



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y POTENCIAL GEOTÉRMICO DE LOS ACUÍFEROS DEL VOLCÁN EL CHICHÓN, CHIAPAS, MÉXICO.

T E S I S

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (VULCANOLOGÍA)
PRESENTA

LOÏC PEIFFER

JURADO EXAMINADOR

- 1) Dr. Iouri Taran
- 2) Dr. Juan Pablo Bernal Uruchurtu
- 3) Dr. José Luís Macías Vásquez
- 4) Dr. Ignacio Salvador Torres Alvarado
- 5) Dr. Gilles Levresse

COMITÉ TUTORAL: Dra. María Aurora Armienta Hernández
Dr. Oscar Campos Enriquez



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A mi asesor Dr. Iouri Taran, por haberme dedicado su tiempo, por su paciencia y confianza, por ser un gran hombre y investigador.

A mis padres, hermanos y familiares por estar siempre a mi lado a pesar de la distancia.

A Lilia por su amistad, hospitalidad y por su ayuda con el español.

A mis amigos Adrián y Sara, por las horas compartidas juntos (y gracias a Sara por sus correcciones).

A Agnès por su amistad, por su ayuda con los trámites para poder llegar hasta aquí.

A Rubén por compartir conmigo las etapas del doctorado y por las horas en el laboratorio.

¡A mi amigo ruso Georgy! Por los muy buenos momentos compartidos juntos.

¡A Felix y su familia por su hospitalidad, su amabilidad y disponibilidad, por acompañarme hacia El Chichón. A Maximiliano también!

A Elena Lounejeva y Gabriela Solís-Pichardo por los análisis.

A Denis por su disposición para acompañarme a campo.

A Aurelia por su amistad y por recibirme en su bonita casa.

A mis amigos Valentina, Fanis, Philippe, Matthias...

A Dmitri, paisano mió con el cual solo hablo en español, por las largas conversaciones por email, por sus consejos y por el ánimo que me transmitió.

A mi comité tutorial, Dr. Oscar Campos Enríquez y Dra. María Aurora Armienta Hernández.

A mis sinodales, Dr. José Luís Macías Vásquez, Dr. Ignacio Salvador Torres Alvarado, Dr. Juan Pablo Bernal Uruchurtu y Dr. Gilles Levresse.

A las responsables del posgrado por las facilidades brindadas en los trámites burocráticos.

A Rebeca por estar siempre a mi lado ...

¡Y a todos los demás que seguro he olvidado mencionar!

Índice

Resumen

Abstract

1.	Introducción	1
1.1.	Objetivos y estructura del trabajo	1
1.2.	Generalidades sobre los fluidos hidrotermales	3
1.2.1.	Estructura de un sistema hidrotermal y tipos de aguas encontrados.....	3
1.2.2.	Los isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD	8
1.2.3.	La relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	10
1.2.4.	Tierras raras	13
1.3.	Contexto tectónico y geología del volcán Chichón	17
1.4.	Manifestaciones hidrotermales	23
2.	Metodología	29
2.1.	Métodos de campo	29
2.1.1.	Muestreo de aguas.....	29
2.1.2.	Muestreo de gases	29
2.1.3.	Mediciones de caudales de los manantiales y de los ríos	31
2.1.4.	Instalación de la estación meteorológica y de las sondas en el cráter	33
2.2.	Métodos analíticos	36
2.2.1.	Elementos mayores	36
2.2.2.	Boro y sílice	37
2.2.3.	Bicarbonatos	38
2.2.4.	Elementos traza y tierras raras (REE).....	38
2.2.5.	Isótopos de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) e hidrógeno (δD).....	40
2.2.6.	Isótopos de estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)	41
2.2.7.	Gases.....	42

3.	Caracterización geoquímica y estructura de los acuíferos	43
3.1.	Geoquímica de aguas	43
3.1.1.	Nuevos manantiales: elementos mayores y trazas, comparación con los manantiales conocidos	43
3.1.2.	Tierras raras	53
3.1.3.	Los isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD	55
3.1.4.	El estroncio y su relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	58
3.1.5.	Evidencias para dos acuíferos	61
3.1.6.	Geotermometría de solutos	69
3.1.7.	Enriquecimiento en Sr y particularidades del cociente Ca/Sr	74
3.1.8.	Procesos superficiales deducidos de las REE	88
3.1.9.	Relación manantiales SP - acuífero volcánico	96
3.2.	Geoquímica de gases	103
3.2.1.	Composiciones químicas	103
3.2.2.	Composiciones isotópicas	106
3.2.3.	Hidrocarburos	107
3.2.4.	Geotermometría de gas	112
3.3.	Notas recapitulativas	115
4.	Flujos de solutos y estimación del potencial geotérmico de los acuíferos	120
4.1.	Estaciones de muestreo	120
4.2.	Comparación de la composición geoquímica de los ríos y de los manantiales	123
4.3.	Flujos de solutos y caudales	127
4.3.1.	El Río Magdalena como único drenaje de la descarga de aguas termales del volcán	127
4.3.2.	Factor de dilución, flujos de solutos originales de los ríos termales y estimación de la cantidad total de roca volcánica disuelta	129
4.3.3.	Caudal efectivo de cada grupo de manantiales y estimación de parámetros hidrogeológicos del acuífero volcánico (Ac. 1)	134
4.4.	Estimación del potencial geotérmico del sistema hidrotermal del Chichón ...	136
4.4.1.	Trabajos previos	136
4.4.2.	Flujo de calor liberado por los manantiales termales de los flancos	137
4.4.3.	Flujo de calor liberado a través del lago	139

4.4.4.	Potencial geotérmico del sistema hidrotermal profundo	150
4.4.5.	Comparación del potencial geotérmico del Chichón con otros sistemas geotérmicos y volcanes	155
4.5.	Notas recapitulativas.....	158
5.	Conclusiones.....	160
5.1.	Caracterización geoquímica de los acuíferos y modelo conceptual	160
5.2.	Caudales y potencial geotérmico	163
5.3.	Conclusiones finales	164
	Referencias.....	166

Resumen

En este trabajo se propone un modelo de dos acuíferos profundos en el volcán El Chichón basado en la geoquímica detallada de sus manantiales (elementos mayores, trazas y tierras raras, isótopos estables y radiogénicos). Junto con un estudio sistemático de los caudales y de la química de los ríos termales se estima el caudal total y el flujo de calor liberado por estos acuíferos. Datos continuos de presión y temperatura del lago cratérico, combinados con datos meteorológicos, permiten evaluar las variaciones del flujo de calor emitido a través del lago.

Los manantiales termales del volcán provienen de dos acuíferos distintos. El acuífero 1 (Ac. 1) alimenta a los manantiales AC-AT caracterizados por un pH casi neutro y una composición de Cl de 1500-2200 mg/l. El acuífero 2 (Ac. 2) alimenta a los manantiales AS-ASn ácidos a neutros con un contenido de Cl de hasta 12,000 mg/l. Las aguas derivadas del Ac.1 están caracterizadas por un cociente $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.70407 y 0.70419, concentraciones de Sr de 0.1-4 mg/l y cocientes Ca/Sr entre 90 y 180, similares a los valores promedios observados en aguas en contacto con rocas volcánicas. Las aguas del Ac.2 presentan valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.70531 y 0.70542, con concentraciones de Sr hasta 80 mg/l y cocientes Ca/Sr entre 17 y 28. El Ac. 1 está constituido de roca volcánica y ubicado por debajo del cráter en el horizonte volcánico. El valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y el enriquecimiento en Sr de las aguas del Ac. 2 sugieren que el acuífero es mixto y constituido de rocas sedimentarias (calizas y evaporitas) mezcladas con rocas volcánicas asociadas a las raíces del domo NO y a cuerpos intrusivos. Su cociente Ca/Sr, relativamente bajo, se relaciona a la presencia de salmueras petroleras. Estas salmueras podrían representar el fluido inicial del Ac. 2. El contenido en tierras raras depende fuertemente de la acidez de las aguas y, por lo tanto, no permite la distinción de los acuíferos. Los valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD permiten relacionar la composición de los manantiales SP ubicados en el cráter con la separación de fase agua-vapor de las aguas del Ac. 1. Las temperaturas estimadas por geotermómetros de solutos son de 220-260°C para el Ac. 1, y 220-230°C para el Ac. 2. La composición del gas burbujeante del manantial AS ($^3\text{He}/^4\text{He} = 2.16 \text{ Ra}$, $\text{CH}_4 = 1 \text{ mol}\%$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -38\%$) confirma el origen sedimentario del Ac. 2.

La descarga total en Cl de los manantiales termales de los flancos sureste a noroeste del volcán está estimada en $481 \pm 48 \text{ g/s}$ de Cl, del cual 402 g/s para el Ac. 1 y 79 g/s para el Ac. 2. Esto corresponde a un caudal de $233 \pm 23 \text{ l/s}$ de agua con 1500-2200 mg/l de Cl para el Ac.1 y a un caudal de $7 \pm 1 \text{ l/s}$ de agua con 11500-12000 mg/l de Cl para el Ac. 2. Los flujos de calor liberados por los manantiales del Ac. 1 y Ac. 2 están estimados, respectivamente, en $43 \pm 4 \text{ MWt}$ y $1.6 \pm 0.2 \text{ MWt}$. La estimación del flujo de calor descargado a través del lago es de $22 \pm 3 \text{ MWt}$ o $154 \pm 23 \text{ W/m}^2$. El potencial geotérmico total del Ac. 1 está estimado en $165 \pm 17 \text{ MWt}$, mientras que el potencial del Ac. 2 es de $6 \pm 1 \text{ MWt}$. El potencial geotérmico del Ac. 1 es alto en comparación con otros volcanes o campos geotérmicos. Sin embargo, debido a su ubicación superficial por debajo del cráter la presión de vapor, generada por la separación de fase agua-vapor de este acuífero, podría ser insuficiente para alimentar una planta geotérmica.

Abstract

During this study, it was proposed a model of two deep aquifers beneath El Chichón volcano based on a detailed geochemistry of its springs (major elements, traces and rare earth elements, stable and radiogenic isotopes). Together with a systematic study of the flow rates and chemistry of the thermal rivers, the total flow rate and heat flux of the two aquifers was estimated. Pressure and temperature data of the crater lake, recorded with two dataloggers, combined with meteorological data allowed to evaluate the heat flux released through the lake.

El Chichón thermal springs are fed by two distinct aquifers. Aquifer 1 (Aq. 1) feeds AC-AT springs characterized by a near-neutral pH and a composition in Cl of 1500-2200 mg/l. Aquifer 2 (Aq. 2) feeds the acid to neutral AS-ASn springs having a Cl content up to 12,000 mg/l. Waters derived from Aq. 1 are characterized by $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values between 0.70407 and 0.70419, Sr concentrations of 0.1-4 mg/l and Ca/Sr ratios between 90 and 180, similar to those observed in waters in contact with volcanic rocks. Waters from Aq. 2 present $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between 0.70531 and 0.70542 with higher contents in Sr up to 80 mg/l and lower Ca/Sr ratios of 17 to 28. Aquifer 1 is constituted of volcanic rocks and located below the crater. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value and Sr enrichment of aquifer 2 waters suggest that this aquifer has a mixed origin and is constituted of sedimentary rocks (limestones and evaporites) mixed with volcanic rocks associated to the NW dome roots and intrusive bodies. Its low Ca/Sr ratio is related to the presence of oil brines. These brines could represent the deep initial fluid of Aq. 2. Rare earth elements solubility strongly depends on water acidity and therefore don't allow the distinction between two aquifers. $\delta^{18}\text{O}$ y δD isotopic values enable to relate the composition of SP springs from the crater to the water-vapor separation process affecting aquifer 1 waters. Temperature calculated with solute geothermometers are between 220 and 260°C from aquifer 1 and between 220 and 230°C for aquifer 2. The composition of bubbling AS gas ($^3\text{He}/^4\text{He} = 2.16 \text{ Ra}$, $\text{CH}_4 = 1 \text{ mol}\%$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -38\%$) also confirms the sedimentary origin of aquifer 2.

The total Cl flux discharged by flank thermal springs of El Chichón is estimated to be $481 \pm 48 \text{ g/s}$, whose 402 g/s are released by aquifer 1 and 79 g/s by aquifer 2. It corresponds to a total flow rate of $233 \pm 23 \text{ l/s}$ of water with 1500-2200 mg/l of Cl for aquifer 1 and a flow rate of $7 \pm 1 \text{ l/s}$ of water with 11500-12000 mg/l of Cl for aquifer 2. The corresponding heat fluxes discharged by the thermal springs fed by Aq. 1 and Aq. 2 are respectively of $43 \pm 4 \text{ MWt}$ and $1.6 \pm 0.2 \text{ MWt}$. The heat flux discharged through the crater lake is $22 \pm 3 \text{ MWt}$ or $154 \pm 23 \text{ W/m}^2$. The total geothermal potential of Aq. 1 is estimated to $165 \pm 17 \text{ MWt}$ while the Aq. 2 has a lower potential of $6 \pm 1 \text{ MWt}$. The geothermal potential of the Aq.1 is high in comparison with other volcanoes and geothermal sites. However, due to the superficial location of the Aq. 1, the vapor pressure generated by the phase separation of this aquifer could be insufficient to supply a geothermal power station.

1. Introducción

1.1. Objetivos y estructura del trabajo

El objetivo principal del presente trabajo es la estimación del potencial geotérmico del volcán El Chichón. Esta estimación se basa sobre una caracterización geoquímica de los acuíferos profundos del volcán que podrían tener un interés económico en caso de explotación geotérmica. Este trabajo fue parte de un proyecto de exploración geotérmica en colaboración con la Comisión Federal de Electricidad (contrato n°9400047770).

La composición geoquímica de las aguas de un sistema hidrotermal resulta de una compleja interacción con la roca encajonante y su conjunto de minerales primarios y secundarios, así como de otros procesos como la separación agua-vapor, la mezcla entre acuíferos y la dilución con aguas meteóricas, entre otros. Durante este trabajo doctoral se realizaron no menos de 10 campañas de muestreo de las aguas termales y se descubrieron tres nuevos grupos de manantiales. A través del análisis en agua de los elementos mayores, trazas, tierras raras y de los pares isotópicos $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$ y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ junto con las composiciones químicas e isotópicas de gas burbujeante ($\delta^{13}\text{C}$ en CO_2 e hidrocarburos), se determinó la naturaleza y origen de los acuíferos, así como los procesos que ocurren en ellos y su ubicación respectiva adentro del edificio volcánico.

El potencial geotérmico total del Chichón puede ser estimado considerando el flujo de calor liberado en los flancos a través de sus manantiales termales y el flujo de calor liberado en el lago. Por lo tanto, se midieron los caudales y la composición química de todos los ríos termales provenientes de los flancos del volcán, así como del Río Magdalena (*'Chlorine-inventory method'*; Ellis y Wilson, 1955). Eso permite una estimación precisa del caudal total de estos manantiales y de los acuíferos alimentadores y el cálculo de flujos de solutos y sobre todo del flujo de calor. Se instaló por primera vez una estación meteorológica a proximidad del volcán y dos sondas en el cráter permitiendo la grabación continua de la temperatura, la conductividad y el nivel de agua

en el lago. Estos datos permiten una estimación precisa del flujo de calor a través del lago y también un monitoreo continuo de la actividad del volcán.

Este estudio está dividido en cinco capítulos:

1. Introducción: Este capítulo propone una síntesis de la literatura científica sobre la geoquímica de un sistema hidrotermal y las principales herramientas geoquímicas usadas en este trabajo. Se resume también el contexto tectónico y geológico de El Chichón así como los trabajos anteriores realizados sobre la geoquímica de los fluidos hidrotermales del volcán.

2. Metodología: Este capítulo explica los métodos de campo y analíticos aplicados en este estudio.

Los capítulos 3 y 4 constituyen la parte de resultados y discusión del trabajo:

3. Caracterización geoquímica y estructura del sistema hidrotermal: En este capítulo se presenta e interpreta los datos de elementos mayores, trazas, tierras raras, isótopos y gases, para caracterizar los acuíferos del volcán.

4. Flujos de solutos y estimación del potencial geotérmico del sistema hidrotermal: El estudio sistemático de los caudales y composiciones químicas de los ríos termales y Río Magdalena está presentado en este capítulo. Se calculan los flujos en solutos y caudales totales de los acuíferos del Chichón y su potencial geotérmico. Se estima también el flujo de calor liberado a través del lago con los datos continuos de la estación meteorológica y de las sondas del cráter.

5. Conclusiones: En este capítulo se presentan las conclusiones principales de este trabajo, así como un modelo conceptual del volcán El Chichón.

1.2. Generalidades sobre los fluidos hidrotermales

1.2.1. Estructura de un sistema hidrotermal y tipos de aguas encontrados

Se necesita primero definir lo que es un sistema geotérmico y un sistema hidrotermal. Un sistema geotérmico es a un área donde se encuentra energía (geotérmica) con cierto potencial liberado por aguas calientes o vapores, dentro de los primeros kilómetros de la corteza terrestre. En cambio el término más general sistema hidrotermal se emplea cuando se discute un sistema agua-roca que involucra agua de alta temperatura (Ellis y Mahon, 1977). Según el tipo de fluido dominante, agua y/o vapor, el sistema hidrotermal es clasificado como líquido-dominante o vapor-dominante. Estos dos sistemas pueden también ser divididos en sub-categorías dependiendo del contexto tectónico-geológico, la cantidad total de solutos, el tipo de gases, la entalpía del fluido, etc. En este trabajo, se usa el término hidrotermal para caracterizar la geoquímica de las aguas termales del Chichón, y el término geotérmico para estimar el flujo total de calor descargado por el volcán.

Un sistema hidrotermal ubicado en un área volcánica puede ser asimilado en un cuerpo importante o varios cuerpos de agua, o acuíferos, calentados por uno o varios cuerpos magmáticos ubicados a cierta profundidad. Los pares isotópicos $\delta^{18}\text{O}$ y δD permiten afirmar que el origen del agua de tales sistemas es principalmente meteórica (Craig, 1963). En sistemas hidrotermales dinámicos, con una recarga constante, las aguas meteóricas se infiltran por gravedad a través de fracturas y horizontes permeables hasta ser calentadas por el cuerpo magmático, lo que provoca movimientos convectivos. La extensión espacial de un sistema hidrotermal está delimitada por horizontes geológicos de permeabilidad baja. Las alteraciones hidrotermales provocadas por las interacciones agua-roca disminuyen de manera significativa la permeabilidad de la roca encajonante y constituyen barreras físicas para los fluidos. Por ejemplo, una alteración de tipo propilítica, causada por la alteración prolongada de fluidos neutros a profundidad en el sistema hidrotermal, baja la permeabilidad inicial de 14 milidarcys para un acuífero constituido de depósitos volcánicos a valores por debajo de 0.1-1 milidarcys (Barnes y

Seward, 1997). De manera similar, la precipitación de sílice asociado a la separación de fases en las partes superiores del sistema hidrotermal provoca la formación de una capa impermeable (*'self-sealing'*) que actúa como un techo del sistema hidrotermal. Sin embargo, las aguas resurgen en superficie por medio de fracturas y alimentan manantiales calientes en los flancos del volcán o en el cráter. Bajo condiciones especiales, se pueden formar lagos cratéricos como es el caso del Chichón y de varios otros volcanes como: Pinatubo, Kawah Ijen, Kawah Putih, Keli Mutu, Rinjani, Dempo, Poas, Rincón de la Vieja, Copahue, Ruapehu, Zao, entre otros. La dinámica de tales lagos depende de un equilibrio delicado entre el aporte de calor y su disipación (Pasternack y Varekamp, 1997).

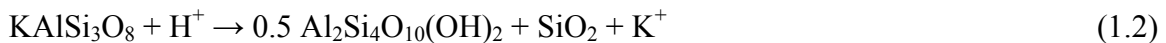
El estudio de la composición química de los manantiales calientes y lagos nos permite tener información sobre la interacción agua-roca-gas que ocurre a profundidad, y sobre la estructura hidrogeológica del sistema hidrotermal. Entender la estructura de un sistema es esencial para la exploración geotérmica o el monitoreo de la actividad volcánica.

Existen cuatro categorías de fluidos hidrotermales (Ellis y Mahon, 1977). Los fluidos de tipo ácido-sulfato-cloruro (ASC), neutro-cloruro (NC), neutro-bicarbonato (NB) y ácido-sulfato (AS). Una consideración aceptada es que los aniones mayores como Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- provienen principalmente de los vapores magmáticos mientras que los cationes Na, K, Mg, Ca tienen como fuente la roca encajonante (Giggenbach, 1997). Sin embargo, la presencia de rocas como calizas o evaporitas pueden también producir altas concentraciones en aniones como por ejemplo, en las aguas de Cerro Prieto (México) o Salton Sea (EUA), cuya composición química enriquecida en Cl y SO_4 , es el producto de la disolución de las sales evaporíticas (Truesdell et al., 1981; McKibben y Hardie, 1997).

Los fluidos ASC son ácidos y resultan de la absorción de los gases magmáticos tales como el CO_2 , H_2S , SO_2 , HCl y HF en el sistema hidrotermal. La desproporción del SO_2 es el responsable principal de la acidez de estas aguas según la reacción (Kusakabe, 2000):



Estas aguas se encuentran generalmente asociadas a edificios volcánicos jóvenes en los cuales la desgasificación de la intrusión magmática es muy intensa. Los aniones Cl y SO₄ son las especies mayores en estas aguas. El cociente SO₄/Cl de las aguas ASC refleja el grado de absorción de los gases magmáticos y su solubilidad en el sistema hidrotermal. Valores de este cociente entre 5 y 20 son generalmente observados cuando todo el S liberado de magmas basálticos se convierte en sulfatos según la reacción (1.1) (Giggenbach, 1997). Concentraciones significativas en F también son típicas de este tipo de agua. Los cationes se encuentran igualmente en concentraciones altas y en proporciones similares a las de la roca debido a la disolución casi congruente de la roca encajonante. La acidez del fluido va a ser progresivamente neutralizada durante la interacción agua-roca, especialmente debido a reacciones de hidrólisis con los minerales primarios de la roca encajonante, como por ejemplo, la transformación del feldespatos-K en pirofilita (Giggenbach, 1997):



La alteración resultante de las rocas primarias en contacto con estos fluidos es de tipo argílica a argilítica avanzada con presencia de sílice, pirita, pirofilita, alunita, caolinita, clorita, adularia, anhidrita. Tales condiciones de acidez generan los depósitos mineros de alta sulfuración (*'high-sulfidation'*). En general, la intrusión magmática asociada con tales depósitos está ubicada a profundidades someras de alrededor de 2 km (Giggenbach, 1977). Un ejemplo de agua tipo ASC es el lago del Kawah Ijen (Indonesia), que tiene un pH muy ácido, cercano al 0, con alto contenido en elementos disueltos como: ~24 g/l Cl, ~69 g/l SO₄, ~1.49 g/l F, 1.28 g/l Na, 1.32 g/l K, 0.71 g/l Mg, 0.76 g/l Ca, 5.7 g/l Al y 2.4 g/l Fe. Los lagos ácidos de los volcanes Poás, Copahue, Ruapehu, Kawah Putih presentan composiciones similares (Takano et al., 2004).

Ahora, si el cuerpo magmático se encuentra a profundidades mayores (5-6 km), se puede suponer que la liberación de los gases ocurre a temperaturas sub-sólidas y que la mayor parte de los gases se quedan atrapados en el magma que se está solidificando. Estos cuerpos magmáticos pueden ser intrusiones plutónicas, pero también cámaras magmáticas que alimentaron previamente una actividad volcánica extrusiva. En este segundo caso, un sistema hidrotermal durante su 'vida' pudo inicialmente haber hospedado fluidos ácidos de tipo ASC. Posteriormente, la contribución de los gases magmáticos en el sistema hidrotermal es cada vez menos importante, los fluidos inicialmente ácidos evolucionaron a través de reacciones de neutralización con la roca encajonante en fluidos de tipo neutro-cloruro NC (Ellis y Mahon, 1977).

Los fluidos NC tienen pH casi neutros, con altas concentraciones en Cl y poco SO₄ (alto cociente Cl/SO₄). Los cationes mayores son Na y K, y sus concentraciones (en meq/l) balancean la concentración de Cl. Concentraciones significativas en B y SiO₂ también son características de las aguas NC (Ellis y Mahon, 1977). Estas aguas se encuentran generalmente en las partes profundas de los sistemas hidrotermales y son llamadas aguas 'maduras' cuando alcanzan el equilibrio termodinámico con la roca encajonante y los minerales secundarios (Ellis y Mahon, 1977; Giggenbach, 1988). El cociente Na/K puede ser usado como geotermómetro dado que depende de la temperatura a la cual estos fluidos alcanzaron el equilibrio (Giggenbach, 1988). La alteración provocada por estos fluidos es de tipo propilítica, con la formación de minerales como sericita, epidota, clorita, albita, cuarzo, calcita y zeolitas (wairakita, laumontita). Este tipo de alteración se encuentra en los depósitos mineros de baja sulfuración (*'low-sulfidation'*) (Hedenquist y Lowenstern, 1994; Barnes y Seward, 1997; Giggenbach, 1997). Debido a la evolución química durante la vida de un sistema-hidrotermal, los depósitos de baja sulfuración y alta sulfuración pueden coexistir uno al lado del otro (Hedenquist y Lowenstern, 1994).

Cuando el fluido profundo llega a zonas más superficiales del sistema hidrotermal, ocurre generalmente la separación de fases (líquido+vapor) debido a la disminución de presión. Cuando estos vapores hidrotermales encuentran un cuerpo de agua somero, se condensan

y el CO₂ contenido en el vapor se oxida generando aguas de tipo neutro-bicarbonato (NB) según la reacción (Ellis y Mahon, 1977):



La acidez inicial de estos fluidos es neutralizada por la interacción con la roca encajonante. Por lo tanto, su pH es casi neutro y los bicarbonatos son los elementos más abundantes. Ahora, si estos vapores tienen una concentración significativa en H₂S, la oxidación de este último va a generar aguas de tipo ácido-sulfato (AS) según la relación (Ellis y Mahon, 1977):



Estos fluidos también llamados en inglés de tipo (*'steam-heated'*) tienen un pH ácido entre 2 y 3 y altas concentraciones en SO₄. En estas condiciones, los bicarbonatos desaparecen. El Cl ocurre en concentraciones traza en esta agua, dado que el Cl no se fracciona en la fase vapor (Giggenbach, 1977).

Ejemplos de fluidos pertenecientes a estas cuatro grandes familias de fluidos hidrotermales son presentados en la Tabla 1 de Giggenbach (1997). Sin embargo, esta clasificación es muy general y los fenómenos de mezcla entre estos tipos de fluidos generan una variación de composiciones intermedias.

Tabla 1.1: Composición química de aguas de diferentes sitios geotérmicos y volcánicos. Concentraciones en mg/kg (Giggenbach, 1997).

Lugar	pH	Na	K	Mg	Ca	Al	Fe	HCO ₃	SO ₄	Cl
Aguas de tipo ácido-sulfato-cloruro										
ER	Nevado del Ruiz	1.2	280	224	155	214	813	208	<1	10670 1550
MV	Miravalles	1.9	56	2	48	99	480	73	<1	2830 685
RU	Ruapehu	1.2	1250	130	2000	1310	1200	330	<1	10250 12600
TA	Tamagawa	1	38	24	30	85	9	48	<1	835 2302
WI	White Island	1.1	8630	960	3200	2010	1440	6100	<1	6600 7300
Aguas de tipo neutro-cloruro										
AP	Alto Peak	7.8	2970	500	5	10	0.5	<0.1	-	14 5500
MH	Mahagnao	5.8	20340	4840	95	2900	<0.1	<0.1	20	138 46235
MV	Miravalles	7.6	1540	190	<1	50	0.1	-	27	36 2550
WR	Wairakei	8.5	1170	167	<1	20	0.4	<0.1	<5	35 1970
ZU	Zunil	7.8	1092	101	<1	30	<0.1	<0.1	41	105 1740
Aguas de tipo neutro-bicarbonato										
AM	Amatitlan	6.9	309	39	41	41	<0.1	815	37	266
MV	Miravalles	8.5	144	25	29	56	<0.1	<0.1	423	21 155
RO	Rotorua	6.8	147	20	1	8	<0.1	<0.1	560	<5 13
WK	Waikite	8	196	7	1	8	<0.1	<0.1	280	33 133
ZU	Zunil	6.1	157	19	31	18	<0.1	<0.1	503	235 71
Aguas de tipo ácido-sulfato										
MV	Miravalles	1.6	7	2	11	23	-	-	<1	3360 4
MV	Miravalles	2.3	21	8	18	35	23	-	<1	861 10
KT	Ketetahi	2.8	36	9	79	112	110	29	<1	3300 5
WH	Whale Island	1.8	25	11	22	34	198	51	<1	4620 12
ZU	Zunile	3.1	80	8	45	104	42	-	<1	633 10

1.2.2. Los isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD

Craig (1961) definió de manera general las variaciones isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ y δD observadas en las aguas meteóricas según la relación:

$$\delta\text{D} = 8.\delta^{18}\text{O} + 10 \quad (1.5)$$

Esta relación linear entre $\delta^{18}\text{O}$ y δD (llamada línea de aguas meteóricas (LAM)) resulta del fraccionamiento de los isótopos ^{18}O y D en la fase condensada, dejando el vapor atmosférico progresivamente más empobrecido en isótopos pesados después de las precipitaciones. Desde luego, las precipitaciones generadas por la misma masa de aire van a estar progresivamente más empobrecidas en isótopos pesados. Se observe una buena correlación entre este empobrecimiento y la altitud, la latitud y la lejanía con respecto al océano.

Cuando se infiltra el agua meteórica en un sistema hidrotermal, su firma isotópica inicial se modifica por la interacción agua-roca. El intercambio isotópico con los silicatos y carbonatos de la roca encajonante provoca un desplazamiento positivo de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ en comparación a la línea de agua meteórica. El desplazamiento puede ser más o menos importante según la cantidad de agua que interactúa con la roca (cociente agua-roca), el valor isotópico inicial del agua y de la roca, la temperatura y el tiempo de residencia del fluido (Giggenbach, 1978). Por ejemplo, las aguas de Wairakei (Nueva-Zelanda) presentan un desplazamiento ligero de 1 a 2 ‰ debido a un cociente agua-roca alto y valores isotópicos iniciales de aguas altas (Stewart, 1978). Por el contrario, cambios positivos de hasta más de 15‰ se observan en aguas que entran en contacto con sedimentos enriquecidos en ^{18}O , como en las aguas geotérmicas de Salton Sea, California (McKibben y Hardie, 1997). Los valores de δD no son afectados debido a que las concentraciones en hidrógeno son mucho más bajas en las rocas que en las aguas. Existen también casos de desplazamiento negativo de $\delta^{18}\text{O}$ relacionado a la formación de arcillas a baja temperatura (ver Taran et al., 1998).

La separación de fases agua-vapor ocurre cuando el fluido hidrotermal profundo llega cerca de la superficie y provoca modificaciones no solamente de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ pero también de δD . Truesdell et al. (1977) observaron que las variaciones dependen de la temperatura a la cual ocurre la separación agua-vapor. Debajo de la temperatura crítica del agua (< 374 °C), el isótopo ^{18}O se concentra en el agua y el fraccionamiento aumenta cuando la temperatura baja. El isótopo D a temperaturas por debajo de 221 °C se comporta igual que ^{18}O , pero a temperaturas más altas, D se concentra en la fase vapor (Truesdell et al., 1977).

La evaporación de un fluido también provoca un enriquecimiento en el agua de $\delta^{18}\text{O}$ y δD . Craig (1963) observó este enriquecimiento en aguas de tipo ácido-sulfato debido a la evaporación en la superficie o a profundidades someras. Giggenbach y Stewart (1982) y Taran et al. (1987) detallaron varios ejemplos de fraccionamiento de los valores $\delta^{18}\text{O}$ y δD en campos geotérmicos de Nueva Zelanda y de Kamchatka (Rusia).

La mezcla del fluido profundo con las aguas meteóricas tiende a borrar la firma isotópica de este fluido profundo. Sin embargo, algunos diagramas como $\delta^{18}\text{O}\text{-Cl}$ y $\delta\text{D}\text{-Cl}$ permiten la identificación de tales mezclas así como la separación de fases (Truesdell et al., 1977).

1.2.3. La relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

El interés del Sr en comparación con otros elementos, reside en la variedad de sus concentraciones y composiciones isotópicas dependiendo del tipo de roca. Numerosos trabajos, la mayor parte enfocados en estudios geológicos e hidrogeológicos en zonas no termales, reconocen el cociente isotópico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ como un trazador poderoso de la interacción agua-roca (e.g., Shand et al., 2009), debido a que durante la interacción agua-roca el agua tiende a asimilar el cociente $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las rocas y minerales encajonantes. Además, el estroncio, por su alta masa atómica, se fracciona poco durante los procesos físicos (ebullición, evaporación), contrariamente a los isótopos más ligeros (O, H; Faure, 1992).

La Tabla 1.2 presenta una síntesis de varios estudios con valores de Sr en agua y roca encajonantes observados en varias áreas geotérmicas e hidrotermales (Stettler y Allègre, 1978; Vuataz et al., 1988; Goff et al., 1991; Graham, 1992; Pauwels et al., 1997; Pennisi et al., 2000, Elderfield y Greaves, 1981; Grimes et al., 2000; Ishikawa et al., 2007). En estos estudios, generalmente se concluye que las aguas adquieren su contenido isotópico de Sr por la interacción con varios tipos de rocas, teniendo valores distintos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y/o que diferentes tipos de aguas con cocientes isotópicos distintos se mezclan entre ellas. Por ejemplo, Goff et al. (1991) observaron que los fluidos profundos del sitio geotérmico de Long Valley, en una primera etapa, se equilibraron con el basamento sedimentario. Después, durante el ascenso de estos fluidos por convección interactuaron con rocas volcánicas isotópicamente más ligeras, lo que explicaría el cociente isotópico intermedio de las aguas entre el valor de las rocas sedimentarias y volcánicas. Las calcitas hidrotermales precipitadas a partir de estos fluidos, así como las rocas volcánicas que fueron alteradas presentan cocientes isotópicos similares a las de los fluidos.

Tabla 1.2. Concentraciones y cocientes isotópicos del estroncio en aguas y rocas encajonantes de varios sistemas geotérmicos/hidrotermales. Références. 1. Stettler y Allègre (1978), 2. Vuataz et al. (1988), 3. Goff et al. (1991), 4. Graham (1992), 5. Pauwels et al. (1997), 6. Pennisi et al. (2000), 7. Elderfield y Greaves (1981), 8. Grimes et al. (2000), 9. Ishikawa et al. (2007).

Lugar	Sr agua (mg/kg)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ agua	Tipo de acuífero o de rocas en contacto	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ acuífero/roca	Ref.
Cantal, Francia	0.39-5.8	~0.705 ~0.709 >0.716	basalto-riolita sedimentos lacustres granito-metamórfico	0.704 0.711-0.713 >0.716	1
Valles Caldera, Nuevo México	0.14 1.27 7.74	0.70842 0.72193 0.71556	toba y andesita calizas alteradas rocas sedimentarias	0.7110 y 0.7047 0.7161-0.7261 /	2
Long Valley Caldera, California	0.08-0.62	0.7078-0.7081	rocas volcánicas no-alteradas rocas volcánicas alteradas rocas metasedimentarias calcitas hidrotermales	0.7060-0.7072 0.70716-0.70745 0.7090-0.7250 0.7068-0.7105	3
Rotorua, Nueva Zelanda	0.018-0.513	0.70514-0.70619	basalto riolita rocas sedimentarias	0.7052 0.70496 0.70718	4
Mont-Dore, Francia	0.0003-0.0822	0.704408-0.704912 0.714-0.714226	basalto-traquiandesita granitos	0.703844-0.704215 0.722282-0.733804	5
Monte Etna, Italia	<1	0.703480-0.703553 0.708	basalto carbonatos marinos	0.7030-0.7037 0.70815	6
Sistemas geotérmicos de Islandia: con aguas de origen					7
a) meteóricas	<1	0.7032-0.7046	basalto	0.70322	
b) marino	8-10	0.7040-0.7042	basalto no-alterado basalto alterado	0.7032 0.7038-0.7042	
Ohaaki Pool Nueva Zelanda	0.1	0.70746	toba arenosa y vidriosa	0.70750 y 0.70753	8
Zao, Japón	0.05-1.7	0.7039-0.7043 0.7052-0.7053	rocas volcánicas granitos	0.70379-0.70445 0.70677-0.70668	9

Un parámetro también importante que controla el valor isotópico de un agua es la relación entre su concentración en Sr y su concentración en la roca (Johnson y DePaolo, 1996). Por ejemplo, un agua proveniente de un acuífero carbonatado con altas concentraciones de Sr que fluye posteriormente en rocas graníticas. Debido a la mayor estabilidad de los minerales y la concentración más baja de Sr en la roca granítica, el cociente isotópico resultante del agua se acercará más al valor del primer acuífero. En este caso, el cociente $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ permite reconstituir la evolución geoquímica del fluido. Por el contrario, si un agua con bajas concentraciones de Sr fluye de un acuífero granítico a un acuífero carbonatado, el valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reflejará el cociente isotópico de las rocas carbonatadas.

También existe la posibilidad de que se mezclen aguas de diferentes acuíferos con valores isotópicos distintos. En este caso, el cociente $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ resultante es una mezcla de cada componente. El valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ resultante se obtiene según la relación de Faure (1986):

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_M = \frac{a}{[\text{Sr}]_M} + b \quad (1.6)$$

con

$$a = \frac{[\text{Sr}]_A [\text{Sr}]_B \left[\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_B - \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_A \right]}{[\text{Sr}]_A - [\text{Sr}]_B}$$

$$b = \frac{[\text{Sr}]_A \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_A - [\text{Sr}]_B \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_B}{[\text{Sr}]_A - [\text{Sr}]_B}$$

Con M para la mezcla, A y B para los dos tipos de agua. Dependiendo de la proporción de cada tipo de agua o miembro final (*'endmember'*) en la mezcla, el valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del agua resultante de la mezcla ocurre en el gráfico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $1/\text{Sr}$ sobre una línea formada por los dos miembros.

La Fig. 1.1 es una síntesis de los fenómenos que pueden afectar el cociente $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial de un fluido. Los círculos de color gris representan aguas cuyos valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ corresponden a una mezcla entre dos tipos de aguas diferentes A y B. Los círculos de color negro podrían resultar de una mezcla con otro tipo de agua o ser afectados por otros procesos como la evaporación, precipitación de minerales o la lixiviación de rocas y minerales isotópicamente distintos. La precipitación de minerales y

la evaporación no modifican los cocientes $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, pero si afectan las concentraciones absolutas de Sr.

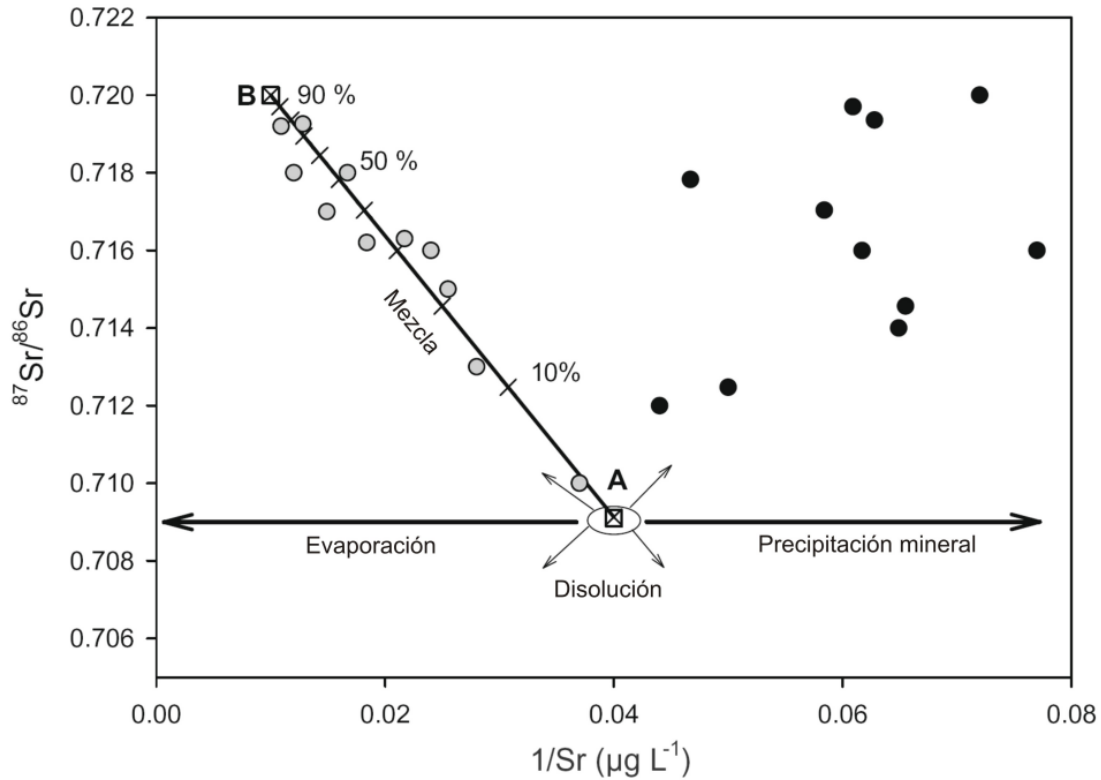


Fig. 1.1. Esquema que ilustra los fenómenos que afectan el valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial de un agua (ver explicaciones en el texto) (Figura de Shand et al., 2009).

1.2.4. Tierras raras

El término tierras raras, en inglés '*Rare Earth Elements*', incluye 15 elementos metálicos litófilos del número atómico 57 (La) al 71 (Lu). Se usan generalmente las iniciales del término inglés 'REE' por comodidad. Debido al aumento leve de su radio iónico con el número atómico y al carácter coherente de las REE, se comportan como un grupo vinculado durante los procesos geológicos. Por lo tanto, tienen muchas aplicaciones en los estudios petrológicos, pero también en los estudios hidrogeológicos, dado que permiten la caracterización de los procesos de interacción agua-roca (Johannesson et al., 1997; Wood, 2003).

Michard (1989) observó por primera vez en su estudio de los fluidos geotérmicos de Italia, Dominica, Valles Caldera y Salton Sea, que el pH ejerce un control mayor en las concentraciones disueltas de REE. A pH más bajos, las concentraciones de REE disueltas son más altas. Este hecho se entiende fácilmente: un pH bajo aumenta la solubilidad de los minerales y reduce los procesos de adsorción, y eso es independiente de la temperatura y del tipo de roca. Esta dependencia del pH fue confirmada en diversos estudios (Lewis et al., 1997; Shannon et al., 2001; Wood, 2003; Takano et al., 2004; Gammons et al., 2005; Wood, 2006; Sanada et al., 2006; Varekamp et al., 2009). Las aguas ácidas de tipo ASC y AS suelen entonces ser muy enriquecidas en REE mientras las aguas de tipo neutro-cloruro y neutro-bicarbonato tienen concentraciones de REE en el límite de detección. La Tabla 1.3 es una compilación de datos de concentraciones de REE en varios lagos cratéricos (Takano et al., 2004). Se observaron concentraciones hasta más de 4000 µg/l en REE total para las aguas ultra-ácidas de tipo ASC del volcán Kawah Ijen.

Wood (2003) señaló también que las concentraciones de REE pueden ser afectadas por adsorción o co-precipitación durante la separación líquido-vapor. El aumento del pH durante la separación de fases debido a la pérdida de volátiles ácidos disminuye la solubilidad de los minerales que contienen las REE y aumenta los fenómenos de adsorción. Efectivamente, las muestras de depósitos tipo 'sinter' presentan concentraciones de REE 3 a 5 órdenes de magnitud más grandes que las aguas correspondientes. Las aguas que no sufrieron esta separación están más enriquecidas en REE.

Tabla 1.3. Concentraciones de REE en varios lagos cratéricos y en la roca (Takano et al., 2004). KI, Kawah Ijen; KPH, Kawah Putih; KM, Keli Mutu; KL, Kelut; TW, Teraga Warna; TB, Teraga Bodes; MS, Maly Semiachik; KS, Kusatsu-Shirane; PN, Pinatubo; RP, Ruapehu; PO, Poás; RV, Rincón de la Vieja; CPH, Copahue; JA-3, estándar de roca andesítica.

	KI	KPH	KM	KL	TW	TB	MS	KS	PN	RP	PO	RV	CPH	JA-3d
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l
La	699	59	334	0.415	0.751	0.06	39.9	7.1	22.6	189	339	189	659	9.2
Ce	1710	118	92	0.833	1.23	1.53	129	19.8	56.7	448	683	507	1390	22.4
Pr	212	16	142	0.123	0.145		18.9	2.7	7	55.4	80.8	74.2	183	2.73
Nd	956	63	67	0.473	0.483	1.54	105	14	29	238	335	345	725	12.7
Sm	209	13	164	0.12	0.063		25.7	3.4	5.3	54.7	68.8	79.3	149	3.1
Eu	46	3.9	54	0.031	0.017	0.26	9.8	1.5	1.3	18.3	25.2	25.6	35	0.8
Gd	206	11	220	0.123	0.091	0.58	34	3.9	5.6	60.6	73	85.4	155	3.16
Tb	30	1.5	35	0.011	0.006	0.27	7.3	0.8	1	11.3	12.7	14.7	22	0.53
Dy	18	8.2	214	0.098	0.055	1.34	41.8	4.5	5	64.8	74.5	84.4	114	3.32
Ho	37	1.5	44	0.018	0.012		6.2	0.67	0.78	11	12.7	14.7	22	0.71
Er	11	4	133	0.056	0.034	0.81	24.8	2.7	2.7	37.9	43.7	49	64	2.04
Tm	16		20	0.008	0.004		3.2	0.35	0.36	5	5.9	6.6	10	0.34
Yb	100	3.5	129	0.056	0.03	0.42	19.7	2.2	1.9	32.1	37.9	43.1	62	2.07
Lu	15	0.6	21	0.009	0.005								9	0.31
Total REE	4265	303.2	1669	2.374	2.926	6.81	465.3	63.62	139.24	1226.1	1792.2	1518	3599	63.41
pH	0.2	0.9	0.4	6.5	2.7	?	1.2	1.1	2.7	0.9	0.3	0.3	0.3	
Cl	22146	9800	25100	289	?	?	22146	3275	567	7018	36400	63000	9800	
SO₄	59305	10065	48900	6700	?	?	59305	1796	1389	9477	35700	80000	65400	

El estado de alteración de las rocas encajonantes es también un parámetro importante, ya que influye en el enriquecimiento de tierras raras ligeras (LREE: La, Ce, Pr, Nd, Sm) o en tierras raras pesadas (HREE: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) de los fluidos en comparación con la roca. Las LREE, que son más incompatibles que las HREE, pueden ser liberadas en las aguas ácidas antes que las HREE. La madurez del protolito tiene entonces su importancia. Los fluidos enriquecidos en HREE están relacionados con rocas con cierto nivel de alteración, mientras que las LREE fueron extraídas en etapas previas de la interacción agua-roca (Kikawada et al., 1995). Takano et al. (2004) observaron que los lagos de los volcanes Maly Semiachik, Kusatsu-Shirane y Keli Mutu, donde las rocas volcánicas son muy alteradas debido a la acidez de fluidos, están empobrecidos en LREE. Bozau et al. (2004) añaden que la precipitación o disolución de minerales secundarios conteniendo REE, como anhidrita y yeso, podrían actuar sobre los perfiles de LREE. Wood (2003) descubrió también un empobrecimiento en LREE en las aguas de tipo ácido-sulfato de Waiotopu y de Rotokawa (Nueva Zelanda). Estas aguas presentan perfiles (normalizados a condrita) paralelos a las rocas encajonantes pero con un empobrecimiento en LREE, resultando en un perfil que los autores llaman tipo ala de

gaviota (*'gull-wing'* en inglés). Las alas corresponden a las LREE (La-Sm) y HREE (Gd-Lu) y el cuerpo de la gaviota a la anomalía negativa de Eu (Fig. 1.2). El perfil de las HREE es paralelo al de la roca encajonante mientras el perfil de las LREE está más empobrecido que la roca. La anomalía negativa de Eu refleja en este caso la anomalía negativa de las rocas. Wood (2006) constató que generalmente, las aguas con pH entre 2-4 (agua tipo ácido sulfato o *'steam-heated'*) presentan el perfil tipo ala de gaviota con el empobrecimiento en LREE mientras las aguas más ácidas no sufren este fraccionamiento y tienen perfiles paralelos a la roca.

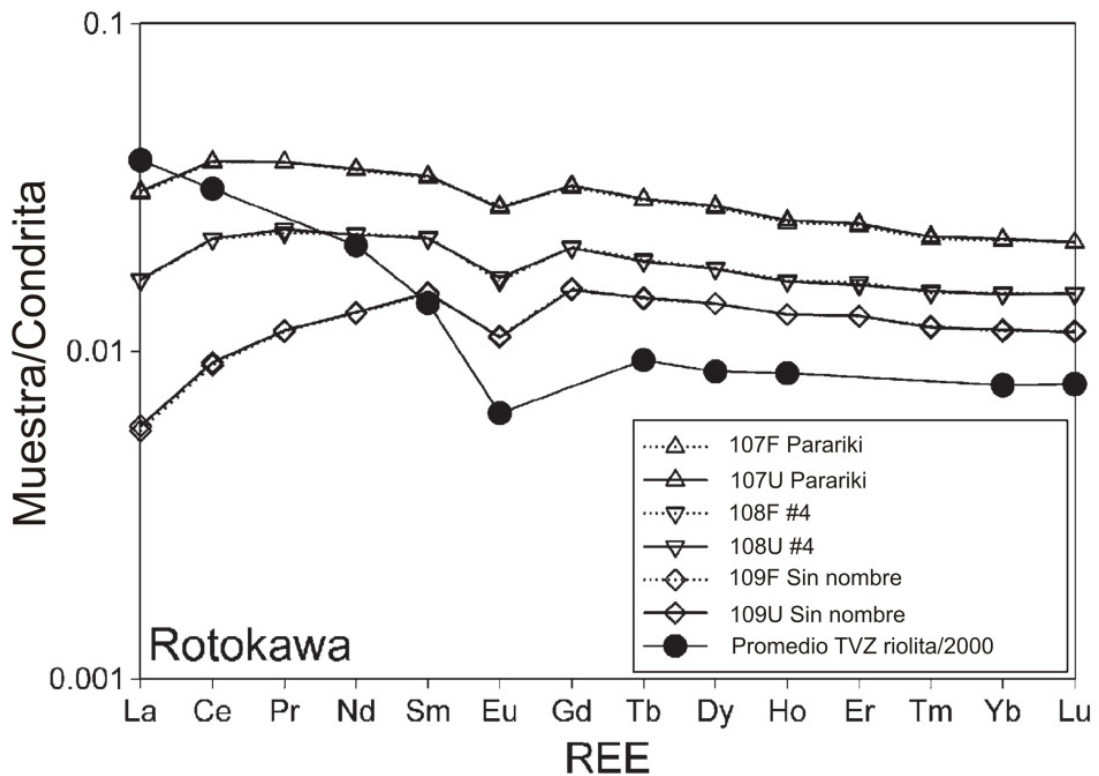


Fig. 1.2. Perfiles de REE normalizados a la condrita para las aguas ácidas-sulfatas de Rotokawa. F y U para muestras filtradas y no filtradas (Wood, 2006).

La temperatura no parece tener un papel significativo en la distribución de las REE. Sin embargo, a temperaturas altas (>230°C), se encuentran anomalías positivas en Eu en las aguas relacionadas al estado 2+ del Eu. Tales anomalías fueron encontradas en las aguas de tipo neutro-cloruro de la Champagne Pool en Waiotapu, Nueva Zelanda (Wood, 2003). Estas aguas presentan una temperatura importante a profundidad (300 °C) y una

importante anomalía positiva de Eu (Wood, 2003). La misma anomalía positiva es observada en los sistemas hidrotermales submarinos con fluidos con temperaturas superiores a 250°C. En estos fluidos, el Eu está en su estado de oxidación 2+, estado más soluble que el 3+ (Wood, 2003). Michard (1989) encontró también anomalías positivas importantes de Eu en los fluidos de Mofete, en los campos Flégreos (pH = 5.66) y en los fluidos del Salton Sea (pH = 5.7). Sverjensky (1984) relacionó las anomalías de Eu a las condiciones redox de las aguas: anomalías negativas corresponden a un ambiente oxidado y anomalías positivas a fluidos reducidos.

1.3. Contexto tectónico y geología del volcán Chichón

El Chichón está ubicado en la parte norte-oeste del estado de Chiapas, a 80 kilómetros de la ciudad de Villahermosa. Es el edificio volcánico más joven (370 ka; Layer et al., 2009) del Arco Volcánico Chiapaneco (AVC), ubicado entre del Cinturón Volcánico Transmexicano (CVTM) y el Arco Volcánico Centroamericano (AVCA). El Chichón se encuentra a 300-330 km de la Trinchera Mesoamericana (TMA), donde la Placa de Cocos subduce a una profundidad de 200-220 km (Manea y Manea, 2008). Las rocas eruptadas por El Chichón son de composición traquiandesítica enriquecida en K, comparadas con las rocas calco-alcalinas de los otros volcanes del AVC, CVTM y AVCA (García-Palomo et al., 2004). Además, el Chichón está separado de los demás volcanes del AVC por una brecha de más de 100 km. La ubicación particular del Chichón y su composición singular fueron atribuidas a la fusión parcial de la Placa de Cocos en subducción por debajo de la Placa de América del Norte, interactuando con el manto y la corteza (Luhr et al., 1984; Tepley et al., 2000; Espíndola et al., 2000; García-Palomo et al., 2004). Nixon (1982) propone como explicación una tectónica de extensión asociada al punto de unión triple entre las placas de Norte-América, Cocos y del Caribe (Fig. 1.3).

Manea y Manea (2006 y 2008) relacionan el origen del volcán con la dorsal de Tehuantepec, cuya prolongación en el continente intercepta a El Chichón (Fig. 1.3). La dorsal separa la Placa de Cocos en dos partes con edades y velocidades de subducción

distintas. Al norte de esta dorsal, la placa de Cocos presenta edades de 10 a 16 Ma con velocidades de subducción de 6.46 cm/año, mientras que al sur, las edades varían entre 15 y 26 Ma con velocidades de 7.05 cm/año (Manea et al., 2003; Manea et al., 2005; Manea y Manea, 2008). Esta dorsal muestra una alta serpentinización correlacionada con una anomalía magnética significativa. La deshidratación de la serpentina durante la subducción de la dorsal de Tehuantepec libera importantes cantidades de agua permitiendo la fusión del manto por debajo del volcán Chichón, explicando su posición geográfica aislada en contraste a los otros volcanes del AVC. El enriquecimiento en K de las rocas del Chichón se pueden entender por el hecho de que los fluidos liberados por la deshidratación de la dorsal presentan un enriquecimiento en álcalis debido a la afinidad de estos elementos por la fase fluida (Manea y Manea, 2008).

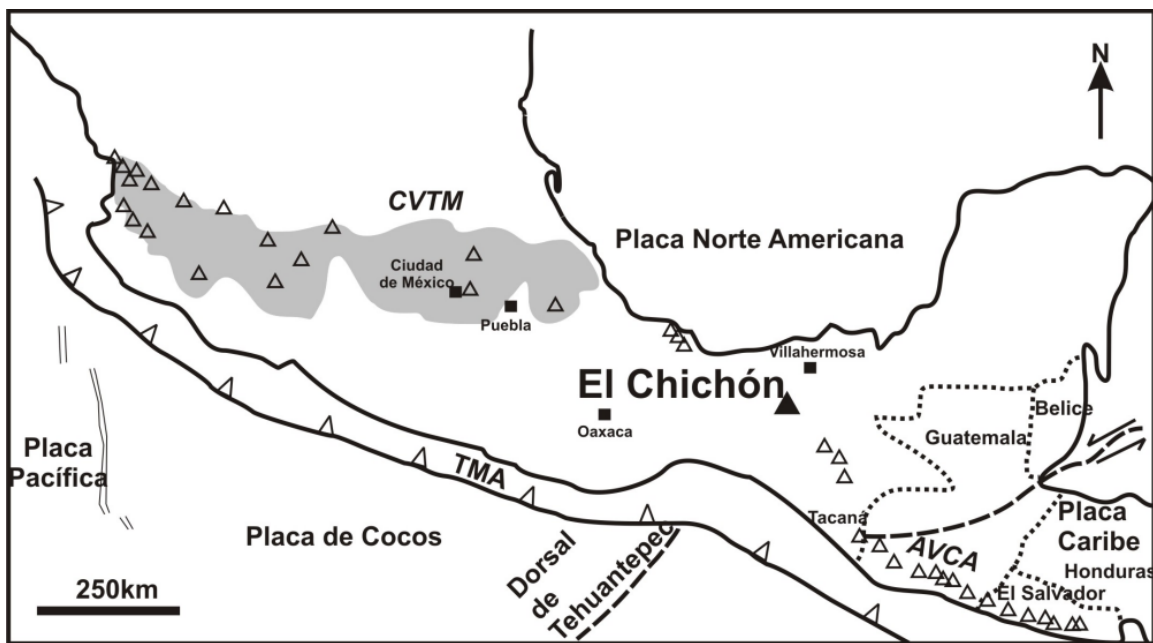


Fig. 1.3. Localización del volcán El Chichón y su contexto tectónico. CVTM: Cinturón Volcánico Transmexicano, AVCA: Arco Volcánico Centroamericano, AVC: Arco Volcánico Chiapaneco, TMA: Trincher Mesoamericana (modificada según García-Palomo et al., 2004).

La geología del volcán Chichón fue descrita por Cañul et al. (1983), Duffield et al. (1984), García-Palomo et al. (2004), y más recientemente por Layer et al. (2009) y Macías et al. (2010). El Chichón es un edificio volcánico complejo de baja altura (1150 m snm) constituido de varias domos y depósitos piroclásticos. Seis unidades principales

fueron detectadas correspondiendo a periodos de actividades distintas. En orden cronológico, se distinguen las unidades siguientes: Pre-Somma (>370 ka), Somma (276 ± 6 ka), el domo SO (217 ± 9 ka), el domo NO (97 ± 10 ka), el cono de tobas Guayabal (<10 ka), y el cráter de 1982 (Duffield et al., 1984, Layer et al., 2009). Todas estas unidades tienen una composición muy similar tipo traquiandesita enriquecida en K. Macías et al. (2010) reporta por primera vez el domo Cambac ($187 -168$ ka) ubicado en la cabecera del río Cambac (río ASn en nuestro estudio, ver capítulo 3) y los domos Capulín (152 ka) localizados a 4 km al norte-norte oeste del cráter.

El basamento del Chichón está compuesto de evaporitas (anhidrita + halita) de edad Jurásico Superior a Cretácico Inferior, intercalados con calizas dolomitizadas. Estos depósitos fueron encontrados a 2200 m bajo el nivel del mar en pozos de exploración de la empresa petrolera PEMEX (antes de la erupción de 1982), a 7 km al este del volcán. Tienen un espesor superior a 1000 m (Canul y Rocha, 1981; Macías et al., 2011). Las evaporitas son muy abundantes en los primeros 4 km de la corteza de Chiapas y probablemente influyen la composición química de los fluidos hidrotermales del volcán El Chichón (Canal y Rocha, 1981).

Esta unidad de evaporitas está cubierta por calizas masivas dolomitizadas de edad Cretácico Medio a Cretácico Superior y de espesor máxima de 2500 m (Canul y Rocha, 1981; Canul et al., 1983; Duffield et al., 1984; González-Lara, 1994; García-Palomo et al., 2004; Layer et al., 2009; Macías et al., 2010). Encima de los estratos de caliza aparecen capas de lutitas-arenosas y calcáreas de edad Paleoceno al Mioceno Inferior con un espesor aproximado de 2000 m. El volcán El Chichón se encuentra sobre estas unidades terrígenas. Además, los manantiales termales del volcán ubicados en el flanco sureste a noroeste aparecen en el contacto entre estas unidades terrígenas arcillosas y los depósitos volcánicos del volcán. En algunas partes del volcán, incluyendo los pliegues al norte del volcán, se observa por arriba estratos de areniscas y lutitas del Mioceno con un espesor calculado de 300 m (Macías et al., 2010). La Fig. 1.4 sintetiza esta sucesión de rocas sedimentarias y volcánicas de la zona del volcán Chichón. La unidad Holoceno comprende los depósitos de la erupción de 1982, así como de las erupciones previas del

volcán. Durante los últimos 8 mil años, se identificaron 11 erupciones distintas depositando flujos piroclásticos, depósitos de caída y oleadas piroclásticas, con edades de 7300, 3700, 3100, 2500, 2000, 1900, 1600, 1500, 1250, 900 y 550 años antes del presente (Espíndola et al, 2000)

El basamento sedimentario por debajo del Chichón está plegado y constituye el sinclinal Buena Vista, limitado por el anticlinal La Unión al este y el anticlinal Caimba al oeste. Además, toda el área alrededor del volcán está afectada por tres sistemas de fallas: fallas laterales izquierdas E-O, cuya falla de San Juan pasa por el volcán; el sistema de fallas normales Chapultenango de orientación N45°E crea un semigraben por debajo del volcán; las fallas laterales derechas NNO-SSE (García-Palomo et al., 2004). Una nueva falla normal llamada 'Chichón-Catedral' fue recientemente descubierta (Mazot et al., 2011; Macías et al., 2010). Esta falla de orientación NNO-SSE y de geometría sub-vertical podría ser la estructura principal que controla la actividad volcánica e hidrotermal del Chichón, ya que pasa por los manantiales termales Agua Caliente y Agua Salada, el cráter, y el domo NO. El mapa geológico de Layer et al. (2009) sintetiza las principales unidades y estructuras del Chichón (Fig. 1.5). Es notorio en este mapa que el domo NO presenta una estructura de colapso abierta hacia el NO. También se observa la estructura del cráter del cono de toba Guayabal.

Antes de la erupción de 1982, el magma traquiandesítico del Chichón estaba casi saturado en agua a una temperatura de 800-850 °C, con una presión de ~2000 bares y una profundidad correspondiente de 6 – 7 km (Luhr, 1990). De acuerdo a datos sísmicos, Jiménez et al. (1999) afirman que la cámara magmática, si existe, tendría una profundidad de más de 8 km. Por lo tanto, el cuerpo magmático profundo del Chichón está muy probablemente ubicado en el basamento sedimentario constituido de calizas y evaporitas. El alto contenido en anhidrita magmática (>2% en peso) de los depósitos de la erupción de 1982 probablemente corresponden a una asimilación por el magma de estas rocas sedimentarias (Rye et al., 1984).

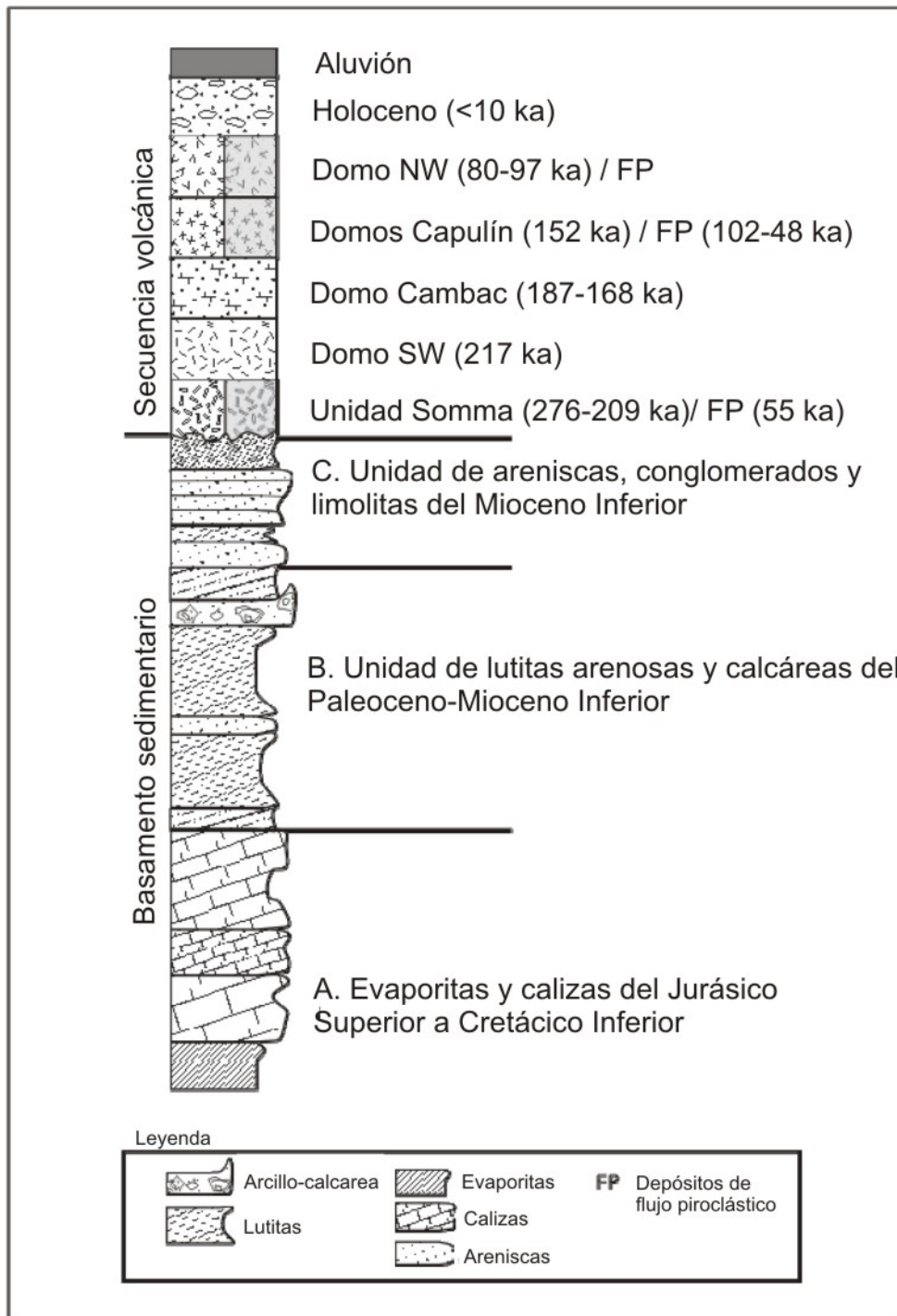


Fig. 1.4. Columna litológica de las unidades sedimentarias y volcánicas del área del volcán Chichón (Macías et al., 2010).

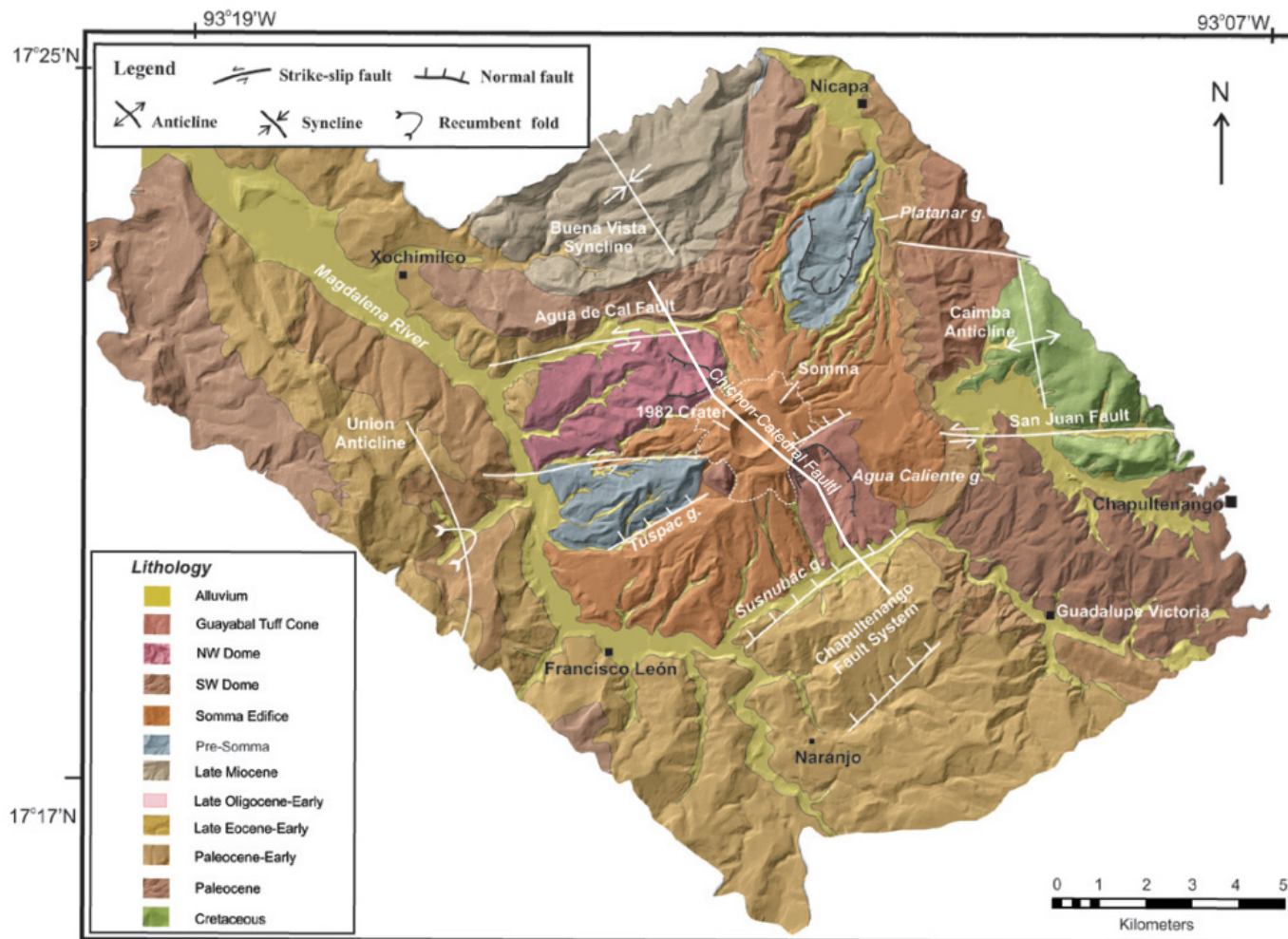


Fig. 1.5. Mapa geológico del área alrededor del volcán Chichón sobre un modelo digital de elevación. Figura tomada de Layer et al. (2009) en la cual se añadió la recién descubierta falla Chichón-Catedral según Macías et al. (2010).

1.4. Manifestaciones hidrotermales

Los trabajos previos a la erupción del Chichón de 1982 mencionan un cráter de ~2km de largo con dos domos andesíticos y una actividad fumarólica intensa (Müllerried, 1933; Molina-Berbeyer, 1974; Damon y Montesinos, 1978; Templos et al., 1981). El grupo de manantiales ‘Agua Caliente’ (abreviación AC) fue identificado por primera vez en el flanco sureste del volcán por Molina-Berbeyer (1974) con una temperatura de 71 °C y un contenido en Cl hasta 456 mg/l (Fig. 1.6).

Durante el año siguiente a la erupción, Casadevall et al. (1984) reportó para el lago recién aparecido después de la erupción, un pH de 0.56, temperatura de 56 °C y un alto contenido en elementos disueltos (STD = 34,046 mg/l; 24030 mg/l Cl). Luego siguieron varios trabajos durante el periodo de 1983 a 2008 (Armienta y De la Cruz-Reyna, 1995; Taran et al., 1998; Armienta et al., 2000; Taran et al., 1998; Tassi et al., 2003; Rouwet et al., 2008; Taran et al., 2008). A continuación se presenta un resumen muy breve de estos trabajos sobre la geoquímica de las aguas del Chichón, dado que una compilación muy completa ya fue presentada en el trabajo doctoral de Rouwet (2006).

Desde los años 90, el pH del lago ha permanecido bastante constante (2.1-2.65) así como la temperatura (25-36 °C). Su volumen y salinidad han variado significativamente con el tiempo (35000-527000 m³; Cl: ~0-12250 mg/kg), sin tener una relación directa con la precipitación (~4,000 mm/año). Estas variaciones están relacionadas a la actividad de un grupo de manantiales ubicados en la orilla noreste del lago: los manantiales ‘*Soap Pool (SP)*’. En el resto del trabajo se usara la abreviación SP para referir a este grupo de manantiales (Fig. 1.6).

Estos manantiales fueron descubiertos por primera vez en 1995 y reportados en Taran et al. (1998). Presentan un compartimiento cíclico, alternando periodos de descarga de aguas salinas hacia el lago y periodos de exhalación de vapor (Rouwet et al., 2004).

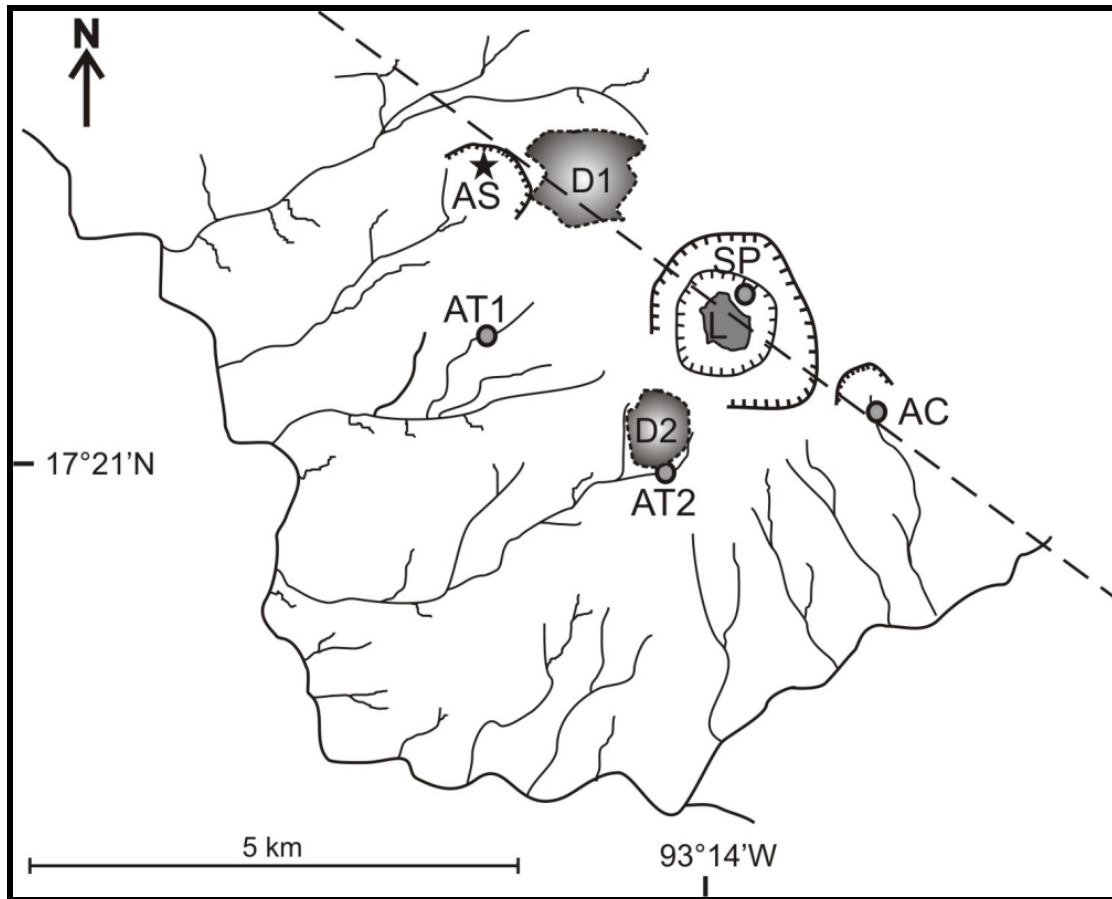


Fig. 1.6. Mapa con la ubicación de los manantiales termales AC, AT1, AT2, AS, SP y del lago (L) del volcán Chichón. D1 y D2: domos NO y SW. Estructuras alrededor del lago (de adentro hacia afuera): bordes de los cráteres del 1982 y 'Somma'. Estructuras alrededor de los manantiales AC y AS: cráter en forma de herradura del cono de toba Guayabal; estructura de colapso del domo NO. Línea en guiones: Falla Chichón-Catedral.

Las aguas descargadas por estos manantiales tienen un pH casi neutro con temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua. La salinidad de los manantiales SP está en constante disminución pasando de 11780 mg/l Cl en 1995, a un contenido de 4118 mg/l Cl en 2004.

Rouwet et al. (2008) interpretan esta evolución como debida a la dilución progresiva por las aguas meteóricas del acuífero que alimenta los manantiales SP. Interpolando la concentración de Cl del SP en el año 1983, se llega a una concentración para los

manantiales SP hipotéticos de 24000 mg/l, similar a la del lago formado después de la erupción. Los mismos autores sugirieron que los manantiales SP eran alimentados por un acuífero constituido por el lago formado después de la erupción de 1982. Este lago posiblemente habría sido enterrado por derrumbes posteriores a la erupción y estaría desde entonces diluido por las aguas meteóricas, explicando la tendencia a la dilución del Cl (Rouwet et al., 2008).

Cuando los manantiales SP descargan vapor puro, el lago tiene una composición más diluida y de tipo ácido-sulfato o '*steam-heated*', es decir una composición resultado de la condensación de vapores hidrotermales. La oxidación del H₂S es responsable de la acidez del lago. Al contrario, cuando los manantiales SP están descargando agua (flujo promedio de 10 l/s), el lago se vuelve más salino y su contenido en Cl se acerca al de los manantiales SP (Rouwet et al., 2008). Otros manantiales (principalmente de composición tipo '*steam-heated*') están presentes también en el cráter pero su descarga total no es significativa para influir la química del lago (Taran et al., 1998; Taran y Rouwet, 2008).

Fuera del cráter, cuatro grupos de manantiales fueron observados antes del inicio de este trabajo doctoral (Taran et al., 1998; Tassi et al., 2003; Rouwet, 2006; Taran et al., 2008). Están todos ubicados en los flancos sureste a noroeste a una altura de 600-650 metros snm, en barrancas profundas y de acceso difícil debido a una importante vegetación tropical (Fig. 1.6). El surgimiento de las aguas aparece en el punto de contacto del basamento sedimentario (lutitas-arenosas y calcáreas) y las rocas volcánicas. De este a oeste se encuentran los manantiales: Agua Caliente (AC), Agua Tibia 2 (AT2), Agua Tibia 1 (AT1), Agua Salada (AS) (Fig. 1.6). Los manantiales AC-AT1-AT2 son los más cercanos del cráter (< 1 km) y los AS los más lejanos (~ 2.2 km). Hay que señalar que los manantiales AT2 están ubicados al pie del domo suroeste y que los manantiales AS emergen adentro de una barranca correspondiendo a una estructura de colapso del domo NO. El manantial AC está ubicado en una barranca en forma de herradura relacionada al cráter del cono de toba Guyabal (Garcia-Palomo et al., 2004). La falla regional '*Chichón-Catedral*', también representada en la Fig. 1.6, pasa a través de los manantiales AC, del cráter, de los manantiales AS y del domo NO.

Los manantiales AC, AT1, AT2 son de tipo neutro-cloruro con concentraciones significativas de Ca y SO₄. El contenido de cloro de AC y AT1 varía entre 1565 y 2330 mg/l y ha permanecido estable en el tiempo así como el pH (~7) y la temperatura alrededor de 60-70 °C. Los manantiales AT2 están más diluidos con concentraciones de Cl de 583 a 1574 mg/l. La concentración en sulfatos en las aguas AC-AT1 varían de 385-781 mg/l mientras AT2 tiene un contenido más alto, entre 618-984 mg/l. En cuanto al contenido de Ca, el rango observado en AC, AT1 y AT2 es similar y entre 352 y 666 mg/l. Los manantiales AS son de tipo ácido-sulfato-cloruro a neutro-sulfato-cloruro: pH 2.15-5.46, 4162-10003 mg/l Cl, 162-665 mg/l SO₄, 272-1181 mg/l Ca y temperatura máxima de 78°C. El pH ácido de las aguas del grupo Agua Salada (AS) se explica por la oxidación superficial del H₂S.

Usando diagramas de mezcla Cl vs. iones, y en particular Cl vs. Mg-Ca-Na-B-Br, Taran et al. (2008) identifican dos tendencias en las aguas del Chichón: una para las aguas AS y la otra para las aguas AC-AT1-AT2 y SP-Lago. Estas dos tendencias probablemente corresponden a fuentes de agua distintas. El cociente Cl/Br para las aguas AS es cercano a los valores observados en el agua del mar y dentro del rango observado para las evaporitas. Una fuente importante de Cl podría provenir de las evaporitas ubicadas por debajo del edificio volcánico. El cociente Cl/Br de las otras aguas es superior a 1000, lo que corresponde a aguas en contacto con rocas volcánicas (Taran et al., 2008).

Existe un tipo adicional de aguas en El Chichón: las aguas rojas (AR). Son llamadas 'rojas' debido a que presentan depósitos de oxi-hidróxidos. No son consideradas como aguas termales, dado su baja temperatura (23-25 °C) y su hidrología superficial. Taran et al. (1998) describen su composición como debida a la lixiviación superficial por las aguas meteóricas de los depósitos piroclásticos de la erupción de 1982. Estos depósitos se volvieron famosos por contener > 2 % en peso de anhidrita magmática (Luhr et al., 1984). Por lo tanto, las aguas rojas tienen altas concentraciones en Ca y SO₄ (hasta 2000 mg/l SO₄) con un cociente molar Ca/SO₄ de 1:1 (Taran et al., 1998). Su contenido en Cl y otros elementos mayores es mucho más bajo que el de las aguas termales.

Los valores isotópicos en $\delta^{18}\text{O}$ y δD de los manantiales del Chichón así como del lago fueron descritos por Taran et al. (1988), Taran et al. (2008) y Rouwet et al. (2008). Se resume brevemente lo que se concluyó en estos estudios.

La composición isotópica de las aguas meteóricas del Chichón (línea de agua meteórica local, AML) está descrita por la relación:

$$\delta\text{D} = 8. \delta^{18}\text{O} + 13 \quad (3.2)$$

Esta relación describe un desplazamiento ligeramente negativo en $\delta^{18}\text{O}$ comparado con la línea meteórica global (Taran et al., 2008). Los manantiales AC-AT caen en general en la línea AML (valor promedio del agua meteórica = $\delta^{18}\text{O} = -4$, $\delta\text{D} = -20$) aunque algunas muestras presentan un desplazamiento positivo de $\delta^{18}\text{O}$ de $\sim 2\%$. Según Taran et al. (2008), este desplazamiento resulta de la interacción agua-roca. Los manantiales AS tienen valores de δD similares a las aguas AC-AT1-AT2 pero con un desplazamiento positivo de oxígeno más marcado ($\sim 3.5\%$). Este desplazamiento está relacionado con el enriquecimiento de Cl e interpretado por la mezcla de las aguas AS con un miembro final rico en Cl caracterizado por un valor de $\delta^{18}\text{O}$ más positivo (Taran et al., 2008).

La composición isotópica del lago y sus variaciones en el tiempo ($\delta^{18}\text{O} = -4.44 \leftrightarrow 7.3$, $\delta\text{D} = -24 \leftrightarrow 29.7$) resultan de una combinación de procesos de evaporación, de dilución con agua meteórica y de mezcla con las aguas de los manantiales SP (Taran y Rouwet, 2008). Cuando los manantiales SP descargan puro vapor, la composición isotópica del lago corresponde a la del agua meteórica afectada por evaporación. Los manantiales SP tienen valores muy constantes en el tiempo de $\delta^{18}\text{O}$ de $\sim 1.5 \pm 1.5\%$, con valores variables de δD de -12 a 8% .

Las emisiones de gas en el volcán El Chichón son varias y se manifiestan principalmente en el cráter en forma de gases burbujeantes en el lago, de manantiales y charcos burbujeantes ('mud pool') y de fumarolas de baja temperatura ($< 99^\circ\text{C}$). Fuera del cráter, el único lugar donde se observaron gases es en el manantial AC donde se manifiesten en

forma de gas burbujeantes (Taran et al., 1998; Rouwet, 2006; Mazot et al., 2010). Sin embargo, se encontraron por primera vez durante este estudio gases burbujeantes en el manantial AS, así como una fumarola de baja presión. La composición de estos gases burbujeantes se presenta en el capítulo 3.2 y es comparada con los demás gases del volcán.

2. Metodología

2.1. Métodos de campo

2.1.1. Muestreo de aguas

Las muestras de agua del Chichón fueron pasadas por filtros 'MILLIPORE' de 0.45 μm y almacenadas en botellas de plástico de 250 ml para los aniones y en frascos ultrapuros 'HDPE' Nalgene de 50 ml para la obtención de los cationes y elementos traza. A estos frascos se les añadió 2 % de ácido HNO_3 ultrapuro para evitar la precipitación de los cationes. De manera simultanea al muestreo se midió la temperatura (± 0.1 °C), el pH (± 0.05 unidad) y la conductividad ($\pm 2\%$) con un multímetro marca 'Orion'. El aparato se calibró antes de cada jornada de campo con estándares de pH 4 y 7 y una solución de NaCl de conductividad de 1400 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Durante este trabajo doctoral, se efectuaron 10 campañas de muestreo en el volcán El Chichón.

2.1.2. Muestreo de gases

Se realizó el muestreo del gas burbujeante del manantial Agua Salada (AS) en Noviembre 2009 y 2010. Para ello, se pone un embudo en la salida del gas burbujeante. Se conecta el embudo a una manguera que está cerrada en su otro extremo con una pinza. Hay que asegurarse que el embudo y la manguera no contengan aire y por lo tanto, se llenan antes del muestreo con agua del manantial. Se deja pasar un tiempo para que el gas se acumule en el embudo y permitir la expulsión del agua contenida en la manguera. Luego, se conecta la manguera a un frasco de Giggenbach o a un frasco pequeño de 15 ml.

El frasco de Giggenbach es un frasco de vidrio de 250-350 ml con dos salidas y una llave (Fig. 2.1; Giggenbach y Goguel, 1989). Antes del muestreo, el frasco se llena con 40 ml de una solución de NaOH de 4N. Luego, se realiza el vacío en el frasco con una bomba y se pesa el frasco. Durante el muestreo, se asegura que las dos salidas del frasco estén libres de aire rellenándolas con agua. Consecutivamente, se tapa una de las dos salidas con una tapa de hule, se conecta la otra a la manguera y se abre la llave para dejar entrar el gas del manantial. Los gases ácidos (CO_2 , H_2S , SO_2 , HCl , HF) se absorben en la solución de NaOH y los gases permanentes (N_2 , O_2 , H_2 , CO , CH_4 , Ar , He , Ne) van poco a poco a reemplazar el vacío del frasco. Este muestreo permite la separación de los gases ácidos de los inertes y por lo tanto la acumulación de los gases permanentes, lo que facilita el análisis de la composición isotópica del metano y de los gases nobles.

Los frascos pequeños de 15 ml se rellenan de agua antes del muestreo y se conectan a la manguera bajo el agua (para evitar la contaminación con aire). Estos frascos permiten el muestreo de los gases secos (sin vapor de agua) y son muy útiles para el análisis de isótopos estables.

Para el muestreo del gas burbujeante de Agua Salada se tomaron 2 frascos de Giggenbach y 3 frascos pequeños para asegurar la calidad de los resultados.



Fig. 2.1. Muestreo del gas burbujeante de AS con el frasco de Giggenbach en Junio-2010.

2.1.3. Mediciones de caudales de los manantiales y de los ríos

Los manantiales termales de los flancos SE a NW del Chichón están ubicados, en su mayoría, en barrancas profundas y de difícil acceso debido a la abundante vegetación. Aunque se ha explorado la mayor parte de las barrancas del Chichón, es imposible estimar el caudal total de un grupo de manantiales sin usar un método que permita una integración global de los caudales. Además, muchos manantiales se manifiestan como infiltraciones a través de los depósitos piroclásticos y hacen difícil una estimación precisa de sus descargas.

Las aguas descargadas por estos manantiales forman ríos cuyos caudales varían durante la temporada húmeda y seca. Sin embargo, los caudales de los manantiales termales varían de manera poco significativa como lo ha indicado el contenido en Cl casi constante de los manantiales más calientes, independientemente de la temporada (Tassi et al., 2003; Rouwet, 2006; Taran et al., 2008).

El método usado en este trabajo para calcular la descarga total o efectiva de agua (Q) de un grupo de manantiales es el '*Chlorine-inventory method*' de Ellis y Wilson (1955), que ha sido usado en otros trabajos (Fournier, 1989; Pilipenko, 1989; Mariner et al., 1990; Ingebritsen et al., 2001; Taran, 2009). El método consiste en medir de manera simultánea los caudales y la composición química de los ríos en una estación de muestreo definida. El caudal efectivo de cada grupo de manantiales del Chichón se obtuvo por medio de mediciones de los caudales de los ríos provenientes de los manantiales antes de su confluencia con el Río Magdalena. El valor de Q (l/s) se calcula dividiendo el flujo en Cl (g/s) de un río por la concentración máxima en Cl observada en el grupo de manantiales correspondiente (g/l).

Se usó un medidor de corriente '*Gurley modelo 1100*' para medir los caudales de los ríos (Figs. 2.2 y 2.3). Este trabajo de campo se realizó en abril y junio de 2008. Las mediciones y cálculos fueron realizados según la metodología de Rantz (1982). Cada sección de río fue dividida entre 6-8 perfiles verticales y en cada perfil se realizaron entre

3 y 5 medidas, dependiendo de la profundidad del río; lo que corresponde al menos a 30 medidas de corriente en cada sección (Fig. 2.3B). Se realizó una doble integración para obtener el caudal total del río:

$$V = \frac{1}{P_j} \int_0^{P_j} V \cdot dP \quad (2.1)$$

$$U = \frac{1}{L} \int_0^L V_j \cdot dL \quad (2.2)$$

Algunas secciones de río fueron medidas dos veces permitiendo la estimación del error relativo que no excede del 5%.

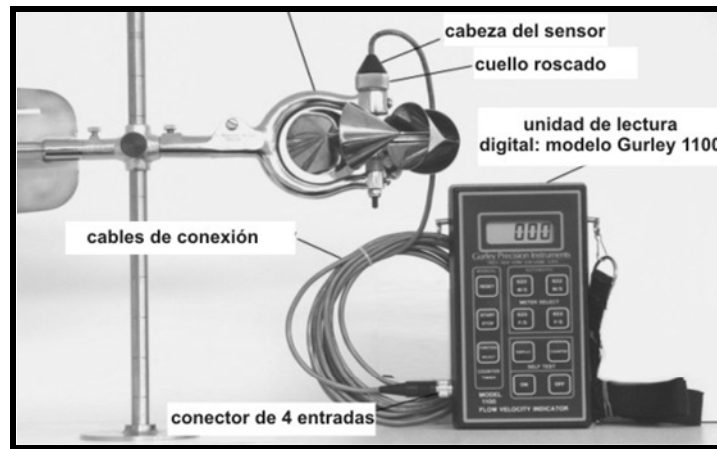


Fig. 2.2. Medidor de corriente Gurley modelo 1100 que incluye una hélice y una unidad de lectura digital.

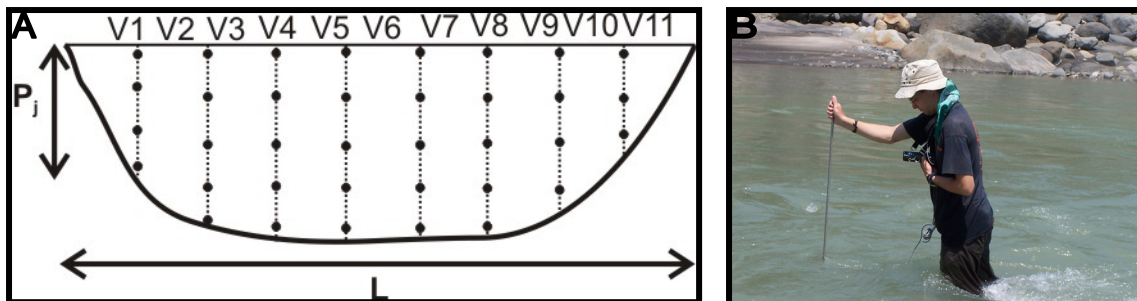


Fig. 2.3. A. Sección típica de mediciones de flujos de un río, ancho L y profundidad P, con 8 verticales (V) divididas entre 3 y 5 puntos de medición. B. Medición del flujo de agua del Río Magdalena (Junio, 2008).

2.1.4. Instalación de la estación meteorológica y de las sondas en el cráter

Se instaló en Noviembre de 2010 una estación meteorológica automática marca 'Vaisala', justo en la Colonia Volcán que está situada a 5 km al este del cráter del volcán Chichón (Fig. 2.4). No se instaló en el mismo volcán para evitar riesgos por vandalismo.

La estación meteorológica lleva un multisensor 'WXT 520' para medir la dirección y la velocidad del viento con tecnología ultrasónica, la temperatura y humedad relativa del aire, la presión barométrica y la cantidad de precipitación, así como un sensor de radiación solar. El *datalogger* 'QML201B' permite la adquisición y la grabación de datos cada 10 minutos en una memoria interna. Los datos de la memoria interna pasan a una memoria externa de 256 MB al inicio del día y pueden ser guardados hasta 6 meses. La estación cuenta con una batería de 12 Volts alimentada por un panel solar 10 W. El *datalogger* y la batería se encuentran en una caja de acero inoxidable amarrada a un mástil de 2 m de altura. La descarga de datos se hace manualmente con un cable serial y el software 'MAWS Terminal 6.0'. El rango de valores, la precisión y resolución de los diferentes sensores de la estación meteorológica se encuentran en la Tabla 2.1.

Se instalaron también en el cráter del volcán El Chichón dos sondas de marca 'Schlumberger': una de tipo CTD adentro del lago para medir la conductividad, temperatura, profundidad (presión) y una de tipo Baro fuera del lago para medir la temperatura y la presión atmosférica, lo que permite hacer una compensación barométrica para el cálculo de la profundidad del lago (Fig. 2.5A). La sonda CTD se amarró a dos cajas (de verduras) de plástico y fue tapada por una tela para evitar la introducción de sedimentos y algas en el sensor. Las dos cajas están amarradas por cuerdas a varias boyas en la superficie del lago. Se usó una lancha para llevar esta instalación a la parte central del lago y sin burbujas (Fig. 2.5B-C-D). Las sondas CTD y Baro fueron programadas para registrar datos cada 4 horas. Se descargaron los datos manualmente con una unidad de lectura óptica y el software 'Diver-Office 2009.1'. El rango de valores, la precisión y resolución de las sondas CTD y Baro están incluidos en la Tabla 2.2.

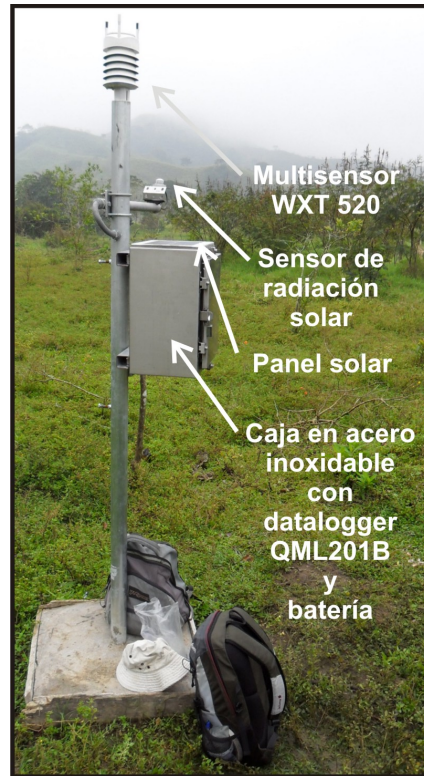


Fig. 2.4. Estación meteorológica automática marca Vaisala con multisensor meteorológico WXT 520, sensor de radiación solar, panel solar y caja en acero inoxidable conteniendo un datalogger QML201B y una batería de 12Volts.

Tabla 2.1. Rango de valores, precisión y resolución de los sensores de la estación meteorológica.

Sensor	Rango	Precisión	Resolución
Dirección del viento	0 a 360 °	± 3 °	1 °
Velocidad del viento	0 a 60 m/s	±0.3 m/s o ± 3 % dentro del rango de medición de 0 a 35 m/s	0.1 m/s
Temperatura del Aire	-52 °C a + 60 °C	± 0.3 °C	0.1 °C
Humedad Relativa	0 a 100 % HR	± 3 % dentro del rango de 0 a 90% HR ±5% dentro del rango de 90 a 100% HR	± 0.1 % HR
Presión Barométrica:	600 a 1100 hPa	± 0.5 hPa (0 a 30 °C) ± 1.0 hPa (- 52 a 60 °C)	0.1 hPa
Precipitación	0 a 200 mm/h	< 5 %	0.01 mm
Radiación Solar	2000 W/m2	< 1 %	100 uV/W/m2

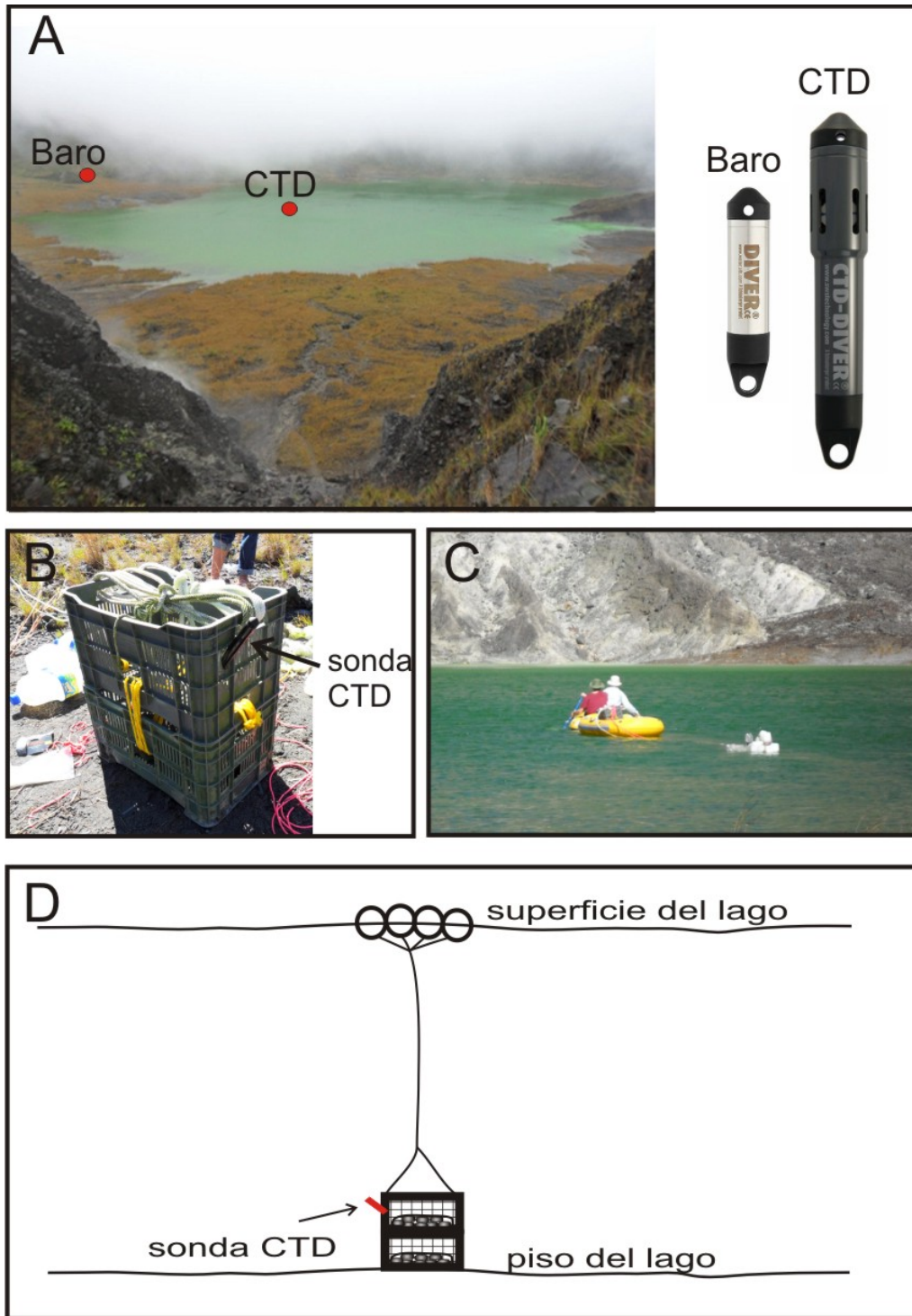


Fig. 2.5. A. Fotografía del cráter del Chichón en Noviembre 2010 con la ubicación de las sondas CTD (en el lago) y Baro (afuera del lago), y las imágenes de estas sondas. B. Sonda CTD amarrada a dos cajas de plástico. C. Instalación de las cajas con sus boyas en el lago. D. Esquema de la instalación de la sonda CTD en el lago.

Tabla 2.2. Rango de valores, precisión y resolución de las sondas CTD y Baro.

Parámetros	Rango	Precisión	Resolución
Conductividad	10 μ S/cm a 120 mS/cm	± 1 %	± 0.1
Temperatura	-20 a 80 °C	± 0.1 °C	0.01 °C
Presion	10 m H ₂ O	± 0.5 cm H ₂ O	0.2 cm H ₂ O

2.2. Métodos analíticos

2.2.1. Elementos mayores

Las concentraciones disueltas de elementos mayores en las aguas del Chichón se midieron por el método de cromatografía líquida en el Departamento de Vulcanología del IGF-UNAM con el apoyo del M.C. Rubén Bernard Romero. El cromatógrafo, modelo *'Metrohm 761 Compact IC'* está equipado con una columna *'Asup-5'* para los aniones (Cl, SO₄, F), y con una columna *'Metrosep C4 100'* para los cationes (Na, K, Mg, Ca). Se usa un eluente 4.8 mmol/L de Na₂CO₃ + 1.5 mmol/L de NaHCO₃ para los aniones y un eluente 1.7 mM de ácido nítrico + 0.7 mmol/L de ácido dipicolínico para los cationes. Las calibraciones cuyas curvas presentaron un factor de correlación R² inferior a 0.99 se volvieron a realizar.

Para asegurarse de la calidad de los resultados durante el tiempo en el cual se completaron los análisis, se preparó un estándar de verificación distinto a la curva de calibración. Este estándar se examina antes de empezar a analizar las muestras y después de entre 5 a 10 muestras para controlar la desviación de las mediciones. Cuando la prueba del estándar de verificación presentó un error superior a 5%, se realizó una nueva calibración (Tabla 2.3). De tal manera que el error sobre los análisis de las muestras puede ser considerado inferior a 5%. El límite de detección es de 0.5 mg/l.

Tabla 2.3. Estándares de verificación para aniones y cationes.

	F	Cl	SO ₄	Na	K	Ca	Mg
Estándar de verificación (mg/l)	3	10	10	10	10	10	10
Análisis de estándar de verificación (mg/l)	3.02	9.99	10.06	10.1	9.6	10.5	10.6
Error absoluto	0.02	-0.01	0.06	0.1	-0.4	0.5	0.6

2.2.2. Boro y sílice

Las concentraciones de boro y sílice disueltas en el agua se midieron con un colorímetro marca 'Hach DR/890', en el laboratorio del Departamento de Vulcanología del IGF-UNAM.

Para el análisis de la sílice, se añadió a la solución el molibdato de amonio para formar el complejo ácido molibdosilícico de color amarillo. Sin embargo, el molibdato de amonio reacciona también con los fosfatos formando complejos molibdofosfóricos. Por lo tanto, se añade el ácido oxálico a la solución para eliminar el ácido molibdofosfórico. La intensidad del color amarillo medido con el colorímetro se debe únicamente al complejo de silicio y permite entonces determinar la concentración de sílice en solución. La longitud de onda para la medición es de 410 nm (Standard Methods, 2005). Anteriormente a la formación del complejo molibdosilícico, se realiza una digestión alcalina para descomponer la sílice polimérica y para poder analizar el sílice total (Pang y Armansson, 2006).

El boro forma complejos con el ácido carmínico (Standard Methods, 1989) y se mide con el colorímetro a la longitud de onda de 610 nm.

Los análisis de sílice y boro también se elaboraron en el laboratorio de Química Analítica del IGF-UNAM (Dr. Maria Aurora Armienta Hernández) con un espectrofotómetro HP-8452A con el fin de comprobar la calidad de los resultados. El rango de error para cada análisis no sobrepasa 5%.

2.2.3. Bicarbonatos

La alcalinidad corresponde a la concentración total de bases que reaccionan con un ácido fuerte (HCl). En el caso de las aguas del Chichón, se considera que la alcalinidad total corresponde a las concentraciones en HCO_3^- y CO_3^{2-} y se midió por titulación con una solución de HCl 0.1M (error < 5 %; Standard Methods, 2005).

2.2.4. Elementos traza y tierras raras (REE)

Los elementos traza, incluyendo las tierras raras, en las aguas del Chichón fueron analizados con el espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente modelo 'Agilent 7500ce' (ICP-MS) del laboratorio de química ultra pura del IG-UNAM (Dr. Juan Pablo Bernal Uruchurtu, M.C. Elena Lounejeva).

Las muestras fueron previamente acidificadas en el campo. El análisis se realizó con diferentes sistemas de introducción: con la cámara de nebulización tipo Scott para los elementos de concentración > 0.1 ng/l y con el sistema de desolvatación 'APEXQ + SPIRO' para el análisis de tierras raras.

Con fines de control de la calidad, el análisis fue duplicado en alícuotas de muestra diluida 10 veces para los elementos en concentración > 1 ppm y en alícuotas pre-concentradas unas 5-10 veces mediante evaporación parcial para los elementos en concentración cercana a los límites de detección.

Los posibles efectos de la deriva instrumental y de matriz durante el análisis fueron controlados utilizando un estándar interno con Indio (In) y Renio (Re) en concentración de 15 ng/ml, introducido al equipo en paralelo con todas las soluciones analizadas, de acuerdo al procedimiento analítico modificado de Eggins et al. (1997). Los datos de la respuesta del equipo (cuentas por segundo, cps) fueron corregidos por las interferencias

de óxidos isobáricos evaluados previamente, especialmente para el rango de masas de tierras raras, y por estándar interno.

Los estándares internacionales de rocas volcánicas naturales (BHVO-1, GSR-2, RGM-1) diluidas hasta 8,000 veces y estándares acuosos certificados (SPEX) fueron utilizados para crear curvas de calibración entre 0.001 ng/g y 5 mg/L con coeficiente de correlación entre 0.98 y 0.999.

Para asegurar la calidad, las muestras se analizaron en paralelo con los materiales de referencia NIST-SRM 1640, SERMIN1, VIDAC18 (Santos et al., 2008), SC REE-1 y PP REE-1 (Verplanck et al, 2001), aseverando una precisión de $\pm 5\%$ evaluada como coeficiente de variabilidad en réplicas del estándar intercalado entre las muestras y $\pm 2-25\%$ de diferencia entre el valor de referencia y el promedio del resultado del análisis. Los límites de detección se evaluaron en varias réplicas del agua desionizada (MiliQ, 18.2 Mega Oms) con 2% v/v de ácido nítrico triple destilado (Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Límites de detección teóricos para los elementos traza y tierras raras (concentraciones en $\mu\text{g/l}$).

Elemento	Limite de detección	Elemento	Limite de detección
Ba	0.005	Pb	0.0005
Co	0.0005	Rb	0.001
Cr	0.0005	Sc	0.005
V	0.0005	Tm	0.0005
Cs	0.0005	Tb	0.0005
Hf	0.005	Dy	0.0005
Nb	0.001	Ho	0.0005
Ni	0.002	Er	0.0005
Th	0.0005	La	0.0005
U	0.0005	Ce	0.0005
Y	0.0005	Pr	0.0005
Yb	0.0005	Nd	0.0005
Lu	0.0005	Sm	0.0005
Zr	0.0005	Eu	0.0005
Sr	0.001	Gd	0.0005
Ta	0.0005	Tb	0.0005

Algunas muestras fueron también analizadas en el *'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia'* de Palermo (INGV-Palermo) con un ICP-MS *'Agilent 7500ce'* para controlar la calidad de los resultados.

La concentración de tierras raras de un yeso muestreado en el manantial Agua Salada (AS) también fue analizada. Para tal efecto, se disolvió una cierta cantidad (7.73 .10⁻³ mol/) de este yeso en agua ultrapura acidificada con 2% de HNO₃ ultrapuro para tener una concentración disuelta en Ca y SO₄ del mismo orden de magnitud que en el agua AS, con el fin de permitir una comparación directa de los perfiles de tierras raras del yeso y de los manantiales AS.

2.2.5. Isótopos de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) e hidrógeno (δD)

Los isótopos de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) e hidrógeno (δD) en aguas, se midieron también con el espectrómetro de masas *'Finnigan MAT 253'* del IG-UNAM (M.C. Edith Cienfuegos Alvarado, M.C. Pedro Morales Puente). Para cada una de las muestras, se realizaron al menos dos análisis para asegurar la calidad del resultado. Los datos isotópicos están expresados en forma de $\delta^{18}\text{O}$ y δD (‰) que corresponden a las relaciones:

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{muestra}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} \times 1000\text{‰} \quad (2.3)$$

$$\delta\text{D} = \frac{(\text{D}/\text{H})_{\text{muestra}} - (\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}}{(\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}} \times 1000\text{‰} \quad (2.4)$$

Donde SMOW es el estándar usado para las aguas (*'Standard Mean Ocean Water'*). El error máximo estimado para $\delta^{18}\text{O}$ es de 1‰ y para δD de 0.1‰.

2.2.6. Isótopos de estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

Dependiendo de las concentraciones estimadas de Sr en las aguas del Chichón, se evaporaron de 1 a 15 ml de las muestras. El residuo se disolvió con HNO_3 8N y se centrifugó durante 30 minutos. Las muestras son después eluadas con columnas 'Sr Spec (EICHROM Company) ionic interchange PFA' para extraer y purificar el Sr.

El cociente isotópico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ fue determinado en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS) del Instituto de Geofísica de la UNAM (M.C Gabriela Solís Pichardo, Dr. Peter Schaaf), usando un espectrómetro de masas con fuente iónica térmica de marca 'Finnigan MAT262' equipado con 8 colectores Faraday. Las medidas fueron realizadas en modo 'static collection'. El Sr fue cargado como cloruros sobre filamentos de Renio y medido como iones metálicos.

Los resultados fueron corregidos por fraccionamiento de masas vía normalización a $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$. El valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del estándar NBS987 durante este estudio fue de 0.710237 ± 24 ($1\sigma_{\text{abs}}$, $n = 403$). Las desviaciones estándares ($1\text{sd} = \pm 1\sigma_{\text{abs}}$) se refieren a los errores durante la medición en los dos últimos dígitos. Los valores $2(\text{SEM})$ ($2(\text{SEM}) = 2\sigma_{\text{abs}}/\sqrt{n}$) son calculadas a partir de 60 medidas isotópicas individuales de Sr.

La concentración de Sr del blanco analítico fueron de 0.5 ng/l Sr, lo que es muy inferior a las concentraciones encontradas en las muestras. Detalles del procesamiento se reportan en la página web del laboratorio LUGIS (<http://geologia.igeolcu.unam.mx/lugis/manual.html>).

2.2.7. Gases

Las concentraciones de gases libres y disueltos se midieron en el IGF-UNAM (Dr. Iouri Taran) con un cromatógrafo de gases 'Gow-Mac 350' con Ar y He como gases portadores, y equipado de una columna 'Altech CT-III' y de un detector 'TCD' (error < 5 %). Se usaron varios volúmenes de aire ambiental (del laboratorio) para calibrar el análisis de los gases N₂, Ar y CO₂. Para los gases CH₄, He y H₂ se usaron mezclas de calibración (AGA; 1% CH₄; 0.01% He, 0.5% H₂; 7% CO₂).

El cociente isotópico $\delta^{13}\text{C}$ de los gases CO₂ e hidrocarburos se midió con un cromatógrafo de gases Aglient 6890A conectado al espectrómetro de masas 'Finnigan-MAT 253' del IG-UNAM (M.C. Edith Cienfuegos Alvarado, M.C. Pedro Morales Puente). Se utilizó una columna 'Porabond Q' de 50 m x 0.32 mm. La temperatura fue programada a 40 °C durante 10 min antes de ser aumentada progresivamente (5 °C/min) a 220°C y mantenida durante 8 min. Un tanque 'Oztech' de CO₂ con $\delta^{13}\text{C} = -10.99\text{‰}$ y V-PDB ('Pee Dee Belemnite') que sirvió de estándar. Una mezcla con 1000 ppm V de los alcanes C1-C6 ('Matheson Tri Gas Micro MAT 14') fue usada para la calibración ofreciendo una precisión de $\pm 0.3\text{‰}$.

El valor de $\delta^{13}\text{C}$ está relacionado al estándar PDB según la relación:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{muestra}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} \times 1000 \text{‰} \quad (2.5)$$

El cociente isotópico $^3\text{He}/^4\text{He}$ se obtuvo con un colector doble 'VG Masstorr FX' (error $\pm 1\%$) en el laboratorio del INGV-Palermo siguiendo el método de Sano et al. (1990). Se expresa en función del valor $^3\text{He}/^4\text{He}$ atmosférico (Ra) que equivale a 1.40×10^{-6} . El valor corregido por la contaminación atmosférica se calculó según lo sugerido por Sano et al. (1987).

3. Caracterización geoquímica y estructura de los acuíferos

3.1. Geoquímica de aguas

3.1.1. Nuevos manantiales: elementos mayores y trazas, comparación con los manantiales conocidos

En este trabajo se continuó con el muestreo del lago y de los manantiales SP localizadas en el cráter, de los manantiales AS del flanco noroeste y de los manantiales AR. También se descubrieron tres grupos de manantiales llamados ACn (Agua Caliente Nueva), AT1n (Agua Tibia Nueva) y ASn (Agua Salada Nueva). La ubicación de estos manantiales así como la de los manantiales AC, AT1, AT2, AS, SP y del lago se encuentra en la Fig. 3.1. La composición química de elementos mayores y trazas de los manantiales muestreados durante este estudio se encuentran en las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3, junto con datos de los trabajos previos (Taran et al., 2008; Taran y Rouwet, 2008; Rouwet et al., 2008; Rouwet et al. 2009).

La existencia de los manantiales descubiertos fue pronosticada por el estudio sistemático del contenido de Cl de los ríos termales que desembocan en el Río Magdalena (capítulo 3.2).

El manantial ACn se encuentra en la barranca al oeste de la barranca donde se sitúa el manantial AC a una distancia de ~ 900 m. El manantial AT1n está ubicado entre los manantiales AT1 y AT2 a una distancia de ~1 km, en una barranca de difícil acceso debido a una vegetación tropical abundante y paredes de la barranca de más de 10 metros de altura.

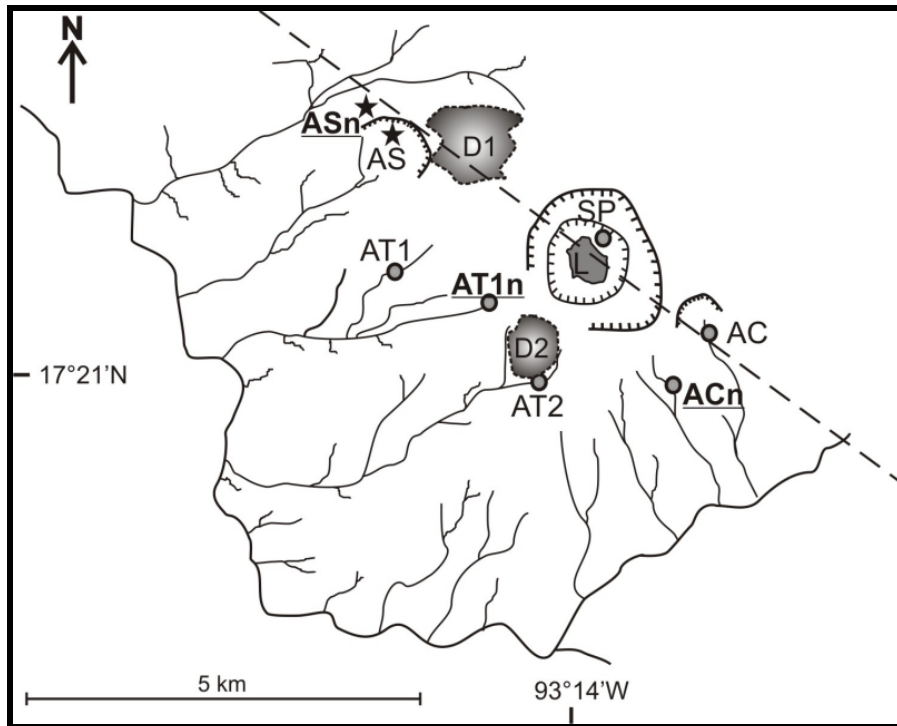


Fig. 3.1. Mapa con la ubicación de los manantiales termales (AC, ACn, AT1, AT1n, AT2, AS, ASn y SP) y lago (L) del volcán Chichón. Los manantiales resaltados y subrayados (ACn, AT1n, ASn) son los manantiales descubiertos durante este trabajo. D1 y D2: domos NO y SW. Estructuras alrededor del lago (de adentro hacia afuera): bordes de los cráteres del 1982 y 'Somma'. Estructuras alrededor de los manantiales AC y AS: cráter en forma de herradura del cono de toba Guayabal; estructura de colapso del domo NO. Línea en guiones: Falla Chichón-Catedral.

Tabla 3.1. Elementos mayores en las aguas AC-AT-AS-ASn del volcán El Chichón. Concentraciones en mg/l; bdl – bajo el límite de detección; na – no analizado; Ref.- referencia - 1. Taran et al. (2008), 2. Rouwet et al. (2009), 3. Taran & Peiffer (2009), 4. Este trabajo.

Agua	Fecha	T(°C)	pH	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Sr	Ba	HCO ₃	Cl	SO ₄	F	B	Br	Ref
AC	Ene-97	71	6.42	172	816	109	623	51	0.9	0.3	3.5	0.13	191	2230	451	0.47	23	19	1
AC	Jun-04	67	6.41	147	749	94	530	47	na	0.04	3.1	0.12	0	1643	698	0.65	14	1.8	1
AC	Nov-06	70.6	5.77	251	708	93	462	49	0.01	5.2	4.4	0.09	293	1459	733	0.57	18	3.2	2
ACn	Jun-08	57	7.45	159	656	60	368	49	0.12	5.7	4.2	0.08	196	1504	456	na	17	na	3
AT1	Jun-04	78.2	5.61	152	806	111	483	71	na	4.2	3.1	0.09	201	1812	746	0.63	18	2.8	1
AT1n	Jun-08	50	7.74	191	704	90	514	49	<0.02	4.9	2.6	0.07	103	1827	525	na	16	na	3
AT2	Nov-06	46.5	5.85	133	334	30	427	27	0.01	5.5	3.9	0.05	122	803	738	1.14	9	1.6	2
AT2	Nov-06	36	5.35	99	246	21	369	22	0.03	0.01	3.1	0.08	76	583	618	0.38	7	1.6	2
AT2	Mar-07	35.4	5.15	93	349	25	477	26	0.12	0.03	3.5	0.10	49	911	797	0.3	9	1.5	2
AS	Jun-04	78.7	5.46	134	3486	357	848	28	na	0.93	30	0.77	214	7022	162	0.59	27	14	1
AS	Mar-05	73	5.56	na	3312	337	851	22	na	1.6	50	0.94	195	6858	175	bdl	bdl	21	1
AS	Jun-04	58.2	2.18	225	4830	488	1181	40	na	3.4	46	0.55	0	10003	590	0.61	38	27	1
AS	Mar-05	73	2.27	na	4231	429	1092	45	na	14	60	0.39	0	8848	665	bdl	bdl	24	1
AS	Jun-09	51	2.7	na	2124	233	488	19	42	18	27	0.16	0	4162	389	bdl	18	13	4
AS	Jun-09	58.5	2.56	na	1180	156	272	0.5	12	2.1	15	0.28	0	2449	376	bdl	9	na	4
AS	Jun-09	53.2	3.03	na	1927	215	450	4	17	4.6	23	0.22	0	3975	319	bdl	14	na	4
AS	Jun-10	53	2.5	171	4560	497	1089	4.3	9	25	68	0.4	0	11586	544	bdl	23	na	4
ASn	Jun-09	75.4	7.54	na	4711	446	1173	2	0.004	na	78	2.1	142	10051	65	bdl	na	na	4
ASn	Nov-09	71.7	6.38	122	2750	279	579	11	0.003	2.6	33	0.59	101	5352	93	bdl	19	na	4
ASn	Nov-09	70.4	6.24	118	2480	227	402	13	0.01	2.5	32	0.5	na	4680	94	bdl	21	na	4
ASn	Jun-10	78	6.21	100	4795	441.8	1427	<1	0.008	2.1	67	1.8	126	11978	140	bdl	31	na	4
ASn	Jun-10	78	6.5	53	4890	447	1344	3.6	na	2.3	na	na	98	11496	137	bdl	35	na	4

Tabla 3.2. Elementos mayores en el SP, lago y manantiales AR del volcán El Chichón y en la roca volcánica. Concentraciones en mg/l; bdl – bajo el límite de detección; na – no analizado; Ref.- referencia - 1. Taran et al. (2008), 2. Rouwet et al. (2009), 3. Este trabajo, 4. Taran et al. (1998), 5. Luhr et al. (1984).

Agua	Fecha	T(°C)	pH	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Sr	Ba	HCO ₃	Cl	SO ₄	F	B	Br	Ref
SP	Jun-04	98	6.31	284	1775	277	591	93	0.04	1.3	4.4	0.84	60	4118	206	0.2	40	5.3	1
SP	Mar-07	98	7.07	105	1401	215	365	64	na	na	na	na	43	3028	264	0	na	6.4	2
SP	Nov-08	97	7.02	na	955	145	265	22	na	na	na	na	na	1983	337	na	na	na	3
SP	Nov-09	na	7.41	na	954	146	216	27	0.03	1.9	2.3	0.13	na	1842	316	bdl	35	na	3
SP	Jun-10	81	6.87	120	1193	229	480	33	0.008	3.4	4.3	0.42	42	3412	329	bdl	16	na	3
SP	Nov-10	72	7.34	59	1180	222	292	16.6	na	na	na	na	30	2668	249	bdl	39	na	3
SP	Ene-11	78	6.91	72	1145	206	237	12.4	na	na	na	na	29	2500	222	bdl	40	na	3
LE	Ab-r-98	34.4	2.15	199	1233	191	545	98	na	5	1.6	0.11	0	2795	755	0.35	36	na	1
LE	Jun-04	32	2.22	263	813	126	365	39	1.1	8	2	0.21	0	1970	467	0.42	na	2.3	1
LE	Mar-05	31	2.1	na	248	41	119	18	na	16	0.7	0.06	0	535	605	0.38	bdl	0	1
LE	Nov-06	26	2.48	108	79	14	45	8	3	7	0.3	0.04	0	135	327	0.45	4	na	2
LE	Mar-07	29.2	2.57	138	488	68	216	21	6	9	1.8	0.16	0	1149	332	0.95	16	2.4	2
LE	Dic-07	23	2.3	208	96	18	52	8	na	na	na	na	0	187	433	bdl	2	na	3
LE	Ab-r-08	33	2.2	84	148	28	73	11	na	na	na	na	0	297	503	bdl	5	na	3
LE	Jun-08	36.1	2.4	na	177	30	90	13	na	na	na	na	0	344	519	bdl	na	na	3
LE	Nov-08	32.5	2.4	123	151	23	73	10	na	na	na	na	0	247	311	bdl	na	na	3
LE	Nov-09	na	na	85	15	4	15	2	3	1.4	0.1	0.14	0	25	132	bdl	0.4	na	3
LE	Jun-10	34.6	2.25	79	209	48	120	22	9	16	4	0.05	0	483	1304	1.2	7	na	3
LE	Nov-10	26.8	2.65	55	82	15	42	6.6	na	na	na	na	0	175	462	bdl	3	na	3
LE	Ene-11	28	2.33	106	233	42	90	10	na	na	na	na	0	499	470	bdl	8	na	3
AR	Ene-97	23.5	3.7	43	16	13	277	16	1.2	0.33	3.6	na	bdl	3.7	710	0.16	bdl	na	4
AR	Ene-97	24	6.07	32	14	12	151	18	0.48	0.08	0.9	na	12	3.7	387	0.12	0.6	na	4
AR	Nov-09	26	4.35	113	11	12	311	2	2.8	52	1.4	0.14	0	4.7	780	bdl	0.01	na	3
AR	Nov-10	24	4.15	na	18	17	352	3.2	na	na	na	na	0	4.7	1325	na	na	na	3
AR	Ene-11	23	4.09	na	15	15	259	2.96	na	na	na	na	0	4.5	958	na	na	na	3
Roca	1982	na	na	558905	16545	5811	56540	13145	95000	44700	1073	824	na	1288	14859	na	na	na	5

Tabla 3.3. Elementos en traza en las aguas del Chichón y en la roca volcánica. Concentraciones en ng/l para las aguas y en mg/kg para la roca; bdl – bajo el límite de detección; na – no analizado; Ref. - referencia - 1. Este estudio, 2. Taran et al. (2008), 3. Rouwet et al. (2009), 4. Luhr et al. (1984).

Agua	Fecha	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sc	Mo	Cd	Sb	Tl	Pb	Li	Rb	Cs	Hf	Nb	Ta	Zr	Ref
AC	Ene-97	0.2	7	4.7	944	0.3	3	215	4.5	18	na	1.6	3.2	0.1	bdl	na	0.2	793	1.9	1.6	0.07	0.19	0.04	1.16	1
AC	Jun-04	bdl	5	1.2	640	0.3	6	3.9	30	37	16	na	na	0.2	bdl	bdl	0.1	790	480	na	na	na	na	na	2
AC	Nov-06	na	0.9	0.2	2030	1.4	1	0.8	3.7	5	na	na	2.6	bdl	bdl	na	0.2	1505	666	236	na	na	na	na	3
ACn	Jun-08	0.2	12	0.8	2406	2.1	16	5.0	8.3	11	39	43	1.8	1.8	0.01	na	0.3	771	1144	511	0.09	0.27	0.04	2	1
ATI	Jun-04	bdl	6	1	4836	0.6	18	9.6	16	10	6.6	na	na	0.2	bdl	bdl	0.2	1347	744	na	na	na	na	na	2
ATIa	Jun-08	0	17	0.4	2256	1.4	12	4	13	13	36	na	bdl	bdl	0.01	na	bdl	981	na	na	na	na	na	na	1
AT2	Nov-06	na	1.3	0.5	4754	8	5	12.8	42	2	na	na	1.5	bdl	bdl	na	bdl	596	243	99	na	na	na	na	3
AT2	Mar-07	bdl	3.5	bdl	6224	6	12	119	120	1	na	na	0.3	0.8	bdl	na	bdl	516	175	63	na	na	na	na	3
AS	Jun-04	bdl	26	38	9421	27	49	57	230	146	54	na	na	3.5	bdl	160	3.5	9410	3898	na	na	na	na	na	2
AS	Mar-05	0.4	na	2.8	7374	1	na	na	na	16	na	na	na	0.1	0.25	46	na	4683	2861	na	na	na	na	na	2
AS	Mar-05	0.8	39	40	13690	35	21	10	77	81	na	na	na	1.1	0.3	137	0.6	6837	4920	na	na	na	na	na	2
AS	Jun-09	0.0	12	29	11616	1	14	22	2	118	na	19	2.2	0.3	200	na	0.1	2491	1333	524	0.07	0.19	0.04	1.25	1
AS	Jun-09	0.7	18	48	5880	35	22	30	77	141	na	58	0.7	0.7	na	na	1.1	1536	2719	1048	0.07	0.20	0.04	1.17	1
AS	Jun-09	1.2	24	51	9266	6	17	14	92	47	na	38	0.05	0.4	86	na	0.6	2179	3554	1470	0.07	0.20	0.04	1.24	1
AS	Jun-10	na	24	21	11494	23	34	15	167	72	103	39	0.1	1.2	na	108	21	8195	3229	1623	na	na	na	na	1
ASn	Jun-09	0.1	17	3	2878	4	26	8	8	136	123	23	0.1	0.3	na	168	0.3	10779	3553	2152	na	na	na	na	1
ASn	Nov-09	0.1	17	3	4904	2	16	2.8	7	118	na	21	0.3	0.1	na	na	0.5	3111	4730	2464	0.07	0.19	0.04	1.15	1
ASn	Nov-09	0.06	21	2	5331	2	15	2.5	7	133	na	23	0.4	0.2	na	na	0.2	3210	3895	1882	0.07	0.19	0.04	1.14	1
ASn	Jun-10	21	21	3	4693	4	22	7	10	244	102	26	0.3	0.2	na	135	0.6	9154	2994	1801	na	na	na	na	1
SP	Jun-04	bdl	10.4	1.4	5137	1	16	18	38	33	15	na	na	bdl	1.6	4.1	1.2	2423	1875	na	na	na	na	na	2
SP	Nov-09	0.2	23	0.3	6249	1	12	1.5	1.3	8	na	86	bdl	0.1	276	na	0.2	1309	1758	323	0.07	0.19	0.04	1.14	1
SP	Nov-09	0.03	5	0.2	5273	bdl	11	1.2	55	15	na	0.1	0.3	0.1	62	na	0.7	1202	970	320	0.09	0.21	0.04	1.85	1
SP	Jun-10	bdl	15	3	2786	1	9	4	3	11	23	86	0.1	0	na	0.4	0.4	2033	1343	375	na	na	na	na	1
LE	Abr-98	0.1	20	7	2630	1	3	4	31	60	5.4	6.5	3.9	5.4	1	0.6	1.0	248	343	151	0.01	0.12	0.11	0.04	2
LE	Jun-04	bdl	15	0.9	3517	9	10	9	47	50	5.3	na	na	7.8	bdl	bdl	1.6	1149	862	na	na	na	na	na	2
LE	Mar-05	0.2	31	0.8	2040	1	1	4	45	125	0.1	na	na	0.1	0.3	0.1	0.5	240	285	na	na	na	na	na	2
LE	Nov-06	na	12	0.3	1217	1	0.4	6	11	60	0.2	na	0.6	bdl	0.38	na	bdl	196	99	25	na	na	na	na	3
LE	Mar-07	0.1	7	bdl	3654	17	6.2	163	162	37	0.3	na	0.2	1.7	0.23	na	bdl	815	452	96	na	na	na	na	3
LE	Nov-09	0.4	8	4	973	1	3.3	0.2	25	6	na	15	bdl	0.2	254	na	0.1	42	33	9	0.07	0.19	0.04	1.14	1
LE	Jun-10	bdl	38	3	2275	2	4	4	32	82	4	34	0.1	0.04	na	0.05	0.6	355	245	70	na	na	na	na	1
AR	Nov-09	0.82	40	1.1	3362	23.8	14	8	105	0.9	na	16	0.0	0.1	290	na	0.1	12	39	0.5	0.08	0.19	0.04	1.17	1
Roca	1982	na	162000	4600	1208000	10000	17000	35000	81000	na	na	8200	2000	na	na	na	16000	na	87000	4200	4600	2000	940	120000	4

Los manantiales ACn y AT1n tienen una composición de tipo neutro-cloruro (pH: 7.45-7.74) con concentraciones en Cl entre 1504 y 1827 mg/l. Presentan concentraciones en Ca y SO₄ significativas respectivamente de 368-514 mg/l y 456-525 mg/l. El diagrama de Schoeller (Fig. 3.2) permite comparar la distribución en elementos mayores de los manantiales del volcán El Chichón. Se observa que los manantiales AT1n y ACn tienen una composición en elementos mayores muy similar a las de los manantiales AC-AT1-AT2. Por lo tanto, en el resto del trabajo se hablara de los manantiales AC-AT, sobreentendiendo los manantiales AC-ACn-AT1-AT1n-AT2 para más comodidad.

Los manantiales ASn se encuentran en una barranca ubicada a ~ 600 metros al oeste de los manantiales AS que están separados de estos últimos por una estructura de colapso del domo noroeste (Fig. 3.1).

Las aguas de los manantiales ASn son de tipo neutro-cloruro (pH: 6.5-7.5) con concentraciones significativas de Ca de hasta 1427 mg/l. Tienen hasta 12,000 mg/l de Cl durante la temporada seca (Diciembre-Junio) y ~5000 mg/l durante la temporada de lluvia. Están también caracterizados por bajos contenidos en SO₄ (<140 mg/l) y en Mg (<13mg/l). Estas aguas son únicas en El Chichón dado que son las aguas neutras con más alta salinidad. Los manantiales AS muestreados durante este estudio no presentan características distintas a las presentadas por Taran et al. (2008). Sus composiciones químicas son similares a las de las aguas ASn (mismos cocientes Cl/Ca-Cl/B-Cl/Mg). Sin embargo, a la diferencia de los manantiales ASn, los manantiales AS tienen un pH ácido a casi neutro (2.2-5.6) con concentraciones en SO₄ más altas de hasta 665 mg/l.

La composición de lago muestreado durante este trabajo doctoral no presenta variaciones significativas en comparación a los datos de Rouwet et al. (2008). El pH ha quedado constante entre 2.2 y 2.7 y su temperatura entre 23 y 36°C. Su contenido en Cl varía según la actividad de los manantiales SP como mencionado en los trabajos anteriores de Taran et al. (1998), Rouwet et al. (2004, 2008).

En el diagrama de Schoeller (Fig. 3.2), se ve que las aguas AS/ASn son claramente distintas de las otras, lo que podría revelar una fuente diferente para estos manantiales. Los manantiales AC-AT y SP tienen una distribución similar, mientras la composición del lago es paralela (con excepción de SO_4) a la composición de los manantiales SP, dado que su salinidad está controlada por la descarga del SP (Taran et al., 1998; Rouwet et al., 2004). Los elementos Na, K, Ca y Cl están más concentrados en los manantiales AS y ASn mientras el Mg está más concentrado en los manantiales AC-AT-SP-L. Las concentraciones más bajas en SO_4 están asociadas a los manantiales ASn mientras las más altas se encuentran en el lago, AC-AT y AR. Las aguas rojas AR son las más empobrecidas en todos los elementos exceptuando al Ca y SO_4 , como resultado de la lixiviación de los depósitos piroclásticos de 1982 ricos en anhidrita magmática. Estos manantiales se mezclan probablemente con las aguas termales del volcán. Los manantiales AC-AT parecen haber sido afectadas por esta mezcla dado que sus picos en Ca y SO_4 son similares a los de las aguas AR.

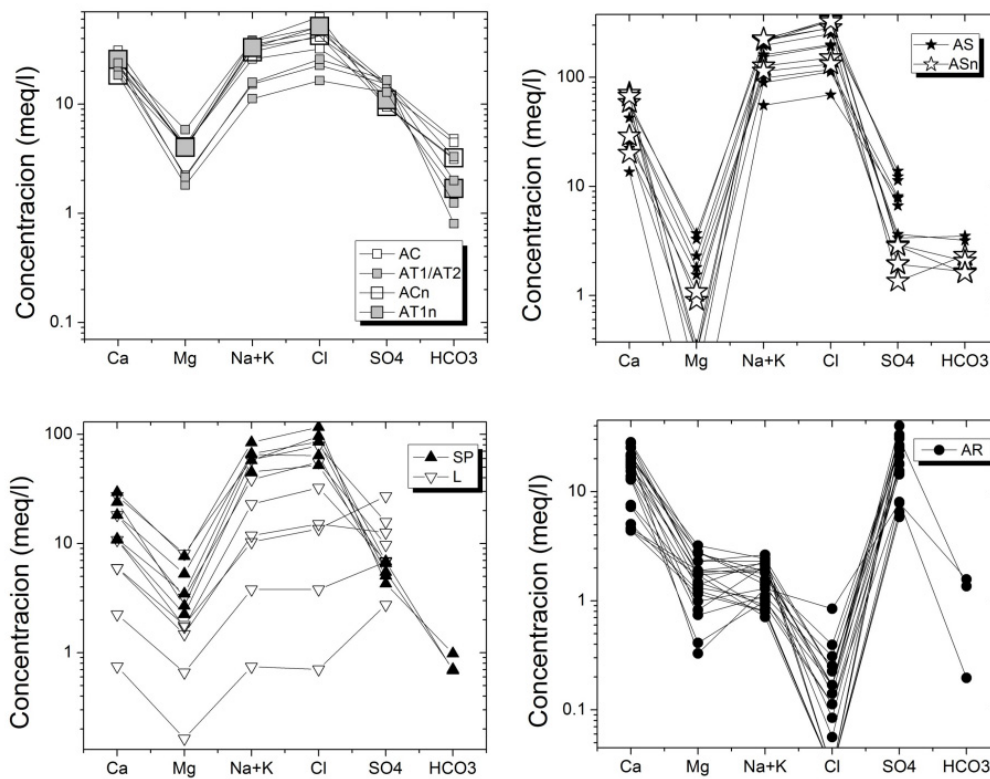


Fig. 3.2. Diagramas de Schoeller para las aguas termales y aguas rojas AR del Chichón (poner en evidencia ACn-ATn).

El grupo de manantiales SP, después del año 2004, esta caracterizado por una concentración en Cl relativamente constante entre 2000 y 4100 mg/l. Esta observación va en contra de la teoría de Rouwet et al. (2008), en la que la concentración de Cl del manantial SP llegaría a 0 mg/l alrededor del año 2008, debido a la dilución de su acuífero por aguas meteóricas (capítulo 1.4). En la Fig. 3.3, se encuentra la evolución de las concentraciones de Cl de los manantiales SP y de los manantiales termales AC-AT y AS-ASn así como del lago. Se nota que las concentraciones de Cl de los SP desde 2004 son similares a las de los manantiales AT-AC (abreviación para AT1, AT1n, AT2, AC, ACn). Estos últimos tienen una concentración de Cl muy constante con el tiempo de ~2000 mg/l. Esta observación permite afirmar que ocurrió un cambio en la hidrogeología del acuífero alimentando a los manantiales SP o que la teoría de Rouwet et al. (2008) no era cierta.

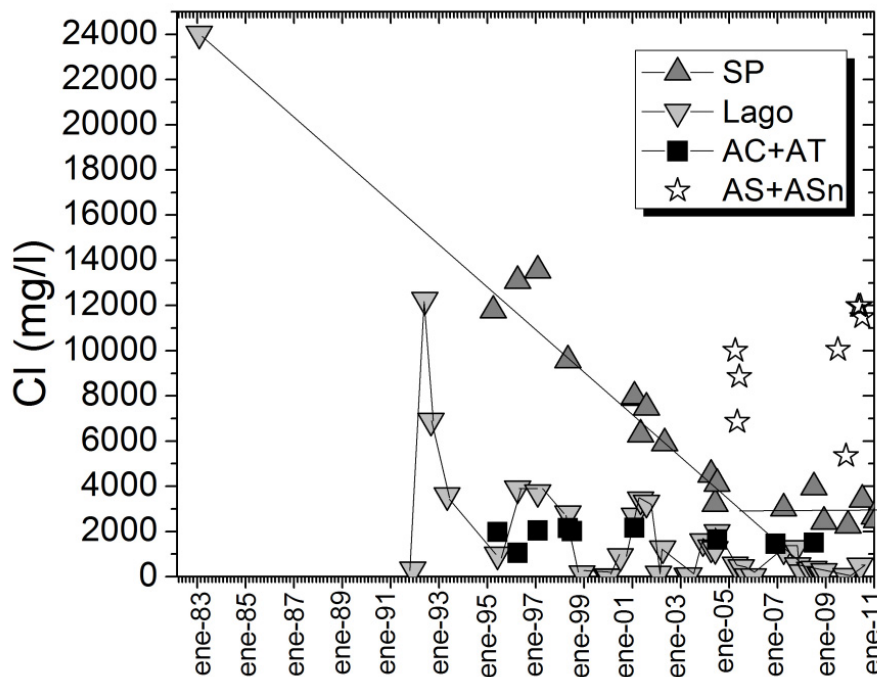


Fig. 3.3. Evolución de las concentraciones de Cl en las aguas del lago, SP, AC-AT, AS (Grafico modificado de Rouwet, 2006).

La Fig. 3.4 permite una comparación del factor de enriquecimiento (Pasternack y Varekamp, 1994) de algunos elementos mayores y de los elementos traza en los manantiales del Chichón. El factor de enriquecimiento (FE) se calcula con la relación siguiente:

$$FE = \log [(X_i/Na)_a / (X_i/Na)_r] \quad (3.1)$$

Donde X_i es la concentración del elemento I, en el agua (a) y en la roca (r). Se normaliza al Na debido al carácter conservativo de este elemento. Los manantiales AR presentan un enriquecimiento de todos los elementos trazas en comparación con los manantiales termales, a excepción del As y de los álcalis Li, Cs y Rb. Los manantiales de pH casi neutrales AC+AT y SP así como el lago presentan un enriquecimiento similar al de los manantiales ácidos AS y neutrales ASn. Sin embargo, el Sr en los manantiales AS y ASn está enriquecido medio orden de magnitud, mientras que el Mg está empobrecido dos órdenes de magnitud. El perfil de las aguas ASn se distingue del perfil de las aguas AS por el empobrecimiento significativo en Fe y Al y en menor medida en elementos de transición como Cr, Mn, Sc, Cu, Zn, Mo.

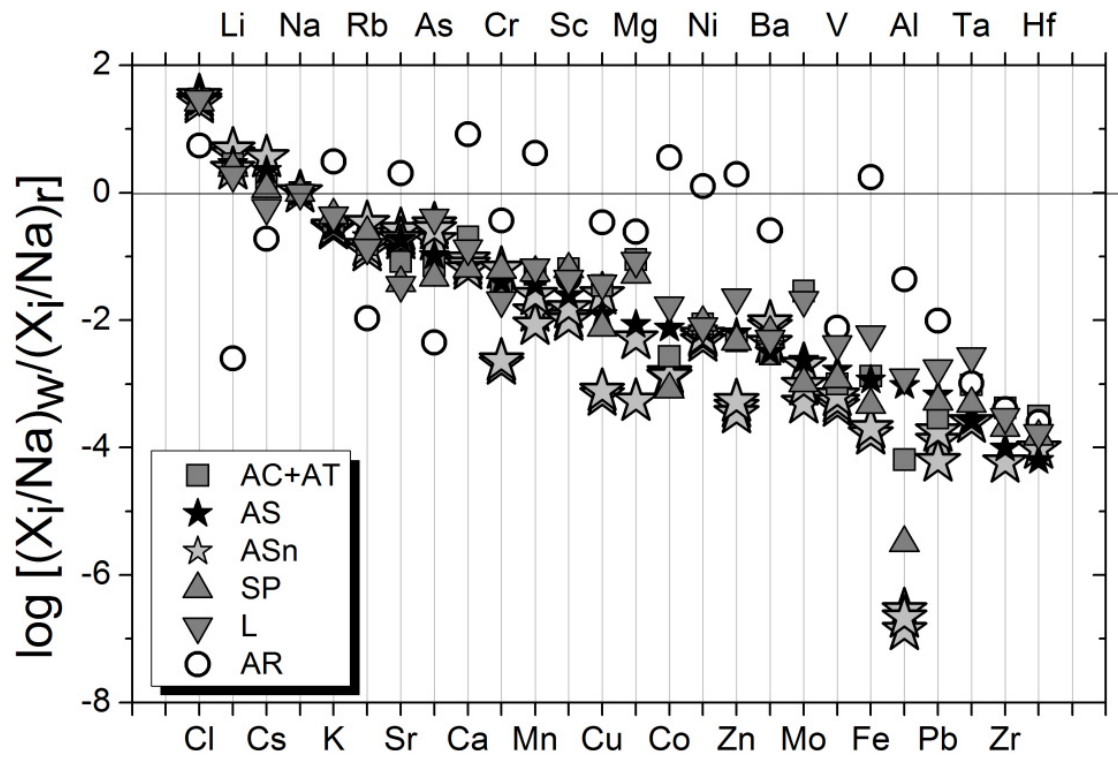


Fig. 3.4. Factores de enriquecimiento (Pasternack y Varekamp, 1994) de algunos elementos mayores y de los elementos trazas en los manantiales del Chichón normalizados al Na. Xi: concentración del elemento I, presente en el agua (a) y en la roca (r).

3.1.2. Tierras raras

Durante este estudio se analizaron las concentraciones de tierras raras (REE) en los manantiales AC, AS, ASn, SP, AR y el lago cratérico. Los únicos datos disponibles de REE previos a este estudio son los análisis del lago de abril 1998 de Taran et al. (2008), y de octubre 2006, enero 2008 y abril 2008 de Morton-Bermea (2010). En la Tabla 3.4, se encuentra una compilación de todos estos datos así como las concentraciones de REE de la roca volcánica, de la plagioclasa, de la anhidrita magmática del Chichón (Luhr et al., 1984), y de una muestra de yeso (disuelto en agua, ver capítulo 2) encontrado en la boca del manantial AS. Hay que señalar que no se dispone de ningún dato para las rocas o minerales sedimentarios (caliza, evaporita, anhidrita sedimentaria).

Las aguas AC-ASn-SP tienen las concentraciones más bajas con menos de 0.6 µg/l, mientras los manantiales AS y AR y el lago son más concentrados en REE. Los manantiales AS tienen una concentración total en REE (Σ REE) entre 30 y 38 µg/l mientras el lago presenta un rango de concentraciones más grande entre 9 y 98 µg/l. El enriquecimiento máximo en REE está encontrado en las aguas AR con un Σ REE de 238 µg/l.

El lago presenta variaciones importantes de su contenido total de REE con el tiempo. El lago muestreado en septiembre 2007 y abril 2008 tienen un Σ REE respectivamente de 9 y 11 µg/l. Morton-Bermea et al. (2010) presentan concentraciones similares para el lago muestreado en octubre 2006 (11 µg/l), enero (14 µg/l) y abril 2008 (10 µg/l). El lago de abril 1998 (Taran et al., 2008), marzo 2007, junio y noviembre 2009, y junio 2010 tienen concentraciones más importantes respectivamente de 98, 38, 18, 20 y 28 µg/l.

La anhidrita magmática presente en los depósitos de la erupción de 1982 tienen un Σ REE de 520 mg/kg, más de 3 veces superior que el Σ REE de pómez total de 1982 (145 mg/kg). La plagioclasa tiene un contenido total en REE de 15 mg/kg (Luhr et al., 1984). La muestra de yeso disuelto tiene un Σ REE de 20 µg/l similar al contenido de los manantiales AS.

Tabla 3.4. Concentraciones de tierras raras en las aguas termales; no-termales; roca volcánica, plagioclasa y anhidrita magnética del Chichón. Concentraciones en ng/l para las aguas y en mg/kg para la roca y minerales; nd – no detectado; na - no analizado; Ref.- referencia - 1. Este trabajo, 2. Taran et al. (2008), 3. Morton-Bermea et al. (2010), 4. Luhr et al. (1984).

Muestra	Fecha	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	Ref
AC	Jun-09	0.05	0.07	0.01	0.07	0.02	<0	0.03	0.004	0.06	0.01	0.03	0.004	0.02	0.001	0.39	1
ACn	Jun-09	0.08	0.15	0.01	0.03	0.01	<0	0.01	0.001	0.02	0.00	0.02	0.002	0.01	0.001	0.35	1
AS	Jun-09	6.55	12.47	1.48	6.10	1.11	0.43	0.85	0.13	0.67	0.12	0.34	0.06	0.32	0.02	31	1
AS	Jun-09	4.64	10.36	1.41	6.64	1.41	0.53	1.44	0.22	1.22	0.25	0.73	0.11	0.66	0.07	30	1
AS	Jun-10	6.32	15.48	2.01	6.98	1.75	0.41	1.57	0.23	1.25	0.25	0.63	0.08	0.56	0.09	38	1
ASn	Jun-09	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.003	0.02	0.00	0.02	0.004	0.03	0.004	0.21	1
ASn	Nov-09	0.36	bdl	bdl	bdl	bdl	0.01	bdl	bdl	0.0002	bdl	0.02	0.01	0.07	bdl	0.48	1
ASn	Nov-09	0.33	bdl	bdl	bdl	bdl	0.02	bdl	bdl	bdl	bdl	0.02	0.01	0.07	bdl	0.46	1
ASn	Jun-10	0.05	0.03	bdl	bdl	0.02	bdl	0.03	0.003	0.01	0.003	0.01	bdl	0.03	0.01	0.19	1
SP	Nov-09	0.35	bdl	bdl	bdl	bdl	0.04	bdl	bdl	bdl	bdl	0.02	0.01	0.06	bdl	0.48	1
SP	Nov-09	0.38	bdl	bdl	bdl	bdl	0.08	bdl	bdl	0.002	bdl	0.023	0.008	0.06	bdl	0.55	1
LE	Abr-98	21	44	5	14	4	1	4	bdl	3	bdl	1	bdl	1	bdl	98	2
LE	Oct-06	2.05	4.1	0.52	2.19	0.48	0.15	0.50	0.08	0.43	0.09	0.25	0.04	0.23	0.04	11	3
LE	Mar-07	8.66	14	1.80	7.63	1.46	0.38	1.59	0.22	1.19	0.26	0.75	0.10	0.52	0.09	38	1
LE	Dec-07	1.73	3.37	0.46	1.71	0.39	0.10	0.35	0.04	0.28	0.06	0.17	0.03	0.14	0.03	9	1
LE	Jan-08	2.47	5.12	0.68	2.96	0.67	0.19	0.68	0.11	0.61	0.13	0.36	0.06	0.35	0.06	14	3
LE	Apr-08	2.51	3.88	0.52	2.02	0.41	0.12	0.41	0.05	0.32	0.08	0.23	0.03	0.17	0.03	11	1
LE	Apr-08	1.84	3.72	0.47	1.93	0.43	0.13	0.43	0.07	0.35	0.08	0.22	0.02	0.20	0.02	10	3
LE	Jun-09	3.93	7.53	0.77	2.53	0.51	0.15	0.39	0.05	0.79	0.16	0.43	0.07	0.47	0.03	18	1
LE	Nov-09	4.73	7.84	0.83	3.71	0.63	0.26	0.50	0.09	0.55	0.10	0.32	0.05	0.34	0.02	20	1
LE	Jun-10	4.59	11	1.37	5.84	1.29	0.26	1.28	0.18	1.03	0.21	0.58	0.07	0.55	0.09	28	1
AR	Nov-09	60	93	9.60	26	3.77	1.56	3.03	0.36	4.86	0.94	2.23	0.30	1.69	0.08	207	1
Yeso	Jun-10	1.35	5	1.05	6.35	1.61	0.38	1.43	0.20	1.02	0.17	0.35	0.03	0.14	0.03	20	1
Roca volcánica	1982	30	59	7	27	5.6	1.6	4.6	0.7	3.9	0.8	2.2	0.32	2.05	0.34	145	4
Anhidrita magnética	1982	159	259	na	77	13.18	3.75	na	0.62	5.69	na	na	na	2.04	na	520	4
Plagioclasa	1982	5.5	7	na	1.40	0.19	0.68	na	0.02	<0.2	na	na	na	0.05	<0.04	15	4

3.1.3. Los isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD

Durante este trabajo, se analizó los isótopos de oxígeno y deuterio en los nuevos manantiales ASn, ACn así como en los manantiales AS, SP y el lago. Una compilación de estos datos en conjunto con datos previos de Taran et al. (2008), Rouwet et al. (2008), Macías et al. (2010) se encuentra en las Tablas 3.5 y 3.6. Estos datos están representados en la Fig. 3.5. No se dispone de datos para el manantial AT1n.

Tabla 3.5. Composición isotópica $\delta^{18}\text{O}$ y δD del lago y del manantial SP en el tiempo. Referencias: 1. Taran y Rouwet (2008), 2. Rouwet et al. (2008), 3. Rouwet et al. (2009), 4. T. Ohba (comunicación personal), 5. Macías et al. 2010, 6. Este estudio.

Fecha	Lago		ref.	SP		ref.
	$\delta^{18}\text{O}$	δD		$\delta^{18}\text{O}$	δD	
May-95	0.4	7	1	na	na	2
Mar-96	2.8	3.3	1	3.4	1	2
Jan-97	1	-1.5	1	-0.1	5	2
Apr-98	7.1	23	1	0.4	2	2
Nov-98	-2.1	-18	1	na	na	2
Ago-99	-1.2	-14.5	1	na	na	2
Abr-00	0.1	-5	1	na	na	2
Ene-01	1.4	-7	1	1.8	-8	2
Abr-01	3.1	2	1	0.7	-2	2
Jul-01	2.6	0	1	2.1	-10	2
Ene-02	1.2	2	1	na	na	2
Abr-02	2.6	9.2	1	1.2	-6	2
Mar-03	0.5	2.5	1	na	na	2
Abr-03	1.1	-4.7	1	na	na	2
Mar-04	1.1	-7	1	1	-9	2
May-04	1.1	-5	1	1.5	-9	2
Jun-04	1.4	-7.7	1	1.3	-9	2
Oct-04	0.4	-13.5	1	na	na	2
Mar-05	3.9	8	1	na	na	2
Jun-05	6	16.5	1	na	na	2
Sep-05	2.3	5	1	na	na	2
Dec-05	3.1	2	1	na	na	2
Mar-06	7.2	29.7	1	na	na	2
Nov-06	5.7	25.1	1	na	na	2
Mar-07	0	-4	3	0.5	-12	3
Nov-08	-1.4	-14	4	na	na	4
Nov-09	-4.4	-24	5	1.6	-6	5
Jun-10	3.8	7.7	6	1.9	-2.5	6
Nov-10	-2.6	-17	6	0.6	-8.6	6
Ene-11	-0.4	-6.6	6	0.7	-7.2	6

Tabla 3.6. Composición isotópica $\delta^{18}\text{O}$ y δD de los manantiales AC-AT-AS-ASn del Chichón. Referencias: 1. Taran et al. (2008), 2. Rouwet et al. (2008), 3. Macías et al. (2010). 4. Este estudio.

Muestra	Fecha	$\delta^{18}\text{O}$	δD	Ref.
AC	May-95	-4.7	-22	1
AC	Mar-96	-4.5	-19	1
AC	Ene-97	-4.7	-27	1
AC	Abr-98	-3.3	-13	1
AC	Ago-99	-3.2	-17	1
AC	Ene-01	-3.9	-19	1
AC	Mar-04	-4.1	-19	1
AC	Jun-04	-3.0	-17	1
AC	Nov-06	-3.7	-23	2
AC	Nov-06	-4.2	-21	2
ACn	Jun-09	-3.6	-24	3
AT1	Jun-04	-2.5	-18	1
AT1	Jun-05	-2.5	-16	1
AT1	Mar-05	-2.4	-16	1
AT2	Abr-98	-3.6	-19	1
AT2	Abr-98	-3.8	-20	1
AT2	Nov-06	-4.7	-22	2
AT2	Nov-06	-4.4	-21	2
AT2	Nov-06	-4.5	-19	2
AT2	Mar-07	-4.1	-21	2
AS	Jun-04	-2.2	-19	1
AS	Jun-04	-4.2	-20	1
AS	Jun-04	-0.8	-17	1
AS	Mar-05	-2.2	-20	1
AS	Mar-05	-4.5	-16	1
AS	Mar-05	-1.7	-18	1
AS	Mar-05	-3.0	-17	1
AS	Mar-05	-2.8	-17	1
AS	Jun-09	-3.3	-25	3
AS	Jun-10	-1.6	-21	4
ASn	Jun-09	-1.8	-22	3
ASn	Nov-09	-3.5	-24	4
ASn	Nov-09	-3.1	-20	4
ASn	Jun-10	-1.7	-23	4
ASn	Jun-10	-1.6	-22	4

El manantial ACn presenta valores de δD y $\delta^{18}O$ respectivamente de -24‰ y -3.6‰, similar a los valores de los manantiales AC-AT (δD : -27 a -13‰, $\delta^{18}O$: -4.7 a -2.4‰). Como es mencionado en el capítulo 1.4, estos manantiales tienen valores isotópicas en $\delta^{18}O$ y δD característicos del agua meteórica local, aunque algunas muestras presentan un desplazamiento positivo de máximo 2‰, que resulta de la interacción agua-roca (Taran et al., 2008).

Los datos de $\delta^{18}O$ y δD para los manantiales ASn (δD : -25 a -20‰, $\delta^{18}O$: -3.5 a -1.6‰) son similares a los valores del manantial AS (δD : -25 a -16‰, $\delta^{18}O$: -4.5 a -0.8‰; Taran et al., 2008; Macías et al., 2010; este estudio). En la Fig. 3.5, se observa que estos manantiales presentan un desplazamiento positivo en $\delta^{18}O$ de hasta ~3.5‰, más marcado que el de las aguas AC-AT. Según Taran et al. (2008), este desplazamiento está relacionado con el enriquecimiento de Cl e interpretado por la mezcla de las aguas AS con un miembro final rico en Cl caracterizado por un valor de $\delta^{18}O$ más positivo (Taran et al., 2008).

La composición isotópica en $\delta^{18}O$ y δD del grupo de manantiales SP muestreados durante este estudio (δD : -8.6 a -2.5‰, $\delta^{18}O$: -1.9 a 0.6‰) tampoco se aleja de los valores anteriores. El valor $\delta^{18}O$ del SP sigue notablemente constante con un promedio de $\sim 1.5 \pm 1.5$ ‰ (Fig. 3.5) desde el descubrimiento en 1995 del manantial SP por Taran et al. (1998).

Los valores en $\delta^{18}O$ y δD del lago muestreado durante este trabajo (δD : -24 a 7.7‰, $\delta^{18}O$: -4.4 a -3.8‰) coinciden con los valores previos y corresponden a una mezcla de aguas meteóricas con las aguas del SP, afectada posteriormente por evaporación como mencionado por Rouwet et al. (2008). Esta constancia del valor isotópico $\delta^{18}O$ no ha sido aún explicada. Se propone más adelante en el capítulo 3.1.9 un modelo de separación de fase agua-vapor en conjunto a un modelo de evaporación en superficie para explicar estos valores de $\delta^{18}O$.

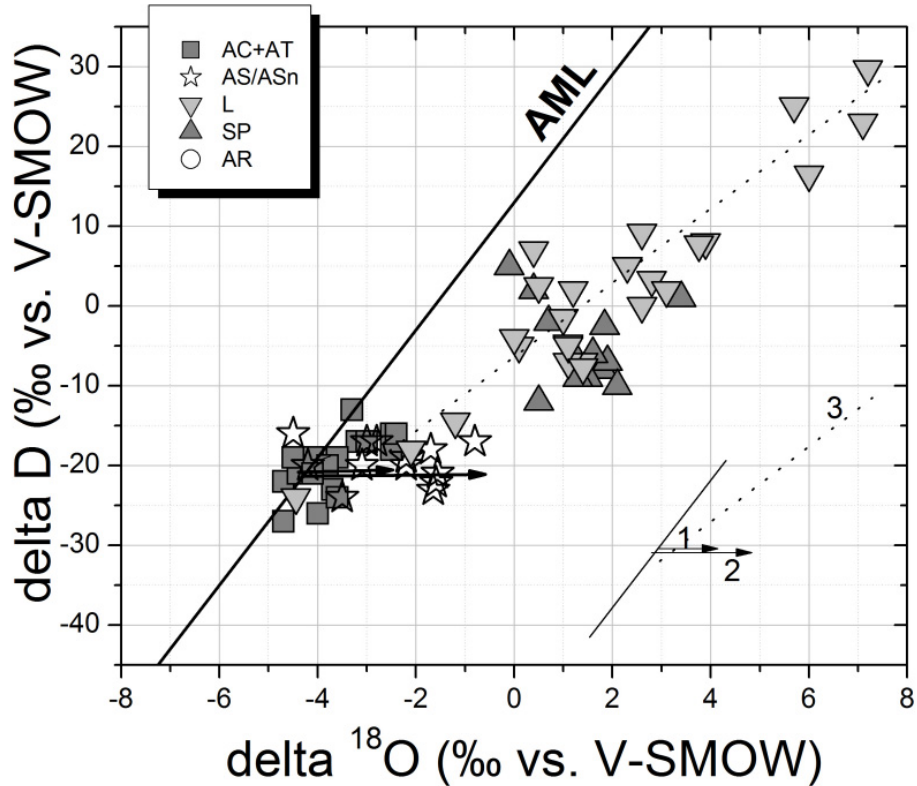


Fig. 3.5. Valores de $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD para las aguas termales del Chichón. AML – Agua meteórica local. El esquema muestra los procesos que afectan la composición isotópica de las aguas: 1. interacción agua-roca, 2. mezcla con un miembro rico en cloro, 3. evaporación-dilución con agua meteórica-mezcla con SP.

3.1.4. El estroncio y su relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

El cociente isotópico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de un agua es el resultado de la interacción con la roca y minerales encajonantes, o también de procesos de mezcla con otros tipos de agua. Por lo tanto, el cociente $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ puede ser un trazador eficiente de las interacciones agua-roca.

Las aguas del volcán El Chichón presentan un amplio rango de concentraciones en Sr. Los manantiales AC-AT-SP así como el lago tienen menos de 5 mg/l de Sr mientras los manantiales AS y ASn son caracterizadas por concentraciones más altas de 15 a 78 mg/l (Tablas 3.1 y 3.2).

Los valores del cociente isotópico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en las aguas de El Chichón pueden ser divididas en 3 grupos (Tabla 3.7). Los manantiales SP y el lago cratérico así como los manantiales AR tienen valores entre 0.70407 y 0.70409. Los manantiales neutrales AC-AT tienen cocientes isotópicos de 0.70413 a 0.70419. Finalmente, los manantiales AS y ASn presentan valores más altos de 0.70531 a 0.70542.

Tabla 3.7. Cocientes isotópicos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para los manantiales AC-AT-AS-ASn-SP-AR y el lago del volcán El Chichón, así como para las rocas volcánicas y sedimentarias y algunos minerales. * No se dispone de valor de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para las evaporitas de El Chichón, el valor 0.7068 corresponde a valores típicos de evaporitas de edad Jurásico-Cretácico (Peterman et al., 1970). Ref.- referencia - 1. Este trabajo, 2. Andrews et al. (2008), 3. J.L. Macías comunicación personal, 4. Peterman et al. (1970).

Agua	Fecha	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Ref
AC	Enc-97	0.70414	1
AC	Jun-04	0.70413	1
AT2	Nov-06	0.70419	1
AS	Mar-05	0.70532	1
AS	Mar-05	0.70531	1
AS	Jun-09	0.70542	1
ASn	Jun-09	0.70534	1
SP	Jun-04	0.70409	1
SP	Mar-07	0.70407	1
SP	Nov-09	0.70408	1
LE	Mar-07	0.70407	1
LE	Nov-09	0.70407	1
AR	Nov-09	0.70407	1
Roca volcánica	1982	0.70406	2
Areniscas	/	0.71396	3
Calizas	/	0.70757	3
Evaporitas de edad Jurásico-Cretácico*	/	0.7068	4
Plagioclasa	/	0.7040 ± 0.0015	2
Anhidrita magmática	1982	0.7040	2

Andrews et al. (2008) proporcionan para la pómez de la erupción de 1982 un valor promedio de 0.70406 (Tabla 3.7). Observan en general un incremento en los cocientes $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para los depósitos más antiguos. Por ejemplo, las rocas volcánicas más antiguas de El Chichón que fueron fechadas en 3100 años antes del presente (ap.) tienen un cociente isotópico de ~0.70421. El depósito volcánico de 1600 años ap. es el único que cae afuera de esta tendencia de incrementos del valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ con el edad. Este presenta un valor cercano al valor de los depósitos de 1982 de 0.704101 (Tabla 3.8).

Aunque los depósitos tienen firmas isotópicas de Sr distintas, su concentración en Sr es similar entre 846 y 1052 mg/kg (Tabla 3.8; Andrews et al., 2008).

Tabla 3.8. Composición isotópica y concentraciones en Sr de los diferentes estratos volcánicos del volcán Chichón (análisis de roca total). ap = años antes del presente. Datos de Andrews et al. (2008).

Unidad	A	B	C	D	E	F
Edad	1982	550 ap	900 ap	1250 ap	1500 ap	1600 ap
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.704060	0.704191	0.704155	0.704256	0.704231	0.704101
Sr (mg/kg)	1006	984	846	970	945	1052

La plagioclasa es el mineral más abundante en las rocas volcánicas del Chichón (<10%vol a > 20%vol). Tiene un $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ promedio de 0.7040 con variaciones de ~0.0015 correspondiendo a diferentes eventos de recargas de la recámara magmática de volcán. La anhidrita magmática observada en los depósitos piroclásticos del 1982 tiene un $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ alrededor de ~0.7040 (Tabla 3.7; Andrews et al., 2008). No se dispone de ningún dato más de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para los otros minerales del volcán. Las calizas y las areniscas que afloran por debajo de las rocas volcánicas tienen respectivamente cocientes de 0.70757 y 0.71396 (J.L. Macías, comunicación personal). No existen valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para las evaporitas del Chichón, ni para las anhidritas sedimentarias. Sin embargo, en este trabajo se considero para estas evaporitas un valor de 0.7068 que corresponde a evaporitas de edad Jurásico-Cretácico (Tabla 3.7; Peterman et al., 1970).

3.1.5. Evidencias para dos acuíferos

La composición química en elementos mayores y trazas de los manantiales ACn-ATn descubiertos durante este estudio así como sus composiciones isotópicas en oxígeno y deuterio son similares a los de los manantiales AC-AT1-AT2 descritos por Taran et al. (2008) (pH: 5.61-7.74, Cl: 1459-2230 mg/l, δD : -27 a -13‰, $\delta^{18}O$: -4.7 a -2.4‰). Por lo tanto, estos nuevos manantiales no revelan nuevas características del sistema hidrotermal. Sin embargo, se puede pensar que estos manantiales AC-ACn-AT1-AT1n-AT2 (AT-AC en abreviación) provienen del mismo acuífero. Sus valores isotópicos de $\delta^{18}O$ y δD indican un origen meteórico para estas aguas. El desplazamiento positivo en $\delta^{18}O$ (+2‰) observados en algunas muestras resulta de la interacción agua-roca.

Los manantiales AS muestreados durante este estudio también presentan composiciones similares a las reportadas en Taran et al. (2008). La dinámica de estos manantiales parece entonces constante en el tiempo.

El descubrimiento de los manantiales ASn sí constituye un avance importante dado que descargan los fluidos neutros los más salinos jamás encontrado en El Chichón (pH: 6.2-7.5; hasta 12,000 mg/l Cl). La composición química de estas aguas es distinta de las de los manantiales AC-AT pero parecida a la de las aguas AS, excepto que estas últimas tienen un pH ácido (pH ~ 2-3) y concentraciones en SO_4 (< 140 mg/l) más bajas. Estas diferencias en composición entre AS y ASn resultan de la oxidación superficial del H_2S , presente en los vapores hidrotermales, generando un pH ácido y concentraciones altas en SO_4 según la reacción:



Este mismo fenómeno es responsable de la acidez del lago y de una parte de su contenido en SO_4 , dado que el manantial SP también descarga SO_4 hacia el lago (Taran et al., 1998; Taran y Rouwet, 2008).

Para ilustrar esta teoría, se presentan en la Fig. 3.6 las composiciones de SO_4 vs. el pH de las aguas AS y ASn así como del lago cratérico cuando su composición es el resultado de la pura condensación de vapor (*'steam-heating'*, sin aporte de agua del SP, $\text{Cl} < 100$ mg/l). Se añadió también la curva correspondiente a la oxidación del H_2S hidrotermal que genera sulfatos a distintos pH según la reacción 3.2. En esta figura se aprecia que las concentraciones de SO_4 del lago y del manantial AS coinciden bastante bien con la línea teórica de oxidación del H_2S . La oxidación del H_2S con un pH de 2.3 genera una concentración de SO_4 de 230 mg/l. Un leve cambio de pH de una unidad log corresponde a una variación en SO_4 de 340 mg/l. Esta variación corresponde al rango de concentraciones de SO_4 de las aguas AS. El rango más importante de concentración en SO_4 de las aguas del lago (430 mg/l) se debe probablemente a la evaporación de las aguas del lago. Las aguas ASn que no son ácidas y que tienen menos SO_4 (64-140 mg/l) tienen entonces una otra fuente de SO_4 .

La acidez de las aguas AS es entonces una característica superficial. Por lo tanto, los manantiales AS y ASn pueden ser consideradas como teniendo el mismo origen y proviniendo del mismo acuífero. Los manantiales AS y ASn tienen valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD similares caracterizadas por un desplazamiento positivo de hasta 3.5‰ que está correlacionado con la concentración en Cl de estos manantiales, como ya observado por Taran et al. (2008).

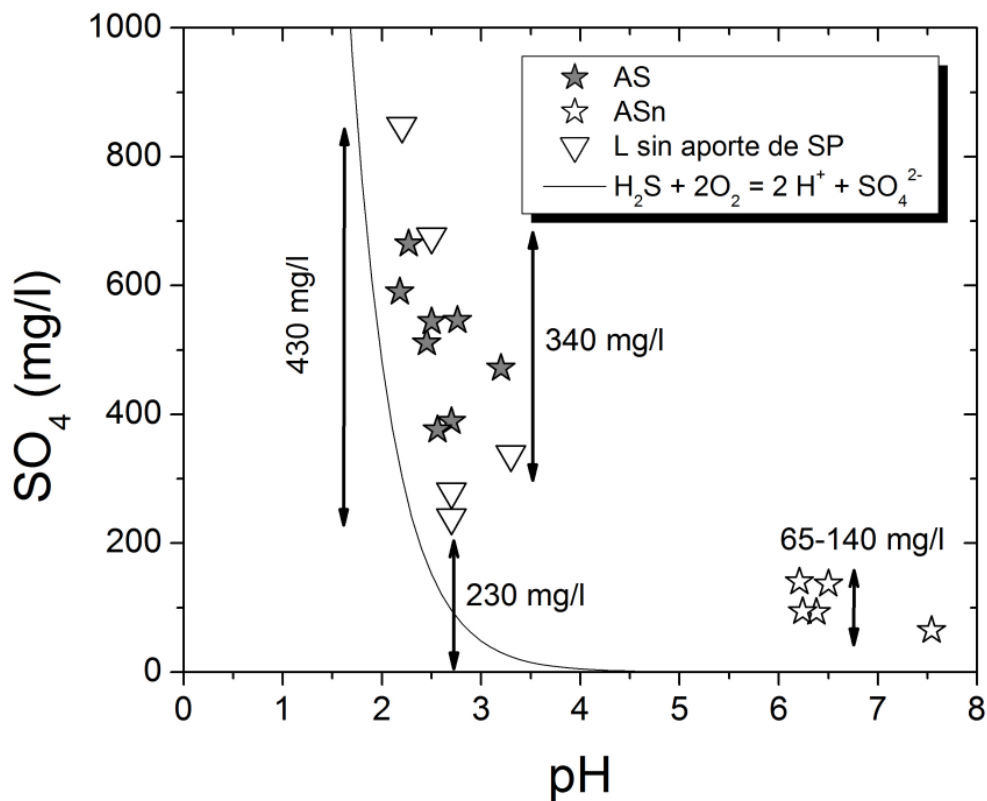


Fig. 3.6. Concentraciones de SO₄ vs. pH para las aguas AS/ASn y del lago cuando su composición es de tipo 'steam-heated'. La curva representa las concentraciones en SO₄ a varios pH debido a la oxidación del H₂S según la reacción 3.2.

Los manantiales SP muestreados durante este estudio presentan distribuciones en elementos mayores similares a los manantiales AC-AT. Su contenido en Cl es relativamente constante desde el año 2004 (1842-4118 mg/l) y se acerca a las concentraciones en Cl observadas en los manantiales AC-AT (1504-2230 mg/l). Su composición isotópica en $\delta^{18}O$ ($1.5 \pm 1.5\text{‰}$) no ha cambiado desde el descubrimiento del manantial SP en 1995. La composición química e isotópica en $\delta^{18}O$ y δD del lago resulta de la condensación de los vapores hidrotermales que se mezclan con las aguas meteóricas y las aguas descargas por el manantial SP. Esta mezcla está también afectada por la evaporación (Rouwet et al., 2008).

Las concentraciones de Sr en las aguas del Chichón permitieron también la distinción entre las aguas AC-AT-SP y las aguas AS-ASn. El primer grupo tiene concentraciones de Sr inferiores a 5 mg/l, mientras que el segundo grupo está más enriquecido con

concentraciones de 15 a 78 mg/l. El lago así como los manantiales AR pertenecen al primer grupo debido a sus bajas concentraciones en Sr (< 4 mg/l; Tablas 3.1 y 3.2).

Los cocientes $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ permitieron dividir las aguas de El Chichón en tres grupos: AC-AT (0.70413-0.70419), SP-L (0.70407-0.70409) y AS-ASn (0.70531-0.70542) (Tabla 3.7). Los manantiales AR tienen contenidos de Sr y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ similares a los del grupo de manantiales SP y lago (0.9-3.6mg/l Sr, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70407$).

La similitud entre el cociente $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las aguas AC-AT, de las aguas SP-L y la roca volcánica sugiere que estos manantiales están alimentados por un acuífero constituido de depósitos volcánicos (Fig. 3.7). Por practicidad y para evitar la repetición constante de los nombres de los manantiales, este acuífero volcánico será llamado ‘Acuífero 1’ (Ac.1) durante el resto de este trabajo. Las aguas AC-AT ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.70413-0.70419) son probablemente equilibradas con los depósitos más profundos de 550 a 900 años ap. (Unidad B: 0.704191- Unidad C: 0.704155) mientras que las aguas SP-L y también AR ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.70407-0.70409) lo son con los depósitos más recientes de la erupción de 1982 (unidad A, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.704060; Fig. 3.13 B; Andrews et al., 2008). Aunque los depósitos tienen firmas isotópicas de Sr distintas, su concentraciones en Sr es similar entre 846 y 1052 mg/kg (Andrews et al., 2008; Tabla 3.8). Se entiende entonces que las concentraciones en Sr en las aguas AC-AT y SP-L sean muy similares (~1-4mg/l, Tablas 3.1 y 3.2). El acuífero 1 es probablemente ubicado por debajo del cráter y presenta una extensión horizontal de al menos 3.5 km, correspondiendo a la distancia entre los manantiales AC y AT1.

Los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para las aguas AS/ASn no pueden ser directamente correlacionados a un tipo de roca del Chichón. Son intermedios (0.70531-0.70542) entre los valores de las rocas sedimentarias (calizas 0.70757, evaporitas 0.7068, areniscas 0.71396) y las rocas volcánicas (Fig. 3.7A).

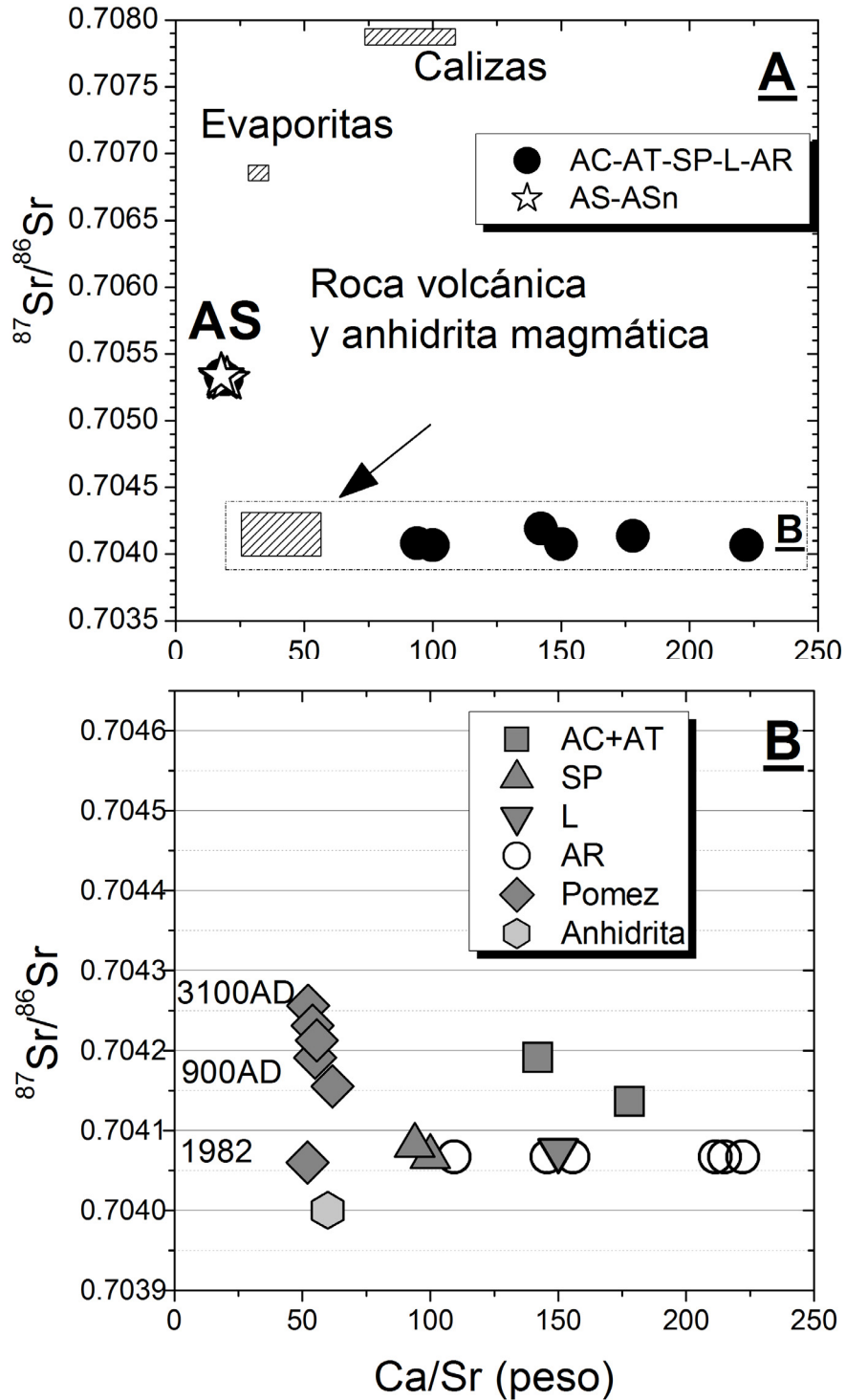


Fig. 3.7. A. Valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. cocientes Ca/Sr en las aguas, la anhidrita magmática y las rocas del volcán El Chichón. B. Acercamiento sobre las aguas AC-AT-SP-L-AR (La incertidumbre sobre el valor de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ es inferior al tamaño de los puntos en el gráfico).

Para entender estas composiciones, se tienen que considerar dos hipótesis. La primera hipótesis sugiere que un fluido profundo proveniente de un acuífero sedimentario (calizas y/o evaporitas) se mezcla durante su ascenso a la superficie con las aguas del acuífero volcánico. En la Fig. 3.8, se modela la mezcla entre dos miembros de agua como fue descrita por Faure (1977). M1 corresponde a las aguas del acuífero volcánico (3 mg/l Sr, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.7041) mientras M2 corresponde a las aguas de un acuífero sedimentario teniendo un valor original de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sucesivamente similar a las calizas (0.7085) y a las evaporitas (0.7068). La concentración de Sr en este acuífero es un parámetro desconocido. Por lo tanto, se consideran dos concentraciones hipotéticas para el miembro M2: 30 mg/l y 100mg/l. Estos valores caen dentro del rango de concentraciones observadas en salmueras petroleras provenientes de los pozos petroleros Cárdenas (edad del Cretácico Medio) ubicados a 15 km al noroeste del volcán El Chichón (Méndez Ortiz, 2007). Se consideran entonces 4 casos para el miembro M2. Con este modelo, el agua resultante de la mezcla con un valor de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ similar al valor de los manantiales AS (mezcla M1/M2: > 90%), tendría una concentración de Sr de aproximadamente 4 mg/l, mucho más bajo que el valor real (~30 mg/l). El aumento de las concentraciones de Sr en el miembro M2 casi no afecta el contenido de Sr en las aguas mezcladas. Por lo tanto, la hipótesis de una simple mezcla entre las aguas de un acuífero sedimentario con aguas de un acuífero volcánico es poco probable.

En este modelo, la posibilidad de un acuífero ubicado en el horizonte sedimentario lutitas-arenosas y calcáreas fue rechazada debido a la baja permeabilidad de estas rocas. En efecto, todas las aguas termales del Chichón ubicadas en los flancos del Chichón se descargan en el contacto entre los depósitos volcánicos y estos estratos terrígenos debido al contraste de permeabilidad.

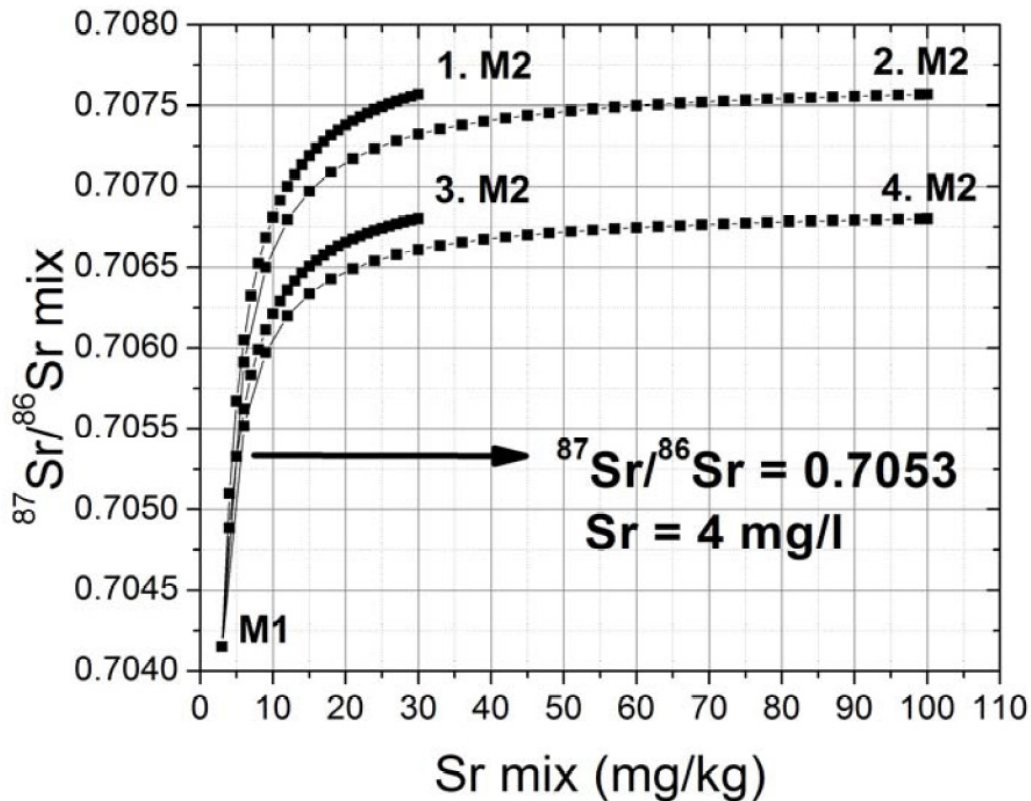


Fig. 3.8. Modelo de mezcla según Faure (1977) entre las aguas del Acuífero 1 y del Acuífero 2. Ver explicaciones en el texto

La segunda hipótesis sería considerar que las aguas AS/ASn se originan de un acuífero sedimentario constituido por calizas y/o evaporitas, y que este acuífero podría contener una proporción significativa de rocas volcánicas, cuyo origen sería relacionado a la raíz del domo NO y/o a cuerpos intrusivos. Un caso similar fue observado por Connolly et al. (1990a, b) en las aguas de formación del 'Alberta Basin' (Canada). Ellos encontraron en algunas muestras de agua y también en las rocas encajonantes correspondientes de edad Cretácico Superior, altas concentraciones en Sr (15-21mg/l) con cocientes isotópicos en Sr sorprendentemente bajos (~ 0.7058). Igualmente, ellos sugirieron que el volcanismo en esta área durante el Cretácico constituyó una fuente de sedimentos volcánicos importante, lo que llevó a un valor más bajo para las rocas sedimentarias. En El Chichón, los valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la roca sedimentaria que constituye el acuífero que alimenta los manantiales AS/ASn podrían estar influenciados por la presencia de la raíz del domo NO, y de cuerpos intrusivos, lo que explicaría los $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ intermedios entre las rocas volcánicas y

sedimentarias. Este acuífero mixto constituido de rocas sedimentarias (calizas y evaporitas) mezcladas con rocas volcánicas será llamado 'Acuífero 2' (Ac.2) en el resto de este trabajo. La resurgencia del agua de este acuífero profundo hacia los manantiales AS y ASn podría ser posible debido a una permeabilidad generada por fracturas. La falla Chichón-Catedral asociada a la estructura de colapso del domo NO podría inducir tal permeabilidad (Fig. 3.1).

Los elementos trazas no permitieron distinguir estos dos acuíferos dado que los manantiales neutrales AC-AT-SP presentan enriquecimientos en estos elementos similares a los de los manantiales ácidos AS y neutrales ASn (Fig. 3.4).

El empobrecimiento significativo en Fe y Al del manantial ASn, y en menor medida en elementos de transición como Cr, Mn, Sc, Cu, Zn, Mo en comparación al manantial AS refleja probablemente procesos superficiales (Fig. 3.4). En efecto, la solubilidad del Fe y Al es muy baja a un $\text{pH} > 4$ debido a fenómenos de adsorción y/o coprecipitación de arcillas y de oxihidróxidos. Los elementos de transiciones mencionados arriba son en general, más abundantes en rocas ígneas-volcánicas que en rocas sedimentarias tipo calizas (Wedepohl, 1978; Ure and Berrow 1982). Además, los elementos calcófilos Zn, Cu y Mo tienen solubilidades reducidas en condiciones reductoras y más altas en soluciones oxidadas y ácidas. También son afectados por la adsorción en arcillas y oxihidroxidos de Fe-Mn-Al (Mihaljevic 1999; Kabata-Pendias, 2001). Los elementos litófilos Cr y Sc también ven sus solubilidades disminuidas por la adsorción o coprecipitación en condiciones de pH más básicos (Kabata-Pendias, 2001). El hecho de que las aguas ASn provengan probablemente de un acuífero sedimentario constituido de calizas y/o evaporitas podría ser responsable del empobrecimiento en estos elementos. Las aguas AS, derivadas del mismo acuífero, pero habiendo adquirido un pH ácido cerca de la superficie, podrían tener un poder de lixiviación más fuerte en la roca volcánica que los manantiales ASn y por lo tanto adquirir un contenido más alto en estos elementos. Otro factor también puede ser la presencia de condiciones reducidas en el acuífero sedimentario profundo. Las más bajas concentraciones en SO_4 de las aguas ASn podrían reflejar condiciones reducidas con la mayor parte del azufre en forma de sulfuros o

nativa. Otra hipótesis sería simplemente que un pH neutro reduzca la solubilidad de estos elementos debido a la adsorción y/o coprecipitación en arcillas y oxi-hidróxidos.

Los manantiales AR son los más enriquecidos en elementos trazas en comparación con los manantiales termales, a excepción del As y de los álcalis Li, Cs y Rb (Fig. 3.4). El enriquecimiento de las aguas rojas se entiende por el contenido más alto en elementos trazas de la anhidrita magmática de 1982 en comparación con el contenido en trazas (análisis total) de los depósitos piroclásticos de 1982 y más antiguos (Luhr et al., 1984; Andrews et al., 2008). Siendo un mineral muy soluble, la anhidrita magmática probablemente desapareció de los estratos volcánicos más antiguos. Por lo tanto, no se observa este enriquecimiento en elementos trazas en los manantiales AC-AT.

El empobrecimiento en As es probablemente debido a su adsorción sobre los oxi-hidroxidos de Fe (Stollenwerk, 2003), que son muy abundantes en las aguas AR.

3.1.6. Geotermometría de solutos

En esta parte se estiman las temperaturas que prevalecen en profundidad en los acuíferos 1 y 2 con los geotermómetros Na/K, K/Mg y SiO₂. El uso de geotermómetros de solutos está basado en la suposición del equilibrio termodinámico entre el agua, la roca encajonante y su conjunto de minerales. La concentración en elementos disueltos de un agua refleja el equilibrio entre el fluido y los minerales secundarios de la roca encajonante, equilibrio que depende de la temperatura.

El geotermómetro Na/K está basado en la dependencia de temperatura de la reacción siguiente (White, 1965; Ellis and Mahon, 1967; Ellis, 1970; Truesdell, 1975; Giggenbach, 1981, 1988):



El cociente Na/K disminuye con el aumento de temperatura y el geotermómetro se calcula de la manera siguiente:

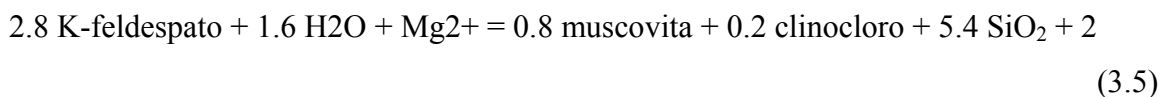
$$T_{\text{Na/K}} (\text{°C}) = (1390 / (1.75 + \log([\text{Na}]/[\text{K}]))) - 273.15 \quad (3.4)$$

con concentraciones de Na y K en mg/l.

Los resultados obtenidos por este medio son fidedignos si las aguas consideradas son de tipo neutro-cloruro y presentan temperaturas en profundidad superiores a 120 °C (Giggenbach, 1998).

La aplicación del geotermómetro Na/K en aguas ácidas es más arriesgada. Estas aguas no están en equilibrio con la roca. Además, tienen cocientes Na/K más altos debido a la lixiviación preferencial del Na en comparación al K y/o a la presencia de minerales secundarios como la alunita que incorporan el K. Por lo tanto las temperaturas calculadas con el geotermómetro Na/K son incorrectas.

Otro geotermómetro es el geotermómetro K/Mg de Giggenbach (1981, 1988) basado en la reacción:



Se calcula de la manera siguiente:

$$T_{\text{K/Mg}} (\text{°C}) = (4410 / (14.0 - \log([\text{K}^2]/[\text{Mg}]))) - 273.15 \quad (3.6)$$

con concentraciones de K y Mg en mg/l.

Una vez más las temperaturas estimadas en las aguas ácidas tienen que ser consideradas con mucha precaución. En general, las temperaturas obtenidas por el geotermómetro

Mg/K son más bajas que las calculadas por el geotermómetro Na/K. Por lo tanto, el geotermómetro K/Mg es más sensible para estimar las temperaturas de aguas que se equilibran en la parte somera de un sistema hidrotermal, mientras que el geotermómetro Na/K permite la caracterización de procesos más profundos (Giggenbach, 1988).

Según Giggenbach (1988) las aguas maduras (en equilibrio completo con el encajonante) tienen su temperatura de equilibrio T_{Na-K} similar a la temperatura T_{K-Mg} .

Existen también geotermómetros basados sobre la solubilidad de la sílice en los fluidos hidrotermales. Existen varias expresiones de este geotermómetro dependiendo de la forma de la sílice (cuarzo, calcedonia, cristobalita, sílice amorfa). La relación siguiente de Henley et al. (1984) considera la sílice en forma de cuarzo:

$$T_{SiO_2} (\text{°C}) = (1309 / (5.19 - \log [SiO_2])) - 273.15 \quad (3.7)$$

Sin embargo, este geotermómetro puede ser afectado por procesos de dilución y evaporación ya que se basa sobre la concentración absoluta de un solo elemento y no sobre un cociente de concentraciones como es el caso de los geotermómetros Na-K y K-Mg.

Las temperaturas calculadas con estos geotermómetros para las aguas termales del Chichón se presentan en la Tabla 3.9. Las aguas termales neutras del acuífero 1 (AC-AT) presentan temperaturas Na/K entre ~220 y 260 °C mientras sus temperaturas K/Mg oscilan entre ~ 80 y 110 °C. Las aguas ácidas (AS) y neutras (ASn) del acuífero 2 tienen una temperatura de equilibrio Na/K entre ~220 y 240 °C. Sus temperaturas K/Mg oscilan entre ~150 y 230 °C. Los manantiales SP (acuífero 1) tienen las temperaturas Na/K más altas entre ~270 y 290 °C y con temperaturas K/Mg entre ~120 y 150 °C. Las temperaturas obtenidas por el geotermómetro de sílice están entre ~110 y 190 °C. El error sobre estas estimaciones es difícil de estimar. Se podría considerar un rango máximo de error inferior a 10% (errores analíticos). Sin embargo, la única manera de asegurarse de la buena calidad de estas estimaciones sería de tener a disposición unos pozos para averiguar la temperatura que prevalece en los acuíferos profundos.

Tabla 3.9. Temperaturas estimadas con los geotermómetros Na/K, K/Mg y SiO₂ (cuarzo).

Agua	Fecha	T(°C) Na/K	T(°C) K ² /Mg	T(°C) SiO ₂
AC	Ene-97	257	106	170
ACn	Jun-08	225	90	165
AT1	Jun-04	259	102	162
AT1n	Jun-08	253	101	177
AT2	Nov-06	224	80	154
AS	Jun-04	234	153	154
AS	Jun-04	233	158	188
AS	Jun-10	239	204	170
ASn	Jun-09	228	217	111
ASn	Nov-09	233	161	149
ASn	Jun-10	226	233	137
SP	Mar-07	269	122	140
SP	Nov-09	272	130	146
SP	Jun-10	290	135	147
SP	Nov-10	288	145	109
SP	Ene-11	283	148	120

En la Fig. 3.9, las aguas que caen en la línea ‘equilibrio total’ son aguas que alcanzaron el equilibrio con los minerales silicatos-Al de Na-K-Mg de la roca encajonante, o aguas llamadas ‘maduras’ ($T_{Na-K} \sim T_{K-Mg}$).

Las aguas ASn (acuífero 2) muestreadas en Junio 09 y Junio 10 alcanzaron tal equilibrio a una temperatura de entre 220 y 230 °C y representan probablemente las aguas maduras del sistema hidrotermal del volcán El Chichón. Las aguas ácidas AS (acuífero 2) están entre la línea de equilibrio completo y de equilibrio parcial mientras las otras aguas AC-AT-SP (acuífero 1) se agrupan en la línea de equilibrio parcial y por lo tanto son llamadas aguas inmaduras.

Para concluir, se considera que el fluido profundo del acuífero 2 es el único fluido maduro que existe en El Chichón. Esta equilibrado a una temperatura entre 220 y 230°C. La acidez de los manantiales AS adquirida en superficie después de la oxidación del H₂S tiende a esconder este estado de equilibrio debido probablemente a la precipitación de minerales secundarios de alteración. Las aguas del acuífero 1 no alcanzaron el equilibrio probablemente debido a procesos de re-equilibración someros y de mezcla con las aguas

AR. Las temperaturas obtenidas con el geotermometro Na/K para los manantiales AC-AT de entre ~ 80 y 110°C probablemente corresponden a estos procesos secundarios mientras la temperatura obtenida con el geotermometro Na/K de entre 220 y 260°C posiblemente corresponde a la temperatura inicial del acuífero 1.

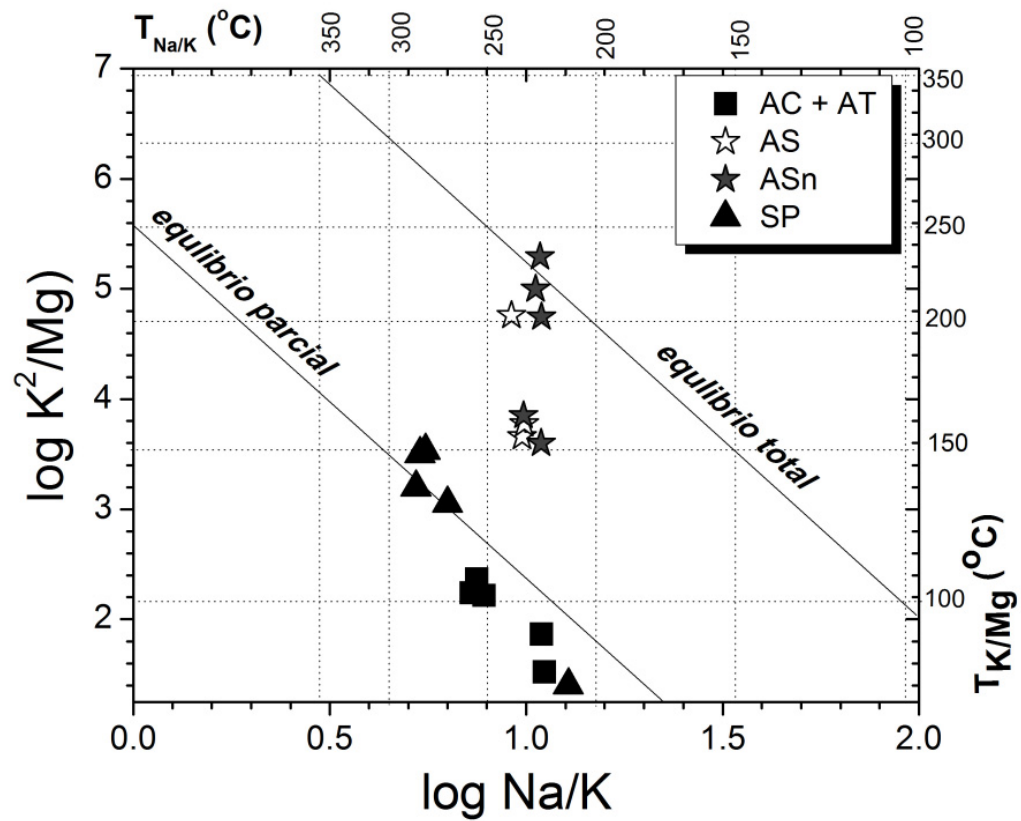


Fig. 3.9. Temperaturas de equilibrio de las aguas termales del Chichón basadas en las concentraciones en Na-K-Mg (Giggenbach, 1988).

3.1.7. Enriquecimiento en Sr y particularidades del cociente Ca/Sr

Se intenta dar en este capítulo una explicación del enriquecimiento en Sr y de los bajos cocientes Ca/Sr de los manantiales del acuífero 2 (AS/ASn) con el objetivo de describir las condiciones que existen adentro de este acuífero.

En efecto, una característica importante de las aguas del acuífero 2 (AS y ASn) es su alta concentración de Sr (hasta 80 mg/l, promedio ~ 30 mg/l) con cocientes Ca/Sr muy bajos (17-28). Por el contrario, las aguas del acuífero 1 (AC-AT-SP-L) y también AR presentan concentraciones en Sr mucho más bajas (< 4.5 mg/l) y valores de Ca/Sr más altos (90-180).

Se compara los cocientes Ca/Sr de las aguas de El Chichón con los valores de las rocas y de los minerales proviniendo de los depósitos piroclásticos de la erupción de 1982 así como con los valores observados en aguas de otros volcanes, de sitios geotérmicos, de cuencas sedimentarias y campos petroleros. Se verifica también en esta parte los índices de saturación de varios minerales que podrían influir sobre el cociente Ca/Sr con los programas de modelación termodinámica SOLVEQ y HSC Chemistry.

En la Tabla 3.10, se encuentran las concentraciones de Ca, Sr y los cocientes Ca/Sr de los minerales presentes en los depósitos piroclásticos de la erupción de 1982, en rocas volcánicas de distintas edades así como en la pómez de 1982 y en la misma pómez de un año de edad (Jones et al., 2008, Luhr et al., 1984, Luhr y Logan, 2002, Andrews et al., 2008). Los minerales de plagioclasa y anhidrita son los más enriquecidos en Sr con concentraciones promedio de 1263 y 4458 mg/kg respectivamente, y cocientes Ca/Sr de 42 hasta 69, y de 59 hasta 73. La hornblenda, siendo la segunda fase mineral más abundante en los depósitos de la erupción de 1982, tiene 846 mg/kg de Sr y un cociente Ca/Sr de 97. Los otros minerales, apatita, titanomagnetita, augita, biotita y esfena contienen menos Sr y cocientes Ca/Sr más variables (Luhr et al., 1984; Luhr y Logan, 2002; Jones et al., 2008). Los diferentes estratos de roca volcánica así como las muestras de pómez presentan una composición total muy similar y bastante estable en el tiempo

con concentraciones de Sr entre 945 y 1073 mg/l y cocientes Ca/Sr entre 51 y 62. Estos cocientes son muy similares a los de la plagioclasa, fase mineral más abundante en los depósitos eruptivos (Luhr et al., 1984; Andrews et al., 2008).

Tabla 3.10. Concentraciones en Ca y Sr, Ca/Sr en: minerales proviniendo de los depósitos piroclásticos de la erupción de 1982 del Chichón, rocas de diferentes edades (ap. antes del presente), en la pómez fresca de 1982 y en la pómez de 1983. Referencias. 1. Jones et al. (2008), 2. Luhr et al. (1984), 3. Luhr y Logan (2002), 4. Andrews et al. (2008).

Muestra	Ca mg/kg	Sr mg/kg	Ca/Sr	Ref
<i>Minerales:</i>				
Plagioclasa	64329	1231	52	1
Plagioclasa	62612	1144	55	1
Plagioclasa	66905	1592	42	1
Plagioclasa	67764	1324	51	1
Plagioclasa	70268	1022	69	1
Anihdrita	291950	4909	59	2
Anihdrita	293882	4401	67	3
Anihdrita	294669	4063	73	3
Apatita	387835	1100	352	2
Hornblenda	81717	846	97	2
Augita	162648	592	275	2
Biotita	358	339	1.1	2
Esfena	192844	85	2278	2
<i>Composicion global roca volcanica de:</i>				
1982	52286	1006	52	4
550 ap	54071	984	55	4
900 ap	52214	846	62	4
1250 ap	50643	970	52	4
1500 ap	51000	945	54	4
1600 ap	54857	1052	52	4
3100 ap	53786	968	56	4
<i>Otros:</i>				
Pómez	56601	1073	53	2
Pómez de un año	52165	1025	51	2

El cociente Ca/Sr promedio de las aguas AC-AT-SP-L (Ac.1) (90-180) es más alto que los cocientes Ca/Sr de la roca volcánica y que las fases minerales más abundantes (plagioclasa, hornblenda, anhidrita magmática). Hasta ahora no existen análisis químicos de las rocas y minerales sedimentarias del Chichón. Sin embargo, Turekian y Kulp (1956) dan un valor promedio del cociente Ca/Sr para calizas marinas de 169. El agua de mar actual es de ~50 y podría representar el cociente Ca/Sr de las evaporitas del Chichón.

Por el contrario, el cociente Ca/Sr de las aguas AS-ASn (Ac.2) (~17) es significativamente más bajo que cualquier mineral o roca.

Para entender el enriquecimiento de Sr y las variaciones de los cocientes Ca/Sr, se realizó también una compilación de datos disponibles de Ca y Sr en aguas de otros sitios geotérmicos y sistemas volcánico-hidrotermales. Se clasificaron estas aguas según sus composiciones químicas y el tipo de rocas encajonantes (Tabla 3.11 y referencias dentro).

Una primera constatación es que generalmente los cocientes Ca/Sr en aguas se distinguen de los valores de la roca encajonante correspondiente. La presencia de una mineralogía en específico y procesos de disolución incongruente controlan muy probablemente el cociente Ca/Sr en aguas.

En el grupo de las aguas en contacto únicamente con rocas volcánicas, las aguas de tipo ácido sulfato-cloruro presentan las concentraciones más altas en Sr de 1 a 17 mg/l (lagos del Kawah Ijen, Keli Mutu, Kawah Putih, Maly Semiachik y Pinatubo; manantiales del Copahue). Sus cocientes Ca/Sr varían de 36 a 300. Hay que señalar que las aguas AS-ASn de El Chichón, aunque tienen una salinidad mucho más baja que estas aguas ácidas, presentan concentraciones en Sr mucho más altas (hasta 80 mg/l). Los manantiales ácido-sulfato del volcán Zao presentan muy bajas concentraciones (0.1 mg/l) y por lo tanto un Ca/Sr mucho más alto (~1100). Las aguas tipo neutro-cloruro, a excepción de la Isla Ascensión, tienen contenidos en Sr muy bajos de entre <1 y 3 mg/l, con cocientes Ca/Sr entre 90 y 220 (Kelud, Pinatubo, Etna, Ten Thousand Smokes, Krafla, Seltjarnarnes). Las aguas termales de la Isla Ascensión están mezcladas con agua del mar enriquecida con Ca y Sr. Por lo tanto, presentan un cociente Ca/Sr típico del agua de mar de ~52.

Los pocos datos disponibles de concentraciones de Sr en aguas en contacto con rocas volcánicas y sedimentarias, exceptuando los del Salton Sea, muestran que las concentraciones en Sr son generalmente bajas de entre <1 y 5 mg/l, con Ca/Sr entre 61 y 143 (Mammoth Corridor, Lassen Park, El Tatio).

Tabla 3.11. Compilación de datos de cocientes Ca/Sr disponibles en aguas termales de varios sitios. Concentraciones en mg/l. Ref.- referencia: 1. Takano et al. (2004), 2. Van Hinsberg et al. (2010), 3. Pasternack y Varekamp (1994), 4. Sriwana et al. (2000), 5. Varekamp et al. (2009), 6. Takano et al. (2000), 7. Stimac et al. (2003), 8. Ishikawa et al. (2007), 9. A. Bernard, comunicación personal, 10. Giammanco et al. (1998), 11. Keith et al. (1992), 12. Gudmenson y Arnórsson (2005), 13. Elderfield y Greaves (1981), 14. Adams (1996), 15. Sorey y Colvard (1997), 16. Thompson (1985), 17. Fernandez-Turiel et al. (2005), 18. Williams y McKibben (1989), 19. Connolly et al., 1990(a), 20. Birkle et al. (2009), 21. Chaudhuri et al. 1987, 22. Banner et al.. (1989), 23. Kharaka et al. (1987), 24., Land y Prezbindowski (1981), 25. Collins (1975), 26. Ortiz Mendez (2007), 27. Este estudio

Lugar	Lago(L)/Manantial(M)/ Pozo P)	Fecha	T	pH	Cl	SO ₄	Ca	Sr	Ca/Sr	Roca en contacto: Ca/Sr	Ref.
<i>A. Roca encajonante volcánica (magmática)</i>											
<i>A.1. Aguas tipo ácido-sulfato-cloruro ASC</i>											
Ijen	L	1999	37.1	-0.1	22099	66855	769	15	51	andesita	1
	L	2007	36.7	0.0	23685	69293	763	16	49	andesita	2
Keli Mutu	L (Tap)	1992	20.4	1.8	2670	9780	599	2	300	andesita: 181	3
	L (Tin)	1992	28.2	0.4	25100	48900	869	11	79	andesita	3
Kawah Putih	L	14/8/1995	30.3	<0.5	12600	11615	96	1.4	71	andesita basáltica: 222	4
	L	2/7/1996	30	0.9	9800	10065	144	1.2	122		
Copahue	M	3/15/1997	/	0.4	10600	64200	1100	15	71	andesita basáltica: 80-100	5
	M	11/26/1999	/	0.2	6800	45400	800	14	56		
	M	7/16/2000	/	0.8	8400	51400	610	17	36		
	M	11/23/2004	/	1.5	3800	8800	630	6	107		
Maly Semiachik	L	1995	/	1.2	22146	59305	1106	7	160	andesita	6
Pinatubo	L	27/09/1995	33	1.9	1781	941	240	1.9	129	andesita: 89	7
<i>A.2. Aguas tipo ácido-sulfato AS</i>											
Zao	L	5/6/2002	9	3.2	3.7	313	129	0.119	1084	andesita	8
	S (Shin-Funkiko)	5/6/2002	65	2.1	2.86	243	34.8	0.051	689	andesita	
<i>A.3. Aguas tipo neutro-cloruro (±Ca-SO₄)</i>											
Kelud	L	5/2000	35.8	6.3	222	504	157	0.8	196	andesita basáltica: 121	9
Pinatubo	L	8/10/1991	40	6.0	1029	1727	598	3	195	andesita: 89	7
	L	1/4/2000	50	6.0	1569	686	117	0.7	172	andesita	
	S (crater SE)	3/2/2001	95.8	7.5	2390	439	19.8	0.2	90	andesita	
Etna	S	1997-1998	<20	6.8	141	73	28	0.2	140	basalto: 62	10
Ten Thousand Smokes	S (Magei Creek)	3/8/1982	42	6.8	279	330	116	0.6	204	dacita-andesita	11
Krafla	P (K13)	26/10/1997	/	8.6	15	448	6	0.031	194	basalto	12
Seltjarnarnes	P (4)	6/1975	/	8.6	554	204	132	0.6	220	basalto	13
Isla Ascension	P (ws87-7)	2/2/1987	/	5.5	47100	411	10428	202	52	volcánica (alcalina)	14
<i>B. Roca encajonante volcánica/sedimentaria</i>											
Mammoth Corridor	S (Bear Creek)	1989-1990	32	5.8	42.8	869	507	3.6	143	volcánica/caliza	15
	S (La Duke)	1989-1990	53	6.7	37.5	1228	334	4.5	75	volcánica/caliza	
Lassen Park	S (Growler)	3/9/1982	95.5	8.0	2430	90	59.8	0.98	61	volcánica/sedimentaria	16
El Tatio	S	2004	/	6.4	7684	45	300	4.4	68	volcánica/evaporita	17
Salton Sea	P (S2-14)	1986	/	5.1	157500	53	28500	421	68	evaporita/lacustrina-fluvial	18

Tabla 3.11. Continuación.

Lugar	Lago(L)/Manantial(M)/ Pozo P)	Fecha	T	pH	Cl	SO ₄	Ca	Sr	Ca/Sr	Roca en contacto: Ca/Sr	Ref.
<i>C. Roca encajonante sedimentaria (* = reservorio petrolero)</i>											
Alberta Basin, Canada *	P (6-5-49-6W5)		35	7.9	8890	nd	163	17	10	arenisca carbonácea	19
	P (6-7-56-20W4)		44	7.9	44500	nd	2040	217	9	arenisca/shale	
	P (6-31-50-4W5)		58	8.5	61700	273	2180	323	7	caliza	
Jujo-Tecominoacán, Mexico *	P (J-3A)	08/2003	145	5.7	218000	<60	52200	2750	19	dolomita + anhidrita	20
	P (J-5)	08/2003	145.5	5.2	183000	<60	45400	1940	23		
Bindley, Kansas, EUA *	P (Everton 1)		/	7.8-8.1	22900	2310	1540	43	36	caliza	21
	P (Everton 2)		/	7.8-8.1	23000	3150	1530	43	36		
Central Missouri	S (Blue Lick)	1986	15	7.0	14200	1240	1350	41	33	carbonato/arenisca	22
	P (Boone's Lick)		/	13.5	6.8	11700	1380	1120	36	31	
Central Mississippi Salt Dome *	P (84-MS-11)	/	70-120	5.1	198000	64	48600	1920	25	carbonato/arenisca	23
	P (84-MS-15)	/	70-120	4.7	201000	166	32900	1190	28		
South-Texas *			157	5.2	189000	/	28600	4980	6	caliza/dolomita/evaporita	24
			52	6.5	14400	/	1770	53	33		
Promedio aguas de petroleo Terciarias EEUA *	P	/	/	/	64600	320	2530	130	19	/	25
Promedio aguas de petroleo Cretasicas EEUA *	P	/	/	/	62000	280	7000	200	35	/	
Catedral, Chiapas *	P (3)	/	97	7.74	24848	568	1288	63	20	caliza/dolomita/evaporita	26
Muscap, Chiapas *	P (53)	/	109	7.35	66322	538	4357	205	21	caliza/dolomita/evaporita	26
<i>El Chichón</i>	L	03/2007	29.2	2.6	1149	332	216	1.8	120	traquiandesita: 50-55	27
	S (AC)	06/2006	70.6	5.8	1459	733	462	4.4	105	traquiandesita: 50-55	
	S (ASn)	11/2009	70.4	6.4	5352	93	579	33	18	traquiandesita/caliza(150)/evaporita	
	S (AS)	06/2004	58.2	2.2	10003	590	1181	46	26		

Estas aguas neutras presentan rangos de concentración de Sr similares a los encontrados en aguas neutras en contacto puro con rocas volcánicas. El sitio de Saltón Sea está mucho más concentrado (421 mg/l) pero presenta un Ca/Sr similar (68) al de las otras aguas.

Las aguas de formación de cuencas sedimentarias, por la mayor parte salmueras de reservorios petroleros, presentan en general muy altas concentraciones en Sr hasta 4980 mg/l. Su cociente Ca/Sr es de los más bajos observados y está entre 7 y 36.

Los valores de Ca/Sr para las aguas del Chichón son comparados con los de la Tabla 3.11 en la Fig. 3.10. Los cocientes Ca/Sr del Ac.1 (AC, AT, SP, L) corresponden al cociente Ca/Sr generalmente observado en aguas en contacto con rocas volcánicas, siempre superior a 30 con un valor promedio de 130. Por el contrario, el cociente Ca/Sr de las aguas del acuífero 2 (AS y ASn) cae dentro del rango de las aguas sedimentarias con cocientes Ca/Sr inferiores a ~30. El valor Ca/Sr de las aguas de Ac. 2 consolida entonces la hipótesis de que estas aguas y su alto contenido en Sr provienen del horizonte sedimentario constituido de calizas dolomitizadas y evaporitas. Además, estas aguas podrían estar asociadas a salmueras de reservorios petroleros tomando en cuenta que el área alrededor del volcán es explotada por sus recursos petroleros y gaseosos. La salmuera petrolera del pozo Catedral con su contenido de ~ 25000 mg/l Cl (Ortiz Méndez 2007) podría representar el fluido profundo del acuífero 2, debido a su ubicación a menos de 15 km al noroeste del volcán El Chichón. La concentración en Cl del manantial AS/ASn correspondería a una dilución de un factor 2.5 de esta salmuera profunda. Los isótopos de oxígeno y deuterio confirman esta tendencia de dilución de una salmuera profunda (Fig. 3.5).

El origen de las salmueras petroleras es todavía poco conocido y sigue alimentando las discusiones. Podrían representar agua de mar cogenética a las rocas sedimentarias. Su composición inicial se ve afectada por varios procesos que ocurren después del depósito como la interacción agua-roca bajo condiciones de alta temperatura y presión, la evaporación secundaria que genera fluidos hipersalinos, la disolución de halita proveniente de evaporitas, la mezcla con fluidos más recientes y la dolomitación de las

calizas por fluidos ricos en Mg (Kharaka et al., 1987; Birkle et al., 2002; Birkle et al., 2006).

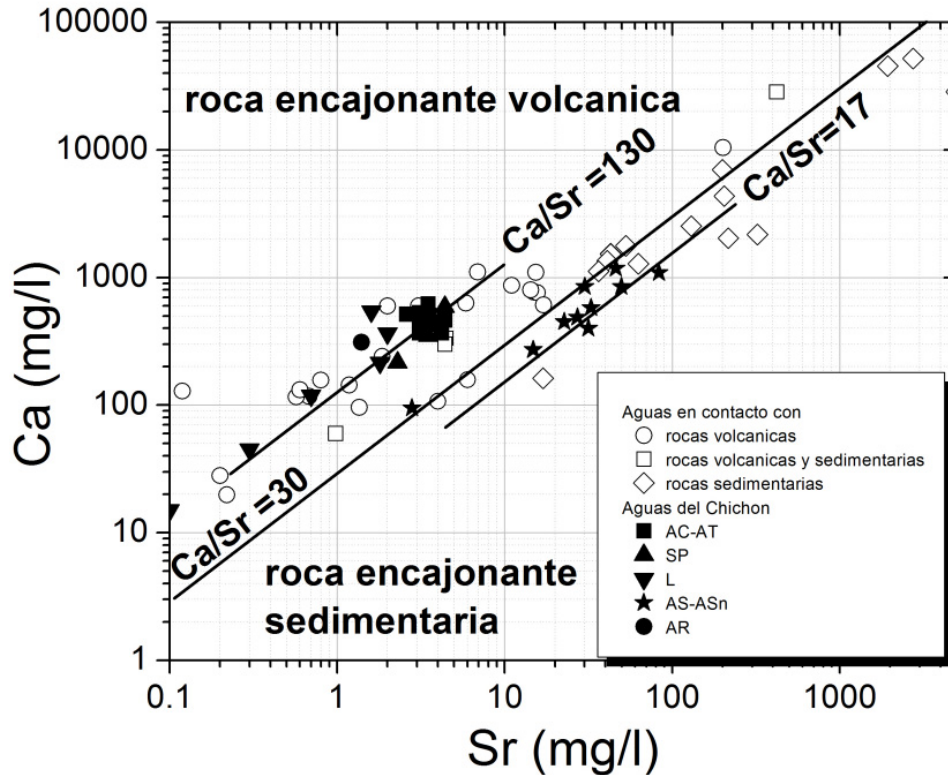


Fig. 3.10. Concentraciones en Ca vs. Sr en las aguas del Chichón y en aguas de otro sitios (ver Tabla 3.9).

El enriquecimiento de Sr y el bajo cociente Ca/Sr en las aguas AS/ASn están muy probablemente relacionados a una salmuera ubicada en las rocas sedimentarias del Chichón. Sin embargo, falta averiguar si algún control mineralógico podría ser responsable de los bajos cocientes Ca/Sr. Con los datos de la Tabla 3.11, se buscó si existía alguna correlación entre el Sr y/o Ca/Sr con el pH y las concentraciones de Cl o SO₄ en las aguas. Sin embargo, no se observó ninguna tendencia. La temperatura (de muestreo) tampoco está claramente correlacionada con el Sr a excepción de las salmueras de la zona petrolera del sur de Texas (Fig. 3.11, Land y Prezbindowski, 1981). En estas aguas, se nota una disminución burda del cociente Ca/Sr con la temperatura que podría reflejar un control mineralógico. Los mismos autores mencionan un control posible de la celestita.

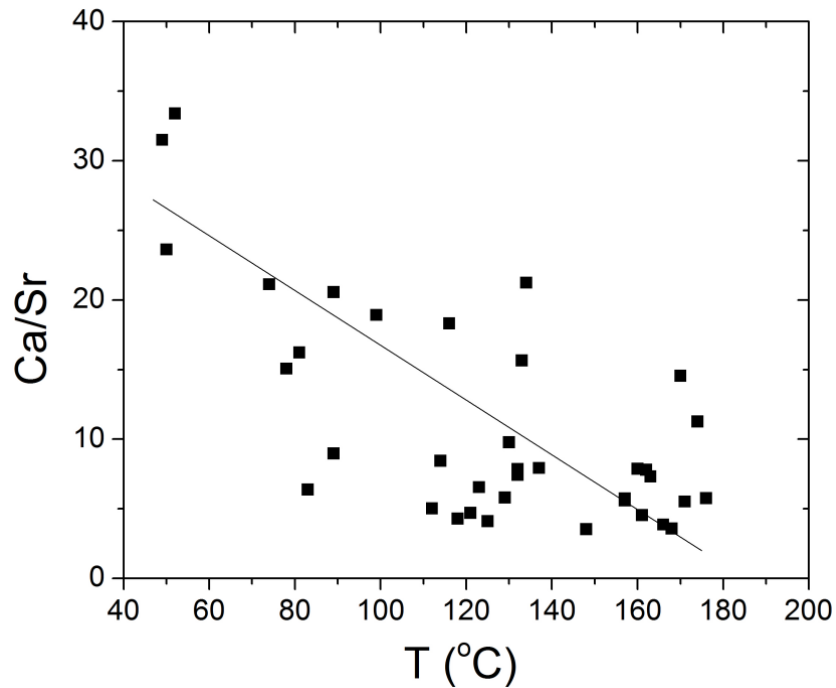


Fig. 3.11. Relación entre el cociente Ca/Sr y la temperatura de muestreo para una serie de aguas de formación del sur de Texas (datos de Land y Prezbindowski, 1981).

El único estudio, que encontré sobre el cociente Ca/Sr en aguas, es el trabajo de Varekamp (2008) sobre las aguas termales del volcán Copahue (Argentina). Este autor observó cambios en el cociente Ca/Sr en los manantiales calientes del volcán Copahue y en el lago Caviahue antes, durante y después de la erupción del 2000. Da como hipótesis un control del cociente Ca/Sr por la precipitación y/o disolución de anhidrita/yeso.

Para verificar un posible control mineralógico, se calculó el índice de saturación de varios minerales en el agua del manantial ASn con el programa de modelación termodinámica 'SOLVEQ' (Reed, 1982). SOLVEQ usa la base de datos 'SOLTHERM'. Esta base de datos es una compilación de constantes de equilibrio de minerales, gases y especies acuosas para temperaturas de 25 a 300 °C (Johnson et al., 1992; Shock et al., 1997; Holland y Powell, 1998). El régimen de presión aplicado para todo este rango de temperaturas es el de la curva de saturación líquido-vapor del agua.

El índice de saturación (SI, '*saturation index*') de un mineral está dado por la relación:

$$SI = \log (AP/K) \quad (3.8)$$

donde AP es el producto de actividad y K es la constante de equilibrio mineral-solución a una cierta temperatura. Un mineral llega a saturación cuando su SI está cerca de 0.

Se calculó a distintas temperaturas (78 a 250 °C) el SI de varios minerales en el agua ASn de Noviembre 2009 y de Junio 2010. El objetivo era averiguar si un mineral que está subsaturado a la temperatura de muestreo podría llegar a saturación a más alta temperatura, y entonces controlar la solubilidad de algunos elementos disueltos, en particular la solubilidad del Ca y del Sr.

El agua ASn muestreada en Nov-09 y en Jun-10 presenta perfiles de índices de saturación similares (Fig. 3.12). Los silicatos llegan a saturación a una temperatura entre 110 y 150 °C. Los carbonatos calcita, aragonita, dolomita, estroncianita y witerita tienen temperaturas de equilibrio alrededor de 90-120 °C. La siderita está sobresaturada en todo el rango de temperatura probablemente debido al hecho de que en la modelación todo el Fe está considerado como Fe^{2+} . La magnesita está saturada a todas temperaturas para la muestra Jun-10. Para el agua Nov-09, la magnesita llega a la saturación a 190 °C. Sin embargo, esta información debe tomarse con cuidado debido a la falta de buenos datos termodinámicos para los minerales de Mg (Palandri y Reed, 2001). Los sulfatos son subsaturados con excepción de la anhidrita que da una temperatura de equilibrio más alta, de entre 140 y 160 °C. La celestita y el yeso tienden a llegar a un estado cercano a la saturación alrededor de 220-240 °C en la muestra de Jun-10. Un ligero aumento del contenido en SO_4 en el agua ASn permitiría la saturación de estos minerales a estas temperaturas.

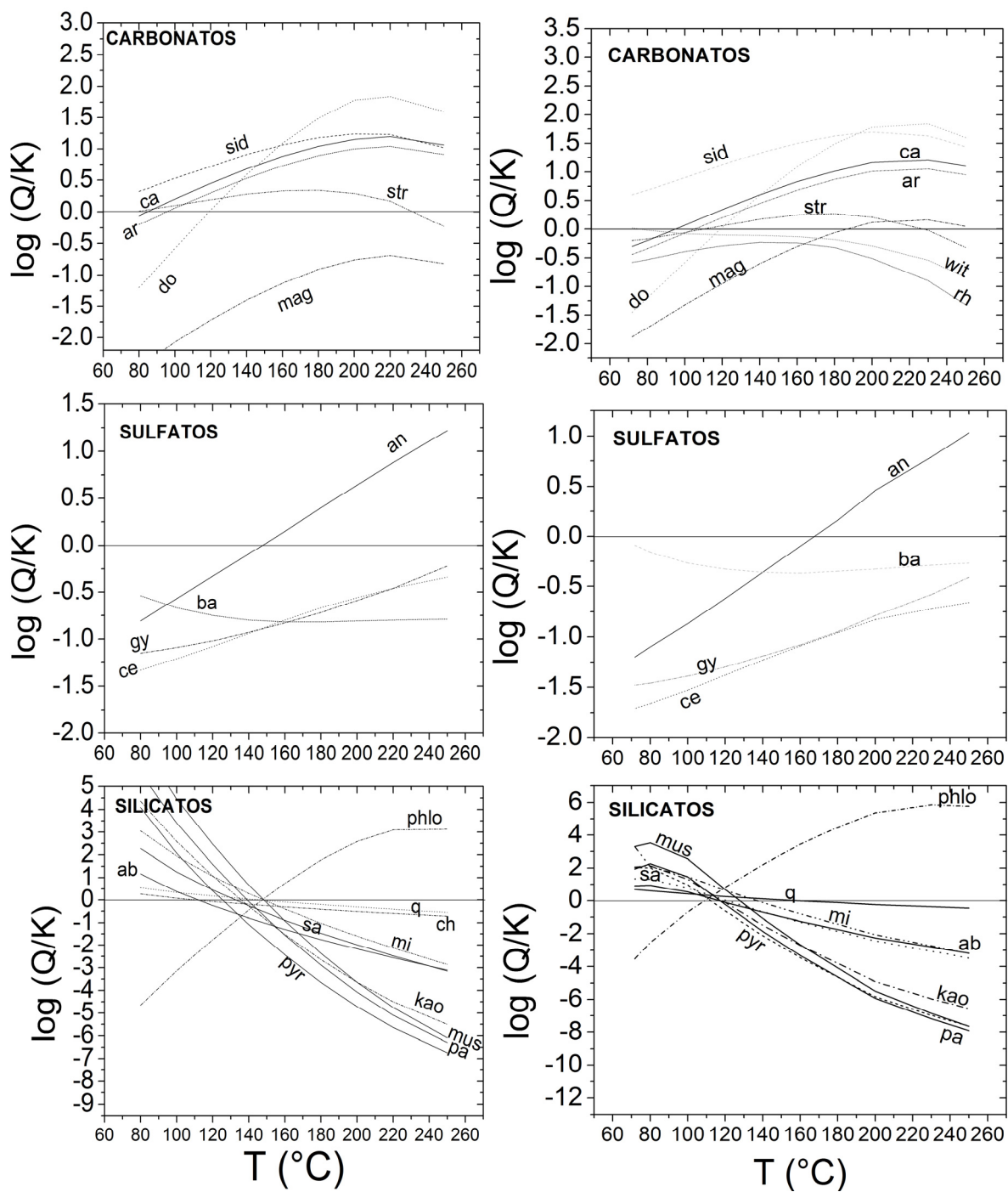


Fig. 3.12. Índices de saturación de varios minerales vs. temperatura para la muestra del manantial ASn de Nov-09 (derecha) y ASn de Jun-10 (izquierda). do: dolomita, str: estroncianita, ca: calcita, ar: aragonita, wit: witerita, rh: rodocrosita, mag: magnesita, sid: siderita, ba: barita, gy.: yeso, an: anhidrita, ce: celestita, mus: moscovita, pyr: pirofilita, mi: microclina, alb: albita, phl: flogopita, q: cuarzo, ch: calcedonia, sa: sanidina, kao: caolinita.

Las fases que podrían tener un control sobre la solubilidad del Ca y Sr en el agua ASn son la calcita, la estroncianita, la anhidrita y la celestina. La calcita y estroncianita alcanzan la saturación cerca de la temperatura de muestreo (80-110 °C) mientras que la anhidrita llega a la saturación a temperatura más alta, entre 140 y 160 °C. La celestina tiende a llegar cerca de la saturación a temperaturas de 230-240 °C.

El mismo proceso fue aplicado al agua del manantial ácido AS de Junio 2010 (no graficado). La anhidrita está levemente subsaturada a la temperatura de muestreo y llega a saturación entre 100 y 120 °C. Depósitos de yeso fueron encontrados en la boca del manantial probando el estado de casi saturación de este mineral. Sin embargo, el cociente Ca/Sr de este yeso es 112, bastante más alto que el valor de las aguas de ~17. Ningún mineral de Sr, como la celestina, fue encontrado asociado a este yeso. La celestita llega a casi saturación cerca de 230 °C como en el caso del agua ASn neutro. La calcita y estroncianita están sub-saturadas debido al pH ácido del agua AS.

Se realizó también otro modelo con el programa 'HSC' (Roine, 2006). Este programa funciona de manera similar a SOLVEQ. Su base de datos es más reciente e incluye más de 20,000 compuestos (www.outotec.com). Al contrario de SOLVEQ, se tiene que especificar la presión del sistema, dado que el programa no sigue automáticamente la curva de saturación líquido-vapor del agua. Su interés reside en su interfase tipo 'Windows' que permite cálculos más rápidos. Se calculó el cociente Ca/Sr de un fluido neutro en contacto con rocas sedimentarias tipo calizas y evaporitas bajo el rango de temperatura 25 a 250 °C, considerando la reacción de 1 litro de agua con 1 mol de calcita y 1 mol de anhidrita con varias cantidades de estroncianita y celestina como fuente de Sr disuelto: sucesivamente 0.005, 0.05 y 0.5 mole de estos dos minerales (Fig. 3.13).

Si las aguas ASn adquieren su contenido de Sr gracias a la interacción a profundidad con la roca sedimentaria, esta interacción probablemente ocurre a una temperatura de alrededor de 220-230 °C, temperatura obtenida por los geotermómetros solutos aplicados al manantial ASn (ver capítulo 3.1.6). Con este modelo, el cociente Ca/Sr calculado lo más parecido (30) al cociente Ca/Sr de las aguas ASn se obtiene considerando la

interacción de 1 litro de agua con 1 mol de $\text{CaCO}_3/\text{CaSO}_4$ y 0.05 de $\text{SrCO}_3/\text{SrSO}_4$ a una temperatura de 230 °C (Fig. 3.13). A temperaturas más bajas de 70-100°C el cociente Ca/Sr obtenido es más alto ~80-130.

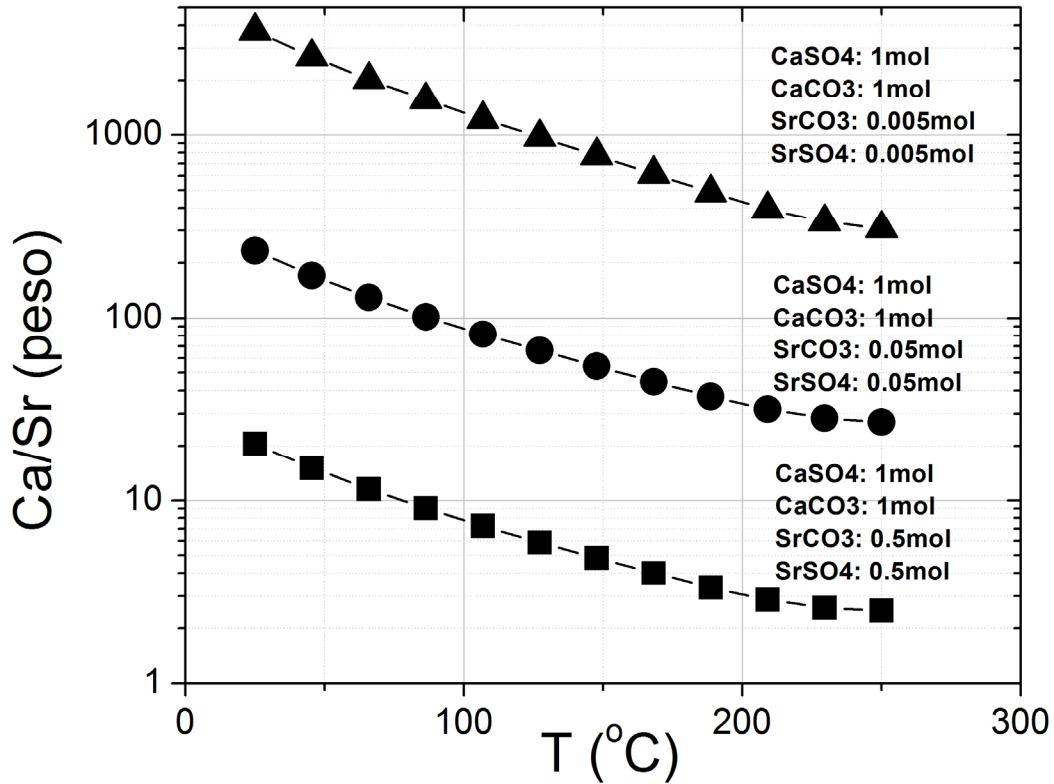


Fig. 3.13. Evolución del cociente Ca/Sr en el agua ASn con la temperatura considerando la interacción de un litro de agua con 1 mole de anhidrita, 1 mole de calcita y sucesivamente 0.005, 0.05 y 0.5 mole de estroncianita y celestita (modelo con HSC; Roine, 2006).

El último modelo considera de manera separada la interacción (de 25 a 250 °C) del agua ASn con: (1) el conjunto de mineral calcita/estroncianita (1 mole/0.05 mole) y (2) el conjunto de mineral anhidrita/celestita (1 mole/0.05 mole) (Fig. 3.14). Se nota que la solubilidad de la calcita es bastante constante con la temperatura. Al contrario, la anhidrita ve su solubilidad aumentada por la disminución de temperatura. Arriba de 210 °C, la calcita es más soluble que la anhidrita mientras que a temperaturas más bajas la anhidrita se vuelve mucho más soluble ($-\log K_{sp}$ a 25 °C de la calcita = 8.42 vs. 4.36 para la anhidrita). A propósito de los minerales de Sr, la estroncianita es más soluble que la celestita a temperaturas superiores a 140 °C. Debajo de esta temperatura, la celestita se vuelve más soluble.

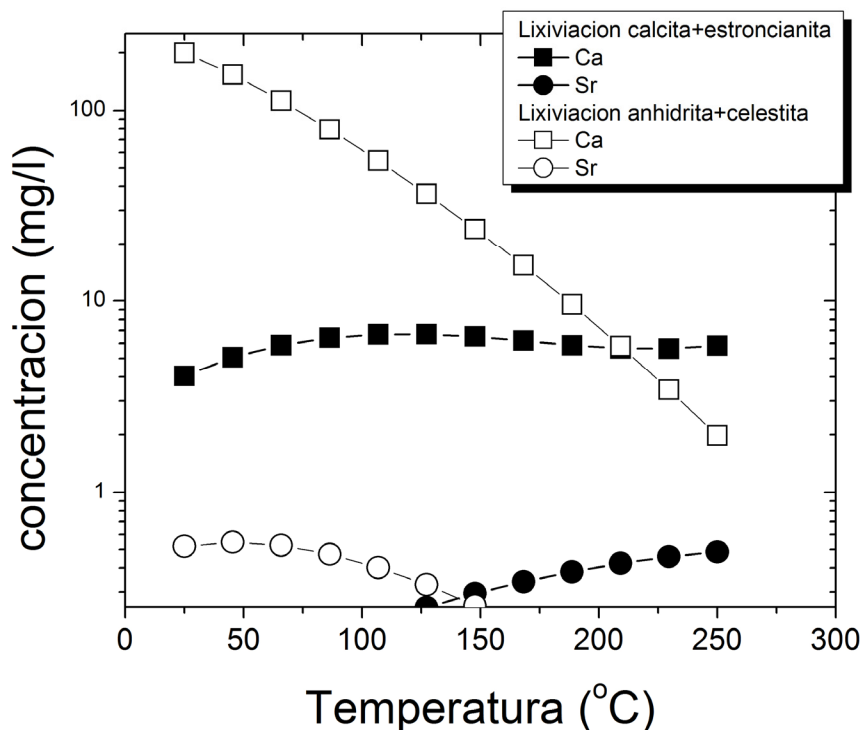


Fig. 3.14. Solubilidades del Ca y Sr controladas por la lixiviación independiente de los minerales calcita+estroncianita y anhidrita+celestita (modelo con HSC; Roine, 2006).

La Fig. 3.15 muestra la especiación del Sr y Ca en el modelo de 1 litro de agua interactuando con 1 mole de calcita y anhidrita y 0.05 mole de estroncianita/celestita. A una temperatura inferior a 200 °C, el calcio está principalmente en forma Ca^{2+} y CaSO_4 mientras a temperaturas más altas su forma CaOH^+ se vuelve más abundante que las otras. El Sr se encuentra de manera mayoritaria en forma Sr^{2+} en todo el rango de temperatura. Sin embargo, alrededor de 250 °C sus formas SrHCO_3^+ y SrOH^+ alcanzan la misma abundancia que su forma Sr^{2+} .

El contenido alto en Sr y el cociente Ca/Sr bajo en las aguas del Ac.2 representan probablemente una característica heredada de las rocas sedimentarias profundas a temperaturas cercanas a 230 °C con una mineralogía específica constituida de calcita, anhidrita, estroncianita y quizás también de celestita. Sin embargo, la celestita por su solubilidad muy baja a esta temperatura tiene probablemente un control mínimo sobre el

cociente Ca/Sr (Fig. 3.19). No obstante, la presencia de celestita es común en las evaporitas. Está formada por la interacción de aguas con sulfatos de calcio (yeso o anhidrita) presentes en los depósitos evaporíticos, la celestita siendo mucho menos soluble que estos minerales (West, 1973). En general, los depósitos de celestita ocurren a la orilla de los depósitos de yeso o de anhidrita y se encuentran generalmente cerca de formaciones de caliza. También se hallan en vetas de yeso o anhidrita penetrando la caliza. La celestita se puede transformar en estroncianita durante la diagénesis bajo condiciones ricas en bicarbonatos (Helz y Holland, 1965).

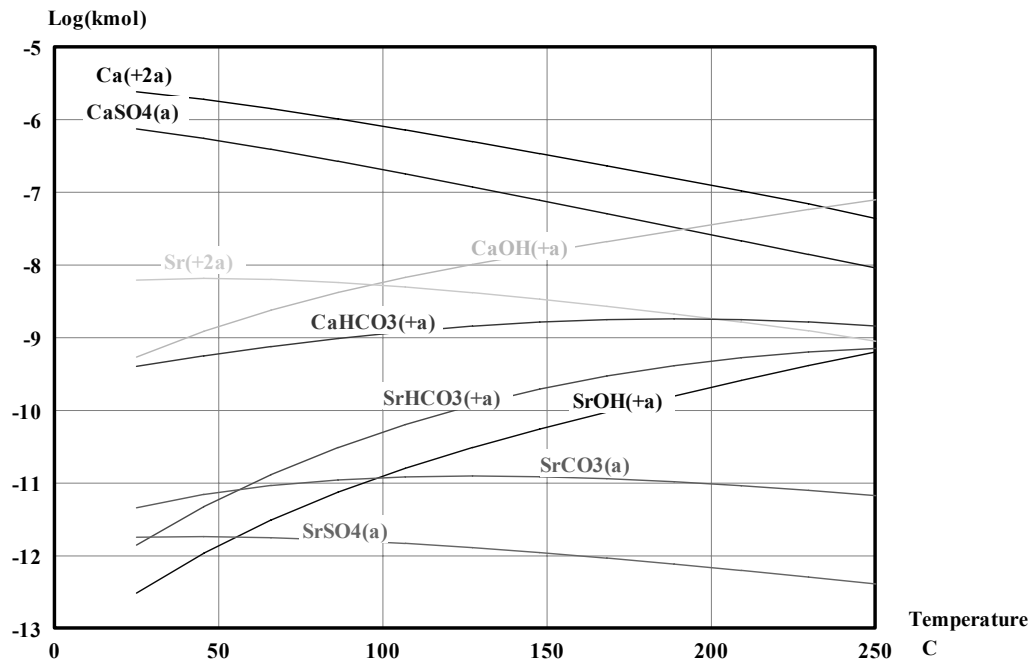


Fig. 3.15. Especiación del Ca y Sr con la temperatura considerando la lixiviación de 1 mole de calcita y estroncianita y 0.05 mole de estroncianita y celestita (modelo con HSC; Roine, 2006).

3.1.8. Procesos superficiales deducidos de las REE

Los factores conocidos que controlan la solubilidad de las REE son el pH, el tipo de roca encajonante, la temperatura, el tipo de ligandos y la presencia de minerales específicos (Michard, 1989; Lewis et al., 1997; Shannon et al., 2001; Takano et al., 2004; Gammons et al., 2005; Wood, 2006; Sanada et al., 2006; Varekamp et al., 2009). La diversidad de fluidos encontrados en El Chichón con distintos pH, temperatura y composición distinta (neutro-cloruro-sulfato, neutro-cloruro, ácido-sulfato) ofrecen una buena oportunidad para determinar los parámetros que controlan la solubilidad de las REE.

El factor principal controlando la solubilidad de las REE en las aguas del volcán El Chichón es el pH, como es el caso en la mayoría de los estudios (Michard, 1989; Wood, 2006; Varekamp et al., 2009). Por lo tanto, antes de presentar las distribuciones de las REE en las aguas del Chichón, se describe primero la relación pH-contenido total en REE (Σ REE). En efecto, las aguas ácidas del manantial AS y del lago están más enriquecidas en REE (Σ REE = 9-98 μ g/l) que las aguas neutras AC-AT-SP (Σ REE < 0.6 μ g/l) (Fig. 3.16). La acidez de las aguas AS y del lago es un fenómeno superficial resultando de la oxidación superficial del H₂S presente en los vapores hidrotermales. La distribución en REE en las aguas del Chichón refleja entonces los procesos de interacción agua-roca cerca de la superficie y no en profundidad. Por lo tanto, la distribución en tierras raras en las aguas de El Chichón no permite la discriminación entre los dos acuíferos. Esta dependencia del pH ha sido descrita a detalle en varios estudios (Michard, 1989; Wood, 2006). La razón que se invoca es que un pH bajo aumenta la solubilidad de los minerales y disminuye también los fenómenos de adsorción, lo que provoca una concentración más alta de REE en solución.

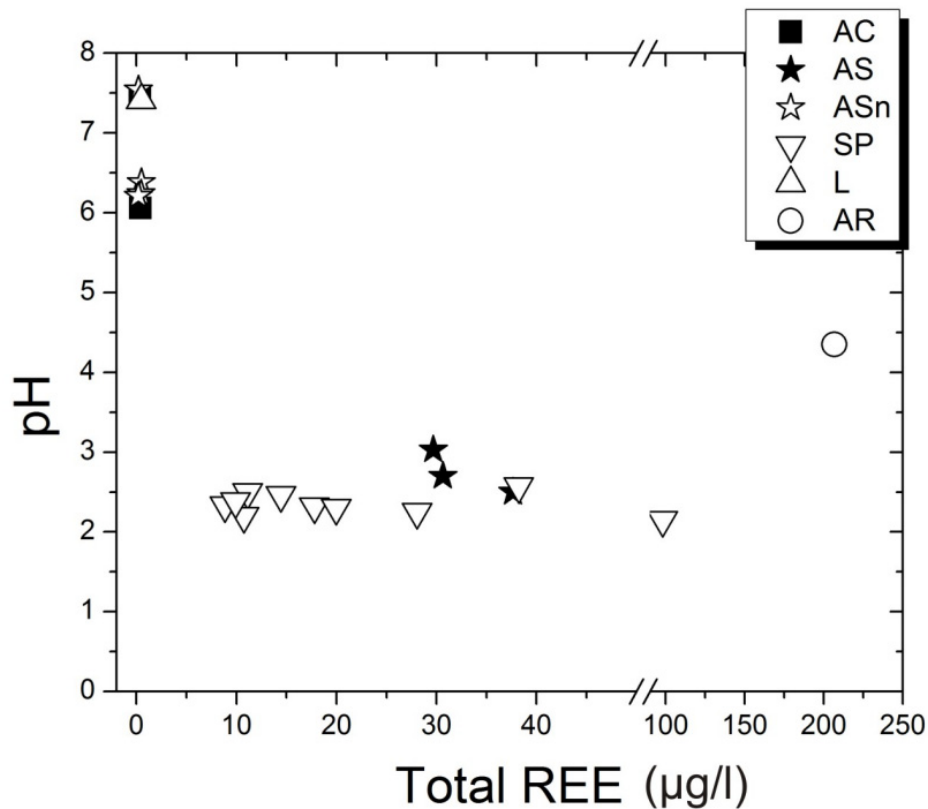


Fig. 3.16. Concentración total de REE vs. pH para cada tipo de agua del Chichón.

Sin embargo, el largo rango de concentraciones en REE observado en las aguas del lago (de 9 a 98 µg/l) no está relacionado con las variaciones de pH dado que el lago tiene un pH bastante constante en el tiempo (2.1-2.6). El lago de septiembre 2007 y abril 2008 tiene un contenido total de REE (Σ REE), respectivamente de 9 y 11 µg/l; lo que corresponde a los datos de Morton-Bermea et al. (2010) para el lago de octubre 2006 (11µg/l), enero (14 µg/l) y abril 2008 (10µg/l). El lago muestreado en abril 1998, marzo 2007, junio y noviembre 2009 y junio 2010 tiene concentraciones más altas de 98, 38, 18, 20 y 28 µg/l respectivamente.

Estas fluctuaciones de REE en el lago (de 9 a 98 µg/l) están positivamente correlacionadas con la concentración de Cl del lago (25 to 2795mg/l) (Fig. 3.17). Se sabe por los trabajos de Taran et al. (1998), Rouwet (2006), Taran y Rouwet (2008) y Rouwet et al. (2008) que el contenido en Cl del lago depende directamente de la descarga de los

manantiales SP hacia el lago. Sin embargo, el bajo contenido de REE en el SP ($< 0.6 \mu\text{g/l}$) sugiere que la fuente de REE del lago es distinta de los manantiales SP.

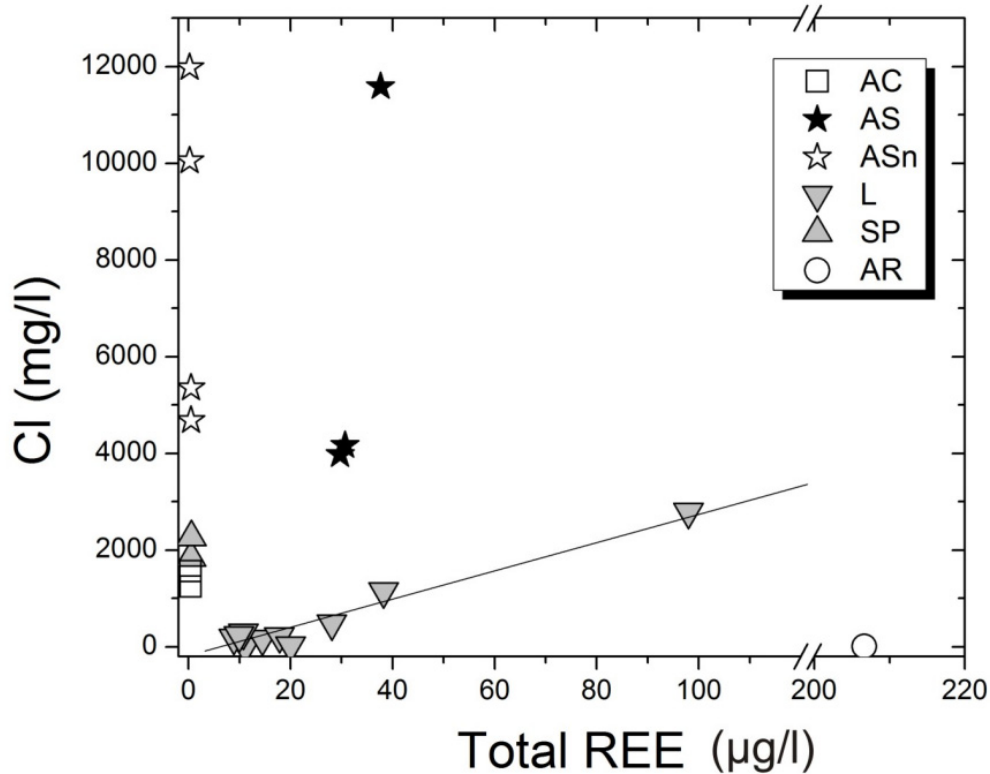


Fig. 3.17. Concentración total de REE vs. Cl para cada tipo de agua del Chichón

Una hipótesis es que cuando los manantiales SP descargan agua hacia el lago, la salinidad del lago aumenta de manera significativa, lo que provoca que las aguas del lago sean más reactivas con la roca encajonante o con los sedimentos. Durante tales periodos de descarga de los manantiales SP, el contenido en REE del lago es más alto que durante los periodos sin descarga del SP.

El enriquecimiento marcado en REE del manantial AR ($238 \mu\text{g/l}$) tampoco corresponde a un pH más ácido de estos manantiales. Al contrario, el pH de estos manantiales es de 4.35 y es más alto que los del lago y manantiales AS. Este enriquecimiento en REE es comparable al de los lagos cratéricos ultra ácidos de los volcanes Kawah Putih (pH = 0.9, $\Sigma\text{REE} = 303 \mu\text{g/l}$), Maly Semiachik (pH = 1.2, $\Sigma\text{REE}=465 \mu\text{g/l}$), Ruapehu (pH = 0.9, $\Sigma\text{REE} = 1226 \mu\text{g/l}$) (Takano et al., 2004). Esta característica interesante de las aguas AR

podría explicarse por la hidrogeología superficial de estos manantiales. Como ya se ha mencionado antes, los manantiales AR son aguas meteóricas que interactuaron en superficie con los depósitos piroclásticos de la erupción de 1982 del Chichón. La anhidrita magmática contenida en estos depósitos tiene una concentración total de REE de 520 mg/kg, casi 4 veces superior a la concentración de REE de la pómez total de 1982 (145 mg/kg; Luhr et al., 1984); lo que explica el enriquecimiento en REE de las aguas rojas (AR) en comparación con los otros tipos de agua del Chichón.

En cuanto a los manantiales ácidos AS, tienen un Σ REE entre 30 y 38 $\mu\text{g/l}$ con pH de 2.50 a 3.03. No existe una correlación con el Cl para estos manantiales (Fig. 3.17). Esto se debe a que la cantidad de Cl en estas aguas es probablemente una característica heredada en profundidad en el acuífero 2 alimentando en superficie los manantiales; mientras que su pH ácido resulta de la oxidación superficial del H_2S contenido en los vapores hidrotermales. Dado que el Σ REE depende del pH, la fuente de las REE en las aguas AS es la roca volcánica. El Σ REE de las aguas AS refleja entonces condiciones superficiales y por lo tanto no existe correlación entre el Cl y el Σ REE.

Aunque el pH es el factor principal controlando la solubilidad de las REE en las aguas de El Chichón, su solubilidad puede depender también del tipo de roca encajonante, de minerales, de complejos (Cl, SO_4 , F) y de la temperatura (Richard, 1989; Lewis et al., 1997; Wood, 2006).

La Fig. 3.18 representa la distribución de REE normalizada a la condrita (Evensen et al., 1978) de las aguas del Chichón así como de las rocas volcánicas, la plagioclasa, anhidrita magmática y el precipitado de yeso. Los varios perfiles de la roca volcánica (Fig. 3.18A) corresponden a las diferentes unidades estratigráficas volcánicas del Chichón, cuyas concentraciones de REE fueron analizadas en Andrews et al. (2008). No se nota ninguna diferencia significativa en la distribución de REE entre estas unidades. El perfil de los manantiales AR es paralelo al perfil de la anhidrita magmática y confirma la hipótesis de que el contenido más alto de REE de estos manantiales proviene de lixiviación de los depósitos piroclásticos de 1982 enriquecidos en anhidrita.

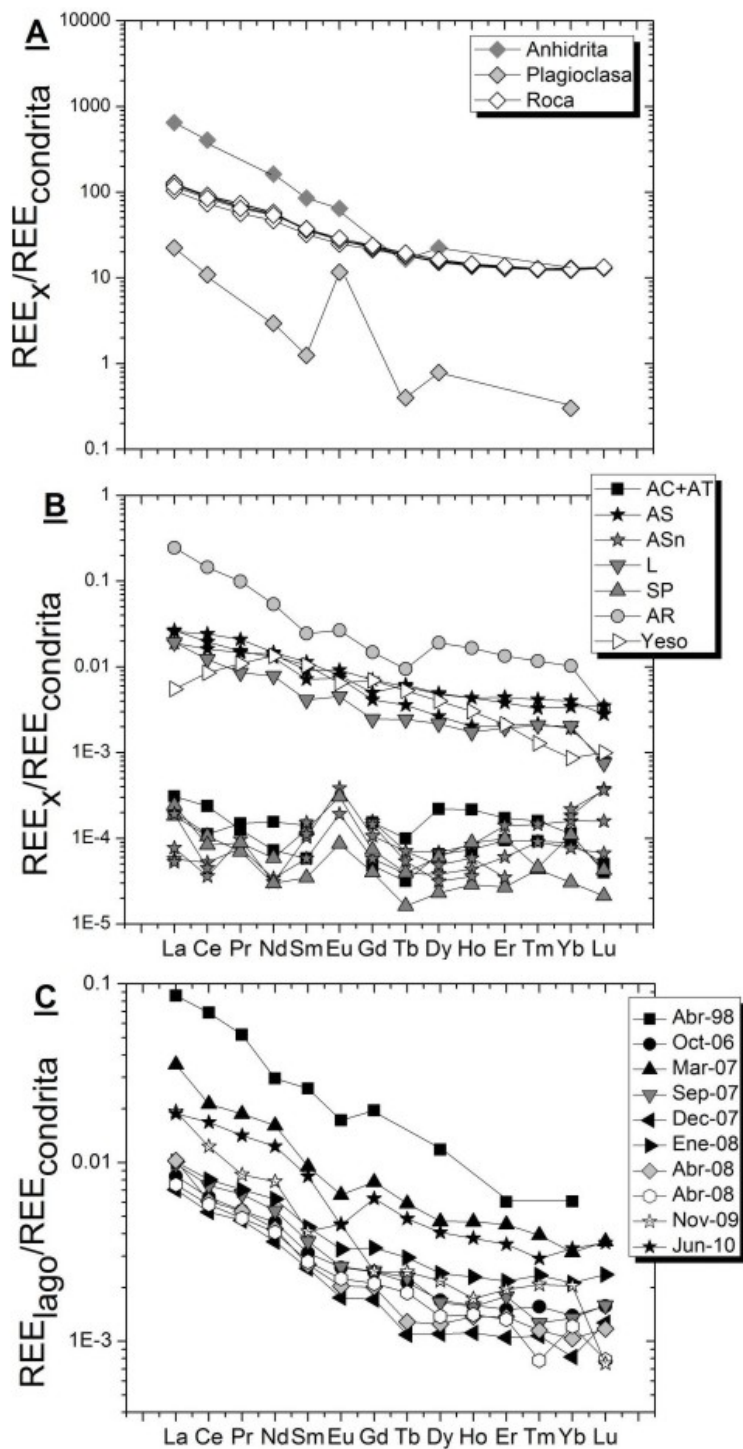


Fig. 3.18. Distribución de las tierras raras normalizada a la condrita de Evenson et al. (1978) en: A. la roca volcánica, plagioclasa y anhidrita magmática del Chichón (datos de Luhr et al., 2004); B. las aguas termales y no termales; C. varias muestras del lago (año 1998 a 2010; Taran et al., 2008; Morton-Bermea et al., 2010; este estudio).

Las muestras del lago (Fig. 3.18C), con distintos enriquecimientos, presentan perfiles paralelos entre ellos y con la roca volcánica ($LREE/HREE_{\text{lago}} = 7.1$, $LREE/HREE_{\text{roca}} = 8.6$). Las variaciones del contenido total de REE para el lago están, como se ha mencionado antes, relacionadas a cambios de salinidad generados por la descarga de los manantiales SP.

La distribución de REE de los manantiales AS ($LREE/HREE_{\text{AS}} = 7.7$) es similar a la del lago. La fuente de las REE en estas aguas reside entonces en la lixiviación de la roca volcánica superficial por los fluidos durante la interacción agua-roca. A diferencia con el estudio de Wood (2006) que concluyó que las aguas con pH entre 2-4 tienden a fraccionar las LREE, nuestros resultados indican que el lago, así como los manantiales AS no sufrieron ningún fraccionamiento en comparación con la roca.

Las aguas neutras AC, ASn y SP presentan perfiles irregulares pero globalmente horizontales correspondiendo a un empobrecimiento de tierras raras ligeras (LREE), en comparación con la roca. Esta característica ya fue observada por Takano et al. (2004) quienes la explicaron como debida al estado de alteración de la roca encajonante. Las LREE son más incompatibles que las tierras raras pesadas (HREE) y entonces son preferentemente lixiviadas durante las primeras etapas de alteración. Se observa también una anomalía positiva en Eu que podría reflejar la disolución de la plagioclasa o un efecto redox (Wood, 2003).

La distribución de la solución de yeso (con $\Sigma REE = 20 \mu\text{g/l}$) presenta un empobrecimiento de LREE y también de HREE. Craddock y Bach (2010) reportan una gran heterogeneidad en la distribución de REE en las anhidritas hidrotermales de la cuenca del retro-arco Manus (*'back-arc basin'*) (Papua Nueva Guinea). Esta heterogeneidad se observa hasta en escala intragranular. Los mismos autores observan en estas anhidritas empobrecimientos/enriquecimientos variables de LREE y HREE, así como anomalías negativas y positivas de Eu en comparación con el fluido hidrotermal actual. Concluyen que estas variaciones se deben a cambios significativos de las condiciones ambientes durante la precipitación de la anhidrita (variaciones del contenido de REE del fluido

hidrotermal, temperatura, condiciones redox). Al contrario, la distribución en REE de los depósitos de anhidrita en los sistemas hidrotermales de la dorsal medio-atlántica, por ejemplo el campo hidrotermal TAG, es muy similar (a excepción del Eu) a la distribución de los fluidos hidrotermales en contacto con los depósitos, confirmando el hecho de que la anhidrita fracciona poco las REE (Mills y Elderfield, 1995; Humphris, 1998; Humphris y Bach, 2005).

En el caso del yeso precipitado en el manantial AS caracterizado por un empobrecimiento de LREE y también de HREE (Figure 3.18B), es difícil de concluir en términos del fraccionamiento por parte del yeso, dado que solo se dispone de una sola muestra. La distribución de esta muestra podría representar condiciones de depósitos distintos de las condiciones actuales, aunque se necesitan más muestras para poder averiguarlo.

El parámetro de temperatura no ha sido mencionado hasta ahora. En El Chichón, no existe ninguna correlación entre la temperatura del manantial y su contenido total de REE. Por lo tanto, la temperatura no parece ejercer un control significativo sobre la solubilidad de las REE (Tablas 3.1 y 3.4).

A propósito de la especiación de las REE en fluidos hidrotermales, varios estudios teóricos y experimentales concluyeron que bajo condiciones hidrotermales de alta presión y temperatura los complejos de LREE con cloruro son más estables que los complejos de HREE con cloruro. Por el contrario, en las mismas condiciones los complejos de flúor con HREE son más estables que los complejos LREE con flúor (Wood, 1990; Haas et al., 1995; Gammons et al., 2002; Migdisov and Williams-Jones, 2007; Migdisov et al., 2009). Craddock et al. (2010) llegaron a conclusiones parecidas para los fluidos hidrotermales submarinos de Manaus. Ellos interpretan el enriquecimiento de LREE y HREE como debido a la abundancia de complejos de Cl y F. Los complejos de Cl aumentan la solubilidad de las LREE durante la interacción agua-roca o la formación de minerales secundarios mientras que los complejos de flúor aumentan la solubilidad de las HREE. Añaden que los complejos de SO_4 en estos fluidos son menores. El cociente La/Yb versus

cloro, fluoro y sulfato se empleo en la Fig. 3.19 para determinar la presencia de complejos de REE.

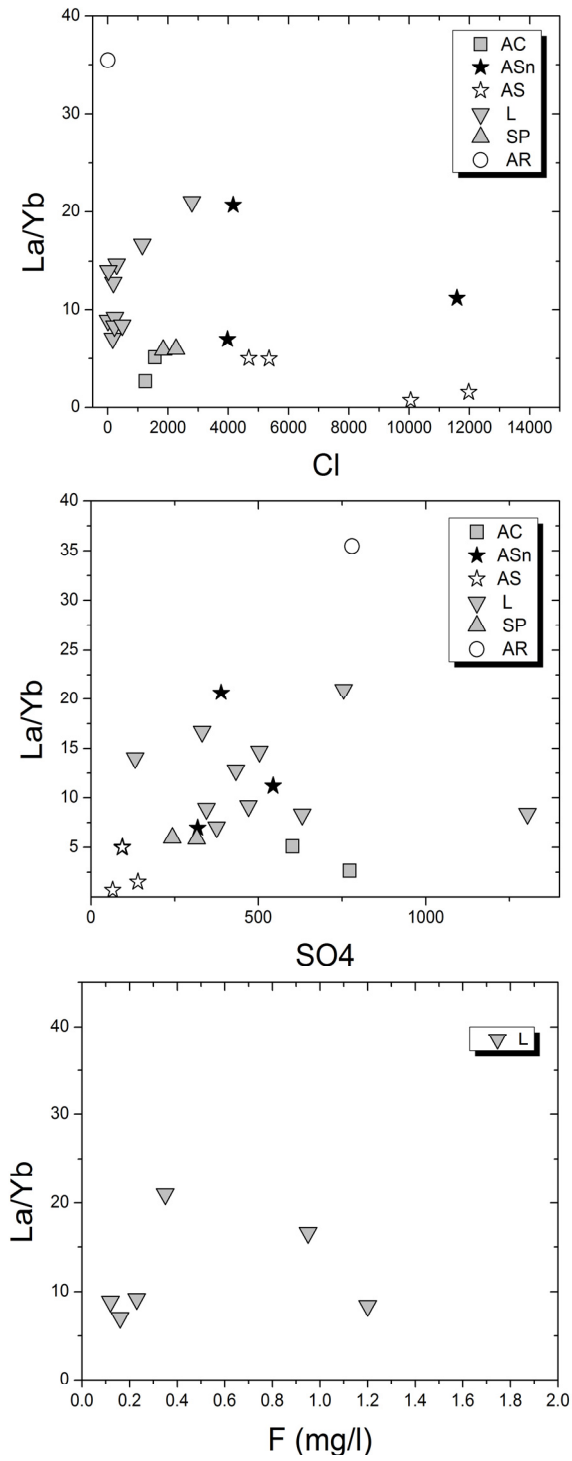


Fig. 3.19. Cl, F, SO₄ vs. La/Yb en las aguas del Chichón.

La relación La/Yb permite identificar la abundancia relativa de los LREE sobre los HREE. Las concentraciones en fluoro están por debajo del límite de detección para la mayor parte de las aguas exceptuando el lago. Por eso, solo aparecen los datos del lago en el gráfico La/Yb vs. F. La falta de una tendencia clara entre el cociente La/Yb y Cl-F-SO₄ en todas las aguas del Chichón hace pensar que el fraccionamiento entre las LREE y HREE no es debido a la complejación con el Cl, F o SO₄.

3.1.9. Relación manantiales SP - acuífero volcánico

El objetivo de este capítulo es relacionar la composición isotópica en $\delta^{18}\text{O}$ y δD de los manantiales SP del cráter con la de los manantiales AC-AT, lo que permite una vez más de confirmar que los manantiales AC-AT y SP provienen del mismo acuífero 1 volcánico. Por lo tanto, se usa un modelo de separación de fase agua-vapor y de evaporación basados en datos isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD conjunto con concentraciones de Cl de los manantiales AC-AT y SP. Estos modelos permiten también proponer una explicación a dos preguntas pendientes en los trabajos previos de Taran y Rouwet (2008) y Rouwet et al. (2008): (1) ¿Porqué los manantiales 'Soap Pool (SP)' tienen composiciones isotópicas en $\delta^{18}\text{O}$ muy constantes en el tiempo aunque presentan una tendencia clara de dilución de sus concentraciones en Cl? (2) ¿Porqué la concentración actual del SP en Cl (entre 2000 y 3500 mg/l) se aleja de la tendencia de dilución descrita por Rouwet et al. (2008)?

Como ya fue mencionado antes, el contenido en Cl de los manantiales SP se vio disminuido en el tiempo sin cambio significativo en $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O} \sim 1.5 \pm 1.5 \text{ ‰}$; 13550 mg/l Cl en 1995, a 4118 mg/l Cl en 2004. Desde el año 2004, la concentración de Cl del SP se quedó casi constante entre 2000 y 4100 mg/l, y es muy similar a la concentración de Cl de los manantiales AC-AT ($\sim 2000 \text{ mg/l}$).

Para explicar la composición isotópica y las concentraciones de Cl en los manantiales SP se propone primero un modelo de separación de fase líquido-vapor (ebullición) del fluido profundo ubicado en el acuífero 1, por debajo del cráter.

Durante el ascenso del fluido profundo hacia la superficie, se separa de su fase de vapor debido a la expansión adiabática que ocurre con la disminución de presión. Existen dos modelos para cuantificar la separación de fase afectando un fluido profundo que llega a la superficie: una separación tipo '*single step*' o continua (Truesdell et al., 1977; Giggenbach, 1978). El primer modelo considera que el vapor se separa de manera continua del líquido y que las dos fases siguen en contacto y en equilibrio isotópico hasta que el vapor esté eliminado a cierta profundidad y temperatura. Por el contrario, la separación tipo continua supone la separación y el alejamiento del vapor tan pronto éste se forma.

La distribución del deuterio y oxígeno-18 entre la fase líquida y vapor está controlada por la constante de equilibrio (o factor de fraccionamiento) α definido por la relación:

$$\alpha = r_w/r_s \quad (3.9)$$

donde r_w es el cociente atómico $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ o D/H en el agua y r_s el cociente de los mismos componentes en el vapor. Los valores de α usados en el caso del Chichón son los de Majoube (1971).

Considerando el caso de una separación tipo '*single step*' y una fracción de vapor (y_s), la composición isotópica de la fase líquida (δ_w) y de vapor (δ_s) está relacionada a la composición isotópica del fluido profundo antes de la separación de fase (δ_o) por las relaciones (Giggenbach, 1978):

$$\delta_s \cdot y_s + \delta_w \cdot (1 - y_s) = \delta_o \quad (3.10)$$

$$\delta_w - \delta_o = \epsilon \cdot y_s \quad (3.11)$$

$$\delta_s - \delta_o = -\epsilon \cdot (1 - y_s) \quad (3.12)$$

donde

$$\varepsilon = 1000 \cdot \ln \alpha \approx 1000 \cdot (\alpha - 1) \approx \delta_w - \delta_s \quad (3.13)$$

La fracción de vapor se calcula por medio de la relación:

$$Y_s = (H_o - H_w) / (H_s - H_w) \quad (3.14)$$

Donde H_o es la entalpía del líquido profundo; H_w y H_s respectivamente, la entalpía de líquido y del vapor a la temperatura de separación.

Para el caso del Chichón se considera un fluido profundo con temperatura inicial de 220 °C (temperatura dada por los geotermómetros, ver capítulo 3.1.1.6). La fase de vapor está generada de manera continua (*'single step'*) y queda en equilibrio isotópico con el líquido hasta su separación en la superficie a una temperatura de 100 °C. Bajo tales condiciones y con una fracción de vapor y_s calculada de 25% se observa un enriquecimiento en $\delta^{18}\text{O}$ de +1.3 y en δD de +7.

Considerando la composición del fluido inicial similar a la composición de las aguas AC-AT ($\delta_o^{18}\text{O} = -2.4$, $\delta_o\text{D} = -20$; Tabla 3.6) y una pérdida de 25% de vapor, el fluido residual separado de su fase vapor a 100 °C tendría un $\delta^{18}\text{O}$ de -1.1 y un δD de -13. Estos valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD se acercan a los valores más bajos del manantial SP ($\delta^{18}\text{O}$: $-0.1 \leftrightarrow 3.4$ ‰; δD : $-12 \leftrightarrow 5$ ‰; Tabla 3.5). Si el fluido profundo tiene una concentración en Cl similar a la concentración de Cl máxima observada en los manantiales AC-AT (~2200 mg/l), el fluido residual después de la pérdida de 25% de vapor, o sea el manantial SP, tendría una concentración de 3000 mg/l en Cl. Esta concentración corresponde a las concentraciones observadas desde 2007 para el SP (Marzo 2006: 3028 mg/l, Junio 2010: 3500 mg/l, Enero 2011: 2500 mg/l) (Figs. 3.10, 3.11, 3.12). El SP actual probablemente corresponde entonces al fluido profundo proveniente del acuífero 1 separado de su fase de vapor.

En el caso de pérdida de vapor continua provoca, mismas condiciones provocarían un enriquecimiento menor del líquido separado ($\Delta^{18}\text{O} < 1$, $\Delta\text{D} < 5$). Además, este caso es menos común que la separación tipo '*single step*'. En los sistemas naturales (por ej. Yellowstone, El Tatio) se ha observado que en general predomina la separación de tipo '*single step*' (Truesdell et al., 1977; Giggenbach, 1978). Por lo tanto no se considera este tipo de separación líquido-vapor para las aguas del Chichón.

Las concentraciones más altas de Cl en el SP hasta antes de 2007 resultan probablemente como lo pronosticaron Rouwet et al. (2008), de la dilución del lago inicial de 1982 enterrado. Sin embargo, esta dilución ocurrió principalmente con el fluido profundo separado de su vapor y no con agua meteórica. El lago inicial enterrado ya tenía probablemente un $\delta^{18}\text{O}$ similar al valor actual ($\sim 1.5 \pm 1.5\%$). Su mezcla o dilución progresiva con el fluido profundo que fue separado de su vapor ocurrió sin afectar su valor $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 3.20). Desde 2007, este lago enterrado se diluyó completamente con el fluido profundo residual. Por el contrario, una dilución con agua meteórica, como lo propusieron Rouwet et al. (2008), afectaría el valor de $\delta^{18}\text{O}$ del SP y su contenido actual de Cl sería de 0 mg/l. En la Fig. 3.21 donde se grafican los datos de δD vs. Cl, se nota también la tendencia de mezcla entre el SP inicial y el fluido profundo separado de su vapor.

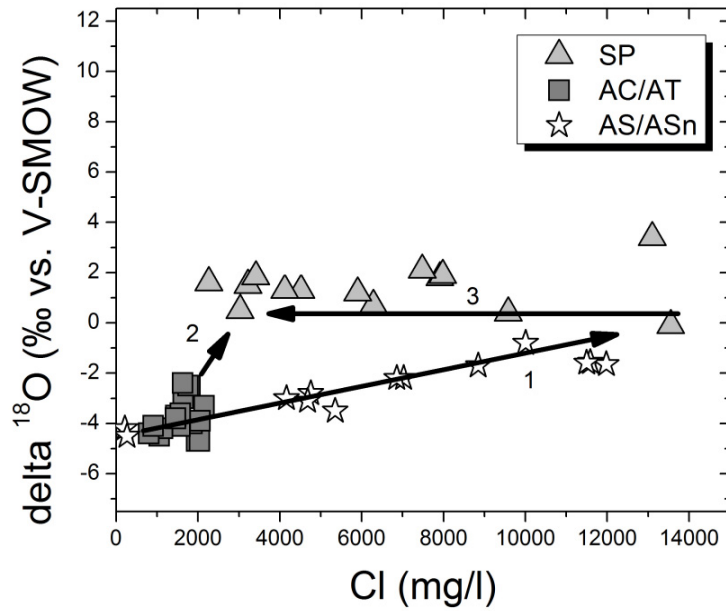


Fig. 3.20. Cl vs. $\delta^{18}\text{O}$ en las aguas SP, AC-AT y AS/ASn del Chichón. Las flechas resumen los diferentes procesos que afectan la composición isotópica y la concentración de Cl de esta agua: 1. mezcla de las aguas AS con un miembro enriquecido en Cl. 2. Separación de fase líquido-vapor que relaciona el fluido profundo (cuya composición se acerca a la de las aguas AC-AT) a las aguas SP. 3. Tendencia de dilución del SP con el líquido residual resultando de la separación de fases del fluido profundo.

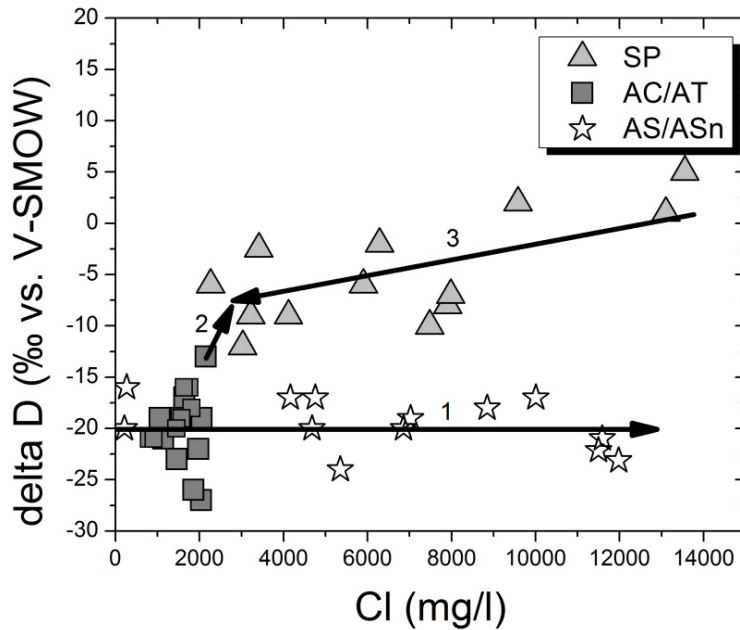


Fig. 3.21. Cl vs. δD en las aguas SP, AC-AT y AS/ASn del Chichón. Las flechas resumen los diferentes procesos que afectan la composición isotópica y la concentración en Cl de esta agua. Ver explicación en la Fig. 3.11 y en el texto.

Sin embargo, la composición isotópica estimada del fluido profundo separado de su fase de vapor ($\delta^{18}O = -1.1$, $\delta D = -13$) no corresponde exactamente a los valores de los manantiales SP y no permite entender sus variaciones leves en $\delta^{18}O$ (-0.1 a 3.4 , $\Delta^{18}O = 3.5$) y más importantes en δD (-12 a 5 , $\Delta D = 21$). La evaporación de las aguas SP en la superficie podría causar estas variaciones. Giggenbach (1978) describió que la evaporación de aguas termales está controlada por dos procesos: (1) evaporación de tipo *'steady state process'* cuando se trata de cuerpos de agua (*'pool'*) continuamente calentados y rellenos (*'steam-heated pools'*); (2) evaporación de tipo *'batch'* (*'Rayleigh'*) considerando la evaporación de canales de aguas (*'flow channels'*). El primer caso generaría una dispersión mayor de los valores de $\delta^{18}O$ y δD que se ha observado para las aguas SP, similar a los datos del lago. Además, las aguas descargadas por los manantiales SP forman un canal que fluye hacia el lago. Para más comodidad, algunas veces se muestreó el agua de los SP en el canal donde la temperatura del agua es inferior ($70-80$ °C), lo que puede reflejar un enfriamiento con pérdida de vapor. Por lo tanto, una evaporación de tipo *'Rayleigh'* podría corresponder al caso del SP. Si se calcula, según

Giggenbach y Stewart (1982), el desplazamiento en δD y $\delta^{18}O$ debido a la evaporación (tipo 'Rayleigh') de un fluido que se enfría con pérdida de vapor de 100 °C a 70 °C, se observa un desplazamiento en δD de 11 y en $\delta^{18}O$ de 1. Esta situación podría explicar las variaciones de las composiciones isotópicas observadas para los manantiales SP y llevaría a una concentración en el fluido evaporado de 3100 mg/kg, todavía similar a la concentración actual de los manantiales SP. Otra hipótesis para explicar los valores más positivos de $\delta^{18}O$ del SP, comparado al valor de $\delta^{18}O$ del fluido profundo separado de su fase de vapor, es la interacción del SP con su roca encajonante que provocaría un desplazamiento positivo en $\delta^{18}O$.

En las figuras 3.20 y 3. 21 están también representados los manantiales AS y ASn del acuífero 2. Se observa, la correlación entre los valores de $\delta^{18}O$ y las concentraciones en Cl que Taran et al. (2008) interpretan como debido a la mezcla entre los manantiales de las aguas con un miembro final rico en Cl y caracterizado por valores de $\delta^{18}O$ positivas. Esta tendencia podría también representar una tendencia de dilución de las aguas del acuífero 2 causada por las aguas meteóricas. Méndez Ortiz (2007) proporciona para salmueras petroleras proviniendo de campos de edad Jurasico superior a Cretácico superior (ubicados en el estado de Tabasco) valores de $\delta^{18}O$ entre 5.70 y 9.88‰. Las composiciones de las aguas del acuífero 2, siendo similar a estas salmueras petroleras (enriquecimiento en Sr y cocientes Ca/Sr bajos), podrían tener valores en $\delta^{18}O$ similares.

3.2. Geoquímica de gases

En Junio 2009, se descubrieron gases burbujeantes en los manantiales Agua Salada (AS) y una fumarola al lado. No se pudo muestrear la fumarola debido a su baja presión de emisión. Se volvieron a muestrear los gases burbujeantes en Junio 2010. En este capítulo, se presenta por primera vez la composición química e isotópica del gas burbujeante de los manantiales AS con un enfoque particular sobre su composición en hidrocarburos y su composición isotópica en $\delta^{13}\text{C}$. Se propone también una comparación con los gases del cráter y del manantial AC, cuyas concentraciones se encuentran en los trabajos de Taran et al. (1998), Tassi et al. (2003), Capaccioni et al. (2004), Rouwet (2006) y Mazot et al. (2011).

3.2.1. Composiciones químicas

La composición del gas burbujeante AS se encuentra en la Tabla 3.12, junto al rango de composiciones y promedios de los gases cratéricos (gases burbujeantes del lago y del ‘*mud pool*’, fumarolas), y del manantial AC de Taran et al. (1998), Tassi et al. (2003), Rouwet (2006), Mazot et al. (2011).

Después del vapor de agua, el CO_2 es el gas más abundante en todos los gases del Chichón. La concentración en CO_2 del gas AS es de 96.8 mol%, similar a las observadas en la mayor parte de los gases cratéricos (~96 mol%). Los gases de AC están caracterizados por un contenido más bajo de ~83.7 mol%. Una muestra de gas burbujeante del lago (en su orilla sur-oeste) presenta un contenido en CO_2 similar al gas AC (80.2; Mazot et al., 2011).

El contenido en He del gas AS es de 23 ppmv, similar al promedio del gas de AC (19 ppmv) y de los gases cratéricos (11.9-17.7 ppmv). Un máximo de hasta 81 y 84 ppmv se observan en la muestra de la orilla sur-oeste del lago y en las fumarolas cratéricas. Los

gases magmáticos tales como HCl, SO₂, HF y HCl están casi ausentes en los gases del Chichón.

Tabla 3.12. Rango de composiciones y promedios de los gases libres del Chichón (mol %). Todos los datos son de Mazot et al. (2011) (y referencias adentro), a la excepción de la composición del gas burbujeante de AS haciendo parte de este trabajo.

	Lago Nov03-Abr08	Mud Pool Mar04-Mar05	Fumarolas May95-Mar05	AC Ene97-Nov06	AS Jun-10
T(°C)	26-32	39-80	97-101	67-73	73
CO ₂	80.2-98.8	97.9-98	91.9.1-99.4	82-87.3	96.8
<i>promedio</i>	96.0	98.0	95.2	83.7	
N ₂	0.75-20.5	0.94-1.13	0.1-5.61	12.5-16.7	1.26
<i>promedio</i>	3.41	1.04	1.22	15.9	
Ar	0.003-0.28	0.027	0.001-0.033	0.043-0.25	0.011
<i>promedio</i>	0.042		0.009	0.11	
He (ppm)	6.2-81	13.3	0.1-84.1	15.1-21.4	23.0
<i>promedio</i>	17.7		11.9	18.9	
H ₂	0.04-2.45	0.64-0.66	0.24-4.94	0.00008-0.0012	0.08
<i>promedio</i>	0.71	0.65	1.47	0.00052	
CO	0.00002-0.14	0.22	0.00001-0.00057	0.0004-0.47	na
<i>promedio</i>	0.041		0.0002	0.24	
CH ₄	0.0003-0.91	0.0002-0.015	0.0003-0.064	0.05-0.23	1.04
<i>promedio</i>	0.13	0.0076	0.008	0.13	
HCl	na	na	0.01-0.29	na	na
<i>promedio</i>			0.27		
HF	na	na	0.001-0.0111	na	na
<i>promedio</i>			0.031		
Stot	na	na	0.004-8.51	na	0.8
<i>promedio</i>			3.54		
N ₂ /Ar	45-377	42	67-281	39-390	115
<i>promedio</i>	122		212	236	

Las concentraciones en N₂ y Ar, y por lo tanto el cociente N₂/Ar en los gases del Chichón son muy variables y dependen del grado de mezcla con los miembros AIRE y ASA (Fig. 3.22). El miembro AIRE representa el cociente N₂/Ar del aire atmosférico (N₂/Ar: 83.6) mientras el ASA representa el cociente N₂/Ar del aire disuelto en agua (N₂/Ar: 38.6). Aunque, el muestreo del gas se hace de manera correcta, o sea sin contaminación con el aire ambiental, se pueden observar valores de este cociente cercanos al AIRE y ASA debido a un contacto en la profundidad de los gases con aire y aire disuelto en agua. El cociente N₂/Ar del gas AS de 115 (N₂: 1.26 y Ar: 0.011 mol%) es similar a los gases del lago (122). Los gases AC, el ‘mud pool’ y las fumarolas tienen respectivamente cocientes

promedio de 236, 42 y 212. Valores superiores al cociente del AIRE y del ASA sugieren una fuente adicional de N₂ no-atmosférico.

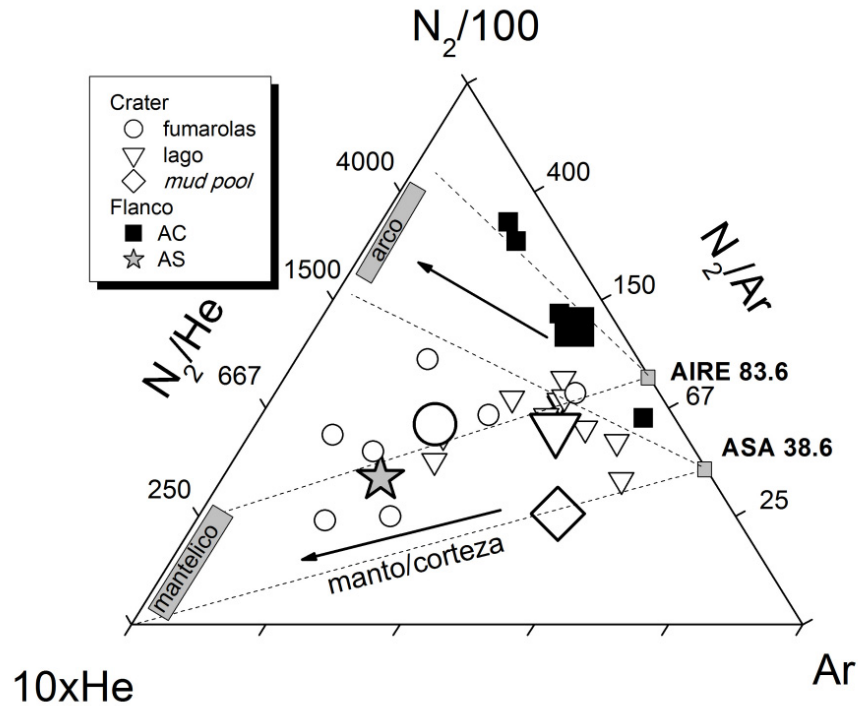


Fig. 3.22. Composiciones en Ar, N₂ y He de los gases del Chichón. Grafica según Giggenbach (1987). Los puntos más grandes corresponden a los promedios de la Tabla 3.11.

La Fig. 3.22 permite relacionar la composición de los gases en Ar, N₂ y He con el ambiente tectónico. Giggenbach (1992) afirma que la composición de un gas refleja las contribuciones de hasta cuatro miembros: 1. AIRE y ASA como fue mencionado arriba, 2. mantélico o basáltico, 3. cortical, 4. arco o andesítico. El miembro andesítico o tipo arco tiene un cociente N₂/He de 1700 a 5000. El miembro mantélico esta caracterizado por un N₂/He de 10 a 220. El cociente He/Ar de estos dos miembros es considerado igual a 3. Los gases con un origen cortical ocupan en la Fig. 3.22 la misma posición que el miembro mantélico. Por lo tanto, el origen cortical o mantélico de un gas no se puede distinguir solo con las concentraciones de Ar-N₂-He. En este caso, el cociente isotópico ³He/⁴He resulta útil para descartar uno de los dos orígenes.

El gas AS está relativamente más enriquecido en He que la mayor parte de los gases cratéricos y significativamente más que los gases del manantial AC. Su posición (N_2/He : 548, He/Ar : 0.2) cae dentro del campo de los gases con firma mantélica o cortical mezclados con los miembros AIRE o ASA. Los gases AC se alinean en dirección del campo de los gases tipo arco mientras los gases del cráter ocupen una posición central en el gráfico.

3.2.2. Composiciones isotópicas

El gas AS tiene un cociente $^3He/^4He$ (corregido por el aire) de 2.16 Ra (donde Ra = 1.4 $\cdot 10^6$ es el valor atmosférico), lo que es bastante inusual para El Chichón. Los valores $^3He/^4He$ del MORB, corteza y tipo-arco son respectivamente de 8 ± 1 , $<0.02-0.2$ y 5.37 ± 1.87 (Poreda y Craig, 1989; Hilton et al., 2002). El cociente $^3He/^4He$ del gas AS tiende entonces a ser más cercano al valor de la corteza mientras los gases AC con su valor 5-5.5 Ra coinciden con los valores tipo arco. Los gases cratéricos (5.61-8.08 Ra) tienen un origen mixto arco-manto (Mazot et al., 2011). El cociente isotópico más bajo de AS podría también estar relacionado a la distancia más alta entre los manantiales AS y el ventó central, situación que se observa en otros volcanes.

El valor $\delta^{13}C$ del CO_2 en el gas AS analizado durante este estudio es de -3.25‰. Este valor corresponde a los valores más bajos observados para los gases cratéricos (-1.9 a -8.1‰) y AC (-3.6 a -5.5‰; Mazot et al., 2011). Los gases con firma mantélica tienen valores de $\delta^{13}C$ del CO_2 de -6.5 ± 2.5 ‰ mientras los gases con una origen sedimentaria presentan valores cercanos a 0‰ (Sano y Marty, 1995). Por lo tanto, el gas burbujeante de AS refleja muy probablemente una mezcla entre una contribución magmática y un miembro sedimentario mientras la mayoría de los gases cratéricos y el gas burbujeante de AC tienen una contribución mantélica más marcada. El miembro sedimentario es probablemente relacionado con el acuífero 2 que alimenta a los manantiales AS. Se demostró en los capítulos anteriores que la composición geoquímica de las aguas AS es muy similar a la composición de las salmueras presentes en los campos petroleros. La

presencia de pozos de PEMEX en el área alrededor del volcán atesta de la presencia de petróleo en el horizonte sedimentario. El gas natural asociado a estos campos petroleros representa probablemente el miembro sedimentario.

3.2.3. Hidrocarburos

Se presenta en esta parte la composición química y isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) en hidrocarburos C1-C6 del gas AS, y se compara con las composiciones de los gases cratéricos y del manantial AC de Tassi et al. (2003) y Mazot et al. (2011).

Una característica muy particular del gas burbujeante del manantial AS es su alto contenido de CH_4 (1 mol%) (Tabla 3.13). Los gases del cráter tienen generalmente concentraciones más bajas de CH_4 (0.0003-0.09) (Tassi et al., 2003; Mazot et al., 2011). Sin embargo, dos muestras de gases burbujeantes del lago (en su orilla NE y NO) alcanzan una concentración de 0.9 mol%, similar a la del gas AS. El gas burbujeante AC presenta un contenido intermedio de CH_4 entre 0.05 y 0.23 mol% (Mazot et al., 2011). Las concentraciones del gas AS en alcanos C1-C6 así como su composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ se encuentran en la Tabla 3.12. Las concentraciones en alcanos para los otros gases del Chichón están reportadas en Tassi et al. (2003) y Tassi et al. (2009). El enriquecimiento en alcanos C2+ en el gas AS es mucho más marcado que en los otros gases del Chichón ($\Sigma\text{C2-C5}$ AS: 385 ppmv, AC: 58-65 ppmv, gases cratéricos: 0.19-19 ppmv).

Tabla 3.13. Concentraciones en hidrocarburos en el gas burbujeante de AS y sus composiciones isotópicas en $\delta^{13}\text{C}$.

	Metano CH_4	Etano C_2H_6	Propano C_3H_8	Butano C_4H_{10}	Pentano C_5H_{12}	Hexano C_6H_{14}
Concentracion (ppm)	8332	293	65	20	7.2	24
$\delta^{13}\text{C}$	-38.4	-22.9	-18.7	-17.7	-17.9	-21.9

Cuatro procesos están considerados para explicar la presencia de los hidrocarburos en los sistemas hidrotermales: 1. Producción biológica por medio de bacterias a baja temperatura <100°C (origen biogénico o microbiano; Schoell, 1988), 2. Descomposición térmica de depósitos orgánicos a temperatura más alta > 100°C (origen termogénico; Schoell, 1980, Des Marais et al., 1981), 3. Producción según la reacción '*Fischer-Tropsch*' (Craig, 1953; Taran et al., 2010):



El cociente $\text{CH}_4 / (\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$ (abreviación $\text{C1}/(\text{C2}+\text{C3})$) permite una distinción rápida del origen de los hidrocarburos. Un cociente < 100 apunta a un origen termogénico, mientras valores >1000 corresponden a un origen biogénico. En este último caso, casi todo el contenido en hidrocarburos se encuentra en forma de metano. La reacción '*Fischer-Tropsch*' produce un cociente similar al origen termogénico. Por lo tanto, no se permite distinguir estos dos orígenes (Taran et al., 2010).

Tassi et al. (2003 y 2009) y Capaccioni et al. (2004) presentaron por primera vez las concentraciones en hidrocarburos de los gases cratéricos del Chichón (gases burbujeantes del lago y de varios charcos, fumarolas, un gas de suelo) y del gas burbujeantes del manantial AC. Identificaron hasta 17 especies diferentes de hidrocarburos pertenecientes a las familias alcanos, alquenos y del grupo aromático. Concluyeron que todos los hidrocarburos del Chichón, a excepción de un gas de suelo, tienen un origen termogénico con cocientes $\text{C1}/(\text{C2}+\text{C3}) < 100$. La Fig. 3.23 sintetiza estos resultados. La composición de hidrocarburos del gas burbujeante AS ($\text{C1}/(\text{C2}+\text{C3}) = 23$) corresponde también a un origen termogénico. Aparecen en esta figura un miembro hidrotermal y un miembro de baja temperatura definido por Tassi et al. (2003). El miembro hidrotermal corresponde a la composición promedio en hidrocarburos de los gases de los sistemas hidrotermales de Yellowstone (USA), Tañado (Etiopía) y Tatun (Taiwán). El miembro de baja temperatura corresponde al promedio de composiciones de los gases de baja entalpía de Toscana (Italia) (Tassi et al., 2003; y referencias adentro). Se nota que el gas AS es el único en

tener más metano que el miembro hidrotermal. La muestra del gas de suelo con su valor $C1/(C2+C3)$ más alto (806) podría reflejar una actividad bacterial de baja temperatura.

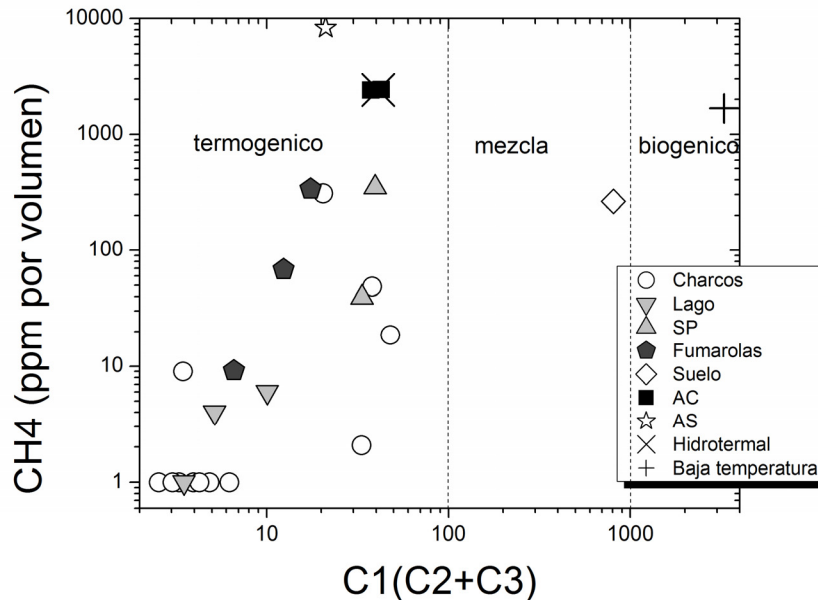


Fig. 3.23. CH_4 vs. $(C_2H_6+C_3H_8)$ en diferentes muestras de gas del Chichón así como en fluidos de sistemas hidrotermales y en fluidos de baja temperatura (explicaciones en el texto). Figura según Tassi et al. (2003).

Además del cociente $C1/(C2+C3)$, el valor isotópico $\delta^{13}C$ también permite identificar el origen del metano. Los valores típicos del metano termogénico y biogénico son de, respectivamente, alrededor de $\sim -40\%$ y $\sim -80\%$ (Kiyosu, 1983). Valores más pesados pueden ser el resultado de la reducción de CO_2 bajo altas temperaturas (Proskurowski et al., 2008) o de la descomposición de sedimentos ‘maduros’ bajo altas temperaturas (Schoell, 1988; Taran et al., 2007, 2010).

El metano del gas AS tiene un valor de $\delta^{13}C$ de -38% correspondiendo a un origen termogénico. Un valor similar de -32% se observa para el gas del manantial AC (Rouwet, 2006). Este valor es típico del metano encontrado en los gases naturales asociados con campos petroleros (Bernard et al., 1976). Por ejemplo, la cuenca petrolera-gasífera Macuspana en Tabasco, ubicada a 100-150 kilómetros del volcán Chichón tiene un $\delta^{13}C$ promedio en metano termogénico de -40% (Prinzhofer et al., 2000). El reservorio petrolero está ubicado en rocas sedimentarias jurásicas-cretácicas y en lutitas

terciarias ricas en depósitos orgánicos. Tales condiciones ocurren probablemente en la secuencia sedimentaria del Chichón.

Los alcanos más pesados (C2+) en el gas AS presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ aumentando con el peso molecular (C2: -23, C5: -18, Tabla 3.13). Este aumento es característico del origen termogénico. Los alcanos termogénicos de la cuenca petrolera Macuspana también tienen $\delta^{13}\text{C}$ similares (C_2H_6 : -26.9 a 25.47‰, C_3H_8 : -24.3-23.3). Desafortunadamente no se dispone de datos de $\delta^{13}\text{C}$ en hidrocarburos C2+ para los gases de AC y del cráter. Sin embargo, usando los datos de Tassi et al. (2003), se presentan en la Fig. 3.24 las distribuciones en hidrocarburos C1-C5 en todos los gases del Chichón. Se nota que los perfiles en C1-C5 de los gases del Chichón son bastante paralelos, lo que probablemente indica un origen común. El perfil del gas de AS está más enriquecido que el promedio 'hidrotermal' definido por Tassi et al. (2003). La presencia de un reservorio de petróleo con gas natural en el horizonte sedimentario podría ser la razón de este enriquecimiento.

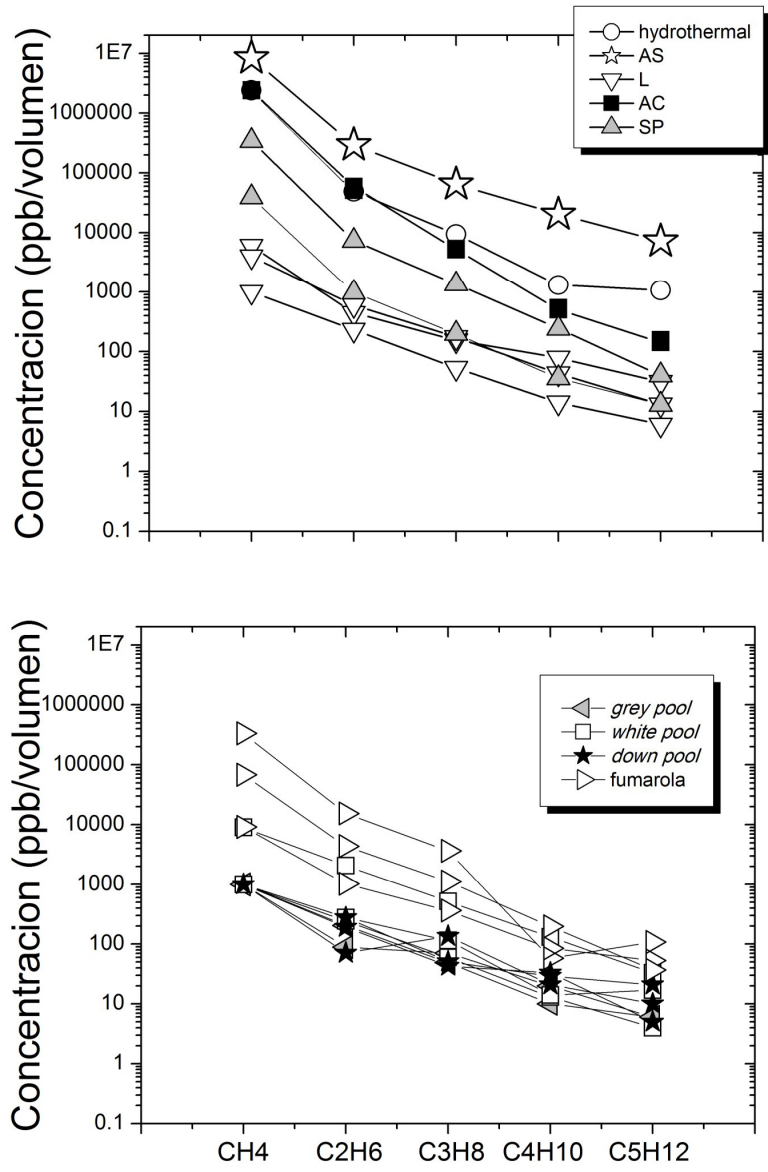


Fig. 3.24. Concentraciones en alcanos C2-C5 en diferentes muestras de gas del Chichón así como en fluidos de otros sistemas hidrotermales (explicaciones en el texto).

3.2.4. Geotermometría de gas

Se aplicaron a la composición del gas burbujeante de AS los geotermómetros de gas CO₂/Ar - H₂/Ar - CO₂/CH₄ de Giggenbach (1991), el geotermómetro basado en el equilibrio isotópico δ¹³C entre CO₂ y CH₄ de Horita (2001) y los geotermómetros CO₂ y H₂S de Taran (1988) (Tabla 3.14).

Los tres primeros geotermómetros dan una temperatura bastante similar de entre 235 y 276 °C. El geotermómetro isotópico da una temperatura de 197 °C. Esta temperatura más baja podría reflejar más bien una diferencia de origen entre el CO₂ y el CH₄ más que una dependencia con la temperatura. En efecto, el valor δ¹³C de -38‰ del gas AS representa valores típicos de metano de origen petrolero, mientras que el valor δ¹³C del CO₂ en el gas AS de -3.25‰ corresponde a un origen magmático. La temperatura proporcionada por este geotermómetro isotópico no es entonces de fiar.

Tabla 3.14. Geotermómetros de gas aplicados a la composición del gas de Agua Salada. Ref. 1-3: Giggenbach (1991), 4. Horita (2001), 5-6. Taran (1988).

Geotermómetros		T (°C)
CO ₂ /Ar	$\log(\text{CO}_2/\text{Ar}) = 0.0277 \cdot T - 7.53 + (2048/(T+273.15))$	281
H ₂ /Ar	$T = 70(2.5 + \log(\text{H}_2/\text{Ar}))$	235
CO ₂ /CH ₄	$T = (4625/(10.4 + \log(X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}))) - 273.15$	276
α(CO ₂ -CH ₄)	$10^3 \ln \alpha(\text{CO}_2\text{-CH}_4) = 26.7 - 49.137(10^3/T) + 40.828(10^6/T^2) - 7.512(10^9/T^3)$	197
CO ₂	$T = 3131/(4.8 - \log X_{\text{CO}_2}) - 273$	281
H ₂ S	$T = 3653/(4.68 - \log X_{\text{H}_2\text{S}}) - 273$	212

Los geotermómetros de CO₂ y H₂S se basan en la concentración de una sola especie gaseosa y no en un cociente de concentraciones de dos especies gaseosas. Por lo tanto, para poder usarlos, se necesita primero conocer el cociente gas total/agua del manantial AS (gas total = libre + disuelto), dado que los gases CO₂ y H₂S están también presentes en el agua en formas disueltas HCO₃⁻ y CO₂ o SO₄²⁻. Cuando un manantial presenta gases burbujeantes, no es evidente que se mida su contenido total de gas a menos que se tenga acceso a un pozo. Taran et al. (1998) y Taran (2005) describen un método simple para poder calcular la concentración de gas libre X_g en un manantial burbujeante usando las

concentraciones en el gas libre de las especies atmosféricas Ar, N₂, Ne y considerando que el manantial termal es principalmente agua meteórica saturada con aire (ASA):

$$X_g = 0.0015/C_{Ar} - 0.0011 P_t \quad (3.16)$$

Con X_g en mol/kg, C_{Ar} la concentración de Ar en el gas libre en mol% y P_t la presión atmosférica: 0.878 atm (1000 m) en el caso del Chichón.

Este cálculo se basa en varias presunciones: existe un equilibrio entre los gases burbujeantes y el agua a la temperatura y presión del manantial, no hay exceso de aire en el agua, el agua no sufrió ninguna desgasificación previa y todos los gases y mezclas de gases son ideales. Ecuaciones similares son dadas por Taran (2005) con el N₂ y Ne. Sin embargo, el N₂ puede tener un origen no atmosférico y por lo tanto es preferible calcular X_g con Ar o Ne. Como no se dispone del dato de Ne para el gas AS, se calcula X_g con el Ar. La fracción de gas libre calculada con la formula 3.16 para el manantial AS es de 0.1354 mol/kg.

Ahora, conociendo X_g, se puede calcular la concentración total X_i de un gas i en un manantial (gas burbujeante + gas disuelto, mol/kg) (Taran, 2005):

$$X_i = x_i [X_g + 55.51 (1 + K_i/H^+) P_t/Kh_i] \quad (3.17)$$

Donde x_i es la concentración del gas libre i (mol/mol), K_i es la primera constante de disociación de H₂CO₃ (pK_a= 6.4) o H₂S (pK_a = 7), o el valor cero para los otros gases. H⁺ se calcula por la relación -log pH , y Kh_i es la constante de Henry a la temperatura del manantial (Ver como calcular los valores de Kh_i en el artículo de Taran (2005)). Las concentraciones totales calculadas de esta manera para el CO₂ y H₂S son respectivamente de 0.143 y 0.00141 mol/kg. Las temperaturas obtenidas con los geotermómetros de CO₂ y H₂S son respectivamente de 281 y 212 °C y son similares a las calculadas con los geotermómetros CO₂/Ar, H₂/Ar y CO₂/CH₄ (Tabla 3.13).

En la Tabla 3.15, se encuentran las temperaturas estimadas con los diferentes geotermómetros de gas para los gases de Agua Caliente, del lago, de las fumarolas y del ‘*mud pool*’, usando los datos de Mazot et al. (2011). El geotermómetro H₂/Ar aplicado al gas del manantial AC no funciona debido a sus concentraciones de H₂ que son muy bajas. El geotermómetro CO₂/CH₄ proporciona las temperaturas más altas, de hasta 658 °C, para unas muestras fumarólicas y 709 °C para el ‘*mud pool*’. Esta observación podría ser debida a que el metano se equilibra muy lento y que su solubilidad en el agua es baja. Por lo tanto, las concentraciones de CH₄ pueden reflejar las concentraciones en profundidad y temperaturas más altas.

Tabla 3.15. Geotermómetros de gas aplicados a los gases de Agua Caliente, del lago, de las fumarolas y del ‘*mud pool*’ (calculados con los datos de Rouwet (2006) y Mazot et al. (2011)).

	Geotermómetros	T AC (°C)	T Lago (°C)	T Fumarolas (°C)	T <i>mud pool</i> (°C)
1	CO ₂ /Ar	210-249	244-307	258-352	263
2	H ₂ /Ar	-16-24?	212-332	276-440	187-271
3	CO ₂ /CH ₄	317-379	354-513	361-658	429-709
4	α(CO ₂ -CH ₄)	267-285	/	/	/
5	CO ₂ corregido	234-253	215-224	389-543	249
6	H ₂ S corregido	/	/	266-415	/

Por el contrario, las temperaturas obtenidas con los geotermómetros CO₂/Ar, H₂/Ar, CO₂ para los gases AC, del lago y del ‘*mud pool*’ son más bajas y componen un rango más pequeño de temperaturas respectivamente de 210-280 °C, 212-332 °C y 187-271 °C, y se acercan a las temperaturas obtenidas por el gas AS (212-281 °C).

Las temperaturas obtenidas son más altas para los gases fumarólicos del cráter entre 258 y 543 °C. Hay que señalar que el geotermómetro de gas CO₂ no es lo más adecuado cuando se trata de gases fumarólicos dado que se basa en el equilibrio acuoso entre el CO₂ y minerales tales como la calcita y silicatos de Ca (Taran, 1988; Giggenbach, 1997). Por lo tanto, las temperaturas calculadas con este geotermómetro en el caso de los gases fumarólicos tienen que ser consideradas con precaución.

En general, los geotermómetros de gas proporcionan temperaturas más altas que las calculadas con los geotermómetros solutos ($T_{Na/K}$ AS: 220-230°C, $T_{Na/K}$ AC-AT: 220-260°C), y podrían corresponder a procesos de equilibrio más profundos.

3.3. Notas recapitulativas

Se puso en evidencia la presencia de dos acuíferos distintos en el volcán El Chichón. El acuífero 1 alimenta a los manantiales AC-ACn-AT1-AT1-AT2 ubicados en los flancos sureste a noroeste. Las aguas descargadas por estos manantiales tienen una composición de tipo neutro-cloruro (Cl ~1500-2200mg/l) con concentraciones significativas en Ca y SO₄. Todos estos manantiales aparecen en el contacto entre el horizonte sedimentario superior constituido de lutitas-arenosas y calcáreas y el horizonte volcánico constituido de depósitos piroclásticos y rocas extrusivas.

El grupo de manantiales SP ubicado en el cráter está también alimentado por este acuífero. En efecto, su composición isotópica en oxígeno y deuterio se relaciona a un proceso de separación de fase agua-vapor (tipo *'single step'*) de las aguas del acuífero 1 combinado con una evaporación en superficie (tipo *'Rayleigh'*). Estos procesos permiten también entender el valor constante de $\delta^{18}O$ del SP ($\sim 1.5 \pm 1.5\%$) en el tiempo. Además, la tendencia de dilución de las concentraciones en Cl de los manantiales SP, observada desde los años 1995, corresponde a una dilución del acuífero inicial alimentando a los manantiales SP por el agua del acuífero 1 separado de su fase vapor. Este acuífero inicial corresponde probablemente al lago cratérico de 1982 que fue enterrado por derrumbes posteriores a la erupción como lo propusieron Rouwet et al. (2008). Desde 2007, la tendencia de dilución se acabó y las concentraciones en Cl de los SP son ahora muy similares a las de los manantiales AC-AT, dejando pensar que el acuífero inicial que alimentaba a los manantiales SP ha sido totalmente diluido por las aguas profundas separadas de su vapor.

El lago tiene una composición de tipo ácido-sulfato o *'steam-heated'* con concentraciones significativas en Cl que resulta de la condensación de los vapores hidrotermales

proviendo del acuífero 1, y de la mezcla entre las aguas meteóricas y las aguas descargadas por los manantiales SP.

El acuífero 2 alimenta a los manantiales ASn de composición neutro-cloruro y a los manantiales AS de composición ácido-sulfato-cloruro. Los manantiales ASn descargan los fluidos neutros los más salinos conocidos del volcán El Chichón (hasta 12 000 mg/l Cl). Los manantiales AS tienen una salinidad similar pero presentan un pH ácido de ~2-3. Esta diferencia de acidez resulta de la oxidación cerca de la superficie del H₂S contenido en los vapores hidrotermales. Los manantiales AS y ASn del acuífero 2 presentan un desplazamiento positivo en oxígeno relacionado con su concentración en Cl. Esta tendencia refleja una tendencia de dilución del agua de acuífero 2 por las aguas meteóricas.

Las aguas AR son aguas superficiales enriquecidas en Ca y SO₄. Son aguas meteóricas que se infiltraron en los depósitos piroclásticos del volcán. Su enriquecimiento en Ca y SO₄ resulta de la lixiviación de la anhidrita magmática presente en los depósitos piroclásticos. Estas aguas se pueden mezclar con los manantiales termales, como es el caso de los manantiales AC-AT que presentan distribuciones en Ca y SO₄ similares a la de las aguas AR.

El cociente isotópico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ permite caracterizar el tipo de roca encajonante constituyendo los 2 acuíferos. Los manantiales del acuífero 1 tienen valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ típicos de la roca volcánica (0.70407 - 0.70419). Por lo tanto, este acuífero es de origen volcánico y es probablemente ubicado por debajo del cráter en el horizonte de depósitos volcánicos. Las aguas AS-ASn del acuífero 2 presentan valores isotópicos intermedios entre la roca volcánica y sedimentaria (0.70531 - 0.70542). Un modelo de mezcla entre las aguas del acuífero volcánico 1 con las aguas AS-ASn no podría explicar el valor isotópico intermedio de estas aguas. Por lo tanto, se piensa que el acuífero 2 es un acuífero totalmente distinto al acuífero 1 (sin mezcla) y que está ubicado en el horizonte sedimentario constituido de caliza y evaporita. Este horizonte es probablemente mezclado

con rocas volcánicas asociadas a la actividad del domo NO y a cuerpos intrusivos, lo que explicaría el cociente isotópico en Sr intermedio de las aguas AS-ASn.

Los elementos trazas no permiten una buena discriminación entre los dos acuíferos probablemente debido a que su solubilidad es afectada por fenómenos de co-precipitación y de adsorción. Sin embargo, las aguas AR presentan un enriquecimiento en elementos trazas en comparación a las aguas termales, y eso debido al más alto contenido en estos elementos de la anhidrita magmática comparado a la roca volcánica.

Los geotermómetros de solutos Na/K y K/Mg aplicados a las aguas neutrales ASn del acuífero 2 dan una temperatura de equilibrio entre 220 y 230 °C. Los fluidos del acuífero 2 representan muy probablemente el fluido maduro profundo del volcán El Chichón ($T_{Na-K} \sim T_{K-Mg}$). Las aguas neutrales AC-AT del acuífero 1 son caracterizadas por T_{Na-K} entre 220 y 260 °C posiblemente correspondiendo a la temperatura de equilibrio en el acuífero volcánico. Su temperatura T_{K-Mg} es más baja entre 80 y 110 °C y podría reflejar procesos de reequilibrio más someros y la mezcla con las aguas superficiales AR. El grupo de manantiales SP presenta también esta dualidad de temperaturas Na/K y K/Mg, aunque están más altas (T_{Na-K} : 270-290 °C; T_{K-Mg} : 120-150 °C). Las temperaturas obtenidas con el geotermómetro de sílice son más variables. Como este geotermómetro se basa en la concentración absoluta de un solo elemento, las temperaturas obtenidas son menos confiables ya que pueden ser afectadas por procesos de dilución y evaporación.

El cociente Ca/Sr en las aguas AS-ASn del acuífero 2 es más bajo que cualquier tipo de roca y mineral encontrado en el volcán El Chichón. Una comparación con los datos disponibles de Ca/Sr en agua de otros sitios permite identificar este cociente como el valor típico encontrado en salmueras petroleras. Por lo tanto, es muy probable que el acuífero 2 contenga tales salmueras. El cociente Ca/Sr de las aguas del acuífero volcánico 1 es típico de los valores encontrados en aguas en contacto con rocas volcánicas. Modelos geoquímicas con los *software* 'SOLVEQ' y 'HSC' permiten afirmar que la concentración alta en Sr y el cociente Ca/Sr bajo del acuífero 2 es probablemente una

característica heredada de las rocas sedimentarias con la presencia de minerales de calcita, anhidrita y estroncianita.

El factor principal que influencia la solubilidad de las tierras raras (REE) en las aguas del Chichón es el pH. Las aguas ácidas del manantial AS ($\Sigma\text{REE} = 31 - 38 \mu\text{g/l}$) y las del lago ($\Sigma\text{REE} = 9 - 98 \mu\text{g/l}$) presentan distribuciones similares que corresponden a la lixiviación de la roca volcánica encajonante. Las aguas con pH casi-neutro (AC-AT-SP-ASn) tienen concentraciones mucho más bajas ($\Sigma\text{REE} < 0.5 \mu\text{g/l}$) debido a la baja solubilidad de los REE a tales pH. Por lo tanto, el enriquecimiento en REE no permite distinguir los dos acuíferos y representa una característica superficial del sistema hidrotermal, ya que la acidez del lago y de los manantiales AS resulta de la oxidación superficial del H_2S contenido en los vapores hidrotermales. Los manantiales AR están más enriquecidos por la misma razón mencionada en párrafos anteriores, el contenido de la anhidrita magmática en REE es más alto que el de la roca volcánica. La salinidad parece tener un papel importante sobre la solubilidad de los REE en el lago, donde el agua más salada es más reactiva con los sedimentos y la roca encajonante. Una conclusión importante es que las bajas concentraciones en REE de las aguas ASn así como de AC-AT-SP permiten sin duda afirmar que los acuíferos profundos son de pH neutro. En caso de que fuera ácido, se encontrarían más altas las concentraciones en REE en estas aguas.

La composición química del gas burbujeante del manantial AS ($\text{N}_2/\text{He}: 548$, $\text{He}/\text{Ar}: 0.2$) así como su composición isotópica en He ($^3\text{He}/^4\text{He} = 2.16 \text{ Ra}$) se acerca a los gases con una contribución importante de fluidos de la corteza (0.01 Ra), mientras la composición de los gases burbujeantes del manantial AC ($^3\text{He}/^4\text{He} = 5 - 5.5 \text{ Ra}$) y los gases del cráter ($5.61-8.08 \text{ Ra}$) corresponde a un origen mixto arco-mantel. El valor $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 en el gas AS (-3.25 ‰) pertenece a los valores más pesados observados en los gases del Chichón (gases cratéricos: -1.9 a -8.1 ‰ , AC: -3.6 a -5.5 ‰) que corresponde a un origen mixto magmático y sedimentario. El contenido del gas burbujeante AS en CH_4 ($1 \text{ mol } \%$) y en alcanes C2 - C5 ($\Sigma \text{C2} - \text{C5} = 385 \text{ ppmv}$) es más importante que la mayoría de los gases del cráter ($\text{CH}_4 = 0.0003 - 0.09$, $\Sigma \text{C2-C5} = 0.19-19 \text{ ppmv}$) y que el gas AC ($\text{CH}_4 =$

0.05 - 0.23 mol %, $\Sigma C2 - C5 = 58 - 65$ ppmv). El origen de estos hidrocarburos en los gases del Chichón es termogénico. El enriquecimiento en hidrocarburos del gas AS es otra evidencia de que el acuífero 2 profundo tiene un origen principalmente sedimentario. Además el valor isotópico $\delta^{13}C$ del metano de AS (-38‰) es típico de los valores encontrados en el gas natural asociado con campos petroleros.

Los geotermómetros de gas CO_2/Ar , H_2/Ar , CO_2/CH_4 , CO_2 , H_2S proporcionan para el gas AS temperaturas entre 212 y 281 °C, similares a las temperaturas estimadas para los gases del manantial AC, del lago y del '*mud pool*'. Sin embargo, estas estimaciones son más altas que las temperaturas estimadas por geotermometría de solutos, y podrían reflejar procesos de equilibrio más profundos.

4. Flujos de solutos y estimación del potencial geotérmico de los acuíferos

4.1. Estaciones de muestreo

Como fue mencionado en el capítulo 3.1, existen 7 grupos de manantiales en los flancos sureste a noroeste del volcán: Agua Caliente (AC), Agua Caliente Nueva (ACn), Agua Tibia 2 (AT2), Agua Tibia 1 nueva (AT1n), Agua Tibia 1 (AT1), Agua Salada (AS) y Agua Salada Nueva (ASn). Las aguas descargadas por estos manantiales forman ríos termales que fluyen hacia el Río Magdalena y el Río Susnubac (Fig. 4.1). Los ríos termales fueron llamados según el nombre del manantial térmico ubicado río arriba. Hay que señalar que las aguas de los manantiales AT1 y AT1n se juntan río abajo para formar un único río termal llamado Río AT1.

Los ríos Susnubac y Magdalena son los únicos ríos en drenar toda la descarga de aguas termales del volcán. En efecto, ningún manantial termal fue observado en el flanco norte del volcán. El Río Magdalena fluye del sureste hacia el noroeste mientras el Río Susnubac fluye del noreste hacia el suroeste hasta encontrar el Río Magdalena. El recorrido total del conjunto del Río Susnubac-Magdalena desde la confluencia con el Río AC hacia el Río ASn representa aproximadamente 15 kilómetros.

Durante este estudio, se muestrearon:

1. Todos los ríos de la orilla ‘lado volcán’ del Río Magdalena-Susnubac que presentaban una conductividad $> 1000\mu\text{S}$ (conductividad del agua meteórica $< 600\mu\text{S}$). El muestreo se hizo justo antes de su confluencia con el Río Magdalena y Susnubac. Con esta metodología, se pronosticó la presencia de los manantiales ACn, AT1n y ASn, desconocidos antes de realizar el presente estudio. Los puntos de muestreos 1, 2, 3, 5, 8, 9 (Fig. 4.1) corresponden a los ríos termales ASn, AS, AT1, AT2, ACn y AC.

2. El Río Magdalena y Susnubac en ocho estaciones (puntos de muestreo ↔1 a ↔8 en la Fig. 4.1),

3. Otros tres ríos de la orilla ‘opuesta al volcán’ del Río Magdalena-Susnubac que tenían flujos bastante significativos para influenciar la composición del conjunto Río Magdalena-Susnubac (puntos de muestreo 11, 12, 13). Una de estas muestras corresponde al Río Magdalena antes de su confluencia con el Río Susnubac (RM10, punto de muestro No. 13).

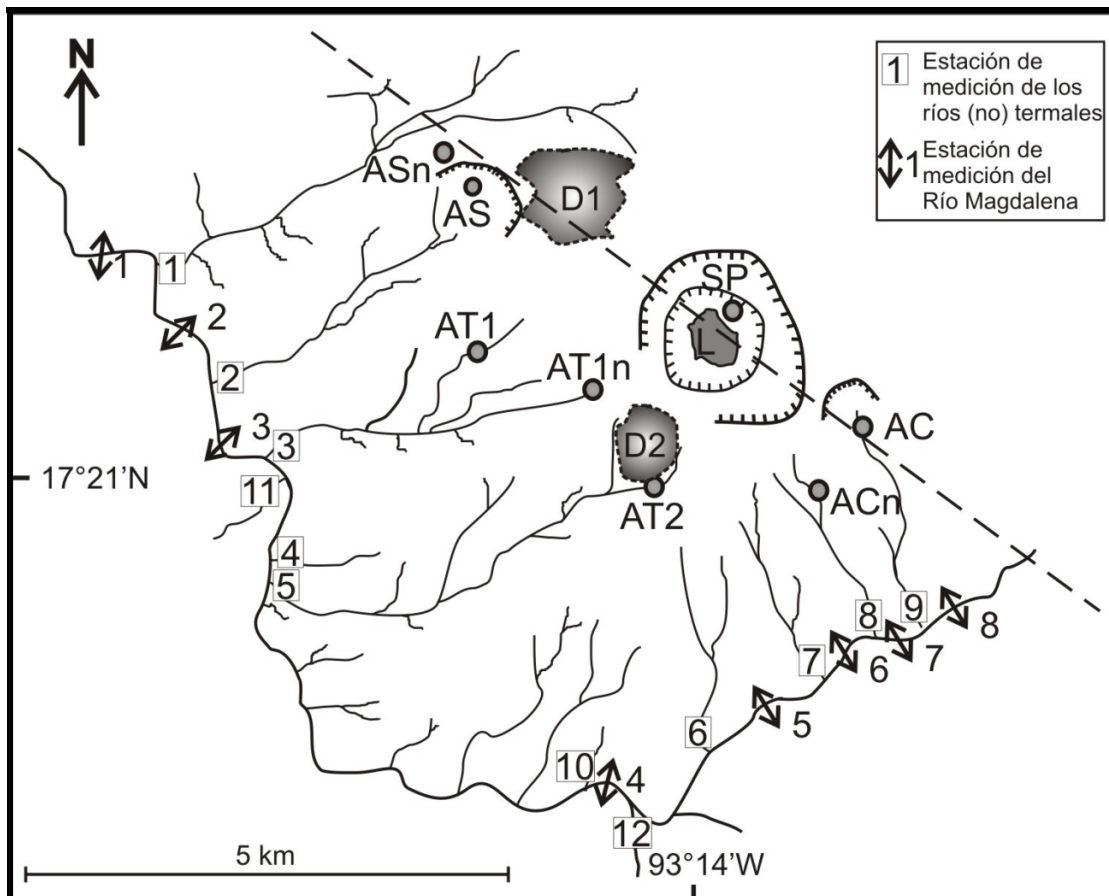


Fig. 4.1. Localización de la estaciones de muestreo de los ríos y de los manantiales termales del volcán El Chichón.

Para más comodidad, las muestras del Río Magdalena y Río Susnubac fueron llamadas RM (para Río Magdalena) y en el resto del trabajo se hablará del Río Magdalena, sobrentendiendo el conjunto Río Magdalena-Río Susnubac. Las coordenadas de cada estación de muestreo se encuentran en la Tabla 4.1.

En cada lugar de muestreo, se midió el caudal del río con un medidor de corriente. El valor del caudal obtenido además de la química de cada río permite calcular los flujos en elementos disueltos y estimar el flujo de calor liberado por cada grupo de manantiales (ver capítulo 2).

Tabla 4.1. Coordenadas de las estaciones de muestreo del río Magdalena y de los ríos termales y no-termales antes de su confluencia con el río Magdalena. N° corresponde al número en la Fig. 4.1.

Muestra	N°	Latituda (N)	Longituda (O)
RM8	8	17° 20' 8.1"	93° 12' 26.66"
RM7	7	17° 20' 2.6"	93° 12' 45.4"
RM6	6	17° 19' 50.3"	93° 13' 5.2"
RM5	5	17° 19' 37.25"	93° 13' 37.9"
RM4	4	17° 19' 8.95"	93° 14' 57.54"
RM3	3	17° 21' 17.3"	93° 16' 35.18"
RM2	2	17° 21' 48.7"	93° 16' 45.03"
RM1	1	17° 22' 39.46"	93° 17' 27.36"
Río AC	9	17° 20' 3.7"	93° 12' 41.3"
Río ACn	8	17° 20' 0.9"	93° 12' 56.7"
Río 7	7	17° 19' 46.4"	93° 13' 15.6"
Río 6	6	17° 19' 27.7"	93° 13' 55.6"
RM 10	13	17° 19' 4.3"	93° 14' 6.9"
Río 12	12	17° 19' 16.7"	93° 14' 40.3"
Río 5	10	17° 19' 13.84"	93° 15' 1.56"
Río AT2	5	17° 20' 28.4"	93° 16' 18.5"
Río 4	4	17° 20' 57.1"	93° 16' 12.3"
Río 3	11	17° 20' 57.95"	93° 16' 28.08"
Río AT1	3	17° 21' 38.8"	93° 16' 35.7"
Río AS	2	17° 21' 38.8"	93° 16' 35.7"
Río ASn	1	17° 22' 12.8"	93° 16' 53.6"

4.2. Comparación de la composición geoquímica de los ríos y de los manantiales

Las composiciones en elementos mayores de los ríos muestreados se encuentran en las Tablas 4.2 y 4.3.

Los diagramas de mezcla constituyen una herramienta poderosa para distinguir si un grupo de aguas tiene una fuente común o no. Los diagramas de mezclas Cl vs. Na y Ca para los manantiales y los ríos se presentan en la Fig. 4.2. Existe una buena correlación entre el Na y el Cl de los manantiales y de los ríos. Al contrario no hay correlación entre el Cl y el Ca. Eso indica que la fuente de Cl y Na para los manantiales y los ríos es idéntica, mientras que la fuente de Ca es distinta. La misma tendencia se nota en la Fig. 4.3 con las concentraciones de Na-K-Ca. Se observa un desplazamiento de las concentraciones de Ca para los ríos (termales, no-termales, Río Magdalena), desde las composiciones de los manantiales termales AC-AT1-SP y AS-ASn hacia las composiciones de los manantiales AR. Los manantiales AT2 presentan también este desplazamiento en Ca. Este enriquecimiento en Ca proviene de la lixiviación por estas aguas de los depósitos piroclásticos enriquecidos en anhidrita magmática (Luhr et al., 1984) y/o de la mezcla con los manantiales 'aguas rojas AR'. Como ya fue mencionado antes, estos manantiales superficiales tienen concentraciones altas en Ca y SO₄ (hasta 2g/kg de Ca²⁺ y SO₄²⁻) debido a la lixiviación de la anhidrita magmática.

En la Fig. 4.4, todos los ríos, así como los manantiales AR, caen en la línea de disolución de la anhidrita, correspondiendo a un cociente molar Ca/SO₄ en las aguas de 1/1. En esta misma figura, las aguas ASn forman una línea caracterizada por un empobrecimiento en SO₄. El contenido en SO₄ de las aguas AS ácidas resulta principalmente de la oxidación del H₂S cerca de la superficie. Los otros manantiales caen entre la línea de disolución de la anhidrita y de la oxidación del H₂S. Por lo tanto, sus composiciones en SO₄ probablemente resultan de ambos procesos mientras sus composiciones en Ca provienen de la lixiviación de la roca volcánica y de la anhidrita magmática.

Tabla 4.2. Composición en elementos mayores en los ríos termales y no-termales fluyendo hacia el río Magdalena con los caudales respectivos, flujos de Cl, SO₄ y cationes. N° corresponde al número en la Fig. 4.1. b.c.: balance de carga.

Muestra	N°	Fecha	T(°C)	pH	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	B	Cl	SO ₄	HCO ₃	Flujo (l/s)	F Cl (g/s)	F SO ₄ (g/s)	F cationes (g/s)	b.c.
Río AC	9	Jun-08	27.5	7.82	55.6	140	26	302	24	4	278	646	123	200	56	129	98	1.1
Río ACn	8	Jun-08	27.4	8.18	70.6	264	31	306	38	5.3	563	570	115	210	118	120	134	1.9
Río 7	7	Jun-08	26.8	8	na	22	10	173	na	na	31	361	127	80	2.5	29	16	-3.2
Río 6	6	Jun-08	25	8.24	na	5.8	6	110	13	na	7	209	135	90	0.9	20	12	1.6
RM 10	13	Jun-08	22.5	8.36	na	8.5	na	80	na	na	7	54	153	10	35	270	0.9	6.7
Río 12	12	Jun-08	na	na	na	7	na	23	na	na	6	42	na	3	0.02	0.12	0.09	na
Río 5	10	Jun-08	26	7.45	na	7	na	169	na	na	8	249	131	5010	0.1	3	882	7.3
Río AT2	5	Avr-08	32	8.22	63	122	13	202	16.23	4.5	201	464	103	280	56	129	99	0.1
Río 4	4	Jun-08	25	7.1	77	8.8	36	329	na	na	12	829	141	10	0.12	8	4	-5.8
Río 3	11	Avr-08	na	7.94	0	25	8	127	15.91	0.29	9	95	351	10	0.1	2	2	5.6
Río AT1	3	Avr-08	26.6	8.25	90	206	33	177	27	5.8	440	390	135	390	172	152	173	-4.2
Río AS	2	Avr-08	24.3	8.3	40	238	26	113	11	2.1	446	145	129	110	49	16	43	-0.3
Río ASn	1	Avr-08	26.9	8.3	44	61	9	117	11.72	0.46	62	255	144	490	30	125	97	1.6

Tabla 4.3. Composición en elementos mayores en el Río Magdalena (RM) en varias estaciones de muestreo con los caudales respectivos, flujos de Cl, SO₄ y cationes. N° corresponde al número en la Fig. 4.1. b.c.: balance de carga.

Muestra	N°	Fecha	T(°C)	pH	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	B	Cl	SO ₄	HCO ₃	Flujo (l/s)	F Cl (g/s) M/C	F SO ₄ (g/s) M/C	F cationes (g/s) M/C	b.c.
RM8	↔ 8	Jun-08	25.4	8.01	na	5	5	107	na	na	9	235	95	2520	23/23	592/592	295/295	-8.1
RM7	↔ 7	Jun-08	25.6	8.06	na	14	6	111	na	na	30	288	60	2710	81/79	780/734	355/393	-10.8
RM6	↔ 6	Jun-08	27.1	8.06	27	33	7.5	149	7.5	na	61	305	104	2940	179/197	896/864	579/526	-0.4
RM5	↔ 5	Jun-08	25	7.97	20	35	na	143	na	na	56	316	na	3020	169/200	954/893	538/542	nc
RM4	↔ 4	Jun-08	na	na	na	8.2	na	72	na	na	24	124	83	8020	192/235	994/1183	nc/998	-7.7
RM3	↔ 3	Jun-08	24.4	8.25	na	8.5	na	80	na	na	21	135	105	9670	369/463	1305/1444	nc/1275	-8.0
RM2	↔ 2	Avr-08	28.6	8.08	19	15	3.47	79	6.4	0.39	52	140	109	10,510	547/556	1471/1460	1088/1318	-8.5
RM1	↔ 1	Avr-08	na	8.18	21	32	7.35	92	8.5	0.94	48	135	133	11,020	529/586	1488/1585	1541/1415	4.1

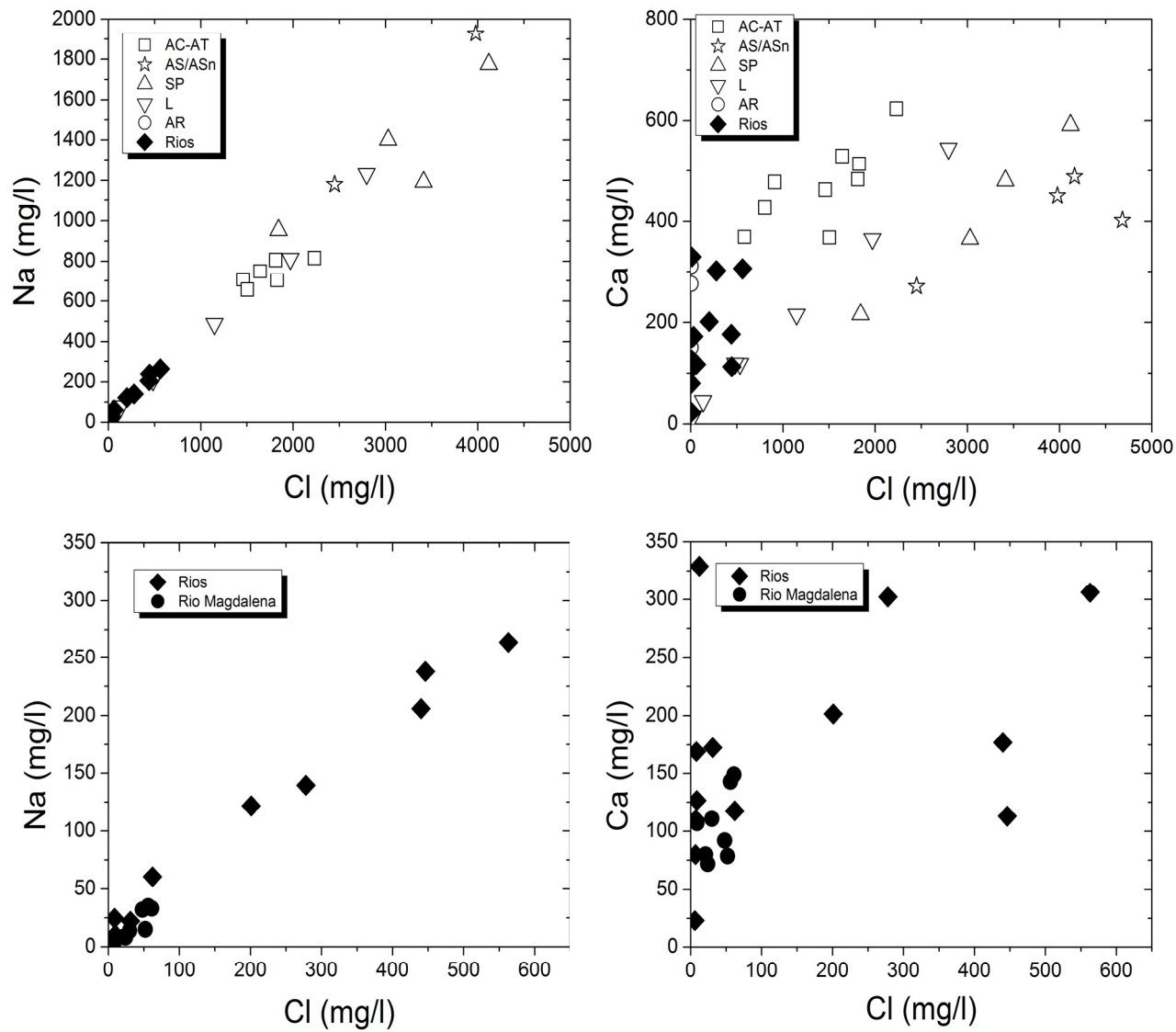


Fig. 4.2. Diagramas de mezcla Cl-Na y Cl-Ca para los manantiales, el lago y los ríos del Chichón.

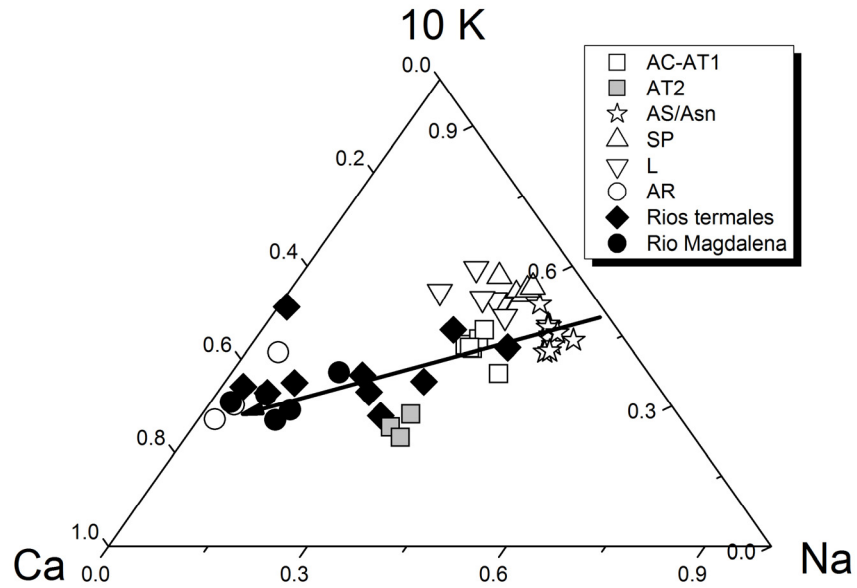


Fig. 4.3. Diagrama ternario Na-10K-Ca para los manantiales y ríos del Chichón.

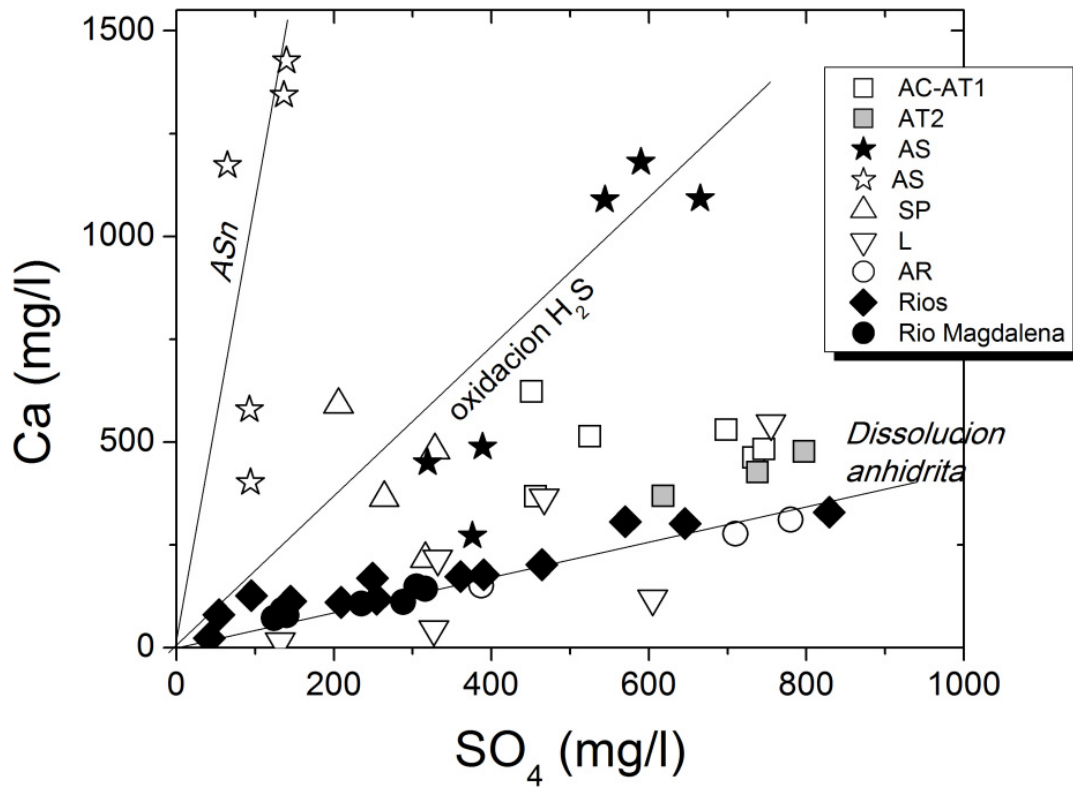


Fig. 4.4. Correlación entre el Ca y SO_4 de los manantiales, del lago y de los ríos del Chichón.

4.3. Flujos de solutos y caudales

4.3.1. El Río Magdalena como único drenaje de la descarga de aguas termales del volcán

Para obtener el flujo de un elemento disuelto de un río (g/s), se multiplica el caudal medido de este río (m^3/s) por su concentración en el elemento elegido (mg/l). Los caudales y los flujos en Cl, SO_4 y cationes de cada río (antes de entrar en el Río Magdalena) así como del Río Magdalena se encuentran en las Tablas 4.2 y 4.3.

En el caso del Río Magdalena, aparecen dos valores para los flujos de solutos (Tabla 4.3). Fueron calculados de dos maneras: 1. como se explico anteriormente, multiplicando los caudales por la concentración del elemento disuelto (= flujos medidos, M); 2. Sumando los flujos en elementos de cada afluente del Río Magdalena antes de la estación de muestreo considerada (= flujos calculados, C). En general, se observa una buena correlación entre los flujos medidos y calculados del Río Magdalena (Fig. 4.5).

Por ejemplo, el Río Magdalena después de haber recibido el último aporte termal por parte del Río ASn transporta 529 g/s de Cl y tiene un caudal de 11,020 l/s. Sin embargo, una cantidad significativa del Cl no proviene del sistema hidrotermal del volcán. En efecto, el Río Magdalena en su estación de muestreo RM8 (antes de recibir cualquier aporte termal del volcán) ya presenta una concentración en Cl de 8 mg/kg. Por lo tanto, la descarga total en Cl ‘hidrotermal’ se reduce a 88 g/s ($11,020 \text{ l/s} \times 8 \text{ mg/kg}$) y se convierte en $441 \pm 88 \text{ g/s}$. El error en la determinación del flujo de solutos del Río Magdalena se estima en 20%. En algunas secciones del Río Magdalena se observo que su química variaba significativamente debido a la mezcla incompleta de sus aguas con las aguas termales. Por lo tanto, se puede generar errores más grandes si el río esta muestreado en una sección que no ha sido bien mezclada.

La suma de los flujos de Cl medidos en los ríos termales (Tabla 4.3, Fig. 4.5) es de 481 ± 48 g/s. La concordancia entre el flujo de Cl del Río Magdalena integrado y la suma de las descargas en Cl de cada Río termal es bastante buena.

Sin embargo, las leves diferencias entre el flujo medido y flujo calculado pueden resultar en errores de medición de los flujos, errores analíticos y a la infiltración de agua a través del lecho del río. En ningún caso, el error sobrepasa el 20%.

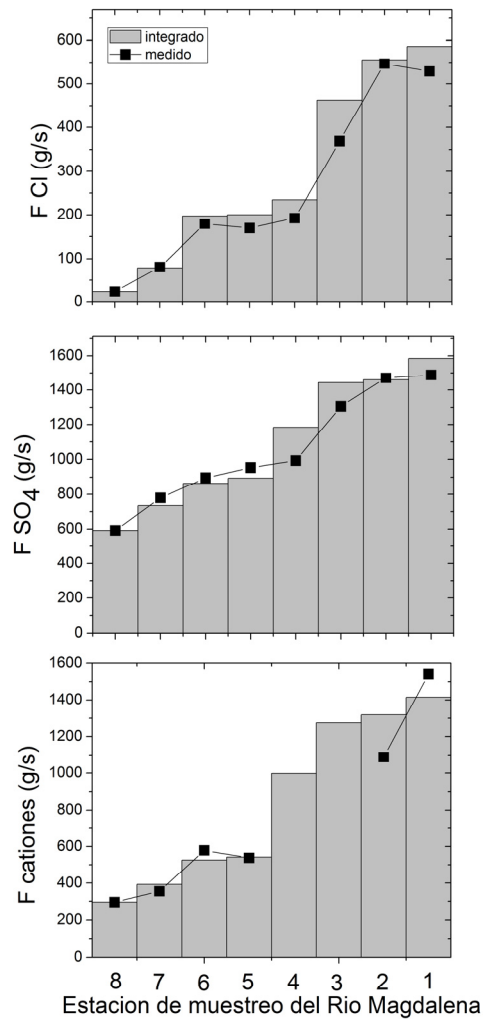


Fig. 4.5. Flujos en el Río Magdalena de Cl, SO₄ y cationes medidos (cuadros en negro) a partir de las medidas directas del flujo de agua, e integrados (barras) sumando la contribución de los ríos que entran en el Río Magdalena.

4.3.2. Factor de dilución, flujos de solutos originales de los ríos termales y estimación de la cantidad total de roca volcánica disuelta

Conociendo la composición química del grupo de manantiales termales y la composición del río termal correspondiente, se puede calcular el factor de dilución entre el manantial y el río. El elemento Cl es elegido para calcular este factor debido a su carácter conservativo durante la interacción agua-roca y por lo tanto es poco probable que se introduzca en la solución durante la interacción del agua del río con el substrato 'bedrock' (Rowe y Brantley, 1993).

El factor de dilución basado en el Cl se obtiene dividiendo la concentración de Cl del manantial termal entre la concentración de Cl del río termal correspondiente: por ejemplo, para el manantial AC y Río AC, el factor de dilución es igual a 5.2 (=1459 mg/l/278mg/l). Se seleccionó para hacer estos cálculos las composiciones de los manantiales muestreados recientemente, para permitir una mejor correlación con la composición del río termal correspondiente. Los ríos más diluidos son los ríos AS y ASn. En efecto, estos ríos reciben un aporte significativo por parte de afluentes de agua meteórica ubicados más al norte (Tabla 4.4).

La concentración total en elementos disueltos de los ríos termales resulta de la mezcla de dos fuentes distintas. La primera fuente corresponde al contenido directamente descargado por los manantiales. La segunda resulta de la interacción del río y sus afluentes con su substrato. Conociendo el factor de dilución de cada río termal es posible cuantificar estas dos fuentes. Para realizar esta estimación se divide la concentración de cada elemento disuelto en el manantial termal entre el factor de dilución correspondiente. Por ejemplo, la concentración en Na en el manantial AC de Noviembre 06 (708 mg/l) dividido entre el factor de dilución correspondiente (5.2) da una concentración de 135 mg/l, lo que corresponde al aporte en Na del manantial termal en el río AC (Tabla 4.4). Llamamos esta concentración la concentración original del río termal.

Tabla 4.4. Factores de dilución, concentraciones (mg/l) originales provenientes de los manantiales termales y concentraciones provenientes de la lixiviación del substrato del río en cada río termal (Δ).

Muestra	FD calculado con	FD	SiO ₂	Δ SiO ₂	Na	Δ Na	K	Δ K	Ca	Δ Ca	Mg	Δ Mg	SO ₄	Δ SO ₄
Río AC	AC Nov-06	5.2	48	7.8	135	4.7	18	7.8	88	214	9.3	15	139.7	506
Río ACn	ACn Jun-08	2.7	60	11	246	18	22	8.5	138	168	18	20	170.7	399
Río AT2	AT2 Mar-07	4.5	21	42	77	45	5.5	7.0	105	96	5.7	10	175.8	288
Río AT1	AT1 Jun-04	4.1	37	53	196	10	27	6.0	117	60	17	9.8	181.1	209
Río AS	AS2 Jun-10	26	6.6	33	176	62	19	6.9	42	71	0.2	11	20.9	124
Río ASn	ASn Jun-10	193	0.5	43	25	36	2.3	6.5	7.4	110	0.02	12	0.7	254

Tabla 4.5. Flujos originales en SO₄ y cationes de cada río termal. * % F elemento total corresponde al porcentaje que representa el flujo original en un elemento en el flujo total del mismo elemento (Tabla 4.2).

Muestra	F SO ₄	% F SO ₄	F Ca	% F Ca	F SiO ₂	% F SiO ₂	F (Na+K+Mg)	% F (Na+K+Mg)	F (Na+K+Mg+Ca+SiO ₂)	% F (Na+K+Mg+Ca+SiO ₂)
	g/s	total*	g/s	total*	g/s	total*	g/s	total*	g/s	total*
Río AC	28	22	18	29	10	86	32	86	60	54
Río ACn	36	30	29	45	12	84	60	86	102	68
Río AT2	49	38	29	52	6	33	25	59	60	52
Río AT1	71	46	46	66	14	41	94	90	154	74
Río AS	2.3	14	5	37	1	16	21	71	27	57
Río ASn	0.4	0.3	4	6	0.3	1.2	13	33	17	14
Total	186	28	130	41	43	41	246	76	419	56

Para el río AC, la concentración original de Na es similar a su concentración total en Na (140 mg/l). En este caso, la interacción del río con su lecho libero poco de Na ($\Delta\text{Na} = 4.7$ mg/l), lo que no se observa siempre para los otros ríos. En la Tabla 4.4, el valor Δ elemento corresponde a la diferencia entre la concentración total del río en un elemento y su concentración original, o sea la concentración resultado de la disolución del substrato del río. Los cocientes molares $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{SO}_4$ de los ríos termales se acercan a un valor de 1. Esto confirma una vez más que las concentraciones en Ca y SO_4 en los ríos provienen principalmente de la disolución de la anhidrita magmática presente en los depósitos piroclásticos del volcán.

Con estas concentraciones originales, se recalcularon los flujos originales en SO_4 y cationes, o sea los flujos generados directamente por el manantial con el fin de conocer lo que realmente proviene del sistema hidrotermal y no de la disolución del substrato del río (Tabla 4.5). Los flujos originales totales en SO_4 y Ca representan respectivamente 28% y 41% del flujo total de los ríos antes de llegar en el Río Magdalena. El Río AT1 presenta un máximo de 40% SO_4 y 66% Ca mientras que el Río ASn tiene un mínimo de 0.3 y 6%. El flujo original en SiO_2 es más importante en los ríos AC-ACn (84-86%) y más bajo en los ríos AS y ASn (1.2-16%). Los elementos Na-K-Mg tienen los flujos originales más altos con un valor total de 76% y por lo tanto tienen principalmente un origen hidrotermal.

De todos estos ríos, los ACn y AT1 tienen los flujos originales más altos en cationes (Na + K + Mg + Ca + SiO_2) con valores de 102 ± 10 y 154 ± 15 g/s. Sus flujos en Cl también son los más altos y respectivamente con 118 ± 12 y 172 ± 17 g/s (Fig. 4.6). Un monitoreo eficiente sería entonces enfocado en el muestreo y las mediciones de flujos de estos 3 ríos ya que sus composiciones son las más apegadas a las del sistema hidrotermal. Los ríos AS y ASn son los más diluidos y por lo tanto un monitoreo de sus composiciones no sería confiable. Además, los manantiales AS y ASn provienen de un acuífero sedimentario totalmente distinto del acuífero volcánico principal (capítulo 3).

Hay que señalar que el alto contenido de Cl del río 7 (31 mg/l) podría indicar la presencia de manantiales en la parte superior de su barranca. Sin embargo, no se ha encontrado hasta ahora ningún manantial termal. Sólo se descubrió un manantial de agua fría con 7 mg/l en Cl.

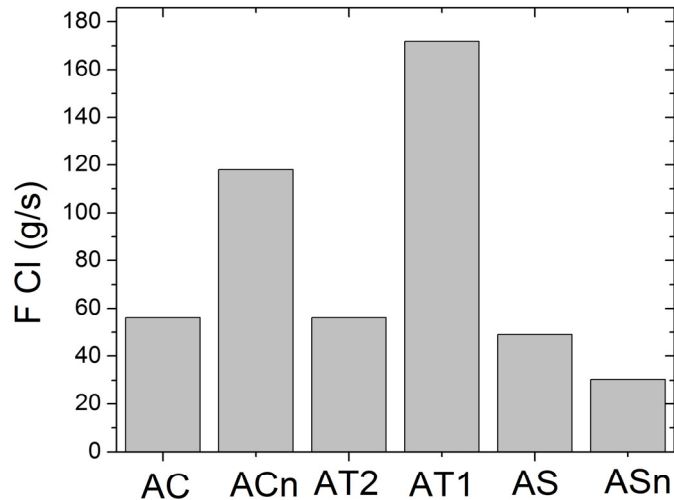


Fig. 4.6. Flujos de Cl de los ríos termales.

El flujo total original en cationes (Na + K + Mg + Ca + SiO₂), por parte de todos los ríos termales, es de 419 ± 42 g/s, o 56 % del flujo total en cationes de los ríos llegando al Río Magdalena. Esa cantidad de elementos disueltos (13.2×10^3 T/año) proviene de la disolución de la roca encajonante del sistema hidrotermal del volcán. Si se considera una densidad de la roca volcánica de 2600 kg/m^3 , esta disolución remueve cada año $5,080 \text{ m}^3$ de roca. Si se omiten, las descargas de los ríos AS y ASn, dado que sus manantiales correspondientes provienen de un acuífero principalmente sedimentario se llega a un flujo de 375 ± 38 g/s en cationes (11.8×10^3 T/año) y a una cantidad de roca disuelta de $4550 \text{ m}^3/\text{año}$.

Taran et al. (2008) consideran que las concentraciones de Na de los manantiales de los flancos del Chichón corresponden a la lixiviación de 10 g por kg de agua. Además, considerando que la roca volcánica fresca del Chichón de 1982 tiene 1.65% (en peso) de Na (Luhr et al., 1984), el flujo total original en Na de todos los ríos termales de 208 g/s (o 177g/s sin tener en cuenta el Río AS y el Río ASn) corresponde entonces a la disolución

de 4×10^3 T/año (o 3.4×10^3 T/año) de roca o sea un volumen de 1540 m^3 de roca (o 1310 m^3). Esta otra estimación da un valor más pequeño pero del mismo orden de magnitud que la primera. Por lo tanto, se puede pensar que cada año los manantiales AC-ACn-AT2-AT1n-AT1 disuelven entre 1300 y 4550 m^3 del acuífero volcánico 1. Rowe et al. (1995) estima $5950 \text{ m}^3/\text{año}$ la cantidad de roca disuelta y removida del sistema volcánico-hidrotermal del Volcán Poás (Costa Rica).

El volumen de roca piroclástica que constituye el acuífero volcánico del Chichón puede ser estimado, de manera burda, en 0.75 km^3 como es mostrado en la Fig. 4.7. Se considera que el acuífero volcánico está delimitado por la falla Chichón-Catedral como lo sugirieron Mazot y Taran (2009) y Macías et al. (2010). Se considera una extensión horizontal de 4 km por 2 km de ancho y una altura de 280 m correspondiendo a la diferencia de altura entre los manantiales de los flancos y el cráter.

En 100 años, un total de entre 1.3×10^{-4} y $4.55 \times 10^{-4} \text{ km}^3$ de roca será disuelto por la actividad hidrotermal del volcán en el acuífero volcánico y expulsado por los manantiales termales, representando 0.017 - 0.061% del volumen total de roca volcánica. Aunque bastante insignificativo en comparación al volumen total de roca volcánica, esta disolución en el tiempo puede provocar un incremento de la porosidad y permeabilidad del acuífero. Considerando una superficie del cráter de $800\,000 \text{ m}^2$, la disolución y eliminación de esta cantidad de roca generaría una disminución del nivel del cráter entre 0.16 y 0.57 m en 100 años. Mediciones continuas de microgravedad podrían detectar estos cambios. Sin embargo, este aumento en permeabilidad será acompañado también por una disminución en permeabilidad generada por la precipitación de minerales de alteración en el sistema hidrotermal.

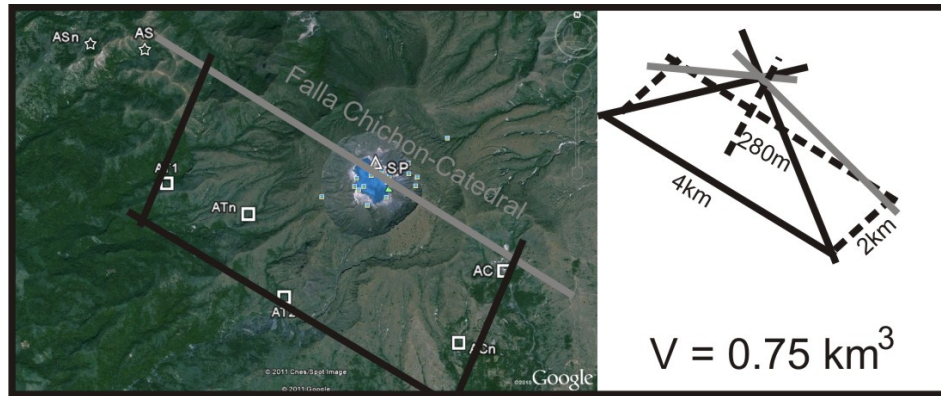


Fig. 4.7. Estimación burda del volumen de roca volcánica constituyendo el acuífero volcánico (Ac.1).

4.3.3. Caudal efectivo de cada grupo de manantiales y estimación de parámetros hidrogeológicos del acuífero volcánico (Ac. 1).

El caudal efectivo de cada grupo de manantiales se obtiene con el método ‘*Chlorine-inventory*’ de Ellis y Wilson (1955), descrito en el capítulo 2. Los resultados para cada grupo de manantiales se encuentran en la Tabla 4.6 (Q manantial). La descarga total por parte del acuífero volcánico Ac. 1 (AC-ACn-AT1-AT1n-AT2) es de 233 ± 23 l/s mientras el Ac.2 (AS-ASn) tiene una descarga mucho menor de 7 ± 1 l/s.

Un parámetro importante en los estudios hidrogeológicos es la conductividad hidráulica K (m/s) de un acuífero. Que se calcula de la siguiente manera:

$$K = (n_o \cdot \Delta L^2) / (t \cdot \Delta H) \quad (4.1)$$

Donde n_o es la porosidad activa promedio, ΔL es la longitud (m) del recorrido del agua en el acuífero y ΔH la diferencia de altura (m) entre el inicio y el final del recorrido del agua en el acuífero, t es el tiempo de residencia del agua en el acuífero (s) (Davis y Bentley, 1982).

La estimación del tiempo de residencia t se puede calcular conociendo el volumen de agua en el acuífero y la descarga del acuífero según la relación (Pearson y Truesdell, 1978):

$$V = q.t \quad (4.2)$$

Donde V es el volumen del agua en el acuífero (m^3) y q la descarga del acuífero (m^3/s).

Esta ecuación supone un estado de equilibrio en el acuífero, o sea que la descarga del acuífero iguala su recarga. El acuífero volcánico del Chichón tiene una descarga total de $0.223 m^3/s$ de agua. Las precipitaciones anuales en el área del volcán son de alrededor de $4000 mm$ (Atlas del Agua, 1976; <http://smn.cna.gob.mx>). Considerando una área de $\sim 10 km^2$ para la cuenca hidrográfica del Chichón, la recarga del sistema anual sería de $1.3 m^3/s$, superior a la descarga del sistema hidrotermal. Esta estimación no toma en cuenta la cantidad de agua de escurrimiento. Sin embargo, con esta cantidad de precipitación anual se puede admitir que el sistema hidrotermal del Chichón esté en estado de equilibrio.

No se dispone de datos de porosidad para los depósitos piroclásticos del Chichón. Por lo tanto, se considera una porosidad activa entre 5 y 25% que es un valor típico para este tipo de material (Rowe et al. 1995; Sruoga et al., 2004), el volumen de agua en el acuífero sería entre 3.75×10^7 y $1.88 \times 10^8 m^3$ (tomando en cuenta un volumen total de roca de $0.75 km^3$). El tiempo de residencia calculado varía entre 5 y 27 años. Rowe et al. (1995) calculan un tiempo de residencia parecido para las aguas del Volcán Poás de $3-17$ años.

Calculando con estos valores el parámetro de conductividad hidráulica (formula 3.18 con n_o entre 0.05 y 0.20 , $\Delta H = 280m$ y ΔL entre $1000 m$ y $2000 m$), se obtienen valores entre 10^{-5} y $10^{-7} m/s$. Wohletz y Heiken (1992) estiman que la permeabilidad de rocas piroclásticas no-alteradas es similar a la permeabilidad de areniscas con valores de conductividad hidráulica entre 10^{-7} a $10^{-3} m/s$. Rowe et al. (1995) calculan para el Volcán Poas valores de 10^{-5} a $10^{-7} m/s$.

Una pregunta sin resolver en trabajos previos (Rouwet, 2006; Taran et al., 2008) es: ‘¿A donde van las aguas del lago que se infiltran?’. Considerando el caso extremo de una infiltración total de un lago con un volumen grande ($10 \cdot 10^4 \text{ m}^3$ con $\sim 500 \text{ mg/l Cl}$) en el acuífero 1 ($3.75 \times 10^7 - 1.88 \times 10^8 \text{ m}^3$, $\sim 2000 \text{ mg/l}$), la concentración en Cl de este acuífero sería apenas diluida en 2.5%. Por lo tanto, se puede pensar que las aguas del lago se infiltran hacia el acuífero 1, sin modificar su química.

4.4. Estimación del potencial geotérmico del sistema hidrotermal del Chichón

4.4.1. Trabajos previos

Taran y Rouwet (2008) estimaron el flujo de calor a través de la superficie total del cráter en un máximo de 60 MWt usando métodos de balance químico (Cl, SO_4), isotópico ($\delta^{18}\text{O}$, δD) y balance de energía-masa (H_2O) aplicados al lago cratérico. Mazot y Taran (2009), usando una cámara de acumulación de gas CO_2 sobre la superficie del lago, llegaron a una estimación para el cráter entero de 100 MWt. Esta segunda estimación es probablemente más realista debido al hecho de que se basa en medidas directas. Taran et al. (2008) calcularon un caudal total por parte de los manantiales del flanco de 350 l/s de agua con 2000 mg/l de Cl y una temperatura promedio de 70 °C. Lo que corresponde a un potencial de ~ 100 MWt. Esta estimación se basa en una aproximación sin medida directa de los flujos de los manantiales. En este capítulo, se propone una estimación más precisa de los flujos de calor por parte de los manantiales termales y del potencial geotérmico del sistema profundo basándose sobre las mediciones de flujos de los ríos termales. Se recalcula también el flujo de calor liberado a través del cráter a partir de datos de una sonda de temperatura y presión puesta en el lago en conjunto con datos meteorológicos de una estación instalada a 5 kilómetros del cráter.

4.4.2. Flujo de calor liberado por los manantiales termales de los flancos

El flujo de calor convectivo (= difusión + advección) de un grupo de manantiales se calcula con la relación:

$$W = Q (h_s - h_a) \quad (4.3)$$

Donde Q es el caudal efectivo de un grupo de manantiales (l/s), h_s la entalpía máxima del agua del manantial (kJ/kg) y h_a la entalpía de referencia correspondiendo a la entalpía del agua a temperatura ambiente. Por ejemplo, la temperatura máxima de los manantiales Agua Caliente era de 74 °C en 1997 con una concentración en Cl de 2230 mg/l. El Río AC, justo antes de su confluencia con el Río Magdalena, transporta 56 ± 6 g/s de Cl (Tabla 4.2). El caudal efectivo del grupo de manantiales AC es de 25 ± 3 l/s de agua a 74 °C con 2230 mg/l de Cl. Tomando en cuenta una temperatura ambiente promedio de ~22 °C (Atlas del Agua, 1976), el flujo de calor de los manantiales AC está estimada a 5.4 ± 0.5 MWt. Las estimaciones de flujo de calor para cada grupo de manantiales se encuentran en la Tabla 4.6.

El flujo total de calor por parte de los manantiales calientes del sistema-hidrotermal del Chichón entonces se estimo en 45 ± 5 MWt. Este valor es aproximadamente 2 veces más bajo que la estimación de ~100 MWt de Taran et al. (2008). Esta ultima estimación sufre de mucha imprecisión ya que estos autores no midieron precisamente los flujos de agua. Por lo tanto, se considera el valor 45 ± 5 MWt como más razonable. El flujo total de calor liberado por los manantiales AC-ACn-AT1-AT2 (acuífero 1) representa más de 96% (43 MWt) del flujo total. Los manantiales AS-ASn (acuífero 2) tienen un flujo mucho menor (1.6 MWt). Esta observación permite una vez más afirmar que estos manantiales provienen muy probablemente dos acuíferos con características muy distintas.

Tabla 4.6. Estimaciones de los caudales efectivos de los manantiales termales y flujos de calor correspondientes. Q: caudal, F_{Cl}: flujo de Cl, W: flujo de calor.

Manantiales	T maxima (°C)	Cl max (mg/l)	Q rio (l/s)	Cl rio (mg/l)	F Cl (g/s)	Q manantial (l/s)	W manantial (MWt)
Agua Caliente (AC)	74	2230	200	278	56	25	5.4
Agua Caliente Nueva (ACn)	57	1504	210	563	118	79	11
Agua Tibia 1 (AT1)	78	1827	390	440	172	94	22
Agua Tibia 2 (AT2)	51	1574	280	201	56	36	4.3
Agua Salada (AS)	79	11586	110	446	49	4	1.0
Agua Salada Nueva (ASn)	78	11978	490	62	30	2.5	0.6
Total			1680		481	240	45
Total acuífero 1 (AC-ACn-AT1-AT2)			1080		402	233	43
Total acuífero 2 (AS-Asn)			600		79	7	1.6

4.4.3. Flujo de calor liberado a través del lago

En esta parte, se reevalúa el flujo de calor liberado a través del lago estimado en trabajos realizados anteriormente por Taran y Rouwet (2008) y Mazot y Taran (2008). A diferencia de las estimaciones previas, este cálculo se basa en datos obtenidos en continuo con una estación meteorológica y dos sondas ('CTD' y 'Baro'). Estos aparatos están descritos en el capítulo 2. La conductividad del lago no ha sido registrada correctamente debido a una falla técnica. Por lo tanto, no se considera en la evaluación de flujo de calor. Los datos usados fueron grabados entre el 20 de noviembre de 2010 y el 7 de marzo de 2011.

Varios autores como Gorshkov et al. (1975), Brantley et al. (1987), Brown et al. (1989), Rowe et al. (1992), Hurst et al. (1991) y Ohba et al. (1994) usaron el método de balance de energía para estimar los flujos de calor liberados a través de lagos volcánicos. El balance energético se calcula por la relación:

$$E_{\text{lago}} = E_{\text{in}} + E_{\text{ll}} - E_{\text{inf}} - E_{\text{ev}} - E_{\text{cond}} - E_{\text{rad}} + E_{\text{sol}} \quad (4.4)$$

Donde cada parámetro se calcula en un intervalo de tiempo de un día, lo que convierte las energías (J) en potencias (W). E_{lago} corresponde al contenido energético del lago, E_{in} el aporte de energía por parte del volcán en el lago en forma de vapores y aguas (fumarolas sub-lacustres + manantiales), E_{ll} la energía perdida por el lago para calentar la lluvia a la temperatura del lago (T de lluvia < T del lago), E_{inf} la energía perdida por la infiltración del agua del lago, E_{cond} la energía perdida por la transferencia de calor de manera conductiva y advectiva del lago al aire, E_{rad} la pérdida de energía radiativa y E_{sol} la energía solar ganada (Brown et al., 1989; Ohba et al., 1994). El término E_{in} es el parámetro buscado en este capítulo y se obtiene cuando se resuelve la ecuación. Todos los parámetros de esta ecuación se calcularon a partir de los datos de la estación meteorológica (temperatura del aire, precipitación, radiación solar, intensidad del viento) y de las sondas 'CTD' (profundidad y temperatura) y 'baro' (presión atmosférica).

La variación del contenido energético del lago E_{lago} resulta de la variación de su volumen y de su temperatura entre dos observaciones (Ohba et al., 1994):

$$E_{\text{lago}} = \Delta(C_p \cdot V \cdot T \cdot \rho) \quad (4.5)$$

Donde C_p es la capacidad calorífica del agua (4.19 kJ/kg.K), V el volumen del lago (m^3), T la temperatura del agua ($^{\circ}\text{C}$) y ρ la densidad del agua (kg/m^3). Para el parámetro ρ se uso el valor de $1000 \text{ kg}/\text{m}^3$ ya que las variaciones de densidad con la temperatura son suficientemente leves que para hacer variar el contenido energético del lago.

El volumen de lago se calculó con las ecuaciones empíricas de Rouwet et al. (2004) y Rouwet (2006):

$$d = -0.913 + 0.97\sqrt{S} \quad (4.6)$$

$$V = -1.29 + 0.9S + 0.039S^2 \quad (4.7)$$

donde d es la profundidad (m), S la superficie (10^4 m^2) y V el volumen (10^4 m^3) del lago. El valor de “ d ” se obtiene substrayendo la presión medida por la sonda ‘CTD’ (presión atmosférica + presión de la columna de agua) y la presión medida por la sonda ‘baro’ (presión atmosférica). Conociendo el volumen del lago al inicio de las mediciones continuas (20 de noviembre 2010), se puede estimar la superficie y volumen del lago en cualquier momento. La superficie inicial del lago se estimó en 90741 m^2 con el método fotográfico desarrollado por Rouwet et al. (2004) y Rouwet (2010). Se tomaron también las fotos del lago del 18 de enero 2011 y del 4 de abril de 2011 con las cuales se estimó de nuevo la superficie (respectivamente 123400 y 139890 m^2). Con estas 3 superficies se verificó la relación entre la profundidad del lago obtenida con las sondas y la profundidad calculada con la ecuación 4.6 a partir de la superficie estimada por el método fotográfico. Se constató que estas profundidades no coinciden, la profundidad obtenida con las sondas es más alta. El hecho de que la fórmula 4.6 ya no permite una buena estimación de la

profundidad del lago se debe probablemente a un cambio de la morfología del piso del lago (subsistencia?). Un factor de corrección de 1.9 ha sido aplicado a la relación 4.6 para permitir la correlación entre la profundidad obtenida con las sondas y la superficie calculada con el método fotográfico:

$$d = -1.735 + 1.84\sqrt{S} \quad (4.8)$$

El error asociado al cálculo del parámetro E_{lago} es de 10 % (error asociado al método fotográfico).

La energía E_{ll} perdida por el lago para calentar el volumen de lluvia precipitado a la temperatura del lago se estima de la manera siguiente (Ohba et al., 1994):

$$E_{\text{ll}} = C_p \cdot (T_{\text{lago}} - T_{\text{aire}}) \cdot V \cdot \rho \quad (4.9)$$

Con el volumen de precipitación V (m^3), T_{lago} la temperatura del lago y T_{aire} la del ambiente ($^{\circ}\text{C}$), C_p y ρ como en la ecuación 4.5. El volumen de precipitación recibido por el lago no solo corresponde a la cantidad de agua que cae en su superficie, sino también incorpora a las aguas de escurrimiento. Por lo tanto, se necesita calcular un factor de corrección (*'catchment coefficient'*) que se aplica al volumen de lluvia cayendo directamente sobre la superficie del lago. Los datos en continuo de precipitación y de profundidad del lago de la Fig. 4.8 permiten estimar este factor. En esta figura, los asteriscos corresponden a eventos de lluvia. Se eligió los eventos 'a' y 'b' por ser importantes (respectivamente 72 y 189 mm de lluvia) y porque ocurrieron en un intervalo de tiempo corto (menos de un día), lo que disminuye la influencia de la evaporación y la infiltración. Además, la profundidad del lago aumenta de manera simultánea a estos eventos. Por lo tanto, estos eventos son ideales para medir el volumen total de lluvia que ingresa en el lago. Es notorio que la profundidad del lago se incrementa más de lo que llueve, lo que corresponde a un volumen más grande que lo que cae directamente en el lago (Fig. 4.8). Gracias a estos eventos, se calculó un factor de corrección de 1.20. Taran

y Rouwet (2008), con su modelo de balance energético, isotópico y de masa, estiman por deducción un factor de corrección más grande de 1.9.

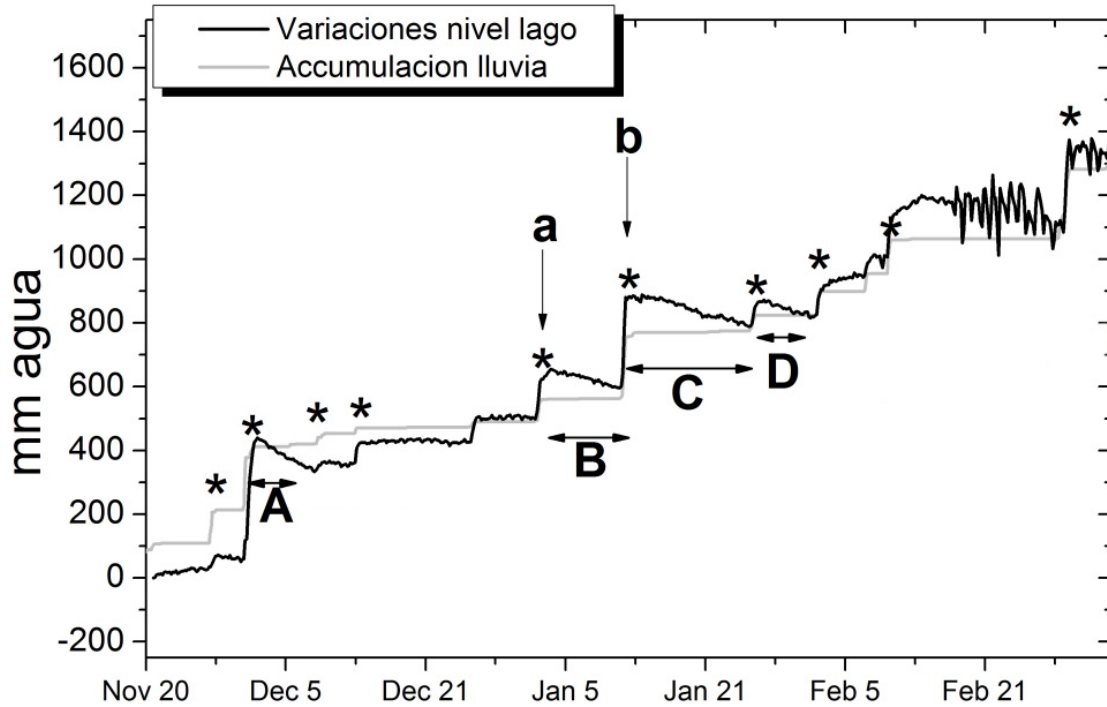


Fig. 4.8. Evolución del nivel del lago y de la acumulación de lluvia entre el 20 de noviembre de 2010 y el 7 de marzo de 2011. Los asteriscos corresponden a eventos de lluvia importantes. Los eventos a y b permiten calcular el volumen total de precipitación entrando en el lago. Los eventos A, B, C y D son períodos en los cuales el aporte hidrotérmico es inferior a las pérdidas por evaporación e infiltración: $M_{in} < M_{ev} + M_{inf}$.

Sin embargo, este valor es un promedio calculado a partir de datos obtenidos durante un periodo total de más de 10 años. Este factor de corrección probablemente cambia con las variaciones de superficie del lago. El coeficiente de corrección es menos importante cuando la superficie del lago es grande que cuando la superficie es más pequeña. La estimación de Taran y Rouwet (2008) corresponde a un lago de superficie promedio mientras la nuestra corresponde a la situación de un lago con mayor superficie. Por lo tanto, se aplica en este trabajo el factor de corrección con el valor de 1.20. El error sobre el parámetro E_{ll} es menor de 15%.

Existen varias fórmulas para estimar la energía perdida por evaporación E_{ev} . En este trabajo, está evaluada por la relación propuesta por Lee y Swancar (1997) (error de 25%) en el estudio que realizaron de un lago en el estado de Florida, y que presenta características físicas y climáticas similares a las del Chichón:

$$E_{ev} (W / m^2) = (\Delta\theta / u + u) \cdot (e_o - e_a) \quad (4.10)$$

Donde $\Delta\theta$ es la diferencia de temperatura entre el agua del lago y la temperatura ambiente ($^{\circ}C$), u la velocidad del viento (m/s). Los parámetros e_o y e_a (mbar) son respectivamente, la presión de saturación de vapor a la temperatura del lago y la presión de saturación de vapor a la temperatura del aire. Estos parámetros se calculan con la relación:

$$e = 610.78 \cdot e^{\frac{T \cdot 17.2694}{T + 238.3}} \quad (4.11)$$

Donde la temperatura está en $^{\circ}C$.

La energía perdida por conducción y advección E_{cond} está relacionada a la energía perdida por evaporación con el cociente propuesto por Bowen (1926):

$$B = \frac{E_{cond}}{E_{ev}} \quad (4.12)$$

Con

$$B = \frac{0.00061 P \Delta\theta}{(e_o - e_a)} \quad (4.13)$$

Donde P es la presión barométrica (mbar). Los otros parámetros son los mismos que en la ecuación 4.10.

El lago también pierde una parte de su energía en forma de radiación E_{rad} que emite en el infrarrojo. Esta pérdida se estima con la ley de Stefan-Boltzmann (error <1%):

$$E_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_l^4 - T_a^4) \quad (4.14)$$

Donde ε es la emisividad del agua cuyo valor puede ser considerado a 0.972 (Davies et al., 1971), σ la constante de Stefan-Boltzmann ($5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$), T_l la temperatura del lago y T_a la temperatura del ambiente ($^{\circ}\text{K}$).

La energía solar se obtiene de manera directa con el sensor de radiación solar instalado en la estación meteorológica (error <1%). Sin embargo, se aplica una corrección de 10% correspondiendo a un valor promedio del albedo (Stevenson, 1992).

La energía perdida por la infiltración del lago E_{inf} es la más difícil de estimar. Taran y Rouwet (2008) estiman a 20 kg/s el flujo de agua perdido por la infiltración. Aunque esta estimación puede tener un gran error, la energía perdida por infiltración contribuye poco en el balance de energía total. En efecto, considerando una entalpía para el agua que se infiltra de 113 kJ/kg (temperatura promedio del lago durante el estudio $\sim 27^{\circ}\text{C}$), el flujo de calor perdido por infiltración es de 2.3 MWt. Esta estimación cae dentro del rango de error del balance total (error sobre el parámetro E_{in} de 15%).

Teniendo todos los parámetros de la ecuación 4.4 resueltos, se calcula el flujo de calor E_{in} entrando en el lago por parte de las fumarolas y manantiales. La Fig. 4.9A-B presenta la evolución del flujo E_{in} así como de los flujos E_{ll} , E_{ev} , E_{lago} , E_{sol} y E_{rad} entre el día 20 de noviembre de 2010 y el 7 de marzo de 2011. La curva del flujo E_{in} ha sido suavizada usando el método de la media móvil. Este método consiste en calcular la media alrededor de un valor variable y luego en extrapolar los valores rodeando este valor en función de los valores siguientes. Se calcula de la manera siguiente:

$$X_n = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} X_{n-k} \quad (4.15)$$

donde N es el intervalo de tiempo considerado para calcular la media. Este método tiene como ventaja de suavizar las variaciones accidentales que aparecen en las series temporales. Por ejemplo en el caso del lago de El Chichón, después de un evento fuerte de lluvia, la temperatura del lago se ve disminuida y tarda en promedio 3 a 5 días para regresar a su temperatura previa. Estos eventos de lluvia pueden entonces afectar el balance de energía del lago. Por lo tanto, se consideró un valor de N de 5 días en la ecuación 4.14 para poder suavizar estos eventos de lluvia.

Los valores promedios de cada parámetro energético de la ecuación 4.4 están presentes en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Valores promedios de los flujos energéticos y parámetros usados en la ecuación 4.4 durante el periodo de estudio.

Potencial	Unidad	Valor
E_{lago}	MWt	1.2
	W/m ²	11
E_{ll}	MWt	0.7
	W/m ²	6
E_{ev}	MWt	20
	W/m ²	172
E_{cond}	MWt	6.6
	W/m ²	54
E_{rad}	MWt	6
	W/m ²	49
E_{inf}	MWt	2.3
	W/m ²	20
E_{sol}	MWt	15
	W/m ²	128
E_{in}	MWt	22
	W/m ²	154
Parámetros		
e_o		36
e_a		21
B		0.3

Para el periodo de estudio (20/11/10 – 7/03/11), el valor promedio del flujo de calor E_{in} fue estimado a 22 ± 3 MWt. Aunque está caracterizado por oscilaciones, el flujo de calor presenta una tendencia global de aumento que está correlacionada con un incremento de la superficie del lago (Fig. 4.9A-D). El flujo aumenta a un ritmo de 154 ± 23 W/m². El

aumento del flujo de calor se explica por el hecho de que cuando la superficie del lago es más importante, el lago cubre nuevas fumarolas e integra entonces un flujo de calor más importante. Al contrario, cuando la superficie del lago es más pequeña, estas fumarolas liberan su calor directamente a la atmósfera. Nuestra estimación promedio del flujo de calor entrando en el lago corresponde a las estimaciones de Mazot y Taran (2008) y Mazot et al. (2011). Estos autores calcularon, por medio de mediciones de flujos de CO_2 en el lago, flujos de calor de 43, 15 y 28 MWt, respectivamente en marzo de 2007, diciembre de 2007 y abril de 2008. La estimación de Taran y Rouwet (2008) entre 7 y 12 MWt sufre de más imprecisión debido a un intervalo de observación de más de 3 meses.

Las importantes oscilaciones del flujo E_{in} , entre 0 y 54 MWt, reflejan probablemente un efecto cinético. El método de balance energético considera una mezcla ideal adentro del lago entre los fluidos hidrotermales y meteóricos y asume una transferencia de calor muy rápida (infinitivamente rápida). Los periodos de precipitación o evaporación importante pueden provocar una situación de desequilibrio del balance energético. Durante el estudio, llovió un total de 1315 mm de agua, lo que corresponde a una pérdida de calor de 0.7 ± 0.1 MW. Sin embargo, hubo eventos de lluvia en los cuales llovió más de 200 mm sobre dos días. Estos eventos corresponden a variaciones del flujo E_{ll} de 7 ± 1 MW. Tales oscilaciones con esta amplitud no se observan en la Fig. 4.9A dado que fueron ‘borradas’ usando el método de la media móvil. Sin embargo, las oscilaciones con amplitud mayor corresponden a periodos donde el flujo de energía perdido por evaporación es más importante E_{ev} (Fig. 4.9B). En efecto, la evaporación constituye la pérdida principal de energía del lago y esta balanceada por el flujo de calor entrando en el crater E_{in} . Las otras pérdidas (E_{ll} , E_{inf} , E_{cond} , E_{rad}) están balanceadas por la energía solar (E_{sol}). Los eventos de alta evaporación provocan entonces un desequilibrio del balance energético, lo que genera una curva con oscilaciones significativas.

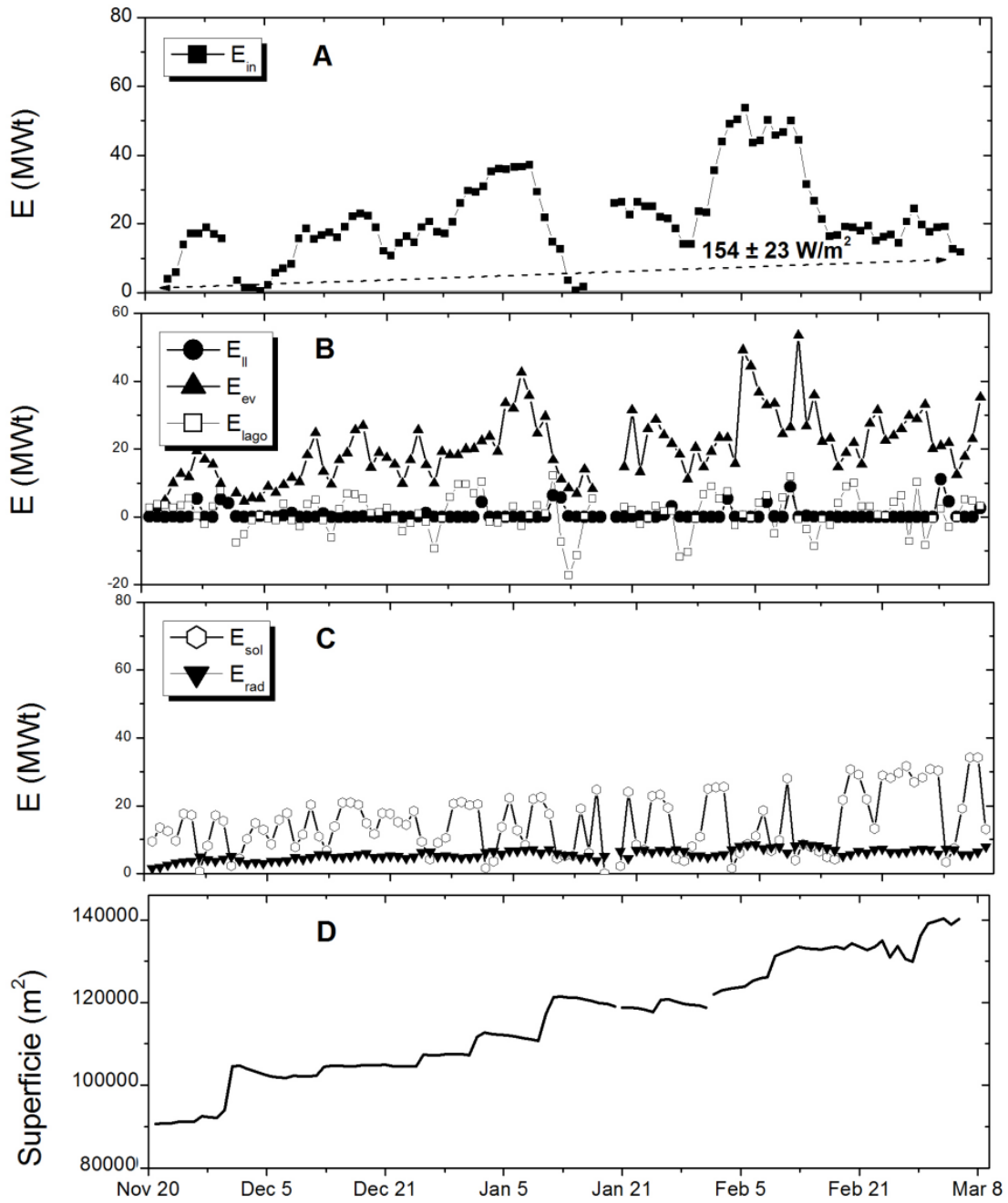


Fig. 4.9. A. Evolución entre el 20 de noviembre de 2010 y el 7 de marzo de 2011 de: A. el flujo de calor E_{in} entrando en el lago; B. los flujos E_{II} , E_{Ev} , E_{lago} ; C. los flujos E_{sol} y E_{rad} ; D. la superficie del lago.

El método del balance de masa es aplicado también al lago y permite reestimar el parámetro de infiltración. Se calcula según la relación (Browne et al., 1989; Ohba et al., 1994):

$$M_{\text{lago}} = M_{\text{in}} + M_{\text{ll}} - M_{\text{ev}} - M_{\text{inf}} \quad (4.16)$$

Con M_{lago} la variación de masa del lago, M_{in} el aporte de masa por parte de las fumarolas y manantiales del volcán, M_{ll} la cantidad de lluvia, M_{inf} la cantidad de agua infiltrada y M_{ev} la cantidad de agua evaporada. Estos parámetros son también calculados con un intervalo de tiempo de 1 día.

El valor de M_{lago} promedio para el periodo de estudio es de 10 ± 1 kg/s.

El término M_{ll} es obtenido multiplicando la cantidad de agua que cae en el lago por el factor de corrección 1.2 (error de 15%). Esta estimado a 16 ± 2 kg/s.

La cantidad de agua evaporada se calcula considerando una entalpía del vapor de ~ 2550 kJ/kg correspondiendo a la temperatura promedio del lago durante el estudio de 27 °C. Esta aproximación es válida porque la entalpía del vapor varía poco con la temperatura. Por lo tanto, conociendo la energía perdida por la evaporación durante un intervalo de tiempo (E_{ev}) se puede estimar el término M_{ev} . El valor promedio durante el estudio fue de 8 ± 2 kg/s de agua perdida por evaporación, valor cercano a la estimación de Taran et al. (2008) de 5 kg/s.

La cantidad de agua de infiltración (M_{inf}) fue considerada en los cálculos anteriores a 20 kg/s según el trabajo de Taran y Rouwet (2008). Se propone una reestimación de este parámetro. Una manera de estimarlo sería el considerar que durante los periodos sin lluvia, en particular durante los periodos A, B, C y D de la Fig. 4.8, las disminuciones del nivel del agua corresponden al la suma de las pérdidas por evaporación e infiltraciones. Estas pérdidas fueron estimadas entre 5 y 8.4 kg/s. Las pérdidas por evaporación durante estos mismos periodos varían de 2.7 a 11.8 kg/s. Por lo tanto, el aporte de vapor y agua

en el lago, aunque siendo menor que las pérdidas por infiltración y evaporación ($M_{in} < M_{ev} + M_{inf}$), atenúa de manera significativa la disminución del nivel del lago durante estos períodos. No se puede entonces estimar el flujo de agua perdido por infiltraron de este modo.

Otro método se basa en las concentraciones de Cl del lago. Del 20 de noviembre de 2010 al 18 de enero de 2011, el contenido de Cl en el lago se incrementó de 175 mg/l a 499 mg/l. Los estudios realizados por Taran et al. (1998), Rouwet et al. (2004, 2008) concluyeron que el contenido en Cl del lago proviene únicamente de la descarga de los manantiales 'Soap Pool' (SP) hacia el lago. El agua del SP del 20 de noviembre y del 18 de enero presenta una concentración similar respectivamente de 2500 y 2668 mg/l. Conociendo la variación del volumen de agua del lago entre el 20 de noviembre y el 18 de enero se estima para el SP una descarga de 4.5 ± 0.7 l/s. Considerando que las aguas del SP llegando al lago se enfrían hasta una temperatura de 70 °C (entalpía de 360 kJ/kg), se estima a 1.6 ± 0.2 MWt el aporte del SP hacia el lago. Substrayendo este valor al valor promedio del E_{in} , se obtiene un valor de 20 ± 3 MWt correspondiendo al calor descargado en el lago por las fumarolas submarinas. Este valor incluye el parámetro de infiltración E_{inf} , pero como fue mencionado antes la contribución del parámetro E_{inf} al balance de calor total es muy leve (<4%) y no influye entonces de manera significativa la estimación del parámetro M_{inf} . Considerando la entalpía del vapor a 100 °C de 2675kJ/kg se llega a una estimación de la descarga de vapor en el cráter de 7.5 ± 1 kg/s. Por lo tanto, el valor M_{in} promedio es de 12 ± 2 kg/s. Resolviendo la ecuación 4.16 con los valores promedios de M_{ev} , M_{lago} , M_{II} y M_{in} se llega a un valor promedio de 10 ± 1.5 kg/s (o 7.5 ± 1.1 kg/día.m²) para el término infiltración, que es dos veces menor que la estimación de Taran y Rouwet (2008).

Las estimaciones y observaciones realizadas en este capítulo se basan en los datos de las sondas (CTD y Baro) y de la estación meteorológica grabados entre el 20 de noviembre de 2010 y el 7 de marzo de 2011. Estos aparatos siguen actualmente grabando. La interpretación de los datos futuros, sobre un intervalo de tiempo más importante, permitirá probablemente mejorar nuestras estimaciones.

4.4.4. *Potencial geotérmico del sistema hidrotermal profundo*

Se calculó en el capítulo previo el flujo de calor liberado a través de los manantiales del flanco y del lago. Se estima ahora el flujo total de calor (*advectivo*) generado por el sistema hidrotermal profundo, según la relación (Ingebritsen et al., 2001):

$$A = \frac{F_{Cl}c(T_g - T_a)}{Cl_s} \quad (4.17)$$

Donde F_{Cl} es el flujo de Cl (l/s), c la capacidad calorífica del fluido (kJ/kg), T_g la temperatura del fluido en profundidad determinada por geotermometría (°C), Cl_s la concentración máxima en Cl del manantial termal (mg/l) y T_a la temperatura ambiente (°C).

El flujo total en Cl de todos los manantiales termales AC-ACn-AT1-AT2 (acuífero 1) es de 402 g/s, correspondiendo a un caudal de 233 l/s de agua con 2230 mg/l en Cl (concentración máxima en Cl en el manantial AC). Considerando una temperatura de 220 °C en el acuífero 1 (estimación geotermométrica, capítulo 3.1.1.6), la cantidad total de calor advectivo proveniente de este acuífero es de 165 ± 17 MWt. Haciendo el mismo cálculo para los manantiales AS-ASn del acuífero 2 se llega a un potencial mucho menor de 6 ± 1 MWt. Del potencial geotérmico total del acuífero 1, solo 65 ± 10 MWt está transportado hacia la superficie del volcán (43 MWt liberado por los manantiales del Ac. 1 + 22 MWt liberado en el cráter). El resto está perdido por conducción con la roca durante el trayecto del agua hacia la superficie.

La estimación del potencial geotérmico del acuífero 1 se realizó con la concentración máxima en Cl observada en el manantial AC. Sin embargo, se puede mejorar el cálculo estimando la concentración en Cl del fluido profundo. Esta concentración se puede recalcular con un diagrama de entalpía-Cl (Fournier, 1979). Este diagrama permite entender los mecanismos que afectan un fluido profundo durante su ascensión hacia la superficie (enfriamiento por ebullición, conducción, dilución, mezcla) y también estimar

la salinidad y la temperatura del fluido profundo. En estos diagramas, un punto está fijado, se trata del punto de vapor (*'steam point'*). Está graficado con un valor de 2800 kJ/kg y corresponde a la entalpía del vapor de agua entre 220 y 230 °C (Keenan et al., 1969). Su contenido en Cl es igual a 0 debido a la poca afinidad del Cl en la fase vapor.

Considerando que la entalpía tiene un carácter conservativo, después de la separación de vapor, la entalpía del fluido profundo o fluido 'parental' se encuentra en el diagrama en una línea, llamada línea de vapor, uniendo la posición del manantial termal al punto de vapor. La posición del fluido parental en esta línea de vapor corresponde a la temperatura calculada por geotermometría.

Aplicando este diagrama a los manantiales AC y AT (Fig. 4.10), se nota que estos manantiales forman una línea que llega hacia la posición de los manantiales de aguas rojas (AR). Eso confirma una vez más la dilución de las aguas termales del Chichón por estas aguas. Se considera que el fluido profundo hidrotermal se separa de su fase vapor a una temperatura de 100 °C bajo la superficie del volcán y que la mezcla con las aguas rojas ocurre después de esta separación de fases. Entonces interpolando la línea AR-AC/AT hacia la entalpía que corresponde a 100 °C, se obtiene la composición en Cl de las manantiales AC y AT antes de la mezcla con las aguas AR que es de 3000 mg/l (punto B). Ahora, conectando la posición de este fluido hacia el punto de vapor y considerando la entalpía del fluido profundo correspondiendo a una temperatura de 220 °C, se obtiene para el fluido profundo una concentración en Cl de 2300 mg/l. Esta diferencia en Cl entre el fluido profundo y el fluido superficial corresponde a una pérdida de vapor durante la ebullición de 23 %. Este valor se obtuvo con la relación siguiente:

$$[Cl]_p = (1 - y) \times [Cl]_m + y \times [Cl]_v \quad (4.18)$$

Con $[Cl]_p$ la concentración en Cl en el fluido profundo, y la fracción de vapor, $[Cl]_m$ la concentración en Cl del manantial y $[Cl]_v$ la concentración en Cl en la vapor. Esta última puede ser considerada igual a cero debido a que el Cl es muy poco volátil.

Si se calcula de nuevo la descarga de calor del acuífero 1 con el valor de 2300 mg/kg de Cl, se llega a un valor de 160 ± 16 MWt, muy cercano a la estimación previa.

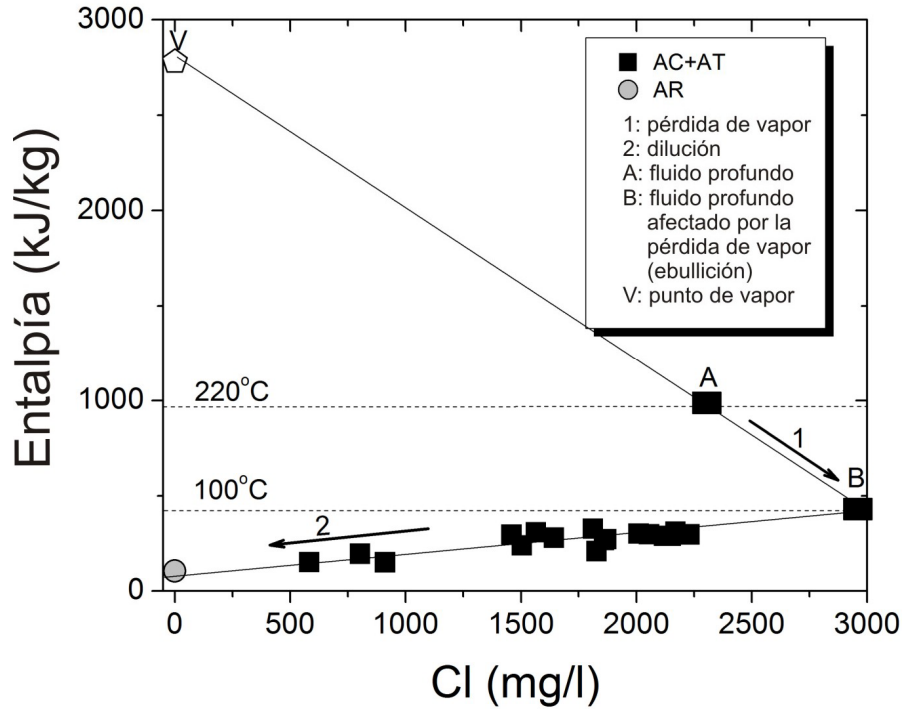


Fig. 4.10. Diagrama de Cl-entalpía para las aguas AC+ AT y AR del volcán El Chichón.

Otra evidencia de que el fluido profundo separado de su fase vapor tiene una salinidad más alta que los manantiales en superficie, es la relación entre la concentración en Cl y la temperatura de los manantiales AC-AT (Fig. 4.11). Estos datos corresponden a muestras tomadas entre 1995 y 2008 (Taran et al., 1998; Tassi et al., 2003; Rouwet, 2006; Taran et al., 2008; Taran y Peiffer, 2009; este trabajo). La buena correlación entre el Cl y la temperatura resulta probablemente de la mezcla de alrededor de 100 °C del fluido profundo en ebullición cerca de la superficie (perdiendo su fase vapor de manera casi adiabática) con las aguas superficiales AR. Interpolando la línea de correlación entre el Cl y la temperatura a 100 °C, se estima la concentración del fluido antes de la mezcla a aproximadamente 3000 mg/l, valor idéntico a la estimación realizada con el diagrama de Cl-entalpía.

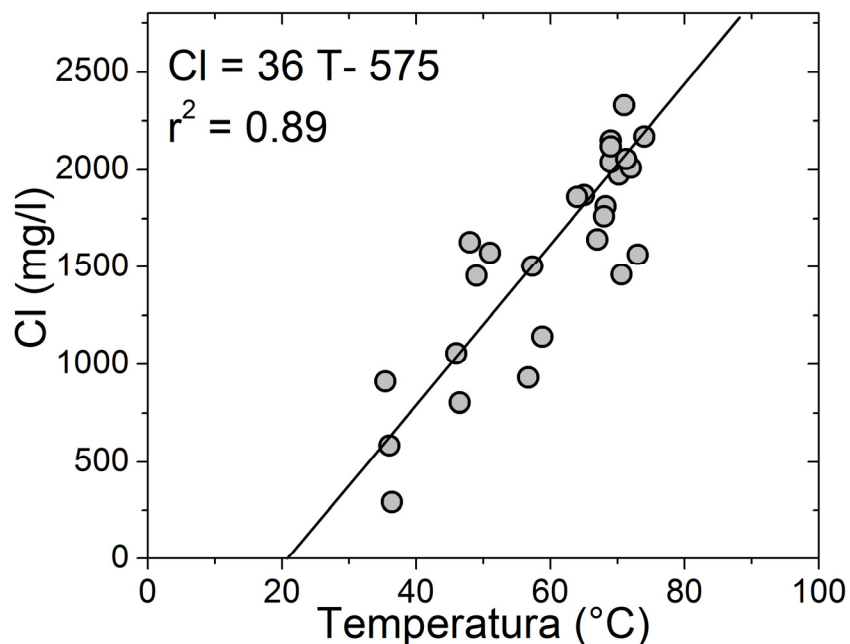


Fig. 4.11. Correlación entre la concentración en Cl y la temperatura de los manantiales AC-AT del Chichón.

La correlación lineal de la Fig. 4.12 se puede expresar usando la mejor regresión como:

$$Cl = 36 T - 575 \quad (4.19)$$

Con la concentración de Cl en mg/l y la temperatura en °C. Esta relación permite la estimación de manera independiente de la descarga de calor de los manantiales termales del Chichón. Reemplazando el valor de T en la ecuación (4.17) por su valor calculada con la ecuación 4.19, y usando $Cl_s = 2 \text{ g/l}$, un flujo de Cl de 1 g/s corresponde a un equivalente de calor de 0.103 MWt. Por lo tanto, la descarga total en Cl de 402 g/s del acuífero 1 del Chichón corresponde a una descarga de calor de 41 MWt, cercano al valor obtenido usando las entalpías de los manantiales (43 MWt).

Otra validación de la estimación del potencial geotérmico consiste en considerar que el fluido profundo con su temperatura inicial de 220 °C se separa de ~ 20 % de su fase vapor cerca de la superficie a una temperatura de 100 °C. Tomando en cuenta un caudal total de 233 l/s para los manantiales del acuífero 1 (Tabla 4.6), la descarga de vapor

correspondiente sería de 47 l/s. Mazot y Taran (2009) estiman la cantidad total en CO₂ que emana a través del cráter a 370 t/día o 4.3 kg/s, basándose sobre medidas directas del flujo de CO₂ sobre el lago cratérico realizadas con una cámara de acumulación de CO₂. Tomando una concentración promedio en CO₂ de 10% (en peso) en los gases fumarólicos del cráter del Chichón (Taran et al., 1998; Tassi et al., 2003; Capaccioni, 2004), la descarga de vapor en el cráter es de 43 kg/s. Este valor es muy cercano también a la estimación basada sobre el caudal total de los manantiales termales y atestigua la buena realización de las mediciones de flujo de Cl.

Conociendo el flujo de calor del sistema hidrotermal profundo, se puede estimar la cantidad de magma necesaria para mantener este flujo de calor con la relación de Harris y Stevenson (1997):

$$M_{\text{magma}} = Q_{\text{tot}} / (C_p \cdot \Delta T) + C_l) \quad (4.20)$$

Donde M_{magma} es la masa de magma por año requerida para sostener el flujo térmico, Q_{tot} es la cantidad de calor emitida por el sistema, C_p la capacidad calorífica del magma (1150 J/kg.K), ΔT la diferencia entre la temperatura inicial del magma y su temperatura final después de su enfriamiento, C_l el calor latente de cristalización ($3 \cdot 10^5$ J/kg). Se considera una cantidad total de calor del sistema hidrotermal (Ac.1) de 165 MWt y un ΔT de 630 °C. Este rango de temperatura corresponde a la diferencia de la temperatura del magma de 850 °C estimada por Luhr (1990) y la temperatura del sistema hidrotermal profundo estimada por geotermometría a 220 °C. La masa de magma calculada necesaria para generar la descarga de calor del sistema hidrotermal del Chichón es de $4.1 \cdot 10^9$ kg/año o un volumen de $1.5 \cdot 10^{-3}$ km³ considerando una densidad de roca de 2600 kg/m³. El volumen de roca expulsado durante la erupción de 1982 fue estimado por Luhr et al. (1984) a 0.4 km³. El tiempo necesario para enfriar tal volumen de roca, suponiendo que este volumen de roca corresponde a una parte de la cámara magmática enfriada, es de 266 años (0.4/0.0015). Según Andrews et al. (2008), las velocidades de difusión del Sr entre las diferentes zonaciones de las plagioclasas de varios depósitos del Chichón indican que estas plagioclasas no pudieron haberse quedado bajo las condiciones de temperatura y

presión de la cámara magmática durante más de ~500 años. Por lo tanto, los mismos autores afirman que los ciclos de inyección de magma en la cámara magmática se producen en escalas de tiempo igual o inferior a este intervalo de tiempo. Nuestra estimación cae en el intervalo de tiempo propuesto por Andrews et al. (2008) y podría corresponder a un intervalo de tiempo en el cual el magma de la cámara magmática se enfrió sin recibir nuevas inyecciones de magma.

4.4.5. Comparación del potencial geotérmico del Chichón con otros sistemas geotérmicos y volcanes

En la Tabla 4.8, se presenta una compilación de datos de flujos de Cl, concentraciones en Cl en los manantiales, temperaturas estimadas del fluido profundo, descarga de calor medidas de los manantiales y flujo total de calor del sistema profundo (advectivo) para diferentes sistemas hidrotermales. La caldera de Yellowstone presenta la descarga más alta de Cl entre 1270 y 1737 g/s así como el potencial de calor más alto entre 5200 y 6100 MWt. Sin embargo, comparando la superficie donde se encuentran las manifestaciones termales de Yellowstone (~2500 km²) con la del Chichón (<10 km²), El Chichón presenta flujos de Cl y de calor relativamente altos. No se dispone de datos de superficie para los otros sitios de la Tabla 4.8, para permitir una comparación directa. Sin embargo, se nota que El Chichón presenta uno de los potenciales de calor proviniendo de su sistema profundo de los más altos, similar al potencial de la zona geotérmica de Wairakei antes de su explotación en 1951, y casi dos veces más importante que el potencial del sitio geotérmico de Rotorua.

La descarga total en Cl del Chichón es muy similar a la de los volcanes Poás y Copahué. Sin embargo, estos sistemas son muy distintos y caracterizados por fluidos tipo ácido-sulfato-clorado típicos de una desgasificación magmática importante en el sistema hidrotermal (Rowe et al., 1995; Varekamp, 2008; Varekamp et al., 2009).

El flujo de calor que entra en el lago del Chichón también es comparado con estimaciones realizadas por otros lagos volcánicos (Tabla 4.9). No existe ninguna correlación entre el volumen (y/o la superficie) de estos lagos y las estimaciones de flujo de calor. Una posible correlación posiblemente existe entre el potencial geotérmico del sistema profundo de un volcán y el flujo de calor liberado en el lago correspondiente. Sin embargo, no existe una base de datos suficientemente completa en la literatura para comprobar esta correlación.

Tabla 4.8. Flujos de Cl, concentraciones en Cl en los manantiales, temperaturas estimadas del fluido profundo, descarga de calor medidas de los manantiales y potencial geotérmico del sistema profundo (advectiva) de varios sitios geotérmicos-hidrotermales. Referencias: 1. Fournier (1989); 2. Ingebritsen et al. (2001); 3. Mariner et al. (1990); 4. Este estudio; 5. Glover y Mroczek (2009); 6. Hendequist et al. (1988); 7. Sorey (1986); 8. Vakin y Pilipenko (1986); 9. Varekamp (2008); 10., Varekamp et al. (2009); Rowe et al. (1995).

Sitio	Flujo de Cl (g/s)	[Cl] en los manantiales termales (mg/l)	Temperatura en profundidad obtenida por geotermometría (°C)	Descarga de calor por los manantiales (MWt)	Potencial geotérmico del sistema profundo (MWt)	Ref.
Yellowstone, EUA	1270-1737	400-450	340-360	1600-2100	5300-6100	1,2
Cascades, EUA 41-49°N	721	Variable	Variable	82	-	3
El Chichón, México	468	2000	200	45	171	4
Wairakei, Nueva Zelanda 1951	300	1610	260	78	188	5
Rotokawa, Nueva Zelanda	52	700	320	31	99	6
Lassen Peak, EUA	42	2400	240	7.4	18	2,7
Mutnovsky, Russia	13	220	270	34	92	8
Copahue, Argentina	425	8300	300-350	10	-	9,10
Poás, Costa Rica	430	460	-	133	-	11

Tabla 4.9. Datos de flujos de calor entrando en el lago cratérico de varios volcanes. Ref.: 1. Pasternack y Varekamp (1997); 2. Mazot (2005); 3. Delmelle (1995); Stevenson (2002); 5. Ohba (1994); 6. Varekamp et al. (2001); 7. Poussielgue (1998); 8. Este estudio.

Lagos	Flujos de calor entrando en el lago (MWt)	Profundidad m	Superficie (10 ⁴ m ²)	Volumen (10 ⁶ m ³)	Ref.
Kerintji	79	200	4.9	3.2	1
Dempo	142	-	-	-	1
Keli Mutu TiN	54	127	13	5.5	1
Rincon de la Vieja	105	-	5	-	1
Golovnin	100	22	4	0.29	1
Ebeko	69	20	3	0.2	1
Zao	177	63	10	2.1	1
Narugo	124	-	-	-	1
Cotacachi	327	180	310	190	1
Quilotoa	72	360	310	380	1
Ruapehu	385	140	21	9	1
Kelud	86-200	34	5.8	2	2
Kawah Ijen	271-378	200	41	36	3
Poas	100-400	60	6.7	1.3	4
Yugama	3-22	-	-	-	5
Copahue	7-45	40	7.1	1	6
Taal	200-350	-	-	-	7
Chichón	22	3	3.7-17	0.035-0.53	8

4.5. Notas recapitulativas

La medición de los caudales y de la composición química de los ríos termales provenientes de los flancos del volcán permitió una estimación precisa del caudal total de cada grupo de manantiales termales y por lo tanto de los dos acuíferos.

La composición química de los ríos termales es similar a la de los manantiales termales, aunque estén más diluidas y mezcladas con las aguas rojas AR. El río Magdalena fue también estudiado en varias estaciones de muestreo, dado que representa el único drenaje de los ríos termales del volcán.

Conociendo el factor de dilución de los ríos, se calculó los flujos en solutos de origen, o sea los flujos liberados directamente por los manantiales termales. Los manantiales AC-AT (acuífero 1) liberan un flujo en cationes de 375 ± 38 g/s (11.8×10^3 T/año) correspondiendo a una cantidad de roca volcánica disuelta de 4550 m³/año. Otro cálculo basado sobre la concentración en Na en la roca volcánica, ofrece una estimación del mismo rango que la primera de 1310 m³/año de roca volcánica disuelta por las aguas del acuífero 1. El flujo en cationes de los manantiales AS-ASn (acuífero 2) de 44 ± 5 g/s es mucho menor. Este acuífero siendo mixto (sedimentario + volcánico), es difícil estimar la cantidad de roca disuelta por año.

De todos los ríos estudiados, los ríos ACn y AT1 tienen los flujos de origen en cationes y en Cl lo más altos. Un monitoreo eficiente de la actividad volcánica del Chichón sería enfocado en estos dos ríos, dado que sus composiciones podrían revelar de manera más sensible un cambio en la química del acuífero 1.

Con el método '*chlorine-inventory*', se calculó para el acuífero 1 y el acuífero 2 caudales respectivamente de 233 ± 23 l/s y de 7 ± 1 l/s. Con una estimación del volumen de roca volcánica constituyendo el acuífero 1 de 0.75 km³, se obtuvo un tiempo de residencia de las aguas en el acuífero entre 5 y 27 años y un valor del parámetro de conductividad hidráulica entre 10^{-5} y 10^{-7} m/s.

El flujo de calor liberado por cada grupo de manantiales fue estimado a partir de su caudal total y su entalpía (temperatura). Los flujos de calor liberados por los manantiales del acuífero 1 y del acuífero 2 son, respectivamente, 43 ± 4 MWt y 1.6 ± 0.2 MWt.

Los datos continuos obtenidos con la estación meteorológica (temperatura del aire, precipitación, radiación solar, intensidad del viento) y con las sondas 'CTD' (profundidad y temperatura del lago) y 'baro' (presión atmosférica) permitieron estimar el flujo de calor liberado a través del lago usando un modelo de balance de energía. Durante el período de estudio, se observó un incremento del flujo de calor en función de la superficie del lago. En efecto, un lago más grande cubre un número más grande de fumarolas y por lo tanto integra su aporte de calor. El flujo de calor promedio liberado en el lago fue estimado a 22 ± 3 MWt o a 154 ± 23 W/m². Sin embargo, el flujo de calor presenta fluctuaciones importantes relacionadas a periodos de no-equilibrio del balance energético, provocados por eventos importantes de precipitación y de evaporación.

Con un modelo de balance de masa, se calculó el flujo de masa que entra en el lago gracias a las fumarolas sub-lacustres y manantiales (M_{in}), así como las pérdidas por evaporación (M_{ev}) e infiltración (M_{inf}) y el aporte de masa por la lluvia (M_{ll}). Los valores promedios para M_{in} , M_{ev} , M_{inf} y M_{ll} fueron estimados, respectivamente, en 12 ± 2 kg/s, 8 ± 2 kg/s, 10 ± 1.5 y 16 ± 2 kg/s.

La estimación del potencial geotérmico por parte del acuífero 1 profundo es de 165 ± 17 MWt mientras el acuífero 2 profundo tiene un potencial mucho menor de 6 ± 1 MWt. Finalmente, la concentración en Cl en el acuífero volcánico 1 fue estimada en 2300 mg/l, valor muy similar a las concentraciones en Cl de los manantiales AC-AT.

5. Conclusiones

5.1. Caracterización geoquímica de los acuíferos y modelo conceptual

El volcán El Chichón presenta una actividad hidrotermal intensa caracterizada por un lago cratérico de composición ácido-sulfato rodeado de fumarolas de baja temperatura (< 99°C) y de numerosas manantiales calientes, cuyo manantial SP tiene una composición de tipo neutro-cloruro. En su flanco sureste a noroeste se observan los manantiales termales AC, ACn, AT2, AT1n, AT1, AS y ASn. Los manantiales ACn, AT1n y ASn fueron descubiertos durante este estudio, gracias al estudio sistemático de las composiciones de los ríos que ingresan en el río Magdalena. Los manantiales ACn y ATn tienen una composición química e isotópica muy similar a los manantiales AC, AT1 y AT2 mientras los manantiales ASn son más saladas y de composición parecida a la de los manantiales AS, excepto que presentan un pH neutro. Estos manantiales ASn representan el fluido maduro del volcán El Chichón. Alrededor del cráter, existen también los manantiales no-termales llamados aguas rojas AR.

La caracterización geoquímica de las aguas del Chichón se basa en análisis realizados de elementos mayores, trazas, tierras raras y datos isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$, δD , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Estos datos permitieron la distinción de dos acuíferos distintos en el sistema hidrotermal profundo del Chichón.

Un modelo conceptual de dos acuíferos en el volcán El Chichón se presenta en la Fig. 5.1. El acuífero 1 es de origen volcánico y ubicado por debajo del cráter. Sus aguas son de tipo neutro-cloruro con una concentración en Cl de 2300 mg/l. Los manantiales de los flancos sureste a suroeste AC-ACn-AT1-AT1n-AT2 (abreviado como AC-AT) están alimentados por este acuífero. Son caracterizados por un cociente $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.70407 y 0.70419, concentraciones en Sr de 0.1-4 mg/l y cocientes Ca/Sr entre 90 y 180, similares a los valores promedios observados en aguas en contacto con rocas volcánicas.

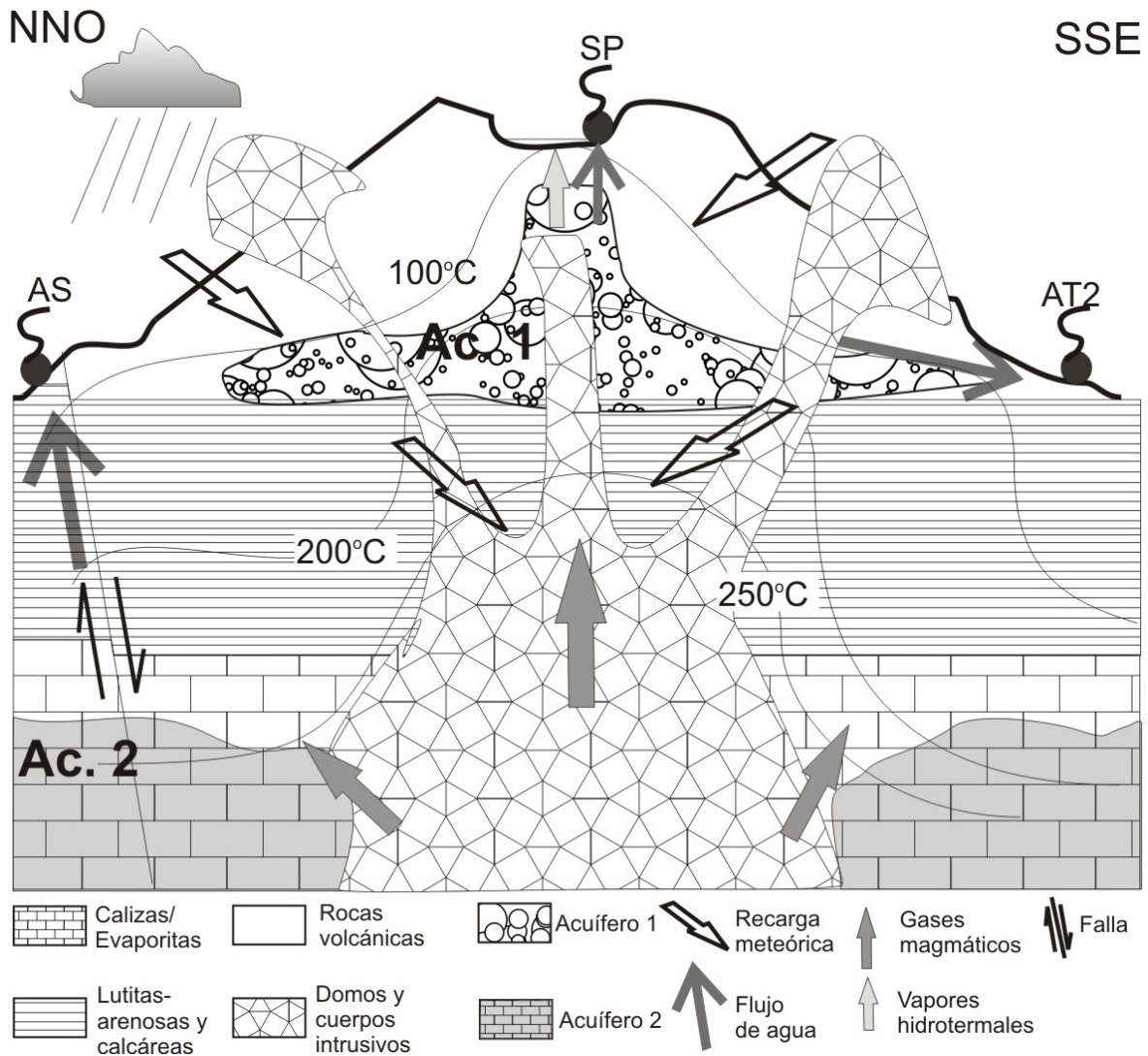


Fig. 5.1. Modelo conceptual de los acuíferos del volcán El Chichón. Ver explicaciones en el texto.

La localización de estos manantiales termales, a una altura (600 – 650 msnm) y distancia similar del cráter (<1 km), sugiere un flujo radial y sub-horizontal a lo largo del contacto entre el horizonte sedimentario superior constituido de lutitas-arenosas y calcáreas y el horizonte volcánico constituido de depósitos piroclásticos y rocas extrusivas. Esta suposición se basa en la observación que todos los manantiales de este acuífero, con excepción del grupo de manantiales AC, descargan aguas desgasificadas.

El acuífero 1 está recargado por las aguas meteóricas que se infiltran en el edificio. Su temperatura está estimada entre ~220 y 260 °C. Su extensión horizontal es de al menos 3.5 km correspondiendo a la distancia entre los manantiales AC y AT1.

El fluido profundo del acuífero 1 se eleva hacia el cráter por la zona de fractura asociada al conducto magmático de la erupción de 1982, donde se separa de su fase vapor. El vapor hidrotermal formado se condensa y alimenta en aguas de tipo ácido-sulfato el lago cratérico. La parte del fluido profundo separada de su vapor alimenta a los manantiales SP del cráter de composición neutro-cloruro. La composición isotópica en $\delta^{18}\text{O}$ y δD de los manantiales SP coincide con la composición teórica obtenida con un modelo de separación de fase agua-vapor del acuífero 1 conjunto con procesos de evaporación en superficie. Se considera entonces que los manantiales SP tienen también como origen el acuífero 1.

El valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y el enriquecimiento en Sr de los manantiales AS y ASn alimentados por el acuífero 2 sugieren que el acuífero tiene un origen mixto. Está constituido de rocas sedimentarias de tipo calizas dolomitizadas y evaporitas probablemente mezcladas con rocas volcánicas asociados al domo NO y a cuerpos intrusivos. Estas aguas no se mezclaron con las aguas del acuífero 1, y por lo tanto este acuífero constituye un acuífero distinto del acuífero 1. Se encuentra a una profundidad de aproximadamente de 2000 m bajo el nivel del mar, correspondiendo a la profundidad de las evaporitas y calizas. Las aguas de este acuífero son de tipo neutro-cloruro, muy saladas (hasta 12,000 mg/l en los manantiales AS/ASn), y de composición similar a las salmueras petroleras ($\text{Ca}/\text{Sr} \sim 17$) con una temperatura estimada entre 220 y 230 °C. La extensión horizontal del acuífero 2 es difícil de estimar, ya que el área alrededor del volcán es conocida por tener numerosos pozos de petróleo. Durante su ascenso hacia la superficie, las aguas del acuífero 2 son diluidas por las aguas meteóricas. La resurgencia de las aguas de este acuífero hacia la superficie es probablemente facilitada por una permeabilidad de fractura generada por la estructura de colapso del domo NO y su intersección con la falla Chichón-Catedral. Sin esta permeabilidad de fractura, los fluidos profundos tendrían poca probabilidad de alcanzar la superficie, dado el espesor importante (~2000 m) de sedimentos terrígenos

poco permeables arriba de las calizas y evaporitas. Por esta razón, las aguas del acuífero 2 no se encuentran en ningún otro lugar del volcán.

El contenido en tierras raras depende fuertemente de la acidez de las aguas y por lo tanto no permite la distinción de los acuíferos 1 y 2. El enriquecimiento en hidrocarburos así que la composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) del gas burbujeante AS confirma el origen sedimentario del acuífero 2.

5.2. Caudales y potencial geotérmico

El estudio sistemático (caudales + composición química) de los ríos del flanco sureste a noroeste del volcán permitió calcular el caudal total de los manantiales termales y por lo tanto estimar el caudal de cada acuífero. El acuífero 1 tiene un caudal total de 233 l/s, 30 veces superior al caudal del acuífero 2 que es de 7 l/s. Eso refleja que la permeabilidad del acuífero 2, permeabilidad de fractura, es más baja que la permeabilidad del acuífero 1.

La cantidad de roca volcánica disuelta por año y expulsada por los manantiales termales del acuífero 1 está estimada entre 1310 y 4550 m³. El tiempo de residencia de las aguas en el acuífero 1 es entre 5 y 27 años, lo que corresponde a un valor del parámetro de conductividad hidráulica entre 10⁻⁵ y 10⁻⁷ m/s.

Los flujos de calor liberados por los manantiales del acuífero 1 y acuífero 2 son respectivamente de 43 ± 4 MWt y 1.6 ± 0.2 MWt. Estas estimaciones se realizaron a partir del caudal y la entalpía de cada grupo de manantiales.

Usando un modelo de balance de energía calibrado con datos meteorológicos y físicos del lago cratérico, se estimó un flujo de calor descargado a través del lago de 22 ± 3 MWt o 154 ± 23 W/m².

Finalmente, el potencial geotérmico total del acuífero 1 profundo fue estimado a 165 ± 17 MWt mientras el del acuífero 2 fue de 6 ± 1 MWt. El acuífero 1 presenta entonces un potencial geotérmico más importante que el acuífero 2. Sin embargo, debido a su ubicación superficial por debajo del cráter la presión de vapor, generada por la separación de fase agua-vapor de este acuífero, podría ser insuficiente para alimentar una planta geotérmica. Además, las aguas acidas del lago que se infiltran adentro del edificio volcánico podrían dañar las instalaciones.

El potencial del acuífero 2 es menor pero podría ser económicamente interesante dependiendo de su extensión horizontal real. Sin embargo, la composición de sus aguas, similares a las salmueras petroleras, y el enriquecimiento en hidrocarburos de sus gases indica probablemente la presencia de petróleo en el horizonte sedimentario debajo del volcán. Investigaciones de prospección geofísica son ahora necesarias para delimitar con más precisión la extensión de estos acuíferos.

5.3. Conclusiones finales

Para concluir, se resumen los principales resultados de este trabajo.

1. Nuevos manantiales fueron descubiertos gracias al estudio sistemático de los ríos termales, uno de ellos es el manantial ASn que representa el fluido más salino y maduro del volcán El Chichón.
2. Se presentó un nuevo modelo conceptual del volcán con dos acuíferos. El acuífero 1 es de origen volcánico mientras el acuífero 2 es mixto constituido de rocas sedimentarias (calizas y evaporitas) mezcladas con rocas volcánicas asociadas a las raíces del domo NO y a cuerpos intrusivos.
3. Con los isótopos de Sr y el cociente Ca/Sr, se pudo discriminar sin equivocación los dos acuíferos.
4. La composición isotópica en $\delta^{18}\text{O}$ - δD del manantial SP del cráter fue relacionada a la separación de fase agua-vapor de las aguas del acuífero 1.

5. La solubilidad de las tierras raras dependen del pH del agua. Por lo tanto, sus distribuciones reflejan procesos superficiales tales como la lixiviación de la roca volcánica, de la anhidrita magmática y de los sedimentos del lago.
6. La composición química e isotópica del gas AS, en especial en hidrocarburos, confirmó el origen sedimentario del acuífero 2.
7. Mediciones precisas de los caudales y de la química de los ríos termales permitieron estimar a 165 ± 17 MWt el potencial geotérmico del acuífero 1 y a 6 ± 1 MWt el potencial del acuífero 2.
8. Se estimó a 22 ± 3 MWt o 154 ± 23 W/m² el flujo de calor descargado a través del lago gracias a un monitoreo continuo de la temperatura, del nivel del lago y de los parámetros meteorológicos.

Referencias

Adams, M. C., 1996. Chemistry of fluids from Ascension #1, a deep geothermal well on Ascension Island, South Atlantic Ocean. *Geothermics*, 25, 561-579.

Andrews, B.J., Gardner, J.E., Housh, T.B., 2008. Repeated recharge, assimilation and hybridization in magmas erupted from El Chichón as recorded by plagioclase and amphibole phenocrysts. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 175, 415–426.

Armienta, M.A., De la Cruz-Reyna, S., 1995. Some hydro-geochemical fluctuations observed in Mexico related to volcanic activity. *Appl. Geochem.* 10, 215-227.

Armienta, M.A., De la Cruz-Reyna, S., Macías, J.L., 2000. Chemical characteristics of the crater lakes of Popocatepetl, El Chichón, and Nevado de Toluca volcanoes, Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97, 105-125.

Atlas del Agua de la Republica Mexicana, 1976. Secretaria de recursos hidraulicos. Mexico.

Banner, J.L., Wasserburg, G.J., Dobson, P.F., Carpenter, A.B., Moore, C.H., 1989. Isotopic and trace element constraints on the origin and evolution of saline groundwaters from central Missouri. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 383-398.

Barnes, H. L., Seward, T.M., 1997. Geothermal systems and mercury deposits. In *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3rd edition, Ed. Hubert L. Barnes, John Wiley & Sons, Inc., 699–736.

Bernard, B.B., Brooks, J.M., Sackett, W.M., 1976. Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 321: 48-51.

Birkle, P., Rosillo Aragón, J.J., Portugal, E., Fong Aguilar, J.L., 2002. Evolution and origin of deep reservoir water at the Activo Luna oil field, Gulf of Mexico, Mexico. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 86, 457–484.

Birkle, P., Angulo, M., Lima, S., 2006. Hydrochemical-isotopic tendencies to define hydraulic mobility of formation water at the Samaria-Sitio Grande oil field, Mexico. *J. Hydrol.* 317, 202–220.

Birkle, P., Martínez, B.G., Milland, C.P., Eglington, B., 2009. Origin and evolution of formation water at the Jujo-Tecominoacán oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 1: Chemical evolution and water–rock interaction, *Appl. Geochem.* 24, 543-554.

Bowen, I.S., 1926. The ratio of heat losses by conduction and by evaporation from any water surface. *Phys. Rev.* 27, 779–787

- Bozau, E., Leblanc, M., Seidel, J.L., Stärk, H.-J., 2004. Light rare earth elements enrichment in an acidic mine lake (Lusatia, Germany). *Appl. Geochem.* 19, 261–271.
- Brantley, S.L., Borgia, A., Rowe, G., Fernandez, J.F., Reynolds, J.R., 1987. Poás volcano crater lake acts as a condenser for acid metal-rich brine. *Nature* 330, 470–472.
- Brown, G., Rymer, H., Dowden, J., Kapadia, P., Stevenson, D., Barquero, J., Morales, L.D., 1989. Energy budget analysis for Poás crater lake: implications for predicting volcanic activity. *Nature* 339, 370–373.
- Canul, R.F., Rocha, V.L., 1981, Informe geológico de la zona geotérmica de El Chichonal, Chiapas, México: Comisión Federal de Electricidad, Informe 32-81, 38 pp.
- Canul R.F., Razo A.M., Rocha V.L., 1983. Geología e historia volcanológica del volcán Chichonal, Estado de Chiapas, in *El Volcán Chichonal*, Rev. Inst. Geol. Univ. Nac. Autom. Mex., Special issue, 3-22, Inst. de Geol., UNAM, Mexico City.
- Capaccioni, B., Taran, Y., Tassi, F., Vaselli, O., Mangani, G., Macías, J.L., 2004. Source conditions and degradation processes of light hydrocarbons in volcanic gases: an example from El Chichón volcano (Chiapas State, Mexico). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 206, 81-96.
- Casadevall, T.J., De la Cruz-Reyna, S., Rose, W.I., Bagley, S., Finnegan, D.L., Zoller, W.H., 1984. Crater lake and post-eruption hydrothermal activity, El Chichón Volcano, Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 23, 169-191.
- Chaudhuri, S., Broedel, V., Clauer, N., 1987. Strontium isotopic evolution of oil-field waters from carbonate reservoir rocks in Bindley field, central Kansas, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 45–53.
- Collins, A. J., 1975. *Geochemistry of oil field waters*: New York, Elsevier Scientific Pub. Co., 496 pp.
- Connolly, C.A., Walter, L.M., Baadsgaard, H., Longstaffe, F.J., 1990a. Origin and evolution of formation waters, Alberta Basin, western Canada, sedimentary basin. I. Chemistry. *Appl. Geochem.* 5, 375–395.
- Connolly, C.A., Walter, L.M., Baadsgaard, H., Longstaffe, F.J., 1990b. Origin and evolution of formation waters, Alberta Basin, western Canada, sedimentary basin. II. Isotope systematics and water mixing. *Appl. Geochem.* 5, 397–413.
- Craddock, P.R., Bach, W., 2010. Insights to Magmatic–Hydrothermal Processes in the Manus back–arc Basin as Recorded by Anhydrite *Geochim. Cosmochim. Acta.* 74, 5514-5536

- Craddock, P.R., Bach, W., Seewald, J.S., Rouxel, O.J., Reeves, E., Tivey, M.K., 2010. Rare Earth Element Abundances in Hydrothermal Fluids from the Manus Basin, Papua New Guinea: Indicators of Sub-seafloor Hydrothermal Processes in Back-Arc Basins. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 74, 5494-5513.
- Craig, H. 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim et Cosmochim Acta*, 3: 53-92.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703.
- Craig, H., 1963. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. In: Tongiorgi, E. (ed.), *Nuclear geology in geothermal areas*, Spoleto, 1963. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pias, 17-53.
- Damon, P., Montesinos, E., 1978. Late Cenozoic Volcanism and metallogenesis over an active Benioff Zone in Chiapas, Mexico. *Arizona Geol. Soc. Digest.* 11, 155-168.
- Davies, J.A., Robinson, P.J., Nuñez, M., 1971. Field determinations of surface emissivity and temperature for lake Ontario. *Journal of Appl. Meteorol.* 10, 811-819.
- Davis, S., Bentley, H., 1982. Dating groundwater, a short review. In: L. Currie (Editor), *Nuclear and Chemical Dating Techniques: Interpreting the Environmental Record*. Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 176: 187-222.
- Delmelle, P., 1995. Geochemical, isotopic and heat budget study of two volcano hosted hydrothermal systems: the acid crater lakes of Kawah Ijen, Indonesia, and Taal, Philippines, volcanoes. Tesis de doctorado, Université Libre de Bruxelles, Brussels, 247 pp.
- Des Marais, D. J., Donchin, J. H., Nehring, N. L., Truesdell, A. H., 1981. Molecular carbon isotopic evidence for the origin of geothermal hydrocarbons. *Nature* 292, 826-828.
- Duffield, W.A., Tilling, R.I., Cañul, R., 1984. Geology of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 20, 117-132.
- Eggins, S. M., Woodhead, J. D., Kinsley, L. P. J., Mortimer, G. E., Sylvester, P., McCulloch, M. T., Hergt, J. M., Handler, M. R., 1997. A simple method for the precise determination of 40 trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardization. *Chem. Geol.*, 134, 311-326.
- Elderfield, H., Greaves, M.J., 1981. Strontium isotope geochemistry of Icelandic geothermal systems and implications for sea water chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 2201-2212.

Ellis, A.J., 1970. Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems. *Geothermics (Spec. Issue 2)*, 2 (Part 1), 516-528.

Ellis, A.J., Mahon, W.A.J., 1967. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part II). *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 519-538.

Ellis, A.J., Mahon, W.A.J., 1977. *Chemistry and geothermal systems*. Academ. Press, New York, 392 pp.

Ellis, A.J., Wilson, S.H., 1955. The heat from Wairakei-Taupo thermal region calculated from the chloride output. *N. Z. J. Sci. Technol. Sect. B* 36, 622-631.

Espíndola, J.M., Macías, J.L., Tilling, R.I., Sheridan, M.F., 2000. Volcanic history of El Chichón Volcano (Chiapas, Mexico) during the Holocene, and its impact on human activity. *Bull. Volcanol.* 62, 90-104.

Evensen, N. M., Hamilton, P. J., O’Nions, R. K., 1978. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 42, 1199-1212.

Faure, G., 1977. *Principles of Isotope Geology*. JohnWiley, New York, 466 pp.

Faure, G., 1992. *Principles of Isotope Geology*. JohnWiley, New York, 589 pp.

Faure, G., 1986. The $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method of dating, in *Principles of Isotope Geology*, 2nd edition, John Wiley, New York, 93-116.

Fernandez-Turiel, J.L., Gimeno-Torrente, D., Saavedra-Alonso, J., Martinez-Manent, S., 2005. The hot spring and geyser sinters of El Tatio, Northern Chile. *Sediment. Geol.* 180, 125-147.

Fournier, R.O., 1979. Geochemical and hydrologic considerations and the use of enthalpy-chloride diagrams in the prediction of underground conditions in hot-spring systems. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 5, 1-16.

Fournier, R.O., 1989. Geochemistry and dynamics of the Yellowstone National Park hydrothermal system. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 17, 13-53.

Gammons, C. H., Wood, S. A., Youning, L., 2002. Complexation of the rare earth elements with aqueous chloride at 200°C and 300°C and saturated water vapor pressure. In *Water-Rock Interaction, Ore Deposits and Environmental Geochemistry: A Tribute to David A. Crerar*. (eds. R. Hellmann and S. A. Wood), vol. 7. The Geochemical Society Special Publication. 191-207.

Gammons, C.H., Wood, S.A., Pedrozo, F., Varekamp, J.C., Nelson, B.J., Shope, C.L., Baffico, G., 2005. Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina. *Chem. Geol.* 222, 249-267.

García-Palomo, A., Macias, J.L., Espindola, J.M., 2004. Strike-slip faults and K-alkaline volcanism at El Chichón volcano, southeastern Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 136, 247–268.

Giammanco, S., Ottaviani, M., Valenza, M., Veschetti, E., Principio, E., Giammanco, G., Pignato, S., 1998. Major and trace elements geochemistry in the ground waters of a volcanic area: Mount Etna (Sicily, Italy). *Water Res.* 32, 19-30.

Giggenbach, W.F., 1978. The isotopic composition of waters from the El Tatio geothermal field, Northern Chile. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 979-988.

Giggenbach, W.F., 1981. Geothermal mineral equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 393-410.

Giggenbach, W.F., 1987. Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Appl. Geochem.* 2, 143-161.

Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria: Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2 749-2 765.

Giggenbach, W.F., 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. Applications of geochemistry in geothermal reservoir development. Series of technical guides on the use of geothermal energy, by Franco D'Amore, 119-142.

Giggenbach, W.F., 1992. The composition of gases in geothermal and volcanic systems as a function of tectonic setting. *Water-Rock Interaction*, Kharaka & Maest, Balkema Rotterdam, ISBN 90 5410 075 3, 873-878.

Giggenbach, W.F., 1997. The Origin and Evolution of Fluids in Magmatic-Hydrothermal Systems. In *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3rd edition, Ed. Hubert L. Barnes, John Wiley & Sons, Inc., 737-796.

Giggenbach, W.F., Stewart, M.K., 1982. Processes controlling the isotopic composition of steam and water discharges from steam vents and steam-heated pools in geothermal area. *Geothermics* 11, 71-80.

Giggenbach, W.F., Goguel, R.L., 1989. Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges. Dept. Sci. Ind. Res. Report CD-2401, Petone, New Zealand, 53 pp.

Giggenbach, W.F., Corrales Soto, R., 1992, Isotopic and chemical composition of water and steam discharges from volcanic-magmatic-hydrothermal systems of the Guanacaste Geothermal Province, Costa Rica. *Appl. Geochem.* 7, 309-332.

Glover, R.B., Mroczek, E.K., 2009. Chemical changes in natural features and well discharges in response to production at Wairakei, New Zealand. *Geothermics* 38, 117–133.

Goff, F., Wollenberg, H., Brookins, D.C., Kistler, R., 1991. A Sr isotopic comparison between thermal waters, rocks, and hydrothermal calcites, Long Valley Caldera, California. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 48, 265–281.

Gonzalez-Lara, J.C., 1994. Estudio Bioestratigráfico de una secuencia arcillo-arenosa del Neogeno. Basado en foraminíferos planctónicos y bentónicos del sur de Veracruz y Noroeste de Chiapas. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, México, D.F., 110 pp.

Gorshkov, A.P., Grebzdzy, E.I., Samoilenko, B.I., Slezin, Y.B., 1975. Calculations of the heatmass balance for the Malyi Semyachik crater lake. *Bulletin Vulkanologicheskikh Stantsii* 51, 50–60 (in Russian).

Graham, I.J., 1992. Strontium isotope composition of Rotorua geothermal waters. *Geothermics*, 21, 165-180.

Grimes, S., Rickard, D., Hawkesworth, C., Van Calsteren, P., Browne, P., 2000. The Broadlands–Ohaaki geothermal system, New Zealand: Part 1. Strontium isotope distribution in well BrO-29. *Chem. Geol.* 163, 247-265.

Gudmundsson, B. T., Arnórsson, S., 2005. Secondary mineral–fluid equilibria in the Krafla and Námafjall geothermal systems, Iceland. *Appl. Geochem.* 20, 1607-1625.

Haas, J. R., Shock, E. L., Sassani, D. C., 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4329–4350.

Harris, A.J.L., Stevenson, D.S., 1997. Magma budgets and steady-state activity of volcano and Stromboli. *Geophys. Res. Lett.* 24, 1043-1046.

Hedenquist, J.W., Mroczek, E.K., Giggenbach, W.F., 1988. Geochemistry of the Rotokawa geothermal system: summary of data, interpretation and appraisal for energy development. Chemistry Division DSIR, Technical note 88/6, Christchurch, New Zealand, 63 pp.

Hedenquist, J.W., Lowenstern, J.B., 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature* 370, 519-527.

Helz, G.R., Holland, H.D., 1965. The solubility and geological occurrence of strontianite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 20, 1303-1315.

Henley, R.W., Truesdell, A.H., Barton, P.B., Whitney, J.A., 1984. Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. *Reviews in economic geology* Vol.1.

Hilton, D.R., Fischer, T.P., Marty B., 2002. Noble Gases and Volatile Recycling at Subduction Zones. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 47, 319-370.

Holland, T.J.B., Powell, R., 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phase of petrological interest. *J. Metamorphic Geol.* 16, 309-343.

Horita, J., 2001. Carbon isotope exchange in the system $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ at elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1907-1919.

Humphris, S. E., 1998. Rare earth element composition of anhydrite: Implications for deposition and mobility within the TAG hydrothermal mound. In *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* (ed. P. M. Herzig, S. E. Humphris, D. J. Miller, and R. A. Zierenberg), vol. 158. Ocean Drilling Program. pp. 143-159.

Humphris, S. E., Bach, W., 2005. On the Sr isotope and REE compositions of anhydrites from the TAG seafloor hydrothermal system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1511-1525.

Hurst, A.W., Bibby, H.M., Scott, B.J., McGuinness, M.J., 1991. The heat source of Ruapehu Crater Lake; deductions from the energy and mass balances. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 46, 1-20.

Ingebritsen, S.E., Galloway, D.L., Colvard, E.M., Sorey, M.L., Mariner, R.H., 2001. Time variation of hydrothermal discharge at selected sites in the western United States: implications for monitoring. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 111, 1-23.

Ishikawa, H., Ohba T., Fujimaki, H., 2007. Sr isotope diversity of hot spring and volcanic lake waters from Zao volcano, Japan. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 166, 7-16.

Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., 1997. Rare Earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3605-3618.

Johnson, J. W., Oelkers, E. H., Helgeson, H. C., 1992. SUPCRT-92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computers and Geosciences.* 18, 899-947.

Johnson, T.M., DePaolo, D.J., 1996. Reaction-transport models for radiocarbon in groundwater: the effect of longitudinal dispersion and the use of Sr isotope ratios to correct for water-rock interaction. *Water Res.* 32, 2203-2212.

Jones, D.A., Layer, P.W., Newberry, R.J. 2008. A 3100-year history of argon isotopic and compositional variation at El Chichón volcano. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 175, 427–443.

Kabata-Pendias, A., 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*, 3rd Edition, CRC Press, Boca Raton, FL.

Keenan, J.H., Keyes, F.G., Hill, P.G., Moore, J.G., 1969. *Steam tables - Thermodynamic properties of water including vapor, liquid, and solid phases*, J. Wiley & Sons, 162 pp.

Keith, T.E.C., Thompson, J.M., Hutchinson, R.A., White, L.D., 1992. Geochemistry of waters in the Valley of Ten Thousand Smokes region, Alaska. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 49, 209-231.

Kharaka, Y. K., Maest, A. S., Carothers, W. W., Law, L. M., Lamothe, P. J., Fries, T. L., 1987. Geochemistry of metal-rich brines from central Mississippi Salt Dome Basin, USA. *Appl. Geochem.* 2, 543–561.

Kikawada, Y., Oi, T., Ossaka, T., Kakihana, H., Honda, T., 1995. Leaching of lanthanoids from andesitic rocks by acidic aqueous solutions. *Geochem. J.* 29, 67–84.

Kiyosu, Y., 1983. Hydrogen isotopic compositions of hydrogen and methane from some volcanic areas in northeastern Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.* 62, 41-52.

Kusakabe, M., Komoda, Y., Takano, B., Abiko, T., 2000. Sulfur isotopic effects in the disproportionation reaction of sulfur dioxide in hydrothermal fluids: implications for the $\delta^{34}\text{S}$ variations of dissolved bisulfate and elemental sulfur from active crater lakes. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97, 287-307.

Land, L.S., Prezbindowski, D.R., 1981. The origin and evolution of saline formation water, lower Cretaceous carbonates, south-central Texas, U.S.A. *J. Hydrol.* 54, 51–74.

Layer, P. W., García-Palomo, A., Jones, D., Macías, J. L., Arce, J. L., Mora, J. C., 2009. El Chichón volcanic complex, Chiapas, México: Stages of evolution based on field mapping and $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ geochronology. *Geofis. Int.* 48, 33-54.

Lee, T.M., Swancar, A., 1997. Influence of evaporation, ground water, and uncertainty in the hydrologic budget of lake Lucerne, a seepage lake in Polk County, Florida. *U.S.G.S Water-Supply Papers* 2439. 61 pp.

Lewis, A.J., Palmer, M.R., Sturchio, N.C., Kemp, A.J., 1997. The rare earth element geochemistry of acid–sulphate and acid–sulphate–chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 695–706.

Luhr, J.F., Carmichael, I.S.E., Varekamp, J.C., 1984. The 1982 eruptions of El Chichón volcano, Chiapas, Mexico: mineralogy and petrology of the anhydrite-bearing pumices. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 23, 69–108.

Luhr J.F., 1990. Experimental phase relations of water- and sulfur-saturated arc magmas and the 1982 eruptions of El Chichón Volcano. *J. Petrol.* 31, 1071-1114.

Luhr, J.F., Logan, M.A.V., 2002. Sulfur isotope systematics of the 1982 El Chichón trachyandesite: an ion–microprobe study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3303-3316.

Macias, J.L., Arce, J.L., Garduño- Monroy., V.H., Rouwet, D., Taran, Y., 2010. Estudio de prospección geotérmica para evaluar el potencial del volcan Chichónal, Chiapas. Contrato n° 9400047770 IGF-UNAM-CFE.

Majoube, M., 1971. Fractionnement en oxygene-18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *J. Chim. Phys.* 197, 1423-1436.

Manea, M., Manea, V.C., Kostoglodov, V., 2003. Sediment fill of the Middle America Trench Inferred from the gravity anomalies. *Geofis. Int.* 42, 603–612.

Manea, M., Manea, V.C., Ferrari, L., Kostoglodov, V., Bandy W.L., 2005. Tectonic evolution of the Tehuantepec Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 238, 64-77.

Manea, V.C., Manea, M., 2006. The origin of modern Chiapanecan volcanic arc in southern Mexico inferred from thermal models. In: Rose, William I., Bluth, Gregg J.S., Carr, Michael J., Ewert, JohnW., Patino, Lina C., Vallance, JamesW. (Eds.), ch2: “Volcanic Hazards in Central America. GSA Special Paper, vol. 412, 27–38.

Manea, M., Manea, V.C., 2008. On the origin of El Chichón volcano and subduction of the Tehuantepec Ridge: a geodynamical perspective. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 175, 459–471.

Mariner, R.H., Presser, T.S., Evans, W.C., Pringle, M.K.W., 1990. Discharge rates of fluid and heat by thermal springs of the Cascade Range, Washington, Oregon, and Northern California. *J. Geophys. Res.* 95 , 517–531.

Mazot, A., 2005. CO₂ degassing and fluid geochemistry at Papandayan and Kelud volcanoes, Java Island, Indonesia. Tesis de doctorado, Université Libre de Bruxelles, Brussels, 294 pp.

Mazot, A., Taran, Y.A., 2009. CO₂ flux from the crater lake of El Chichón volcano (México). *Geofis. Int.* 48, 73–83.

Mazot, A., Rouwet, D. Taran, Y., Inguaggiato, S., Varley, N., 2011. CO₂ and He degassing at El Chichón volcano, Chiapas, Mexico: gas flux, origin and relationship with local and regional tectonics. In: Inguaggiato S, Shinohara H, and Fischer T (eds)

Geochemistry of volcanic fluids: a special issue in honor of Yuri A. Taran. *Bull. Volcanol.* 73, 423–442.

McKibben, M.A., Hardie, L.A., 1997. Ore-forming brines in active continental rifts. In *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3rd edition, Ed. Hubert L. Barnes, John Wiley & Sons, Inc., 877-935.

Méndez Ortiz, B.A., 2007. Geoquímica e isotopía de aguas de formación (salmueras petroleras) de campos mesozoicos de la cuenca del sureste de México: implicación en su origen, evolución e interacción agua-roca en yacimientos petroleros. Tesis de doctorado, CGEO-UNAM, 224 pp..

Michard, A., 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 745-750.

Migdisov, A. A., Williams-Jones, A. E., 2007. An experimental study of the solubility and speciation of NdF₃ in F-bearing aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3056–3069.

Migdisov, A. A., Williams-Jones, A. E., Wagner, T., 2009. An experimental study of the solubility and speciation of the rare earth elements (III) in fluoride-and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 7087–7109.

Mihaljevic, M., 1999. Zinc. In: Marshall, C.P., Fairbridge, R.W. (Eds.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Mills, R. A., Elderfield, H., 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26 °N Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3511–3524.

Molina-Berbeyer, R., 1974. Informe preliminar geoquímico de los fluidos geotérmicos del volcán del Chichonal, Chiapas. Comisión Federal de Electricidad, Reporte interno, 5 pp.

Morton-Bermea, O., Armienta, M.A., Ramos, S., 2009. Rare-earth element distribution in water from El Chichón Volcano Crater Lake, Chiapas Mexico. *Geofis. Int.* 49, 43-54.

Mülleried, F.K.G., 1933. El Chichón, único volcán en actividad en el sureste de México. *Revista Instituto de Geología, UNAM, México* 33, 156-170.

Nixon, G.T., 1982. The relationship between Quaternary volcanism and the seismic structure of the subducted ocean lithosphere. *Bull. Geol. Soc. Am.* 93, 514-523.

Obha, T., Hirabayashi, J.-I., Nogami, K., 1994. Water, heat and chloride budgets of the crater lake, Yugama at Kusatsu-Shirane volcano, Japan. *Geochem. J.* 28, 217-231.

- Palandri, J.L., Reed, M.H., 2001. Reconstruction in situ composition of sedimentary formation waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1741–1767.
- Pang, Z.H., Armansson, H., 2006. Analytical procedures and quality assurance for geothermal water chemistry. United Nations University, Geothermal Training Programme Reykjavik, Iceland.
- Pasternack, G.B., Varekamp, J.C., 1994. The geochemistry of the Keli Mutu crater lakes, Flores, Indonesia. *Geochem. J.* 28, 243–262.
- Pasternack, G. B., Varekamp, J.L., 1997. Volcanic lake systematics, I., Physical constraints. *Bull. Volcanol.* 58, 528-538.
- Pauwels, H., Fouillac, C., Goff, F., Vuataz, F.-D., 1997. The isotopic and chemical composition of CO₂-rich thermal waters in the Mont-Dore region (Massif-Central, France). *Appl. Geochem.* 12, 411–427.
- Pearson, F., Truesdell, A., 1978. Tritium in waters of Yellowstone National Park. U.S. Geol. Surv.. Open-file Rep., 78-701: 327-329.
- Pennisi, M., Leeman, W.P., Tonarini, S., Pennisi, A., Nabelek P., 2000. Boron, Sr, O, and H isotope geochemistry of groundwaters from Mt. Etna (Sicily) - hydrologic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 961–974.
- Peterman, Z.E., Hedge, C.E., Tourtelot, H.A., 1970. Isotopic composition of Sr in seawater throughout Phanerozoic time. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 105-120.
- Pilipenko, G.F., 1989. Thermal springs of the Karymskii volcanic center in Kamchatka. *Volcanol Seismol.* 6, 85–96.
- Poreda, R., Craig, H., 1989. Helium isotope ratios in circum-Pacific volcanic arcs. *Nature* 338, 473-478.
- Poussielgue, N., 1998. Signal acoustique et activité thermique dans les lacs de cratère de volcans actifs. Réalisation d'une station de mesure hydroacoustique au Taal (Philippines). Tesis de doctorado, Université de Savoie.
- Prinzhofer, A., Mello, M. R., Takaki, T., 2000. Geochemical Characterization of Natural Gas: A Physical Multivariable Approach and its Applications in Maturity and Migrations Estimates. *AAPG Bulletin* 84, 1152-1172.
- Proskurowski, G., Lilley, M. D., Seewald, J. S., Fruh-Green, G. L., Olson, E. J., Lupton, J. E., Sylva, S. P., Kelley, D. S., 2008. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City Hydrothermal Field. *Science* 319, 604–607.

Rantz, S.E., 1982. Measurement and computation of streamflow. Volume 1, measurement of stage and discharge, U.S. Geol. Survey Water Supply Paper 2175, 284 pp.

Reed, M.H., 1982. Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 513-528.

Roine, A. 2006. What's new in HSC Chemistry 6.0. Outokumpu research of Finland, Finland.

Rouwet, D., 2006. Estudio geoquímico comparativo de los sistemas hidrotermales de los volcanes activos en Chiapas: El Chichón y Tacaná. Tesis de doctorado, IGF-UNAM, 218 pp.

Rouwet, D., 2011. A photographic method for detailing the morphology of the floor of a dynamic crater lake: the El Chichón case (Chiapas, Mexico). *Limnology*, doi:10.1007/s10201-011-0343-7.

Rouwet, D., Taran, Y., Varley, N.R., 2004. Dynamics and mass balance of El Chichón crater lake, Mexico. *Geofis. Int.* 43, 427–434.

Rouwet, D., Taran, Y., Inguaggiato, S., Varley, N., Santiago Santigao, J.A., 2008. Hydrochemical dynamics of the “lake-spring” system in the crater of El Chichón volcano (Chiapas, Mexico). *J Volcanol Geotherm Res* 178, 237–248.

Rouwet, D., Bellomo, S., Brusca, L., Inguaggiato, S., Jutzeler, M., Mora, R., Mazot A., Bernard R., Cassidy M., Taran Y., 2009. Major and trace element geochemistry of El Chichón volcano-hydrothermal system (Chiapas, Mexico) in 2006–2007: implications for future geochemical monitoring. *Geofis. Int.* 48, 55–72.

Rowe, G.L., Brantley, S.L., Fernández, M., Fernández, J.F., Barquero, J., Borgia, A., 1992. Fluid-volcano interaction in an active stratovolcano: the crater lake system of Poás volcano, Costa Rica. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 49, 23–51.

Rowe, G.L., Brantley., S.L., 1993. Estimation of the dissolution rates of andesitic glass, plagioclase, and pyroxene in a flank aquifer of Poás Volcano, Costa Rica. *Chem. Geol.* 105, 71-87.

Rowe, G.L., Brantley, S.L., Fernández, J.F., Borgia, A., 1995. The chemical and hydrologic structure of Poás volcano, Costa Rica. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 64, 233-267.

Rye, R.O., Luhr, J.F., Wasserman, M.D., 1984. Sulfur and oxygen isotopic systematics of the 1982 eruption of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 23, 109-123.

- Sanada, T., Takamatsu, N., Yoshiike, Y., 2006. Geochemical interpretation of long-term variations in rare earth element concentrations in acidic hot spring waters from the Tamagawa geothermal area, Japan. *Geothermics* 35, 141-155.
- Sano, Y., Wakita, H., Ohsumi, T., Kusakabe, M., 1987. Helium isotope evidence for magmatic gases in Lake Nyos, Cameroon. *Geophys. Res. Lett.* 14, 1039–1041.
- Sano, Y., Marty, B., 1995. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chem. Geol.* 119, 265-274.
- Santos, R., Canto Machado, M.J., Cortez, L., 2008. SERMIN1 and VIDAC18: Two Proposed Reference Materials for Rare Earth Element Determination in Groundwater. *Geostandards and Geoanalytical Research* 32, 181-191.
- Schoell, M., 1988. Multiple origins of methane in the earth. *Chem. Geol.* 71, 1–10.
- Shand, P., Darbyshire, D.P.F., Love, A.J., Edmunds, W.M., 2009. Sr isotopes in natural waters: applications to source characterisation and water–rock interaction in contrasting landscapes. *Appl. Geochem.* 24, 574–586.
- Shannon, W.M., Wood, S.A., Brown, K., Arehart, G., 2001. REE contents and speciation in geothermal fluids from New Zealand. International Symposium on Water-Rock Interaction, 10th, Villasimus, Italy, 10-15 July 2001, Proceedings, 1001-1004.
- Shock, E. L., Sassini, D. C., Willis, M., Sverjensky, D. A., 1997. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 907–950.
- Sorey, M.L., 1986. Hot spring monitoring at Lassen Volcanic National Park, California 1983–1985. In: Proceedings of the 11th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford University, Stanford, CA, USA, pp. 141–149.
- Sorey, M.L., Colvard, E.M., 1997. Hydrologic investigations in the Mammoth Corridor, Yellowstone National Park and vicinity, U.S.A. *Geothermics* 26, 221–249.
- Sriwana, T., van Bergen, M.J., Varekamp, J.C., Sumarti, S., Takano, B., van Os, B.J.H., Leng, M.J., 2000. Geochemistry of the acid Kawah Putih Lake, Patuha volcano, West Java, Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 97, 77–104.
- Sruoga, P., Rubinstein, N., Hinterwimmer, G., 2004. Porosity and permeability in volcanic rocks: a case study on the Serie Tobifera, South Patagonia, Argentina. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 132, 31–43.
- Standard Methods, 1989. For the examination of water and wastewater. Ed. By Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg and R.Rhodes Trussell. 17th Edition.

Standard Methods, 2005. For the examination of water and wastewater. Ed. By Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg and R.Rhodes Trussell. 21th Edition.

Stettler, A., Allègre C.J., 1978. $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ studies of water in a geothermal area: The Cantal (France). *Earth Planet. Sci. Lett.* 38, 364-372.

Stevenson, D.S., 1992. Heat transfer in active volcanoes: models of crater lake systems. Tesis de doctorado, 235pp.

Stewart, M.K., 1978. Stable isotopes in waters from the Wairakei geothermal area, New Zealand. In: *Stable Isotopes in the Earth Sciences*. N.Z. DSIR (Dev. Sci. Ind. Res.) Bull. 220, Wellington, 113-119.

Stimac, J.A., Goff, F., Counce, D., Larocque, A.C.L., Hilton, D.R., Morgenstern, U., 2004. The crater lake and hydrothermal system of Mount Pinatubo, Philippines: evolution in the decade after the eruption. *Bull. Volcanol.* 66, 149–167.

Stollenwerk. K.G., 2003. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. In: Welch A.H., Stollenwerk K.G. (Eds.), *Arsenic in ground water: geochemistry and occurrence*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 67-100.

Sverjensky, D.A., 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Sci. Lett.* 67, 70-78.

Takano, B., Fazlullin, S. M., Delmelle, P., 2000. Analytical laboratory comparison of major and minor constituents in an active crater lake. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 97, 497-508.

Takano, B., Suzuki, K., Sugimori, K., Ohba, T., Fazlullin, S.M., Bernard, A., Sumarti, S., Sukhyar, R., Hirabayashi, M. (2004) Bathymetric and geochemical investigation of Kawah Ijen Crater Lake, East Java, Indonesia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 135, 299-329.

Taran, Y.A., 1988. *Geochemistry of geothermal gases*, Nauta, Moscow, 170 pp (en ruso).

Taran, Y.A., 2005. A method for determination of the gas-water ratio in bubbling springs. *Geophys. Res. Lett.* 32(23), L23403 10.1029/2005GL024547.

Taran, Y.A., 2009. Geochemistry of volcanic and hydrothermal fluids and volatile budget of Kamchatka-Kuril subduction zone. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1067–1094.

Taran, Y.A., Kirsanova, T.P., Vakin, E.A., Esikov, A.D., Cheshko, A.L., 1987. Isotopic composition of water of fumarole gases of volcanoes of Kamchatka. *Izvestiya Akademii Nauk Ssr Seriya Geologicheskaya* 9, 124–127.

Taran, Y.A., Pokrovsky, B.G., Dubik, Y.M., 1989. Isotopic composition and origin of water from andesitic magmas. *Dokl. (Trans) Ac Sci USSR* 304, 440–443.

Taran, Y.A., Fischer, T.P., Pokrovsky, B., Sano, Y., Armienta, M.A., Macías, J.L., 1998. Geochemistry of the volcano-hydrothermal system of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico. *Bull. Volcanol.* 60, 436-449.

Taran Y.A., Kliger, G.A., Sevastyanov, V.S., 2007. Carbon isotope effects in the open-system Fischer-Tropsch synthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71 4474–87.

Taran, Y., Rouwet, D., 2008. Estimating thermal inflow to El Chichón crater lake using the energy-budget, chemical and isotope balance approaches. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 175, 472–481.

Taran, Y., Rouwet, D., Inguaggiato, S., Aiuppa, A., 2008. Major and trace element geochemistry of neutral and acidic thermal springs at El Chichón volcano, Mexico. Implications for monitoring of the volcanic activity. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178, 224–236.

Taran, Y.A., Peiffer, L., 2009. Hydrology, hydrochemistry and geothermal potential of El Chichón volcano-hydrothermal system, Mexico. *Geothermics* 38, 370–378.

Taran, Y.A., Kliger, G.A., Cienfuegos, E., Shuykin, A.N., 2010. Carbon and hydrogen isotopic compositions of products of open-system catalytic hydrogenation of CO₂: Implications for abiogenic hydrocarbons in Earth's crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 6112-6125.

Tassi, F., Vaselli, O., Capaccioni, B., Macías, J.L., Nencetti, A., Montegrossi, G., Magro, G., 2003. Chemical composition of fumarolic gases and spring discharges from El Chichón volcano, Mexico: causes and implications of the changes detected over the period 1998-2000. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 123, 105-121.

Tassi, F., Capaccioni, B., Capecchiacci, F., Vaselli, O., 2009. Non-methane Volatile Organic Compounds (VOCs) at El Chichón volcano (Chiapas, México): Geochemical features, origin and behavior. *Geofis. Int.* 48, 85-95.

Templos, M.L.A., Munguia, B.F., Barrera, G.V.M., 1981. Observaciones geoquímicas en la zona geotérmica del Chichonal, Chiapas, México. Comisión Federal de Electricidad, Internal report, 12 pp.

Tepley, F.J., Davidson, J.P., Tilling, R.I., Arth, J.G., 2000. Magma mixing, recharge and eruption histories recorded in Plagioclase Phenocrysts from El Chichón Volcano, Mexico. *J. Petrol.* 41, 1397–1411.

Thompson, J.M., 1985. Chemistry of thermal and non thermal springs in the vicinity of Lassen Volcanic National Park. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 25, 81-104.

- Truesdell, A.H., 1975. Geochemical techniques in exploration. 2nd Proc. U.N. Symp. on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, Calif., 1, liii-lxii.
- Truesdell, A. H., Nathenson, M., Rye, R. O., 1977. The effects of subsurface boiling and dilution on the isotopic compositions of Yellowstone thermal waters. *J. Geophys. Res.* 82, 3694-3703.
- Truesdell, A. H., Thompson, J. M., Coplen, T.B., Nehring, N. L., Janik, C. J., 1981. The origin of the Cerro Prieto geothermal brine. *Geothermics* 10, 225-238.
- Turekian, K. K., Kulp, J.L., 1956. The geochemistry of strontium. *Geochim. Cosmochim. Acta* ,10, 245-296.
- Ure, A.M., Berrow, M.L., 1982. The chemical constituents of soils. In: H.J.M. Bowen (Editor), *Environmental Chemistry*. R. Soc. Chem., Burlington House, London, 94-202.
- Vakin, E.A., Pilipenko, G.F., 1986. The Mutnovsky geothermal area in Kamchatka. In: *Exploration and Exploitation of Geothermal Resources in Volcanic Areas*. Nauka, Moscow, Russia, 36–45 pp. (in Russian).
- van Hinsberg, V., Berlo, K., Sumarte, S., van Bergen, M., Williams-Jones, A., 2010. Extreme alteration by hyperacidic brines at Kawah Ijen volcano, East Java, Indonesia: II Metasomatic imprint and element fluxes. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 196, 169-184.
- Varekamp, J.C., Ouimette, A.P., Herman, S.W., Bermudez, A., Delpino, D., 2001. Hydrothermal element fluxes from Copahue, Argentina: a "beehive" volcano in turmoil. *Geology*, 29: 1059-1062.
- Varekamp, J.C., 2008. The acidification of glacial Lake Caviahue, Province of Neuquen, Argentina. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178, 184–196 (spec. iss., Volcanic Lakes).
- Varekamp, J.C., Ouimette, A.P., Herman, S.W., Flynn, K.S., Bermudez, A., Delpino, D., 2009. Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina. *Appl. Geochem.* 24, 208-220.
- Verplanck, P.L., Antweiler, R.C., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., 2001. Standard reference water samples for rare earth element determinations. *Appl. Geochem.* 16, 231-244.
- Vuataz, F., Goff F., Fouillac, C., Calvez, J., 1988. A strontium isotope study of the VC-1 core hole and associated hydrothermal fluids and rocks from Valles caldera, Jemez Mountains, New Mexico. *J. Geophys. Res.* 93, 6059–6067.

Wedepohl, K.H, 1978. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232.

West, I., 1973. Vanished evaporates-significance of strontium minerals. *J. Sediment. Petrol.*, 43, 278-279.

Williams, A.E., McKibben, M.A., 1989. A brine interface in the Salton Sea Geothermal System, California: Fluid geochemical and isotopic characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1905-1920.

White, D.E., 1965. Saline waters of sedimentary rocks (Fluids in Subsurface Environments – Symposium). *Am. Ass. Petrol. Geol. Mem.* 4, 342-366.

Wohletz, K., Heiken, G., 1992. *Volcanology and Geothermal Energy*. California.

Wood, S.A., 2003. The geochemistry of rare earth elements and yttrium in geothermal waters. In: Simmons, S.F., Graham, I. (Eds.), *Volcanic, Geothermal, and Ore-Forming Fluids: Rulers and Witnesses of Processes within the Earth Society of Economic Geology Special Publication*, vol. 10, 133–158.

Wood, S.A., 2006. Rare earth element systematics of acidic geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *J. Geochem. Explor.* 89, 424-427.