

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Maestría en Ciencias  
en Ciencias de la Tierra  
con orientación en Geociencias Ambientales**

---

**El comportamiento geoquímico de las Tierras Raras en las  
aguas ácidas del sistema volcánico-hidrotermal del Puracé  
(Colombia)**

Tesis  
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de Maestro en  
Ciencias

Presenta:

Miguel Ángel Pérez García

Ensenada, Baja California, México

2019

Tesis defendida por  
**Miguel Ángel Pérez García**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. Claudio Inguaggiato**  
Director de tesis

Miembros del comité  
**Dr. Loic Marie Jean Claude Jose Ghislain Peiffer**

**Dr. Thomas Gunter Kretzschmar**

**Dr. Reneé González-Guzmán**

**Dr. Helmut Maske Rubach**



---

**Dr. Efraín Gómez Arias**  
Coordinador del Posgrado en ciencias de la tierra

---

**Dra. Rufina Hernández Martínez**  
Directora de Estudios de Posgrado

*Miguel Ángel Pérez García © 2019*

*Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.*

Resumen de la tesis de Miguel Ángel Pérez García, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Ciencias de la Tierra con orientación en Geociencias Ambientales.

El comportamiento geoquímico de las Tierras Raras en las aguas ácidas del sistema volcánico-hidrotermal del Puracé (Colombia)

Resumen aprobado por:

---

Dr. Claudio Inguaggiato  
Director de tesis

En esta tesis se caracterizó el comportamiento geoquímico de los elementos de tierras raras (Lantanidos + Itrio) en las aguas ácidas del sistema hidrotermal del volcán Puracé (Colombia). Las aguas presentaron valores de  $\text{pH} < 3.7$ , Eh entre 74.2 y 326 mV, temperatura entre 42 y 89 °C y Sólidos Totales Disueltos (STD) entre 1 y 5.6 g l<sup>-1</sup>. De acuerdo a su composición de elementos mayores y pH, las aguas se dividieron en 3 grupos: 1) sulfato dominantes con altos contenidos de Al, Na y Fe, (Pozo Azul); 2) cloruro dominantes con una relación Cl/SO<sub>4</sub> de 1.9 pero con el Na como catión dominante y bajas concentraciones de Al, Fe y Mn (Hornos 3 y 7); 3) Cloruro-Sulfatadas, Na dominantes, con altas concentraciones de Al, Fe y Mn comparadas con los otros grupos (La Mina y La Mina 1). Al relacionar el pH con la concentración de tierras raras se identificó una tendencia lineal, esta nos indica que las concentraciones de tierras raras aumentan al disminuir el pH. Se encontró que la mayor concentración de tierras raras era en los sitios con mayor SDT. Mediante la normalización a la roca magmática promedio local (andesita), se identificaron 3 patrones de comportamiento en las tierras raras, coincidentes con los 3 grupos previamente identificados con los elementos mayores: 1) ligero empobrecimiento en tierras raras ligeras (La al Nd), 2) marcado empobrecimiento en tierras raras ligeras y 3) patrones aproximadamente planos. El comportamiento de las tierras raras en las aguas del volcán Puracé es similar a otras aguas ácidas en sistemas volcánicos-hidrotermales de Colombia, por lo que se infirió que en sistemas con características físico-químicas similares, adquieren patrones de comportamiento de agotamiento en tierras raras ligeras o linealidad, debido a la precipitación de los minerales secundarios (probablemente yeso, alunita, caolinita). Se realizó un ejercicio de reconstitución de composición química de las aguas con fuerte agotamiento en tierras raras ligeras, el cual consistió en elaborar una simulación donde se rehizo la distribución en tierras raras previa a la precipitación de yeso, alunita y caolinita. Como resultado final se sugirió una combinación de estos minerales como las posibles fases que agotaron las tierras raras ligeras en las muestras.

Palabras clave: Tierras Raras, Comportamiento geoquímico, Sistema volcánico-hidrotermal, volcán Puracé, aguas ácidas

Abstract of the thesis presented by Miguel Ángel Pérez García as a partial requirement to obtain the Master in Earth Science with

The geochemical behavior of the Rare Earths in the acidic waters of the volcanic-hydrothermal system of Puracé (Colombia)

Summary approved by:

---

Dr. Claudio Inguaggiato  
Thesis Director

This thesis characterizes the geochemical behavior of the “Rare Earth Elements” (REE; Lanthanides + Yttrium) in the acidic waters of the Puracé volcano-hydrothermal system (Colombia). The waters are characterized by  $\text{pH} < 3.7$ , Eh between 74.2 and 326 mV, temperature between 42 and 89 °C and TDS (Total Dissolved Solids) between 1 and 5.6 g l<sup>-1</sup>. According to its composition of major elements and pH, the waters were divided into 3 groups: 1) sulphate dominated with high contents of Al, Na and Fe, (Pozo Azul) 2) chloride dominated with Cl/SO<sub>4</sub> ratio of 1.9, Na as the dominant cation and low concentrations of Al, Fe and Mn (Hornos 3 and Hornos 7) 3) chloride-sulphated, Na dominant, with high concentrations of Al, Fe and Mn compared to the other groups (La Mina and La Mina 1). pH have a linear trend with the total amount of REE dissolved in water. REE increase with decreasing pH and increasing TDS. The REE dissolved in waters were normalized to the local average magmatic rock (andesite) and three types of patterns were identified, coinciding with the 3 groups previously identified with the major elements: 1) slightly depleted in light rare earths (LREE; from La to Nd), 2) strong depleted in LREE and 3) flat patterns. The behavior of REE in waters of the Puracé volcano is similar to that encountered in other acidic waters in volcanic-hydrothermal systems of Colombia. In systems with similar physico-chemical characteristics, the patterns of REE are LREE depleted or flat, as function of the precipitation of secondary minerals as gypsum, alunite and kaolinite. The initial composition of REE of waters strong depleted in LREE was calculated simulating the dissolution of gypsum, alunite, and kaolinite up to reach a flat pattern, representing the initial point before the precipitation of the secondary minerals. A combination of phases composed of gypsum, alunite, and kaolinite is suggested as possible minerals depleting LREE in waters.

Keywords: Rare earths, Geochemical behavior, Volcanic-hydrothermal system, Puracé Volcano, acid waters

## Agradecimientos

---

Al CONACYT por la beca otorgada para mi manutención y servicios de salud, al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, a su personal académico y administrativo por brindarme las facilidades para la realización de mis estudios de posgrado.

A mis padres Leticia y Miguel, a mis hermanos Edgar y Alonso por su apoyo y comprensión en todo momento; siempre serán pilar importante de mis logros, a todos los integrantes de mi familia, en especial a mi Tío Rafael por todo el apoyo brindado para realizar este viaje.

Al Dr. Claudio Inguaggiato por adoptarme bajo su tutela y tener el tiempo, paciencia y consejos oportunos para cada ocasión que los necesité, gracias por no darse por vencido conmigo.

A mis sinodales; Dr. Loic Peiffer, Dr. Thomas Kretzschmar, Dr. Reneé González-Guzmán, Dr. Helmut Maske, por sus valiosos consejos y el tiempo que tuvieron para asesorarme durante la realización de este trabajo.

Al Servicio Geológico Colombiano, en particular a Luisa Fernanda Meza Maldonado por el trabajo de campo y el apoyo científico brindado para la realización de esta tesis.

Al Instituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, especialmente a los colegas que apoyaron realizando los analisis en laboratorio.

Anita siempre presente en mis logros.

## Tabla de contenidos

<b>Resumen en español.....</b>	<b>ii</b>
<b>Resumen en inglés.....</b>	<b>iii</b>
<b>Agradecimientos.....</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>vii</b>
1. Introducción .....	1
1.1. Descripción de la zona de estudio.....	3
1.2. Antecedentes .....	6
1.3. Hipótesis.....	9
1.4. Objetivo general.....	10
1.4.1. Objetivos específicos.....	10
2. Métodos y materiales .....	11
2.1. Normalización .....	14
3. Resultados .....	16
3.1. Elementos mayores y menores disueltos .....	16
3.2. Tierras raras disueltas .....	21
4. Discusión .....	28
4.1. El comportamiento de los elementos mayores .....	28
4.2. Comportamiento de los ETR en ambientes hidrotermales.....	29
4.3. Reconstitución de composición química en las aguas del Puracé .....	36
5. Conclusiones.....	41
Literatura citada .....	42

## Lista de Figuras

<b>Figura 1. A la izquierda: localización del volcán Puracé de color rojo, en el contexto del vulcanismo activo de Colombia, a la derecha: localización de la CVLC y principales drenajes de la zona. Fuente: Monsalve, 2014. ....</b>	<b>5</b>
<b>Figura 2. Columna estratigráfica de la formación Coconucos (Monsalve, 2000). ....</b>	<b>5</b>
<b>Figura 3. Fallas cercanas al volcán Puracé y ubicación geográfica de los sitios muestreados por el servicio geológico colombiano. ....</b>	<b>6</b>
<b>Figura 4. Coeficientes de distribución de ETR calculados entre el yeso que precipita naturalmente en las aguas hiperácidas y el agua del lago Poas. Inguaggiato et al. 2018 ....</b>	<b>7</b>
<b>Figura 5. Composición química de los elementos mayores de las aguas termales en la zona del volcán Puracé (Representada en porcentaje respecto a la concentración total). Fuente Maldonado et al. 2017. ....</b>	<b>9</b>
<b>Figura 6. Gráfica comparativa entre pH de campo y pH calculado con PHREEQC de las 33 muestras termales del Puracé. ....</b>	<b>11</b>
<b>Figura 7. Cromatógrafo iónico Dionex. Fuente: sitio web del Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (Palermo). ....</b>	<b>12</b>
<b>Figura 8. Espectrómetro de masas Q-ICP-MS. Fuente: sitio web del Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (Palermo). ....</b>	<b>13</b>
<b>Figura 9. Concentraciones en ppm de ETR en diversos materiales estandares. Fuente Mclennan, 1980. ....</b>	<b>15</b>
<b>Figura 10. Grafica comparativa del efecto Oddo Harkins en la muestra “P3 Pozo Azul” sin normalizar y normalizada al PAAS. ....</b>	<b>15</b>
<b>Figura 11. Elementos mayores y menores del Grupo 1. ....</b>	<b>17</b>
<b>Figura 12. Elementos mayores y menores del Grupo 2. ....</b>	<b>18</b>
<b>Figura 13. Elementos mayores y menores del Grupo 3. ....</b>	<b>19</b>
<b>Figura 14. Concentraciones promedio de los elementos mayores y menores. ....</b>	<b>20</b>
<b>Figura 15. Graficas de concentración total de ETR en las muestras del volcán Puracé vs pH y STD. ....</b>	<b>22</b>
<b>Figura 16. Concentraciones de ETR normalizadas al PAAS y a la Roca local del grupo 1. ....</b>	<b>24</b>
<b>Figura 17. Concentraciones de ETR normalizadas al PAAS y a la Roca local del grupo 2. ....</b>	<b>25</b>
<b>Figura 18. Concentraciones de ETR normalizadas al PAAS y a la Roca local del grupo 3. ....</b>	<b>26</b>
<b>Figura 19. Concentración promedio de ETR normalizadas al PAAS en el volcán Puracé. ....</b>	<b>27</b>

Figura 20. Concentración promedio de ETR normalizadas a la roca local. ....	27
Figura 21. Diagrama Isosol de las muestras. ....	29
Figura 22. Patrones planos de ETR en las aguas del Nevado del Ruiz (Inguaggiato et al., 2015). ....	30
Figura 23. Patrones empobrecidos en ETRL, en las aguas del Nevado del Ruiz donde se identificó la precipitación de minerales sulfatados. (Inguaggiato et al., 2015). ....	31
Figura 24. Patrones empobrecidos en ETRL, en las aguas del lago ácido del volcán Azufral, el empobrecimiento en ETRL identificado se justificó con la posible precipitación de la alunita(Inguaggiato et al., 2017). ....	31
Figura 25. Concentraciones de ETR en agua normalizadas al PAAS en el volcán Poás (Inguaggiato et al., 2018). ....	32
Figura 26. Concentraciones de ETR en el yeso encontrado en el volcán Poás (Inguaggiato et al., 2018). ....	32
Figura 27. Concentraciones de caolinita, alunita y yeso normalizadas al PAAS. ....	34
Figura 28. Concentraciones de caolinita, alunita y yeso normalizadas a la roca local. ....	34
Figura 29. Gráfica La/Sm vs La/Yb normalizada al PAAS para diversos ambientes hidrotermales. ....	36
Figura 30. Reconstitución de composición química de la muestra “Hornos 3”, mineral que se disuelve: alunita. ....	38
Figura 31. Reconstitución de composición química de la muestra “Hornos 3”, mineral que se disuelve: caolinita. ....	39
Figura 32. Reconstitución de composición química de la muestra “Hornos 3”, mineral que se disuelve: yeso. ....	39

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1. Elementos mayores y menores, parametros fisicoquimicos y coordenadas geograficas de las muestras del volcán Puracé. . . . .</b>	<b>20</b>
<b>Tabla 2. Concentración de ETR en las muestras del volcán Puracé. . . . .</b>	<b>23</b>

# Capítulo 1

---

## 1. Introducción

Los Elementos de Tierras Raras (ETR) son el conjunto de los 14 elementos de la tabla periódica que pertenecen a la serie de los lantánidos además de integrar también en este grupo al itrio (La–Lu + Y) (Johannesson, 2005; Huang, 2010). Diversos autores dividen a los ETR en 3 subgrupos de acuerdo a su peso atómico: elementos de tierras raras ligeras (ETRL) del La al Nd, elementos de tierras raras medias (ETRM) del Sm al Dy, elementos de tierras raras pesadas (ETRP) del Ho al Lu. (Emsbo et al., 2015; Censi et al., 2017; Cánovas et al., 2018).

En la configuración electrónica de los lantánidos el orbital 4f se encuentra parcialmente o totalmente lleno; como cada orbital tiene 7 suborbitales y cada suborbital contiene 2 electrones existen 14 posibilidades para llenar los orbitales f, dando lugar a 14 elementos. Estos elementos tienen propiedades estrechamente relacionadas. El estado de oxidación para los lantánidos y el itrio es el +3, a excepción del cerio y el europio que también tienen respectivamente estados de oxidación +4 y +2 (Johannesson, 2005; Voncken, 2016). Por las características fisicoquímicas que presentan los ETR, se consideran de vital importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías para el hombre y su aprovechamiento adquiere relevancia para los países consumidores de estas tecnologías.

Los depósitos desde donde se extraen los ETR explotados por el hombre actualmente siguen siendo limitados, teniendo China la mayor producción a nivel mundial (alrededor del 90%) hasta el 2013 (Charalampides et al., 2015; Voncken, 2016). Los principales minerales de los que se extraen los ETR por minería convencional son: monacita ( $\text{CePO}_4$ ), bastnaesita ( $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$ ) y xenotima ( $\text{YPO}_4$ ). Existen muchos otros minerales y reservorios no convencionales recientemente identificados en donde se pueden encontrar los ETR, pero debido a sus bajas concentraciones y/o al costo de extracción no rentable, estos no llegan a ser de importancia económica (Huang, 2010; Voncken, 2016).

Considerando la creciente demanda de ETR, así como su importancia en la geopolítica del siglo XXI, las investigaciones alrededor de estos elementos adquieren relevancia en un entorno donde el crecimiento tecnológico de los países se define por su capacidad para obtener los recursos necesarios para su desarrollo. En este contexto los ETR tienen diversas aplicaciones: optimización de baterías, iluminación e imanes, además de usos en las industrias médica, metalúrgica, armamentística y de catalizadores entre

otras (Charalampides et al., 2015). De esta forma, las investigaciones sobre el comportamiento geoquímico de estos elementos en ambientes aun no conocidos, brinda una posibilidad de encontrar recursos no convencionales. Por ejemplo, Emsbo et al. (2014) encontraron que en 23 depósitos de fosfato sedimentario en E.U. el contenido de ETR totales alcanzaba valores entre 900 y 18,000 ppm, superando los intervalos de extracción de minería convencional los cuales variaban entre 500 a 2000 ppm. Otro ejemplo es el estudio realizado por Kato et al. (2011), en relación a la concentración de ETR en el lodo del fondo del Océano Pacífico, en este trabajo descubrieron que 10 m de profundidad y 1 km<sup>2</sup> del área alrededor de la zona de estudio podría proveer aproximadamente 9,110 toneladas de óxidos de ETR, en perspectiva la demanda mundial para 2010 era de 134,000 toneladas de óxidos de ETR .

Después de la llegada del ICP-MS, su utilización se volvió cada vez más frecuente a partir de los años 90's, esto aunado a el desarrollo de metodologías para pre-concentrar los ETR en agua, abrió la puerta a modernas investigaciones sobre el estudio de la geoquímica de los ETR disueltas en las aguas. Por consecuencia, creció la importancia de los ETR como trazadores de interacción agua-roca, así como para detectar contaminación de fuentes antropogénicas (Bau & Dunski 1996; Noack et al., 2014; Moreno et al., 2008).

Uno de los campos de estas nuevas investigaciones es el comportamiento de los ETR en ambientes hidrotermales, lo que permite la posibilidad del descubrimiento de nuevas posibles fuentes de abastecimiento de estos elementos. Para poder evaluar el comportamiento de los ETR en estos ambientes es importante identificar ciertas características del sistema (Karakaya, 2009; Peiffer et al., 2011; Varekamp, 2015; Inguaggiato et al., 2015, 2017; Woitischek et al., 2017) como son:

a) El tipo de fluido, de acuerdo a la clasificación de Giggenbach podemos identificar 3 tipos de aguas que circulan en un sistema volcánico-hidrotermal: i) aguas cloruradas con pH cerca de la neutralidad ii) aguas ácidas/hiperácidas sulfato dominante con concentraciones variables de cloro y iii) aguas bicarbonatadas con pH ligeramente ácido (Giggenbach, 1988; Nicholson, 1993).

b) Los parámetros fisicoquímicos del fluido, que influyen sobre la solubilidad de los minerales y consecuentemente en el proceso de precipitación de los minerales de alteración.

c) La roca madre, la cual interactúa con el fluido disolviendo los elementos y aumentando la concentración de los elementos en el fluido.

d) Las concentraciones de los elementos mayores y menores disueltos en agua. Los elementos mayores son aquellos que están presentes en altas concentraciones (en orden de magnitud de ppm) en el sistema y principalmente regulan la formación de minerales secundarios que precipitan desde el fluido, dentro los elementos en trazas o menores podemos encontrar a los ETR que son el objeto de análisis de este trabajo.

e) Los minerales secundarios que precipitan, estos son los que presentan condiciones de sobresaturación en las aguas lo que los lleva a precipitar.

El presente estudio se enfoca principalmente en evaluar el comportamiento de los ETR en las aguas ácidas del sistema volcánico-hidrotermal del Puracé en Colombia, relacionarlo con la composición química de los elementos mayores disueltos en las aguas y sus características fisicoquímicas, y por último compararlo con otros sistemas hidrotermales volcánicos previamente estudiados en Colombia (Nevado del Ruíz y Azufra).

## **1.1. Descripción de la zona de estudio**

El volcán Puracé se ubica al suroccidente de Colombia, en la zona volcánica norte de los Andes, está localizado al norte de la cadena volcánica los Coconucos (CVLC) (Figura 2). Esta zona se forma por la subducción hacia el este de la placa de Nazca (de naturaleza oceánica) que buza en un plano de inclinación entre 25° a 35° aproximadamente por debajo de la placa sudamericana (de naturaleza continental) (Monsalve et al., 2012). Desde los años 80's se ha estudiado la zona identificándose 15 centros eruptivos que conforman la cadena volcánica, los cuales son parte de un vulcanismo resurgente de antiguas estructuras caldéricas: Paletará y Chagartón, la primera ubicada dentro de la formación Popayán y la segunda en la formación Coconucos (Robertson et al., 2002; López et al., 2011; Monsalve et al., 2012). Monsalve (2000) publica un estudio sobre la Formación Coconucos y la divide en seis miembros estratigráficos denominados a) Miembro Chagartón, b) Miembro Río Negro, c) Miembro San Francisco, d) Miembro Paletará, e) Miembro Shaka y f) Miembro Puracé. En este último miembro se encuentra el Volcán Puracé el cual se ha desarrollado a lo largo del tiempo sobre antiguas formaciones; la caldera de Chagartón, luego el volcán Pre-Puracé y posteriormente lo que es volcán Puracé Actual (López et al., 2011)

La columna estratigráfica propuesta por Monsalve (2000) para la formación Coconucos se presenta en la Figura 1, está compuesta por depósitos de flujo de lavas y depósitos de flujo piroclásticos.

Droux & Delaloye (1996) dividen las lavas de Colombia en 2 tipos según su composición química:

1. Lavas tipo Noreste, con alto contenido en  $\text{TiO}_2$ , K, Ba, Rb, Sr y ETRL, estas presentan un empobrecimiento en ETRP.
2. Lavas tipo Suroeste, con bajo contenido en  $\text{TiO}_2$ , K, Ba, Rb, Sr y ETRL, estas presentan un enriquecimiento en ETRP.

El volcán Puracé se encuentra en la clasificación de las lavas de tipo norte y se encuentra cerca del límite entre los departamentos de Cauca y Huila (Colombia). La ciudad de Popayán es la más cercana al Puracé a 27 kilómetros de distancia. Las poblaciones aledañas al volcán son las reservas indígenas de Puracé a 9.5 km y Coconucos a 11.5 km ubicadas al noroeste del volcán y la ciudad de Paletará, 16 km al suroeste (Maldonado et al., 2017). Este volcán tiene registrado al menos 30 erupciones históricas en el periodo entre 1849 y 1977, a partir de esta fecha solo se han presentado sismos de largo periodo, estas características hacen al Puracé uno de los volcanes más activo de Colombia (Robertson et al., 2002; Patiño, 2013). El Puracé es un volcán de naturaleza predominantemente explosiva por lo que las erupciones que ha tenido implican un contenido de sílice y una viscosidad muy alta en el magma expulsado. Debido a la escasa afectación glacial que muestran los depósitos de este volcán se asume que es un volcán de formación reciente, posiblemente del Holoceno (Monsalve et al., 2012).

El edificio volcánico de Puracé es un cono truncado con pendientes de  $30^\circ$ , con cráteres concéntricos internos y externos de 500 y 900 m de diámetro, respectivamente. La actividad fumarólica se concentra dentro del cráter, principalmente en una gran zona de fractura que atraviesa el suelo del cráter (Maldonado et al., 2017).

Los fenómenos más frecuentes en la actividad del volcán son los flujos y oleadas piroclásticas, principalmente los generados por la extrusión y posterior destrucción de domos (flujos de bloques y oleadas líticas) (Monsalve et al., 2014).

La región volcánica de Puracé se encuentra en línea con la falla de Coconucos, y se ve influenciada por dos sistemas de fallas regionales: falla de moras Este y Oeste. La falla del Oeste pone en contacto

granitos precámbricos del lado Oeste, con rocas metamórficas del complejo Cajamarca al Este, a su vez la falla del Este es considerada localmente como una falla inversa que pone en contacto rocas sedimentarias y metasedimentarias cretácicas, con rocas ígneas intrusivas terciarias (París, 1993; Monsalve et al., 2012).

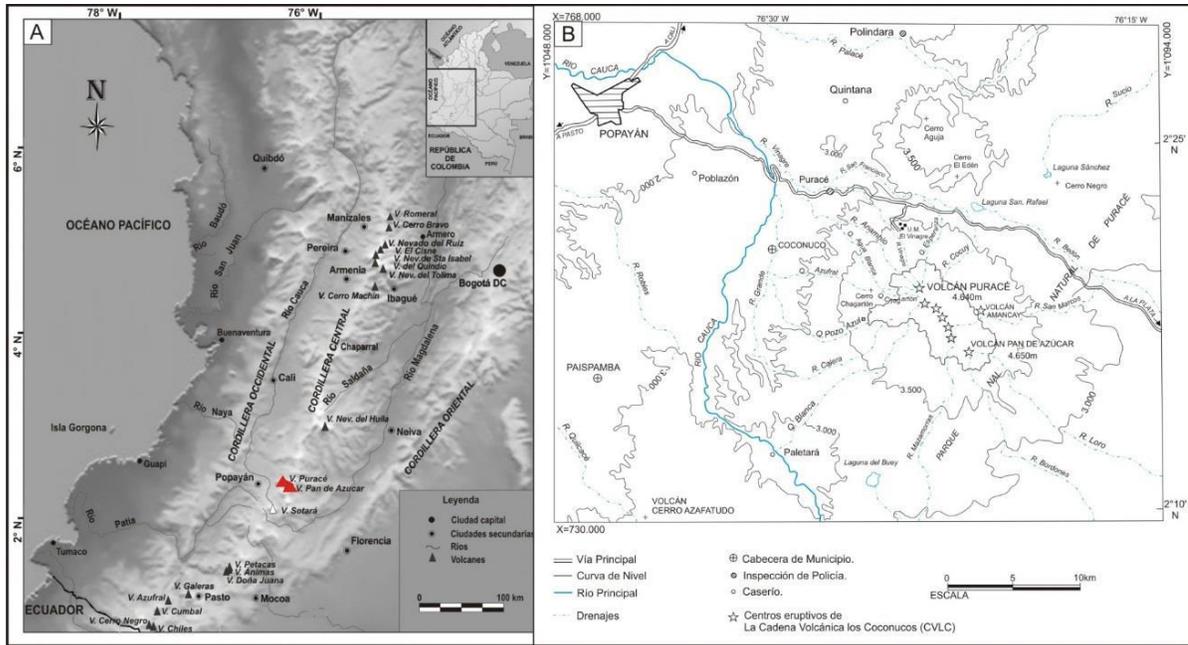


Figura 1. A la izquierda: localización del volcán Puracé de color rojo, en el contexto del vulcanismo activo de Colombia, a la derecha: localización de la CVLC y principales drenajes de la zona. Fuente: Monsalve, 2014.

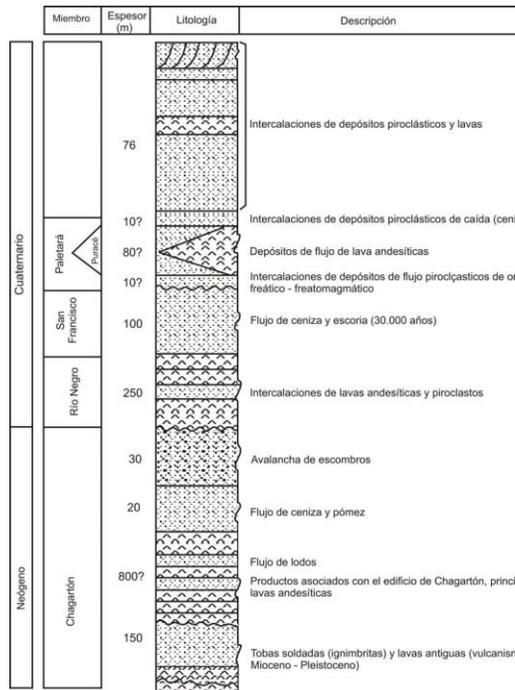
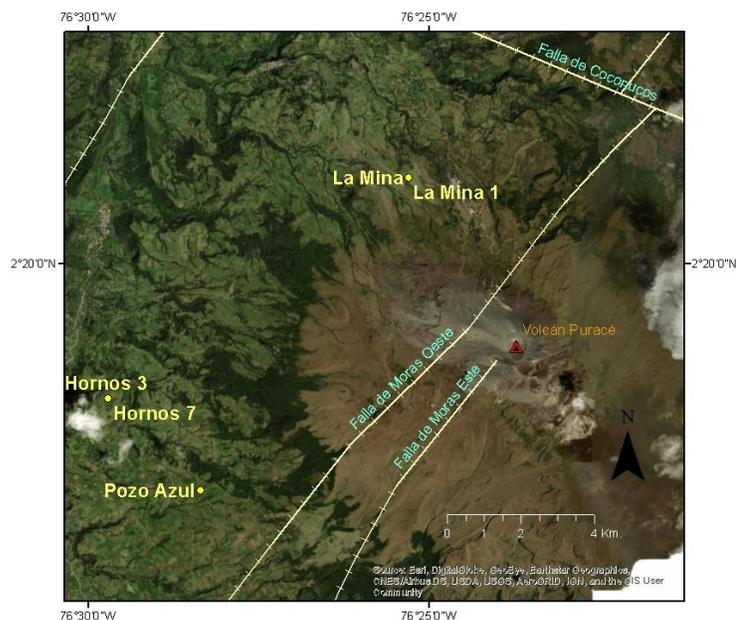


Figura 2. Columna estratigráfica de la formación Coconucos (Monsalve, 2000).



**Figura 3.** Fallas cercanas al volcán Puracé y ubicación geográfica de los sitios muestreados por el servicio geológico colombiano.

## 1.2. Antecedentes

Estudios previos enfocados en la geoquímica de los ETR en aguas híper-ácidas sulfatadas sugieren la precipitación de minerales sulfatados [alunita ( $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ), anhidrita ( $CaSO_4$ ), yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) y jarosita ( $KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$ )] como procesos que posiblemente agoten los ETRL en el agua. Se pueden detectar patrones de ETR específicos en varios sistemas hidrotermales alrededor del mundo; como por ejemplo en las aguas de los volcanes Nevado del Ruíz y Azufral (Colombia), el volcán Chichonal (México), el volcán Santa Ana (El Salvador), los volcanes activos de la Isla San Miguel en Azores (Portugal) (Karakaya, 2009; Peiffer, et al., 2011; Colvin et al., 2013; Varekamp, 2015; Inguaggiato et al., 2015, 2017; Woitischek et al., 2017).

Estos estudios justifican el agotamiento de los ETRL en aguas híper-ácidas sulfatadas con la precipitación de minerales secundarios, tomando en cuenta la distribución de ETR en aguas junto con el cálculo de los índices de saturación con software de modelación termodinámica y/o la identificación directa de minerales secundarios (yeso, alunita, jarosita).

Recientemente, Inguaggiato et al. (2018) encontraron altas concentraciones de ETR disueltas en las aguas híper-ácidas sulfatadas del Lago Poás en Costa Rica (desde 1.14 a 2.18 mg kg<sup>-1</sup>). Se identificaron dos diferentes patrones de ETR disueltas en el agua del lago a lo largo del tiempo normalizadas a la roca local

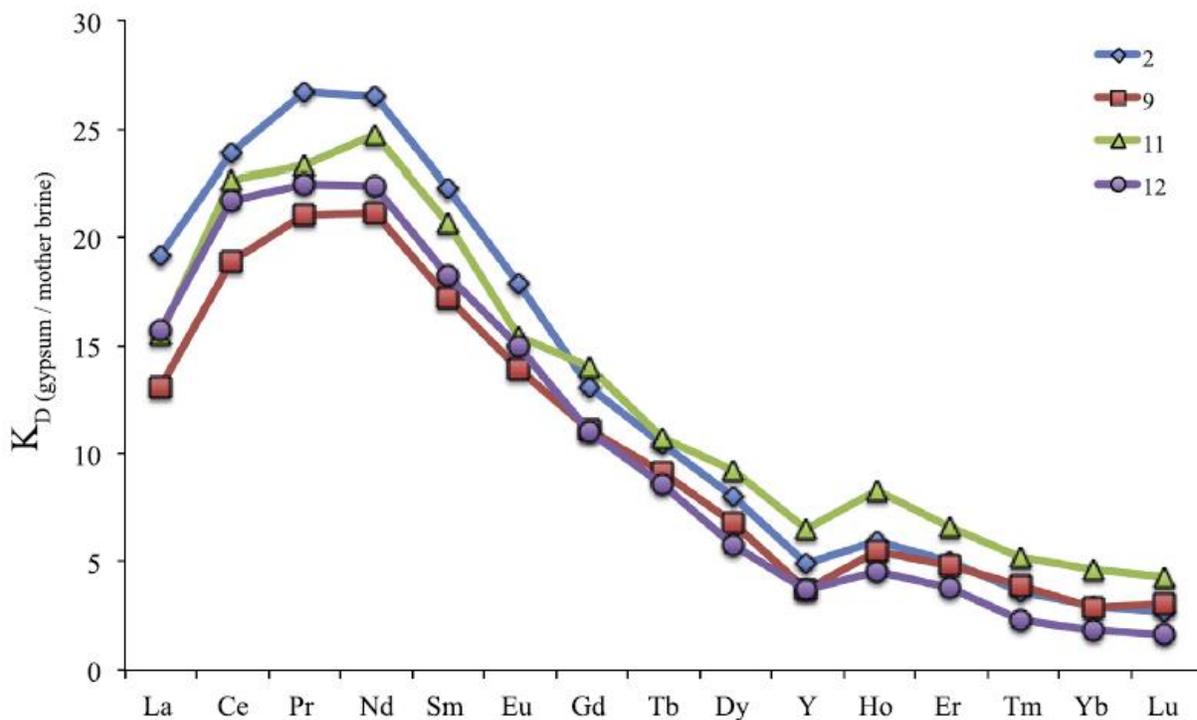
(andesita): i) patrones planos y ii) patrones empobrecidos en ETRL. El lago Poás fue usado como laboratorio natural para estudiar el fraccionamiento de los ETR durante la precipitación del yeso; calculando también el coeficiente de distribución ( $K_D$ ) de los ETR entre el yeso (que precipita naturalmente en el agua hiperácida del lago Poás) y el agua del lago (Ec. 1). Mediante el cálculo del  $K_D$  de los ETR entre el yeso precipitado y la salmuera madre (lago Poás), se encontró una preferencia de remoción de los ETRL respecto a los ETRP (Figura 4).

$$K_D = (ETR_s) / (ETR_{ac}) \quad (1)$$

Donde

$(ETR_s)$  = concentración de ETR en la fase sólida

$(ETR_{ac})$  = concentración de ETR en la solución acuosa

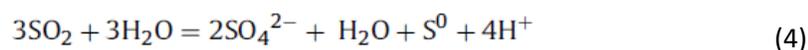
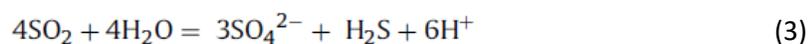


**Figura 4. Coeficientes de distribución de ETR calculados entre el yeso que precipita naturalmente en las aguas hiperácidas y el agua del lago Poas. Inguaggiato et al. 2018**

Estos estudios que evalúan la movilidad de los ETR en ambientes hidrotermales volcánicos, serán presentados con mayor detalle en la discusión y sus resultados comparados con los nuevos datos obtenidos de las aguas del sistema hidrotermal del volcán Puracé.

En el caso de los aspectos de la geoquímica de los fluidos en el volcán Puracé, Maldonado et al. (2017) recientemente estudiaron las emisiones de CO<sub>2</sub> de las fumarolas, gases del suelo y las especies de carbón disuelto en el acuífero del cráter. En este estudio encontraron que el CO<sub>2</sub> total producido en el volcán alcanzaba un estimado de 1500 ton/día, la energía total térmica del sistema era de 360 MW. Las aguas termales muestreadas por Maldonado et al., (2017) arrojaron un intervalo de temperatura entre los 23 y 86 °C, los rangos de conductividad estaban en el intervalo de 1.8 a 11.6 mS/cm. La composición química de los elementos mayores en las fuentes termales arrojó 3 tipos de aguas; 1) Cl-SO<sub>4</sub> alcalinas, 2) Cl-SO<sub>4</sub> alcalinotérreas y 3) bicarbonatadas alcalinotérreas (Figura 5).

La acidez de las aguas en un sistema volcánico hidrotermal está determinada por el proceso de adsorción de los gases magmáticos (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, HF). La elevada concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> identificada en los manantiales del volcán Puracé y la acidez, son debidos a los procesos de desproporción-hidrólisis del SO<sub>2</sub> y / o la oxidación del H<sub>2</sub>S de acuerdo con las siguientes reacciones (Giggenbach, 1988; Maldonado et al., 2017):



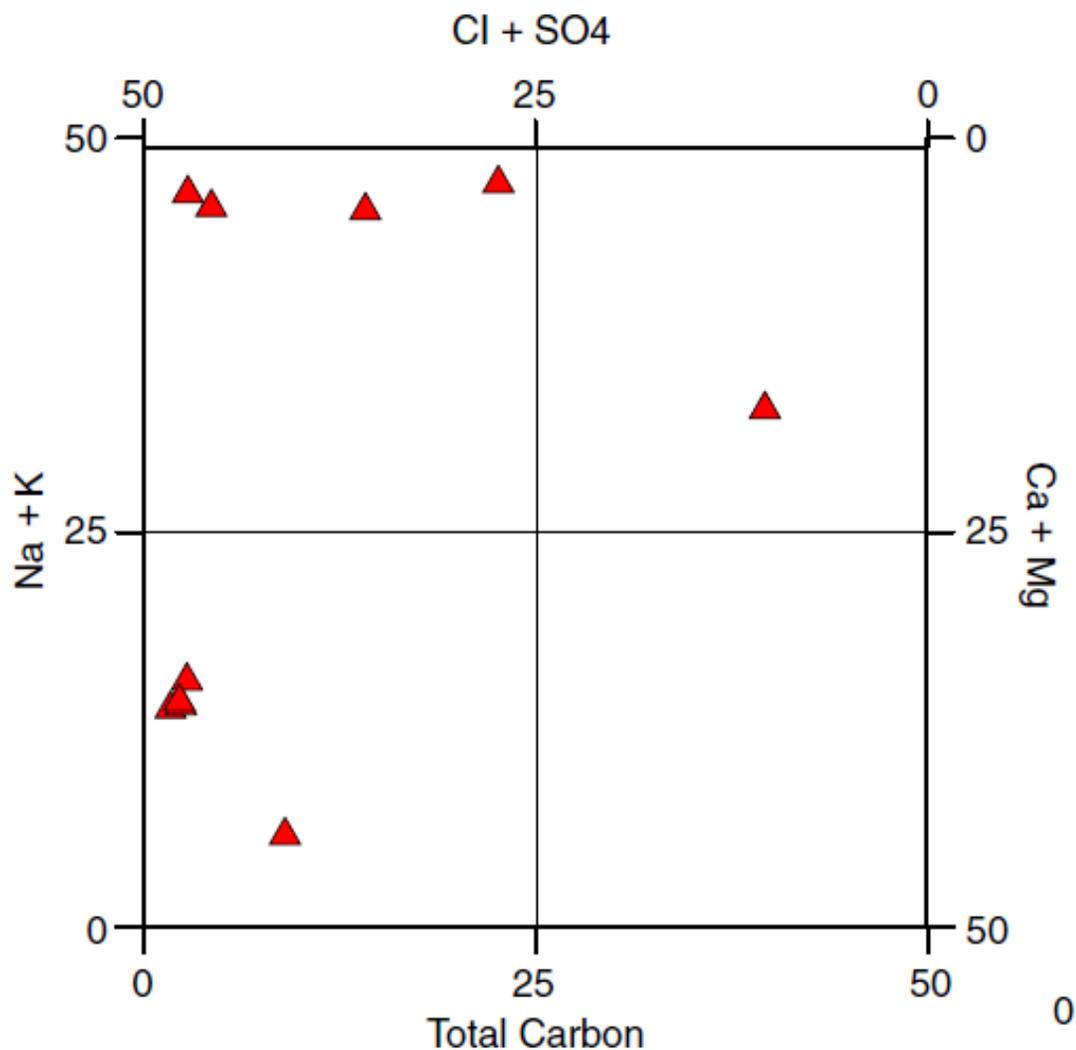


Figura 5. Composición química de los elementos mayores de las aguas termales en la zona del volcán Puracé (Representada en porcentaje respecto a la concentración total). Fuente Maldonado et al. 2017.

### 1.3. Hipótesis

Los ETR en las aguas ácidas/híper ácidas sulfatadas en sistemas hidrotermales volcánicos tienen diferentes patrones. Se espera que en el volcán Puracé las aguas sulfatadas sean empobrecidas en ETRL como ha sido observado en otros sistemas volcánicos hidrotermales de Colombia.

## **1.4. Objetivo general**

Caracterizar el comportamiento geoquímico de los ETR disueltos en las aguas ácidas del sistema hidrotermal del volcán Puracé (Colombia) y comparar con las aguas ácidas en los sistemas volcánicos hidrotermales colombianos del Nevado del Ruiz y Azufral.

### **1.4.1. Objetivos específicos**

1. Caracterizar los elementos mayores disueltos en las aguas.
2. Identificar el comportamiento geoquímico de los ETR en las aguas del Puracé.
3. Comparar el comportamiento geoquímico de los ETR disueltos en las aguas del sistema volcánico–hidrotermal del Puracé con los otros sistemas volcánicos hidrotermales colombianos ya estudiados (Volcanes del Nevado del Ruiz y Azufral en Colombia).
4. Reconstruir la composición química de las muestras de aguas termales del Puracé empobrecidas en ETRL, antes de la precipitación de minerales secundarios.

## Capítulo 2

### 2. Métodos y materiales

Durante el periodo de Febrero a Octubre del 2013 se muestrearon 5 fuentes termales en el volcán Puracé a lo largo del tiempo dando un total de 33 muestras: Pozo Azul (22/Mar-31/Oct), Hornos 3 (22/Mar-31/Oct), Hornos 7 (22/Mar-31/Oct), La mina (02/Feb-30/Oct) y La mina 1 (16/May-30/Oct).

Las aguas que se analizaron en el presente estudio fueron muestreadas gracias a una colaboración con el Servicio Geológico Colombiano, en particular con la M. en Ciencias Luisa Fernanda Meza Maldonado.

Temperatura, potencial redox (Eh) y conductividad eléctrica se midieron en campo con un medidor multiparamétrico Thermo Scientific Orión. El pH fue medido en campo y también calculado con el software PHREEQC mediante la base de datos WATEQ4F (Parkhurst & Appelo 2010). Considerando que las mediciones de pH fueron realizadas con un medidor calibrado con soluciones de pH 4, 7 y 10, elegimos usar el pH calculado con el software PHREEQC, calculando la cantidad de  $H^+$  a partir del balance de carga (Varekamp, 2015). Las diferencias entre el valor calculado y el valor de pH medido en campo en la mayoría de las muestras es inferior al 15% (Figura 6).

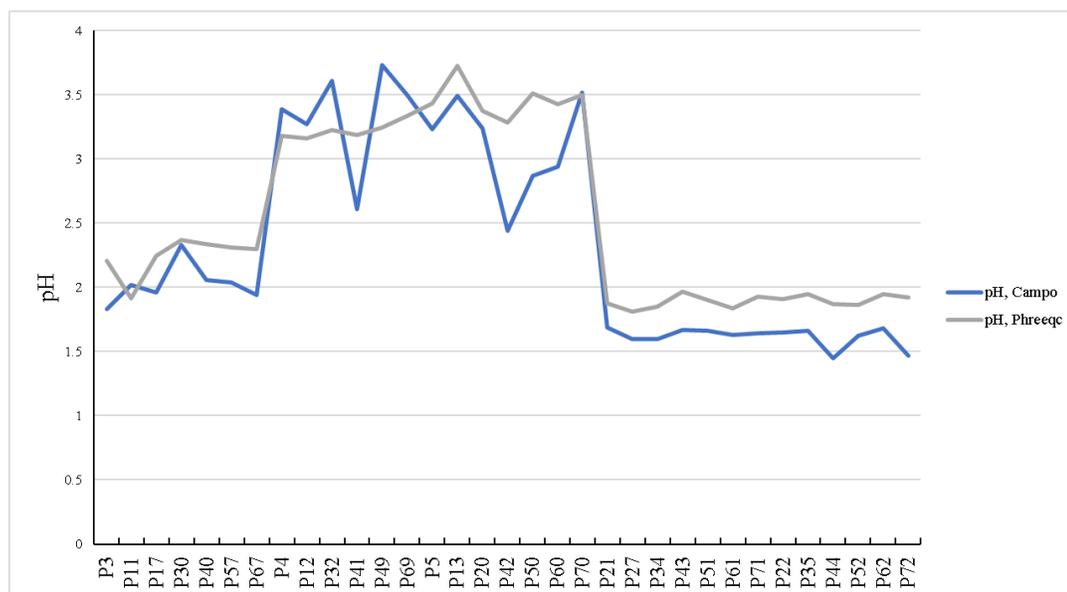


Figura 6. Gráfica comparativa entre pH de campo y pH calculado con PHREEQC de las 33 muestras termales del Puracé.

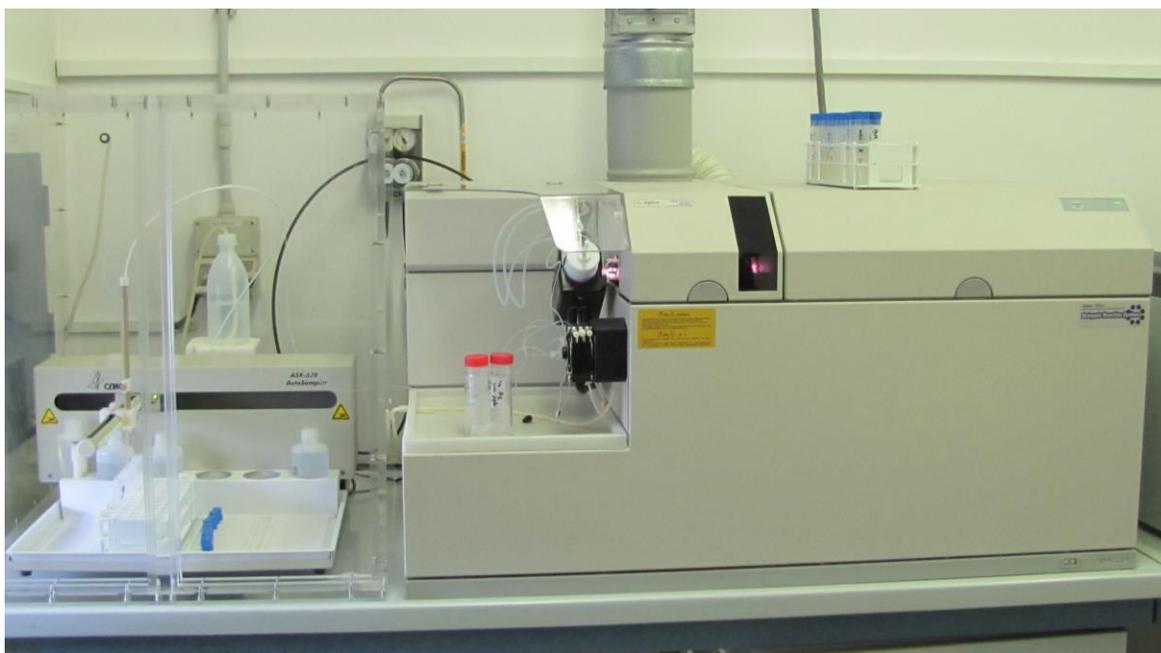
Las aguas muestreadas para analizar los cationes mayores y las trazas fueron filtradas con filtros MILLIPORE (diámetro de los poros  $0.45\ \mu\text{m}$ ) y almacenadas en botellas de Nalgene de 100 ml. Las aguas para analizar los aniones fueron filtradas con filtros MILLIPORE (diámetro de los poros  $0.45\ \mu\text{m}$ ) y almacenadas en botellas de Nalgene de 50 ml.

Los análisis de las aguas fueron realizados en el “Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia” (Italia). Los cationes (Na, K, Mg y Ca) fueron analizados con un cromatógrafo iónico Dionex (Figura 7) equipado con una columna CS-12A, mientras que para los aniones (Cl y  $\text{SO}_4$ ) se utilizó un cromatógrafo iónico Dionex equipado con una columna AS14-SC. La cromatografía iónica (IC) es una técnica analítica utilizada para la determinación de los principales componentes en forma iónica en muestras acuosas. El método analítico se basa en el intercambio iónico entre una fase móvil constituida por el eluyente, que transporta la muestra, y una fase estacionaria en estado sólido (resinas de intercambio iónico). El cromatógrafo se calibró con mezclas multielementales, obtenidas por dilución gravimétrica de una mezcla original preparada con soluciones estándar certificadas. Se utilizaron al menos 6 niveles de calibración con diferentes concentraciones para construir las curvas de calibración.



Figura 7. Cromatógrafo iónico Dionex. Fuente: sitio web del Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (Palermo).

Los ETR, Fe, Al, Mn y Ba fueron analizados mediante espectrómetro de masas Q-ICP-MS (Agilent 7500) equipado con un auto sampler (ASX-500, Cetac), un nebulizador Micromist, una cámara de pulverización de doble paso Scott, una bomba peristáltica de tres canales y un sistema de reacción Octopole para eliminar interferencias de masas poliatómicas e isótopos isobáricos (Figura 8). La exactitud de los datos se evaluó analizando los materiales de referencia SPS-SW1, SPS-SW2 y SLRS-4, generalmente  $< 5\%$ . Cada medición representa el promedio de 5 réplicas. La recta de calibración se preparó a través de la dilución de soluciones estándares multielementales, tomando en cuenta 11 puntos de calibración. La variación de sensibilidad del ICP-MS durante la medición fue monitoreada utilizando como estándar interno una solución con una concentración de  $8 \mu\text{g l}^{-1}$  de  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{115}\text{In}$  y  $^{185}\text{Re}$ . Dos enjuagues de 60 segundos se realizaron para reducir la interferencia de la memoria entre las muestras, el primero con una solución de 0.5% HCl y 2% de  $\text{HNO}_3$  y el segundo con una solución de 2% de  $\text{HNO}_3$ .



**Figura 8. Espectrómetro de masas Q-ICP-MS. Fuente: sitio web del Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (Palermo).**

## 2.1. Normalización

Los ETR son un claro ejemplo del efecto Oddo Harkins que se presenta en todos los elementos. Este efecto se refiere a la abundancia relativa entre los elementos en el universo; los que tienen número atómico impar tienen un protón que no se empareja con otro, de esta forma las probabilidades de aceptar otro protón son mayores, por ello su número atómico se incrementa lo que genera un nuevo elemento, al contrario en los elementos con un número atómico par los protones se encuentran emparejados. Este comportamiento se visualiza en un efecto de “diente de sierra” al graficar las concentraciones de los ETR (Figura 10). Para eliminar este efecto se suelen normalizar los datos dividiéndolos entre un estándar de referencia, entre los más comúnmente usados son el Post Archean Australian Shale (PAAS) y la condrita promedio (Figura 9).

En la Figura 10 se presenta la muestra “P3 Pozo Azul” para ejemplificar el efecto Oddo Harkins. En azul las concentraciones de los ETR sin normalizar y en rojo las concentraciones de ETR normalizadas al PAAS. El efecto “diente de sierra” observado en la concentración no normalizada, se suaviza con la normalización permitiendo una mejor comparación con otros análisis de ETR.

Elemento	PAAS	Condrita
La	38	0.367
Ce	80	0.957
Pr	8.9	0.137
Nd	32	0.711
Sm	5.6	0.231
Eu	1.1	0.087
Gd	4.7	0.306
Tb	0.77	0.058
Dy	4.4	0.381
Ho	1	0.085
Er	2.9	0.249
Tm	0.4	0.036
Yb	2.8	0.248
Lu	0.43	0.038

Figura 9. Concentraciones en ppm de ETR en diversos materiales estandares. Fuente McLennan, 1980.

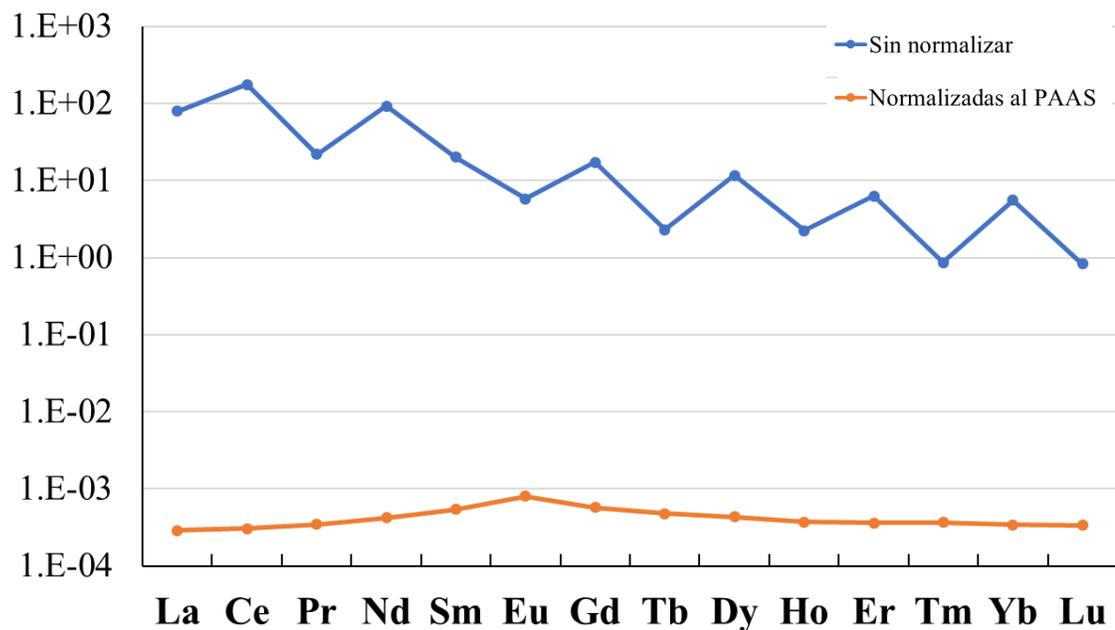


Figura 10. Grafica comparativa del efecto Oddo Harkins en la muestra "P3 Pozo Azul" sin normalizar y normalizada al PAAS.

## Capítulo 3

---

### 3. Resultados

#### 3.1. Elementos mayores y menores disueltos

Las 33 muestras analizadas en 5 puntos de muestreo, están caracterizadas por tener valores de pH entre 1.8 y 3.7, Eh entre 74.2 y 326 mV, temperatura entre los 42 y 90 °C así como STD entre 1 y 5.6 g l<sup>-1</sup> (Tabla 1). Los aniones dominantes son Cl y SO<sub>4</sub> (relación molar Cl/SO<sub>4</sub> entre 0.03 y 1.96) y el catión dominante es el Na (0.45 a 27.5 mmol l<sup>-1</sup>) con excepción del sitio “Pozo Azul” donde el Al es el dominante (1.77 a 4.68 mmol l<sup>-1</sup>). Se identifican 3 grupos de aguas distinguiéndolos entre sí por su pH y por las concentraciones de los elementos mayores (Figura 11, Figura 12 y Figura 13).

El grupo 1 conformado por las muestras de Pozo Azul (Figura 11) se caracteriza por valores de pH entre 1.9 y 2.3, temperatura entre 82 y 89 °C, STD de 1 a 2 g l<sup>-1</sup>. Al es el catión principal (1.77 a 4.68 mmol l<sup>-1</sup>), SO<sub>4</sub> el anión dominante (8.7 a 20.12 mmol l<sup>-1</sup>). Na y Fe poseen concentraciones similares (0.45 a 1.04 mmol l<sup>-1</sup> y 0.98 a 1.36 mmol l<sup>-1</sup> respectivamente). La relación molar Cl/ SO<sub>4</sub> es menor a 0.06.

El grupo 2 conformado por las muestras de Hornos 3 y Hornos 7 (Figura 12) se caracteriza por valores de pH entre 3.1 y 3.7, temperatura entre 79 y 82 °C, STD de 2.07 a 2.18 g l<sup>-1</sup>. Na es el catión principal (26 a 27 mmol l<sup>-1</sup>), Cl el anión dominante (15.7 a 16.6 mmol l<sup>-1</sup>). En este grupo la relación Cl/ SO<sub>4</sub> es de 1.9. Los valores de Al, Fe y Mn son los más bajos relacionados a los otros grupos, con concentraciones de 0.013 a 0.02 mmol l<sup>-1</sup> para Al, 0.0005 a 0.008 mmol l<sup>-1</sup> para Fe y 0.014 a 0.015 mmol l<sup>-1</sup> para Mn.

El grupo 3 conformado por las muestras de La Mina y La Mina 1 (Figura 13) se caracteriza por valores de pH entre 1.8 y 1.9, temperatura entre 42 y 53 °C, STD de 4.4 a 5.6 g l<sup>-1</sup>. Na y Mg son los cationes más abundantes (10.9 a 13.6 mmol l<sup>-1</sup> y 10.7 a 13.4 mmol l<sup>-1</sup> respectivamente), Al, Fe y Mn presentan concentraciones más altas respecto al grupo 1 y 2 con concentraciones de 4.02 a 5.44 mmol l<sup>-1</sup> para Al, 0.99 a 1.34 mmol l<sup>-1</sup> para Fe y 0.21 a 0.27 mmol l<sup>-1</sup> para Mn, Cl y SO<sub>4</sub> son los aniones dominante con concentraciones mayores de 30.93 y 35.22 mmol l<sup>-1</sup> respectivamente, la relación Cl/ SO<sub>4</sub> es de 0.8.

Debido a que las variaciones de los elementos mayores en el tiempo son poco significativas y estas no son el objeto del estudio, se elaboró los promedios de las concentraciones a lo largo del tiempo para cada

sitio de muestreo, de esta manera se facilitó la comparación entre sitios y permitió discutir el proceso que determinó la diferente distribución de los ETR entre los sitios de muestreo (Figura 14).

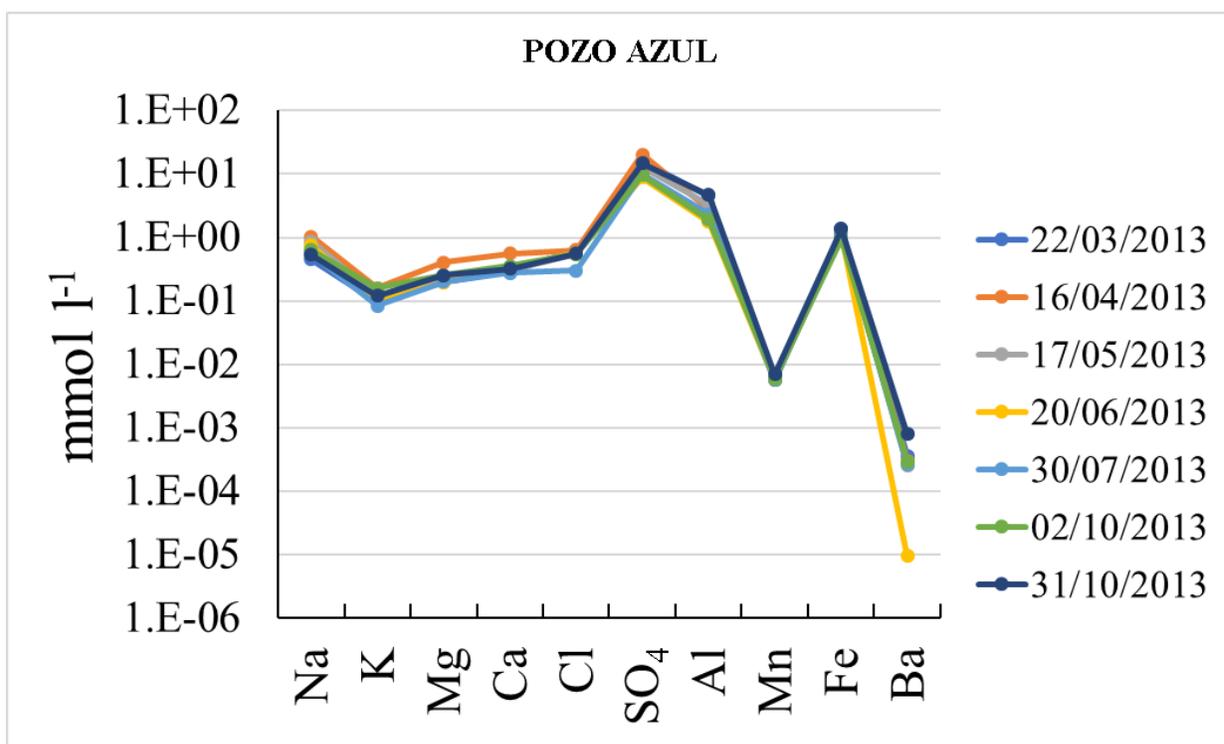


Figura 11. Elementos mayores y menores del Grupo 1.

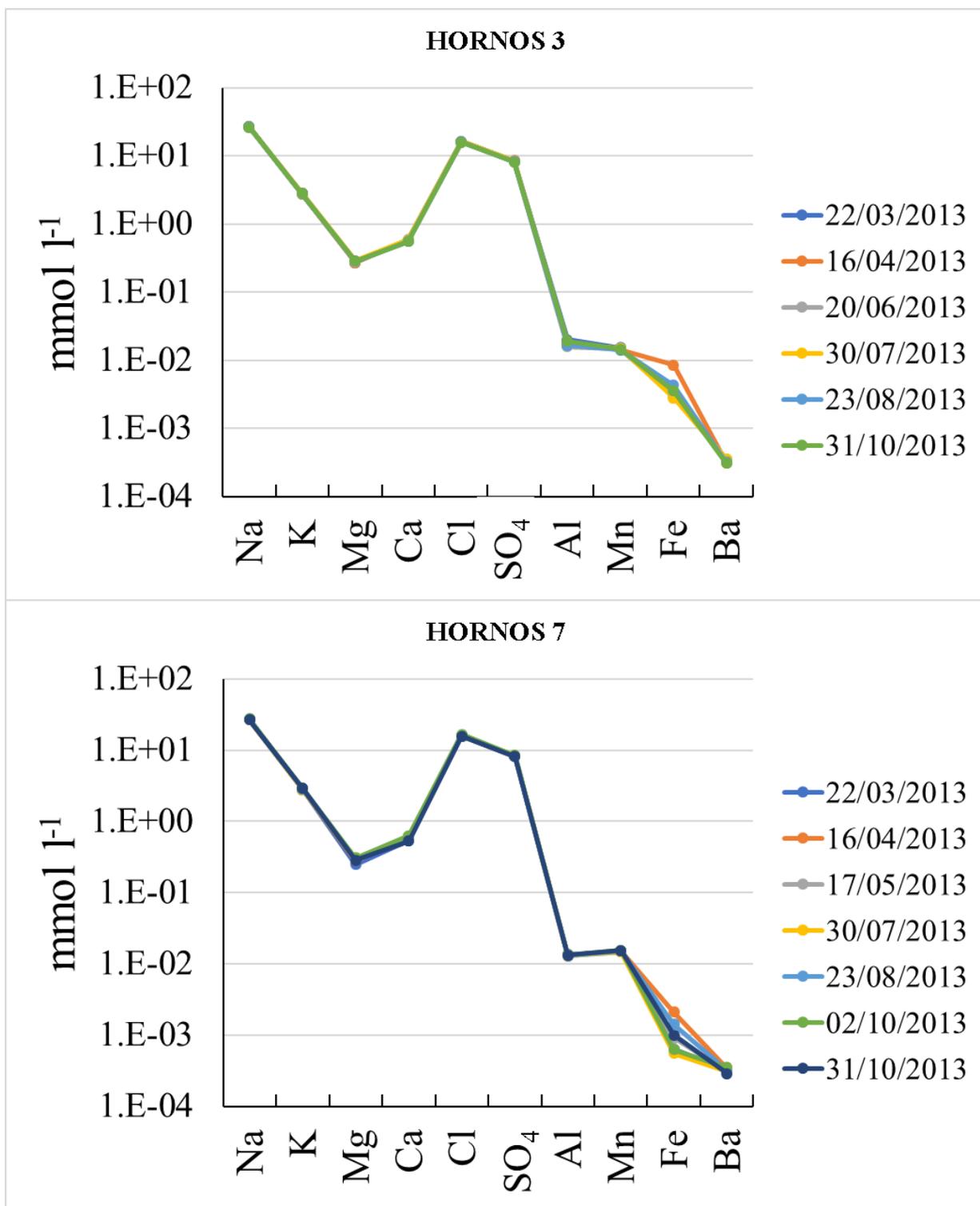


Figura 12. Elementos mayores y menores del Grupo 2.

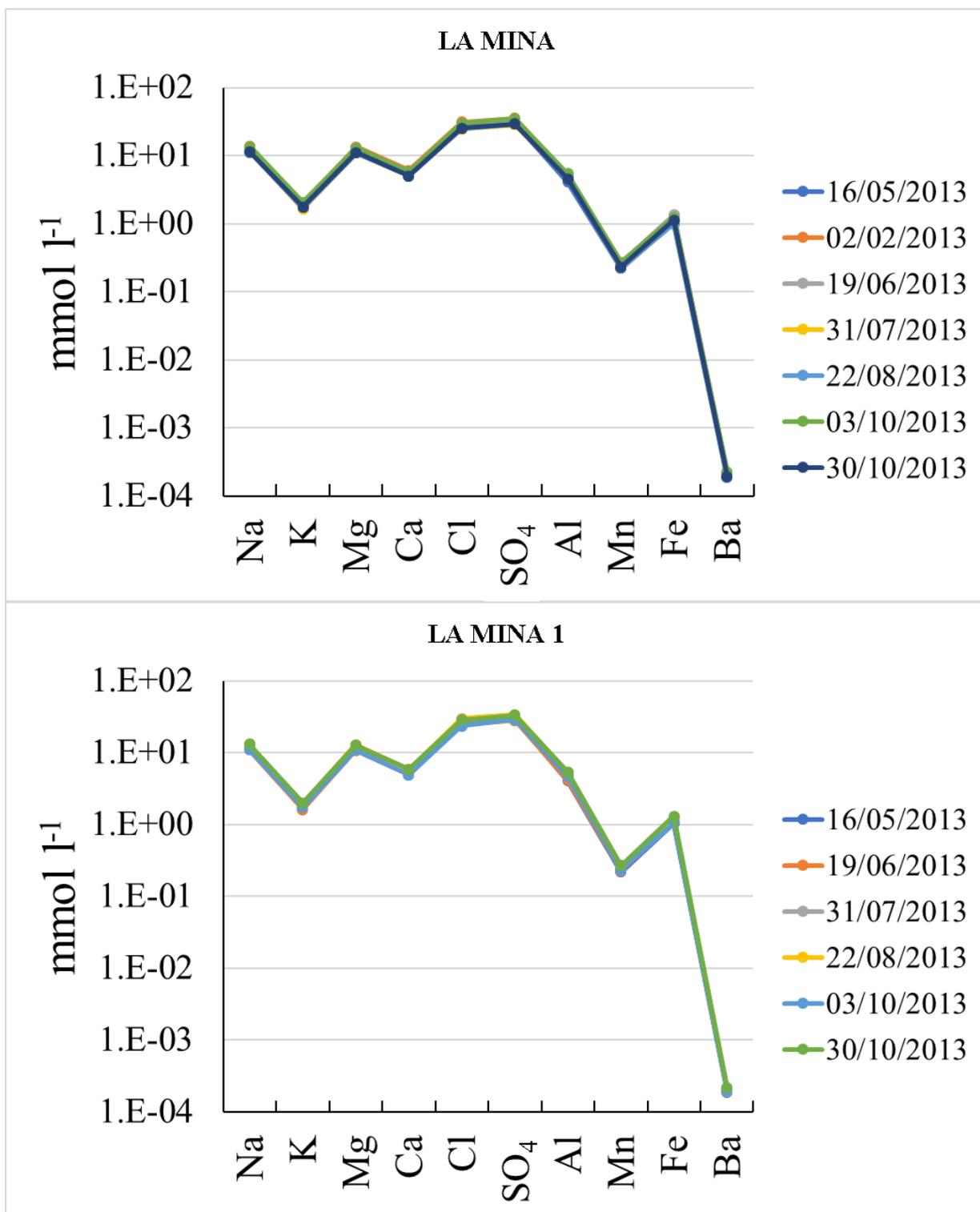


Figura 13. Elementos mayores y menores del Grupo 3.

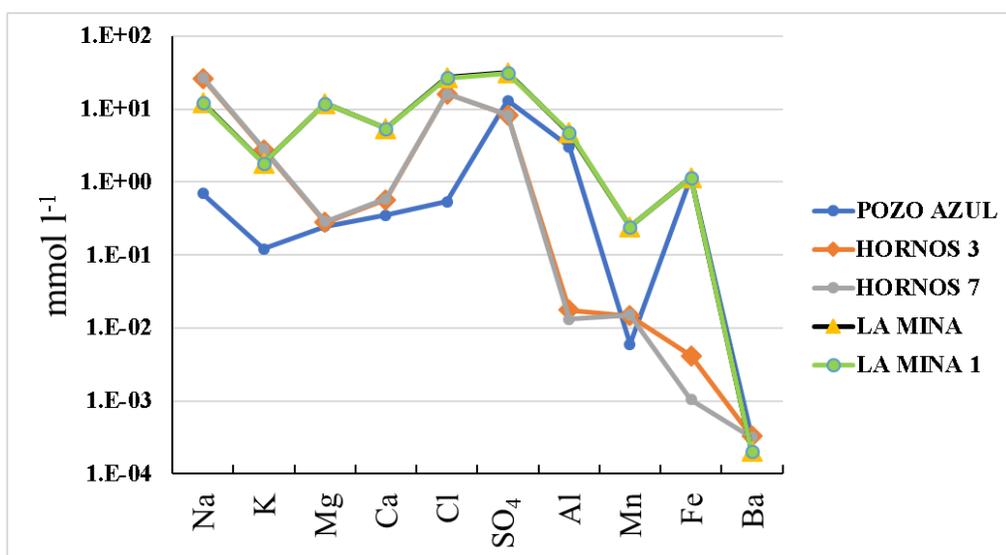


Figura 14. Concentraciones promedio de los elementos mayores y menores.

Tabla 1. Elementos mayores y menores, parametros fisicoquimicos y coordenadas geograficas de las muestras del volcán Puracé.

Grupo	Muestra	No. Muestra	pH en campo	pH en Phreeqc	T (°C)	Eh	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO <sub>4</sub>	Al	Mn	Fe	Ba	Coordenadas
Grupo 1	POZO AZUL	P3	1.83	2.21	87.1	204.9	0.45	0.10	0.20	0.29	0.62	15.77	4.53	5.7E-03	1.36	3.6E-04	
		P11	2.02	1.92	85.7	196.9	1.04	0.16	0.41	0.56	0.63	20.12	2.83	5.7E-03	1.10	3.1E-04	Latitud
		P17	1.96	2.24	82.8	174.6	0.88	0.12	0.22	0.31	0.56	13.07	3.33	5.9E-03	1.14	2.6E-04	2° 16' 40.827" N
		P30	2.33	2.37	87.5	151.7	0.76	0.10	0.20	0.33	0.57	8.77	1.77	5.6E-03	1.11	9.7E-06	Longitud
		P40	2.06	2.34	83.4	227.1	0.56	0.09	0.20	0.28	0.30	9.88	2.30	5.7E-03	1.10	2.7E-04	76° 28' 21.186" W
		P57	2.04	2.31	89.5	181	0.63	0.16	0.26	0.36	0.55	9.65	1.90	6.0E-03	0.98	2.9E-04	
		P67	1.94	2.30	87.0	181	0.54	0.12	0.26	0.32	0.56	14.86	4.68	7.0E-03	1.36	7.9E-04	
Grupo 2	HORNOS 3	P4	3.39	3.18	80.6	230.3	26.69	2.78	0.27	0.58	16.30	8.40	2.0E-02	1.5E-02	3.1E-03	3.5E-04	
		P12	3.27	3.16	80.6	216	26.64	2.75	0.27	0.58	16.10	8.45	1.8E-02	1.4E-02	8.4E-03	3.1E-04	Latitud
		P32	3.61	3.22	80.5	192.1	26.36	2.75	0.28	0.58	16.12	8.23	1.6E-02	1.5E-02	3.0E-03	3.5E-04	2° 18' 1.727" N
		P41	2.61	3.18	79.3	250.1	26.50	2.81	0.29	0.58	16.21	8.35	1.7E-02	1.5E-02	2.8E-03	3.5E-04	Longitud
		P49	3.73	3.24	80.7	249.1	26.38	2.77	0.28	0.55	16.00	8.27	1.7E-02	1.4E-02	4.3E-03	3.2E-04	76° 29' 42.553" W
		P69	3.50	3.33	80.8	243	26.02	2.79	0.28	0.56	15.77	8.08	1.9E-02	1.5E-02	3.5E-03	3.1E-04	
	HORNOS 7	P5	3.23	3.43	81.2	237.4	27.00	2.79	0.25	0.54	15.92	8.26	1.3E-02	1.5E-02	6.4E-04	3.1E-04	
		P13	3.49	3.72	80.1	222.6	26.96	2.85	0.28	0.61	15.89	8.16	1.3E-02	1.5E-02	2.1E-03	3.3E-04	Latitud
		P20	3.24	3.38	80.1	301.9	26.91	2.80	0.29	0.63	16.10	8.35	1.3E-02	1.5E-02	9.1E-04	3.1E-04	2° 18' 1.700" N
		P42	2.44	3.29	80.2	257.5	26.85	2.80	0.30	0.61	16.32	8.38	1.3E-02	1.5E-02	5.5E-04	3.1E-04	Longitud
Grupo 3	LA MINA	P50	2.87	3.51	81.1	326.2	26.80	2.85	0.30	0.58	16.02	8.22	1.3E-02	1.5E-02	1.4E-03	3.2E-04	76° 29' 42.225" W
		P60	2.94	3.43	82.0	248	27.51	2.93	0.31	0.63	16.62	8.47	1.3E-02	1.5E-02	6.3E-04	3.5E-04	
		P70	3.52	3.50	80.7	248	26.57	2.93	0.29	0.54	15.75	8.21	1.3E-02	1.5E-02	1.0E-03	2.9E-04	
		P21	1.69	1.87	43.1	74.2	11.55	1.69	11.4	5.24	25.72	29.95	4.07	0.22	1.02	1.9E-04	
P27		1.60	1.81	44.3	179	13.68	1.98	13.4	6.06	30.94	35.22	4.83	0.26	1.32	2.1E-04	Latitud	
P34		1.60	1.85	43.7	84.5	12.76	1.88	12.6	5.70	28.86	33.01	4.78	0.27	1.34	2.2E-04	2° 21' 15.322" N	
P43		1.67	1.97	45.2	307	11.66	1.65	10.9	4.99	24.49	28.41	4.68	0.22	1.01	1.8E-04	Longitud	
LA MINA 1	P51	1.66	1.90	42.2	249.1	11.18	1.72	10.9	5.01	25.11	29.05	4.49	0.22	1.00	1.8E-04	76° 25' 18.170" W	
	P61	1.63	1.84	43.5	179	13.35	2.06	13.0	5.78	29.84	34.88	5.44	0.27	1.25	2.3E-04		
	P71	1.64	1.93	46.0	179	11.30	1.77	11.0	5.05	25.18	29.01	4.59	0.23	1.13	1.9E-04		
	P22	1.65	1.91	53.6	77.7	11.60	1.70	11.5	5.24	25.52	29.85	4.03	0.22	1.05	1.9E-04		
	P35	1.66	1.95	49.0	78.8	10.92	1.61	10.8	4.92	24.07	27.98	4.16	0.23	1.08	2.0E-04	Latitud	
	P44	1.45	1.87	46.8	246.6	13.08	1.93	12.8	5.82	29.26	33.45	5.12	0.25	1.16	1.9E-04	2° 21' 15.367" N	
	P52	1.62	1.87	49.3	253.8	13.10	1.95	12.9	5.80	29.94	33.86	5.27	0.26	1.21	2.1E-04	Longitud	
P62	1.68	1.95	47.1	164	11.15	1.74	10.9	4.91	23.53	29.16	4.67	0.23	1.04	2.0E-04	76° 25' 17.794" W		
P72	1.47	1.92	50.7	164	13.03	2.00	12.8	5.90	28.74	33.13	5.40	0.27	1.32	2.2E-04			

La concentración de los elementos es en mmol l<sup>-1</sup>. El sistema de coordenadas geografico es GCS\_MAGNA con un Datum D\_MAGNA.

### 3.2. Tierras raras disueltas

Las concentraciones totales de ETR disueltas en las aguas del sistema volcánico-hidrotermal del Puracé están en un intervalo entre 3.0 y 280.6 partes por billón (ppb) (Tabla 2). Graficando las concentraciones de ETR versus los valores de pH se observa una relación lineal donde las concentraciones de ETR aumentan al disminuir los valores de pH. Graficando las concentraciones de ETR vs STD se observa que los altos contenidos de ETR se encuentran junto con los valores más altos de STD (Figura 15).

Las concentraciones de ETR disueltas en aguas fueron normalizadas al PAAS para poder evaluar los diferentes comportamientos de ETR a lo largo del tiempo y entre las diferentes fuentes hidrotermales

Se identifican 3 grupos de aguas con diferente comportamiento de los ETR, coincidentes con los grupos previamente identificados con la distribución de los elementos mayores:

1. Grupo 1 formado por "Pozo Azul", patrones con un ligero agotamiento en ETRL (Figura 16)
2. Grupo 2 compuesto por las muestras de "Hornos 3" y "Hornos 7", patrones con fuerte agotamiento en ETRL y de menor cantidad en ETRM (Figura 17)
3. Grupo 3 formado por "La Mina" y "La Mina 1", patrones lineales de ETR (Figura 18).

Los ETR disueltos en las aguas se normalizan también a las concentraciones promedio de ETR en la roca magmática local (andesita) reportadas por Droux (1996). La razón de normalizar a la roca local es para evaluar posibles procesos de interacción agua-roca. Desafortunadamente Droux no analizó Pr, Tb, Ho y Tm, razón por la cual estos elementos no se normalizan y no aparecen en la gráfica. De manera general, el patrón de los ETR normalizadas al PAAS y a las rocas locales son muy similares.

Los patrones de ETR no muestran grandes variaciones a lo largo del tiempo en los sitios de muestreo. Considerando que el objetivo del estudio es identificar los principales procesos de interacción agua-roca que fraccionan los ETR, se utilizan los promedios de concentración de ETR de cada sitio estudiado para comparar más fácilmente y discutir el diferente comportamiento geoquímico de los elementos entre los sitios de muestreo (Figura 19 y Figura 20).

Las Figuras Figura 19 y Figura 20, relativas a las concentraciones de ETR promedio (en cada sitio de muestreo) normalizadas al PAAS y a la roca local (andesita), identifican claramente que Hornos 3 y Hornos 7 tienen un fuerte empobrecimiento en ETRL y ETRM.

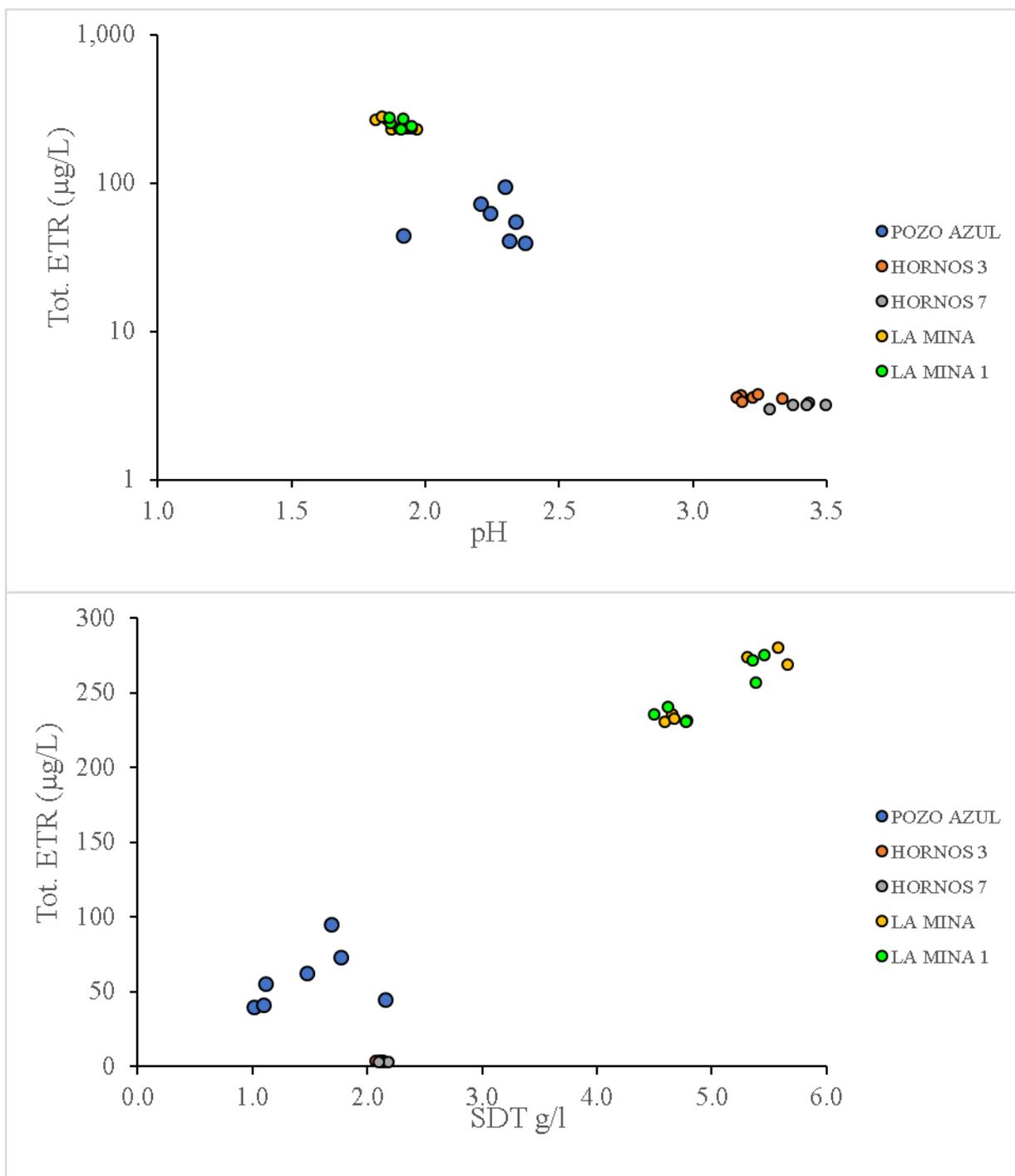


Figura 15. Graficas de concentración total de ETR en las muestras del volcán Puracé vs pH y STD.

Tabla 2. Concentración de ETR en las muestras del volcán Puracé.

Grupo	Muestra	No. Muestra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Grupo 1	POZO AZUL	P3	79.2	176	21.8	93.2	20.1	5.8	17.3	2.3	11.8	107	2.2	6.3	0.86	5.57	0.83
		P11	34.8	86.6	13.1	62.4	14.7	4.4	12.9	1.8	9.3	90	1.8	5.0	0.69	4.42	0.66
		P17	59.4	143	18.5	81.7	18.4	5.3	15.7	2.1	11.0	104	2.2	6.0	0.81	5.26	0.78
		P30	27.7	66.2	9.6	48.2	13.7	4.2	12.6	1.9	10.1	106	2.0	5.8	0.81	5.21	0.77
		P40	50.6	115	15.6	68.9	17.3	5.0	15.7	2.1	11.0	108	2.1	6.0	0.87	5.28	0.80
		P57	26.3	67.5	10.1	49.4	13.1	3.9	13.1	1.9	10.9	111	2.3	6.5	0.92	5.94	0.86
		P67	94.0	228	28.2	116.2	25.7	7.2	21.9	3.1	16.5	154	3.2	8.8	1.23	8.11	1.23
Grupo 2	HORNOS 3	P4	0.32	0.99	0.14	0.66	0.21	0.17	0.79	0.24	1.98	26.2	0.45	1.30	0.18	1.14	0.17
		P12	0.28	0.82	0.12	0.59	0.20	0.15	0.76	0.23	1.85	25.6	0.43	1.26	0.17	1.10	0.16
		P32	0.25	0.72	0.11	0.48	0.17	0.15	0.68	0.23	1.89	26.7	0.44	1.24	0.17	1.07	0.16
		P41	0.17	0.54	0.08	0.39	0.12	0.14	0.67	0.21	1.67	25.6	0.38	1.11	0.15	0.97	0.13
		P49	0.23	0.73	0.11	0.69	0.34	0.20	0.94	0.27	2.09	26.5	0.49	1.28	0.18	1.12	0.17
		P69	0.32	0.93	0.15	0.61	0.19	0.15	0.73	0.22	1.80	25.2	0.42	1.20	0.16	1.04	0.15
		P70	0.11	0.24	0.03	0.18	0.12	0.16	0.70	0.23	1.89	24.8	0.44	1.25	0.17	1.07	0.16
	HORNOS 7	P13	0.13	0.28	0.04	0.24	0.14	0.16	0.72	0.23	1.86	25.4	0.43	1.26	0.17	1.07	0.16
		P20	0.12	0.26	0.04	0.22	0.13	0.13	0.67	0.21	1.79	24.2	0.40	1.17	0.17	0.99	0.15
		P42	0.10	0.23	0.03	0.19	0.11	0.14	0.63	0.20	1.77	22.4	0.40	1.12	0.15	0.98	0.15
		P50	0.11	0.27	0.05	0.27	0.16	0.15	0.72	0.22	1.86	23.8	0.43	1.14	0.16	0.98	0.16
		P60	0.11	0.27	0.04	0.21	0.12	0.15	0.62	0.22	1.79	24.0	0.43	1.14	0.17	1.05	0.15
		P60	0.11	0.27	0.04	0.21	0.12	0.15	0.62	0.22	1.79	24.0	0.43	1.14	0.17	1.05	0.15
		P70	0.11	0.28	0.06	0.21	0.16	0.14	0.66	0.23	1.83	24.0	0.40	1.17	0.16	1.03	0.15
Grupo 3	LA MINA	P21	260	558	66.1	270	55.5	14.8	53.5	7.39	38.6	386	7.38	20.0	2.59	15.9	2.26
		P27	303	652	76.9	313	63.1	16.9	61.1	8.47	43.8	449	8.37	22.7	2.95	18.2	2.60
		P34	309	668	78.2	316	64.9	17.3	61.7	8.59	44.2	461	8.51	23.0	2.94	18.3	2.62
		P43	256	577	66.0	261	55.7	14.0	53.1	7.68	39.0	371	7.64	20.0	2.68	16.4	2.36
		P51	261	594	67.5	264	56.1	14.0	52.6	7.75	39.4	378	7.62	19.9	2.68	16.5	2.41
		P61	325	669	84.0	317	69.4	17.4	62.8	9.54	48.4	467	9.49	24.3	3.33	20.7	2.99
		P71	266	547	68.8	279	56.5	14.3	52.9	7.56	39.0	384	7.58	20.9	2.68	16.5	2.37
	LA MINA 1	P22	260	557	66.2	270	54.7	14.6	52.8	7.37	37.9	382	7.26	19.8	2.58	15.7	2.23
		P35	267	574	67.4	272	55.8	14.7	53.1	7.34	38.3	397	7.28	19.4	2.56	15.8	2.27
		P44	282	642	73.6	290	61.7	15.6	58.4	8.53	43.2	415	8.50	22.5	2.97	18.4	2.69
		P52	307	688	79.6	310	65.8	16.6	62.1	8.96	46.6	441	9.01	23.8	3.19	19.5	2.86
		P62	280	575	72.3	270	59.1	15.1	54.3	8.15	41.8	399	8.11	20.7	2.76	17.9	2.60
		P62	280	575	72.3	270	59.1	15.1	54.3	8.15	41.8	399	8.11	20.7	2.76	17.9	2.60
		P72	311	643	80.4	322	66.9	16.8	61.8	8.97	45.7	450	8.89	24.0	3.14	19.2	2.77

Las unidades estan expresadas en nanomol l<sup>-1</sup>.

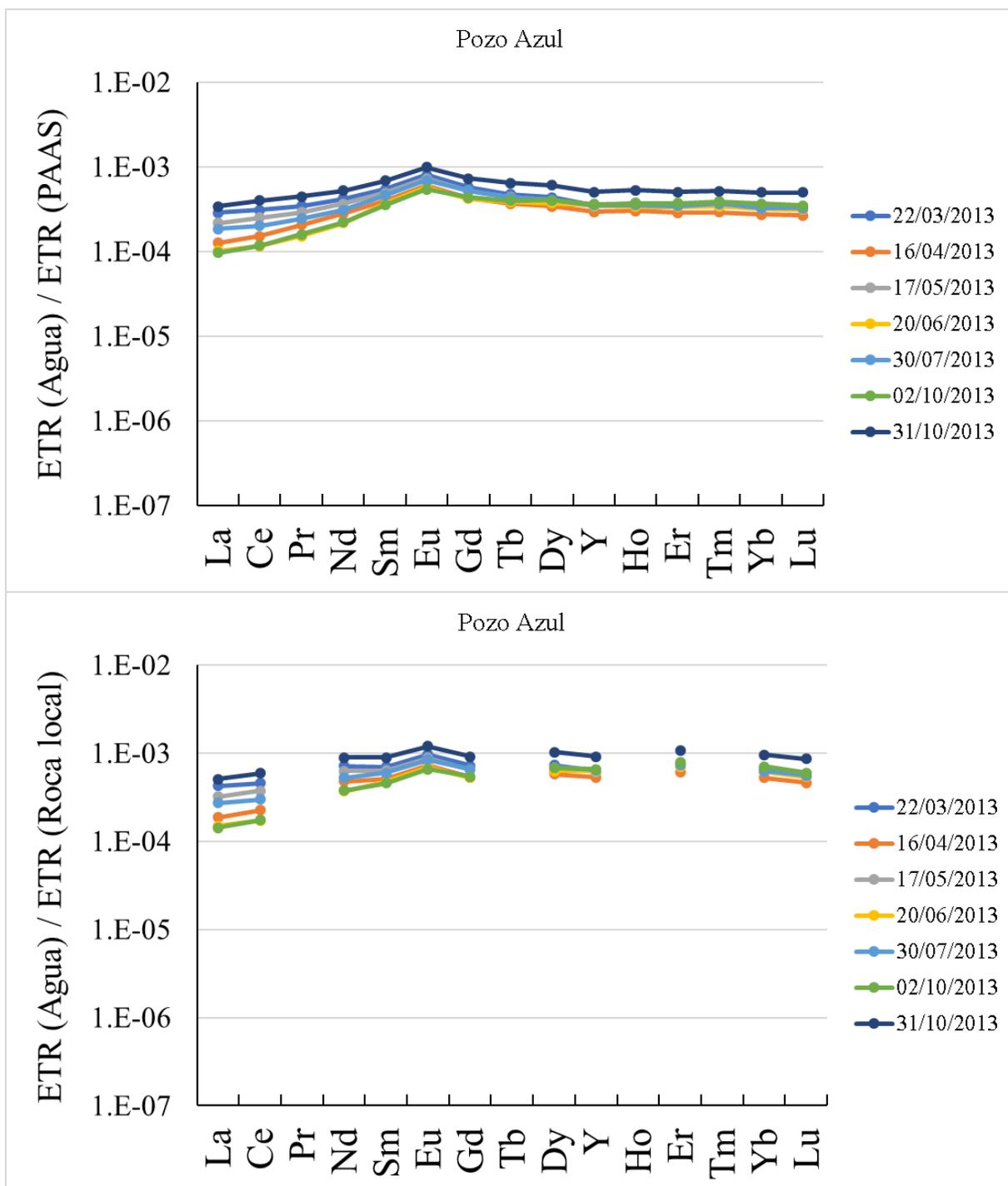


Figura 16. Concentraciones de ETR normalizadas al PAAS y a la Roca local del grupo 1.

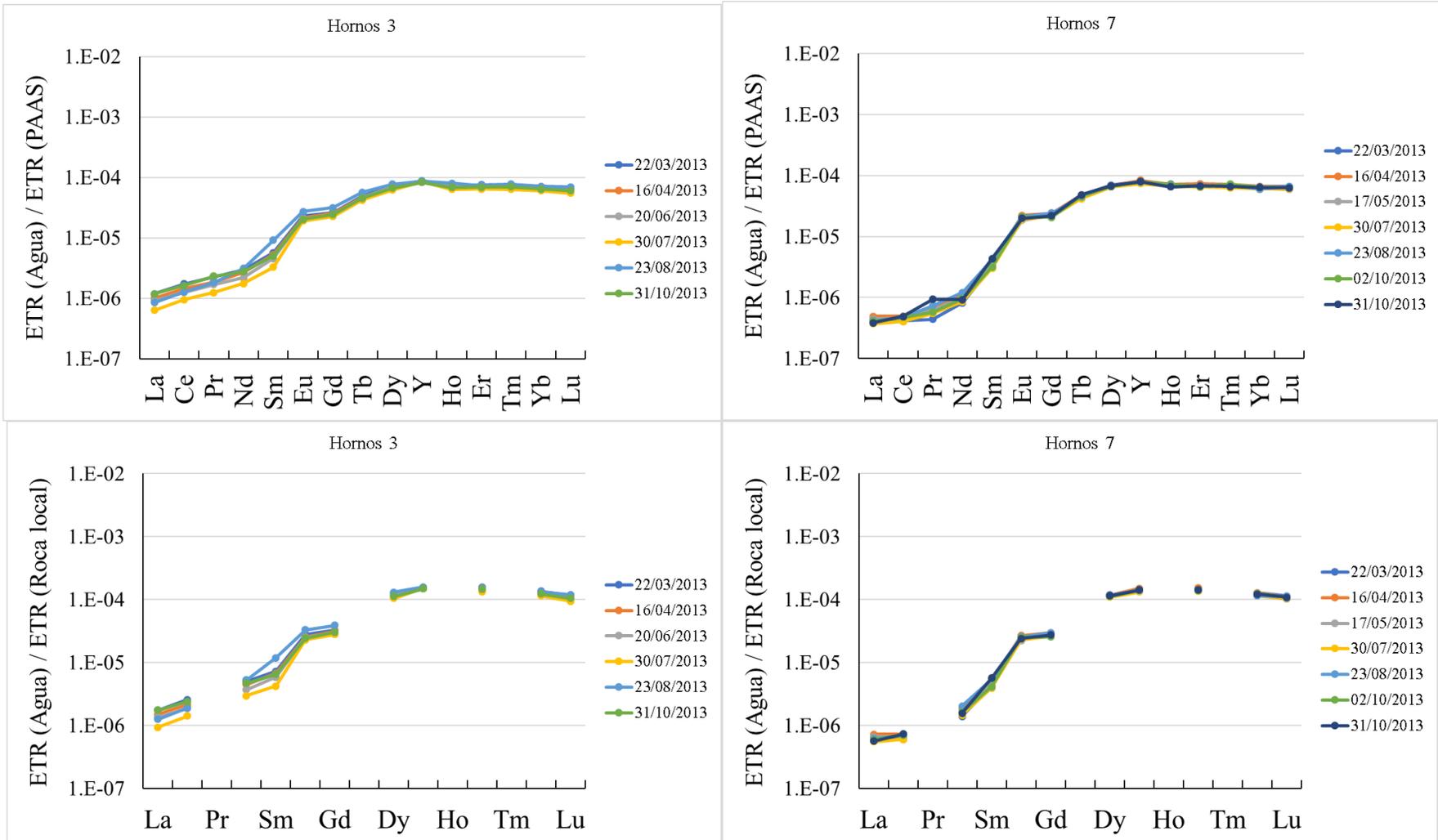


Figura 17. Concentraciones de ETR normalizadas al PAAS y a la Roca local del grupo 2.

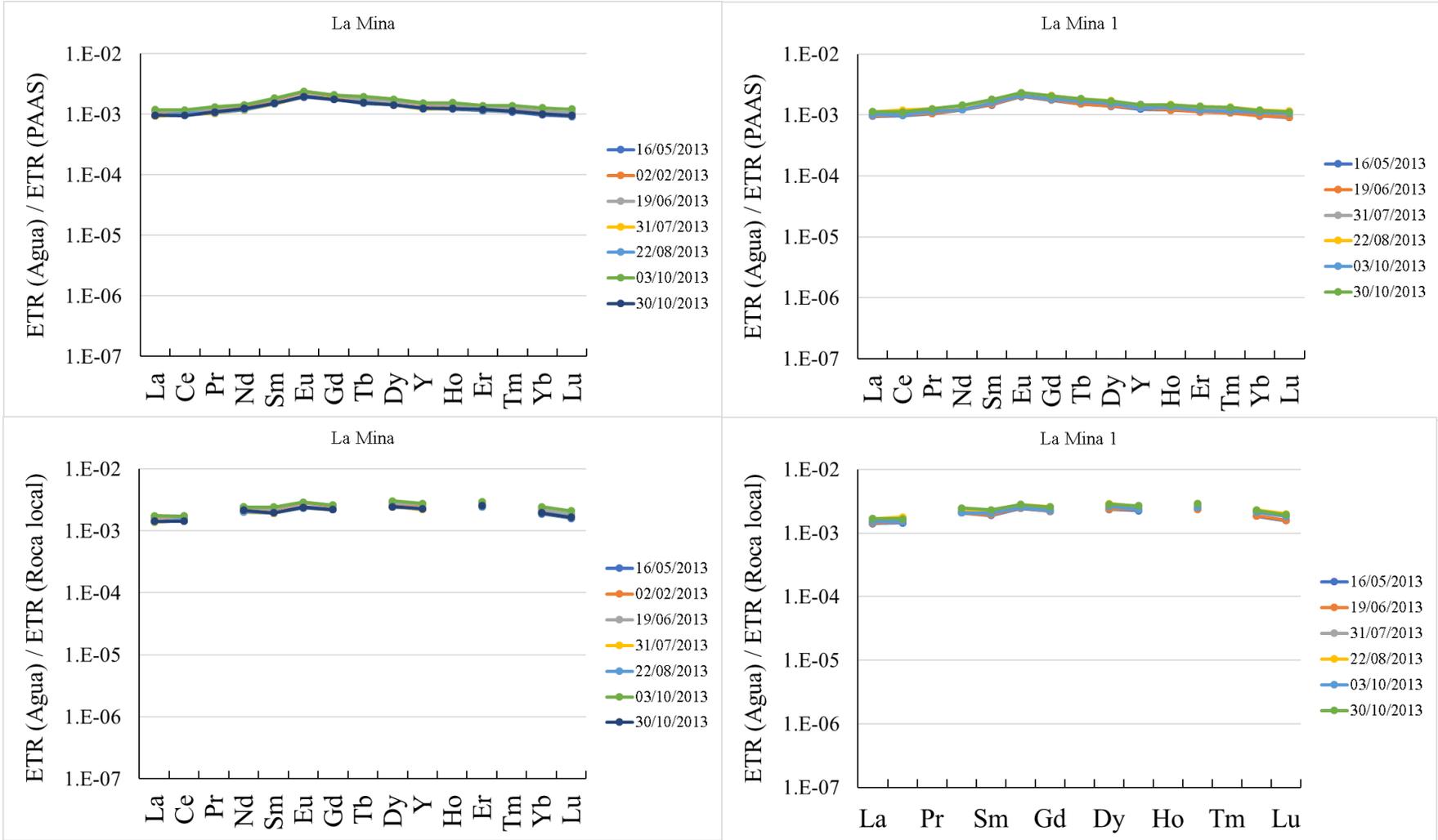


Figura 18. Concentraciones de ETR normalizadas al PAAS y a la Roca local del grupo 3.

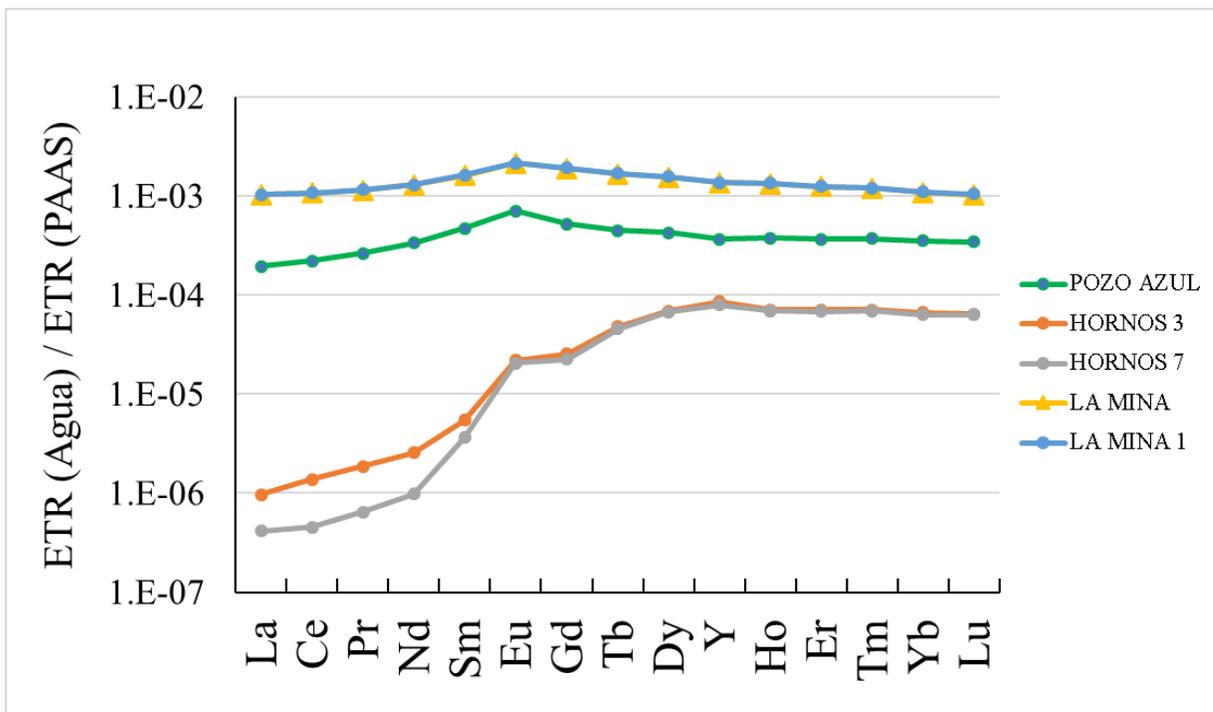


Figura 19. Concentración promedio de ETR normalizadas al PAAS en el volcán Puracé.

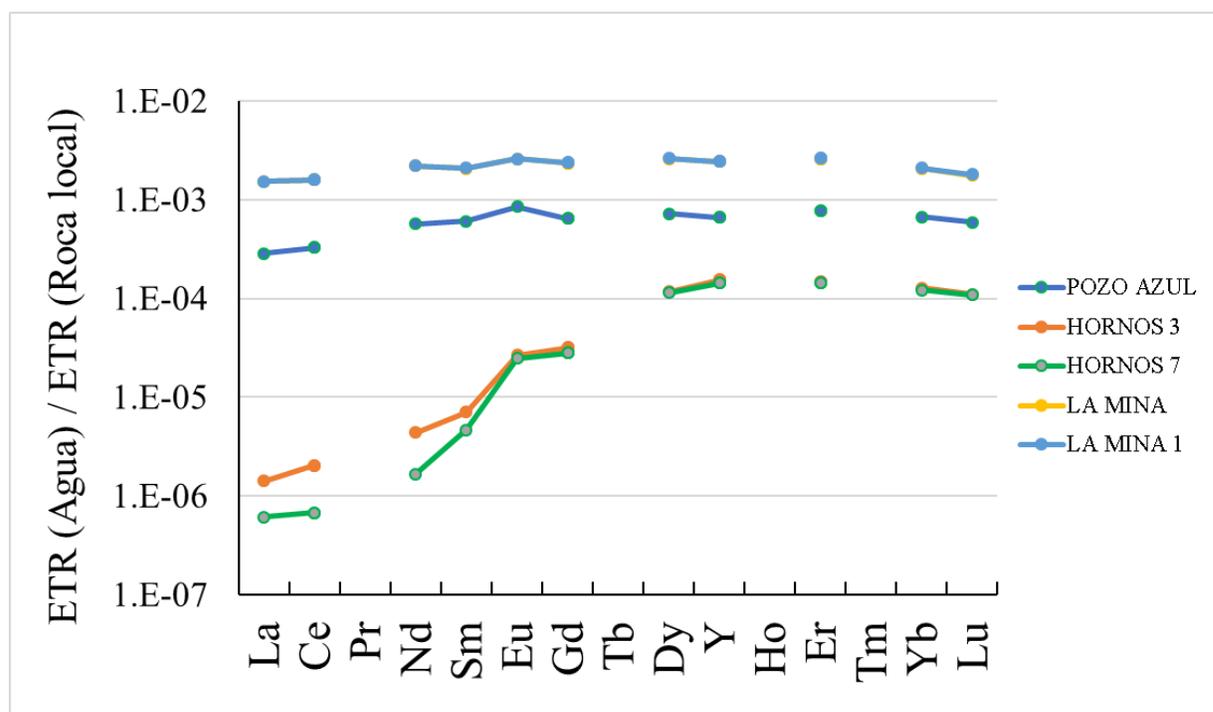


Figura 20. Concentración promedio de ETR normalizadas a la roca local.

## Capítulo 4

---

### 4. Discusión

#### 4.1. El comportamiento de los elementos mayores

Para evaluar el agotamiento o enriquecimiento de los elementos mayores en las muestras, se elaboró el diagrama isosol (Taran et al., 2008; Rouwet et al., 2009; Varekamp, 2015). Esta gráfica es un diagrama binario en el cual se grafica la concentración de los elementos mayores en el agua estudiada en el eje vertical, contra la concentración promedio de los elementos mayores en la roca volcánica local en el eje horizontal (Figura 21). Cuando los productos de una disolución de un mineral son especies iónicas que se disuelven en el agua sin generar otras fases sólidas, se dice que ocurre un proceso de disolución congruente.

Los datos encontrados en el artículo de Droux & Delaloye (1996), sobre la composición de las rocas en el volcán Puracé se usaron como referencia a la roca local para elaborar el diagrama isosol. Debido a que las composiciones de los elementos estaban expresadas en forma de óxidos ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ , etc.), se procedió a calcular el peso en  $\text{mg Kg}^{-1}$  de cada uno de los elementos requeridos (Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Ba) para construir el diagrama isosol. En este diagrama se trazaron líneas (“isosol”) paralelas que representan la disolución congruente de 1, 10 y 100 g de rocas en un litro de solución (Figura 21).

Cuando los puntos graficados relativos a cada elemento considerado (concentración de un elemento en agua vs. el correspondiente en la roca local) se encuentran a lo largo de una de estas líneas o paralelos a ellas, significa que la concentración en elementos disueltos en agua refleja un proceso de disolución congruente de la roca local. Si no se cumple esto por uno o más elementos que se desvían de la línea, significa que posiblemente ocurrieron procesos de precipitación de minerales secundarios que modificaron la abundancia relativa de los elementos disueltos en las aguas. (Pasternack & Varekamp 1994; Aiuppa et al., 2000; Varekamp, 2015).

Los puntos relativos a los elementos mayores de La Mina y la Mina 1 son los únicos que poseen una ligera tendencia a alinearse cerca de la isosol que representa la disolución congruente de 10 g de roca, con la excepción del Bario. Pozo Azul posee una tendencia a alinearse cerca de la isosol que representa la disolución congruente de 1 g de roca, aunque se pueden identificar ligeros empobrecimientos en Ba, K y

Fe. Todas las muestras presentan un alto empobrecimiento en Ba lo que podría indicar la precipitación de minerales secundarios asociados a este elemento como la Barita ( $\text{BaSO}_4$ ).

Los puntos relativos a los elementos mayores en las muestras Hornos 3 y Hornos 7 no se alinean sobre las líneas isosol. En la gráfica podemos observar que las últimas tres muestras mencionadas tienen un fuerte empobrecimiento en Fe, Ca, Al. Este empobrecimiento podría explicarse mediante la posible precipitación de minerales secundarios sulfatados como por ejemplo: alunita, anhidrita, yeso y jarosita

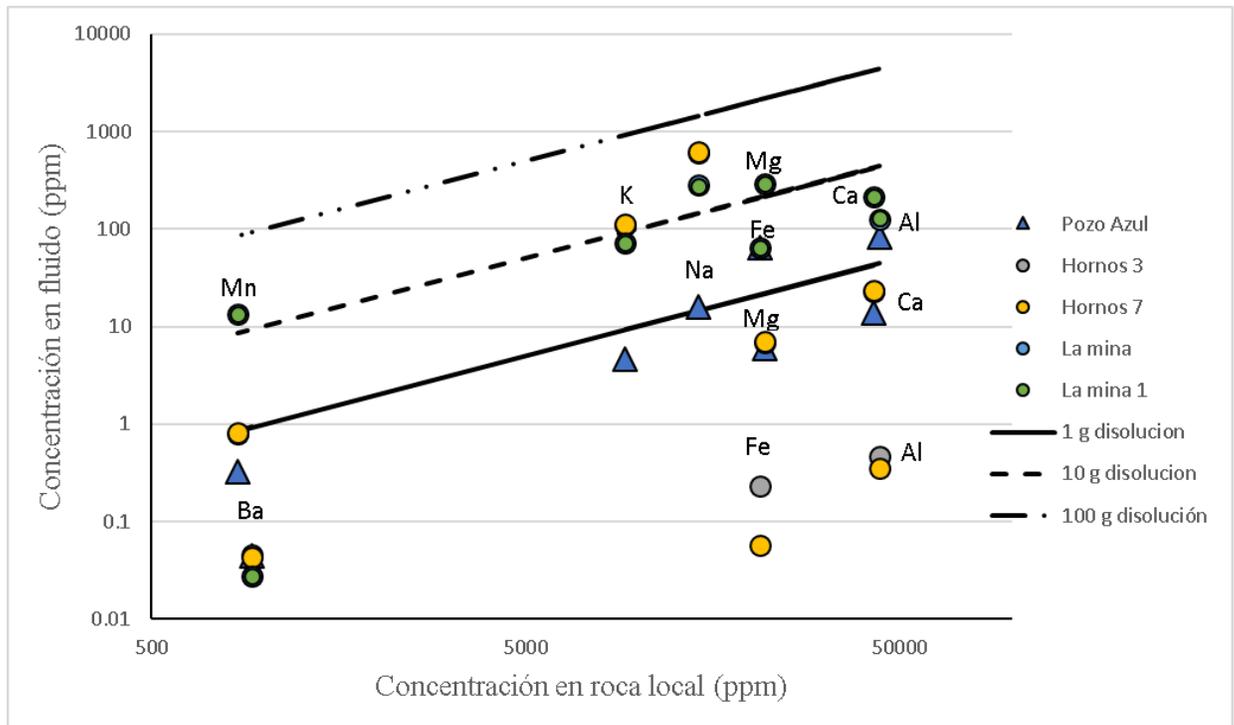


Figura 21. Diagrama Isosol de las muestras.

## 4.2. Comportamiento de los ETR en ambientes hidrotermales

La variación en la composición de los ETR es controlada principalmente por 2 procesos: I) La composición de las rocas primarias y su interacción con el agua, II) la precipitación y la disolución de minerales secundarios. Dentro del proceso de precipitación existen 2 mecanismos por medio del cual los ETR se pueden remover del agua el primero es la adsorción en la superficie del mineral y el segundo es la sustitución de los cationes del mineral. (Gammons et al., 2003, 2005; Varekamp et al., 2015; Inguaggiato, et al. 2015, 2018; Woitischek et al., 2017).

Como se mencionó en los antecedentes existen estudios previos sobre el comportamiento de los ETR en ambientes volcánicos-hidrotermales donde se identifican diversos patrones de ETR, estos estudios se explican más detalladamente a continuación. Como primer ejemplo está el caso de las aguas hiperácidas del volcán Nevado del Ruiz (Inguaggiato et al., 2015), en este trabajo se normalizaron a la roca local los ETR disueltos en aguas hiperácidas y se identificaron 2 tipos de patrones (Figura 22 y Figura 23): I) patrones planos debidos a la disolución congruente de la roca local, en aguas donde existe la ausencia de minerales secundarios que precipitan y II) patrones empobrecidos en ETRL, en las aguas donde se identificó la precipitación de minerales sulfatados (probablemente alunita, jarosita, yeso y/o anhidrita) (Inguaggiato et al., 2015).

En un segundo estudio realizado por Inguaggiato et al. (2017) relativo al lago cratérico hiperácido del volcán Azufral (Colombia), el empobrecimiento en ETRL identificado se justificó con la posible precipitación de la alunita en el lago (Figura 24). Esta precipitación fue inferida mediante el cálculo de los índices de saturación de los minerales en el programa PHREEQC.

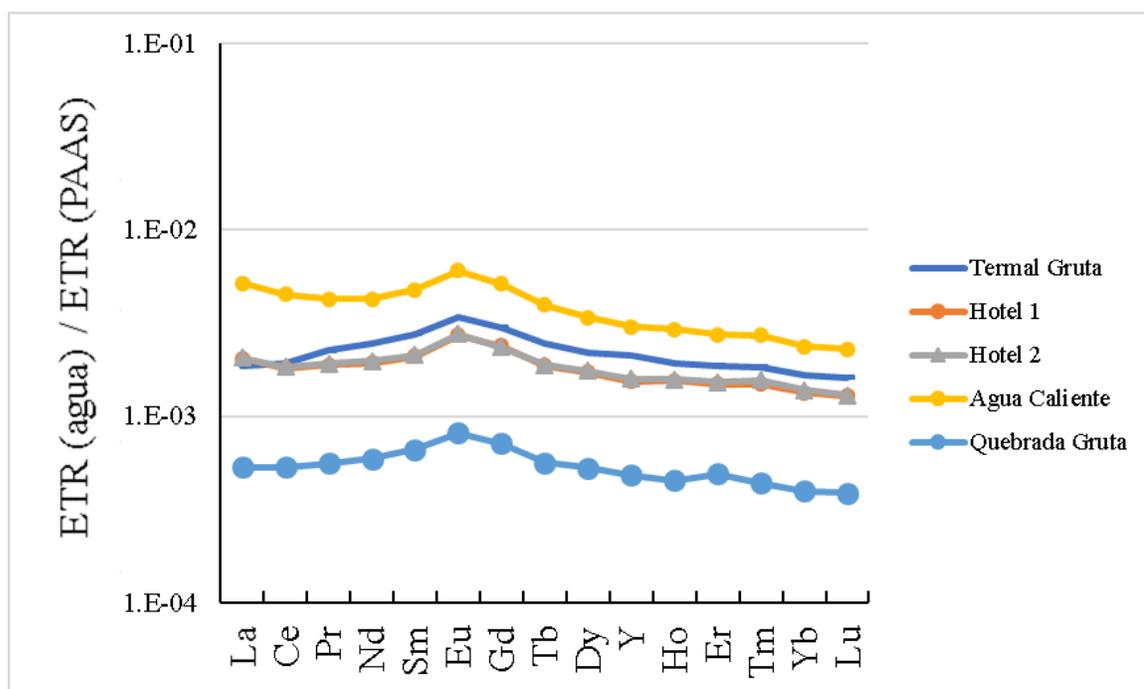


Figura 22. Patrones planos de ETR en las aguas del Nevado del Ruiz (Inguaggiato et al., 2015).

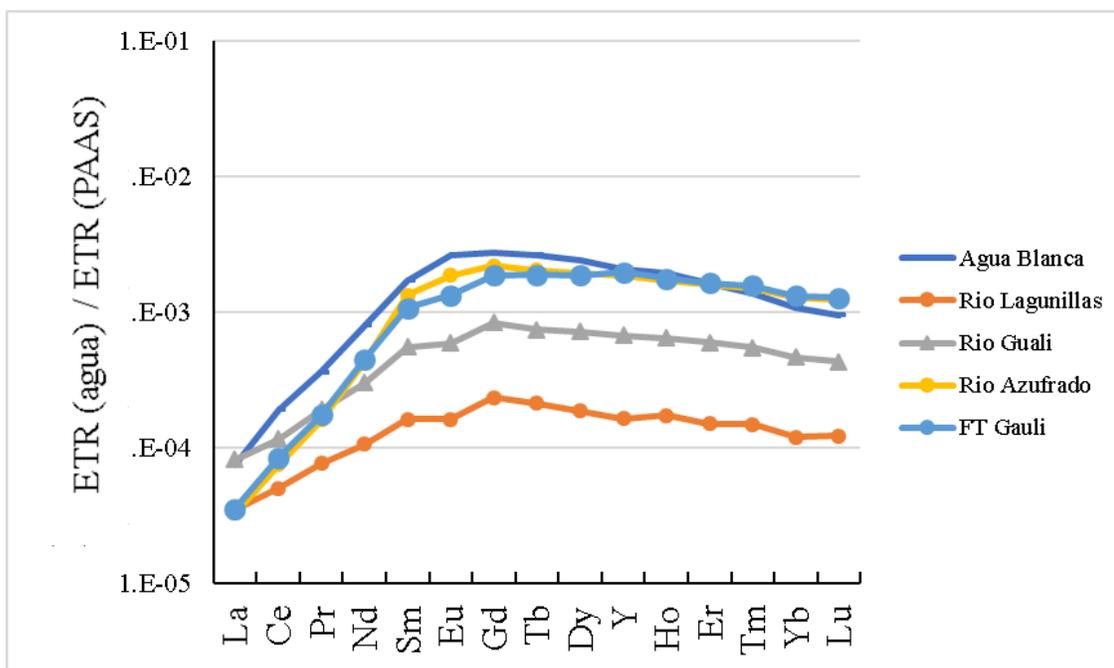


Figura 23. Patrones empobrecidos en ETRL, en las aguas del Nevado del Ruiz donde se identificó la precipitación de minerales sulfatados. (Inguaggiato et al., 2015).

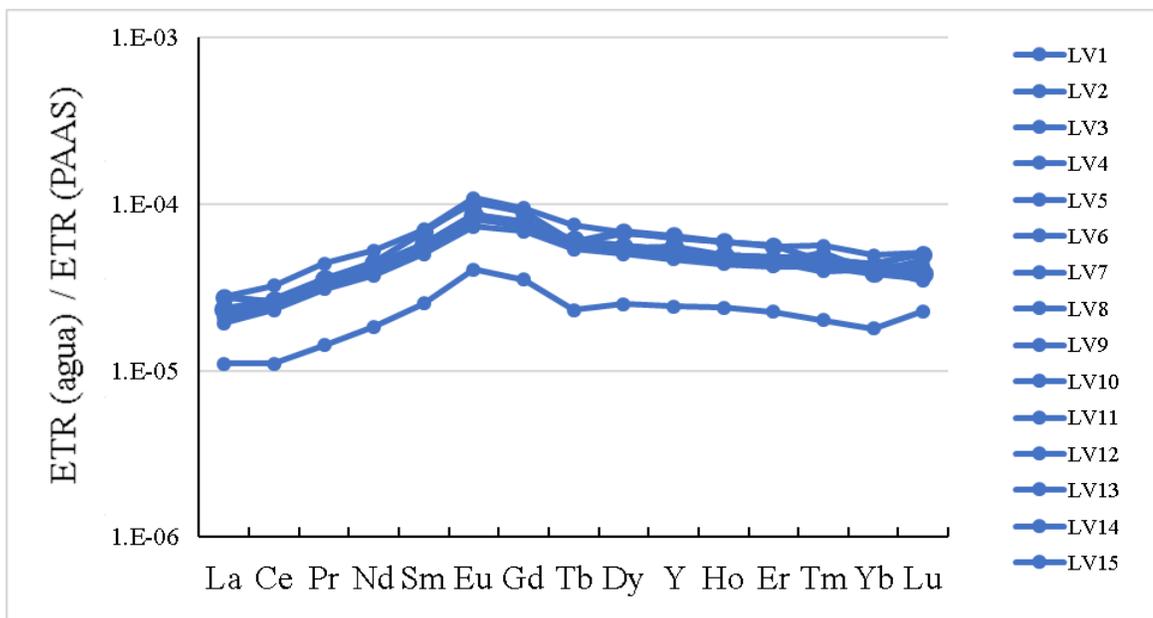


Figura 24. Patrones empobrecidos en ETRL, en las aguas del lago ácido del volcán Azufral, el empobrecimiento en ETRL identificado se justificó con la posible precipitación de la alunita (Inguaggiato et al., 2017).

El caso del volcán Poás (Figura 25 y Figura 26) es un estudio enfocado al comportamiento geoquímico de los ETR en el lago cratérico del volcán Poás en Colombia durante la precipitación de minerales secundarios. Mediante análisis de difracción de rayos-X (XRD) se identificó al yeso como mineral que precipita en el lago Poás (Inguaggiato et al., 2018) (Figura 18). En este estudio se analizaron las concentraciones de ETR en el yeso precipitado y en el agua del lago Poás desde donde el mineral precipita. Se identificaron patrones empobrecidos en ETRL y algunas ETRM en las aguas del Poás, así como patrones enriquecidos en ETRL y en ETRM en el yeso.

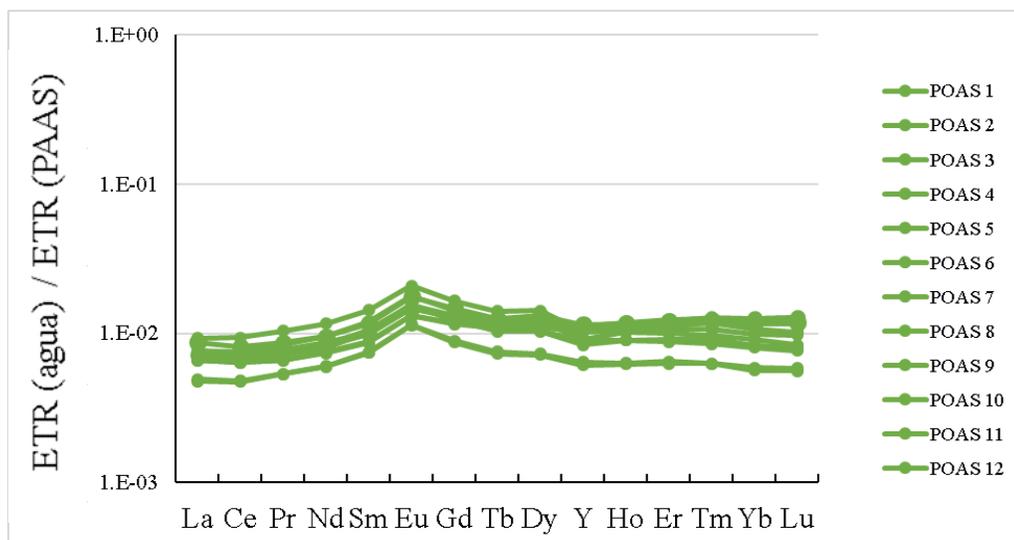


Figura 25. Concentraciones de ETR en agua normalizadas al PAAS en el volcán Poás (Inguaggiato et al., 2018).

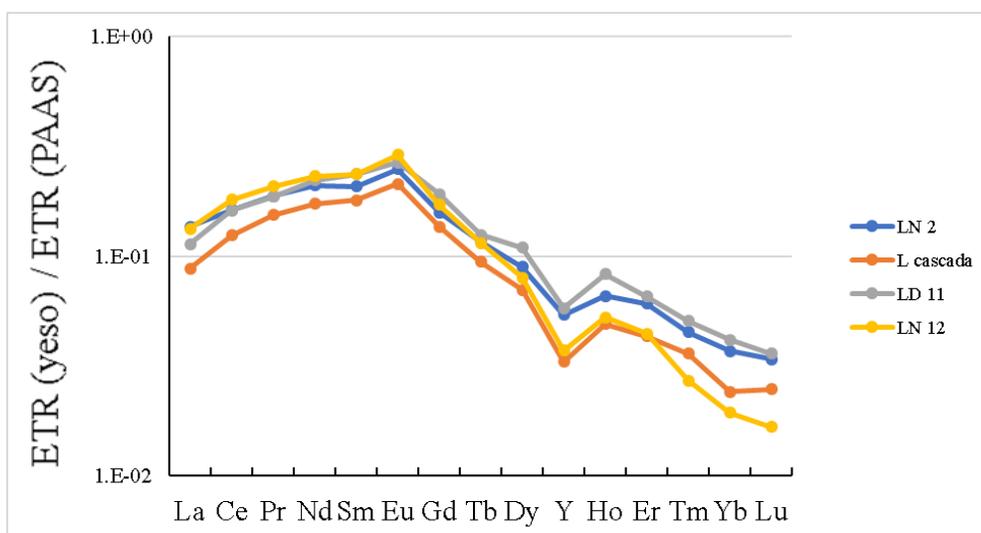
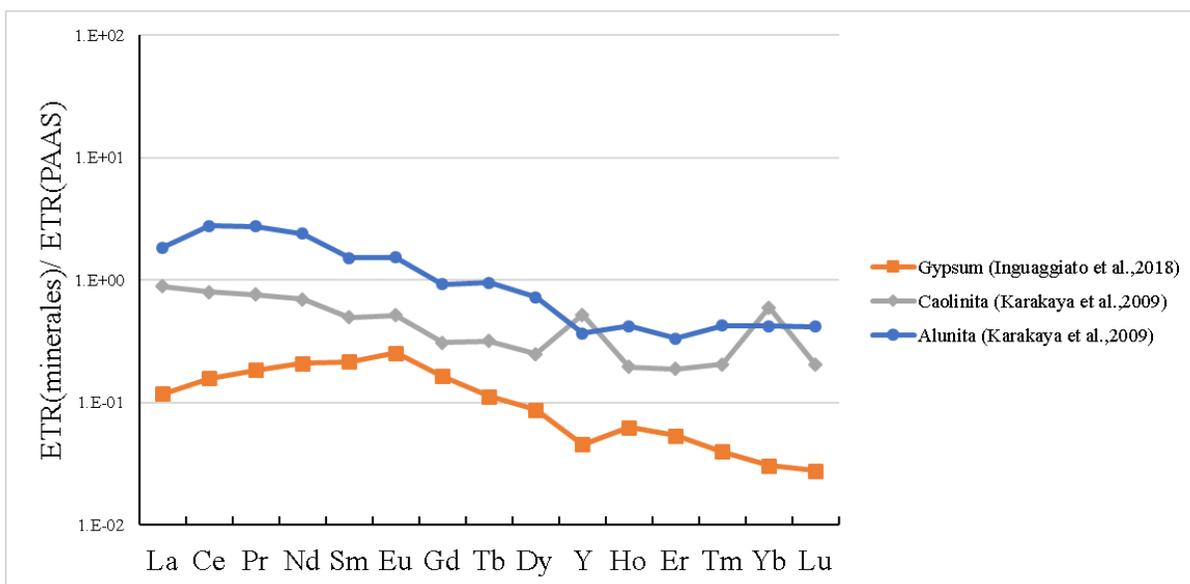


Figura 26. Concentraciones de ETR en el yeso encontrado en el volcán Poás (Inguaggiato et al., 2018).

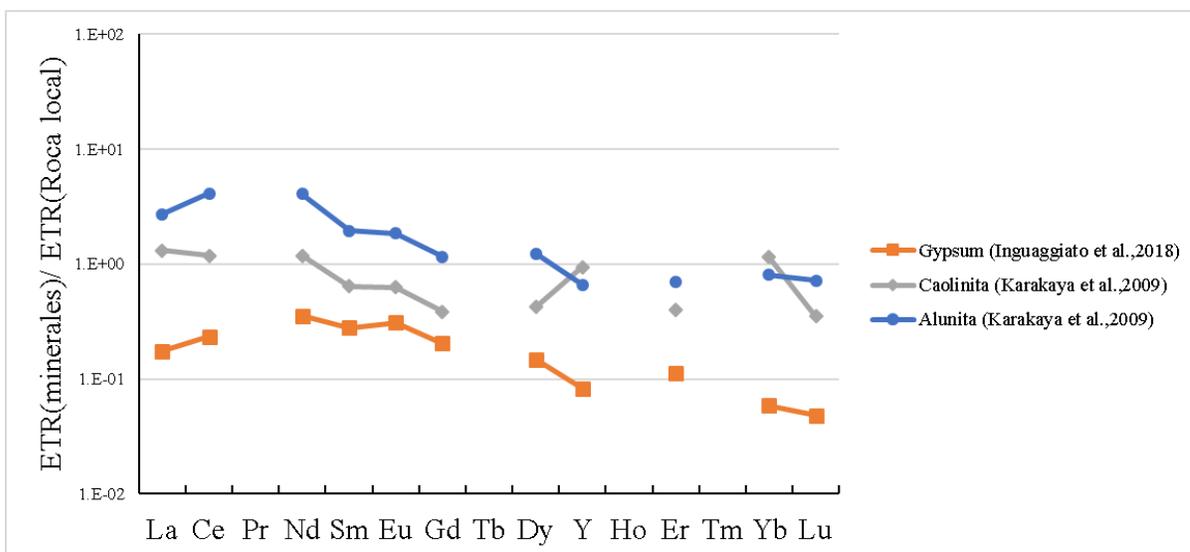
Los estudios mencionados anteriormente se enfocan en el comportamiento de los ETR en las aguas ácidas e hiperácidas en los ambientes volcánicos-hidrotermales, sin embargo para conocer cuáles son los factores que influyen en este comportamiento en la fase líquida es importante conocer el comportamiento de los ETR en fase sólida. De esta forma se podrá explicar que minerales intervienen en los procesos de agotamiento o enriquecimiento de los ETR y si influyen más sobre el grupo de los ETRL, ETRM o ETRP.

Fulignati et al. (1999) analizaron el comportamiento de los ETR en las alteraciones silíceas, argílicas (intermedias y avanzadas) y propilítica, en el sistema hidrotermal-volcánico activo en la isla de Vulcano, que se encuentra en las Islas Eolias (Italia). Este estudio identificó que en las alteraciones silíceas los ETR están empobrecidos respecto a las rocas no alteradas, pero sin presentar un fraccionamiento significativo entre los elementos de la serie de los ETR. Contrario a la alteración silícea, la alteración argílica avanzada presenta un fraccionamiento de los ETR más evidente respecto a la alteración silícea. Las relaciones ETRL/ETRP presentan valores más altos comparados con las relaciones en la roca no alterada y a las alteraciones silíceas. La presencia de la alunita en este tipo de alteración nos indica la presencia de altos contenidos de sulfatos en los fluidos que interactuaron con las rocas no alteradas. La alunita es propuesta como el mineral capaz de inmovilizar los ETRL en la alteración argílica avanzada. En otro caso de estudio relacionado a los ETR en ambientes volcánicos, Karakaya (2009) estudió el comportamiento de los ETR en rocas con alteraciones caoliníticas y aluníticas en el volcán Erenler Dağı (Konya, Turquía), identificando patrones de ETR enriquecidas en ETRL.

Normalizando las concentraciones de los ETR en alunita, caolinita y yeso al PAAS (Karakaya, 2009; Inguaggiato et al., 2018), los ETR presentan principalmente un fuerte enriquecimiento en ETRL. Además en el caso de la alunita y caolinita el patrón tiende a la linealización en ETRP, mientras que en el yeso el patrón decrece al crecer el número atómico a partir del Eu (Figura 27). Un comportamiento similar fue encontrado al normalizar los ETR en los minerales antes mencionado a la roca magmática local del Puracé (Figura 28). Estos patrones de comportamiento en los minerales permiten comparar con los ETR de las aguas del Puracé e identificar si son los responsables del agotamiento en ETRL.



**Figura 27. Concentraciones de caolinita, alunita y yeso normalizadas al PAAS.**



**Figura 28. Concentraciones de caolinita, alunita y yeso normalizadas a la roca local.**

Como se presenta en el capítulo de resultados, las aguas de “La Mina” y “La Mina 1” están caracterizadas por tener patrones de concentración de ETR planos, similares a los patrones identificados en las aguas hiperácidas del Nevado del Ruiz, cuando la precipitación de minerales secundarios está ausente. Estos patrones planos, se pueden justificar a través de la disolución congruente de la roca magmática local. Los resultados del diagrama isosol, relativo a los elementos mayores, nos sugieren la posible disolución congruente en estas dos muestras. Se identifica además un ligero agotamiento en ETRL en las aguas “Pozo Azul” y un fuerte agotamiento de ETRL en las aguas “Hornos 3” y “Hornos 7”.

Agotamientos similares de ETRL en aguas hiperácidas fueron identificados en los otros sistemas hidrotermales antes mencionados y justificados con la precipitación de minerales secundarios sulfatados. A través del diagrama isosol se destaca el fuerte empobrecimiento en Fe, Al y Ca, respecto a la roca promedio local, en los sitios denominados “Hornos 3” y “Hornos 7”. Contrariamente Pozo Azul no presenta empobrecimientos en Fe y Al, pero presenta un ligero empobrecimiento en Ca. La posible precipitación de alunita, jarosita, yeso y anhídrita pueden justificar el agotamiento en ETRL en algunas de las aguas del Puracé. El Ba resulta empobrecido en relación a la roca local en todas las aguas del Puracé; este agotamiento se puede justificar con la precipitación de barita ( $\text{BaSO}_4$ ), sin embargo la precipitación de barita no se identifica como el proceso principal que fracciona los ETR en las aguas del Puracé, debido al hecho que solo algunas aguas tienen un patrón caracterizado por el empobrecimiento en ETRL.

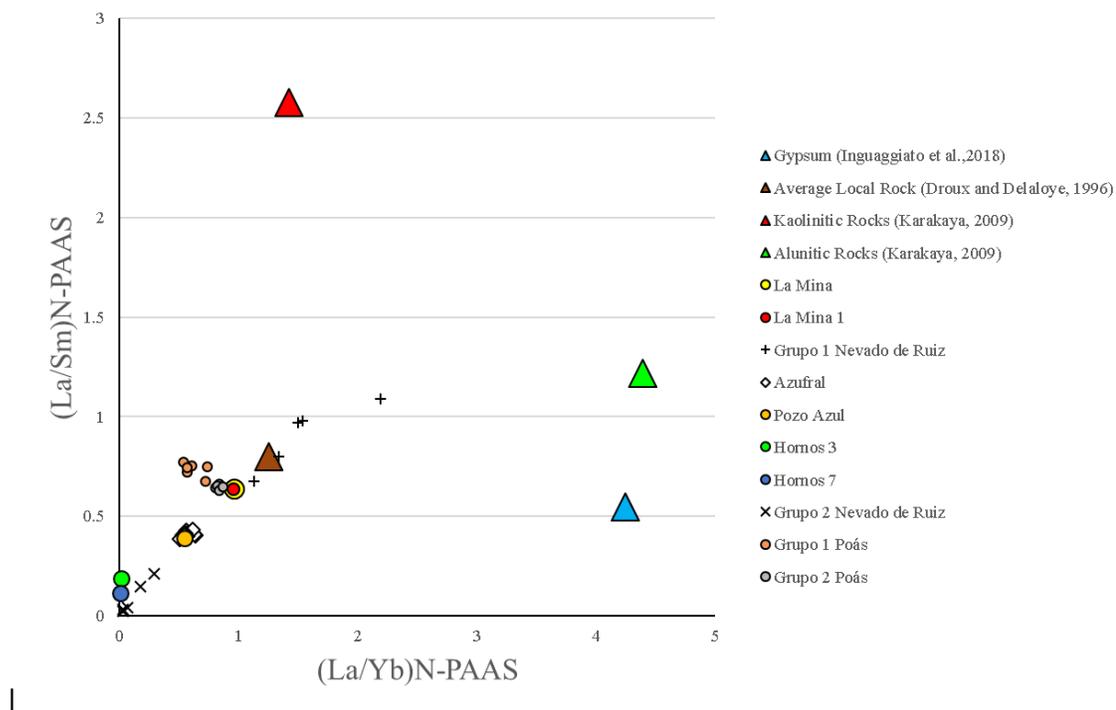
Se utilizaron los elementos La, Sm e Yb como representativos de cada uno de los grupos de ETR previamente presentados; ETRL, ETRM y ETRH. La grafica  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N-PAAS}}$  vs.  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N-PAAS}}$  (Figura 29) integra todos los patrones de ETR presentados en las aguas ácidas/hiperácidas en el volcán Puracé así como en los volcanes Azufral y Nevado del Ruiz (Colombia) (Inguaggiato et al., 2015, 2017), la roca magmática promedio local del volcán Puracé (Droux, 1996) y los minerales secundarios (caolinita, alunita y yeso) que fueron analizadas en otros sistemas volcánicos-hidrotermales (Karakaya, 2009; Inguaggiato et al., 2018).

En relación a las aguas del Puracé, se identificaron 3 grupos, los mismos identificados anteriormente:

Grupo 1) “Pozo Azul” con los valores más bajos de  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N-PAAS}}$  y  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N-PAAS}}$  (0.27 a 0.53 y 0.26 a 0.84 respectivamente) que “La Mina” y “La Mina 1”. El comportamiento observado en este grupo es similar a las muestras del volcán Azufral donde se propuso la precipitación de alunita.

Grupo 2) “Hornos 3” y “Hornos 7” con los valores más bajos de todas las muestras del Puracé ( $\text{La}/\text{Yb} < 0.01$  y  $\text{La}/\text{Sm} < 0.22$ ), este patrón es similar a las aguas del Nevado del Ruiz, donde fue reconocida la precipitación de minerales secundarios sulfatados.

Grupo 3) “La Mina” y “La Mina 1”, con valores  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N-PAAS}}$  y  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N-PAAS}}$  promedio de 0.63 y 0.95 respectivamente, más cercanos a la roca magmática promedio local, en línea con la posible disolución congruente de la roca y una precipitación despreciable de minerales secundarios que fraccionan los ETR.



**Figura 29. Gráfica La/Sm vs La/Yb normalizada al PAAS para diversos ambientes hidrotermales.**

De acuerdo a los estudios antes mencionados, los minerales sulfatados y la caolinita son considerados posibles responsables de agotar los ETRL en las aguas del volcán Puracé. Adicional a esto Torres et al. (2019) analizaron algunas muestras de rocas que se encuentran en el área cerca del sitio denominado como “La mina” y “La mina 1”. Los resultados obtenidos en este artículo incluyen análisis de difracción de rayos-X de las muestras sólidas, identificando los tipos de minerales presentes. En algunas muestras se identificaron yeso y caolinita, minerales considerados en otros estudios como posibles responsables del fraccionamiento de los ETR.

### 4.3. Reconstitución de composición química en las aguas del Puracé

La precipitación y disolución de los minerales son procesos que afectan la concentración de los ETR en las muestras. Como se mencionó anteriormente en el capítulo sobre el comportamiento de los ETR en el Puracé la distribución de ETR en las aguas termales Hornos 3 y 7 muestran un fuerte empobrecimiento en

ETRL y moderado en ETRM, reflejando la posible precipitación de minerales secundarios que fraccionan los ETR. En esta sección, se realiza un ejercicio de reconstitución de composición química donde se busca reconstruir la distribución en ETR previa a la precipitación de los minerales secundarios considerados (el ejercicio se realizó en el programa Excel de Microsoft Office 365 ProPlus). El fin de este ejercicio es obtener una distribución en ETR de tipo plana, similar a la distribución de las muestras “La Mina” y “La Mina 1”, la cual refleja la disolución congruente de la roca.

Para llegar a este resultado se consideró la muestra denominada “Hornos 3” por poseer un patrón de agotamiento en ETRL. Considerando que Hornos 3 y Hornos 7 tienen patrones de ETR similares, este ejercicio se puede considerar como representativo por las dos fuentes termales. Partiendo de las concentraciones en ETR de esta muestra, se invierte el fenómeno de precipitación mediante una disolución ‘virtual’ del posible mineral formado. En particular, se investiga la disolución de los minerales alunita, caolinita y yeso como posibles candidatos de empobrecer los ETR, en particular los ETRL. Las concentraciones en ETR de estos minerales provienen de diversos trabajos: alunita (Karakaya, 2009), caolinita (Karakaya, 2009), yeso (Inguaggiato et al., 2018). Las concentraciones de estos minerales están expresados en nanomol  $\text{kg}^{-1}$ , así que para conocer la concentración en nanomol que existe en un gramo de mineral se multiplica por un factor de 0.001. La disolución de 1 gramo de este mineral en 1 litro de agua dará una concentración de ETR disueltas expresada en nanomol  $\text{l}^{-1}$ .

Para poder elaborar el ejercicio se necesita conocer la concentración del elemento ETR(i) después de la disolución virtual, lo cual se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$A = B + (C * D) \quad (5)$$

Donde:

A = Concentración del elemento ETR(i) en agua después de la disolución del mineral considerado.

B = Concentración inicial de ETR(i) en agua (antes de la disolución del elemento).

C = Concentración de ETR en el mineral “virtual” considerado para la disolución.

D = Gramos de mineral necesarios para disolver los ETR en el agua hasta obtener un patrón de ETR plano

Los gramos de mineral necesarios para disolver los ETR en el agua (D) se obtienen por un proceso iterativo de sustitución de gramos de mineral que se disuelve, partiendo de una concentración de 0 gramos de mineral disuelto (representativo de la concentración natural de ETR en la muestra). Esta cantidad de mineral fue calculada para tratar de generar una distribución normalizada a la roca local plana, similar a las muestras La Mina y La Mina 1. Para poder verificar un comportamiento plano en la distribución de ETR normalizadas a las roca local, debe ser respetada la siguiente condición (o similar a ella):

$$(La_{\text{agua}}/La_{\text{roca}})/(Yb_{\text{agua}}/Yb_{\text{roca}}) \approx 1 \quad (6)$$

$$(Sm_{\text{agua}}/Sm_{\text{roca}})/(Yb_{\text{agua}}/Yb_{\text{roca}}) \approx 1 \quad (7)$$

$$(La_{\text{agua}}/La_{\text{roca}})/(Sm_{\text{agua}}/Sm_{\text{roca}}) \approx 1 \quad (8)$$

La concentración del elemento después de la disolución se normaliza a la roca local para poder compararlo con las concentraciones originales en la muestra.

La disolución de los 3 minerales secundarios es capaz de adicionar ETRL como se observa en las figuras 28, 29 y 30. En la Figura 30, se muestra la distribución en ETR (normalizada a la roca local) de la muestra Hornos 3 así como la misma muestra después de haber disuelto virtualmente 0.05 gramos de alunita. Sin embargo, la distribución en ETR resultante se aleja del perfil plano buscado, presentando anomalías en Ce y Nd. Por lo tanto, la alunita no permite por si sola explicar el empobrecimiento en ETRL que caracteriza la muestra "Hornos 3".

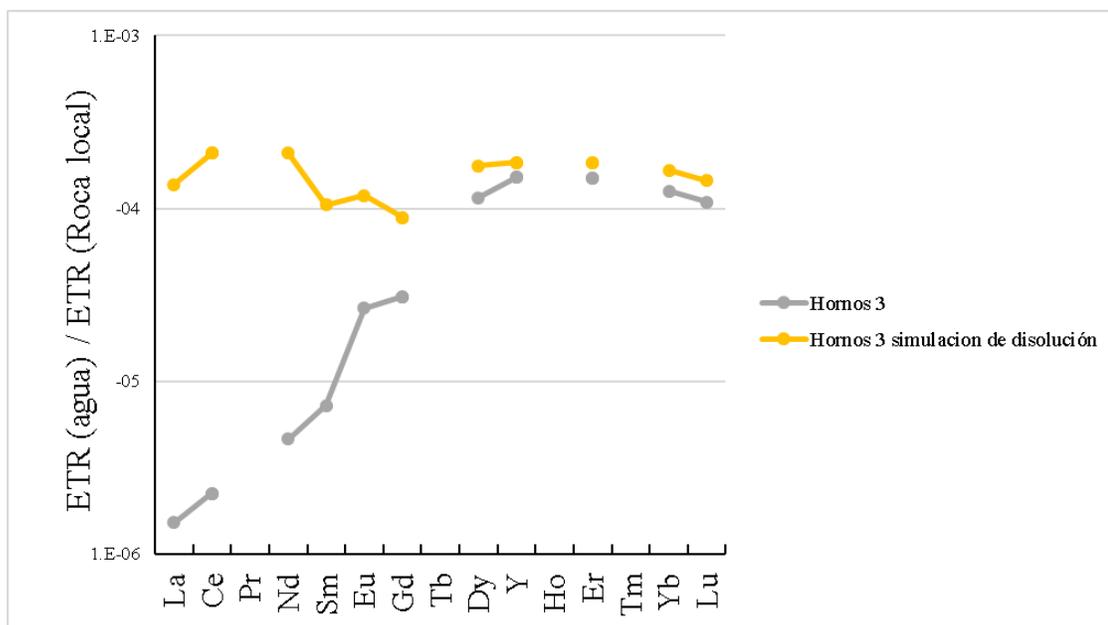


Figura 30. Reconstitución de composición química de la muestra "Hornos 3", mineral que se disuelve: alunita.

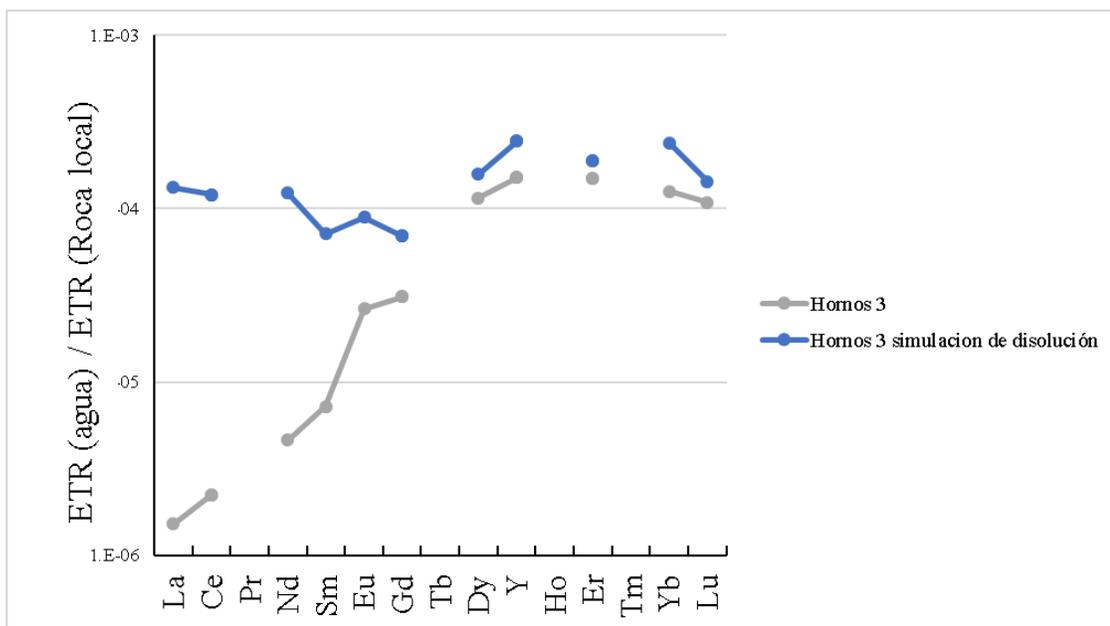


Figura 31. Reconstitución de composición química de la muestra "Hornos 3", mineral que se disuelve: caolinita.

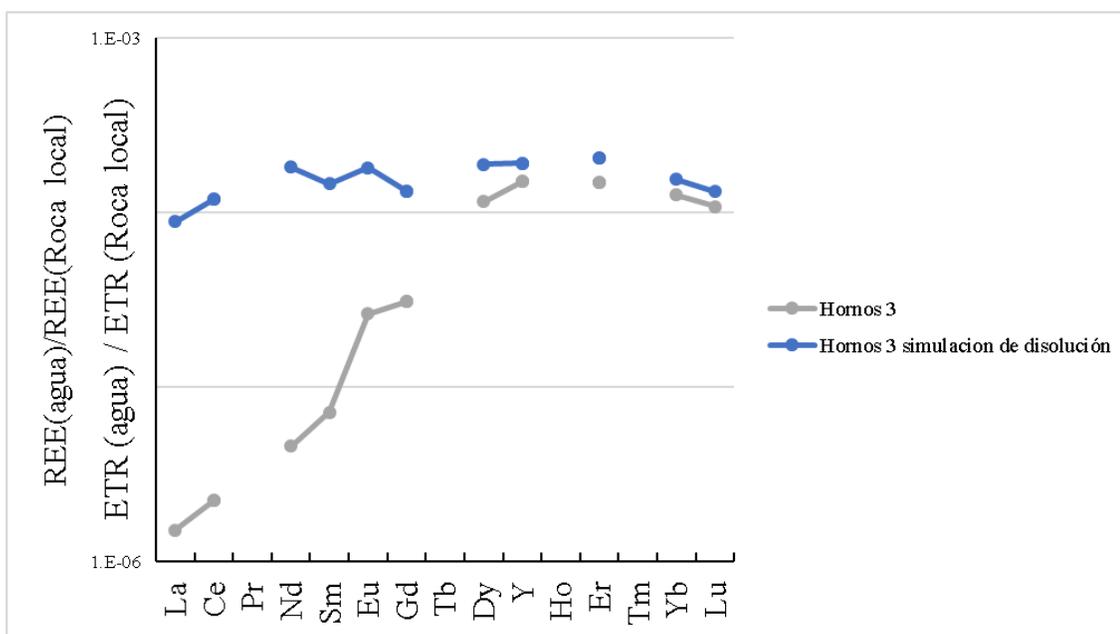


Figura 32. Reconstitución de composición química de la muestra "Hornos 3", mineral que se disuelve: yeso.

El caso de la caolinita (Figura 31) con una reconstitución de composición relativa a 0.3 gramos es similar al de la alunita, presentando un enriquecimiento fuera del patrón plano para itrio e iterbio.

El yeso es el mineral que presenta el patrón más plano a los 0.5 gramos, sin embargo, no se puede considerar como el único responsable del agotamiento de los ETRL. Para obtener un patrón similar a la mina y la mina 1 (representativos de un patrón plano) bajo las características del ejercicio de reconstitución de composición química utilizado se debería de disolver un porcentaje diferente de cada mineral en un proceso de disolución único para todos los minerales y no por cada uno de ellos.

## Capítulo 5

---

### 5. Conclusiones

Las muestras se dividen en 3 tipos de aguas: 1) sulfato dominantes con altos contenidos de Al, Na y Fe, (Pozo Azul) 2) cloruro dominantes con una relación Cl/ SO<sub>4</sub> de 1.9 pero con el Na como catión dominante y bajas concentraciones de Al, Fe y Mn (Hornos 3 y Hornos 7) 3) cloruro-sulfatadas, Na dominantes, con altas concentraciones de Al, Fe y Mn comparadas con los otros grupos.

Los patrones de comportamiento de los ETR en el ambiente hidrotermal ácido del volcán Puracé están correlacionados a diversos aspectos del medio en el que se encuentran. Se identificó una tendencia lineal entre la concentración de los ETR en las aguas los valores de pH. En condiciones más ácidas, los ETR son más abundantes, a mayor concentración de sólidos disueltos se encuentran mayores concentraciones de ETR.

Al comparar este tipo de aguas con otros sistemas volcánicos colombianos previamente estudiados se encontraron patrones similares cuando las condiciones físico-químicas son similares. En el caso del Grupo 3 de aguas (La Mina y La mina 1) los patrones de ETR que se presentan son casi planos, similares a los encontrados en algunas muestras del Nevado del Ruiz (Colombia) donde se llevan a cabo procesos de disolución congruente. Por el contrario, en el segundo grupo (Hornos 3 y Hornos 7) de aguas cloruro-sulfatadas los patrones observados en los ETR presentan un fuerte empobrecimiento. Este comportamiento de empobrecimiento en ETRL del segundo grupo coincide con el presentado en las muestras del volcán Nevado del Ruiz cuando se presentaba la precipitación de minerales sulfatados como alunita, yeso y jarosita. En el caso del Grupo 1 (Pozo Azul) el empobrecimiento en ETRL no es tan marcado, probablemente debido a una baja cantidad de precipitación de minerales secundarios, como se identifica también en el volcán Azufra (Colombia).

Con estos antecedentes y mediante el ejercicio de reconstitución de composición se reconstituyó la distribución en ETR previa a la precipitación de los minerales anteriormente mencionados. Los resultados permitieron concluir que un solo mineral no puede ser el único responsable del agotamiento de los ETR, sino la combinación en diferentes porcentajes de varios minerales permitiría explicar este comportamiento. Sin embargo, el yeso es el único mineral que permitió reconstituir la distribución de ETR más parecida a una disolución congruente.

## Literatura citada

---

- Arcila, M., Correa Tamayo, A. M., Luisa Monsalve, M., & Dixon, J. 2015. Firma Adakítica en los productos recientes de los volcanes Nevado del Huila y Puracé, Colombia. *Boletín Geológico*, (March 2016), 23–40. <https://doi.org/10.32685/0120-1425/boletingeo.43.2015.27>
- Bao, S. X., Zhou, H. Y., Peng, X. T., Ji, F. W., & Yao, H. Q. 2008. Geochemistry of REE and yttrium in hydrothermal fluids from the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge. *Geochemical Journal*, 42(4), 359–370. <https://doi.org/10.2343/geochemj.42.359>
- Barton, C. D., & Karathanasis, A. D. 2002. CLAY MINERALS, United States Department of Agriculture Forest Service, Aiken, South Carolina, U.S.A & University of Kentucky, Lexington, Kentucky, U.S.A. Clay Minerals Cd. <https://doi.org/10.1081/E-ESS-120001688>
- Briefs, S., & Earth, I. N. 2016. The rare earth elements: an introduction. *Choice Reviews Online* (Vol. 53). <https://doi.org/10.5860/choice.196797>
- Cánovas, C. R., Macías, F., Pérez López, R., & Nieto, J. M. 2018. Mobility of rare earth elements, yttrium and scandium from a phosphogypsum stack: Environmental and economic implications. *Science of the Total Environment*, 618, 847–857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.220>
- Censi, P., Cibella, F., Falcone, E. E., Cuttitta, G., Saiano, F., Inguaggiato, C., & Latteo, V. 2017. Rare earths and trace elements contents in leaves: A new indicator of the composition of atmospheric dust. *Chemosphere*, 169, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.085>
- Censi, P., Inguaggiato, C., Chiavetta, S., Schembri, C., Sposito, F., Censi, V., & Zuddas, P. 2017. The behaviour of zirconium, hafnium and rare earth elements during the crystallisation of halite and other salt minerals. *Chemical Geology*, 453, 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.02.003>
- Colvin, A., Rose, W. I., Varekamp, J. C., Palma, J. L., Escobar, D., Gutierrez, E., Montalvo, F., Maclean, A. 2013. Crater lake evolution at Santa Ana Volcano (El Salvador) following the 2005 eruption. *Special Paper of the Geological Society of America*, 498(02), 23–43. [https://doi.org/10.1130/2013.2498\(02\)](https://doi.org/10.1130/2013.2498(02))
- Charalampides, G., Vatalis, K. I., Apostoplos, B., & Ploutarch-Nikolas, B. 2015. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance*, 24(15), 126–135. [https://doi.org/10.1016/s2212-5671\(15\)00630-9](https://doi.org/10.1016/s2212-5671(15)00630-9)
- Huang, C.-H. 2010. *Rare earth coordination chemistry: Fundamentals and applications*. Singapore: John Wiley & Sons.
- Dekov, V. M., Lalonde, S. V., Kamenov, G. D., Bayon, G., Shanks, W. C., Fortin, D., Fouquet, Y., Moscati, R. J. 2015. Geochemistry and mineralogy of a silica chimney from an inactive seafloor hydrothermal field (East Pacific Rise, 18°S). *Chemical Geology*, 415, 126–140. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.017>
- Droux, A., and Delaloye, M., 1996, Petrography and geochemistry of Plio-Quaternary calc-alkaline volcanoes of southwestern Colombia: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 9, 27-41.

- Dutrizac, J. E. 2004. The behaviour of the rare earths during the precipitation of sodium, potassium and lead jarosites. *Hydrometallurgy*, 73(1–2), 11–30. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.07.009>
- Dutrizac, J. E., & Soriano, C. 2018. Behaviour of the rare earths during goethite ( $\alpha$ -FeOOH) precipitation from sulphate-based solutions. *Hydrometallurgy*, 176(February), 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.015>
- Edward, J. T., Frederic, K. L. 2005. *Ciencias de la tierra, una introducción a la geología física* 8ª Ed. Pearson Prentice Hall, Madrid.
- Ehya, F., & Mazraei, S. M. 2017. Hydrothermal barite mineralization at Chenarvardeh deposit, Markazi Province, Iran: Evidences from TR geochemistry and fluid inclusions. *Journal of African Earth Sciences*, 134, 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2016.11.006>
- Emsbo, P., McLaughlin, P. I., Breit, G. N., du Bray, E. A., & Koenig, A. E. 2015. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global TR crisis? *Gondwana Research*, 27(2), 776–785. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.10.008>
- Fowler, A. P. G., Zierenberg, R. A., Reed, M. H., Palandri, J., Óskarsson, F., & Gunnarsson, I. 2019. Rare earth element systematics in boiled fluids from basalt-hosted geothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244, 129–154. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.10.001>
- Fulignati, P., Gioncada, A., & Sbrana, A. 1999. Rare-earth element (TR) behaviour in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 88(4), 325–342. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(98\)00117-6](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(98)00117-6)
- Gammons, C. H., Wood, S. A., Jonas, J. P., & Madison, J. P. 2003. Geochemistry of the rare-earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit lake, Butte, Montana. *Chemical Geology*, 198(3–4), 269–288. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00034-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00034-2)
- 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. *Chemical Geology*, 222(3–4), 249–267. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.06.002>
- Gianelli, G., Mekuria, N., Battaglia, S., Chersicla, A., Garofalo, P., Ruggieri, G., Manganelli, M., Gebregziabher, Z. 1998. Water-rock interaction and hydrothermal mineral equilibria in the Tendaho geothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 86(1–4), 253–276. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(98\)00073-0](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(98)00073-0)
- Giggenbach, W. F. 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12), 2749–2765. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3)
- Graf, J. L. 1977. Rare earth elements as hydrothermal tracers during the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks. *Economic Geology*, 72(4), 527–548. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.72.4.527>

- Guichard, F., Church, T. M., Treuil, M., & Jaffrezic, H. 1979. Rare earths in barites: distribution and effects on aqueous partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(7), 983–997. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90088-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90088-7)
- Hans Burgl. 1960. Historia Geológica De Colombia. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias*, XI(43), 137–191.
- Henley, R. W. 1995. Geothermal fluids: Chemistry and exploration techniques. *Journal of Geochemical Exploration* (Vol. 52). [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(95\)90013-6](https://doi.org/10.1016/0375-6742(95)90013-6)
- Hikov, A., 2015. Behaviour of inert (immobile) elements in extremely acid leaching: an example from Asarel porphyry copper deposit Bgd.Bg, (2116), 65–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.025>.Meyer
- Inguaggiato, C., Burbano, V., Rouwet, D., Garzón, G. 2017. Geochemical processes assessed by Rare Earth Elements fractionation at “Laguna Verde” acidic-sulphate crater lake (Azufra volcano, Colombia). *Applied Geochemistry*, 79, 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.02.013>
- Inguaggiato, C., Censi, P., Zuddas, P., Londoño, J. M., Chacón, Z., Alzate, D., Brusca, L., D’Alessandro, W. 2015. Geochemistry of TR, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: The Nevado del Ruiz volcano-hydrothermal system (Colombia). *Chemical Geology*, 417, 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.025>
- Inguaggiato, C., Iñiguez, E., Peiffer, L., Kretzschmar, T., Brusca, L., Mora-Amador, Ramirez, C., Bellomo, S., Gonzalez, G., Rouwet, D. 2018. TR fractionation during the gypsum crystallization in hyperacid sulphate-rich brine: The Poás Volcano crater lake (Costa Rica) exploited as laboratory. *Gondwana Research*, 59, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2018.02.022>
- Johannesson, K. (Ed.). 2005. *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems*. Springer, Texas.
- Kalacheva, E., Taran, Y., & Kotenko, T. 2015. Geochemistry and solute fluxes of volcano-hydrothermal systems of Shishikotan, Kuril Islands. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 296, 40–54. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.03.010>
- Kalacheva, E., Taran, Y., Voloshina, E., & Inguaggiato, S. 2017. Hydrothermal system and acid lakes of Golovnin caldera, Kunashir, Kuril Islands: Geochemistry, solute fluxes and heat output. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 346, 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.06.001>
- Karakaya, N. 2009. TR and HFS element behaviour in the alteration facies of the Erenler Dağı Volcanics (Konya, Turkey) and kaolinite occurrence. *Journal of Geochemical Exploration*, 101(2), 185–208. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.07.001>
- Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., Takaya, Y., Kitamura, K., Ohta, J., Toda, R., Nakashima, T., Iwamori, H. 2011. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geoscience*, 4(8), 535–539. <https://doi.org/10.1038/ngeo1185>
- Kikawada, Y., Fukai, M., & Oi, T. 2013. Specific TR Patterns Observed in Sulfurous Hot Springs from a Hydrothermal Alteration Area in Manza, Japan. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7, 428–431. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.034>

- Lecomte, K. L. 2003. Verificación Y Validación De Modelos Geoquímicos Realizados Con Un Software Específico. *Problemas de Conocimiento En Ingeniería y Geología*, 1(June), 65–76.
- López, S. 2009. Estratigrafía, petrología y geoquímica de las rocas volcánicas del flanco occidental del volcán Puracé, alrededores de Coconuco. Departamento de Geología.
- López, S., Cañola, E., Toro, G., Pulgarín, B., & Hermelín, M. 2011. Stratigraphy of the Chagarton Member of the Coconucos Formation Abstract. *Boletín de Geología*, 33(1), 101–116.
- Lottermoser, B. G. 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geology Reviews*, 7(1), 25–41. [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(92\)90017-F](https://doi.org/10.1016/0169-1368(92)90017-F)
- Loughan, A., & Perna, R. 2012. Neurocognitive impacts for children of poverty and neglect. *CYF News*, 38(2), 35–37. <https://doi.org/10.1023/B>
- Maldonado, L. F. M., Inguaggiato, S., Jaramillo, M. T., Valencia, G. G., & Mazot, A. 2017. Volatiles and energy released by Puracé volcano. *Bulletin of Volcanology*, 79(12). <https://doi.org/10.1007/s00445-017-1168-y>
- McLennan, S. M., Nance, W. B., Taylor, S. R. 1980. Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11), 1833–1839. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90232-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90232-X)
- Monsalve, M.L., 2000. Catálogo de las Volcanitas Neógenas de Colombia. En: Ingeominas, 32.
- Monsalve, M. L., Pulgarin, A. B., Narvaez, M. L., Aguirre, L., & Laverde, C. 2012. Geología y estratigrafía del volcán Puracé actual, Colombia. Colombia: Servicio Geológico Colombiano .
- Monsalve, M. L., Galarza, J. J., Zuluaga, I., & Laverde, C. A. 2014. Mapa De Amenaza Volcánica Del Volcán Puracé Actual (Cauca-Colombia) Segunda Versión (2014). Memoria, 49. Retrieved from [https://www2.sgc.gov.co/sgc/volcanes/VolcanPurace/Documents/Memoria\\_MapaAmenaza\\_Purace.pdf](https://www2.sgc.gov.co/sgc/volcanes/VolcanPurace/Documents/Memoria_MapaAmenaza_Purace.pdf)
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., & Gibbons, W. 2008. Identification of FCC refinery atmospheric pollution events using lanthanoid- and vanadium-bearing aerosols. *Atmospheric Environment*, 42(34), 7851–7861. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.013>
- Nicholson, K. N. 1993. *Geothermal Fluids. Chemistry and Exploration Techniques*. xv 263 Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong: Springer-Verlag. Price DM 138.00, Ös 1076.40, SFr 138.00 (hard covers). ISBN 3 540 56017 3. *Geological Magazine*, 132(1), 125-126. doi:10.1017/S0016756800011535
- Paris, G., & Romero L., J. 1994. Fallas activas en Colombia. *Boletín Geológico*, 34(2-3), 4-25. Recuperado a partir de <https://revistas.sgc.gov.co/index.php/boletingeo/article/view/347>
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2010. User's Guide to PHREEQC (Version 2.17.5) a Computer Program for Speciation, Batch-reaction. One-dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations. Available at: [http://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/index.html](http://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html)

- Patiño, D. 2013. *Arqueología y erupciones volcánicas en épocas prehispánica e histórica en la región del volcán Puracé (cauca)*. Editorial: Universidad del Cauca. Bogotá: Servicio Geológico Colombiano. ISBN: 978-958-732-181-4
- Peiffer, L., Taran, Y. A., Lounejeva, E., Solís-Pichardo, G., Rouwet, D., & Bernard-Romero, R. A. 2011. Tracing thermal aquifers of El Chichón volcano-hydrothermal system (México) with  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , Ca/Sr and TR. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 205(3–4), 55–66. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2011.06.004>
- Robertson, K., A., F., & J., C. 2002. Geomorfología volcánica, actividad reciente y clasificación en Colombia. *Cuadernos de Geografía* 11, 37-76.
- 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, México) in 2006–2007: Implications for future geochemical monitoring. *Geofísica Internacional*, 48(1), 55–72.
- Shakeri, A., Ghoreyshinia, S., Mehrabi, B., & Delavari, M. 2015. Rare earth elements geochemistry in springs from Taftan geothermal area SE Iran. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 304, 49–61. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.07.023>
- Sholkovitz, E. R. 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters*, 114(1), 77–84. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90152-L](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90152-L)
- Smith, M. P., Moore, K., Kavecsánszki, D., Finch, A. A., Kynicky, J., & Wall, F. 2016. From mantle to critical zone: A review of large and giant sized deposits of the rare earth elements. *Geoscience Frontiers*, 7(3), 315–334. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.12.006>
- Storer, R., & McCabe, J. F. 1981. An investigation of methods available for sterilising impressions. *British Dental Journal*, 151(7), 217–219. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.4804658>
- Takano, B., Suzuki, K., Sugimori, K., Ohba, T., Fazlullin, S. M., Bernard, A., Hirabayashi, M. 2004. Bathymetric and geochemical investigation of Kawah Ijen Crater Lake, East Java, Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 135(4), 299–329. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2004.03.008>
- Taran, Y., & Rouwet, D. 2008. Estimating thermal inflow to El Chichón crater lake using the energy-budget, chemical and isotope balance approaches. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 175(4), 472–481. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.02.019>
- Terakado, Y., & Fujitani, T. 1998. Behavior of the rare earth elements and other trace elements during interactions between acidic hydrothermal solutions and silicic volcanic rocks, southwestern Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(11), 1903–1917. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00109-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00109-4)
- Torres-Ceron, D. A., Acosta-Medina, C. D., & Restrepo-Parra, E. (2019). Geothermal and mineralogic analysis of hot springs in the Puracé-La Mina Sector in Cauca, Colombia. *Geofluids*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/3191454>

- Trail, D., & , Nicholas Tailby, Yanling Wang, T. Mark Harrison, and P. B. 2017. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18, 1580–1593. <https://doi.org/10.1002/2017GC006821>
- Varekamp, J. C. 2008. The volcanic acidification of glacial Lake Caviahue, Province of Neuquen, Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178(2), 184–196. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.06.016>
- Varekamp, J.C., 2015. The chemical composition and evolution of volcanic lakes. In: Rouwet, D., Christenson, B., Tassi, F., Vandemeulebrouck, J. (Eds.), *Volcanic Lakes*, 93–123.
- Vaselli, O., Tedesco, D., Cuoco, E., & Tassi, F. 2015. Are Limnic Eruptions in the CO<sub>2</sub> –CH<sub>4</sub> -Rich Gas Reservoir of Lake Kivu (Democratic Republic of the Congo and Rwanda) Possible? Insights from Physico-Chemical and Isotopic Data. . In: Rouwet, D., Christenson, B., Tassi, F., Vandemeulebrouck, J. (Eds.), *Volcanic Lakes*, 489-505. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2\\_22](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_22)
- Voncken, J. 2016. *The Rare Earth Elements An Introduction*. Springer, The Netherlands.
- Woitischek, J., Dietzel, M., Inguaggiato, C., Böttcher, M. E., Leis, A., Cruz, J. V., & Gehre, M. 2017. Characterisation and origin of hydrothermal waters at São Miguel (Azores) inferred by chemical and isotopic composition. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 346, 104–117. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.03.020>
- Zepf, V. 2013. *Rare Earth Elements: A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-35458-8>