencia general de las aguas termales asociadas a sistemas volcánicos-hidrotermales encontrada por [Giggenbach, W. F., 1988].

3.3 Geotermometría

La inferencia de temperatura, en reservorio, es realizada utilizando geotermometría; un geotermómetro es un algoritmo que relaciona la temperatura de aguas termales con una combinación lineal de los logaritmos de las concentraciones de los cationes presentes en el fluido [Fournier R O., 1979]. Se han desarrollado diversos geotermómetros entre los cuales encontramos los geotermómetros químicos, de gases e isotópicos.

Los geotermómetros químicos son aquellos en los que se aprovecha que algunas reacciones que ocurren entre la roca y el fluido alcanzan un estado de equilibrio a ciertas condiciones de temperatura, presión y composición. La combinación lineal de los componentes de la reacción mostrará la dependencia de la temperatura con respecto a la constante de equilibrio. Los geotermómetros más utilizados son geotermómetro de sílice, Na^+/K^+ , $Na^+-K^+-Ca^{2+}$, Na^+/Li^+ , $Na^+-K^+-Mg^{2+}$, K^+/Mg^{2+} , Li^+/Mg^{2+} entre otros ([Nicholson, K., 1993].

Para poder determinar las condiciones termodinámicas en las que tiene lugar la interacción agua-roca en el VNR es necesario realizar cálculos geotermométricos. La composición química de los manantiales termales puede ser útil para estimar la temperatura del reservorio del cual se descargan. El fundamento es la dependencia de la

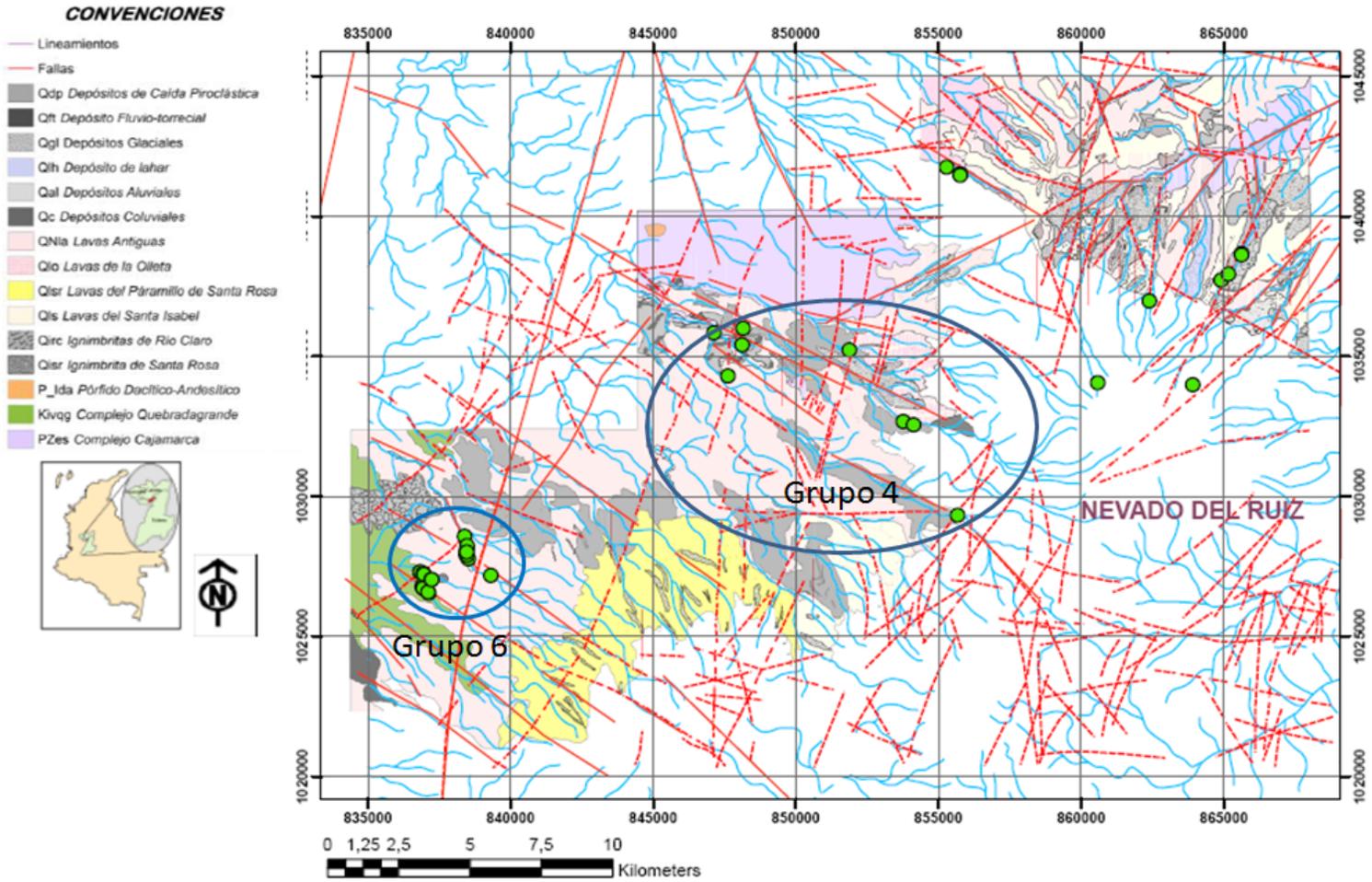
temperatura en las reacciones de equilibrio químico fluido-mineral y la existencia de estos equilibrios en profundidad respecto de los componentes considerados. Por tal motivo para poder hacer uso de los geotermómetros se deben asumir el cumplimiento de las siguientes condiciones por parte del sistema:

(1) Existe equilibrio químico entre las especies en el agua y las facies que constituyen el medio donde se encuentra el acuífero a una temperatura determinada; (2) La temperatura es el factor principal de la relación química de los diferentes componentes involucrados en las reacciones de interacción agua-roca; (3) No hay un re-equilibrio posterior durante el ascenso o la descarga hacia la superficie; y (4) No se han producido mezclas de agua; [Custodio, E., 1988].

En los manantiales de VNR se dan las siguientes condiciones:

- Estudios isotópicos hechos por [Sturchio, N. C. et al., 1988] sugieren que las aguas del Nevado del Ruiz poseen tiempo de residencia aproximado de 15 años para “Aguas Calientes”, un intervalo entre 100- 150 años para “Hotel Termales del Ruiz” y 25 años para “ Geissers y La Piscina en Botero Londoño, lo que indican que, en general, son aguas con un tiempo de residencia o tránsito intermedio, del orden de los decenas y cientos de años, por lo que puede considerarse que la solución acuosa a pesar de no estar en equilibrio con los minerales de las rocas puede estar muy cerca de él como lo indican los diagramas de cationes.(Figura 14 y Figura 15).
- Las reacciones de equilibrio para los grupos 4 y 6 tienen lugar en el Complejo Cajamarca que constituye el núcleo de la cordillera Central compuesto por esquistos verdes, filitas, cuarcitas y algunas franjas de mármoles [González, H., 2001] y el complejo quebradagrande conjunto de rocas volcánicas y sedimentarias que constituyen gran parte del flanco occidental de la Cordillera Central. Estas unidades se encuentran cubiertas por depósitos piroclásticos y flujos de lava producidos principalmente por los volcanes Santa Isabel, Nevado del Ruiz y Paramillo de Santa Rosa. González, H., [2001] reporta materiales andesíticos con variaciones locales más básicas. con los que no existe limitación cuantitativa en cuanto a la presencia de sílice o cationes alcalinos y alcalinotérreos, especies usadas en los cálculos geotermométricos (Figura 18).

Figura 18 Mapa de las principales unidades litológicas presentes en el area de estudio. Círculos azules: ubicación de los manantiales termales del grupo 4 y 6.



3.3.1 Geotermómetros de sílice.

Los diferentes minerales de sílice poseen una solubilidad que varía con la temperatura y son casi independientes de la fuerza iónica y del pH [CHEC *et al.*, 1983], lo que permite su utilización como geotermómetros en los sistemas geotermales.

Los geotermómetros de sílice son basados en la solubilidad del cuarzo y sus polimorfos, que crece con la temperatura y presión del agua. A medida que el agua fría de infiltración desciende y va aumentando su temperatura se disuelven más componentes silicatados, alcanzando el máximo de disolución en las partes más calientes del sistema [Henley, R. W. *et al.*, 1984]. Entre temperaturas de 150°C y 225 °C el contenido en SiO₂ está dado por la disolución/precipitación del cuarzo, mientras que a menores temperaturas suele estar controlado por el equilibrio con la calcedonia, la cristobalita y la sílice amorfa [Henley, R. W. *et al.*, 1984].

La solución se satura respecto a un determinado mineral de sílice luego de un tiempo de interacción con la roca a una temperatura constante, cuando la solución tiene un ascenso relativamente alto solo una pequeña cantidad de esa sílice disuelta polimeriza y precipita. Los procesos de partición que sufren los fluidos sometidos a altas temperaturas entre la fase líquida y vapor hacen que se sobreestime la temperatura a la cual se encuentra el reservorio, por tal motivo [Fournier R O., 1979] propuso una corrección a estos geotermómetros considerando un efecto de máxima pérdida de vapor.

Cuarzo sin pérdida de vapor.

$$T(C) = \frac{1309}{5.19 - \log SiO_2} - 273$$

Cuarzo con máxima pérdida de vapor

$$T(C) = \frac{1522}{5.75 - \log SiO_2} - 273$$

Calcedonia.

$$T(C) = \frac{1032}{4.69 - \log SiO_2} - 273$$

Cristobalita

$$T(C) = \frac{1000}{4.78 - \log \text{SiO}_2} - 273$$

En la Figura 19 se muestra la solubilidad de las diferentes fases de la sílice disuelta de los manantiales termales del Grupo 4 y Grupo 6, (san Vicente). En ella se observa que todas las aguas termales se encuentran sobresaturadas con el cuarzo, a la temperatura de muestreo, indicando la posibilidad de que a una mayor temperatura en un ascenso rápido el contenido en SiO_2 esté controlado por la disolución del cuarzo (entre 150°C y 225°C), mientras que a bajas temperaturas puede estar controlado por el equilibrio con la calcedonia. Por lo tanto, se puede aplicar dichos geotermómetros.

Por otro lado, sólo las aguas del manantial 8b (Nereidas II), poseen los mayores contenidos en SiO_2 observados en la presente tesis, y está en equilibrio o muy cerca de él con la sílice amorfa a la temperatura de muestreo.

Por tanto, los geotermómetros a partir del cuarzo, cristobalita y calcedonia parecen los más indicados para obtener la temperatura de equilibrio

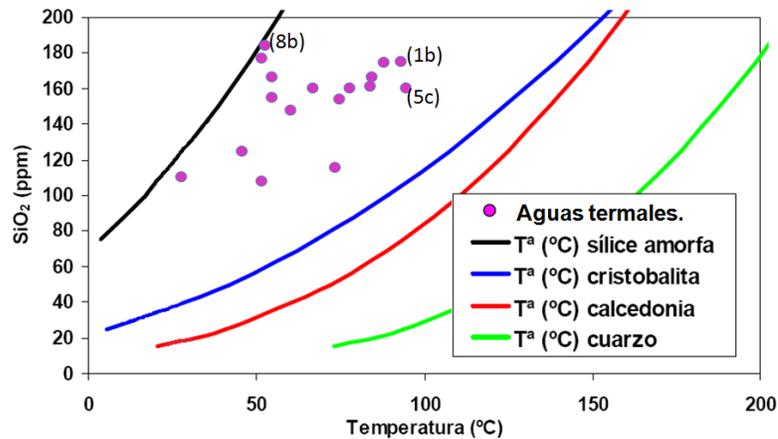


Figura 19 Concentración de SiO_2 vs T. Líneas continuas representan las curvas de equilibrio de la sílice amorfa, cristobalita, calcedonia y cuarzo. Puntos morados las concentraciones de SiO_2 para los grupos 4 y grupo 6.

Las temperaturas de equilibrio obtenidas a través del geotermómetro químico que involucra la calcedonia varían entre $132\text{-}194^\circ\text{C}$, con un valor promedio de 164.8°C (Tabla 3). Para el caso de la evaluación geotermométrica con base en la solubilidad del cuarzo, las temperaturas varían entre los 156°C y 210°C con un promedio de 184°C ; haciendo la corrección planteada por Fourier de máxima pérdida de vapor estos valores

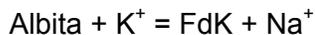
se encuentran entre 149°C y 192°C con un valor promedio de 172°C, siendo para el grupo 4 el manantial de mayor temperatura Chorro Negro con 180°C, y para el grupo 6 la Piscina Natural Entrada San Vicente (186°C) y el Caldero del Diablo (210°C). (Tabla 3)

Nombre	QTZ sin pérdida de vapor	QTZ máxima pérdida	Calcedonia
Chorro Negro	180	168	160
La Laguna	158	149	132
Nereidas II	184	171	164
Nereidas I	167	157	144
La Poa	166	157	143
Geissers Botero L.	177	166	156
La Piscina Botero L.	164	155	141
El Bosque	174	163	152
La Cueva	199	183	181
Pozo de los Deseos	197	182	179
El Caldero del Diablo	210	192	194
Pozo San Miguel	191	177	172
Nacimiento 1	207	190	190
Nacimiento 2	194	179	175
Nacimiento 3	203	187	186
Nacimiento 4	203	187	186
Nacimiento 5	204	187	187
Nacimiento 7	209	192	193
San Vicente - Tanque	168	158	146
San Vicente III	174	163	152
San Vicente IV	170	160	148
San Vicente V	169	159	146
Puente Caído - San Vicente	193	178	174
Turco Pisc. Principal	179	168	158
Pisc. Nat. Entrada S. Vicente	188	173	166
Turco Sauna Huéspedes	180	168	159

Tabla 3 Temperaturas estimadas para el reservorio por el geotermómetro de sílice Qtz y calcedonia.

3.3.2 Geotermómetros de Cationes.

En este caso se emplea la razón de dos o más concentraciones de los cationes principales (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2}) para obtener la temperatura que se puede tener en el reservorio basado en el mismo principio de equilibrio. Estos cationes son menos sensibles de ser modificados por los efectos de los procesos de ebullición y dilución. *Giggenbach, W. F.*, [1988] utiliza la dependencia de la temperatura para la reacción de:



El diagrama ternario Na-K-Mg es probablemente el geotermómetro catiónico más ampliamente usado. En él se combinan el geotermómetro Na-K (de equilibrio lento) y el geotermómetro K –Mg (de rápida respuesta). Fue propuesto por [*Giggenbach, W. F.*, 1988] quien lo denominó geoindicador; ya que organiza los datos graficados ilustrando la evidencia que apoya la interpretación de las aguas de alta temperatura equilibradas o con tendencia al equilibrio, pero también muestra la influencia de los procesos que ocurren superficialmente o a profundidades someras.

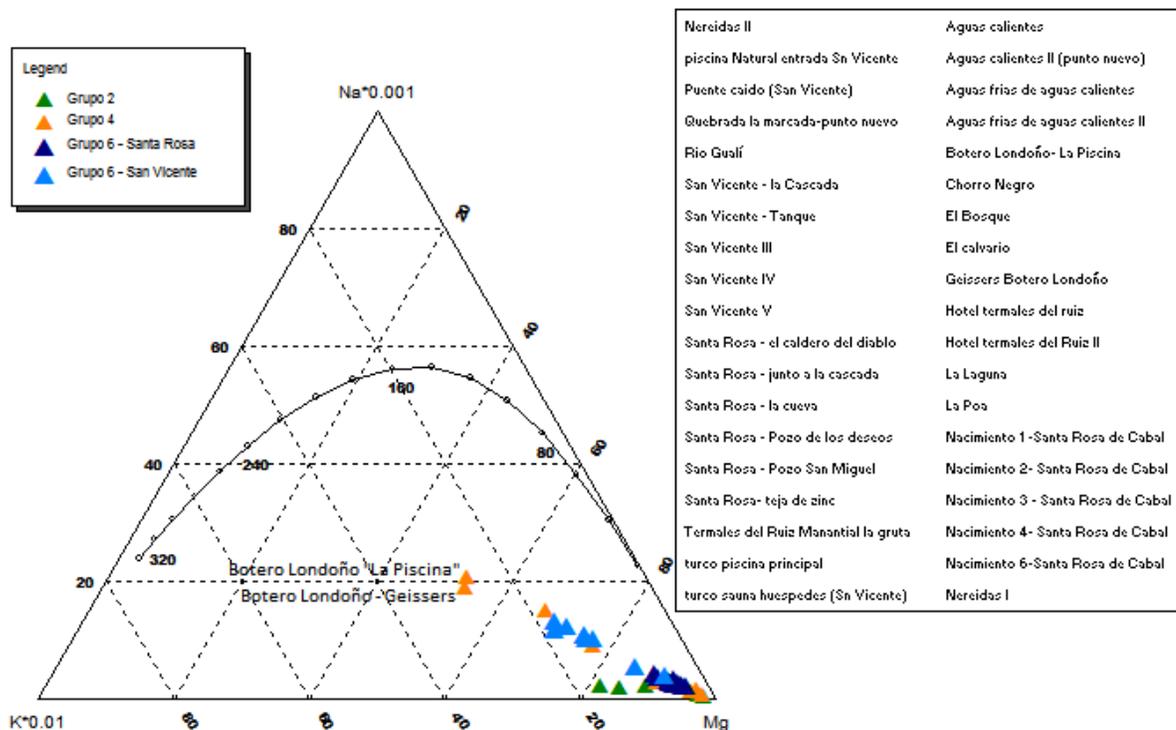


Figura 20 Diagrama ternario Na – K – Mg que corresponde al geotermómetro de Giggenbach para las aguas no maduras y las aguas en equilibrio

De acuerdo con el diagrama ternario que representa el geotermómetro de Giggenbach se puede observar que aunque la mayor parte de los manantiales muestreados se ubican en la zona de las aguas inmaduras exhiben una tendencia hacia la madurez. El manantial que se aproxima considerablemente a dicho equilibrio es el correspondiente a “Botero Londoño– La Piscina”. Basados en estos resultados, es posible interpolar en el mismo diagrama una línea de tendencia, que permite inferir la temperatura en el reservorio y que estaría entre 220°C y 250°C.

4 Modelos de interacción fluido- Roca.

Una vez caracterizados los fluidos termales e identificados los manantiales más representativos de las condiciones en el reservorio para cada uno de los grupos, resulta conveniente abordar las técnicas de modelado geoquímico que, con base a los datos obtenidos, delimiten mejor los procesos que están sucediendo en el sistema.

El modelado geoquímico puede ayudar a entender cómo se produce la interacción del agua con las rocas por las que circula, la forma en que se distribuye la masa disuelta de los distintos componentes entre las diferentes especies químicas acuosas, identificar el estado en que la solución está sobresaturada o subsaturada con respecto a posibles minerales y cuáles de esos minerales se pueden formar o disolver en el sistema acuoso [Plummer L.N., 1992].

Los modelos geoquímicos están basados en principios químicos y termodinámicos que son independientes del ambiente geológico en el que se encuentra el sistema.

La teoría termodinámica permite predecir cómo reaccionarán los componentes en sistemas de diferente complejidad, y cuál será el estado final (estado de equilibrio) del sistema una vez finalizadas las reacciones.

El equilibrio es el fundamento de la mayoría de los cálculos de simulación hidrogeoquímica. En pocas palabras, el equilibrio químico es la determinación del estado más estable de un sistema para un conjunto dado de presión P , temperatura T , y las limitaciones de composición X_i . Estas variables, P , T , y X_i , no tiene que ser fijos, sino que se deben definir [Nordstrom, D. K., 2007]. Resolver el problema de equilibrio significa encontrar el mínimo en la curva de energía libre para el sistema definido. Dos enfoques generales se han utilizado: el enfoque constante de equilibrio y el enfoque de minimización de la energía libre. Por supuesto, los enfoques se consideran los mismos, ya que están relacionados por $\Delta G = RT \ln K$, donde R es el constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta en kelvin, y K la constante de equilibrio, sin embargo

la conversión logarítmica conduce a diferentes técnicas numéricas [Nordstrom, D. K., 2007].

La constante de equilibrio K de una reacción de disolución del mineral i depende de las concentraciones de sus especies acuosas que se expresan en términos de actividad. Las actividades, representan la concentración termodinámica efectiva de una sustancia en solución:

$$a_i = m_i \cdot \gamma_i$$

donde a_i es la actividad del ión i, m_i su concentración molal y γ_i su coeficiente de actividad.

Los valores de los coeficientes de actividad se obtienen a partir de expresiones empíricas que son función de la fuerza iónica I:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2$$

siendo z_i la carga eléctrica del ion i. I depende de los iones presentes en la solución y de varias constantes propias de cada ion que son función de las características de los radios atómicos. Las ecuaciones más empleadas son las Debye-Hückel y de Davies, y la de Pitzer en el caso de soluciones concentradas. [Martínez, D. E. et al., 2000]

La complejidad de los cálculos que requieren los modelos de equilibrio, se ve superada gracias a la ayuda de códigos de computación diseñados. Los códigos de modelado existentes hoy en día resuelven dos tipos de modelos: modelos directos y modelos inversos. Los modelos directos son aquellos en los cuales conocida la composición inicial de una solución y establecidas las reacciones geoquímicas que se piensa tienen o tendrán lugar en el sistema, se obtiene como resultado una solución final que es el producto de esas reacciones. Permiten hacer predicciones acerca del funcionamiento de un sistema y son especialmente útiles en el caso de situaciones hipotéticas o con un elevado nivel de incertidumbre respecto a las características reales del medio. Los modelos inversos son aquellos en que, conocidas la composición inicial y final de una solución caracterizada a lo largo de una línea de flujo, y los minerales y gases presentes en el medio, calculan mediante balance de masas cuáles son las reacciones que pueden explicar los cambios de composición observados entre los dos puntos extremos y en qué magnitud pueden ocurrir. [Martínez D.E. et al., 2000].

Existen diferentes programas de modelado actualmente disponibles: BALANCE, [Parkhurst, D. L. et al., 1999]; SOLVEQ y CHILLER, [Reed, M. H. et al., 1990]; WATEQ4F, [Ball, J. W. et al., 1991]; EQ3/6, [Wolery, T. J. et al., 1992]; PHREEQC,

[Parkhurst, D. L. et al., 1999] que poseen posibilidades distintas de cálculo. La decisión de qué programa usar depende del objetivo de la simulación.

A su vez, se han desarrollado diferentes bases de datos termodinámicas que recopilan datos experimentales de propiedades termodinámicas tales como (G , H , S , C_P , y $\log K$ para diferentes reacciones y especies individuales [Nordstrom, D. K. et al., 1994].

El USGS ha desarrollado varios códigos que son útiles para la interpretación de los datos de la química del agua y para simular las interacciones agua-roca. Dos códigos de especiación-acuosa similares se desarrollaron en paralelo, WATEQ [Truesdell, A. H. et al., 1974] y SOLMNEQ [Kharaka, Y. K. et al., 1988]. El objetivo principal de estos programas fue ayudar en la interpretación de datos de calidad del agua. SOLMNEQ, podría calcular equilibrios de reacción por encima de 100°C, WATEQ fue destinada a temperaturas de 0-100°C. Ambos programas han sido actualizados en la versión 2 del . WATEQ4F [Ball, J. W. et al., 1991].

El código LLNL fue desarrollado originalmente por [Wolery, T. J. et al., 1992] para el programa EQ 3/6 usado para modelar interacciones agua-roca en sistemas hidrotermales en el intervalo de temperatura 0-300°C .El desarrollo de este software más tarde fue patrocinado por el Departamento de Energía de los EE.UU. en el Lawrence Livermore National Laboratories (LLNL) para modelar procesos geoquímicos previstos en depósitos de residuos nucleares de alto nivel. Este código geoquímico se ha convertido en uno de los más sofisticados y más aplicable para una amplia gama de condiciones y procesos [Nordstrom, D. K., 2007].

En este sentido, y con objeto de predecir las condiciones fisicoquímicas de las soluciones en el reservorio, seleccionamos dos técnicas de modelado para el sistema hidrotermal magmático del VNR: cálculos de especiación- solubilidad y los cálculos de pautas de reacción o de simulación geotermométrica.

Para el modelado geoquímico del sistema hidrotermal del VNR se ha usado el programa PHREEQC. [Parkhurst, D. L. et al., 1999]

El PHREEQC trabaja con las diferentes bases de datos termodinámicas (iso, llnl, minteq, wateq4f, etc.) y varios modos de obtener la actividad iónica (Debye- Huckel, Bitzer).

Las temperaturas encontradas y las estipuladas por los geotermómetros químicos en las aguas muestreadas nos indican condiciones máximas de temperatura en profundidad de 250°C por lo tal motivo la base de datos que mejor se ajusta al sistema es LLNL.

4.1 Cálculos de especiación-solubilidad.

Los cálculos de especiación- solubilidad nos permiten obtener la distribución de cada elemento en todas las posibles especies químicas disueltas que puedan formar en el agua, calcular sus concentraciones y actividades.

Los resultados de la especiación se centraron en la determinación de la distribución de las especies de aluminio, sílice y en los valores de la presión parcial de CO₂ de las soluciones debido a su importancia como elementos básicos en la evolución geoquímica de los sistemas hidrotermales.[*Nordstrom, D. K., 2007*].

Los resultados de saturación obtenidos en las condiciones de emanación de las termales nos permite verificar la existencia de situaciones de equilibrio con respecto a los minerales primarios en profundidad (cuarzo o calcedonia, albita y feldespatos potásico) y evaluar las fases minerales de precipitación factible durante el ascenso de las soluciones (minerales secundarios carbonatados como la calcita, y alumínicos o aluminosilicatados como gibbsita, caolinita y/o pirofilita).

Para los manantiales del sistema hidrotermal del VNR, los cálculos de especiación se realizaron en las condiciones de surgencia; se utilizaron las muestras del grupo 4 y 6 que por sus características químicas, son más representativas de las condiciones fisicoquímicas en profundidad.

Los datos de entrada fisicoquímicos (T, pH) y las concentraciones analíticas de las especies disueltas, para cada una de las muestras son indicados en la Tabla 4.

En el anexo 3 se muestra el input introducido al programa PHREEQC para el manantial Botero Londoño- La Piscina y los resultados de las iteraciones de especiación-solubilidad obtenidas en las condiciones de surgencia.

La especiación de los elementos mayores Na, K y Ca es similar en todas las muestras (Figura 21) y se presentan, como iones libres en más de un 99% para el Na y K, un 80% para el Ca y Mg. Este comportamiento está de acuerdo con las propiedades intrínsecas de estos elementos siendo, todos ellos, cationes con bajo poder polarizante ($Z^2/r < 2.5$), donde z es la carga del ion y r su radio; por lo que se acomplejan muy débilmente presentando una especiación dominada por las formas libres (Turner *et al.*, 1981)

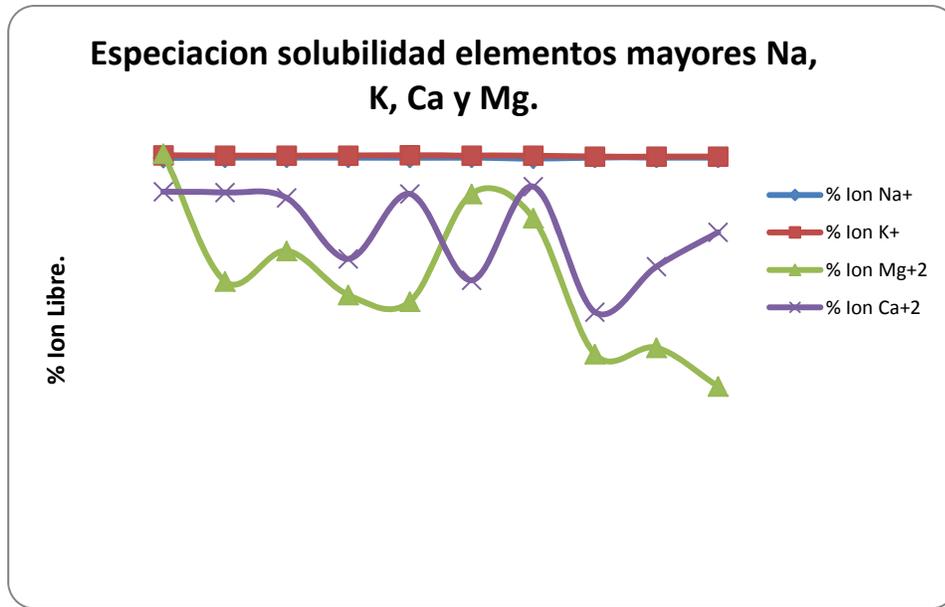
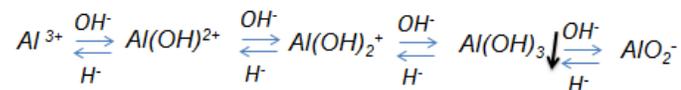


Figura 21 Especiación-solubilidad de elementos mayores Na, K, Ca y Mg.

En la Figura 22 se han representado los porcentajes de las especies del AL para las diferentes muestras calculados con el código PHREEQC, mostrando como especie dominante es el anión soluble aluminato ($\text{Al}(\text{OH})_4$ o AlO_2^-), presente en todas las alícuotas en un porcentaje mayor al 95%. Los manantiales evaluados dejan ver una relación directa entre la solubilidad del AlO_2^- con el pH, el control del Al en solución por parte de la especie $\text{Al}(\text{OH})_4$ o AlO_2^- determina que la solubilidad de las fases aluminosilicatadas disminuya al descender la temperatura, durante los procesos de enfriamiento de estas soluciones termales, haciendo factible la precipitación [Michard, G. et al., 1989]



Por otra parte, los resultados obtenidos en los cálculos de especiación de la sílice también indican una considerable influencia del pH.; en la Figura 23 se observa un incremento de la especie H_3SiO_4 asociado a los manantiales con valores de pH más elevados (La Piscina y Geisser); los menores porcentajes de esa especie se encuentran en las aguas de menor pH. La presencia de porcentajes de esta especie ionizada de sílice tiene una importancia considerable en dos aspectos:

1. Constituye un par ácido-básico, $\text{H}_4\text{SiO}_4/\text{H}_3\text{SiO}_4$ activo en estas soluciones; cantidades apreciables de H_3SiO_4 pueden limitar el uso de la composición de esta

especie para el uso de geotermómetros de sílice por la influencia del par iónico antes mencionado. [Nordstrom, D. K. et al., 1989]

2. Delimita la existencia de proporciones apreciables de una especie no carbonatada, H_3SiO_4 que contribuye a la alcalinidad total. [Nordstrom, D. K. et al., 1989]

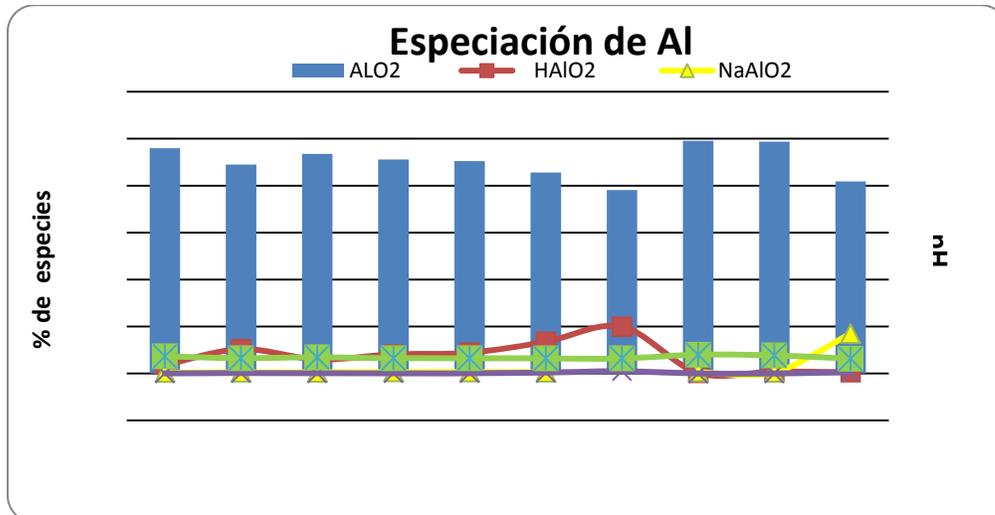


Figura 22 Especies de Al calculadas a temperatura de surgencia por medio del programa PHREEQC para los diferentes manantiales de los grupos 4 y 6. Datos de pH en condiciones de surgencia.

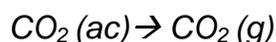


Figura 23 Especies de Si calculadas a temperatura de surgencia por medio del programa PHREEQC para los diferentes manantiales de los grupos 4 y 6. Datos de pH en condiciones de surgencia.

Tabla 4 Características físico-químicas de las muestras del grupo 4 y 6 utilizadas para realizar cálculos de especiación-solubilidad con el PHREEQC [Parkhurst, D. L. et al., 1982]. Concentraciones en mg.L-1; Temperatura (T) en °C; Error de Balance Iónico (IB).

	NOMBRE /REFERENCIA	pH	T (°C)	Alc Total mg CaCO ₃ /L	Cl -	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Na ⁺¹	K ⁺¹	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Fe ⁺³	Mn ⁺³	SiO ₂	Li ⁺²	B	IB (%)
GRUPO 4	El Bosque	6.4	58.5	216	610	23.1	0.72	392	57.0	39.5	10.8	0.6	0.2	70.1	0.12	10.6	-1.81
	La Piscina	8.0	91.0	186	846	41.5	0.58	458	67.0	37.4	1.70	<0,1	<0,1	82.8	0.10	14.1	-9.53
	Geissers	7.7	92.5	189	950	45.8	0.57	564	71.0	51.1	2.00	<0,1	0.2	75.9	0.25	13.6	-4.44
	La Laguna	6.3	71.5	243	839	131	0.84	561	64.4	58.2	6.10	15.7	0.6	55.0	0.40	16.7	-3.34
GRUPO 6	San V.Tanque	7.3	53.0	95.0	811	48.6	0.60	428	54.8	55.2	8.60	<0.1	0.3	78.8	4.50	19.6	-5.04
	San Vicente III	6.5	76.0	109	884	52.3	0.70	474	64.1	47.3	12.1	<0.1	0.3	75.9	4.32	19.9	-5.07
	San Vicente IV	6.9	65.0	98.0	744	45.8	0.70	459	58.8	52.8	11.9	0.3	0.3	75.9	5.44	17.8	2.09
	San Vicente V	6.5	86.0	116	864	49.5	0.80	537	70.9	61.0	14.2	1.2	0.4	82.5	2.94	22.1	2.66
	Piscina Natural entrada	6.4	73.0	131	855	57.4	0.80	541	82.7	59.7	10.3	0.7	0.4	72.9	4.84	22.5	2.39
	Turco piscina principal	6.5	82.5	114	814	48.9	0.80	515	67.1	53.2	7.30	1.1	0.3	78.8	4.78	21.9	1.80

Para la evaluación del CO₂, en los cálculos de especiación, se asumió el comportamiento del gas como ideal; basados en la constante de la ley de Henry se relaciona la presión parcial del componente del gas con la actividad de las especies acuosas. Para el caso del CO₂ la constante de la ley de Henry es 10^{-1.468} atm siguiendo la suposición de gas ideal; la siguiente ecuación de acción de masas se aplica en el equilibrio: [Parkhurst, D. L. et al., 1999]



$$P_{\text{CO}_2}: 10^{-1.468} a_{\text{CO}_2}$$

En la Figura 24 se presentan los valores obtenidos para este parámetro, en ella se observa que La Piscina y Geisser de elevado pH en surgencia, presentan los valores más bajos de presión parcial de CO₂ (expresada en Log), en tanto, las surgencias con pH inferiores presentan los mayores valores.

La presión parcial de CO₂ calculado para la fuente termal La Laguna (Log pCO₂ -3.9 atm) es el que más se acerca a la condición de cuasi-equilibrio con respecto al valor de presión parcial con la atmosfera (Log pCO₂: -3,5). El resto de manantiales presentan valores menores de log de presión parcial de CO₂ respecto al valor atmosférico, en especial, los manantiales con elevados pH tales como La Piscina (log pCO₂ = -6.17) y Geisser (log pCO₂ = -5.58). Este hecho evidencia que las soluciones altamente mineralizadas y de alto pH tienen una fuerte interacción fluido-roca y que posiblemente presenten procesos de precipitación y sobresaturación de calcita, principalmente destacable en los manantiales más maduros

Los mayores valores de la PCO₂ unido a menores valores de pH indican que las aguas están posiblemente más relacionadas con procesos de interacción agua-roca-gas aún no equilibrados [Giammanco, S. et al., 2008]

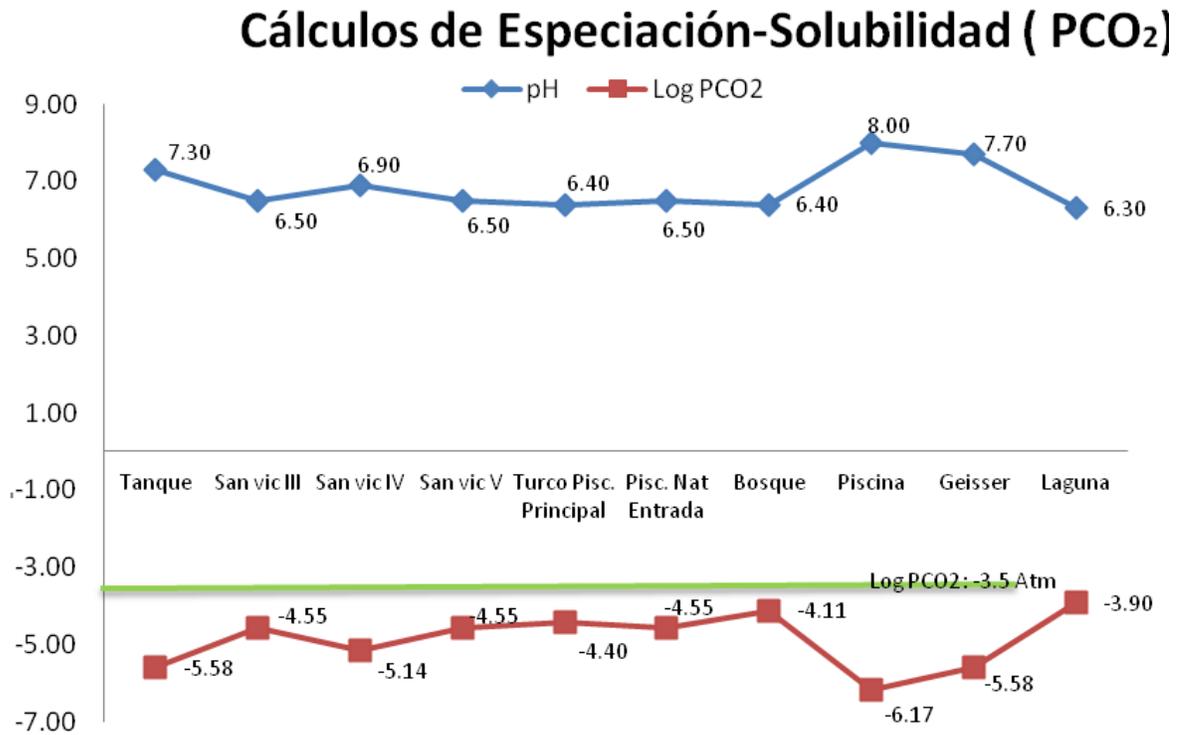


Figura 24 Resultados del Log PCO₂ simulados en PHREEQC para los manantiales del grupo 4 y 6
Línea verde: Valor del Log PCO₂ a condiciones atmosféricas.

El estado de saturación de las soluciones respecto a distintas fases minerales se expresa comparando los valores calculados del producto de actividad iónica (*PAI*) con la constante de equilibrio mineral correspondiente a la temperatura de interés (*KT*) mediante el cálculo de los valores de índice de saturación mineral (*IS*), según la expresión:

$$IS : \text{Log} \frac{(P \cdot A \cdot I)}{K(T)}$$

En la Tabla 5 se indican los valores de índice de saturación respecto a algunas de las fases minerales (primarias y secundarias) de interés en los sistemas de aguas hidrotermales. Los valores de *IS* de las variedades alotrópicas de la sílice, indican para el cuarzo situaciones de sobresaturación en todas las soluciones; mientras que la calcedonia muestra valores menos marcados, indicando un cuasiequilibrio, donde los *IS* se encuentran dentro del rango de incertidumbre del equilibrio (*IS* de ± 1), hallado por Nordstrom, D. K. et al., [1989].

Los valores de *IS* respecto al feldespato, albita, muestran en general, estados de sobresaturación en las condiciones de surgencia. Puede decirse, en términos generales,

que las soluciones termales en condiciones de mayor temperatura se encuentran sobresaturadas respecto a la posible mineralogía fundamental de los materiales constitutivos del reservorio (albita, cuarzo, feldespato-k), debido a que la precipitación de estas fases durante el ascenso y enfriamiento se encuentra cinéticamente inhibida, por lo que no existen transferencias de masa respecto Na y K que amortigüen los estados de sobresaturación provocados por el descenso de temperatura.[Bethke C., 2008]

Especies.	Tanque	San vic III	San vic IV	San vic V	Turco Pisc. Principal	Pisc. Nat Entrada	Bosque	Piscina	Geisser	Laguna
Temp (C)	53	76	65	86	73	83	59	91	93	72
pH	7	7	7	7	6	7	6	8	8	6
P CO2	-3.8	-3.1	-3.5	-3.1	-3.0	-3.1	-2.8	-4.2	-3.8	-2.7
Cuarzo	1.0	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.9	0.6	0.5	0.6
Calcedonia	0.8	0.5	0.6	0.4	0.5	0.4	0.6	0.3	0.3	0.4
Albita	2.4	1.2	1.7	0.9	1.3	1.0	1.8	0.6	0.6	1.0
feldespato-K	3.9	2.4	3.1	2.1	2.6	2.2	3.3	1.7	1.6	2.2
Muscovita	6.1	4.7	5.2	3.8	5.2	4.1	6.8	0.2	0.6	5.1
Clinocloro	1.6	-1.7	0.4	-0.2	-3.3	-2.0	-4.7	7.6	5.6	-6.1
Calcita	-0.1	-0.8	-0.4	-0.5	-0.8	-0.6	-0.9	1.2	1.0	-0.7
Gibbsita	0.2	0.2	0.2	-0.1	0.4	0.0	0.8	-1.7	-1.5	0.5
Caolinita	3.2	2.7	2.9	2.0	3.0	2.2	4.2	-1.4	-1.0	3.1

Tabla 5 Valores de índice de saturación (IS) de diferentes fases minerales (primarias/ secundarias) calculadas con el programa PHEEQC, en condiciones de surgencia para los diferentes manantiales de los grupos 4 y 6.

Las fases de mayor interés en la determinación de saturación son aquellas fases minerales secundarias que pueden presentar precipitación durante su ascenso tales como la calcita, caolinita.

Los valores de IS calculados respecto a la calcita presentados en la Tabla 5, sitúan a la mayoría de las termales en un rango cercano al equilibrio, dentro de rango de incertidumbre de 0.0 +/- 1.0 unidades; a excepción de los manantiales de mayor temperatura en las cuales la fase mineral se encuentra en estado de sobresaturación (Figura 25-a).

Asimismo, en la Tabla 5 se expresan los resultados de IS obtenidos para la caolinita; para esta fase mineral se observa sobresaturación de la mayoría de los manantiales a excepción del manantial La piscina Botero Londoño en donde se presenta insaturación; el manantial Geisser se considera que se encuentra en una condición de cuasi equilibrio con la fase mineral por estar dentro del rango de incertidumbre de 0.0 +/- 1 [Nordstrom, D. K. et al., 1989]. (Figura 25-b)

El comportamiento presentado por la caolinita es similar para la gibbsita, en el cual la mayoría de manantiales se encuentran en equilibrio alejándose de este los manantiales de mayor temperatura.

Estos resultados señalan, la existencia de una situación de equilibrio en condiciones de surgencia con respecto a calcita, caolinita y gibbsita dada para la mayoría de manifestaciones estudiadas, situación que manifiesta la existencia efectiva de procesos de reequilibrio de las soluciones termales respecto a estas fases minerales y que, al menos en el caso de la caolinita, se traducen en la existencia de procesos de precipitación durante el ascenso de las soluciones.

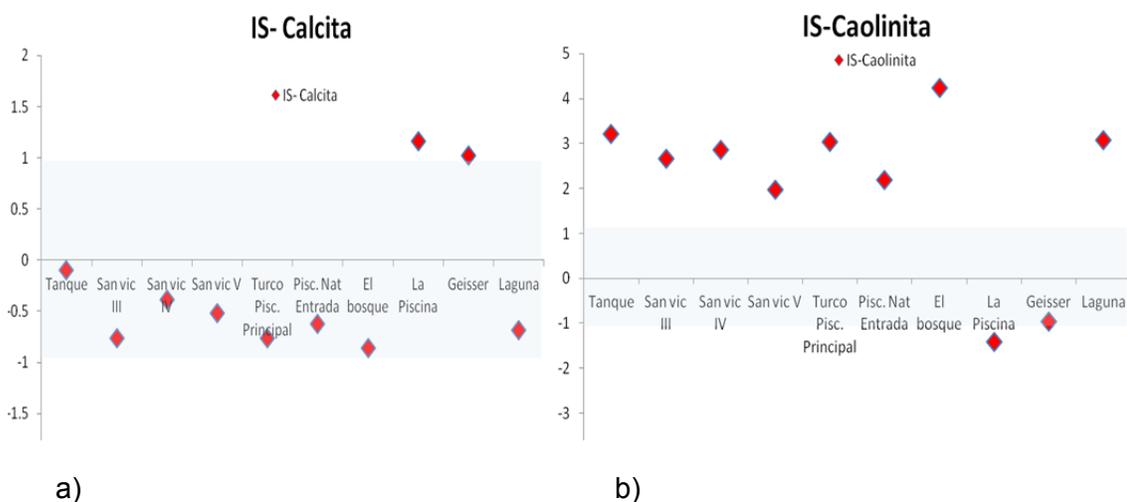


Figura 25 a) Valores de índice de saturación para la Calcita b) caolinita calculada con el programa PHREEQC para los diferentes manantiales de los grupos 4 y 6. Recuadro azul, rango de desviación del equilibrio de 0+/- 1 unidades calculado por [Nordstrom, D. K. et al., 1989]

Para verificar la evolución del comportamiento de las fases minerales secundarias y comprobar las temperaturas de reservorio se propone realizar cálculos geotermométricos.

4.2 Modelos geotermométricos.

Los cálculos geotermométricos hacen parte de los modelos directos como cálculos de pautas de reacción, ya que a partir de datos químicos iniciales (surgencias), se pretenden conocer ciertas condiciones y parámetros de profundidad en el reservorio. La

imposibilidad de conocer las condiciones reales en profundidad lleva a que se tengan que limitar las condiciones del modelo, asumiendo que se presenta un único proceso irreversible. Esto es, asumir que el sistema mantiene su composición y que solo existe un único proceso irreversible de variación de la temperatura por el ascenso del fluido en un sistema cerrado.

Por aproximación inversa se plantea un sistema abierto, considerando procesos de reequilibrio (reversibles) con fases minerales concretas delimitadas por la especiación de los manantiales a condiciones de surgencia que en este caso serían los de caolinita y calcita.[*Bethke C.*, 2008]

Para la simulación geotermométrica se tuvo en cuenta las líneas de evolución presentadas por los grupos 4 y 6 en los diagramas de Giggenbach Na-K- Ca-Mg (Figura 16 y Figura 17) en donde se tomaron los manantiales más representativos de las condiciones de profundidad: Geisser para el Grupo 4 y Turco Piscina principal para el Grupo 6; también fueron tenidos en cuenta los resultados de especiación en surgencia con el fin de evaluar las fases en equilibrio en cada uno de los grupos.

Asumiendo que la química del agua en surgencia indica las características del fluido en profundidad, simulamos un sistema cerrado donde solo se varía la temperatura; se realiza un calentamiento de la solución termal dentro de un intervalo amplio de temperatura de 50 °C a 300 °C, en el cual se va calculando la distribución de las especies y se evalúa el punto de mayor convergencia de los IS de los minerales en el gráfico IS-T.

Para sistemas como el VNR donde no se conoce la mineralogía del reservorio, se toma como referencia las mineralogía típica de sistemas hidrotermales volcánicos (Albita, feldespato potásico, cuarzo, caolinita, moscovita, calcita) para evaluar el comportamiento[*Giggenbach, W. F.*, 1988].

Así, elegido un determinado conjunto de fases minerales con las que la solución puede establecer esa situación de equilibrio y conocida la concentración de elementos móviles, se puede calcular la temperatura a la que se consiguen reproducir las concentraciones analíticas de los elementos controlados de esas soluciones.[*Bethke C.*, 2008]

En el Figura 26 se muestran los resultados obtenidos, para la simulación de calentamiento de 0°C a 300°C en condiciones de sistema cerrado para el Turco Piscina Principal del grupo 6; para esta simulación se observa como mayor punto de convergencia de los equilibrios entre las fases minerales y el fluido el rango de

temperatura de 110°C-130°C, a sí mismo, en la Figura 27 se muestra los resultados para el manantial Geisser, en donde se indica que los procesos de equilibrio con el fluido ocurren a temperaturas entre el rango 100°C a 115°C.

Estos rangos de temperatura no son consistentes con los rangos de temperatura encontrados, utilizando los típicos geotermómetros catiónicos; lo que indica que efectivamente el fluido en el ascenso está presentando procesos que afectan la química de la solución de acuerdo a los iones de mayor movilidad.

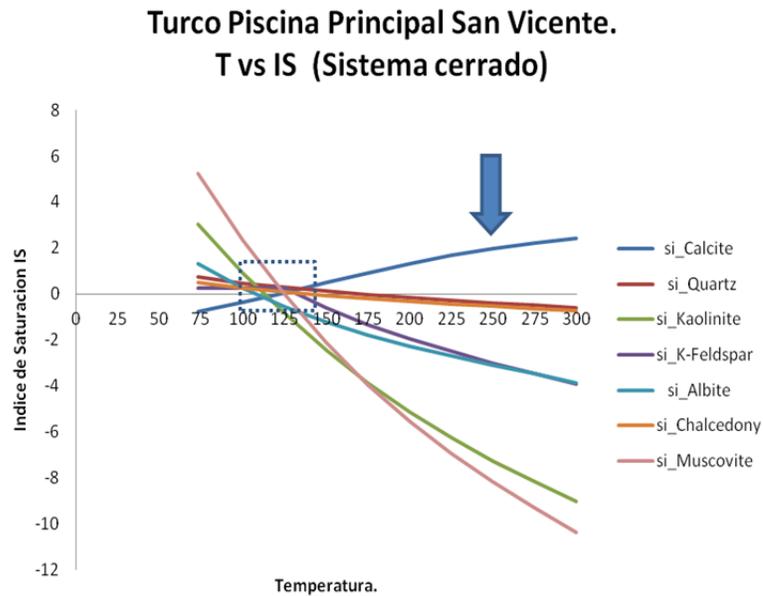


Figura 26. Resultados de la simulación geotermométrica en condiciones de sistema cerrado para los manantiales del grupo 6. La flecha vertical indica la temperatura deducida a partir de los geotermómetros Na-K.

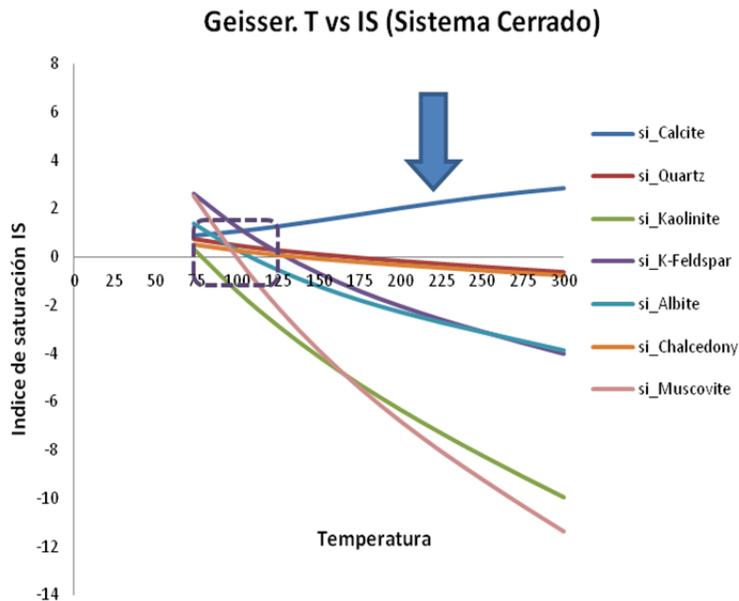


Figura 27 Resultados de la simulación geotermométrica en condiciones de sistema cerrado para los manantiales del grupo 4. La flecha vertical indica la temperatura deducida a partir de los geotermómetros Na-K.

Basados en el comportamiento similar, de los manantiales del grupo 4 y 6 en la simulación del sistema cerrado, se decide continuar con los cálculos de simulación en sistema abierto con solo uno de estos manantiales, se escoge el Turco Piscina Principal-San Vicente del grupo 6, por representar el grupo con mayor densidad de fuentes termales.

Para los cálculos en sistema abierto, se realizaron varios posibles escenarios basados en los resultados de las especiaciones, para así poder determinar los procesos que mejor se acerquen a las condiciones de evolución del fluido.

El primero de ellos fue simular un descenso de temperatura en el rango de 300°C a 50°C en donde el sistema se re-equilibra con Calcita y generar precipitación en caso de sobresaturación. La segunda simulación se planteó teniendo en cuenta el mismo descenso de temperatura, con reequilibrio paso a paso con Caolinita. Los input utilizados en el programa PHREEQC para el Turco Piscina Principal son mostrados en el anexo 4.

En la Figura 28 se muestran los resultados obtenidos para la primera simulación; en ella las fases minerales tenidas en cuenta tienden al equilibrio a una temperatura de 230°C, cercana al rango 220°C-250°C obtenido por geotermometría clásica; el pH de la

simulación a la temperatura de surgencia es aproximadamente 6.6 similar al medido in situ en campo.

La curva de saturación respecto a la calcita tiene un comportamiento que supone la precipitación de la fase sobresaturada en su ascenso. Los resultados obtenidos señalan que la forma alotrópica de la sílice con la que se establece el equilibrio en profundidad es el cuarzo y confirman la posible existencia de una situación de equilibrio en profundidad entre cuarzo, Albita, K-Feldespato, Calcita, Moscovita, y Illita productos de alteración hidrotermal neutra.[Browne, P. R. L., 1978]

step	pH	pe	si_Calcite	si_Quartz	si_Muscovite	si_illita	si_Kaolinite	si_K-Feldspar	si_Albite
300	6.66	2.80	0.00	-0.91	-3.77	-0.31	-3.95	-3.03	-2.96
250	6.53	4.01	-0.72	-0.69	-1.25	-1.11	-1.85	-2.11	-2.20
150	6.45	5.92	-2.72	-0.21	4.85	-3.75	3.18	0.10	-0.51
100	6.56	6.64	-3.55	0.14	8.30	-4.93	5.87	1.65	0.62
50	6.90	6.99	-4.05	0.69	10.66	-6.60	7.68	3.38	1.77

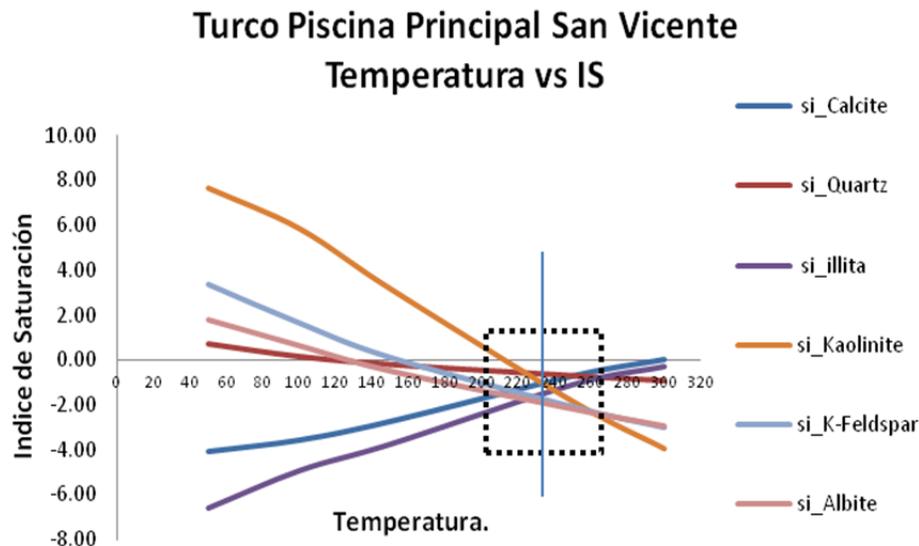


Figura 28 Resultados de la simulación geotermométrica en condiciones de sistema abierto en reequilibrio con calcita para el Turco Piscina Principal.

En el caso de la simulación de reequilibrio con Caolinita (Figura 29) se obtuvo al igual que con la calcita una temperatura de reservorio de 205°C, la cual es cercana a la encontrada con geotermometría clásica; esta simulación a diferencia de la anterior en

temperatura de surgencia presenta un pH inferior que el medido in situ en campo, este resultado indica condiciones de fluido más ácidas en el sistema.

step	pH	pe	si_Calcite	si_Quartz	si_Muscovite	si_illita	si_Kaolinite	si_K-Feldspar	si_Albite
300	6.66	2.80	0.00	-0.91	-3.77	-0.31	-3.95	-3.03	-2.96
250	6.53	4.01	-0.72	-0.69	-1.25	-1.11	-1.85	-2.11	-2.20
150	6.45	5.92	-2.72	-0.21	4.85	-3.75	3.18	0.10	-0.51
100	6.56	6.64	-3.55	0.14	8.30	-4.93	5.87	1.65	0.62
50	6.90	6.99	-4.05	0.69	10.66	-6.60	7.68	3.38	1.77

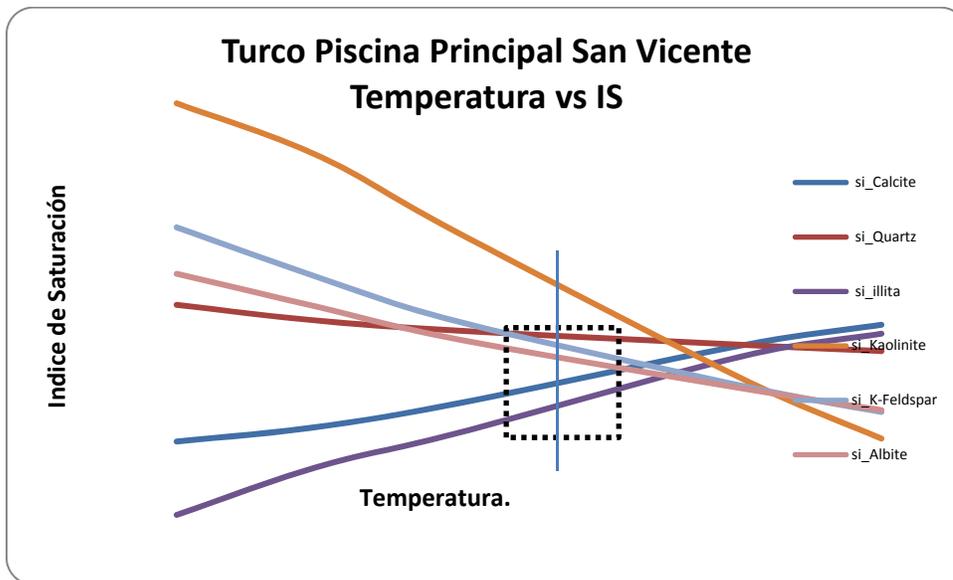


Figura 29 Resultados de la simulación geotermométrica en condiciones de sistema abierto en reequilibrio con caolinita para el Turco Piscina Principal.

Los resultados de simulación fueron comparados con los resultados de DRX de dos muestra de productos de precipitación tomadas en puntos cercanos a los punto de emanación de los manantiales; estas dos muestras fueron Geisser del grupo 4 y Punte Caído San Vicente (Figura 30)

El manantial Geissers aflora en el lecho de la Quebrada Nereidas formando sinters. Se presentan en forma de chorros constantes de agua clara a presión, con temperaturas superiores a 92°C, emanaciones abundantes de vapor inoloras no relacionados con especies azufradas.

Los resultados de DRX de la muestra tomada en el manantial termal Geisser, muestra como único componente de fase cristalina a la calcita, estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos por [Forero J., A., 2012] en donde en sectores cercanos al manantial Geisser se identifica calcita y baja proporción de material amorfo, posiblemente silíceo.

A su vez, el producto de precipitación recolectado en el manantial Puente Caído en el análisis por difracción de rayos X indica presencia de calcita como mineral mayoritario. En ninguno de los dos DRX se observa presencia de fases cristalinas de silicio (Figura 31, Figura 32).



Figura 30 Fotografías de los puntos donde se tomaron las muestras de productos de precipitación. La fotografía de la derecha Geisser Botero Londoño. Fotografía de la izquierda Puente Caído- San Vicente.

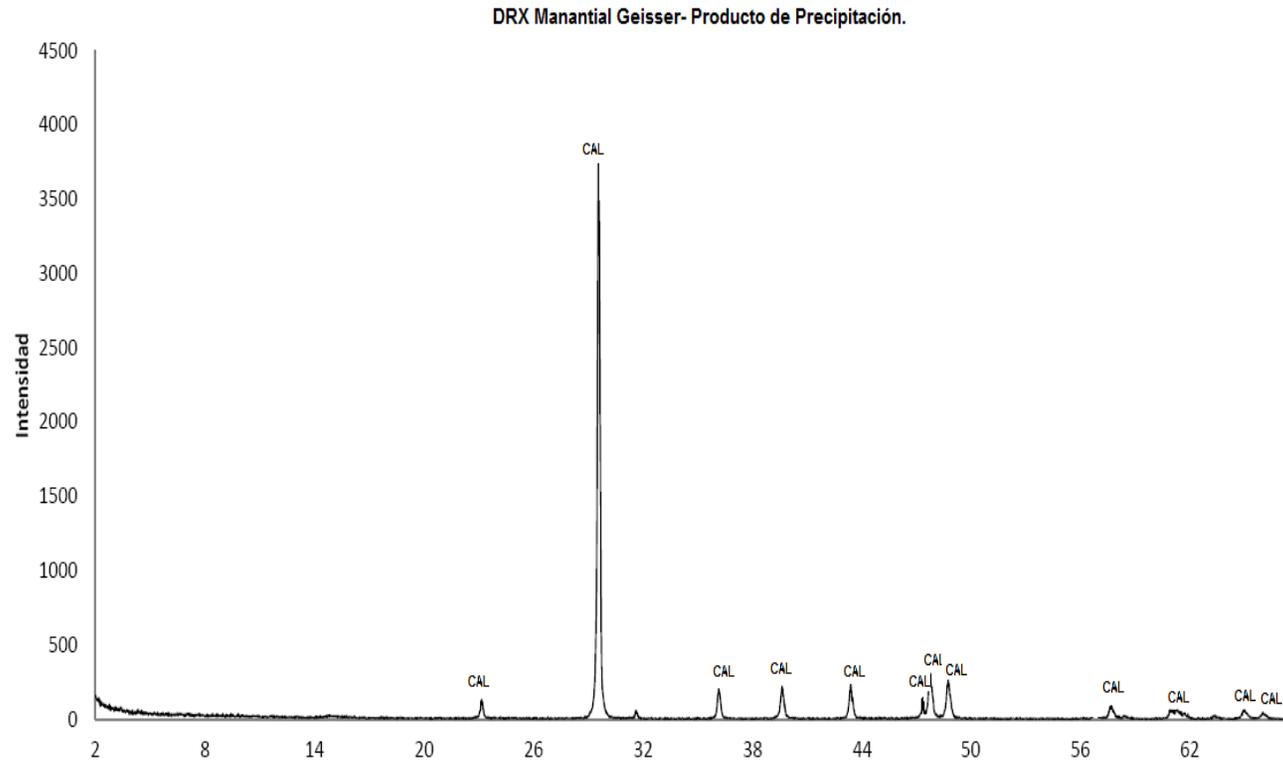
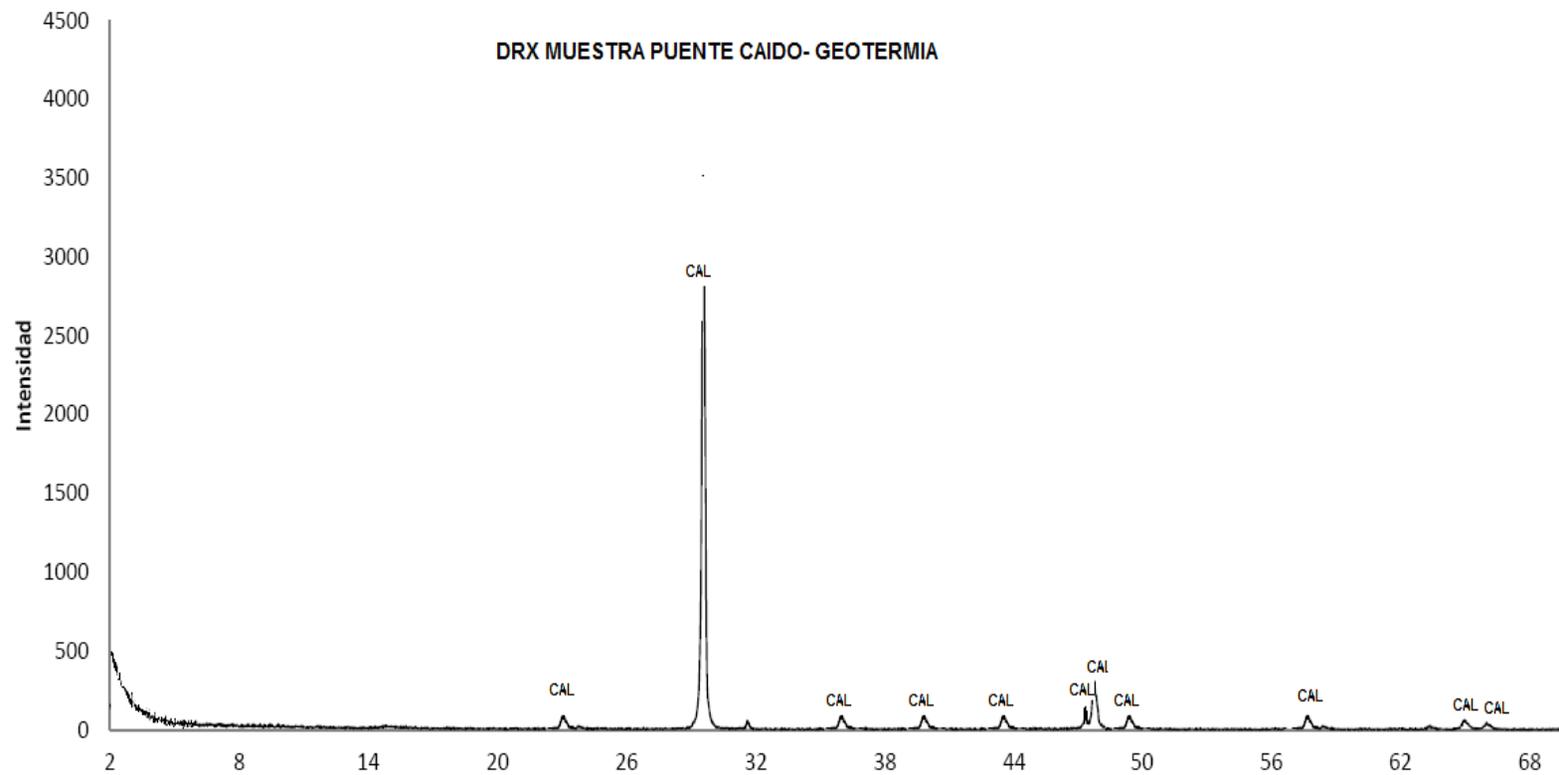
Figura 31 Difractograma de la muestra tomada del sinters del manantial Geisser. Barrido de 2θ 

Figura 32 Difractograma de la muestra tomada del sinters del manantial Puente caído. Barrido de 2θ .



4.3 Modelado de evolución.

El modelo del sistema hidrotermal del VNR planteado por [Giggenbach, W. F., 1990] explica la distribución de las aguas y gases en este sistema volcánico; el propone un cuerpo magmático a una profundidad de 8 km rodeado por núcleo central dominado por vapor que forma una envolvente de productos hidrotermales, seguido de una zona bifásica (líquido-vapor).

La región bifásica (líquido y vapor) interactúa con aguas a grandes distancias y se genera un reservorio de aguas cloruradas.

En Giggenbach, W. F., [1990] las características fisicoquímicas de las fuentes se deben a diferentes procesos dados en el sistema; las aguas sulfatadas de muy bajo pH del sector norte se dan por la absorción de gases magmáticos de la tabla de agua o de acuíferos sobre el núcleo de vapor, a su vez propone que las aguas cloruradas representan aguas de reservorios y las aguas ricas en CO₂ son típicas de sistemas vapor calentados.

Basados en el modelo del sistema hidrotermal del VNR dado por [Giggenbach, W. F., 1990] se propone dos simulaciones de evolución, utilizando modelos de reacción y el programa PHREEQC. La primera propuesta simula un equilibrio del gas volcánico con el condensado de vapor de agua que reacciona con la roca y se encuentra en equilibrio total con la asociación mineral; la segunda propone simular la reacción del gas volcánico con agua que a su vez reacciona con la roca que se equilibra totalmente con la asociación mineral con adición constante de CO₂. La finalidad de la generación de los modelos de evolución es acercarnos a lo encontrado por [Giggenbach, W. F., 1988] que concluyó que las aguas asociadas a sistemas hidrotermales-magmáticos siguen el paso de reacción indicado por la flecha en la Figura 33, desde la disolución de la roca hasta la condición de equilibrio completo.

Para la generación de los modelos de reacción se deben establecer condiciones de frontera y definir las fases que intervienen en la interacción Agua-Gas-Roca. A continuación se definen las diferentes variables de fases y condiciones:

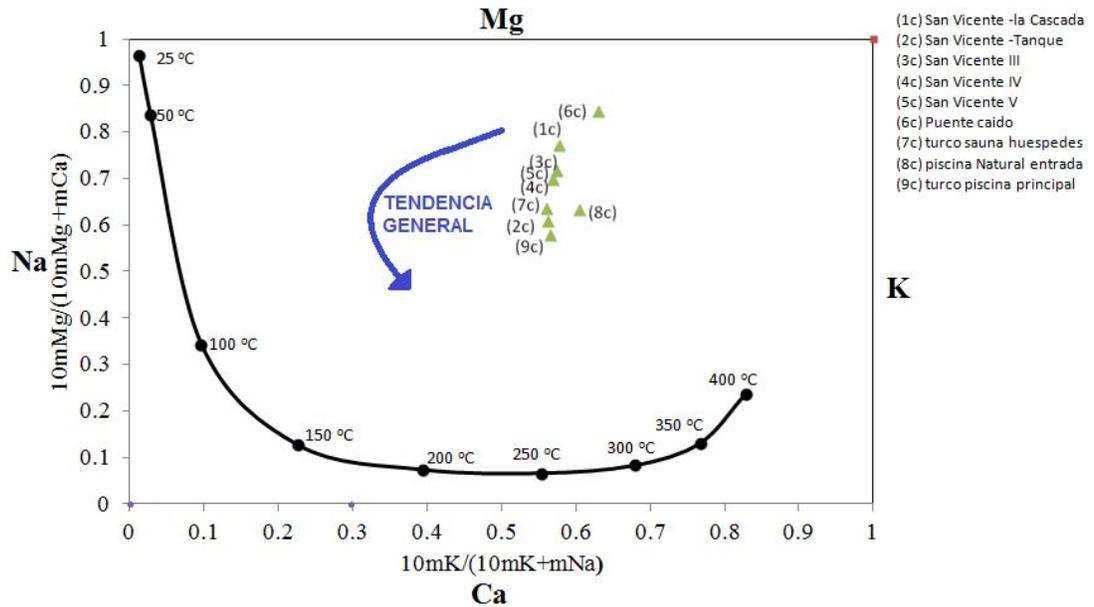


Figura 33 Diagrama $10 cK / (10 cK + cNa)$ versus $10 cMg / (10 cMg + cCa)$ de las aguas termales del Grupo 6. También se representa la tendencia general de las aguas termales asociadas a sistemas volcánicos-hidrotermales encontrada por [Giggenbach, W. F., 1988].

Fase Sólida

Se seleccionaron y recolectaron muestras de roca en cercanía geográfica a los manantiales termales de los grupos 4 y 6, correspondientes a las unidades geológicas: complejo Cajamarca, Quebrada grande y lavas antiguas del Ruiz. Las 4 muestras fueron recolectadas y analizadas por el grupo de cartografía asociado al proyecto “PROGRAMA ESTRATEGICO PARA LA INVESTIGACION Y MODELAMIENTO DEL SISTEMA HIDROTHERMAL-MAGMATICO EN AREAS CON POTENCIAL GEOTERMICO LOCALIZADAS EN EL FLANCO NOROCCIDENTAL DEL VOLCAN NEVADO DEL RUIZ, COLOMBIA”. Las cuales son descritas en la Tabla 8.

Para realizar el modelado geoquímico se han utilizado dos muestras de roca (una de composición andesítica (GNR-EM-161) y otra de composición esquistosa (GNR-LR-105B)). En la Tabla 6 se muestran los porcentajes relativos de composición química de las rocas, expresada como óxidos.

ID Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
GNR-LR-157A	63.95	15.47	4.74	2.25	3.39	4.72
GNR-EM-161	62.29	15.88	4.95	3.12	4.89	4.05
GNR-LR-105	44.5	13.6	8.05	5.42	10.79	2.51
GNR-LR-209	61.12	16.08	5.68	3.83	5.44	4.05
ID Muestra	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	Ni
GNR-LR-157A	1.1	0.56	0.23	0.06	0.015	45
GNR-EM-161	2.34	0.63	0.18	0.07	0.015	49
GNR-LR-105	0.8	1.68	0.27	0.21	0.027	81
GNR-LR-209	2.44	0.67	0.2	0.09	0.012	40

Tabla 6 Composición química expresada en % de óxidos de las rocas seleccionadas como fase sólida para el modelado.

Fase gas

Para el desarrollo del modelo de reacción se tomaron los datos dados en tesis doctoral de López, D. A., [1992] de la composición del gas de descarga del Cráter del Volcán Nevado del Ruiz.

Para la simulación en PHREEQC, se utilizaron las especies reactivas del gas: CO₂, HCl, H₂S y SO₂.

Gas Seco	% molar
CO ₂	52.8
H ₂	0.66
HCl	3.75
H ₂ S	2.81
SO ₂	38.59
N ₂	0.75
CO	6.20E-05

Tabla 7 Composición del gas hidrotermal seco de la descarga del cráter del VNR. Tomado de [López, D. A., 1992]

Fase Líquida.

Las muestras cloruradas neutras del grupo 4 y 6 representan la composición más cercana al equilibrio con el reservorio. En el diagrama de Na-K-Ca-Mg (Figura 33) estas aguas que siguen el paso de reacción indicado por la flecha, desde la disolución de la roca hasta la condición de equilibrio completo [Giggenbach, W. F., 1988]; basados en

esta evolución tomamos como guía el manantial más alejado del equilibrio que debe representar el agua con un tiempo de residencia relativamente corto que aún no ha alcanzado el equilibrio químico con la roca.

Condiciones de frontera.

La presión a la cual se va a modelar el sistema se calculó asumiendo que es equivalente a la presión litostática a la que se encuentra el reservorio mediante la ecuación

$$P = \rho \cdot g \cdot h$$

Dónde P es la presión litostática, ρ : densidad de las rocas ($2,7 \text{ g.cm}^{-3}$), g es la gravedad (9.82 cm.s^{-2}), y h es la altura de la columna de roca que está por encima del reservorio. Asumiendo entonces que la presión a la cual se somete el agua está determinada por la elevación del volcán que tiene un punto máximo de elevación de 5200 m.s.n.m y como punto mínimo el punto de menor altura de los manantiales muestreados de 2270 m.s.n.m, la altura sería de 2930 m para una presión de 80.4 psi.

La temperatura usada para el cálculo de los modelos fue la máxima temperatura calculada por geotermómetros clásicos fue de 250°C .

En la Figura 34 se muestra la composición de la roca en el diagrama de Giggenbach Na-K- Ca- Mg para determinar el punto de partida de la simulación.

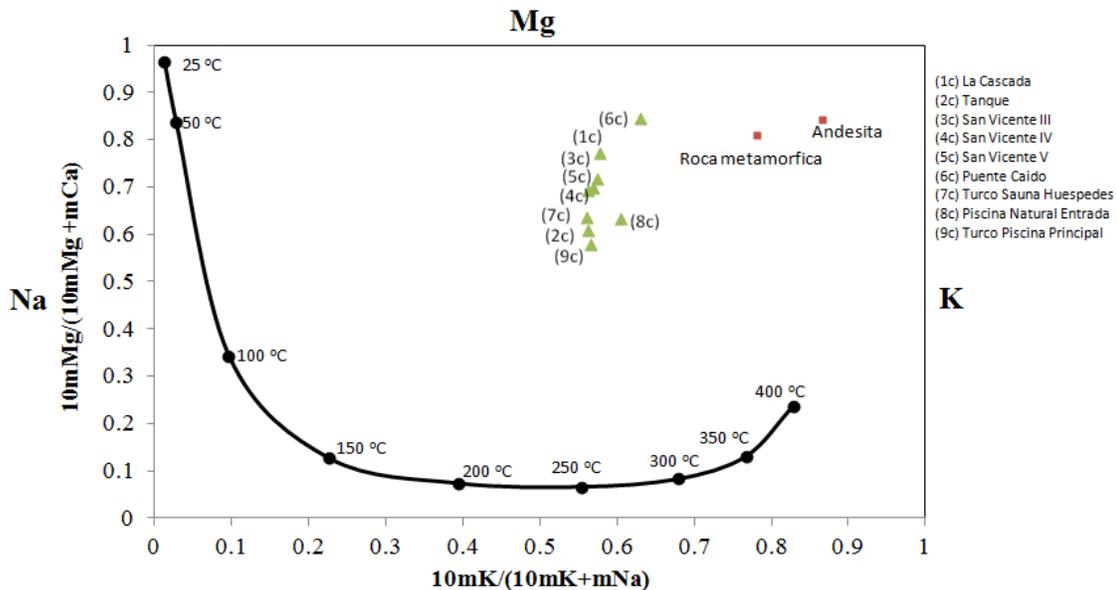


Figura 34 Diagrama $10 \text{ cK}/(10 \text{ cK} + \text{cNa})$ versus $10 \text{ cMg}/(10 \text{ cMg} + \text{cCa})$ de las aguas termales del Grupo 6. También se presenta la composición de la roca en disolución total. Muestras (GNR-EM-161)-Andesita y GNR-LR-105B (Esquisto).

Los resultados de las simulaciones planteadas en los input anexo 5 no son presentadas de forma gráfica ya que no generaron datos lógicos de evolución desde la dilución desde la roca hasta las aguas hidrotermales menos evolucionadas. Al comparar con los resultados obtenidos con el modelado geotermométrico el reequilibrio con la calcita dificulta generar paso a paso la evolución del calcio y definir su comportamiento, ya que se asume como única llegada de CO_2 los gases iniciales generados por la cámara magmática. Cabe resaltar que el sistema a medida que consume el CO_2 en la generación de calcita puede estar absorbiendo más del sistema.

Tabla 8 Descripción macroscópica y mineralógica de muestras de roca. Seleccionadas como fase sólida para el modelado.

Localidad.	Nombre	Coordenadas	Unidad	Clasificación	Descripción Macroscópica.	Mineralogía.	Foto
Finca Termales	GNR-LR-105 B	X: 848209	Cajamarca	Esquisto cuarzo-micáceo	Roca con textura esquistosa, con microlitones de color verde, de 3 - 5 mm de espesor, donde predomina la clorita, y muscovita, y microlitones de color blanco de 3 mm a 1 cm de cuarzo con feldespatos. Bandas no continuas, en la parte superior se observa un nivel negro, con grafito, de menos de 2 mm de espesor.	Plagioclasa+Cuarzo+Muscovita+Clorita+carbonato (Calcita)	
		Y:1035416					
La Cueva	GNR-LR-157A	X: 836969	Complejo Quebrada grande	Metabasalto	Roca de color verde, foliada. La matriz es de color verde muy oscuro, con cristales de cuarzo y plagioclasa, inequigranular (algunos cristales alcanzan los 4 mm), contiene un fragmentos líticos, de aproximadamente 1cm de longitud.	Plagioclasa+Cuarzo+epidota+apatito	
		Y:1026782					
Botero Londoño	GNR-LR-209	X: 838745	Lavas Antiguas	Andesita	Roca volcánica, porfírica, con textura cumular y fluidal, con bandas de 2 cm, evidenciadas por cambios en la coloración de la matriz y del contenido de cristales.	Plagioclasa , piroxeno , anfíbol .	
		Y:1027438					
Termales de San Vicente	GNR-EM-161	X: 838745	Lavas Antiguas	Andesita	Roca de color negro, hipocristalina, porfírica con fenocristales compuestos por 40% de plagioclasas euhedrales a subhedrales, tabulares, con brillo tornasolado y tamaño promedio de 4 mm y 60% de piroxenos, tabulares con pátinas gris verdosas que dan la apariencia de clorita y tamaño promedio de 3 mm. La matriz es vítrea.	Plagioclasa , piroxeno, clorita	
		Y:1027438					

5 Conclusiones.

Dentro del sistema hidrotermal del Nevado del Ruiz se identificaron 5 tipos de fluidos de acuerdo a sus características fisicoquímicas:

Aguas sulfatadas ácidas magnésico- sódicas: Pertenecientes a la zona norte de volcán (grupo 2). Estas aguas presentan pH menores de 2.0 y conductividades muy altas. (Aguas Calientes I y II”, “Hotel Termales del Ruiz I y II” y “Termales del Ruiz – Manantial la Gruta). Las altas concentraciones de sulfato, cloruros, fluoruros, así como el pH extremadamente ácido, permiten deducir que la composición está dominada por la contribución del sistema magmático.

Aguas vapor calentadas sulfatadas ácidas magnésico- sódicas: Pertenecientes a la zona norte del Volcán (“Rio Gualí” y “El Calvario”). Estas aguas presentan pH entre 2.5 y 4.5; conductividades de 2800 a 4500 μS / generadas por la separación de vapor de agua producida por ebullición del fluido geotérmico con aporte de fluidos del sistema magmático.

Aguas vapor calentadas sulfatadas-bicarbonatadas sódicas y bicarbonatada - sulfatada magnésica “Nereidas I y II”, “Chorro Negro” y “La Poa” respectivamente – Grupo 4). Estas aguas *sulfatadas-bicarbonatadas* son aguas mezcladas con proporciones variables de sulfatos (más abundante a cotas mayores) y bicarbonato (cuya concentración se incrementa a cotas más bajas) presentan contenidos relativamente bajos en Cl^- , (y) altos en SO_4^- y contenido variable de bicarbonato debidos a la absorción de gases por parte de acuíferos colgados o infiltraciones someras.

Aguas cloruradas sódicas: Están representadas por el conjunto de emergencias termales de “Botero Londoño” y “San Vicente”. Un grupo de aguas con altas cantidades de Cl^- y Na^+ , pH cercanos a la neutralidad y que coinciden con las aguas de mayor temperatura “La Piscina - Botero Londoño”, “Geissers – Botero Londoño” ubicados en la zona con el mismo nombre y “Baño Turco Piscina Principal” en la zona de San Vicente. Estas aguas presentan conductividades eléctricas entre 896 y 3030 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Las *aguas cloruradas neutrales* mostraron ser fluidos, en proceso de equilibrio con tendencia hacia la madurez, provenientes de una zona de agua equilibrada en la interacción fluido – roca, característica de reservorio geotérmico

Aguas bicarbonatadas-sódicas: En el subgrupo de Termaltes de Santa Rosa y Santa Helena las cuales son aguas con alto grado de inmadurez y marcados procesos de mezcla de aguas cloruro alcalinas con aguas bicarbonatadas sódicas de alta salinidad. Estas aguas presentan temperaturas entre 50,0°C y 59,0°C; los pH sus manantiales son cercanos a la neutralidad (6,5) y el intervalo de conductividad es de 1744 $\mu\text{S}/\text{cm}$ – 1996 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Se evidenció mediante el diagrama de Cl-B-Li una clara tendencia a orígenes comunes entre las aguas cloruradas alcalinas y bicarbonatadas del grupo 6 y las aguas cloruradas alcalinas del grupo 4 diferenciándose de esta línea de mezcla las aguas sulfatadas ácidas del grupo 2.

La temperatura del reservorio, según se estableció a partir de geotermómetros acuosos, en los manantiales de la zona Botero-Londoño y de la zona “San Vicente”, se encuentra entre el rango de los 220°C y 250°C. El resto de aguas termales de la zona, por sus características fisicoquímicas, no permitieron utilizar este geotermómetro para definir la temperatura en profundidad.

Mediante el diagramas Na-K-Mg se identificaron los manantiales La Piscina, Geisser y Turco Piscina Principal pertenecientes al grupo 4 del grupo 6 respectivamente, como las aguas más evolucionadas, con un índice de madurez alrededor de 2 y cercanas a condiciones de equilibrio con la roca.

Los cálculos de especiación de los manantiales del grupo 4 y 6 nos indican una clara influencia del pH y la temperatura en el comportamiento de las especies de Al que tiene como anión dominante al aluminato (AlO_2^-), el cual determina la solubilidad de las fases aluminosilicatadas, que tiende a decrecer al disminuir la temperatura y generar posibles precipitaciones.

Por otro lado, se identificó que los elevados valores de pH favorecen la existencia del par iónico $\text{H}_4\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{SiO}_3$ que en grandes concentraciones puede limitar el uso de los geotermómetros de las especies alotrópicas de sílice.

El comportamiento de la presión parcial ($\log \text{PCO}_2$) en condiciones de surgencia presenta valores inferiores a la atmosférica, mostrando para las soluciones altamente mineralizadas y de alto pH una fuerte interacción fluido-roca y que posiblemente presenten procesos de precipitación y sobresaturación de calcita, principalmente destacable en los manantiales más maduros.

El sistema hidrotermal Volcán Nevado de Ruiz respondió favorablemente a las simulaciones en condiciones de sistema abierto en reequilibrio con Calcita, en ella se alcanzaron condiciones de temperaturas y pH cercanas a las calculadas y medidas en campo. Los resultados obtenidos señalan que la forma alotrópica de la sílice con la que se establece el equilibrio en profundidad es el cuarzo y confirman la posible existencia de una situación de equilibrio entre cuarzo, Albita, K-Feldespató, Calcita, Moscovita, y Illita productos de alteración hidrotermal neutra

El sistema abierto con proceso de precipitación de calcita, que se produce durante el ascenso de las soluciones tiene efectos importantes sobre la evolución de los índices de saturación de las fases aluminosilicatadas

Anexo 1. Listado manantiales monitoreados en el flanco noroccidental del volcán nevado del Ruiz.

	X	Y	ALTURA (msnm)	T	pH	Conductividad	Nombre establecido
				(°C)		µS/cm	
1	860585	1034057	4764	57.5	2.5	2800	Rio Gualí
2	865624	1038670	3730	59.0	1.3	21870	Aguas Calientes
3	865624	1038620	3730	41.0	1.4	16170	Aguas Calientes II
4	855756	1041512	3525	63.0	1.7	10870	Hotel Termales Del Ruiz
5	855763	1041461	3530	63.0	1.6	10760	Hotel Termales Del Ruiz II
6	855287	1041753	2390	31.5	1.9	7000	Termales Del Ruiz Manantial La Gruta
7	863913	1033983	4550	30.0	3.4	4750	El Calvario
8	847622	1034297	2600	58.5	6.4	2368	El Bosque
9	848155	1035999	2560	91.0	8.0	3110	Botero Londoño- La Piscina
10	848120	1035411	2480	92.5	7.7	3600	Geissers Botero Londoño
11	853767	1032671	3360	44.0	6.0	947	Nereidas I
12	854129	1032554	3420	51.0	6.4	702	Nereidas II
13	855671	1029323	3600	53.0	6.5	1132	Chorro Negro
14	851875	1035226	3080	26.0	6.2	1209	La Poa
15	847127	1035840	2270	71.5	6.3	3790	La Laguna
16	839311	1027173	2621	50.0	6.0	896	San Vicente. La Cascada.
17	838520	1027768	2507	53.0	7.3	2636	San Vicente. Tanque.
18	838448	1027900	2490	76.0	6.5	2897	San Vicente III
19	838478	1027892	2494	65.0	6.9	2726	San Vicente IV
20	838445	1028026	2498	86.0	6.5	3210	San Vicente V
21	838390	1028573	2420	65.0	6.2	2273	Puente Caído

	X	Y	ALTURA (msnm)	T	pH	Conductividad	Nombre establecido
22	838475	1028142	2470	82.0	6.5	3020	Turco Sauna Huéspedes
23	838478	1028237	2385	73.0	6.4	3170	Piscina Natural Entrada San Vicente
24	838464	1028011	2487	82.5	6.5	3030	Turco Piscina Principal
25	836905	1026775	2285	50.0	6.7	1787	Santa Rosa - Pozo San Miguel
26	836970	1026894	2275	56.3	6.1	1996	Cascada San Miguel
27	836992	1026802	2315	59.0	6.1	1844	Teja De Zinc
28	836939	1026717	2340	58.5	6.3	1872	El Caldero del Diablo
29	837135	1026544	2370	55.5	6.2	1790	Pozo de los Deseos
30	837109	1026582	2360	56.0	6.2	1866	La Cueva
31	836832	1027286	2270	62.5	6.5	2231	Nacimiento 1
32	836830	1027303	2296	62.0	6.5	2228	Nacimiento 2
33	836936	1027259	2310	58.0	6.7	2152	Nacimiento 3
34	836966	1027211	2270	62.0	6.6	2195	Nacimiento 4
35	837222	1027031	2335	59.0	6.3	2160	Nacimiento 6

Anexo 2: Resultados de análisis fisicoquímicos cationes y aniones de las fuentes Termales flanco noroccidental del volcán nevado del Ruiz.

NOMBRE /REFERENCIA	Na	k	Ca	Mg	Fe	Mn	Si	Li	Hg	Bo
	mg /L	µg /L	mg /L							
Rio Gualí	75	23	319	100	12	2	116	<0,1	0	0
El Calvario	95	28	444	310	29	17	84	0	3	1
Aguas Calientes	476	346	353	312	25	6	90	0	2	9
Aguas calientes II	315	216	223	191	22	4	74	0	1	5
Hotel Termales del Ruiz	522	106	371	401	17	6	129	1	1	6
Hotel termales del Ruiz II	436	178	350	294	17	5	123	0	1	5
Termales del Ruiz La Gruta	295	60	261	192	14	4	91	1	1	3
El Bosque	392	57	40	11	1	0	70	0	1	11
Botero Londoño- La Piscina	458	67	37	2	<0,1	<0,1	83	0	1	14
Geissers Botero Londoño	564	71	51	2	<0,1	0	76	0	1	14
Nereidas I	77	11	75	22	0	0	59	1	<0,2	0
Nereidas II	61	15	34	21	0	0	87	0	<0,2	0
Chorro Negro	143	40	27	22	1	0	73	<0,1	<0,2	1
La Poa	66	13	97	56	3	1	53	0	0	1
La Laguna	561	64	58	6	16	1	55	0	1	17
San Vicente La Cascada	144	20	31	10	0	0	51	4	0	5
San Vicente Tanque	428	55	55	9	<0,1	0	79	5	1	20
San Vicente III	474	64	47	12	<0,1	0	76	4	1	20
San Vicente IV	459	59	53	12	0	0	76	5	0	18
San Vicente V	537	71	61	14	1	0	83	3	1	22
Puente Caído	352	60	56	31	1	0	98	5	0	11
Turco Sauna Huéspedes	545	69	57	10	1	0	76	5	2	22
Piscina Nat. Entrada	541	83	60	10	1	0	73	5	0	23

NOMBRE /REFERENCIA	Na	k	Ca	Mg	Fe	Mn	Si	Li	Hg	Bo
Turco Piscina Principal	515	67	53	7	1	0	79	5	1	22
Pozo San Miguel	221	43,2	74,1	54,0	<0,1	<0,1	83,7	1,7	0,46	7,47
La Cascada	255	51,9	98,2	76,2	1,7	0,1	99,3	1,8	0,56	8,59
Teja de Zinc	260	46,3	65,6	57,1	1,5	0,1	105	1,7	0,61	8,53
El Caldero del Diablo	296	47,7	36	36,0	1,2	0,1	100	1,8	0,36	8,43
Pozo de los Deseos	243	47,2	91,2	75,4	1,8	0,1	102	1,7	0,21	8,68
Santa Rosa - La Cueva	194	29,8	93,1	73,9	1,6	0,1	108	1,7	0,33	7,19
Nacimiento 1	260	41,4	85,9	74,9	1,1	0,1	133	0,34	0,88	6,92
Nacimiento 2	242	37,8	105	79,7	1,2	0,1	132	0,32	0,83	7,00
Nacimiento 3	225	37,4	93,5	86,1	0,4	0,1	126	0,33	0,83	5,29
Nacimiento 4	244	36,0	60,0	48,0	2,2	0,1	125	0,20	1,44	7,52
Nacimiento 6	230	42,0	58,0	32,0	0,9	<0,1	123	0,12	0,78	8,35

ANIONES

NOMBRE /REFERENCIA	Alcalinidad Total mg CaCO ₃ /L	Sólidos Totales mg/L	Cl mg/L	SO ₄ mg/L	NO ₃ mg/L	PO ₄ mg/L	F mg/L
Río Gualí	0	2992	38.3	1974	0	1.1	3.1
El Calvario	0	8144	21.7	4776	<0,2	0.7	0.6
Aguas Calientes	0	15518	1284	10534	<0,2	17.6	35.2
Aguas calientes II (punto nuevo)	0	8078	771	6400	<0,2	16.2	37.2
Hotel Termales del Ruiz	0	8328	777	5395	<0,2	10	16.2
Hotel termales del Ruiz II	0	7718	770	5263	<0,2	9.2	29.7
Termales del Ruiz Manantial la Gruta	0	4712	446	3036	<0,2	3.3	21.1
El Bosque	216	1472	610	23.11	1.91	0.8	0.72
Botero Londoño- La Piscina	186	1888	846	41.55	1.68	0.7	0.58
Geissers Botero Londoño	189	2130	950	45.81	1.7	<0,2	0.57
Nereidas I	361	800	4.3	209	<0,2	0.28	1.23
Nereidas II	344	614	3	99.76	<0,2	1.04	1.34
Chorro Negro	257	946	8.8	315	1.7	<0,2	1.39
La Poa	506	898	12.8	213	1.94	<0,2	0.74
La Laguna	243	2164	839	131	1.67	0.72	0.84

Termales flanco noroccidental del volcán nevado del Ruiz.

NOMBRE /REFERENCIA	Alcalinidad Total	Sólidos Totales	Cl	SO ₄	NO ₃	PO ₄	F
San Vicente - la Cascada	64.32	602	201	20.7	1.9	0.2	0.2
San Vicente - Tanque	95.14	1730	811	48.6	5.4	0.2	0.6
San Vicente III	109	1868	884	52.3	2.5	0.3	0.7
San Vicente IV	97.82	1764	744	45.8	3.2	0.3	0.7
San Vicente V	116	2024	864	49.5	<0,2	0.3	0.8
Puente Caído	197	1556	484	37.1	<0,2	<0,1	0.7
Turco Sauna Huéspedes	122	1948	1636	88.6	2.5	0.3	0.8
Piscina Natural Entrada San Vicente	131	2600	855	57.4	<0,2	<0,1	0.8
Turco Piscina Principal	114	2032	814	48.9	<0,2	0.3	0.8
Santa Rosa - Pozo San Miguel	249	1280	312	4,30	17,40	0,2	0,3
Santa Rosa - La cascada	506	1362	346	4,70	3,20	<0,1	0,4
Santa Rosa- Teja de Zinc	495	1288	327	4,40	2,50	<0,1	0,4
Santa Rosa - El Caldero del Diablo	539	1292	323	4,00	3,00	0,2	0,7
Santa Rosa - Pozo de los Deseos	506	1294	304	4,10	2,60	0,2	0,7
Santa Rosa - La Cueva	506	1238	306	4,10	2,80	0,2	0,3
Nacimiento 1	581	1386	369	11,21	1,66	0,87	0,40
Nacimiento 2	574	1380	373	11,2	<0,2	0,72	0,40
Nacimiento 3	574	1326	356	10,7	<0,2	<0,2	0,40
Nacimiento 4	577	1316	369	11,24	1,67	<0,2	0,57
Nacimiento 6	466	1366	423	5,53	1,67	0,76	0,58

Anexo 3. Input y output de los cálculos de especiación-solubilidad para el manantial Botero Londoño- La Piscina.

Input file: C:\Users\TOSHIBA\Desktop\procesamiento datos tesis\ESPECIACION\LA PISCINA BOTERO.pqi
Output file: C:\Users\TOSHIBA\Desktop\procesamiento datos tesis\ESPECIACION\LA PISCINA BOTERO.pqo
Database file: C:\Program Files\USGS\Phreeqc Interactive 2.17.4799\database\llnl.dat

Reading data base.

LLNL_AQUEOUS_MODEL_PARAMETERS
NAMED_EXPRESSIONS
SOLUTION_MASTER_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
PHASES
EXCHANGE_MASTER_SPECIES
EXCHANGE_SPECIES
SURFACE_MASTER_SPECIES
SURFACE_SPECIES
RATES
END

Reading input data for simulation 1.

DATABASE C:\Program Files\USGS\Phreeqc Interactive 2.17.4799\database\llnl.dat
SOLUTION 1 LA PISCINA BOTERO LONDOÑO- ESPECIACION SOLUBILIDAD.
temp 91.0
pH 8.0
pe 4
redox pe
units mg/kgw
density 1
Cl 846
S(6) 41.55
C(4) 226
Na 458
K 67
Ca 37.4
Mg 1.7
Mn 0.1
Si 176.8
Li 0.1

```
Al    0.01
F     0.58
water 1 # kg
```

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 1. LA PISCINA BOTERO LONDOÑO- ESPECIACION SOLUBILIDAD.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Al	3.706e-007	3.706e-007
C(4)	3.705e-003	3.705e-003
Ca	9.332e-004	9.332e-004
Cl	2.386e-002	2.386e-002
F	3.053e-005	3.053e-005
K	1.714e-003	1.714e-003
Mg	6.994e-005	6.994e-005
Mn	1.820e-006	1.820e-006
Na	1.992e-002	1.992e-002
S(6)	4.326e-004	4.326e-004
Si	2.943e-003	2.943e-003

-----Description of solution-----

```
pH = 8.000
pe = 4.000
Activity of water = 0.999
Ionic strength = 2.702e-002
Mass of water (kg) = 1.000e+000
Total alkalinity (eq/kg) = 4.120e-003
Total CO2 (mol/kg) = 3.705e-003
Temperature (deg C) = 91.000
Electrical balance (eq) = -5.232e-003
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -10.16
Iterations = 8
Total H = 1.110545e+002
Total O = 5.554432e+001
```

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Log		
		Activity	Molality	Activity
OH-	4.831e-005	4.023e-005	-4.316	-4.395
H+	1.156e-008	1.000e-008	-7.937	-8.000
H2O	5.553e+001	9.991e-001	1.744	-0.000
Al	3.706e-007			
AlO2-	3.673e-007	3.071e-007	-6.435	-6.513
NaAlO2	2.422e-009	2.422e-009	-8.616	-8.616
HAIO2	9.269e-010	9.269e-010	-9.033	-9.033
Al(OH)2+	2.518e-013	2.106e-013	-12.599	-12.677
AlOH+2	5.282e-017	2.602e-017	-16.277	-16.585
AlF2+	1.452e-018	1.214e-018	-17.838	-17.916
AlF3	3.849e-019	3.849e-019	-18.415	-18.415
AlF+2	2.457e-019	1.210e-019	-18.610	-18.917
AlF4-	2.913e-021	2.436e-021	-20.536	-20.613
Al+3	1.814e-021	4.806e-022	-20.741	-21.318
AlSO4+	1.069e-022	8.942e-023	-21.971	-22.049

Al(SO4)2-	1.510e-024	1.262e-024	-23.821	-23.899
Al2(OH)2+4	7.128e-034	4.704e-035	-33.147	-34.327
Al3(OH)4+5	0.000e+000	0.000e+000	-44.030	-45.837
Al13O4(OH)24+7	0.000e+000	0.000e+000	-116.336	-119.878
C(4)	3.705e-003			
HCO3-	3.439e-003	2.876e-003	-2.464	-2.541
CaCO3	9.741e-005	9.741e-005	-4.011	-4.011
CO2	6.199e-005	6.245e-005	-4.208	-4.204
CO3-2	4.951e-005	2.440e-005	-4.305	-4.613
CaHCO3+	3.019e-005	2.525e-005	-4.520	-4.598
NaHCO3	2.150e-005	2.150e-005	-4.668	-4.668
MgHCO3+	2.329e-006	1.947e-006	-5.633	-5.711
MgCO3	1.962e-006	1.962e-006	-5.707	-5.707
MnCO3	2.874e-007	2.874e-007	-6.541	-6.541
NaCO3-	1.802e-007	1.507e-007	-6.744	-6.822
MnHCO3+	1.685e-008	1.409e-008	-7.773	-7.851
Ca	9.332e-004			
Ca+2	7.814e-004	4.026e-004	-3.107	-3.395
CaCO3	9.741e-005	9.741e-005	-4.011	-4.011
CaHCO3+	3.019e-005	2.525e-005	-4.520	-4.598
CaSO4	2.040e-005	2.040e-005	-4.690	-4.690
CaCl+	3.546e-006	2.965e-006	-5.450	-5.528
CaF+	1.463e-007	1.223e-007	-6.835	-6.913
CaCl2	5.204e-008	5.204e-008	-7.284	-7.284
CaOH+	6.795e-009	5.682e-009	-8.168	-8.246
Cl(-1)	2.386e-002			
Cl-	2.376e-002	1.969e-002	-1.624	-1.706
NaCl	9.747e-005	9.747e-005	-4.011	-4.011
CaCl+	3.546e-006	2.965e-006	-5.450	-5.528
KCl	2.854e-006	2.854e-006	-5.545	-5.545
MgCl+	9.044e-007	7.562e-007	-6.044	-6.121
MnCl+	1.936e-007	1.618e-007	-6.713	-6.791
CaCl2	5.204e-008	5.204e-008	-7.284	-7.284
HCl	4.338e-011	4.338e-011	-10.363	-10.363
MnCl3-	2.734e-012	2.286e-012	-11.563	-11.641
Cl(1)	9.631e-027			
ClO-	7.351e-027	6.147e-027	-26.134	-26.211
HCIO	2.280e-027	2.280e-027	-26.642	-26.642
Cl(3)	0.000e+000			
ClO2-	0.000e+000	0.000e+000	-44.009	-44.086
HCIO2	0.000e+000	0.000e+000	-48.917	-48.917
Cl(5)	0.000e+000			
ClO3-	0.000e+000	0.000e+000	-50.522	-50.602
Cl(7)	0.000e+000			
ClO4-	0.000e+000	0.000e+000	-60.967	-61.047
F	3.053e-005			
F-	3.025e-005	2.519e-005	-4.519	-4.599
CaF+	1.463e-007	1.223e-007	-6.835	-6.913
NaF	8.715e-008	8.715e-008	-7.060	-7.060
MgF+	4.143e-008	3.464e-008	-7.383	-7.460
HF	1.428e-009	1.428e-009	-8.845	-8.845
MnF+	5.218e-010	4.363e-010	-9.283	-9.360
HF2-	1.462e-014	1.223e-014	-13.835	-13.913
AlF2+	1.452e-018	1.214e-018	-17.838	-17.916
AlF3	3.849e-019	3.849e-019	-18.415	-18.415
H2F2	3.719e-019	3.719e-019	-18.430	-18.430
AlF+2	2.457e-019	1.210e-019	-18.610	-18.917
AlF4-	2.913e-021	2.436e-021	-20.536	-20.613
SiF6-2	6.691e-038	3.244e-038	-37.174	-37.489
H(0)	2.828e-026			

H2	1.414e-026	1.425e-026	-25.849	-25.846
K	1.714e-003			
K+	1.707e-003	1.415e-003	-2.768	-2.849
KSO4-	4.163e-006	3.481e-006	-5.381	-5.458
KCl	2.854e-006	2.854e-006	-5.545	-5.545
KOH	4.901e-010	4.901e-010	-9.310	-9.310
KHSO4	3.104e-013	3.104e-013	-12.508	-12.508
Mg	6.994e-005			
Mg+2	5.554e-005	3.012e-005	-4.255	-4.521
MgSO4	9.173e-006	9.173e-006	-5.038	-5.038
MgHCO3+	2.329e-006	1.947e-006	-5.633	-5.711
MgCO3	1.962e-006	1.962e-006	-5.707	-5.707
MgCl+	9.044e-007	7.562e-007	-6.044	-6.121
MgF+	4.143e-008	3.464e-008	-7.383	-7.460
Mg4(OH)4+4	2.211e-025	1.459e-026	-24.655	-25.836
Mn(2)	1.820e-006			
Mn+2	1.249e-006	6.435e-007	-5.903	-6.191
MnCO3	2.874e-007	2.874e-007	-6.541	-6.541
MnCl+	1.936e-007	1.618e-007	-6.713	-6.791
MnSO4	7.087e-008	7.087e-008	-7.150	-7.150
MnHCO3+	1.685e-008	1.409e-008	-7.773	-7.851
MnOH+	1.976e-009	1.653e-009	-8.704	-8.782
MnF+	5.218e-010	4.363e-010	-9.283	-9.360
MnCl3-	2.734e-012	2.286e-012	-11.563	-11.641
Mn2(OH)3+	6.218e-013	5.199e-013	-12.206	-12.284
Mn(OH)2	4.053e-013	4.053e-013	-12.392	-12.392
Mn2OH+3	5.429e-015	1.140e-015	-14.265	-14.943
Mn(OH)3-	4.542e-017	3.798e-017	-16.343	-16.420
Mn(OH)4-2	6.629e-023	3.214e-023	-22.179	-22.493
Mn(3)	5.047e-026			
Mn+3	5.047e-026	1.059e-026	-25.297	-25.975
Mn(6)	1.945e-025			
MnO4-2	1.945e-025	9.431e-026	-24.711	-25.025
Mn(7)	6.643e-028			
MnO4-	6.643e-028	5.531e-028	-27.178	-27.257
Na	1.992e-002			
Na+	1.972e-002	1.649e-002	-1.705	-1.783
NaCl	9.747e-005	9.747e-005	-4.011	-4.011
NaHSiO3	5.653e-005	5.653e-005	-4.248	-4.248
NaSO4-	2.370e-005	1.981e-005	-4.625	-4.703
NaHCO3	2.150e-005	2.150e-005	-4.668	-4.668
NaCO3-	1.802e-007	1.507e-007	-6.744	-6.822
NaOH	1.370e-007	1.370e-007	-6.863	-6.863
NaF	8.715e-008	8.715e-008	-7.060	-7.060
NaAlO2	2.422e-009	2.422e-009	-8.616	-8.616
O(0)	4.366e-023			
O2	2.183e-023	2.199e-023	-22.661	-22.658
S(6)	4.326e-004			
SO4-2	3.751e-004	1.818e-004	-3.426	-3.740
NaSO4-	2.370e-005	1.981e-005	-4.625	-4.703
CaSO4	2.040e-005	2.040e-005	-4.690	-4.690
MgSO4	9.173e-006	9.173e-006	-5.038	-5.038
KSO4-	4.163e-006	3.481e-006	-5.381	-5.458
MnSO4	7.087e-008	7.087e-008	-7.150	-7.150
HSO4-	1.570e-009	1.313e-009	-8.804	-8.882
KHSO4	3.104e-013	3.104e-013	-12.508	-12.508
H2SO4	1.733e-021	1.733e-021	-20.761	-20.761
AlSO4+	1.069e-022	8.942e-023	-21.971	-22.049
Al(SO4)2-	1.510e-024	1.262e-024	-23.821	-23.899
Si	2.943e-003			

SiO2(H4SiO4)	2.666e-003	2.666e-003	-2.574	-2.574
HSiO3-	2.209e-004	1.847e-004	-3.656	-3.733
NaHSiO3	5.653e-005	5.653e-005	-4.248	-4.248
H6(H2SiO4)4-2	2.368e-008	1.148e-008	-7.626	-7.940
H2SiO4-2	6.018e-010	2.917e-010	-9.221	-9.535
H4(H2SiO4)4-4	1.051e-013	5.754e-015	-12.979	-14.240
SiF6-2	6.691e-038	3.244e-038	-37.174	-37.489

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Afwillite	-17.11	32.66	49.77	Ca3Si2O4(OH)6
Akermanite	-4.30	31.54	35.84	Ca2MgSi2O7
Al	-99.66	19.67	119.34	Al
Al(g)	-139.90	19.67	159.57	Al
Al2(SO4)3	-60.17	-53.86	6.31	Al2(SO4)3
Al2(SO4)3:6H2O	-48.07	-53.86	-5.79	Al2(SO4)3:6H2O
Albite	0.59	1.18	0.58	NaAlSi3O8
Albite_high	-0.37	1.18	1.55	NaAlSi3O8
Albite_low	0.59	1.18	0.58	NaAlSi3O8
AlF3	-16.39	-35.11	-18.73	AlF3
Alum-K	-26.87	-31.65	-4.78	KAl(SO4)2:12H2O
Alunite	-17.89	-26.29	-8.40	KAl3(OH)6(SO4)2
Amesite-14A	1.66	51.49	49.83	Mg4Al4Si2O10(OH)8
Analcime	-0.10	3.29	3.39	Na.96Al.96Si2.04O6:H2O
Analcime-dehy	-5.14	3.29	8.43	Na.96Al.96Si2.04O6
Andalusite	-5.42	2.79	8.21	Al2SiO5
Anhydrite	-1.92	-7.14	-5.21	CaSO4
Anorthite	-3.70	12.82	16.52	CaAl2(SiO4)2
Antarcticite	-10.90	-6.81	4.09	CaCl2:6H2O
Anthophyllite	9.51	59.76	50.24	Mg7Si8O22(OH)2
Antigorite	96.60	463.43	366.84	Mg48Si34O85(OH)62
Aphthitalite	-13.92	-17.81	-3.89	NaK3(SO4)2
Aragonite	1.01	2.06	1.05	CaCO3
Arcanite	-8.09	-9.44	-1.35	K2SO4
Artinite	-3.15	12.41	15.57	Mg2CO3(OH)2:3H2O
Bassanite	-2.57	-7.14	-4.56	CaSO4:0.5H2O
Beidellite-Ca	-0.82	-1.12	-0.30	Ca.165Al2.33Si3.67O10(OH)2
Beidellite-H	-2.19	-3.20	-1.01	H.33Al2.33Si3.67O10(OH)2
Beidellite-K	-1.29	-1.50	-0.22	K.33Al2.33Si3.67O10(OH)2
Beidellite-Mg	-0.87	-1.31	-0.43	Mg.165Al2.33Si3.67O10(OH)2
Beidellite-Na	-1.13	-1.15	-0.02	Na.33Al2.33Si3.67O10(OH)2
Birnessite	11.51	-74.04	-85.55	Mn8O14:5H2O
Bischofite	-12.33	-7.93	4.39	MgCl2:6H2O
Bixbyite	2.87	-3.95	-6.82	Mn2O3
Bloedite	-13.09	-15.57	-2.48	Na2Mg(SO4)2:4H2O
Boehmite	-1.25	2.68	3.93	AlO2H
Brucite	-1.34	11.48	12.82	Mg(OH)2
Burkeite	-22.20	-12.72	9.49	Na6CO3(SO4)2
C	-39.31	12.12	51.42	C
C(g)	-134.16	12.12	146.27	C
Ca	-89.71	23.93	113.64	Ca
Ca(g)	-109.32	23.93	133.25	Ca
Ca-Al_Pyroxene	-8.85	15.39	24.24	CaAl2SiO6
Ca2Al2O5:8H2O	-29.00	30.57	59.57	Ca2Al2O5:8H2O
Ca2Cl2(OH)2:H2O	-20.49	5.80	26.29	Ca2Cl2(OH)2:H2O
Ca3Al2O6	-43.54	43.18	86.72	Ca3Al2O6
Ca4Al2O7:13H2O	-51.48	55.78	107.25	Ca4Al2O7:13H2O
Ca4Al2O7:19H2O	-47.91	55.77	103.68	Ca4Al2O7:19H2O

Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ :13H ₂ O	-37.33	31.00	68.33	Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ :13H ₂ O
CaAl ₂ O ₄	-15.00	17.97	32.97	CaAl ₂ O ₄
CaAl ₂ O ₄ :10H ₂ O	-20.03	17.96	37.99	CaAl ₂ O ₄ :10H ₂ O
CaAl ₄ O ₇	-22.50	23.33	45.83	CaAl ₄ O ₇
Calcite	1.16	2.06	0.91	CaCO ₃
Carnallite	-16.76	-12.49	4.27	KMgCl ₃ :6H ₂ O
CaSO ₄ :0.5H ₂ O(beta)	-2.68	-7.14	-4.46	CaSO ₄ :0.5H ₂ O
Celadonite	4.57	9.01	4.45	KMgAlSi ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Chalcedony	0.34	-2.57	-2.92	SiO ₂
Chloromagnesite	-24.47	-7.93	16.54	MgCl ₂
Chrysotile	5.28	29.29	24.00	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Cl ₂ (g)	-31.83	-30.74	1.09	Cl ₂
Clinochlore-14A	7.59	55.03	47.44	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈
Clinochlore-7A	4.63	55.03	50.41	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈
Clinzoisite	-2.57	25.53	28.10	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)
CO ₂ (g)	-2.26	-10.54	-8.28	CO ₂
Coesite	-0.11	-2.57	-2.46	SiO ₂
Cordierite_anhyd	-10.61	20.81	31.42	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈
Cordierite_hydr	-8.70	20.81	29.51	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ :H ₂ O
Corundum	-4.22	5.36	9.59	Al ₂ O ₃
Cristobalite(alpha)	0.13	-2.57	-2.71	SiO ₂
Cristobalite(beta)	-0.18	-2.57	-2.39	SiO ₂
Dawsonite	-3.62	-1.64	1.98	NaAlCO ₃ (OH) ₂
Diaspore	-0.95	2.68	3.63	AlHO ₂
Dicalcium_silicate	-7.46	22.63	30.09	Ca ₂ SiO ₄
Diopside	2.53	18.93	16.40	CaMgSi ₂ O ₆
Dolomite	2.61	3.00	0.39	CaMg(CO ₃) ₂
Dolomite-dis	1.46	3.00	1.54	CaMg(CO ₃) ₂
Dolomite-ord	2.62	3.00	0.38	CaMg(CO ₃) ₂
Enstatite	0.35	8.90	8.55	MgSiO ₃
Epsomite	-6.30	-8.26	-1.96	MgSO ₄ :7H ₂ O
Ettringite	-30.35	21.76	52.10	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ :26H ₂ O
F ₂ (g)	-79.68	-36.53	43.15	F ₂
Fluorite	-2.69	-12.59	-9.90	CaF ₂
Forsterite	-0.83	20.38	21.21	Mg ₂ SiO ₄
Foshagite	-11.34	42.69	54.03	Ca ₄ Si ₃ O ₉ (OH) ₂ :0.5H ₂ O
Gaylussite	-7.21	3.96	11.16	CaNa ₂ (CO ₃) ₂ :5H ₂ O
Gehlenite	-12.50	28.00	40.50	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇
Gibbsite	-1.70	2.68	4.38	Al(OH) ₃
Gismondine	-16.08	25.63	41.72	Ca ₂ Al ₄ Si ₄ O ₁₆ :9H ₂ O
Glauberite	-8.97	-14.44	-5.47	Na ₂ Ca(SO ₄) ₂
Grossular	-2.17	35.45	37.62	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃
Gypsum	-2.33	-7.14	-4.81	CaSO ₄ :2H ₂ O
Gyrolite	-2.35	17.49	19.84	Ca ₂ Si ₃ O ₇ (OH) ₂ :1.5H ₂ O
H ₂ (g)	-22.73	-25.85	-3.12	H ₂
H ₂ O(g)	-0.22	-0.00	0.22	H ₂ O
Halite	-5.09	-3.49	1.60	NaCl
Hatrurite	-24.20	35.24	59.44	Ca ₃ SiO ₅
Hausmannite	3.99	5.86	1.87	Mn ₃ O ₄
HCl(g)	-13.53	-9.71	3.83	HCl
Hexahydrate	-6.54	-8.26	-1.73	MgSO ₄ :6H ₂ O
Hillebrandite	-7.62	22.63	30.25	Ca ₂ SiO ₃ (OH) ₂ :0.17H ₂ O
Huntite	0.42	4.88	4.46	CaMg ₃ (CO ₃) ₄
Hydromagnesite	-5.84	15.23	21.07	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ :4H ₂ O
Hydrophilite	-15.71	-6.81	8.90	CaCl ₂
Ice	-0.43	-0.00	0.43	H ₂ O
Illite	0.23	3.12	2.88	K _{0.6} Mg _{0.25} Al _{1.8} Al _{0.5} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) ₂
Jadeite	-1.61	3.75	5.36	NaAl(SiO ₃) ₂
K	-47.70	10.81	58.52	K
K(g)	-55.49	10.81	66.31	K

K-Feldspar	1.70	0.11	-1.59	KAlSi3O8
K2CO3:1.5H2O	-13.62	-0.24	13.38	K2CO3:1.5H2O
K2O	-60.21	10.30	70.51	K2O
K3H(SO4)2	-20.41	-24.03	-3.62	K3H(SO4)2
K8H4(CO3)6:3H2O	-49.75	-22.04	27.71	K8H4(CO3)6:3H2O
Kainite	-12.51	-12.82	-0.31	KMgClSO4:3H2O
KAl(SO4)2	-29.89	-31.65	-1.76	KAl(SO4)2
Kalinite	-5.67	-5.39	0.28	KHCO3
Kalsilite	-1.99	5.26	7.25	KAlSiO4
Kaolinite	-1.41	0.21	1.62	Al2Si2O5(OH)4
Katoite	-35.77	43.17	78.94	Ca3Al2H12O12
Kieserite	-7.99	-8.26	-0.27	MgSO4:H2O
KMgCl3	-29.22	-12.49	16.74	KMgCl3
KMgCl3:2H2O	-23.86	-12.49	11.37	KMgCl3:2H2O
KNaCO3:6H2O	-9.43	0.82	10.26	KNaCO3:6H2O
Kyanite	-5.29	2.79	8.08	Al2SiO5
Lansfordite	-3.91	0.94	4.84	MgCO3:5H2O
Larnite	-8.46	22.63	31.09	Ca2SiO4
Laumontite	0.56	7.67	7.11	CaAl2Si4O12:4H2O
Lawsonite	-1.25	12.82	14.07	CaAl2Si2O7(OH)2:H2O
Leonite	-13.59	-17.70	-4.11	K2Mg(SO4)2:4H2O
Lime	-13.83	12.60	26.43	CaO
Magnesite	0.15	0.94	0.79	MgCO3
Manganite	-1.81	-1.98	-0.16	MnO(OH)
Manganosite	-4.29	9.81	14.10	MnO
Margarite	-5.82	18.18	24.00	CaAl4Si2O10(OH)2
Maximum_Microcline	1.71	0.11	-1.60	KAlSi3O8
Mayenite	-177.14	188.79	365.93	Ca12Al14O33
Mercallite	-13.15	-14.59	-1.44	KHSO4
Merwinite	-10.40	44.14	54.54	MgCa3(SiO4)2
Mesolite	2.65	10.07	7.42	Na.676Ca.657Al1.99Si3.01O10:2.647H2O
Mg	-76.00	22.81	98.80	Mg
Mg(g)	-91.06	22.81	113.87	Mg
Mg1.25SO4(OH)0.5:0.5H2O	-7.29	-5.39	1.90	Mg1.25SO4(OH)0.5:0.5H2O
Mg1.5SO4(OH)	-7.52	-2.52	5.00	Mg1.5SO4(OH)
MgCl2:2H2O	-17.57	-7.93	9.64	MgCl2:2H2O
MgCl2:4H2O	-13.72	-7.93	5.78	MgCl2:4H2O
MgCl2:H2O	-20.01	-7.93	12.08	MgCl2:H2O
MgOHCl	-10.26	1.77	12.04	MgOHCl
MgSO4	-9.96	-8.26	1.69	MgSO4
Mirabilite	-9.29	-7.31	1.98	Na2SO4:10H2O
Misenite	-85.90	-96.98	-11.08	K8H6(SO4)7
Mn	-45.87	21.14	67.00	Mn
Mn(OH)2(am)	-2.56	9.81	12.36	Mn(OH)2
Mn(OH)3	-8.32	-1.98	6.34	Mn(OH)3
MnCl2:2H2O	-12.44	-9.60	2.84	MnCl2:2H2O
MnCl2:4H2O	-12.10	-9.60	2.49	MnCl2:4H2O
MnCl2:H2O	-13.40	-9.60	3.79	MnCl2:H2O
MnO2(gamma)	0.52	-15.61	-16.13	MnO2
MnSO4	-10.22	-9.93	0.29	MnSO4
Monohydrocalcite	0.01	2.06	2.05	CaCO3:H2O
Monticellite	-1.72	21.51	23.23	CaMgSiO4
Montmor-Ca	1.49	0.05	-1.44	Ca.165Mg.33Al1.67Si4O10(OH)2
Montmor-K	1.10	-0.33	-1.43	K.33Mg.33Al1.67Si4O10(OH)2
Montmor-Mg	1.49	-0.14	-1.63	Mg.495Al1.67Si4O10(OH)2
Montmor-Na	1.24	0.02	-1.22	Na.33Mg.33Al1.67Si4O10(OH)2
Mordenite	0.95	-4.61	-5.56	Ca.2895Na.361Al.94Si5.06O12:3.468H2O
Mordenite-dehy	-10.85	-4.61	6.23	Ca.2895Na.361Al.94Si5.06O12
Muscovite	0.21	5.47	5.26	KAl3Si3O10(OH)2
Na	-43.44	11.88	55.32	Na

Na(g)	-53.53	11.88	65.41	Na
Na ₂ CO ₃	-7.99	1.89	9.88	Na ₂ CO ₃
Na ₂ CO ₃ :7H ₂ O	-9.51	1.89	11.40	Na ₂ CO ₃ :7H ₂ O
Na ₂ O	-43.93	12.43	56.36	Na ₂ O
Na ₂ SiO ₃	-9.67	9.86	19.53	Na ₂ SiO ₃
Na ₃ H(SO ₄) ₂	-19.94	-20.83	-0.89	Na ₃ H(SO ₄) ₂
Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ :2H ₂ O	-15.85	-21.75	-5.89	Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ :2H ₂ O
Na ₄ SiO ₄	-37.96	22.29	60.25	Na ₄ SiO ₄
Na ₆ Si ₂ O ₇	-54.40	32.15	86.56	Na ₆ Si ₂ O ₇
Nahcolite	-4.70	-4.32	0.38	NaHCO ₃
Natrolite	-2.05	10.07	12.12	Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ :2H ₂ O
Natron	-9.58	1.89	11.47	Na ₂ CO ₃ :10H ₂ O
Natrosilite	-8.93	7.29	16.22	Na ₂ Si ₂ O ₅
Nepheline	-3.01	6.32	9.34	NaAlSiO ₄
Nesquehonite	-3.64	0.94	4.58	MgCO ₃ :3H ₂ O
O ₂ (g)	-19.54	-22.66	-3.11	O ₂
Okenite	-2.18	7.46	9.63	CaSi ₂ O ₄ (OH) ₂ :H ₂ O
Oxychloride-Mg	-12.58	13.25	25.83	Mg ₂ Cl(OH) ₃ :4H ₂ O
Paragonite	-1.67	6.54	8.21	NaAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Pargasite	-3.14	69.94	73.08	NaCa ₂ Al ₃ Mg ₄ Si ₆ O ₂₂ (OH) ₂
Pentahydrate	-6.88	-8.26	-1.39	MgSO ₄ :5H ₂ O
Periclase	-5.12	11.48	16.60	MgO
Phlogopite	7.40	34.54	27.15	KAlMg ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Picromerite	-13.26	-17.70	-4.44	K ₂ Mg(SO ₄) ₂ :6H ₂ O
Pirssonite	-7.37	3.96	11.32	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ :2H ₂ O
Polyhalite	-17.66	-31.97	-14.31	K ₂ MgCa ₂ (SO ₄) ₄ :2H ₂ O
Portlandite	-5.90	12.60	18.50	Ca(OH) ₂
Prehnite	0.40	22.85	22.45	Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Pseudowollastonite	-1.27	10.03	11.30	CaSiO ₃
Pyrolusite	-0.44	-15.61	-15.17	MnO ₂
Pyrophyllite	-1.35	-4.93	-3.59	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Quartz	0.56	-2.57	-3.14	SiO ₂
Rankinite	-9.30	32.67	41.97	Ca ₃ Si ₂ O ₇
Rhodochrosite	0.25	-0.73	-0.98	MnCO ₃
Rhodonite	-0.28	7.23	7.52	MnSiO ₃
Sanidine_high	0.86	0.11	-0.75	KAlSi ₃ O ₈
Saponite-Ca	8.83	27.95	19.13	Ca _{1.165} Mg ₃ Al _{3.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂
Saponite-H	7.45	25.87	18.42	H _{1.33} Mg ₃ Al _{3.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂
Saponite-K	8.36	27.57	19.22	K _{1.33} Mg ₃ Al _{3.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂
Saponite-Mg	8.77	27.77	19.00	Mg _{3.165} Al _{3.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂
Saponite-Na	8.52	27.92	19.40	Na _{1.33} Mg ₃ Al _{3.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂
Scacchite	-15.77	-9.60	6.17	MnCl ₂
Scolecite	1.41	10.24	8.84	CaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ :3H ₂ O
Sellaite	-3.69	-13.72	-10.03	MgF ₂
Sepiolite	5.75	30.47	24.72	Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ :6H ₂ O
Si	-100.95	20.08	121.03	Si
Si(g)	-157.76	20.08	177.84	Si
SiF ₄ (g)	-36.07	-52.97	-16.89	SiF ₄
Sillimanite	-5.68	2.79	8.47	Al ₂ SiO ₅
SiO ₂ (am)	-0.36	-2.57	-2.21	SiO ₂
Spinel	-8.11	16.84	24.95	Al ₂ MgO ₄
Starkeyite	-7.26	-8.26	-1.00	MgSO ₄ :4H ₂ O
Stilbite	4.76	2.01	-2.76	Ca _{1.019} Na _{1.36} K _{0.006} Al _{2.18} Si _{6.82} O ₁₈ :7.33H ₂ O
Sylvite	-5.82	-4.56	1.27	KCl
Syngenite	-8.97	-16.57	-7.60	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ :H ₂ O
Tachyhydrite	-39.82	-22.68	17.14	Mg ₂ CaCl ₆ :12H ₂ O
Talc	8.32	24.14	15.82	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Tephroite	-0.86	17.04	17.91	Mn ₂ SiO ₄
Thenardite	-6.69	-7.31	-0.61	Na ₂ SO ₄
Thermonatrite	-8.20	1.89	10.09	Na ₂ CO ₃ :H ₂ O

Tobermorite-11A	-8.05	47.57	55.63	Ca ₅ Si ₆ H ₁₁ O _{22.5}
Tobermorite-14A	-8.35	47.57	55.92	Ca ₅ Si ₆ H ₂₁ O _{27.5}
Tobermorite-9A	-10.07	47.58	57.65	Ca ₅ Si ₆ H ₆ O ₂₀
Todorokite	-7.06	-52.88	-45.82	Mn ₇ O ₁₂ :3H ₂ O
Tremolite	14.90	62.01	47.10	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Tridymite	0.40	-2.57	-2.97	SiO ₂
Trona-K	-16.15	-4.56	11.59	K ₂ NaH(CO ₃) ₂ :2H ₂ O
Wairakite	-2.11	7.67	9.77	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₄
Wollastonite	-1.13	10.03	11.16	CaSiO ₃
Xonotlite	-15.42	60.18	75.61	Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂
Zoisite	-2.60	25.53	28.13	Ca ₂ Al ₃ (SiO ₄) ₃ OH

End of simulation.

Reading input data for simulation 2.

Anexo 4. Input sistema abierto equilibrio con caolinita para el manantial Turco Piscina Principal- San Vicente.

SOLUTION 1 Turco natural entrada san vicente.Sistema abierto eq Kaol sin calc

temp 73
pH 6.4
pe 4
redox pe
units mg/kgw
density 1
Cl 855.2
S(6) 57.4
C(4) 159.2
Na 541
K 82.7
Ca 59.72
Mg 10.33
Mn 0.4
Si 155.62
Li 4.8
Al 0.01
F 0.8
-water 1 # kg

REACTION_TEMPERATURE 1

300

EQUILIBRIUM_PHASES 1

Kaolinite 0 10

SELECTED_OUTPUT

-file Sistema abierto eq Kaol sin calc 1-a
-saturation_indices Calcite Quartz Kaolinite K-Feldspar
Albite Chalcedony Gibbsite Muscovite
Prehnite Zoisite

SAVE solution 1

END

USE solution 1

REACTION_TEMPERATURE 1

250

EQUILIBRIUM_PHASES 1

Kaolinite 0 10

SELECTED_OUTPUT

-file Sistema abierto eq Kaol sin calc 1-b
-saturation_indices Calcite Quartz Kaolinite K-Feldspar
Albite Chalcedony Gibbsite Muscovite
Prehnite Zoisite

SAVE solution 1

END

USE solution 1

REACTION_TEMPERATURE 1

200

EQUILIBRIUM_PHASES 1

Kaolinite 0 10

SELECTED_OUTPUT

-file Sistema abierto eq Kaol sin calc 1-c
-saturation_indices Calcite Quartz Kaolinite K-Feldspar
Albite Chalcedony Gibbsite Muscovite
Prehnite Zoisite

SAVE solution 1

END

USE solution 1

REACTION_TEMPERATURE 1

150

EQUILIBRIUM_PHASES 1

Kaolinite 0 10

SELECTED_OUTPUT

SELECTED_OUTPUT

-file Sistema abierto eq Kaol sin calc 1-d
-saturation_indices Calcite Quartz Kaolinite K-Feldspar
Albite Chalcedony Gibbsite Muscovite
Prehnite Zoisite

SAVE solution 1

END

USE solution 1

REACTION_TEMPERATURE 1

100

EQUILIBRIUM_PHASES 1

Kaolinite 0 10

SELECTED_OUTPUT

-file Sistema abierto eq Kaol sin calc 1-e
-saturation_indices Calcite Quartz Kaolinite K-Feldspar
Albite Chalcedony Gibbsite Muscovite
Prehnite Zoisite

SAVE solution 1

END

USE solution 1

REACTION_TEMPERATURE 1

73

EQUILIBRIUM_PHASES 1

Kaolinite 0 10

SELECTED_OUTPUT

-file Sistema abierto eq Kaol sin calc 1-f

-saturation_indices Calcite Quartz Kaolinite K-Feldspar
Albite Chalcedony Gibbsite Muscovite
Prehnite Zoisite

END

Anexo 5. Input modelado de evolución con equilibrio en todas las fases.

```
SOLUTION 1 agua 1719
  temp  250
  pH    7
  pe    4
  redox pe
  units mmol/kgw
  density 1
  -water 1.000 # kg
```

```
GAS_PHASE 1
  -fixed_pressure
  -pressure 80
  -volume 1
  -temperature 230
  CO2(g) 1.35
  H2(g) 0.0044
  H2S(g) 0.092
  HCl(g) 0.0031
  SO2(g) 0.0043
```

```
SAVE solution 1-1
```

```
END
```

```
USE solution 1
```

```
REACTION 1
  Si 1.064
  Al 0.3032
  Fe 0.029
  Mg 0.055
  Ca 0.0604
  Na 0.1523
  K 0.0233
  CO2(g) 1.35
  1000 millimoles in 40 steps
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Albite_low 0 10
  Calcite 0 10
  Kaolinite 0 10
  Muscovite 0 10
  Pyrite 0 10
  Quartz 0 10
```

Prehnite 0 10
Zoisite 0 10

SAVE solution 1-1

SELECTED_OUTPUT

-file prueba 4
-totals Na K Ca Mg Alkalinity Fe Cl
S(6)
-saturation_indices Albite-low Chalcedony Kaolinite Quartz
Muscovite Calcite Zoisite Prehnite
K-Feldspar Clinocllore-7A Cristobalite(alpha)

Bibliografía

Alfaro C, Aguirre A, and J. L (2002), Inventario de fuentes termales en el parque nacional natural de los nevados, *Ingeominas*.

Alpers, C. N., and D. K. Nordstrom (1992), Compilation and Interpretation of Water Quality and Discharge Data for Acid Mine Waters at Iron Mountain, *Resour Invest. Report 91(4160)*, 173.

Arnórsson, S. (2000), Isotopic and geochemical techniques in geothermal exploration, development and use. Sampling methods, data handling. Interpretation., *Informe técnico, IAEA*, 75.

Arnórsson, S., and A. Andrésdóttir (1995), Process controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland, *Geochimica et Cosmochimica* (59), 4125-4146.

Arnórsson, S., and s. A (2007), Fluid-Fluid interactions in geothermal systems, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 65(1), 259-312.

Ball, J. W., and D. K. Nordstrom (1991), User's Manual for WATEQ4F, with Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases for Calculating Speciation of Major Trace and Redox Elements in Natural, *Waters. U.S.Geological Survey Open-File, Report 91*, 183.

Bassett, R. L., and D. C. Melchior (1990), Chemical modeling of aqueous systems: an overview. In Chemical Modelling of Aqueous Systems II, , *Symp. Ser. Am. Chem. Soc.* , 416, 1-14.

Bethke C. (2008), *Geochemical and Biogeochemical reaction Modeling*, New York.

Bobadilla L (2009), Método de ensayo, Determinación de conductividad en aguas método conductivimétrico, *Dirección Técnica del Servicio Geológico, Grupo de Laboratorios, Laboratorio de Aguas y Gases (ME-LAB-AG- 008)*.

Borrero, C., and L. Toro (2009), Geochemistry and tectonic controls of the effusive activity related with the ancestral Nevado del Ruiz volcano, Colombia., *Geofísica Internacional*, 48(1), 149-169.

Browne, P. R. L. (1978),. Hydrothermal alteration in active geothermal fields. En: Annual Reviews Earth Planet., *Sci. Geol. Bull*, 6(229-250).

Cortés, M., A. J., and C. B. (2005), Paleostress evolution of the northern Andes (Eastern Cordillera of Colombia): Implications on plate kinematics of the South Caribbean region. *Tectonics*. , 24.

Custodio, E. (1986), Groundwater characteristics and problems in volcanic rock terrains. Isotope techniques in the study of hydrology of fractured and fissured rocks, Proceedings of An Advisor Group Meeting, *Agencia Internacional de la Energía Atómica, Viena*.

Custodio, E. (1988), Hidrogeochemistry of Tenerife Island, *Revista Española de Hidrogeología Española de Hidrogeología Subterránea*, 3, 1-19.

CHEC, ICEL, CONTECOL, and G. and ITALIANA (1983), Investigación Geotérmica. Macizo Volcánico del Ruiz, *Informe Final, Central Hidroeléctrica de Caldas CHEC*.

Forero J., A. (2012), Caracterización de las alteraciones hidrotermales en el flanco Noroccidental del Volcán Nevado del Ruiz, Colombia, *Tesis maestría. Universidad Nacional de Colombia.*, 68.

Fournier R O. (1979), A revised equation for the Na/K geothermometer, *Geothermal Resources Council, Transactions*, 3, 221-224.

Garrels, R. M., and M. E. Thompson (1962), A chemical model for sea water at 25° C and one atmosphere total pressure, *Amer. J. Sci*(260), 57-66.

Garrels, R. M., and F. T. Mackenzie (1967), Origin of the chemical composition of some springs and lakes. En: Equilibrium concepts in natural water systems., *Am. Chem. Soc Adv Chem*, 67, 222-242.

Giammanco, S., M. Ottaviani, and E. S. Veschetti (2008), Temporal variability and trace elements concentrations in the ground waters of Mt. etan (Italy): effects of transient input of magmatic fluids highlighted by means of Cluster Analysis, *Pure and Applied Geophysic*, 164, 2523-2547.

Giggenbach, W. (1984), Mass transfer in hydrothermal alteration systems. A conceptual approach, *Geochimica et Cosmochimica(Acta*, 48), 2693-2711.

Giggenbach, W. (1991), *Chemical techniques in geothermal exploration*, D'Amore, UNITAR/UNDP ed., 119-144 pp., Roma.

Giggenbach W.F, and Goguel R.L. (1989), Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges, *Department of Scientific and Industrial*.

Giggenbach W.F., G. R. L. (1989), Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges, *Department of Scientific and Industrial*.

Giggenbach, W. F. (1988), Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca-geoindicators, *Geochim. Cosmochim.(Acta, 52)*, 2749-2765.

Giggenbach, W. F. (1990), The chemistry of fumarolic vapor and thermal-spring discharges from the Nevado del Ruiz volcanic-magmatic-hydrothermal system, Colombia, *Journal of Volcanology and Geothermal*, 42(1-2), 13-39.

Giggenbach, W. F., and Goguel R.L. (1989), Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges, *Department of Scientific and Industrial*.

González, H. (2001), Geología de las planchas 206 Manizales y 225 Nevado del Ruiz. (Memoria explicativa de los mapas. Escala 1:100.000), *INGEOMINAS*.

Helgenson, H. C., T. H. Brown, and A. Nigrini (1970), Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solution, *Geochim. Cosmochim(Acta 34)*, 569-592.

Helgeson, H. C. (1968), Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations. . . , *Geochim. Cosmochim, Acta, 32*, 853-877.

Henley, R. W., A. H. Truesdell, P. B. Barton, and J. A. Whitney (1984), Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems, *Soc. Of Econ. Geol Rewiews in Economic Geology*, 1, 267.

Kharaka, Y. K., W. D. Gunter, P. K. Aggarwal, and E. Perkins (1988), SOLMINEQ. 88:A Computer Program for Geochemical Modelling of Water-Rock, *Interactions. US Geol. Surv. Water-Resour. Invest. Repor*, 88(4227), 420.

López, D. A. (1992), The hydrothermal system of Nevado del Ruiz volcano, Colombia, *Tesis doctoral., Louisiana State University., 296 pp.*

Mangold, D. C., and C. F. Tsang (1991), A summary of subsurface hydrological and hydrochemical models., *Rev. Geophys. , 29(51-79)*.

Marini L., Y. A. ((2003)), Use of reaction path modeling to identify the processes governing the generation of neutral Na-Cl and acidic Na-Cl-SO₄ deep geothermal liquids at Miravalles geothermal system, Costa Rica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 128, 363-387.

Martínez C., and Martínez C. (2009), Método de ensayo, determinación de pH en aguas método potenciométrico, *SERVICIO GEOLÓGICO COLOMBIANO, Dirección Técnica del Servicio Geológico, Grupo de Laboratorios, Laboratorio de Aguas y Gases, ME-LAB-AG-003*.

Martínez D.E., Bocanegra E.M., and Manzano M. (2000), La modelación hidrogequímica como herramienta en estudios hidrogeológicos., *Boletín Geológico y minero Español*, 111(4), 83-97.

Michard, G., D. Grimaud, F. D'amore, and R. Fancelli (1989), Influence of mobile ion concentrations on the chemical composition of geothermal waters. Example of hot springs from Piemonte (Italy), *Geothermics*, 18, 729-741.

Nicholson, K. (1993), *Geothermal Fluids. Chemistry and Exploration Techniques*(Springer-Verlag), 263

Nordstrom, D. K. (2007), Modeling low-temperature geochemical processes in Drever., *Surface and Ground Water, Weathering and Soils, Treatise on Geochemistry*, 5(1-38).

Nordstrom, D. K., and J. W. Ball (1989), Mineral saturation states in natural waters and their sensitivity to thermodynamic and analytical errors, *Sci. Geol. Bull*, 42, 269-280.

Nordstrom, D. K., and Muñoz J. L. (1994), *Geochemical Thermodynamics* 2nd ed, 493.

Parkhurst, D. L., and C. A. Appelo (1999), User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, *U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report*, 99-4259.

Parkhurst, D. L., L. N. Plummer, and D. C. Thorstenson (1982), BALANCE- A computer program for calculating mass transfer for geochemical reactions in ground water. , *U.S. Geol. Survey, Water- Resources Investigations*, 82(14), 29.

Plummer L.N. (1992), Geochemical modelling of water-rock interaction: Past, present, future. *Water-Rock Interaction*, Kharaka y Maest, 23-31.

Reed, M. H., and N. F. Spycher (1990), User guide for CHILLER: A program for computing water-rock reactions, boiling, mixing and other reaction processes in aqueous-mineral-gas systems, *University of Oregon*, 64.

Sturchio, N. (1988), The Hydrothermal System of Nevado del Ruiz Volcano, Colombia, *Bulletin of Volcanology*, 50, 399-412

Sturchio, N. C., Williams S.N, and Londoño C.A (1988), The hydrothermal system of Nevado del Ruiz Volcano, Colombia, *Bulletin of Vulcanology*, 50, 399-412.

Swans, A. R. H., and M. Sandilands (1995), Introduction to Geological Data Analysis. Blackwell Science, 446.

Thouret, J. C., J. M. Cantagrel, R. Salinas, and A. and Murcia (1990), Quaternary eruptive history of Nevado del Ruiz (Colombia). In: S. N. Williams (Editor), Nevado del Ruiz Volcano, Colombia *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, , 41(1-4), 225-251.

Truesdell, A. H., and B. F. Jones (1974), WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters, *J. Res. US Geol. Surv*, 2, 233-248.

Wolery, T. J., and Davaler A. (1992), EQ6, a computer program for reaction path modelling of aqueous geochemical system: theoretical manual, user's guide and related documentation (version 7.0), *Report UCRI-MA-110662, IV*(Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore).