



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

MINERALOGÍA DE ALTERACIÓN E HIDROQUÍMICA DEL SISTEMA
VOLCÁNICO-HIDROTHERMAL LAGUNA DEL MAULE: IMPLICANCIAS EN EL
RIESGO VOLCÁNICO, ALZAMIENTO SUPERFICIAL Y RECURSO
GEOTÉRMICO

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS, MENCIÓN
GEOLOGÍA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

ANDRÉS IGNACIO ROJAS INNOCENTI

PROFESOR GUÍA:
DIEGO MORATA CÉSPEDES
PROFESORA CO-GUÍA:
LINDA DANIELE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
CLAUDIA CANNATELLI
JOSÉ CEMBRANO PERASSO

Este trabajo ha sido financiado por el Centro de Excelencia en Geotermia de Los
Andes (FONDAP 15090013)

SANTIAGO DE CHILE
2019

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

Geólogo y grado de Magíster en Ciencias, mención Geología

POR: Andrés Ignacio Rojas Innocenti

FECHA: 07/08/2019

PROFESOR GUÍA: Diego Morata Céspedes

MINERALOGÍA DE ALTERACIÓN E HIDROQUÍMICA DEL SISTEMA VOLCÁNICO-HIDROTHERMAL LAGUNA DEL MAULE. IMPLICANCIAS EN EL RIESGO VOLCÁNICO, ALZAMIENTO SUPERFICIAL Y RECURSO GEOTÉRMICO

El complejo volcánico Laguna del Maule (CVLM) tiene la más alta concentración de riolitas postglaciales (<20 ka) en Los Andes, y una de las deformaciones verticales activas más altas del mundo, con tasas >20 cm/año desde el 2007. Esta investigación reúne evidencias de alteración hidrotermal superficial, termas y descargas gaseosas, analizadas por difracción de rayos X, química de agua y gas, e isotopía estable de ^{18}O -D y ^{13}C en aguas, para entender el origen y evolución del sistema hidrotermal de la Laguna del Maule. Se identifican 7 zonas de alteración hidrotermal, con condiciones del paleo-fluido consistentes con sistemas geotermales (150 a 250°C y <3 km de profundidad). Cuatro termas muestran como principal proceso hidrogeoquímico la interacción agua-roca, específicamente la disolución de carbonatos y sulfatos evaporíticos provenientes de formaciones sedimentarias marinas. Geotermómetros químicos indican T° del fluido en subsuperficie de 100 a 200°C. Se ha identificado una descarga de gas difusa en el foco sísmico del área, compuesto por un 97.50 %mol CO_2 , mostrando un origen magmático de acuerdo al valor de $d^{13}\text{C}$ del agua en contacto directo con el gas. La distribución de todas las evidencias superficiales sugiere un control estructural en el flujo subterráneo, permitido por una alta permeabilidad secundaria debido a la actividad actual de las fallas presentes. Datos geofísicos previos permiten localizar un reservorio geotermal a ~1.5 km de profundidad bajo la laguna, con una capa-sello de arcillas, la que podría explicar la baja cantidad de manifestaciones superficiales. Se sugiere una compleja interacción entre exsolución profunda de volátiles magmáticos, circulación y acumulación de fluidos bajo una capa-sello de arcillas hidrotermales, condensación de gases en acuíferos someros, y una dinámica descarga de fluidos como una posible explicación íntegra para la deformación observada en el CVLM. Además, se muestra que los sistemas geotermales asociados a calderas riolíticas presentan características notables, pero difícil de generalizar para todos los campos volcánicos silícicos, ya que estos dependen de geometrías locales únicas para cada contexto geológico. Finalmente, es recomendado el monitoreo de la descarga de CO_2 , y análisis de gases disueltos y química de la laguna para identificar precursores de actividad volcánica, y la posibilidad de una erupción límnica.

A los caídos: Milú, Ozzy, Pulguita, Chuma, abuel@s, Roberto. Ahora ustedes son parte de la tierra, que estudiaré hasta el día que yo también lo sea.

Agradecimientos

Agradezco al Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA - Proyecto CONICYT-FONDAP 15090013) y al Laboratorio de Isótopos Estables del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada, por financiar y propiciar toda lo necesario para realizar esta investigación. Gracias también a Patricia Sruoga del SEGEMAR por toda la información y buena disposición para ayudarme en territorio argentino.

Gracias a los profes Diego, Linda, José y Claudia por aportar discusiones que enriquecieron notablemente el resultado final del trabajo. Agradecer también a la Vero y la Erika que me enseñaron y retaron merecida y cariñosamente para ayudarme en todo lo que respecta al análisis químico de fluidos. Gracias al Diego A. y al Angello N. por ayudarme con sus conocimientos en terreno, y por haber tenido buenas discusiones vegetarianas en condiciones adversas.

Gracias a los amigos de la U que hicieron de estos años una locura. Desde el 5° medio (Bachi) con carretes y movilizaciones; los Plan Común que hicieron más llevaderos esos 2 años de tortura y desperdicio; los Geolok@s mostrándonos las mejores y peores caras en terreno; y los "alumnos" de los que aprendí más de lo que les intenté enseñar. Especial mención al Mendo, Jasson y Tomy que apañaron a morir a los terrenos de mi tesis, inolvidables días perdidos en los cerros.

Gracias a mi familia por haberme apoyado en todo y siempre tenerme fe en lo académico, y por haber formado esa parte exploradora que me hizo estudiar Geología.

Gracias a los amigos del colegio por estar siempre apañando en lo extra-académico, necesario para sobrellevar este trabajo: amistades desinteresadas, antiguas, distintas, nacidas desde las risas y experiencias.

Gracias infinitas Cotita que me ayudaste mucho en la tesis, que me haces reír todos los días, que me contagias esa pasión por la Geología, y que me recuerdas que lo esencial es invisible a la vista.

Finalmente, gracias al único Dios al que me reverencio, el que me dio poder todos los días de trabajo, que me inspiró cada tarde de escritura, el único que me hace gritar de pasión. Gracias Rock n' Roll!!

Tabla de Contenido

1	Introducción.....	1
1.1	Consideraciones generales y formulación del problema	1
1.2	Objetivos	2
1.3	Hipótesis del trabajo.....	2
1.4	Ubicación y acceso	2
1.5	Marco Teórico	3
1.5.1	Sistemas Geotérmicos.....	3
1.5.2	Geoquímica e isotopía de fluidos geotermales.....	5
1.5.3	Mineralogía de alteración hidrotermal.....	9
2	Marco geológico.....	10
2.1	Marco geológico y tectónico regional.....	10
2.2	Geología del área de estudio.....	12
2.2.1	Generalidades	12
2.2.2	Unidades Estratificadas	13
2.2.3	Volcanismo Cuaternario.....	13
2.2.4	Rocas intrusivas	17
2.2.5	Marco estructural.....	17
2.3	Antecedentes geofísicos de la zona de estudio	20
2.3.1	Geodesia	20
2.3.2	Gravimetría	21
2.3.3	Magnetotelúrica (MT)	22
2.3.4	Sismicidad	26
3	Metodología	27
3.1	Generalidades.....	27
3.2	Procesamiento de imágenes satelitales para identificación de zonas de alteración hidrotermal	27
3.3	Difracción de rayos X (DRX)	28
3.3.1	Agregados no orientados	28
3.3.2	Separación de la fracción arcilla.....	29
3.3.3	Agregados orientados.....	29
3.3.4	Identificación mineral.....	30

3.4 Muestreo y procedimientos analíticos de química e isotopía estable en aguas.....	30
3.5 Muestreo de emisiones gaseosas.....	31
3.5.1 Limpieza del equipo de muestreo.....	31
3.5.2 Preparación de las ampollas tipo Giggenbach	32
3.5.3 Muestreo de gases en fuentes burbujeantes.....	32
3.5.4 Muestreo de gases en fumarolas.....	33
3.5.5 Análisis de gases	34
4 Laguna del Maule Hydrothermal System. Hydrogeochemical and alteration mineralogy analysis: Implications on crustal deformation, volcanic hazards and geothermal resources	35
Abstract	35
4.1 Introduction	36
4.2 Study area settings	37
4.2.1 Regional Tectonics	37
4.2.2 Local stratigraphy	37
4.2.3 Local structural setting	38
4.2.4 Laguna del Maule hydrothermal system background	38
4.3 Sampling and Methodology.....	39
4.3.1 Microscopic Petrography and X-Ray Diffraction (XRD).....	39
4.3.2 Water Chemistry and Stable Isotopes.....	40
4.3.3 Gas Chemistry.....	41
4.4 Results	41
4.4.1 Hydrothermal alteration zones (HAZ): mapping and mineralogy characterization	41
4.4.2 Water distribution and chemistry	42
4.4.3 Water stable isotopes ($d^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, $d\text{D-H}_2\text{O}$ and $d^{13}\text{C-CO}_2$)	44
4.4.4 Gas chemistry	44
4.5 Discussion.....	44
4.5.1 Implications of paleo-hydrothermal-fluids conditions and HAZ distribution	44
4.5.2 Hydrogeochemical processes and features	46
4.5.3 Hydrothermal system characteristics.....	47
4.5.4 Role of hydrothermal fluids in crustal deformation	50
4.5.5 Implications on volcanic hazards and monitoring	51

4.6 Conclusions	52
4.7 Acknowledgments	54
5 Influencia de la composición del magma como fuente de calor en el desarrollo de sistemas geotérmicos	70
5.1 Generalidades y antecedentes	70
5.2 Sistemas geotermales Laguna del Maule y Mariposa	71
5.3 Otros sistemas geotermales de Los Andes de Chile	72
5.4 Sistemas geotermales del mundo	74
5.5 Comentarios finales	77
6 Conclusiones y observaciones finales	79
Bibliografía	81
Anexos	97
Anexo A: Difractogramas de rayos X	97
Anexo B: Descripciones de petrografía microscópica	110
Anexo C: Abreviaciones minerales de Withney & Evans (2010)	125

Índice de Tablas

Tabla 4.1 Alteration mineral assemblages and paleo-fluid conditions for surficial hydrothermal alteration zones of the study area	56
Tabla 4.2 Chemical and isotopic composition of sampled waters	58
Tabla 4.3 Estimated reservoir temperatures (in °C) from some silica and cation geothermometers for the sampled hot springs in the study area.....	62
Tabla 4.4 Chemical composition of diffusive gas discharge in the study area.	63
Tabla 5.1 Comparación de distintas características de algunos sistemas geotermales en Chile y el mundo.....	78

Índice de Figuras

Figura 1.1 Ubicación y acceso a la zona de estudio	3
Figura 1.2 Esquema de un sistema geotermal asociado a un campo volcánico activo.....	4
Figura 1.3 Diagrama esquemático que muestra la relación entre fallas con la distribución del volcanismo e hidrotermalismo en la Zona Volcánica Sur de Chile.....	6
Figura 1.4 Minerales hidrotermales comunes usados como geotermómetros e indicadores de pH en sistemas geotermales filipinos	10
Figura 2.1 Configuración geotectónica regional de Chile entre los 33°S y 36°S	12
Figura 2.2 Columna estratigráfica generalizada de la zona de estudio.....	14
Figura 2.3 Mapa geológico del CVTSP	15
Figura 2.4 Mapa geológico del CVLM.	16
Figura 2.5 Perfiles sísmicos del fondo de la Laguna del Maule.....	18
Figura 2.6 Modelo conceptual que explica la relación entre la estructura cortical y el sistema magmático del CVLM.....	19
Figura 2.7 Tasa de desplazamiento vertical acumulada del CVLM y otros sistemas volcánicos del mundo.....	20
Figura 2.8 Interferograma que muestra el centro de mayor alzamiento superficial del CVLM.....	21
Figura 2.9 Modelo de contraste de densidad 3D del CVLM.....	22
Figura 2.10 Vista en planta del modelo de resistividad del CVLM.....	23
Figura 2.11 Vista en perfil del modelo de resistividad del CVLM	24
Figura 2.12 Modelo de resistividad 2D de Chile a los 36°S	25
Figura 2.13 Modelo de resistividad del MGS	25
Figura 2.14 Mapa de sismicidad del área de estudio	26

Figura 3.1 Resumen del rango de longitud de onda para la identificación de diferentes minerales mediante imágenes satelitales ASTER.....	28
Figura 3.2 A) Vista esquemática del perfil de un agregado orientado. B) Fotografía de un agregado orientado seco y listo para ser analizado	30
Figura 3.3 Configuración del sistema de muestreo de emisiones gaseosas difusas.....	33
Figura 3.4 Configuración del equipo de muestreo de gases en fumarolas ...	34
Figura 4.1 Map of the study area showing simplified geology of active volcanic centers, major mapped faults, center of inflation, and location of surficial hydrothermal manifestations.....	55
Figura 4.2 Representative XRD patterns from the study area.	57
Figura 4.3 Piper diagram from water samples of this study..	60
Figura 4.4 Ternary diagram of thermal springs, based on Na-K-Mg geothermometer from Giggenbach (1988).....	61
Figura 4.5 Schoeller diagram for major cations, anions and main trace elements of hot springs of the study area.....	64
Figura 4.6 Binary diagrams of Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and HCO_3^- ions, showing water-rock interaction processes	65
Figura 4.7 Binary diagrams of different ions (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , HCO_3^- and Cl^-) showing their relationships for water samples in the study area	66
Figura 4.8 TDIC (total dissolved inorganic carbon) vs $\text{d}^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ diagram.....	67
Figura 4.9 $\text{dD}\text{‰}$ (VSMOW) vs $\text{d}^{18}\text{O}\text{‰}$ (VSMOW) diagram	68
Figura 4.10 Conceptual model of Laguna del Maule hydrothermal system ..	69
Figura 5.1 Modelo conceptual del sistema geotermal Tolhuaca.....	71
Figura 5.2 Modelo conceptual del sistema geotermal Cerro Pabellón	72
Figura 5.3 Ubicación de los sistemas geotermales en Chile comparados.....	73
Figura 5.4 Modelo esquemático del sistema magmático e hidrotermal de la caldera de Yellowstone	76

1 Introducción

1.1 Consideraciones generales y formulación del problema

A lo largo de Los Andes de Chile se localizan aproximadamente 300 áreas geotermales asociadas con volcanismo cuaternario, que ocurren en las zonas norte y centro-sur del territorio (Lahsen *et al.*, 2010). Estudios preliminares del potencial geotermal en estas dos zonas volcánicas-geotermales entregan valores del orden de los 400 a 1300 MWe para el norte de Chile (Procesi, 2014) y entre 600 a 1400 MWe para la zona sur (Lahsen *et al.*, 2010; Aravena and Lahsen, 2012).

La Laguna del Maule ha sido profundamente estudiada por presentar la mayor concentración de productos silícicos postglaciales (<20 ka) en Los Andes, y las tasas de alzamiento de la superficie más altas a nivel global (en volcanes activos en fase no-eruptiva), con valores >20 cm/año desde el 2007 (Andersen *et al.*, 2017, 2018; Cáceres *et al.*, 2018; Fournier *et al.*, 2010; Feigl *et al.*, 2014; Hildreth *et al.*, 2010; Le Mével *et al.*, 2015, 2016; Singer *et al.*, 2014, 2018). Estos estudios geológicos y geofísicos han generado un modelo del sistema volcano-magmático que explica la distribución, composición y evolución de los productos volcánicos, y del alzamiento observado en superficie. Estos autores proponen, de forma simplificada, que actualmente existe una inyección profunda (~8 km) de magma básico, el que alimenta con fluidos y magma a un reservorio silícico somero (~5 km), en una compleja red de cámaras magmáticas.

A pesar de esto, ningún estudio se ha hecho cargo de evidenciar la existencia de un sistema hidrotermal asociado al complejo volcánico, para explicar cómo este puede estar afectando al alzamiento superficial observado. Este trabajo reúne evidencias inéditas de alteración hidrotermal superficial, fluidos hidrotermales activos, y emisiones gaseosas, con el propósito de contribuir a explicar el origen, evolución y rol del sistema hidrotermal de la Laguna del Maule.

Así, la motivación de este estudio surge para mejorar la comprensión que existe de la génesis y evolución de sistemas geotérmicos volcánicos asociados a calderas riolíticas en general, permitiendo a la vez evaluar nuevos criterios de exploración, manejo y modelamiento geológico de este tipo de recursos.

Para esto, se compara el sistema geotérmico de la Laguna del Maule (asociado a una caldera con magma riolítico) con el sistema geotérmico Mariposa (asociado a un estratovolcán andesítico) (Hickson *et al.*, 2011; Singer *et al.*, 1997), ya que al estar separados tan solo por 25 km de distancia entre ellos y a la misma latitud, comparten numerosas características geológicas y

geográficas, como unidades litológicas, configuraciones estructurales, hidrografía, tectónica regional, entre otros, aislando de buena manera el factor a comparar.

1.2 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es contribuir a la discusión sobre la influencia de la composición química del magma como fuente de calor en el desarrollo de sistemas geotérmicos.

Para esto, se analiza un caso de estudio en la Laguna del Maule, donde se busca identificar los procesos geológicos que dan origen y evolución a los fluidos hidrotermales existentes en la zona, y analizar tanto sus implicancias locales en el volcanismo, como sus implicancias regionales en cuanto al desarrollo de sistemas geotérmicos.

Para cumplir este objetivo principal, se proponen los siguientes objetivos específicos:

- (i) Determinar los procesos geológicos que han experimentado los fluidos hidrotermales en el tiempo y en el espacio.
- (ii) Generar un modelo conceptual del sistema hidrotermal de la Laguna del Maule.
- (iii) Identificar características propias de los sistemas geotermales Mariposa, Laguna del Maule, y otros sistemas similares en el mundo, y con esto evaluar su relación causal con la composición química del magma que calienta a cada sistema.

1.3 Hipótesis del trabajo

La composición predominantemente riolítica del complejo volcánico Laguna del Maule genera diferencias físicas y químicas en el desarrollo de su sistema geotermal, tal como la T° del reservorio, número de manifestaciones hidrotermales en superficie, mineralogía de alteración asociada, espesor y extensión de la capa impermeable, entre otras, al compararlo con el sistema geotermal Mariposa, asociado al complejo volcánico Tatara - San Pedro, de composición predominantemente andesítica.

1.4 Ubicación y acceso

El área de estudio se encuentra al este de la ciudad de Talca, en la comuna de San Clemente, VII Región del Maule, Chile, entre los 35°50' - 36°10' de latitud sur y los 70°50' - 70°15' de longitud oeste.

El acceso a los complejos volcánicos Laguna del Maule (CVLM) y Tatara - San Pedro (CVTSP) es a través del camino 115 de la Ruta 5 Sur, que sale de la ciudad de Talca y pasa por la ciudad de San Clemente, camino asfaltado que atraviesa la frontera Chile-Argentina por el paso internacional Pehuenche (Figura 1.1).

Desde Talca son aproximadamente 110 km hasta el sector de La Mina, último poblado antes del acceso a pie o caballo hacia el CVTSP, por el valle de La Plata hacia el sur. Continuando por el camino internacional desde el sector de La Mina hacia el este, son 30 km hasta el CVLM.



Figura 1.1 Ubicación y acceso a la zona de estudio. La línea amarilla muestra la frontera Chile-Argentina. Imagen satelital Landsat extraída de Google Earth.

1.5 Marco Teórico

1.5.1 Sistemas Geotérmicos

Un sistema geotermal posee tres características principales: (i) una fuente de calor, (ii) un acuífero o reservorio para acumular calor, y (iii) una capa

impermeable que mantenga el calor acumulado (Gupta & Roy, 2007). Existen diversos contextos geológicos donde estas características confluyen generando diferentes tipos de sistemas geotérmicos. En particular, en Chile existe una estrecha relación espacial entre las manifestaciones termales y los edificios volcánicos (Hauser, 1997), planteándose de manera genérica el desarrollo de sistemas geotermales del tipo ígneos jóvenes (Figura 1.2). Estos están asociados generalmente a calderas y estratovolcanes activos, donde el fluido alcanza temperaturas menores a 370°C y el reservorio tiene una profundidad cercana a 1,5 km, con una proveniencia principalmente de la percolación de aguas meteóricas (Arnórsson, 2007; Goff & Janik, 2000; Henley & Ellis, 1983).

Los fluidos circulan y se transportan en subsuperficie por medio de convección y advección en zonas de alta permeabilidad, dada ya sea por litologías naturalmente permeables (permeabilidad primaria, por ejemplo, en conglomerados poco consolidados, rocas carbonatadas, entre otros), o por rocas intensamente fracturadas en zonas de falla (permeabilidad secundaria) (Bense *et al.*, 2013).

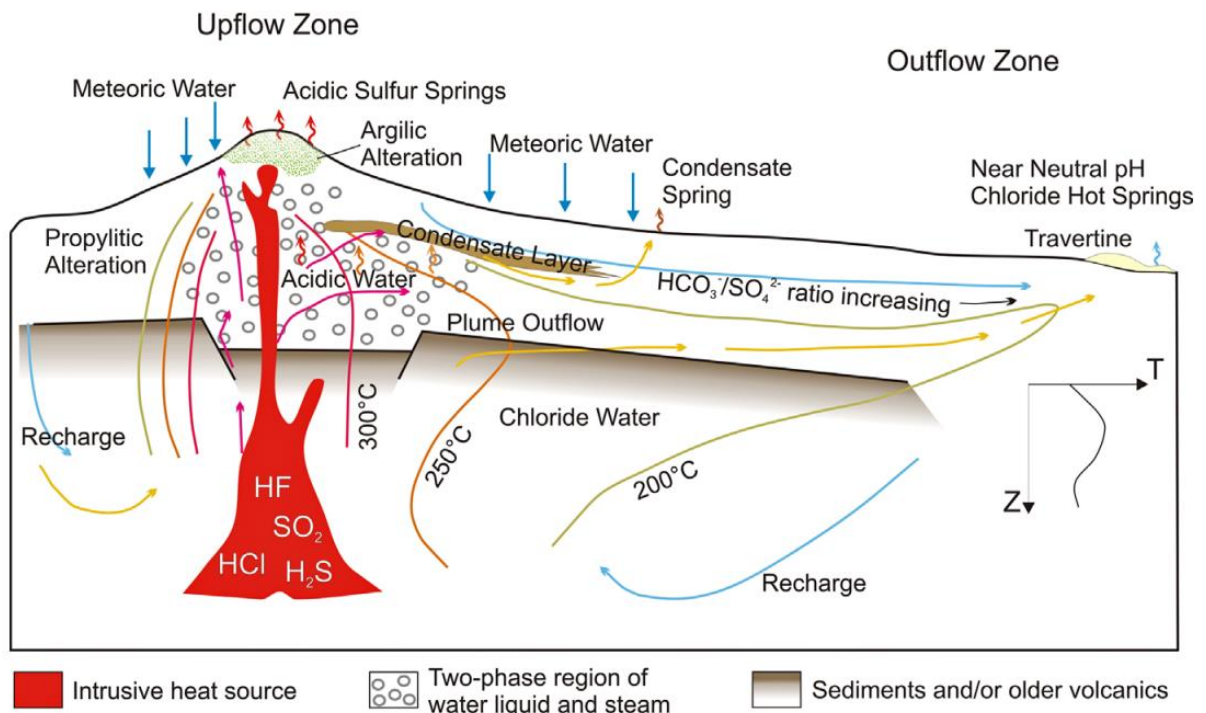


Figura 1.2 Esquema simplificado de un sistema geotermal asociado a un campo volcánico activo típico de un arco magmático sobre una zona de subducción (después de Hochstein, 1988, extraído de Moeck, 2014). En este se muestran las líneas isotérmicas alrededor de la fuente de calor volcano-magmática, la que aporta distintos volátiles y T° a las aguas meteóricas infiltradas, las que luego ascienden por zonas de alta permeabilidad secundaria debido a zonas de falla. En superficie descargan como termas y fumarolas, precipitando distintos tipos de minerales según sus condiciones de pH y T° dado distintos procesos e interacción fluido-roca.

1.5.2 Geoquímica e isotopía de fluidos geotermales

1.5.2.1 Generalidades

El reconocimiento geoquímico e isotópico permite predecir T° en subsuperficie, y obtener información sobre el origen y evolución de los fluidos geotermales. A medida que el agua caliente circula por fracturas o rocas de alta permeabilidad, esta se va enriqueciendo de distintos elementos por efecto de la interacción agua-roca, a través de distintos procesos, como disolución, precipitación, ebullición, entre otros. Los componentes volátiles del magma, como H_2O , CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl y HF , también pueden ser transferidos al agua por procesos como condensación y posterior disolución (Figura 1.2) (Giggenbach, 1988).

Los constituyentes químicos no reactivos, también llamados trazas, una vez incluidas en la fase fluida suelen permanecer en ese estado, por lo que pueden ser analizados para obtener información sobre los orígenes de las aguas. Los constituyentes que reaccionan respondiendo a cambios de condiciones ambientales, forman un grupo que puede ser muy útil para comprender la evolución y clasificar las aguas.

Dependiendo de los procesos de interacción agua-roca se generarán distintos tipos de aguas, determinados principalmente por la concentración relativa de 3 aniones mayores: Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- , generados por aporte de gases magmáticos: HCl , SO_2 y CO_2 , respectivamente. Mediante el análisis de estos tres aniones se puede inferir la evolución de aguas inmaduras, ácidas y oxidadas (ricas en SO_4^{2-}) a aguas maduras, neutras y reducidas (ricas en Cl^-) (Giggenbach, 1988).

Debido a la topografía y al gradiente hidrológico, los fluidos tienden a migrar lateralmente, alejándose del centro volcánico, formando las zonas de *outflow*. Es por esta migración que frecuentemente se pueden encontrar manantiales de aguas cloruradas-neutras a decenas de km del reservorio principal. Al contrario, cuando los fluidos ascienden sub-verticalmente sobre la fuente de calor hacia superficie, forman las zonas de *upflow*, generando fumarolas y termas de aguas sulfato-ácidas, generalmente cercanas a fallas que facilitan el ascenso directo de estos fluidos (Figura 1.2) (Henley & Ellis, 1983; Reyes, 1990).

En cuanto al rol de la permeabilidad en el transporte y química de los fluidos, a escalas regionales, Wrage *et al.* (2017) observan que existe un importante control estructural en la distribución y composición química de los fluidos geotermales en Chile entre los 36° - $41^\circ S$, comparando los fluidos asociados a los sistemas de falla regionales Liquiñe-Ofqui y Fallas Andinas Transversales, las cuales presentan distintas orientaciones y sentidos de desplazamiento,

generando a su vez diferencias químicas y distribucionales en los fluidos geotermales (Figura 1.3).

A menor escala, Sánchez-Alfaro *et al.* (2016) muestran que la interacción de la mineralogía de alteración hidrotermal con la creación o reactivación de fracturas extensionales determina las condiciones de permeabilidad para la circulación de fluidos en sistemas geotermales. Estos autores observan que las zonas con alta presencia de arcillas inhiben la generación de fracturas de alta permeabilidad, a diferencia de zonas con menor precipitación de minerales de arcilla, donde la roca presenta comportamientos dilatantes durante el deslizamiento de fallas, manteniendo condiciones de alta permeabilidad para la circulación de los fluidos hidrotermales.

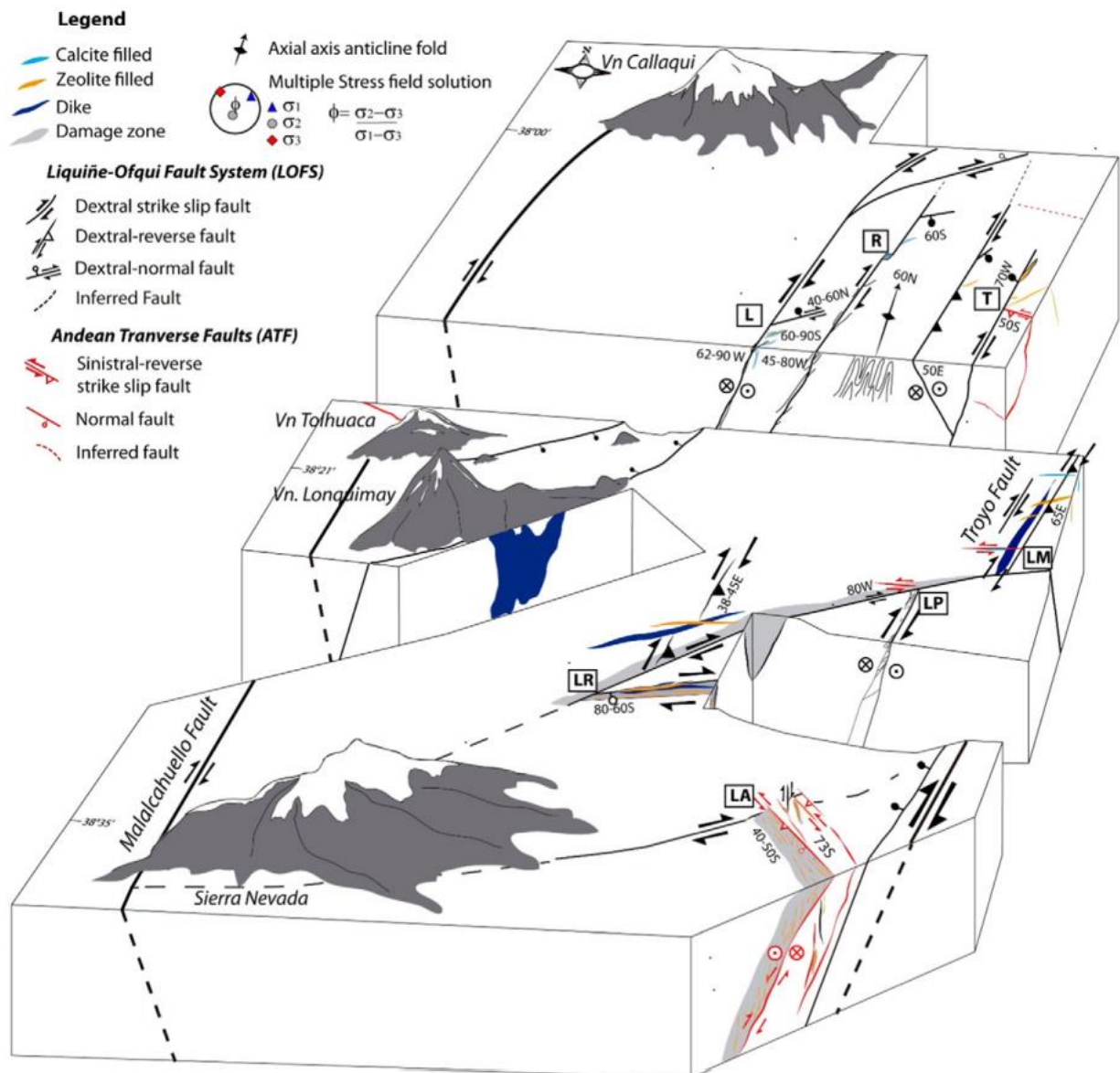


Figura 1.3 Diagrama esquemático que muestra la relación entre fallas, de distintas geometrías y cinemáticas, con la distribución del volcanismo e hidrotermalismo en la Zona Volcánica Sur de Chile (Perez-Flores *et al.*, 2016).

1.5.2.2 Geotermometría

Diversos estudios en pozos geotermales alrededor del mundo muestran que la concentración de algunos componentes químicos en las descargas de fluidos es controlada por reacciones de equilibrio con minerales de la roca que compone el acuífero, que son generalmente termo-dependientes. La concentración de componentes químicos que se han equilibrado con minerales en un sistema geotermal refleja, por tanto, la T° del fluido geotermal en subsuperficie (Arnórsson, 2000).

Las ecuaciones para los diferentes geotermómetros son calibradas teórica y empíricamente. Fournier (1977) estableció los supuestos necesarios para la utilización de geotermómetros químicos, los que incluyen:

- (i) La existencia de equilibrio químico fluido-mineral en profundidad.
- (ii) Presencia de especies involucradas en cantidades dentro de un rango establecido.
- (iii) Reequilibrio por efectos de ascenso hacia la superficie o procesos secundarios.

A pesar de que estos supuestos no se cumplan a cabalidad en la realidad, se ha visto a través del tiempo con el uso extenso y sucesivo de estos geotermómetros en distintos sistemas geotermales del mundo que los valores estimados se acercan bastante a las T° después medidas directamente en pozos de explotación geotermal, e incluso generalmente se estiman T° menores a las del reservorio (Stelling *et al.*, 2016). Por lo tanto, estos supuestos son suficientemente realistas como para realizar una estimación que permita elaborar modelos geológicos coherentes y con cierta confianza predictiva.

Geotermómetros de sílice

Fournier (1973) caracterizó la dependencia de la solubilidad de los polimorfos de la sílice respecto a la T° , observando que estas corresponden a líneas rectas entre los 20° y 250° C. Luego se desprende que existirán diferentes curvas de equilibrio fluido-mineral dependiendo de la fase mineral que controle la solubilidad de sílice.

Cuando un fluido sufre separación de fases, ocurre un enriquecimiento de la fase líquida en sus componentes no volátiles, respecto al mismo fluido sin la separación de fases. Este efecto aumenta la concentración de sílice, generando una sobreestimación de la T° . Es por esto que Fournier (1977) propuso un geotermómetro que considera el efecto con una máxima pérdida de vapor.

Geotermómetros de cationes

Se basan en reacciones de intercambio catiónico y, en teoría, cualquier razón de cationes o especie acuosa sin carga puede ser usada como geotermómetro mientras prevalezca el equilibrio (Arnórsson & Svavarsson, 1985), aunque la reacción comúnmente más usada es la de intercambio catiónico entre feldespatos alcalinos.

Existen muchos geotermómetros de cationes calculados teórica y empíricamente, entre los que se cuentan los geotermómetros de Na/K, K/Mg, Na-K-Ca y Na-K-Mg. No existen diferencias en la calidad de los geotermómetros, pero es necesario analizarlos cuidadosamente y elegir aquellos que se correspondan de mejor manera con las fases minerales que se consideran en equilibrio. Además, como se usan razones, procesos de ebullición/dilución de la terma muestreada no afecta la estimación de la T° en mayor medida, a diferencia de los geotermómetros de sílice.

1.5.2.3 Isótopos de D-¹⁸O en H₂O

Los isótopos son átomos de un mismo elemento, cuyos núcleos tienen distinta cantidad de neutrones y, por lo tanto, difieren en masa. Esto se refleja en comportamientos físicos diferentes, manteniendo un comportamiento químico similar. Craig (1963) determinó las razones isotópicas en las precipitaciones de una gran variedad de localidades del mundo que difieren tanto en latitud como en altitud. Mediante estas razones se estableció la línea meteórica mundial, conocida como GMWL (*Global Meteoric Water Line*). Esto permite comparar las muestras de aguas termales respecto a las aguas meteóricas. A veces se observa un desplazamiento o *shifting* positivo en las razones de ¹⁸O, fenómeno que se asocia al intercambio isotópico a altas T° entre los fluidos y la roca huésped, que se considera relativamente enriquecida en isótopos pesados. El casi nulo desplazamiento del D se debe a que la proporción de H en el agua es mucho mayor que en las rocas.

1.5.2.4 Isótopos de ¹³C en CO₂

Froncini *et al.* (2009) estimaron una curva teórica que representa la evolución del TDIC (carbono inorgánico disuelto total) y $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ de las aguas durante su infiltración y circulación a través de la corteza basado en tres diferentes modelos: a) disolución de CO₂ derivado del suelo producto de la oxidación de materia orgánica y respiración de las raíces, b) disolución del CO₂ del suelo en equilibrio con calcita, y c) incorporación de CO₂ profundo en equilibrio con calcita.

El primer modelo se realiza con la adición, en 100 pasos, de 0,01 mol de CO₂ del suelo a 1 kg de agua de lluvia infiltrada, considerando tres valores posibles de $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ (-20‰, -24‰ y -28‰). El segundo modelo asume la misma

cantidad de CO₂ del suelo, el cual es agregado en 100 pasos al agua de lluvia infiltrada, pero en cada paso la disolución de calcita ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ igual a $2,21 \pm 0,66\text{‰}$) en condiciones de equilibrio es permitida. Finalmente, el tercer modelo simula la disolución, en 200 pasos, de 0,1 mol de CO₂ derivado desde una fuente profunda ($-3\text{‰} < \delta^{13}\text{C}_{\text{deep}} < +1\text{‰}$) en equilibrio con disolución de calcita. Este rango coincide con la signatura isotópica del CO₂ emitido desde una fuente profunda a partir de volcanes activos, sistemas geotermales y la mayoría de las emisiones gaseosa de Italia central, además del CO₂ derivado de la desgasificación de un manto corticalmente contaminado (Chiodini *et al.*, 1999, 2000, 2004; Frondini *et al.*, 2009).

1.5.3 Mineralogía de alteración hidrotermal

La alteración hidrotermal involucra cambios composicionales, mineralógicos y texturales producto de la interacción entre fluidos calientes y la roca. La existencia, abundancia y estabilidad de los minerales de alteración depende de la T°, pH (Figura 1.4), presión, litología, permeabilidad y composición química de los fluidos del sistema. Además, provee información de las características del recurso geotermal (Browne, 1978; Harvey & Browne, 1991; Reyes, 1990).

Reyes (1990) clasifica 2 tipos principales de alteraciones hidrotermales en sistemas geotermales según el pH del fluido que las originó (Figura 1.4):

- (i) pH neutral: típicamente se genera esmectita, illita, clorita, epidota, sílice, zeolitas, y carbonatos. Estas alteraciones suelen estar ubicadas en la zona del reservorio, y/o en la periferia de este.
- (ii) pH ácido: normalmente se forma kaolinita, illita, jarosita, sílice, alunita y azufre nativo. Generalmente están asociadas alrededor de fallas y fracturas, las cuales aumentan la permeabilidad secundaria, permitiendo un rápido ascenso de los fluidos ácidos antes que estos alcancen a neutralizarse reaccionando con la roca huésped.

Estos minerales se pueden observar en distintas intensidades y formas de mineralización, como vetillas, vetas, stockwork, brechas hidrotermales, o diseminadas. Además, gran parte de estos minerales son filosilicatos que desarrollan un tamaño de grano arcilla, por lo que su reconocimiento preciso requiere de técnicas de laboratorio específicas, como difracción de rayos X, o microscopio electrónico de barrido.

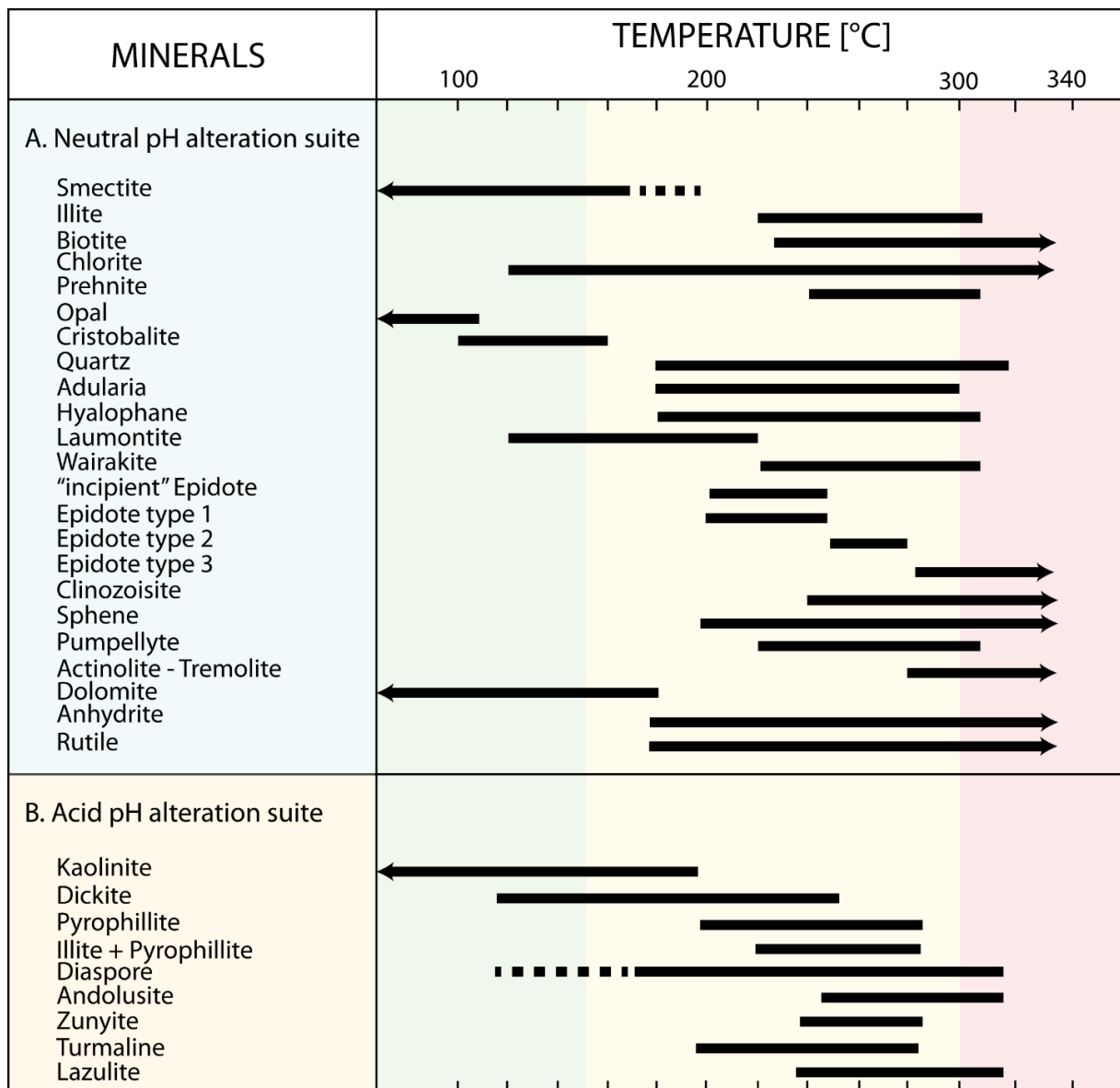


Figura 1.4 Minerales hidrotermales comunes usados como geotermómetros e indicadores de pH en sistemas geotermales filipinos (modificado de Reyes, 1990).

2 Marco geológico

2.1 Marco geológico y tectónico regional

El arco volcánico andino incluye más de 200 estratovolcanes y al menos 12 sistemas de caldera, con actividad al menos desde el Holoceno, dispuestos en cuatro segmentos de la cadena andina conocidos como Zonas Volcánicas Norte (ZVN; 2°N-5°S), Central (ZVC; 14-28°S), Sur (ZVS; 33-46°S) y Austral (ZVA; 49-55°S) (Lara *et al.*, 2008; Stern, 2004).

Los complejos volcánicos Tatara - San Pedro (CVTSP) y Laguna del Maule (CVLM) pertenecen al arco volcánico de la Zona Volcánica Sur Transicional (ZVST), que corresponde a una franja de 300 km de N a S (34,5-37°S) (Figura 2.1), donde el arco alcanza un ancho de 150 km, y la corteza tiene un espesor de 35-40 km, con centros volcánicos que registran razones isotópicas de Sr con valores intermedios (Hildreth & Moorbath, 1988).

El marco tectónico de la ZVS está caracterizado por una convergencia dextral-oblicua entre las placas de Nazca y Sudamericana a una tasa de convergencia de 7-9 cm/año que ha prevalecido durante los últimos 20 Ma (Pardo-Casas & Molnar, 1987). Esto ha generado una condición transpresiva dentro del arco volcánico (Arancibia *et al.*, 1999; Cembrano *et al.*, 2002; Hervé, 1994; Lavenu & Cembrano, 1999; Melnick *et al.*, 2006).

La coalescencia y dilatación de las redes de fracturas ubicadas en y alrededor de las fallas de la corteza superior que caracterizan a Los Andes son consideradas como caminos eficientes para el transporte y almacenamiento de magma y fluidos hidrotermales, siempre y cuando tengan una orientación óptima con respecto al régimen de *stress* regional y local (Hill, 1977; Pearce *et al.*, 2019; Ruz *et al.*, 2019; Sielfeld *et al.*, 2019). Así, la naturaleza y distribución del volcanismo e hidrotermalismo en Los Andes de Chile está controlado intensamente por sistemas de fallas tanto paralelas como transversales al margen (Cembrano & Lara, 2009; Pearce *et al.*, 2019; Sielfeld *et al.*, 2019). El primer orden de esta relación es la creación de espacio para el emplazamiento y transporte de magma y fluidos a través de estructuras (como consecuencia de la tectónica); y a su vez, el calor y la sobrepresión del magma y fluidos debilita la roca, favoreciendo la propagación de las estructuras (*e.g.* Pearce *et al.*, 2019).

Este modelo magmático-estructural se presenta muy favorable para la ocurrencia de sistemas geotermales, debido a la existencia de cámaras magmáticas someras (<10 km), que, junto a las distintas configuraciones de las fallas y fracturas de la corteza superior en el eje del arco volcánico de Los Andes del sur de Chile, generan gradientes geotermales muy elevados con respecto a las zonas aledañas (Gupta & Roy, 2007; Sielfeld *et al.*, 2019). Además, los sistemas de fallas paralelas y transversales al margen generan la permeabilidad secundaria necesaria para la convección, circulación y/o emplazamiento somero de estos sistemas, como se ha estudiado ampliamente en distintas manifestaciones geotermales superficiales de la ZVS (Pearce *et al.*, 2019; Sánchez-Alfaro *et al.*, 2013, 2016; Sielfeld *et al.*, 2019; Tardani *et al.*, 2016, 2017; Wrage *et al.*, 2017).

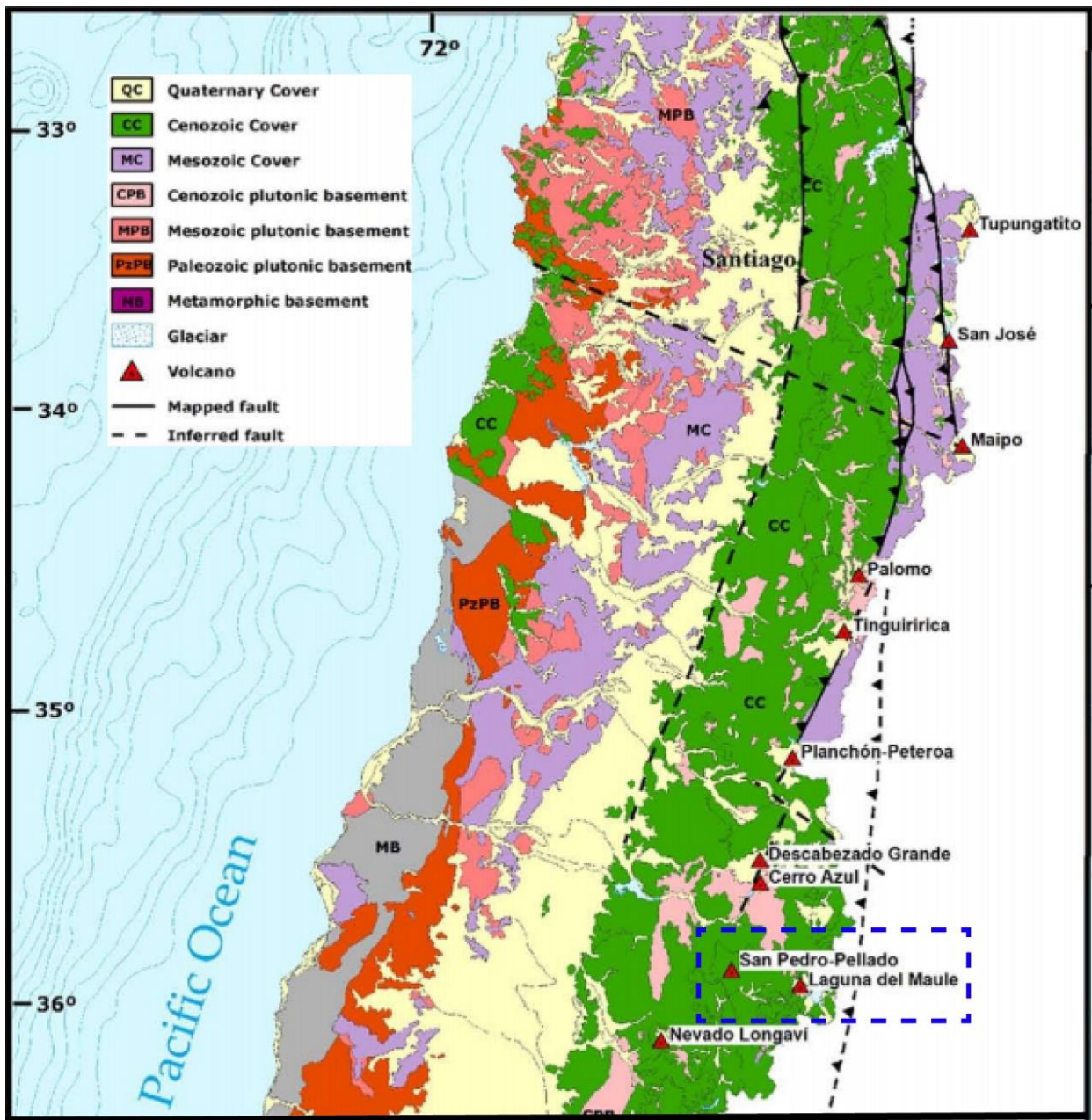


Figura 2.1 Configuración geotectónica regional de Chile entre los 33°S y 36°S. En el rectángulo azul se muestran los centros volcánicos presentes en la zona de estudio, pertenecientes a la Zona Volcánica Sur Transicional (modificado de Cembrano & Lara, 2009).

2.2 Geología del área de estudio

2.2.1 Generalidades

En la región del Maule la geología se conforma por afloramientos cenozoicos y mesozoicos, que se distribuyen a lo largo de la Cordillera Principal Occidental y Oriental, respectivamente. Las rocas mesozoicas que afloran en la región de estudio corresponden a secuencias sedimentarias marinas y continentales,

depositadas desde el Jurásico Inferior al Cretácico Inferior (Figura 2.2), en cuencas de trasarco paralelas al arco, asociadas a una serie de transgresiones y regresiones marinas, finalizadas en el Aptiano-Albiano (Charrier *et al.*, 1996, 2002; Flynn *et al.*, 2003, 2007). Las rocas cenozoicas cubren gran parte de la Cordillera Principal Occidental, y corresponden a rocas volcano-sedimentarias, con diversos grados de deformación, rocas intrusivas que intruyen parte de los afloramientos mesozoicos y cenozoicos, y rocas volcánicas cubriendo gran parte de los afloramientos estratificados.

2.2.2 Unidades Estratificadas

Las unidades estratificadas de la zona de estudio se pueden resumir en la columna estratigráfica generalizada de la Figura 2.2. En esta se pueden identificar tres grandes grupos de interés para los procesos a estudiar en el presente trabajo: (i) unidades mesozoicas marinas sedimentarias ricas en carbonatos y evaporitas, (ii) unidades cenozoicas volcano-sedimentarias, y (iii) volcanismo activo de los complejos volcánicos Tatara - San Pedro y Laguna del Maule (Figuras 2.3 y 2.4).

2.2.3 Volcanismo Cuaternario

En la región de estudio se encuentran 2 complejos eruptivos de gran escala: el Complejo Volcánico Tatara - San Pedro, y el Complejo Volcánico Laguna del Maule. Estos son los responsables de la gran cantidad de depósitos volcánicos cuaternarios cubriendo la zona.

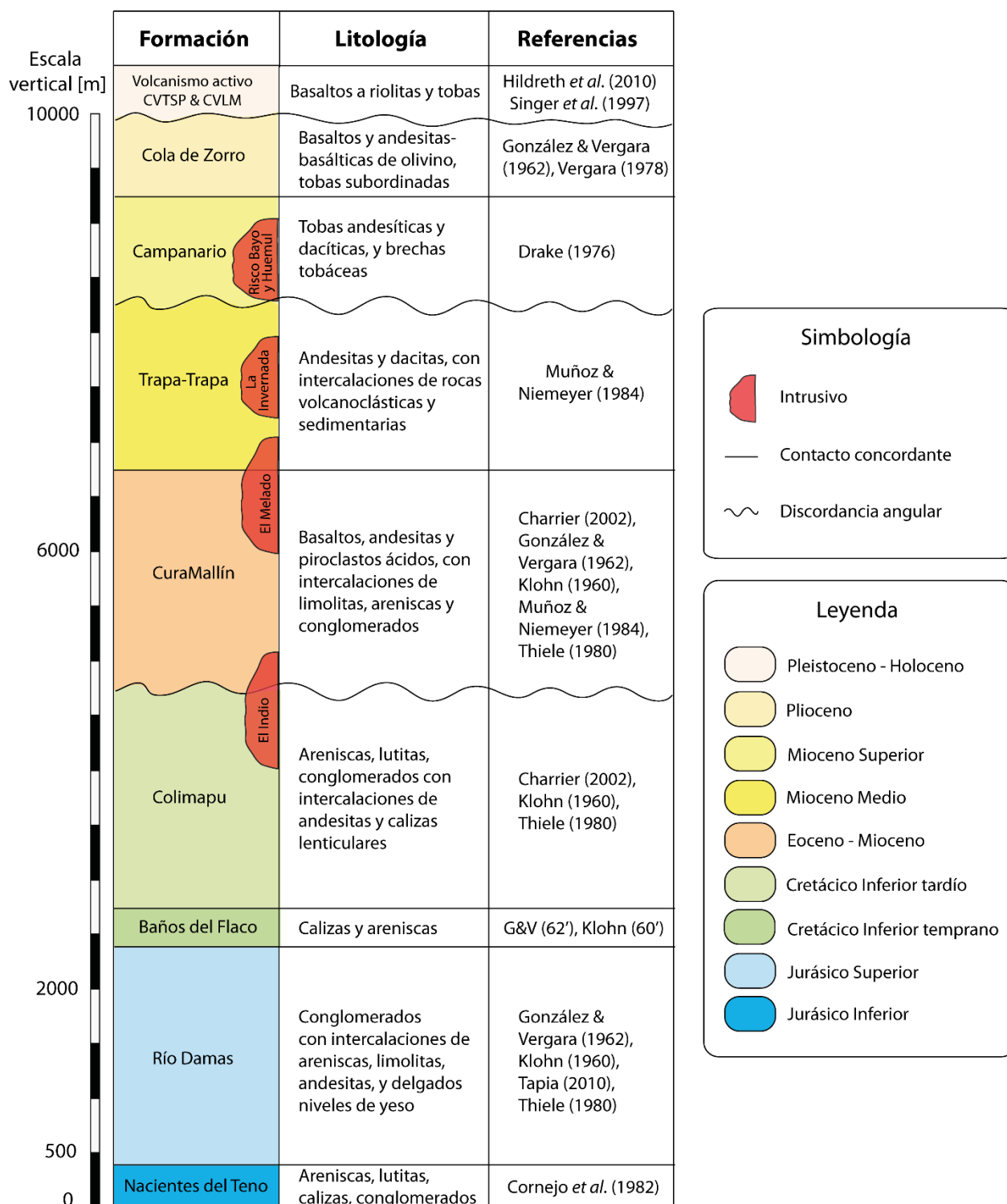


Figura 2.2 Columna estratigráfica generalizada de la zona de estudio. Los colores corresponden a las edades de la tabla cronoestratigráfica internacional. La potencia descrita para cada formación varía notablemente según el lugar observado, por procesos de deformación, erosión, y variación lateral natural del espesor.

2.2.3.1 Complejo volcánico Tatara – San Pedro (CVTSP)

Ubicado en los 35°59'S, 70°50'W, a 3.621 msnm (Figura 2.3). Activo desde el Plioceno al Holoceno, sobreyace al estratovolcán Pellado que se encuentra profundamente erosionado (Siebert, Simkin & Kimberly, 2011). Lo compone:

- (i) Volcán Tatara: volcán escudo de composición andesítica-basáltica ubicado en el extremo oeste del complejo. Las lavas muestreadas presentan edades K-Ar desde 90 ± 18 Ka a 19 ± 13 Ka (Singer *et al.*, 1997).
- (ii) Volcán San Pedro: estratovolcán andesítico Holoceno, ubicado a 1 Km al este del Tatara (Siebert, Simkin, & Kimberly, 2011). La actividad magmática comienza con una serie de flujos de lava andesítica a dacítica (Singer *et al.* 1997). No se tienen registros de erupciones históricas.

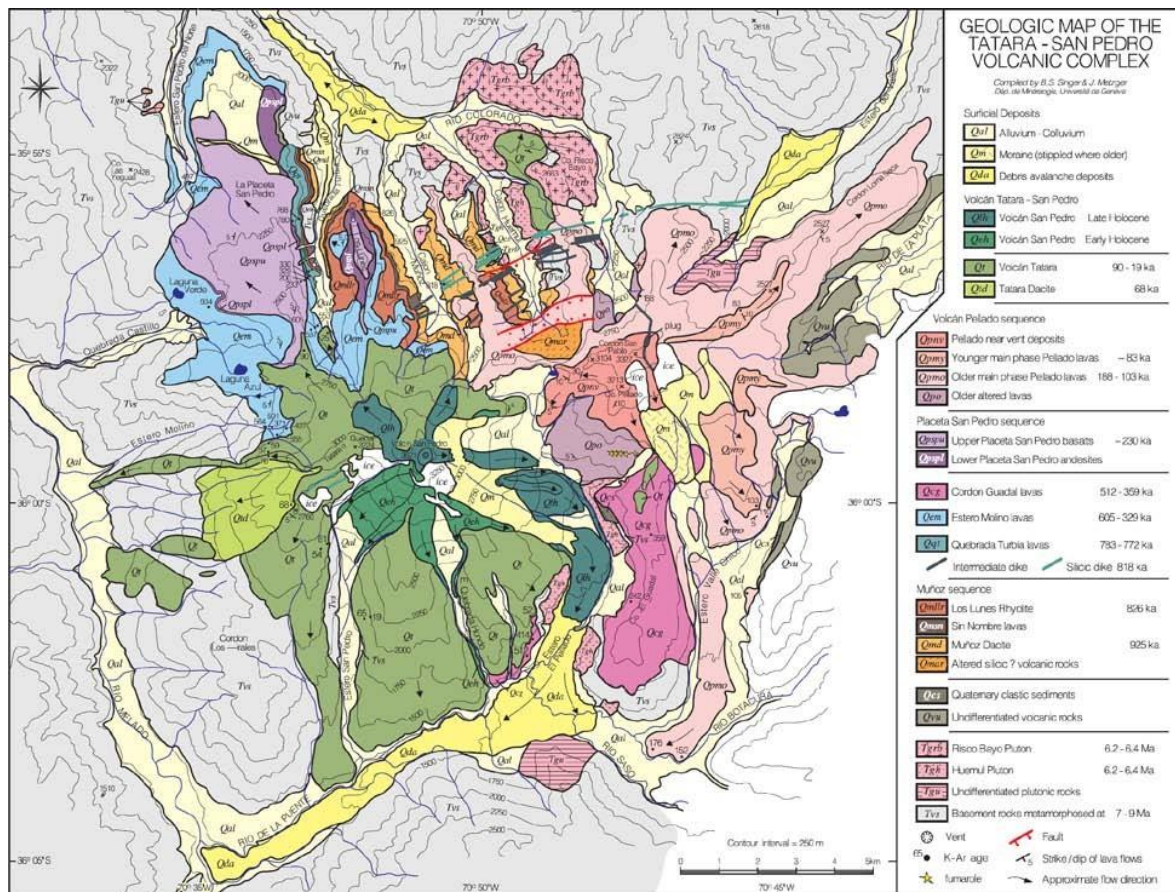


Figura 2.3 Mapa geológico del CVTSP (Singer *et al.*, 1997).

2.2.3.2 Complejo volcánico Laguna del Maule (CVLM)

Ubicado a los 36°1'S, 70°35'W, entre 2.000 y 3.000 msnm. Corresponde a una caldera de 15 x 25 km que contiene un enjambre de pequeños estratovolcanes, domos de lava y conos piroclásticos de edad Pleistocena a Holocena, con composiciones desde basaltos a riolitas (Hildreth *et al.*, 2010). La mayor parte de la caldera se encuentra en el lado chileno de la frontera y se extiende parcialmente hacia Argentina (Figura 2.4). Su actividad comienza hace 1,5 Ma con la formación de la caldera Bobadilla, para luego pasar a una etapa de erupción mayormente silícica desde el período postglacial (<20 ka), con una última erupción efusiva hace ~2 ka. Todo este material silícico fue expulsado en al menos 50 erupciones, formando más de 36 domos y *coulees* riolíticos y riodacíticos (Andersen *et al.*, 2017, 2018, 2019; Cáceres *et al.*, 2018; Hildreth *et al.*, 2010; Singer *et al.*, 2014, 2018).

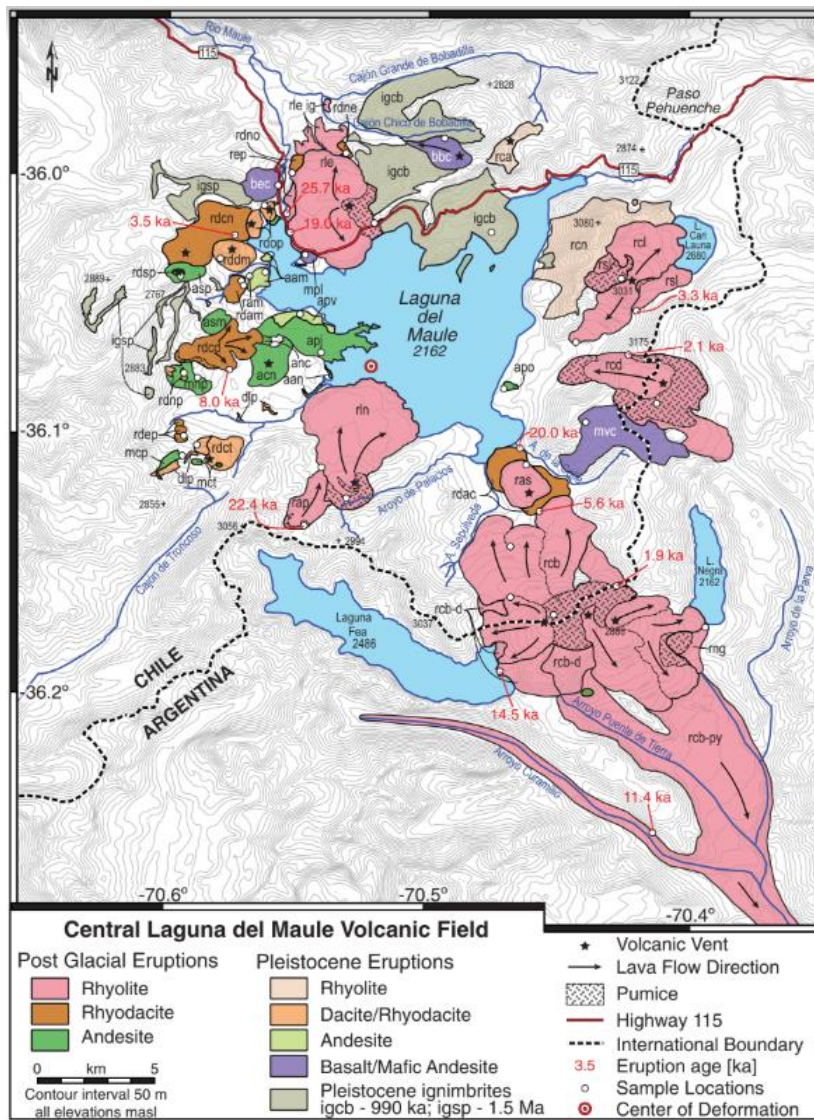


Figura 2.4 Mapa geológico del CVLM (después de Hildreth *et al.*, 2010, modificado por Andersen *et al.*, 2017).

2.2.4 Rocas intrusivas

Se tiene registro de 4 cuerpos intrusivos en el área de estudio, todos en la cercanía del CVTSP (Figura 2.2) (Hickson *et al.*, 2011; Nelson *et al.*, 1999; Singer *et al.*, 1997):

- (i) Plutón Risco Bayo: intrusivo clasificado desde gabro a granito, de edad Mioceno Superior (6,2 – 6,4 Ma, datado a través de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en biotita por Nelson *et al.*, 1999).
- (ii) Plutón Huemul: leucogranito de edad Mioceno Superior (6,2 – 6,4 Ma, datado a través de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en feldespatos potásicos por Nelson *et al.*, 1999).
- (iii) Stock La Plata: intrusivo diorítico que aflora en el valle La Plata, de 12,17 Ma (datado por Hickson *et al.*, 2011, con método no especificado).
- (iv) Plutón El Indio: Intrusivo de gran tamaño, tonalítico a granítico, de edad Cretácico Superior (79,8 a 79,4 Ma, datado a través de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en biotita por Nelson *et al.*, 1999).

2.2.5 Marco estructural

Según Astaburuaga (2014), las estructuras presentes en la región se agrupan en dos dominios estructurales, con orientaciones principales N-S a NNE-SSW. El dominio de la cuenca de trasarco Mesozoica (al este) consiste en fallas inversas de vergencia este. El dominio de la cuenca de Abanico (oeste) consiste en estructuras inversas de vergencia este y oeste, caracterizadas por formar una serie de pliegues de diversa longitud de onda, amplitud y vergencia. Presenta fallas con un nivel de despegue de aproximadamente 10 km de profundidad, explicando el tectonismo compresivo neógeno.

Hickson *et al.* (2011) y Muñoz & Niemeyer (1984) reconocen un período de compresión y plegamiento intenso que afecta a las unidades pre-Plioceno (anteriores a la formación Campanario), evidenciado por una serie de pliegues en esas formaciones, producto de fallas inversas de orientación N-S a NNE-SSW. Luego, reconocen un período transtensivo con estructuras de orientación NE a ENE desde el Plioceno al presente, evidenciado por lineamientos, diques, fallas normales, y grabens afectando a rocas de la formación Cola de Zorro (1-2 Ma), coincidente con el comienzo de la actividad volcánica reciente ($\sim 1,5$ Ma en CVTSP y CVLM).

Asimismo, según distintos autores (*e.g.* Kohler, 2016; Peterson *et al.*, 2016), en el CVLM predominan estructuras dextrales - extensionales, tanto a lo largo

del cajón Troncoso al SW de la laguna, como en su proyección hacia el NE en la zona de Potrero Norte, donde se observan fallas con orientaciones N35-45°E en los alrededores del río Maule y en los cajones Bobadilla Chico y Grande. En esta misma línea, perfiles sísmicos realizados por Carrevedo *et al.* (2013), y reanalizados estructuralmente por Kohler (2016), muestran evidencias de fallamiento con componente normal bajo la LM en sedimentos lacustres recientes (Figura 2.5).

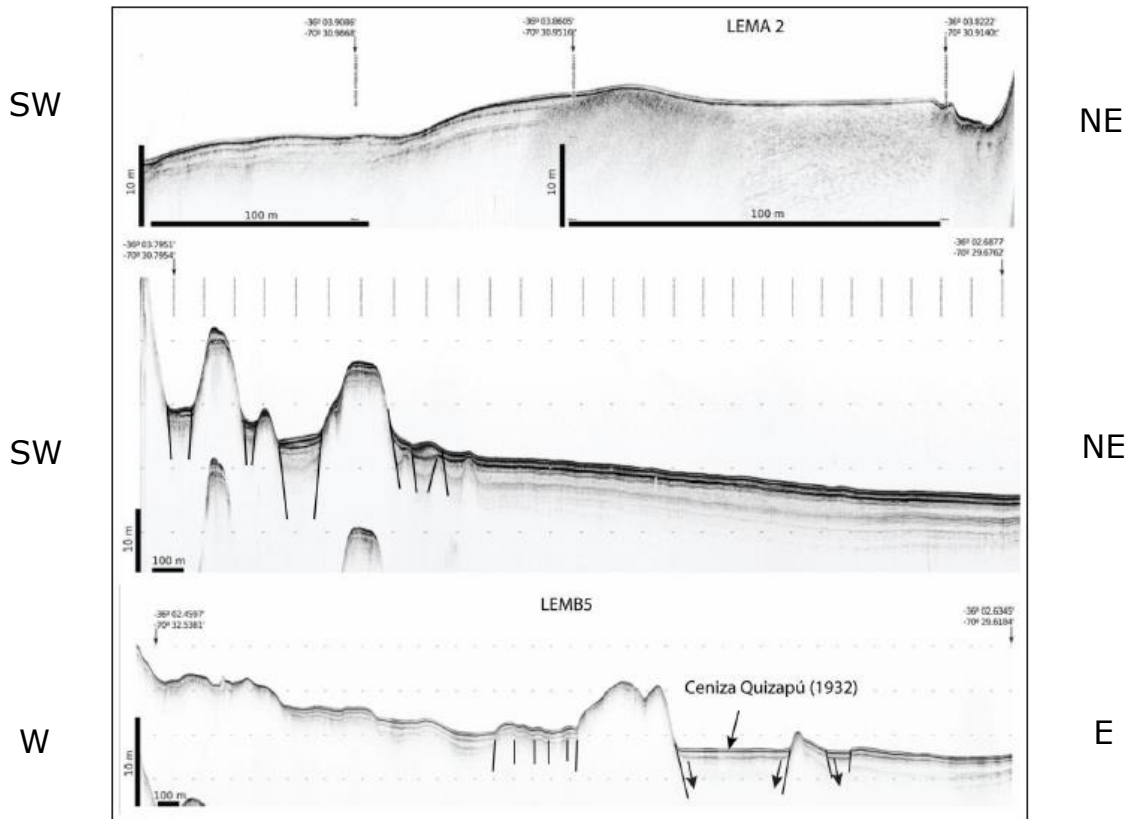


Figura 2.5 Perfiles sísmicos del fondo de la Laguna del Maule, de orientación NE-SW y E-W. Se observa discontinuidad en la estratificación, fallas con componente normal, y un graben. Después de perfiles sísmicos realizados por Carrevedo *et al.* (2013), modificado por Kohler (2016).

Se identifica la falla Troncoso como la principal falla de la zona, con una orientación \sim N45°E, de cinemática dextral con desplazamientos normales, que se extiende desde el borde SW de la Laguna del Maule hasta 30 km al SW (González & Vergara, 1962; Muñoz & Niemeyer, 1984). En terreno se encuentra principalmente cubierta, no se observan evidencias de su cinemática a simple vista, y su traza coincide con un valle amplio y profundo llamado cajón Troncoso. Esta falla presenta un mecanismo focal similar a los observados en sismos asociados a fallas principales del Sistema de Falla Liquiñe-Ofqui (SFLO) (Cembrano & Lara, 2009). Recientemente, Cardona *et al.* (2018) analizaron enjambres sísmicos de la zona e identificaron un lineamiento WNW, llamándolo falla Laguna Fea, que intersecta a la falla

Troncoso al SW de la Laguna del Maule (LM), y muestra un comportamiento sinistral y/o normal. Además, los autores evidenciaron que ambas fallas están activas, y que pueden ser de gran importancia para la dinámica volcánico-magmática del sistema (Figura 2.6).

De acuerdo con lo mencionado, es probable el desarrollo de una zona de apertura de cuenca de *pull apart* dextral en la zona de estudio (Figura 2.6), el cual está asociado a procesos de subsidencia, extensión cortical, alto flujo de fluidos, y volcanismo (Cardona *et al.*, 2018; Cunningham & Mann, 2007).

Cembrano y Moreno (1994) y López-Escobar *et al.* (1995) abordan la relación tectónica-volcanismo al sur de los 37°S, los que sugieren que la inyección de magma basáltico está dada por estructuras transtensionales con desplazamiento dextral con orientación NE-SW (comparable con la falla Troncoso), la cual estaría relacionada con magmas poco diferenciados. A su vez, las estructuras transpresivas de orientación NW-SE controlarían las emisiones riolíticas más recientes.

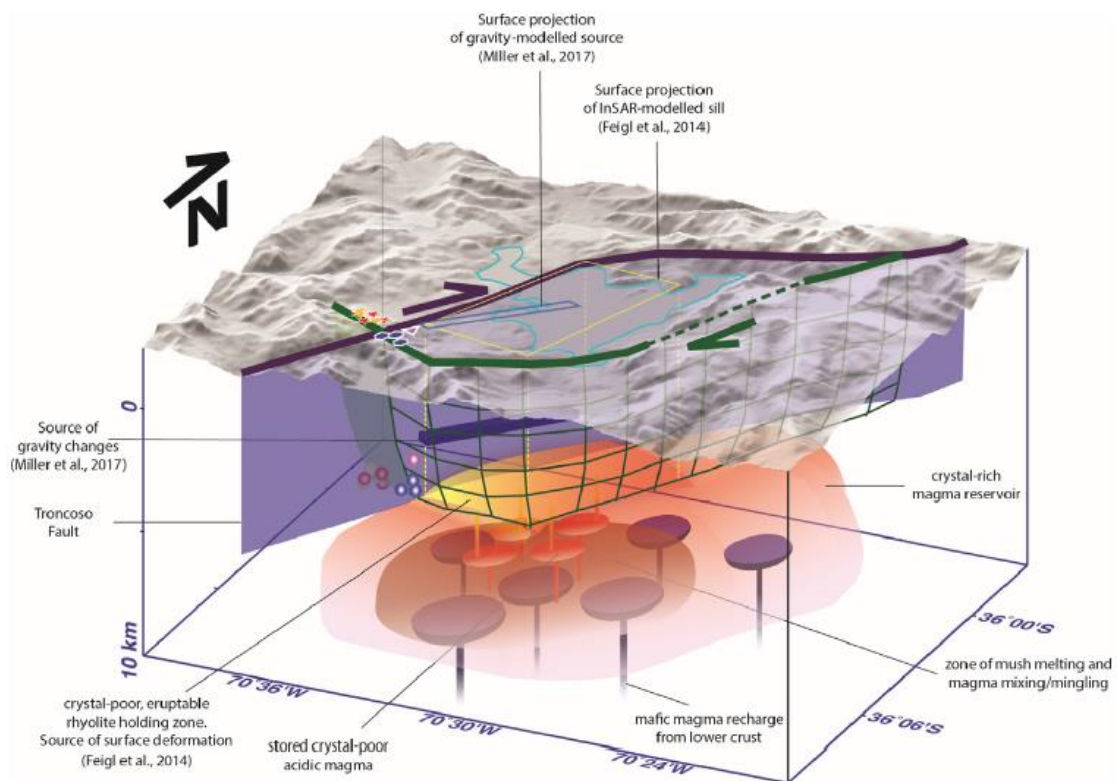


Figura 2.6 Modelo conceptual que explica la relación entre la estructura cortical y el sistema magmático del CVLM, como una cuenca *pull-apart* dextral (Cardona *et al.*, 2018). Proyectado en superficie se muestra en morado la falla Troncoso, en verde la falla Laguna Fea, y en círculos y estrellas los epicentros de los enjambres sísmicos. En subsuperficie, el plano morado muestra la falla Troncoso, y los círculos los hipocentros de los sismos. Por último, desde los 5 km de profundidad se muestra el sistema magmático propuesto por Andersen *et al.* (2017), consistente en recargas profundas de magma máfico a un reservorio somero de magma ácido, con zonas de *mixing/mingling*, zonas ricas en cristales, y zonas pobres en cristales que conforman cuerpos riolíticos eruptivos.

2.3 Antecedentes geofísicos de la zona de estudio

2.3.1 Geodesia

Fournier *et al.* (2010) midió la deformación en el CVLM con geodesia, sugiriendo que esta ocurre por un cambio de volumen, causado por la inflación de una cámara magmática, o inyección de fluidos hidrotermales. Después, varios autores realizaron distintos estudios geodésicos, como Radar Interferométrico de Apertura Sintética (InSAR) y Sistema Global de Navegación por Satélite (GNSS), para describir y modelar la deformación (Feigl *et al.*, 2014; Le Mével *et al.*, 2015, 2016; Singer *et al.*, 2014;) (Figuras 2.7 y 2.8).

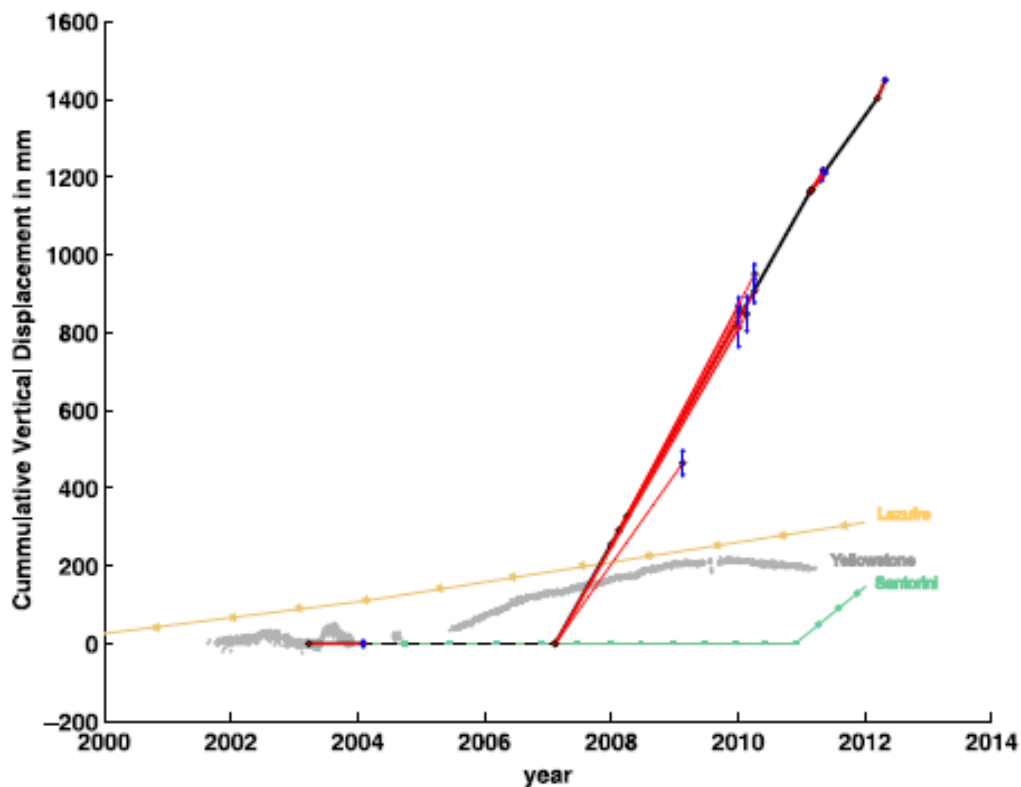


Figura 2.7 Tasa de desplazamiento vertical acumulada de los complejos volcánicos Santorini (verde), Yellowstone (gris), Lazufre (amarillo) y Laguna del Maule (rojo) desde el año 2000 hasta el año 2012 (Feigl *et al.*, 2014).

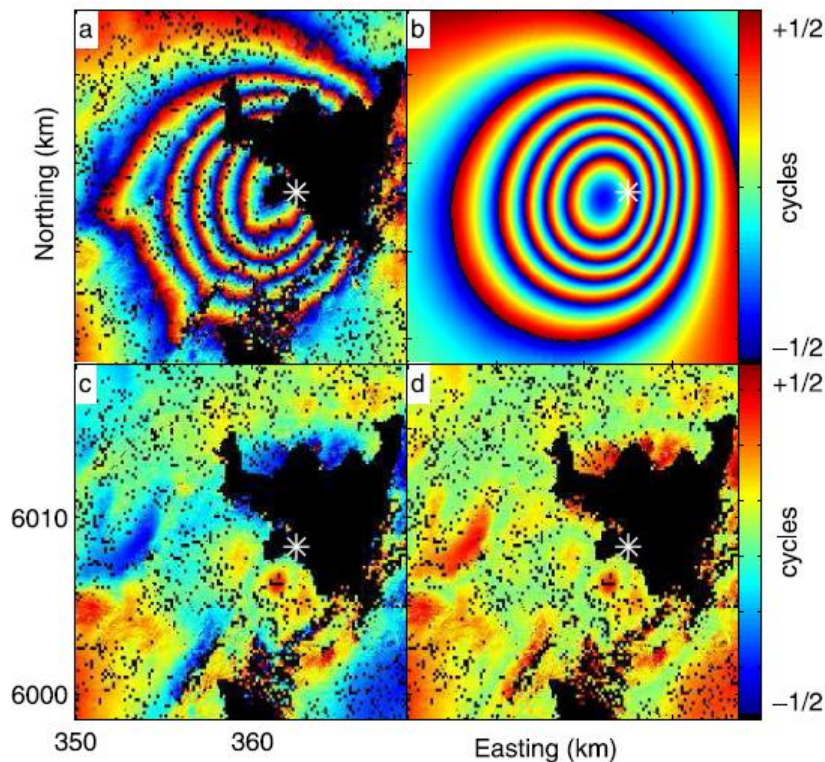


Figura 2.8 Interferograma de Apertura Sintética (InSAR) que muestra el centro de mayor alzamiento superficial del CVLM (asterisco blanco en la esquina SW de la laguna, con esta última de color negro) (Feigl et al., 2014). En la figura, una franja con una continuidad desde el color azul al rojo representa 1 ciclo de fase (como se indica en la barra a la derecha de la imagen), lo que representa un cambio de 118.1 mm en la altura medida, con respecto a la franja próxima. Coordenadas en UTM 19S.

En base a estas medidas de la deformación que sufre el CVLM, estos autores proponen un modelo numérico para explicarla, que consiste en la intrusión de un sill riolítico de forma rectangular “plano”, con dimensiones de 9 km X 5 km, con rumbo N14°E, y manteo de 20° con respecto a la horizontal, ubicado a 5 km de profundidad bajo la laguna (Figura 2.9), que se abre de 60 a 100 cm/año perpendicular a su rumbo, debido a la continua inyección de magma (Feigl et al., 2014). Este sería el modelo que según los autores mejor se ajusta al alzamiento superficial observado en la Laguna del Maule.

2.3.2 Gravimetría

Honores (2013) realiza mediciones de gravimetría para estudiar el alzamiento superficial de la Laguna del Maule, observando un cuerpo de baja densidad (1.7 g/cm³) a 1,3 km de profundidad bajo la zona de mayor levantamiento. Esto lo interpreta como fluidos hidrotermales que ascienden de cuerpos magmáticos ubicados a 10 km de profundidad, a través de zonas de mayor permeabilidad dadas por fracturas, acumulándose a 1,3 km de profundidad, lo que causaría la deformación cortical observada.

Luego, Miller *et al.* (2017a, b) realizaron estudios gravimétricos en el CVLM, notando un cambio de densidad baja (156 a 307 kg/m³), con una extensión limitada, localizado a 1,5 - 2 km de profundidad al SW de la LM (Figura 2.9). Este autor sugiere que esto es causado por la intrusión de fluidos hidrotermales llenando poros preexistentes, más que una intrusión profunda de un dique como se había propuesto anteriormente. Además, propone que los enjambres sísmicos pueden ser los responsables del incremento dinámico de la permeabilidad en la falla Troncoso, promoviendo el influjo de fluidos hidrotermales, facilitado por la presión ejercida por la intrusión magmática profunda.

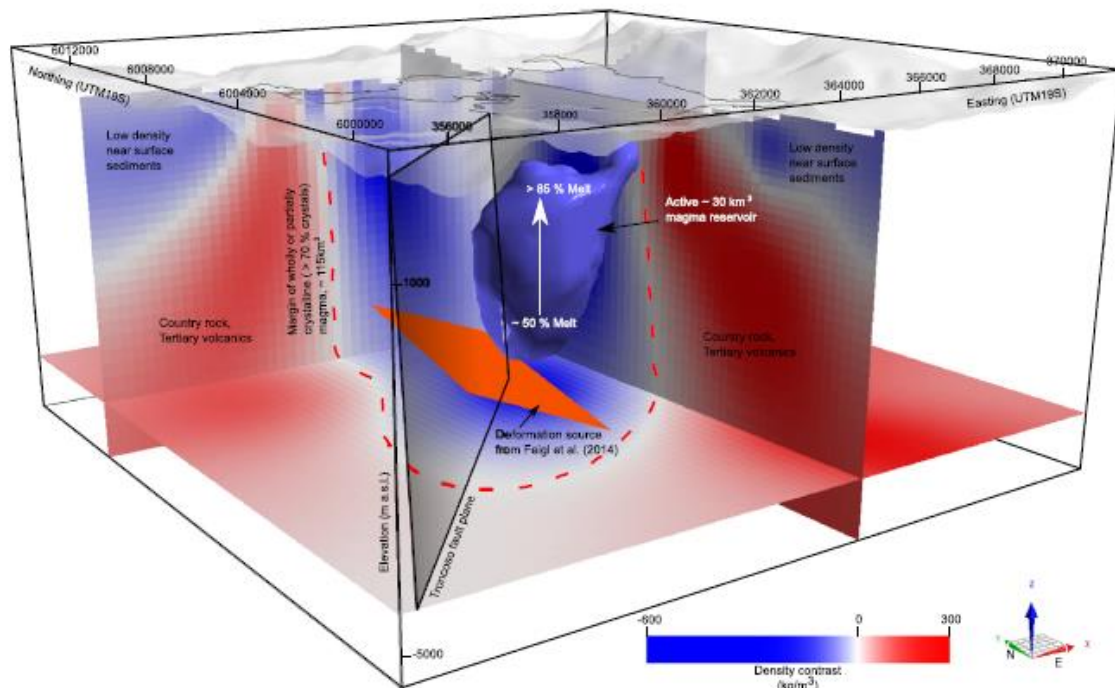


Figura 2.9 Modelo de contraste de densidad 3D del CVLM (Miller *et al.*, 2017a). En azul se muestran las zonas de baja densidad, interpretadas como zonas con fusión parcial de magma, y/o fluidos hidrotermales. El plano transparente con marco negro de orientación NE representa la falla Troncoso. El rectángulo rojo representa el sill riolítico propuesto por Feigl *et al.* (2014) como la fuente del alzamiento superficial del CVLM.

2.3.3 Magnetotelúrica (MT)

Cordell *et al.* (2018) realizaron mediciones MT en el CVLM, mostrando 4 cuerpos conductivos a distintas profundidades (Figuras 2.10 y 2.11):

- (i) C1: cuerpo de 0.5 Ωm , ubicado a 200 m de profundidad bajo la laguna, con un espesor aproximado de 200 m, en forma de parches aparentemente discretos alrededor y bajo la laguna. Este ha sido interpretado como una capa de esmectita, relacionada a un reservorio hidrotermal.

- (ii) C3: cuerpo de $0.3 \Omega\text{m}$, ubicado desde 4 km de profundidad, con un espesor aproximado de 2 km, tanto al NW como al NE de la laguna. Ha sido interpretado como un fundido riolítico hidratado ($>5 \text{ wt\% H}_2\text{O}$) y un componente de agua hidrotermal libre. La ubicación de este cuerpo es consistente con las mediciones geodésicas y gravimétricas que proponen la ubicación de un cuerpo magmático.
- (iii) C4: cuerpo de $1 \Omega\text{m}$ desde 8 km bajo la superficie, con un espesor no bien determinado, ubicado al norte de la laguna. Este es interpretado como un reservorio magmático que provisiona de magma y fluidos hidrotermales al reservorio magmático somero (C3).
- (iv) C2: cuerpo de $<10 \Omega\text{m}$ desde 1 km de profundidad, con un espesor aproximado de 1 km, en la misma ubicación que la anomalía gravimétrica de Miller *et al.* (2017b), Honores (2013), y el centro de mayor alzamiento superficial identificado con geodesia (Fournier *et al.*, 2010; Feigl *et al.*, 2014). El autor sugiere que posiblemente corresponda a fluidos hidrotermales, pero este cuerpo puede verse atenuado por la intensidad del C1, por lo que C2 no es suficientemente confiable para hacer conclusiones al respecto.

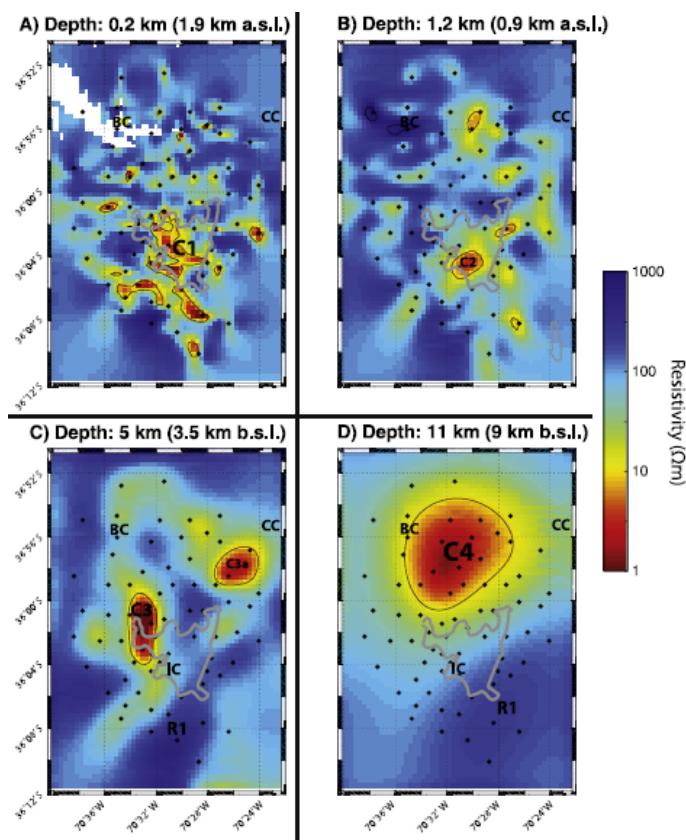


Figura 2.10 Vista en planta del modelo de resistividad eléctrica del CVLM a distintas profundidades (Cordell *et al.*, 2018). BC = Baños Campanario; CC = Cerro Campanario; IC = centro de deformación. En gris se delimita la Laguna del Maule. En rojo se muestran los cuerpos de alta conductividad eléctrica descritos.

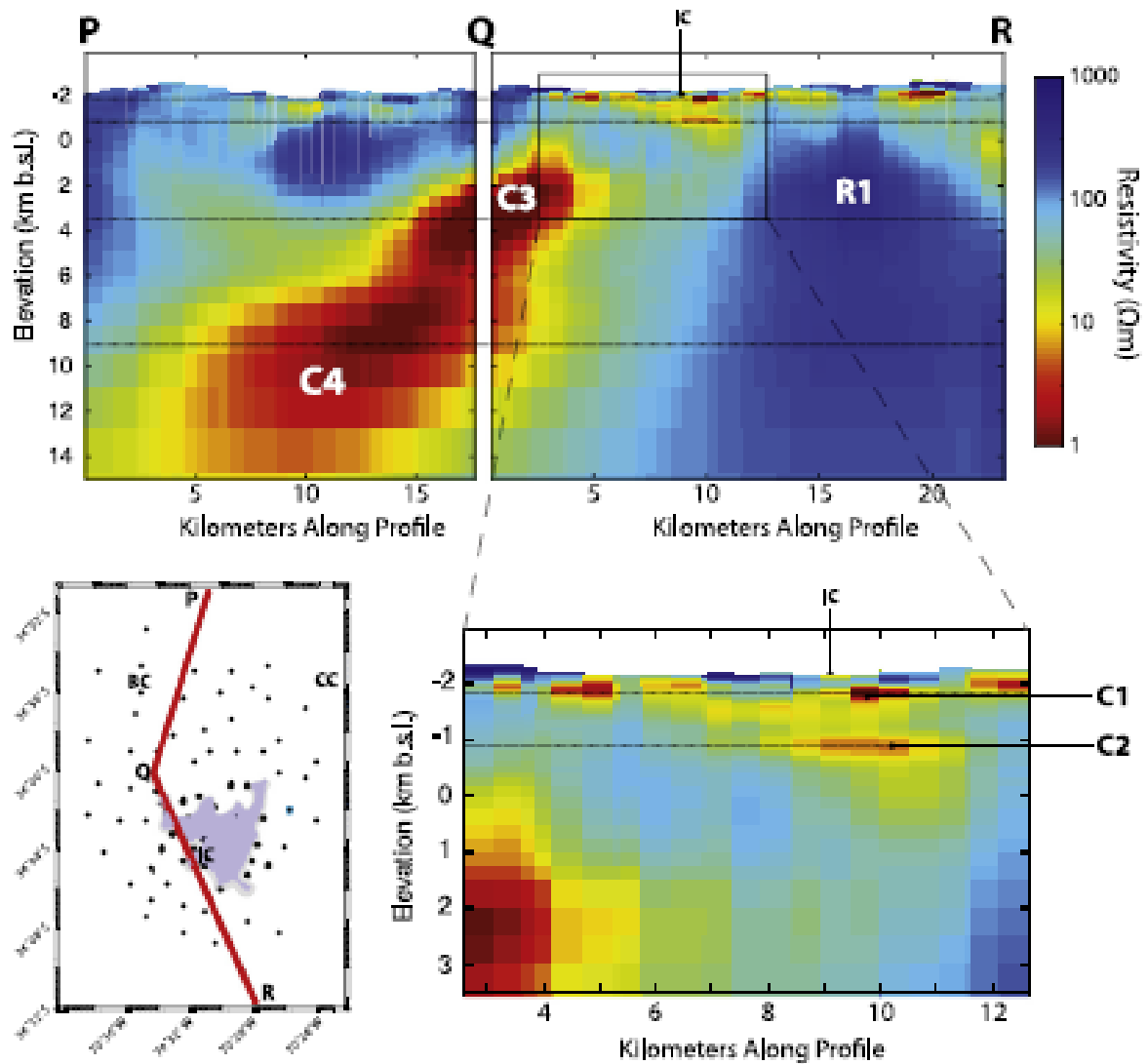


Figura 2.11 Vista en perfil del modelo de resistividad eléctrica del CVLM (Cordell *et al.*, 2018). En este se distinguen cuatro cuerpos de alta conductividad eléctrica, interpretados como fusión parcial de magma (C4 y C3), fluidos hidrotermales (C2) y una capa de esmectita hidrotermal (C1).

Además, Reyes-Wagner *et al.* (2017) hacen mediciones MT regionales, desde la Cordillera de la Costa hasta la Cordillera Principal de Chile, cerca de los 36°S (Figura 2.12). Se interpreta un cuerpo de fusión parcial bajo el CVTSP correspondiente a su cámara magmática profunda, cuerpos conductivos asociados al sistema geotermal Mariposa (MGS), y otros cuerpos conductivos bajo el CVLM que pueden representar tanto magma como fluidos hidrotermales.

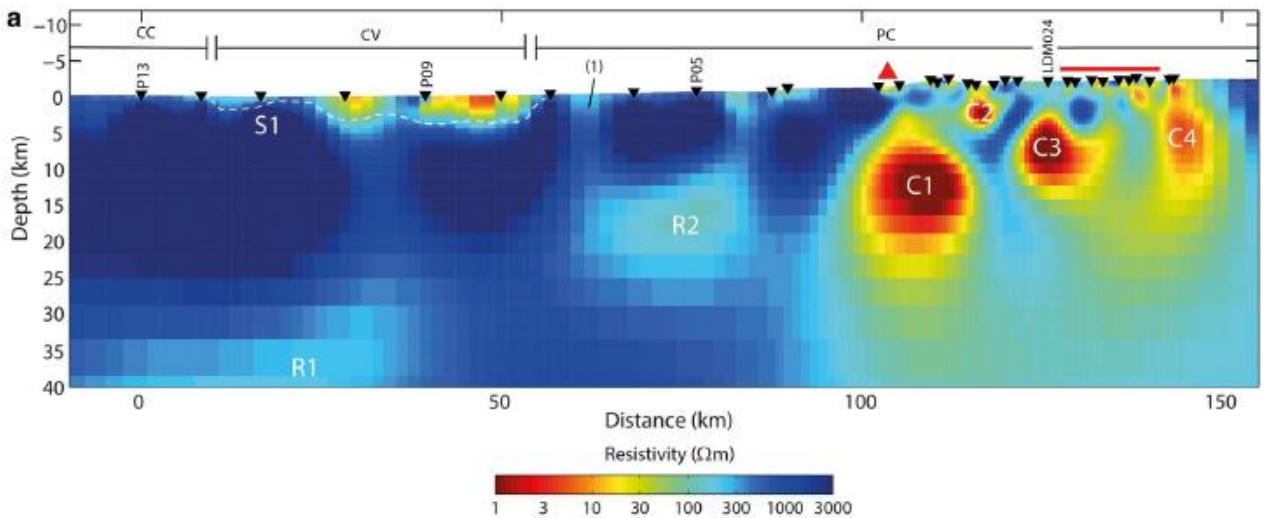


Figura 2.12 Modelo de resistividad eléctrica 2D de Chile a los 36°S (Reyes-Wagner et al., 2017). El triángulo rojo representa el CVTSP, y el rectángulo rojo representa el CVLM. En rojo se muestran los cuerpos de alta conductividad eléctrica, interpretados como fusión parcial de magma, y/o fluidos hidrotermales.

Por otro lado, Hickson et al. (2011) hicieron mediciones MT realizadas sobre el Sistema Geotermal Mariposa (Figura 2.13), mostrando cuerpos conductivos propios de un sistema geotermal asociado al Complejo Volcánico Tatara-San Pedro, tan solo a 25 km al W de la Laguna de Maule.

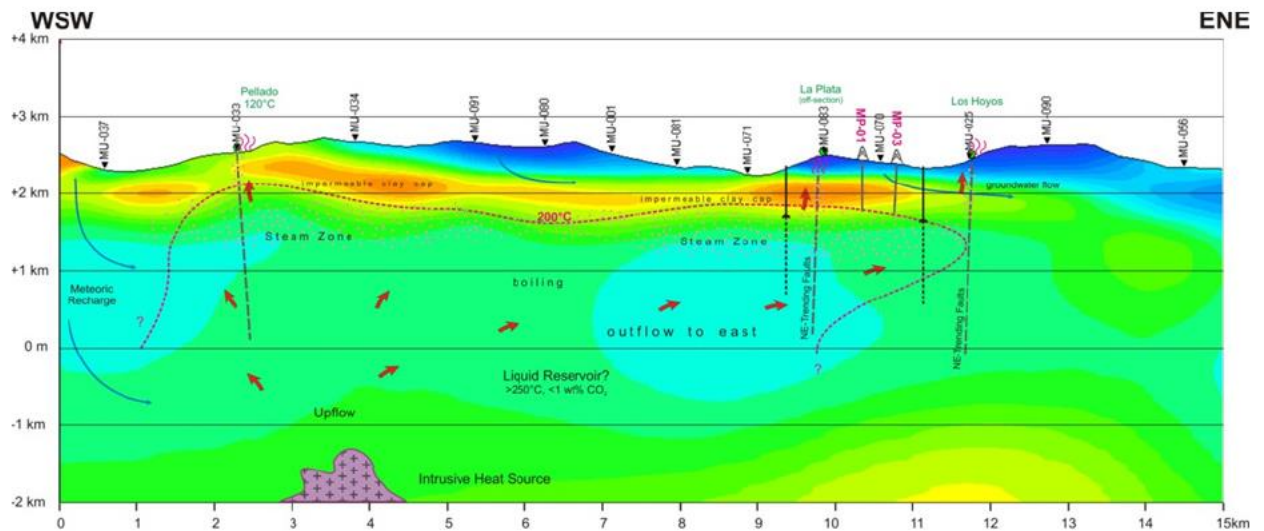


Figura 2.13 Modelo de resistividad eléctrica del Sistema Geotermal Mariposa (Hickson et al., 2011), donde se indican además los distintos componentes del modelo conceptual, como la zona de upflow, zona de outflow, la fuente de calor, y las manifestaciones hidrotermales superficiales.

2.3.4 Sismicidad

Cardona *et al.* (2018) analiza enjambres sísmicos ocurridos entre Abril del 2011 y Diciembre del 2014, desde el CVTSP al CVLM (Figura 2.14). Se observa una zona de concentración de sismos en la intersección de la falla Troncoso con la falla Laguna Fea, cerca del lugar donde se ha registrado el valor máximo de alzamiento de la superficie por medio de geodesia, proponiendo como posibles mecanismos la interacción de la falla con un reservorio hidrotermal altamente presurizado y confinado. Esto es consistente con la localización de actividad de sismos de tipo LP y TR, comúnmente asociados a movimientos de fluidos. Además, se observa que los sismos del CVTSP están ubicados a una profundidad de 5 km, y otro foco a 10 - 13 km (consistente con las anomalías MT), mientras que en el CVLM se ubican a 4 - 6 km de profundidad, también consistente con las anomalías MT interpretadas como cuerpos magmáticos.

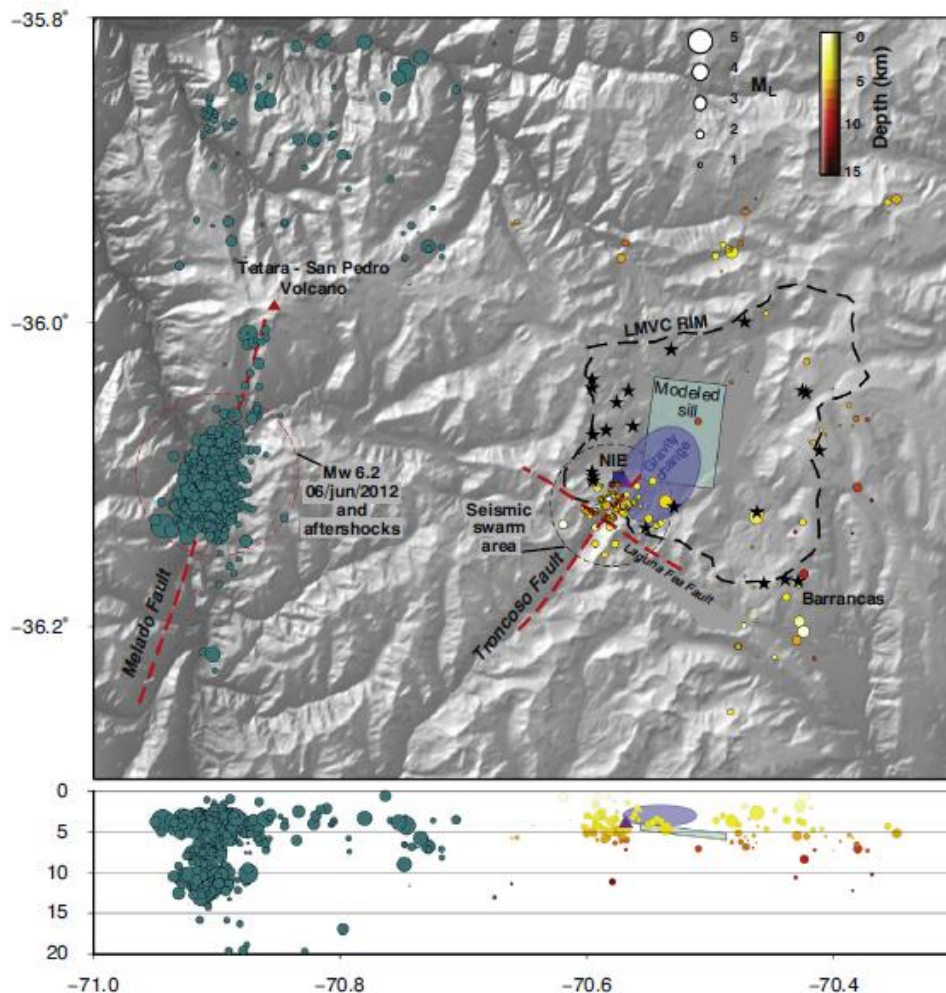


Figura 2.14 Mapa de la sismicidad medida en el área de estudio desde el año 2011 al año 2014, vista en planta y perfil (Cardona *et al.*, 2018). En el rectángulo celeste se muestra el sill riolítico modelado por geodesia como la fuente de alzamiento superficial del CVLM (Fournier *et al.*, 2010; Feigl *et al.*, 2014), y la elipse azul representa la proyección en superficie del cuerpo de baja densidad medido con gravimetría por Miller *et al.* (2017a) interpretado como fluidos hidrotermales sobreyaciendo a la cámara magmática riolítica somera del sistema.

3 Metodología

3.1 Generalidades

- (i) Recopilación de antecedentes geológicos y geofísicos de la zona de estudio.
- (ii) Reconocimiento de zonas de alteración hidrotermal por medio de procesamiento de imágenes satelitales ASTER con el *software ENVI*.
- (iii) Observaciones y reconocimiento básico de unidades litológicas y geología estructural de la zona; mapeo de las zonas de alteración hidrotermal; muestreo de rocas con alteración hidrotermal, aguas superficiales, subterráneas y termales, y manifestaciones gaseosas. Esto por medio de dos campañas de terreno realizadas desde el 11/12/2017 al 22/12/2017 y desde el 01/02/2018 al 15/02/2018.
- (iv) Análisis y descripción de cortes transparentes de las rocas con alteración hidrotermal con microscopio óptico.
- (v) Preparación y análisis de las muestras de rocas con alteración hidrotermal con difracción de rayos X.
- (vi) Análisis de la química de elementos mayores, trazas, SiO₂, HCO₃, e isotopía estable de D - ¹⁸O y ¹³C en las muestras de agua.
- (vii) Análisis de la química de gases condensables e incondensables de las muestras gaseosas.
- (viii) Elaborar un mapa de mineralogía de alteración y manifestaciones hidrotermales.
- (ix) Comparación de los sistemas geotérmicos Laguna del Maule con el sistema Mariposa, con otros sistemas de Los Andes de Chile, y con otros sistemas del mundo.

Todas las abreviaciones mineralógicas usadas en este trabajo son las propuestas por Whitney & Evans (2010) (Tabla C.1, Anexo C).

3.2 Procesamiento de imágenes satelitales para identificación de zonas de alteración hidrotermal

El mapeo de alteraciones mediante sensores remotos ha sido desarrollado favorablemente en la exploración de recursos minerales debido a que las

asociaciones mineralógicas involucradas poseen características espectrales específicas para su identificación remota (Rowan *et al.*, 2003). En este trabajo se emplearon imágenes ASTER, que corresponden a 14 bandas con diferente longitud de onda. Las bandas son agrupadas en tres subsistemas (VNIR, SWIR y TIR), donde cada una de estas bandas entregará información única de cada mineral, debido a que cada mineral posee espectros diferentes e identificables (Rowan *et al.*, 2003) (Figura 3.1).

ASTER SPECTRAL REGION/ SPATIAL RESOLUTION	BAND CENTER, MICROMETERS	COMPOSITIONAL INFORMATION
VNIR / 15 m	B1 - 0.56 B2 - 0.66 B3 - 0.81	FERRIC AND FERROUS IRON AND REE ABSORPTION
SWIR / 30 m	B4 - 1.65 B5 - 2.17 B6 - 2.21 B7 - 2.26 B8 - 2.33 B9 - 2.40	-AL-O-H IN CLAYS, MICAS, SULFATE MINERALS - CO ₃ IN CARBONATES -Mg-O-H IN AMPHIBOLES, MICAS -H-O-H IN EVAPORITES, CLAYS
TIR / 90 m	B10 - 8.30 B11 - 8.65 B12 - 9.10 B13 - 10.00 B14 - 11.30	- SILICATE MINERALS, ESPECIALLY SHIFT TO SHORTER WAVELENGTHS -SULFATE MINERALS - CARBONATE MINERALS

Figura 3.1 Resumen del rango de longitud de onda para la identificación de diferentes minerales mediante imágenes satelitales ASTER (Rowan *et al.*, 2003).

Con el fin de delimitar zonas de interés para el posterior mapeo de asociaciones minerales de alteración hidrotermal en la zona de estudio de este trabajo, se utilizó el *software* ENVI para identificar las zonas correspondientes a vegetación-hielo-agua, zonas ricas en minerales de Fe⁺³, alunita-kaolinita, muscovita-esmectita-illita-sericita, y carbonatos-epidota-clorita, según distintas razones de bandas sugeridas por Rowan *et al.* (2003).

3.3 Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en el Laboratorio de Cristalografía del Departamento de Física de la Universidad de Chile, en un difractómetro BRUKER D8 ADVANCE con 40 kV y 30 mA. Estos análisis fueron realizados en 23 muestras, cada una en roca total y en arcillas separadas mediante agregados orientados, estas últimas en secado al aire y con etilenglicol. El procedimiento de preparación de las muestras y análisis de los difractogramas se realizó de acuerdo con Moore y Reynolds (1997).

3.3.1 Agregados no orientados

La muestra a analizar se reduce a un polvo muy fino, y se expone a un haz monocromático de rayos X. Éste es dirigido hacia la muestra, variando progresivamente el ángulo de incidencia en un rango determinado. El

resultado corresponde a un difractograma que en su eje ordenado posee el número de conteos de reflexiones, y en el eje de la abscisa el ángulo 2θ .

3.3.2 Separación de la fracción arcilla

Para este trabajo el término arcilla se refiere al tamaño de partícula menor a $2\ \mu\text{m}$, cuya separación se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento:

- (i) Disgregación preliminar: Se muele la muestra a un tamaño menor a $2\ \text{mm}$, haciendo uso de un mortero de obsidiana. Con este procedimiento se minimiza la generación de arcilla debido al proceso de molienda.
- (ii) Disgregación por ultrasonido: El molido de roca menor a $2\ \text{mm}$ se mezcla con agua en un frasco plástico de $1\ \text{lt}$ hasta llenarlo. Luego se somete a ultrasonido por $30\ \text{minutos}$. Finalmente, la mezcla se separa en un frasco, descartando la fracción gruesa. El ultrasonido usado es el modelo Elma - S100 - Elmasonic, con una frecuencia de ultrasonido de $37\ \text{kHz}$.
- (iii) Tratamientos químicos: Se aplican tratamientos químicos dependiendo de los requerimientos de la muestra. En particular, la mezcla se trata con ácidos: HCl y/o solución Morgan, para la remoción de carbonatos y/o materia orgánica, respectivamente.
- (iv) Dispersión por fosfato: A la mezcla se le aplica un agente dispersante antes del tratamiento con ultrasonido, el cual corresponde a la aplicación de $20\ \text{a}\ 30\ \text{g}$ de hexometafosfato de sodio para una solución de $200\ \text{ml}$. Este agente inhibe la floculación de los minerales de arcilla, al ser adsorbido en los bordes de grano de éstas.
- (v) Separación mediante centrífuga: Para separar finalmente la fracción menor a $2\ \mu\text{m}$, es necesario usar la centrífuga para simular una decantación acelerada, usando $1.740\ \text{rpm}$ por $90\ \text{segundos}$. Luego de centrifugar la muestra, se separa rápidamente la porción superior de la mezcla a otro recipiente, el cual se deja decantar natural o aceleradamente mediante centrífuga nuevamente. El material decantado corresponde a la fracción menor a $2\ \mu\text{m}$.

3.3.3 Agregados orientados

Corresponde a una muestra con cristales orientados, la cual favorece la dirección del haz incidente al reflejar de manera más directa los planos (001) de los minerales de arcilla, favoreciendo la identificación de estos en el difractograma. Para lograr esto, se toma un poco de la fracción arcilla separada

mezclada con agua, la cual se vierte con gotario a una lámina de vidrio. Finalmente, se espera que seque a T° ambiente, alrededor de 24 a 48 horas (Figura 3.2).

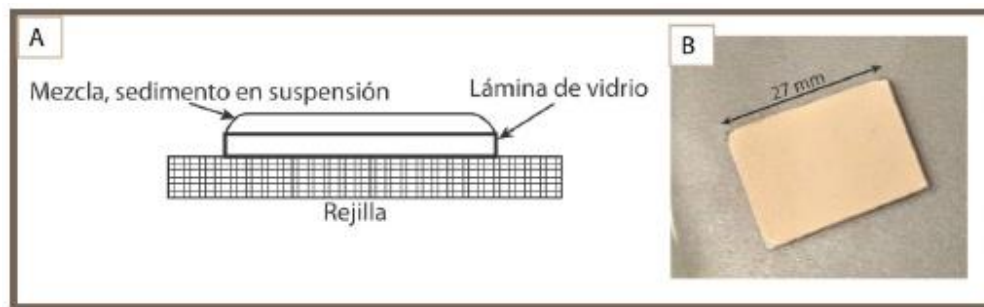


Figura 3.2 A) Vista esquemática del perfil de un agregado orientado. B) Fotografía de un agregado orientado seco y listo para ser analizado. Después de Navarro (2014), modificado por Vicencio (2015).

Tratamiento con etilenglicol

Consiste en la adsorción de etilenglicol por minerales expandibles, entre los cuales se encuentran minerales del grupo de la esmectita (montmorillonita, beidelita), arcillas interestratificadas (cloritas) y vermiculita. Este tratamiento es fundamental para su identificación, ya que la adsorción de etilenglicol provoca una expansión de estos minerales, lo que cambia su patrón de difracción con respecto al secado al aire.

3.3.4 Identificación mineral

La identificación mineral mediante la observación de los *peaks* en los espectros de DRX se hizo con ayuda del *software X'Pert HighScore Plus*, usando la base de datos PDF2. Sin embargo, muchos minerales fueron identificados manualmente (como los minerales interestratificados), usando los *peaks* y gráficos de identificación mineral de Moore & Reynolds (1997).

3.4 Muestreo y procedimientos analíticos de química e isotopía estable en aguas

En cada punto de muestreo se realizaron mediciones *in-situ* de T°, conductividad eléctrica (EC), pH y Eh con un multi-parámetro HQ40D. Las muestras fueron filtradas a 0,45 µm y almacenadas en botellas de polietileno a 4°C. Para el análisis de aniones, las muestras solo se filtraron y almacenaron, en cambio, para cationes y elementos trazas las muestras además se acidificaron con ácido nítrico Suprapur® 4N. Adicionalmente, se tomaron muestras no filtradas para el análisis de isótopos estables.

Los elementos mayores, menores y trazas se analizaron en el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos del Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA). Las concentraciones de Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , Br^- y NO_3^- se determinaron en un Cromatógrafo Iónico (Dionex ICS 2100) con un límite de detección de 0,03 mg/L. Los contenidos de Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} se midieron en un Espectrómetro de Absorción Atómica (Perkin-Elmer Pinaacle 900F) con límites de detección de 0,05, 0,12, 0,15 y 0,003 mg/L, respectivamente. Los elementos trazas se analizaron en un Espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (Thermo iCAP Q) con límites de detección que dependen del elemento analizado. Las concentraciones de sílice se analizaron por fotometría con un Fotómetro Portable (Hanna HI96705) con una precisión de $\pm 3\%$. Finalmente, los análisis de bicarbonato se realizaron mediante titulación volumétrica usando el método propuesto por Giggenbach y Goguel (1989).

Los análisis de isótopos estables se llevaron a cabo en la Estación Experimental de Zaidín (CSIC, España). Las mediciones de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{13}\text{C}$ se realizaron en un Espectrómetro de Masas Finning Delta Plus XL. Las razones isotópicas de oxígeno se midieron usando el método de equilibrio $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Epstein & Mayeda, 1953). Las razones isotópicas de hidrógeno se determinaron mediante H_2 después de reaccionar 10 mL de agua con zinc metálico a 500°C (Coleman *et al.*, 1982). Por último, los análisis de $\delta^{13}\text{C}$ en carbono inorgánico disuelto total se analizaron a partir de la reacción al vacío 3 mL de muestra con 2 mL de ácido anhídrido fosfórico (Capaccioni *et al.*, 2011; Salata *et al.*, 2000). El CO_2 recuperado de la etapa anterior fue analizado después de dos etapas de purificación y extracción, mediante el uso de N_2 líquido y una mezcla solida-líquida de N_2 líquido y tricloroetileno. Los errores de medición fueron de $\pm 0,1\text{‰}$, $\pm 1,1\text{‰}$ y $\pm 0,05\text{‰}$ para las mediciones de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{13}\text{C}$, respectivamente.

3.5 Muestreo de emisiones gaseosas

El muestreo de las emisiones gaseosas desde fuentes termales burbujeantes requiere la utilización de ampollas tipo Giggenbach de vidrio borosilicatado con válvulas de alto vacío para la recolección de las muestras, un embudo para poder captar y acumular las burbujas, mangueras de silicona para unir los extremos y redireccionar el flujo de gas, una llave de tres vías de teflón, y un soporte universal con pinzas de laboratorio (Figura 3.3).

3.5.1 Limpieza del equipo de muestreo

El procedimiento de limpieza del material de vidrio consiste en:

- (i) Sumergir en un recipiente plástico las ampollas tipo Giggenbach con sus respectivas válvulas de alto vacío y las llaves de tres vías de teflón, en una solución al 10% de jabón neutro por al menos 2 horas.
- (ii) Refregar el material de vidrio con la solución al 10% de jabón neutro, con el fin de eliminar todas las partículas de mayor tamaño que podrían estar adheridas al vidrio.
- (iii) Sumergir nuevamente todo el material de vidrio en una solución al 10% de jabón neutro en un recipiente de plástico que pueda caber en una máquina de ultrasonido. Las ampollas tipo Giggenbach deben ser llenadas con la solución.
- (iv) Colocar durante 30 min los recipientes con el material de vidrio en la máquina de ultrasonido. Alrededor de los recipientes se debe rellenar con agua ultrapura (MQW).
- (v) Enjuagar varias veces el material de vidrio con MQW hasta que no quede rastro de la solución ocupada para lavar el material.
- (vi) Limpiar el embudo y la manguera de silicona con MQW.
- (vii) Secar al aire libre todo el material lavado para el muestreo.

3.5.2 Preparación de las ampollas tipo Giggenbach

La preparación de las ampollas tipo Giggenbach consistió en la incorporación de 50 mL de hidróxido de sodio (NaOH) Suprapur® 4N en un volumen de 300 mL, para posteriormente realizar un vacío total, con el fin de que la fase gaseosa a muestrear pueda ingresar a la ampolla. El proceso de carga de la solución alcalina se efectuó a través de un vacío parcial mediante una bomba de vacío, con la finalidad de generar una diferencia de presión entre el medio interno y externo. De esta forma, la solución alcalina almacenada en una jeringa de 60 mL y unida con una manguera de silicona al vástago de la ampolla, se introduce hacia el interior abriendo lentamente la válvula de alto vacío. Finalizado lo anterior, se realiza un vacío total durante un lapso de 10 a 20 minutos. El vacío se verifica a partir del sonido similar a partículas sólidas golpeando un vidrio, cuando se agita la ampolla.

3.5.3 Muestreo de gases en fuentes burbujeantes

Se realiza mediante el empleo de un embudo de plástico y mangueras de silicona con el fin de captar, acumular y redireccionar las burbujas hacia la ampolla de Giggenbach (Figura 3.3). El embudo conectado a una manguera de silicona es hundido boca abajo por completo en la fuente burbujeante,

evitando de esta forma la entrada de aire atmosférico al sistema. Luego, se verifica si la presión de gas es suficiente en el extremo de la manguera de silicona unida al embudo, para realizar el muestreo. Una vez que ha sido comprobada la presión, se conecta la manguera de silicona unida al embudo a la ampolla de Giggenbach con la válvula de alto vacío mirando hacia abajo (Figura 3.3). Realizado lo anterior, se deja abierta la conexión entre el embudo y la ampolla, controlando la entrada de gas mediante la apertura de la válvula de alto vacío. El muestreo ha sido completado cuando el burbujeo dentro de la ampolla de Giggenbach ha disminuido considerablemente, lo que puede demorar de 30 minutos a 1 hora desde iniciado el procedimiento, dependiendo de la presión ejercida por la emisión gaseosa.

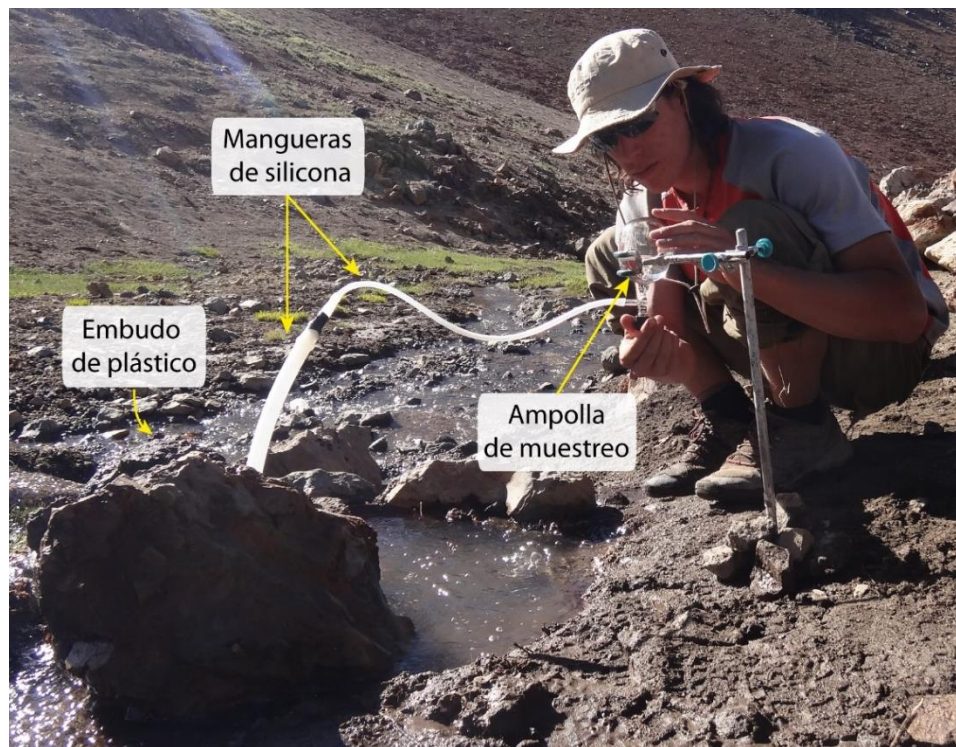


Figura 3.3 Configuración y procedimiento del sistema de muestreo de gases en fuentes burbujeantes. Muestreo de la desgasificación difusa Las Nieblas.

3.5.4 Muestreo de gases en fumarolas

Se inserta un tubo de titanio en el punto de emisión, el cual dirige el flujo gaseoso desde la fumarola hacia el extremo del tubo (Figura 3.4). Este flujo gaseoso es redirigido hacia la ampolla mediante una extensión de vidrio borosilicatado, la cual está conectada al tubo de titanio mediante un anillo de teflón. El titanio no reacciona con el fluido emitido por las fumarolas, por lo que no altera las características químicas e isotópicas del fluido, siempre y cuando estas tengan menos de 600°C (Symmonds *et al.*, 1994). La extensión de vidrio borosilicatado está compuesta por distintas piezas, las cuales se pueden conectar entre sí mediante pinzas metálicas: cilindro de vidrio *dewar*,

cilindro de vidrio simple, y una pieza de vidrio con doble salida. En la salida diagonal de este último objeto es conectada la ampolla de muestreo, mediante un tubo de silicona. En esta salida también se conecta la jeringa mediante un tubo de silicona, la cual es llenada y luego evacuada en el *vacutainer* mediante la utilización de una aguja, mientras que desde la salida horizontal de este objeto se recolecta el líquido correspondiente al condensado del gas, el cual se debe almacenar en botellas oscuras de ámbar de 50 ml. Es recomendable cubrir el cilindro de vidrio simple con un material que absorba la T° (como un paño húmedo) para condensar el H_2O , logrando un muestreo del gas seco, y un separado de la componente acuosa para el posterior análisis isotópico.

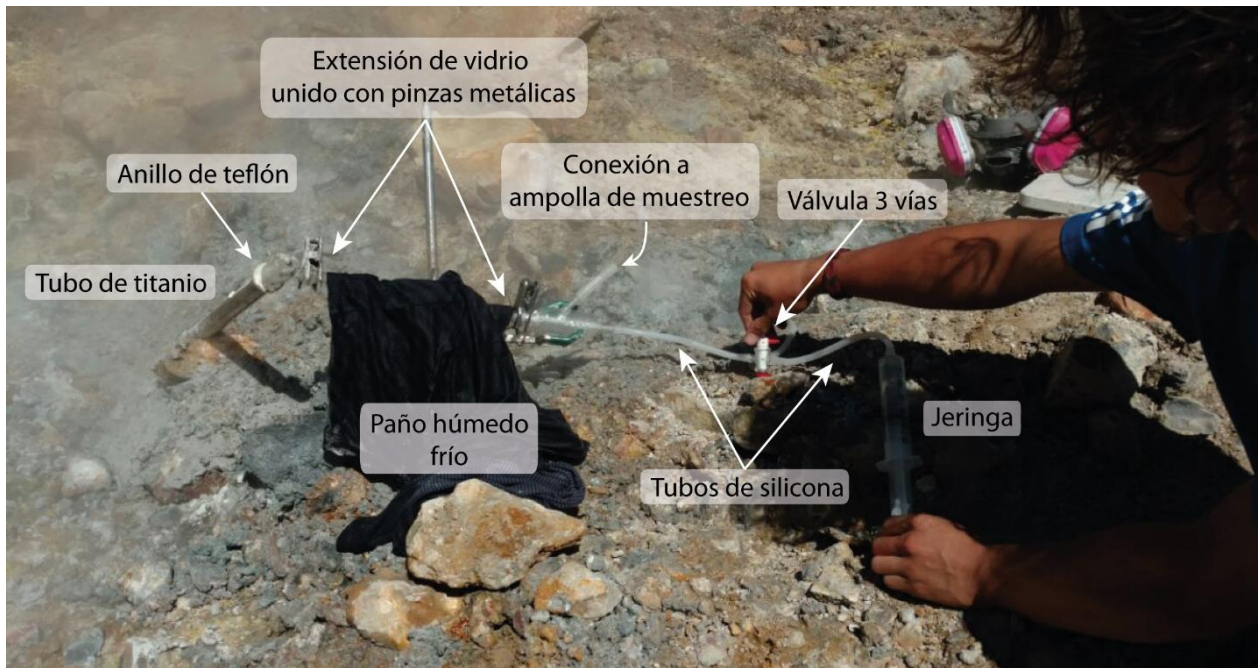


Figura 3.4 Configuración del equipo de muestreo de gases en fumarolas. Muestreo de la fumarola Pellado.

3.5.5 Análisis de gases

El análisis de la composición química de los gases fue realizado en el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos del Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA). Se debe registrar el peso de las ampollas en seco, totalmente llena con MQW, y con NaOH, incluido el vacío total.

Los gases analizados corresponden a Ar, CO_2 , He, H_2 , H_2S , CH_4 , N_2 , O_2 , NH_4 , CO. Las técnicas analíticas utilizadas corresponden a: 1) cromatografías de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD) para el Ar, He, H_2 , O_2 y N_2 ; 2) cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) para el CH_4 y CO; 3) titulación de neutralización con HCl para el CO_2 en la soda; 4) titulación volumétrica con tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) para el H_2S en la soda; y 5) análisis de inyección de flujo (FIA) para NH_4 .

4 Laguna del Maule Hydrothermal System. Hydrogeochemical and alteration mineralogy analysis: Implications on surface uplift, volcanic hazards and geothermal resources

Abstract

Laguna del Maule Volcanic Field (LMVF) has the greatest concentration of postglacial (<20 ka) rhyolite in The Andes, and one of the highest rates of active surface uplift globally, >20 cm/yr since 2007. This investigation gathers unprecedented surficial evidences of hydrothermal alteration zones, hot water springs and gas discharges, analyzed by X-ray diffraction, water and gas chemistry, and ^{18}O -D and ^{13}C water isotopes, to understand the origin and evolution of Laguna del Maule hydrothermal system.

Seven hydrothermal alteration zones have been identified, with paleo-fluid conditions according with geothermal systems (150°C to 250°C and <3 km depth). Water samples show fluid-rock interaction as the main hydrogeochemical process, specifically carbonate and evaporitic-sulphates rock-dissolution of marine-sedimentary units. One diffusive gas discharge has been identified near the location of seismic swarms, composed of 97.50 %mol CO_2 , that shows magmatic origin according to a $\delta^{13}\text{C}$ value of the water in contact with the gas of about -4.35‰. Distribution of all surficial evidences suggest a structural control in the subsurface fluid flow, enhanced by high permeability due to active faults. Previously published geophysical data allows to locate a geothermal reservoir ~1,5 km depth below the lake, with a clay-cap at ~200 m depth.

We suggest that the most likely explanation for the observed uplift in LMVF is a deep magmatic intrusion that promotes gas and T° input into deep and shallow aquifers, phase-separation and convection, accumulation of hydrothermal fluids beneath low-permeability cap-rocks, consequently exertion of high pressure to the upper crust, episodic breaching of alteration minerals through preexisting faults generating seismic swarms, and lateral migration and discharge of this hydrothermal fluids in more-permeable rocks away from the caldera. Also, it is recommended monitoring the CO_2 discharge, dissolved gases and chemistry of the lake, to identify early volcanic activity precursors, and the possibility of a limnic eruption.

4.1 Introduction

The Laguna del Maule Volcanic Field (LMVF) (Fig. 4.1) represent one of the most frequently erupting active silicic volcanic systems in the world, having the greatest concentration of postglacial (<20 ka) rhyolite in The Andes, as evidenced by at least 36 postglacial rhyolite and rhyodacite coulees and domes, yielded by at least 50 eruptions; during the late Pleistocene and Holocene near $\sim 40 \text{ km}^3$ of rhyolite has erupted effusively and explosively, covering $\sim 300 \text{ km}^2$ surrounding the Laguna del Maule (LM), a $9 \times 11 \text{ km}$ lake at 2165 m a.s.l., located close to the Chile-Argentina frontier (Andersen *et al.*, 2017, 2018, 2019; Hildreth *et al.*, 2010; Singer *et al.*, 2014, 2018).

Furthermore, LMVF records one of the highest rates of active surface uplift globally, with rates $>20 \text{ cm/yr}$ since 2007, accumulating a vertical displacement of at least 1.8 m, as suggested by geodetic surveys using InSAR (interferometric synthetic aperture radar) and GNSS (global navigation satellite system) data (Feigl *et al.*, 2014; Fournier *et al.*, 2010; Le Mével *et al.*, 2015, 2016; Singer *et al.*, 2014, 2018), making this place an exceptionally hazardous and geologically unique volcanic field of the Southern Volcanic Zone of the Chilean Andes.

Consequently, many different kind of studies have been done in this area, including field geology, geomorphology, geochronology and petrology (Andersen *et al.*, 2017, 2018, 2019; Caceres *et al.*, 2018; Hildreth *et al.*, 2010; Singer *et al.*, 2014, 2018), magnetotelluric measurements (MT) (Cordell *et al.*, 2018; Hickson *et al.*, 2011; Reyes-Wagner *et al.*, 2017), 3D gravity inversions and microgravity changes (Miller *et al.*, 2017a, b), structural geology and seismicity (Cardona *et al.*, 2018), surface-wave tomography (Wespestad *et al.*, 2019), and satellite geodesy before-mentioned. These results have helped strongly to understand the origin, dynamics, and evolution of the volcano-magmatic system. The current model proposed by the previous mentioned authors suggest that the present surface uplift is caused by a rectangular poor-crystal silicic sill, with a dip of $\sim 20^\circ$, located at $\sim 5 \text{ km}$ depth, opening at rates of 60 to 100 cm/yr, fed by a deeper intermediate crystal-rich magma, in an intricate magma reservoirs network.

Despite the various geophysical studies done so far in the LMVF, their inherent non-unique solutions and consequently discrepancies make necessary an integrated geological and hydrochemical analysis to determine the characteristics and implications of the hydrothermal system in volcanic hazards, surficial uplift, and geothermal resource. This research gathers unprecedented surficial evidences of hydrothermal alteration zones, cold and hot water springs, and gas samples, analyzed by microscopic petrography, X-ray diffraction, major and trace elements water chemistry, ^{18}O -D and ^{13}C

isotopes in water samples, with the aim to understand the origin, dynamic, evolution and role of the hydrothermal system of LMVF.

4.2 Study area settings

4.2.1 Regional Tectonics

LMVF (36° 10' S, 70° 30' W) is located in the Transitional Southern Volcanic Zone of The Andes in central Chile (Fig. 4.1), 25 km east of the active volcanic arc. The latter is generated by the dextral-oblique subduction of the Nazca Plate beneath the South American Plate, at rates of 7 to 9 cm/yr (Angermann *et al.*, 1999; Hildreth *et al.*, 2010; Pardo-Casas & Molnar, 1987; Ramos *et al.*, 2014). This configuration determines a transpressive condition in the volcanic arc, within a 35 to 40 km thick crust (Cembrano *et al.*, 2002; Hildreth & Moorbath, 1988; Lavenu & Cembrano, 1999; Melnick *et al.*, 2006).

25 km to the west of LMVF, in the active Andean volcanic front, lies the Tatara-San Pedro-Pellado stratovolcanic complex (TSPVC) (Fig. 4.1), consisting of three principal central-vents edifices, with a mainly intermediate magma composition (Davidson *et al.*, 1988; Dungan *et al.*, 2001; Singer *et al.*, 1997). Associated to this, the Mariposa Geothermal System (MGS) develops near the eastern edifice of the TSPVC, evidenced by four surficial hydrothermal manifestations: "Pellado" fumaroles and hot springs; "La Plata" bubbling mud pool and hot springs; "El Valle" fumaroles; and "Los Hoyos" steaming ground.

4.2.2 Local stratigraphy

It is well known that the lithology determines the primary-permeability of the rocks, and influence in the chemical composition of the hydrothermal fluids that circulate through these host rocks due to water-rock interaction processes (Browne, 1978; Reyes, 1990). Different kind of lithologies have been mapped in the study area (González & Vergara, 1962; Muñoz & Niemeyer, 1984), from Mesozoic rocks to the recent Holocene volcanic cover.

The Mesozoic units are composed predominantly of continental and marine sedimentary rocks, the latter rich in limestones and evaporites. These rocks are exposed at surface near Baños Campanario and north of Mariposa Geothermal System at the west, and in Troncoso valley at the east, so they are expected to be at subsurface below all the study area. The Cenozoic units are composed mainly of continental volcanic rocks, and subordinated sedimentary layers. These outcrops mainly along the Maule valley, from north of Tatara-San Pedro Volcanic Complex, to north-west of Laguna del Male Volcanic Field. Quaternary volcanism is represented by the active volcanic complexes before-mentioned, covering the previous mentioned units.

4.2.3 Local structural setting

The main structure identified in this area is the Troncoso fault (Fig. 4.1), striking $\sim N45^{\circ}E$, mainly dextral strike-slip, with normal displacements, extended from the SW shore of the lake, for at least 30 km along that direction through the Troncoso valley (González & Vergara, 1962; Muñoz & Niemeyer, 1984). Recently, Cardona *et al.* (2018) analyzed crustal seismicity and identified a WNW fault, called now Laguna Fea fault, that intersect the Troncoso fault near the SW shore of the lake (Fig. 4.1), showing sinistral and/or normal slip. This author also evidenced that both are active faults, and that they may be important features in the dynamic of the volcano-magmatic system.

Furthermore, most of the faults mapped in the area have strike-slip and normal displacements, generally striking to the NE, suggesting a mainly extensive regime, at least locally (Cardona *et al.*, 2018; González & Vergara, 1962; Hickson *et al.*, 2011; Muñoz & Niemeyer, 1984; Singer *et al.*, 2014).

4.2.4 Laguna del Maule hydrothermal system background

Different geophysical and geological studies have been conducted in this area. Despite geophysical models are inherently non-unique and therefore have shown some discrepancies, it could provide indirect evidences and geometrical constrains for modelling a hydrothermal system related with the LMVF, as long as it is complemented with an integrated geological analysis.

Benavente *et al.* (2016) made a regional chemical and isotopic study of thermal fluids and gases between $32.5^{\circ}S$ and $36^{\circ}S$, in which were identified some magmatic signatures in "Baños Campanario" thermal spring, located ~ 8 km NNW of LMVF. The study showed that the bubbling gases of this hot waters have the lowest R_c/R_a values of all water samples in that study (0.55), probably related to the mixing between 3He -rich endmember from a local magma reservoir and 4He -rich fluids interacting with crustal rocks. Also, the high TDS, Li^+ and B values, slightly acidic to neutral pH, and relative low Cl^-/Br^- ratios, are typical features of mature fluids commonly related to geothermal and volcanic systems, and residual brines in geothermal reservoirs (Brondi *et al.*, 1973; Davis *et al.*, 2001; Fontes & Matray, 1993; Giggenbach, 1988, 1991). Furthermore, $d^{13}C-CO_2$ ‰ (V-PDB) values show a mixing between mantle, sedimentary and calcareous derived carbon.

Several authors (Fournier *et al.*, 2010; Feigl *et al.*, 2014; Le Mével *et al.*, 2015, 2016; Singer *et al.*, 2014) documented the strong surface uplift at LMVF with geodetic surveys (InSAR and GNSS), suggesting its origin from a volume change, caused by the inflation of a magma chamber and/or injection of hydrothermal fluids. Also, geomorphic observations of deformed paleoshore

surface combined with isotopic dating of surface exposure and volcanism at LMVF evidenced that the current surface uplift is one of various episodic event occurring since 9.4 ka, accumulating >60 m of vertical displacement, interpreted as episodic injections of magma at shallow depths (Singer *et al.*, 2018).

Miller *et al.* (2017a, b) carried out gravimetry studies at LMVF, noting a low-density change (156 to 307 kg/m³) located at 1.5 km to 2 km depth to the SW of the lake. They interpreted it as hydrothermal fluids injection into permeable rocks, the latter due to the Troncoso fault activity shown by seismic swarms, enhanced by pressure generated by deeper intrusion of magma.

Cordell *et al.* (2018) made MT measurements showing four main high conductivity bodies: C1 (0.5 Ωm) at 100 m below the lake, that is thought to be a smectite clay cap produced by a hydrothermal system; C3 (0.3 Ωm) at 4 km depth interpreted as a hydrous (>5 wt% H₂O) rhyolitic partial melt and free-water hydrothermal component; C4 (1 Ωm) at >8 km depth, suggested to be a magma body that feed with magma and hydrothermal fluids to the shallower magma reservoir (C3); and C2 (<10 Ωm) at 1 km underneath LM, at the same location of the low-density changes observed by Miller *et al.* (2017b), possibly representing hydrothermal fluids, but the authors emphasize that this last conductor may be attenuated by the intensity of C1, so it is not reliable enough. Recently, Wespestad *et al.* (2019) made surface-wave tomography, coinciding roughly with density and MT data, and suggesting an integrated and consistent geophysical and geological model for the magmatic system.

Cardona *et al.* (2018) analyzed seismic swarms spatially associated with the Troncoso fault near the deformation center, proposing a possible mechanism of interaction of the fault frame with a confined, highly-pressurized hydrothermal reservoir, consistent with the location of recognized LP activity, commonly associated with fluid movement.

Conversely, Andersen *et al.* (2018) proposed that the exsolution of gases from deep intruding mafic magma accumulate under impermeable cap rocks, suggesting that the influence of shallow hydrothermal fluids would be a better explanation for the Bouguer gravity anomaly proposed by Miller *et al.* (2017b), that would not be truthful for a large magma body.

4.3 Sampling and Methodology

4.3.1 Microscopic Petrography and X-Ray Diffraction (XRD)

Fifteen representative samples were collected from surface hydrothermal alteration zones (HAZ), in the place where the secondary mineralogy was more

abundant, intense, and far from the edge of each alteration zone with the fresh host rock. These samples were analyzed using polarized light microscopy and X-ray diffractometry, with the aim of determining the alteration mineralogy and its textures, generated by paleo-hydrothermal fluids.

For the XRD, the samples were crushed with an obsidian jaw-crusher. The <2 μm fraction was separated by centrifuge, and then smeared onto glass slides. The XRD data were obtained with a Bruker D8 Advanced diffractometer with Cu-K α radiation with a Bragg-Brentano geometry, at the Department of Physics in the Faculty of Sciences and Engineering of the Universidad de Chile. Clay minerals were identified according to the position of the basal reflections on XRD patterns of air-dried and ethylene-glycolated. Preparation of samples and phase identification were determined according to [Moore & Reynolds \(1997\)](#).

4.3.2 Water Chemistry and Stable Isotopes

Water sampling and field measurements were undertaken during December 2017 and March 2018. Temperature, pH and Electrical Conductivity were measured *in situ* with portable instruments. Water samples for major cation, anion and trace elements were filtered through a 0.45 μm filter into pre-cleaned high-density polythene bottles. Samples for major cation and trace element analysis were acidified with HNO₃ 4 N (1%).

Major anions were determined using Ion Chromatography (IC, Thermo Scientific Dionex ICS-2100 in samples of 2017, and Metrohm 861 Advanced Compact IC in 2018); major cations by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry (FAAS, Perkin-Elmer PinAAcle 900F); trace elements using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS-Q); SiO₂ contents by Portable Photometer in samples of 2017 (Hanna HI96705) and by FAAS in samples of 2018; and HCO₃⁻ contents were determined by volumetric titration methods from [Giggenbach & Goguel \(1989\)](#), all at the Andean Geothermal Center of Excellence (CEGA) Laboratories, University of Chile in Santiago, Chile.

Oxygen isotopes were measured using the CO₂-H₂O equilibration method ([Epstein & Mayeda, 1953](#)). Hydrogen isotopic ratio were determined from H₂ after the reaction of 10 ml of water with metallic zinc at 500°C ([Coleman *et al.*, 1982](#)). The experimental error was $\pm 0.1\%$ and $\pm 1.1\%$ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values, respectively.

Isotopic composition of dissolved inorganic carbon (DIC) from water samples was measured by reaction with pure phosphoric acid to bring all DIC to gaseous CO₂ during 48 h at 25 °C constant T°. Samples were measured in triplicate. The analytical precision is 0.05‰ and reproducibility of

measurements is $<0.1\text{‰}$. DIC was previously removed from the water samples by means of acid and helium flow. DIC results are expressed in δ notation, using the standard PDB (Pee Dee Belemnite).

Both stable isotopic measurements were made in a Finnigan DeltaPlus XP mass spectrometer attached to a Finnigan GasBench II, in the Laboratory of Biogeochemistry of Stable Isotopes of the Andalusian Institute of Earth Sciences in Granada (CSIC, Spain).

4.3.3 Gas Chemistry

Gas samples from fumarolic vents and bubbling pools were collected using pre-evacuated, 200 mL Giggenbach-type flasks (Giggenbach, 1975) filled with 75 mL of 4 N NaOH (Montegrossi *et al.*, 2001; Vaselli *et al.*, 2006). Diffusive gas sample were collected using a plastic funnel connected to the sampling flasks through tygon tubes. Gas chemistry was determined using Gas Chromatography (Agilent Technologies 7890A, Wason-ECE Instrumentation), with 2 Thermal Conductivity Detectors (TCD) and 1 Flame Ionization Detector (FID), at the Andean Geothermal Center of Excellence (CEGA) Laboratories, University of Chile, Santiago, Chile.

4.4 Results

4.4.1 Hydrothermal alteration zones: mapping and mineralogy characterization

Seven main hydrothermal alteration zones were identified in the study area (Fig. 1): "Baños Campanario" at the north-west of LMVF; "Potrero Norte" at the north-east corner of the lake; "Península Norte" at the north shore of the lake; "Troncoso Alto" at the beginning of the Troncoso valley to the south-west of the lake (not visible in Fig. 1 due to scale); "Troncoso Medio" at few km down the same valley; "Laguna Fea" at the north-west of the same named lake, south of the lake; and "Barrancas", south-east of LMVF (Sruoga *et al.*, 2018). Location, mineral paragenesis, alteration classification, paleo-fluid conditions, textures and geological units affected by each alteration zone are specified at Table 4.1.

These HAZ are well-aligned following a NE trend, just like the main structures (Troncoso fault and the faults north of the lake), being located over them, except for Baños Campanario (Fig. 4.1). Indeed, in Potrero Norte were identified at least two hydrothermal veins striking $N65^{\circ}E$ in different outcrops, the same orientation of the mapped faults in this area by González & Vergara (1962) and next authors. As well, Laguna Fea, Troncoso Medio and Barrancas HAZ are aligned with WNW striking Laguna Fea fault.

The most intense and pervasive HAZ is **Potrero Norte**, an acid-sulfate mineral assemblage with N65°E striking and subvertical veinlets filled mainly by jarosite + kaolinite + native-sulfur (Fig. 4.2a), paleo-fumaroles structures, well developed native sulfur crystals, and a highly obliterated host rock. Furthermore, some light-yellow native sulfur with liquid-flow morphologies has been locally observed.

Different illite/smectite mixed-layers (I/S) were identified in **Troncoso Medio** and **Península Norte** HAZ, the latter mostly R3-type I/S, (Fig. 4.2b) replacing the groundmass and plagioclase phenocrysts, and filling quartz veinlets. In the other hand, **Laguna Fea** HAZ shows mostly illite + quartz (\pm jarosite \pm chlorite) filling amygdales (Table 4.1), indicating a higher T° assemblage (Browne, 1978; Reyes, 1990).

Troncoso Alto HAZ shows a sub-propylitic mineral paragenesis, mainly for the presence of zeolites like Clinoptilolite, Mordenite and Stilbite (Fig. 4.2c), filling some voids and veinlets, but mainly replacing the groundmass, typical from lower T° zones in geothermal systems (Henley & Ellis, 1983; Reyes, 1990).

Baños Campanario HAZ is composed by two alterations: (i) a fossil HAZ with quartz + albite + illite (\pm jarosite \pm chlorite \pm chlorite/smectite mixed layers), replacing plagioclase phenocrysts and filling veinlets; and (ii) active travertine precipitation directly from the hot fluid (Table 4.1; Fig. 4.2d).

4.4.2 Water distribution and chemistry

In the proximities of LMVF, four hot springs has been identified and sampled: "Baños Troncoso" (TR) at Troncoso valley, south-west of the lake; "Baños Campanario" (CA), north-west of the lake; "Cajón Grande" (CG) and "Guanaco" (GU) hot springs, north-east of LMVF in Argentina (Fig. 1). Further, another thermal spring at about 55°C has been mapped in the past at the south-west shore of the lake called "Baños del Maule" (Hauser, 1997), now covered by the lake due to a rise in the water level after the construction of the dam. Also, three cold springs were sampled near the south-west shore of the lake (BLN, LdMsub1, LdMsub2), and six cold surficial waters: two from Laguna del Maule (LdMsw and LdMne), one from Troncoso valley (TRs), two from Argentina near the hot springs (CGs and GUs), and 1 from the TSPVC (PEs). Furthermore, two hot springs of the Mariposa Geothermal System were sampled and analyzed: "La Plata" (PL) and "Pellado" (PE). There is another hot spring to the north of the study area, in the Maule valley, called "Baños del Médano", but it was not included in this work because it could be related with the Descabezado Grande-Quizapu-Calabozos volcanic complex to the north due to its proximity.

Major cations and anions, main trace elements, stable isotopes ratios, T° , pH, electrical conductivity, and location of the water samples are reported in Table 4.2. The T° of thermal waters vary from low $\sim 30^\circ\text{C}$ (GU and TR), moderated $\sim 53^\circ\text{C}$ (CG and CA), to high $\sim 90^\circ\text{C}$ (PE and PL). Electrical conductivity in hot springs vary widely from low $\sim 1000 \mu\text{S/cm}$ (PE and PL), moderate $\sim 3000 \mu\text{S/cm}$ (TR), high $\sim 14000 \mu\text{S/cm}$ (GU) to very high $>30000 \mu\text{S/cm}$ (CG and CA). Conversely, pH values of surficial waters are all near 7, except for PEs as expected for being over an acid-sulphate alteration zone due to the presence of fumaroles and steaming ground; pH values of cold springs are ~ 6 , being slightly more acidic than surficial waters; pH values of thermal waters vary from moderate-acidic ~ 5 (PE and PL) (consistent with acid-sulphate alteration zones around them), slightly acidic ~ 6.5 (CG, GU and CA), to slightly basic ~ 7.7 (TR).

The modified Piper diagram (Fig. 4.3) shows that CA, CG and GU hot springs are $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ mature waters with high electrical conductivity values (Table 4.2). On the other hand, TR hot spring is classified as $\text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+}$ volcanic water, with lower EC than the previous mentioned. The Mariposa Geothermal System hot springs (PE and PL) fall in the $\text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+}$ steam-heated classification zone. Conversely, the cold springs (BLN, LdMsub1 and LdMsub2) are HCO_3^- waters. The surficial samples group in two main water-types: HCO_3^- (TRs and PEs) and $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ (LdMsw, LdMne, CGs); instead, GUs is $\text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+}$.

The Na-K-Mg geothermometer of [Giggenbach \(1988\)](#) (Fig. 4.4) shows that CA, CG and GU thermal springs are partial equilibrated or mixed waters, as expected for their water type classification as $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ mature waters (Fig. 4.3), with long and equilibrated fluid-rock interaction, and/or limited mixing processes. Thus, the estimated T° are tentative but reliable enough, CA showing $\sim 190^\circ\text{C}$, and CG and GU the same $\sim 120^\circ\text{C}$. In contrast, TR, PE and PL hot springs are immature waters, as expected for being $\text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+}$ volcanic and steam-heated waters (Fig. 4.3). This does not allow to estimate a T° for these waters with confidence, but it is interesting to notice that TR seems to show the same $\sim 120^\circ\text{C}$ of CG and GU hot springs (Fig. 4.4). Table 4.3 summarize some cation and silica geothermometers of different authors typically used in geothermal systems ([Fournier, 1977, 1979](#); [Giggenbach, 1988](#)), including the Na-K-Mg showed in Fig. 4.4. Considering the most similar T° in each sample, it could be observed that the T° estimated for a deep reservoir of Baños Campanario (CA, CA-H and CA-B samples) range near $\sim 190^\circ\text{C}$, CG from $\sim 100^\circ\text{C}$ to $\sim 130^\circ\text{C}$, TR and GU very similar $\sim 107^\circ\text{C}$; and PE and PL also similar, but much higher than the others ($>200^\circ\text{C}$), the latter consistent with the T° measured in geothermal wells of MGS ([Hickson *et al.*, 2011](#)).

4.4.3 Water stable isotopes ($d^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, $d\text{D-H}_2\text{O}$ and $d^{13}\text{C-CO}_2$)

The $d^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ values of the sampled waters range from -15.39‰ to -1.49‰ (Table 4.2 and Fig. 4.8). CA, CG and GU hot springs show $d^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ values of -9.08‰ , -5.50‰ and -12.08‰ , respectively, falling into the deep CO_2 input zone delimited by Frondini *et al.* (2009) (Fig. 4.8). Conversely, Las Nieblas cold bubbling spring (BLN) also falls into this area, with a $d^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ value of -4.35‰ . All the other samples have too low TDIC (total dissolved inorganic carbon), plotting above the soil CO_2 lines (Fig. 4.8).

The $d^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ and $d\text{D-H}_2\text{O}$ values of the sampled waters (Table 4.2 and Fig. 4.9) range from -15.39‰ to -6.68‰ and from -112.82‰ to -65.56‰ vs V-SMOW, respectively. Thermal springs samples GU, CG and CA-B plot between the Global Meteoric Water Line and the Local Meteoric Water Line (the latter extracted from Hoke *et al.*, 2013), but PE and PL samples plot above the mixing line with andesitic water.

4.4.4 Gas chemistry

Table 4.4 shows the location, T° and chemistry of the diffuse gas discharge mapped at the study area, called now Las Nieblas gas discharge (GLN sample), directly associated with the Laguna del Maule Volcanic Field for its location. GLN has not been reported before. It is located very close to the intersection of Troncoso and Laguna Fea faults (Fig. 4.1), where an active cluster of seismicity is located (Cardona *et al.*, 2018). It covers an area of roughly 5000 m^2 , and it manifests as a constant diffusive bubbling of different intensities (the strongest specified in Table 4.4) along a small brook, and little holes in the land around it. It is odorless, colorless, at room T° , and is composed from about 97.50 \%mol of CO_2 , and minor H_2S , CH_4 , N_2 and H_2 (Table 4.4). This CO_2 is probably from a magmatic source, evidenced by the $d^{13}\text{C}_{\text{TDIC-CO}_2}$ value of the water that is in direct contact with the gas (BLN sample in Fig. 4.8). Field observations shows that this discharge is active at least since December 2017 to the present, presumably continuously and with similar intensity.

4.5 Discussion

4.5.1 Implications of paleo-hydrothermal-fluids conditions and HAZ distribution

A principal NE lineament on the location of Troncoso Medio, Troncoso Alto, Península Norte and Potrero Norte HAZ can be observed in Fig. 1, and a secondary NW lineament on Laguna Fea, Troncoso Alto and Barrancas HAZ, that coincides with the main active faults identified in the study area (NE Troncoso fault, and NW Laguna Fea fault) (Fig. 4.1). This suggests a structural

control on the distribution of the HAZ, that is to say, a high secondary-permeability generated by the brittle fracturing of rocks in these two fault systems that allowed paleo-hydrothermal fluids to ascent and interact with the host rocks.

Overall exhumation rates estimated from pluton emplacement depth in Tatara – San Pedro area range near 0.9 mm/yr (Nelson *et al.*, 1999). The oldest altered formation near LMVF is Campanario, with 6.1 Ma, so the formation of hydrothermal alteration mineralogy could be occurred <5 km depth. Considering geothermal gradients near 75 °C/km, typical of high-T° and low pressure metamorphic environments (Nelson *et al.*, 1999), the identified HAZ in this study could have been generated at depths that can explain the higher T° of the paleo-fluids estimated from the alteration mineralogy (Table 4.1). Furthermore, depths of formation of the alteration mineralogy would be according with geothermal environments, and the geological setting showed by the previously published geophysical studies mentioned before.

Some of the HAZ could be closely related to volcanic activity episodes, shown by their proximity to old and partially eroded volcanic centers and vents of the LMVF. This can be seen in Potrero Norte HAZ altering Munizaga and La Zorra volcanoes, Península Norte HAZ to Atravesado volcano, Laguna Fea HAZ to Laguna Fea volcano, or Barrancas HAZ to Barrancas rhyolite dome, all of them ranging in ages from 6.1 Ma to 11 ka (Hildreth *et al.*, 2010; Sruoga *et al.*, 2018; Table 4.1). This makes the absolute age of each alteration process to remain unclear, that is, since when the hydrothermal system is active. Though, the most likely is that the hydrothermal activity is spatially and temporally related to the volcanic activity of the LMVF, being active probably since the caldera formation to the present, but episodically and with variations in its intensity, geometry and location, explaining in part the variations in the paleo-fluids conditions and distribution (Fig. 4.1, 4.2 and Table 4.1). Another evidence that emphasizes this hypothesis is the liquid-flow morphology of native sulfur observed in Potrero Norte HAZ, probably formed by melting of fumarolic sulfur deposits caused by a rise in the thermal gradient owing to the renewed activity of the magmatic source, indicating T° between 113°C and 160°C (Naranjo, 1985). Furthermore, Singer *et al.* (2018) observed evidences of surface uplift at LMVF since 9.4 ka, interpreted to be produced by episodic processes of high-flux injection of magma, that could be related to the different hydrothermal alteration zones.

Otherwise, some of the smectites found in different HAZ of the study area could be associated with the early alteration products of volcanic glass (*e.g.* Bauluz *et al.*, 2002; Guisseau *et al.*, 2007) regarding to the volcanic-glass-rich lithology of LMVF (Hildreth *et al.*, 2010), although the different degrees of I/S interstratification identified in the XRD patterns (*e.g.* Fig. 4.2b) suggests that

an important fluid-rock interaction is controlling their presence and variations (Maza *et al.*, 2018).

Conversely, pH conditions for each HAZ vary from acid (Potrero Norte), through moderately acid (fossil Campanario, Península Norte, Troncoso Medio, Laguna Fea), to neutral (Troncoso Alto) (see Table 4.1 and Fig. 4.1), indicating different water-rock interaction processes in the paleo-hydrothermal-fluids circulation. At Potrero Norte HAZ, a pervasive acidic alteration, is expected an important magmatic input at shallow depths and a fast ascent of the fluids to reach the surface before they neutralize on their way up interacting with the host rock (Browne, 1978; Reyes, 1990). On the other hand, at Troncoso Alto HAZ, a neutral and low T° sub-propylitic alteration, the paleo-fluids neutralized and cooled slightly until this alteration. The other HAZ have intermediate characteristics, but all of them satisfy pH and T° conditions own to geothermal systems, this means, circulation of fluids at medium T° (150°C to 250°C, see Table 4.1) and low depths (< 3 km), in this case heated by a volcanic system, as reported for other geothermal systems in the Chilean Andes and worldwide (Browne, 1978; Hickson *et al.*, 2011; Maza *et al.*, 2018; Melosh *et al.*, 2010, 2012; Reyes, 1990; Vázquez *et al.*, 2014). This may suggest similar processes, characteristics and sources for the hydrothermal fluids that generated each HAZ related to the LMVF, that may be from one or more geothermal reservoirs.

4.5.2 Hydrogeochemical processes and features

GU, CG, CA and TR hot springs have a similar general chemical pattern (Fig. 4.5), suggesting common or similar hydrogeochemical processes, despite their important geographic distance. Likewise, PE and PL hot springs patterns are very much alike despite their 8 km gap, probably related to another hydrogeochemical processes and/or fluid and heat source different from the other thermal waters, logically related to Mariposa Geothermal System. This means that the latter seems to be independent of GU, CG, CA and TR hot waters, these last probably related to Laguna del Maule hydrothermal system. Also, GU and TR show more diluted patterns than the other samples (Fig. 4.5), consistent with lower electrical conductivity and T° (Table 4.2), that could be due, in part, to mixing with meteoric waters (Truesdell, 1991).

The fact that in the (Ca + Mg) vs (HCO₃ + SO₄) binary diagram (Fig. 4.6a) most of water samples plot roughly along the 1:1 line, except for CA, PE and PL thermal springs, suggests that the main hydrogeochemical process that could explain most of the chemical composition of the sampled waters in the study area (surficial, cold and hot springs) is fluid-rock interaction, specially dissolution of evaporitic-sulphates (*e.g.* gypsum, anhydrite) (Fig. 4.6b), and some carbonates (calcite-dolomite) (Fig. 4.6c), probably related with the presence of marine-sedimentary Mesozoic formations mentioned before.

Conversely, CA hot spring has a relative high Ca^{2+} concentration compared with the other hot springs, that can be observed in Table 4.2 and Figs. 4.6a, 4.6b and 4.6c. Assuming that some portion of Cl^- comes from deep magmatic input in thermal springs near volcanic systems (Giggenbach, 1988), Ca^{2+} excess in Baños Campanario does not seem to be related to a deep input as can be seen in the scattering of the Fig. 4.7a binary diagram Ca^{2+} vs Cl^- . Instead, a very good correlation between Ca^{2+} and Sr^{2+} can be observed (Fig. 4.7b), suggesting a common source from carbonates dissolution, as Sr^{2+} typically replace Ca^{2+} in carbonates crystalline structure. Another explanation could be CO_2 exsolution from boiling processes that promote the active travertine precipitation at CA thermal water, and/or Na^+ ion exchange from fluid-rock interaction with clays and zeolites (Fournier & Truesdell, 1973).

Cold springs (BLN, LdMsub1 and LdMsub2 samples) classify as HCO_3^- waters in Piper diagram (Fig. 4.3), showing an important CO_2 contribution that could be related to a deep magmatic gas input (Fig. 4.8), consistent with their (i) relative proximity to Las Nieblas CO_2 diffusive gas discharge, (ii) location over fault zones that enhance secondary-permeability, and (iii) lower pH values than surficial waters (Table 4.2) due to chemical reaction between $\text{CO}_{2(g)}$ and $\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$ that generate carbonic-acid (H_2CO_3). In this line, if some part of the HCO_3^- from the thermal springs comes from a deep input, it seems that Li^+ also have a deep source, evidenced by a good correlation between Li^+ with HCO_3^- and Cl^- in the binary diagrams of Figs. 4.7c and 4.7d.

On the other hand, PE and PL hot springs show very similar physicochemical, isotopic and chemical values (Table 4.2 and Figs. 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.8, 4.9), almost directly linkable to the MGS as a common source of fluid and hydrogeochemical processes, clearly distinguishable from the other four thermal waters, most probably related to LMVF.

4.5.3 Hydrothermal system characteristics

The clear NE alignment of the HAZ suggests a structural control in the hydrothermal fluid flow and reservoir development, favored by the transtensional settings and the increased permeability produced by the active Troncoso fault. Indeed, the location of Las Nieblas CO_2 diffuse discharge very near to the intersection of Troncoso fault and Laguna Fea Fault shows a clear geological evidence of the structural control in the fluid ascent, just like other hydrothermal systems reported in the southern Andes (Cembrano & Lara, 2009; Roquer *et al.*, 2017; Sanchez-Alfaro *et al.*, 2013, 2016; Sielfeld *et al.*, 2019; Tardani *et al.*, 2016, 2017). Indeed, fracture intersections shows high-permeability conditions for fluid transport, and an efficient capability to maintain it at intermediate to deeper crustal levels (Stanton-Yonge *et al.*, 2019). Furthermore, Sanchez-Alfaro *et al.* (2016) reported in Tolhuaca geothermal system, at the southern volcanic zone of the Chilean Andes, that

in deep upflow zones the less pervasive formation of clay mineral assemblages has allowed retention of rock strength and dilatant behavior during slip, sustaining high permeability conditions. The maintenance of structural permeability in zones of active hydrothermal precipitation necessarily requires repeated brittle failure, as also seen in Taupo Volcanic Zone, New Zealand (Rowland & Sibson, 2004).

The water type classification according to the Piper diagram (Fig. 4.3), in addition to the peripheral location of the CA, GU and CG hot springs from the LMVF, the lower altitude of surgency of CA and CG respect the lake, allow to identify CA, GU and CG thermal springs as outflow zones of a geothermal system. Indeed, Campanario HAZ have an active travertine precipitation (sample CA-3 in Table 4.1 and Fig. 4.2d), another typical characteristic of reported outflow zones of geothermal systems (Henley & Ellis, 1983). On the other hand, TR hot spring and GLN gas discharge emerge in higher altitudes respect the lake, and have chemical and physical characteristic to conform the upflow zone, where the Troncoso fault allows a fast and direct ascent of hydrothermal fluids along it, what would also explain the SO_4^{2-} - Ca^{2+} immature and volcanic chemical print of TR thermal water.

There are three main estimated reservoir T° (Table 4.3): $\sim 190^\circ\text{C}$ for Baños Campanario samples, 100°C to 130°C for GU, CG and TR, and $>200^\circ\text{C}$ for PE and PL. It is known that the latter are related to MGS, but the other two T° could be explained by: (i) the presence of two different geothermal reservoirs at different depths and/or locations heated by LMVF, as observed in Tolhuaca geothermal system at the SVZ of Chilean Andes (Melosh *et al.*, 2012, 2010), or (ii) the underestimation of T° of CG and GU due to addition of Na^+ from stratigraphic halite levels from the Fold and Thrust Belt of Malargüe, the immaturity of TR hot spring (Fig. 4.4) that makes the estimated T° not reliable, and/or a locally higher geothermal gradient below CA due to the presence of a shallow magma chamber, as suggested by MT measurements of Cordell *et al.* (2018).

CA, CG and GU hot springs have a CO_2 origin from deep processes rather than sedimentary dissolution nor organic oxidation, in different mixing degrees, as can be seen in Fig. 4.8, suggesting a magmatic-hydrothermal interaction of fluids. Conversely, Las Nieblas cold bubbling spring (BLN) also falls into the deep CO_2 input with values of $\delta^{13}\text{C}$ of -4.35‰ , almost pure hydrothermal CO_2 as reported by Chiodini *et al.* (2004) in different geothermal systems. This imply that GLN gas discharge probably comes from a deep magmatic gas exsolution, and not just from organic nor sedimentary processes. All other samples cannot explain their HCO_3^- origin from a deep source, most likely to come from soil CO_2 processes.

The main origin of all the sampled waters is from precipitation and thaws (as expected for the geographic location of the samples in the recharge zone of The Andean watersheds), except for PE and PL that have some degree of mixing with andesitic waters (Fig. 4.9), logically for their close-proximity to TSPVC, including high T° fumaroles and intense HAZ (Hickson *et al.*, 2011).

The fact that the only active gas discharge found in the LMVF is mainly cold diffusive magmatic CO₂, with just some minor contents of CH₄, H₂ and H₂S, suggests that some aquifer(s) is/are scrubbing the condensable magmatic volatiles (H₂O, SO₂, HF, HCl) and the T° contained in the H₂O (Symonds *et al.*, 2001). This process is likely to take place in this zone due to (i) important snow cover during several months of the year, (ii) numerous cold springs in the field, that evidences shallow meteoric aquifers that could interact with deep magmatic gases, (iii) long periods of volcanic dormancy, and (iv) CO₂ is an abundant magmatic volatile, least soluble on silicate-melts, and least sensitive to scrubbing (Symonds *et al.*, 2001).

Likewise, previously published MT, gravimetry and shallow seismic anomalies (all located from 1 km to 2 km depth below the lake) are very unlikely to represent partial melt, because a strong argillic alteration accompanied with SO₂ and H₂O rich solfataras and/or very acidic waters would be expected to happen at the surface, due to the released shallow magmatic acid fluids ascents before they are fully neutralized, just as can be seen in other active hydrothermal-volcanic systems where magma chambers are shallow, such as Nevado del Ruiz, Colombia, and Miravalles, Costa Rica (Guo & Nordstrom *et al.*, 2014).

All this implies the possible presence of geothermal reservoir(s) underneath and supports the idea of a shallow clay cap (Cordell *et al.*, 2018) that allows just the gas-phase and one thermal spring of deep fluids to discharge in surface (GLN and TR). Also, it is consistent with the lack of upflow manifestations in the LMFV, and the remoteness of the outflow thermal discharges (CA, CG, and GU). Indeed, if we accept the hypothesis that CA, CG, GU and TR thermal springs are related to LMVF, their distribution are much peripheral to the volcanic complex compared with PE and PL hot springs, located very proximal to Mariposa Geothermal System. Certainly, LMVF hot springs emerge all from sedimentary units, suggesting a lateral hydrothermal flow to discharge along the contact between the flow margin and low-permeability basin fill, as seen in Yellowstone caldera (Morgan *et al.*, 2009). This also may be due to a much wide and well-developed clay-cap below the lake, that could be explained by a higher disponibility of K⁺ and high-porosity volcanic glass from abundant rhyolites and rhyodacites of LMFV, that allows hydrolysis for hydrothermal alteration and formation of K⁺-rich impermeable clays, like illite. A similar process could be happening at Cerro Pabellón blind geothermal system at the northern Andes of Chile, where a thick smectite-

illite clay cap (~300 m) was developed at a highly siliceous geology setting, mainly ignimbrite deposits and dacitic to rhyolitic lava domes, over a silicic magmatic province (Maza *et al.*, 2018).

4.5.4 Role of hydrothermal fluids in surface uplift and *vice versa*

Previously published gravimetry and MT measurements have suggested the possible existence of hydrothermal fluids that could be playing some role in LMVF, as some possible source of the surface uplift along the NE oriented faults (Miller *et al.*, 2017a, b; Cordell *et al.*, 2018). Certainly, Cardona *et al.* (2018) reinforces this hypothesis with crustal seismicity survey, showing the occurrence of seismic activity related with dynamics of fluids (LP and TR events), spatially associated to the deformation center showed by geodetics of Feigl *et al.* (2014).

This mechanism has been suggested by numerous studies around the world, such of those by Hill (1977), or by other works in rhyolitic hydrothermal systems, like Yellowstone and Long Valley (Hurwitz & Lowestern, 2014; Shelly *et al.*, 2013; Massin *et al.*, 2013). These researches relate volcano-tectonic seismic swarms with the episodic rupture of faults, as the persistent injection of aqueous fluids at high T° and pressure tend to decrease permeability, so, to maintain permeabilities enough for advective transport of heat and volatiles, and to release accumulated stress, ongoing seismicity and deformation are required.

Conversely, several researches around different volcanic complexes worldwide discuss that many unrest episodes in calderas are not followed, in short/medium term, by eruptions (Acocella *et al.*, 2015; Lima *et al.*, 2009; Newhall & Dzurisin, 1988; Troise *et al.*, 2019). Certainly, up and down ground displacements, often observed at calderas, call for the involvement of hydrothermal perturbations in the shallow aquifer, which add up to the effects of possible shallow magma intrusions (De Natale *et al.*, 2001, 2006a, b).

Campi Flegrei, Italy, have some similar settings compared with LMVF: intense ground uplift during several hundred thousand years, with a last eruption at 1538 AD, in an extensional setting caldera with normal faults, and a magmatic source at ~6 km depth. Its deformation has been suggested to be related to hydrothermal fluids injection or decarbonation reactions that exert pressure to a high strength caprock, producing fluid-induced uplift, rather than magmatic intrusions (De Siena *et al.*, 2017; Troise *et al.*, 2019; Vanorio & Kanitpanyacharoen, 2015). Likewise, Bodnar *et al.* (2007) and Lima *et al.* (2009) proposed that the crystallization of a volatile-bearing magma at ~6 km depth release magmatic aqueous fluids into different depth aquifers, which episodically break the hydrothermal minerals that seal the fractured-rock rind confining the magmatic system, producing seismicity and surface uplift at

Campi Flegrei, which in turns leads to the release of CO₂. They observed that although magma is the first source of the crustal deformation, recent injection of magma is not required, because short to intermediate timescale processes of decompression and expansion of fluids in the crust, coupled with anisotropy in permeability of rocks at subsurface, are enough to explain the observed ground displacements in Campi Flegrei.

Likewise, Las Nieblas CO₂ discharge is an evidence that pulses and injections of magmatic gases into and through the Laguna del Maule hydrothermal system could be triggering the observed seismic swarms and crustal deformation cycles, as suggested in Yellowstone and Campi Flegrei calderas, where an increase in CO₂ emissions was measured during seismic swarms and crustal uplift (Caliro *et al.*, 2014; Evans *et al.*, 2010).

Although, the precise source of deformation in unrest calderas (magmatic or hydrothermal fluids) around the world is still in debate (Hurwitz & Lowestern, 2014; Troise *et al.*, 2019 and references therein; Vasco *et al.*, 2007). The most likely explanation is a dynamic and intricate process that involves both factors. We suggest a complex interaction of different processes between episodic of deep magmatic intrusion, volatile exsolution, hydrothermal fluids convection through high-secondary-permeable rocks, accumulation beneath a well-developed clay-cap, and a cyclic, dynamic and weak fluid discharge in the different mapped thermal and gas manifestations, that could explain some of the observed seismicity and surface uplift episodes at LMVF (Fig. 4.10).

4.5.5 Implications on volcanic hazards and monitoring

Scrubbing is potentially greatest during precursory and early stages of an eruptive cycle (De Moor *et al.*, 2016), and CO₂ is a prime candidate for early emission rate monitoring (Symonds *et al.*, 2001). So, volcanic hazards monitoring can be improved by checking the CO₂ and H₂S emissions on Las Nieblas zone, because SO₂ could be scrubbed in pre-eruptive periods (with much less impact on CO₂ and H₂S emissions), just like has been observed in other volcanic systems (Crater Peak on Mount Spurr, 1992; Mount St. Helens, 1980 and 1998) (Symonds *et al.*, 2001). Despite the intense and prolonged ground uplift observed in LMVF, an early eruption is not imminent, at least in short term, just like some works have noted for other unrest episodes in calderas around the world (Acocella *et al.*, 2015; Lima *et al.*, 2009 and references therein; Newhall and Dzurisin, 1988; Troise *et al.*, 2019).

Also, it is recommended the evaluation of a limnic eruption at Laguna del Maule. This occur in Nyos-type crater lakes, where dissolved CO₂ decreases water density, thus anomalous abundances of this gas in deep lake waters help to maintain stable the water layers. Then, if an external perturbing event occur causing the rise of deep waters to shallower levels, CO₂ released as gas

bubbles may enhance lake water overturn, which could end in big CO₂ masses liberated from the lake. Then, it could be conducted down through valleys, travelling several km without significant air-mixing, reaching populated areas, where is the risk of intoxication, just like happened in Cameroon in 1986 with ~1700 people and thousands of animals deaths (Rice, 2000; Zhang and Kling, 2006). Bathymetric and structural studies (Carrevedo *et al.*, 2015; Peterson *et al.*, 2016) have shown numerous active NE striking normal faults at the bottom of Laguna del Maule (Fig. 4.1). If there is taking place a similar process such as the one observed in Las Nieblas (i.e., high secondary permeability that allows CO₂ reach the surface), the lake may be continuously dissolving CO₂, and may occur a chemical stratification in the lake which could culminate in a limnic eruption if any external perturbation occur, like a landslide, earthquake or eruption, all plausible considering the intense seismic and volcanic activity reported on this region of Chile. Although the geometry and depth of the lake shown by the bathymetry suggests that Laguna del Maule does not have the characteristics of a Nyos-type lake (the latter deeper and homogeneous), it is recommended making a vertical hydrochemical and physicochemical characterization of dissolved gases and chemical composition of the water of the lake, to dismiss a thermic and chemical stratification that could mean a new potential volcanic hazard for the LMVF.

Finally, discriminating between magma intrusion and hydrothermal perturbations in the deformation observed at LMVF is critical for allowing much more reliable inference on the likely evolution of on-going unrest. As this is a roughly blind hydrothermal system, it is much difficult to make a representative, precise and detailed gas chemistry monitoring, typically used on unrest calderas (Hurwitz & Lowestern, 2014 and references therein; Troise *et al.*, 2019 and references therein). A good alternative is making chemical analysis of crater lakes, as it provides a useful additional tool for active volcano monitoring, as the water composition changes with different eruptive stages (Armienta *et al.*, 2000; Cruz *et al.*, 2006).

4.6 Conclusions

Despite the various geophysical studies conducted so far in the LMVF, their inherent non-unique solutions and consequently discrepancies make it necessary an integrated geological and hydrochemical analysis to determine the characteristics and implications of the hydrothermal system related to LMVF.

The main hydrogeochemical process that explain most of the chemical composition of the water samples is fluid-rock interaction; specifically carbonate and evaporitic-sulphate rock dissolution, consistent with the presence of marine-sedimentary rock units in the study area. Stable isotopes

of ^{18}O -D and ^{13}C show a cycle of deep infiltration of meteoric precipitation and thaw waters, heated from a magmatic source.

Distribution of different hydrothermal alteration zones around LMVF shows a structural control on deep fluid flow, with T° and pH conditions according with volcanic geothermal systems. These HAZ are probably developed in episodic high-flux magma injections that generate volcanic activity at LMVF.

Based on integrated geophysical, geological and hydrochemical data of LMVF, we suggest that this one conforms a volcanic-geothermal setting: an upflow zone along the Troncoso fault, near the location of maximum uplift center and the cluster of seismicity, evidenced by aligned immature thermal springs, gas discharge and surficial hydrothermal alteration zones; and outflow zones in its periphery, evidenced by mature thermal waters, and active travertine precipitation. Previously published geophysical data is consistent with a hydrothermal fluids accumulation zone (or geothermal reservoir(s) if its long-lived enough and in chemical and thermal equilibrium with the host rocks) between 1 km to 2 km depth below Laguna del Maule, with a illite/smectite clay-cap at 200 m depth, that helps increasing the duration of high-enthalpy conditions. Chemical geothermometers estimate deep fluid T° ranging from 100°C to 200°C , possibly from different reservoirs, one of them probably a steam-heated aquifer at shallow depths.

Deep fluid flow is allowed by the Troncoso fault, that increases the permeability of sub-surface rocks in a local trans-tensional setting. This has been allowing a faster convection of hydrothermal fluids, generating the aligned setting of hydrothermal alteration zones, Troncoso thermal spring, and Las Nieblas CO_2 diffusive discharge. Due to the low-permeability of recent lavas, and a well-developed clay-cap below the lake, probably explained by high disponibility of K^+ and high-porosity volcanic glass from rhyolites and rhyodacites of LMFV, these fluids accumulate, explaining part of the measured surface uplift, and the lack of surficial fluid manifestations, conforming a blind-geothermal system.

The zone of seismic swarms seems to be a key for potential future eruptions. Volcanic hazards monitoring can be enhanced by intensive observation of Las Nieblas CO_2 discharge, which can show chemical precursors for early stages of volcanic activity. Also, it is recommended the monitoring of dissolved gases and water chemistry at Laguna del Maule for the evaluation of possible limnic eruptions, and changes that may evidence volcanic instabilities.

Finally, we suggest that the most likely explanation for the observed crust deformation in LMVF is a deep magmatic intrusion that promote gas and T° input into deep and shallow aquifers, phase-separation and convection, accumulation of hydrothermal fluids beneath low-permeability cap-rocks, consequently exertion of high pressure from the hydrothermal system to the

upper crust, episodic breaching of alteration minerals through preexisting faults generating seismic swarms, and lateral migration and discharge of this hydrothermal fluids in more-permeable rocks away from the caldera.

4.7 Acknowledgments

This project was funded by CONICYT-FONDAP project 15090013 "Andean Geothermal Center of Excellence" (CEGA). Thanks to Antonio Delgado for giving all the facilities for using the Laboratory of Biogeochemistry of Stable Isotopes of the Andalusian Institute of Earth Sciences in Granada (CSIC, Spain). We also thanks Patricia Sruoga from SEGEMAR for helping with logistic for sampling in Argentina.

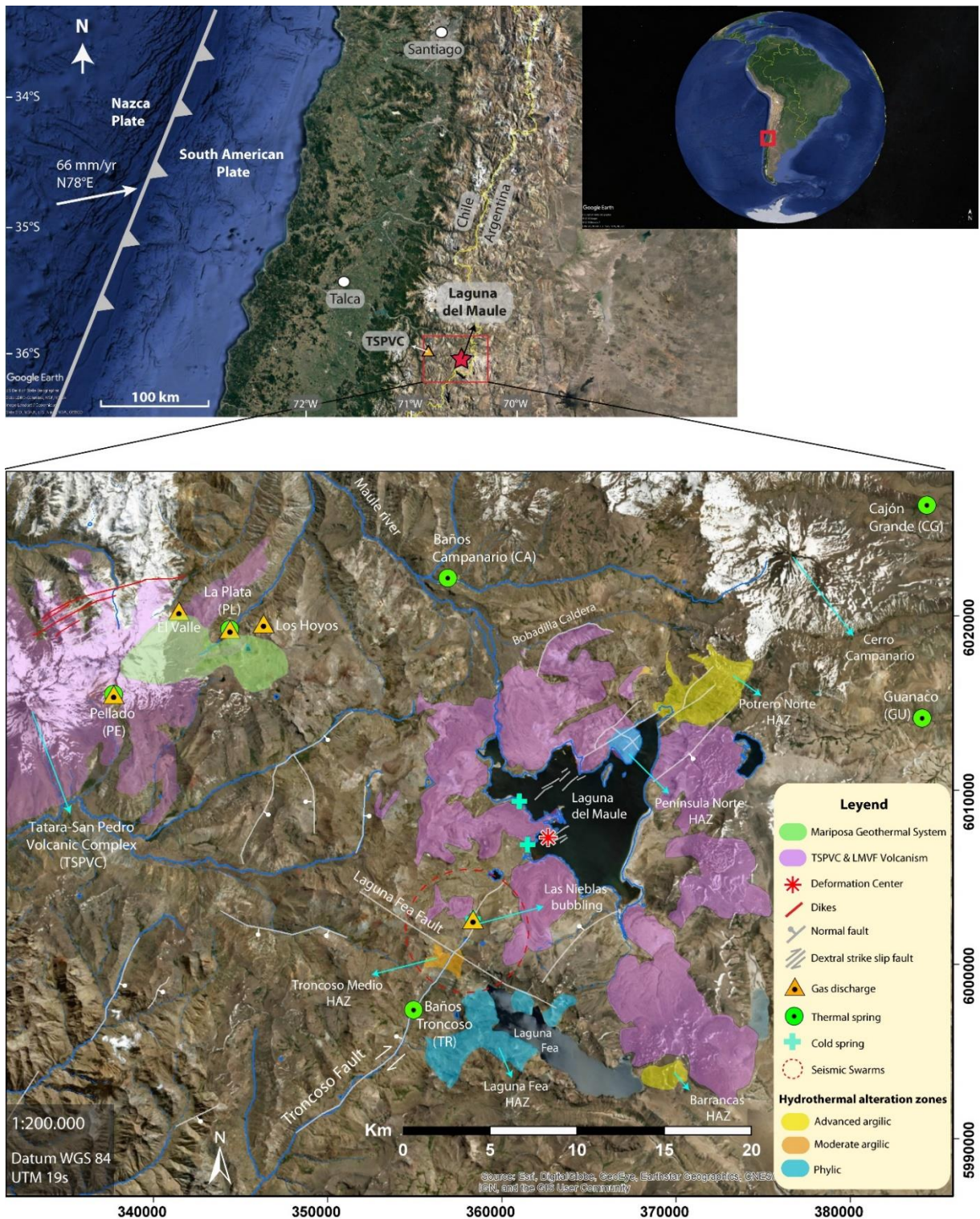


Figura 4.1 Map of the study area showing simplified geology of active volcanic centers (modified from Singer et al. (1997) for TSPVC and Hildreth et al. (2010) for LMVF), major mapped faults (modified from González & Vergara (1962), Muñoz & Niemeyer (1984), Peterson et al. (2016) and Cardona et al. (2018)), center of inflation (Feigl et al., 2014), location of surficial hydrothermal alteration zones, active thermal and cold springs, and gas discharges. Regional map indicate the Plate Convergence Vector (Angermann et al., 1999). Basemap is a Landsat image extracted from Google Earth.

Tabla 4.1 Alteration mineral assemblages and paleo-fluid conditions for surficial hydrothermal alteration zones of the study area. Mineral abbreviations from Whitney & Evans (2010), except for OxFe = Fe oxides; C/S = interlayered chlorite-smectite; I/S = interlayered illite-smectite; K/S = interlayered kaolinite-smectite. Host Rock unit abbreviations (from Hildreth et al., 2010): Alz = Andesite of Volcán La Zorra; Bar = Barrancas rhyolite dome; Camp = Campanario Formation; Igcb = Ignimbrites of Cajones de Bobadilla; Mvm = Mafic Volcán Munizaga; Vlf = Volcán Laguna Fea. Location (easting and northing) in UTM, WGS 84 - 19S.

Sample ID	Location Name	Easting / Northing	Alteration Mineralogy	Alteration Type	T°C / pH paleo-fluid	Textures	Host Rock unit / older age
CA-1	Campanario	357333 / 6022108	Qz-Ab-Ilt-Chl-OxFe	Phyllic	200-250 / 5-6	Veinlets; Replacement	Rio Damas / Jur sup
CA-2	Campanario	357462 / 6022189	Qz-Ab-Jrs-C/S-Cal-Ep	Propylitic	200-250 / 7-8	Veinlets; Replacement	Rio Damas / Jur sup
CA-3	Campanario	356908 / 6022192	Cal-Ar-Hl	Travertine	- / ~7	-	Active precipitation
PEN-1	Península Norte	367555 / 6012861	Qz-Ilt-OxFe	Phyllic	200-250 / 5-6	Disseminated in groundmass	Igcb / 950 ka
PEN-2	Península Norte	366397 / 6012931	Qz-R3 I/S-OxFe	Phyllic	150-200 / 5-6	Disseminated; Replacement	Igcb / 950 ka
PEN-3	Península Norte	366217 / 6012539	Qz-Ilt-OxFe	Phyllic	200-250 / 5-6	Disseminated; Replacement; Veinlets	Igcb / 950 ka
PON-1	Potrero Norte	368800 / 6014877	Qz-Jrs-Kln-Sme	Advanced Argilic	150 / 3-4	N65°E veins	Alz / 950 ka
PON-2	Potrero Norte	370900 / 6015426	Qz-R3 I/S-Py	Moderate Argilic	100-200 / 5-6	N65°E veins	Alz / 950 ka
PON-3	Potrero Norte	371533 / 6015205	Qz-Jrs-Kln-R1 I/S	Advanced Argilic	<200 / 3	Botroidal precipitates	Alz / 950 ka
PON-4	Potrero Norte	373689 / 6016754	Qz-Ilt-Kln	Advanced Argilic	200 / 3	Vuggy leached	Mvm / 898 ka
PON-5	Potrero Norte	373689 / 6016754	Native Sulfur	Advanced Argilic	113-160 / 1-2	Crystalline and fluid-flow	Mvm / 898 ka
LF-1	Laguna Fea	358716 / 5995933	Qz-Ilt-Jrs	Phyllic	200-250 / 4	Amygdales filling	Vlf / 1.3 Ma
LF-2	Laguna Fea	356325 / 5995277	Qz-Ilt-Chl-OxFe	Phyllic	200-250 / 5-6	Disseminated in groundmass	Camp / 6.1 Ma
TR-1	Troncoso Medio	357338 / 6000710	Qz-Ilt-I/S-K/S	Moderate Argilic	150-200 / 4-5	-	Camp / 6.1 Ma
TR-2	Troncoso Alto	358120 / 6001256	Hul	Sub Propylitic	<150-200 / 7-9	Disseminated; Veinlets	Camp / 6.1 Ma
TR-3	Troncoso Alto	358120 / 6001256	Stb-Mor-Cpt-Sme	Sub Propylitic	100-120 / 7-9	Disseminated; Replacement	Camp / 6.1 Ma
BA	Barrancas	-	Opl-Alu-Jrs-Sme	Advanced Argilic	<120 / 3	-	Bar / 11 ka

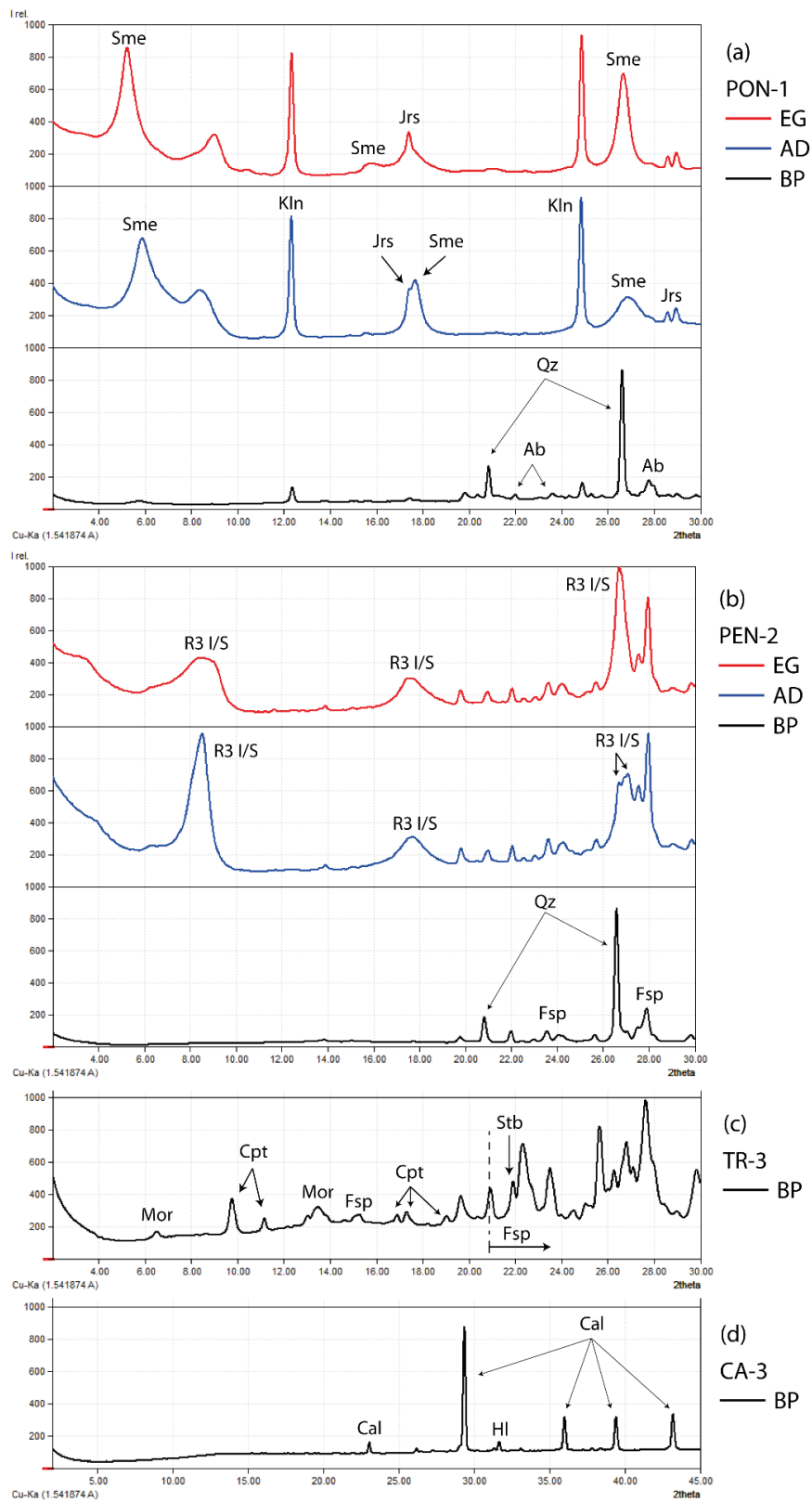


Figura 4.2 Representative XRD patterns from some samples of the study area. Black: bulk-rock powder; blue: air dried <2 μm fraction; red: <2 μm fraction after ethylene glycol solvation. Same mineral abbreviation used in Table 1. Location of each sample in its HAZ specified at Table 4.1 and showed in Fig. 4.1.

Tabla 4.2 Chemical and isotopic composition of sampled waters. Chemical composition of major ions in ppm, trace elements in ppb, $d^{13}C$ in ‰ (PDB), dD and $d^{18}O$ in ‰ (V-SMOW). EC: electrical conductivity in $\mu S/cm$; T° : Temperature in $^\circ C$; bdl = below detection limit. Location (easting and northing) in UTM, WGS-84 19S.

Sample ID	Location Name	Easting / Northing	Water Type	T°	EC	pH	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	HCO ₃
TRs	Troncoso brook	354949 / 5997424	Surficial	14.3	43.1	7	10.5	1.69	0.64	4.68	0.71	0.21	2.67	12.80
LdMsw	LM SW	361101 / 6009381	Surficial	15.3	212.1	7.23	12.8	20.9	2.16	12.8	4.63	35.9	11.8	33.90
LdMne	LM NE	366326 / 6012347	Surficial	21	212	7.64	12.5	25.0	2.18	13.1	3.57	33.4	29.0	33.59
CGs	Cajón Grande river	384106 / 6026467	Surficial	24.5	365	7.67	23.1	45.0	2.10	25.9	3.50	57.98	43.4	44.69
PEs	Pellado thaw	337710 / 6015493	Surficial	13	34.6	6.46	24.4	3.70	bdl	2.15	1.00	1.16	1.10	15.10
GUs	Guanaco river	384089 / 6014115	Surficial	18	262	7.49	19.5	7.23	bdl	38.3	3.16	2.38	59.7	58.78
BLN	Las Nieblas brook	358343 / 6002615	Cold Bubbling Spring	12.5	241	6.00	69	14.5	2.94	15.20	15.0	0.18	0.22	155.30
LdMsub1	SW LM shore	361008 / 6009359	Cold Spring	5.7	47.2	6.24	32	2.89	1.90	4.36	1.11	0.26	2.42	17.30
LdMsub2	SW LM shore 2	361469 / 6006873	Cold Bubbling Spring	14.8	74.3	6.00	47.0	5.42	2.42	3.10	2.17	3.07	3.44	28.40
TR	Baños Troncoso	354939 / 5997385	Hot Spring	32.2	3030	7.72	28	128	2.49	589.25	0.82	181	1482	9.20
CA	Baños Campanario	356908 / 6022192	Hot Bubbling Spring	52.6	34900	6.02	76	5125	330	1809	80.1	10691	621	501.30
CA-B	Baños Campanario (Benavente <i>et al.</i> , 2016)	356881 / 6022199	Hot Bubbling Spring	45.7	-	6.30	-	5335	340	1925	85	12061	508	517.00
CA-H	Baños Campanario (De Grys, 1965)	357125 / 6022615	Hot Bubbling Spring	52	-	6.28	73	5130	300	1960	92	10300	597	468.00
CG	Termas Cajón Grande	384412 / 6026372	Hot Spring	53.1	40900	6.44	110	10250	156	695	120	14114	1598	354.68
GU	Termas Guanaco	384136 / 6014144	Hot Spring	29.2	14200	6.80	23.3	2700	47.0	578	73.9	3216	2288	263.05
PE	Pellado	337709 / 6015507	Hot Mud Pool	89	1091	5.09	65.7	21.2	6.40	348	114	0.33	220	bdl
PL	La Plata	344394 / 6019244	Hot Mud Pool	92	782	5.04	175	46.3	19.2	231	141	0.59	305	bdl

Tabla 4.2 (continuación)

Sample ID	Location Name	Li [ppb]	B	As	Rb	Sr	Cs	d ¹³ C	C [ppm]	dD	d ¹⁸ O
TRs	Troncoso brook	0.63	2.48	0.66	0.39	18.70	bdl			-	-
LdMsw	LM SW	22.50	27.40	1.12	7.89	130.00	0.82	-2.39	8.35	-	-
LdMne	LM NE	23.94	28.81	12.97	8.34	138.50	0.88	-1.49	7.94	-84.99	-10.95
CGs	Cajón Grande river	8.12	25.89	1.08	6.36	147.98	0.59	-7.87	12.77	-99.00	-14.02
PEs	Pellado thaw	0.06	2.37	0.34	2.94	17.57	bdl	-12.51	6.25	-75.45	-10.20
GUs	Guanaco river	2.92	11.46	0.51	2.58	227.5	bdl	-5.89	13.19	-98.21	-13.81
BLN	Las Nieblas brook	0.76	1.74	2.57	5.46	94.30	bdl	-4.35	63.43	-	-
LdMsub1	SW LM shore	0.19	4.34	1.84	5.70	30.10	0.42	-14.75	6.57	-	-
LdMsub2	SW LM shore 2	2.24	5.23	5.21	6.06	24.80	0.32	-15.39	10.13	-94.08	-11.69
TR	Baños Troncoso	483	632	11.50	10.30	3574	9.60	-9.88	2.22	-	-
CA	Baños Campanario	7023	6434	132	1874	39650	742.0	-9.08	80.40	-	-
CA-B	Baños Campanario (Benavente <i>et al.</i> , 2016)	17000	3000	-	-	-	-	-	-	-101.00	-13.60
CA-H	Baños Campanario (De Gryz, 1965)	6500	9400	10.00	-	-	-	-	-	-	-
CG	Termas Cajón Grande	1449	3967	48.57	456.43	11421	145.0	-5.50	71.14	-108.85	-14.68
GU	Termas Guanaco	826	3370	78.88	101.42	8072	30.71	-12.08	54.41	-112.82	-15.39
PE	Pellado	0.30	1.25	0.70	14.68	1930	0.35	-15.32	6.78	-	-
PL	La Plata	27.88	1.25	1.05	28.21	1351	1.64	-14.80	2.02	-	-

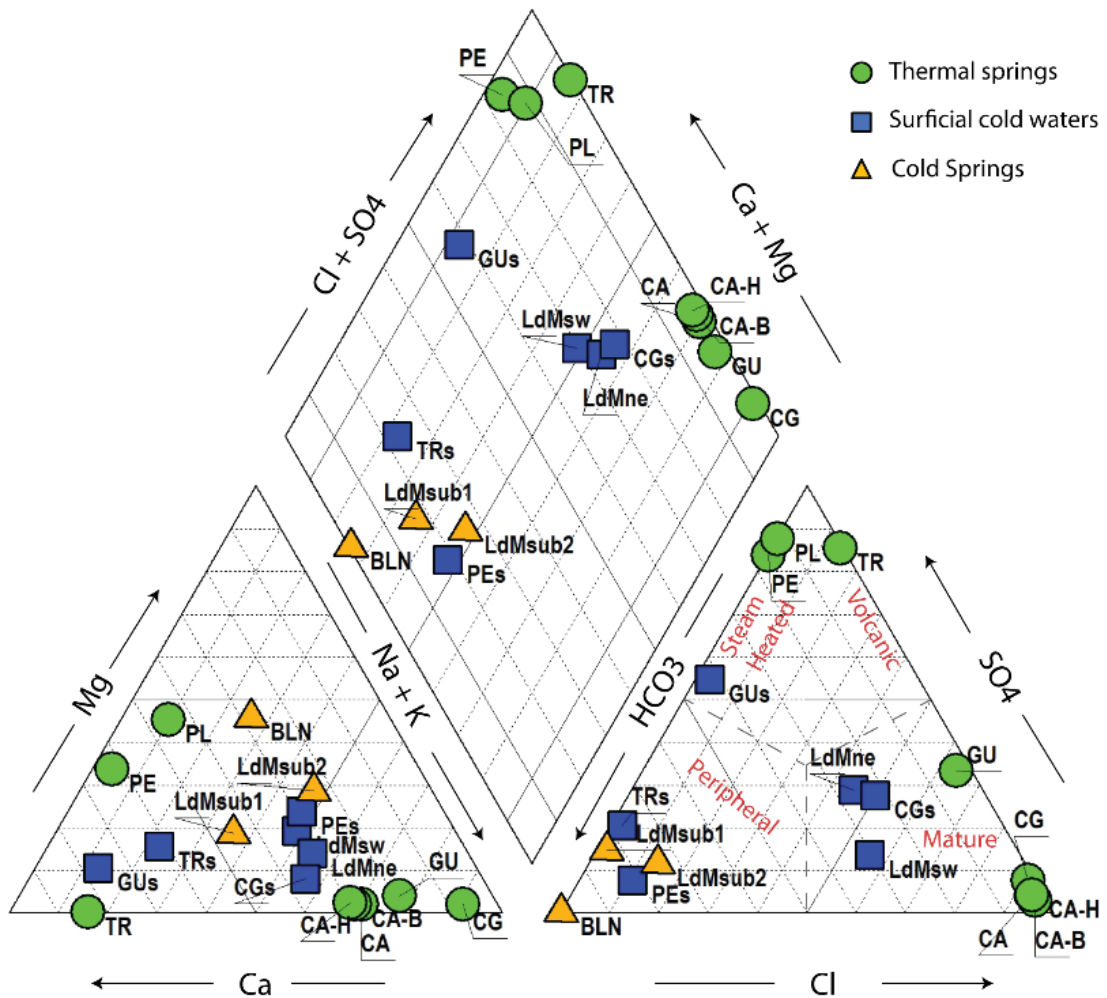


Figura 4.3 Piper diagram showing the relative major ion concentrations in meq/L from water samples of this study. Data points are labelled with sample ID specified in Table 4.2. Anions triangle also include geothermal water classification modified from Giggenbach (1988).

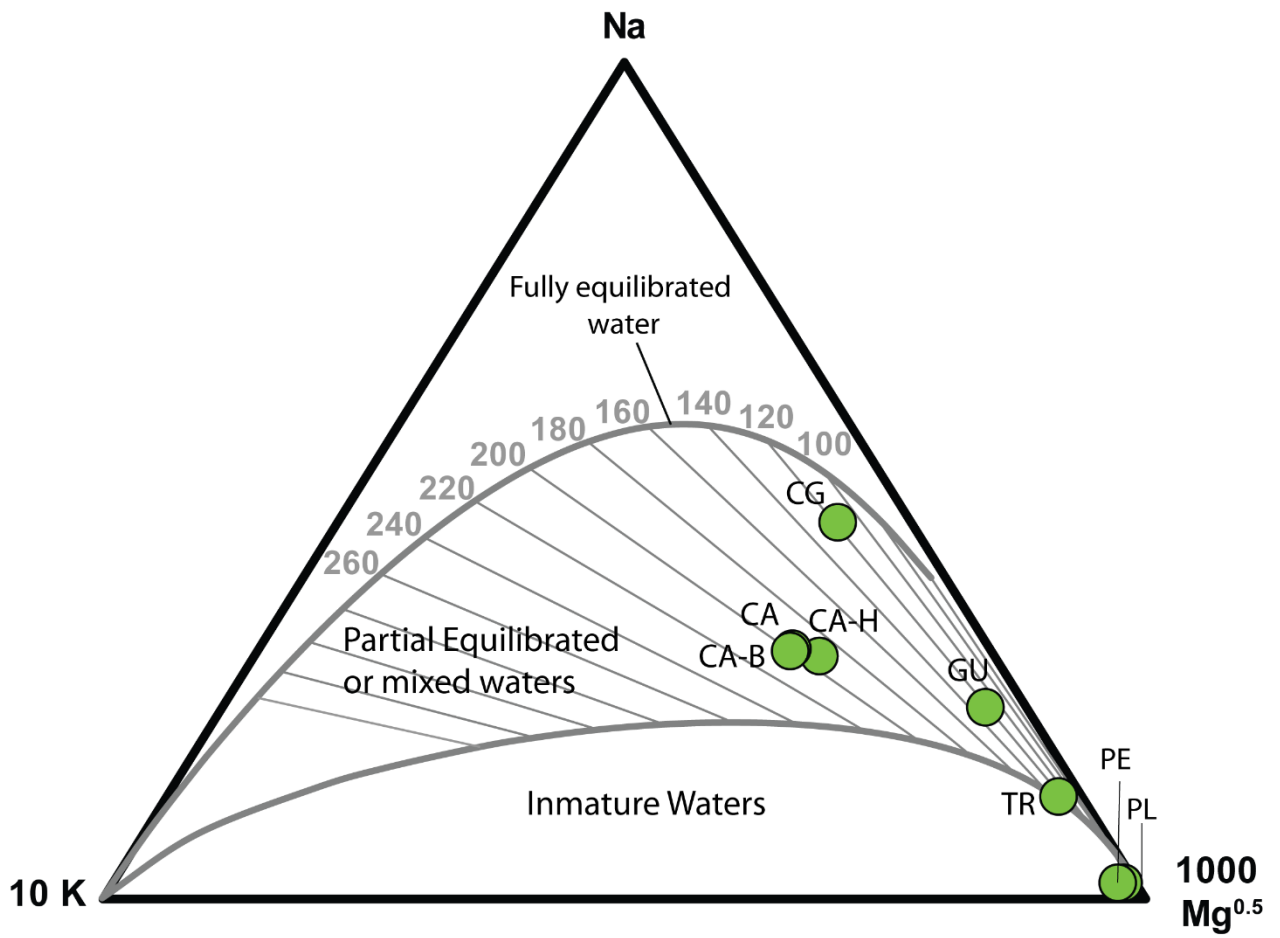


Figura 4.4 Ternary diagram of thermal springs, based on Na-K-Mg geothermometer from Giggenbach (1988).

Tabla 4.3 Estimated reservoir temperatures (in °C) from some silica and cation geothermometers for the sampled hot springs in the study area.

Sample ID	Silica Qz with maximum steam loss [Fournier 1977]	Silica Chalcedony [Fournier 1977]	Na-K [Fournier 1979]	Na-K-Mg [Giggenbach 1988]	Mean	Deviation
CA	120	190	190	195	173	35
CA-H	118	187	182	195	170	35
CA-B	-	-	189	195	192	4
CG	137	218	101	120	144	51
TR	81	128	113	120	110	20
GU	74	119	107	120	105	21
PE	114	180	348	-	214	120
PL	161	259	396	-	271	117

Tabla 4.4 Chemical composition of diffusive gas discharge in the study area. Concentration are in %mol. Location (easting and northing) in UTM, WGS-84 19S.

Sample ID	Location Name		Easting / Northing		Altitude (m a.s.l.)	Type	T° [°C]	
GLN	Las Nieblas		358349 / 6002585		2427	Cold diffuse discharge	20	
CH ₄	CO	Ar	O ₂	N ₂	He	H ₂	CO ₂	H ₂ S
0.0021	0.0001	0.0070	0.1433	2.3419	0.0022	0.0050	97.4966	0.0069

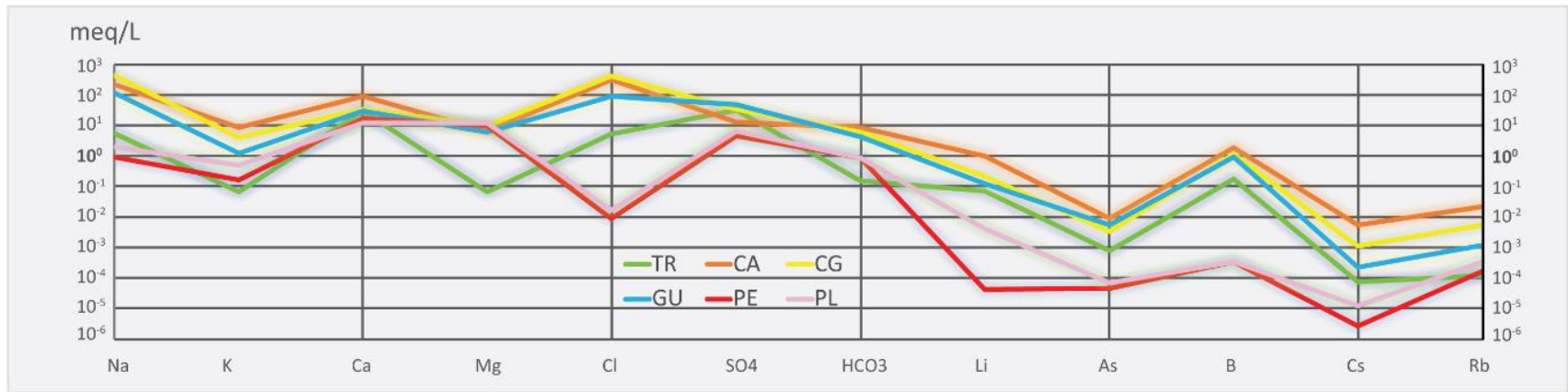


Figura 4.5 Schoeller diagram for major cations, anions and main trace elements of hot springs of the study area. Concentration in meq/L. Abbreviations: TR = Baños Troncoso; CA = Baños Campanario; CG = Cajón Grande; GU = Guanaco; PE = Pellado; PL = La Plata.

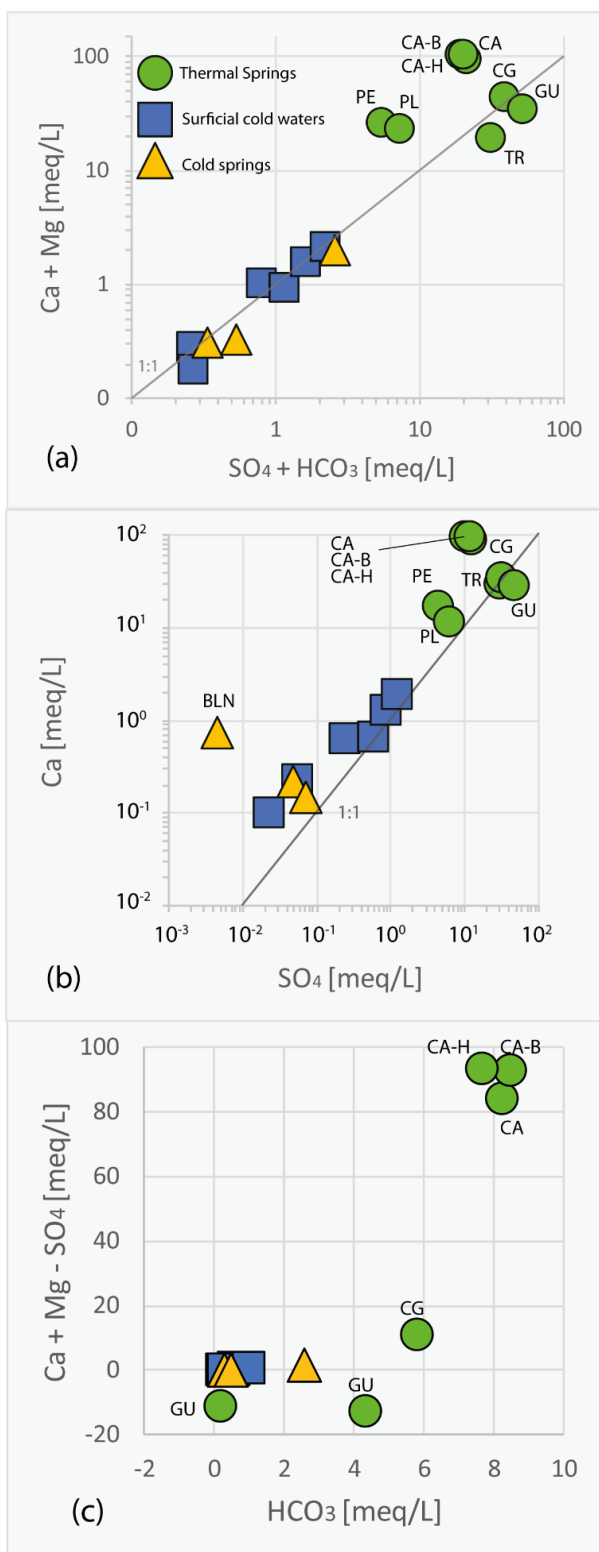


Figura 4.6 Binary diagrams of Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and HCO_3^- ions, showing water-rock interaction processes: a) dissolution of evaporitic-sulphates + carbonates; b) dissolution of evaporitic-sulphates (e.g. gypsum, anhydrite) c) dissolution of carbonates (calcite, dolomite). The 1:1 line is also plotted in each graphic. All concentrations in meq/L.

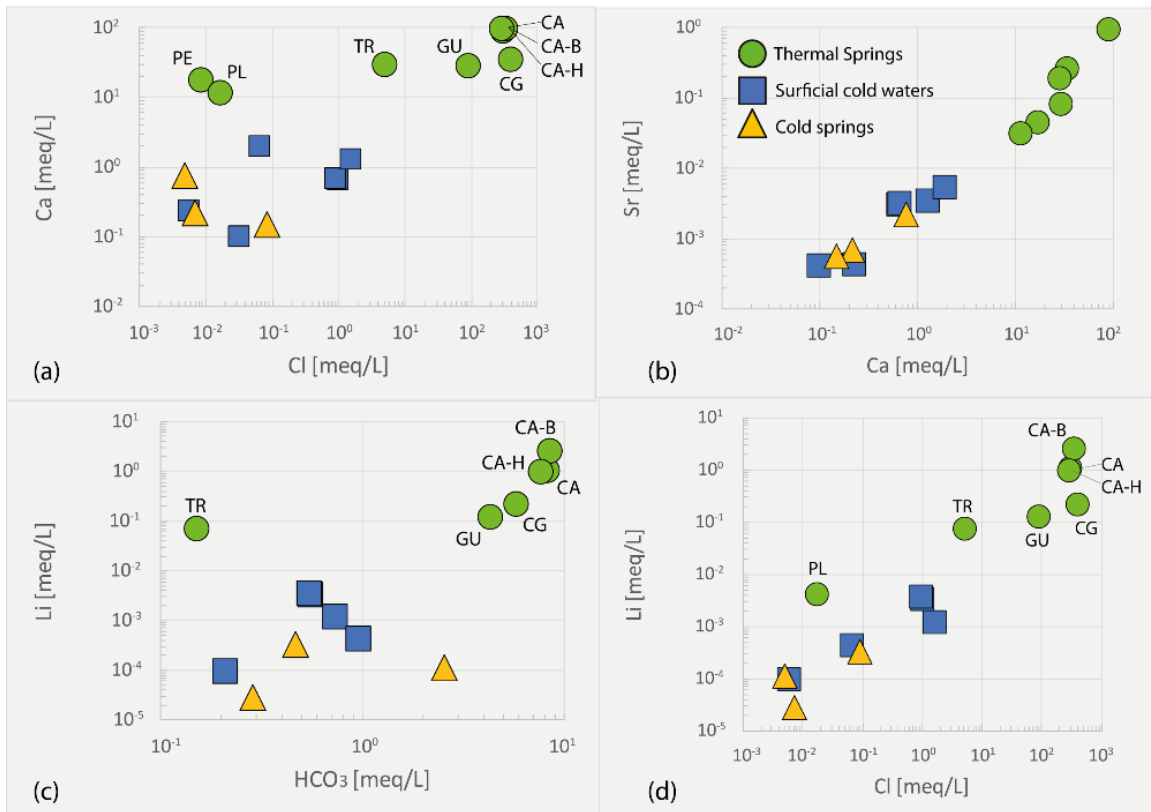


Figura 4.7 Binary diagrams of different ions (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , HCO_3^- and Cl^-) showing their relationships for water samples in the study area. Legend is reported in (b).

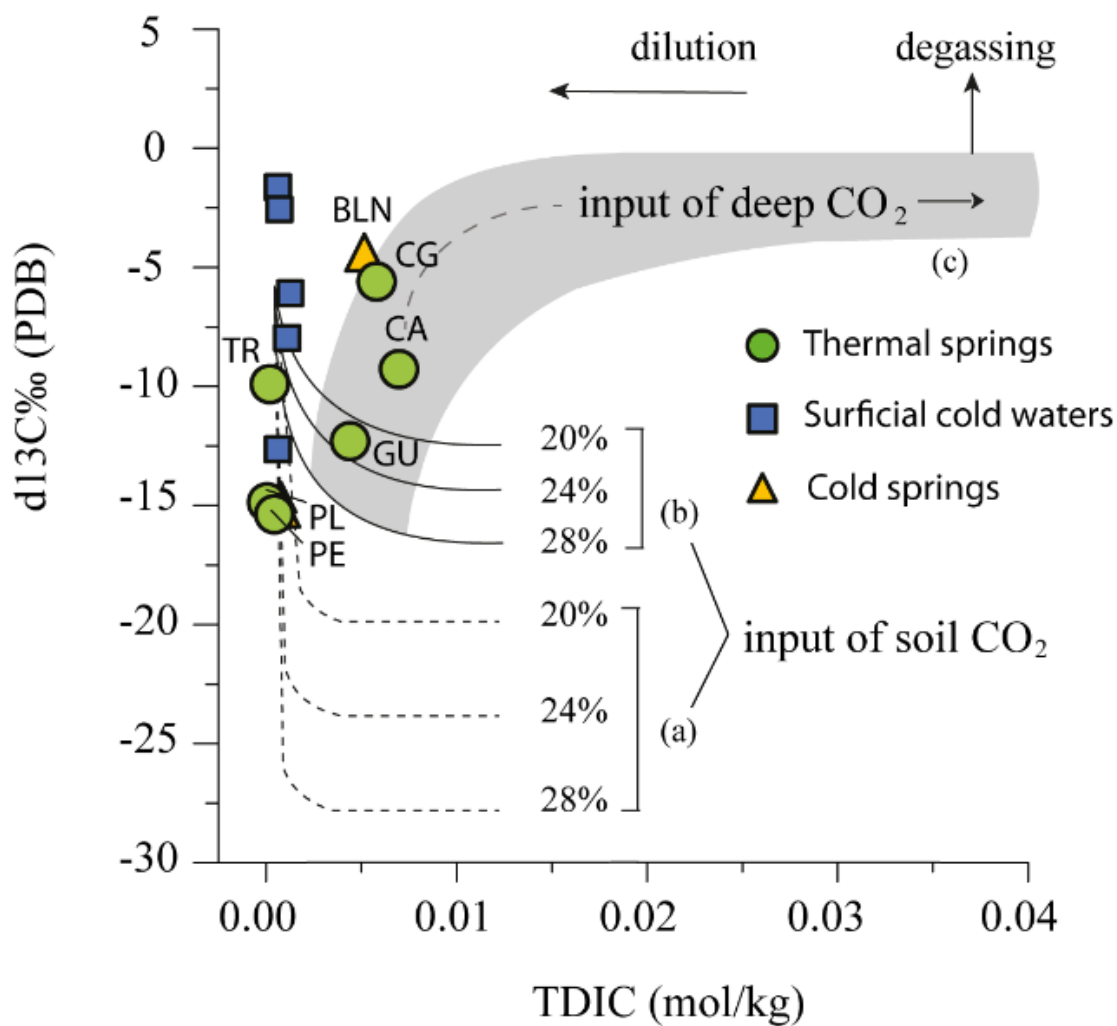


Figura 4.8 TDIC (total dissolved inorganic carbon) vs $d^{13}C_{TDIC}$ diagram, modified from Frondini et al. (2009). (a) curves represent dissolution of soil CO₂ deriving from oxidation of organic matter and root respiration; (b) dissolution of soil CO₂ and equilibrium with calcite; (c) influx of deeply derived CO₂ (isotopic signatures emitted from active volcanoes and geothermal fields (Chiodini et al., 2004)) and equilibrium with calcite.

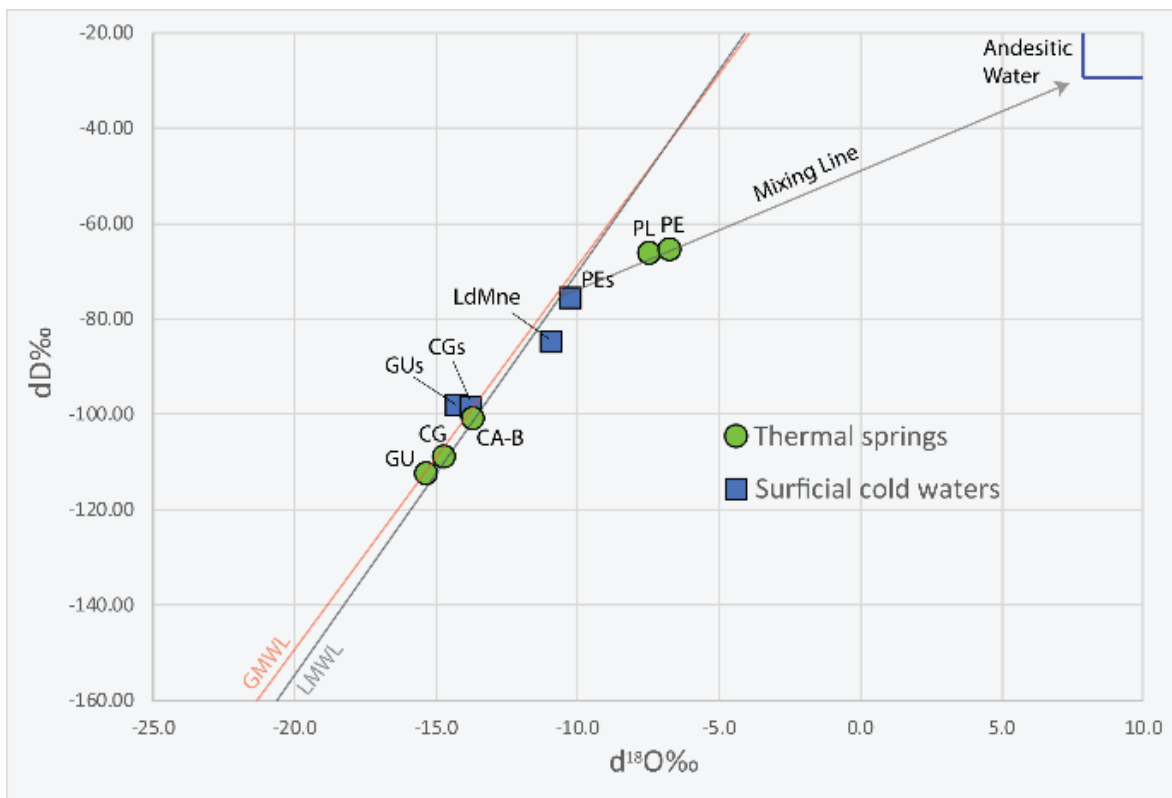


Figura 4.9 dD ‰ (VSMOW) vs $d^{18}O$ ‰ (VSMOW) diagram. The global meteoric water line (GMWL) and Andesitic waters are reported, and the local meteoric water line (LMWL) is from Hoke et al. (2013).

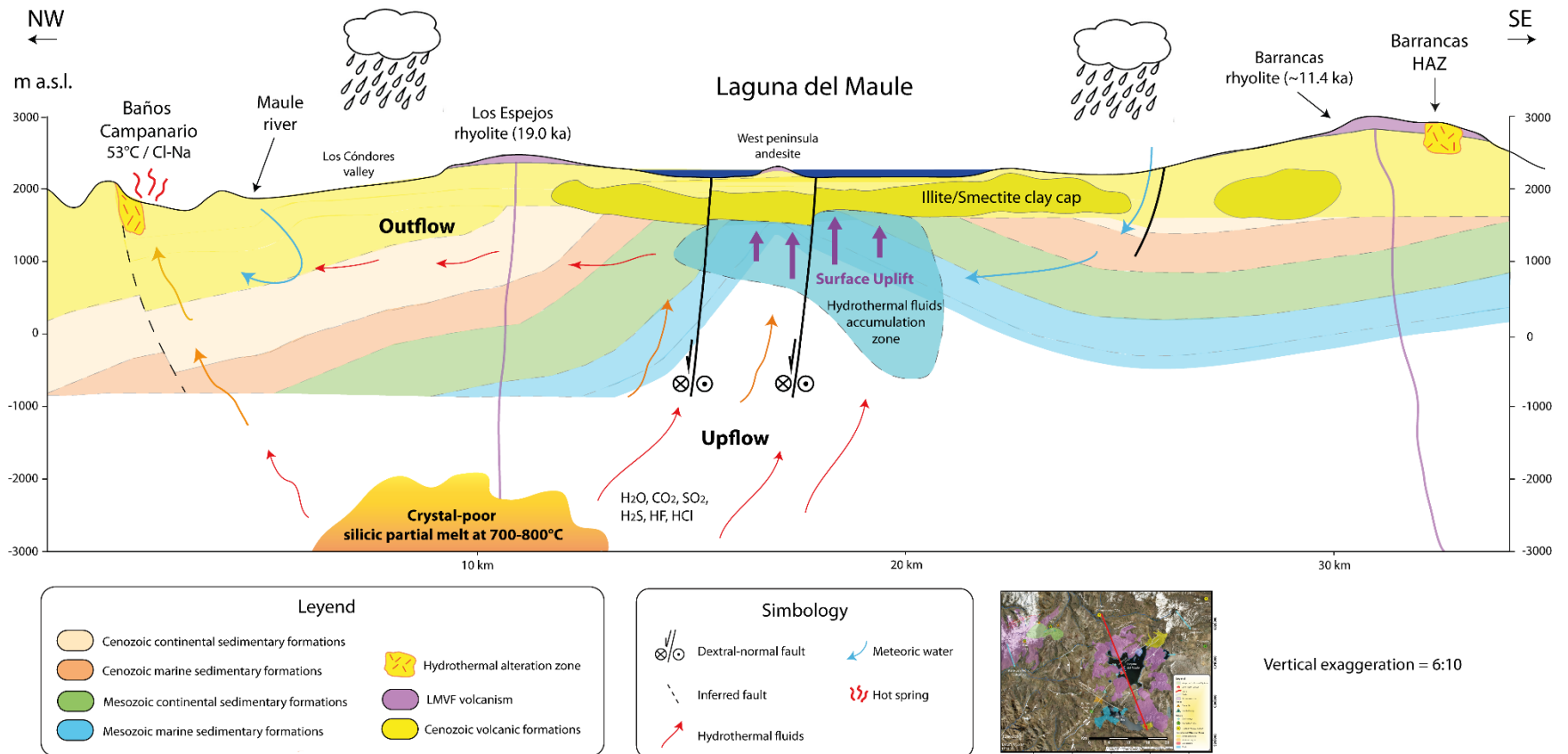


Figura 4.10 Conceptual model of Laguna del Maule hydrothermal system. Location of the clay-cap, partial melt, and the hydrothermal fluids accumulation zone are based from low resistivity bodies from MT measurements made by Cordell et al. (2018), and low-density contrasts identified by Miller et al. (2017a, b). Simplified geology and structures modified from Muñoz & Niemeyer (1984) and Andersen et al. (2017). Location of faults at the bottom of the lake after Peterson et al. (2016), modified by Miller et al. (2017b).

5 Influencia de la composición del magma como fuente de calor en el desarrollo de sistemas geotérmicos

5.1 Generalidades y antecedentes

Con el fin de determinar si la composición del magma como fuente de calor genera alguna diferencia en el desarrollo del sistema geotérmico asociado, tanto en sus características físicas como químicas, se compara el sistema geotermal Laguna del Maule anteriormente caracterizado, con algunos sistemas geotermales en Chile y el mundo. Estos sistemas fueron elegidos por tener características relevantes al momento de comparar y aislar la composición de la fuente de calor como un factor influyente (o no) en las diferencias observadas.

Es importante mencionar que esta es una comparación de carácter general, solo con el objetivo de elevar la discusión inicial de este trabajo a una mayor escala, que se espera que sea enriquecida en el futuro con un mayor número de investigaciones geológicas, geofísicas y geoquímicas que aborden este problema propuesto.

Hay relativamente pocos trabajos que han abordado este tema previamente. Wohletz & Heiken (1992) proponen la idea de que los sistemas geotermales asociados a volcanismo silícico representan un recurso geotérmico de mayor T° y/o entalpía, ya que las cámaras magmáticas ácidas se emplazan de manera más somera, por lo que estarían más cercanas al reservorio geotermal, otorgándole una mayor T° a este.

En base a esto, Stelling *et al.* (2016) analizan estadísticamente la correlación entre distintas características geológicas, físicas y químicas, con la potencia instalada en distintas plantas geotermales del mundo. Sus resultados muestran que la composición del magma no tiene una correlación evidente, pero sí notaron que aproximadamente un 60% de los sistemas geotermales con producción energética asociado a complejos volcánicos en ambientes de subducción están asociados a calderas. Además, estadísticamente tienen mucho mayor potencia en su recurso geotérmico, más aún si estas son calderas formadas en el Pleistoceno, como sería el caso de la Laguna del Maule. Kolstad & McGetchin (1978) y Wohletz & Heiken (1992) sugieren que esto puede deberse a que las calderas generalmente están asociadas a grandes volúmenes de magmatismo silícico sin erupcionar, siendo capaces de liberar grandes cantidades de calor por millones de años después de su última actividad eruptiva.

Por otro lado, Giggenbach (1995) analiza la química de fluidos de distintos pozos geotermales de la Taupo Volcanic Zone (TVZ), Nueva Zelanda, una zona de campos geotérmicos asociados a calderas riolíticas, que gradan a estratovolcanes andesíticos hacia su periferia. Este trabajo da cuenta de que las razones de CO_2/Cl , B/Cl , Li/Cs , y los contenidos de gas son mayores en los sistemas geotermales asociados a volcanismo andesítico con respecto a los de calderas riolíticas, evidenciando una huella química debida a la composición del magma como fuente de calor de cada sistema geotermal, mostrando que estos fluidos hidrotermales se diferencian químicamente de distinta manera, influenciados a su vez por la configuración tectónica asociada a cada sistema magmático.

Finalmente, Bégué *et al.* (2017) realizaron un estudio y comparación de volátiles (H_2O , Cl, B) contenidos en inclusiones fundidas en magmas riolíticos y andesíticos en la TVZ, para ver la contribución magmática a los sistemas geotermales asociados. Observaron que las razones B/Cl son menores en los fluidos geotermales asociados a magmatismo riolítico con respecto al andesítico. Esto se explicaría porque los volátiles derivados de magmas más ácidos tienen mayores contenidos en Cl. Así, el rango de concentraciones de estos iones encontrados en un fluido geotermal puede darnos pistas del estado y composición del magma parental, y *viceversa*.

5.2 Sistemas geotermales Laguna del Maule y Mariposa

El sistema geotermal Mariposa (MGS) está calentado por una fuente magmática profunda (8 km) asociada al Complejo Volcánico Tatara – San Pedro, de composición principalmente andesítica (Hickson *et al.*, 2011; Singer *et al.*, 1997). Está ubicado en una zona localmente extensiva, dominada por fallas dextrales y normales de orientación preferentemente NE-SW (González & Vergara, 1962; Hickson *et al.*, 2011; Muñoz & Niemeyer, 1984).

En este se identifica una zona de *upflow* rodeada por cuatro manifestaciones hidrotermales gaseosas en su límite, dos de ellas también acompañadas por aguas termales, las cuales presentan características químicas con influencia magmática e hidrotermal, e indican T° en subsuperficie de 200 a 300°C (Hickson *et al.*, 2011).

Por lo tanto, las principales diferencias del MGS con respecto al sistema geotermal Laguna del Maule, es que el MGS presenta un(a):

- (i) Fuente de calor magmática de composición más básica.
- (ii) Fuente de calor magmática más profunda.
- (iii) Mayor número de manifestaciones hidrotermales cercanas al sistema.

- (iv) Alteraciones hidrotermales superficiales principalmente ácidas.
- (v) T° del reservorio mayor (estimadas y medidas).

Por otro lado, no se observan las diferencias químicas que notaron Bégúe *et al.* (2017) ni Giggenbach (1995) mencionados anteriormente para sistemas riolíticos vs andesíticos, lo cual no es concluyente porque probablemente se deba a la baja cantidad de manifestaciones hidrotermales a comparar.

5.3 Otros sistemas geotermales de Los Andes de Chile

El sistema geotermal **Tolhuaca**, en la ZVS, está asociado al estratovolcán del mismo nombre, con una composición principalmente andesítica, y estructuras locales correspondientes a fallas normales de orientación NE-SW. Este sistema presenta numerosas manifestaciones hidrotermales superficiales, las que generan zonas de alteración hidrotermal principalmente argílica-ácida. Presenta un reservorio geotermal a 1,5 km de profundidad, con T° de hasta 300°C (Figuras 5.1 y 5.3, Tabla 5.1) (Melosh *et al.*, 2010, 2012; Sánchez-Alfaro *et al.*, 2016).

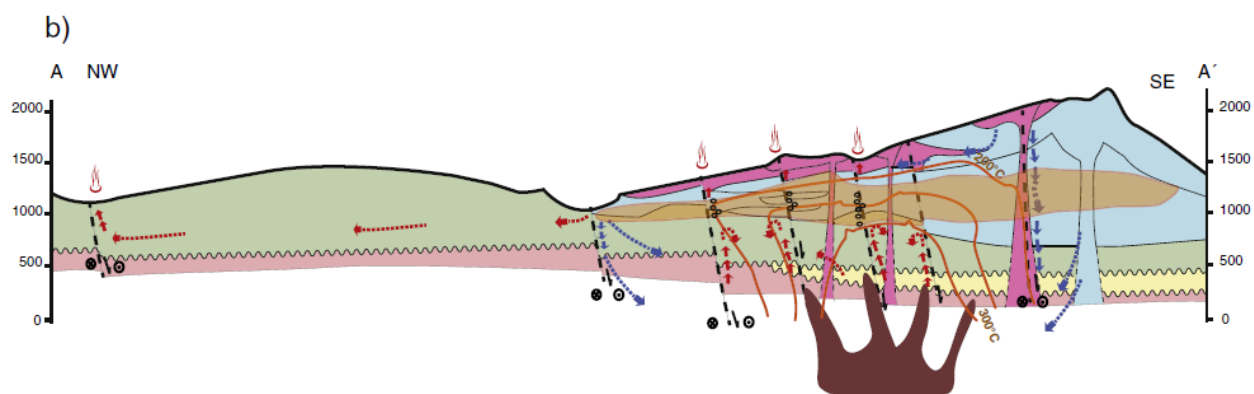


Figura 5.1 Modelo conceptual del sistema geotermal Tolhuaca (Sánchez-Alfaro et al., 2016). En este se observan numerosas manifestaciones hidrotermales superficiales, provenientes de aguas meteóricas infiltradas y calentadas por una fuente de calor magmática asociada al estratovolcán basáltico-andesítico Tolhuaca. La circulación de los fluidos en subsuperficie se ve facilitada por zonas de alta permeabilidad secundaria dada la actividad de distintas fallas de rumbo y normales que dan origen a las zonas de upflow y outflow del sistema.

Por otro lado, el sistema geotermal **Tinguiririca**, asociado al estratovolcán del mismo nombre (Figura 5.3), de productos principalmente basálticos a andesíticos, está ubicado en una zona con estructuras de orientación preferentemente NNE. Presenta numerosas manifestaciones hidrotermales superficiales. Se ha estimado y medido una T° del reservorio entre 230 a 300°C (Vázquez *et al.*, 2014).

A groso modo se puede notar que ambos sistemas recién mencionados son similares entre ellos y con el MGS tanto en la composición del magma, como en su sistema estructural, y características de las alteraciones y manifestaciones hidrotermales superficiales, y a su vez diferentes al sistema de la Laguna del Maule caracterizado en el capítulo 4 de este trabajo. Eso hace notar que posiblemente el tipo de magma que calienta a cada sistema geotermal tenga una influencia en los componentes mencionados.

Finalmente, el sistema geotermal **Cerro Pabellón**, ubicado en el norte de Los Andes de Chile (Figuras 5.2 y 5.3), se encuentra en un régimen localmente extensivo conformado por un sistema de fallas normales de orientación NW, emplazado sobre formaciones volcánicas de composición principalmente ácidas (Maza *et al.*, 2018, y referencias incluidas). Presenta una capa-sello gruesa y extensa, y la única manifestación hidrotermal observada son dos fumarolas en el volcán Cerro Apacheta a pocos km, conformando un sistema geotermal ciego (Figura 5.2) (Maza *et al.*, 2018). Su reservorio geotermal se encuentra de 500 a 2000 m de profundidad, con T° de 200 a 250 °C (Figura 5.2 y Tabla 5.1) (Maza *et al.*, 2018). Así, este sistema se parece en gran medida a la Laguna del Maule, en cuanto a la composición ácida de los productos volcánicos en superficie, el régimen extensivo local, y la baja cantidad de manifestaciones hidrotermales superficiales activas. Esta similitud parcial es otra evidencia de que el tipo de magma asociado a cada sistema geotermal puede estar influenciando algunas de las características de sus componentes.

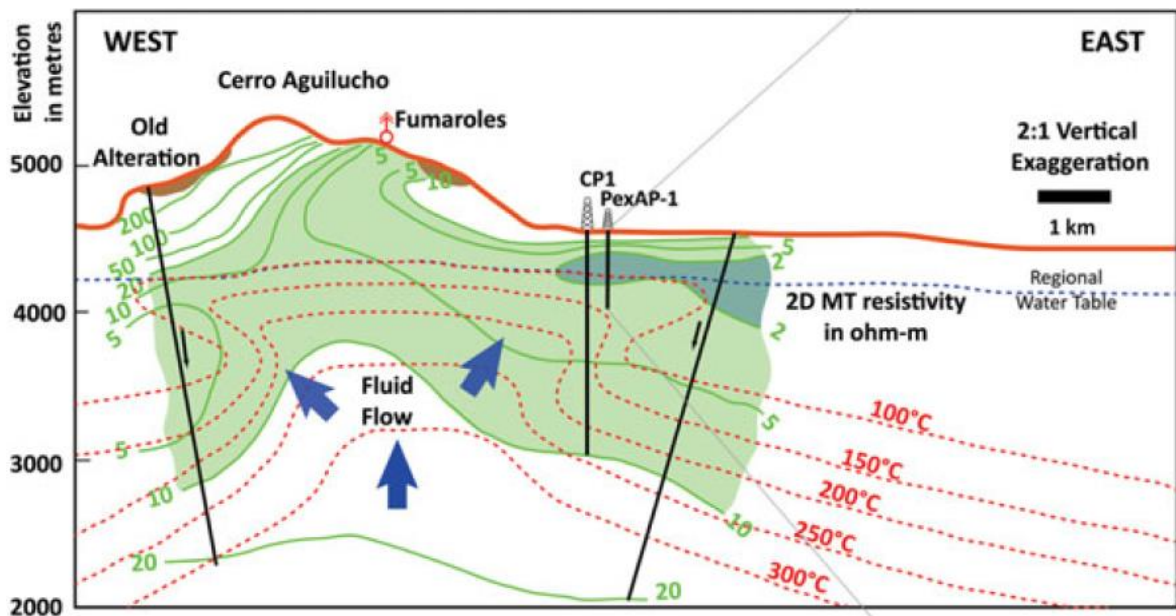


Figura 5.2 Modelo conceptual del sistema geotermal Cerro Pabellón (Maza *et al.*, 2018). En verde se muestra la zona de alta conductividad eléctrica interpretada como una capa impermeable de esmectita hidrotermal.



Figura 5.3 Ubicación de los sistemas geotermales comparados en este trabajo. Imagen satelital Landsat extraída de Google Earth.

5.4 Sistemas geotermales del mundo

Campi Flegrei, Italia, es un sistema con algunas características similares a la Laguna del Maule: corresponde a una caldera con alzamiento superficial durante más de 2000 años, con una última erupción hace casi 500 años, una configuración extensional dada por fallas normales, y una fuente magmática a ~ 6 km de profundidad. Se sugiere que su deformación está dada por inyección de fluidos hidrotermales o reacciones de decarbonatación provenientes de la exsolución de volátiles de una cámara magmática, los cuales ejercen presión a una capa rocosa de alta resistencia y baja permeabilidad, generando la ruptura episódica de minerales hidrotermales que sellan las fracturas, lo que produce sismicidad, y por último alzamiento superficial (Bodnar *et al.*, 2007; De Siena *et al.*, 2017; Lima *et al.*, 2009; Troise *et al.*, 2019; Vanorio & Kanitpanyacharoen, 2015). Por lo tanto, según estos estudios los desplazamientos verticales en este sistema están dados por procesos que combinan tanto la presencia de magma como el movimiento de fluidos

hidrotermales, pero el magma no necesariamente requiere ser una intrusión reciente ni somera.

En la misma línea, Troise *et al.* (2019) y otros autores (Newhall & Dzurisin, 1988, Acocella *et al.*, 2015) discuten que muchos episodios de deformación en calderas no están seguidos, a corto/mediano plazo, por erupciones. Por lo tanto, existen varios estudios de casos similares a lo que está ocurriendo en la Laguna del Maule, que podría sugerir que la deformación observada en este no se debe exclusivamente a intrusiones magmáticas, ni a una erupción inminente.

El campo volcánico de **Yellowstone**, EE.UU., es otro sistema de caldera con magmatismo silícico, en un ambiente regionalmente extensivo, con deformación vertical en superficie, e intenso desarrollo de actividad geotermal, evidenciado por numerosas termas, fumarolas, geiseres, entre otros (Figura 5.4). Las características físicas y químicas de los fluidos de este sistema muestran una enorme variabilidad, haciendo muy difícil identificar rasgos propios de este campo (Hurwitz & Lowestern, 2014).

Numerosos modelos conceptuales y numéricos, a partir de estudios geológicos y geofísicos, han propuesto que los ciclos de levantamiento/subsidencia en la caldera de Yellowstone se deben a migraciones cíclicas y dinámicas de fluidos subterráneos, los que generarían los cambios de presiones y volúmenes necesarios (Hurwitz & Lowestern, 2014, y referencias incluidas). A pesar de esto, aún es tema de debate si estos fluidos son magmáticos, hidrotermales, y/o una interacción de ambos. La relación entre los patrones sísmicos y de deformación de este sistema sugieren que estarían dados por la migración radial de fluidos hidrotermales hacia la periferia de la caldera, a través de zonas de fracturas preexistentes, debido a la ruptura frágil y episódica del sistema hidrotermal, que sella fracturas por procesos de precipitación mineral (Waite & Smith, 2002).

Por otro lado, la zona central del **Taupo Volcanic Zone** (TVZ), Nueva Zelanda, se caracteriza por tener calderas con volcanismo riolítico activo, emplazada en un sistema extensivo de rift activo con fallas normales de orientación NE, con un cambio a estratovolcanes andesíticos alejándose de la zona central, ocurriendo más de 20 campos geotérmicos de alta T° (>250°C) (Rowland & Sibson, 2004). Estas calderas estarían asociadas a múltiples reservorios magmáticos silícicos, discretos y de gran volumen, ubicados a profundidades <5 km (Bégué *et al.*, 2014; Gualda *et al.*, 2018).

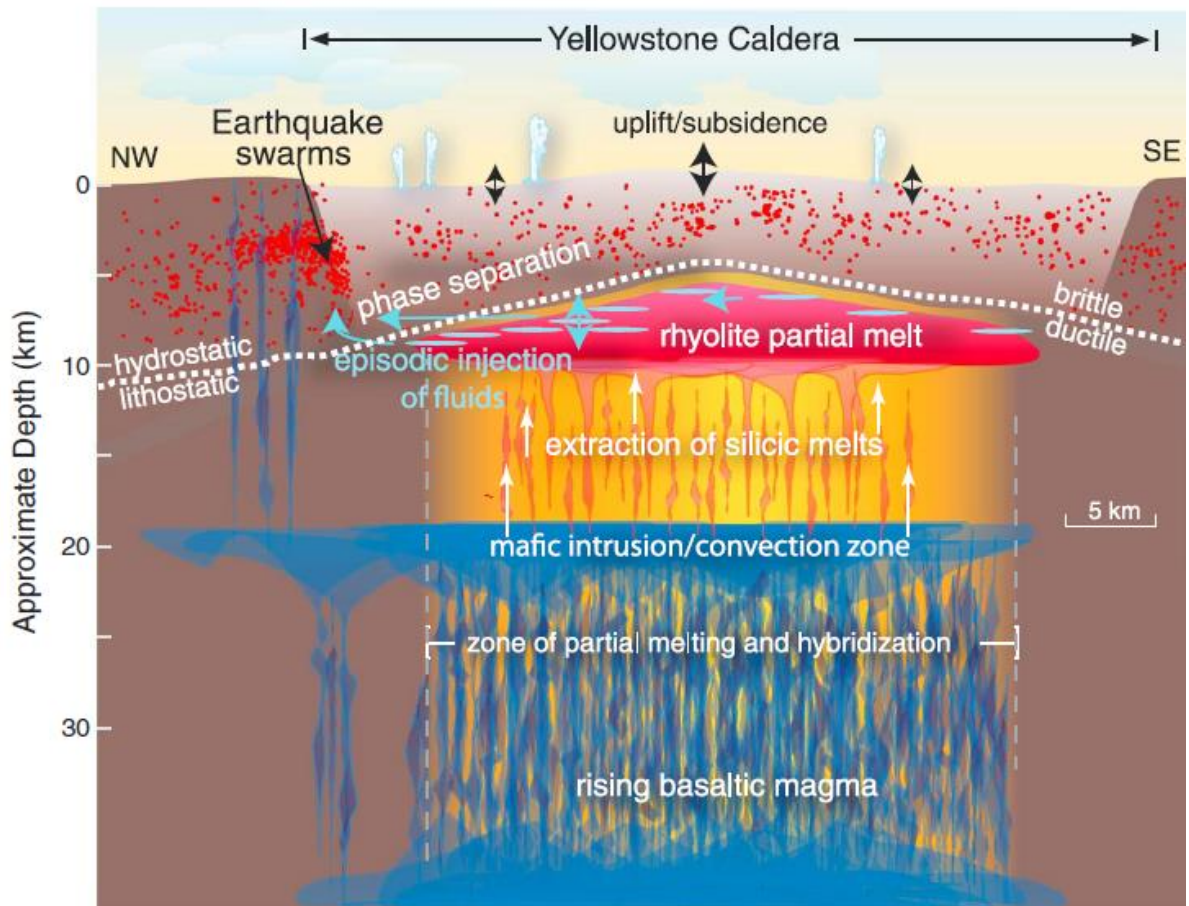


Figura 5.4 Modelo esquemático del sistema magmático e hidrotermal de la caldera de Yellowstone (Hurwitz & Lowestern, 2014). Se muestra la exsolución de volátiles magmáticos debido a la cristalización de magma silíceo y/o a intrusiones basálticas, y la hipotética relación entre enjambres sísmicos en los márgenes de la caldera. Los fluidos acuosos se acumulan a presiones litosféricas en el régimen dúctil, y estos son inyectados episódicamente bajo grandes esfuerzos al régimen frágil, donde la presión de fluidos generalmente es mucho menor. La creciente presión de los fluidos al régimen frágil genera los sismos, donde el movimiento de estos fluidos facilita la subsidencia en la caldera.

Como se comentó anteriormente, estudios de Giggenbach (1995) y Bégué et al. (2017) lograron identificar una diferencia en la química de los fluidos geotermales asociados a los campos volcánicos riolíticos vs los andesíticos de la TVZ. Observaron mayor concentración de Cl en los primeros, debido a que los fluidos exsuelto de estos tienden a ser hipersalinos; y que la concentración de algunos elementos traza, como Li, B y Cs, se ven controlados por la interacción agua-roca con litologías más ácidas vs intermedias. Finalmente concluyen que hay una estrecha relación entre el fluido parental (exsolución de volátiles del magma) y el fluido geotermal, que depende a su vez del estado de enfriamiento del magma.

5.5 Comentarios finales

En la Tabla 5.1 se resumen las principales diferencias y similitudes entre los distintos sistemas geotermales comparados. Se observa que la mayoría de los sistemas analizados comparten cinemáticas estructurales locales extensivas, profundidades del reservorio geotermal entre 1 y 2 km, y T° entre 200 y 300°C, pasando a ser rasgos que favorecen y caracterizan a los sistemas geotermales en general. Las litologías del reservorio varían ampliamente, sin observarse una correlación evidente.

La profundidad del magma como fuente de calor de los sistemas geotermales analizados aparentemente se correlaciona con la composición de este mismo, siendo los más básicos los que se emplazan más profundo, y *viceversa*, como es esperable por procesos de diferenciación magmática. Como se mencionó anteriormente, Wohletz & Heiken (1992) han propuesto que esta diferencia podría generar una tendencia a que los sistemas geotermales asociados a magmas ácidos tengan mayores T° , ya que estarían emplazados a menor profundidad, es decir, más cercanos al reservorio. Pero Stelling *et al.* (2016) han mostrado que no se observa una correlación estadística evidente en los sistemas conocidos en el mundo, como se puede ver también en la Tabla 5.1.

Por lo tanto, a pesar de que existan ciertas correlaciones, no es claro que la composición de la fuente de calor sea un factor preponderante en el desarrollo del sistema geotermal asociado. Parece ser que la característica más influyente es la configuración geométrica de los distintos factores locales, dependientes unos de otros, tales como la geometría específica de las estructuras que controlan la circulación de los fluidos en subsuperficie, junto a la litología involucrada en el emplazamiento tanto de estas estructuras como del reservorio. Esta interrelación es estrecha y compleja, y no permite aislar un factor que sea más preponderante que otro al momento de analizar cómo incidirán estos en las características físicas y químicas de un sistema geotermal.

En esta misma línea, los campos volcánicos de gran área, como es el caso, por ejemplo, de las calderas de Yellowstone, TVZ, y Laguna del Maule, generan extensas zonas de volcanismo, y, por tanto, campos geotermales amplios y dispersos. La geometría de estos puede corresponder a una característica propia de estos sistemas comparados con los relacionados a estratovolcanes de composición intermedia, que suelen concentrar un área restringida y específica de área geotermal y manifestaciones hidrotermales.

Finalmente, a pesar de que la composición de la fuente de calor magmática sí sea un factor influyente en la física y química del sistema geotermal asociado, no permite generar evidencias suficientes por sí solo para caracterizar ni modelar el sistema de manera concluyente.

Tabla 5.1 Comparación de distintas características de algunos sistemas geotermales en Chile y el mundo. Los colores de las celdas agrupan la composición del magma como fuente de calor de los sistemas analizados. Los campos sin datos no han sido determinados con precisión en las publicaciones existentes.

		Características del sistema geotermal							
		Composición del magma fuente-calor	Morfología volcánica	Profundidad del magma [km]	Litología del reservorio	Orientación y cinemática estructural	Profundidad reservorio [km]	T° reservorio [°C] (estimada y/o medida)	N° de termas y descargas gaseosas superficiales
Sistema Geotermal	Laguna del Maule (Hildreth <i>et al.</i> , 2010)	ácida	caldera	4 - 5	sedimentaria	NE - dextral normal	1 - 2	100 - 200	bajo
	Cerro Pabellón (Maza <i>et al.</i> , 2018)	-	-	-	volcánica ácida	NW - normal	0,5 - 2	200 - 250	bajo
	Yellowstone (Hurwitz & Lowestern, 2014)	ácida	caldera	6 - 10	variada	extensión regional	1 - 4	100 - 370	muy alto
	Taupo Volcanic Zone (Rowland & Sibson, 2004)	ácida	caldera	~4	volcánica variada	NE - normal	1 - 2	240 - 330	muy alto
	Campi Flegrei (Troise <i>et al.</i> , 2019; Lima <i>et al.</i> , 2009)	intermedia	caldera	~6 - 8	volcánica	NE + NW normal	~1,5	320 - 350	muy alto
	Mariposa (Hickson <i>et al.</i> , 2011)	intermedia	estratovolcán	~8	volcánica-sedimentaria	NE - normal	1 - 2	200 - 300	moderado
	Tolhuaca (Melosh <i>et al.</i> , 2010, 2012; Sánchez-Alfaro <i>et al.</i> , 2016)	básica - intermedia	estratovolcán	~3	volcánica intermedia	NE - normal	~1,5	200 - 300	alto
	Tinguiririca (Vázquez <i>et al.</i> , 2014)	básica - intermedia	estratovolcán	-	Volcánica intermedia	NNE	-	230 - 300	alto

6 Conclusiones y observaciones finales

El principal proceso hidrogeoquímico que explica gran parte de la química de las muestras de agua es la interacción fluido-roca, específicamente la disolución de carbonatos y sulfatos evaporíticos, debido a la presencia de formaciones sedimentarias marinas en el área de estudio. Los isótopos estables muestran un ciclo de percolación de agua meteórica de precipitación y deshielo, calentada por una fuente magmática.

La distribución de las zonas de alteración hidrotermal (ZAH) alrededor del CVLM muestra un control estructural en el flujo subterráneo de los fluidos, con condiciones de T° y pH acordes a sistemas geotermales volcánicos. Estas ZAH son formadas, probablemente, en episodios de inyecciones magmáticas profundas del CVLM.

Basado en un análisis integrado de geofísica, geología e hidrogeoquímica de la zona de estudio, se sugiere que esta representa una configuración geotermal-volcánica: una zona de *upflow* a lo largo de la falla Troncoso, asociada espacialmente al lugar que presenta el mayor alzamiento superficial registrado con geodesia, y al lugar donde se concentran los enjambres sísmicos, evidenciada por la alineación de una terma con química inmadura, una descarga gaseosa difusa, y distintas ZAH; y zonas de *outflow* en la periferia, evidenciadas por termas con química madura y precipitación activa de travertino.

Mediciones geofísicas previamente publicadas permiten localizar una posible zona de acumulación de fluidos hidrotermales (o reservorio geotermal si es suficientemente longevo, y si se encuentra en equilibrio térmico y químico con la roca huésped) entre 1 a 2 km bajo la Laguna del Maule, con una capa sello de illita/esmectita a 200 m bajo la laguna, que ayuda a incrementar la duración de las condiciones de alta entalpía. Los geotermómetros químicos permiten estimar T° del fluido en profundidad entre los 100° y 200°C, posiblemente de reservorios ubicados a distintas profundidades.

El flujo subterráneo de los fluidos se ve facilitado por la falla Troncoso, que incrementa la permeabilidad secundaria de las rocas en una configuración transtensional. Esto ha permitido una rápida convección de los fluidos hidrotermales, generando alineamiento de las ZAH, la terma Troncoso, y la desgasificación Las Nieblas. Debido a la bien desarrollada capa sello de arcillas impermeables bajo la Laguna del Maule, probablemente explicado por la alta disponibilidad de K⁺ y vidrio volcánico de alta porosidad proveniente de las riolitas y riodacitas del CVLM, los fluidos se acumulan, explicando parte del alzamiento superficial observado, y la baja cantidad de manifestaciones

superficiales de fluidos hidrotermales, conformando un sistema geotérmico ciego.

El lugar donde se concentran los enjambres sísmicos es una zona esencial para futuras erupciones. El monitoreo de riesgos volcánicos puede ser mejorado por la observación continua de la descarga gaseosa de CO₂ Las Nieblas, que puede ser un precursor de etapas tempranas de actividad volcánica. Además, es recomendado el monitoreo de gases disueltos y química de aguas de la laguna, para la evaluación de una posible erupción límnic, y cambios químicos que puedan evidenciar inestabilidades volcánicas.

Por lo tanto, se plantea una compleja interacción de diferentes procesos entre intrusión magmática profunda, exsolución de volátiles, circulación de fluidos hidrotermales a través de rocas con alta permeabilidad secundaria, acumulación de estos bajo una capa sello de arcillas, y una continua, dinámica y débil descarga de estos fluidos a través de termas y descargas gaseosas difusas. Se propone lo anterior como una explicación íntegra para explicar la química de aguas, la distribución y mineralogía de las zonas de alteración hidrotermal, y los ciclos de alzamiento superficial observados en el Complejo Volcánico-Hidrotermal Laguna del Maule.

Los campos volcánicos de gran área, como es el caso, por ejemplo, de las calderas de Yellowstone, Taupo Volcanic Zone, Campi Flegrei, y Laguna del Maule, generan extensas zonas de volcanismo, y, por tanto, campos geotermales amplios y dispersos. La geometría de estos puede corresponder entonces a una característica propia de estos sistemas comparados con los relacionados a estratovolcanes de composición intermedia, que suelen concentrar un área de influencia geotermal más reducida.

Se sugiere que el factor más influyente en el desarrollo de un sistema geotermal es la configuración geométrica de los distintos factores locales, dependientes unos de otros, tales como la geometría específica de las fallas que controlan la circulación de los fluidos en subsuperficie, junto a la litología involucrada en el emplazamiento tanto de estas estructuras como del reservorio. Esta interrelación estrecha y compleja no permite aislar un factor que sea más preponderante que otro al momento de analizar cómo incidirán estos por separado en las características físicas y químicas de un sistema geotermal.

Por lo tanto, a pesar de que la composición de la fuente de calor magmática sí sea un factor influyente en la física y química del sistema geotermal asociado, no permite generar evidencias suficientes por sí solo para caracterizar ni modelar el sistema.

Bibliografía

Acocella, V., Di Lorenzo, R., Newhall, C., Scandone, R., 2015. An overview of recent (1988 to 2014) caldera unrest: knowledge and perspectives. *Reviews of Geophysics*. <https://doi.org/10.1002/2015RG000492>.

Andersen, N. L., Singer, B. S., & Coble, M. A., 2019. Repeated rhyolite eruption from heterogeneous hot zones embedded within a cool, shallow magma reservoir. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124, 2582–2600. <https://doi.org/10.1029/2018JB016418>

Andersen, N. L., Singer, B., Costa, F., Fournelle, J., Herrin, J., & Fabbro, G. N., 2018. Petrochronologic perspective on rhyolite volcano unrest at Laguna del Maule, Chile. *Earth and Planetary Science Letters*, 493, 57–70. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.03.043>

Andersen, N.L., Singer, B.S., Jicha, B.R., Beard, B.L., Johnson, C.M., Licciardi, J.M., 2017. Pleistocene to Holocene growth of a large upper crustal rhyolitic magma reservoir beneath the active Laguna del Maule volcanic field, central Chile. *Journal of Petrology*. 58, 85–114. <https://doi.org/10.1093/petrology/egx006>

Angermann, D., Klotz, J., & Reigber, C., 1999. Space-geodetic estimation of the Nazca-South America Euler vector. *Earth and Planetary Science Letters*, 171(3), 329–334. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00173-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00173-9)

Arancibia, G., Cembrano, J. & Lavenu, A. 1999. Transpresión dextral y partición de la deformación en la Zona de Falla Liquiñe–Ofqui, Aysén, Chile (44°-45°S). *Revista Geológica de Chile*, 26, 1: 3-22.

Aravena, D., Lahsen, A., 2012. Assessment of exploitable geothermal resources using magmatic heat transfer method, Maule Region, Southern Volcanic Zone, Chile. *Geothermal Resources Council Transactions*, 36, California, 1307–1313.

Armienta, M.A., De la Cruz.Reyna, S., Macías, J.L., 2000. Chemical characteristics of the crater lakes of Popocatepetl, El Chichon, and Nevado de Toluca volcanoes, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 97, 105–125.

Arnórsson, S., 2000. *Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use*. Vienna: International Atomic Energy Agency. ISBN 92 0 101600 X. *Geological Magazine*, 139(5), 598.

Arnórsson, S., Stefánsson, A., & J., B., 2007. Fluid-Fluid Interactions in Geothermal Systems. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 65, 259-312.

Arnórsson, S., & Svavarsson, H. (1985). Assessment of feldspar solubility in the water in the range 0-350° at Psat. *Geothermal Resources Council, Trans* 9, 293-298.

Astaburuaga, D., 2014. Evolución estructural del límite mesozoico-cenozoico de la cordillera principal entre 35°30´ y 36°s, región del Maule, Chile. Memoria para optar al título de Geólogo, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Geología, 140 pp. Santiago.

Bauluz B., Peacor D.R. & Ylagan R.F, 2002. Transmission electron microscopy study of smectite illitization during hydrothermal alteration of a rhyolitic hyaloclastite from Ponza, Italy. *Clays and Clay Minerals*, 50(2), 157–173.

Bégué, F., Gualda, G.A.R., Ghiorso, M.S., Pamucku, A.S., Kennedy, B.M., Gravley, D.M., Deering, C.D. and Chamberfort, I., 2014. Phase-equilibrium geobarometers for silicic rocks based on rhyolite-MELTS. Part 2: Application to Taupo Volcanic Zone rhyolites: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 168. <https://doi.org/10.1007/s00410-014-1082-7>

Bégué, F., Deering, C.D., Gravley, D.M., Chambefort, I., Kennedy, B.M., 2017. From source to surface: Tracking magmatic boron and chlorine input into the geothermal systems of the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 346, 141-150.

Benavente, O., Tassi, F., Reich, M., Aguilera, F., Capecchiacci, F., Gutiérrez, F., Vaselli, O., Rizzo, A., 2016. Chemical and isotopic features of cold and thermal fluids discharged in the Southern Volcanic Zone between 32.5°S and 36°S: insights into the physical and chemical processes controlling fluid geochemistry in geothermal systems of Central Chile. *Chemical Geology*, 420, 97–113. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.11.010>

Bense, V.F., Gleeson, T., Loveless, S.E., Bour, O., Scibek, J., 2013. Fault zone hydrogeology. *Earth-Science Reviews*, 127, 171-192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.09.008>

Bodnar, R., Cannatelli, C., De Vivo, B., Lima, A., Belkin, H., Milia, A., 2007. Quantitative model for magma degassing and ground deformation (bradyseism) at Campi Flegrei, Italy: Implications for future eruptions. *Geology*, 35(9), 791-794. DOI: 10.1130/G23653A.1

Brondi, M., Dall'Aglio, M., Vitrani, F., 1973. Lithium as pathfinder element in the large-scale hydrothermal exploration for hydrothermal systems. *Geothermics*, 2, 142–153. [http://dx.doi.org/10.1016/0375-6505\(73\)90021-7](http://dx.doi.org/10.1016/0375-6505(73)90021-7)

Browne, P.R.L., 1978. Hydrothermal alteration in active geothermal fields. *Annual Review of Earth and Planetary Science Letters*, 6, 229–250.

Cáceres, F., Castruccio, Á., & Parada, M. A., 2018. Morphology, effusion rates, and petrology of postglacial lavas of Laguna del Maule Volcanic Field, Chilean Andes, and implications for their plumbing system. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19. <https://doi.org/10.1029/2018GC007817>

Caliro, S., G. Chiodini, and A. Paonita, 2014. Geochemical evidences of magma dynamics at Campi Flegrei (Italy), *Geochimica et Cosmochimica Acta*. doi:10.1016/j.gca.2014.01.021.

Capaccioni B, Aguilera F, Tassi F, Darrah T, Poreda RJ, Vaselli O., 2011. Geochemical and isotopic evidences of magmatic inputs in the hydrothermal reservoir feeding the fumarolic discharges of Tacora volcano (northern Chile). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 208, 77–85.

Cardona, C.E., Tassara, A., Cruz, G., Lara, L.E., Morales, S., Kohler, P., Franco, L., 2018. Crustal seismicity associated to rapid surface uplift at Laguna del Maule Volcanic Complex, Southern Volcanic Zone of the Andes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2018.01.009>

Carrevedo, M. L., Frugone, M., Latorre C., Maldonado, A., Bernárdez, P., Prego, R., Cárdenas, D., Valero, Garcés, B., 2015. A 700-year record of climate and environmental change from a high Andean lake: Laguna del Maule, central Chile (36°S). *The Holocene*, 1–17.

Cembrano, J., Lara, L., 2009. The link between volcanism and tectonics in the southern volcanic zone of the Chilean Andes: a review. *Tectonophysics* 471(1–2), 96–113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tecto.2009.02.038>

Cembrano, J., Lavenu, A., Reynolds, P., Arancibia, G., López, G., & Sanhueza, A., 2002. Late Cenozoic transpressional ductile deformation north of the Nazca–South America–Antarctica triple junction. *Tectonophysics*, 354(3), 289–314.

Cembrano, J. & Moreno, H., 1994. Geometría y naturaleza contrastante del volcanismo cuaternario entre los 38°S y 46°S: ¿Dominios compresionales y tensionales en un régimen transcurrente? VII Congreso Geológico Chile. *Actas*, 1, 240–244. Concepción.

Charrier, R., A. R. Wyss, J. J. Flynn, C. C. Swisher III, M. A. Norell, F. Zapatta, M. C. McKenna y M. J. Novacek. 1996. New evidence for Late Mesozoic-Early Cenozoic evolution of the Chilean Andes in the Upper Tinguiririca Valley (35°S), central Chile. *Journal of South American Earth Sciences* 9(5-6), 393-422.

Charrier, R., Baeza, O., Elgueta, S., Flynn, J.J., Gans, P., Kay, S.M., Muñoz, N., Wyss, A.R. y Zurita, E. 2002. Evidence for Cenozoic extensional basin development and tectonic inversion south of the flat-slab segment, southern Central Andes, Chile (33°-36°S). *Journal of South American Earth Sciences*, 15, 117-139.

Chiodini, G., Cardellini, C., Amato, A., Boschi, E., Caliro, S., Frondini, F., Ventura, G., 2004. Carbon dioxide Earth degassing and seismogenesis in central and southern Italy. *Geophysical Research Letters*, 31, L07615. <https://doi:10.1029/2004GL019480>

Chiodini, G., Frondini, F., Cardellini, C., Parello, F., Peruzzi, L., 2000. Rate of diffuse carbon dioxide Earth degassing estimated from carbon balance of regional aquifers: the case of central Apennine, Italy. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth*, 105, 8423-8434.

Chiodini, G., Frondini, F., Kerrick, D.M., Rogie, J., Parello, F., Peruzzi, L., Zanzari, A.R., 1999. Quantification of deep CO₂ fluxes from Central Italy. Examples of carbon balance for regional aquifers and of soil diffuse degassing. *Chemical Geology*, 159, 205-222.

Coleman, M.L., Shepherd, T.J., Durham, J.J., Rouse, J.E., Moore, G.R., 1982. Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. *Analytical Chemistry*, 54, 993-995.

Cordell, D., Unsworth, M. J., & Diaz, D., 2018. Imaging the Laguna del Maule Volcanic Field, central Chile using magnetotellurics: Evidence for crustal melt regions laterally offset from surface vents and lava flows. *Earth and Planetary Science Letters*, 488, 168-180. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.01.007>

Cornejo, C., Muñoz, J., Covacevich, V., 1982. Presencia de Jurásico sedimentario marino en el Cajón Troncoso, Alta Cordillera de los Andes, VII Región, Chile: Noticia preliminar. In III Congreso Geológico Chileno, Actas, 1, A84-110. Concepción.

Craig, H., 1963. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. *Nuclear Geology in Geothermal Areas*, 17-53.

Cruz, J.V., Antunes, P., Amaral, C., França, Z., Nunes, J.C., 2006. Volcanic lakes of the Azores archipelago (Portugal): Geological setting and geochemical characterization. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 156, 135–157.

Cunningham, W. D. & Mann, P., 2007. *Tectonics of Strike-Slip Restraining and Releasing Bends*. Geological Society, London, Special Publications, 290 pp.

Davidson, J.P.; Ferguson, K.M.; Colucci, M.T.; Dungan, M.A. 1988. The origin and evolution of magmas from the San Pedro-Pellado volcanic complex, S. Chile: Multicomponent sources and open-system evolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 100, 429-445.

Davis, S.N., Cecil, L.D., Zreda, M., Moysey, S., 2001. Chlorine-36, bromide, and the origin of spring water. *Chemical Geology*, 179, 3–16. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00312-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00312-6)

De Moor J. M., Aiuppa, A., Avaró, G., Wehrmann, H., Dunbar, N., Müller, C., Tamburello, G., Giudice, G., Liuzzo, M., Moretti, R., Conde, V., Galle, B., 2016. Turmoil at Turrialba Volcano (Costa Rica): Degassing and eruptive processes inferred from high-frequency gas monitoring. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth*, 121, 5761–5775. doi:10.1002/2016JB013150.

De Siena, L., Chiodini, G., Vilardo, G., Del Pezzo, E., Castellano, M., Colombelli, S., Tisato, N., Ventura, G., 2017. Source and dynamics of a volcanic caldera unrest: Campi Flegrei, 1983–84. *Nature Scientific Reports*, 7, 8099. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08192-7>

Grys, A., 1965. Some observations on the hot springs of Central Chile. *Water resources research*, 1, 3.

Drake, R. E. 1976. Chronology of cenozoic igneous and tectonic events in the central Chilean Andes, latitudes 35°30' to 36°S. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 1(3), 265-284.

Dungan, M.A.; Wulff, A.; Thompson, R. 2001. Eruptive stratigraphy of the Tatara-San Pedro complex, 36°S, Southern Volcanic Zone, Chilean Andes: Reconstruction method and implications for magma evolution at long-lived arc volcanic centers. *Journal of Petrology*, 42, 555-626.

Epstein, S., Mayeda, T., 1953. Variation of the O18/O16 ratio in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4, 213–224.

Evans, W. C., D. Bergfeld, J. P. McGeehin, J. C. King, and H. Heasler, 2010. Tree-ring 14C links seismic swarm to CO2 spike at Yellowstone, USA, *Geology*, 38, 1075–1078. doi:10.1130/G31345.1.

Feigl, K.L., Le Mével, H., Tabrez Ali, S., Córdova, L., Andersen, N.L., DeMets, C., Singer, B.S., 2014. Rapid uplift in Laguna del Maule volcanic field of the Andean south-ern volcanic zone (Chile) 2007–2012. *Geophysical Journal International*, 196, 885–901. <https://doi.org/10.1093/gji/ggt438>

Flynn, J. J., Wyss, A. R., & Charrier, R., 2007. South America's missing mammals. *Scientific American*, 296(5), 68-75.

Flynn, J. J., Wyss, A. R., Croft D. A., & Charrier, R., 2003. The Tinguiririca Fauna, Chile: biochronology, paleoecology, biogeography, and a new earliest Oligocene South American Land Mammal Age. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 195(3-4), 229-259.

Fontes, J.C., Matray, J.M., 1993. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. *Chemical Geology*, 109, 177–200. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90068-T](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(93)90068-T)

Fournier, R.O., 1979. A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geothermal Resources Council, Trans.* 3, 221–224.

Fournier, R.O., 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5, 41–50.

Fournier, R.O., Truesdell, A.H., 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 1255–1275.

Fournier, T.J., Pritchard, M.E., Riddick, S.N., 2010. Duration, magnitude, and frequency of subaerial volcano deformation events: new results from Latin America using InSAR and a global synthesis. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11, Q01003. <https://doi.org/10.1029/2009GC002558>

Froncini, F., Caliro, S., Cardellini, C., Chiodini, G., Morgantini, N., 2009. Carbon dioxide degassing and thermal energy release in the Monte Amiata volcanic-geothermal area (Italy). *Applied Geochemistry*, 24, 860–875.

Giggenbach, W.F., 1995. Variations in the chemical and isotopic composition of fluids discharged from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 68, 89-116.

Giggenbach, W.F., 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. In: D'Amore, F., Applications of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development. United Nations Institute for Training and Research, Rome, Italy, 119–144.

Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na–K–Mg–Ca geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12), 2749–2765. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3)

Giggenbach, W.F., 1975. A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bulletin of Volcanology*, 39(1), 132–145. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02596953>

Giggenbach, W.F., Goguel, R.L., 1989. Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas samples. Chemistry Division, Department of Scientific and Industrial Research. Petone, New Zealand, 81.

Goff, F., Janik, C.J., 2000. Geothermal systems. *Encyclopedia of Volcanoes*. Sigurdsson H (ed) Pergamon Press, 817-834.

González, O., Vergara, M., 1962. Reconocimiento geológico de la Cordillera de los Andes entre los paralelos 35° y 38° latitud sur. Instituto de Geología, Universidad de Chile, Santiago, 24, 121.

Gualda, G., Gravley, D., Connor, M., Hollman, B., Pamukcu, A., Bégué, F., Ghiorso, M., Deering, C., 2018. Climbing the crustal ladder: Magma storage-depth evolution during a volcanic flare-up. *Science Advances*, 4(10), 7567. DOI: 10.1126/sciadv.aap7567

Guisseau D., Patrier-Mas P., Beaufort D., Girard J.P., Inoue A., Sanjuan B., Petit S., Lens A. & Genter A., 2007. Significance of the depth-related transition montmorillonite-beidellite in the Bouillante geothermal field (Guadeloupe, Lesser Antilles). *American Mineralogist*, 92, 1800–1813.

Guo, Q., Nordstrom, D.K., McCleskey, R.B., 2014. Towards understanding the puzzling lack of acid geothermal springs in Tibet (China): Insight from a comparison with Yellowstone (USA) and some active volcanic hydrothermal systems. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 288, 94–104.

Gupta, H. & Roy, S., 2007. Chapter 4 - Geothermal systems and resources. *Geothermal Energy*. Amsterdam, Elsevier, 49-59.

Harvey, C., & Browne, P., 1991. Mixed layer clay geothermometer in the Wairakei geothermal field, New Zealand. *Clays and Clay Minerals*, 39, 614–621.

Hauser, A., 1997. Catastro y caracterización de las fuentes de aguas minerales y termales de Chile. Servicio Nacional de Geología y Minería, Boletín 50, Santiago, Chile.

Henley, R.W., Ellis, A.J., 1983. Geothermal systems ancient and modern: A geochemical review. *Earth Science Review*, 19, 1–50.

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* *Tectonics of the Southern Central Andes* (Reutter, K.J.; Scheuber, E.; Wigger, P.J.; editors). Springer Verlag, 243–248.

Hickson, C.J., Ferraris, F., Rodriguez, C., Sielfeld, G., Henriquez, R., Gislason, T., Selters, J., Benoit, D., White, P., Southon, J., Ussher, G., Smith, A., Lovelock, B., Lawless, J., Quinliven, P., Smith, L., Yehia, R., 2011. The Mariposa geothermal system, Chile. *Geothermal Resources Council Transactions (GRC) 35*, San Diego, California, 817–825.

Hildreth, W., Godoy, E., Fierstein, J., Singer, B.S., 2010. Laguna del Maule volcanic field: eruptive history of a Quaternary basalt to rhyolite distributed volcanic field on the Andean range crest in central Chile. Servicio Nacional de Geología y Minería, Boletín 63. Santiago, Chile.

Hildreth, W., Moorbath, S., 1988. Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of Central Chile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98(4), 455–489. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00372365>

Hill, D.P., 1977. A model for earthquake swarms. *Journal of Geophysical Research*, 82, 1347–1352.

Hochstein MP., 1988. Assessment and modelling of geothermal reservoirs (small utilization schemes). *Geothermics* 17(1), 15–49.

Hoke, G.D., Aranibar, J.N., Viale, M., Araneo, D.C., Llano, C., 2013. Seasonal moisture sources and the isotopic composition of precipitation, rivers, and carbonates across the Andes at 32.5–35.5°S. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(4), 962–978. <http://dx.doi.org/10.1002/ggge.20045>

Hurwitz, S. & Lowenstern, J.B., 2014. Dynamics of the Yellowstone hydrothermal system. *Reviews of Geophysics*, 51, 375–411. <https://doi.org/10.1002/2014RG000452>

Klohn, C. 1960. Geología de la Cordillera de los Andes de Chile Central. Instituto de Investigaciones Geológicas Boletín n° 8, 95.

Kohler, P., 2016. Geología estructural del complejo volcánico Laguna del Maule y su control sobre la deformación cortical activa, región del Maule, Chile. Memoria para optar al título de Geólogo, Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ciencias de la Tierra, 225 pp., Concepción.

Kolstad, C.D., McGetchin, T.R., 1978. Thermal evolution models for the Valles caldera with reference to a hot-dry-rock geothermal experiment. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 3, 197–218.

Lahsen, A., Muñoz, N., Parada, M.A., 2010. Geothermal development in Chile. In: *World Geothermal Congress, Bali*, 25–29.

Lara, L.; Cembrano, J.; Lavenu, A. 2008. Quaternary vertical displacement along the Liquiñe Ofqui Fault Zone: differential uplift and coeval volcanism in Southern Andes? *International Geology Review*, 50, 1-19.

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*, 21, 1669–1691.

Le Mével, H., Feigl, K.L., Córdova, L., Demets, C., Lundgren, P., 2015. Evolution of unrest at Laguna del Maule volcanic field (Chile) from InSAR and GPS measurements, 2003 to 2014. *Geophysical Research Letters*, 42, 6590–6598. <https://doi.org/10.1109/36.662741>.Pitz

Le Mével, H., Gregg, P.M., Feigl, K.L., 2016. Magma injection into a long-lived reser-voir to explain geodetically measured uplift: application to the 2007–2014 un-rest episode at Laguna del Maule volcanic field, Chile. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121, 6092–6108. <https://doi.org/10.1002/2016JB013066>

Lima, A., De Vivo, B., Spera, F. J., Bodnar, R. J., Milia, A., Nunziata, C., Belkin H. E., Cannatelli, C., 2009. Thermodynamic model for uplift and deflation episodes (bradyseism) associated with magmatic–hydrothermal activity at the Campi Flegrei (Italy). *Earth-Science Reviews*, 97, 44–58. doi:10.1016/j.earscirev.2009.10.001

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*, 22(2), 219-234.

Massin, F., Farrell, J., Smith, R.B., 2013. Repeating earthquakes in the Yellowstone volcanic field: implications for rupture dynamics, ground deformation, and migration in earthquake swarms. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 257, 159–173.

Maza, S.N., Collo, G., Morata, D., Lizana, C., Camus, E., Taussi, M., Renzulli, A., Mattioli, M., Godoy, B., Alvear, B., Pizarro, M., Ramírez, C., Rivera, G., 2018. Clay mineral associations in the clay cap from the Cerro Pabellón blind geothermal system, Andean Cordillera, Northern Chile. *Clay Minerals*, 53, 117-141.

Melnick, D., Rosenau, M., Folguera, A., & Echtler, H., 2006. Neogene tectonic evolution of the Neuquén Andes western flank (37–39° S). *Geological Society of America, Special Paper*, 407, 73-95.

Melosh, G., Cumming, W., Benoit, D., Wilmarth, M., Colvin, A., Winick, J., Soto-, E., Sussman, D., Urzúa-Monsalve, 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. *37th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, January 31–February 1, 2012*. SGP-TR-194.

Miller, C.A., Le Mével, H., Currenti, G., Williams-Jones, G., Tikoff, B., 2017a. 4D gravity changes at the Laguna del Maule volcanic field: magma induced stress changes facilitate mass addition. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122, 3179–3196. <https://doi.org/10.1002/2017JB014048>

Miller, C.A., Williams-Jones, G., Fournier, D., Witter, J., 2017b. 3D gravity inversion and thermodynamic modelling reveal properties of shallow silicic magma reservoir beneath Laguna del Maule, Chile. *Earth Planetary Science Letters*, 459, 14–27. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.11.007>

Moeck, I., 2014. Catalog of geothermal play types based on geologic controls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 867-882. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.032>

Montegrossi, G., Tassi, F., Vaselli, O., Buccianti, A., Garofalo, K., 2001. Sulfur species in volcanic gases. *Analytical Chemistry*, 73(15), 3709–3715. <http://dx.doi.org/10.1021/ac001429b>

Moore D.M. & Reynolds Jr R.C., editors, 1997. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. 2nd edition. Oxford University Press, New York, 378.

Morgan, L. A., W. C. P. Shanks III, and K. L. Pierce, 2009. Hydrothermal processes above the Yellowstone magma chamber: Large hydrothermal systems and large hydrothermal explosions. Special Paper of the Geological Society of America, 459, 1–95.

Muñoz, J., Niemeyer, H., 1984. Hoja Laguna del Maule, Regiones del Maule y Biobío. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile 64, 1:250000. Santiago.

Nelson, S.T., 1999. Tertiary tectonic history of the southern Andes: The subvolcanic sequence to the Tatara–San Pedro volcanic complex, lat 36°S. Geological Society of America Bulletin, 111, 1387-1404.

Newhall, C.G., Dzurisin, D., 1988. Historical unrest at large calderas of the world. U.S. Geological Survey Bulletin, 1855, 1–1108.

Pardo-Casas, F., Molnar, P., 1987. Relative motion of the Nazca (Farallón) and South American plates since late Cretaceous times. Tectonics, 6, 233–248.

Pearce, R., Sanches de la Muela, A., Moorkamp, M., Mitchell, T., Cembrano, J., Araya, J., Hammond, J., Meredith, P., Yañez, G., 2019. Crustal fault systems and geothermal fluid flow in the Andean Southern Volcanic Zone: New magnetotelluric and seismic evidence. Geophysical Research Abstracts, Vol. 21, EGU General Assembly, 7-12 April 2019, Vienna, Austria.

Peterson, D., C. Miller, N. Garibaldi, K. Keranen, B. Tikoff, and G. Williams-Jones, 2016. Magma-tectonic interaction at Laguna del Maule, Chile, Abstract V53C-312 presented at 2016 Fall Meeting, AGU, San Francisco, California, 12–16 December.

Procesi, M., 2014. Geothermal potential evaluation for northern Chile and suggestions for new energy plans. Energies 7, 5444–5459, <http://dx.doi.org/10.3390/en7085444>

Ramos, V.A., Litvak, V.D., Folguera, A., Spagnuolo, M., 2014. An Andean tectonic cycle: from crustal thickening to extension in a thin crust (34°–37°SL). Geoscience Frontiers, 5(3), 351–367. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2013.12.009>

Reyes, A.G., 1990. Petrology of Philippine geothermal systems and the application of alteration mineralogy to their assessment. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 43, 279-309.

Reyes-Wagner, V., Díaz, D., Cordell, D., Unsworth, M., 2017. Regional electrical structure of the Andean subduction zone in central Chile (35°–36°S) using magnetotellurics. *Earth Planets Space*, 69, 1–9. <https://doi.org/10.1186/s40623-017-0726-z>

Rice, A., 2000. Rollover in volcanic crater lakes: a possible cause for Lake Nyos type disasters. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 97, 233–239.

Roquer, T., Arancibia, G., Rowland, J., Iturrieta, P., Morata, D., Cembrano, J., 2017. Fault-controlled development of shallow hydrothermal systems: structural and mineralogical insights from the southern Andes. *Geothermics*, 66, 156–173.

Rowan, L. C., Hook, S. J., 2003. Mapping Hydrothermally Altered Rocks at Cuprite, Nevada, Using the Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer (ASTER), a New Satellite-Imaging System. *Economic Geology*, 98(5), 1019-1027.

Rowland, J. V., Sibson, R. H., 2004. Structural controls on hydrothermal flow in a segmented rift system, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Geofluids*, 4, 259-283.

Ruz, J., Browning, J., Cembrano, J., Sielfeld, G., Iturrieta, P., Stanton-Yonge, A., 2019. The interplay between Transverse Faults and Pleistocene-Holocene Dyke Systems in the Southern Volcanic Zone of Chile. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 21, EGU General Assembly, 7-12 April 2019, Vienna, Austria.

Salata, G.G., Roelke, L.A., Cifuentes, L.A., 2000. A rapid and precise method for measuring stable carbon isotope ratios of dissolved inorganic carbon. *Marine Chemistry*, 69, 153–161.

Sánchez-Alfaro, P., Pérez-Flores, P., Arancibia, G., Cembrano, J., Reich, M., 2013. Crustal deformation effects on the chemical evolution of geothermal systems: the intra-arc Liquiñe-Ofqui fault system, southern Andes. *International Geology Review*, 55, 1384–1400.

Sánchez-Alfaro P., Reich M., Arancibia G., Pérez-Flores P., Cembrano J., Driesner T., Lizama M., Rowland J., Morata D., Heinrich C.A., Tardani D. & Campos D., 2016. Physical, chemical and mineralogical evolution of the Tolhuaca geothermal system, southern Andes, Chile: Insights into the interplay between hydrothermal alteration and brittle deformation. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 324, 88–104.

Shelly, D.R., Hill, D.P., Massin, F., Farrell, J., Smith, R.B., Taira, T., 2013. A fluid-driven earthquake swarm on the margin of the Yellowstone caldera. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 118, 1–15. <https://doi.org/10.1002/jgrb.50362>

Siebert, L., Simkin, T., & Kimberly, P., 2011. *Volcanoes of the World*. University of California press and Smithsonian Institution.

Sielfeld, G., Lange, D., & Cembrano, J., 2019. Intra-arc crustal seismicity: Seismotectonic implications for the southern Andes volcanic zone, Chile. *Tectonics*, 38, 552–578. <https://doi.org/10.1029/2018TC004985>

Singer, B., Le Mével, H., Licciardi, M., Córdova, L., Tikoff, B., Garibaldi, N., Andersen, N., Diefenbach, A., Feigl, K., 2018. Geomorphic expression of rapid Holocene silicic magma reservoir growth beneath Laguna del Maule, Chile. *Science Advances*, Vol. 4, no. 6. DOI: 10.1126/sciadv.aat1513

Singer, B.S., Andersen, N.L., Le Mével, H., Feigl, K.L., DeMets, C., Tikoff, B., Thurber, C.H., Jicha, B.R., Cardona, C., Cordova, L., Gil, F., Unsworth, M.J., Williams-Jones, G., Miller, C., Fierstein, J., Hildreth, W., Vázquez, J., 2014. Dynamics of a large, restless, rhyolitic magma system at Laguna del Maule, southern Andes, Chile. *GSA Today*, 24, 4–10. <https://doi.org/10.1130/GSATG216A.1>

Singer, B.S., Thompson, R.A., Dungan, M., Feeley, T.C., Nelson, S.T., Pickens, J.C., Brown, L.L., Wulff, A.W., Davidson, J.P., Metzger, J. 1997. Volcanism and erosion during the past 930 k.y. at the Tatara-San Pedro complex, Chilean Andes. *GSA Bulletin*, 109, n°2, 127-142.

Sruoga, P., Elissondo, M., Rosas, M., Fierstein, J., Singer, B., 2018. Cerro Barrancas, Laguna del Maule Volcanic Field, Chile: unraveling its eruptive history to constrain hazard assessment. *AGU-Chapman Conference Abstracts*, 7-12 January 2018, Quinamávida, Chile.

Stanton-Yonge, A., Sanchez-Roa, C., Mitchell, T., Nara, Y., Meredith, P., 2019. The permeability of fracture intersections in basalt. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 21, EGU General Assembly, 7-12 April 2019, Vienna, Austria.

Stelling, P., Shevenell, L., Hinz, N., Coolbaugh, M., Melosh, G., Cumming, W., 2016. Geothermal systems in volcanic arcs: Volcanic characteristics and surface manifestations as indicators of geothermal potential and favorability worldwide. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 324, 57–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.05.018>.

Stern, C.H., 2004. Active Andean volcanism, its geologic and tectonic setting. *Revista Geológica de Chile*, 31(2), 161-206.

Symonds, R. B., Gelrach, T.M., Reed, M.H., 2001. Magmatic gas scrubbing: implications for volcano monitoring. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108, 303-341.

Tapia, 2010. Análisis Estructural del Sector Occidental de la Faja Plegada y Corrida de Malargüe en el Curso Superior del Río Colorado de Lontué (35°18' 95 y 35°23'S), Región del Maule, Chile. Memoria para optar al título de Geólogo, Universidad de Chile, 101 pp. Santiago.

Tardani, D., Reich, M., Deditius, A.P., Chryssoulis, S., Sánchez-Alfaro, P., Wrage, J., 2017. Cu-As decoupling in an active geothermal system: a link between pyrite and fluid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 204, 179–204.

Tardani, D., Reich, M., Roulleau, E., Takahata, N., Sano, Y., Pérez-Flores, P., Sánchez-Alfaro, P., Cembrano, J., Arancibia, G., 2016. Exploring the structural controls on helium, nitrogen and carbon isotope signatures in hydrothermal fluids along an intraarc fault system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 184, 193–211.

Thiele, R. 1980. Hoja Santiago, Región Metropolitana. Servicio Nacional de Geología y Minería Carta Geológica de Chile 29.

Troiano, A., Di Giuseppe, M.G., Petrillo, Z., Troise, C., De Natale, G., 2011. Ground deformation at calderas driven by fluid injection: Modeling unrest episodes at Campi Flegrei (Italy). *Geophysical Journal International*, 187, 833–847.

Troise, C., De Natale, G., Schiavone, R., Somma, R., Moretti, R., 2019. The Campi Flegrei caldera unrest: Discriminating magma intrusions from hydrothermal effects and implications for possible evolution. *Earth-Science Reviews*, 188, 108-122. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.11.007>

Truesdell, A. H., 1991. Effects of Physical Processes on Geothermal Fluids. En F. D. (ed), *Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*, 71-92. Roma: United Nations Institute for Training and Research.

Vanorio, T. & Kanitpanyacharoen, W., 2015. Rock physics of fibrous rocks akin to Roman concrete explains uplifts at Campi Flegrei Caldera. *Science*, 349, 617-621.

Vasco, D. W., Puskas, C. M., Smith, R. B., & Meertens, C. M., 2007. Crustal deformation and source models of the Yellowstone volcanic field from geodetic data, *Journal of Geophysical Research*, 112, B07402. <https://doi.org/10.1029/2006JB004641>.

Vaselli, O., Tassi, F., Montegrossi, G., Capaccioni, B., Giannini, L., 2006. Sampling and analysis of fumarolic gases. *Acta Vulcanologica*, 18, 65–76.

Vázquez, M., Nieto, F., Morata, D., Droguett, B., Carrillo-Rosua, F.J., Morales, S., 2014. Evolution of clay mineral assemblages in the Tinguiririca geothermal field, Andean Cordillera of central Chile: an XRD and HRTEM-AEM study. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 282, 43–59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2014.05.022>

Vergara, M. 1978. Comentario sobre la edad de las Formaciones Cola de Zorro y Farellones, Chile central. *Andean Geology*, 5(1).

Vicencio, V., 2015. Geología y mineralogía de alteración en una sucesión Volcano-sedimentaria en la zona volcánica sur central, Chile. Evidencias de un paleo-sistema volcánico y geotermal en la Formación Cura-Mallin. Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias, mención Geología, Memoria para optar al título de Geólogo, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Geología, 423 pp., Santiago.

Waite, G. P., & Smith, R. B., 2002. Seismic evidence for fluid migration accompanying subsidence of the Yellowstone Caldera, *Journal of Geophysical Research*, 107(B9), 2177. <https://doi.org/10.1029/2001JB000586>.

Whitney, D.L., Evans, B.W., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95, 185-187. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3371>.

Wohletz, K., Heiken, G., 1992. *Volcanology and Geothermal Energy*. University of California Press, Berkeley, California, 432.

Wrage, J., Tardani, D., Reich, M., Daniele, L., Arancibia, G., Cembrano, J., Sánchez-Alfaro, P., Morata, D., Pérez, R., 2017. Geochemistry of thermal waters in the Southern Volcanic Zone, Chile – Implications for structural controls on geothermal fluid composition. *Chemical Geology*, 466, 545-561. [doi:10.1016/j.chemgeo.2017.07.004](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.004)

Zhang, Y., Kling, G.W., 2006. Dynamics of Lake Eruptions and Possible Ocean Eruptions. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 34, 293-324.

Anexos

Anexo A

Difractogramas de rayos X

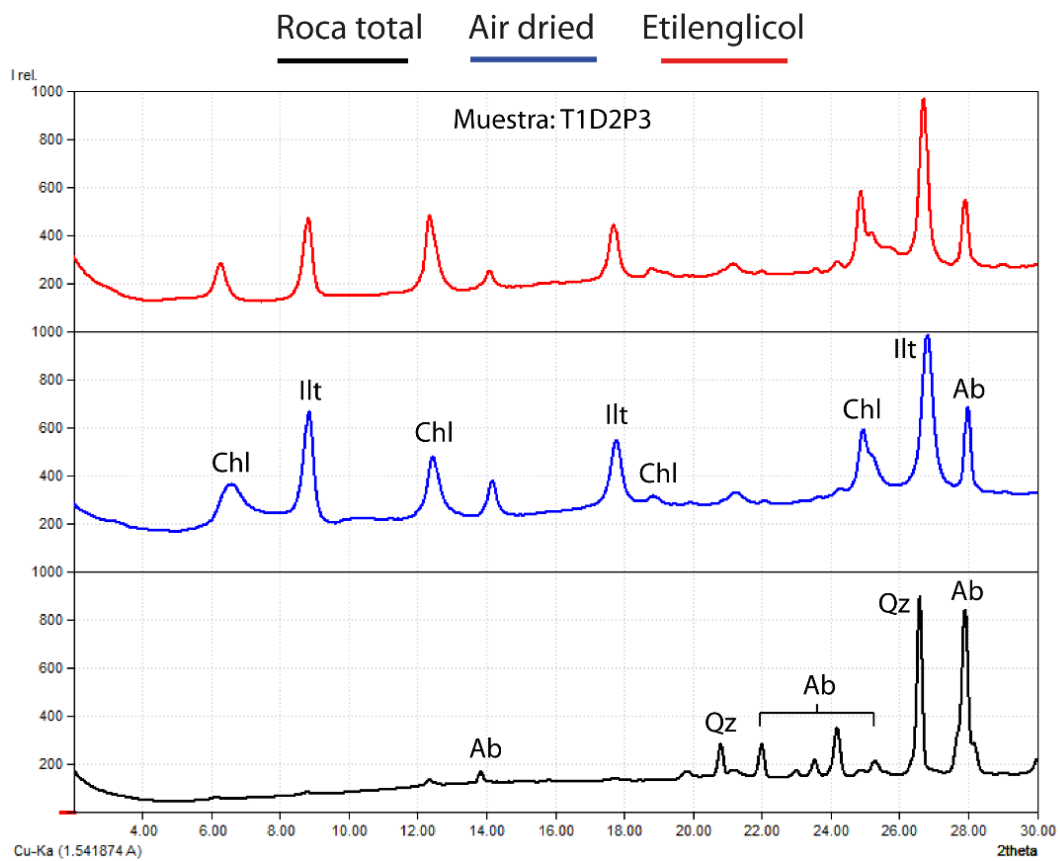


Figura A.1 – Leyenda de los difractogramas, y muestra T1D2P3

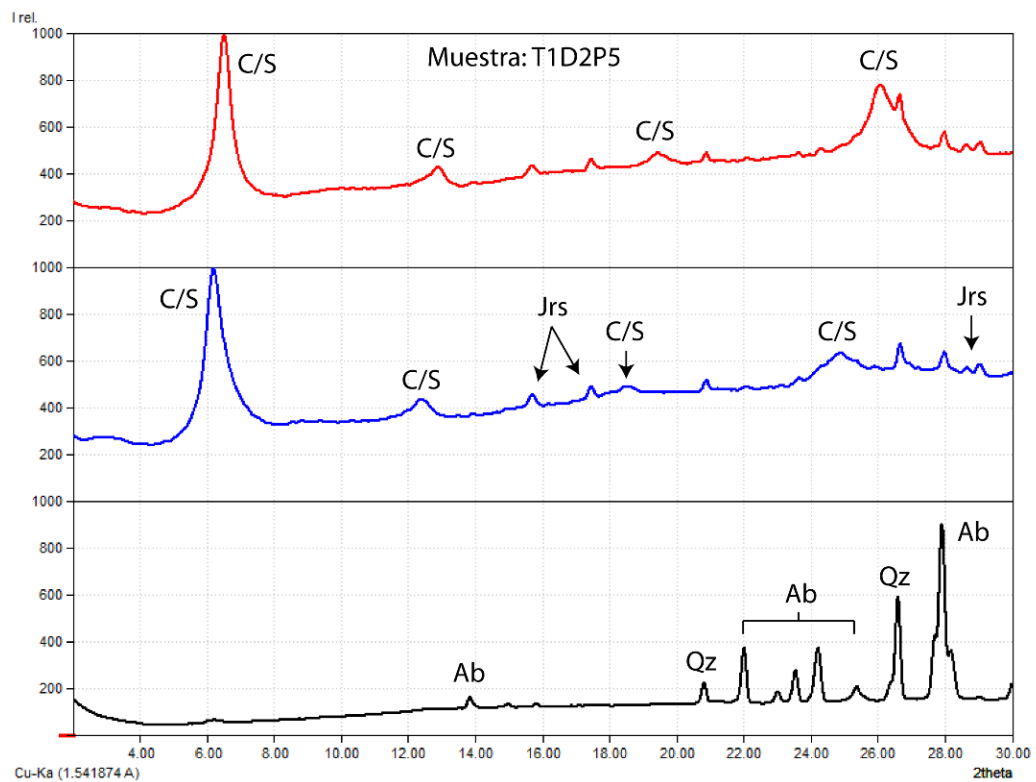


Figura A.2 – Muestra T1D2P5

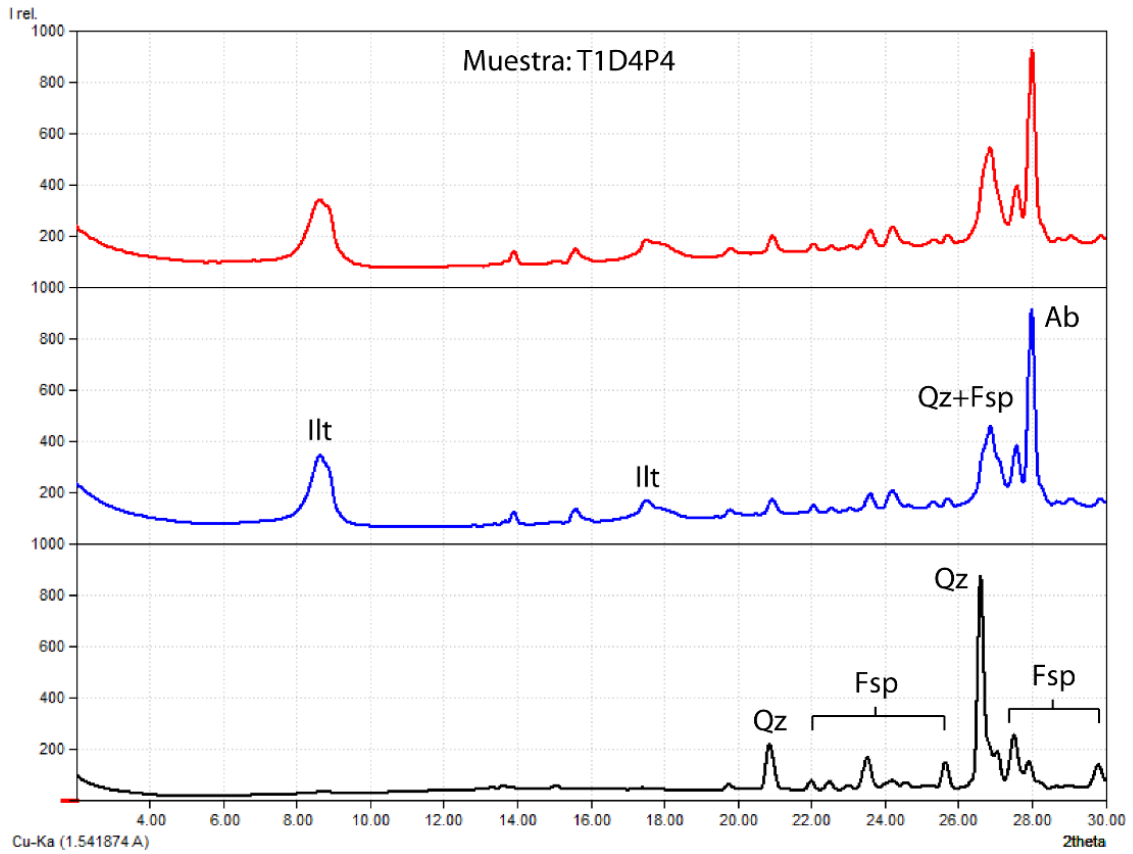


Figura A.3 – Muestra T1D4P4

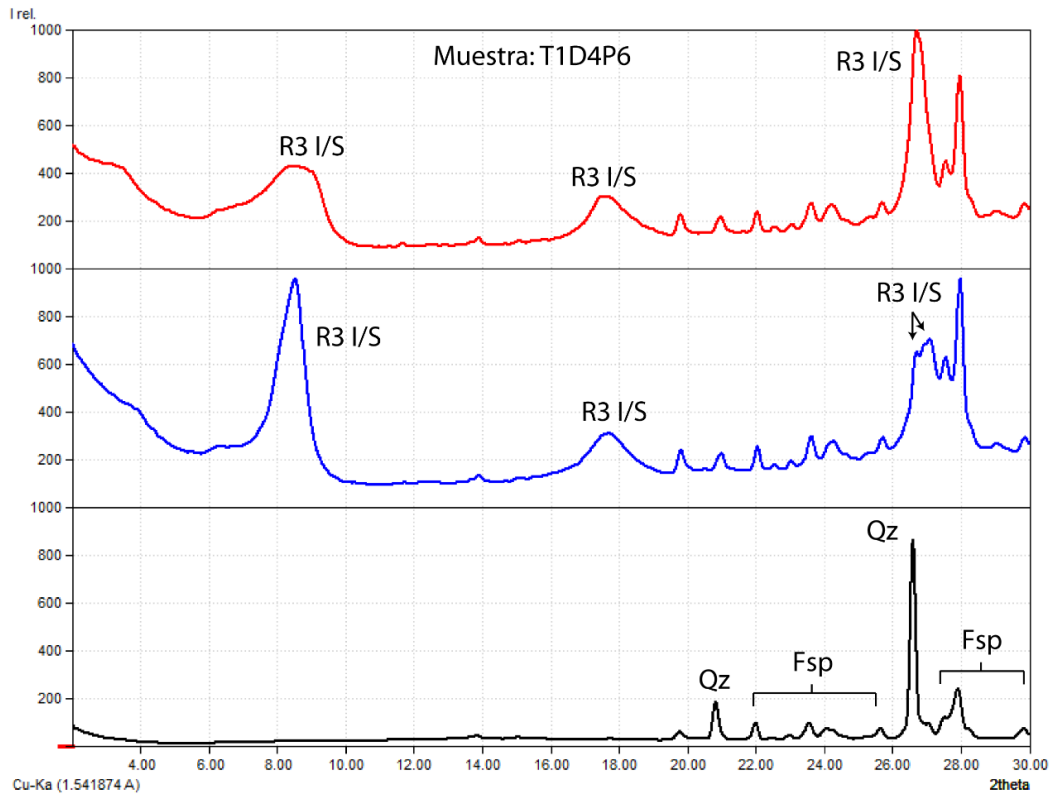


Figura A.4 – Muestra T1D4P6

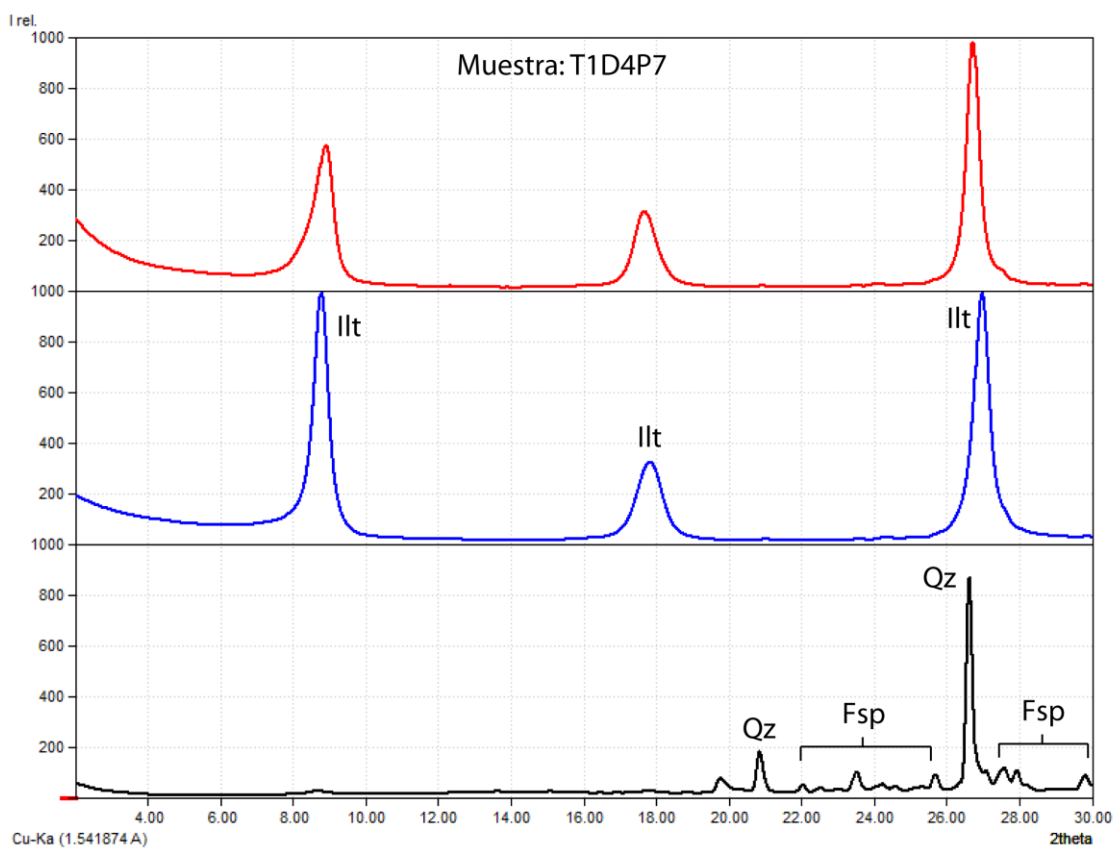


Figura A.5 – Muestra T1D4P7

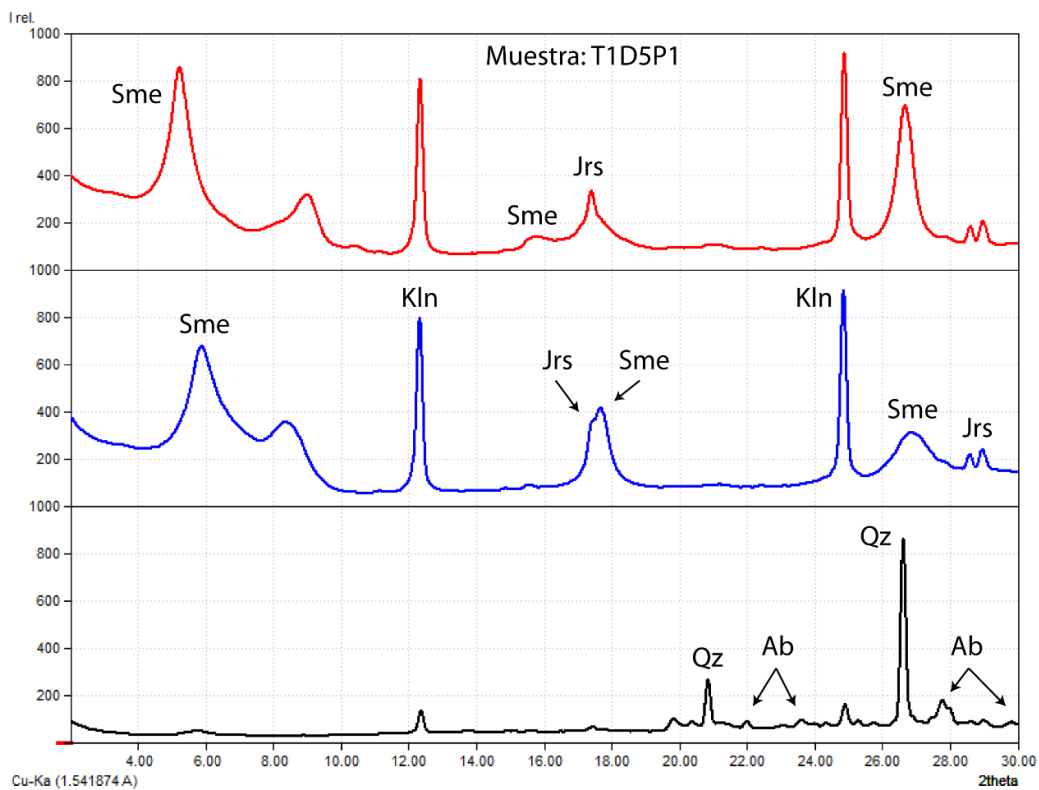


Figura A.6 – Muestra T1D5P1

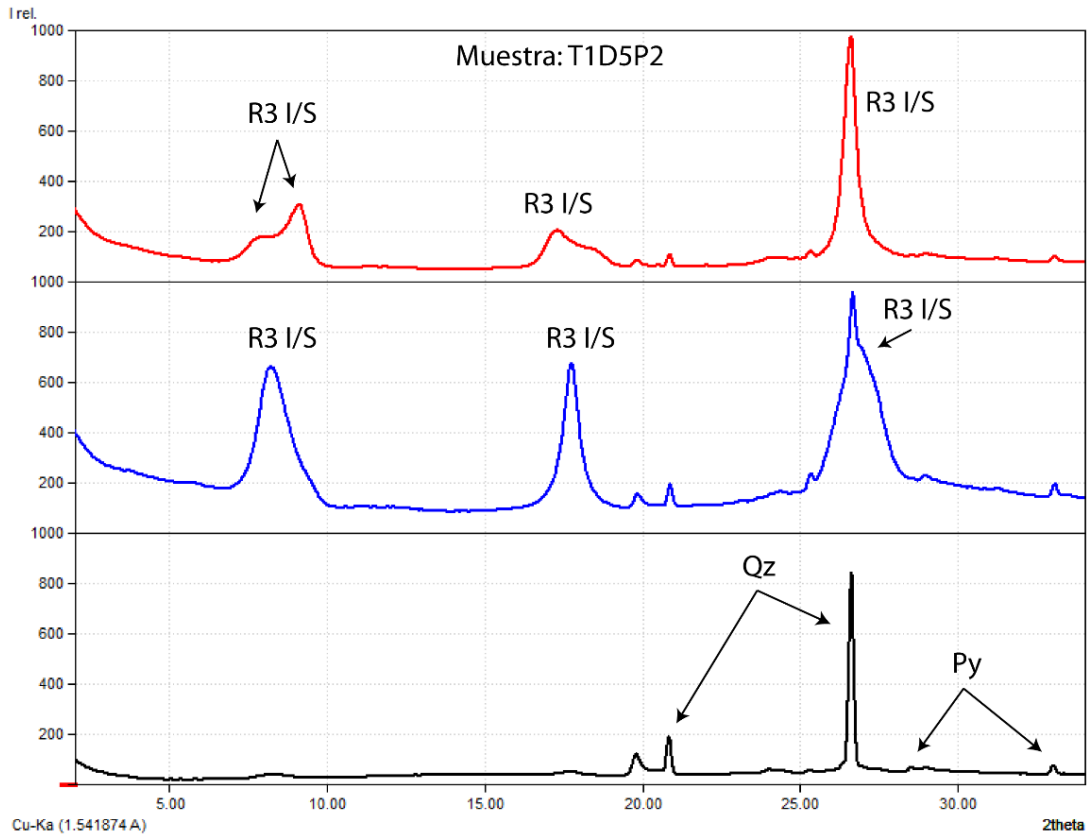


Figura A.7 – Muestra T1D5P2

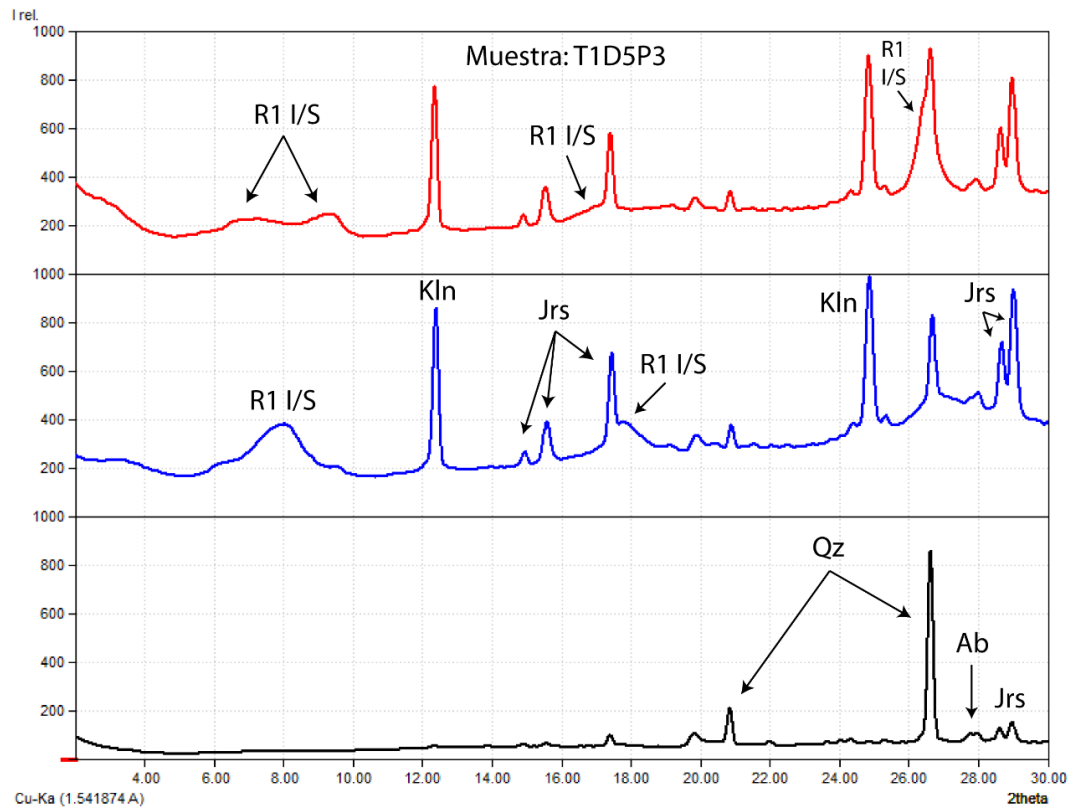


Figura A.8 – Muestra T1D5P3

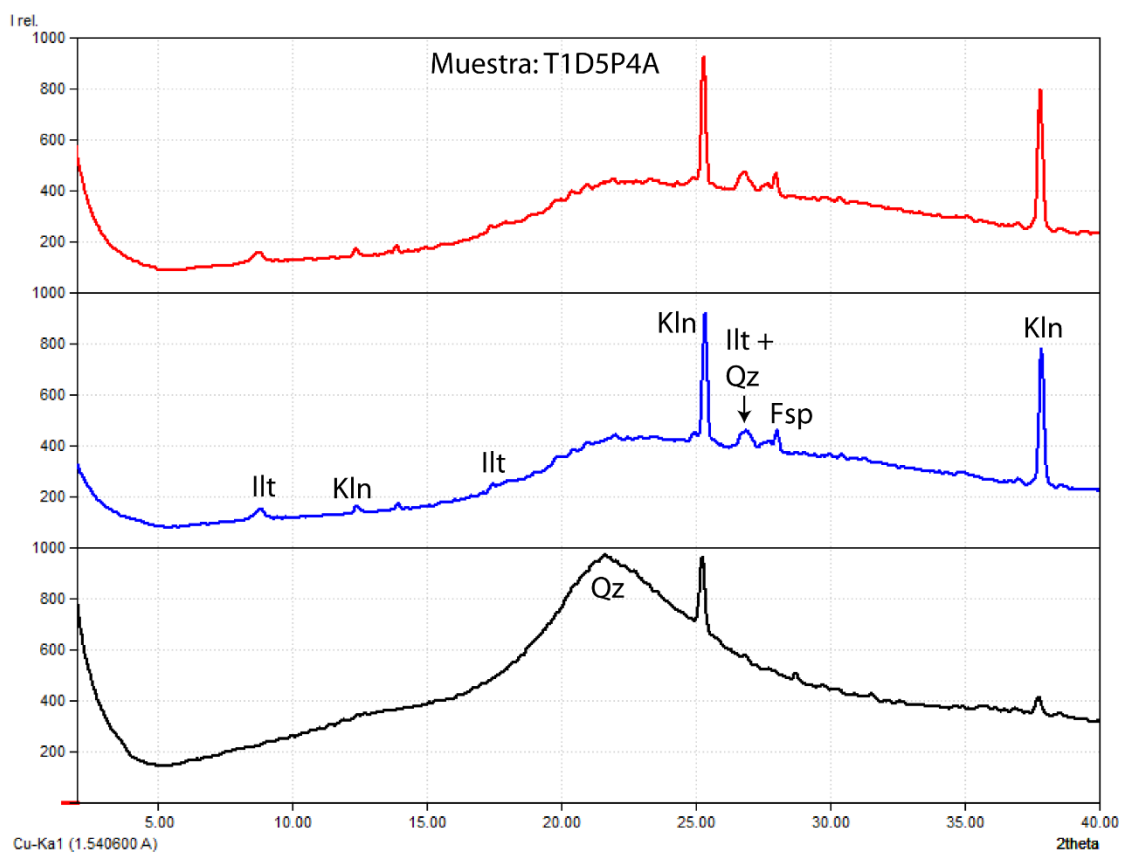


Figura A.9 – Muestra T1D5P4A

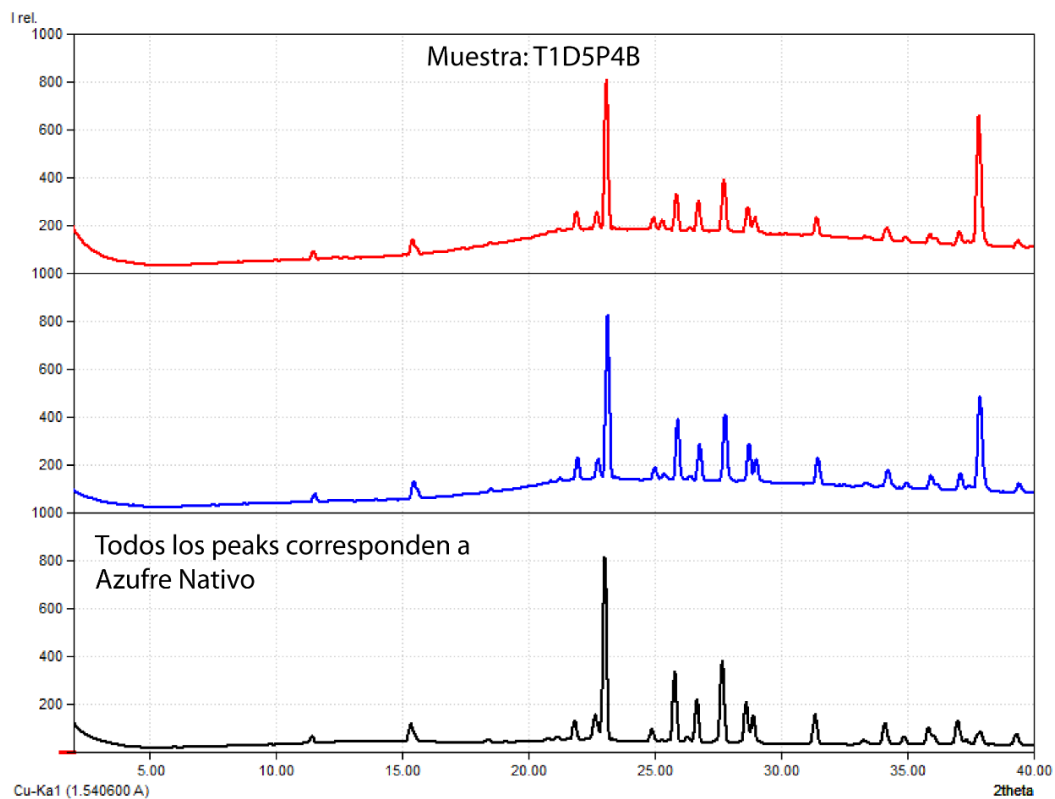


Figura A.10 – Muestra T1D5P4B

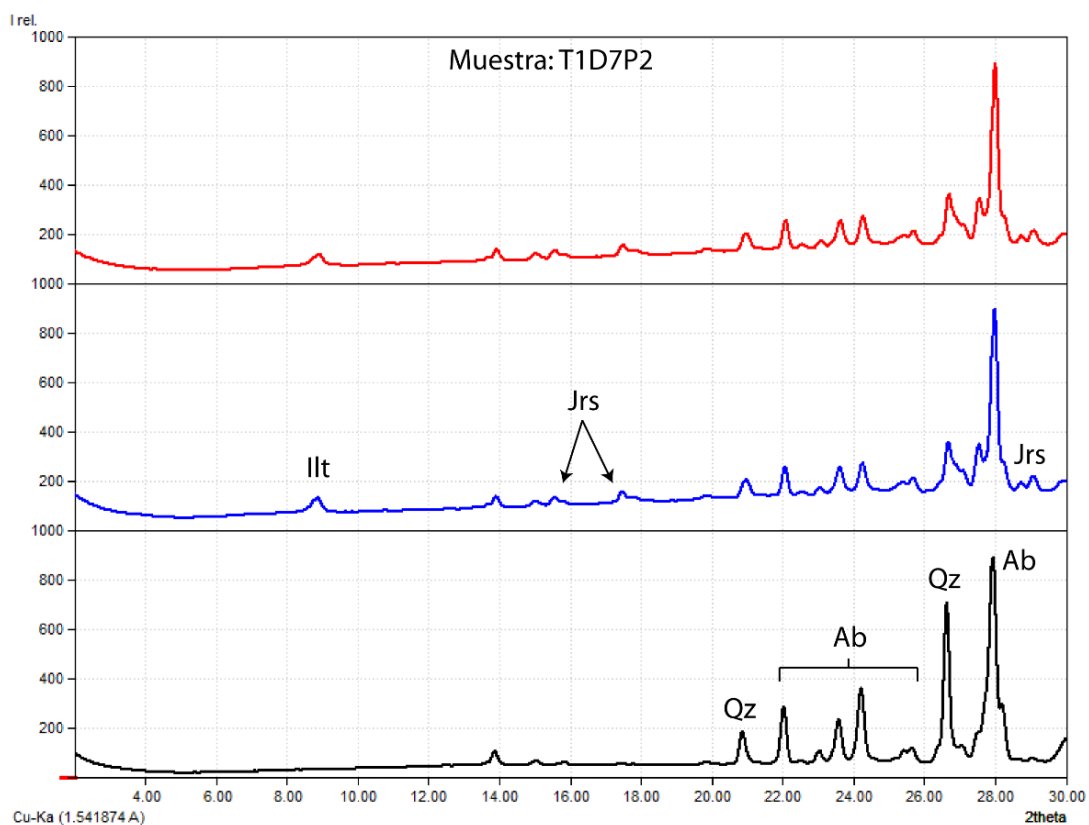


Figura A.11 – Muestra T1D7P2

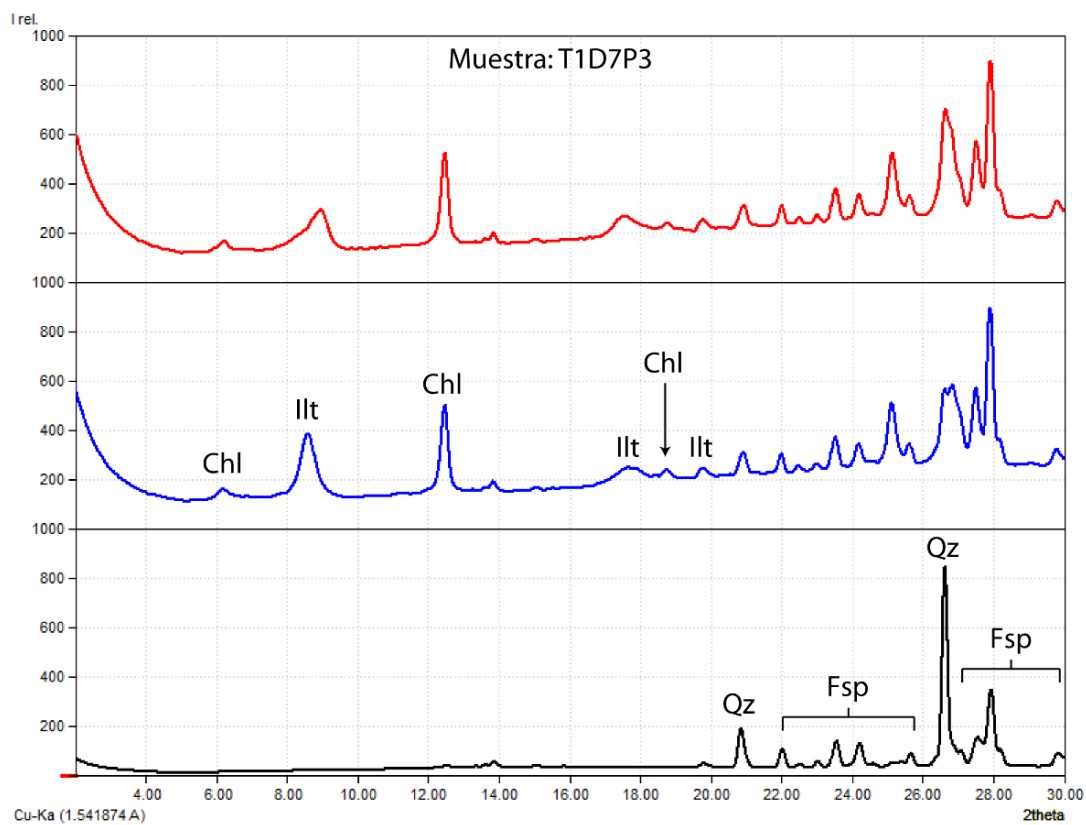


Figura A.12 – Muestra T1D7P3

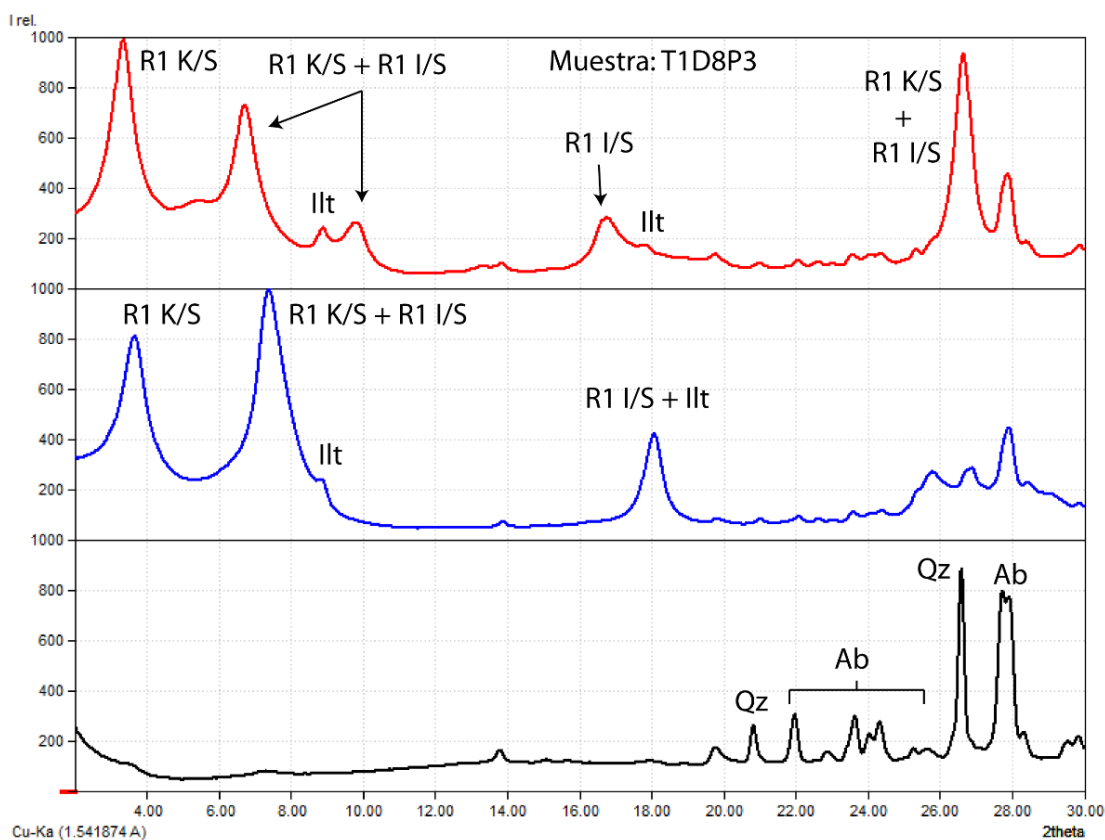


Figura A.13 – Muestra T1D8P3

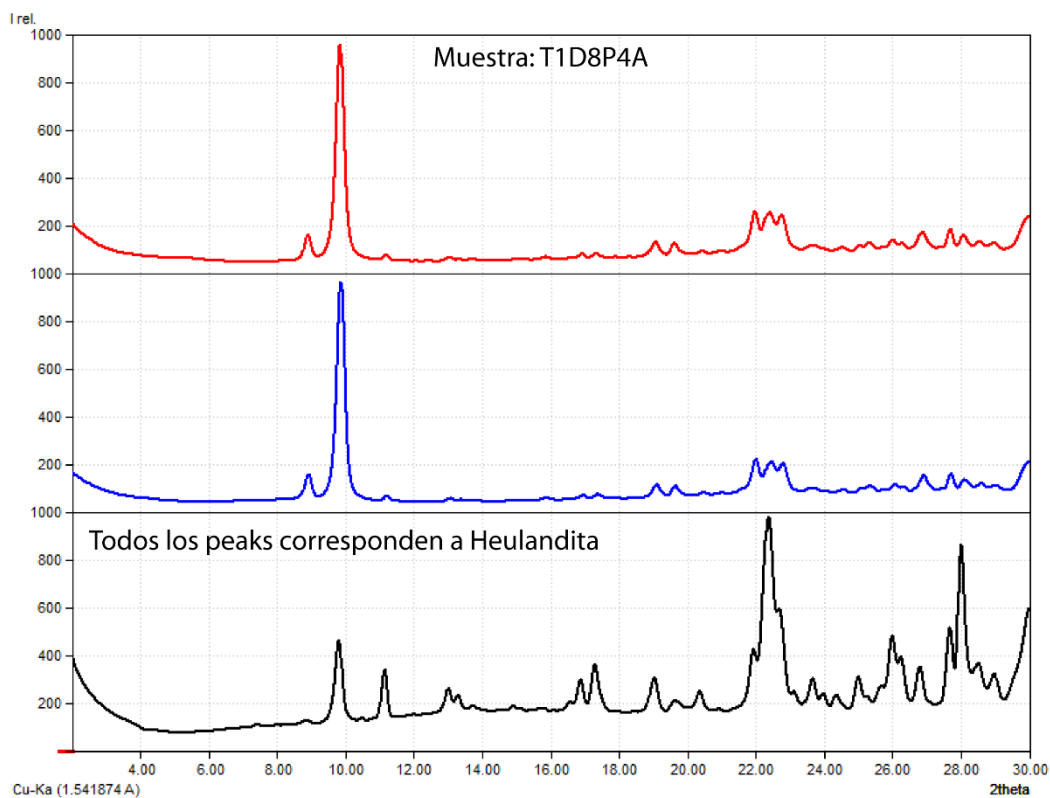


Figura A.14 – Muestra T1D8P4A

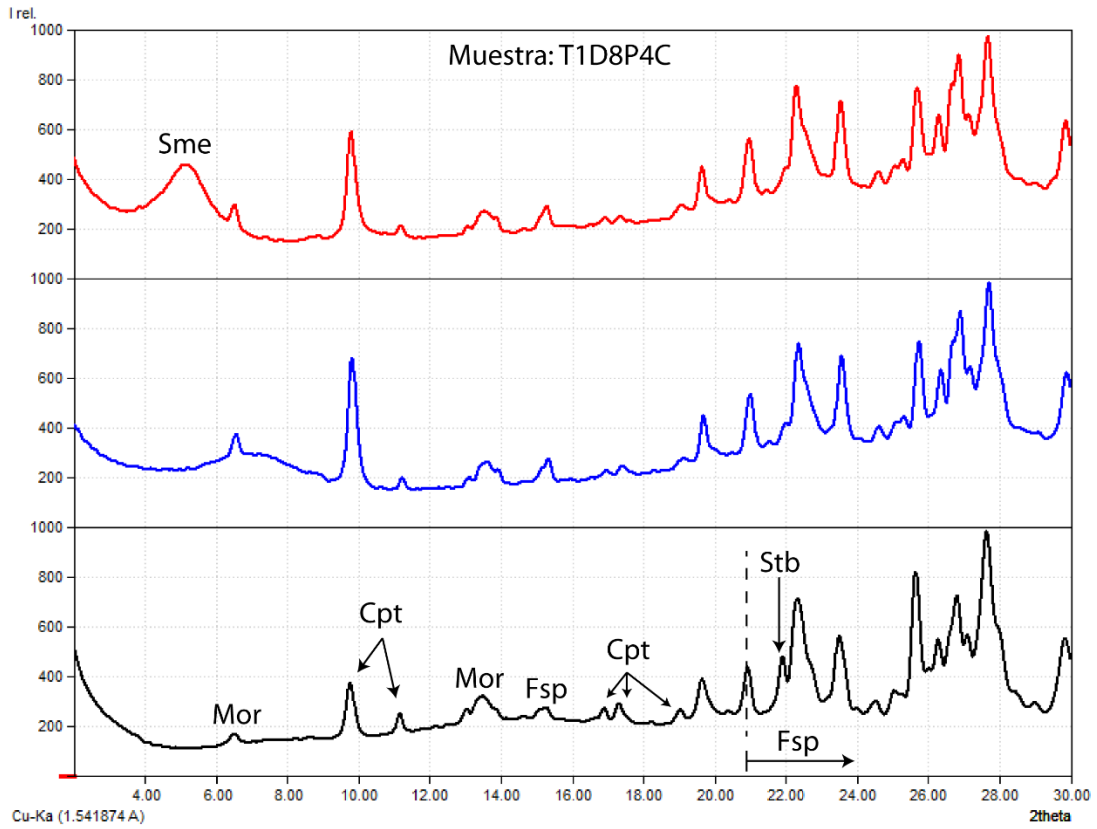


Figura A.15 – Muestra T1D8P4C

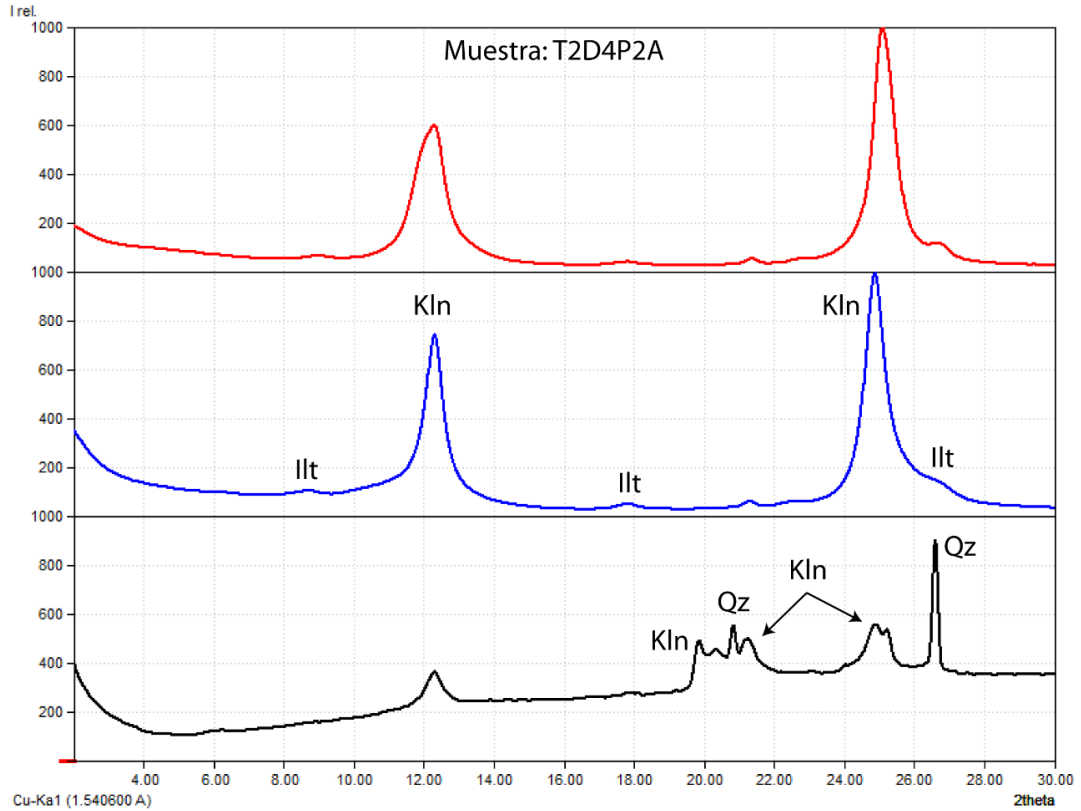


Figura A.16 – Muestra T2D4P2A

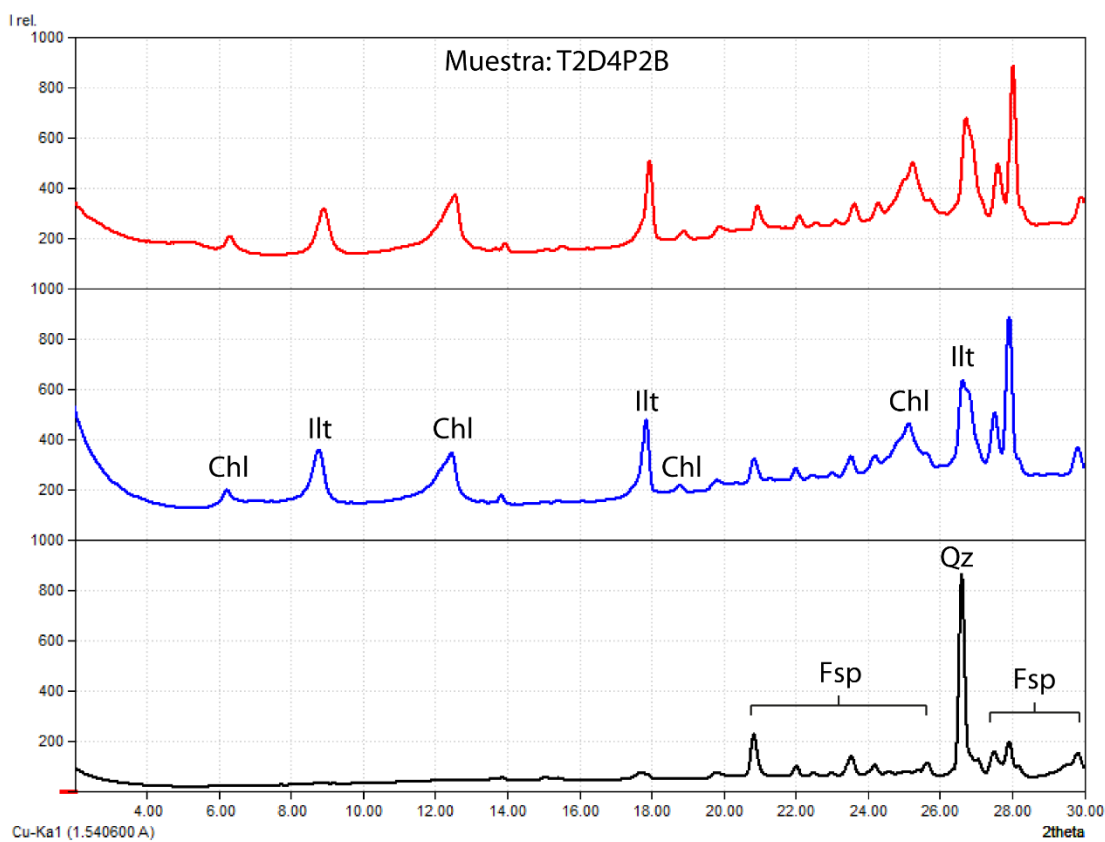


Figura A.17 – Muestra T2D4P2B

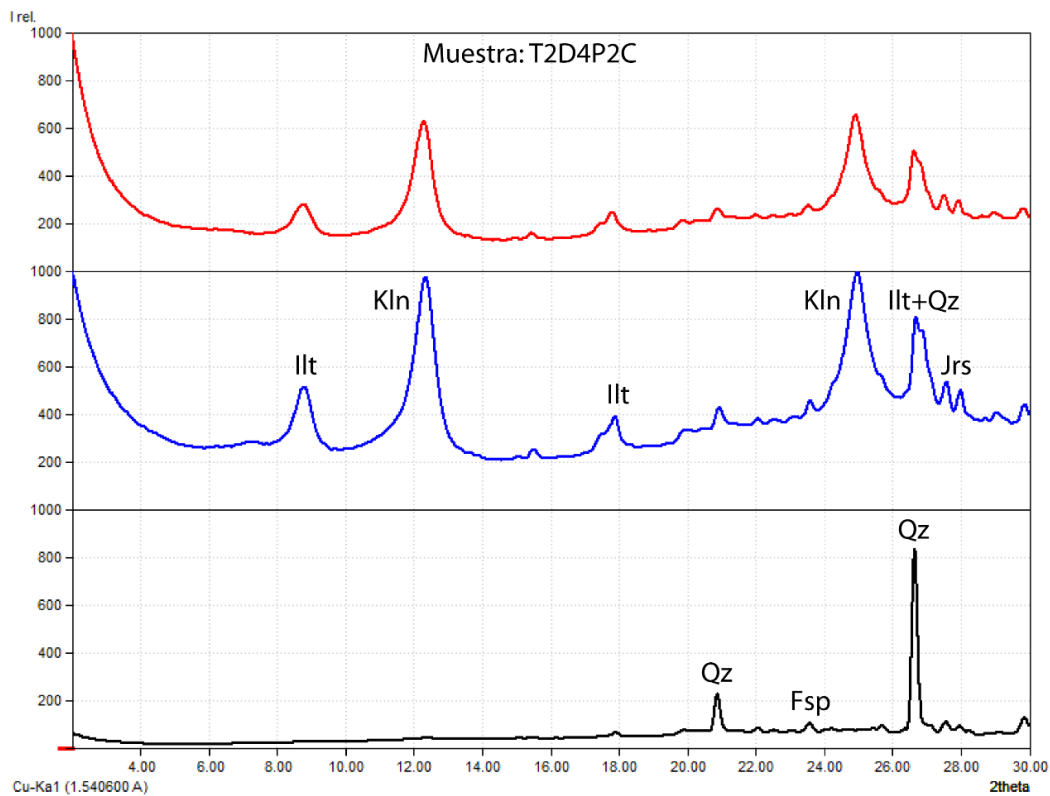


Figura A.18 – Muestra T2D4P2C

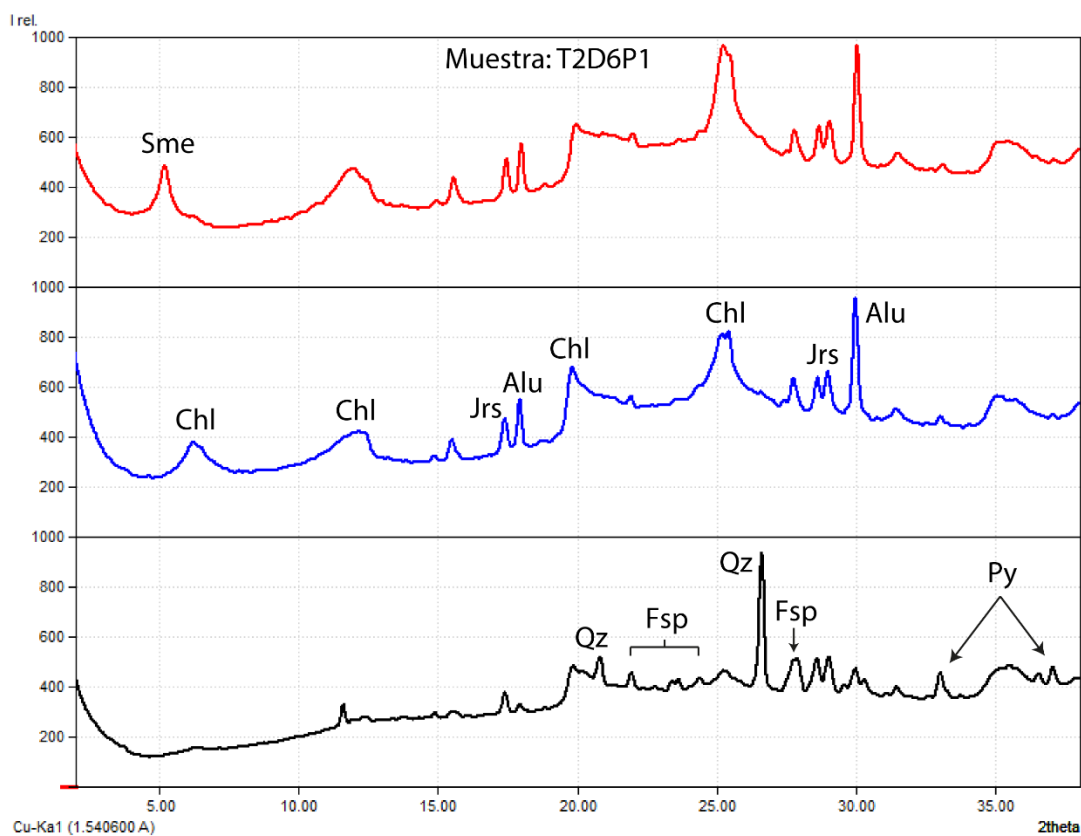


Figura A.19 – Muestra T2D6P1

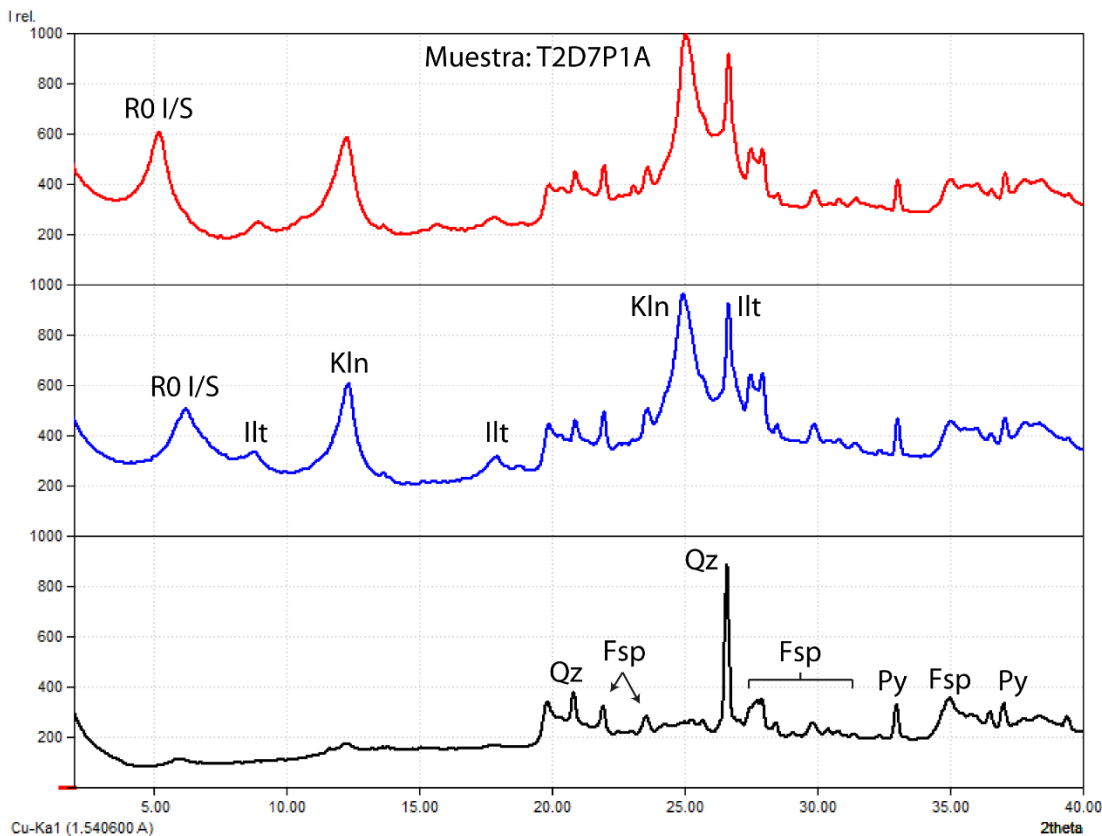


Figura A.20 – Muestra T2D7P1A

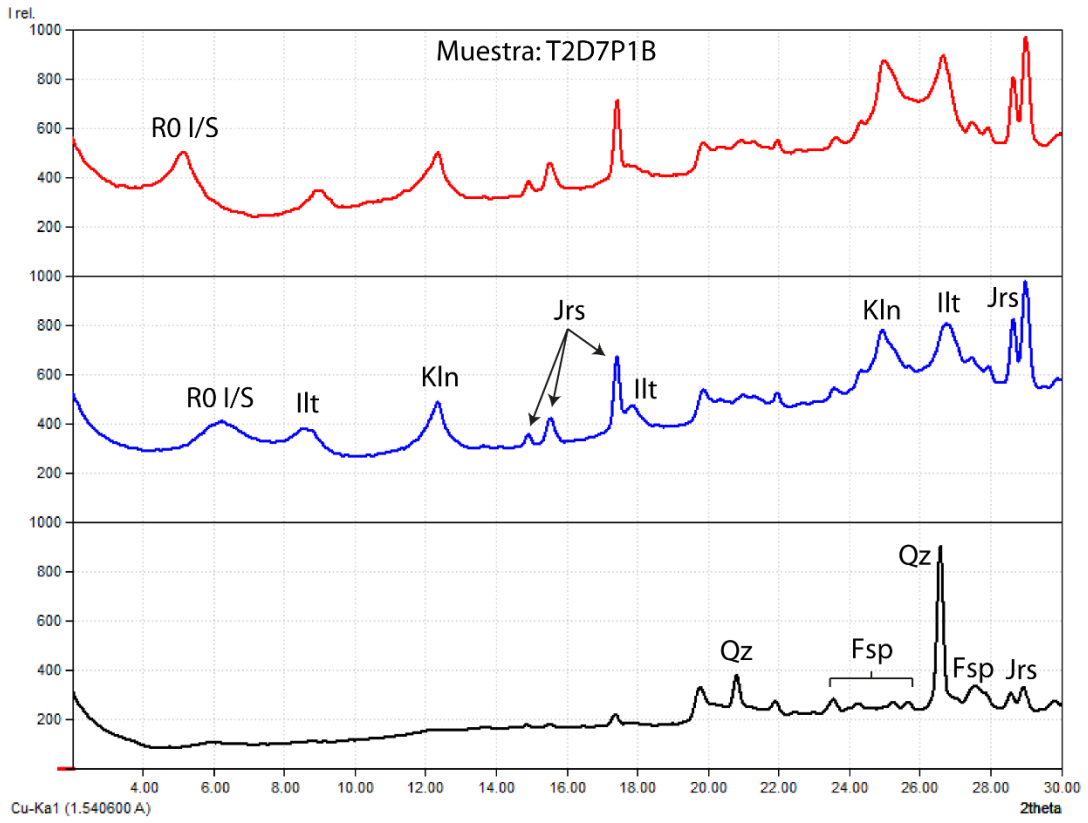


Figura A.21 – Muestra T2D7P1B

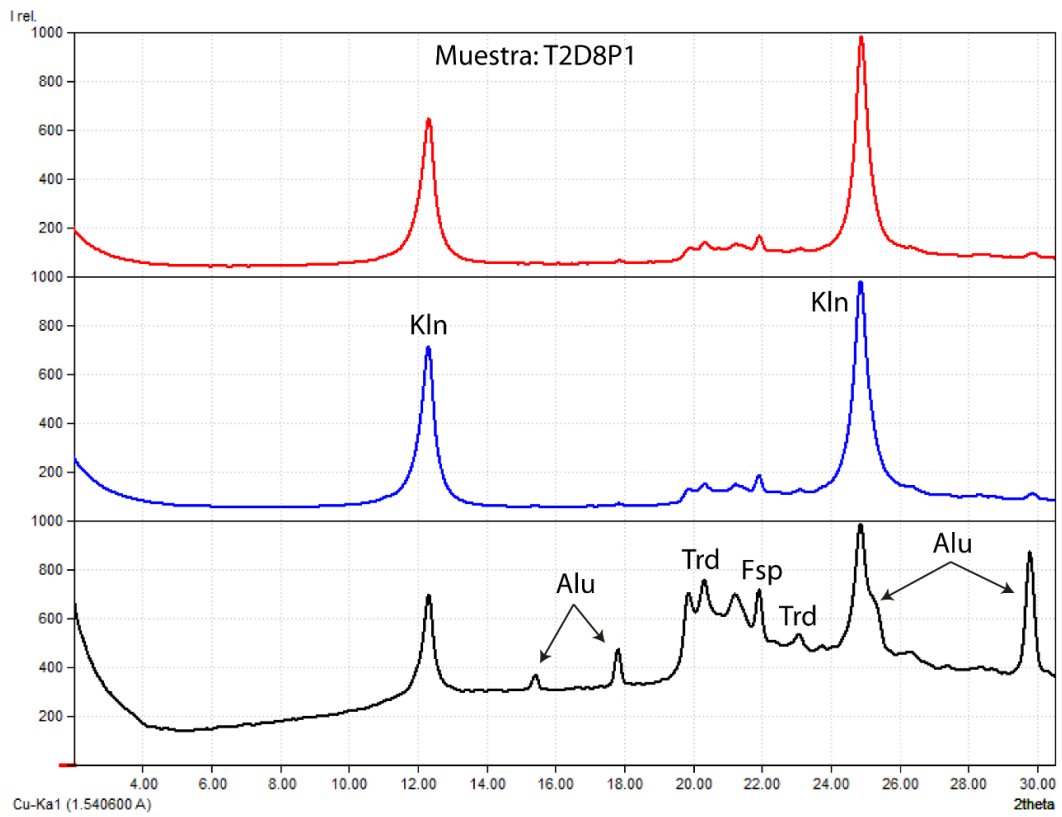


Figura A.22 – Muestra T2D8P1

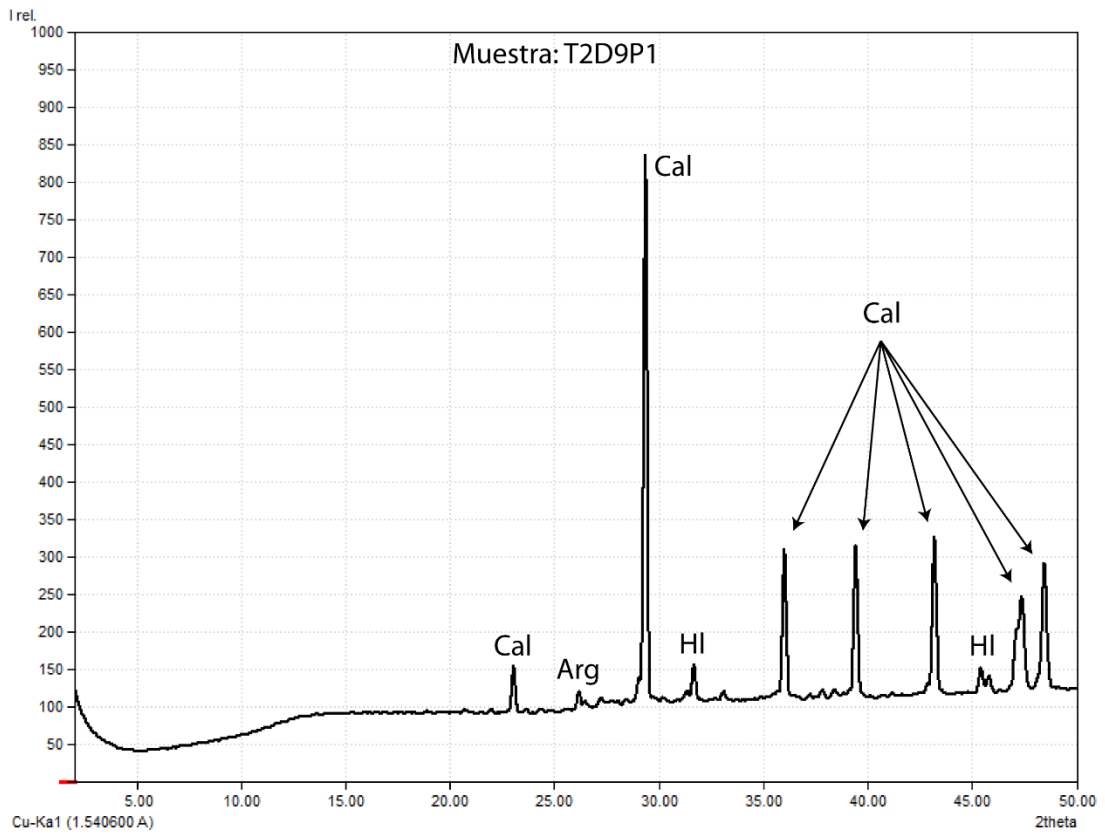


Figura A.23 – Muestra T2D9P1

Anexo B

Descripciones de petrografía microscópica

Muestra: T1D2P3

Ubicación: ZAH Campanario - Quebrada Galaz

Formación: Río Damas

Textura clástica, poco reconocible, con alto porcentaje de porosidad.

Corte compuesto por un 85% de clastos de Qz, Fsp y Pl, <0,3 mm; 10% de cristales de Pl, de 2 mm, euhedrales, en cúmulos; 5% de cristales de apatito, de 0,1 a 0,3 mm, euhedrales.

Todos los cristales de Pl se observan selectiva e intensamente alterados a Ilt.

Se observan fracturas rectas de 0,2 mm, levemente rellenas con óxidos de Fe.

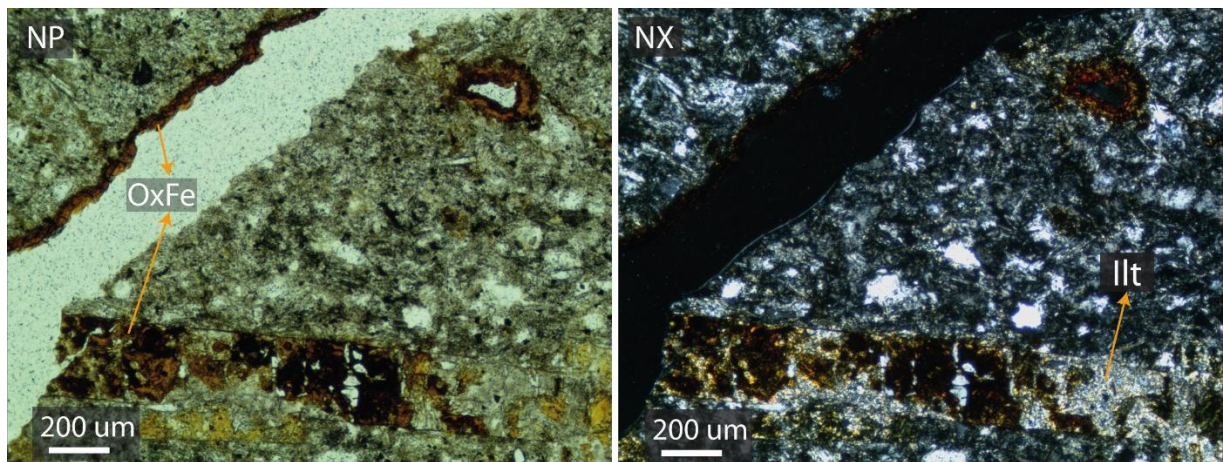


Figura B.1 – Muestra T1D2P3

Muestra: T1D2P5A

Ubicación: ZAH Campanario - Quebrada Galaz

Formación: Río Damas

Textura clástica, poco reconocible.

Muestra compuesta por 70% matriz de Qz-Fsp, la mayoría (70% relativo) como clastos <0,3 mm, y el resto > 1 mm; y 15% de clastos de anfíbol, de 0,5 mm.

Se observa 10% de cristales de Ep, en cúmulos de hasta 2 mm, repartidos en la matriz, y reemplazando a los cristales de Pl; los clastos mayores de la matriz se observan alterados a arcilla fina en todo el corte.

Se observa un 5% de Cal, asociada a la Ep, rellenando una vetilla de 1,5 mm de grosor.

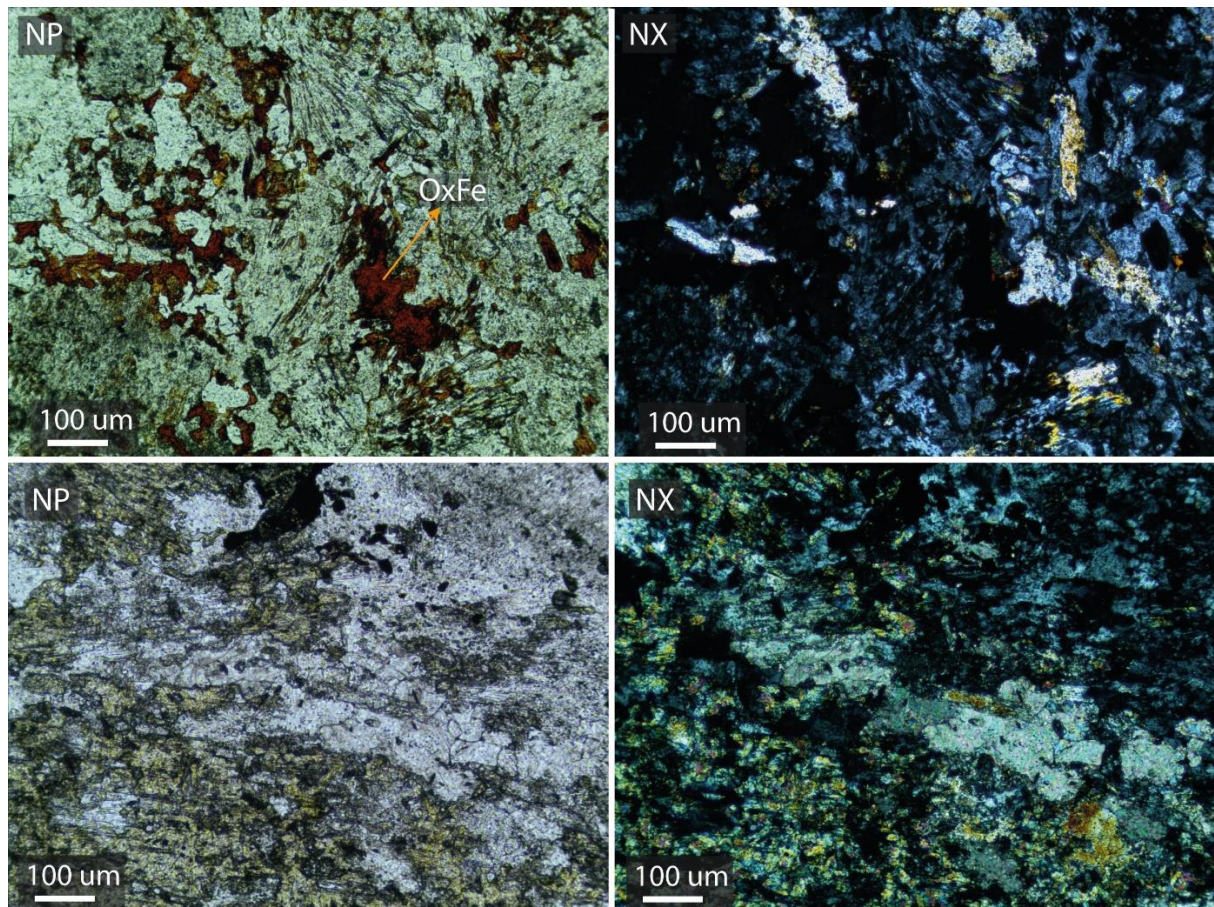


Figura B.2 – Muestra T1D2P5A

Muestra: T1D2P5B

Ubicación: ZAH Campanario - Roca fresca estratificada en Quebrada Galaz

Formación: Río Damas

Textura clástica.

Roca compuesta por un 80% de matriz de Qz-Fsp, cristales fragmentados.

Se observa un 10% de Ilt, diseminada en la matriz y reemplazando a los cristales de Pl, desarrollando cristales desde <0,1 mm hasta cristales de 0,5 mm, subhedrales; un 5% de OxFe diseminado, como parches en la matriz, y rellenando bordes de fracturas y amígdalas; un 5% de Chl reemplazando cristales de Pl, y en partes asociada a los cristales de Ilt.

Se observan fracturas rectas y continuas de 0,1 a 0,5 mm, en su mayoría sin relleno, solo en los bordes con OxFe.

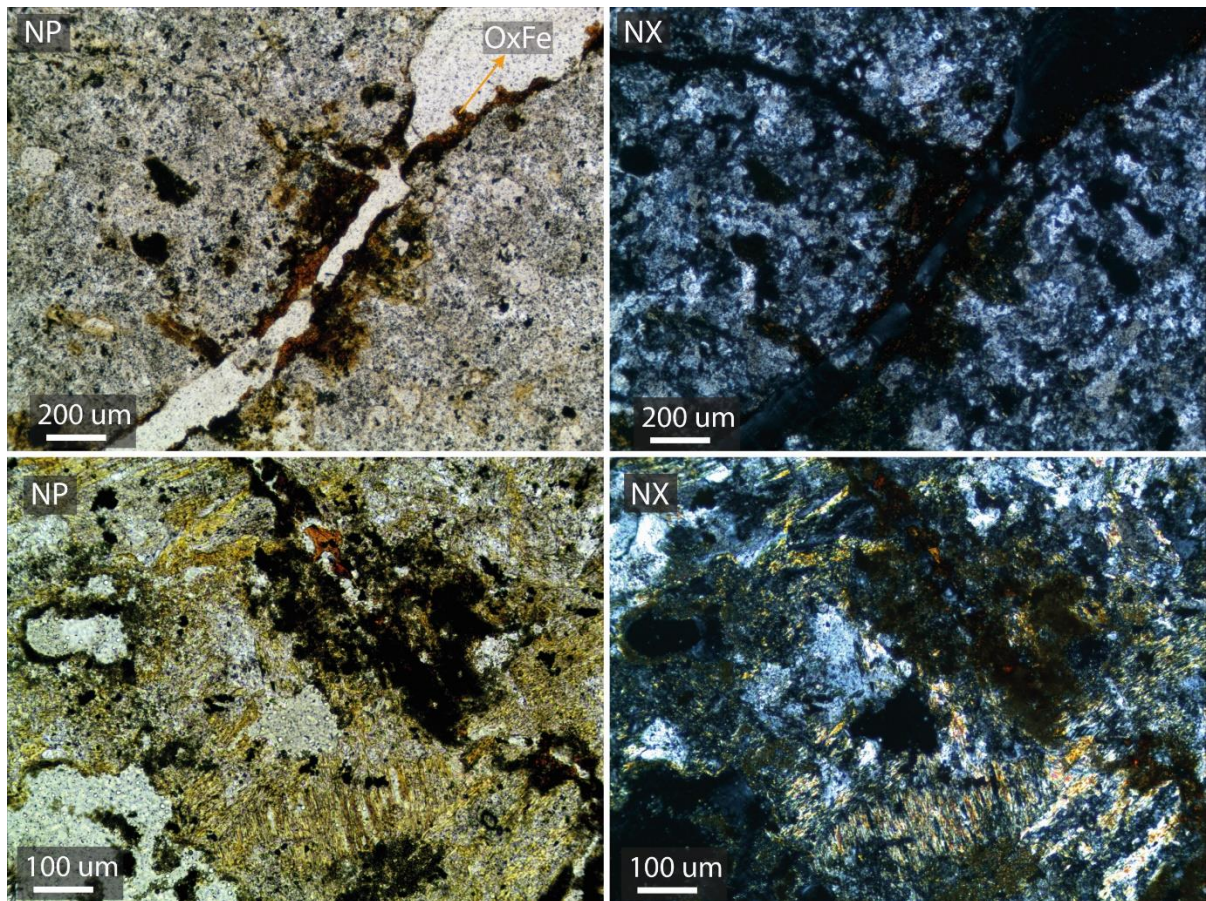


Figura B.3 – Muestra T1D2P5B

Muestra: T1D4P4
Ubicación: ZAH Península Norte
Formación: Ignimbrita LM

Textura piroclástica, con al menos un 5% de porosidad.

Mineralogía compuesta por un 10% de cristales de Bt, de hasta 1,2 mm, euhedrales; 60% matriz de Qz-Fsp, con textura de devitrificación.

La matriz se encuentra alterada con arcilla fina, y se observa un 25% de ella cubierta por OxFe diseminado.

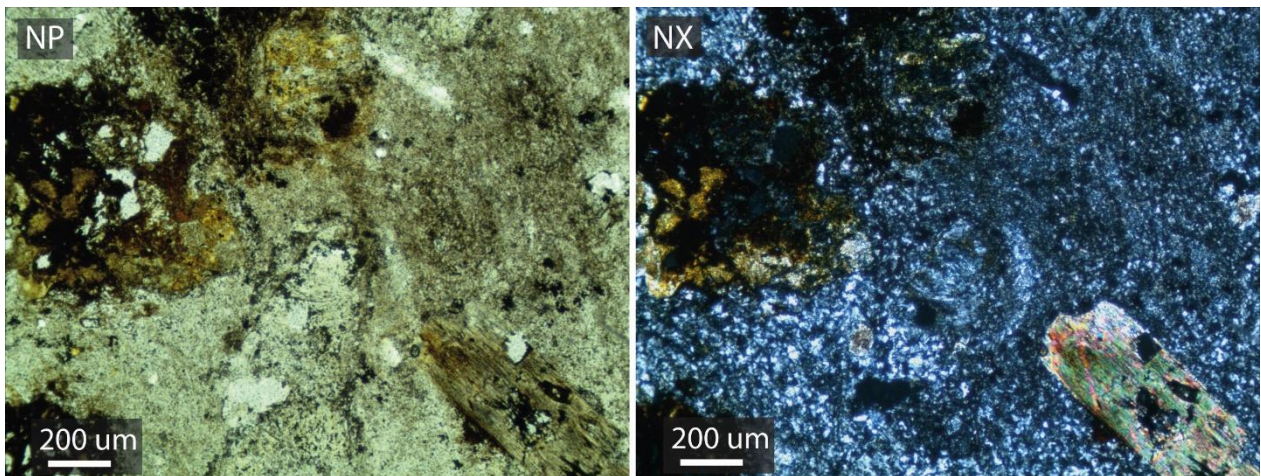


Figura B.4 – Muestra T1D4P4

Muestra: T1D4P6
Ubicación: ZAH Península Norte
Formación: Ignimbrita LM

Textura piroclástica.

Roca compuesta por un 65% de matriz vítrea y silícea; 15% de cristales de mica blanca, de hasta 2 mm, euhedrales y fragmentados; 20% de cristales de Pl de 2 mm, intensamente fragmentados.

La matriz se encuentra intensamente alterada a arcilla; los cristales de Pl se encuentran selectivamente reemplazados con arcillas y OxFe.

Se observa una vetilla de 1 mm de grosor, rellena de Qz y arcillas.

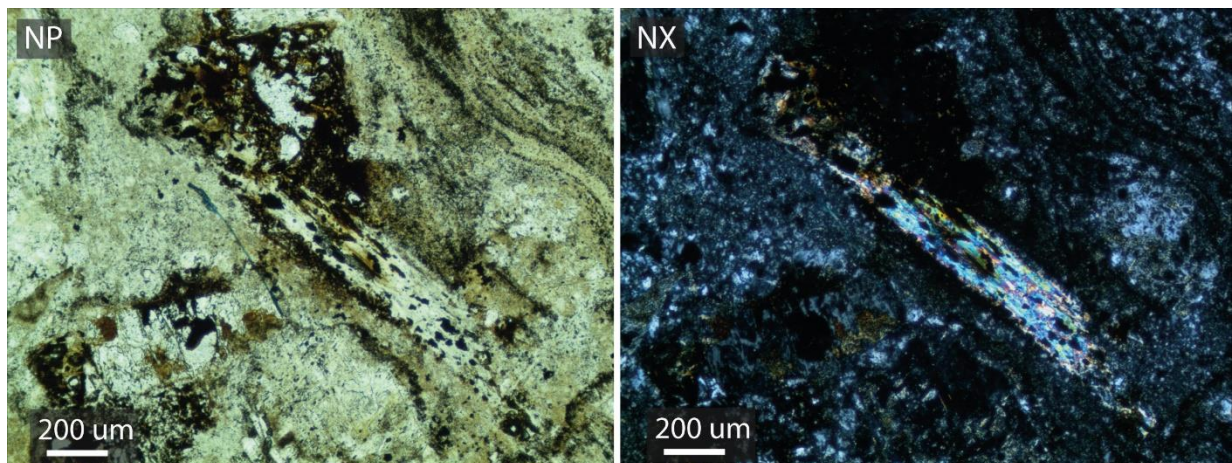


Figura B.5 – Muestra T1D4P6

Muestra: T1D4P7
Ubicación: ZAH Península Norte
Formación: Ignimbrita LM

Textura piroclástica.

Roca compuesta por un 60% de matriz, y 15% de cristales de Fsp.

Matriz intensamente alterada a arcillas diseminadas; 20% de OxFe diseminados, en vetillas, cúmulos, y reemplazando; los cristales de Fsp se observan alterados a arcillas, como reemplazo parcial, y relleno de fracturas internas del cristal.

Se observa stockwork fino (<0,1 mm) con rellenos de Ilt; también se observan 2 vetillas de 0,3 mm, una rellena de cristales de Qz de 0,3 mm con textura en mosaico, y otra rellena de OxFe. En parte de las vetillas se observan minerales de arcilla asociados al Qz (vetillas de Qz-Ser).

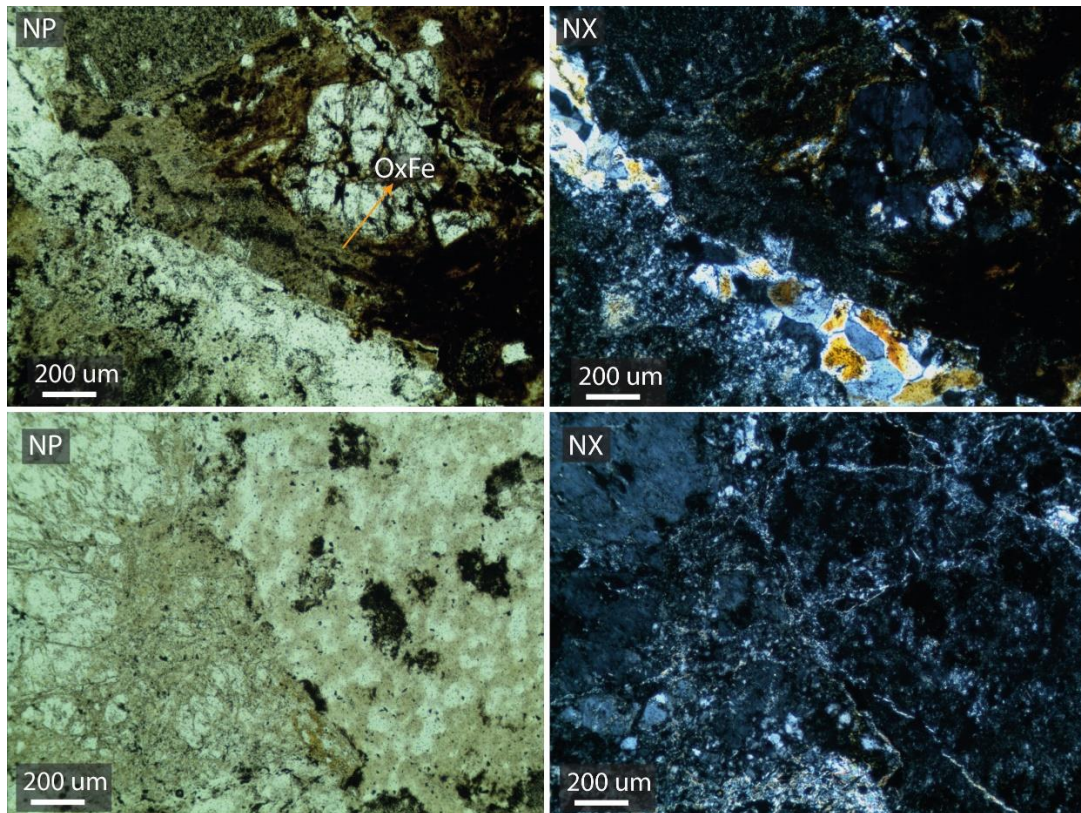


Figura B.6 – Muestra T1D4P7

Muestra: T1D5P4A

Ubicación: ZAH Potrero Norte - Roca caja alterada

Formación: Lavas volcán Munizaga

Textura porfírica, con un 20% de poros de 1 a 4 mm.

Roca con un 50% de matriz, compuesta a su vez por un 50% de microlitos de Pl, y el resto vidrio; un 15% de fenocristales de Pl de 1 a 3 mm, euhedrales; y 10% de fenocristales de Hbl de 1 mm, euhedrales.

No se observan mayores evidencias de alteración hidrotermal.

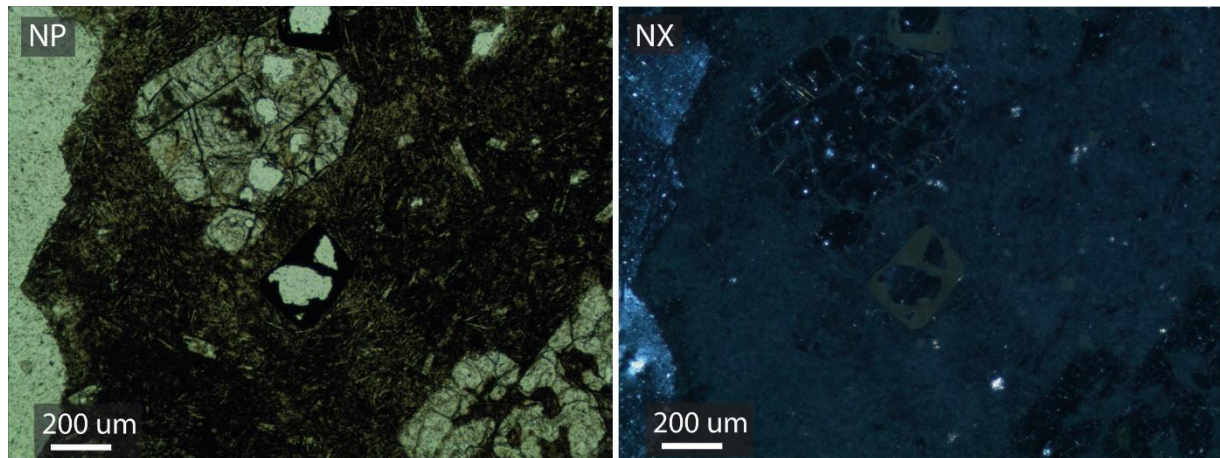


Figura B.8 – Muestra T1D5P4A

Muestra: T1D5P4B

Ubicación: ZAH Potrero Grande - Azufre cristalino

Formación: Lavas volcán Munizaga

Se observan cristales de azufre de tamaño macroscópico (hasta 5 cm). Estos presentan numerosas inclusiones fluidas, de gran tamaño y bien formadas; la matriz probablemente corresponde a vidrio o arcilla muy fina.

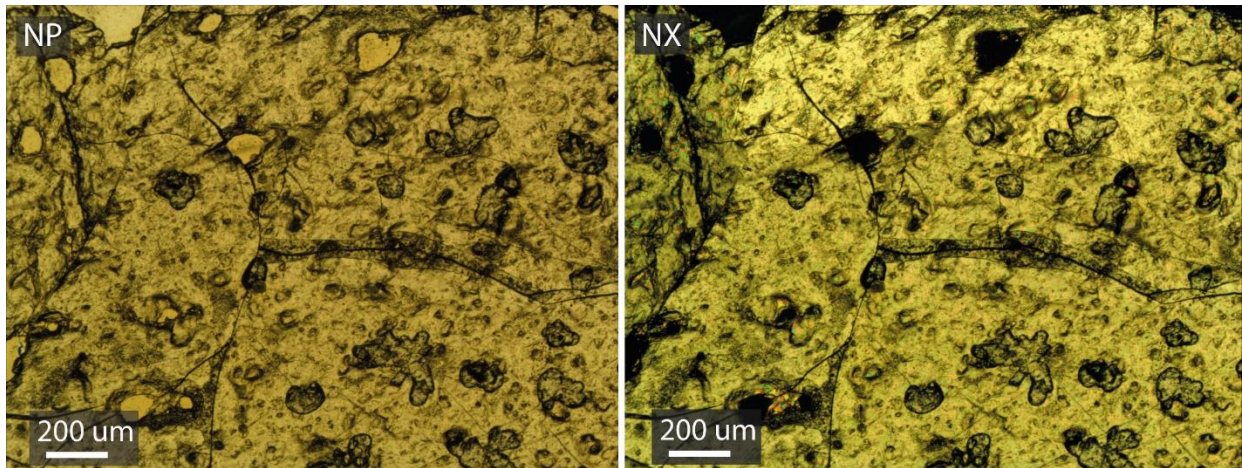


Figura B.9 – Muestra T1D5P4B

Muestra: T1D7P2A
Ubicación: ZAH Laguna Fea
Formación: Campanario

Roca compuesta por un 70% de matriz con textura felsítica (microlitos de Qz-Fsp); y 10% de fenocristales de Pl de hasta 4 mm, euhedrales.

Se observa un 20% de Qz secundario, con cristales de 0,2 mm, euhedrales, rellenando amígdalas de 1 a 4 mm, con textura drusa.

Se observan amígdalas de 1 a 4 mm alargadas, redondas, y ovaladas, rellenas de Qz bien cristalino, con textura drusa.

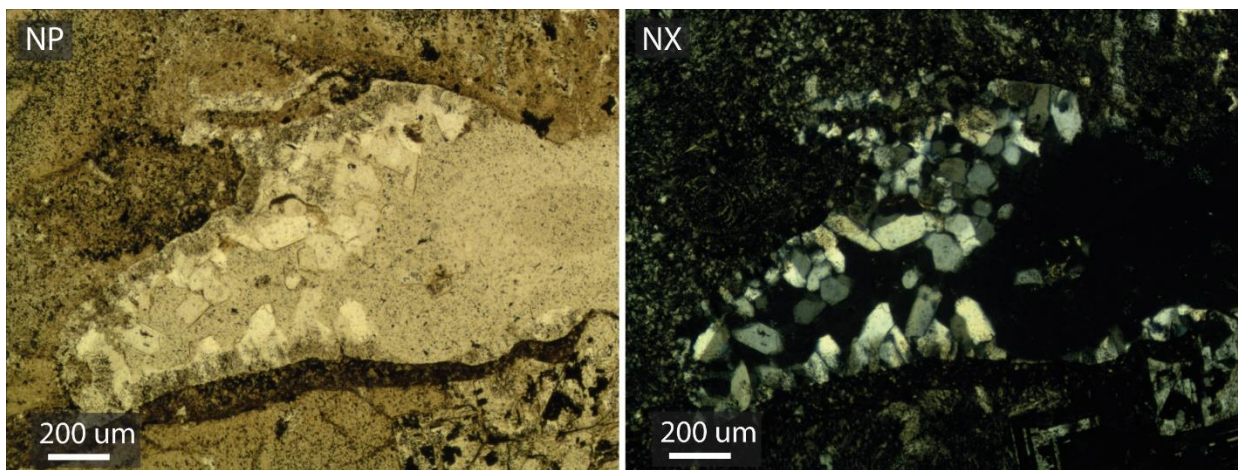


Figura B.10 – Muestra T1D7P2A

Muestra: T1D7P3
Ubicación: ZAH Laguna Fea
Formación: Campanario

Textura clástica.

Roca compuesta por Qz y Cal; se observa un 10% de OxFe diseminado, en la matriz y asociado a cristales de Cal.

No se observan evidencias de alteración hidrotermal, solo OxFe diseminado.

Corresponde a una caliza fresca.

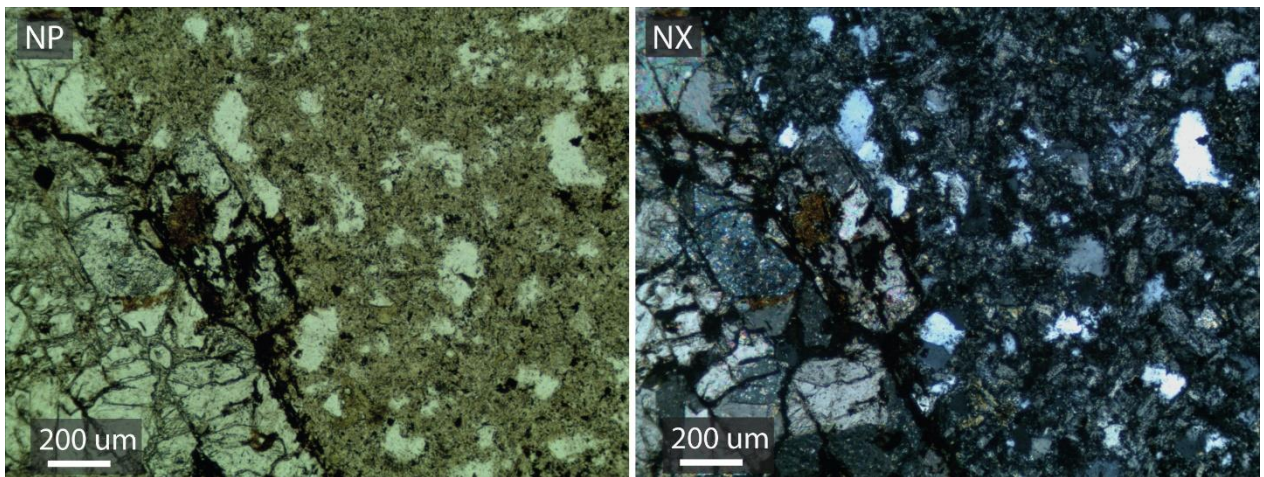


Figura B.11 – Muestra T1D7P3

Muestra: T1D8P4A
Ubicación: ZAH Troncoso alto
Formación: Campanario

Textura piroclástica.

Roca compuesta por un 75% de matriz vítrea; un 10% de cristales de Pl, de hasta 2 mm, fragmentados, euhedrales, desarrollados en cúmulos; un 5% de cristales de Qz, de hasta 1 mm; un 1% de Bt, de 0.3 mm, subhedral; y un 1% de Hbl, de 0,7 mm, euhedral;

La matriz se observa alterada con Zeo.

Se observan al menos 4 vetillas de 0,1 mm de espesor, continuas, que atraviesan todo el corte, rellenas de Qz.

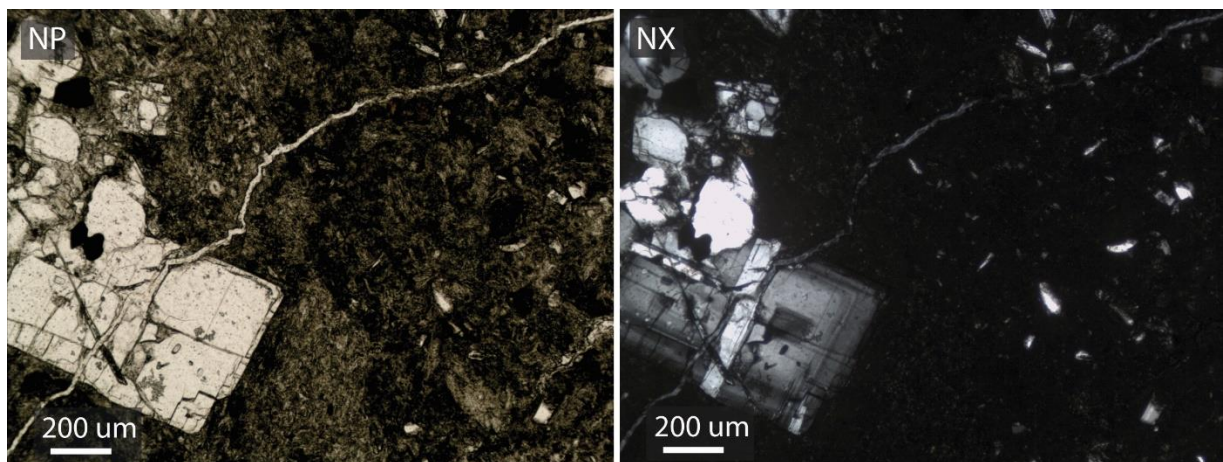


Figura B.12 – Muestra T1D8P4A

Muestra: T1D8P4B
Ubicación: ZAH Troncoso Alto
Formación: Campanario

Textura clástica.

Roca compuesta por un 80% de OxFE, diseminado y reemplazando selectivamente a ciertos clastos; un 10% de Cal, en parches sobre matriz y rellenando fracturas de Pl; un 10% de Chl en cristales muy finos y difícil de identificar.

Se observa todo moderadamente alterado, principalmente a OxFE y colores verdes, pero no se observan vetillas, texturas ni minerales de alteración hidrotermal reconocibles.

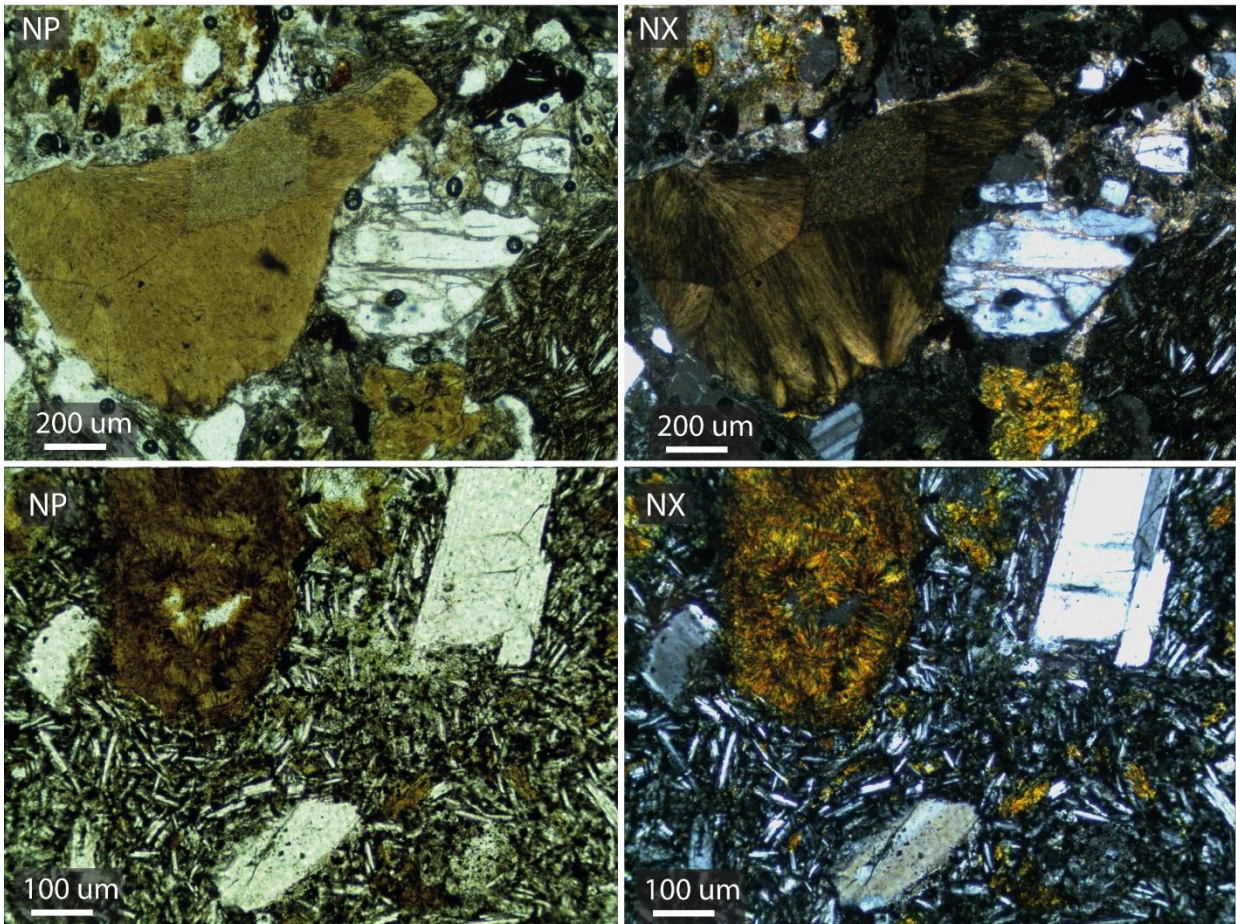


Figura B.13 – Muestra T1D8P4C

Muestra: T2D4P2B
Ubicación: MGS - ZAH El Valle
Formación: CVTSP

Roca compuesta 100% por Qz hidrotermal, con cristales de 0,1 a 0,5 mm, euhedrales, textura drusa, relleno de amígdalas de 1 a 3 mm. Presentan numerosas inclusiones fluidas bien desarrolladas.

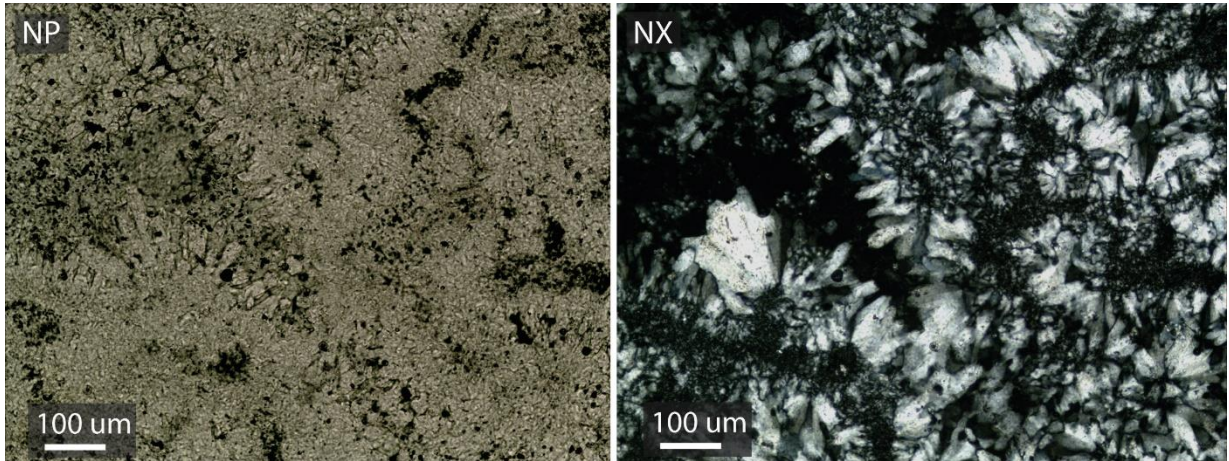


Figura B.14 – Muestra T2D4P2B

Muestra: T2D4P2C

Ubicación: MGS - ZAH sulfurosa de El Valle

Formación: CVTSP

Roca compuesta por un 90% de matriz felsítica, con textura de devitrificación; y un 10% de fenocristales de Pl, de hasta 4 mm, euhedrales.

Se observan vetillas de 0,2 a 0,3 mm, discontinuas, rellenas de Qz de 0,1 mm, euhedral. Asociado a estas, en un halo de 0,2 mm, se observa Py, de 0,1 a 0,2 mm, euhedral. Cortando a estas, se observan numerosas vetillas de 0,1 a 0,3 mm, rectas, continuas, rellenas de OxFE.

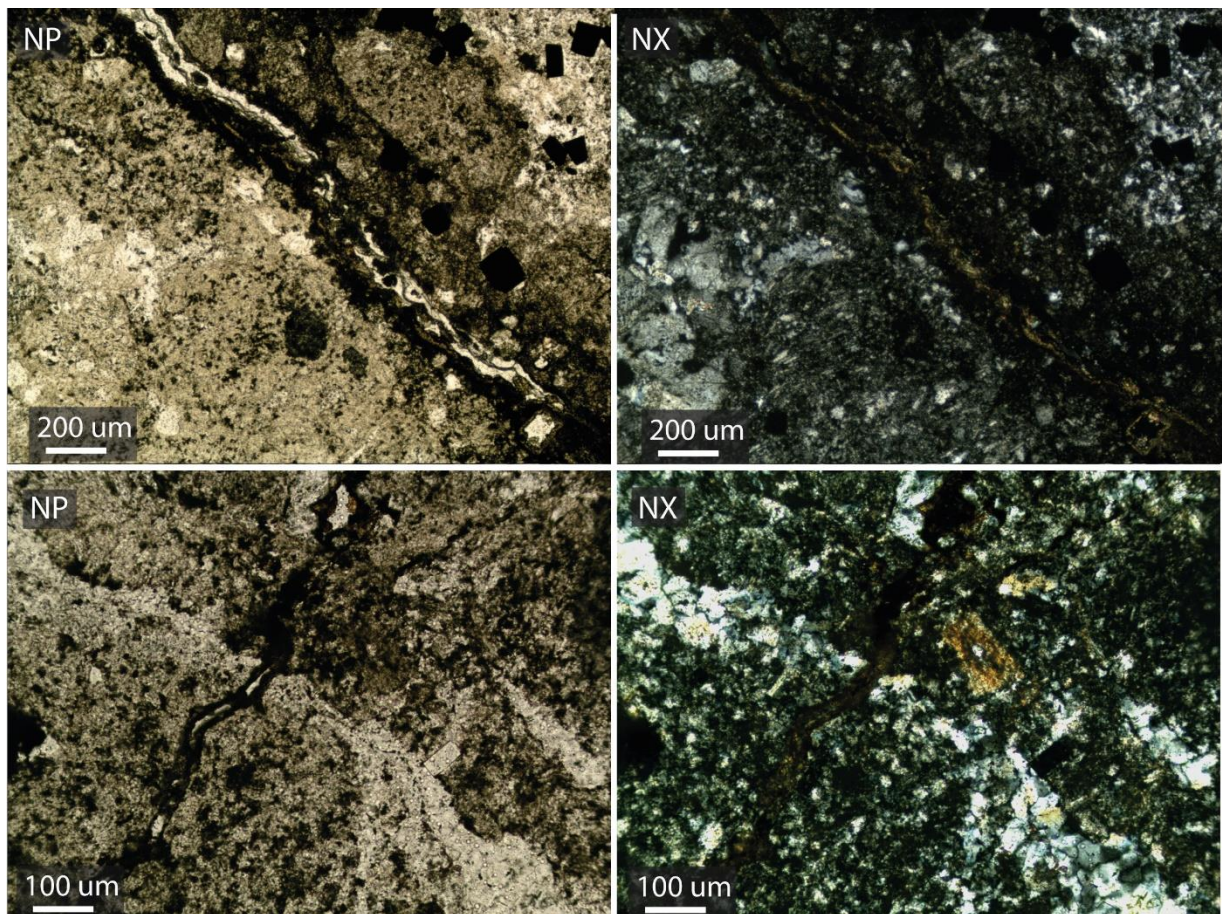


Figura B.15 – Muestra T2D4P2C

Anexo C
Abreviaciones minerales de Withney & Evans
(2010)

Tabla C.1 Abreviaciones minerales de Whitney & Evans (2010).

Symbol	Mineral Name	IMA status*	Symbol	Mineral Name	IMA status*	Symbol	Mineral Name	IMA status*
Acm	acmite	D	Chu	clinochlore	G	Ged	gedrite	Rd
Act	actinolite	A	Cpt	clinoptilolite	A	Gh	gehlenite	G
Adl	adularia	I	Cpx	clinopyroxene	GROUP	Gk	geikielite	G
Aeg	aegirine	A	Czo	clinozoisite	G	Gbs	gibbsite	A
Ak	åkermanite	G	Cln	clintonite	A	Gis	gismondine	A
Ab	albite	G	Coe	coesite	A	Glt	glauconite	GROUP
Afs	alkali feldspar	GROUP	Coh	cohenite	G	Gln	glaucofane	Rd
Aln	allanite	A	Crd	cordierite	G	Gme	gmelinite	A
Alm	almandine	G	Crr	corrensite	G	Gth	goethite	A
Als	aluminosilicate (Al ₂ SiO ₅ polymorphs)	GROUP	Crn	corundum	G	Gdd	grandierite	G
Alu	alunite	Rd	Cv	covellite	G	Gr	graphite	G
Amk	amakinite	Rd	Crs	crystalite	G	Gre	greenalite	G
Ame	amesite	G	Crt	crossite	D	Grs	grossular	A
Amp	amphibole	GROUP	Crl	cryolite	G	Gru	grunerite	Rd
Anl	analcime (analcite)	A	Cbn	cubanite	G	Gp	gypsum	G
Ant	anatase	A	Cum	cummingtonite	Rd	HI	halite	G
And	andalusite	G	Cpr	cuprite	G	Hrm	harmotome	A
Adr	andradite	G	Csp	cuspidine	G	Hst	hastingsite	Rd
Ang	anglesite	G	Dph	daphnite	not listed	Hsm	hausmannite	G
Anh	anhydrite	G	Dat	datolite	G	Hyn	häuyne	G
Ank	ankerite	G	Dbr	daubreelite	G	Hzl	heazlewoodite	G
Ann	annite	A	Dee	deerite	A	Hd	hedenbergite	A
An	anorthite	G	Dia	diamond	G	Hem	hematite	A
Ano	anorthoclase	I	Dsp	diaspore	G	Hc	hercynite	G
Ath	anthophyllite	Rd	Dck	dickite	G	Hul	heulandite	A
Atg	antigorite	Rn	Dg	digenite	A	Hbn	hibonite	G
Ap	apatite	GROUP	Di	diopside	A	Hbs	hibschite	Rn
Apo	apophyllite	GROUP	Dpt	diophtase	G	Hgb	högbomite	D
Arg	aragonite	G	Dol	dolomite	G	Hol	hollandite	G
Arf	arfvedsonite	A	Drv	dravite	G	Hlm	holmquistite	Rd
Arm	armalcolite	Rd	Dum	dumortierite	G	Hbl	hornblende	GROUP
Apy	arsenopyrite	A	Eas	eastonite	Rd	Hw	howieite	A
Aug	augite	A	Ec	ecandrewsite	A	Hu	humite	G
Awr	awaruite	G	Eck	eckermannite	A	Hgr	hydrogrossular	GROUP
Ax	axinite	GROUP	Ed	edenite	A	Hyp	hypersthene	D
Bab	babingtonite	G	Elb	elbaite	G	Ill	illite	GROUP
Bdy	baddeleyite	G	Ell	ellenbergerite	A	Ilm	ilmenite	G
Brt	barite (baryte)	A	Eng	enargite	G	Ilv	ilvaite	G
Brs	barroisite	Rd	En	enstatite (ortho-)	A	Jd	jadeite	A
Bei	beidellite	G	Ep	epidote	GROUP	Jrs	jarosite	Rd
Brl	beryl	G	Eri	erionite	A	Jim	jimthompsonite	A
Bt	biotite	GROUP	Esk	eskolaite	G	Jhn	johannsenite	A
Bxb	bixbyite	G	Ess	esseneite	A	Krs	kaersutite	Rd
Bhm	böhmite (boehmite)	G	Eud	eudialite	A	Kls	kalsilite	G
Bn	bornite	A	Fas	fassaite	D	Kam	kamacite (α-FeNi)	D
Brk	brookite	G	Fa	fayalite	G	Kln	kaolinite	A
Brc	brucite	G	Fsp	feldspar	GROUP	Ktp	katophorite	Rd
Bst	bustamite	G	Fac	ferro-actinolite	Rd	Kfs	K-feldspar	informal
Cal	calcite	G	Fath	ferro-anthophyllite	Rd	Khl	K-hollandite	H
Ccn	cancrinite	G	Fbrs	ferrobarroisite	A	Kir	kirschsteinite	G
Cnl	cannilloite	H	Fcar	ferrocarpholite	A	Krn	kornerupine	G
Cb	carbonate mineral	GROUP	Fcel	ferroccladonite	A	Kos	kosmochlor	A
Car	carpholite	G	Fec	ferro-eckermannite	Rd	Kut	kutnohorite (kutnahorite)	G
Cst	cassiterite	G	Fed	ferro-edenite	Rd	Ky	kyanite	A
Cel	celadonite	A	Fgd	ferrogedrite	Rd	Lrn	larnite	G
Clt	celestine	A	Fgl	ferroglaucophane	Rd	Lmt	laumontite	A
Cls	celsian	G	Fkrs	ferrokaersutite	A	Lws	lawsonite	G
Cer	cerussite	G	Fny	ferryonyboite	H	Lzl	lazulite	A
Cbz	chabazite	A	Fprg	ferropargasite	Rd	Lzr	lazurite	G
Cct	chalcocite	G	Frct	ferrorichterite	A	Lpd	lepidolite	GROUP
Ccp	chalcopyrite	G	Fs	ferrosilite	Rn	Lct	leucite	G
Chm	chamosite	G	Fts	ferrotschermakite	Rd	Lm	limonite	not listed
Chs	chesterite	A	Fwn	ferrowinchite	Rd	Liq	liquid	
Chl	chlorite	GROUP	Fi	fibrolite (fibrous sillimanite)	informal	Lz	lizardite	G
Cld	chloritoid	G	Fl	fluorite	G	Lo	löllingite (loellingite)	G
Chn	chondrodite	G	Fo	forsterite	G	Mgh	maghemite	G
Chr	chromite	G	Fos	foshagite	G	Marf	magnesian-arfvedsonite	Rd
Ccl	chrysocolla	A	Frk	franklinite	G	Mcar	magnesiocarpholite	A
Ctl	chrysotile	Rd	Ful	fullerite	N	Mfr	magnesioferrite	G
Cin	cinnabar	G	Ghn	gahnite	G	Mhs	magnesiohastingsite	Rd
Cam	clinoamphibole	GROUP	Glx	galaxite	G	Mhb	magnesiohornblende	Rd
Clc	clinochlore	G	Gn	galena	G	Mkt	magnesiokatophorite	Rd
Cen	clinoenstatite	A	Grt	garnet	GROUP			
Cfs	clinoferrosilite	A						

Tabla C.1 (continuación)

Symbol	Mineral Name	IMA status*	Symbol	Mineral Name	IMA status*	Symbol	Mineral Name	IMA status*
Mrbk	magnesioriebeckite	Rd	Pgt	pigeonite	A	Tae	taenite (γ-Fe, Ni)	G
Msdg	magnesioidadanagite	Rd	Pl	plagioclase	GROUP	Tlc	talc	G
Mst	magnesiostauroilite	A	Prh	prehnite	G	Trm	taramite	Rd
Mtm	magnesiotaramite	Rn	Prm	prismatine	Rd	Tnt	tennantite	G
Mws	magnesiowustite	not listed	Psb	pseudobrookite	Rd	Tnr	tenorite	A
Mgs	magnesite	A	Pmp	pumpellyite-(Al)	A	Tep	tephroite	G
Mag	magnetite	G	Py	pyrite	G	Ttr	tetrahedrite	A
Maj	majorite	A	Pcl	pyrochlore	A	Thm	thomsonite	A
Mlc	malachite	G	Prp	pyrope	G	Thr	thorite	G
Mng	manganosite	G	Pph	pyrophanite	G	Tly	tilleyite	G
Mrc	marcasite	G	Prl	pyrophyllite	G	Ttn	titanite (sphene)	A
Mrg	margarite	A	Pxf	pyroxferroite	A	Tpz	topaz	G
Mar	marialite	G	Pxm	pyroxmangite	G	Tur	tourmaline	GROUP
Mei	meionite	G	Po	pyrrhotite	G	Tr	tremolite	Rd
Mll	melilite	GROUP	Qnd	qandilite	A	Trd	tridymite	G
Mw	merwinite	G	Qz	quartz	A	Tro	troilite	G
Mes	mesolite	A	Rnk	rankinite	G	Ts	tschermakite	Rd
Mc	microcline	G	Rlg	realgar	G	Usp	ulvöspinel	G
Mlr	millerite	G	Rds	rhodochrosite	A	Urn	uraninite	G
Mns	minnesotaite	G	Rdn	rhodonite	A	Uv	uvarovite	A
Mog	moganite	A	Rct	richterite	A	Vtr	vaterite	A
Mol	molybdenite	G	Rbk	riebeckite	Rd	Vrm	vermiculite	G
Mnz	monazite	A	Rwd	ringwoodite	A	Ves	vesuvianite	A
Mtc	monticellite	G	Rdr	roedderite	A	Wds	wadsleyite	A
Mnt	montmorillonite	G	Rsm	rossmanite	A	Wag	wagnerite	Rd
Mor	mordenite	A	Rt	rutile	G	Wrk	wairakite	A
Mul	mullite	G	Sdg	sadanagaite	Rd	Wav	wavellite	A
Ms	muscovite	A	Sa	sanidine	G	Wht	whitlockite	G
Ntr	natrolite	A	Sap	saponite	G	Wlm	willmenite	G
Nph	nepheline	G	Spr	sapphirine	G	Wnc	winchite	Rd
Nrb	norbergite	G	Scp	scapolite	GROUP	Wth	witherite	G
Nsn	nosean	G	Sch	scheelite	G	Wo	wollastonite	A
Nyb	nyböite	Rd	Srl	schorl	G	Wur	wurtzite	G
Ol	olivine	GROUP	Scb	schreibersite	G	Wus	wüstite	G
Omp	omphacite	A	Sep	sepiolite	G	Xtm	xenotime	A
Opl	opal	G	Ser	sericite	D	Xon	xonotlite	G
Opq	opaque mineral	informal	Srp	serpentine	GROUP	Yug	yugawaralite	A
Orp	orpiment	G	Sd	siderite	G	Zeo	zeolite	GROUP
Oam	orthoamphibole	GROUP	Sil	sillimanite	G	Znw	zinnwaldite	GROUP
Or	orthoclase	A	Sme	smectite	GROUP	Zrn	zircon	G
Oen	orthoestatite	D	Sdl	sodalite	G	Zo	zoisite	G
Opx	orthopyroxene	GROUP	Sps	spessartine	A			
Osm	osumilite	G	Sp	sphalerite	A			
Plg	palygorskite	G	Spn	sphene (titanite)	D			
Pg	paragonite	A	Spl	spinel	A			
Prg	pargasite	Rd	Spd	spodumene	G			
Pct	pectolite	G	Spu	spurrite	G			
Pn	pentlandite	G	St	staurolite	G			
Per	periclase	G	Stv	stevensite	Q			
Prv	perovskite	G	Stb	stilbite	A			
Ptl	petalite	G	Stp	stilpnomelane	A			
PhA	phase A	not listed	Sti	stishovite	A			
Ph	phengite	G	Str	strontianite	G			
Php	phillipsite	A	Sud	sudoite	Rd			
Phl	phlogopite	A	Syl	sylvite	G			
Pmt	piemontite	A						

* International Mineralogical Association (IMA) abbreviations: A = Approved; D = Discredited; G = Grandfathered (generally regarded as valid mineral name); GROUP = Name designates a group of mineral species; H = hypothetical (e.g., synthetic); I = intermediate in a solid-solution series; Q = questionable; Rd = Redefinition approved by IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC); Rn = Renamed with approval of the CNMNC.