



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**Apoyo al estudio geotérmico del
Volcán Nevado del Ruiz mediante
el análisis de fluidos no
condensados provenientes de
manantiales termales y de
fumarolas volcánicas.**

Yicel Andrea Linares Correal

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2013

**Apoyo al estudio geotérmico del
Volcán Nevado del Ruiz mediante
el análisis de fluidos no
condensados provenientes de
manantiales termales y de
fumarolas volcánicas.**

Yicel Andrea Linares Correal

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias - Química

Director (a):
Dr.Sc Carlos Alexander Trujillo

Línea de Investigación: Materiales y Energía
Grupo de investigación: Laboratorio de Catálisis Heterogénea.

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2013

"La virtud como el arte, se consagra constantemente a lo que es difícil de hacer, y cuanto más dura es la tarea más brillante es el éxito."

-Aristóteles.

Agradecimientos

De no haber sido por la tesis...

De no haber sido por la tesis, no le hubiese encontrado significado a la frase: "Hasta los planetas chocan y del caos surgen las estrellas". Hoy, aquí, culminando un reto más; debo mis agradecimientos principalmente a la vida por ofrecerme una oportunidad para medir mis capacidades y fortalecer mis talentos.

De no haber sido por la tesis, no hubiese reconocido que en papá, mamá y Lina tengo al mismo tiempo el motor y combustible que mueven mi vida; sin ustedes y sin su fuerza transformada en amor este logro no habría sido posible.

De no haber sido por la tesis, pude haberme negado a experimentar una clase de amor abnegado y paciente, silencioso y comprensivo; ese que solo tú supiste sabiamente entregarme sin medida: Gracias Andrés Felipe!

De no haber sido por la tesis, mi incursión en el mundo geológico no hubiese sido posible, gracias a mi maestro y director: Dr Sc Carlos Alexander Trujillo por sus enseñanzas todas encaminadas a hacerme una mejor persona y una profesional competente. Gracias por su confianza.

De no haber sido por la tesis, mis esfuerzos por comprender el mundo geológico haciendo parte del "Programa Estratégico para la Investigación y el modelamiento del Sistema Hidrotermal-Magmático en áreas con potencial geotérmico localizadas en el flanco noroccidental del Volcán Nevado Del Ruiz, Colombia" en cabeza del PhD Carlos Zuluaga C. no habrían tenido sentido. Gracias profesor por brindarme la oportunidad de engrandecer la química y enriquecer la geología con mi trabajo.

De no haber sido por la tesis, no hubiese hecho parte de la oficina más caliente de la Universidad Nacional: Proyecto Geotermia Colombia. La morada de un conglomerado de profesionales competentes que acompañaron mi caminar por tierras desconocidas. Gracias a ustedes mis compañeros, mis colegas y ahora mis amigos!

De no haber sido por la tesis, tampoco hubiese reconocido lo afortunada que soy. Gracias a mis maestros, compañeros y amigos

acá y de fuera del país. Aún es los momentos más críticos conté con su respaldo.

De no haber sido por la tesis, el significado inmenso de la palabra amistad no se habría hecho tangible: gracias Moni e Ingrid por las ideas y conjeturas, las tertulias químicas en busca de explicaciones, la compañía, la paciencia y la infinita fe en mi y en la culminación exitosa de este desafío académico.

Gracias...siempre gracias!!

Resumen

Se realizó el análisis de gases permanentes (H_2 , Ar, O_2 , N_2 , CH_4 y CO) mediante cromatografía de gases acoplada a un detector de descarga de pulsos en modalidad fotoionización de Helio - PDHID- para muestras de fluidos gaseosos provenientes del Volcán Nevado del Ruiz

El estudio involucró el muestreo, la construcción de un montaje acoplado al sistema cromatográfico, que permitió extraer las muestras gaseosas de los muestreadores e inyectarlas en el cromatógrafo y la integración del detector PDHID y de una válvula criogénica que introduce nitrógeno líquido al horno reduciendo la temperatura por debajo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Adicionalmente se realizaron determinaciones potenciométricas para la cuantificación de CO_2 y H_2S .

La cuantificación global permite disponer de datos suficientes para interpretar adecuadamente las especies encontradas en la matriz de análisis y relacionarlos con el ambiente geoquímico circundante como método exploratorio de reconocimiento del sistema hidrotermal aprovechable.

Palabras claves: Nevado del Ruiz, gases permanentes, cromatografía, PDHID

Abstract

The permanent gases (H_2 , Ar, O_2 , N_2 , CH_4 and CO) analysis from Volcán Nevado del Ruiz was made by gas chromatography using a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector -PDHID-. The study involved sampling, the design and construction of a system to extract the gas samples in order to injected them into the chromatograph without significant loss. Besides, a PDHID detector and cryogenic liquid nitrogen valve introduction was implemented for the optimum development of the research.

The quantification of CO_2 and H_2S were performed by potentiometric determinations.

The overall quantification results allowed finding a relation between the species identified in the samples and their geochemical environment. This study constitutes an exploration method for recognition of a potential hydrothermal system.

Keywords: Ruiz Volcano, fixed gases, Cromathography, PDHID

Contenido

	Pág.
Resumen	VII
Abstract	VIII
Lista de figuras	X
Lista de tablas	XIII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. Estado del arte	3
CAPÍTULO 2. Metodología	31
CAPÍTULO 3. Resultados	45
CAPÍTULO 4. Interpretación de resultados	83
CONCLUSIONES	93
BIBLIOGRAFÍA	95

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Mapa de localización Volcán Nevado del Ruiz. Mapa 1:100000. Tomado y modificado de "Programa estratégico para la investigación y modelamiento del sistema hidrotermal-magmático en áreas con potencial geotérmico localizadas en el flanco noroccidental del Volcán Nevado del Ruiz, Colombia. Informe comisión de campo aguas II. Noviembre 2010.....	3
Figura 2. Técnicas frecuentemente empleadas para el muestreo en manantiales hidrotermales y fumarolas. <i>Tomado y modificado de</i> (Finlayson J. , 1970).....	9
Figura 3. Diseño del muestreador propuesto por Naughton y colaboradores. Original tomado de (Naughton, Heald, & Barnes, 1963).....	9
Figura 4. Modelo de cajas japonesas. Original Tomado de (Noguchi & Kamiya, 1963).....	10
Figura 5. Diseño de los muestreadores propuestos en (Giggenbach W. , 1975), <i>Tomado y modificado de</i> (Giggenbach W.F, 1975).....	11
Figura 6. Metodología del muestreo de gases. Original tomado de (Giggenbach W.F, 1975).....	12
Figura 7. Metodología de muestreo para las piscinas termales o manantiales hidrotermales. <i>Original tomado de:</i> (Giggenbach & Goguel, Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges, 1989).....	13
Figura 8. Montaje alterno de "cajas japonesas" empleadas en el programa de vigilancia volcánica-INGEOMINAS. <i>Original tomado de:</i> (Instituto Colombiano de Geología y Minería-INGEOMINAS, 1999)...	14

Figura 9. Diagrama esquemático del montaje cromatográfico para el análisis de gases permanentes. Tomado de: (Instituto Colombiano de Geología y Minería-INGEOMINAS, 1999)	19
Figura 10. Esquema de la propuesta metodológica para el análisis de gases permanentes de proveniencia volcánica propuesto por Truesdell & Sheppard, 1985. Original tomado de (Truesdell & Sheppard, 1985)	18
Figura 11. Esquema del detector de descarga de pulsos en modalidad PDHID. <i>Original tomado de: Pulsed discharge detector models D-2 and D-2-I. Instruction manual. Valco Instruments Co Inc.</i>	20
Figura 12. Diagrama ternario CO ₂ -CH ₄ -N ₂ para la clasificación de las especies gaseosas por su carácter. <i>Tomado y modificado de (Giggenbach & Goguel, 1989)</i>	24
Figura 13. Diagrama ternario N ₂ -He-Ar para la clasificación de los gases de acuerdo con su origen. <i>Tomado y modificado de (Giggenbach & Goguel, 1989)</i>	25
Figura 14. Esquema del geotermómetro Giggenbach 1986. Tomado de Powell 2000.	27
Figura 15. Fotografía de la botellas Giggenbach empleada para el muestreo de gases volcánicas.	31
Figura 16. Mapa de ubicación de los puntos de muestreo de gases escogidos	33
Figura 17. Metodología de muestreo de ventiladeros de vapor, fumarolas volcánicas o suelos humeantes.	34
Figura 18. Metodología de muestreo de manantiales termales	35
Figura 19. Fotografía de la estructura metálica desarrollada para la extracción de las muestras gaseosas en las botellas Giggenbach.	38
Figura 20. Diagrama de la estructura metálica en cruz diseñada para este trabajo.	39
Figura 21. Jeringa empleada para la determinación del volumen interno de la estructura metálica.	41
Figura 22. Montaje completo para la determinación del volumen interno de la estructura metálica.	42

Figura 23 Gráfica (inverso de la presión en función del volumen) para la determinación del volumen interno de la estructura en cruz.....	52
Figura 24. Esquema de los diferentes cromatogramas obtenidos con la variación de la temperatura inicial.....	55
Figura 25. Esquema de los parámetros estadísticos relacionados con la curva de calibración.....	57
Figura 26. Gráfica de la respuesta del detector para O ₂ y H ₂	57
Figura 27. Gráfica de la respuesta del detector para Ar y CO.....	58
Figura 28. Gráfica de la respuesta del detector para N ₂ y CH ₄	58
Figura 29. Gráfica de la curva de calibración para el H ₂	59
Figura 30. Gráfica de la curva de calibración para el Ar.....	60
Figura 31. Gráfica de la curva de calibración para el O ₂	60
Figura 32. Gráfica de la curva de calibración para el N ₂	61
Figura 33. Gráfica de la curva de calibración para el CH ₄	61
Figura 34. Gráfica de la curva de calibración para el CO.....	62
Figura 35. Cromatograma generado como blanco al inyectar He 5,0 UAP bajo la programación de análisis previamente establecida....	63
Figura 36. Determinación del ruido de fondo de la línea base.....	65
Figura 37. Relación altura de pico - área para H ₂ y CO.	65
Figura 38. Relación altura de pico - área para CH ₄	66
Figura 39. Cromatograma modelo del proceso de integración de las especies eluidas a partir de las muestras de gas volcánico.....	67
Figura 40. Montaje utilizado en la determinación del contenido de CO ₂	74
Figura 41. Esquema del proceso de análisis de CO ₂	75
Figura 42. Montaje utilizado en la determinación de H ₂ S	75
Figura 43. Esquema del proceso de análisis de H ₂ S.	76
Figura 44. Diagrama ternario de las especies gaseosas no reactivas N ₂ - He - Ar. <i>Presentado en el informe geoquímico Geoquímica de Fluidos hidrotermales en el área geotérmica del Nevado del Ruiz</i>	88
Figura 45. Diagrama Stiff para el manantial termal Hotel Termales.....	90

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Proporciones de gas referencia - gas diluyente y concentraciones esperadas para la curva de calibración de H ₂ , Ar, N ₂ , CH ₄ y CO; usando el patrón de calibración 1 (Patrón 1).....	37
Tabla 2. Proporción de gas referencia - gas diluyente y concentración esperada para la curva de calibración de O ₂ ; usando el patrón de calibración 2 (Patrón 2).....	37
Tabla 3. Identificación de los manantiales termales y fumarolas muestreados y parámetros fisicoquímicos.....	46
Tabla 4. Datos de la variación de la presión al interior de la estructura metálica función del volumen.....	51
Tabla 5. Valores de las constantes de Van Der Waals "a" y "b" y deducción del diámetro molecular. <i>Tomada y modificada de (Barrow, 2006)</i>	54
Tabla 6. Relación de áreas y concentraciones para Ar, O ₂ y N ₂ en 10 blancos.....	64
Tabla 7. Límites de detección y cuantificación en ppm para Ar, O ₂ y N ₂ determinado por el método de los blancos.....	64
Tabla 8. Límites de detección y cuantificación en ppm para H ₂ , CH ₄ y CO determinado por el método de la línea base.....	66
Tabla 9. % Áreas relativas recalculadas (Ar, O ₂ y N ₂) con base en la corrección de blancos y % áreas relativas a partir de los cromatogramas (H ₂ , CH ₄ y CO).....	70
Tabla 10. Cuantificación de la concentración (en ppm) de la fracción de gas que ingresó a la estructura en cruz interpolando en las curvas de calibración.....	72

Tabla 11. Cuantificación en -mg/botella- de los gases confinados.....	73
Tabla 12. Cuantificación de CO ₂ y H ₂ S en mg/mL de condensado alcalino.....	77
Tabla 13. Cuantificación global en mg de gas/masa total de gas determinadas por cromatografía de gases y por métodos potenciométricos para las especies confinadas en las botellas Giggenbach.....	79
Tabla 14. Cuantificación global en porcentaje para todas las especies gaseosas presentes en la matriz de análisis.....	80
Tabla 15. Composición química de las muestras de gases tomadas en la zona de estudio.....	85
Tabla 16. Cuantificación global en porcentaje para todas las especies gaseosas presentes en la matriz de análisis. "Presente Trabajo".....	86

Introducción

Esta propuesta de investigación está enmarcada dentro del contrato de financiamiento RC N°. 762-2009 celebrado entre COLCIENCIAS, La Universidad Nacional de Colombia, El Instituto Colombiano de Geología y Minería - INGEOMINAS- e ISAGEN S.A. E.S.P. bajo el nombre de "PROGRAMA ESTRATÉGICO PARA LA INVESTIGACIÓN Y MODELAMIENTO DEL SISTEMA HIDROTÉRMAL-MAGMÁTICO EN ÁREAS CON POTENCIAL GEOTÉRMICO LOCALIZADAS EN EL FLANCO NOROCCIDENTAL DEL VOLCÁN NEVADO DEL RUIZ, COLOMBIA".

Los gases geotérmicos son producto de procesos de ebullición de los fluidos que se encuentran a profundidad, la fase de vapor así obtenida puede migrar a la superficie y descargarse verticalmente a la atmósfera de manera notable en forma de fumarolas o de manera difusa, a través de la corteza o de ventanas de ventilación o desfogues provenientes de fracturas o fallas del terreno.

En las zonas con influencia geotérmica o magmática, los fluidos gaseosos que se evacúan están compuestos predominantemente por vapor de agua y una ligera fracción de gas que puede contener especies químicas como: H_2O , CO_2 , H_2S y NH_3 ; del mismo modo se encuentran los denominados gases residuales, fijos, permanentes o no condensables: H_2 , He , O_2 , N_2 , Ar , CO , CH_4 e hidrocarburos superiores

VARIABLES tales como origen, temperatura, presión, contenido de gas en el fluido del reservorio, solubilidad en la fase líquida y algunos de los procesos típicos que sufren como separación por ebullición, condensación, oxidación, disolución y mezcla con gases atmosféricos, entre otros pueden servir como geoindicadores de los procesos sufridos por el fluido geotérmico en el reservorio y en su tránsito hacia la superficie. Adicionalmente pueden proveer importante información de las condiciones sub-superficiales que contribuya a detectar las zonas de mayor permeabilidad y/o conexión con el sistema hidrotermal o volcánico así como pronosticar la conducta probable del campo durante la explotación.

Este estudio contribuye con la construcción del modelo de detalle del sistema hidrotermal - magmático de las áreas con potencial geotérmico en el Nevado del Ruiz mediante investigaciones básicas en geoquímica de fluidos.

En sistemas hidrotermales como el que se presenta asociado al Volcán del Ruiz se evidencian varias manifestaciones superficiales como fuentes termales y fumarolas donde se generan gases geotérmicos producto de los procesos de ebullición de los fluidos que se encuentran a profundidad (Sturchio, Williams, García, & Londoño, 1988).

La fase de vapor de los sistemas hidrotermales puede migrar a la superficie y descargarse verticalmente a la atmósfera, de manera notable en forma de fumarolas o de manera difusa, a través de la corteza, de ventanas de ventilación, desfuegos conectados con fracturas, fallas del terreno o de manantiales termales.

Composición de las descargas gaseosas volcánicas

Hasta la mitad del siglo XIX, se creía que cada volcán liberaba un tipo de gas particular. En 1850, Charles Sainte y Claire Deville, mineralogistas franceses, demostraron que; contrario a la creencia, se emitían los mismos gases aunque en diferentes proporciones (Aparicio, 2010).

La fuente esencial de gases volcánicos es el magma (Shinohara, Ohba.T., Kazahaya, & Takahashi, 2008). Sin embargo, las técnicas y teorías planteadas para gases volcánicos han permitido comprender la composición de los mismos encontrando que los factores controladores se relacionan con las reacciones químicas en fase gaseosa, con la tectónica regional y el contexto geológico, con la solubilidad de los fluidos gaseosos disueltos en el magma y con la interacción con el sistema hidrotermal a niveles poco profundos. (Sigurdsson, 2000).

En las zonas con influencia geotérmica o magmática, los fluidos gaseosos que se evacúan, de acuerdo con su carácter químico, pueden ser divididos en dos grupos: (Giggenbach W. , 1975) (Giggenbach & Goguel, 1989) (Giggenbach, García, Londoño, Rodríguez, Rojas, & Calvache, 1990) (Giggenbach W. , 1997) (Nicholson, 1993).

Gases condensables: H_2O , CO_2 , NH_3 , H_2S , SO_2 , HCl y HF

Los cuales participan en los equilibrios químicos y proporcionan información sobre las condiciones del subsuelo.

Gases residuales, fijos, permanentes o no condensables: He, H_2 , Ar, N_2 , O_2 , CH_4 y CO.

En este último grupo, los gases nobles, también llamados, en el ámbito vulcanológico, especies conservativas, proporcionan información sobre la fuente y el origen de los fluidos volcánicos gaseosos debido a que en su ascenso a superficie no interactúan,

reaccionan o se transforman manteniendo toda la información de su existencia y comportamiento en cercanías a la cámara magmática.

El H₂O es siempre dominante y normalmente abarca una proporción entre el 35 % y el 90 % del contenido molar total del gas en las descargas volcánicas. Los siguientes compuestos más abundantes son el CO₂, con un contenido molar entre el 5 % y el 50 % y el SO₂ con un contenido molar de 2 % a 30 %.

En la mayoría de las muestras de gases volcánicos e hidrotermales, la cantidad de sulfuro total ($S_{\text{total}} = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$) es más baja que la del CO₂, pero generalmente mayor que la de HCl. H₂ y N₂ son típicamente menos del 2 % y el 1 % del contenido de gas molar total respectivamente, pero la concentración de N₂ a menudo es modificada por la contaminación del aire durante o después del muestreo. El nitrógeno junto a los compuestos restantes del gas se encuentra en menos del 1 %. El metano está generalmente ausente en fumarolas de alta temperatura, aunque hay casos donde se detecta. (Sigurdsson, 2000).

El CO₂ arrojado por los volcanes es producto de un proceso de desgasificación intenso y constante, sin embargo, no suele ser un CO₂ primigenio -atrapado en el interior de la Tierra desde los tiempos de su formación- sino que suele ser un CO₂ reciclado, proveniente de carbonatos, generalmente calizas -CaCO₃-, precipitadas previamente en el océano, hundidas y metamorfozadas después en las profundidades de la litósfera.

En el proceso de subducción tectónica las calizas son arrastradas y sometidas en profundidad a altas presiones y temperaturas, por lo que, en combinación con el óxido silícico, se metamorfozizan, formando silicatos de calcio y dióxido de carbono (Veizer, Godderis, & Francoise, 2000).

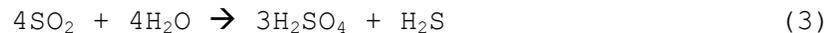
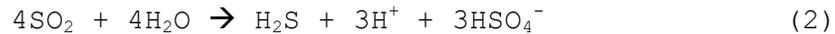


De acuerdo con (Giggenbach & Goguel, 1989), el dióxido de carbono forma en la mayoría de los casos el 99% de la descarga gaseosa por lo que se considera un componente significativo, ya que el equilibrio químico de esta especie dentro del sistema es la base de importantes herramientas de diagnóstico en investigaciones geotérmicas.

El contenido de CO₂ disuelto es un recurso de reconocimiento primario del pH y es un indicador de la proximidad de un agua geotérmica a la neutralidad; del mismo modo en una planta geotérmica en funcionamiento, la cantidad de dióxido de carbono determina la precipitación de la calcita y otras características de rendimiento, motivo por el cual su determinación resulta esencial.

El azufre es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre y su aparición y transformación tiene que ver con los múltiples estados de oxidación y con las numerosas reacciones asociadas a parámetros fisicoquímicos como la temperatura. (Schmincke, 2004).

El dióxido de azufre es emitido por los volcanes activos durante los periodos de latencia y está presente en la estratósfera luego de vigorosas explosiones volcánicas jugando un importante papel en la química atmosférica. Es soluble en agua y en sistemas hidrotermales favorece la generación de H_2S y SO_4^-



Este mecanismo de desproporción que exhibe el SO_2 es considerado el principal para formar sulfuros (pirita, calcopirita), sulfatos (anhidrita- CaSO_4 -) y ácido sulfúrico en depósitos tipo sulfatado-ácido. En sistemas geotermiales activos esta reacción podría ser la responsable de la presencia de aguas ácidas calientes en profundidad.

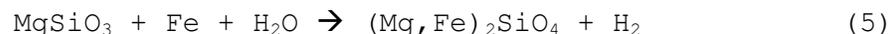
A niveles más someros se produce la oxidación del anhídrido sulfuroso (H_2S), por ejemplo en aguas calentadas por vapor



En zonas cercanas a las fumarolas o solfataras es frecuente encontrar depósitos extensos de azufre nativo procedente de acumulación natural debida a las emanaciones constantes de los conos volcánicos.

En la práctica y en torno a los procesos de muestreo es el H_2S el segundo componente gaseoso, con carácter geotérmico, más significativo luego del CO_2 . (Giggenbach & Goguel, 1989). Su presencia involucra múltiples aspectos relacionados con las investigaciones geotérmicas y representa adicionalmente una fuente de contaminación potencial que se relaciona con los fenómenos climáticos como la lluvia ácida.

El hidrógeno por su parte puede encontrarse en las emisiones volcánicas y en la estructura de ciertas rocas (AAH2, 2005), a profundidad y dependiente de la presión el hierro reacciona con agua bajo dos mecanismos de oxidación primaria:



y



La primera reacción ocurre a baja presión (3GPa). El hidrógeno asciende hasta alcanzar la superficie o reacciona en su ascenso con otras especies presentes como el carbón. A presiones cercanas a los 5GPa la reacción que predomina es la segunda (ec. 6); el FeO puede reaccionar nuevamente con silicatos y/o agua y el FeH descender hacia el núcleo de la Tierra. (Quentin, 2001)

El helio es generado bajo tierra por la desintegración radiactiva de elementos pesados como el uranio y el torio. Parte de la radiación de estos elementos se compone de partículas alfa, que forman los núcleos de estos átomos. Parte del helio encuentra su camino a la superficie y entra en la atmósfera, donde se eleva rápidamente y escapa al espacio. El resto se queda atrapado bajo capas impermeables de roca y se mezcla con los gases que allí se forman.

El argón en el subsuelo es incorporado cuando un fluido magmático se enfría y se transforma en roca. La proporción presente será función de la cantidad de potasio existente, ya que cuando el ^{40}K sufre decaimiento radioactivo el resultado es ^{40}Ar , el más abundante de los numerosos isotopos del argón.

Basados en el principio de decaimiento radiactivo, se emplea la técnica de datación potasio-argón o $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ como método de datación radiométrica, para datar rocas o cenizas volcánicas de hasta 4 mil millones de años y no menos de 100.000 años.

El nitrógeno total en un gas volcánico es una mezcla de aire que se obtiene por errores analíticos, muestreos mal realizados o por la permeabilización a partir de eventos volcánicos profundos. Este último proceso se genera en la zona litósfera oceánica y es subducida a la superficie por el magmatismo y el vulcanismo que acompaña la actividad hidrotermal. Una fracción significativa de N_2 puede derivar de la subducción de sedimentos ricos en materia orgánica, apareciendo como "exceso de nitrógeno" en las emanaciones volcánicas y en los gases con carácter geotérmico (Taran, 2005), del mismo modo puede también tener origen magmático relacionado con la fracción de agua proveniente de la zona de generación de magma.

El metano presente en ambientes volcánicos o relacionado con los mismos puede tener varios orígenes: puede proceder directamente del manto, en cuyo caso se denomina metano primordial, sin embargo puede también generarse a pocas profundidades y temperaturas bajas por acción bacteriana o por descomposición térmica de materia orgánica a considerables profundidades (superiores a 2 km) y a temperaturas superiores a los 100 °C (Rejas, 2009).

Este metano generado sub-superficialmente no es completamente emitido a la atmósfera, una gran proporción circula en forma difusa y se queda en la porosidad del sedimento transformándose en

hidrocarburos de mayor masa molar que dependiendo de las condiciones pueden estar en fase líquida o gaseosa y que junto con el metano no transformado se constituyen eventualmente en depósitos de gas natural. (Rejas, 2009).

Metodologías de muestreo de gases volcánicos e hidrotermales

El diseño de técnicas de recolección de gases volcánicos o hidrotermales idealmente debe cumplir con dos requerimientos esenciales si se quiere que la muestra sea representativa: en primer lugar debe ser colectada excluyendo la presencia de aire y como segunda condición, se debe asegurar el contacto de todas las especies gaseosas sin que existan reacciones entre ellas mientras se impide la interacción con el muestreador con el fin de evitar interferencias y cuantificaciones erradas. (Finlayson J. , 1970).

Teniendo en cuenta que los ambientes circundantes a los sitios de muestreo están saturados por aire y que los gases emanados por fumarolas volcánicas o piscinas hidrotermales son de naturaleza ácida y corrosiva, es una tarea difícil cumplir con los requerimientos que hacen óptimo el proceso de recolección.

Una revisión de la literatura muestra que el análisis de emanaciones gaseosas de proveniencia volcánica ha suscitado interés desde inicios del siglo XX, motivo por el cual el proceso de muestreo ha promovido el ingenio de los investigadores geoquímicos para establecer diversas metodologías y montajes que contribuyan al logro de sus objetivos.

De acuerdo con Finlayson (Finlayson J. , 1967) los métodos más empleados corresponden con técnicas que involucran: desplazamiento de aire dentro del dispositivo muestreador, desplazamiento de agua o mercurio, procesos de condensación y absorción y tubos o botellas a presión reducida. Estas metodologías han sufrido modificaciones y transformaciones de acuerdo con la dificultad de acceso a la emanación, con el interés del investigador y con el avance acelerado de las técnicas de análisis y la posibilidad de acceso a las mismas.

En una publicación posterior el mismo Finlayson (Finlayson J. , 1970) resume las técnicas más empleadas para el análisis de manantiales hidrotermales y fumarolas volcánicas y presenta una clara explicación de cada una de las metodologías de forma gráfica. Figura 2.

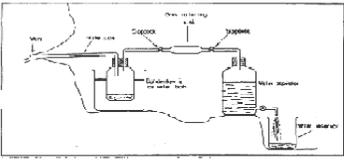
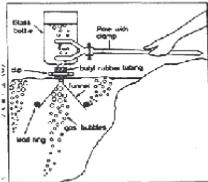
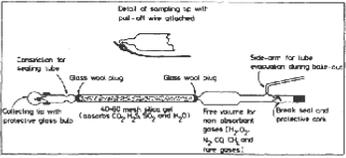
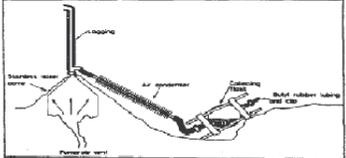
Principle	Advantages	Disadvantages	Suggested Application	Figure
Air displacement	Simple apparatus	Air contamination in some applications Reaction between collected gases Bulky apparatus	Gases escaping from small openings under pressure and at high velocity	
Liquid displacement	Simple apparatus Easy to transport	Interaction between liquid and gas (solution and/or reaction) Limited application Incorrect proportion of gas to steam	Bubbling pools. hot springs	
Evacuated silica gel adsorption tube	Prevents reactions between collected gases Compact, easy to transport Complete sample in one tube Adaptable	Air contamination in some applications	Volcanic vents and fumaroles	
Condensation in evacuated flasks	Not hindered by a large volume of steam	Air contamination in some applications Reaction between collected gases Bulky apparatus	Steam condensate and gases from hydrothermal fumaroles and geothermal bores	

Figura 2. Técnicas frecuentemente empleadas para el muestreo en manantiales hidrotermales y fumarolas. Tomado y modificado de (Finlayson J. , 1970).

En 1963, Naughton y colaboradores (Naughton, Heald, & Barnes, 1963) publican un nuevo método para la recolección de muestras gaseosas. En ella proponen tubos de vidrio Pyrex al vacío previa y parcialmente llenos de sílica gel (20 - 60 mesh) activada por el calentamiento a 350 °C en condiciones de vacío.

Estos muestreadores funcionan como una columna cromatográfica: la fase sólida favorece la absorción de gases ácidos y vapor de agua separadamente evitando que interactúen entre ellos mientras que Los gases permanentes permanecen en el volumen libre y vacío del tubo. **Figura 3**

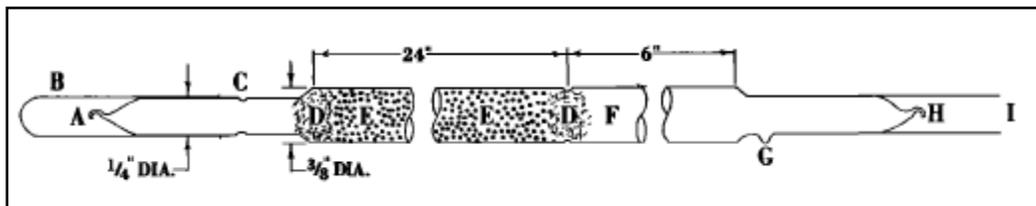


Figura 3. Diseño del muestreador propuesto por Naughton y colaboradores. Original tomado de (Naughton, Heald, & Barnes, 1963)

Otra metodología usada son las cajas japonesas, éstas fueron usadas originalmente para el estudio de las emisiones ácidas del Monte Asama (Japón) por Noguchi y Kamiya (Noguchi & Kamiya, 1963); consiste en un método de recolección remota que se basa en la absorción y neutralización de los gases ácidos contenidos en la corriente de aire.

El muestreador consta de un recipiente de vidrio de 15 cm x 15 cm de diámetro con una solución de KOH 4,5 M, colocado en el interior de una caja de madera elevada 1,0 m del suelo con dimensiones de 30 cm de largo x 20 cm de alto y con orificios que permiten la circulación del viento para facilitar el arrastre de los gases fumarólicos. Figura 4

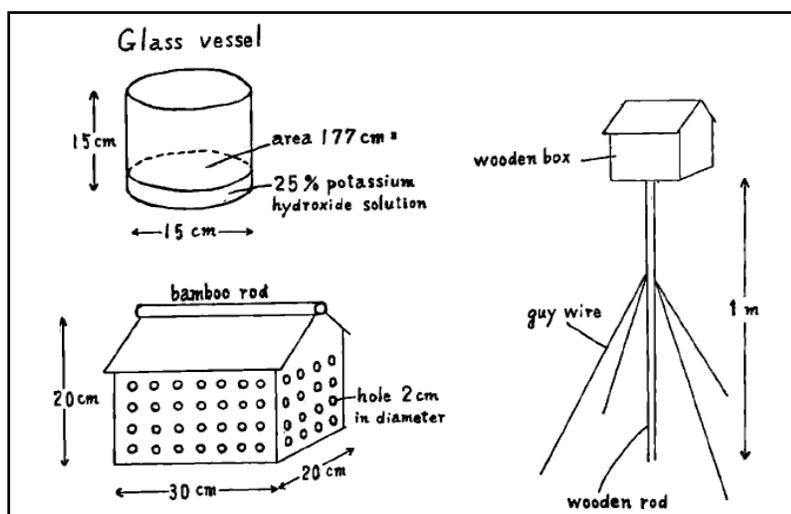


Figura 4. Modelo de cajas japonesas. Original Tomado de (Noguchi & Kamiya, 1963).

De acuerdo con la propuesta de los autores, la solución alcalina es recuperada cada 7-10 días y se cuantifican dióxido de carbono, cloruros y compuestos de azufre absorbidos.

En 1975, el geoquímico alemán Werner Giggenbach publica "A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples" (Giggenbach W. , 1975). En ésta publicación sugiere, para el proceso de muestreo directo en fumarolas, el uso de botellas de vidrio al vacío luego de pruebas fallidas con muestreadores hechos con tubos de cobre o acero.

Estos muestreadores fabricados con metales sufrían corrosión al contacto con los fluidos calientes y generaban cuantificaciones erradas debido a la remoción parcial de HCl o H₂S que se transformaba en cloruros y sulfuros metálicos e introducción de impurezas metálicas acompañadas de incrementos desmesurados de hidrógeno. (Giggenbach W. , 1975)

Dependiendo de la información deseada, propone dos tipos de muestreadores. Un primer montaje corresponde con una única botella a presión reducida (~250 mL-300 mL) con ~50 mL solución 4 M de NaOH provista de una válvula de teflón; la segunda propuesta es un dispositivo dos cuerpos también a bajas presiones (dos botellas unidas por una válvula de dos vías de teflón). En una de las botellas se depositan 50 mL de solución alcalina 4 N y en la otra botella 25 mL de solución 0,1 N de As_2O_3 en 1 N de $HClO_4$. Figura 5.

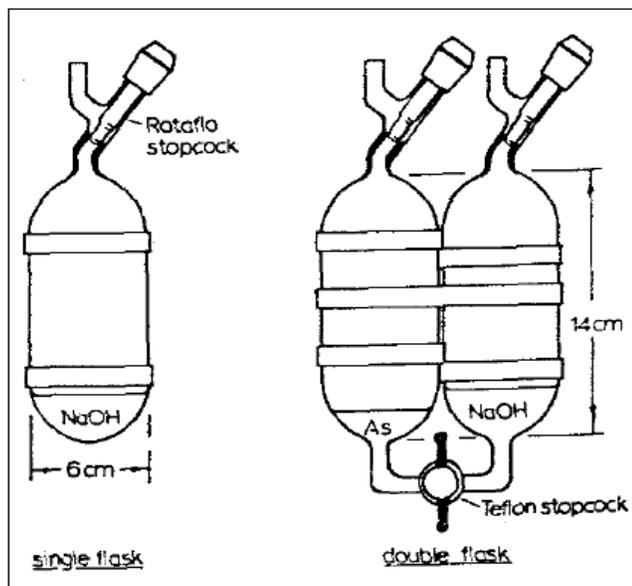


Figura 5. Diseño de los muestreadores propuestos en (Giggenbach W. , 1975), Tomado y modificado de (Giggenbach W.F, 1975)

Independientemente del tipo de muestreador, el proceso de muestreo exige un tubo de titanio lo suficientemente largo para insertarlo en la fumarola y una alargadera en vidrio para lograr la conexión con la botella Giggenbach. Se debe permitir previamente el paso de gas por estos conectores a modo de purga. Figura 6

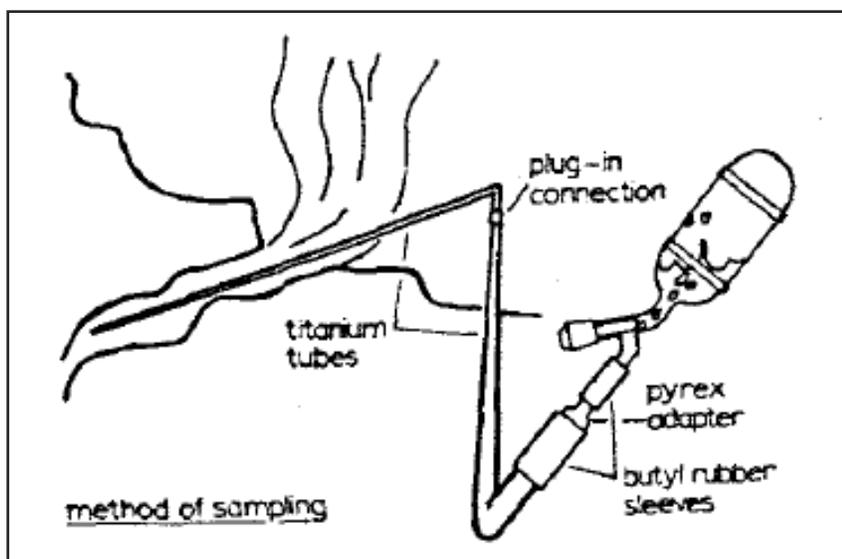


Figura 6. Metodología del muestreo de gases. Original tomado de (Giggenbach W.F, 1975)

La recolección de la muestra con la botella de un sólo cuerpo demanda un manejo prudente de la válvula de teflón para permitir que la solución alcalina burbujee lentamente al ingreso e interacción con los gases; este proceso permite que el fluido gaseoso ácido reaccione con el NaOH y los gases no absorbidos permanezcan en el espacio de cabeza. El análisis de la fase condensada permite cuantificar CO_2 , azufre total, HCl, HF y calcular el estado de oxidación promedio para el azufre; mientras que el análisis cromatográfico de las especies no absorbidas permite determinar H_2 , CH_4 , CO , N_2 y posiblemente O_2 . (Giggenbach W. , 1975)

El proceso de recolección empleando la botella de dos cuerpos es similar y requiere de pericia para permitir primero el contacto de los gases descargados con la solución de As_2O_3 y posteriormente con la solución de NaOH 4M. Luego del proceso de muestreo, se debe habilitar la interacción de las dos soluciones (As_2O_3 y NaOH) abriendo la válvula, de este modo los gases residuales ácidos aun presentes en la solución ácida (As_2O_3 en HClO_4) manifestarán afinidad por la solución alcalina, reaccionarán y permanecerán en la fase condensada.

El análisis del condensado alcalino permite cuantificar las mismas especies presentes en una botella de un solo cuerpo, sin embargo la determinación y especiación de los compuestos azufrados se favorece al analizar la solución ácida, pues luego de separar el precipitado de As_2S_3 y el azufre elemental permite determinar sulfatos, S, HCl y HF. (Giggenbach W.F,1975).

En 1989, Giggenbach & Goguel publican "*Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges*", en él hacen una recopilación de las técnicas propuestas y empleadas por los autores en sus trabajos investigativos. Allí reconsideran las botellas homónimas a presión reducida con solución alcalina y el uso de tubos de titanio y alargaderas para el muestreo directo en fumarolas (Fischer, Giggenbach, Sano, & Williams, 1998) y presentan técnicas alternativas para el muestreo de gases de carácter hidrotermal a partir de manantiales o piscinas termales.

Esta nueva propuesta involucra el uso de las mismas botellas Giggenbach, las alargaderas y los tubos de titanio; pero incluye un embudo de plástico conectado al extremo del tubo que debe aproximarse al punto de emanación de vapor o burbujeo.

Figura 7.

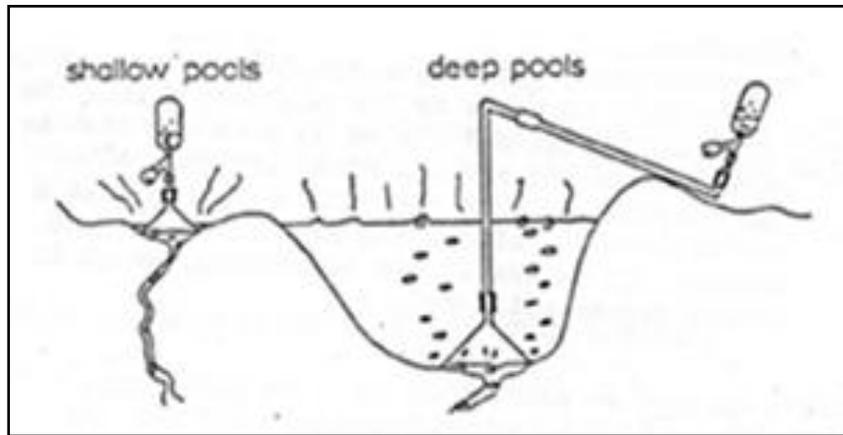


Figura 7. Metodología de muestreo para las piscinas termales o manantiales hidrotermales. *Original tomado de:* (Giggenbach & Goguel, *Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges*, 1989)

Contrario a la creencia popular, los gases con proveniencia volcánica han entrado en contacto con gases atmosféricos, lo que hace que los manantiales termales estén, al menos, parcialmente saturados por aire el cual es liberado en forma de burbujas. Esta condición permite que un breve contacto térmico con el vapor de agua de la piscina aireado pueda conducir a la eliminación de NH_3 y H_2S y pueda adicionar N_2 , O_2 y Ar alterando la composición real de la muestra.

Dentro del proceso de vigilancia geoquímica de la actividad volcánica en nuestro país es relevante el análisis de la composición de los gases emanados desde manifestaciones fumarólicas, suelos humeantes y manantiales termales haciendo uso de metodologías que involucran únicamente condensados en fase

alcalina de acuerdo con las metodologías propuestas en (Instituto Colombiano de Geología y Minería-INGEOMINAS, 1999).

Este manual emplea las técnicas recopiladas por Giggenbach et al en Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges, 1989) junto con las cajas japonesas (Noguchi & Kamiya, 1963) con algunas modificaciones versátiles.

Figura 8

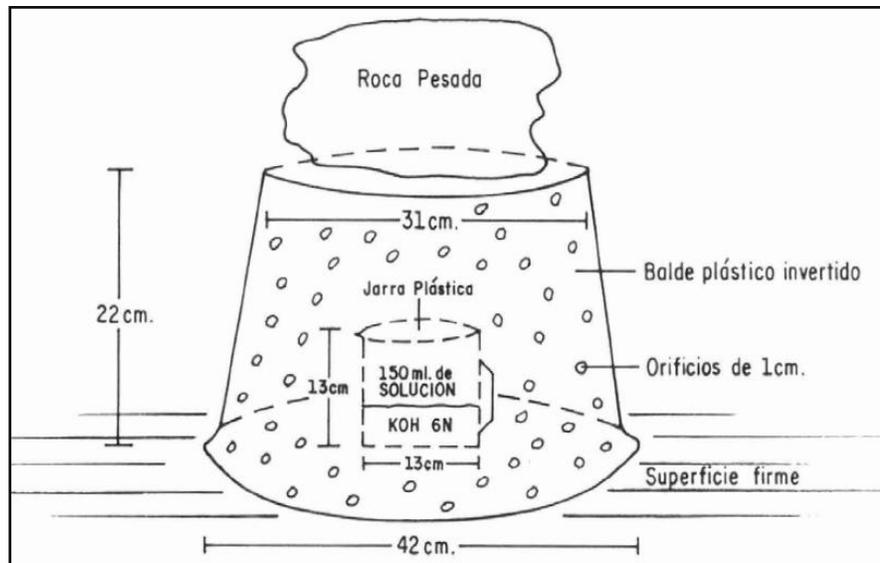


Figura 8. Montaje alternativo de "cajas japonesas" empleadas en el programa de vigilancia volcánica-INGEOMINAS. Original tomado de: (Instituto Colombiano de Geología y Minería-INGEOMINAS, 1999)

Recientemente (Sortino, Nonell, Toutain, Munoz, Valladon, & Volpicelli, 2006) han optimizado el uso de las botellas pre-evacuadas y han propuesto nuevas metodologías de recolección de muestras mediante la utilización de soluciones de NH_3 en vez de NaOH . Esta condición permite algunos análisis de rutina relacionados con el sodio y busca incrementar las posibilidades de detección de algunas especies químicas adicionales; como las trazas de elementos metálicos - MTE- y de algunos gases ácidos presentes en bajas proporciones como HCl o HF .

La implementación de esta novedosa metodología de muestreo junto con el uso de ICP-MS ha mostrado eficiencias similares en el análisis de gases ácidos y no condensables a las logradas con la técnica propuesta por (Giggenbach W. , 1975) (Giggenbach & Goguel, Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges, 1989) y adicionalmente logra la cuantificación con elevada precisión de elementos metálicos a nivel de trazas.

Análisis de fluidos gaseosos con proveniencia volcánica

Análisis de gases permanentes

El planteamiento y la utilización de técnicas de análisis para las muestras de origen volcánico avanzan paralelamente con la creatividad e inventiva de los investigadores geoquímicos al momento de proponer muestreadores que respondan a sus necesidades e intereses.

En este camino ha sido la espectrometría de masas y la cromatografía de gases por separado y actualmente acopladas, las técnicas más desarrolladas debido a la alta sensibilidad para determinar gases raros, isótopos o especies a nivel traza sin necesidad de una gran cantidad de muestra. (Finlayson J. , 1967) (Elceman, Hill, & Davani, 1994)

Los análisis de muestras de gases permanentes, independientemente de su proveniencia, se realizan con exclusividad con cromatografía gas - sólido usando columnas de tamiz molecular.

El término "Tamiz molecular" fue acuñado cuando se observó que las características de adsorción de las zeolitas eran atribuidas al diámetro diminuto de sus poros ($>5 \text{ \AA}$) (VanRensburg, 2007) y se determinó que el mecanismo de separación en esta clase de materiales se basa en el tamaño molecular y en la facilidad de difusión a través de la estructura altamente porosa (Skoog, Holler, & Crouch, 2008).

Las zeolitas usadas en análisis cromatográficos corresponden con materiales sintéticos compuestos por aluminosilicatos de sodio, potasio o calcio que reproducen la estructura cristalina de las zeolitas naturales presentando la ventaja de alta pureza, uniformidad y cristalinidad respecto a sus pares de origen natural (Carlo Erba Reagents) (Sherman, 1999).

Su estructura se asemeja a la de una jaula, consistente en tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos por átomos de oxígeno compartidos, las cargas negativas de las unidades de AlO_4 se equilibran con la presencia de cationes intercambiables como calcio, magnesio, sodio, potasio y hierro. Este material es fuertemente polar por lo que, gases polares tales como dióxido de carbono, vapor de agua o gases de azufre son fuertemente retenidos, mientras que hidrógeno, helio, argón, oxígeno y nitrógeno son separados con elevada eficiencia en tiempos de corrida relativamente cortos (Food Science and Human Nutrition Department).

Las técnicas cromatográficas fueron ampliamente usadas por Naughton y colaboradores (Naughton, Heald, & Barnes, 1963) para la

determinación de gases permanentes recolectados luego de la erupción del Volcan Kilauea en Hawaii. La propuesta implementó el uso de 5 columnas cromatográficas, diferentes gases de arrastre y algunas condiciones adicionales para obtener el completo diagnóstico de las muestras recolectadas.

El análisis cromatográfico completo involucró detectores de 2 pasos: El primer análisis usó dos columnas de tamiz molecular 5 Å; en la primera separaron H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO usando argón como gas de arrastre; la segunda columna fue sometida a -78 °C y empleó He como arrastre con el fin de separar O₂ y Ar. Una tercera columna de sílica gel y óxido cúprico se encargó de separar CO y CO₂. Un segundo análisis requirió helio como arrastre y una columna de tricresil fosfato para separar H₂S, CO₂ y SO₂ y una trampa de destilación para separar CO₂, SO₂ y CS₂. (Naughton, Heald, & Barnes, 1963)

Trabajos posteriores permitieron la determinación de gases permanentes en muestras que contenían H₂. Dan Manka (Manca D, 1964), usó el método de cromatografía de gases utilizando Ar como único gas de arrastre y un detector de conductividad térmica-TCD-. De acuerdo con el autor, esta metodología supera las dificultades de la baja sensibilidad en la detección de H₂ debida a las pequeñas diferencias en la conductividad térmica entre el Ar (gas de arrastre) y el analito al usar una columna de sílica gel para separar CO₂ junto con una columna de tamiz molecular para las demás especies. (O₂, N₂, CH₄ y CO)

En 1975 (Giggenbach W. , 1975) presenta, luego de múltiples investigaciones en química volcánica, un método para el análisis de muestras de gases volcánicos mediante cromatografía de gases con TCD para el análisis de las especies no absorbidas en la solución alcalina y técnicas analíticas convencionales para la determinación de las especies reactivas.

Los métodos ahí reportados suministran un amplio espectro de gases volcánicos que facilitan la exactitud en la determinación de todas las especies mayoritarias frecuentemente encontradas en emanaciones de carácter volcánico.

La metodología por él propuesta permitía el reconocimiento de algunas de las especies no absorbidas (H₂, CH₄, CO, N₂ y posiblemente O₂) luego de la separación usando una columna de tamiz molecular 5 Å, argón como gas de arrastre con flujo de 15 mL/min y temperatura ambiente. La sensibilidad de la determinación de todos los no-absorbidos (excepto el H₂) se mejoraba con el uso de He como gas de arrastre.

En 1982 Ludwick y colaboradores (Ludwing, Robertson, Fruchter, & Wilkerson, 1982) publicaron un análisis de los gases provenientes de áreas con potencial geotérmico aplicado al área hidrotermal del

Valle Imperial en California y en una zona geopresurizada de Louisiana.

En su investigación se describen las técnicas de muestreo y los datos de los análisis cuantitativos obtenidos para las especies gaseosas. Para la determinación de H_2S , usaron un analizador de azufre (fotómetro de llama) y para NH_3 , CO_2 , CH_4 emplearon la técnica de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas.

Adicionalmente determinan las especies volátiles de Hg y Rn que se consideran tóxicas o problemáticas a altas concentraciones en un área promisorio de explotación geotérmica mediante espectrometría de absorción por el método del vapor frío y espectrometría de centelleo de canal simple respectivamente.

Dichos estudios complementarios junto con los análisis de los demás efluentes geotermales permiten, basados en la caracterización química y la determinación de las concentraciones de las especies encontradas, formular un modelo detallado de su interacción dentro del sistema estudiado.

En 1985 (Shevenell, Goff, Gritz, & Trujillo, 1985) publican para el laboratorio Nacional "Los Alamos" un reporte con las técnicas allí disponibles para el análisis de gases geotermales. Para el análisis usaban detectores de conductividad térmica y 3 columnas: 2 de tamiz molecular 5 Å a $0^\circ C$ (He como arrastre) y $-40^\circ C$ (argón arrastre) respectivamente y una columna Poropak QS con Helio como gas de arrastre.

En el mismo año (Truesdell & Sheppard, 1985) proponen un sistema cromatográfico en paralelo compuesto por dos cromatógrafos unidos por un sistema de inyección común y equipada con columnas de tamiz molecular 5 Å. La separación de He e H_2 se obtenía a bajas temperaturas ($30^\circ C$) con una columna relativamente larga y la compleja separación de Ar y O_2 era conseguida usando tratamiento criogénico basado en CO_2 seco más etanol o acetona $-76^\circ C$ (mezcla de aguanieve)

Figura 9.

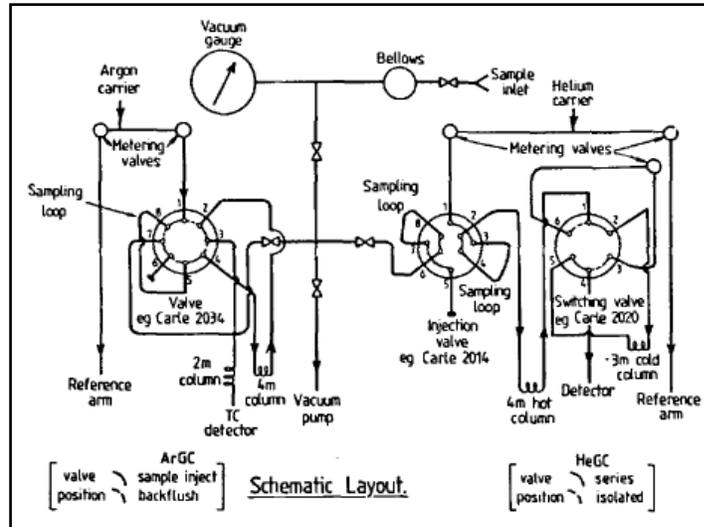


Figura 9. Esquema de la propuesta metodológica para el análisis de gases permanentes de proveniencia volcánica propuesto por Truesdell & Sheppard, 1985. Original tomado de (Truesdell & Sheppard, 1985)

Posteriores trabajos de Giggenbach y colaboradores en 1989, refinaron el análisis cromatográfico y lo complementaron presentándolo en su publicación *"Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges"*. La nueva propuesta estaba conformada por un sistema equipado por tres columnas de tamiz molecular 5 Å de diferente longitud y a diferente temperatura.

El montaje separaba He e H₂ con alta sensibilidad y O₂, N₂ y CH₄ con baja sensibilidad usando un detector de conductividad térmica, una columna de 6,0 metros a 30 °C y Ar como gas de arrastre. Un segundo cromatógrafo empleaba también TCD y dos columnas de tamiz molecular 5A de 1,0 metros a 80 °C y de 0,5 metros a 200 °C respectivamente usando H₂ como gas de arrastre. Figura 10

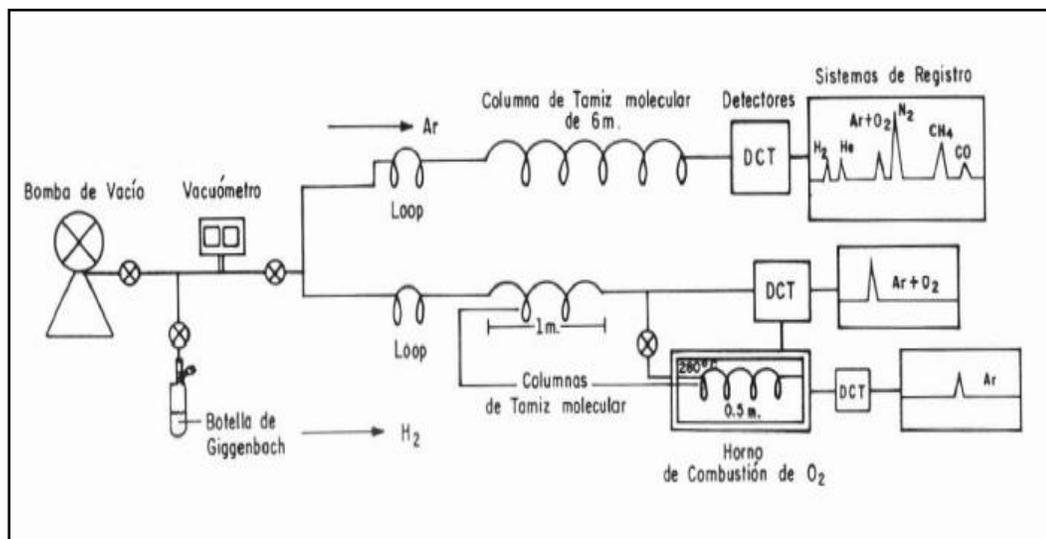


Figura 10. Diagrama esquemático del montaje cromatográfico para el análisis de gases permanentes. Tomado de: (Instituto Colombiano de Geología y Minería-INGEOMINAS, 1999)

Un sistema alternativo, más costoso y requerido solo en investigaciones más detalladas, involucraba, anexo al sistema anterior, un detector FID y una cuarta columna Poropak Q de 1,5 m o una columna capilar de metil-silicona enlazada de 5 m para separar hidrocarburos.

Las metodologías más recientes y las empleadas en la actualidad usan, para el análisis de este tipo de muestras, cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas -GC-MS. El montaje incluye dos columnas de tamiz molecular Molsiev 5 Å con las siguientes condiciones: 30 m, 0,32 mm de diámetro interno y 25 µm de espesor de la capa; argón como gas de arrastre y un detector de conductividad térmica -TCD; permitiendo cuantificar He e H₂. Paralelamente, en el sistema de espectrometría de masas se determina la presencia de CH₄, Ar, O₂, N₂ y CO usando Helio como gas de arrastre. (Ármansson & Ólafsson, 2009).

La innovación de esta propuesta de trabajo investigativo está relacionada con el sistema de detección que se acopló al cromatógrafo en la búsqueda de incrementar la sensibilidad del método, pues el análisis inicial usando el detector de conductividad térmica no permitía ver las señales de los gases que en esta clase de matrices se encuentran comparativamente a bajas concentraciones.

Esta configuración permite detectar y cuantificar todas las especies gaseosas posiblemente presentes (H₂, Ar, O₂, N₂, CH₄ y CO) debido a la alta sensibilidad comparativa del detector empleado, ya que de acuerdo con su configuración alcanza límites

de detección del orden de los picogramos y una sensibilidad en un rango entre 10^{-15} g - 10^{-12} g. (Forsyth, 2004).

El detector de ionización por descarga de pulsos (PDHID) fue desarrollado en 1992 por Wentworth et al. (Wentworth, Vasnin, Stearns, & Meyer, 1992).

Es un detector universal, excepto para el neón, y no radioactivo que usa Helio como fuente de ionización y excitación lograda mediante una descarga pulsada de alto voltaje que ocurre entre dos electrodos de platino espaciados 2 mm (Valco Instruments Co Inc).

El proceso ocurre cuando el Helio pasa a través de la cámara de ionización y los analitos eluidos en la columna, en contracorriente respecto del helio, son ionizados por los fotones y el helio metaestable. Los electrones resultantes se enfocan hacia el electrodo colector mediante electrodos de polarización y son llevados al electrodetector que convierte la señal en picos cromatográficos (Forsyth, 2004).

Figura 11.

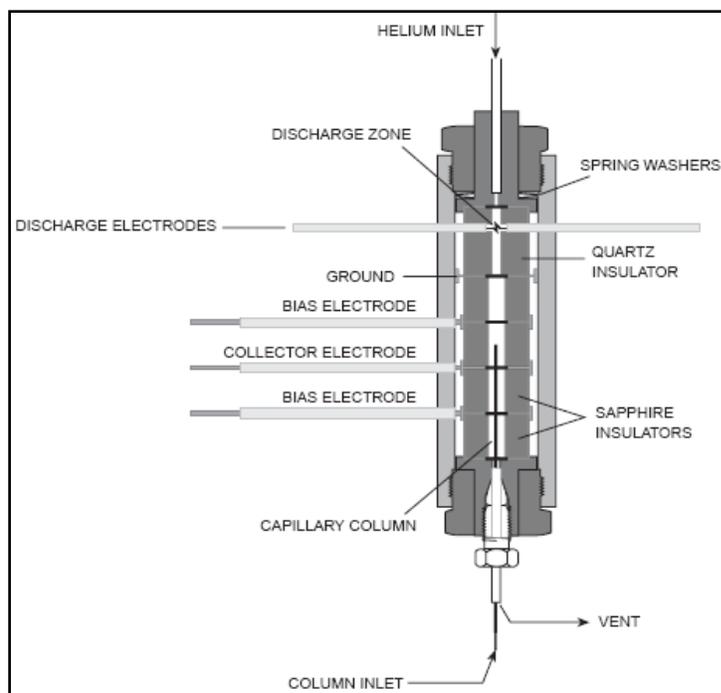
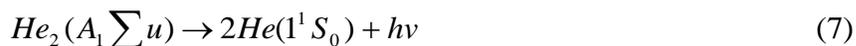


Figura 11. Esquema del detector de descarga de pulsos en modalidad PDHID. Original tomado de: *Pulsed discharge detector models D-2 and D-2-I. Instruction manual. Valco Instruments Co Inc.*

De acuerdo con la propuesta de Wentworth y colaboradores (Wentworth, Vasnin, Stearns, & Meyer, 1992), el proceso de

ionización del helio puede ocurrir por dos vías: Por ionización directa del analito -AB- debida a la interacción con los electrones acelerados por los pulsos de corriente directa generados por el alto voltaje y por ionización "secundaria" luego de la reacción del analito con helio en estado metaestable -He*- de relativa larga vida.

En 2004, (Forsyth, 2004) propone una explicación alternativa para el proceso de ionización del helio cuando la descarga ocurre en helio puro. En su formulación, el helio diatómico sufre una transición al estado fundamental disociativo -2He- emitiendo fotones de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Esta transición es popularmente conocida como "emisión Hopfield" y ocurre a longitudes de onda muy cortas (entre 60 nm y 100 nm) con energías entre 13,5 eV y 17,5 eV. Ésta amplia emisión provee la energía suficiente para ionizar todos los elementos y compuestos con excepción del neón (Forsyth, 2004), pues éste tiene un potencial de ionización de 21,56 eV, valor muy cercano al potencial del He* metastable (19.8 eV) motivo por el cual el neón exhibe una eficiencia de ionización muy baja así como una respuesta pobre en el detector (Valco Instruments Co Inc). (VanRensburg, 2007)

Análisis de gases ácidos

Existen numerosas formas de muestrear fluidos gaseosos, sin embargo, si se emplean los bulbos de vidrio con NaOH 4 M propuestos por Giggenbach (Giggenbach W. , 1975) se tienen, además de los gases permanentes - He, H₂, Ar, O₂, N₂, CH₄ y CO - en el "headspace", una solución remanente de carácter alcalino que ha condensado las especies ácidas - CO₂ y H₂S - de los fluidos muestreados.

Para el análisis de estas especies ácidas debe desalojar cuidadosamente la solución alcalina remanente dentro de los bulbos, determinar el volumen de ésta con el fin de cuantificar el vapor de agua condensado por diferencia con el volumen de NaOH 4,0 M adicionado antes del proceso de muestreo y disponerlas en recipientes separados para el análisis por vía húmeda.

De acuerdo con la propuesta de Giggenbach y colaboradores (Giggenbach & Goguel, 1989) el análisis completo de la solución condensada residual se hace usando titulación con yodo en medio alcalino para las especies reducidas del azufre, titulación con

HCl en medio ligeramente básico de las especies de CO_2 , análisis gravimétrico para determinar azufre total mediante la precipitación de BaSO_4 en medio ácido, aplicación de método de Mohr para cloruros y potenciometría para fluoruros.

El análisis de CO_2 se hace por valoración ácido - base del ion bicarbonato - HCO_3^- usando HCl estandarizado hasta la formación de anhídrido carbónico - CO_2 - y agua, de acuerdo con las siguientes reacciones:

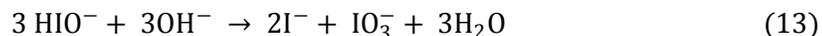


El proceso analítico consiste en la adición de HCl controlada potenciométricamente hasta pH 3,8 momento en el que todo el carbonato ácido se ha convertido en CO_2 y agua.

Previo a la determinación es necesario eliminar las interferencias que sean sensibles de reaccionar con la adición de ácido. En la matriz de origen volcánico el interferente más frecuente y abundante es el H_2S ; su eliminación se realiza empleando una sola de dos posibles metodologías:

La adición de H_2O_2 que permite la oxidación del sulfuro hasta sulfato o la adición de una solución de nitrato de plata - AgNO_3 - para precipitar el sulfuro como sulfuro de plata (Giggenbach W. , 1975).

La determinación de H_2S se realiza aprovechando el fenómeno de desproporciónación o dismutación que sufre el yodo en medio fuertemente alcalino de acuerdo con las siguientes reacciones:



Las especies azufradas sensibles de oxidarse con yodo en medio alcalino se cuantifican midiendo el exceso de yodo, que se regenera en medio ácido, por el desplazamiento a la izquierda de las reacciones (12) y (13)

A pH ácido el yodo es valorado con tiosulfato de sodio - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - previamente estandarizado. En esta reacción el azufre del ión tiosulfato se oxida a tetratiónato, reduciendo el yodo a yoduro de acuerdo con:



El punto final de esta valoración se visualiza con la adición de unas gotas de almidón recientemente preparado cuando la solución, inicialmente naranja, esté casi decolorada. La adición del almidón genera una coloración azul intensa debida a la formación del complejo de absorción entre las amilosas y el yodo que debe desaparecer completamente tras la adición sucesiva y controlada de titulante.

Interpretación de datos

La composición de los gases liberados de los volcanes es función de procesos ocurridos a profundidad tales como la separación vapor - fundido durante la generación y ascenso del magma y de los procesos superficiales activos dentro de la estructura volcánica, sin embargo, la variabilidad de la misma, es en gran parte debida a los procesos superficiales relacionados con el re-equilibrio en respuesta al enfriamiento y dilución por agua meteórica y con la interacción con los fluidos que contienen los correspondientes sistemas hidrotermales (Giggenbach W. , 1996).

Los gases con carácter hidrotermal o volcánico, correctamente muestreados son dominados por el H₂O (usualmente en la proporción más alta, generalmente mayor al 90%). En la porción seca, la compuesta por los demás gases diferentes de H₂O que podrían estar presentes en la descarga, el gas dominante es dióxido de carbono -CO₂-; los demás gases se encuentran en concentraciones comparativamente menores respecto del H₂O y el CO₂ dependiendo de las condiciones fisicoquímicas del sitio de la emergencia termal o volcánica que influyen en el incremento/ausencia de alguna de las especies posiblemente presentes en la matriz de análisis.

El sistema redox-buffer más importante dentro de los gases volcánicos es el constituido por la pareja conformada por H₂S y SO₂; estos controlan las especies gaseosas de rápida respuesta (H₂ y CO) y los de cinéticas más lentas como el CH₄ que se genera en abundancia dentro del lento movimiento del sistema hidrotermal asociado con la sistema volcánico activo. (Giggenbach W. , 1996).

Giggenbach W. en 1987 estudió la relación SO₂/H₂S y encontró que esta es proporcional a la disminución de la temperatura; paralelamente corroboró que la concentración de SO₂ es más alta para gases predominantemente volcánicos y decrece a medida que H₂S se hace más importante. En 1990, (Williams, Sturchio, Calvache, Mendez, Londoño, & García, 1990) corroboraron la propuesta de Giggenbach sobre los gases de sistemas hidrotermales asociados con volcanes los cuales son más ricos en sulfuro de hidrógeno -H₂S- que en dióxido de azufre - SO₂- ya que el SO₂ es considerado como de origen estrictamente magmático.

Las composiciones de las especies inertes, tales como CO_2 , N_2 y los gases nobles proporcionan información sobre el origen de los vapores, desde el manto, la placa subducida o las aguas subterráneas.

El análisis de los datos relacionados con las descargas gaseosas en base seca, se hacen usando diagramas ternarios. La relación CH_4 - CO_2 - N_2 permite conocer el carácter hidrotermal o magmático de las emanaciones según la ubicación que los datos presenten dentro del gráfico (Giggenbach, García, Londoño, Rodríguez, Rojas, & Calvache, 1990) Figura 12.

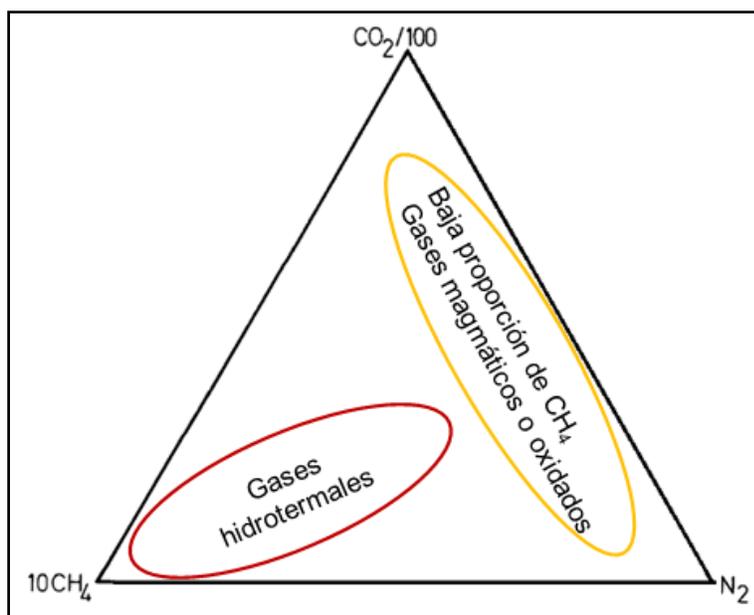


Figura 12. Diagrama ternario CO_2 - CH_4 - N_2 para la clasificación de las especies gaseosas por su carácter. Tomado y modificado de (Giggenbach & Goguel, 1989)

Los gases con altos contenidos de CH_4 evidencian ambientes predominantemente hidrotermales, mientras que los carentes del mismo se relacionan con sistemas volcánicos activos. Este comportamiento es probablemente debido a la remoción oxidativa que se genera por la prolongada interacción de los fluidos con aguas subterráneas aireadas y se confirma con contenidos muy bajos de H_2 y H_2S . (Giggenbach, García, Londoño, Rodríguez, Rojas, & Calvache, 1990).

Argón y helio son gases nobles y químicamente inertes; el nitrógeno puede tomar parte en reacciones químicas para formar por ejemplo NH_3 , sin embargo es el N_2 la especie predominante en los gases termales. El diagrama ternario entre N_2 -He-Ar proporciona información sobre la proveniencia de la descarga de acuerdo a sus

componentes que puede ser meteórica, andesíticas o relacionada con la corteza dependiendo del extremo al cual tiendan los datos. (Giggenbach & Goguel, 1989)

El componente meteórico, está representado por aguas subterráneas saturadas de aire. La contribución de N_2 y Ar tiene una relación molar de 38 o posiblemente mayor en algunos casos donde la relación He/Ar es inferior a 0,001.

El componente magmático se caracteriza por el incremento de la relación N_2/Ar alrededor de 800, sin embargo, relaciones con valores de 2000 se observan en gases con componente andesítico asociados con los límites de placas convergentes. El contenido de helio en el componente magmático es considerablemente mayor que en el componente meteórico alcanzando valores de He/Ar cercanos a 0,1.

El componente de la corteza está ampliamente determinado por el He radiogénico, el cual se incrementa con el incremento en el tiempo de residencia de los gases en la corteza. Figura 13

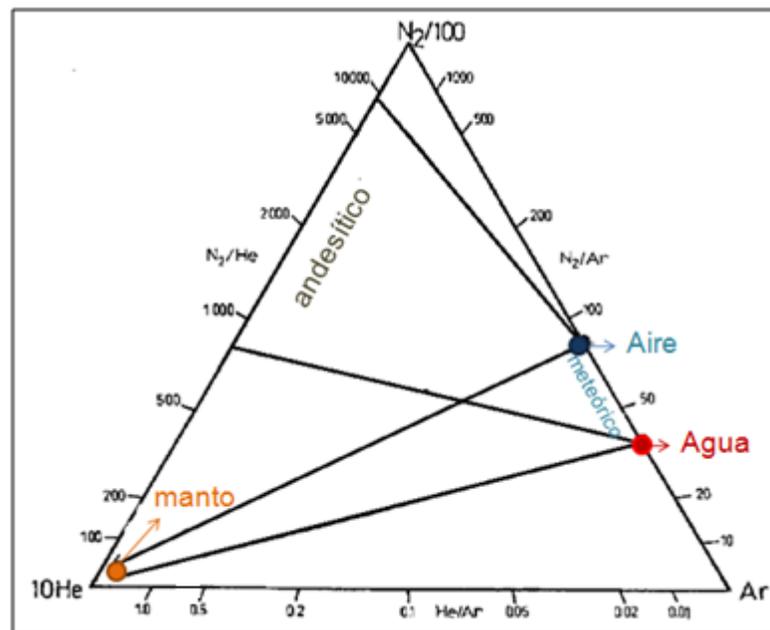


Figura 13. Diagrama ternario N_2 -He-Ar para la clasificación de los gases de acuerdo con su origen. Tomado y modificado de (Giggenbach & Goguel, 1989)

Geotermometría gaseosa

La inferencia de la temperatura se realiza utilizando la geotermometría; un geotermómetro es un algoritmo que relaciona la temperatura con una combinación lineal de los logaritmos de las concentraciones de las especies químicas presentes en el fluido. (Fournier, 1979)

Los geotermómetros de gas se basan en las reacciones de equilibrio químico entre especies gaseosas. Para cada reacción considerada se plantea una constante de equilibrio termodinámica, en donde la concentración de cada especie esté representada por su presión parcial en fase vapor (Nicholson, 1993). En los campos geotérmicos las concentraciones o las relaciones de concentración de los gases como el CO_2 , H_2S , H_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 son controladas por la temperatura, por este motivo se han utilizado para estudiar la correlación entre las concentraciones de gas relativas y la temperatura del reservorio.

Las reacciones químicas que ocurren en la fase gaseosa pueden utilizarse para conocer la temperatura del sistema hidrotermal a profundidad. Al igual que en los líquidos, estos geotermómetros tienen validez solamente si realmente existe equilibrio químico para la reacción considerada, lo que muchas veces no ocurre.

El geotermómetro de gases frecuentemente utilizado, no involucra la fase de vapor húmedo o el vapor de agua. Fue propuesto por Giggenbach (Giggenbach & Goguel, Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges, 1989) y relaciona el $\log(\text{CO}_2/\text{Ar})$ en función del $\log(\text{H}_2/\text{Ar})$ considerando una línea de equilibrio sobre la cual se grafican todos los gases disueltos dentro de una fase líquida simple.

La línea superior horizontal corresponde a la composición predicha para el equilibrio en la fase de vapor y con base en los puntos ubicados sobre ella es posible determinar la temperatura probable del sistema. Las demás líneas representan condiciones intermedias relacionadas con el incremento de vapor en el equilibrio o la pérdida de Argón antes de volver a alcanzar el equilibrio. Figura 14.

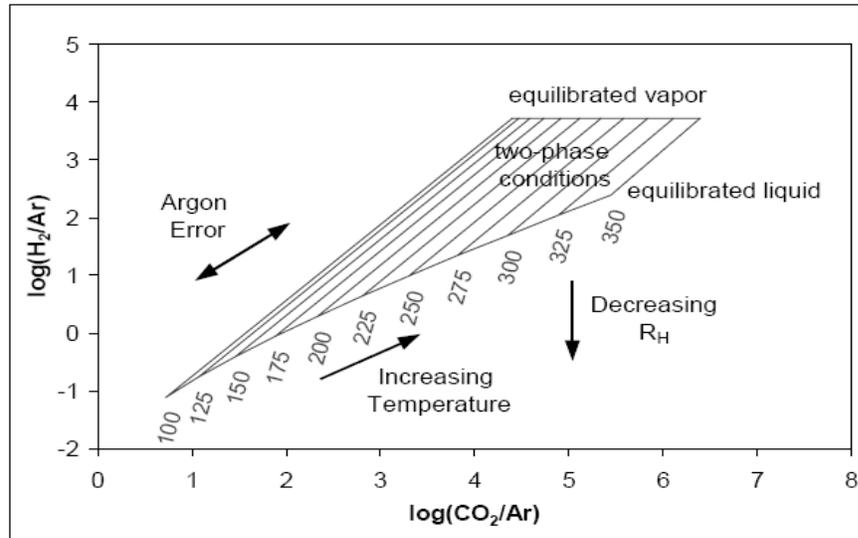


Figura 14. Esquema del geotermómetro Giggenbach 1986. Tomado de Powell 2000.

Geoquímica de aguas y gases en el sistema volcánico del Nevado del Ruiz:

Estudios preliminares

La geoquímica acuosa de los manantiales del sistema hidrotermal del volcán Nevado del Ruiz ha sido ampliamente estudiada. En 1983, -CHEC- (Central Hidroeléctrica De Caldas -CHEC-; Instituto Colombiano De Energía Eléctrica Italiana-ICEL-, Consultoría Técnica y Geotérmica Colombiana Ltda -CONTECOL-, 1983) publicó los resultados de la investigación geotérmica que se realizaron en el Macizo Volcánico del Ruiz. Los objetivos de dicho estudio permitieron realizar la evaluación de la anomalía térmica existente en el volcán y de la actividad volcánica reciente, la búsqueda de cámaras magmáticas poco profundas y la caracterización geoquímica de los fluidos asociados (aguas y gases). La interrelación de estos trabajos permitió seleccionar áreas más reducidas y los posibles sitios de perforación exploratoria para confirmar la existencia de un reservorio geotérmico y facilitar la elaboración de un modelo del yacimiento.

El estudio geoquímico en el área permitió reconocer un sistema de circulación hídrico superficial de aguas bicarbonato - alcalinas con baja salinidad; asociado a la interacción de las aguas meteóricas con las rocas ricas en silicatos (ígneas, metamórficas) que afloran en la región. Éstas aguas incrementan la salinidad sin

alterar las demás características composicionales cuando se incrementa la interacción con fluidos gaseosos enriquecidos en CO₂ que llega a superficie a través de zonas de alta permeabilidad vertical asociadas a estructuras tectónicas (Central Hidroeléctrica De Caldas -CHEC-; Instituto Colombiano De Energía Eléctrica Italiana-ICEL-, Consultoría Técnica y Geotérmica Colombiana Ltda -CONTECOL-, 1983).

El estudio de la geoquímica gaseosa fue limitado y se restringió a unas pocas muestras que fueron enviadas para su análisis a los laboratorios del Instituto de geocronología y geoquímica isotópica CNR en Pisa, Italia; en ellas, se evidenció mezclas CO₂ dominante en su mayoría y las emanaciones gaseosas se clasificaron en frías o calientes de acuerdo a las relaciones H₂/CH₄ y con el predominio de N₂.

Sturchio y colaboradores (Sturchio, Williams, García, & Londoño, 1988) analizaron las emanaciones gaseosas del costado occidental del volcán y aplicaron sistemas geotermométricos gaseosos ya existentes como los propuestos por D'Amore y Panichi (D'Amore & Panichi, 1980) encontrando una temperatura probable y cercana a los 209 °C.

Giggenbach (Giggenbach & Goguel, 1989) propuso un modelo geoquímico que explica la distribución de los tipos de agua presentes en este sistema volcánico posterior a la erupción volcánica presentada en 1985. El modelo geoquímico formulado plantea dos fases de fluidos de vapor rodeando el sistema magmático, e involucra la elaboración de isothermas; también propone que las descargas de aguas cloruradas - sulfatadas se presentan a elevaciones mayores a 3000 m mientras que las aguas cloruradas-bicarbonatadas a menores altitudes y son producto de la ebullición de aguas cloruradas neutras. Las aguas sulfatadas ácidas son producidas por la absorción directa de vapores magmáticos.

La construcción de las isothermas la realizó asumiendo un gradiente térmico de 50 °C/km y supone que la cámara magmática se encuentra a 8 km de profundidad. De acuerdo con su modelo, éste sistema presenta baja permeabilidad por un caparazón alrededor de la zona primaria de neutralización que se rompe cuando aumenta la presión y se infiltran los gases a la parte externa del sistema.

En 1990, Giggenbach et al (Giggenbach, García, Londoño, Rodríguez, Rojas, & Calvache, 1990) analizaron tres conjuntos de muestras de gases provenientes de las fumarolas del fondo del cráter del Volcán Nevado del Ruiz. Los gases mostraron un alto contenido de azufre total y estaban supersaturados con respecto al azufre elemental y la temperatura de equilibrio termodinámico se hallaba en el rango 200 °C a 600 °C.

Los gases y aguas de fumarolas y fuentes termales en las faldas del volcán probablemente se deriven de un régimen de dos fases

entre vapor y agua salada que rodea el sistema magmático. La química de los vertidos fumarólicos es compatible con la hipótesis de un mecanismo eruptivo que envuelve la acumulación de presión en una amplia zona de vapor liberado por el gas desde un cuerpo estancado y ampliamente desgasificado de material magmático en profundidad.

En 1992 Dina López (Lopez, 1992) realizó un estudio profundo en torno al comportamiento del Volcán Nevado del Ruiz y reconoció dos especies gaseosas reactivas que dominan esta clase de sistema: SO_2 y CO_2 . El SO_2 , al mezclarse con agua puede producir aguas muy reactivas (sulfatadas ácidas) como las observadas en algunas zonas aledañas al Volcán Nevado del Ruiz; en su presencia, el también reactivo CO_2 no interactúa con las rocas hasta que el pH es relativamente mayor, sin embargo él y el ion HCO_3^- juegan un papel importante que permite la presencia de aguas bicarbonatadas y neutras cloruradas.

Capítulo 2

Metodología

Recolección de las muestras gaseosas

Para llevar a cabo el proceso de recolección de las muestras gaseosas se escogió una de las metodologías propuestas por (Giggenbach, 1975): El uso de bulbos de vidrio a presión reducida con una capacidad entre 250 mL-300 mL provistos de una válvula de teflón (Botellas Giggenbach) Figura 15.



Figura 15. Fotografía de la botellas Giggenbach empleada para el muestreo de gases volcánicas.

La fase preliminar del proceso corresponde con el alistamiento de las botellas que inicia con la rotulación de cada una directamente sobre el vidrio usando un grabador de modo que no haya posibilidad de afectar la masa del muestreador con etiquetas autoadhesivas o pérdida de las mismas, la sigla escogida para éste trabajo fue "ALC" y un número no consecutivo.

Para la cuantificación posterior de las muestras de gas, se requiere conocer el volumen total de las botellas, por lo que fue necesario determinar la masa de los bulbos vacíos y secos por dentro y por fuera y luego llenos totalmente de agua.

Luego de éste proceso, las botellas deben secarse completamente en la estufa o usando una corriente de aire antes de depositar 50 mL de NaOH 4 M con una bureta. Se debe determinar la masa de los bulbos con la solución alcalina antes de extraerles el aire con una bomba rotatoria con capacidad de alcanzar presión igual o inferior a la presión de vapor de la solución alcalina, que a temperatura ambiente y a esa concentración no supera valores de 0,0083 atm. Esta condición de presión reducida óptima es comprobable por el sonido metálico característico que se presenta al agitar suavemente la botella.

Al final de este procedimiento, los bulbos son envueltos en papel burbuja, empacados en tubos de PVC y transportados cuidadosamente hasta los sitios de muestreo seleccionados. Estas condiciones pretenden evitar al máximo la ruptura y pérdida inevitable de los muestreadores o en el peor de los escenarios el escape irremediable de la muestra luego de ser colectada.

Para seleccionar los puntos de muestreo de gases se dio prioridad al flujo y a la importante proporción de vapor presente en las áreas de emergencia de manantiales termales. Adicionalmente se muestrearon los ventiladeros de vapor "El Calvario" y "Nereidas", que se encuentran ubicados dentro del área de incidencia del "PROGRAMA ESTRATÉGICO PARA LA INVESTIGACIÓN Y MODELAMIENTO DEL SISTEMA HIDROTHERMAL-MAGMÁTICO EN ÁREAS CON POTENCIAL GEOTÉRMICO LOCALIZADAS EN EL FLANCO NOROCCIDENTAL DEL VOLCÁN NEVADO DEL RUIZ, COLOMBIA".

Los puntos escogidos responden a la necesidad de cubrir la totalidad del área destinada para el desarrollo del proyecto, así como de tener una perspectiva global en torno al comportamiento geoquímico del Macizo Volcánico del Ruiz.

Los sitios seleccionados para el muestreo fueron 8; separados así: 6 manantiales termales con condiciones propicias para la recolección de fluidos gaseosos, más los 2 únicos ventiladeros de vapor con características de fumarola volcánica a los que se tuvo acceso de acuerdo con el esquema de gestión de riesgo y vigilancia volcánica promovido por el Instituto de Geología y Minería-INGEOMINAS actualmente reconocido como Servicio Geológico Colombiano. Ver Figura 16.

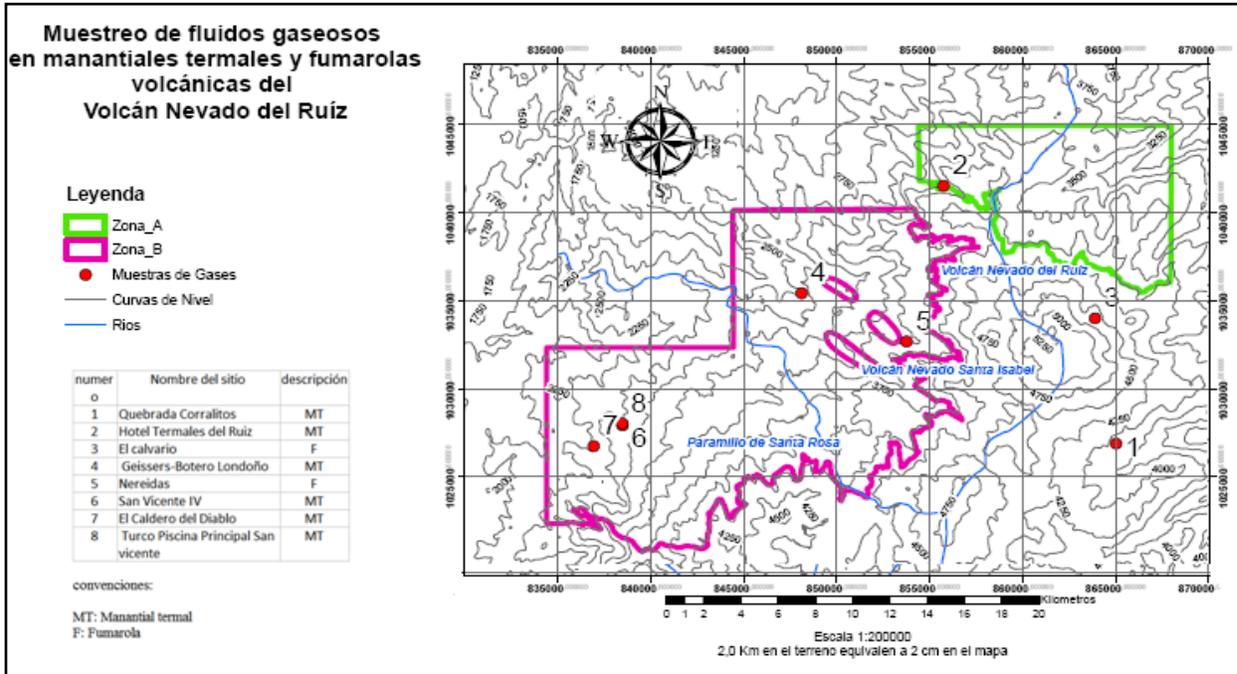


Figura 16. Mapa de ubicación de los puntos de muestreo de gases escogidos

Muestreo de gases en fumarolas.

Para el muestreo directo en suelos humeantes o fumarolas, se emplea, además de la botella Giggenbach, un tubo inerte químicamente, resistente a temperatura - a veces superior a los 500 °C - y liviano para la conducción de la descarga gaseosa; (idealmente se emplea uno elaborado en Titanio). Adicionalmente se requieren alargaderas de vidrio y un sistema artesanal de refrigeración que facilite el proceso de condensación y disminuya la presión interna del sistema y prolongue la capacidad de absorción.

El proceso de muestreo consiste en localizar el lugar donde la presión de salida sea considerable y allí insertar el tubo de titanio junto con la alargadera de vidrio; se recomienda permitir la salida de vapor durante algunos minutos para asegurar la purga del sistema antes de insertar la botella Giggenbach. Luego de asegurar la correcta conexión es necesario invertir la botella de modo que la solución alcalina entre en contacto con el gas que controladamente irá ingresando al girar lentamente la llave de la válvula.

El proceso finaliza cuando la presión interna y externa se acerca al equilibrio, fenómeno que se comprueba con la reducción

considerable del burbujeo que se produce al contacto del gas que ingresa con la solución alcalina dentro de la botella. (**Giggenbach & Goguel, 1989**). Ver Figura 17



Figura 17. Metodología de muestreo de ventiladeros de vapor, fumarolas volcánicas o suelos humeantes.

Muestreo en manantiales termales

El muestreo en piscinas o manantiales hidrotermales se realiza de modo similar al de fumarolas, cambiando el tubo de titanio por un embudo invertido conectado mediante una manguera flexible a la botella Giggenbach.

Para el muestreo se debe ubicar el embudo sobre la zona de la piscina donde el burbujeo sea considerable (si esto es posible) y hundirlo hasta que quede completamente lleno de agua. El gas que produce el burbujeo, desplazará el agua contenida en el embudo y hará que este fluya a lo largo de la manguera flexible; cuando eso ocurre se debe permitir la salida de vapor durante algunos minutos para purgar el sistema y luego conectar la botella Giggenbach invertida para posibilitar la interacción del gas entrante y la solución alcalina dentro de la botella mediante la apertura controlada de la llave de la válvula.

De modo similar, se debe esperar a que el burbujeo se reduzca en intensidad y fuerza para concluir con el muestreo. (**Giggenbach & Goguel, 1989**). Ver Figura 18.



Figura 18. Metodología de muestreo de manantiales termales

Al momento del muestreo, independientemente de si es en piscinas hidrotermales o en fumarolas, los fluidos ácidos quedan retenidos en la fase condensada al reaccionar con la solución alcalina, mientras que las especies no reactivas permanecen en la fase de vapor y son analizadas mediante cromatografía de gases -GC-.

Análisis químico

Antes de comenzar los procesos de análisis es necesario determinar la masa del muestreador luego del proceso de recolección, esto contribuirá junto con las determinaciones preliminares a la correcta cuantificación de las especies químicas presentes en la muestra.

Las muestras gaseosas de proveniencia volcánica se analizan en dos fases: una inicial que se relaciona con el análisis cromatográfico y una posterior por medio de metodologías convencionales de química húmeda.

Análisis de gases permanentes por cromatografía gaseosa

El análisis cromatográfico se realizó en un cromatógrafo de gases HP 5890 serie II equipado de fábrica con un detector de conductividad térmica -TCD- y un detector de ionización por llama -FID-. Adicionalmente se acopló a este equipo un detector de descarga de pulsos no radiactivo marca VICI-Valco Instruments Company Inc Houston Texas USA- en modalidad fotoionización de Helio -PDHID- que requiere como gas de arrastre Helio grado UAP

5.0 con flujo de 10 mL/min. Recirculado previamente por un purificador también marca VICI, (Valco Instruments Co Inc).

La columna escogida para el análisis, fue un tamiz molecular capilar Fused silica VP-Molesieve 5 Å (30 m x 0,53 mm x 20,0 µm). (Valco Instruments Company Inc). El inyector utilizado fue un Split/splitless en modalidad splitless y una válvula de inyección de 10 puertos.

El trabajo preliminar al análisis de las muestras de gas de proveniencia volcánica, luego del acople exitoso del detector, correspondió con la escogencia del mejor método de separación de los posibles gases en la matriz; para esto se adquirieron 2 balas de gas de composición conocida y certificada por Linde Colombia (Linde Group, 2006) con las que se hicieron múltiples pruebas usando diferentes rampas de temperatura con el fin de obtener parámetros cromatográficos óptimos y tiempos de corrida razonables.

La composición de las mezclas gaseosas fue:

1. Oxígeno 925 ppm en He como balance → **Patrón 1**
2. CO 104 ppm, Ar 210 ppm, H₂ 1245 ppm, CH₄ 2093 y N₂ 8209 en He como balance → **Patrón 2**

Con estas mezclas patrones y usando la columna de tamiz molecular escogida a bajas temperaturas y a temperatura ambiente, no es posible separar cromatográficamente oxígeno de argón porque tienen tiempos de retención similares (Valco Instruments Company Inc).

Para superar esta dificultad se puso en funcionamiento la válvula criogénica dispuesta en el equipo HP 5890 serie II, la cual funciona dispersando nitrógeno líquido dentro del horno cromatográfico, permitiendo realizar análisis a temperaturas superiores o iguales a la temperatura de ebullición del mismo (-198,5 °C) (Linde Group).

Esta condición facilitó la opción de probar diferentes programaciones de temperatura y rampas que aseguraran eficiencia y selectividad así como una resolución adecuada y finalmente proporcionó la posibilidad de separar las dos especies (oxígeno y argón).

Luego de determinar la metodología adecuada para el análisis cromatográfico, se determinó el comportamiento del detector PDHID en función de la variación de la concentración empleando las mezclas certificadas y bajo las mismas condiciones de temperatura y programación empleadas en la determinación del método de separación.

Para lograr lo anterior, se usaron dos controladores de flujo másico marca Sierra Instruments Inc con flujos máximos de 250 mL/min (para el gas de arrastre) y de 50 mL/min (para la mezcla de referencia) conectados en paralelo y que convergían en la línea de alimentación del puerto de inyección. El flujo total de mezcla (controlador 1 + controlador 2) fue de 50 mL/min.

Las proporciones que se usaron de gas diluyente - gas de referencia estaban limitadas por la concentración específica de cada gas en la mezcla de gas patrón (patrón 1 o patrón 2), sin embargo se cubrió todo el rango de concentración, desde cero hasta la máxima concentración posible.

Para la elaboración de la gráfica, dentro del rango global de concentraciones, se hicieron 6 puntos de acuerdo con Tabla 1 y Tabla 2

Proporción (mL/min)		Concentración esperada (ppm)				
Gas de referencia	He 5,0 UAP	H ₂	Ar	N ₂	CH ₄	CO
2,5	47,5	62,3	10,5	410,5	104,7	5,2
5,0	45,0	124,5	21,0	820,9	209,3	10,4
10,0	40,0	249,0	42,0	1641,8	418,6	20,8
25,0	25,0	553,3	93,3	4104,5	930,3	46,3
40,0	10,0	996,0	168,0	6567,2	1674,4	83,2
50,0	0,0	1245,0	210,0	8209,0	2093,0	104,0

Tabla 1. Proporciones de gas referencia - gas diluyente y concentraciones esperadas para la curva de calibración de H₂, Ar, N₂, CH₄ y CO; usando el patrón de calibración 1 (Patrón 1).

Proporción (mL/min)		ppm
Gas de referencia	He 5,0 UAP	O ₂
2,5	47,5	46,2
5,0	45,0	92,5
10,0	40,0	185,0
25,0	25,0	411,1
40,0	10,0	740,0
50,0	0,0	925,0

Tabla 2. Proporción de gas referencia - gas diluyente y concentración esperada para la curva de calibración de O₂; usando el patrón de calibración 2 (Patrón 2).

Posteriormente se determinaron algunos parámetros estadísticos del

método como límites de detección y cuantificación -LD y LQ- usando la metodología que involucra la ecuación de la recta asociada a la curva de calibración y el método de la línea base.

Teniendo en cuenta que la mayoría de las botellas se hallaban a presiones inferiores a la presión atmosférica de Bogotá, ya que se llenaron a alturas mayores sobre el nivel del mar y que no necesariamente las presiones se igualaron completamente al momento de llenarlas con el gas de interés.

Uno de los retos de éste trabajo de investigación consistió en poder extraer las muestras gaseosas contenidas en los bulbos de vidrio y llevarlas hasta la zona de inyección del sistema cromatográfico.

Para poder cumplir con ese objetivo se construyó una estructura en cruz compuesta por racores, acoples y válvulas de aguja en acero inoxidable unida a una bomba de vacío marca Welch vacuum pump 5 8915H que permitía la consecución de dicha tarea. Ver Figura 19



Figura 19. Fotografía de la estructura metálica desarrollada para la extracción de las muestras gaseosas en las botellas Giggenbach.

Para facilitar la comprensión de la forma y del funcionamiento de la estructura metálica así como del acople con el sistema cromatográfico se diagramó en forma sencilla. Las partes básicas por las que está compuesta han sido numeradas para dilucidarlas una a una en la Figura 20.

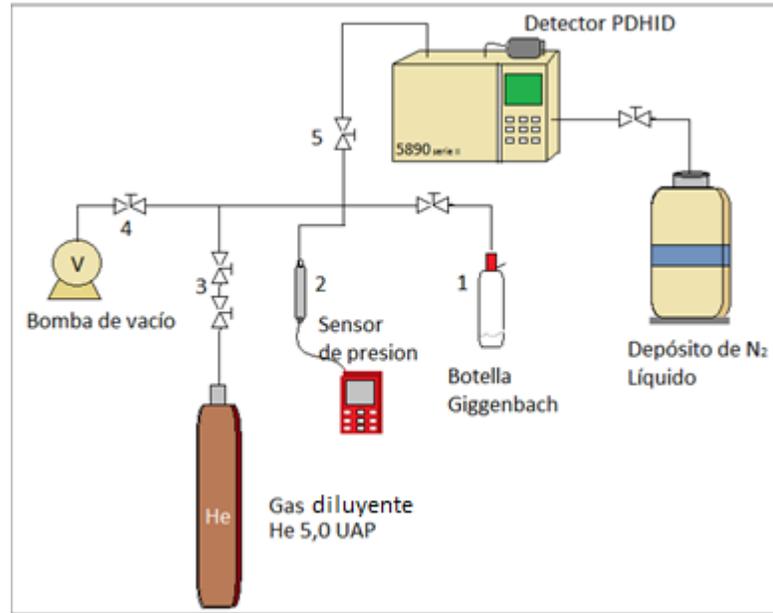


Figura 20. Diagrama de la estructura metálica en cruz diseñada para este trabajo.

A continuación se describen cada una de las partes que conforman el sistema de extracción y dilución de muestra, inyección y análisis cromatográfico:

1. Permite acoplar la botella Giggenbach a la estructura metálica mediante un sistema de o-ring que evita las fugas o el ingreso de aire. Esta conexión requiere grasa para alto vacío (High vacuum grease marca Dow Corning®) (Dow Corning Corporation, 2012) compuesta de silicona la cual es compatible con la composición del o-ring.
2. Esta unión permite acceder al sensor digital de presión marca GREISINGER electronic GmbH (GMH3110) (Greisinger electronic GmbH, 2010). Este dispositivo permite medir la presión global del sistema y permite determinar la cantidad de Helio que se adiciona al sistema (máximo 3000 mbar) previo a las inyecciones.
3. La válvula de aguja de $\frac{1}{4}$ de pulgada marca Swagelok® SS-1RS4-A (Swagelok Company, 2013) y la adyacente, también de aguja y de la misma marca habilitan el ingreso de Helio 5,0 UAP que en el sistema de análisis diluye la muestra de gas proveniente de las botellas e incrementa la presión dentro de la estructura y facilita la conducción hasta el sistema de inyección del cromatógrafo.

4. La conexión a la bomba de vacío usa una junta tórica previamente encerada con grasa de alto vacío (Dow Corning Corporation, 2012) y abrazaderas y permite la unión entre la estructura y la bomba de vacío.
5. La última válvula de fuelle marca Swagelok® SS-4BRG-V51 regula el ingreso de la mezcla He-gas volcánico hacia el sistema cromatográfico. Este mecanismo es abierto luego que se mezclan adecuadamente diluyente y muestra. Este proceso ocurre luego de 15 minutos, tiempo establecido previamente mediante inyecciones de patrones de calibración y aperturas de la válvula que da acceso a la zona de inyección a diferentes tiempos entre 0 y 30 minutos luego de la adición del He.

Tener la estructura metálica en cruz acoplada al cromatógrafo superó la dificultad de la extracción de las muestras desde los bulbos de vidrio para el análisis cromatográfico.

El montaje completo funciona de la siguiente manera:

1. Entre 6 y 8 horas previas a iniciar el análisis se requiere prender el detector PDHID para que se establezca la línea base y para que el helio remanente en el sistema de detección sea lo suficientemente puro; esta condición se verifica con el cambio de color, de púrpura a durazno claro, del plasma inserto dentro de la cámara de ionización del detector y con la señal no superior a 3,0 nA en el display del controlador.
2. Se requiere que la programación de temperatura previamente establecida se ejecute (temperatura inicial de -65 °C durante un minuto; rampa de 25 °C/min, hasta temperatura final de 40 °C y temperatura final 40 °C mantenida por 2,3 minutos); para esto la válvula que controla la salida del nitrógeno líquido desde el depósito debe ser abierta.
3. Para el análisis de las muestras de gas se conecta la botella Giggenbach en el puerto 1 (**Figura 20**) y se cierran todas las válvulas (puertos 2 y 5) antes de encender el vacío. Este protocolo inicial, a modo de purga, asegura que toda la estructura metálica esté exenta de contaminación por aire. El sistema de vacío se deja encendido hasta alcanzar -5,0 mbares constantes.
4. Se cierra la válvula que conecta con el vacío y se gira un poco la llave de teflón de la botella un corto intervalo de tiempo, el suficiente para que salga un poco de muestra de gas por acción del vacío remanente y se registra la presión del sistema.
5. Seguidamente se abre la válvula que admite el ingreso del gas de arrastre (válvula 3) y se permite la entrada de helio hasta

alcanzar presiones cercanas a 3000 mbares.

6. Antes del proceso de inyección se debe asegurar que el equilibrio y la mezcla de muestra y diluyente es homogénea para lo cual se estableció un tiempo de 15 minutos.
7. Pasados los 15 minutos se acciona la válvula de ingreso al sistema cromatográfico (puerto 5) tan rápido como sea posible y se vuelve a cerrar. La inyección se permite presionando la tecla "start" en el teclado del cromatógrafo.
8. El paso 6 se repite secuencialmente hasta que la presión global del sistema se reduce y aproxima a la presión atmosférica. Este procedimiento y la presión a la que se llevaba el sistema por la adición de He 5,0 UHP permitieron hacer máximo 4 inyecciones por botella.

Determinación del volumen total de la estructura en cruz

Luego de construir la estructura en forma de cruz como mecanismo para la extracción de las muestras gaseosas desde las botellas Giggenbach, se determinó el volumen interno del montaje metálico, valor requerido para determinar el factor de dilución previo al análisis cromatográfico.

Para conseguir esto se hicieron medidas de presión, usando el sensor digital marca GREISINGER Electronic GmbH (GMH3110) (Greisinger electronic GmbH, 2010), en función de la variación del volumen extrayendo aire del armazón metálico con una jeringa graduada de 25 mL, Figura 21.



Figura 21. Jeringa empleada para la determinación del volumen interno de la estructura metálica.

El montaje completo para la determinación del volumen interno de la estructura en cruz se presenta en la Figura 22.



Figura 22. Montaje completo para la determinación del volumen interno de la estructura metálica.

Análisis de gases ácidos por métodos potenciométricos

Luego del análisis por cromatografía de gases se debe permitir un equilibrio entre la presión interna y externa de la botella abriendo la válvula de teflón para poder desalojar la solución alcalina cuidadosamente. El volumen se debe determinar con el fin de cuantificar el vapor de agua condensado por diferencia con el volumen de NaOH 4,0 M adicionado antes del proceso de muestreo.

Las muestras de solución alcalina que contienen los gases ácidos colectados (CO_2 y H_2S) deben ser dispuestos en recipientes plásticos para el análisis por vía húmeda.

Análisis CO_2

La determinación de la proporción de dióxido de carbono se realiza usando el método potenciométrico, de acuerdo con una de las metodologías propuestas en (Giggenbach & Goguel, 1989).

El trabajo previo exige la calibración del pHmetro, la preparación de $\text{AgNO}_3 \sim 0,1 \text{ M}$; $\text{HCl} \sim 1,0 \text{ M}$; $\text{HCl} 0,01 \text{ M}$ y $\text{HCl} \sim 0,1 \text{ M}$ éste último estandarizado.

El procedimiento consiste en:

1. Tomar una alícuota de 1,0 mL de la solución alcalina, usando una pipeta aforada clase A y depositarla en un erlenmeyer de 100,0 mL junto con una cantidad de agua destilada suficiente para poder introducir el electrodo de pH y un agitador magnético. Registrar el pH inicial.
2. Adicionar 1,0 mL de $\text{AgNO}_3 0,1 \text{ M}$ para eliminar las interferencias de los sulfuros presentes, esto se evidencia con la formación de un precipitado café blanquecino que corresponde con Ag_2S
3. Comenzar la adición de $\text{HCl} \sim 1,0 \text{ M}$ hasta pH cercano a 8,5 y luego ajustarlo con solución $\text{HCl} 0,01 \text{ M}$ adicionada lentamente hasta obtener $\text{pH} = 8,3$.
4. En ese punto, titular potenciométricamente adicionando $\text{HCl} \sim 0,1 \text{ M}$ previamente estandarizado hasta alcanzar un pH de 3,8.
5. Repetir el procedimiento con una alícuota blanco que consiste en $\text{NaOH} 4 \text{ M}$.

La relación matemática que se emplea para calcular la proporción de CO_2 (en mg) es:

$$mg_{\text{CO}_2} = (V_a - V_{bl})M_{\text{HCl}} * PM_{\text{CO}_2} \left(\frac{V_t}{V_a}\right) \quad (17)$$

Con:

V_a = Volumen de $\text{HCl} 0,10 \text{ M}$ empleado en la titulación (en mL)

V_{bl} = Volumen de $\text{HCl} 0,10 \text{ M}$ empleado en la titulación del blanco (mL)

M_{HCl} = Concentración de HCl empleado ($\sim 0,10 \text{ M}$)

PM_{CO_2} = PM de CO_2 (en mg/mmol)

V_a = Volumen de la alícuota de condensado alcalino (en mL)

V_t = Volumen total de condensado recuperado desde la botella

Análisis H_2S

La determinación de la proporción de sulfuro de hidrógeno se realiza usando el método de titulación yodométrica por retroceso usando tiosulfato de sodio y almidón como indicador de acuerdo con la metodología propuesta en (Giggenbach & Goguel, 1989).

Para el análisis de H_2S se requiere preparar previamente $I_2 \sim 0,01 M$, $Na_2S_2O_3 \sim 0,01 M$, $H_2SO_4 \sim 1,0 M$ y una solución de almidón soluble fresco.

La metodología propuesta consiste en:

1. Adicionar en un erlenmeyer una alícuota de 1,0 mL de condensado alcalino usando una pipeta aforada clase A, 10 mL de H_2SO_4 1,0 M y 2 mL de solución de $I_2 \sim 0,01 M$.
2. Verificar que la coloración del yodo no desaparezca; si esto ocurre es necesario repetir el procedimiento adicionando una alícuota mayor de yodo o una alícuota menor de condensado alcalino.
3. Tapar la boca del erlenmeyer y dejar en la oscuridad por 5 minutos.
4. Transcurrido ese tiempo se verifica nuevamente que la coloración de la solución continúe naranja; si es así, se titula usando $Na_2S_2O_3 \sim 0,01 N$ hasta que la coloración naranja sea tenue, se adicionan gotas de almidón y se continua con la adición de titulante hasta la completa decoloración de la solución.

La relación matemática que se emplea para calcular la proporción de H_2S (en mg) es:

$$mg_{H_2S} = (V_a - V_{bl})M_{Na_2S_2O_3} * p.eq_{H_2S} \left(\frac{V_t}{V_a}\right) \quad (17)$$

Con:

V_A = Volumen de $Na_2S_2O_3$ 0,01 M empleado en la titulación (en mL)

V_B = Volumen de $Na_2S_2O_3$ 0,01 M empleado en la titulación del blanco (mL)

$M_{Na_2S_2O_3}$ = Concentración de $Na_2S_2O_3$ empleado ($\sim 0,01 M$)

$p.eq_{H_2S}$ = PM de H_2S (en mg/mmol) * (1 mmol H_2S /2 meq H)

V_a = Volumen de la alícuota de condensado alcalino (en mL)

V_t = Volumen total de condensado recuperado desde las botellas.

La cuantificación global: gases permanentes por vía cromatográfica acoplada a un detector PDHID y de los gases ácidos vía análisis potenciométrico permiten disponer de datos suficientes para interpretar adecuadamente la presencia/ausencia de las especies encontradas en la matriz de análisis y los contenidos de las mismas y relacionarlos con el ambiente geoquímico circundante como método exploratorio de reconocimiento del sistema hidrotermal disponible.

Capítulo 3

Resultados

Selección de manantiales y proceso de muestreo

La selección de los puntos sensibles al muestreo se hizo luego de realizar varias visitas a la zona de trabajo estipulada en el "PROGRAMA ESTRATÉGICO PARA LA INVESTIGACIÓN Y MODELAMIENTO DEL SISTEMA HIDROTERMAL-MAGMÁTICO EN ÁREAS CON POTENCIAL GEOTÉRMICO LOCALIZADAS EN EL FLANCO NOROCCIDENTAL DEL VOLCÁN NEVADO DEL RUIZ, COLOMBIA". En ellas se verificó el flujo y la significativa proporción de vapor presente en las áreas de emergencia de manantiales termales y fumarolas.

Los sitios identificados como propicios para el muestreo fueron en total 6 manantiales termales y 2 ventiladeros de vapor con características de fumarola volcánica a los que se tuvo acceso de acuerdo con las recomendaciones del Servicio Geológico Colombiano en torno a la vigilancia y riesgo volcánico. Tabla 3.

La Tabla 3 reúne los puntos seleccionados con los nombres otorgados localmente por los habitantes del sector, su clasificación (manantiales o fumarola), los parámetros fisicoquímicos (pH y temperatura) determinados *in situ*, la elevación y las coordenadas.

Nombre establecido	Clasif	pH	Temp (°C)	Altitud (msnm)	X	Y
Caldero del Diablo	Manantial	6,36	57,0	2340	836939	1026717
Quebrada Corralito	Manantial	4,20	27,6	3580	865035	1026858
El Calvario	Fumarola	3,40	77,6	4550	863913	1033983
Hotel Termales	Manantial	1,16	62,1	3530	855763	1041461
Geissers	Manantial	7,40	92,0	2480	848120	1035411
Nereidas	Fumarola	5,84	79,0	3420	854129	1032554
San Vicente IV	Manantial	6,37	73,8	2494	838478	1027892
Turco Piscina Ppal	Manantial	6,30	78,7	2487	838475	1028011

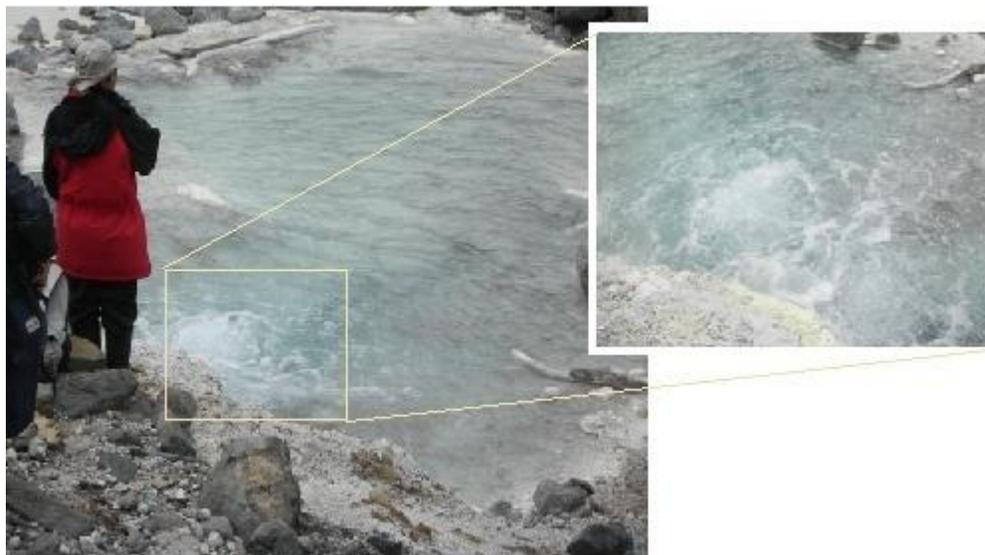
Tabla 3. Identificación de los manantiales termales y fumarolas muestreados y parámetros fisicoquímicos.

PUNTOS ESCOGIDOS PARA PROCESO DE MUESTREO:

El caldero del diablo



Quebrada Corralito



El Calvario



Hotel Termales



Geissers



Nereidas



San Vicente IV



Turco Piscina Principal



El proceso de muestreo en los diferentes manantiales termales y fumarolas ubicados en cercanías al Volcán Nevado del Ruiz concluyó con 13 botellas Giggenbach listas para el análisis cromatográfico de las especies no condensables y posterior análisis por métodos volumétricos de los gases con carácter ácido.

Las 13 botellas corresponden a las muestras de 5 sitios de muestreo previamente escogidos junto con sus réplicas para un total de 10 botellas; las restantes 3, corresponden a puntos de muestreo sin réplica, pues aunque fueron colectadas convenientemente, en el trayecto Bogotá - Manizales los muestreadores empleados en estos sitios sufrieron daños irreparables.

Análisis de gases permanentes usando cromatografía de gases

Determinación del volumen interno de la estructura en cruz

Para la determinación del volumen interno del armazón metálico construido como interfase entre la botella Giggenbach y el sistema cromatográfico se realizaron pequeñas variaciones de volumen de aire usando una jeringa graduada de 25,0 mL y se registraron

medidas de presión.

Los datos reportados para las medidas realizadas por duplicado se presentan en la Tabla 4.

				DUPLICADO			
V _{aire} (mL)	P (mmHg)						
0,00	561	-13,75	416	0,00	561	-13,75	413
-1,25	545	-15,00	407	-1,25	545	-15,00	403
-2,50	527	-16,25	401	-2,50	527	-16,25	394
-3,75	512	-17,50	395	-3,75	511	-17,50	386
-5,00	495	-18,75	388	-5,00	497	-18,75	378
-6,25	482	-20,00	383	-6,25	482	-20,00	371
-7,50	468	-21,25	374	-7,50	469	-21,25	363
-8,75	455	-22,50	370	-8,75	456	-22,50	357
-10,00	443	-23,75	362	-10,00	444	-23,75	350
-11,25	436	-25,00	356	-11,25	433	-25,00	343
-12,50	426			-12,50	422		

Tabla 4. Datos de la variación de la presión al interior de la estructura metálica en función del volumen.

Para poder conocer el valor del volumen interno se empleó la relación universal de los gases ideales de acuerdo con el siguiente tratamiento matemático:

$$nRT = PV_T$$

Con nRT constante

Si nRT es igual a "k", al graficar el inverso de la presión en función del volumen eyectado se tendrá una relación lineal en donde los términos de la ecuación de la recta corresponderán con:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{k} * V_e + \frac{V_{cruz}}{k}$$

$$y = mx + b$$

Con el promedio de los datos de presión reportados (dato + duplicado) se graficó el inverso de la presión en función del volumen (con valores negativos ya que se estaba "extrayendo" volumen), ver Figura 23

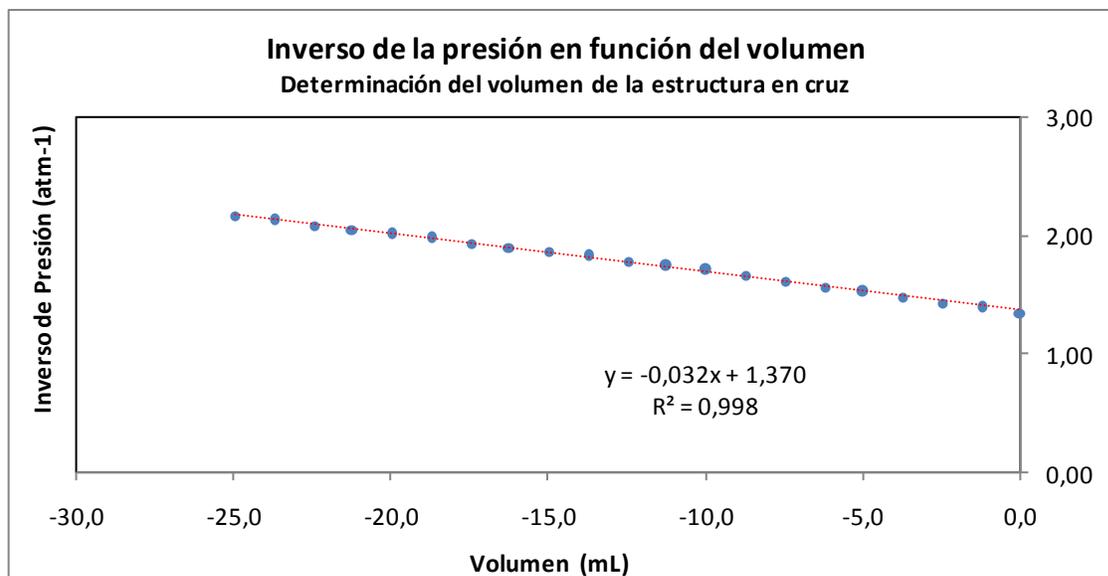


Figura 23 Gráfica (inverso de la presión en función del volumen) para la determinación del volumen interno de la estructura en cruz.

De acuerdo con la ecuación de la recta:

$$V_{cruz} = bk = 1,370 \frac{1}{atm} * n * 0,08206 \frac{atm * L}{n * K} * 293,1 K = 32,93 mL$$

Determinación del método de separación

En una fase inicial del trabajo experimental se hicieron pruebas de detección con TCD, sin embargo por mal funcionamiento del mismo se hizo necesario el acople del detector de descarga de pulsos no radiactivo marca VICI -Valco Instruments Company Inc Houston Texas USA- en modalidad fotoionización de Helio -PDHID- disponible en el laboratorio. Este detector requiere Helio grado UAP 5.0 con flujo de 10 mL/min recirculado previamente por un purificador también marca VICI (Valco Instruments Co Inc).

Esta variación y el ajuste de un detector adicional -PDHID- obedeció a la necesidad de incrementar la sensibilidad del método, pues el análisis inicial usando el TCD no permitía diferenciar el ruido de las señales cromatográficas generadas por los fluidos gaseosos en la matriz de análisis.

La escogencia del mejor método de separación de los posibles gases en la matriz, usando la columna de tamiz molecular ya escogida y los patrones de calibración de concentración certificada, inició probando diferentes ajustes de temperatura del horno

cromatográfico: temperaturas bajas (cerca de los 30 °C), temperatura ambiente (20 °C) y con el horno apagado sin lograr una separación cromatográficamente exitosa de oxígeno y argón debido a la similitud de sus tiempos de retención.

Para lograr la separación de las especies de interés usando programaciones de temperatura y asegurando tiempos de corrida prudentes fue necesario realizar algunas consideraciones en torno al orden de elución y a los tiempos de retención, ya que estos factores están directa y principalmente afectados por el tamaño de la molécula o diámetro molecular - σ -. Sin embargo, existen parámetros adicionales como el peso molecular, el diámetro de Stokes, el diámetro equivalente molar y las reacciones de quimisorción que puedan ocurrir al interior de la columna lo que sumado da como resultado el orden de elución que en definitiva se tiene (Van der Bruggen, Schaep, Wilms, & Vandecasteele, 1999).

De acuerdo con el planteamiento del científico Holandés Van der Waals, las desviaciones del comportamiento ideal de los gases se presentan porque el volumen de las moléculas de gas y las fuerzas de atracción/repulsión entre ellas no son despreciables, como se asume en el sencillo planteamiento de la teoría cinético molecular de los gases ideales (Barrow, 2006).

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

Ecuación Van der Waals

- p = Presión del fluido
- V = Volumen del recipiente en que se encuentra el fluido
- a = Atracción entre las partículas
- b = Volumen disponible de un mol de partículas
- n = Número de moles
- R = Constante de los gases ideales
- T = Temperatura en Kelvin

La ecuación propuesta por Van der Waals introduce el término "a" para involucrar la atracción entre las partículas de gas y el término "b" para asociar el volumen disponible en un mol de partículas de gas. Con este último parámetro, es posible deducir el diámetro molecular, de acuerdo con la siguiente ecuación y explicar el fenómeno de tiempo de retención "común" para el oxígeno y el argón a temperatura ambiente.

$$b = 4n \left[\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \right] = 4N$$

La Tabla 5 muestra los diámetros moleculares determinados con los parámetros Van der Waals para los gases posiblemente presentes en la matriz de análisis de fluidos volcánicos. Estos valores confirman que el oxígeno y el argón tienen diámetros moleculares muy cercanos lo que contribuye a que tengan tiempos de elución comunes. Adicionalmente ratifica el orden de salida que se tiene para la columna de tamiz molecular 5A empleada (H_2 -Ar+O₂-N₂-CH₄ y CO) con excepción del CO, que al tener un diámetro molecular menor se esperaría que eluyera incluso antes que el metano.

Gas	a. atm litros ² /mol ²	b. litros/mol	d. diámetro molecular, Å
H ₂	0,244	0,0266	2,76
He	0,034	0,0237	2,66
H ₂ O	5,46	0,0305	2,89
NH ₃	4,17	0,0371	3,09
CH ₄	2,25	0,0428	3,24
O ₂	1,36	0,0318	2,93
N ₂	1,39	0,0391	3,14
CO	1,48	0,0399	3,16
CO ₂	3,59	0,0427	3,24
Ar	1,34	0,0322	2,94

Tabla 5. Valores de las constantes de Van Der Waals "a" y "b" y deducción del diámetro molecular. Tomada y modificada de (Barrow, 2006)

Este comportamiento se explica debido a que el diámetro molecular no es el único parámetro que se debe estimar, y como se explicó previamente existen otros que podrían influir en mayor o menor medida como el peso molecular, el diámetro de Stokes y el diámetro equivalente molar. Por otra parte el carácter ligeramente básico de la molécula de CO hace que se presenten reacciones transitorias de éste con el soporte zeolítico lo que podría retardar la elución y por ende alterar el orden de salida de la columna cromatográfica (Kustov, Kazansky, Beran, Kubelkovi, & Jiru, 1987), (Saha & Deng, 2009) y (Rodriguez & Otero, 2011).

Las condiciones basales que ofrecía el sistema cromatográfico en programaciones de temperatura no fueron suficientes para lograr la separación de oxígeno y argón, especies objetivo en esta propuesta de trabajo experimental ya que su cuantificación por separado asegura la posibilidad de inferir en el comportamiento geoquímico del sistema volcánico en estudio.

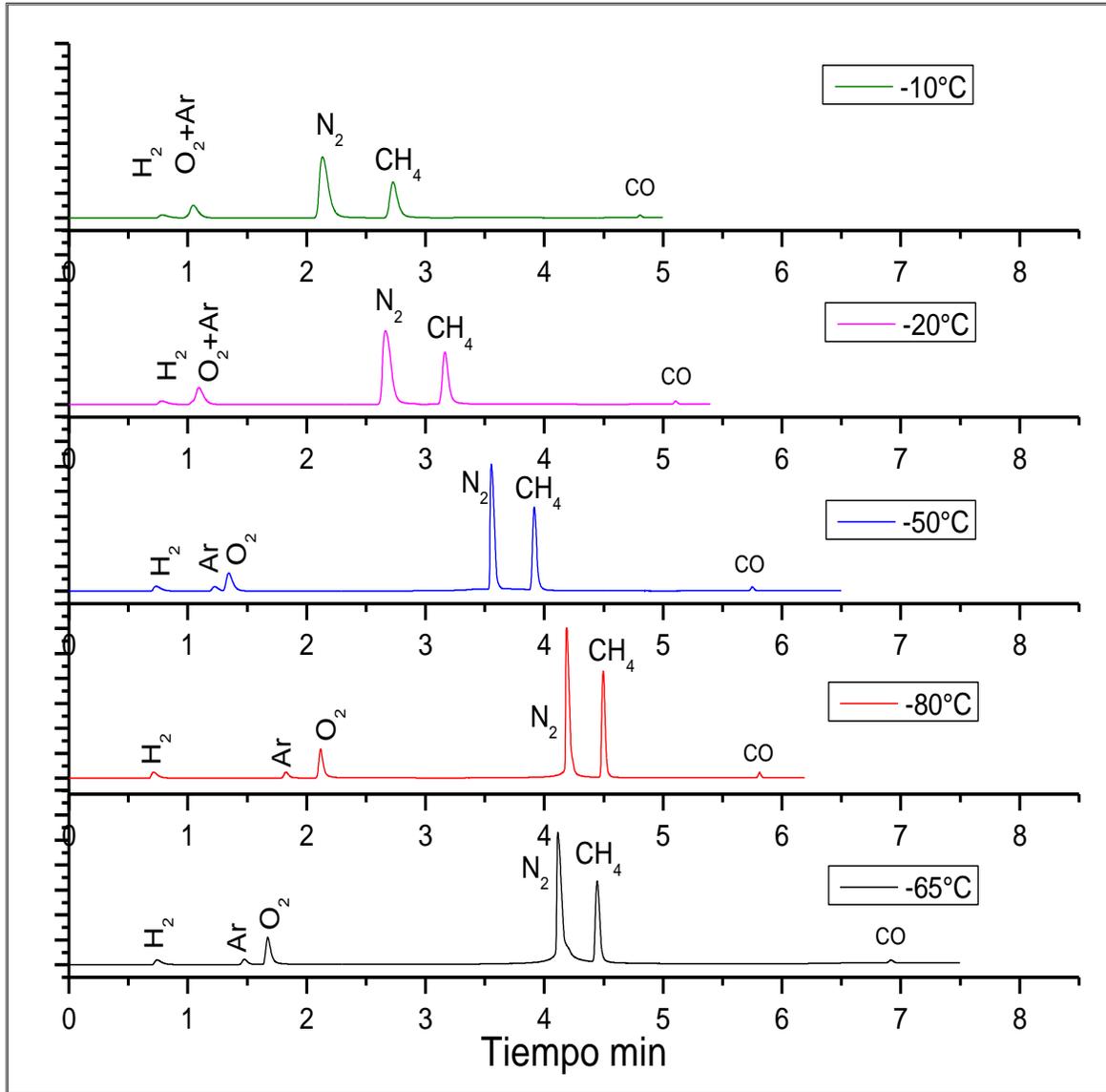


Figura 24. Esquema de los diferentes cromatogramas obtenidos con la variación de la temperatura inicial

La separación exitosa se logró con la puesta en operación de la válvula criogénica dispuesta en el equipo HP 5890 serie II, esta configuración permitió separar las dos especies al proporcionar la opción de probar programaciones de temperatura entre $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ con rampas que aseguraran eficiencia, selectividad y resolución adecuada de todas las posibles especies en la matriz de análisis, adicionalmente se proyectaron tiempos finales prolongados que aseguraran la salida de todos los compuestos para evitar contaminaciones y picos fantasmas. **Figura 24.**

Al final de las pruebas con diferentes temperaturas iniciales y rampas, la programación de análisis escogida fue:

1. temperatura inicial de $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un minuto
2. Rampa de $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta temperatura final de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$
3. Temperatura final $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mantenida por 2,3 minutos.

Para tener un tiempo de corrida total de 7,3 minutos.

Con estos parámetros de separación establecidos se determinaron los tiempos de retención, en minutos, para cada una de las especies probables en la matriz de análisis:

H₂ = 0,75 min
Ar = 1,46 min
O₂ = 1,65 min
N₂ = 4,07 min
CH₄ = 4,39 min
CO = 6,82 min

Curvas de calibración

Usando los patrones de concentración certificados y dos controladores de flujo másico se hicieron mezclas de sustancia patrón y He 5,0 UAP (gas de arrastre) manteniendo constante el flujo en 50 mL/min y reproduciendo las condiciones de análisis cromatográfico y la programación de temperatura ya establecida, para obtener las curvas de calibración de cada uno de los gases presentes en las mezclas patrón.

Desconocer las proporciones esperadas de cada gas en la matriz de análisis o el rango de concentración probable, obligó a determinar la respuesta del detector inicialmente en todo el rango de concentración posible, esto permitió identificar el rango dinámico de concentraciones y el límite de linealidad, **Figura 25**.

El primero es el intervalo de concentración para el cual el detector origina una señal dependiente de la concentración; el límite inferior corresponde con el límite de detección - LD- y el límite superior se establece cuando al aumentar la concentración, la señal permanece constante; punto en el que se ha alcanzado el límite de linealidad y el detector se ha saturado. Figura 25

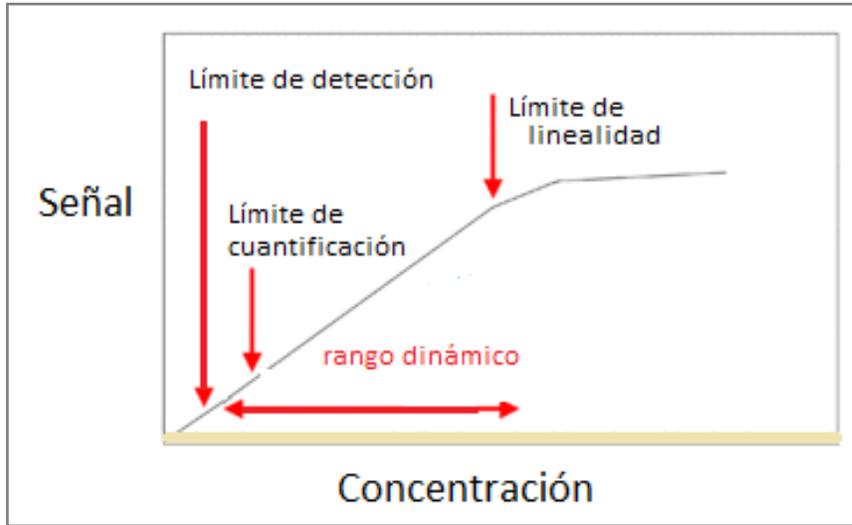


Figura 25. Esquema de los parámetros estadísticos relacionados con la curva de calibración.

Las Figura 26, Figura 27 y Figura 28 muestran la respuesta del detector en el rango global de concentraciones para cada una de las especies a analizar y con base en éstas se determinó la zona lineal con la que fue posible realizar la cuantificación teniendo en cuenta los parámetros estadísticos LD y LQ.

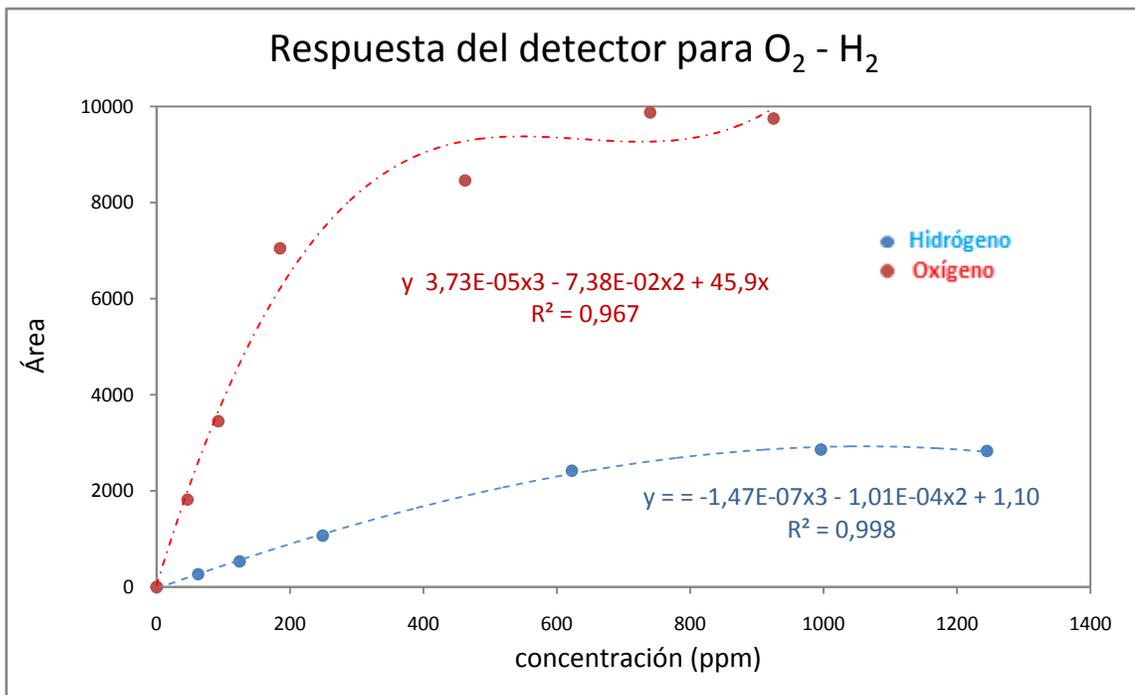


Figura 26. Gráfica de la respuesta del detector para O_2 y H_2

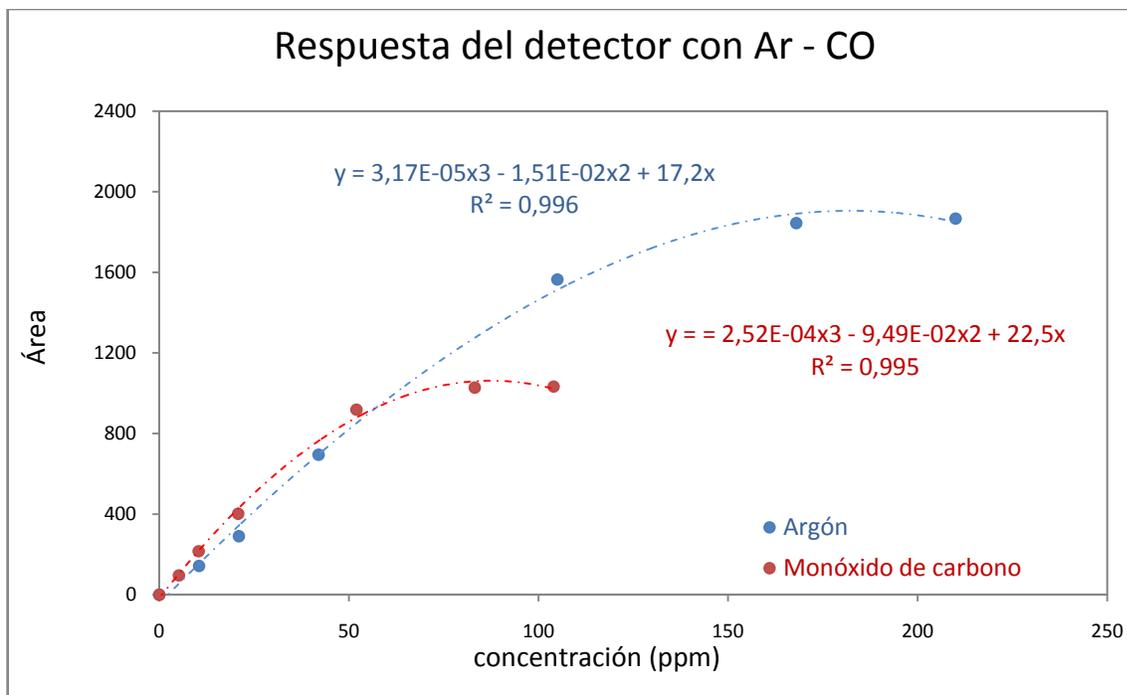


Figura 27. Gráfica de la respuesta del detector para Ar y CO

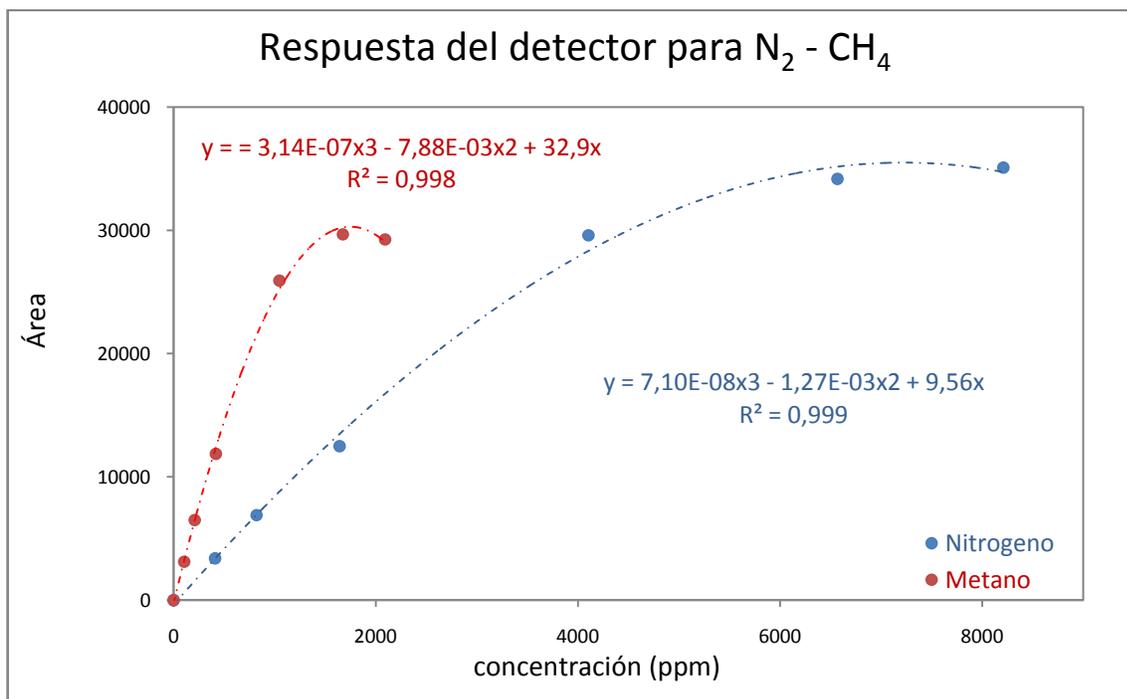


Figura 28. Gráfica de la respuesta del detector para N₂ y CH₄

Es notable observar que independientemente del gas y la concentración de éste en la mezcla patrón, todos los gases

muestran una respuesta que se ajusta a una línea de tendencia polinómica de orden 3. Este fenómeno permitió determinar el rango para el cual el detector ya no presenta un comportamiento lineal, hecho que se relaciona con la saturación del detector y que tiene que ver con el mecanismo de ionización del helio dentro del sistema de detección.

En el proceso de análisis, al interior del detector, el flujo de He siempre es el mismo (40 mL/min), lo que aseguraría que las partículas de He ionizadas que se asocian con los analitos eluidos sean aproximadamente constantes; por lo tanto, a altas concentraciones de analito, las partículas de Helio ionizadas son insuficientes para asociarse con el analito lo que genera una clara tendencia de la curva de calibración hacia un valor persistente.

Aun cuando la respuesta del detector en función de la concentración tiene un ajuste polinómico fue posible determinar la zona en la que el área es dependiente de la concentración (zona lineal) usando los puntos de bajas concentraciones. Con estos puntos se determinaron las curvas de calibración para cada una de las especies probables en la matriz de análisis.

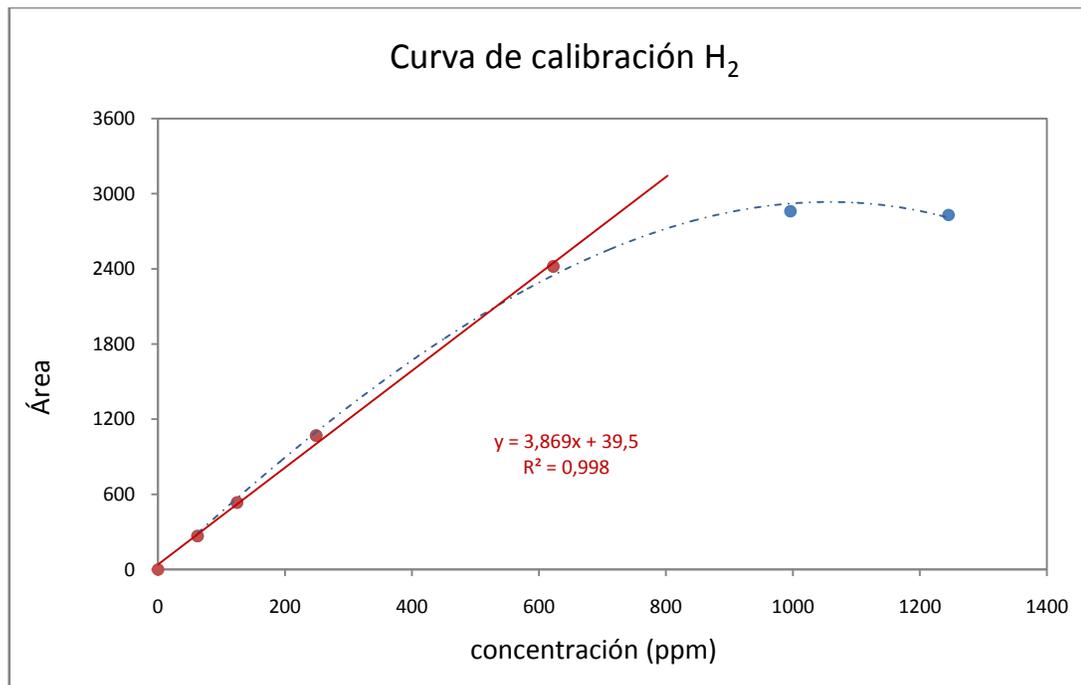


Figura 29. Gráfica de la curva de calibración para el H₂

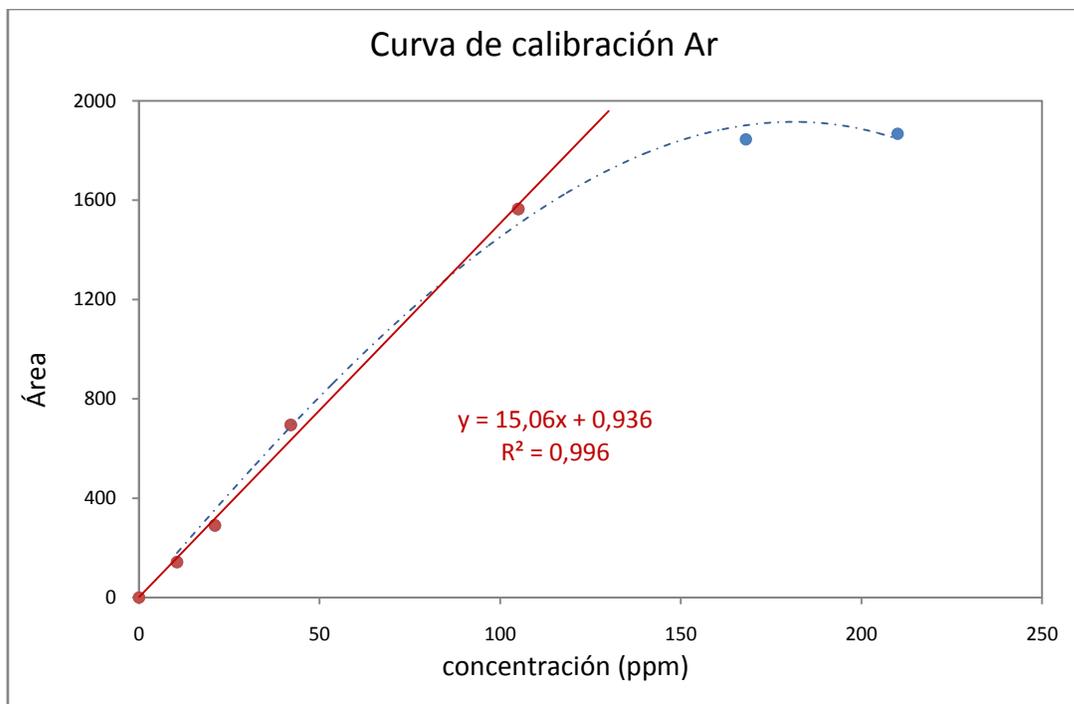


Figura 30. Gráfica de la curva de calibración para el Ar

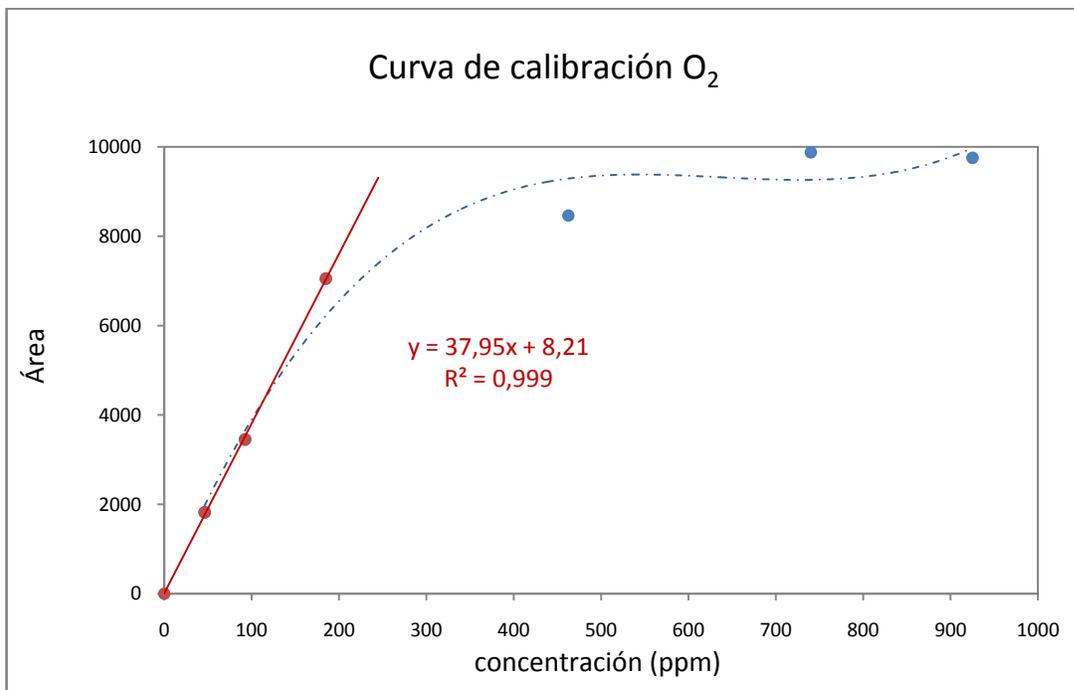


Figura 31. Gráfica de la curva de calibración para el O₂

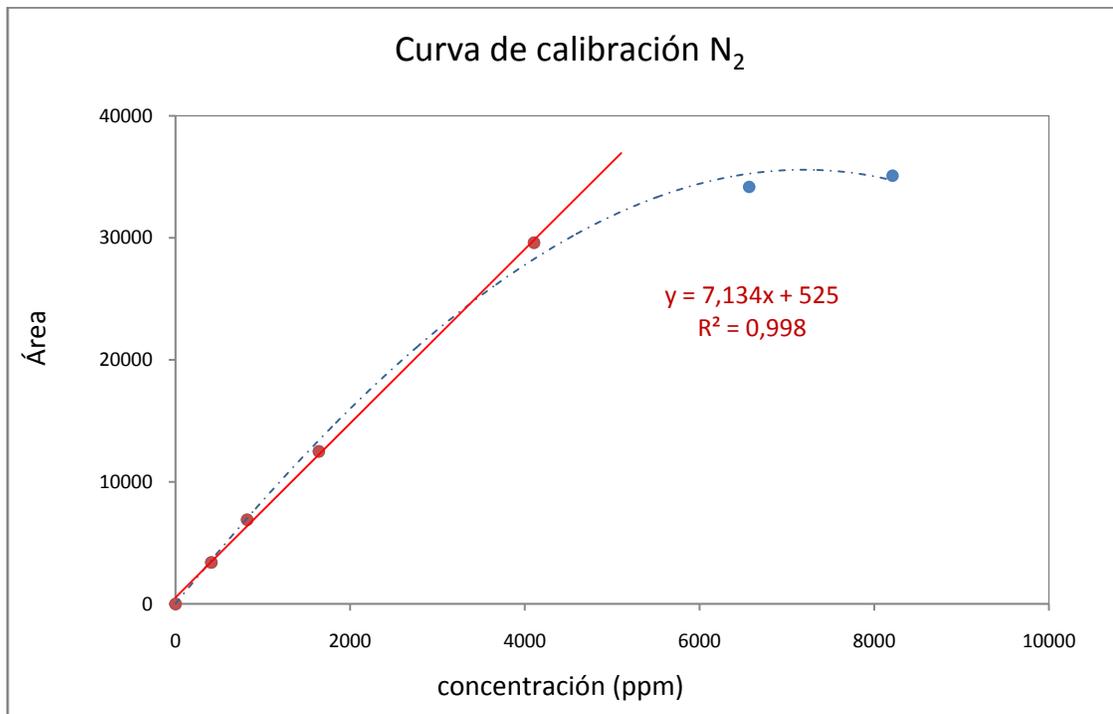


Figura 32. Gráfica de la curva de calibración para el N₂

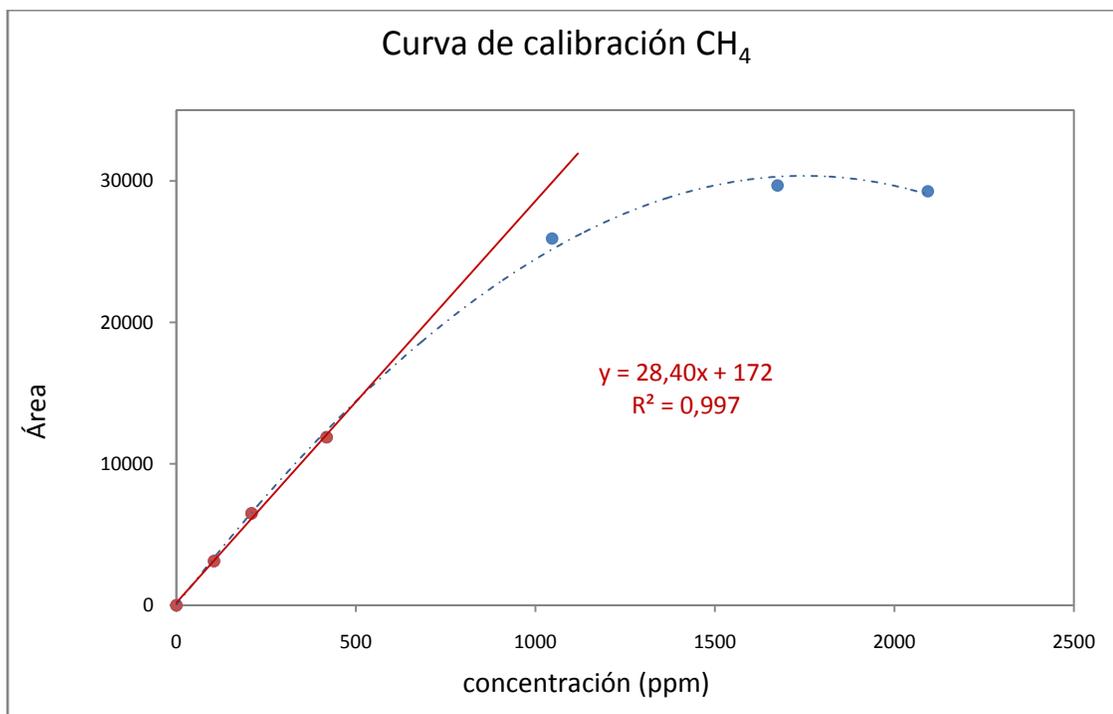


Figura 33. Gráfica de la curva de calibración para el CH₄

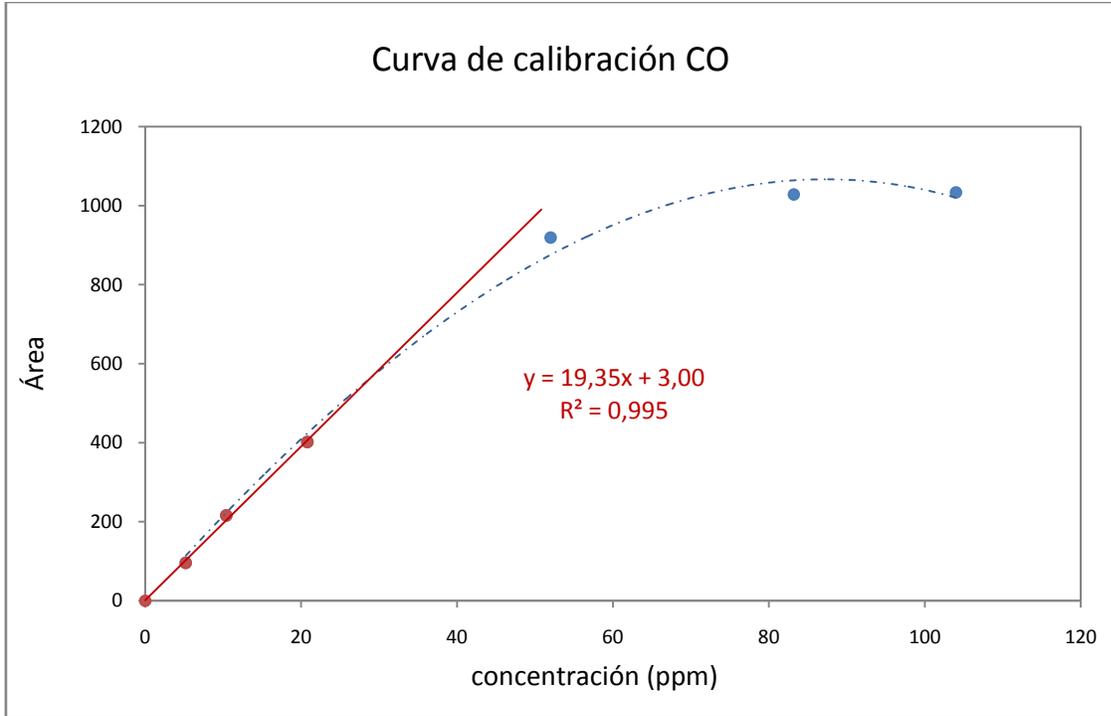


Figura 34. Gráfica de la curva de calibración para el CO

Parámetros estadísticos: Límite de detección -LD- y límite de cuantificación -LQ-

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada - IUPAC- (IUPAC, 1997) y con (Miller & Miller, 1993) el **límite de detección -LD-** de un analito se puede describir como aquella concentración que proporciona una señal significativamente diferente de la señal generada por una muestra blanco o señal de fondo. Por su parte el **límite de cuantificación -LQ-** de un analito se define como la cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado.

Con base en esas descripciones y luego de establecer la metodología más adecuada para análisis cromatográfico, se determinaron los parámetros estadísticos relevantes: Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LQ); empleando el método de la línea base para H₂, CH₄ y CO y el método de los blancos para Ar, O₂ y N₂.

Esta diferenciación en los métodos resulta de una dificultad experimental que no pudo ser superada y que se relaciona con la determinación del blanco. Para nuestro sistema, el blanco no corresponde con la línea de fondo; por el contrario al hacer inyección de gas de arrastre bajo las mismas condiciones de

análisis se observa un cromatograma que muestra 3 picos correspondientes a Ar, O₂ y N₂; especies que componen el aire, ver **Figura 35**.

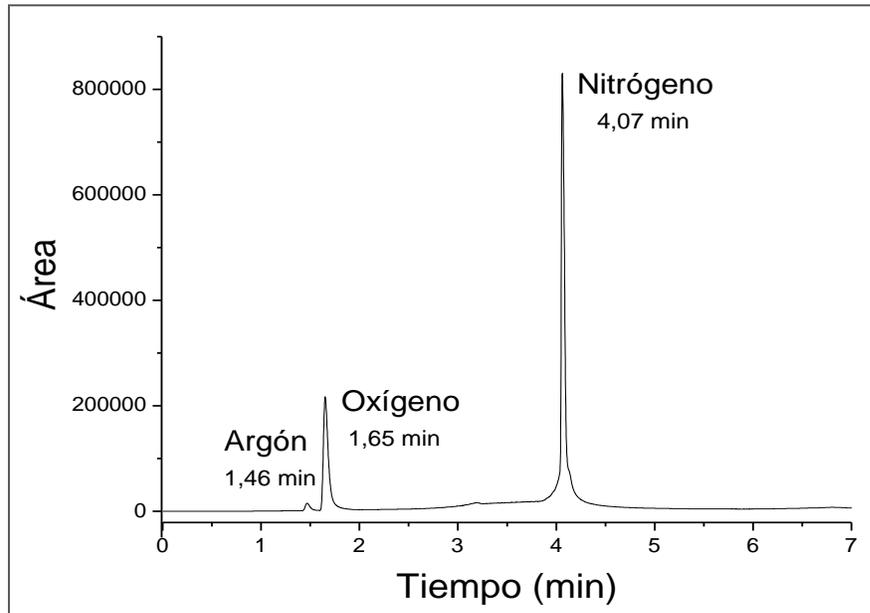


Figura 35. Cromatograma generado como blanco al inyectar He 5,0 UAP bajo la programación de análisis previamente establecida.

La inyección de dos blancos por cada botella analizada permitió tener suficientes medidas de blancos para, luego de ser integrados, realizar el tratamiento estadístico que relaciona la desviación estándar - σ - y pendiente de la curva de calibración para cada especie - S -. Ver Tabla 6

$$LD = \frac{3,3\sigma}{S}$$

$$LQ = \frac{10\sigma}{S}$$

Con:

σ = Desviación estándar de la respuesta

S = Pendiente de la curva de calibración

Blancos	Área Ar	ppm Ar	Área O ₂	ppm O ₂	Área N ₂	ppm N ₂
1	421,87	27,93	6672,63	175,70	24541,39	3275,60
2	415,31	27,49	6638,47	174,80	24003,11	3201,96
3	373,79	24,74	6468,69	170,32	24535,38	3274,78
4	373,79	24,74	6468,69	170,32	24535,38	3274,78
5	427,71	28,32	6801,96	179,12	27077,68	3622,61
6	408,63	27,05	6878,81	181,15	24112,82	3216,97
7	397,95	26,34	5327,05	140,16	22437,42	2987,74
8	376,64	24,93	6209,13	163,46	20159,74	2676,12
9	362,07	23,96	4765,06	125,32	24383,09	3253,95
10	366,31	24,24	5738,59	151,03	19943,59	2646,54
	Desviación estándar	1,64	Desviación estándar	18,50	Desviación estándar	296,68
	Pendiente	15,06	Pendiente	37,95	Pendiente	7,13

Tabla 6. Relación de áreas y concentraciones para Ar, O₂ y N₂ en 10 blancos.

	Ar	O ₂	N ₂
LD (ppm)	0,36	1,6	1,4x10 ²
LQ (ppm)	1,1	4,9	4,2x10 ²

Tabla 7. Límites de detección y cuantificación en ppm para Ar, O₂ y N₂ determinado por el método de los blancos

Este cromatograma "blanco", Figura 35, no relaciona las demás especies probables en la matriz de análisis (H₂, CH₄ y CO) por este motivo fue necesario determinar -LD y LQ- usando la señal producida cuando el equipo se encuentra en *standby* y que corresponde al ruido de fondo -Figura 36- junto con la metodología que utiliza este parámetro (altura media de la señal ruido - ΔS-) para calcular los límites de detección y cuantificación de acuerdo con:

$$LD_{95\%} = 3,3 * \Delta S$$

$$LQ_{95\%} = 10,0 * \Delta S$$

De acuerdo con la gráfica de la Figura 36 el valor de ΔS corresponde con 227,5 en unidades de altura de pico; sin embargo fue necesario relacionar éste parámetro con el área (Figura 37) y Figura 38) y posteriormente interpolar en las gráficas de calibración para cada especie (Figura 29, Figura 33 y Figura 34)

para poder determinar LD y LQ en unidades de concentración <ppm>.

Tabla 8.

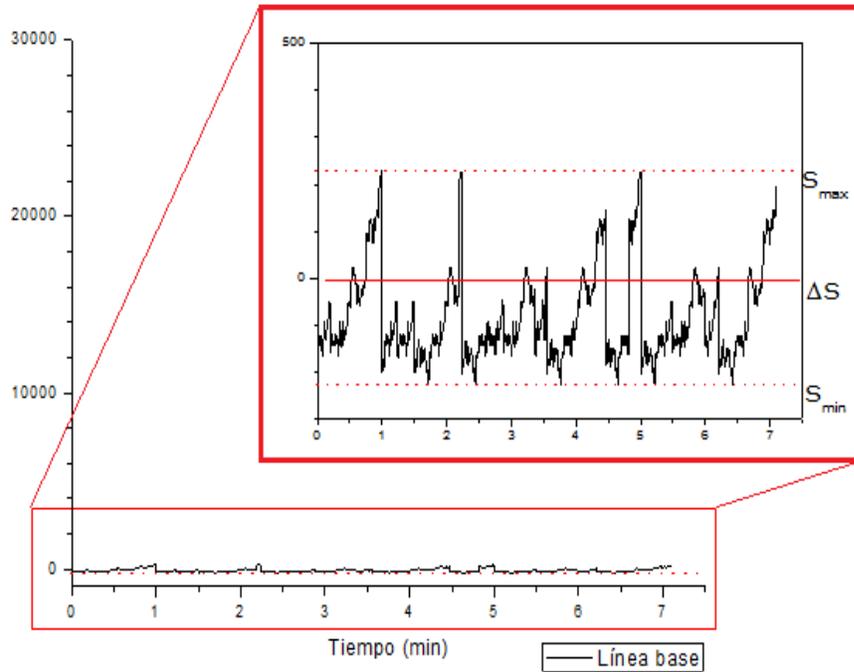


Figura 36. Determinación del ruido de fondo de la línea base.

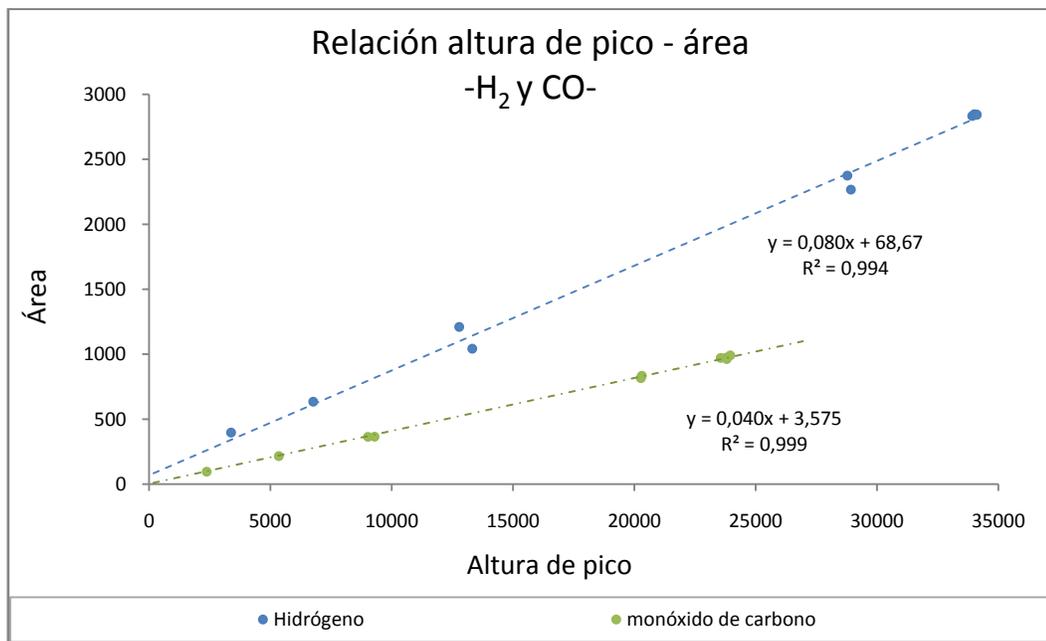


Figura 37. Relación altura de pico - área para H₂ y CO.

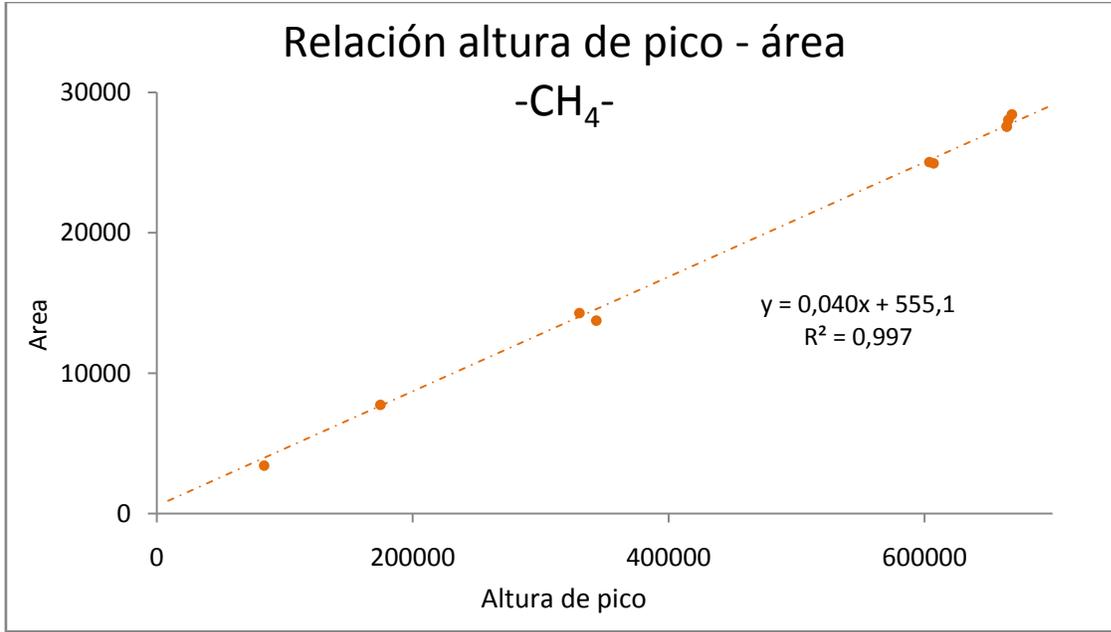


Figura 38. Relación altura de pico - área para CH₄

	H ₂	CH ₄	CO
LD (ppm)	20	16	1,6
LQ (ppm)	60	48	5,0

Tabla 8. Límites de detección y cuantificación en ppm para H₂, CH₄ y CO determinado por el método de la línea base.

Selección y análisis de datos

Luego de establecer con certeza cuál era la programación de análisis más conveniente y las condiciones requeridas para el mismo, se procedió al análisis de los fluidos gaseosos confinados en las botellas Giggenbach.

Para el análisis, se operó el protocolo de funcionamiento de la estructura en cruz acoplada al sistema cromatográfico y se realizaron, en la mayoría de las ocasiones, 4 inyecciones por botella; este parámetro estaba directamente relacionado con la proximidad a la presión atmosférica que se iba alcanzando en el armazón metálico a medida que se realizaban análisis consecutivos y que en ocasiones no permitió hacer más de 3 inyecciones.

Luego del análisis cromatográfico, el proceso de integración de las áreas obtenidas se realizó usando el software para análisis de datos y gráficos "Origin Lab Pro 8,5".

Figura 39.

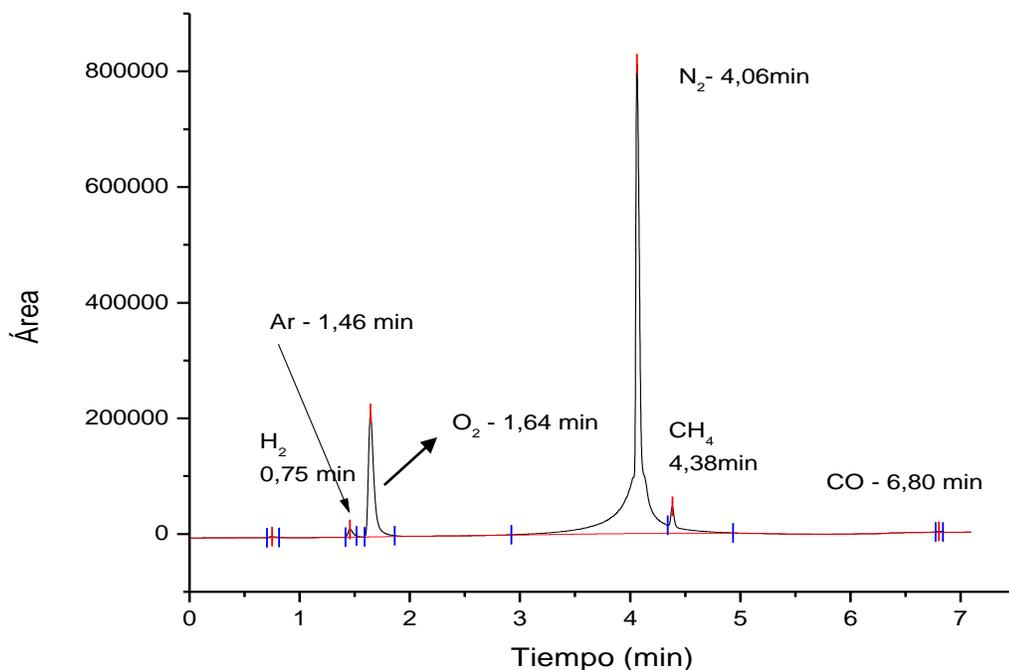


Figura 39. Cromatograma modelo del proceso de integración de las especies eluidas a partir de las muestras de gas volcánico.

El inconveniente experimental relacionado con la presencia inevitable de aire en las determinaciones, que se traduce en la aparición de 3 picos correspondientes con Ar, O₂ y N₂ en el cromatograma del blanco, hizo que fuera necesario estimar, en la determinación de las muestras gaseosas provenientes de fuentes termales y fumarolas, la proporción de estas especies en la muestra y la proporción que hace parte del aire atmosférico que se introducía al sistema de inyección debido a las fallas instrumentales propias del equipo empleado (incapes).

Para corregir esta circunstancia, luego de cada inyección de muestra gaseosa desde las botellas se realizaron determinaciones de blanco inyectando He 5,0 UAP, confinándolo en la estructura cruz de volumen conocido (32,93 mL) y reproduciendo la programación de temperatura ya establecida.

Con el reporte de presión inicial en la botella, la presión de dilución (que corresponde con la reportada luego que se le adiciona He 5,0 UAP al armazón metálico para incrementar la presión y permitir la inyección al sistema cromatográfico) y el

volumen global de la botella, determinado antes de ser llenadas con NaOH 4,0 M; es posible establecer un "factor de corrección" en función de la presión que permite recalcularse las áreas de los blancos y determinar por diferencia el valor real del área de Ar, O₂ y N₂ que corresponde efectivamente con el contenido de estas especies en las muestras de fluidos volcánicos.

La Tabla 9 presenta los valores recalculados de las áreas para desestimar el contenido de aire en las muestras, adicionalmente se les evaluó aplicando la prueba "Q" de Dixon (Dixon & Dean, 1951) con el fin de realizar un rechazo estadístico de los datos y poder cuantificar, pues para las especies que reportan menor área, se evidencia una alta dispersión.

Caldero del diablo	H ₂ % área relativa	Ar% área relativa	O ₂ % área relativa	N ₂ % área relativa	CH ₄ %área relativa	CO% área relativa
	--	1.49	19.3	73.4	5.60	0.206
	--	1.26	18.9	71.2	8.54	0.121
	--	0.990	15.7	77.5	5.68	0.169
	--	1.29	22.2	68.5	7.88	0.104
Caldero del diablo II	H ₂ % área relativa	Ar% área relativa	O ₂ % área relativa	N ₂ % área relativa	CH ₄ %área relativa	CO% área relativa
	--	1.00	14.2	<u>79.4</u>	5.30	0.126
	--	1.17	19.3	72.4	7.03	0.127
	--	1.40	20.9	74.4	<u>3.19</u>	0.105

Calvario	H ₂ % área relativa	Ar% área relativa	O ₂ % área relativa	N ₂ % área relativa	CH ₄ %área relativa	CO% área relativa
	--	2.27	31.4	57.5	8.56	0.246
	--	0.95	19.9	73.2	5.88	0.101
	--	0.65	11.1	85.8	2.27	0.132
Calvario II	H ₂ % área relativa	Ar% área relativa	O ₂ % área relativa	N ₂ % área relativa	CH ₄ %área relativa	CO% área relativa
	--	1.28	21.1	69.5	7.98	0.173
	--	1.49	23.3	69.8	5.33	0.133
	--	1.39	21.8	71.0	5.74	0.141
	--	1.39	22.4	67.9	8.24	0.138

Corralito	H ₂ % área relativa	Ar% área relativa	O ₂ % área relativa	N ₂ % área relativa	CH ₄ %área relativa	CO% área relativa
	--	1.28	18.7	<u>75.9</u>	3.78	0.296
	--	1.13	<u>17.9</u>	77.3	3.54	0.199

	--	1.14	16.8	77.6	4.10	0.295
Corralito II	H ₂ % área relativa	Ar% área relativa	O ₂ % área relativa	N ₂ % área relativa	CH ₄ %área relativa	CO% área relativa
	--	1.09	15.3	75.6	7.89	0.157
	--	1.26	18.4	71.6	8.60	0.130
	--	1.17	19.1	71.0	8.59	0.133
	--	1.25	19.3	71.8	7.42	0.205

Geissers	H ₂ % área relativa	Ar% área relativa	O ₂ % área relativa	N ₂ % área relativa	CH ₄ %área relativa	CO% área relativa
	--	1.69	22.4	71.0	4.78	0.139
	--	1.53	22.1	68.9	7.30	0.132
	--	1.26	16.6	77.0	5.05	0.122
	--	1.26	19.0	73.1	6.45	0.176

Hotel termales	H ₂ % área relativa	Ar% área relativa	O ₂ % área relativa	N ₂ % área relativa	CH ₄ %área relativa	CO% área relativa
	--	1.83	31.6	66.5	--	0.0989
	--	1.72	29.0	69.2	--	0.0919
Hotel termales II	--	1.76	31.9	66.2	--	0.114
	H ₂ % área relativa	Ar% área relativa	O ₂ % área relativa	N ₂ % área relativa	CH ₄ %área relativa	CO% área relativa
	--	1.64	28.0	70.4	--	0.0324
	--	1.55	26.1	72.2	--	0.1420
	--	1.49	24.8	73.7	--	0.078
--	1.37	23.1	75.5	--	0.0784	

Nereidas	H ₂ % área relativa	Ar% área relativa	O ₂ % área relativa	N ₂ % área relativa	CH ₄ %área relativa	CO% área relativa
	0.582	<u>0.763</u>	13.3	75.6	9.56	0.159
	0.437	0.941	16.3	73.8	8.46	0.0806
	0.276	0.921	15.9	75.5	7.29	0.153
	0.175	0.937	16.0	75.7	7.08	0.0783

San Vicente II	H ₂ % área relativa	Ar% área relativa	O ₂ % área relativa	N ₂ % área relativa	CH ₄ %área relativa	CO% área relativa
	--	1.06	13.8	79.5	5.43	0.181
	--	1.14	15.5	76.4	6.86	0.131
--	0.758	10.9	84.7	3.59	0.067	

Turco Piscina Principal	H ₂ % área relativa	Ar% área relativa	O ₂ % área relativa	N ₂ % área relativa	CH ₄ %área relativa	CO% área relativa
	--	1.15	16.2	69.0	13.6	0.130
	--	1.49	21.1	68.9	8.36	0.129
	--	1.37	21.7	70.0	6.79	0.136
Turco piscina principal II	H ₂ % área relativa	Ar% área relativa	O ₂ % área relativa	N ₂ % área relativa	CH ₄ %área relativa	CO% área relativa
	--	1.81	23.0	58.5	16.5	0.221
	--	1.38	19.7	61.5	17.3	0.147
	--	1.48	23.3	62.3	12.8	0.112
	--	1.52	25.4	64.4	8.61	0.149

Tabla 9. Porcentaje de áreas relativas recalculadas (Ar, O₂ y N₂) con base en la corrección de blancos y los porcentajes de áreas relativas a partir de los cromatogramas (H₂, CH₄ y CO).

Nota: Los datos descartados, luego de la aplicación de "Q", se indican en letra cursiva y subrayados.

Al observar los valores de las áreas normalizadas (% área relativo) de cada una de las especies Tabla 9 y compararla con las de las demás botellas, es fácil reconocer que no se presentan variaciones importantes entre muestras, es decir, se mantienen los órdenes de magnitud y solo se exhiben incrementos o decrementos en la estimación de éstas.

Adicionalmente dos aspectos se hicieron relevantes en el análisis de las muestras gaseosas por cromatografía: Existe un único punto de muestreo (Nereidas) en donde se identificó H₂ y un lugar exclusivo (Hotel Termales del Ruiz) en donde la carencia de CH₄ es evidente.

Este comportamiento no es comparable en Nereidas debido a que lastimosamente sólo se contó con una muestra de ese lugar y podría estimarse la posibilidad de error en el muestreo o mala determinación; sin embargo en el caso de Hotel Termales del Ruiz este fenómeno es reproducible en la muestra y en la réplica y en ambos casos (Nereidas y Hotel termales) está íntimamente ligado con el ambiente geotérmico circundante del sitio donde fueron muestreadas (pH, temperatura y altitud).

La alta dispersión de los datos es prueba de la evidente disminución de los porcentajes de áreas relativas a medida que se incrementa el número de inyecciones en todas las especies y en todas las muestras analizadas; sin embargo este comportamiento es más notorio y, por el valor de sus áreas, es más crítico en las especies que presentan una menor concentración como H₂ y CO.

Las posibilidades reales de cuantificación por interpolación en las curvas de calibración también se evaluaron con base en los datos reportados en la **Tabla 9**. Se determinó que algunas muestras presentan porcentajes de áreas relativas que se ubicarían por debajo del punto de menor concentración estimado en la curva (H_2 y eventualmente CO); sin embargo, la cuantificación en estos casos está determinada por los parámetros LD y LQ.

Por otro lado, los porcentajes de áreas relativas estimadas para N_2 y O_2 son las de mayor valor entre todas las especies eluidas y en algunos casos aislados presentan áreas que sobrepasan la zona lineal con la que se pretendía cuantificar, motivo por el cual no se pudo calcular la concentración de estas.

Esta heterogeneidad en la cuantificación, tiene su origen en los patrones de calibración empleados, pues la mezcla de las posibles especies presentes en la matriz de análisis tenía niveles de concentración altamente variados entre sí, del mismo modo los intervalos en donde se exigía la cuantificación también cambiaba entre especies, es decir, existen gases que requerían la determinación de puntos a menores concentraciones (H_2 y CO) mientras otros requerían el concepto opuesto (N_2 y eventualmente O_2).

Basados en estas observaciones y premisas pocas muestras cumplen con rigor todas las condiciones para ser cuantificadas. La aplicación del parámetro "Q" para el descarte estadístico de los datos provenientes de la evaluación numérica del intervalo de áreas en el cual puede interpolarse la concentración de acuerdo con la zona lineal establecida en las curvas de calibración, los parámetros de límites de detección y cuantificación y usando el promedio de las áreas para una única cuantificación por botella se obtuvieron los datos de la Tabla 10.

Nombre del sitio	Concentración ppm					
	H ₂	Ar	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
Caldero del diablo	ND	29,3	1,75x10 ²	3,56x10 ³	80,5	2,62*
Caldero del diablo II	ND	31,1	1,87x10 ²	4,24x10 ³	69,3	2,37*
Calvario	ND	30,9	NC	NC	66,5	3,13*
Calvario II	ND	31,2	NC	3,23x10 ³	75,3	2,40*
Corralito	ND	26,8	1,60x10 ²	3,62x10 ³	NC	4,48*
Corralito II	ND	24,7	1,47x10 ²	3,14x10 ³	84,1	2,38*
Geissers	ND	32,9	1,81x10 ²	3,40x10 ³	64,8	2,34*
Hotel Termales	ND	30,7	NC	2,39x10 ³	ND	<u>1,21</u>
Hotel Termales II	ND	41,2	NC	4,10x10 ³	ND	<u>1,59</u>
Nereidas	42,9*	32,4	NC	NC	1,52x10 ²	3,26*
San Vicente	ND	42,0	2,27x10 ²	NC	1,12x10 ²	3,95*
Turco Pisc. Ppal	ND	27,9	1,64x10 ²	3,01x10 ³	1,01x10 ²	2,00*
Turco Pisc. Ppal II	ND	31,5	1,83x10 ²	2,56x10 ³	1,45x10 ²	2,37*

Tabla 10. Cuantificación de la concentración (en ppm) de la fracción de gas que ingresó a la estructura en cruz interpolando en las curvas de calibración.

ND: No detectable o ausente

NC: No cuantificado (por exceder el rango lineal)

De acuerdo con la Tabla 10 los valores que se presentan el letra cursiva y acompañados por un asterisco *-** corresponden con las especies que, debido a su baja concentración relativa no pueden ser estadísticamente cuantificadas porque no superan el límite inferior establecido como límite de cuantificación *-LQ-*; los valores que además de estar en letra cursiva están subrayados, corresponden con las especies que se hayan por debajo de límites de detección *-LD-*.

Estos resultados permiten concluir que las especies minoritarias en la matriz de análisis *-H₂ y CO-* son detectables más no cuantificables.

La cuantificación presentada en la **Tabla 10** corresponde con la concentración en ppm de la fracción de gas que ingresó en la estructura en cruz. Sin embargo es preciso determinar con exactitud la concentración global *-en mg-* de los gases "cuantificables" que se colectaron en la botella Giggenbach usando el promedio de concentración en ppm previamente estimado, la relación en moles del Helio adicionado a la estructura cruz como gas de dilución, el volumen y la presión inicial de la botella.

Tabla 11

Nombre del sitio	mg Ar	mg O ₂	mg N ₂	mg CH ₄
Caldero del diablo	$3,0 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-3}$
Caldero del diablo II	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-1}$	$2,1 \times 10^{-3}$
Calvario	$7,1 \times 10^{-4}$	NC	NC	$6,1 \times 10^{-4}$
Calvario II	$1,0 \times 10^{-3}$	NC	$7,4 \times 10^{-2}$	$9,9 \times 10^{-4}$
Corralito	$3,8 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-1}$	NC
Corralito II	$8,2 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-3}$
Geissers	$6,9 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-1}$	$5,4 \times 10^{-3}$
Hotel Termales	$8,1 \times 10^{-3}$	NC	$4,4 \times 10^{-1}$	ND
Hotel Termales II	$1,1 \times 10^{-2}$	NC	$7,5 \times 10^{-1}$	ND
Nereidas	$1,8 \times 10^{-3}$	NC	NC	$3,4 \times 10^{-3}$
San Vicente	$3,4 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$	NC	$3,7 \times 10^{-3}$
Turco Piscina Principal	$2,7 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-3}$
Turco Piscina principal II	$4,0 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-1}$	$7,4 \times 10^{-3}$

Tabla 11. Cuantificación en -mg/botella- de los gases confinados.

Los valores de la Tabla 11 corresponden con la masa de gases permanentes confinados en las botellas y junto con los determinados en la siguiente sesión -análisis de gases ácidos usando técnicas potenciométricas- globalizarán la concentración de todas las especies recolectadas en cada una de las estaciones de muestreo.

Análisis de gases ácidos usando técnicas potenciométricas

Luego del análisis de los gases permanentes por cromatografía de gases se extrajo volumétricamente la solución alcalina. Alícuotas de esta solución permitieron, por técnicas potenciométricas, determinar el contenido de los gases ácidos -CO₂ y H₂S- retenidos en la solución de NaOH.

La determinación de la proporción de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, se realizó usando métodos potenciométricos, de acuerdo con una de las metodologías propuestas por Giggenbach & Goguel (1989).

Previo a las determinaciones se prepararon y estandarizaron todas las soluciones necesarias; adicionalmente se calibró el potenciómetro empleado (Vernier pH sensor).

Análisis CO₂

La determinación de CO₂ requirió AgNO₃ ~ 0,1 M; HCl~1,0 M; HCl 0,01 M y HCl 0,1120 M.



Figura 40. Montaje utilizado en la determinación del contenido de CO₂.

El procedimiento empleado fue:

Se tomó una alícuota de 1,0 mL de la solución alcalina usando una pipeta aforada clase A y se llevó a un erlenmeyer junto con 50,0 mL de agua destilada, se adicionaron gotas de AgNO₃ 0,1 M para eliminar las interferencias de los sulfuros presentes y se comenzó la adición de HCl ~1,0 M hasta pH cercano a 8,5 y luego se ajustó por adiciones espaciadas de HCl 0,01 M hasta obtener pH = 8,3; En ese punto, se tituló adicionando HCl 0,1120 M (previamente estandarizado) hasta alcanzar un pH de 3,8. Figura 40 y Figura 41.

Se registró el volumen total de titulante gastado, se realizaron las determinaciones por duplicado y de la alícuota blanco que consistió en NaOH 4,0 M recientemente preparado. Figura 41.



Figura 41. Esquema del proceso de análisis de CO_2

Análisis H_2S :

La determinación de la proporción de sulfuro de hidrógeno se realizó usando el método de titulación yodimétrica por retroceso usando tiosulfato de sodio y almidón como indicador de acuerdo con la metodología propuesta en (Giggenbach & Goguel, 1989).

Para el análisis de H_2S se preparó I_2 0,0316 M, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $9,57 \times 10^{-3}$ M, H_2SO_4 ~1,0 M y una solución de almidón soluble fresco.



Figura 42. Montaje utilizado en la determinación de H_2S

La metodología consistió, para todas las muestras, en:

Se adicionó una alícuota de 1,0 mL de condensado alcalino en un erlenmeyer e inmediatamente se adicionaron 10 mL de H_2SO_4 1,0 M y

2 mL de solución de I_2 0,0316 M verificando que la coloración del yodo no desapareciera.

Se tapó la boca del erlenmeyer y se reservaron en oscuridad por 5 minutos. Transcurrido ese tiempo se verificó que la coloración de la solución continuara naranja. Se inició la titulación usando $Na_2S_2O_3$ $9,57 \times 10^{-3}$ M hasta que la coloración naranja fuese tenue (amarillo pollo) momento en el que se agregaron 3 gotas de almidón recién preparado y se continuó con la adición de titulante hasta la completa decoloración de la solución, ver Figura 43



Figura 43. Esquema del proceso de análisis de H_2S .

Los datos reportados en la Tabla 12 son producto del análisis de CO_2 y H_2S realizados por triplicado usando la solución alcalina donde se condensaron para cada una de las botellas a analizar.

Nombre del sitio	mg CO ₂	mg H ₂ S
Caldero del diablo	2,7 × 10 ³	2,9
Caldero del diablo II	1,9 × 10 ³	1,3
Calvario	1,5 × 10 ³	30
Calvario II	2,7 × 10 ³	63
Corralito	3,0 × 10 ³	19
Corralito II	3,0 × 10 ³	26
Geissers	1,7 × 10 ³	4,4
Geissers II	1,8 × 10 ³	4,6
Hotel Termales	4,6 × 10 ²	1,1
Hotel Termales II	4,5 × 10 ²	1,6
Nereidas	3,5 × 10 ³	70
San Vicente	8,8 × 10 ²	4,5
Turco Piscina principal	2,9 × 10 ³	3,8
Turco Piscina Principal II	3,2 × 10 ³	4,4

Tabla 12. Cuantificación de CO₂ y H₂S en mg/mL de condensado alcalino

Al observar los datos de **Tabla 12** se puede reconocer que el contenido de CO₂ es ampliamente mayoritario frente al de H₂S en todas las muestras; es notable también la proporción regular de esta especie (órdenes de magnitud similares) en la mayoría de los puntos muestreados, sin embargo, Hotel Termales (muestra y replica) y San Vicente exhiben contenidos de CO₂ notablemente disímiles frente a los demás.

Contrario al comportamiento del CO₂, el H₂S presenta mayor dispersión en todo el esquema de muestreo y entre muestra y replica, sin embargo es notable el incremento en el contenido de H₂S en los sitios que corresponden con fumarolas volcánicas propiamente dichas: "Nereidas" y "Calvario" lo que se relaciona con el ambiente geotérmico circundante enriquecido en especies azufradas que incrementan la disponibilidad del azufre y la posibilidad de aumentar notablemente la concentración del H₂S.

Es importante mencionar que entre botellas que tenían réplica las concentraciones eventualmente son reproducibles, sin embargo las muestras que corresponden a "Calvario" y a "Caldero del diablo" presenta valores de CO_2 Y H_2S con alta dispersión.

En cuanto a la muestra "Caldero del diablo" que presenta una clara dispersión no es posible estimar cuál de los dos resultados (muestra y réplica) son más próximos a las proporciones reales que se presentan en este manantial, es posible, sin embargo, pensar que por las condiciones similares del ambiente geotérmico donde emergen entre esta muestra y la conocida como "Turco piscina principal" podría estimarse como más probable la cuantificación de la muestra y no la de la réplica.

Cuantificación global de las especies gaseosas presentes en la matriz de análisis.

Nombre del sitio	Determinación cromatográfica				Determinación potenciométrica	
	mg Ar/ masa gas total	mg O ₂ / masa gas total	mg N ₂ / masa gas total	mg CH ₄ / masa gas total	mg CO ₂ / masa gas total	mg H ₂ S/ masa gas total
Caldero del diablo	1,5E-03	7,2E-03	1,3E-02	1,7E-03	1,4E+03	1,5E+00
Caldero del diablo II	1,4E-03	6,4E-03	1,3E-01	1,2E-03	1,2E+03	7,5E-01
Calvario	4,9E-04	NC	NC	4,3E-04	1,0E+03	2,1E+01
Calvario II	3,6E-04	NC	3,58E-05	3,6E-05	9,7E+02	2,3E+01
Corralito	1,8E-03	8,7E-03	1,7E-01	NC	1,5E+03	9,2E+00
Corralito II	2,7E-04	1,3E-03	2,4E-02	3,7E-04	1,0E+03	8,7E+00
Geissers	8,4E-03	3,7E-02	6,1E-01	6,6E-03	2,2E+03	5,5E+00
Hotel Termales	4,7E-03	NC	2,5E-01	ND	2,6E+02	6,3E-01
Hotel termales II	9,8E-03	NC	6,7E-01	ND	4,1E+02	1,4E+00
Nereidas	6,4E-04	NC	NC	1,3E-03	1,3E+03	2,5E+01
San Vicente	3,5E-03	1,6E-02	NC	3,8E-03	9,1E+02	4,6E+00
Turco Piscina Principal	1,1E-03	5,5E-03	8,8E-02	1,7E-03	1,2E+03	1,6E+00
Turco Pisc principal II	1,0E-03	4,8E-03	5,8E-02	1,9E-03	8,0E+02	1,1E+00

Tabla 13. Cuantificación global en mg de gas/masa total de gas determinadas por cromatografía de gases y por métodos potenciométricos para las especies confinadas en las botellas Giggenbach

La Tabla 13 presenta la totalidad de las especies estadísticamente cuantificables para cada una de las muestras o réplicas que fueron colectadas en la zona de trabajo.

Es importante recordar que en el punto conocido como "Hotel Termales" no se detectó (ND) la presencia de metano. Adicionalmente algunas muestras aisladas mostraron valores de área

(y por ende concentración) que excedían la zona lineal motivo por el cual no fue posible su cuantificación su lugar -NC-.

Al observar los datos reportados en la Tabla **14** se evidencian las sobresalientes diferencias que existen en las proporciones de los gases presentes en la matriz de análisis, la especie mayoritaria corresponde con CO₂ y le sigue el H₂S; las demás especies se hallan en proporciones considerablemente bajas frente a las especies ácidas determinadas por métodos potenciométricos.

Nombre del sitio	% p/p Ar	% p/p O ₂	% p/p N ₂	% p/p CH ₄	% p/p CO ₂	% p/p H ₂ S
Caldero del diablo	1,1E-04	5,2E-04	9,2E-04	1,2E-04	99,9	0,111
Caldero del diablo II	1,2E-04	5,5E-04	1,1E-02	1,0E-04	99,9	0,0649
Calvario	4,6E-05	NC	NC	4,1E-05	98,0	1,96
Calvario II	3,6E-05	NC	2,7E-03	3,6E-05	97,7	2,28
Corralito	1,3E-04	6,0E-04	1,2E-02	NC	99,4	0,629
Corralito II	2,7E-05	1,3E-04	2,4E-03	3,6E-05	99,1	0,859
Geissers	3,8E-04	1,7E-03	2,8E-02	3,0E-04	99,7	0,249
Hotel Termales	1,8E-03	NC	9,5E-02	ND	99,7	0,238
Hotel Termales II	2,4E-03	NC	1,6E-01	ND	99,5	0,346
Nereidas	5,0E-05	NC	NC	9,8E-05	98,0	1,96
San Vicente	3,8E-04	1,7E-03	NC	4,2E-04	99,5	0,509
Turco Piscina Principal	9,3E-05	4,5E-04	7,2E-03	1,4E-04	99,9	0,131
Turco Piscina Principal II	1,2E-04	5,9E-04	7,2E-03	2,3E-04	99,9	0,137

Tabla 14. Cuantificación global en porcentaje para todas las especies gaseosas presentes en la matriz de análisis.

ND: No detectable o ausente

NC: No cuantificado (por exceder el rango lineal)

Al observar los valores en porcentajes Tabla **14**, resulta más complejo poder encontrar diferencias notables entre especies cuantificadas, sin embargo nuevamente los puntos fumarólicos

muestran fenómenos disimiles frente a los demás puntos de muestreo que corresponden con manantiales termales.

Los puntos fumarólicos: Nereidas y Calvario, presentan contenidos comparativamente inferiores para CO_2 y superiores para H_2S , este fenómeno se relaciona con los parámetros fisicoquímicos (pH, altitud y temperatura), con la considerable precipitación cristalina de azufre elemental en la zona de surgencia, pero también con el ambiente geoquímico global del sitio de muestreo.

Las demás especies aparecen despreciables frente a los altos contenidos de los gases condensables $-\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{S}-$ sin embargo los órdenes de magnitud se asemejan y aun en sus ínfimas cantidades muestran reproducibilidad en las determinaciones.

Capítulo 4

Interpretación de resultados

La metodología propuesta en este trabajo de investigación consistió, en una primera fase, en la construcción de una estructura en cruz compuesta por racores, acoples y válvulas de aguja en acero inoxidable unida a una bomba de vacío; la cual permitió la extracción de las muestras gaseosas contenidas en los bulbos de vidrio y permitió la inyección en el sistema cromatográfico.

La siguiente fase relacionó el acople de un detector de descarga de pulsos no radiactivo en modalidad fotoionización de Helio - PDHID- que confería mayor sensibilidad al proceso de análisis frente a los detectores típicamente usados (Conductividad térmica -TCD-) y el empleo de la válvula criogénica disponible en el cromatógrafo que proporcionó la posibilidad de realizar análisis a temperaturas inferiores a los -65°C dispersando nitrógeno líquido en el horno cromatográfico.

La fase final articuló el uso de una única columna de tamiz molecular *capilar fused silica VP-Molesieve 5 Å* (30 m x 0,53 mm x 20,0 μm) que permitió la elusión y separación exitosa en tiempos de corrida comparativamente más cortos (7,3 minutos), de las especies de gases permanentes existentes en la matriz de análisis.

Esta novedosa e innovadora técnica de análisis de fluidos provenientes de manantiales termales y fumarolas volcánicas permitió la obtención de resultados cuantitativos, consistentes y comparables con datos previamente publicados para el complejo Volcánico del Ruiz y para sistemas similares otorgando un punto de referencia adicional y una herramienta anteriormente no disponible para el análisis de esta clase de muestras.

La interpretación de los datos obtenidos en este trabajo debe reconocer que la composición de los gases liberados de los volcanes es función de los parámetros termodinámicos (presión, temperatura y condiciones redox) y de los procesos ocurridos a profundidad tales como la separación vapor - fundido durante la generación y ascenso del magma y de los procesos superficiales

activos dentro de la estructura volcánica, pero requiere adicionalmente extrapolarlos y ubicarlos en medio del ambiente hidrotermal circundante, en la triada compuesta por roca, agua y gas que permite entender los contenidos, comprender el comportamiento y su eventual presencia/ausencia.

La variabilidad en los factores antes mencionados, es en gran parte debida a los procesos superficiales relacionados con el re-equilibrio en respuesta al enfriamiento y dilución por agua meteórica y con la interacción con los fluidos que contienen los correspondientes sistemas hidrotermales. (Giggenbach W. , 1996) (Menyailov I, 1975).

La particularidad de cada sistema tiene relación con el ambiente geoquímico circundante; sin embargo todos los sistemas manifiestan, en menor o mayor medida, una correspondencia con la propuesta por Giggenbach (1987) en la que concibe las descargas de fluidos gaseosos como la mezcla de dos componentes fuente: un componente primario de carácter magmático que está enriquecido en SO_2 y que asciende rápida y directamente desde el magma subyacente y; un componente secundario, de carácter hidrotermal, que asciende lentamente desde una fase doble de salmuera y vapor que envuelve y rodea el sistema magmático.

Gracias a la articulación existente entre este trabajo de investigación y el "PROGRAMA ESTRATÉGICO PARA LA INVESTIGACIÓN Y MODELAMIENTO DEL SISTEMA HIDROTERMAL-MAGMÁTICO EN ÁREAS CON POTENCIAL GEOTÉRMICO LOCALIZADAS EN EL FLANCO NOROCCIDENTAL DEL VOLCÁN NEVADO DEL RUIZ, COLOMBIA" enmarcado dentro del contrato de financiamiento RC N°. 762-2009 celebrado entre COLCIENCIAS, La Universidad Nacional de Colombia, El Instituto Colombiano de Geología y Minería - INGEOMINAS- e ISAGEN S.A. E.S.P.; es posible realizar un trabajo de intercomparación integral que incluya todos los datos geoquímicos disponibles.

La **Tabla 15** muestra los datos del análisis de fluidos gaseosos recopilados en el marco del Programa estratégico y consignados en el informe: "Geoquímica de Fluidos hidrotermales en el área geotérmica del Nevado del Ruiz" y la **Tabla 16** presenta los contenidos de gas obtenidos con este trabajo.

nombre del punto de muestreo	% He	% H ₂	% Ar	% O ₂	% N ₂	% CH ₄	% CO ₂	% H ₂ S
CONCENTRACIÓN RELATIVA EN BASE SECA								
Corralitos	1,19E-04	ND	0,0063	0,01	0,63	0,08	96,8	2,4
Hotel Termales	ND	ND	0,96	10,70	56,4	0,00	28,6	3,3
Calvario	4,6E-04	0,0095	0,0031	0,02	0,93	0,11	93,0	5,9
Geissers	1,4E-04	0,0054	0,070	0,04	3,2	0,24	95,9	0,51
Nereidas	4,8E-04	0,50	0,0040	0,01	1,0	0,45	92,8	5,2
San Vicente	8,5E-05	0,0019	0,046	0,03	2,1	0,37	97,1	0,39
El Caldero del Diablo	8,4E-05	0,00016	0,059	0,25	3,2	0,34	95,7	0,39
Turco Piscina Principal	5,1E-05	0,0012	0,073	0,03	3,0	0,60	95,8	0,43

Tabla 15. Composición química de las muestras de gases tomadas en la zona de estudio.

"PROGRAMA ESTRATÉGICO PARA LA INVESTIGACIÓN Y MODELAMIENTO DEL SISTEMA HIDROTERMAL-MAGMÁTICO EN ÁREAS CON POTENCIAL GEOTÉRMICO LOCALIZADAS EN EL FLANCO NOROCCIDENTAL DEL VOLCÁN NEVADO DEL RUIZ, COLOMBIA" realizado por COLCIENCIAS, La Universidad Nacional de Colombia, El Instituto Colombiano de Geología y Minería - INGEOMINAS- e ISAGEN S.A. E.S.P.

Nombre del sitio	%Ar	%O ₂	% N ₂	% CH ₄	%CO ₂	%H ₂ S
Caldero del diablo	1,1E-04	5,2E-04	9,2E-04	1,2E-04	99,9	0,111
Caldero del diablo II	1,2E-04	5,5E-04	1,1E-02	1,0E-04	99,9	0,0649
Calvario	4,6E-05	NC	NC	4,1E-05	98,0	1,96
Calvario II	3,6E-05	NC	2,7E-03	3,6E-05	97,7	2,28
Corralito	1,3E-04	6,0E-04	1,2E-02	NC	99,4	0,629
Corralito II	2,7E-05	1,3E-04	2,4E-03	3,6E-05	99,1	0,859
Geissers	3,8E-04	1,7E-03	2,8E-02	3,0E-04	99,7	0,249
Hotel Termales	1,8E-03	NC	9,5E-02	ND	99,7	0,238
Hotel Termales II	2,4E-03	NC	1,6E-01	ND	99,5	0,346
Nereidas	5,0E-05	NC	NC	9,8E-05	98,0	1,96
San Vicente	3,8E-04	1,7E-03	NC	4,2E-04	99,5	0,509
Turco Piscina Principal	9,3E-05	4,5E-04	7,2E-03	1,4E-04	99,9	0,131
Turco Piscina Principal II	1,2E-04	5,9E-04	7,2E-03	2,3E-04	99,9	0,137

Tabla 16. Cuantificación global en porcentaje para todas las especies gaseosas presentes en la matriz de análisis. "Presente Trabajo"

ND: No detectable o ausente, NC: No cuantificado (por exceder el rango lineal)

Al observar las dos tablas comparativamente, es primordial reconocer que el muestreo fue sistemático para los dos grupos de muestras, sin embargo la metodología de análisis **cromatográfico** no: mientras los datos de gases permanentes del informe geoquímico del "Programa Estratégico" fueron obtenidos por análisis con cromatografía acoplada a espectrometría de masas -GC-MS- y usando un detector de conductividad térmica-TCD-; los datos obtenidos en este trabajo son producto de la ejecución de una novedosa técnica de análisis que usa cromatografía acoplada a un detector PDHID-.

Esta condición inicialmente impidió compilar datos de helio ya que era el gas de arrastre; sin embargo las cantidades encontradas de las demás especies gaseosas si pueden ser sutilmente comparadas obviando la sensibilidad intrínseca de los detectores.

En el *informe geoquímico*, las proporciones de H_2 fueron determinadas en la totalidad de las muestras; exhibiendo, comparativamente, una importante cantidad en la muestra correspondiente a la fumarola Nereidas; en contraparte, en este trabajo solo se detectó hidrógeno en el mismo punto lo cual resulta consistente y comparable. Las demás proporciones de gas (Ar , O_2 , N_2 y CH_4) no se muestran muy reproducibles, sin embargo los contenidos $Ar-O_2-CH_4 < N_2$; aun cuando los órdenes de magnitud son notablemente diferentes.

De acuerdo con Giggenbach (1996) los valores de la relación N_2/Ar permite establecer, de una amplia variedad de fuentes, cual es la fuente mayoritaria entre componente meteórica, magmática o de la corteza.

Una componente mayoritariamente meteórica está relacionada con razones N_2/Ar cercanas a 38 o eventualmente superiores y demuestra agua subterránea saturada (más no contaminada) por aire; esta condición es comprensible dado que la mayoría de los sitios muestreados corresponden con manantiales termales en forma de sistemas abiertos en equilibrio con el aire atmosférico (Giggenbach & Goguel, 1989).

Por otra parte, una componente mayoritariamente magmática se caracteriza por presentar razones N_2/Ar cercanas a 800, relacionadas típicamente por gases andesíticos asociados con límites de placas convergentes; si la relación es considerablemente menor que 800 los gases tienen carácter basáltico y se asocian con procesos de placas divergentes (Giggenbach & Goguel, 1989).

De acuerdo con Giggenbach & Goguel (1989) la componente de la corteza está ampliamente relacionada con helio radiogénico y se prevé que se incremente con el incremento del tiempo de residencia de los gases en la corteza terrestre.

Al evaluar las relaciones N_2/Ar de los datos obtenidos en esta investigación, sugieren para la totalidad de los datos, una componente mayoritariamente meteórica, pues aunque no se presentan valores cercanos a 38 están muy alejados de valores próximos a 800; la componente relacionada con He no es cuantificable al carecer de estos datos.

El análisis de estas componentes, dentro del informe de geoquímica se realizó gráficamente usando la propuesta metodológica triangular que relaciona ($Ar-N_2-He$) planteada por (Giggenbach & Goguel, Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges, 1989).

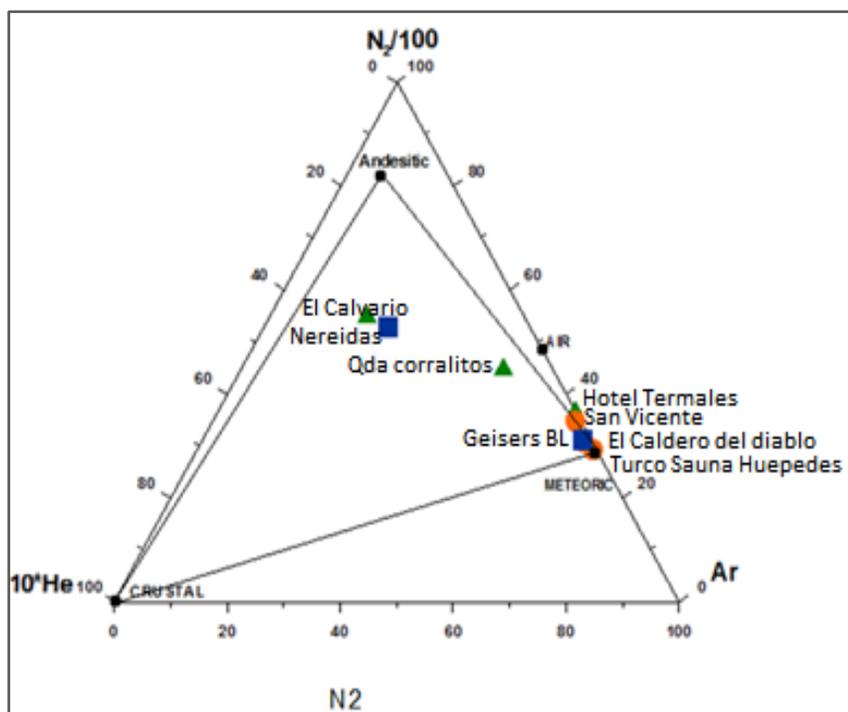


Figura 44. Diagrama ternario de las especies gaseosas no reactivas N_2 - He - Ar. Presentado en el informe geoquímico *Geoquímica de Fluidos hidrotermales en el área geotérmica del Nevado del Ruiz*

De acuerdo con la Figura 44, es posible reconocer que la mayoría de las muestras gaseosas recolectadas están orientadas hacia la componente meteórica, lo que se relaciona con fluidos gaseosos saturados en agua; la muestra conocida como "Corralitos" exhibe una tendencia hacia la saturación con aire y las muestras de las estaciones de "El Calvario" y "Nereidas", que corresponden a las dos fumarolas presentes en el área de estudio, presentan una componente andesítica importante lo que se traduce en un origen con aporte magmático posiblemente relacionado con una conexión con la cámara magmática.

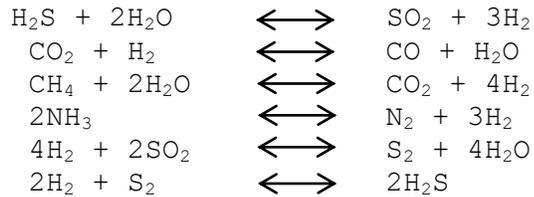
Entorno a los gases mayoritarios se conservan los órdenes de magnitud para el CO_2 y para el H_2S , lo que resulta consecuente debido a las comparativas altas proporciones presentes de estas dos especies, no solo en estos datos particulares, sino en todas las descargas volcánicas. Cabe resaltar que los datos relacionados con las descargas fumarólicas exhiben una notable disminución en los contenidos de CO_2 y paralelamente un incremento en las proporciones de H_2S tanto en los datos del "Programa Estratégico" como en los datos obtenidos en este trabajo.

Un parámetro determinante en las diferencias numéricas del contenido de H_2S , aun cuando se mantiene el orden de magnitud, puede estar relacionado con la posible conversión del H_2S a H_2SO_4

en medio de un ambiente oxidante, siendo éste el mecanismo predominante a niveles someros:



Aun cuando en el sistema volcánico los gases tienen una intensa dinámica y sufren interacción constante y contribuciones importantes de otras fuentes; algunas determinaciones experimentales sugieren que los fluidos gaseosos se acercan estrechamente al estado de equilibrio regido por los siguientes sistemas:



La mayoría de estas reacciones involucran procesos de oxidación, pero los sistemas geotérmicos con temperaturas inferiores a 500 °C como el asociado al Volcán Nevado del Ruiz, muestran bajos contenidos de O₂ lo que obliga a que las reacciones procedan usando el agua como medio.

Finalmente y debido a que agua, gas y roca en constante interacción establecen el ambiente hidrotermal - magmático y que el Volcán Nevado del Ruiz constituye uno como tal, es necesario involucrar el factor acuoso para explicar la ausencia (no accidental de metano (pues presentó el mismo comportamiento en muestra y replica) en la muestra de Hotel Termales. Para ello se recurre a los estudios llevados a cabo por (Giggenbach W. , 1988) y a los diagramas de concentraciones relativas de aniones y cationes en las aguas termales permiten clasificar los termales y estudiar las reacciones químicas involucradas entre las rocas y el fluido.

Los diagramas Stiff presentados en el informe geoquímico del programa estratégico y definidos en el análisis de los aniones y cationes mayoritarios presentes en la fase acuosa y termal relacionada con los mismos puntos de muestreo escogidos para la realización de esta propuesta metodológica.

Dichos diagramas, muestran de manera simultánea en tres ejes horizontales los cationes (Na⁺ - Ca²⁺ - Mg²⁺) y aniones (Cl⁻ - HCO₃⁻ - SO₄⁼) mayoritarios. Todos los cationes se disponen al costado izquierdo del diagrama y los aniones al costado derecho uniéndose en cada eje, un catión con un anión. Estos diagramas nos permiten visualizar claramente los diferentes tipos de agua y en forma simultánea, permiten dar una idea del grado de mineralización.

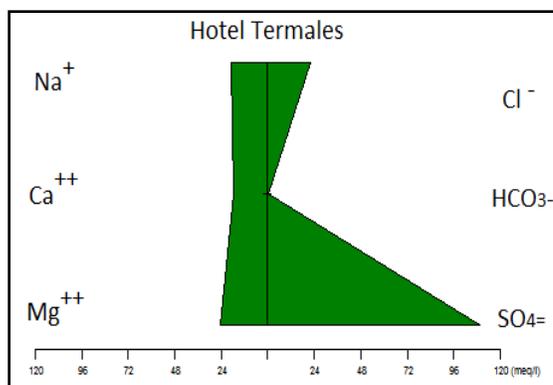


Figura 45. Diagrama Stiff para el manantial Hotel Termales.

Este diagrama nos permite observar que el anión mayoritario es el SO_4^- configurando un manantial sulfatado ácido, esta característica es consecuente con los parámetros fisicoquímicos establecidos ya que es el punto de muestreo con el pH más bajo de toda el área estudiada (1,16) reflejando un aporte significativo del sistema volcánico magmático.

Esta condición -pH bajo- podría inhibir la presencia de metano si su manifestación estuviese ligada a metanogénesis por actividad bacteriana, sin embargo también podría estar relacionada con la eliminación oxidativa que se genera por la interacción prolongada de los fluidos gaseosos con aguas subterráneas aireadas o con ambientes oxidantes; proceso que se caracteriza con bajos contenidos de H_2 y H_2S (Giggenbach, García, Londoño, Rodríguez, Rojas, & Calvache, 1990).

Los contenidos de metano de las demás fuentes termales encuentran su explicación de acuerdo con (Giggenbach, García, Londoño, Rodríguez, Rojas, & Calvache, 1990), pues se pueden distinguir dos grandes grupos de descargas gaseosas, las muestras de gases que tienen comparativamente altos contenidos de CH_4 , son predominantemente de ambiente hidrotermal; mientras que los que contienen baja proporción de CH_4 provienen del sistema volcánico - gases magmáticos-.

Esta propuesta clasifica todas las muestras, exceptuando la denominada "Hotel Termales", como descargas vinculadas íntimamente con el ambiente hidrotermal mientras que la ausencia de metano la posiciona como una descarga con significativa contribución volcánico-magmática.

Los estudios asociados al sistema volcánico-magmático e hidrotermal conceden la posibilidad de establecer la génesis del agua, cuantificar geoindicadores de presión y temperatura e identificar procesos del fluido (ebullición, fraccionamiento y

mezcla) relacionados con el ascenso a superficie y que son indispensables para la evaluación del sistema geotérmico.

Luego de la evaluación de los fluidos volcánicos provenientes de manantiales termales y fumarolas volcánicas es posible concluir que un único estudio químico de estas variaciones proporciona, en una fase inicial, un amplio panorama exploratorio que permite reconocer los fenómenos que ocurren permanentemente y su íntima relación con el entorno; sin embargo la evaluación de la composición de todos los fluidos descargados desde manifestaciones superficiales (fumarolas y fuentes termales) en función del tiempo permite establecer parámetros indicadores de actividad que pueden ofrecer información importante y útil en monitoreo y vigilancia volcánica o en la potencial planta geotérmica que se establezca en las inmediaciones.

Conclusiones

- El desarrollo de este trabajo permitió diseñar y construir un sistema que acoplado al cromatógrafo de gases que permite:
 - ✓ Extraer las muestras de gas confinadas en la botella Giggenbach
 - ✓ Cuantificar y controlar la presión en el sistema
 - ✓ Diluir cuantitativamente las muestras e inyectarlas en el cromatógrafo de gases.
 - ✓ Proponer un método cromatográfico de análisis para determinar H₂, Ar, O₂, N₂, CH₄ y CO

- El análisis de muestras de gases permanentes de proveniencia volcánica puede realizarse exitosamente usando una sola columna de tamiz molecular, un detector de descarga de pulsos en modo fotoionizador de Helio -PDHID- y ajustando una metodología de análisis consistente.

- La programación de análisis que permitió la determinación fue: Temperatura inicial de -65 °C durante un minuto; rampa de 25 °C/min, hasta temperatura final de 40 °C; temperatura final 40 °C mantenida por 2,3 minutos. Para un tiempo total de corrida de 7,3 minutos.

- Se determinaron los tiempos de retención para cada una de las especies en la matriz de análisis: H₂ = 0,75 min, Ar = 1,46 min, O₂ = 1,65 min, N₂ = 4,07 min, CH₄ = 4,39 min y CO = 6,82 min.

- Las curvas de calibración elaboradas muestran una tendencia a un valor constante de áreas a altas concentraciones (saturación del detector), sin embargo la zona lineal establecida permite realizar la cuantificación de las especies eluidas.

- La cuantificación de todas las especies se ve afectada por la no eliminación del aire debida a las deficiencias instrumentales del cromatógrafo empleado.

- La detección de H₂ en Nereidas está asociada con zonas de alta temperatura posiblemente conectadas con la cámara magmática.
- La metodología propuesta permite realizar el análisis composicional de los gases permanentes provenientes de fluidos volcánicos suministrando información geoquímica relevante y complementaria relacionada con el monitoreo y vigilancia volcánica o con la potencial planta geotérmica que se establezca en las inmediaciones de la zona contribuyendo paralelamente con la construcción del modelo de detalle del sistema hidrotermal - magmático de las áreas con potencial geotérmico en el Nevado del Ruiz.

Bibliografía

AAH2. (2005). *Asociación Argentina del hidrogeno*. Recuperado el 28 de Enero de 2013, de <http://www.aah2.org.ar/hidrogeno.htm>

Aparicio, R. (2010). *Procesamiento de datos de emisión de dióxido de azufre obtenidos por espectrometría de absorción óptica diferencial en le Volcán Popocatepetl.Tesis*. Puebla,Mexico.

Ármansson, H., & Ólafsson, M. (2009). Geothermal sampling and analysis. En I. -I. GeoSurvey (Ed.), *Short Course on Surface Exploration for Geothermal Resources*. Iceland.

Barrow, G. (2006). *Química física para las ciencias de la vida*. Barcelona,España: Reverté.

Carlo Erba Reagents. (s.f.). *Carlo Erba Reagents*. Recuperado el 30 de Enero de 2013, de carloerbareagents.com/.../catchem100_sez2_setac_es.pdf.

Central Hidroeléctrica De Caldas -CHEC-; Instituto Colombiano De Energía Eléctrica Italiana-ICEL-, Consultoría Técnica y Geotérmica Colombiana Ltda -CONTECOL-. (1983). *Investigación geotermica Macizo Volcanico del Ruiz. Volumen IV parte A-C*.

D'Amore, F., & Panichi, C. (1980). Evaluation of deep temperatures of hydrothermal systems by a new gas geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta.* , 44, 549-556.

Dow Corning Corporation. (2012). High vacuum grease. *Hoja de datos de seguridad-MSDS* . Michigan.

Elceman, G., Hill, H., & Davani, B. (1994). Gas chromatography. *Anal.Chem* , 621-633.

Finlayson, J. (1967). *A chemical study of Hawaii volcanic gases- PhD Thesis*. Hawaii: University of Hawaii.

Finlayson, J. (1970). The collection and analysis of Volcanic and Hydrothermal gases. *Geothermics.special issue* , 1344-1354.

- Fischer, T., Giggenbach, W., Sano, Y., & Williams, S. (1998). Fluxes and sources of volatiles discharged from Kudryavy, a subduction zone volcano, Kurile Islands. *Earth and Planetary Science Letters* , 160, 81-96.
- Food Science and Human Nutrition Department. (s.f.). *Food Science and Human Nutrition Department*. Recuperado el 30 de Enero de 2013, de fshn.ifas.ufl.edu/.../lec23.plot_col.doc.
- Forsyth, D. (2004). Pulsed discharge detector: Theory and applications. . *Journal of Chromatography A*. 1050 , 63 - 68.
- Fournier, R. (1979). A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geothermal Resources Council* , 221-224.
- Giggenbach, W. (1975). A simple method for the collection and analysis of volcanic samples. *Bulletin volcanologique* , 132-145.
- Giggenbach, W. (1996). Chemical composition of volcanic gases. *Monitoring and mitigation of volcanic hazard* , 221-256.
- Giggenbach, W. (1988). Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg_Ca- geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 52 , 2749-2765.
- Giggenbach, W. (1987). Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry* , 143-161.
- Giggenbach, W. (1997). The origin and evolution of fluids in magmatic- hydrothermal systems. En *geochemistry of hydrothermal ore deposits* (págs. 737 - 796). 3a edición John Wiley and Sons.
- Giggenbach, W., & Goguel, R. (1989). Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges.
- Giggenbach, W., & Goguel, R. (1989). Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges.
- Giggenbach, W., García, N., Londoño, A., Rodríguez, L., Rojas, N., & Calvache, M. (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 Research* vol 42 , 13-29.
- Greisinger electronic GmbH. (2010). *User's manual handheld Digital pressure-meter*. Obtenido de http://www.schriever-schulz.de/pdf/ba_gmh3110-e.pdf

- Instituto Colombiano de Geología y Minería-INGEOMINAS. (1999). *Cartilla de muestreo y análisis de gases volcánicos por vía húmeda*. Bogotá.
- IUPAC. (1997). *Compendium of analytical nomenclature*.
- Kustov, L., Kazansky, V., Beran, S., Kubelkovi, L., & Jiru, P. (1987). Adsorption of Carbon Monoxide on ZSM-5 Zeolites. Infrared Spectroscopic Study and Quantum-Chemical Calculations. *J. Phys. Chem.* , 91, 5247-5251.
- Linde Group. (2006). *Linde Group*. Recuperado el 12 de Febrero de 2013, de <http://www.linde-healthcare.com.co>
- Linde Group. (s.f.). Nitrógeno líquido. *Hoja de seguridad del material -MSDS* .
- Lopez, D. (1992). *The hydrothermal system of Nevado del Ruiz Volcano. Colombia. PhD Tesis*. Louisiana State University and Agricultural and Mechanical Collage.
- Ludwing, J., Robertson, D., Fruchter, J., & Wilkerson, C. (1982). Analysis of well gases from areas of geothermal power potential. *Atmospheric Enviroment.* , 16 (5), 1053-1059.
- Manca D, P. (1964). Complete gas chromatographic analysis of fixed gases with one detector using Argon as gas carrier. *Analytical Chemistry* , 36 (03), 480-482.
- Menyailov I, A. (1975). Predictions of eruptions using changes in composition of volcanic gases. *Bull. Volcanol* , 112-125.
- Miller, J., & Miller, J. (1993). *Estadística para química analítica*. EU: Adisson Wesley .
- Naughton, J., Heald, E., & Barnes, L. (1963). The chemistry of volcanic gases: collection and analysis of equilibrium mixtures by gas chromatography. *Journal of geophysical research* , 68 (2), 539-544.
- Nicholson, K. (1993). *Geothermal fluid .Chemistry and exploration techniques*. Berlín Heidelberg: Springer-Verlag.
- Noguchi, K., & Kamiya, H. (1963). Prediction of volcanic eruption by measuring the chemical composition and amount gases. *Bulletin Volcanologique* , 367-378.
- Quentin, W. (2001). Hydrogen in the deep earth. *Annu. Rev. Earth planet. Sci.* 29 , 365-418.

- Rejas, M. (2009). *Génesis de carbonatos autigénicos asociados a volcanes de fango del golfo de cadiz (SW España): influencia de procesos bioquímicos y desestabilización de hidratos de gas*. Tesis.
- Rodriguez, M., & Otero, C. (2011). Carbon monoxide, dinitrogen and carbon dioxide adsorption on zeolite H-Beta: IR spectroscopic and thermodynamic studies. *Energy* , 36, 528-65291.
- Saha, D., & Deng, S. (2009). Adsorption Equilibria and Kinetics of Carbon Monoxide on Zeolite 5A, 13X, MOF-5, and MOF-177. *J. Chem. Eng. Data* , 54, 2245-2250.
- Schmincke, H. (2004). *Volcanism*. Germany: Ed. Springer.
- Sherman, J. (1999). Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *National Academy of sciences colloquium* , 96 (7), 3471-3478.
- Shevenell, L., Goff, F., Gritzko, L., & Trujillo, P. (1985). *Collection and analysis of geothermal gases*. Los Alamos, New Mexico: Los Alamos National Laboratory.
- Shinohara, H., Ohba, T., Kazahaya, K., & Takahashi, H. (2008). Origin of volcanic gases discharging from a cooling lava dome of Unzen volcano, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* , 133-140.
- Sigurdsson, H. (2000). Part VI. En *Enciclopedia of volcanoes*. (págs. 803-815.). Ed. Academic Press.
- Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental* (Sexta edición ed.). Mexico: Cengage learning.
- Sortino, F., Nonell, A., Toutain, J., Munoz, M., Valladon, M., & Volpicelli, P. (2006). A new method for sampling fumarolic gases: Analysis of major, minor and metallic trace elements with ammonia solutions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* (158), 244-256.
- Sturchio, N., Williams, S., García, P., & Londoño, C. (1988). The hydrothermal system of Nevado del Ruiz Volcano, Colombia. *Bulletin of vulcanology* 50 , 399 - 412.
- Swagelok Company. (2013). Obtenido de <http://www.swagelok.com/>
- Truesdell, A., & Sheppard, D. (1985). A GC-system for the analysis of residual geothermal gases. *Chromatographia* vol. 20, No. 11.

Valco Instruments Co Inc. *Pulsed discharge detector models d-2 and d-2-i. Instruction manual.*

Valco Instruments Company Inc. (s.f.). *VICI Inc.* Recuperado el 12 de Febrero de 2013, de <http://www.vici.com/columns/mole-test-fs.php>

Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., & Vandecasteele, C. (1999). Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal of Membrane Science* , 156 (I), 29-41.

VanRensburg, M. (2007). *Analysis of trace amounts of oxygen, carbon, monoxide and carbon dioxide in nitrogen using gas chromatography.* Master Thesis. . Pretoria university.

Veizer, J., Godderis, Y., & Francoise, L. (2000). Evidence for decoupling of atmospheric CO₂ and global climate during the phanerozoic eon. *Nature* 408 , 698-701.

Wentworth, W., Vasin, S., Stearns, S., & Meyer, C. (1992). Pulsed Discharge Helium Ionization Detector. *Chromatographia* , 34 (5-8), 219-225.

Williams, S., Sturchio, N., Calvache, M., Mendez, R., Londoño, A., & García, N. (1990). Sulfur dioxide from Nevado del Ruiz volcano, Colombia: total flux and isotopic constraints on its origin. . *Journal of Volcanology and Geothermal Research.* , 42 (1-2), 53-68.