

UNIVERSIDAD DE CHILE FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

ESTUDIO TEXTURAL MEDIANTE SEM-CL EN MINERALES DE ALTERACIÓN EN EL SISTEMA GEOTERMAL TOLHUACA, IX REGIÓN DE LA ARAUCANÍA, CHILE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

BERNARDITA DEL PILAR ALVEAR ALIAGA

PROFESOR GUÍA: DIEGO MORATA CÉSPEDES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN MARTIN REICH MORALES GLORIA ARANCIBIA HERNÁNDEZ JORGE DANIEL MONCADA DE LA ROSA

> SANTIAGO DE CHILE 2015

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Geóloga POR: Bernardita del Pilar Alvear Aliaga FECHA: 28 de mayo de 2015 PROFESOR GUÍA: Diego Morata Céspedes.

ESTUDIO TEXTURAL MEDIANTE SEM-CL EN MINERALES DE ALTERACIÓN EN EL SISTEMA GEOTERMAL TOLHUACA, IX REGIÓN DE LA ARAUCANÍA, CHILE.

El Sistema Geotermal Tolhuaca (SGT), localizado en la zona norte de la IX Región de la Araucanía, Chile, ha demostrado ser uno de los campos geotermales más prometedores para la explotación y generación de energía geotérmica. En el prospecto se perforó el sondaje de diamantina Tol-1 (1073 m de profundidad), objeto de diferentes estudios, tanto mineralógicos como estructurales. Por medio de estudios estructurales, se encontraron tres dominios definidos por las estructuras presentes. El primero (<300 m) se caracteriza por presentar un alta frecuencia de fallas con espacios abiertos, fallas normales, vetas de alto ángulo y por una ausencia de fracturas de cizalle. El segundo dominio (300–670 m) posee un predominio de fracturas de cizalle, baja frecuencia de vetas y estructuras de bajo ángulo. El tercer dominio (>670 m) presenta baja densidad de fracturas de cizalle y un predominio de vetas subverticales con espacios abiertos.

La catodoluminiscencia (CL) es un fenómeno que se da en minerales catodoluminiscentes, provocado por ciertos elementos trazas o defectos en la red cristalina de estos. Mediante imágenes SEM-CL se pueden revelar características que no son visibles mediante otros métodos petrográficos convencionales, analizando la señal antes mencionada. Por lo anterior, la CL es una herramienta útil para distinguir los diferentes procesos de precipitación mineral, bajo diferentes condiciones físico-químicas, que, a través de otros métodos, no es posible percibir.

En el presente trabajo se realiza un estudio textural, a partir de la morfología que revelan los patrones vistos en imágenes SEM-CL, llamados familias de cristalización, tanto en los polimorfos de la sílice como en carbonatos secundarios a lo largo de todo el sondaje. Las familias distinguidas en los polimorfos de la sílice son: *colloform, breccia, jigsaw*, euhedral y sílice amorfa. En los carbonatos sólo es posible distinguir la familia *rhombic calcite*. La mayoría de las familias de cristalización son distinguibles mediante microscopía óptica (*colloform, breccia, jigsaw*, euhedral y *rhombic calcite*). Sin embargo, la familia sílice amorfa no es posible verla por otras técnicas analíticas convencionales y sólo es visible mediante CL.

A partir de las imágenes SEM-CL es posible diferenciar tres etapas que afectaron la evolución del SGT, las cuales son: 1) Despresurización y *boiling*, evidenciado por la familia *breccia, colloform* y *jigsaw*; 2) Infiltración de aguas calentadas por vapor ricas en CO₂, dada por las familias *rhombic calcite* y euhedral; y 3) Calentamiento y *boiling*, reflejado por la familia sílice amorfa. Estas etapas, si bien difieren de otros autores en cuanto a cantidad y temporalidad, involucran procesos similares a los mencionados por estos mismos.

"Dentro de veinte años estarás más decepcionado por las cosas que no hiciste que por aquellas que sí hiciste. Así que suelta amarras. Navega lejos del puerto seguro. Atrapa los vientos alisios en tus velas. Explora. Sueña. Descubre".

Mark Twain

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo agradecer a mi profesor guía, Diego Morata, por la oportunidad que me dio al realizar esta memoria, y por la paciencia que tuvo frente a todas mis dudas en el transcurso de este trabajo. Gracias por su tiempo, recepción, orientación y conocimiento en cada momento.

También agradezco al profesor Daniel Moncada, por su conocimiento entregado, ya que, si bien llegó en el periodo final de la realización de esta memoria, su ayuda fue imprescindible. A los profesores Martin Reich y Gloria Arancibia por sus comentarios y opiniones, observaciones que ayudaron a desenredar el nudo ciego de ideas que estaba en mi mente.

Agradezco a Pablo Sánchez por su conocimiento entregado, y a Martín Lizama, por las fotografías compartidas e información entregada.

Al Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA), Proyecto FONDAP-CONICYT número 15090013, por financiar este estudio y dar grandes oportunidades para mejorar el entendimiento, en la geotermia, de nuestro país. También, a la empresa Mighty River Power Chile (MRP) por facilitar el sondaje Tol-1 para su estudio, así como al Proyecto FONDECYT número 1130030 (M. Reich y G. Arancibia) por el apoyo a esta memoria. A Mathieu Leisen y Fernando Barra por la ayuda prestada con los análisis LA-ICP-MS.

A mis amigos geólogos y no geólogos, los BerniLivers y a todas las personas que hicieron del tiempo en la U un periodo inolvidable, de muchas horas riendo, pasteando en el patio de los naranjos y dando vueltas "sin sentido". A la Kari y al Pablo por ayudarme a revisar mi memoria tantas veces, corrigiendo y mejorando lo escrito. Y a la Bego por ayudarme con los mapas.

A mis amigos del colegio/liceo, que, si bien en el año estábamos un poco alejados, siempre me dieron ánimo y estuvieron preocupados por mí.

Gracias a mi mami y tata, tíos, tías, primos, primas, los piris, maxi, techorin, minimini, por su amor, apoyo incondicional, preocupación, comprensión en momentos difíciles y estresantes, por estar junto a mí, y hacer muchos momentos de alegría y felicidad.

Y finalmente a mi papá y mi mamá, por siempre estar ahí, por todo. Esto es gracias a ustedes.

TABLA DE CONTENIDO

1.1. Planteamiento del problema1
1.2. Objetivos
1.2.1. Objetivo general
1.2.2. Objetivos específicos
1.3. Metodología general
1.4. Hipótesis de trabajo4
1.5. Ubicación y vías de acceso4
2. MARCO GEOLÓGICO
2.1. Introducción5
2.2. Antecedentes generales5
2.3. Contexto estructural7
2.4. Rocas estratificadas10
2.4.1. Formación Cura-Mallín (Oligoceno-Mioceno, ca. 22-8 Ma)10
2.4.2. Formación Malleco (Plioceno-Pleistoceno inferior; ca. 4-1 Ma)10
2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)11
2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)11 2.5. Rocas Intrusivas12
 2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)11 2.5. Rocas Intrusivas
 2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)11 2.5. Rocas Intrusivas
 2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)
 2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)
 2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)
 2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)
 2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)11 2.5. Rocas Intrusivas
 2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)
 2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)
 2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)
 2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)

5. MINERALOGÍA SECUNDARIA EN EL SONDAJE TOL-1				
5.1.	Introducción	32		
5.2.	Resultados	33		
5.2	.1. Sondaje Tol-1	33		
5.2	.2. Familias en polimorfos de la sílice	36		
5.2	.3. Familias en carbonatos	45		
5.2	.4. SEM-EDS y SEM-BSE	47		
5.2	.5. LA-ICP-MS	49		
6. DIS	CUSIÓN	52		
6. DIS 6.1.	CUSIÓN Secuencia paragenética	52 52		
6. DIS 6.1. 6.2.	CUSIÓN Secuencia paragenética Análisis textural	52 52 62		
6. DIS 6.1. 6.2. 6.3.	CUSIÓN Secuencia paragenética Análisis textural Solubilidad de la sílice	52 52 62 67		
 DIS 6.1. 6.2. 6.3. 6.4. 	SCUSIÓN Secuencia paragenética Análisis textural Solubilidad de la sílice Relación estructural	52 52 62 67 71		
 DIS 6.1. 6.2. 6.3. 6.4. 6.5. 	SCUSIÓN Secuencia paragenética Análisis textural Solubilidad de la sílice Relación estructural Evolución del Sistema Geotermal Tolhuaca	52 52 62 67 71 72		
 DIS 6.1. 6.2. 6.3. 6.4. 6.5. 7. CO 	SCUSIÓN Secuencia paragenética Análisis textural Solubilidad de la sílice Relación estructural Evolución del Sistema Geotermal Tolhuaca NCLUSIONES	52 62 67 71 72 75		
 DIS 6.1. 6.2. 6.3. 6.4. 6.5. 7. CO 8. BIE 	SCUSIÓN Secuencia paragenética Análisis textural Solubilidad de la sílice Relación estructural Evolución del Sistema Geotermal Tolhuaca NCLUSIONES SLIOGRAFÍA	52 62 67 71 72 75 77		

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3: Arriba: Mapa Geológico de la zona de estudio, incluyendo el volcán Tolhuaca y sus alrededores. Abajo: perfil geológico que pasa por la traza AA' del mapa geológico, pasando en el centro del Volcán Tolhuaca. Modificado de Moreno *et al.* (en edición).....8

Figura 6: Perfil de resistividad NNW-SSE. A la vez, se expone la trayectoria del pozo Tol-1, fumarolas y estaciones MT. Melosh *et al.* (2009)......16

Figura 10: Abundancia relativa de los minerales del grupo de la arcilla con respecto a la temperatura obtenida en el pozo Tol-1. t= traza (<1 wt%); m= menor (<10 wt%); M= mayor (>10 wt %). Moore (2009)......20

Figura 12: Muestra MFI 41 (992,31-992,39 m). Imágenes de cristales de cuarzo analizados con las distintas técnicas analíticas utilizadas en este trabajo en la misma zona del corte. A) Microscopia óptica con nícoles cruzados; B) imagen SEM-BSE; C) Imagen SEM-CL. Obsérvese que en la primera y segunda imagen no se ven mayor diferencia entre los cristales de cuarzo, pero, considerando la señal de catodoluminiscencia, se pueden ver un área zonada (1) y una turbulenta (2)......24

Figura 14: Esquema que representa la interacción entre los electrones incidentes y la muestra para formar los electrones secundarios (SE). Rivas (2008)......26

Figura 18: Estructura esquemática del cuarzo. En la imagen se puede apreciar los defectos intrínsecos y extrínsecos más comunes. Modificado de Götze *et al.* (2001)...31

Figura 25: Imagen SEM-CL de la muestra PFI 45 (1078,8 – 1078,9 m). Cristales de cuarzo de la subfamilia euhedral 1 (> 10 μ m hasta 0,1 mm) en una vetilla con sellamiento incompleto (cristales entre líneas rojas)......40

Figura 28: A) Imagen SEM-CL de la muestra MF21v (447,45 – 447,52 m) mostrando la sílice perteneciente a la familia de sílice amorfa con CL homogénea (SFSAHo; sector encerrado por los bordes de color calipso) rodeando a un cristal euhedral brechizado de la subfamilia euhedral 2 (flecha roja). B) microfotografía mediante microscopía óptica (nícoles cruzados) del mismo sector donde se ubica el mineral brechizado (círculo rojo).

Figura 30: Imagen SEM-CL de la muestra MF21v (447,45 – 447,52 m). Cristales de cuarzo con borde de reabsorción (flecha roja) y líneas oblicuas que presentan una CL diferente (flechas celestes) ubicado en el dominio II del sondaje.......45

Figura 37: Imagen SEM-CL de la muestra MF21v (447,45 – 447,52 m). Secuencia paragenética perteneciente al dominio II del SGT. Se observan familia *colloform* 2(entre líneas negras), *jigsaw* (entre línea negra y azul), subfamilia euhedral 2 con zonación

Figura 38: Imagen SEM-CL de la muestra MF21v (447,45 – 447,52 m). Zoom del círculo rojo de la Figura 37. En esta imagen se observa cristales de cuarzo zonado, la subfamilia sílice amorfa con CL homogénea (entre líneas naranjas y celestes) y la brechización de los cristales ubicados en el centro de la vetilla (circulo verde). Además, se observa el borde de reabsorción y precipitación de sílice amorfa (flechas amarillas).

Figura 39: Imagen SEM-CL de la muestra MF21v (447,45 – 447,52 m). Sector que presenta el cambio brusco de tamaño de los cristales en la subfamilia euhedral con zonación homogénea. La línea verde está en el límite del cambio de tamaño......55

Figura 43: Resumen de las secuencias paragenéticas del dominio II. FJ= familia *jigsaw*, SFC1= subfamilia *colloform* 1; SFC2= subfamilia *colloform* 2; SFE1= subfamilia euhedral 1; SFE2Ho= subfamilia euhedral 2 zonación homogénea; SFRC1= subfamilia *rhombic calcite* 1; SFSAHo= subfamilia sílice amorfa homogénea......60

Figura 44: Resumen de las secuencias paragenéticas del dominio III.FB= familia *breccia;* FJ= Familia *jigsaw;* SFC1= subfamilia *colloform* 1; SFC2= Subfamilia *colloform* 2; SFE1= subfamilia euhedral 1; SFE2Ho= subfamilia euhedral 2 con zonación homogénea; SFRC1= subfamilia *rhombic calcite* 1; SFSAHe= subfamilia sílice amorfa heterogénea; SFSAHo= subfamilia sílice amorfa homogénea. Color y significado del

Figura 48: Muestra PFI41. Microfotografía (A) e imagen SEM-CL (B) del sector que expone la subfamilia sílice amorfa con CL homogénea. En el lado izquierdo sólo es posible ver cristales de cuarzo subhedrales a anhedales pero, a través de SEM-CL es posible distinguir cristales euhedrales, fracturados con un relleno de sílice amorfa.....67

Figura 49: Solubilidad de la sílice en función de la temperatura. Las distintas líneas corresponden a la solubilidad de los distintos polimorfos de la sílice. A= Sílice amorfa: B= Ópalo CT; C= Cristobalita; D= Calcedonia; E=Cuarzo. Fournier (1985)......68

Figura 51: Relación entre la solubilidad de la sílice con la presión a una temperatura constante. Fournier & Rowe (1977)......70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5: Resumen de las secuencias paragenéticas observadas en el estudio, en función del dominio estructural y por el metadominio donde se encuentra. A= amígdala, V= veta/vetilla/, ZB= zona de brecha, FB= familia *breccia*, FJ= familia *jigsaw*, SFC1= subfamilia *colloform* 1; SFC2= subfamilia *colloform* 2; SFE1= subfamilia euhedral 1; SFE2He= subfamilia euhedral 2 zonación heterogénea; SFE2Ho= subfamilia euhedral 2 zonación homogénea; SFRC1= subfamilia *rhombic calcite* 1; SFRC2= subfamilia sílice amorfa heterogénea; SFSAHo= subfamilia silica amorfa homogénea.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento del problema

El cuarzo, junto a sus polimorfos, es el mineral más abundante de la corteza terrestre. Es capaz de formarse en distintos ambientes geológicos, ya sea ígneos, metamórficos y sedimentarios, precipitando a partir de fluidos con una amplia variación composicional y temperaturas que van desde los 50 a los 750°C (Rusk *et al.*, 2008).

En vetas hidrotermales, el cuarzo es el mineral de ganga dominante y, típicamente, es la única fase depositada a lo largo de la vida del sistema hidrotermal. Por otro lado, las características del cuarzo como su morfología, estructura cristalina, composición química y propiedades físicas, pueden reflejar diferentes condiciones hidrotermales durante su crecimiento (*Dong et al.*, 1995). En particular, los elementos trazas presentes en su red dependen de las condiciones físico-químicas del fluido que le dio origen, entre los cuales destacan: el ambiente de depósito, la temperatura, el pH, la fugacidad de oxígeno y tasa de crecimiento (Götze *et al.*, 2001; Pagel *et al.*, 2000; Wark & Watson, 2006; Rusk *et al.*, 2008; Thomas *et al.*, 2010).

Por otro lado, el carbono es un elemento mayoritario y juega un importante rol en muchos procesos geoquímicos, ya sea en el metamorfismo, volcanismo y en la evolución de sistemas oceánicos y atmosféricos. La calcita es común encontrarla en sistemas geotermales activos, donde la formación de ésta es controlada por la f_{CO2}, el pH, la temperatura y la actividad del ion de calcio (Garrels & Christ, 1965; Holland & Malinin, 1979; Fournier, 1985). *Boiling* y mezcla de fluidos son los principales procesos que afectan a la concentración de dióxido de carbono acuoso en los primeros 2 km de profundidad, lugar donde la formación de calcita es sensible a esta variable (Simmons & Christenson, 1994).

Es sabido que minerales con escaso orden en su estructura cristalina, defectos en la red o presencia de ciertos elementos trazas pueden generar catodoluminiscencia (CL) en distintas longitudes de onda e intensidad, siendo el cuarzo y la calcita minerales que exhiben este fenómeno. Esta técnica analítica revela características que no son visibles por otros métodos petrográficos tradicionales, siendo una herramienta útil para la interpretación de variados fenómenos geológicos (Marshall, 1988; Ramseyer *et al.*, 1988; Trukhin, 1994; Götze *et al.*, 2001), pudiendo evidenciar distintos procesos en la formación del mineral (Bignall *et al.*, 2004a).

Bignall *et al.* (2004b) han estudiado cristales de cuarzo subhedrales, de tamaño variable (< 4,5 cm), provenientes del Sistema Geotermal Te Kopia (*New Zealand*). A través de microscopía de luz transmitida y electrones retrodispersados se observa que los cristales de cuarzo están fracturados y cubiertos por una capa de sílice amorfa. Sin embargo, mediante la catodoluminiscencia (CL) se revelan evidencias de las múltiples

etapas de crecimiento, disolución, recristalización y microfracturamiento que han sufrido los cristales a lo largo de su historia (Bignall *et al.*, 2004b), características no observadas por medio de otra técnica analítica. Como parte de su trabajo, concluyen que las imágenes de catodoluminiscencia en microscopio electrónico de barrido (SEM-CL), junto a análisis de elementos trazas e inclusiones fluidas, pueden ayudar a (i) descifrar la evolución termal y/o química de un sistema geotermal (*e.g.* la correlación de las poblaciones de inclusiones fluidas y su cronología relativa, con eventos hidrotermales específicos); (ii) revelar relaciones cronológicas/físicas en minerales; (iii) resolver las características del fluido y la naturaleza de los procesos de formación/fracturamiento de vetillas; y (iv) diferenciar entre distintas etapas de mineralización y alteración hidrotermal (Bignall *et al.*, 2004b).

El Sistema Geotermal Tolhuaca (SGT) está ubicado en la provincia de Malleco, a 95 Km al NE de Temuco, IX Región de la Araucanía, Chile. Este sistema se sitúa en el intra-arco de la Zona Volcánica Sur (ZVS) y está asociado al límite norte del Sistema de Falla Liquiñe-Ofqui (SFLO) (Cembrano & Lara, 2009; Melosh *et al.*, 2012).

En este campo geotermal se han realizado distintos trabajos, entre ellos estudios geológicos, geoquímicos y geofísicos, y la perforación de 4 pozos: Tol-1, Tol-2, Tol-3 y Tol-4. El Tol-1, de 1073 m de longitud, es un sondaje de diamantina, lo cual hace de él, el único apto para la investigación (Melosh *et al.*, 2012) tanto de la mineralogía (Moore, 2009; Lizama, 2013), como de estructuras. Estas últimas, en un estudio realizado por Pérez-Flores *et al.* (2013), han sido divididas en tres dominios, I, II y III, definidos según las características de las discontinuidades y el manteo de cada una (Pérez-Flores *et al.*, 2012). Además, trabajos realizados por Sánchez *et al.* (2013c), en el Sistema Geotermal Tolhuaca, han combinado análisis geoquímicos en las inclusiones fluidas hospedadas en minerales de vetillas re-orientadas con los análisis estructurales de fallas y vetas en el sondaje Tol-1.

Las muestras estudiadas en esta memoria, obtenidas a distintas profundidades del sondaje, presentan una alteración hidrotermal con alto contenido de polimorfos de la sílice y carbonatos, minerales catodoluminiscentes. Por lo anterior, el sondaje Tol-1 es una fuente de datos muy apreciada para estudiar y que permite comprender la interacción fluido-roca, utilizando el fenómeno de la catodoluminiscencia, a través de imágenes obtenidas con SEM-CL.

Por lo anterior mencionado, realizar este estudio en minerales catodoluminiscentes ubicuos en el SGT, revelará características, agrupadas como familias, que son difíciles o imposibles de distinguir mediante otras técnicas analíticas. A partir de estas familias, se comprenderá, a través del fenómeno de la catodoluminiscencia, el desarrollo del Sistema Geotermal Tolhuaca, observando peculiaridades, en los polimorfos de la sílice y los carbonatos, no observadas y estudiadas hasta el momento.

1.2.Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Determinar los procesos de cristalización, asociados a el (los) evento(s) de alteración hidrotermal en el Sistema Geotermal Tolhuaca, mediante la identificación de las distintas familias de cristalización, observada en los polimorfos de la sílice y carbonatos secundarios, utilizando SEM-CL.

1.2.2. Objetivos específicos

- i. Realizar la petrografía de cristales de minerales catodoluminiscentes en los cortes pulidos del pozo Tol-1.
- ii. Reconocer familias, mediante imágenes de SEM-CL, en los polimorfos de la sílice y carbonatos.
- iii. Realizar la paragénesis de cada dominio estructural y, en lo posible, una zonación respecto a éstas en función del dominio.
- iv. Establecer un modelo evolutivo del (de los) proceso(s) de alteración hidrotermal asociados al Sistema Geotermal Tolhuaca.

1.3. Metodología general

Para lograr el objetivo i, se realizaron descripciones petrográficas de 22 cortes transparentes pulidos de muestras obtenidas del sondaje Tol-1 y se complementaron con las descripciones realizadas por Lizama (2013). Estas descripciones se enfocaron en los polimorfos de la sílice y carbonatos, tanto en estructuras como vesículas, analizando, primordialmente, la textura y tamaño de grano.

Para alcanzar el objetivo ii, las muestras se metalizaron y sometieron a análisis de SEM-CL, con el fin de obtener las imágenes que muestran las distintas intensidades de catodoluminiscencia. Obtenidas las imágenes, se realizó una descripción de cada patrón y, posteriormente, se agruparon y nombraron, según sus características morfológicas, como familias.

Con las familias ya obtenidas, y para conseguir el objetivo iii, se realizó una secuencia paragenética en cada dominio estructural.

Finalmente, y logrando el objetivo iv, se propuso un modelo evolutivo del Sistema Geotermal Tolhuaca, a partir de la secuencia paragenética de cada dominio, interpretando procesos que afectaron al lugar de estudio mediante la relación entre las familias y texturas.

1.4. Hipótesis de trabajo

Por medio de la catodoluminiscencia, particularmente mediante los patrones que emite esta señal, en minerales catodoluminiscente como los polimorfos de la sílice y carbonatos, se pueden diferenciar los distintos procesos que afectaron al Sistema Geotermal Tolhuaca durante el (los) evento(s) de alteración. Consecuentemente, el estudio mediante SEM-CL ayudará a identificar las diferentes etapas evolutivas, asociadas al proceso de alteración hidrotermal en el SGT.

1.5. Ubicación y vías de acceso

El área de estudio se ubica en el límite que separa la VIII Región del Bío-Bío y la IX Región de la Araucanía, en la Provincia de Malleco, a 95 Km al NE de Temuco (capital regional), y a 25 Km al NE de Curacautín. El volcán Tolhuaca, lugar donde está hospedado el Sistema Geotermal Tolhuaca, está situado en la cordillera de los Andes Chilenos, entre las latitudes 38°15"-38°20" S y 71°35"–71°43" W de longitud (Figura 1).

Para acceder a la zona de trabajo se deben utilizar caminos secundarios que nacen de la Ruta Internacional Pino Hachado (R-181), y que unen Victoria (Chile) con Neuquén (Argentina), a través del paso Pino Hachado. Para llegar al campo geotermal y a la zona de los pozos, ubicados en el flanco NW del volcán, a una altura de, aproximadamente, 2000 m.s.n.m., se debe utilizar un camino secundario construido por la empresa *Mighty River Power* durante el proceso de exploración.



Figura 1: A: Mapa de Chile en el cual se indica la zona de trabajo. B: Detalle de la zona de estudio y sus alrededores. El rectángulo rojo muestra la zona del proyecto geotérmico (los distintos colores indican diferentes comunas). Extraído de la página web de Mighty River Power Chile.

2. MARCO GEOLÓGICO

2.1.Introducción

En este capítulo se presenta el marco geológico a escala regional. La información recopilada acerca de las unidades y formaciones presentes en la zona de trabajo proceden, en su mayoría, de las Hoja Curacautín (Suárez & Emparán, 1997) y Geología del Complejo Volcánico Lonquimay-Tolhuaca (Moreno *et al.*, en edición), realizadas por el Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN).

2.2. Antecedentes generales

La subducción de la Placa Nazca bajo la Placa Sudamericana ha controlado una serie de procesos geológicos, entre ellos el magmatismo, la sismicidad y la deformación en los Andes del Sur. Según Somoza & Ghidella (2005), desde los 26 Ma hasta la actualidad, el régimen tectónico se ha mantenido relativamente constante y ha desarrollado las unidades morfoestructurales Cordillera de la Costa, Depresión Central, Cordillera Principal -donde se ubica el arco volcánico actual- y la Cuenca de Antepaís, todas con una orientación preferente N-S

El presente estudio está localizado en la Zona Volcánica Sur (ZVS), en su parte central (López-Escobar & Moreno, 1994; López-Escobar *et al.*, 1995; Stern, 2004; Cembrano & Lara, 2009). La actividad tectónica está representada por el Sistema de Falla Liquiñe-Ofqui (SFLO) y un sistema de falla de larga vida oblicua al arco (SFLA), con un rumbo NNE y WNW, respectivamente (Figura 2). Geológicamente, la zona se ubica en la parte occidental de la cuenca de Neuquén y sobre la Cordillera Principal. En el eje de esta última, en latitudes cercanas, es posible encontrar numerosos volcanes, destacando, de norte a sur, el Callaqui, Tolhuaca, Lonquimay, Sierra Nevada, Llaima y Sollipulli (Suárez & Emparán, 1997).

El basamento del volcán Tolhuaca corresponde a rocas estratificadas volcánicas y sedimentarias de edad neógena (Formación Cura-Mallín), la que ha sido afectadas por fuerzas compresivas, y por rocas intrusivas, tanto plutónicas (Grupo Plutónico Melipeuco), como hipabisales (intrusivos hipabisales). Asimismo, estas rocas están cubiertas por una secuencia estratificada del Plioceno-Pleistoceno con una disposición subhorizontal correspondiente a la Formación Malleco. Finalmente, las unidades antes mencionadas subyacen a depósitos cuaternarios no consolidados (Figura 3) (Moreno *et al.*, en edición).



Figura 2: A) Marco tectónico de los Andes del Sur. LOFZ: Zona de Falla Liquiñe-Ofqui; SVZ: Zona Volcánica Sur (Modificado de Rosenau *et al.*, 2006). B) Marco tectónico de la zona de estudio. Se destaca los dos volcanes de la zona, perteneciente al Complejo volcánico Lonquimay-Tolhuaca, el Sistemas de Falla Liquiñe-Ofqui (LOFS), el Sistema de Falla de Larga Vida (ALFS) y, en el cuadrado rojo, el Sistema Geotermal Tolhuaca(Pérez-Flores *et al.*, 2012).

2.3. Contexto estructural

El área de estudio es afectada por grandes fallas corticales, las cuales han controlado el emplazamiento de volcanes y desarrollado rasgos importantes de la morfología actual. La actividad tectónica está representada por dos sistemas de fallas de escala regional: el Sistema de Falla Liquiñe-Ofqui (SFLO) (Hervé, 1976; Hervé & Thiele, 1987; Hervé, 1994; Cembrano *et al.*, 1996; Cembrano & Lara, 2009; Rosenau *et al.*, 2006) y el Sistema de Falla de Larga vida oblicua al Arco (SFLA; Figura 2) (Cembrano *et al.* 1996; Lavenu & Cembrano, 1999; Potent, 2003; Rosenau *et al.*, 2006; Lange *et al.*, 2008; Cembrano & Lara, 2009; Sánchez *et al.*, 2013a).

El SFLO es un sistema de fallas de primer orden en la ZVS y corresponde a una zona de falla de intra-arco con desplazamiento de rumbo dextral. Está compuesto por un conjunto de fallas corticales que se extienden por más 1200 km desde el volcán Copahue, en la Región del Biobío, hasta el Istmo de Ofqui, en el Golfo de Penas (37,5°S-47°S; Cembrano *et al.*, 1996; Folguera *et al.*, 2002; Rosenau *et al.*, 2006). Se ha documentado que el SFLO ha estado activo, al menos, desde el Plioceno (6 Ma), aunque existen datos que demuestran que su actividad es incluso más antigua (Eoceno-Mioceno) (Cembrano *et al.*, 1996; Lange *et al.*, 2008).

La orientación general de las fallas maestras es NNE–SSW, con fallas secundarias NE-SW a ENE-WSW de cinemática dextral y dextral-normal, respectivamente. Además, se ha señalado que el estado de *stress* en el intra-arco, a partir del Pleistoceno, ha sido transpresional, con una dirección del esfuerzo principal (σ 1) N60°E (Lavenu & Cembrano, 1999; Rosenau *et al.*, 2006; Sánchez *et al.*, 2013a).

Por otro lado, el SFLA corresponde a fallas de rumbo WNW-ESE, transversal a los Andes y al SFLO, encontrándose desorientadas respecto al campo de *stress* vigente. Este sistema ha sido interpretado como estructuras heredadas del basamento (Radic, 2010), siendo reactivadas durante el desarrollo del arco como fallas de rumbo sinestral-inversas (López-Escobar *et al.*, 1995; Lara *et al.*, 2006; Melnick *et al.*, 2006; Rosenau *et al.*, 2006; Lange *et al.*, 2008; Sánchez *et al.*, 2013a).



Figura 3: Arriba: Mapa Geológico de la zona de estudio, incluyendo el volcán Tolhuaca y sus alrededores. Abajo: perfil geológico que pasa por la traza AA' del mapa geológico, cruzando por el centro del Volcán Tolhuaca. Modificado de Moreno *et al.* (en edición).

LEYENDA



2.4. Rocas estratificadas

2.4.1. Formación Cura-Mallín (Oligoceno-Mioceno, ca. 22-8 Ma)

La formación Cura-Mallín consiste en rocas volcánicas andesíticas, dacíticas y riolíticas, y rocas sedimentarias, principalmente, lacustres, y, subordinadamente, fluviales. Se divide en dos miembros concordantes y transicionales entre sí: Miembro Río Queuco y Miembro Malla-Malla (Suárez & Emparán, 1997). El Miembro Río Queuco (parte inferior) está constituido por tobas, brechas y, en menor medida, areniscas, conglomerados, lutitas y coladas de lava (Muñoz & Niemeyer, 1984). Por otro lado, el Miembro Malla-Malla (parte superior) está conformado por areniscas, conglomerados y lutitas y, subordinadamente, tobas, brechas, calizas y niveles carbonosos (Muñoz & Niemeyer, 1984).

La formación Cura-Mallín corresponde a una de las unidades de más amplia distribución en el área de estudio, exponiéndose al este, norte y sur del Complejo Volcánico Lonquimay-Tolhuaca (CVLT).

La base de esta formación se desconoce y está cubierta, en discordancia, por la Formación Malleco. Se asignó al Eoceno-Mioceno Medio sobre la base de fósiles del Miembro Malla-Malla y las dataciones K-Ar realizadas en rocas del Miembro Río Queuco.

2.4.2. Formación Malleco (Plioceno-Pleistoceno inferior; *ca.* 4-1 Ma)

La Formación Malleco incluye un conjunto volcánico compuesto por distintas asociaciones de facies volcánicas con algunas intercalaciones sedimentarias continentales (Suárez & Emparán, 1997). En el área de la Hoja Curacautín, entre los 38° y 39°S, Suárez & Emparán (1997) definieron esta formación como una secuencia volcánica continental de edad pliocena-pleistocena inferior, de disposición subhorizontal, con leve inclinación hacia el oeste. Los estratos subhorizontales de esta unidad sobreyacen, en discordancia, a rocas del Complejo Volcánico Vizcacha-Cumilao y a la Formación Cura-Mallín, y en discordancia erosiva a los Granitoides del Grupo Plutónico Melipeuco. A su vez, subyace en pseudoconcordancia a los productos volcánicos de los aparatos cuaternarios (Moreno *et al.*, en edición).

Dentro del área de estudio, los afloramientos de la Formación Malleco se distribuyen, principalmente, al oeste y suroeste del Complejo Volcánico Lonquimay-Tolhuaca (CVLT), con leve inclinación primaria hacia el oeste y suroeste. En este sector, la formación corresponde a una secuencia de lavas con intercalaciones de brechas volcánicas de composición basáltica a dacítica, tobas ignimbríticas y conglomerados, de hasta 700 m de espesor. Localmente, está intruida por cuerpos subvolcánicos, siendo la mayoría de ellos remanentes de cuellos volcánicos.

2.4.3. Conjunto de Volcanes de la Cordillera Principal (Cuaternario)

Unidad informal que comprende, en la Hoja Curacautín, cuatro volcanes activos y uno inactivo, formando una franja de orientación norte-sur, los cuales, en ese mismo sentido, son: Tolhuaca, Lonquimay, Sierra Nevada, Llaima y Sollipulli.

A modo general, el Complejo Volcánico Lonquimay-Tolhuaca (CVLT) está compuesto por dos conos principales -Lonquimay y Tolhuaca- alineados en dirección NW-SE y el Cordón Fisural Oriental del Lonquimay (CFOL). Además, existe un conjunto de cinco conos de piroclastos monogenéticos independientes del Holoceno, algunos con lavas asociadas (Moreno *et al.*, en edición).

El volcán Tolhuaca es un volcán compuesto por un edificio principal, un estratovolcán adosado en su flanco NW y un cordón fisural en el extremo NW (Tolhuaca Fisural), a lo largo de la estructura NW-SE. Está constituido por rocas de composición basáltica a dacítica (51-67% SiO₂), con un predominio de andesítico-basáltica y andesítica. Además, se observan de brechas y conglomerados volcánicos en sus etapas iniciales (Thiele *et al.*, 1987; Polanco, 1998).

El volcán Lonquimay corresponde a un estratovolcán más joven, con erupciones recientes. Está compuesto, principalmente, por lavas y escasas intercalaciones volcanoclásticas, de composición basáltica a andesítica (51-59% SiO₂) (Thiele *et al.*, 1987; Moreno & Gardeweg, 1989; Polanco, 1998).

El CFOL surge en el flanco oriental del volcán Lonquimay y se prolonga 10 Km hacia el NE. La composición de los productos volcánicos varía entre andesitas basálticas hasta dacitas (53-65% SiO₂) (Moreno *et al.*, en edición).

Los volcanes monogénicos independientes corresponden a 5 conos de piroclastos holocenos, algunos con lavas asociadas y de composición andesítica basáltica (53-55% SiO₂). La ubicación de estos conos es entre los volcanes Tolhuaca y Lonquimay-CFOL y se encuentran alineados en una dirección NE-SW (Moreno *et al.*, en edición).

2.5.1. Grupo Plutónico Melipeuco (Mioceno, *ca*. 15-7 Ma.)

Conjunto de rocas plutónicas que comprenden granitos, granodioritas, tonalitas y monzonitas subordinadas de biotita y hornblenda. Afloran al norte y al sur del CVLT, cortando los estratos de la Formación Cura-Mallín. En el área de estudio, dataciones K-Ar en roca total revelaron edades entre 15 y 7 Ma (Suárez & Emparán, 1997).

2.5.2. Intrusivos Hipabisales (Mioceno-Plioceno, ca. 7-3 Ma)

Corresponden a cuerpos hipabisales macizos de composición, predominantemente, andesítica de tipo '*stocks*', mayoritariamente, porfídicos con plagioclasa, anfíbola y fuerte silicificación. Localmente, afloran apófisis de andesitas afíricas. Estos intrusivos hipabisales cortan los estratos plegados de la Formación Cura-Mallín y, a la vez, subyacen, localmente, en discordancia erosiva a la Formación Malleco (Suárez & Emparán, 1997).

3. GEOLOGÍA LOCAL

3.1. Volcán Tolhuaca

Corresponde a un estratovolcán mixto y compuesto, de perfil irregular, con una altura máxima de 2806 m.s.n.m., en cuya cima son reconocibles un edificio principal (38° 18' 30" S y 71° 38' 30" W), otro adosado en su flanco noroeste y una fisura de orientación NW-SE, de 4 km de longitud, también en el extremo noroccidental.

Las rocas pertenecientes a este centro eruptivo comprenden desde basalto a dacitas, con un predominio de composiciones básicas e intermedias, todas de carácter calcoalcalino (Moreno *et al*, en edición). Actualmente, en la cima de la fisura noroeste se describen numerosas solfataras compuestas por fumarolas y manantiales hirvientes, las que se encuentran alineadas en dirección NNW-SSE. Estas manifestaciones superficiales forman parte del denominado Sistema Geotermal Tolhuaca (SGT; Melosh *et al.*, 2010).

Con base a los estudios de Thiele *et al.* (1987), Moreno (1992), Moreno *et al.* (en edición) permiten configurar la estratigrafía del volcán Tolhuaca. A Partir de criterios morfoestructurales, se han diferenciado las siguientes unidades cronoestratifráficas:

• Unidad Tolhuaca 1 (Pleistoceno medio, *ca*. 280-200 ka)

Secuencia estratificada de brechas y conglomerados volcánicos de origen lahárico, con intercalaciones de lavas, predominantemente, andesítica a dacítica (57-64% SiO₂). La secuencia alcanza hasta 400 m de espesor y está afectada por una profunda erosión glacial. Esta unidad sobreyace en discordancia a rocas del basamento y subyace en discordancia erosiva a rocas de la Unidad Tolhuaca 2 y a los productos del volcán Lonquimay.

• Unidad Tolhuaca 2 (Pleistoceno Superior, *ca*. 120-30 ka)

Potente sucesión de 500 a 600 m de lavas con escasas intercalaciones volcanoclásticas, sumada a numerosos filones que forman el edificio principal. Los productos tienen una composición basáltica a dacítica (51-68% SiO₂), con predominio de andesitas basálticas. En general, esta unidad exhibe un intenso desgaste glacial y los flancos del edificio muestran abundantes y potentes depósitos morrénicos. Las lavas de esta unidad se apoyan en discordancia erosiva sobre rocas del basamento y de la Unidad Tolhuaca 1, y subyacen a los productos del estratovolcán adosado en el flanco noroeste (Unidad Tolhuaca 3). Dataciones K-Ar en roca total revelaron una edad de 52 \pm 20 Ka (Thiele *et al.*, 1987).

• Unidad Tolhuaca 3 (Pleistoceno Superior, *ca*. <30> 12 ka)

Secuencia de lavas con escasas intercalaciones volcanoclásticas, que forman un estratovolcán más joven, adosado en el lado noroeste del edificio principal (Unidad Tolhuaca 2). Las lavas presentan una composición, predominantemente, andesíticobasáltica, rellenando valles glaciales excavados en la unidad anterior. Esta unidad también presenta erosión glacial, aunque con escasos depósitos morrénicos en sus flancos. Infrayace a la Unidad Tolhuaca 4.

• Unidad Tolhuaca 4 (Pleistoceno Superior tardío, *ca*. >12 ka)

Corresponde a una colada de lava emitida desde el cráter del estratovolcán más joven de la Unidad Tolhuaca 3, la cual desciende hacia el norte a lo largo del río Tolhuaca. Presenta una composición andesítico-basáltica (53% SiO₂). En su superficie, manifiesta erosión glacial moderada pre-Holoceno y representaría el último episodio eruptivo del estratovolcán Tolhuaca.

• Unidad Tolhuaca Fisural 1 (Pleistoceno Medio a Superior, *ca*. 200-130 ka)

Secuencia de lavas, predominantemente, andesítica-basálticas. Corresponden a remanentes de una estructura fisural ancestral de orientación NW-SE, con profunda erosión glacial, cuyos centros de emisión forman un cordón fisural discontinuo de 3,5 km de longitud. En parte, esta secuencia se interdigita y presenta una relación de 'engrane' con niveles altos de la Unidad Tolhuaca 1. Se dispone en discordancia sobre rocas del basamento e infrayace a lavas de unidades posteriores, como también a lavas de las unidades Tolhuaca 3 y 4.

• Unidad Tolhuaca Fisural 2 (Pleistoceno Superior, ca 60 ka)

Secuencia de lavas, cráteres y centros de emisión que forman, aparentemente, una estructura fisural antigua, con erosión glacial, con orientación NW-SE y de 3 km de longitud. Las coladas presentan una composición andesítica-basáltica a intermedia (52,2-59,7% SiO₂).

• Unidad Tolhuaca Fisural 3 (Pleistoceno Superior tardío-Holoceno?)

Unidad compuesta por un domo y una colada de lava de bloques asociada. Presenta una composición andesítica intermedia a silícea (*ca.* 60% SiO₂) y está ubicada sobre el lineamiento de orientación NW-SE. Esta unidad representa la emisión más reciente del estratovolcán Tolhuaca y se apoya sobre las unidades Tolhuaca Fisural 1 y 2, como también sobre la Unidad Tolhuaca 1. En las cercanías del domo, hay una zona de fumarolas y solfataras, actualmente, en exploración y evaluación geotérmica.

3.2. Sistema Geotermal Tolhuaca (SGT)

El sistema geotermal Tolhuaca está alojado en el flanco NW del volcán Tolhuaca y sobre el lineamiento volcánico Tolhuaca-Pemehue. El prospecto geotermal fue identificado a partir de 3 fumarolas en el lineamiento, una superficie alterada y numerosos manantiales calientes (Melosh *et al.*, 2012). Melosh *et al.* (2012) proponen que corresponde a un sistema hidrotermal dominado por líquido en una zona de *rift*.

La investigación por parte de la empresa *Mighty River Power* Chile (previamente, *GeoGlobal Energy* Chile - GGE) en la concesión San Gregorio, empieza en el año 2005. A partir de ese momento, se han realizado estudios geológicos, geoquímicos y geofísicos, a escala regional y local. Además, se llevó a cabo la perforación de pozos de exploración y de producción. Los pozos de exploración incluyen: dos pozos tipo *slim hole* verticales: Tol-1 (1073 m) y Tol-2 (1274 m); los pozos de producción corresponden a: Tol-3 (2475 m medidos; 2117 m verticales) y Tol-4 (2303 m medidos; 2067 m

verticales), perforados en los años 2009, 2010, 2011 y 2012, respectivamente. El único sondaje de diamantina, Tol-1, se adquiere a partir de la perforación del primer pozo (Figura 4).



Figura 4: Ubicación aproximada de los pozos tipos slim hole Tol-1 y Tol-2 en azul, pozos de producción Tol-3 y Tol-4 en verde y las plataformas P y D en rojo. Lizama (2013).

Estudios geofísicos de resistividad, realizados con métodos magnetotelúricos (MT/AMT/TDEM), evidencian la existencia de una capa de arcillas de baja resistividad, a 400 m de profundidad, subyaciendo a un área de más de 10 Km² con afloramientos que muestran una intensa alteración hidrotermal (Figura 5). El pozo se perforó en el centro del conductor, a 250 m de la fumarola de mayor elevación y entre dos manantiales de 49°C (Figura 6; Melosh *et al.*, 2009, 2010).

A la vez, datos de TDEM y AMT en niveles someros revelaron una amplia, persistente, horizontal y delgada zona con alta resistividad, a 100 m de profundidad dentro del conductor. También, a esta profundidad el sondaje Tol-1 muestra mineralización de alta temperatura. Por todo lo anteriormente mencionado, se concluye la presencia de un acuífero somero con una temperatura cercana a los 170°C (Figura 7).



Figura 5: Conductancia a la profundidad de 400 m. Los tonos rojos representan zonas de alta conductividad, mientras que los tonos azules pertenecen a áreas de baja conductividad. Melosh *et al.* (2009).



Figura 6: Perfil de resistividad NNW-SSE. A la vez, se expone la trayectoria del pozo Tol-1, fumarolas y estaciones MT. Melosh *et al.* (2009).



Figura 7: Mineralización secundaria clorita/smectita, illita-smectita e illita en una zona con alta temperatura y una resistencia alta superficial (TDEM) (área roja) atribuido a un acuífero de baja profundidad. Melosh *et al.* (2012).

La alteración hidrotermal en superficie muestra una amplia mineralización de tipo ácido-sulfatada, típica de una alteración argílica. Además, se encuentran tres terrazas de *silica sinter*, y numerosos, pero más limitados, depósitos de sílice a lo largo del lineamiento (Melosh *et al.*, 2012).

Los dos pozos tipo *slim holes* cortan intercalaciones de flujos de lavas (andesíticas a basálticas), brechas volcánicas, depósitos volcanoclásticos, tobas y diques. La alteración hidrotermal varía de débil a intensa, siendo más fuerte en tobas y brechas en comparación con lavas y diques. Melosh *et al.* (2012) proponen 3 zonas de alteración: argílica (20-450 m), fílica transicional (450 a 650 m) y propilítica profunda (>650 m).

Análisis químicos, realizados en las fases líquida y gaseosa obtenidos de manantiales calientes, pruebas de pozos y fumarolas, revelan un reservorio líquido de alta temperatura (~300°C) en profundidad y un acuífero somero (120 a 320 m) de media temperatura (150 a 160°C) calentado por vapor. Lo último es evidenciado por concentraciones altas, en el fluido, de bicarbonato y boro, sumado a bajas concentraciones de cloruro (Melosh *et al.*, 2010, 2012).

Por lo anterior, Melosh *et al.* (2010, 2012) han propuesto un modelo compuesto por un reservorio profundo (1500 m de profundidad) de alta temperatura (300°C), con una fuerte componente meteórica, y un posible equilibrio con la fase vapor. A su vez, se aprecia un acuífero horizontal de 160°C, a los 200 m evidenciado por el resistor somero

y la intensa alteración hidrotermal de alta temperatura a esta profundidad en los sondajes (Melosh *et al.*, 2010, 2012).

Asimismo, el área se ha interpretado como una zona de *upflow*, en la cual se une y sostiene a los dos reservorios. Temperaturas medidas en los pozos indican que se tendría una área dominada por vapor, hasta los 600 m, mostrando una fuerte influencia magmática. Además, la parte somera del *upflow* parece estar enfriándose, lateralmente, por la mezcla de aguas meteóricas con vapores calentados, dando lugar a aguas calentadas por vapor, lo cual se puede observar en la química de los manantiales calientes (Figura 8; Melosh *et al.*, 2012).



Figura 8: Modelo conceptual del Sistema Geotermal Tolhuaca, mostrando los procesos interpretados. Melosh *et al.* (2012).

1.1.1 Sondaje Tol-1

El pozo Tol-1 se perforó, verticalmente, a 275 m de la fumarola de máxima elevación y entre medio de dos manifestaciones termales de 49°C, alcanzando 1073 m de profundidad (Melosh *et al.*, 2009).

Las principales litologías presentes en el sondaje son una sección superior volcánica (0-650 m) compuesta por flujos de lavas andesíticas y brechas volcanoclásticas; seguidas por una potente secuencia sedimentaria con intercalaciones de flujos de lava (650-1072,8 m). El grado de alteración hidrotermal aumenta, consistentemente, con las temperaturas medidas, desde la argílica a la propilítica. Además, se observa la presencia de abundantes brechas hidrotermales entre los 100 y 950 m, sugiriendo la posible ocurrencia de erupciones hidrotermales en profundidad (Melosh *et al.*, 2010).

Las temperaturas del pozo revelan un reservorio somero de ~160°C entre 120 y 320 m, subyacida por un rápido aumento de temperatura hasta el fondo del pozo, donde se alcanzan temperaturas de hasta 289°C (Figura 9; Melosh *et al.*, 2010).



Figura 9: Perfil de temperatura del pozo Tol-1. Melosh et al. (2010).

Los análisis de cortes transparentes y resultados de XRD (Moore, 2009; Melosh *et al.*, 2012) revelan una zona superior de alteración argílica (20-450 m), una zona transicional fílica (450-650 m), y una zona propilítica profunda (650-1073 m); límites modificados a 223 y 740 m para la zona argílica y transicional, respectivamente (Lohmar *et al.*, 2012). Por otro lado, entre los 100 y 165 m se presencia una mineralización transicional de alta temperatura que incluye illita, illita-esmectita y clorita-esmectita, afín con la presencia de un reservorio somero calentado (Figura 10).

En la Figura 10 se observa una desaparición abrupta de la esmectita a los 415 m de profundidad. Sin embrago, los interestratificados clorita-esmectita son comunes en la zona argílica, persistiendo, ocasionalmente, hasta el final del pozo. Además, la clorita aparece a los 673 m, igual profundidad a la que aparece la epidota. Los interestratificados illita-esmectita son escasos y poco abundantes (\leq 4 wt%) entre los 121 y 673 m (Moore, 2009).



Figura 10: Abundancia relativa de los minerales del grupo de la arcilla con respecto a la temperatura obtenida en el pozo Tol-1. t= traza (<1 wt%); m= menor (<10 wt%); M= mayor (>10 wt %). Moore (2009).

Lizama (2013) realiza un estudio petrográfico de la alteración de muestras procedentes del pozo Tol-1, considerando su mineralogía, microestructuras y paragénesis. En su trabajo, distingue tres zonas a lo largo del pozo: una superior con alteración argílica (0–300 m), una intermedia con alteración sub-propilítica (300–670 m) y una profunda con alteración propilítica (670–1073 m), siendo la aparición de minerales índices, clorita y epidota, los cambios que marcan la división entre las zonas.

El modelo de Moore (2009) incluye 4 fases en la evolución del sistema geotermal: 1) episodio inicial de calentamiento, 2) ebullición y despresurización, 3) enfriamiento e infiltración de aguas bicarbonatadas calentadas por vapor, 4) aumento de temperatura.

El modelo del SGT realizado por Lizama (2013) también posee 4 etapas, con pequeñas diferencias a las descritas por Moore (2009). Estas fases son: 1) calentamiento y ebullición, 2) formación de fluidos ácidos reactivos y carbonatados calentados por vapor, 3) ebullición y despresurización, 4) posterior pérdida de CO₂.

En la Tabla 1 se resume la mineralogía correspondiente a cada etapa, por cada división, de los dos modelos descritos.

Paralelamente, Pérez-Flores *et al.* (2013) han realizado estudios estructurales en el sondaje, a través de mapeo y reorientación de microestructuras (i.e. fallas, vetas, vetas-fallas y vetas-brechas) del sondaje Tol-1. El fin de lo anterior es analizar la geometría de las redes de fracturas y su relación con la tectónica regional y, así, evaluar la naturaleza de la interacción entre deformación frágil y la evolución química de los fluidos (Pérez-Flores *et al.*, 2012, 2013).

A través del mapeo, se reconocen tres dominios estructurales limitados por zonas de falla y con comportamientos reológicos y de transferencia de calor distintos (Figura 11) (Sánchez *et al.*, 2013b, 2013c). Conjuntamente, se observa una correlación entre la abundancia de estructuras y la litología (lavas exhiben un mayor fracturamiento en comparación con tobas y depósitos volcanoclásticos; Pérez-Flores *et al.*, 2012).

4. METODOLOGÍA ANALÍTICA

4.1. Metodología

En primer lugar, se hizo una revisión y descripción petrográfica de 22 cortes transparentes pulidos, sin metalizar, para definir los lugares de interés, con presencia de minerales catodoluminiscentes, como los polimorfos de la sílice y carbonatos. Para esto se utilizó el microscopio óptico *Olympus* BX51, ubicado en el Departamento de Geología de la Universidad de Chile.

Seguido al estudio petrográfico, las muestras se metalizaron con una capa de carbono mediante el equipo *Cressington* 108C *Auto Carbon Coater*. Una vez tratadas, las muestras fueron analizadas mediante microscopia electrónica de barrido, utilizando los detectores de catodoluminiscencia (CL) y, en menor medida, los detectores de electrones retrodispersados (BSE) y espectrometría de energía dispersiva (EDS). El equipo utilizado fue el SEM-EDX-CL Quanta 250, equipado con los detectores *Energy–Dispersive X-Ray Spectrometry* (EDS), y vistas en el modo *Backscattered Electron Detector* (BSE). Además, el equipo cuenta con un detector *Centaurus* acoplado para obtener la señal de la catodoluminiscencia. La ubicación de este equipo se encuentra en las dependencias del Departamento de Geología de la Universidad de Chile, en el laboratorio de Microscopía electrónica.

Finalmente, la muestra PFI41v se sometió a análisis con *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (LA-ICM-MS) con el fin de obtener los elementos trazas incorporados en la estructura de los distintos polimorfos de la sílice. El equipo utilizado es *Thermo Scientific* iCAP[™] Q ICP-MS con el láser *Photon Machines Analyte* G2. Los análisis fueron estudiados en función de las distintas familias de cristalización encontradas en esta muestra. Para este análisis se retiró, con anterioridad, el metalizado de carbono. Tabla 1: Etapas evolutivas del SGT y la mineralogía asociada a cada zona según Moore (2009) y Lizama (2013). Amph=Sílice amorfa; B. chal=Bandas de calcedonia; Cal=Calcita; Ceo=Ceolitas; Chal=Calcedonia; Chl=Clorita; Chl/Sme=Clorita/Esmectita; Cpy=Calcopirita; Ep=Epidota; Mag= Magnetita; OxFe=Óxidos de Hierro; Prh=Prehnita; Py=Pirita; Qz=Cuarzo; Qz E=Cuarzo euhedral; Qz M=Cuarzo microcristalino; Sme=Esmectita; Wrk=Wairakita; Zeo=Ceolitas.

Moore (2009)		Lizama (2013)			
Etapa 1					
Calentamiento		Calentamiento y ebullición			
Argílica	Sme, Chl/Sme, Zeo	Argílica	OxFe, Amph, Py, B.chal (-Cpy)		
Fílica	Chl/Sme	Sub-propilítica	B.chal, OxFe, (-Mag techo, -Py base)		
Propilítica	Ep, Chl	Propilítica	Py, B. chal, Qz M		
Etapa 2					
Ebullición y despresurización		Fluidos ácidos y carbonatados calentados por vapor			
Argílica	Amph, Chal, Qz	Argílica	Arcillas (chl/sme?), Ceo, (-Cal)		
Fílica		Sub-propilítica	Arcillas (chl/sme?)		
Propilítica	Chal, Qz, bladed-Cal, Brechas hidrotermales	Propilítica	Ep, (-Chl)		
Etapa 3					
Enfriamiento e infiltración de aguas bicarbonatadas calentadas por vapor		Ebullición y despresurización			
Argílica	Cal rellenando vesículas	Argílica	Cal bladed, B. chal, (Qz M)		
Fílica	Cal rellenando vesículas	Sub-propilítica	Cal, Qz M, (-Cal synK base, -Cal <i>bladed</i> techo, - Amph)		
Propilítica	Cal rellenando vesículas, Prh después de Ep+ ocasional Wrk	Propilítica	Cal bladed, Qz plumoso, Chal (-Cal synK techo, - Qz M a Eu)		
Etapa 4					
Incremento de la temperatura		Posterior a pérdida de CO ₂			
Argílica	Cal cubriendo <i>bladed</i> Cal	Argílica	Qz Eu, (-Amph)		
Fílica		Sub-propilítica	Cal, Qz Eu, (-Ceo, - Prh base)		
Propilítica		Propilítica	Wrk, Prh (-Qz)		



Figura 11: Mapeo Estructural 1:50 del Sondaje Tol-1, SGT, Región de la Araucanía, Chile. Pérez-Flores *et al.* (2012). Las observaciones clave de cada zona corresponden a una recopilación de los trabajos de Sánchez *et al.* (2013b, 2013c) realizada por Lizama (2013).
Por medio de la microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido, se microfotografías con nícoles paralelos fotos obtuvieron V cruzados, de catodoluminiscencia (CL) y, ciertas muestras, imágenes de electrones en retrodispersados (BSE) (Figura 12), con el fin de compararlas entre si y poder definir correctamente las diferentes familias y texturas, a fin de establecer una secuencia paragenética en el Sistema Geotermal Tolhuaca.



Figura 12: Muestra MFI 41 (992,31-992,39 m). Imágenes de cristales de cuarzo analizados con las distintas técnicas analíticas utilizadas en este trabajo en la misma zona del corte. A) Microscopia óptica con nícoles cruzados; B) imagen SEM-BSE; C) Imagen SEM-CL. Obsérvese que en la primera y segunda imagen no se ven mayor diferencia entre los cristales de cuarzo, pero, considerando la señal de catodoluminiscencia, se pueden ver un área zonada (1) y una turbulenta (2).

4.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (*scanning electron microscope*, SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos. La técnica, esencialmente, consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales (Figura 13), provocadas por la interacción entre los electrones incidentes y los de la muestra, y que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.



Figura 13: Señales emitidas por la interacción entre los electrones incidentes y los de la muestra. Se destacan: la catodoluminiscencia (CL), electrones retrodispersados (BSE), electrones secundarios (SE) y rayos X. Modificado de Rivas (2008).

Los detectores más comunes son: el de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (SE), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición (BSE) y un detector de energía dispersiva (EDS) que permite detectar los rayos X generados por la muestra y realizar análisis de distribución de elementos en superficie. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados proporciona una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio. Finalmente, la señal de rayos X permite la obtención de espectros e imágenes con la composición de elementos químicos en la muestra. Además, se puede contar con un detector de catodoluminiscencia (CL), fenómeno que depende de los defectos de la estructura cristalina y de los elementos trazas presentes en la misma, con el fin de revelar características poco o nada visibles mediante otras técnicas analíticas.

Las principales características del SEM, que la convierten en una herramienta muy utilizada en el área científica, son la alta resolución (~100Å), la gran profundidad de campo que resuelve una imagen tridimensional de la muestra y la relativa sencillez de preparación de las muestras.

4.2.1. Electrones Secundarios (SE)

Los electrones secundarios (SE) se producen cuando un electrón del haz impacta con un electrón de la muestra, expulsándolo de la capa (Figura 14). El número de SE que se produce durante el bombardeo de la muestra varía con el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra; donde es poco influente el número atómico promedio de los elementos presentes en la muestra.



Figura 14: Esquema que representa la interacción entre los electrones incidentes y la muestra para formar los electrones secundarios (SE). Rivas (2008).

Por lo anterior, si la muestra es rugosa, cada sector de la muestra enviará hacia los detectores una diferente cantidad de electrones secundarios, dependiendo de la inclinación de cada sector. En la imagen se apreciarán zonas iluminadas (correspondientes a zonas que producen muchos electrones secundarios), zonas de sombra (zonas que producen pocos electrones secundarios) y zonas con diferentes claroscuros (con diversas producciones intermedias de electrones secundarios). Es precisamente esta asociación de zonas iluminadas, oscuras y claroscuras, lo que da una sensación de relieve. Por consiguiente, los electrones secundarios son ideales para el estudio morfológico de las muestras, alcanzando una resolución que puede ser inferior a 1 nm (*e.g.* Melgarejo *et al.*, 2010).

4.2.2. Electrones Retrodispersados (BSE)

El electrón retrodispersado (BSE) se forma cuando el electrón del haz incidente impacta con un átomo de la muestra y es desviado en la misma dirección pero en sentido contrario (Figura 15). La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV(electronvoltios).



Figura 15: Esquema que representa la interacción entre los electrones incidentes y la muestra, formando electrones retrodispersados (BSE). Rivas (2008)

Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende de la composición química promedio del mineral excitado. De este modo, cuanto más alto sea el promedio de los números atómicos de los elementos que componen el mineral, tanto mayor será el número de electrones retrodispersados y, por lo tanto, mayor será la intensidad. Por consiguiente, los minerales pesados emiten más electrones retrodispersados que los ligeros, de modo que los detectores captan mucha más intensidad y, por tanto, transmiten a la pantalla una imagen brillante. Así pues, las áreas donde existan más elementos pesados se ven más brillantes y donde aparezcan elementos más ligeros, más oscuras.

Los detectores de electrones retrodispersados son muy útiles para obtener imágenes de los cambios composicionales (mapas de contraste de Z), obteniéndose los mejores resultados sobre muestras pulidas. Como aplicaciones de estos principios, por ejemplo, destaca la posibilidad de poner de manifiesto zonaciones intracristalinas, incluso aquéllas que puedan ser progresivas; también son muy útiles para obtener secuencias de cristalización a microescala y para localizar minerales con elementos pesados (*e.g.* Melgarejo *et al.*, 2010).

4.2.3. Microanálisis de Rayos X por Dispersión de Energías

Como resultado del impacto electrónico, el átomo emite una familia de rayos X característicos. Los microscopios electrónicos de barrido pueden incorporar un detector de rayos X del tipo "dispersivo" en energía (*Energy Dispersive Spectrometer*, EDS) que permite identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por la muestra y, por lo tanto, saber qué elementos químicos existen en la misma. De este modo, al espectro continuo de rayos X, originado por la radiación de frenado, se le superpone una serie de *peaks* que se corresponden con las radiaciones características de cada uno de los elementos presentes en la muestra.

Estas señales se producen por colisiones inelásticas, en donde los electrones incidentes arrancan electrones de las capas más profundas de los átomos, provocando una vacante en la capa interna. Para llenar este hueco disponible, los electrones de la capa superior saltan hacia el nivel con el electrón menos, dejando otra vacante en el nivel exterior. Ésta se llenará, a su vez, mediante un salto electrónico de una capa superior y así sucesivamente. Durante cada salto, el átomo puede emitir rayos X característicos, que se denominan así porque su energía es "característica" de cada elemento químico (Figura 16) (*e.g.* Melgarejo *et al.*, 2010).



Figura 16: Esquema que representa la interacción entre los electrones incidentes y los electrones de la muestra para formar la dispersión de energía de rayos X (EDS). Rivas (2008).

Por otra parte, la intensidad de los rayos X producidos por cada elemento depende de la cantidad del mismo que haya en la muestra, de modo que el espectro en

energía de los rayos X emitidos (intensidad versus energía) contiene dos niveles de información: por una parte, al espectro continuo se le superpone el espectro característico, en el que la posición de cada *peaks* indica la energía de una radiación X característica de un elemento; por otra parte, la intensidad de cada *peaks* (o lo que es lo mismo, la altura del mismo), es directamente proporcional a la cantidad de este elemento en la muestra (*e.g.* Melgarejo *et al.*, 2010).

Naturalmente, si se dispone de patrones adecuados con composición conocida, este análisis cualitativo se puede transformar en cuantitativo. También se puede utilizar un método sin patrones (denominado análisis *"standardless"*). Por otro lado, debido a que puede trabajar con bajas corrientes de sonda, es un método muy poco destructivo, que lo convierte en imprescindible para el análisis semicuantitativo de cristales de tamaño de grano muy fino (menos de 1 μ m), incluso hidratados, y en una muestra rugosa.

4.2.4. Catodoluminiscencia

Ciertos minerales al ser bombardeados por una fuente energética emiten radiación llamada luminiscencia. Esta emisión se encuentra comúnmente en el rango visible, aunque también puede estar en el rango de emisiones ultravioleta (UV) e infrarrojo (IF). Dependiendo de la fuente de energía, la luminiscencia posee un nombre característico; así, el nombre de catodoluminiscencia (CL) proviene de emisión de luminiscencia visible (y UV) característica, procedente de una sustancia bombardeada por electrones, donde la fuente de estos electrones es un cátodo. Los minerales que revelan CL son: diamante, cuarzo, corindón, rutilo, casiterita, benitoita, willemita, halita, fluorita, espinela, calcita, dolomita, caolinita, apatito, barita, esfalerita, circón, feldespato, jadeíta, diópsido, wollastonita, forsterita y fayalita (Reed, 2005).

Según la teoría de bandas de un sólido, el bombardeo de electrones, sobre una muestra no metálica, provoca que electrones ubicados en la banda de valencia de baja energía sean promovidos hacia la banda de conducción de alta energía. Cuando los electrones pierden energía y tratan de volver a su estado original, pueden quedar atrapados, momentáneamente (microsegundos), por defectos o trampas dentro de la brecha de bandas (zona entre la banda de conducción y de valencia) (Figura 17). La energía que se emite cuando el electrón desocupa la trampa y sigue su camino hacia la banda de valencia se convierte en fotones de luz con longitudes de onda característicos.

Las trampas de electrones se conocen como centros luminiscentes y se clasifican en dos grupos: centros intrínsecos y extrínsecos (Figura 18). Los centros intrínsecos corresponden a centros luminiscentes causados por una variedad de defectos en la estructura cristalina. Estos defectos se clasifican en puntuales traslaciones, inclusiones de minerales paramagnéticos e inclusiones de gases o líquidos (Götze *et al.*, 2001).



Figura 17: Esquema representativo del fenómeno de la catodoluminiscencia. (a) El bombardeo de electrones provoca un aumento de energía, lo cual se refleja en que un electrón cambie su ubicación, desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. El regreso, debido a la disminución de energía, puede ser directo (b) o a través de niveles en la brecha de bandas, asociada con los defectos o impurezas (c) y (d). La energía de fotones *hv* es la diferencia en la energía entre el nivel inicial y el nivel final. Modificado de Reed (2005).

Los centros extrínsecos son centros luminiscentes causados por iones foráneos. Estos iones pueden ser de tres tipos: activador, que reemplaza cationes en la estructura; sensibilizadores, que pueden no ser activadores, pero pueden absorber la energía y transmitirla a un ion activador y hacer que sea más eficiente en generar CL; y suprimidor, que tienen la capacidad de inhibir la emisión de CL de un activador. Además, la intensidad de algunas emisiones es fuertemente influenciada por la densidad de los defectos, que es dependiente de factores como la temperatura de formación, tasa de enfriamiento, deformación e irradiación, y, mientras más sean las trampas, mayor es la intensidad de la emisión (Boggs & Krinsley, 2006).



Figura 18: Estructura esquemática del cuarzo. En la imagen se puede apreciar los defectos intrínsecos y extrínsecos más comunes. Modificado de Götze *et al.* (2001).

Esta emisión puede ser detectada mediante microscopio electrónico de barrido y microscopio óptico, con el equipo de detección apropiado. Los beneficios del SEM-CL son la ampliación y resolución de la imagen. Sin embargo, los microscopios ópticos son capaces de revelar las características catodoluminiscentes mediante colores, dando una idea de la composición del mineral, lo cual indica determinados procesos en la formación de este a diferencia del SEM, que revela las imágenes mediante tonalidades de grises.

La catodoluminiscencia (CL) no es muy sensible al voltaje del haz, pero a veces es ventajoso usar un voltaje alto (al menos 20kV) ya que, con este valor, los electrones son capaces de penetrar la capa superficial no luminiscente. Por otro lado, el bombardeo de electrones prolongado tiende a decolorar la muestra, por lo tanto la intensidad CL disminuye, provocando, en ciertos casos, un efecto irreversible. En este trabajo se usa un voltaje de 20 kV, valor obtenido experimentalmente con el fin de obtener una imagen con mayores contrastes. Por otro lado, y con el mismo fin mencionado anteriormente, se utilizan *spots* de 5 y 7 μ m, utilizando, preferentemente, el de mayor tamaño.

Múltiples estudios se han realizado en los polimorfos de la sílice, especialmente, en el cuarzo, usando esta técnica analítica. La CL es utilizada para revelar zonaciones de crecimiento en los cristales de cuarzo o, también, identificar cristales de diferentes generaciones de crecimiento que no son fácilmente distinguibles usando microscopio óptico (Ramseyer *et al.*, 1988; Ramseyer & Mullis, 1990; Watt *et al.*, 1997). A la vez, la CL se complementa con otras técnicas analíticas que incluyen el estudio de inclusiones fluidas (*e.g.* Bignall *et al.*, 2004b), *laser ablation- inductively coupled plasma-mass spectrometry* (LA-ICP-MS) para obtener elementos trazas en el mineral (*e.g* Landtwing & Pettke, 2005; Rusk *et al.*, 2006; Rusk *et al.*, 2008; Müller *et al.*, 2010; Rusk *et al.*, 2011; Vasyukova *et al.*, 2013), estudios de isótopos de oxígeno o la combinación de ellos (*e.g* Allan & Yardley, 2007; Lambrecht & Diamond, 2014) en los distintos ambientes de formación.

5. MINERALOGÍA SECUNDARIA EN EL SONDAJE TOL-1

5.1.Introducción

En este capítulo se presenta la caracterización de los polimorfos de la sílice y carbonatos hospedados en estructuras (*i.e.* vetas, vetas-fallas, vetas-brechas) y vesículas del sondaje Tol-1. La elaboración de esta caracterización se realizó a través microscopía electrónica de barrido con los detectores de catodoluminiscencia (SEM-CL), complementado por SEM-BSE y microscopía con luz transmitida.

La CL se utiliza con el fin de revelar zonas de crecimiento en los cristales de cuarzo o identificar granos de cuarzo de distintas generaciones de cristalización - llamadas aquí familias de cristalización- que no pueden, o es muy difícil, distinguirla usando un microscopio óptico (Ramseyer *et al.*, 1988; Ramseyer & Mullis, 1990; Watt *et al.*, 1997). La variabilidad de la CL puede resultar de defectos intrínsecos (estructurales), que incluyen errores traslacionales, defectos puntuales, inclusiones de minerales, gas o líquido (Götze *et al.*, 2001), así como defectos extrínsecos debido a la incorporación de elementos trazas (Landtwing & Pettke, 2005). Si bien la composición que define al cuarzo y sus diferentes polimorfos se restringe sólo a Si y O, también es capaz de incorporar elementos trazas, en función de las condiciones físico-químicas, al momento de su precipitación, como lo son la presión y temperatura (Wark & Watson, 2006; Rusk *et al.*, 2006; Thomas *et al.*, 2010) o el pH de los fluidos hidrotermales (Rusk *et al.*, 2008).

A la vez, la catodoluminiscencia es ampliamente utilizada para determinar zonaciones provocadas por cambios composicionales en carbonatos. Los principales elementos activadores de la luminiscencia en carbonatos son el Mn²⁺, Pb²⁺, Sb³⁺, Cr³⁺, Eu²⁺/Eu³⁺, Sm³⁺. Importantes extinguidores de la CL son Fe²⁺ y Ni²⁺. Sin embargo, la luminiscencia en carbonatos es, principalmente, controlada por la concentración del hierro ferroso y manganeso. Otros factores químicos parecen tener un rol secundario (Fairchild, 1983).

Por otro lado, las vetillas rellenas de los polimorfos de la sílice y carbonatos muestran una amplia variedad de texturas, revelando información importante de la naturaleza del fluido que sella estas discontinuidades bajo la corteza terrestre, reflejando los mecanismos de cristalización que operan en el sellamiento de las grietas (Bons, 2000; Oliver & Bons, 2001; Hilgers & Urai; 2002; Okamoto *et al.*, 2008).

Debido a lo anterior, el estudio mediante SEM-CL de los polimorfos de la sílice y los carbonatos, minerales secundarios más comunes y abundantes en el sondaje Tol-1, se presenta como una herramienta útil para revelar los procesos que afectaron al Sistema Geotermal Tolhuaca, a través del estudio de familias de cristalización mediante SEM-CL, y una posterior asociación con texturas ya estudiadas.

5.2. Resultados

5.2.1. Sondaje Tol-1

El sondaje Tol-1, de 1073 m de longitud, está dividido en 3 dominios en función de las estructuras y características de estas mismas observadas. El primer dominio (0-300 m) se caracteriza por presentar una alta frecuencia de fracturas con espacios abiertos, fallas normales y vetas de alto ángulo y por no tener fracturas de cizalle. El segundo dominio (300–670 m) tiene un predominio de fracturas de cizalle, baja frecuencia de vetas y estructuras de bajo ángulo (<35°). Finalmente, el tercer dominio (>670 m) presenta baja densidad de fracturas de cizalle, un predominio de vetas subverticales con espacios abiertos. Además, también se halló una zonación de la mineralogía de alteración, la cual es dividida en los mismos dominios anteriormente descritos, donde se encontró una alteración argílica para el primer dominio, subpropilítica para el segundo y una alteración propilítica para el tercer, y más profundo, dominio separado por la aparición de la clorita y la epidota respectivamente.

Si bien existe una amplia gama de minerales de alteración hidrotermal tanto en amígdalas como vetas, para esta caracterización sólo se consideran los polimorfos de la sílice y los carbonatos hospedados en amígdalas y estructuras, dejando fuera del estudio tanto a la masa fundamental y fenocristales alterados. Las vesículas se encuentran parcial o completamente rellenas con distintos polimorfos de la sílice, arcillas, óxidos de Fe, ceolitas, calcita y epidota, encontrando este último mineral en los niveles más profundos del sondaje. Sus formas son irregulares, variando de subesféricas a subelípticas, con un diámetro de 0,2 a 3,0 mm (Lizama, 2013).

Las estructuras corresponden a vetas, fallas, vetas-fallas, vetas-brechas y brechas afectando la roca caja y minerales secundarios. Se encuentran completa o parcialmente rellenas, con un espesor variable entre 0,2 y 20 mm. Su relleno es mono o polimineral y la asociación mineral encontrada varía para cada dominio estructural (Lizama, 2013).

De 22 cortes transparentes del sondaje de diamantina del SGT (Tol-1), disponibles en este estudio, la caracterización familiar se realizó en 12 de ellos, ya que sólo en estos es posible ver una respuesta clara de la señal catodoluminiscente y obtener imágenes de buena calidad para el estudio. Las 12 muestras representan 10 profundidades distintas divididas en los tres dominio estructurales definidos por PérezFlores *et al.* (2013), en donde se tienen 3 muestras pertenecientes al dominio I, 5 son del dominio II, componiendo 4 profundidades distintas, y 4 cortes, representando 3 profundidades, en el dominio III (Figura 19).

En el estudio de la catodoluminiscencia lo primero que se realiza es la descripción de los patrones, y su morfología, a partir de imágenes SEM-CL. Estas secuencias definen las familias de cristalización de los polimorfos de la sílice, nombradas *colloform, jigsaw, breccia,* euhedral y sílice amorfa (Figura 20). Además, algunas de las divisiones antes mencionadas se vuelven a subdividir en función de la homogeneidad/heterogeneidad de la CL. A la vez, sólo se encontró una familia para los carbonatos (Figura 21), nombrada *rhombic calcite*, que posteriormente fue subdividida en dos en función de la homogeneidad/heterogeneidad, se encontraron características visibles sólo con catodoluminiscente. Por otro lado, se encontraron características brechizados.



Figura 19: Esquema representativo de la ubicación de las muestras del sondaje Tol-1, dividido en los dominios estructurales. Las muestras donde se realizó el estudio de familias de cristalización mediante imágenes SEM-CL son las que están en rojo. Color y alteración a la cual representa: amarillo= alteración argílica, verde claro= alteración sub-propilítica, verde oscuro= alteración propilítica.



Figura 20: Esquema que presenta las familias de cristalización en los polimorfos de la sílice observadas en este estudio y sus subdivisiones.



Figura 21: Esquema que presenta la familia de cristalización en carbonatos y su posterior subdivisión observadas en este estudio.

5.2.2. Familias en polimorfos de la sílice

• Familia colloform

Se compone de bandas botroidales de sílice donde, en la mayoría de los casos, tienen un espesor constante, los cuales van desde los 5 μ m hasta los 225 μ m, diferenciando una de la otra mediante la intensidad de la catodoluminiscencia (CL). Esta familia se encuentra tanto en amígdalas como en vetillas.

Se distinguen dos bandeamientos distintos (Figura 22):

Subfamilia colloform 1 (SFC1)

Bandas con baja CL (representado por colores oscuros) de espesor variable el cual se encuentra entre los 110 μ m y 20 μ m. En su interior se diferencian fibras aciculares delgadas (<5 μ m), con una CL distinta a su entorno, oblicuas a la pared de la vetilla. Esta morfología sólo se observa en sectores profundos del pozo, correspondiente al dominio III y está adyacente a la roca caja.

Subfamilia colloform 2 (SFC2)

Bandas con una CL constante tanto en su largo como en su ancho. En la mayoría de las veces se observa un espesor constante entre 5 y 225 µm de ancho, y cada capa está paralela a las capas adyacentes. Esta sílice se localiza a lo largo de todo el pozo, contigua a la roca caja en los dominios I y II, y en el dominio III adyacente a la roca caja y a la subfamilia *colloform* 1 anteriormente descrita.



Figura 22: Imagen SEM-CL de la muestra PFI 41 (992,31 – 992,39 m). Bandas de sílice descritas como familia *colloform*. La flecha amarilla apunta a la subfamilia *colloform* 1 (SFC1), encontrada sólo en las muestras pertenecientes al dominio III; la flecha roja apunta una capa de la subfamilia *colloform* 2 (SFC2), encontrada a lo largo de todo el sondaje.

• Familia jigsaw (FJ)

Cuarzo microcristalino (<10 µm), en el cual se ve una agrupación entre los cristales, similar a un mosaico, con limites irregulares. Su CL es heterogénea, donde la

intensidad media (tonalidades grises) es predominante. Sin embargo, también se pueden observar sectores, sin una forma particular, con mayor intensidad (Figura 23).

Se encuentra tanto en amígdalas como en microestructuras (vetillas), en el segundo y tercer dominio, adyacente a la familia *colloform.*



Figura 23: Imagen SEM-CL de la muestra MF21v (447,45 – 447,52 m). Cuarzo microcristalino perteneciente a la familia *jigsaw* (FJ). Esta familia queda representada por los cristales, de pequeño tamaño (< 10 μ m), entre las líneas rojas, adyacente a las familias *colloform* y euhedral.

• Familia breccia (FB)

Conjunto de cristales de cuarzo menores de 20 µm que rodean fragmentos de la roca caja aislados. Se puede distinguir un bandeamiento, a grandes rasgos, concéntrico a cada clasto de la roca hospedante en ciertos sectores (Figura 24). Su CL es heterogénea, donde una media intensidad es predominante, pero, a la vez, se pueden observar sectores con una alta intensidad CL, demostrando una heterogeneidad en los centros luminiscentes, ya sean intrínsecos y extrínsecos.

Se halla en el tercer dominio, adyacente a la roca caja y rodeando fragmentos de esta misma en una zona de brecha.



Figura 24: Imagen SEM-CL de la muestra PFI 34 (909 – 909,05 m). Sílice de la familia *breccia*. Se puede distinguir que los pequeños cristales están rodeando los fragmentos de la roca caja brechizados. El cuadrado rojo muestra un clasto rodeado por pequeños cristales concéntricos (flecha naranja).

• Familia euhedral

Cuarzo con forma euhedral a subhedral de tamaño variable (>10 μ m a 2,3 mm) con un mayor desarrollo en el eje perpendicular a la superficie de cristalización. Se diferencian dos subfamilias divididas por la distribución en la respuesta catodoluminiscente.

Subfamilia euhedral 1 (SFE1)

Cristales de cuarzo con una catodoluminiscencia heterogénea de intensidad media (intensidades grises) en distintas tonalidades sin zonación aparente. Los cristales poseen un tamaño que va desde los 10 µm hasta los 0,1 mm.

La sílice con dimensiones que están dentro de este intervalo se exhibe a lo largo de todo el sondaje en vetillas. Esta sílice se encuentra adyacente a la roca caja, a la sílice de la familia *colloform* (subfamilia *colloform* 2) y a la familia *jigsaw* cuando está presente (Figura 25).



Figura 25: Imagen SEM-CL de la muestra PFI 45 (1078,8 – 1078,9 m). Cristales de cuarzo de la subfamilia euhedral 1 (> 10 µm hasta 0,1 mm) en una vetilla con sellamiento incompleto (cristales entre líneas rojas).

Subfamilia euhedral 2 (SFE2)

Cuarzo de forma euhedral a subhedral en donde es posible ver una zonación a través de las imágenes SEM-CL. Los cristales van desde los 50 μ m hasta los 2,3 mm. Esta familia se observa a lo largo de todo el sondaje en los 3 dominios estructurales.

En función de la homogeneidad/heterogeneidad de la catodoluminiscencia en la zonación, es posible dividirlo en:

Cuarzo zonado homogéneo (SFE2Ho): Cristales zonados con capas bien definidas y paralelas entre sí las cuales tienen una catodoluminiscencia homogénea a lo largo de ésta, pero puede variar mucho la intensidad entre una y otra, de muy bajas, intermedias a muy altas. Cada banda tiene un espesor relativamente constante, el cual es menor a 50 μ m.

Se encuentra lindante a la familia *jigsaw* y a cuarzos de la subfamilia euhedral 1, observando una distribución sintaxial entre estos. Su presencia se observa en los dominios II y III tanto en vesículas como en vetillas (Figura 26).



Figura 26: Imagen SEM-CL de la muestra MF21v (447,45 – 447,52 m). Cristal de cuarzo perteneciente a la subfamilia euhedral 2 zonado homogéneamente (SFE2Ho). Se observan las capas paralelas entre sí con distinta intensidad CL (distintas tonalidades grises).

Cuarzo zonado heterogéneo (SFE2He): Cristales de cuarzo euhedral a subhedral de tamaño de entre 1 mm y 0,3 mm, en donde es posible ver bandas con una catodoluminiscencia heterogénea a lo largo y ancho de cada una de estas. También es posible observan bandas con igual CL de baja intensidad dentro de los cristales.

Esta subdivisión sólo de encuentra en el dominio I, hospedados en vetillas y amígdalas, adyacente a la familia *colloform* (Figura 27).



Figura 27: Imagen SEM-CL de la muestra MF13v (274,65 – 275 m). Cristal de cuarzo perteneciente a la subfamilia euhedral 2 con zonado heterogéneo (SFE2He). En su interior se observan capas que poseen una CL variada tanto en el ancho como en el largo de ella.

• Familia sílice amorfa

Sílice amorfa en la cual no es posible distinguir cada cristal por sí solo a partir de imágenes SEM-CL. A través de la CL, se observan dos subfamilias, en función de la homogeneidad/heterogeneidad de la respuesta catodoluminiscente:

Subfamilia sílice amorfa con CL homogénea (SFSAHo)

Sílice con CL homogénea en toda su extensión y con límites bien definidos. A través de la microscopia de luz reflejada, se percibe una continuidad óptica con cristales adyacentes a esta sílice, respondiendo a la misma orientación cristalográfica. Esta subfamilia se observa rodeando a cristales de cuarzos brechizados

Se encuentra adyacente a la subfamilia euhedral 2 con zonación homogénea y heterogénea, encontrándose a lo largo de todo el sondaje, tanto en vetas como amígdalas (Figura 28).



Figura 28: A) Imagen SEM-CL de la muestra MF21v (447,45 – 447,52 m) mostrando la sílice perteneciente a la familia de sílice amorfa con CL homogénea (SFSAHo; sector encerrado por los bordes de color calipso) rodeando a un cristal euhedral brechizado de la subfamilia euhedral 2 (flecha roja). B) microfotografía mediante microscopía óptica (nícoles cruzados) del mismo sector donde se ubica el mineral brechizado (círculo rojo).

Subfamilia sílice amorfa con CL Heterogénea (SFSAHe):

Sílice con CL heterogénea y, principalmente, de baja intensidad (tonalidades oscuras), la cual presenta límites ambiguos sin forma definida (Figura 29). En ciertos cristales se observa una superposición entre cuarzos, entre las familia sílice amorfa con CL heterogénea y subfamilia 2 euhedral con zonación homogénea.

Está presente en la parte inferior del sondaje, al lado de cristales pertenecientes a la familia euhedral (subfamilias 1 y 2 con zonación homogénea).



Figura 29: Imagen SEM-CL de la muestra MF41v (992,31 – 992,39 m). Subfamilia sílice amorfa con CL heterogénea (encerrada por líneas rojas), sin forma definida y con límites ambiguos sobre cuarzo euhedral estratificado.

• Aparente borde de reabsorción

Este borde se observa en cristales de gran tamaño (~ 1 mm), pertenecientes a cuarzos zonados homogéneamente de la familia euhedral. En el cuarzo afectado se observan líneas de sílice delgadas (<1 μ m), oblicuas a la superficie de crecimiento del cristal con diferente CL y presentando un borde irregular. Esta posible reabsorción se observa en el dominio II, afectando a cristales ubicados en el centro de la vetilla, junto a un precipitado perteneciente a la subfamilia de sílice amorfa con CL homogénea (Figura 30).



Figura 30: Imagen SEM-CL de la muestra MF21v (447,45 – 447,52 m). Cristales de cuarzo con borde de reabsorción (flecha roja) y líneas oblicuas que presentan una CL diferente (flechas celestes) ubicado en el dominio II del sondaje.

5.2.3. Familias en carbonatos

• Familia rhombic calcite

Carbonatos de tamaño variable (< 5 mm), observando, en ciertas ocasiones, el clivaje característico de las calcitas (60 y 120°). Se observan cúmulos de cristales en forma de mosaico y, en el dominio II se distingue una relación sintaxial entre los cristales, ya que su tamaño va creciendo hacia el interior de la discontinuidad (Bons *et al.*, 2012). A partir de su CL, se observan dos subfamilias:

Subfamilia *rhombic calcite* 1 (SFRC1)

Carbonatos con una muy baja, y homogénea, intensidad CL, de tamaño variable (menor a 5 mm) con bordes no muy claros entre un cristal y otro debido a su

homogeneidad en la CL. Este grupo se encuentra en las tres divisiones del sondaje y son los principales, y más abundantes, carbonatos encontrados en los cortes. Se localizan en vetillas y zonas de brecha, acompañados de cuarzo con subfamilia euhedral 1 (Figura 31).



Figura 31: Imagen SEM-CL de la muestra MF13v (274,85 – 275 m). Calcita con muy baja CL y homogénea (flechas rojas), presente en el dominio II representando la subfamilia *rhombic calcite* 1 (SFRC1). Las zonas con mayor CL (blancas, flecha verde) pertenecen a zonas rellenas con bálsamo (epoxi).

Subfamilia rhombic calcite 2 (SFRC2)

Carbonatos con una intensidad catodoluminiscente heterogénea, entre media y alta con bordes bien definidos distinguibles por una mayor intensidad en la CL (Figura 32). Análisis SEM-EDS realizados a estos carbonatos indican la composición de calcita. Este grupo se observa sólo en el corte más somero (MF2v) y se encuentra en una zona de brechización de la roca caja, rellenando, parcialmente, estas discontinuidades junto a ceolitas, arcillas, óxidos de Fe y carbonatos con baja CL descritos anteriormente.



Figura 32: Imagen SEM-CL de la muestra MF2v (99,29 – 99,39 m). Calcita con una CL heterogénea de media intensidad encontrada en el corte MF2v perteneciente a la subfamilia *rhombic calcite* 2 (SFRC2). Se puede ver cúmulos de calcita con una menor CL (SFRC1, flechas rojas) junto a calcita con mayor CL (SFRC2).

5.2.4. SEM-EDS y SEM-BSE

Análisis de SEM-EDS y SEM-BSE se realizan en 2 cortes transparentes pulidos, pertenecientes a las partes profundas del sondaje, sobre polimorfos de la sílice hospedados en vesículas. Los resultados se compararon con las imágenes de SEM-CL, con el fin de ver sectores enriquecidos con algún elemento diferente a los de su fórmula principal.

En general, se identifica sólo Si y O, lo cual es acorde a la presencia de algún polimorfo de la sílice visto mediante microscopio óptico con luz reflejada. Sin embargo, se halló un patrón enriquecido en Al y Ca, el cual está en la zona donde se encuentra la subfamilia *colloform* 1 (Figura 33) con líneas aciculares de CL distinta. Conjuntamente, se realizaron análisis puntuales, semi-cuantitativos, revelando la presencia de estos dos elementos con concentraciones menores a 1,53 %wt para el Ca y 5,27 %wt para el Al (Tabla 2).

El sector enriquecido en Ca y Al, a la vez, muestra líneas de pequeño espesor (< 5 μm) con una catodoluminiscencia distinta (hay sectores con alta CL y sectores con baja CL) en una matriz con una baja intensidad catodoluminiscente. Además, se aprecia, mediante microscopía óptica, epidota con hábito acicular.



Figura 33: Muestra PFI41 (992,31-992,39 m). Análisis de SEM-CL, SEM-BSE y microscopia óptica del corte PFI-41 (992,31-992,39 m). Imagen de: A) Catodoluminiscencia; B) Luz transmitida a nícoles paralelos; C) SEM-BSE; D) SEM-BSE de AI; E) SEM-BSE de Fe; F) SEM-BSE de Si (el cuadro rosado de la imagen C es el área de la imagen D, E y F)

Tabla 2: Elementos presentes y % en peso de los análisis realizados en la muestra MFI41, en la zona que presenta la subfamilia *colloform* 2.

muestra	elemento (%wt)								
	0	Al	Si	Ca					
MFI41/Sp2	51,06	5,27	42,14	1,53					
MFI41/Sp3	50,73	2,70	45,22	1,35					

Por otro lado, se realizaron análisis puntual en los carbonatos perteneciente a la muestra MF2v (ejemplar más somero del pozo y único sector que presenta las dos subfamilias de carbonatos) y a la muestra MF13v (ver Tabla 3). En la primera muestra se presencia pequeñas cantidades de Mn (0,44-0,55 %wt), mientras que para el ejemplar MF13v se observa Mn (1,27-1,78 %wt), Fe (0,56-0,71 %wt) y, en menor medida, Mg (0,37-0,44 %wt).

Tabla 3: Resultados de los elementos y su % wt de los carbonatos pertenecientes a las muestras MF2v y MF13v.

muostra	elementos (%wt)										
muestra	С	Са	0	Mg	Fe	Mn					
MF2v/Sp2	18,61	22,23	58,61			0,55					
MF2v/Sp13	21,40	15,43	63,17								
MF2v/Sp21	18,81	21,79	58,95			0,44					
MF13v/Sp7	16,21	19,55	62,04	0,37	0,56	1,27					
MF13v/Sp9	16,55	21,27	59,29		0,71	1,60					
MF13v/Sp11	15,61	22,43	59,74	0,44		1,78					

5.2.5. LA-ICP-MS

Análisis con *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (LA-ICM-MS) se realizaron en la muestra PFI41, con el fin de obtener los elementos trazas en los distintos polimorfos de la sílice. Para esto se realiza una transecta, la cual pasa por las diferentes familias de cristalización definidas en el presente trabajo (Figura 34).

Las concentraciones obtenidas se pueden observar en la Figura 35A,B,C. Mediante estos gráficos se puede ver un punto de inflexión entre el punto 7 y 8, aumentando la concentración bruscamente en este intervalo, alcanzando los máximos valores en el centro de la vetilla, donde se encuentra la brechización de los cristales de cuarzo. La concentración más elevada se obtiene en el punto 9, alcanzando valores de 8,17E+04 ppm para el Ca, 5877 ppm para el Na y 4,04E+04 ppm para el Al. Este punto se asocia a la subfamilia sílice amorfa con CL homogénea, por las características observadas mediante catodoluminiscencia.



Figura 34: Imagen SEM-CL de la muestra PFI41 (992,31-992,39 m) indicando la transecta donde se realiza los análisis con LA-ICP-MS, con el fin de medir la concentración de elementos trazas en las distintas familias de cristalización descritas en el presente estudio. A) Imagen original B) División de la misma muestra que se realiza, en función de las familias de cristalización presentes. La zona 1 corresponde a la familia *colloform* (área roja), la zona 2 incumbe la familia euhedral (área lila) y en zona 3 se encuentra la familia sílice amorfa y la zona de brecha mineral (área celeste).







Figura 35: Concentración de A) Ca ppm, B) Na ppm y C) Al ppm en la muestra PFI 41 conforme la transecta indicada en la Figura 34 obtenidos mediante LA-ICP-MS. La zona 1 está en color rojo, la zona 2 en lila y la zona 3 en celeste.

6. DISCUSIÓN

6.1. Secuencia paragenética

Basándose en las asociaciones de familias texturales descritas y considerando sus relaciones geométrica estructural, se propone la secuencia paragenética para cada dominio estructural definido por Pérez-Flores *et al.* (2012), considerando que entre más al centro de la vetilla es más joven.

Dominio I

El primer dominio se ubica en la parte más superficial del pozo Tol-1, desde 0 a 350 m. Las microestructuras de esta zona se clasificaron como brechas, vetas-fallas y vetas con generación de brechas. Las vetas se caracterizan por presentar bordes sinuosos, espesores variables entre 0,2 y 20 mm, manteos de alto ángulo y un sellamiento parcial (Lizama, 2013). Se diferencian dos de brechas: las que afectan sólo a la roca encajonante y a los que afectan a los minerales en el interior de las vetillas. En ambos casos se observan clastos angulosos, con poca o nula rotación, sugiriendo poco transporte.

La secuencia paragenética, obtenida de la muestra MF13v, se presenta en una vetilla con sellamiento incompleto (Figura 36.A) donde se distingue una zona con base brechosa, seguida de la subfamilia *colloform* 2 con bandas de CL de distintas intensidad paralelas al borde de precipitación, subfamilia euhedral 2 con zonación heterogénea en cristales de gran tamaño (~1 mm). Además, se ven carbonatos de la familia *rhombic calcite* con baja CL (subfamilia 1) en el centro de la vetilla, presentando un fracturamiento (Figura 36.B).

Por otro lado, los polimorfos de la sílice hospedadas en una amígdala de este corte presenta a la subfamilia *colloform*, euhedral 2 con zonación heterogénea y, finalmente, la familia sílice amorfa con CL homogénea (SFSAHo).

La muestra MF2v es el único ejemplar donde es posible observa los dos tipos de subfamilias *rhombic calcite*. En este trabajo se cree, que la primera en precipitar es la subfamilia *rhombic calcite* 1, seguida en la subfamilia *rhombic calcite* 2, posiblemente, por reequilibrio de la primera frente a nuevas condiciones físico-químicas.



Figura 36: Imagen SEM-CL de la muestra MF13v (274,85 – 275 m) A): Secuencia paragenética perteneciente al dominio I del SGT. Se observa las familias *colloform* (flecha roja), familia euhedral 2 con zonación heterogénea (flecha verde) y carbonatos (flecha celeste). B) Carbonato brechizado (flechas celestes) con un cristal de cuarzo perteneciente a la familia euhedral 2 con zonación heterogénea (flecha verde).

Dominio II

Esta zona se ubica entre los 300 y 670 m de profundidad. Las microestructuras presentan un espesor variable, entre 1 y 20 mm, con bordes sinuosos y un sellamiento completo e incompleto. Se clasificaron como vetas-fallas, vetas y vetas con generación de brechas (Lizama, 2013). La brechización solo afecta a minerales hospedados en vetillas.

La paragénesis de este dominio se realiza en una veta de la muestra MF21v, observando, desde las paredes de la roca caja hacia el centro de la vetillas, las familia *colloform* 2, *jigsaw*, y cristales de la familia euhedral, tanto de la subfamilia 1 como de la subfamilia 2 (cuarzo zonado homogéneamente con borde de reabsorción) y, finalmente, la familia sílice amorfa con CL homogénea (Figura 37). En el centro de la vetilla se observan cristales brechizados siendo rodeados por la sílice amorfa con CL homogénea, exponiendo una brechización mineral (Figura 38).Además, se tiene un cambio fuerte en el tamaño de los cristales pertenecientes a la familia euhedral con cuarzos zonados homogéneamente, donde se puede ver un límite bien definido entre una y otra (Figura 39).



Figura 37: Imagen SEM-CL de la muestra MF21v (447,45 – 447,52 m). Secuencia paragenética perteneciente al dominio II del SGT. Se observan familia *colloform* 2(entre líneas negras), *jigsaw* (entre línea negra y azul), subfamilia euhedral 2 con zonación homogénea y finalmente precipitado de la familia de sílice amorfa con CL homogénea (encerrado con las líneas celestes). La Figura 38 es un zoom del área encerrada en el círculo rojo.



Figura 38: Imagen SEM-CL de la muestra MF21v (447,45 – 447,52 m). Zoom del círculo rojo de la Figura 37. En esta imagen se observa cristales de cuarzo zonado, la subfamilia sílice amorfa con CL homogénea (entre líneas naranjas y celestes) y la brechización de los cristales ubicados en el centro de la vetilla (circulo verde). Además, se observa el borde de reabsorción y precipitación de sílice amorfa (flechas amarillas).



Figura 39: Imagen SEM-CL de la muestra MF21v (447,45 – 447,52 m). Sector que presenta el cambio brusco de tamaño de los cristales en la subfamilia euhedral con zonación homogénea. La línea verde está en el límite del cambio de tamaño.

Además, en este dominio es común encontrar sectores con presencia de carbonato junto a sílice, donde es posible distinguir la familia *rhombic calcite* 1 y subfamilia euhedral 1.

Dominio III

Este dominio pertenece a la base del sondaje, ubicándose a profundidades mayores de 670 m. Las microestructuras no superan los 5mm de espesor, excepto dos muestras que alcanzan los 11 y 20 mm. Se observan vetas, vetas-fallas, vesículas y vetas con generación de brecha, la cual afecta tanto a la roca caja como a minerales hidrotermales (Lizama, 2013). Se ve una gran cantidad de vesículas en donde se encuentra la mayor cantidad de las familias de cristales estudiadas.

En este sector, la muestra estudiada para obtener la sucesión de precipitación, es la PFI-41. En ésta, se aprecian dos paragénesis distintas, hospedadas en vesículas, pero de igual importancia, a continuación descritas:

La primera secuencia corresponde a la subfamilia *colloform* 2, con bandas de baja a media CL y espesor constante, paralelas entre sí. Además, se distingue *jigsaw* seguido subfamilia euhedral 1, subfamilia euhedral 2 con zonación homogénea y, finalmente, sílice amorfa con CL heterogénea. Cabe destacar la presencia de espacios abiertos encerrados en celeste (Figura 40).



Figura 40: Imagen SEM-CL de la muestra MF41v (992,31 – 992,39 m). Secuencia paragenética ubicada en el dominio III. De las paredes hacia el centro se distinguen lo siguiente: subfamilia *colloform* 2 (líneas verdes, rojas y naranjas), *jigsaw* y euhedral 1(difícil de separar las dos por lo tanto se encerraron, ambas, entre las líneas naranja y blanca), euhedral 2 con zonación homogénea y, finalmente, subfamilia sílice amorfa con CL heterogénea (encerrada por las líneas negras).

La segunda serie de familias corresponde a *colloform* tanto de la subfamilia 1 como de la subfamilia 2. Además, se distingue familia euhedral, con la subfamilia 1 seguido por la subfamilia 2 con zonación homogénea y, finalmente, sílice amorfa con CL homogénea (Figura 41).



Figura 41: Imagen SEM-CL de la muestra PFI 41 (992,31 – 992,39 m). Secuencia paragenética ubicada en el dominio III. De las paredes hacia el centro se distinguen las siguientes subfamilias: *colloform* 1 y 2 (ubicados entre las líneas rojas), *jigsaw* y euhedral 1 (difícil de separar las dos por lo tanto se encerraron, ambas, entre línea roja y azul), euhedral 2 zonada homogéneamente (entre línea azul y verde) y sílice amorfa con CL homogénea (encerrada por las líneas verdes).

En el corte MF34v es posible distinguir una tercera secuencia, donde se encuentran las familias *breccia*, euhedral 1 y *rhombic calcite* 1, rellenado las discontinuidades y rodeando clastos de la roca caja, en un sector de brecha.

En la Tabla 4 se resume la ocurrencia de las familias de cristalización para cada dominio estructural vistas en el presente estudio. Además, se dividieron en cada metadominio (amígdalas, veta/vetilla o zona de brecha) donde se encuentra. Por otra parte, en la Tabla 5 se sintetiza la secuencia paragenética en función del dominio estructural.

Finalmente, en las Figura 42, Figura 43 y Figura 44 se resume la secuencia paragenética de cada dominio estructural definido por Pérez-Flores (2012). La totalidad de las imágenes CL se incluyen en el anexo A, junto a una tabla resumen, indicado los lugares de procedencia de estas imágenes SEM-CL (Tabla A1).

Familia de cristalización		Dominio I			Dominio II		Dominio III			
		Α	V	ZB	Α	V	Α	V	ZB	
Colloform	Subfamilia 1							Х	Х	
	Subfamilia 2		X	Х			X	Х	Х	
Jigsaw							X		X	
Breccia										X
Euhedral	Subfamilia 1		X				X	X	X	X
	Subfamilia 2	Zonación homogénea		x			x	x	x	
		Zonación heterogénea	x	x						
Sílice	e CL homogénea		X				X	X		
amorfa	CL heteroge	CL heterogénea							Х	
Rhombic calcite	Subfamilia 1= CL homogénea			X	X		X		X	X
	Subfamilia 2= CL heterogénea				X					

Tabla 4: Resumen con las familias de cristalización, y su respectiva subdivisión, presentes en cada dominio estructural, ubicadas en amígdalas (A), vetas/vetillas (V) o en una zona de brecha (ZB).

Tabla 5: Resumen de las secuencias paragenéticas observadas en el estudio, en función del dominio estructural y por el metadominio donde se encuentra. A= amígdala, V= veta/vetilla/, ZB= zona de brecha, FB= familia *breccia*, FJ= familia *jigsaw*, SFC1= subfamilia *colloform* 1; SFC2= subfamilia *colloform* 2; SFE1= subfamilia euhedral 1; SFE2He= subfamilia euhedral 2 zonación heterogénea; SFE2Ho= subfamilia euhedral 2 zonación homogénea; SFRC1= subfamilia *rhombic calcite* 1; SFRC2= subfamilia *rhombic calcite* 2; SFSAHe= subfamilia sílice amorfa heterogénea; SFSAHo= subfamilia sílice amorfa heterogénea.

Secuencia paragenética		Dominio I			Dominio II		Dominio III		
		v	ZB	Α	v	Α	v	ZB	
SFRC1→SFRC2			X						
$SFC2 \rightarrow SFE2He \rightarrow SFRC1$		Х							
SFC2→SFE2He→SFSAHo	Х								
SFC1/SFC2→FJ/SFE1→SFE2Ho→SFSAHo					X			X	
SFRC1→SFE1					Х				
FB→SFE1→SFRC1								Х	
SFC1/SFC2→FJ/SFE1→SFE2Ho→SFSAHe								X	



Figura 42: Resumen de las secuencias paragenéticas del primer dominio. SFC2= subfamilia *colloform* 2; SFE2He= subfamilia euhedral 2 zonación heterogénea; SFRC1= subfamilia *rhombic calcite* 1; SFRC2= subfamilia *rhombic calcite* 2; SFSAHo= subfamilia sílice amorfa homogénea. Color y significado del sondaje: amarillo= alteración argílica, verde claro= alteración sub-propilítica, verde oscuro= alteración propilítica.


Figura 43: Resumen de las secuencias paragenéticas del dominio II. FJ= familia *jigsaw*, SFC1= subfamilia *colloform* 1; SFC2= subfamilia *colloform* 2; SFE1= subfamilia euhedral 1; SFE2Ho= subfamilia euhedral 2 zonación homogénea; SFRC1= subfamilia *rhombic calcite* 1; SFSAHo= subfamilia sílice amorfa homogénea.



Figura 44: Resumen de las secuencias paragenéticas del dominio III.FB= familia *breccia*; FJ= Familia *jigsaw*; SFC1= subfamilia *colloform* 1; SFC2= Subfamilia *colloform* 2; SFE1= subfamilia euhedral 1; SFE2Ho= subfamilia euhedral 2 con zonación homogénea; SFRC1= subfamilia *rhombic calcite* 1; SFSAHe= subfamilia sílice amorfa heterogénea; SFSAHo= subfamilia sílice amorfa homogénea. Color y significado del sondaje: amarillo= alteración argílica, verde claro= alteración sub-propilítica, verde oscuro= alteración propilítica.

6.2. Análisis textural

A partir de las familias de cristalización observadas en el presente estudio, y la secuencia paragenética presentada, se sugiere que el Sistema Geotermal Tolhuaca ha sido afectado, por, al menos, 3 etapas: 1) Despresurización y Ebullición; 2) Infiltración de aguas calentadas por vapor y, finalmente, 3) Calentamiento y ebullición.

La primera etapa está dada por una despresurización del sistema, evidenciada por la familia *breccia*, y una posterior precipitación de sílice en forma de distintas familias de cristalización asociadas a una ebullición del fluido hidrotermal, como lo son la familia *colloform* y *jigsaw.*

La familia *breccia* está asociada a un episodio de brechización de la roca caja, precipitando cuarzo microcristalino en la zona de brecha, alrededor de clastos de la roca caja. La CL expuesta en este caso es heterogénea, evidenciando distintos centros luminiscentes, posiblemente asociados a una recristalización.

Por otro lado, sectores donde se ve la familia *colloform*, mediante microscopia óptica, se observa una banda botroidal asociada a la textura *colloform* (Figura 45), por lo que se le atribuye el mismo origen. Dong *et al.* (1995) describen la textura *colloform* como una textura primaria que necesita la precipitación de gel de sílice en espacios abiertos. Estudios realizados por Henley y Hughes (2000) sugieren que la formación de esta textura requiere una veloz abertura de fracturas. Esto provoca una despresurización y rápido enfriamiento asociado con procesos como *boiling* o *flashing*. Por otro lado, en sectores donde se muestra la familia *colloform* se pueden distinguir más de un bandeamientos, lo cual puede ser atribuido a uno o más episodios de *boiling*. Sin embargo, en este trabajo se propone que la diferencia de CL en la familia se debe a una segregación de los elementos trazas en el gel de sílice, con baja difusión, precipitado a partir de un único proceso de *boiling* y no por distintas ebulliciones.



Figura 45: Microfotografía (A) e imagen SEM-CL (B) de la muestra PFI41. Sectores donde se distingue una familia *colloform* también expone bandas botroidales asociadas a la textura *colloform* mediante microscopía óptica.

Al igual que la familia de cristalización descrita anteriormente, en sectores que exhiben la familia *jigsaw*, mediante microscopía óptica, se distinguen cristales de pequeño tamaño asociados a la textura *jigsaw*. Esta textura, también llamada *mosaic*, corresponde a una textura de recristalización, asociada a procesos de *boiling* (Moncada *et al.*, 2012), desde calcedonia masiva o sílice amorfa (sílice con bajo orden cristalino) (Dong *et al.*, 1995; Camprubí & Albinson, 2007). Mediante imágenes SEM-CL se observa una heterogeneidad en la respuesta catodoluminiscente dentro del cristal. En este trabajo se asocian las diferentes tonalidades a distintos centros luminiscentes generados por la recristalización que ocurrió desde que era calcedonia masiva o sílice amorfa hasta formar, definitivamente, la familia *jigsaw*.

Las dos texturas anteriormente mencionadas requieren de un gel de sílice y/o calcedonia masiva para su formación. Para formar gel de sílice, el fluido necesita estar sobresaturado con respecto a sílice amorfa (Fournier, 1985). Tal sobresaturación no es fácilmente explicable mediante un enfriamiento de los fluidos que provienen de un reservorio con altas temperaturas (>100°C). Sin embargo, cuando el fluido sufre *boiling*, una baja de la presión, la disminución de temperatura por una expansión adiabática y la pérdida de agua que se va hacia la fase vapor, puede tener como respuesta una alta sobresaturación del fluido con respecto a la sílice amorfa, incluso a elevadas temperaturas (Dong *et al.*, 1995), lo cual provoca una precipitación del gel de sílice o calcedonia.

La evidencias texturales observadas en los polimorfos de la sílice corroboraría la despresurización con un posterior *boiling* o, más específicamente, *flashing*. La disminución de la presión puede ser un efecto de: i) colapso de un domo o la ladera del volcán (Moore, 2009), ii) sismos, asociados a movimientos de las fallas presentes en el lugar o iii) brechización debido a una sobrepresión y con una posterior disminución de la presión.

En el proceso de *boiling* existe una partición de fases: el ácido sulfhídrico (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2) se mueven hacia la fase vapor, mientras que la sílice e iones se quedan en la fase acuosa. La condensación de este vapor, y absorción del CO_2 por parte de las aguas meteóricas frías, en niveles superficiales, genera aguas vapor calentadas ricas en CO_2 (Hedenquist & Steward, 1985) con concentraciones de hasta 2,2 % wt (Hedenquist, 1990). Estas aguas, al reaccionar con la roca caja generan una asociación de arcillas de baja temperatura y carbonatos (Hedenquist, 1990; Simmons & Browne, 2000). Además, si estas aguas tienen una composición cercana a la saturación de la calcita, un suave calentamiento posterior puede resultar en la precipitación de esta misma, debido a la solubilidad retrógrada observada en este mineral (Simmons & Christenson, 1994).

La morfología presente en imágenes SEM-CL descrita como familia *rhombic calcite* también es posible observarla mediante microscopio óptico como textura *rhombic calcite*. Investigaciones realizadas en México muestran que esta textura no tendría relación con la mineralización en sistemas epitermales (Camprubí & Albinson,

2007), ni a *boiling* (Moncada *et al.*, 2012), sino, más bien, se origina a partir de aguas descendentes que fueron calentadas por vapor (Simmons *et al.*, 1988; Simpson *et al.*, 2001).

El proceso anterior es el responsable de la precipitación de carbonatos, agrupados como familia *rhombic calcite*, ocurriendo en la segunda etapa propuesta para el Sistema Geotermal Tolhuaca. Además, en esta etapa la precipitación de carbonatos está acompañada con la precipitación de la familia euhedral de cuarzo, formada bajo condiciones de menor saturación de sílice, temperaturas más bajas, un precipitado de sílice lento y, posiblemente, estando fuera de la curva de *boiling*.

A partir de imágenes SEM-CL, se revelan dos subfamilias de *rhombic calcite*: una con CL heterogénea y de mayor intensidad, observada sólo en la muestra más somera del pozo, y otra con baja CL, vista a lo largo de todo el sondaje, incluido la muestra de menor profundidad. En minerales carbonatados, se sabe que el Mn^{2+} y las REE trivalentes son activadores de la CL, mientras que el Fe²⁺ es considerado un inhibidor de esta propiedad (Marshall, 1988; Pagel *et al.*, 2000). En los carbonatos con alta CL, mediante SEM-EDS, se encontraron pequeñas concentraciones de Mn^{2+} , entre los 0,44 y 0,55 %wt. Estas concentraciones han demostrado influir en la CL expuesta en las imágenes SEM-CL, revelando una sustitución del Ca²⁺. En los carbonatos con CL de baja intensidad, se obtienen señales de Mn^{2+} (1,78 – 1,27 %wt) junto a Fe²⁺ (0,56 - 0,71 %wt), por lo tanto, su baja CL es atribuida a la presencia del catión de hierro.

Sectores que exponen una gran cantidad de cristales pertenecientes a la familia euhedral, a la vez, muestran cristales de mayor tamaño con forma euhedral a subhedral mediante microscopía óptica (Figura 46). Ambas descripciones exhiben un desarrollo mayor en el eje *c*, perpendicular a la pared de precipitación lo cual es atribuido a una competencia entre cristales adyacentes, lo cual da como resultado la elongación del eje perpendicular a la superficie de crecimiento. Para esta familia se propone que las condiciones físico-químicas del sistema son estables, con pequeñas fluctuaciones mientras el cristal va creciendo lentamente, excluyendo procesos de *boiling* o *flashing* como responsable del origen a esta familia.



Figura 46: Muestra MF21v. microfotografía (A) junto a imagen SEM-CL (B) de la misma zona. Es posible observar cristales elongados, perpendicular a la pared de la veta, mediante microscopía óptica. Sin embargo, a través de SEM-CL, se aprecia una mayor cantidad de cristales de cuarzo, de menor tamaño, con una forma euhedral a subhedral con una orientación similar a los descritos anteriormente.

En la familia euhedral se observan distintos patrones en el interior del cristal, uno zonado y otro sin zonación aparente. Para la subfamilia que no presenta zonación (subfamilia euhedral 1) se infiere que las condiciones físico-químicas cambiaban suavemente mientras precipitaba. Además, esta subfamilia está junto a los carbonatos de la familia *rhombic calcite*, los cuales se originan a partir de la infiltración de aguas calentadas por vapor, lo cual provoca un cambio en profundidad. En el caso de cristales zonados se puede distinguir dos tipos de bandeamientos, una homogénea a lo largo de cada banda y otra heterogénea (Figura 47).



Figura 47: Imágenes SEM-CL de cristales de cuarzo con distinta distribución CL pertenecientes a la subfamilia euhedral con zonación homogénea (A) y euhedral con zonación heterogénea (B).

Estudios isotópicos de oxígeno y elementos trazas, complementado por imágenes CL, realizados por Allan y Yardley (2007) en cuarzos hidrotermales, del depósito Mt. Leyshon (Australia), revelan una amplia variedad en la concentración de

los elementos trazas junto a distintas respuestas CL. Por el contrario, los isótopos de oxígeno no son tan variables en los mismos sectores. Por lo anterior, estos autores concluyen que los elementos trazas en este mineral son sensibles a la cinética de crecimientos, mientras que los isótopos estables son indicadores más reales de los parámetros intensivos del sistema hidrotermal. Es por eso que, la amplia variedad en la intensidad CL de cada capa en los cristales de cuarzo euhedral (Figura 47.a), estaría dada, fundamentalmente, por leves variaciones en las condiciones físico-químicas, afectando la tasa de crecimiento del cristal. Además, al precipitar concordantemente sílice en las caras del cristal, no serían posibles cambios bruscos en la saturación de la sílice provocada por fuertes cambios en las condiciones físico-químicas en el sistema.

La zonación descrita en las imágenes SEM-CL, de la familia euhedral exhibe una CL heterogénea (Figura 47.b). Esta heterogeneidad se atribuye a distintos centros luminiscentes, generados por defectos en la red cristalina o por la incorporación de elementos trazas en la estructura. En ambos casos, sumado a la ubicación somera de la muestra, este patrón CL se atribuye a turbulencias en el fluido que provocarían una distribución distinta en los elementos trazas, pequeñas heterogeneidades en las variables intensivas, o bien, ambas.

Finalmente, la tercera etapa incluye un cambio en las condiciones físico-químicas dadas por un *boiling* suave, evidenciado por la precipitación de la subfamilia sílice amorfa con CL homogénea. La familia sílice amorfa con CL homogénea se presenta como un precipitado que rellena una zona de brecha mineral en el centro de las vetillas que, mediante microscopio óptico no se distinguen. Es posible observar un cambio brusco en la morfología del precipitado de sílice, desde uno euhedral a uno totalmente amorfo, donde no es posible distinguir cristal alguno. Por lo anterior, se propone un cambio brusco en las condiciones físico-químicas del fluido que afectan al sistema, con una sobresaturación de sílice, posiblemente, dada por *boiling* suave. Además, este fluido es responsable de la brechización y el borde de reabsorción encontrada, ambos afectando a cristales de cuarzo ubicados en el centro de la vetilla (Figura 48). Por otro lado, la subfamilia sílice amorfa con CL heterogénea no estaría relacionada a ningún proceso y sería originada por un empobrecimiento de los elementos trazas debido a una purificación por parte de las inclusiones fluidas (Lambrech & Diamond, 2014).



Figura 48: Muestra PFI41. Microfotografía (A) e imagen SEM-CL (B) del sector que expone la subfamilia sílice amorfa con CL homogénea. En el lado izquierdo sólo es posible ver cristales de cuarzo subhedrales a anhedales pero, a través de SEM-CL es posible distinguir cristales euhedrales, fracturados con un relleno de sílice amorfa.

6.3. Solubilidad de la sílice

Muchos investigadores han estudiado la solubilidad de la sílice bajo distintas condiciones, variando diferente parámetros en las variables intensivas. Estos trabajos han concluido que la solubilidad de la sílice depende de una gama de factores entre los que se encuentran la temperatura, el pH, iones en solución y la presión de fluido. A continuación se realiza una breve descripción de estas variables y su relación con la solubilidad de la sílice:

A) Temperatura:

La solubilidad de la sílice ha sido determinada mediante experimentos a distintas temperaturas. En particular, Fournier (1973) determina la solubilidad de la sílice a temperaturas que llegan hasta los 300°C en los minerales de la sílice más comunes (Figura 49). A partir de la figura se puede deducir que la solubilidad de la sílice es mayor al aumentar la temperatura para todos los polimorfos, pero para el cuarzo aumenta en mayor medida que para los otros polimorfos, en donde con un menor orden en la estructura cristalina, el gradiente (solubilidad/temperatura) es menor.



Figura 49: Solubilidad de la sílice en función de la temperatura. Las distintas líneas corresponden a la solubilidad de los distintos polimorfos de la sílice. A= Sílice amorfa: B= Ópalo CT; C= Cristobalita; D= Calcedonia; E=Cuarzo. Fournier (1985).

B) pH

Según Fournier (1985), condiciones de pH alto provocan elevadas concentraciones de sílice disuelta en la mayoría de las aguas hidrotermales (Figura 50). Cuando la sílice es disuelta en el fluido, moléculas discretas de ácido silícico (H_4SiO_4) son formadas. Esta molécula tiene una estructura tal que cada Si es rodeado por cuatro grupos hidroxilos. Un átomo de hidrógeno se puede disociar de acuerdo a:

$$H_4SiO_4 \Leftrightarrow H^+ + H_3SiO_4^-$$

siendo este ión altamente soluble en agua (Brown, 2011). Un pH alto favorece el aumento de estas disociaciones, y por lo tanto, incrementa la cantidad de sílice disuelta en la solución (Fournier, 1985).



Figura 50: Solubilidad de la sílice en función del pH a distintas temperaturas. Brown (2011).

C) lones en solución

Okamoto *et al.* (2010) realizaron experimentos de flujo hidrotermal a 430°C y 31 MPa (3100 bar), con el fin de investigar los mecanismos de precipitación de la sílice sobre granitos bajo la corteza. En el trabajo se utilizan dos tipos de soluciones, una unicomponente (S-gr), la cual está saturada en Si, y otra multicomponente (M-gr), con un fluido saturado en sílice con contenido traza de Al, Na y K. En el estudio se observaron una variedad de minerales de sílice (ópalo A, ópalo-C, calcedonia y cuarzo), donde la ocurrencia y abundancia cambiaba como respuesta de Ω^1 y presencia de aditivos en la solución. También, se indica que la presencia de iones, como Al, Ca y K, inhibe la precipitación de ópalo y permite una directa nucleación de cuarzo. Además, debido a una fuerte interacción entre las impurezas y el cuarzo, es posible la nucleación de cuarzo por la teoría para la nucleación de este mineral (Okamoto *et al.*, 2010).

Saishu *et al.* (2013) desarrollaron experimentos a 430°C y 31MPa, con soluciones supersaturadas en Si y concentraciones variables de Al y Na, con el fin de entender el efecto del Al y Na (en solución) sobre la mineralogía y la tasa de precipitación de los polimorfos de la sílice. Ellos concluyen que el aumento de las concentraciones del Al y Na influyen en los productos de precipitación (cambiando desde sílice amorfa a cuarzo) y, a la vez, aumenta la cantidad de estos.

¹ Es el grado de supersaturación con respecto al cuarzo y se define como: $\Omega = C_{Si}/C_{Si,Qtz,eq}$, donde C_{Si} y $C_{Si,Qtz,eq}$, indican la concentración de Si en la solución y la solubilidad del cuarzo en agua respectivamente. Okamoto *et al.* (2010).

En este trabajo se conoce que los precipitados de la sílice encontrados en las diferentes familias de cristalización tienen concentraciones de los elementos trazas Ca, Na y Al variable (Figura 35). Por lo anterior descrito, estas diferencias puede tener un efecto sobre el polimorfo de sílice que cristaliza (sílice amorfa, calcedonia o cuarzo), la tasa de precipitación y la cantidad de estos mismos.

D) Presión

Experimentos realizados por Fournier y Rowe (1977) sobre sílice revelan que la solubilidad de la sílice amorfa es afectada por la presión. El ensayo se realiza a una temperatura constante, alcanzando presiones cercanas a los 1400 bars, donde se aprecia una dependencia de la solubilidad de la sílice con la presión (Figura 51). Por lo tanto diferencias de presiones bruscas pueden afectar la solubilidad de la sílice, siendo mayor la diferencia a temperaturas y presiones inicialmente altas.



Figura 51: Relación entre la solubilidad de la sílice con la presión a una temperatura constante. Fournier & Rowe (1977).

A partir de los factores anteriormente descritos, a continuación se expondrán dos posibles formas de cómo estos (temperatura, pH, iones en solución y presión) afectan la solubilidad de la sílice y dejan como resultado la brechización y fracturamiento a lo largo de todo el sondaje, y el borde de reabsorción observado en el dominio II.

La primera alternativa corresponde a un calentamiento de los fluidos hidrotermales y posterior despresurización, provocando una ebullición. Posiblemente se

trata de un *gentle boiling*, debido a que no se observa ni familias de cristalización, por medio de imágenes SEM-CL, ni texturas, mediante microscopía óptica, indicativas de *flashing* (*e.g. colloform, jigsaw*). Este proceso, a la vez aumentaría el pH del fluido, debido a un escape de H₂S y CO₂ hacia la fase gaseosa del sistema. Con esto la temperatura baja, provocando la sobresaturación de sílice y posterior precipitación. Además, se propone que existe un aumento de AI, Na y Ca en la fase acuosa, provenientes de la alteración de plagioclasa y masa fundamental de las rocas volcánicas, precipitando sílice con mayor contenido en estos mismos, en comparación a los cristales de cuarzo euhedral anteriormente precipitados (ver Figura 35A,B,C). Esto inhibiría una posible formación de polimorfos de sílice con bajo orden cristalino, precipitando sílice con la misma orientación cristalográfica de los cristales formados con anterioridad.

La segunda posibilidad abarca sólo una diferencia en las presiones, provocando una despresurización del sistema. Cambios en la presión del fluido, ya sea cercana a la litostática a hidrostática, han sido una forma de explicar bordes de reabsorción para cristales euhedrales en sistemas de pórfidos. Rusk *et al.* (2002) estudian cristales de cuarzo, del depósito de pórfido de Cu en Butte (Montana), a través de SEM-CL, donde se pueden distinguir distintos eventos, incluyendo diferentes episodios de precipitación y reabsorción de sílice. Ellos explican que cambios bruscos en la presión, moviéndose dentro y fuera del área de la solubilidad retrógrada de la sílice, reabsorberían y precipitarían sílice.

De las dos opciones, en este trabajo se plantea que la primera opción es la más viable, debido a que un solo cambio de presión, bajo las condiciones de presiones (<300 bars) y temperaturas (<300°C) de este sistema geotermal no pasa por el campo de la solubilidad retrógrada de la sílice, y, por lo tanto, no se darían las condiciones para reabsorber un cristal de cuarzo. Además, es más probable que una serie de cambios en las condiciones físico-químicas, dados por un calentamiento y posterior *gentle boiling*, contribuyan a la reabsorción y precipitación de la familia sílice amorfa con CL homogénea respectivamente.

6.4. Relación estructural

Las familias *colloform* y *jigsaw* (pertenecientes a la primera etapa de despresurización y *boiling*) están presentes a lo largo de todo el sondaje, lo cual evidencia que no existió alguna segregación estructural en este proceso. Moncada *et al.* (2012) revelan que, una vez comenzado el *boiling* en profundidad, el fluido ebullirá durante toda su trayectoria, hasta alcanzar la superficie, si el sistema está interconectado con fracturas por donde pueda pasar el fluido. Por lo tanto, este evento sólo necesita de fracturas abiertas donde ocurra la precipitación.

La familia euhedral, perteneciente a la segunda etapa, también se muestra a lo largo de todo el sondaje. Sin embargo, la familia *rhombic calcite* - asociada a la misma

etapa- se observa en el dominio I, II y en los primeros metros del tercer dominio. Esto se debe, posiblemente, a que se relaciona con procesos que se dan a profundidades medias y superficiales, pues requiere de la infiltración de aguas calentadas por vapor. Además, en el dominio I se infiere que existió un fluido con condiciones físico-químicas no homogéneas y turbulentas, dada por la familia euhedral 2 con zonación heterogénea debido a su variedad en la catodoluminiscencia. Del mismo modo, estos fluidos afectaron a los carbonatos de la muestra más somera, dando origen a la subfamilia *rhombic calcite* 2.

Finalmente, la tercera etapa, evidenciada por la subfamilia sílice amorfa con CL homogénea, se encuentra a lo largo de todo el sondaje. Sin embargo, se halla en el primer dominio rellenando amígdalas; en el dominio II, rompiendo cristales y rellenando vetillas; y, en la tercera división, rompiendo cristales y rellenando amígdalas. Es posible que esta distribución este fuertemente controlada por el desarrollo de estructuras con una orientación distinta entre cada dominio, de modo que existe un control estructural sobre esta familia de cristalización, por encontrarse en vetas, únicamente, en el segundo dominio. Esta interpretación estaría avalada por los estudios estructurales previamente desarrollados, pero, se necesita de un mayor muestreo para aseverar lo anterior.

6.5. Evolución del Sistema Geotermal Tolhuaca

En resumen, el SGT tiene, al menos, 3 etapas de formación (Figura 53): 1) despresurización y ebullición, afectando a todo el sistema; 2) infiltración de aguas calentadas por vapor, donde existe una segregación de los precipitados, en las partes más someras existe una zona una rica en carbonatos donde precipita la familia *rhombic calcite* y familia euhedral 2 con zonación heterogénea y, por otra parte, a mayores profundidades, precipita la subfamilia euhedral 1 y 2 con zonación homogénea; 3) calentamiento y *boiling* suave, propuesto por la familia sílice amorfa con CL homogénea.

Moore (2009) y Lizama (2013) realizaron modelos evolutivos del SGT a partir de la alteración hidrotermal presente en el sondaje Tol-1. Estos modelos poseen 4 etapas, cada una representada por una asociación mineral característica. El primer autor señala los siguientes eventos: 1) calentamiento; 2) ebullición, despresurización; 3) enfriamiento e infiltración de aguas bicarbonatadas calentadas por vapor; 4) incremento en la temperatura. Los eventos reportados por Lizama (2013) son: 1) calentamiento y ebullición; 2) formación de fluidos ácidos reactivos calentados por vapor y ricos en carbonatos; 3) ebullición y despresurización; 4) posterior pérdida de CO₂.

En este trabajo, sobre la base del estudio de los polimorfos de la sílice y carbonatos en vetillas y amígdalas (Figura 53), se postulan tres etapas en la evolución del Sistema Geotermal Tolhuaca, a diferencia de los modelos anteriormente propuestos por Moore (2009) y Lizama (2013) referentes a la cantidad, intensidad y temporalidad

de los eventos. Sin embargo, los procesos involucrados, *boiling* e infiltración de aguas calentadas por vapor, son similares. En consecuencia, el presente estudio pone de manifiesto la utilidad de analizar los diferentes polimorfos de la sílice, así como los carbonatos, por registrar los diferentes procesos involucrados en la historia de alteración geotermal, ya que su solubilidad está fuertemente influenciada por las condiciones físico-químicas, en particular de la presión y la temperatura. Por ejemplo, considerando sólo variaciones en la temperatura se puede comprobar que se produce un cambio en el polimorfo de la sílice a precipitar. Según la Figura 52, a una T = 300° C y una concentración de Si en solución de 650 ppm (punto A) la fase que precipita es cuarzo. Sin embargo, a temperaturas menores, de aproximadamente 200° C (punto B), con la misma concentración de sílice en solución, la fase que se forma es cristobalita, incluso, si se alcanzasen los 150° C (punto C), se puede precipitar sílice amorfa (polimorfo de SiO₂ con bajo orden cristalino).



Figura 52: Solubilidad de la sílice en función de la temperatura para distintos polimorfos de SiO₂. A=sílice amorfo (bajo orden cristalino), B= ópalo CT, C= cristobalita, D= calcedonia y E=cuarzo. Modificado de Fournier (1985).

Además, como se vio anteriormente, la solubilidad de la sílice no sólo depende de la temperatura, sino que también influyen otras variables físico-químicas, como la presión, el pH y los iones en solución. Por lo tanto, una combinación de éstas puede disminuir o aumentar, de manera considerable, la solubilidad y la cinética de la reacción, influyendo tanto en el polimorfo a precipitar como en la textura a formar, como ha sido demostrado tanto experimental como empíricamente (Fournier, 1973, 1985; Fournier & Rowe, 1977; Saishu *et al.*, 2013).





Figura 53: Esquema representativo de la evolución del Sistema Geotermal Tolhuaca. En la etapa 1 ocurrió una brechización e inicio de la ebullición. En la etapa 2, existió una infiltración de aguas calentadas por vapor. Finalmente, en la etapa 3 se observa un calentamiento y un *boiling* suave.

7. CONCLUSIONES

El cuarzo y sus polimorfos, minerales ubicuos en el Sistema Geotermal Tolhuaca, presentan distintas texturas, indicativas de procesos en su formación. Sin embargo, a través de la catodoluminiscencia (CL), se distinguen otras características, reveladas por distintas intensidades catodoluminiscentes. Estas diferencias, por medio de patrones definidos, se denominan familias de cristalización, las cuales representan distintos procesos, donde las condiciones físico-químicas del sistema geotermal cambian brusca o suavemente.

Morfologías particulares reflejadas por la catodoluminiscencia (CL), agrupadas como familias, presentan similitud con texturas observadas a muestra de mano o mediante microscopía óptica. Este es el caso de las familias *colloform, breccia,* euhedral y *jigsaw* para los polimorfos de la sílice y *rhombic calcite* para los carbonatos. Sin embargo, la familia sílice amorfa, en polimorfos de sílice, representa una característica no visible mediante luz transmitida y no se encuentra vinculada con ninguna textura aún conocida.

Mediante imágenes SEM-CL, en este estudio se proponen, al menos, 3 etapas en la evolución del Sistema Geotermal Tolhuaca: 1) brechización y *boiling* (*flashing*); 2) infiltración de aguas calentadas por vapor; y 3) calentamiento y *boiling* (*gentle boiling*).

Las familias *colloform* y *jigsaw* indicarían procesos de *boiling*, debido a que esta característica, mediante microscopia óptica es posible diferenciarla como la textura homónima. Esta ebullición corresponde a la primera etapa de la evolución del SGT, junto a una brechización, evidenciado por la familia *breccia*. Este evento ocurre a lo largo de todo el sondaje, sin segmentación en función del dominio estructural.

Las familias *rhombic calcite* y euhedral, características observadas mediante microscopía óptica, son evidencias de la segunda etapa del SGT. Aquí existe una infiltración de aguas calentadas por vapor, dado origen a los carbonatos encontrados en niveles superficiales y medios. Además, la precipitación de cristales de cuarzo en forma euhedral indica que los fluidos tienen una baja saturación de sílice con una precipitación de sílice lenta

La tercera epata queda delatada por la precipitación de la sílice amorfa con CL homogénea, donde se infiere un cambio brusco en las condiciones físico-químicas imperantes en el lugar. Estos cambios quedan evidenciados por una brechización mineral (en amígdalas del dominio I y III, y vetas del dominio II), una reabsorción de cristales de cuarzo y un cambio en la morfología del precipitado de sílice, asociados a un *gentle boiling*.

Las distintas familias de cristalización, observadas por SEM-CL, reflejan cambios en las condiciones físico-químicas del Sistema Geotermal Tolhuaca. Esto es provocado por las variaciones en las condiciones del fluido, como la temperatura, el pH, la presión y la concentración iónica, ya que éstas controlan la solubilidad de la sílice y la cinética de la reacción, con posibles variaciones en el polimorfo a precipitar. La intensidad y magnitud de estas variaciones serán las responsables de los diferentes polimorfos de la sílice encontrados así como de sus texturas desarrolladas.

Por consecuencia, en el presente trabajo se concluye que la catodoluminiscencia (CL) es esencial para el estudio de minerales catodoluminiscentes en sistemas hidrotermales o en cualquier otro ambiente de cristalización. Lo anterior mencionado es debido a que este fenómeno revela características que no son posibles de observar mediante otras técnicas, y que son fundamentales para una mejor comprensión de los procesos que afectaron y afectan al sistema a lo largo de su historia, sobre todo si no se dispone de una amplia gama de fases minerales que evidencien cambios en las variables físico-químicas del sistema.

8. BIBLIOGRAFÍA

Allan, M., Yardley, B., 2007. Tracking meteoric infiltration into a magmatic-hydrothermal system: A cathodoluminescence, oxygen isotope and trace element study of quartz from Mt. Leyshon, Australia. *Chemical Geology*, Vol. 240, pp. 343-360.

Bignall, G., Hirano, N., Batkhishing, B., Tsuchiya, N., Rusk, B., Sekine, K., 2004a. SEM-CL imaging of hydrothermal quartz-lessons and applications. Proceedings of the 11th International Symposium on Water-Rocks Interaction, WRI-11, New York, 27 june- 2 july.

Bignall, G., Sekine, K., Tsuchiya, N., 2004b. Fluid-rock interaction processes in the Te Kopia geothermal field (New Zealand) revealed by SEM-CL imaging. *Geothermics*, Vol. 33, no. 5, pp. 615–635.

Boggs Jr., S., Krinsley, D., 2006. Application of cathodoluminescence imaging to the study of sedimentary rocks. Cambridge, New York, Melbourne: *Cambridge University Press*, ix+ p.165.

Bons, P.D., 2000. The formation of veins and their microstructure. *Journal of the Virtual Explore*, Vol. 2, 12 p.

Bons, P.D., Elburg, M.A., Rivas-Gomez, E., 2012. A review of the formation of tectonic veins and their microstructures. *Journal of Structural Geology*, Vol. 43, pp. 33-62.

Brown, K., 2011. Thermodynamics and kinetics of silica scaling. In *Proceedings International Workshop on Mineral Scaling*, Manila, Philippines.

Camprubí, A., Albinson, T., 2007. Epithermal deposits in Mexico – update of current knowledge, and an empirical reclassification. *Geological Society of American Special Paper*, Vol. 422, pp. 377-415.

Cembrano, J., Hervé, F., Lavenu, A., 1996. The Liquiñe-Ofqui fault zone: a long-lived intra-arc fault zone in Southern Chile. *Tectonophysics,* Vol. 259, pp. 55-66.

Cembrano, J., Lara, L., 2009. The link between volcanism and tectonics in the southern volcanic zone of the Chilean Andes: A review. *Tectonophysics,* Vol. 471, pp. 96-113.

Dong, G., Zhou, 1996. Zoning in the Carboniferous-Lower Permian Cracow epithermal vein system, central Queensland, Australia. *Mineralium Deposita*, Vol. 30, no. 3, pp. 210-224.

Fairchild, I.J., 1983. Chemical control of cathodoluminescence of natural dolomites and calcites: new data and review. *Sedimentology*, Vol. 27, pp. 631-650.

Folguera, A., Ramos, V., Melnick, D., 2002. Partición de la deformación en la zona del arco volcánico de los Andes neuquinos (36 – 39°) en los últimos 30 millones de años. *Revista geológica de Chile*, Vol. 29, no. 2, pp. 151-165.

Fournier, R.O., 1973. Silica in thermal waters: Laboratory and Field investigation; In *Proceedings of International Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry*, Japan, 1970, Vol. Hydrogeochemistry, pp. 122-139.

Fournier, R.O., Rowe, J. 1977. The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures. *American Mineralogist*, Vol. 62, pp. 1052-1056.

Fournier, R.O., 1985. The behavior of silica in hydrothermal solutions. *Reviews in Economic Geology*, Vol. 2, pp. 45-61.

Garrels, R.M., Christ, C.L., 1965. Solutions, minerals, and equilibria. San Francisco Freeman, Cooper & Company, 450 p.

Götze, J., Plötze, M., Habermann, D., 2001. Origin, spectral characteristics and practical applications of cathodoluminescence (CL) of quartz-a review. *Mineralogy and Petrology* Vol. 71, pp. 225-250.

Hedenquist, J. W., & Stewart, M. K., 1985. Natural Co2-Rich Steam Heated Waters in the Broadlands-Ohaaki Geothermal System, New Zealand: Their Chemistry Distribution and Corrosive Nature. In *Geothermal Resources Council, Annual Meeting Proceedings Transactions*, Vol. 9, pp. 245-250

Hedenquist, J.W., 1990. The thermal and geochemical structure of the Broadlands-Ohaaki geothermal system. *Geothermics,* Vol. 19, pp. 151-185.

Henley, R.W., Hughes, G.O., 2000. Underground fumaroles; "Excess heat" effects in vein formation. *Economic Geology*, Vol. 95, no. 3, pp. 453-466.

Hervé, M., 1976. Estudio geológico de la falla Liquiñe-Reloncaví en el área de Liquiñe: antecedentes de un movimiento transcurrente (Provincia de Valdivia). In Congreso Geológico Chileno, N°1, Actas, Vol.1, pp. B39-B56. Santiago.

Hervé, F., Thiele, R., 1987. Estado de conocimiento de las megafallas en Chile y su significado tectónico. Universidad de Chile, Comunicaciones 38, pp. 67-91.

Hervé, F., 1994. The Southern Andes between 39° and 44°S latitude: the geological signature of a transpressive tectonic regime related to magmatic arc. In: Reutter, K.J., Scheuebr, E., Wigger, P.J. (Eds), Tectonics of the Southern Central Andes. Verlag, pp. 243-248.

Hilgers, C., Urai, J.L., 2002. Microstructure observations on natural syntectonic fibrous veins: implications for the growth process. *Tectonophysics,* Vol. 352, pp. 257-274.

Holland, H. D. and Malinin, S. D., 1979. The solubility and occurrence of non-ore minerals. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Vol. 20, pp. 461-508.

Lambrecht, G., Diamond, L.W., 2014. Morphological ripening of fluid inclusions and coupled zone-refining in quartz crystal revealed by cathodoluminescence imaging: Implications for CL-petrography, fluid inclusion analysis and trace-element geothermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* Vol. 141, pp. 381-406.

Landtwing, M., Pettke, T., 2005. Relationships between SEM-cathodoluminescence response and trace element composition of hydrothermal vein quartz. *American Mineralogist*, Vol. 90, pp.122-131.

Lange, D., Cembrano, J., Rietbrock, A., Haberland, C., Dahm, T., Bataille, K., 2008. First seismic record for intra-arc strike-slip tectonics along the Liquiñe-Ofqui fault zone at the obliquely convergent plate margin of the southern Andes. *Tectonophysics*, Vol. 455, no. 1–4, pp. 14–24.

Lara, L.E., Lavenu, A., Cembrano, J., and Rodríguez, C., 2006. Structural controls of volcanism in transversal chains: Resheared faults and neotectonics in the Cordón Caulle–Puyehue area (40.5°S), Southern Andes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 158, no. 1–2, pp. 70–86.

Lavenu, A., Cembrano, J., 1999. Compressional- and transpressional-stress pattern for Pliocene and Quaternary brittle deformation in fore-arc and intra-arc zones (Andes of Central and Southern Chile). *Journal of Structural Geology,* Vol. 21, pp.1669-1691.

Lizama, M., 2013. Alteración hidrotermal en el Sistema Geotermal Tolhuaca: Caso de estudio sondaje Tol-1. Memoria para optar al título de geólogo, Universidad de Chile, 204 p.

Lohmar, S., Stimac, J., Colvin, A., González, A., Iriarte, S., Melosh, G., Wilmarth, M., Sussman, D., 2012. Tolhuaca volcano (southern Chile, 38.3° latitude S): New learnings from surface mapping and geothermal exploration wells. In XIII Congreso Geológico Chileno, Antofagasta. T4, pp. 437-439.

López-Escobar, L., Moreno, H., 1994. Geoquimical characteristics of the Southern Andes basaltic volcanism associated with the Liquiñe-Ofqui fault zone between 39,0° and 46,0°S. In Congreso geológico chileno, N° 7, Actas, Vol. 2, pp. 1388-1393. Concepción.

López-Escobar, L., Cembrano, J., Moreno, H., 1995. Geochemistry and tectonics of the Chilean Southern Andes basaltic Quaternary volcanism (37°-46°S). *Revista Geológica de Chile*, Vol. 22, no. 2, pp. 219-234.

Marshall, D.J., 1988. Cathodoluminescence of geological materials. Unwin Hyman, Boston, 146 p.

Melgarejo, J.C., Proenza, J.A., Galí, S., Llovet, X., 2010. Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Vol. 62, no. 1, pp. 1-23.

Melnick, D., Folguera, A., and Ramos, V., 2006. Structural control on arc volcanism: The Caviahue–Copahue complex, Central to Patagonian Andes transition (38°S). *Journal of South American Earth Sciences*, Vol. 22, pp. 66–88.

Melosh, G., Cumming, W., Sussman, D., Benoit, D., Soto, E., Colvin, A., Wilmarth, M., Winick, J., Fredes, L., 2009. Rapid Exploration of the Tolhuaca Prospect, Southern Chile. GRC Transactions, Vol. 33.

Melosh, G., Cumming, W., Benoit, D., Wilmarth, M., Colvin, A., Winick, J., Soto, E., Urzúa, L., Powell, T., Peretz, A., 2010. Exploration results and resource conceptual model of the Tolhuaca Geothermal Field, Chile. Proceedings World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia, 25-29 April 2010.

Melosh, G., Moore, J., Stacey, R., 2012. Natural reservoir evolution in the Tolhuaca geothermal field, southern Chile. Proceedings, Thiry-Sixth Workshop on Geothermal

Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford, California, January 30-February 1, 2012, SGP-TR-194.

Moncada D., Mutchler S., Nieto A., Reynolds T.J., Rimstidt J.D., Bodnar R.J., 2012. Mineral Textures and Fluid Inclusion Petrography of the Epithermal Ag-Au Deposits at Guanajuato, Mexico. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 114, pp. 20-35.

Moore, J., 2009. A Petrologic and Fluid Inclusion Investigation of Selected Samples from GeoGlobal Energy LLC Well Tolhuaca 1, EGI report to GGE, Dec. 18, 2009. 99.

Moreno, H., 1992. Estudio preliminar del Riesgo Volcánico del área de Ralco. Empresa de Ingeniería INGENDESA, informe inédito, 118 p.

Moreno, H., Gardeweg, M.C., 1989. La erupción en el Complejo Volcánico Lonquimay (Diciembre 1988), Andes del Sur. *Revista Geológica de Chile*, Vol. 16, pp. 93-117.

Moreno, H., Naranjo, J., Polanco, E., en edición. Geología del complejo volcánico Lonquimay-Tolhuaca. Regiones de la Araucanía y del Biobío. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta geológica de Chile, Serie Geología Básica, escala 1:50.000.

Müller, A., Herrinton, R., Armstrong, R., Seltmann, R., Kirwin, D., Stenina, N., Kronz, A., 2010. Trace elements and cathodoluminescence of quartz in stockwork veins of Mongolian porphyry-style deposits. *Mineralium Deposita*, Vol. 45, pp. 707-727.

Muñoz, J., Niemeyer, H., 1984. Petrología de la Formación Trapa-Trapa y consideraciones acerca del volcanismo Mioceno entre los 36° y 39° lat.S (Cordillera Principal). *Revista Geológica de Chile*, no. 23, pp. 53-67.

Okamoto, A., Kikuchi, T., Tsuchiya, N., 2008. Mineral distribution within polymineralic veins in the Sanbagawa belt, Japan: implications for mass transfer during veins formation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol.156, pp. 323-336.

Okamoto, A., Saishu, H., Hirano, N., Tsuchiya, N., 2010. Mineralogical and familial variation of silica minerals in hydrothermal flow-through experiments: Implications for quartz vein formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* Vol.74, no. 13, pp.3692-3706.

Oliver, N., Bons, P., 2001. Mechanisms of fluid flow and fluid-rock interaction in fossil metamorphic hydrothermal systems inferred from vein-wallrock patterns, geometry and microstructure. *Geofluids,* Vol.1, pp.137-162.

Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., Ohnenstetter, D., 2000. Cathodoluminescence in geosciences. Berlin Springer Verlag, 514 p.

Pérez-Flores, P., Sánchez, P., Arancibia, G., Cembrano, J., Veloso, E., Lohmar, S., Stimac, J., Reich, M., Rubilar, J., 2012. Sampling and detailed structural mapping of veins, fault-veins and faults from Tolhuaca Geothermal System, Southern Chile. In XIII Congreso Geológico Chileno, Antofagasta. T4, pp. 71-73.

Pérez-Flores, P., Veloso, E., Cembrano, J., Sánchez, P., Iriarte, S., Lohmar, S., 2013. Paleomagnetic Reorientation os Structural Elements in Drill Cores: an example from Tolhuaca Geothermal Field. AGU fall Meeting, San Francisco, EEUU.

Polanco, E., 1998. Volcanismo postglacial en la Cuenca del Alto Biobio, Andes del Sur (37°45'S-38°30'S). Memoria de Título (Inédito). Universidad de Chile, Departamento de Geología, 104 p.

Potent S., 2003. Kinematik und Dynamik neogener Deformationsprozesse des südzentralchilenischen Subduktionssystems, nördlichste Patagonische Anden (37°-40°S). PhD Thesis: Universität Hamburg, 159 p.

Radic, J.P., 2010. Las cuencas cenozoicas y su control en el volcanismo de los Complejos Nevados de Chillán y Copahue-Callaqui (Andes del Sur, 36-39°S). *Andean Geology*, Vol. 37, no. 1, pp. 220–246.

Ramseyer, K., Baumann, J., Matter, A., Mullis, J., 1988. Cathodoluminescence colours of alpha-quartz. *Mineralogical Magazine*, Vol. 52, no. 368, pp. 669-677.

Ramseyer, K., Müllis, J., 1990. Factors influencing short-lived blue cathodoluminescence of alpha-quartz. *American Mineralogist*, Vol. 75, pp. 791-800.

Reed, S.J.B., 2005. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, Sao Paulo. *Cambridge University Press*, second edition, 189 p.

Rivas, M., 2008. Introducción a las técnicas Microscópicas. Microanálisis de Rayos X En Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Unidad de Microscopía Electrónica RIAIDT-Universidad de Santiago de Compostela, **Rosenau, M., Melnick, D., Echtler, H., 2006.** Kinematic constraints on intra-arc shear and strain partitioning in the southern Andes between 38°S and 42°S latitude. *Tectonics*, Vol. 25, TC4013.

Rusk, B., Reed, M., 2002. Scanning electron microscope-cathodoluminescence analysis of quartz reveals complex growth histories in veins from Butte porphyry copper deposit, Montana. *Geology*, Vol. 30, no. 8, pp. 727-730.

Rusk, B., Reed, M., Dilles, J., Kent, A., 2006. Intensity of quartz cathodoluminescence and trace-element content in quartz from the porphyry copper deposit at Butte, Montana. *American Mineralogist*, Vol. 91, no. 8-9, pp. 1300-1312.

Rusk, B., Lowers, H., Reed, R., 2008. Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescence texture and insights into vein formation. *Geology*, Vol.36, no. 7, pp. 547-550.

Rusk, B., Koenig, A., Lowers, H., 2011. Visualizing trace element distribution in quartz using cathodoluminescence, electron microprobe, and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *American Mineralogist,* Vol. 96, no, 5-6, pp. 703-708.

Saishu, H., Okamoto, A., Tsuchiya, N., 2013. The effect of Al and Na on the precipitation rate of silica minerals: hydrothermal flow-through experiments at 430°C and 31 MPa. *Procedia Earth and Planetary Science*, Vol. 7, pp. 762-765.

Sánchez, P., Pérez-Flores, P., Arancibia, G., Cembrano, J., Reich, M., 2013a. Crustal deformation effects on the chemical evolution of geothermal systems: the intraarc Liquiñe–Ofqui fault system, Southern Andes. *International Geology Review*, Vol. 55, no. 11, pp. 1384-1400. DOI:10.1080/00206814.2013.775731

Sánchez, P., Reich, M., Pérez-Flores, P., Arancibia, G., Cembrano, J., Lohmar, S., 2013b. The interplay between fault-fracture networks activity, fluid flow and mineralization in the Andes: A case study in the Liquiñe-Ofqui fault system. Proceedings AGU Meeting of the Americas, Cancún, México.

Sanchez, P., Pérez-Flores, P., Reich, M., Arancibia, G., Cembrano, J., Campos, E., Lohmar, S., 2013c. The influence of fault-fracture network activity on fluid geochemistry and mineral precipitation at the Tolhuaca geotermal system, southern Chile. *Mineralogical Magazine*, Vol. 77, no. 5, pp. 2122.

Simmons, S. F. and Christenson, B. W., 1994. Origins of calcite in a boiling geothermal system. *American Journal of Science*, Vol. 294, no. 3, pp. 361-400

Simmons, S. F. and Browne, P. R., 2000. Hydrothermal minerals and precious metals in the Broadlands-Ohaaki geothermal system: Implications for understanding low-sulfidation epithermal environments. *Economic Geology*, Vol. 95, no. 5, pp. 971-999.

Simmons, S.F., Gemmell, J.B., Sawkins, F.J., 1988. The Santo Nino silver-lead-zinc vein. Fresnillo District, Zacateca; Part II, physical and chemical nature of ore-forming solutions. *Economic Geology*, Vol. 83, no. 8, pp. 1619-1641.

Somoza, R., Ghidella, M., 2005. Convergencia en el margen occidental de América del Sur durante el Cenozoico: subducción de las placas de Nazca, Farallón y Aluk. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, Vol. 60, no. 4, pp. 797-809.

Simpson, M.P., Mauk, J.L., Simmons, S.F., 2001. Hydrothermal alteration and hydrologic evolution of the golden cross epithermal Au-Ag deposit, New Zealand. *Economic Geology*, Vol. 96, no. 4, pp. 773-796.

Stern, C., 2004. Active Andean volcanism: its geological and tectonic setting. *Revista Geológica de Chile*, Vol. 31, no. 2, pp. 161-206.

Suárez, M., Emparán, C., 1997. Hoja de Curacautín, Regiones de la Araucanía y del Biobío. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta geológica de Chile, N° 71, 105 p. 1 mapa 1:250.000.

Thiele, R., Lahsen, A., Moreno, H., Varela, J., Vergara, M., Munizaga, F., 1987. Estudio Geológico Regional a escala 1:100.000 de la hoya superior, curso medio del Río Biobío. Informe para la empresa Nacional de Electricidad, Convenio ICP-8601 (Inédito), Universidad de Chile Departamento de Geología y Geofísica, 304 p.

Thomas, J.B., Watson, E.B., Spear; F.E., Shemella, P.T., Natak, S.K., Lanzirotti, A., **2010.** TitaniQ under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 160, no. 5, pp.743-759.

Trukhin, A., 1994. Self trapped excitation luminescence in alpha quartz. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 91, pp.334-337.

Vasyukova, O.V., Kamenetsky, V.S., Goemann, K., Davidson, P., 2013. Diversity of primary CL texture in quartz from porphyry environments: implication for origin of quartz eyes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 166, no. 4, pp. 1253-1268.

Wark, D.A., Watson, B.E., 2006. TitaniQ: A titanium in quartz geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 152, no. 6, pp.743-754.

Watt, G.R., Wright, P., Galloway, S., McLean, C., 1997. Cathodoluminescence and trace element zoning in quartz phenocrysts and xenocrysts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, no. 20, pp. 4337-4348.

Anexos

Anexo A: Catodoluminiscencia (CL)

Tabla A1: Resumen de la secuencia paragenética de los cortes trabajados en este estudio, con su respectiva muestra, dominio estructural y sector (veta/amígdala/zona de brecha) donde está hospedado.

Corte	Dominio	Microestructura	Secuencia paragenética Familia de cristalización	Observaciones
MF2v	1	Zona de brecha	-Subfamilia rhombic calcite 1	
			- Subfamilia rhombic calcite 2	
MF4v	I	Veta	-Subfamilia rhombic calcite 1	Brechización de
			- Subfamilia euhedral 2 zonado	cuarzo euhedral
			homogéneamente	
MF13v	1	Veta	- Subfamilia colloform 2	
			- Subfamilia euhedral 2 zonado	
			heterogéneamente	
			-Subfamilia rhombic calcite 1	
		Amígdala	- Subfamilia colloform 2	
			- Subfamilia euhedral 2 zonado	
			heterogéneamente	
			- Subfamilia sílice amorfa homogénea	
	11	Veta	- Subfamilia rhombic calcite 1	
MF19v			- Subfamilia euhedral 1	
			-Subfamilia rhombic calcite 1	
		Veta	- Subfamilia colloform 2	Brechización de
	11		- Familia <i>Jigsaw</i>	cuarzo del centro
MF21v			- Subfamilia euhedral 2 zonado	Borde de reabsorción
			homogéneamente	
			- Subfamilia sílice amorfa homogénea	
		Veta	- Subfamilia colloform 2	Se observan dos
			- Familia <i>Jigsaw</i>	subfamilias euhedral
			- Subfamilia euhedral 1	2 con zonación
			- Subfamilia euhedral 2 zonado	homogénea seguidas.
			homogéneamente	
MEDOL	П	Veta	-Subfamilia rhombic calcite 1	
MF22h			- Subfamilia euhedral 1	
		Vete	-Subfamilia rhombic calcite 1	
IVIFZZV	11	veta	- Subfamilia euhedral 1	
MF23v	П	Veta	-Subfamilia rhombic calcite 1	
MF34v	111	Zona de brecha	- Familia <i>breccia</i>	
			- Subfamilia euhedral 1	
			-Subfamilia rhombic calcite 1	
MF41v	111	Amígdala (?)	- Subfamilia colloform 2	
			- Subfamilia euhedral 1	
			- Subfamilia euhedral 2 zonado	
			homogéneamente	
		Veta	- Subfamilia colloform 2	Vetilla parcialmente
			- Familia <i>Jigsaw</i>	rellena
			- Subfamilia euhedral 2 zonado	
			homogéneamente	

			- Subfamilia sílice amorfa	
			heterogénea	
PFI41	111	Veta (?)	- Subfamilia colloform 2	Brechización de
			- Subfamilia euhedral 1	cuarzo zonado
			- Subfamilia euhedral 2 zonado	
			homogéneamente	
		Veta (?)	- Subfamilia <i>colloform</i> 1 y 2	Vetilla parcialmente
			- Subfamilia euhedral 1	rellena
			- Subfamilia euhedral 2 zonado	
			homogéneamente	
		Amígdala	- Subfamilia <i>colloform</i> 1 y 2	Cuarzos zonados
			- Subfamilia euhedral 1	fracturados
			- Subfamilia euhedral 2 zonado	
			homogéneamente	
			- Subfamilia sílice amorfa homogénea	
PFI45	111	Veta	- Familia <i>Jigsaw</i>	
			- Subfamilia euhedral 2 zonado	
			homogéneamente	
		Veta	- Subfamilia euhedral 1	

Corte MF2v (99,29 – 99,39 m) Dominio I



Figura A1: Escaneo polarizado del corte MF2v.





Figura A2: Círculo rojo. Matriz de brecha rellena con carbonatos de la familia *rhombic calcite*, tanto de la subfamilia *rhombic calcite* 1 (SFRC1, flechas celestes) como la subfamilia *rhombic calcite* 2 (SFRC2).



Figura A3: Círculo amarillo. Matriz de brecha rellena con carbonatos de la familia *rhombic calcite*, tanto de la subfamilia *rhombic calcite* 1 (SFRC1, flechas celestes) como subfamilia *rhombic calcite* 2 (SFRC1).

Corte MF4v (106,61 - 106,69 m)

Dominio I



Figura A4: Escaneo polarizado del corte MF4v.





Figura A5: Círculo rojo. Subfamilia euhedral 2 zonado homogéneamente (SFE2Ho). Se observa fracturamiento en su estructura (flecha verde).





Figura A6: Círculo amarillo. Carbonato con baja catodoluminiscencia perteneciente a la subfamilia *rhombic calcite* 1 (SFRC1). El color blanco pertenece al epoxi.

Corte MF13v (274,85 – 275 m)

Dominio I



Figura A7: Escaneo polarizado del corte MF13v.


Figura A8: Círculo rojo. Vetilla abierta con polimorfos de la sílice y carbonatos. De abajo hacia arriba: subfamilia *colloform* 2 (flecha verde), subfamilia euhedral 2 con zonación heterogénea (rectángulos) y subfamilia *rhombic calcite* 1 (flecha amarilla). Los sectores con alta CL corresponden a lugares con epoxi.



Figura A9: Rectángulo rojo. De abajo hacia arriba las subfamilias que se distinguen son: *colloform* 2, y euhedral 2 con zonación heterogénea.





Figura A10: Rectángulo amarillo. De abajo hacia arriba las subfamilias que se distinguen son: *colloform* 2, euhedral 2 con zonación heterogénea (SFE2He) y *rhombic calcite* 1 (SFRC1).



Figura A11: Rectángulo celeste. De abajo hacia arriba las subfamilias que se distinguen son: *colloform* 2, euhedral 2 con zonación heterogénea (SFE2He) y *rhombic calcite* 1 (SFRC1).











Figura A13: Rectángulo verde. De abajo hacia arriba: familia *colloform* 2 y euhedral 2 zonado heterogéneamente (SFE2He).





Figura A14: Círculo verde. De las paredes hacia el centro: familia *colloform* 2, euhedral 2 con zonación heterogénea (SFE2He) y sílice amorfa homogénea (SFSAHo).





Figura A15: Círculo naranjo. De las paredes hacia el centro: sílice perteneciente a la familia *colloform* y cuarzo subhedral perteneciente a la subfamilia euhedral 2 zonado heterogéneamente.



Figura A16: Círculo morado. Carbonato perteneciente a la subfamilia *rhombic calcite* 1. El color blanco pertenece al epoxi.



Figura A17: Círculo celeste. Carbonato fracturada (flechas amarillas) perteneciente a la subfamilia *rhombic calcite* 1 junto a un cristal de cuarzo de la subfamilia euhedral 2 con zonación heterogénea (SFE2He).



Corte MF19v (410,6 – 410,71 m) Dominio II



Figura A18: Escaneo polarizado del corte MF19v.





Figura A19: Círculo rojo. Carbonato de la subfamilia *rhombic calcite* 1.

Corte MF21v (447,45 – 447,52 m) Dominio II



Figura A20: Escaneo polarizado del corte MF21v.



Figura A21: Círculo rojo. Vetilla completamente rellena. Las familias que se observan, de las paredes hacia el centro son: *colloform* 2, *jigsaw*, euhedral 2 con zonado homogéneo (SFE2Ho) y sílice amorfa con CL homogénea (SFSAHo).



Figura A22: Círculo rojo de la Figura A21. Cuarzo zonado de la familia euhedral 2 con zonación homogénea.





Figura A23: Círculo morado de la Figura A21. Se observa cuarzo zonados brechizados (flechas verde) y con borde de reabsorción (flechas rojas) provocada por la sílice amorfa homogénea (SFSAHo).





Figura A24: Círculo amarillo. Vetilla completamente rellena. Las subfamilias que se observan, de las paredes hacia el centro son: *colloform* 2, *jigsaw*, euhedral 1 y euhedral 2 con zonación homogénea.





Figura A25: Círculo rojo de la Figura. Cuarzo zonado de la familia euhedral 2 con zonación homogénea.



Figura A26: Círculo celeste. Vetilla completamente rellena. Las familias que se observan, de las paredes hacia el centro son: *colloform* 2, *jigsaw*, euhedral 1, euhedral 2 zonado homogénea (SFE2Ho). Esta zona incluye dos subfamilias euhedral 2 con zonación homogénea juntas (círculo rojo).



Figura A27: Círculo rojo de la Figura A27. En el centro se observa una nueva generación de la familia euhedral 2 con zonación homogénea.

Corte MF22h (469,83 – 470 m) Dominio II



Figura A28: Escaneo polarizado del corte MF22h.







Corte MF22v (469,83 – 470 m) Dominio II



Figura A30: Escaneo polarizado del corte MF22v.





Figura A31: Círculo rojo. Cuarzo perteneciente a la subfamilia euhedral 1 (SFE1).



Figura A32: Círculo verde. Cristales de cuarzo de la subfamilia euhedral 1 (SFE1). y carbonatos de la subfamilia *rhombic calcite* 1 (SFRC1)





Figura A33: Círculo amarillo Cuarzo de subfamilia euhedral 1 (SFE1) con CL heterogénea y carbonatos de la subfamilia *rhombic calcite* 1 (SFRC1) de baja intensidad CL.

Corte MF23v (566,45 – 566,54 m) Dominio II



Figura A34: Escaneo polarizado del corte MF23v.



Figura A35: Círculo rojo. Carbonatos pertenecientes a la subfamilia rhombic calcite 1.

Corte MF34v (909 – 909,05 m) Dominio III



Figura A36: Escaneo polarizado del corte MF34v.



Figura A37: Círculo rojo. Se observa una zona de brecha donde es posible ver familia *breccia*, subfamilia euhedral 1 y carbonato de la subfamilia *rhombic calcite* 1,







Figura A38: Rectángulo rojo. Familia *breccia* en una zona de brecha. Las flechas verdes señalan algunos de los clastos de la roca caja.



Figura A39: Rectángulo verde. Subfamilia euhedral 1 (SFE1) y carbonatos de la subfamilia *rhombic calcite* 1.



Corte MF41v (992,31 – 992,39) Dominio III



Figura A40: Escaneo polarizado del corte MF41v.





Figura A41: Círculo rojo. Discontinuidades parcialmente rellanas de cuarzo con distintas subfamilias, las cuales son, de la pared hacia el centro: *colloform* 2, euhedral 1 y euhedral 2 con zonación homogénea.





Figura A42: Rectángulo amarillo de la Figura 41. Las subfamilias observadas, de las paredes hacia el centro de la vetilla, son: *colloform* 2, euhedral 1? (SFE1) y euhedral 2 con zonación homogénea (SFE2Ho)



Figura A43: Rectángulo morado de la Figura A42. Las subfamilias observadas, de las paredes hacia el centro de la vetilla, son: *colloform* 2, euhedral 1? (SFE1) y euhedral 2 con zonación homogénea (SFE2Ho)


Figura A44: Círculo amarillo. Las subfamilias observadas, de las paredes hacia el centro, son: *colloform* 2, *jigsaw* (FJ), euhedral 1 (SFE1) (difícil de distinguir entre *jigsaw* y euhedral 1), euhedral 2 con zonación homogénea (SFE2Ho) y sílice amorfa con CL heterogénea (SFSAHe).







Figura A45: Rectángulo celeste de la Figura A44. Las subfamilias observadas, de las paredes hacia el centro, son: *colloform* 2, *jigsaw* (FJ), euhedral 1 (SFE1) (difícil de distinguir entre *jigsaw* y euhedral 1), euhedral 2 con zonación homogénea (SFE2Ho) y sílice amorfa con CL heterogénea (SFSAHe).

Corte PFI 41 (992,31 – 992,39) Dominio III



Figura A46: Escaneo polarizado del corte PFI-41.



Figura A47: Círculo rojo. Vetilla rellena de sílice. Las familias encontradas son: *colloform* 2, euhedral 1 (SFE1) y euhedral 2 con zonación homogénea (SFE2Ho).





Figura A48: Círculo verde. Vetilla rellana, parcialmente, con sílice. Las familias encontradas son: *colloform* 1 y 2, euhedral 1 (SFE1) y euhedral 2 con zonación homogénea (SFE2Ho).



Figura A49: Círculo amarillo. Vetilla rellana con distintos polimorfos de la sílice. Las familias encontradas son: *colloform* 1 y 2, euhedral 1 (SFE1), euhedral 2 con zonación homogénea (SFE2Ho) y sílice amorfa con CL homogénea (SFSAHo).







Figura A50: rectángulo rojo de la Figura A49. Las familias halladas son: euhedral 2 con zonación homogénea (SFE2Ho) y sílice amorfa con CL homogénea (SFSAHo).

Corte PFI 45 (1078,8 – 1078,9) Dominio III



Figura A51: Escaneo polarizado del corte PFI-45.



Figura A52: Círculo rojo. Las familias reconocidas, de la pared hacia el centro, son: *jigsaw*, euhedral 2 con zonación homogénea (SFE2Ho).







Figura A53: Rectángulo rojo. Las familias reconocidas, de la pared hacia el centro, son: *jigsaw* y subfamilia euhedral 2 zonado homogéneamente.





Figura A54: Rectángulo celeste. Las familias reconocidas, de la pared hacia el centro, son: *jigsaw* y euhedral 2 con zonación homogénea (SFE2Ho)



Figura A55: Círculo celeste. La subfamilia que se distingue es la euhedral 1 (SFE1).



Figura A56: Círculo amarillo. Las familias reconocidas, de la pared hacia el centro, son: *jigsaw*, y euhedral 2 con zonación homogénea (SFE2Ho).







Figura A57: Rectángulo morado. Las familias reconocidas, de la pared hacia el centro, son: *jigsaw* y euhedral 2 con zonación homogénea (SFE2Ho).