



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

ORIGEN DE LOS FLUIDOS TERMALES E IMPLICANCIAS PARA LOS SISTEMAS  
GEOTERMALES DE AYSÉN: UNA APROXIMACIÓN DESDE LA HIDROGEOQUÍMICA.

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

ANGELLO SEBASTIAN NEGRI SOTO

**PROFESORA GUÍA**  
DOLORINDA DANIELE

**MIEMBRO DE LA COMISIÓN**  
DIEGO MORATA CÉSPEDES  
MARTIN REICH MORALES

-----

Este trabajo ha sido financiado por el Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (FONDAP 15090013) en el marco del proyecto “Estimación y valorización del potencial geotérmico de Aysén” (Gobierno Regional de Aysén, Proyecto BIP 30346723-0)

SANTIAGO DE CHILE

2017

**Resumen de la tesis para optar al grado de:** Magíster en Ciencias, mención Geología  
**Por:** Angello Negri Soto  
**Fecha:** Noviembre 2017  
**Profesora guía:** Linda Daniele

## **ORIGEN DE LOS FLUIDOS TERMALES E IMPLICANCIAS PARA LOS SISTEMAS GEOTERMALES DE AYSÉN: UNA APROXIMACIÓN DESDE LA HIDROGEOQUÍMICA**

La región de Aysén, ubicada en la Patagonia chilena, presenta las condiciones óptimas para la formación de sistemas geotermales: i) la existencia de variadas fuentes de calor, ii) abundantes precipitaciones (~ 1200 mm/año), y iii) sistemas de fallas activas que favorecen la circulación y el ascenso de fluidos profundos. Tales características han propiciado la surgencia de numerosas fuentes termales localizadas principalmente a lo largo del sistema de falla Liquiñe-Ofqui (SFLO) en rocas generalmente plutónicas del Batolito Nor-Patagónico (BPN) tanto en zonas interiores como costeras. Si bien, estudios previos han catastrado y caracterizado estas fuentes termales, poco se conoce sobre el origen de los fluidos y los procesos formadores involucrados, más aún, ni su hidrogeoquímica ha sido investigado en profundidad. Por ello, la presente tesis realiza un análisis químico e isotópico de las muestras de aguas termales, meteórica y de fiordo tomadas en la región con el objeto de responder a estas incertezas y entender la relación que existe entre estos fluidos.

Las características fisicoquímicas de los manantiales termales junto con análisis estadísticos multivariable revelaron la presencia de 3 grupos hidrogeoquímicos (G1, G2 y G3). G1 y G3, de tipo Na-Cl, comprende las fuentes termales ubicadas en los bordes de los fiordos con conductividades eléctricas (CE) mayor a 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y pH cercanos al neutro, mientras que G2, de tipo Na-Cl- $\text{HCO}_3$ , está formado por manantiales termales ubicados en zonas interiores con CE menores a 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y pH ligeramente alcalinos. Junto con lo anterior, se identificaron dos procesos hidrogeoquímicos dominantes que controlan el quimismo de las fuentes termales: F1 asociado a la mezcla con agua de fiordo variando entre 1.5% y 45.0% y F2 relacionado con disolución de rocas silicatadas y/o aporte de fluidos magmáticos a elevadas temperaturas.

Los datos isotópicos de  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  indican procesos de recarga actual y limitado intercambio isotópico de oxígeno durante los procesos de interacción agua-roca, las razones isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  indican que las rocas plutónicas del BNP junto con el agua meteórica actual son las fuentes predominantes de Sr, y los datos de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  sugieren contribución de  $\text{CO}_2$  profundo asociado a las fuentes termales de G3, probablemente debido a contribución de fluidos magmáticos. Esto último, es consistente con las mayores temperaturas de equilibrio estimadas a partir de los geotermómetros de sílice y cationes.

Por último, las condiciones tectónicas e hidrogeoquímicas de las fuentes termales de la región de Aysén no muestran indicios de la existencia de un reservorio geotermal como tal, sino más bien sugieren una circulación de agua meteórica actual a profundidades intermedias a través de rocas plutónicas fracturadas del BNP, con patrones de circulación y tiempos de residencias relativamente cortos.

# Agradecimientos

Primero que todo quiero agradecer al Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (Proyecto CONICYT-FONDAP 15090013), al proyecto FIC “Estimación y valorización del potencial geotérmico de Aysén” (Gobierno Regional de Aysén, BIP 30346723-0) y al Laboratorio de Isotopos Estables del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Univ. Granada por financiar esta investigación, cuyos aportes fueron vitales para el desarrollo íntegro de la presente tesis de magister tanto para las salidas a terreno, los análisis químicos e isotópicos de las muestras de agua y las becas de manutención y arancel otorgadas.

Agradezco especialmente a mi profesora guía Linda Daniele por haber confiado en mí para llevar a cabo esta investigación, por apoyarme en la realización de otros proyectos y por sus contribuciones y consejos para mi desarrollo tanto personal como académico. Además, agradezco a los profesores Diego Morata y Martin Reich por sus aportes y críticas al desarrollo de esta investigación, y a Diego Aravena por sus contribuciones en el desarrollo y redacción de la publicación científica asociada a esta investigación. Conjuntamente, hago un especial reconocimiento a Verónica Rodríguez, encargada del laboratorio de geoquímica de fluidos CEGA, y a Mathieu Leisen, investigador del laboratorio de espectrometría de masas CEGA, quienes siempre tuvieron la disposición de contribuir, apoyar y generar los datos para la realización de esta tesis de magister. Igualmente, agradezco a todos quienes participaron en este proyecto en Aysén durante los increíbles días de terreno Karin García, Rodrigo Maripangui, Diego Aravena, Mauricio Muñoz, Nicolás Pérez y Pablo Valdenegro. También, agradezco al grupo de jóvenes hidrogeólogos y amigos Matías Taucare, Giselle Placencia, Antonia Genot, Valeria Tort y María-Jesús Fuentes, quienes con su ayuda, comentarios, presentaciones y preguntas aportaron al avance de este trabajo.

Quiero dar las gracias a mis compañeros de la sala de postgrado, al equipo de delta T y BDR, y a los Machine que hicieron más grata la estadía en el programa de magister. Para finalizar, quiero agradecer a mi familia que gracias a su apoyo y consejos no hubiera sido posible terminar este trabajo.

# Tabla de Contenido

Agradecimientos .....	iii
Tabla de Contenido .....	iv
Índice de Figuras .....	vii
Índice de Tablas.....	xi
<b>1 Introducción .....</b>	<b>12</b>
1.1 ESTRUCTURA DE LA TESIS .....	12
1.2 CONSIDERACIONES GENERALES Y MOTIVACIÓN DEL ESTUDIO.....	12
1.3 CONCEPTOS GENERALES .....	15
1.4 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA .....	17
1.5 OBJETIVOS .....	18
1.6 HIPÓTESIS DE TRABAJO .....	19
<b>2 Metodologías .....</b>	<b>20</b>
2.1 MUESTREO Y PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS.....	20
2.2 HERRAMIENTAS Y CÁLCULOS GEOQUÍMICOS .....	21
2.3 CONTRIBUCIÓN DE AGUA DE FIORDO .....	21
2.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICOS MULTIVARIABLE.....	22
2.5 MUESTREO DE EMISIONES GASEOSAS.....	23
2.5.1 Limpieza del equipo de muestreo .....	24
2.5.2 Preparación de las ampollas tipo Giggenbach.....	24
2.5.3 Muestreo de gases en fuentes termales burbujeantes .....	25
2.5.4 Análisis de gases .....	26
2.6 ANÁLISIS DE ISOTOPOS DE ESTRONCIO ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ).....	26
2.6.1 Materiales y reactivos .....	26
2.6.2 Limpieza del material de trabajo.....	27
2.6.3 Procedimiento de separación química.....	28
2.6.4 Análisis y reducción de datos .....	29

<b>3 Manifestaciones termales en Aysén .....</b>	<b>33</b>
3.1 RÍO RODRÍGUEZ (5144136 N/ 683911 E/ 18 M) .....	34
3.2 PUERTO BONITO (5130766 N/ 681919 E/ 37 M).....	35
3.3 EL SAUCE (5121942 N/ 697678 E/ 38 M).....	36
3.4 GAÑOTE (5084758 N/ 691509 E/ 3 M).....	38
3.5 EL VENTISQUERO (5084056 N/ 693183 E/ 12 M).....	39
3.6 PUYUHUAPI (5079598 N/ 687575 E/ 16 M).....	40
3.7 QUEULAT (5068330 N/ 694291 E/ 5 M) .....	41
3.8 ISLA MAGDALENA (5062132 N/ 681070 E/ 5M).....	42
3.9 LOS POBRES (5037646 N/ 673198 E/ 12 M) .....	43
3.10 PUERTO PÉREZ (4988243 N/ 641401 E/ 7 M).....	45
3.11 CHILCONAL (4979824 N/ 649828 E/ 51 M) .....	46
3.12 HUIÑA (4868685 N/ 667620 E/ 276 M) .....	48
3.13 EL ENGAÑO (4854415 N/ 669647 E/ 383 M) .....	49
3.14 PUERTO CRISTAL (4835765 N/ 697255 E/ 212 M) .....	50
<b>4 Decoding fjord water contribution and geochemical processes in the Aysen thermal springs (Southern Patagonia, Chile) .....</b>	<b>52</b>
ABSTRACT.....	52
4.1 INTRODUCTION.....	53
4.2 GEOLOGICAL AND HYDRO-GEOLOGICAL SETTING .....	56
4.3 METHODS.....	57
4.3.1 <i>Sampling and analytical procedures</i> .....	57
4.3.2 <i>Geostatistical Methods</i> .....	58
4.3.3 <i>Sea water contribution</i> .....	59
4.4 RESULTS AND DISCUSSION.....	62
4.4.1 <i>Hydro-geochemical features and geochemical processes</i> .....	62
4.4.2 <i>Saline factor</i> .....	66
4.4.3 <i>Water-rock interactions</i> .....	66
4.4.4 <i>Multivariate statistical analysis</i> .....	67
4.4.5 <i>Isotope composition</i> .....	70
4.4.6 <i>Geothermometers</i> .....	71

4.5 CONCLUSIONS .....	73
4.6 ACKNOWLEDGEMENTS .....	74
<b>5 Composición química e isotópica de las fuentes termales en Aysén: Influencia de fluidos magmáticos. ....</b>	<b>75</b>
5.1 INTRODUCCIÓN .....	75
5.2 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS ELEMENTOS TRAZAS .....	76
5.2.1 Anomalías de elementos o especies químicas en el fiordo de Aysén .....	82
5.2.2 Geoquímica del cloruro, vanadio y selenio .....	83
5.2.2.1 Factor salino .....	84
5.2.3 Geoquímica del litio, rubidio y cesio .....	85
5.2.4 Geoquímica del cobalto, germanio y arsénico .....	87
5.3 ÍNDICES DE SATURACIÓN Y ESPECIES QUÍMICAS DOMINANTES .....	88
5.4 ISÓTOPOS DE CARBONO Y ESTRONCIO .....	91
5.5 GASES EN FUENTES TERMALES BURBUJEANTES .....	96
5.5.1 Geotermómetros de gases.....	97
<b>6 Modelo conceptual esquemático .....</b>	<b>99</b>
<b>7 Conclusiones.....</b>	<b>102</b>
<b>8 Bibliografía.....</b>	<b>103</b>

# Índice de Figuras

Figura 1.1 Comparación promedios mensuales y número total de episodios MP 2.5 (Ministerio del Medio Ambiente, 2016).....	14
Figura 1.2 Sistema geotermal dominado por convección con diferentes tipos de reservorios (1, 2a y 2b) (Moeck, 2014). .....	15
Figura 1.3 Sección esquemática de una cuenca sedimentaria intracratónica. Varios reservorios geotermales (A, B y C) se distinguen a diferentes rangos de profundidades y temperaturas (Moeck, 2014). .....	16
Figura 2.1 Configuración del equipo de muestreo de fuentes termales burbujeantes.....	23
Figura 2.2 Configuración y procedimiento de purga del sistema de muestreo. Conexiones 1, 2 y 3 de la llave de tres vías en azul. ....	25
Figura 2.3 Disposición de las columnas y tubos de centrifuga con sus respectivos racks. ....	29
Figura 3.1 Fuentes termales catastradas y analizadas en este estudio. ....	33
Figura 3.2 Fuente termal Río Rodríguez .....	34
Figura 3.3 Fuente termal Puerto Bonito.....	35
Figura 3.4 Fuente termal El Sauce.....	36
Figura 3.5 Imagen satelital del área del río Palena donde se identifican las principales unidades volcánicas (Gonzales-Ferran, 1995) y estructurales (Arancibia et al. 1999; Cembrano & Lara 2009; Mella & Páez 2011) asociados a las termas. Se indica la ubicación de muestras de fuentes termales, agua de lluvia y fiordo. ....	37
Figura 3.6 Fuente termal Gañote. ....	38
Figura 3.7 Surgencia de agua de las termas El Ventisquero. ....	39
Figura 3.8 Fuente termal Puyuhuapi.....	40
Figura 3.9 Fuente termal Queulat. ....	41
Figura 3.10 Fuente termal Isla Magdalena. ....	42
Figura 3.11 Fuente termal Los Pobres. ....	43

Figura 3.12 Imagen satelital con exageración vertical de 1.5 del segmento norte del fiordo de Puyuhuapi. Se identifican las principales unidades volcánicas (Lahsen et al., 1994) y estructurales (Arancibia et al., 1999; Cembrano et al., 2002; Mella and Páez, 2011) asociadas a las termas. Se indica la ubicación de muestras de fuentes termales, agua meteórica y agua de fiordo. ....	44
Figura 3.13 Fuente termal Puerto Pérez.....	45
Figura 3.14 Fuente termal Chilconal. ....	46
Figura 3.15 Imagen satelital del fiordo de Aysén. Se identifican las principales unidades volcánicas (D’Orazio et al., 2003; Lahsen et al., 1997; Vargas et al., 2013) y estructurales (Arancibia et al., 1999; Cembrano et al., 2002; Niemeyer, 1975; Niemeyer et al., 1984) asociadas a las termas. Se indica la ubicación de muestras de fuentes termales, agua meteórica y agua de fiordo.....	47
Figura 3.16 Fuente termal Huiña. ....	48
Figura 3.17 Fuente termal El Engaño. ....	49
Figura 3.18 Imagen satelital del área de Bahía Murta y El Lago General Carrera. Se identifican las principales unidades volcánicas (Guivel et al., 2006) y estructurales (de la Cruz and Suárez, 2006; Lagabrielle et al., 2004) asociadas a las termas. Se indica la ubicación de muestras de fuentes termales, agua meteórica y agua de fiordo. ....	51
Figure 4.1 Geological map of the Aysen region, southern Chile. The location of the thermal springs, superficial manifestations of volcanic activity, main traces of LOFZ and secondary lineaments are shown. Modified of (Sernageomin, 2010). ....	55
Figure 4.2 Piper diagram of fjord, meteoric and thermal water samples.....	62
Figure 4.3 Different dissolved ions [mg/l] vs. surface temperatures [°C] of thermal water samples. Different colors in coastal thermal springs is to better display final results. ....	63
Figure 4.4 $rBr/rCl$ , $rNa/rCl$ , $rB/rCl$ , $rLi/rCl$ , $rSO_4/rCl$ , $rHCO_3/rCl$ ratios vs. $Cl^-$ [meq/l] in thermal and fjord water samples (r means that concentration is in meq/L). ....	64
Figure 4.5 $rB/rCl$ vs. $rBr/rCl$ binary diagram (Vengosh, 2003) in thermal and fjord water samples. It is observed two domains linked to hydrothermal and marine sources (r means that concentration is in meq/L).....	65



Figure 4.6 Ca+Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> vs. Na+K-Cl and Ca+Mg vs. HCO <sub>3</sub> +SO <sub>4</sub> binary diagrams showing different water-rock interaction processes. ....	67
Figure 4.7 Dendrogram from the HCA for water samples. Segmented line defines “phenon line” at a linkage distance of five. ....	68
Figure 4.8 Plot of factorial scores. The HCA groups are shown. ....	70
Figure 4.9 Binary graph δ <sup>2</sup> H vs. δ <sup>18</sup> O for water samples taken. GMWL: global meteoric water line (Craig, 1963); LMWL: local meteoric water line. ....	71
Figure 4.10 Ternary diagram of Aysen thermal springs based on Na/1000-K/100-Mg <sup>0.5</sup> (Giggenbach, 1988). ....	73
Figura 5.1 Modelos alternativos para el origen del calor y los constituyentes químicos disueltos en los fluidos termales (Sharma and Srivastava, 2014). ....	76
Figura 5.2 Diagrama de caja de las concentraciones de elementos trazas de cada una de las fuentes termales. ....	77
Figura 5.3 Concentración de elementos trazas en función de la temperatura superficial. ....	80
Figura 5.4 Gráficos binarios entre cloruro, vanadio y selenio. La línea en el diagrama representa la línea de dilución de agua de fiordo. ....	84
Figura 5.5 Gráficos binarios Li, Rb y Cs vs Cl <sup>-</sup> . La línea en el diagrama representa la línea de dilución de agua de fiordo. ....	86
Figura 5.6 Diagrama ternario Li, Rb y Cs. Basado en (Giggenbach, 1991). ....	86
Figura 5.7 Gráficos binarios Ge, Co y As vs Cl <sup>-</sup> . La línea en el diagrama representa la línea de dilución de agua de fiordo. ....	88
Figura 5.8 Gráfico binario TDIC vs δ <sup>13</sup> C <sub>TDIC</sub> . Modificado de (Froncini et al., 2009). ....	93
Figura 5.9 Razones isotópicas de <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr en rocas del BNP en las distintas zonas de surgencia de los fluidos termales (Pankhurst et al., 1999), de los volcanes Maca y Cay (D’Orazio et al., 2003; Lopez-Escobar et al., 1993) y de las aguas termales y de fiordo en la región de Aysén. Entre paréntesis está el número de muestras de rocas consideradas en los diagramas de caja y en rectángulo en plomo el rango de valores de <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr del agua de lluvia (0.709-0.7106) (Négrel et al., 2001). ....	95

Figura 5.10 Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .....	95
Figura 5.11 Diagrama ternario $\text{N}_2$ , He y Ar.....	97
Figura 6.1 Modelo esquemático sistemas geotermales de Aysén.....	101

# Índice de Tablas

Tabla 2.1 Parámetros de ejecución del MC-ICP-MS .....	30
Tabla 2.2. Configuración de las copas de Faraday.....	30
Table 4.1 Chemical and isotopic analyses of meteoric, thermal and fjord water samples from Aysen region. ....	60
Table 4.2 Average values and standard deviation for G1, G2 and G3 water groups distinguished in the HCA. ....	69
Table 4.3 Factorial analysis with Varimax rotation. Bold value corresponds to significant variables in each factor.....	69
Table 4.4 Estimated reservoir temperature by silica and cations geothermometers. ....	72
Tabla 5.1 Análisis de elementos trazas en ppb. Muestras de Fuentes termales (TS), Fiordo (SW), Lluvia (MW) y Río (FW). Símbolos (<) menor al límite de cuantificación y (-) no medido. ...	78
Tabla 5.2 Matriz de correlación entre seleccionados elementos trazas más el cloruro. Texto en rojo correlaciones mayores a 0.9, en amarillo entre 0.8 y 0.89, y en verde entre 0.7 y 0.79. ....	81
Tabla 5.3 Concentración química del fiordo (muestra n°21) respecto a la química promedio de un océano abierto. En fondo azul cuando las concentraciones en el fiordo son mayores que en el océano. ....	82
Tabla 5.4 Comparación del factor salino calculado mediante las concentraciones de Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Se y V. ....	85
Tabla 5.5 Especies químicas dominantes de seleccionados elementos trazas en cada fuente termal incluido la muestra de fiordo más salina. ....	90
Tabla 5.6 Índices de saturación de minerales comunes en sistemas geotermales. En rojo índices de saturación mayores que cero.....	90
Tabla 5.7 Concentración de TDIC, firmas isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ y razones isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en las muestras de aguas de Aysén. El símbolo (-) significa análisis no realizado. ....	92
Tabla 5.8 Composición química de las muestras de gases.....	96
Tabla 5.9 Temperaturas de equilibrio mediante geotermómetros de gases .....	98

# 1 Introducción

## 1.1 Estructura de la Tesis

El presente trabajo ha sido organizado en 7 capítulos. El capítulo 1 “Introducción” proporciona un panorama del conocimiento actual de los fluidos termales y junto con ello las interrogantes y aspectos aún por determinar que se plasman en los objetivos de esta tesis. En el capítulo 2 “Metodologías” se explican las diferentes etapas desarrolladas para lograr los objetivos. El capítulo 3 “Manifestaciones termales en Aysén” indica la distribución espacial de las manifestaciones termales y los datos que se pueden obtener de estas. El capítulo 4 “Decoding fjord water contribution and geochemical processes in the Aysen thermal springs (Southern Patagonia, Chile)” corresponden al manuscrito en proceso de revisión en la revista *Journal of Geochemical Exploration*. El capítulo 5 “Composición química e isotópica de las fuentes termales en Aysén: Influencia de fluidos magmáticos” corresponde al manuscrito en proceso de redacción. En el capítulo 6 “Modelo conceptual esquemático” se presenta un modelo esquemático generalizado que explica las características químicas e isotópicas de las fuentes termales. Por último, en el capítulo 7 “Conclusiones” se resumen los principales resultados e interpretaciones obtenidas de esta investigación.

## 1.2 Consideraciones Generales y Motivación del Estudio

El rápido crecimiento que ha experimentado la economía chilena durante las últimas décadas ha desencadenado mayores demandas energéticas a nivel país, las cuales se han traducido en un aumento del 54% de la oferta total de energía primaria durante el período 2000-2014, fomentado principalmente por el incremento de la producción minera-industrial y la mayor demanda de transporte (CEPAL and OCDE, 2016). Sin embargo, el aumento en la oferta energética no ha sido acompañada por un cambio de la fuente primaria de energía en Chile, los combustibles fósiles, los cuales han generado un aumento significativo de las emisiones de contaminantes y gases de efecto invernadero (GEI) a la atmósfera, registrando estos últimos un aumento del 23% durante el período 2000-2010 (CEPAL and OCDE, 2016). Este actual escenario no está acorde a un contexto global que incentiva el desarrollo de políticas públicas orientadas a economías sustentables y bajas en emisiones de GEI, donde el aumento constante de GEI en las

últimas décadas ha sido el responsable de cambios en el clima actual. Todo lo anterior, sustenta la posibilidad de impulsar, utilizar y masificar sistemas de energías renovables no convencionales (ERNC) de bajo impacto ambiental. Siendo imperante que el uso de este tipo energía limpia ocupe un rol principal en los sistemas de generación eléctrica, disminuyendo el uso de combustible fósiles, y permitiendo ampliar y diversificar la matriz energética del país.

La energía geotérmica, proveniente del calor interno de la Tierra, es un tipo de ERNC que no utiliza recursos fósiles ni procesos químicos de combustión para su producción y, por ende, libre de emisiones de GEI. La geotermia, a diferencia de otros tipos de ERNC, es bastante versátil, ya que si los fluidos alcanzan temperaturas superiores a los 150°C puede ser utilizada de forma indirecta para procesos de generación de electricidad y si las temperaturas de los fluidos fluctúan entre los 10°C a 150°C puede ser utilizada de forma directa para procesos que requieran calefacción, para uso balneológico y para la fabricación de productos cosméticos, entre otros. Además, la geotermia presenta importantes ventajas comparativas, tales como, bajos costos operacionales y de mantención, baja emisión de contaminantes al aire y al agua, y un suministro confiable y constante de energía (Barbier, 2002; Ellabban et al., 2014).

Actualmente, la región de Aysén, ubicada en la Patagonia chilena, presenta una matriz eléctrica conformadas en más del 50% por centrales termoeléctricas a base de diésel. Esto, sumado al uso constante de leña para calefaccionar los hogares, ha generado que los niveles de contaminación ambiental alcancen niveles peligrosos de material particulado fino respirable, según lo estipulado por la Organización Mundial de la Salud. El principal núcleo urbano y capital de la región de Aysén, Coyhaique, ha registrado más de 100 episodios críticos por mala calidad del aire considerando emergencias, preemergencias y alertas ambientales durante el periodo 2014-2016 (Figura 1.1) (Ministerio del Medio Ambiente, 2016). Por ello, esta zona austral del país es ideal para implementar y/o explorar la posibilidad del uso de la geotermia como medida para contrarrestar y disminuir la contaminación del aire.

En este ámbito, la región de Aysén presenta las condiciones óptimas para la formación de sistemas geotermiales: la presencia de volcanismo activo, abundante recarga de agua (promedio de precipitaciones aproximadamente 1200 mm al año) y estructuras regionales que favorecen la circulación de fluidos profundos (Sistema de Falla Liquiñe Ofqui (SFLO)). Todo esto, evidenciado por las numerosas fuentes termales que afloran desde Puerto Raúl Marín hasta el

Lago General Carrera. De modo que, la geotermia puede ser considerada como una alternativa energética estratégica viable para reducir los problemas de contaminación ambiental y fortalecer a Aysén como una región con sello verde.

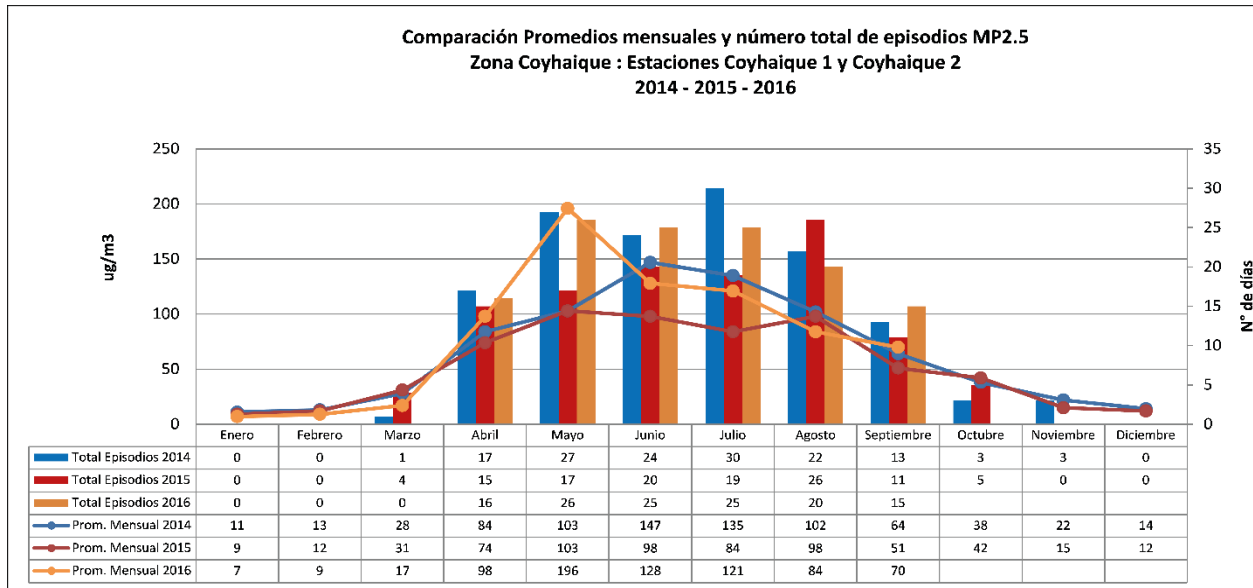


Figura 1.1 Comparación promedios mensuales y número total de episodios MP 2.5 (Ministerio del Medio Ambiente, 2016).

En este contexto, la presente tesis de Magister se vincula a la investigación realizada en el proyecto ‘Estimación y valorización del potencial geotérmico de Aysén’, impulsado por la SEREMI de Minería, Dra. Ana Valdes, apoyado por el Gobierno Regional de Aysén y congruente con el objetivo principal de la Estrategia Regional de Innovación Aysén 2014-2020, el cual contempla “Aumentar la competitividad regional de Aysén dentro de un contexto de sostenibilidad ambiental, bienestar social y económico mediante la innovación y en base a sus capitales naturales, humanos y sociales”. Este proyecto, cuyo objetivo principal es la estimación del recurso geotérmico de la región de Aysén, contempla una actualización del catastro de las fuentes termales y una caracterización fisicoquímica de los fluidos termales, área en la que se centra esta tesis de magister. Esta información, junto con mapeos estructurales y técnicas de exploración geofísica permitirán identificar la presencia de reservorios geotermales y, por ende, evaluar la factibilidad del uso de esta energía.

## 1.3 Conceptos Generales

Los sistemas geotermales alrededor del mundo se encuentran ubicados en un amplio rango de contextos geotectónicos con características distintivas, evidenciado en la naturaleza de la fuente de calor, el mecanismo de transferencia de calor, la naturaleza de la recarga, el tiempo de residencia, el tipo de roca hospedante, los regímenes de esfuerzos, la química de los fluidos, entre otros (Ellis and Mahon, 1977; Moeck, 2014; Nicholson, 1993). Estas múltiples combinaciones de variables ocasionan que no existan dos sistemas geotermales iguales en el mundo. No obstante, en los distintos contextos geológicos es posible reconocer algunos aspectos básicos comunes que favorecen la presencia de sistemas geotermales, siendo tres los factores principales: 1) una fuente de calor, 2) recarga de agua que garantice la sustentabilidad del recurso y 3) rocas permeables y/o estructuras geológicas que favorezcan la circulación de los fluidos.

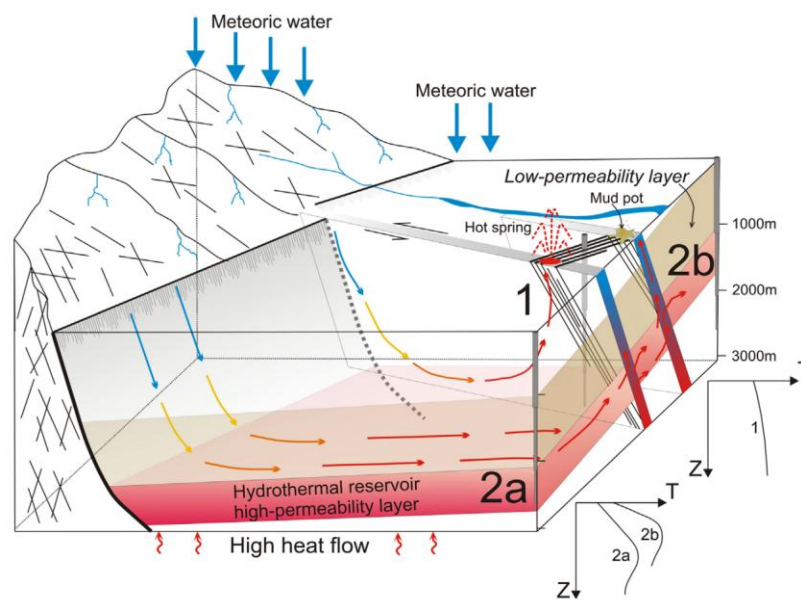


Figura 1.2 Sistema geotermal dominado por convección con diferentes tipos de reservorios (1, 2a y 2b) (Moeck, 2014).

Dada la amplia variabilidad de sistemas geotermales alrededor del mundo, distintas clasificaciones han sido propuestas considerando diferentes aspectos. Se definen así sistemas de baja y alta temperatura, sistemas vapor y líquido dominado, y sistemas volcánicos y no-volcánicos. En esta tesis se utilizará la clasificación realizada por Moeck (2014) basada en el mecanismo de transferencia de calor, en los cuales se distinguen: 1) los sistemas dominados por convección y 2) los sistemas dominados por conducción. Los sistemas geotermales dominados por convección están controlados por procesos magmáticos y tectónicos activos, cuerpos

intrusivos reciente ( $< 3$  Ma) y elevado flujo calórico en dominios extensivos. Los fluidos termales, en fase líquida y/o vapor, se originan comúnmente por infiltración de agua meteórica, desde las zonas de recarga a través de fallas y fisuras hasta profundidades de 5 a 8 km, donde es calentada por la fuente de calor, para posteriormente, si el contexto hidrogeológico lo permite, ascender por convección y transportar el calor adquirido hasta la superficie (Figura 1.2). Durante su circulación por zonas relativamente permeables, los fluidos termales pueden mezclarse con otros tipos de fluidos, los cuales son fundamentales para comprender la naturaleza del sistema geotermal, las características hidrológicas y las condiciones fisicoquímicas del reservorio.

Por otra parte, los sistemas geotermales dominados por conducción se originan generalmente en contextos tectónico sin anomalías astenosféricas, como por ejemplo, márgenes continentales pasivos y áreas intracontinentales tectónicamente inactivas (Moeck, 2014). Los fluidos termales son derivados desde fluidos atrapados dentro de secuencias sedimentarias y/o producto de la deshidratación de minerales hidratado, los cuales son almacenados por largos períodos de tiempo y calentados *in-situ* producto del gradiente geotermal normal existente o relacionados a producción de calor radiogénico, particularmente U, Th y K (Figura 1.3) (Ellis and Mahon, 1977; Moeck, 2014; Nicholson, 1993).

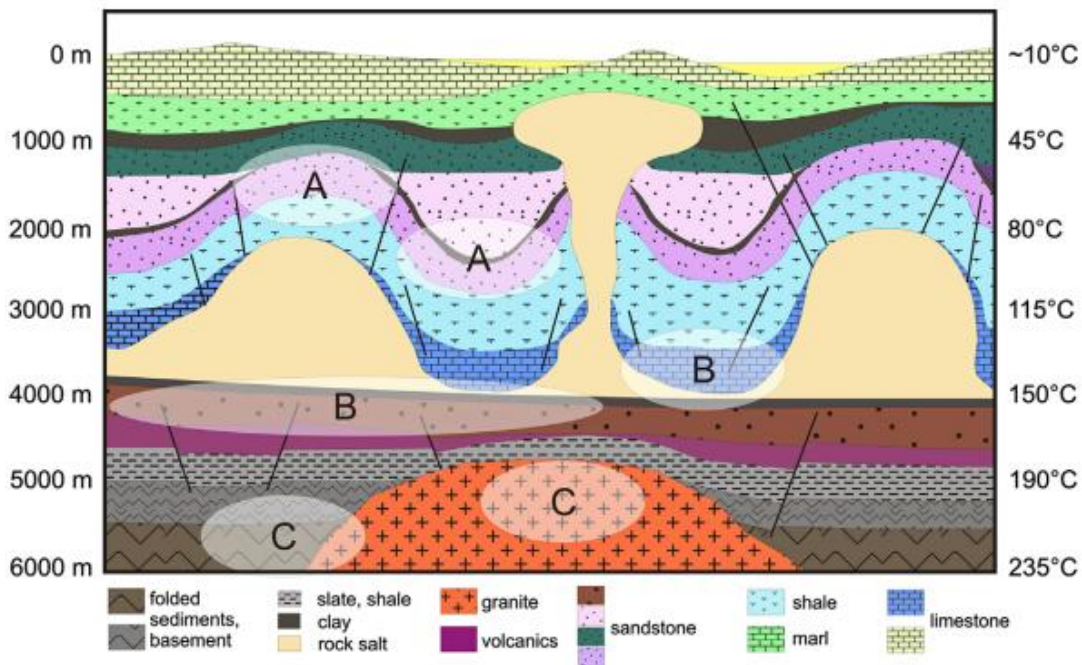


Figura 1.3 Sección esquemática de una cuenca sedimentaria intracratónica. Varios reservorios geotermales (A, B y C) se distinguen a diferentes rangos de profundidades y temperaturas (Moeck, 2014).



La composición química de los fluidos en los sistemas geotermales varía ampliamente conforme a la naturaleza de los fluidos involucrados en la recarga (meteóricos, marinos, connatos, magmáticos y metamórficos), a los procesos de mezcla, a los tiempos de residencia y a las reacciones de disolución-precipitación (Arnórsson et al., 2007; Ellis and Mahon, 1977, 1964, Giggenbach, 1995, 1988; Nicholson, 1993). Arnórsson et al. (2007) clasifica los fluidos geotermales acorde a los procesos hidrogeoquímicos dominantes que controlan la composición química en: primarios y secundarios. Los fluidos primarios son aquellos que se encuentran en la base de las celdas convectiva y se pueden originar por la mezcla de dos o más fluidos, tales como, agua meteórica, agua marina y volátiles magmáticos, entre otros. Los principales tipos de fluidos primarios corresponden a aguas tipos sódica-cloruradas, ácido-sulfatadas y salmueras hipersalinas. En cambio, los fluidos secundarios son aquellos que se generan durante los procesos de separación de fases debido a cambios en las condiciones de presión-temperatura y a los procesos de mezcla con otros fluidos a medida que los fluidos primarios profundos ascienden hacia la superficie. Los principales tipos de fluidos secundarios corresponden a aguas tipo ácida-sulfatada vapor calentadas, carbonatadas y mezcladas.

## 1.4 Formulación del Problema

En Chile, al igual que en otros países ubicados en márgenes convergentes activos, se originan una serie de procesos volcánicos y tectónicos activos que propician el desarrollo de zonas anómalamente termales, las cuales favorecen y controlan el origen de una serie de manifestaciones termales en superficie. La región de Aysén, ubicada en la zona austral de Chile, presenta las condiciones geotectónicas y climáticas (abundantes precipitaciones) propicias para formar sistemas geotermales, manifestado en numerosos manantiales termales que afloran tanto en zonas interiores como costeras. Las características geotectónicas indican una estrecha relación espacial entre el volcanismo actual, asociado a estratovolcanes y conos monogenéticos, de la parte sur de la Zona Volcánica Sur (SZVS) y la traza principal del SFLO, así como, con la franja de edad Mioceno del Batolito Nor-Patagónico (Cembrano et al., 1996; Cembrano and Hervé, 1993; Cembrano and Lara, 2009). Esto sugiere la existencia de estructuras profundas en el SFLO que propiciarían el ascenso y el emplazamiento de magmas, siendo a la vez el medio permeable indispensable para la circulación y el ascenso de fluidos profundos. Esta configuración podría así ejercer un control relevante de los puntos de surgencia de las fuentes termales en la región. Al mismo tiempo, el SFLO está alineado con una serie de valles glaciales y fiordos (Cembrano

and Hervé, 1993), lo cual genera el contexto propicio para que los fluidos termales se mezclen con aguas de origen marino (fiordo), principalmente en las fuentes termales que afloran en el borde costero. Por otra parte, a la latitud del Lago General Carrera (LGC) un segmento del Ridge de Chile está siendo subductado bajo la placa Sudamericana, en donde una anomalía térmica es generada como resultado de una apertura activa de la placa subductante (Lagabrielle et al., 2004).

Todo lo anterior hace sumamente interesante el área de estudio, debido a que se confabulan numerosos factores que podrían dar lugar a potenciales reservorios, cuyas manifestaciones en superficie estarían reflejando la complejidad y variabilidad de estas condiciones, las que a su vez estarían controlando el quimismo de cada una de las fuentes termales. Por una parte, la existencia de cámaras magmáticas y conductos volcánicos podrían aportar una componente volcánica/magmática no nula al sistema, segundo la presencia de una ventana astenosférica podría dejar una huella hidrogeoquímica distintiva acorde a los procesos involucrados en este dominio extensional y, por último, el SFLO provocaría que el medio involucrado en el fracturamiento cambie su comportamiento hidráulico, permitiendo que los fluidos puedan, en algunas zonas, circular a grandes profundidades, lo cual incide directamente en los tiempos de residencia, en los patrones de circulación y en las rocas con las cuales tiene contacto.

## 1.5 Objetivos

El objetivo general de este estudio es determinar el origen y naturaleza de las aguas termales indicando sus implicancias para la formación de reservorios geotermales en la región de Aysén, a partir de las composiciones químicas e isotópicas de los fluidos termales e identificando los principales procesos fisicoquímicos que actúan en las fuentes termales de la región.

Los objetivos específicos son:

1. Identificar, actualizar y caracterizar las manifestaciones termales de la región de Aysén.
2. Distinguir los principales factores que controlan el quimismo de las aguas termales.
3. Cuantificar la influencia de agua marina en las fuentes termales
4. Identificar la presencia de fluidos magmáticos-hidrotermales.

5. Generar un modelo conceptual esquemático de primer orden que explique las características de los sistemas geotermales en Aysén.

## 1.6 Hipótesis de Trabajo

El estudio propuesto se enmarca en las siguientes hipótesis de trabajo, las cuales consideran el marco geológico y tectónico local:

1. La hidrogeoquímica permite esclarecer los tipos de circulación dominantes y la presencia de reservorios geotermales mediante procesos que, si bien pueden solaparse, permiten identificar: i) adición de fluidos magmáticos, ii) circulación profunda en una zona con un alto gradiente geotérmico sin incorporación de una componente magmática y iii) circulación en un dominio extensional asociado a una ventana astenosférica. Estos procesos tienen una signatura geoquímica distintiva que permita diferenciar a cada uno de ellos.
2. Las fuentes termales ubicadas en los bordes costeros de los fiordos, con una componente marina significativa, permiten reconocer otras fuentes de fluidos o procesos hidrogeoquímicos, los cuales podrían estar enmascarado producto de la mezcla con aguas de fiordo.

## 2 Metodologías

Las metodologías empleadas para realización de esta tesis de grado contemplan: 1) muestreo y análisis de aguas (elementos mayores, trazas e isótopos de oxígeno y deuterio), 2) herramientas y cálculos geoquímicos, 3) contribución de agua de fiordo, 4) análisis estadísticos multivariable, 5) muestreo y análisis de emisiones gaseosas en fuentes termales burbujeantes, 6) implementación y análisis de isótopos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en muestras de aguas.

### 2.1 Muestreo y procedimientos analíticos

En cada punto de muestreo se realizaron mediciones *in-situ* de temperatura, conductividad eléctrica (E.C.), pH y Eh con un multi-parámetro HQ40D. Las muestras fueron filtradas a 0.45 ( $\mu\text{m}$ ) 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®. 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  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  se determinaron en un Cromatógrafo Iónico (Dionex ICS 2100) con un límite de detección de 0.03 mg/L. Los contenidos de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  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 ( $\text{SiO}_2$ ) se analizaron por fotometría con un Fotómetro Portable (Hanna HI96705) con una precisión de  $\pm 3\%$ . Finalmente, los análisis de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) se realizaron mediante titulación volumétrica usando el método propuesto por Giggenbach and 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 isotópica de oxígeno se midieron usando el método de equilibrio  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Epstein and Mayeda, 1953). Las razones isotópicas de hidrógeno se

determinaron mediante  $H_2$  después de reaccionar 10 mL de agua con zinc metálico a  $500^\circ C$  (Coleman et al., 1982). Por último, los análisis de  $\delta^{13}C$  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  $\pm 0.1\%$ ,  $\pm 1.1\%$  y  $\pm 0.05\%$  para las mediciones de  $\delta^{18}O$ ,  $\delta^2H$  y  $\delta^{13}C$ , respectivamente.

## 2.2 Herramientas y cálculos geoquímicos

Las técnicas geoquímicas utilizadas corresponden a gráficos binarios y ternarios, y al diagrama de Piper. Ambas herramientas ayudan a clasificar y caracterizar los tipos de fluidos, identificar los procesos hidrogeoquímicos dominantes y establecer la evolución geoquímica de los fluidos.

Los índices de saturación y especies químicas dominantes de cada una de las muestras de aguas se calcularon con PHREEQC (versión 3.3.12) (Parkhurst and Appelo, 2013). La base de datos termodinámicas utilizada corresponde a la LLNL, la cual incluye el log  $K_s$  de cientos de reacciones que involucran especies acuosas, minerales y gases. El rango de temperatura válido en el cual se desempeña es de  $0.01$  a  $300^\circ C$ .

## 2.3 Contribución de agua de fiordo

La composición química e isotópica de una mezcla binaria varía sistemáticamente dependiendo de la abundancia relativa de sus miembros extremos (Faure, 1998). Para determinar la influencia de agua fiordo, en la composición química de las aguas termales muestreadas, se ha calculado el factor salino. Éste representa el porcentaje de agua de fiordo en una muestra considerando el  $Cl^-$  como un ion conservativo y asumiendo que todo el contenido de  $Cl^-$  procede del agua de mar (Daniele et al., 2013; Pulido-Leboeuf, 2004). Por lo tanto, la contribución de agua de fiordo (fs) es calculada como un porcentaje teórico de una mezcla conservativa entre agua meteórica y de fiordo.

La contribución de agua de fiordo se calcula mediante la expresión:

$$f_s = \frac{(C_{Cl,muestra} - C_{Cl,meteórica})}{(C_{Cl,fiordo} - C_{Cl,meteórica})} * 100$$

Donde:

$C_{Cl,muestra}$ : Concentración de cloruro en la muestra de agua

$C_{Cl,fiordo}$ : Concentración de cloruro en el agua de fiordo

$C_{Cl,dulce}$ : Concentración de cloruro en el agua dulce

## 2.4 Análisis estadísticos multivariable

El análisis estadístico multivariable es una técnica cuantitativa utilizada para agrupar las muestras de agua subterránea e identificar correlaciones entre distintos parámetros fisicoquímicos (Cloutier et al., 2008). Los métodos utilizados corresponden al Análisis de Clústeres Jerárquico (HCA por su acrónimo en inglés) y el Análisis Factorial (FA por su acrónimo en inglés).

El HCA es un procedimiento estadístico que identifica grupos relativamente homogéneos basado en la similitud de seleccionados parámetros. Esta técnica se diferencia de los diagramas hidrogeoquímicos convencionales usados para clasificar y agrupar las muestras de agua, por ejemplo, diagramas de Piper, Schoeller y Stiff, debido a que emplea un número mayor de variables para agrupar las muestras de agua. Las muestras con mayores similitudes son primero agrupadas usando la distancia euclidiana, para posteriormente vincular estos grupos con el Método de Ward. Acorde a Güler et al. (2002), esta combinación produce los clústeres geoquímicos más distintivos. Finalmente, el HCA es visualizado en un dendrograma, en donde la similitud entre clústeres está representada por la distancia de vinculación a la cual cada rama está conectada.

El FA es una técnica utilizada para valorar la interrelación entre seleccionados parámetros de un conjunto de datos. Este método estadístico genera un conjunto más pequeño de factores no

correlacionados de un set de variables correlacionadas que explican la mayoría de la varianza sin una pérdida substancial de la información (Daniele et al., 2008). La interpretación geoquímica de estos factores provee una idea de los procesos hidrogeoquímicos dominantes que controlan la distribución de las variables consideradas en el análisis. El enfoque analítico utilizado en el AF es el análisis de componentes principales, definido como una transformación lineal que transforma las variables a un nuevo sistema de coordenada tal que la mayor varianza es situada en el primer valor propio, la segunda mayor varianza en el segundo valor propio, y así sucesivamente. Para la determinación del número de factores se ocupó el criterio de Kaiser, el cual consiste en conservar solo aquellos factores con valores propios mayores a uno, y para facilitar la interpretación de los factores seleccionados se utilizó la rotación Varimax. Además, para evaluar la significancia del AF se aplicó el test de Bartlett y KMO.

## 2.5 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 2.1).



*Figura 2.1 Configuración del equipo de muestreo de fuentes termales burbujeantes*

## 2.5.1 Limpieza del equipo de muestreo

El procedimiento de limpieza del material de vidrio consiste en:

1. Sumergir en un recipiente plástico los materiales de vidrio, en este caso, 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.
2. Refregar y/o agitar el material de vidrio, dependiendo del caso, 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.
3. 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.
4. Colocar durante 30 min el o los recipientes con el material de vidrio en la máquina de ultrasonido. Alrededor del o los recipientes se debe rellenar con agua ultrapura (MQW).
5. Enjuagar varias veces el material de vidrio con MQW hasta que no quede rastro de la solución ocupada para lavar el material.
6. Limpiar el embudo y la manguera de silicona con MQW.
7. Secar al aire libre todo el material lavado para el muestreo.

## 2.5.2 Preparación de las ampollas tipo Giggenbach

La preparación de las ampollas tipo Giggenbach consistió, en primer lugar, 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 (en este caso 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 aproximadamente. El vacío se verifica, a partir del sonido similar a partículas sólidas golpeando un vidrio, cuando es agitada la ampolla.



### 2.5.3 Muestreo de gases en fuentes termales burbujeantes

El método utilizado para el muestreo de la fase gaseosa en las fuentes termales burbujeantes fue mediante el empleo de embudos de plásticos y mangueras de silicona con el fin de captar, acumular y redireccionar las burbujas hacia la ampolla de Giggenbach (Figura 2.1). Primero que todo, el embudo conectado a una manguera de silicona es hundido boca abajo, y si es posible, por completo en la fuente termal (Figura 2.2), evitando de esta forma la entrada de aire atmosférico al sistema. Finalizado el paso anterior, 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 llave de tres vías (conexión 1). En las direcciones restantes se conectan mangueras de silicona unidas a una jeringa (conexión 2) y a la ampolla de Giggenbach con la válvula de alto vacío mirando hacia abajo (conexión 3) (Figura 2.2). Antes de conectar la ampolla, es necesario limpiar el sistema de todo rastro de aire que pueda existir. Para ello, se extrae gas con la jeringa, dando el paso con la llave de tres vías y cerrando el paso de la conexión 3. Luego, se cierra la conexión 1 y se abre de la 2 a la 3 para botar el contenido de gas de la jeringa, purgando el sistema (Figura 2.2). Este paso se repite como mínimo unas 5 veces antes de colocar la ampolla de Giggenbach, la cual se inserta botando gas desde la jeringa para evitar que quede algún rastro de aire atmosférico en el sistema. Realizado lo anterior, se deja abierta la conexión entre el embudo y la ampolla (conexión 1 y 3), controlando la entrada de gas mediante la apertura de la válvula de alto vacío.



*Figura 2.2 Configuración y procedimiento de purga del sistema de muestreo. Conexiones 1, 2 y 3 de la llave de tres vías en azul.*

## 2.5.4 Análisis de gases

El análisis de la composición química de los gases fue realizado en el laboratorio de análisis geotérmico de Nueva Zelanda en el GNS Science. Junto con las ampollas de giggenbach fue enviado una sub-muestra de 100ml de hidróxido de sodio, de la misma preparación suministrada al interior de la ampolla, la cual es utilizada como blanco para la titulación de los gases condensables. Además, fue enviado el peso las ampollas en seco, totalmente llena con MQW y con NaOH incluido el vacío total.

Los gases analizados corresponden a Ar, CO<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>, CO. Las técnicas analíticas utilizadas corresponden a: 1) cromatografías de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD) para el Ar, He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>; 2) cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) para el CH<sub>4</sub> y CO; 3) titulación de neutralización con HCl para el CO<sub>2</sub> en la soda; 4) titulación volumétrica con Tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para el H<sub>2</sub>S en la soda; y 5) análisis de inyección de flujo (FIA) para NH<sub>4</sub>.

## 2.6 Análisis de Isotopos de Estroncio (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)

### 2.6.1 Materiales y reactivos

El análisis de isótopos de estroncio requiere de los siguientes equipos, materiales y reactivos:

1. Campana de flujo laminar horizontal clase 100 (AirClean®Systems, Inc.)
2. Campana de extracción de gases tradicional de polipropileno (AirClean®Systems, Inc.)
3. Espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente multicolector (MC-ICP-MS) de alta resolución Neptune Plus™ (Thermo Fisher Scientific, Inc.)
4. Placa calefactora
5. Ácido nítrico 60% ultrapuro (Merck KGaA)
6. Ácido nítrico 65% para análisis EMSURE® ISO (Merck KGaA)
7. Agua ultrapura (MQW)
8. Resina de estroncio, tamaño de partículas de 50-100 µm (Eichrom Technologies, Inc.)
9. Solución estándar NIST SRM 987 de SrCO<sub>3</sub>.

10. Columnas desechables de cromatografía de baja presión de polipropileno con un reservorio de 10 mL (Bio-Rad Laboratories, Inc.)
11. Rack para las columnas de cromatografía
12. Tubos de centrifuga con una capacidad de 15 mL
13. Rack para los tubos de centrifuga
14. Viales estándar de teflón con una capacidad de 7 mL y 15 mL (Savillex Corporation)
15. Vaso de precipitado de vidrio Pyrex con una capacidad de 5 L
16. Vidrio reloj
17. Micropipetas y puntillas

## 2.6.2 Limpieza del material de trabajo

El procedimiento de limpieza, detallado a continuación, fue exclusivamente aplicado a los viales de teflón, material usado para evaporar cada una de las muestras de aguas. Las columnas, puntillas y tubos de centrifuga, todos desechables, fueron utilizados sin ningún procedimiento de limpieza extra.

La limpieza de los viales de teflón fue realizada en la campana de extracción de gases de la sala limpia y se dividió en dos etapas. Primero, una limpieza general para eliminar cualquier rastro de partículas de mayor tamaño que podrían estar adheridas a los viales de teflón. Y segundo, una limpieza más pulcra para dejar en óptimas condiciones los viales de teflón, sin que exista una posibilidad de contaminación de las muestras y, por consiguiente, una alteración de los resultados finales.

En la primera etapa de limpieza los viales de teflón con sus respectivas tapas se sumergieron en ácido nítrico para análisis 8N en un vaso de precipitado de 5 L, el cual fue colocado sobre una placa calefactora a 80°C y tapado con un vidrio reloj durante un mínimo de 48 horas. Terminado el tiempo en la placa calefactora, se esperó que el HNO<sub>3</sub> se enfriara para extraer los viales de teflón con sus respectivas tapas del vaso de precipitado, los cuales fueron enjuagados al menos 3 veces con MQW por dentro y por fuera.

La segunda etapa consta de la limpieza al interior de los viales de teflón. Para ello, se agregó en el interior de los viales HNO<sub>3</sub> ultra puro 8N hasta un volumen igual a la mitad del volumen total de los frascos de teflón, los cuales fueron tapados y colocados sobre una placa calefactora

a 80°C por un mínimo de 48 horas. Terminado el tiempo de acondicionamiento, los viales de teflón se enjuagaron al menos 3 veces con MQW durante 30 segundos.

Finalizada estas dos etapas, los viales de teflón están en condiciones óptimas para ser utilizado en la evaporación de cada una de las muestras de aguas a analizar.

### 2.6.3 Procedimiento de separación química

El procedimiento utilizado, para separar el Sr de la matriz de elementos, fue siguiendo la metodología propuesta por Wall et al. (2013), la cual fue realizada y probada para muestras de aguas con un amplia y compleja composición química, es decir, desde aguas subterráneas prístinas hasta aguas con un contenido alto de solidos disueltos totales. Las muestras de aguas tomadas en terreno para análisis de isótopos de estroncio fueron filtradas  $< 0.45 \mu\text{m}$  y acidificadas con HNO<sub>3</sub> Suprapur®.

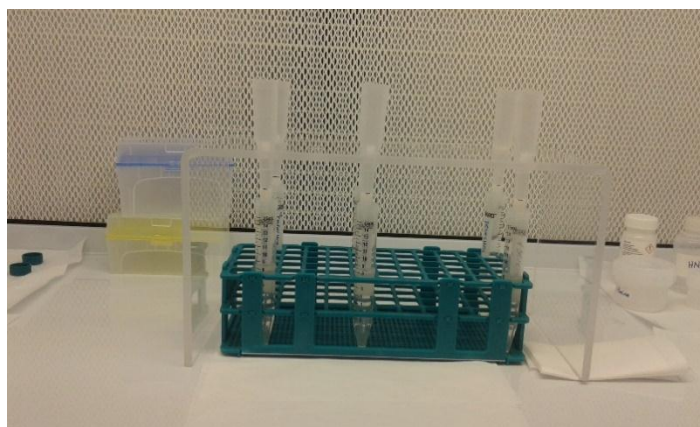
El primer paso del procedimiento de separación química consistió en la evaporación de las muestras de aguas, en donde, los volúmenes evaporados fueron calculados para obtener aproximadamente 2  $\mu\text{g}$  de Sr, los cuales fueron pipeteado dentro de viales de Teflón y puesto sobre una placa calefactora a 90°C. La cantidad de estroncio evaporada, acorde a Wall et al. (2013), es suficiente para realizar y replicar el análisis de isótopos en el MC-ICP-MS. Terminado el proceso de evaporación, las muestras fueron re-suspendidas en 250  $\mu\text{L}$  de HNO<sub>3</sub> ultra puro 8N para ser cargadas en las columnas cromatográficas. La normalidad del ácido nítrico utilizado para re-suspender las muestras, es la ideal para maximizar la separación de Sr de toda la matriz restante de elementos (Horwitz et al., 1992; Wall et al., 2013).

Todo el procedimiento de separación química anterior fue realizado en la sala limpia bajo la campana de extracción de gases, de aquí en adelante, el procedimiento continuará única y exclusivamente también en la sala limpia, pero en la campana de flujo laminar, ambiente adecuado para evitar riesgo de contaminación y manipular las muestras a analizar conforme al procedimiento que se describe a continuación.

Finalizado el proceso anterior, la resina de estroncio fue suspendida en MQW en un vial de teflón de 15 mL y las columnas cromatográficas junto con los tubos de centrifuga fueron colocados en sus respectivos racks, en una configuración igual a la exhibida en la Figura 2.3.

Posteriormente, 300  $\mu\text{L}$  de resina de estroncio fueron cargados a las columnas cromatográficas cuidadosamente, mediante una micropipeta, de forma homogénea y tratando de no formar burbujas de aire. Después de que las columnas fueron cargadas, la resina fue limpiada y enjuagada dos veces, alternando entre 3 mL de  $\text{HNO}_3$  ultra puro 8N y 3 mL de MQW, para finalmente ser acondicionada con 5 mL de  $\text{HNO}_3$  ultra puro 8N. Terminado el proceso de acondicionamiento, los tubos de centrifuga fueron retirados y vueltos a colocar vacíos en el rack.

Una vez que la resina de estroncio fue acondicionada, las muestras diluidas en 0.25 mL de  $\text{HNO}_3$  ultra puro 8N fueron cuidadosamente pipeteadas en las columnas cromatográficas. Para posteriormente, pipetear 3.5 mL  $\text{HNO}_3$  ultra puro 8N para eliminar la matriz restante de elementos de la resina de estroncio. Inmediatamente posterior a ello, los tubos de centrifuga fueron reemplazados por tubos nuevos (sin uso) para recibir la fracción de Sr de la muestra. Ahora bien, eliminado la matriz restante de elementos, 4 mL de MQW fueron agregados en las columnas cromatográficas y recolectados junto con la fracción de Sr en los tubos de centrifuga nuevos. Esta fase eluyente fue acidificada agregando 0.08 mL de  $\text{HNO}_3$  ultra puro concentrado para preservar las muestras, obteniendo una solución al 2% v/v lista para ser inmediatamente analizada para isótopos de Sr mediante MC-ICP-MS.



*Figura 2.3 Disposición de las columnas y tubos de centrifuga con sus respectivos racks.*

## 2.6.4 Análisis y reducción de datos

*Las concentraciones elementales de Sr en las muestras de agua, utilizadas para calcular los volúmenes a evaporar, se midieron en un ICP-MS cuádruplo (Thermo iCAPQ). Y las razones isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se realizaron en un MC-ICP-MS de alta resolución Neptune Plus<sup>TM</sup>, donde los parámetros de ejecución y la configuración de las copas de Faraday para la determinación de las razones isotópicas están resumidas en las Tabla 2.1 y*

Tabla 2.2, respectivamente.

Tabla 2.1 Parámetros de ejecución del MC-ICP-MS

MC-ICP-MS	Instrument	ThermoFisher Neptune plus
	RF Power	1200W
	Sample gas	0.96 L/min
	Auxiliary Gas	0.95L/min
	Cooling Gas	16L/min
	Vacuum	< 1×10 <sup>-9</sup> hPa
	Extraction Lens	2000V
	Focus Lens	703V
	Interface cones	Nickel
	Nebulizer	PFA-ST 100 μL.min-1
	Integration time	8.389s
	Background <sup>88</sup> Sr	6mV
	Sensitivity <sup>88</sup> Sr	38V.ppm-1
	Interface cones	Nickel

Tabla 2.2. Configuración de las copas de Faraday

Posición	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2
Masa	<sup>82</sup> Kr	<sup>83</sup> Kr	<sup>84</sup> Sr	<sup>85</sup> Rb	<sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr	<sup>88</sup> Sr

Durante la medición de las razones isotópicas de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, un blanco fue medido antes y después de cada muestra de agua, el cual fue generado en terreno a partir de agua ultra pura acidificada con HNO<sub>3</sub> Suprapur®, y posteriormente, en laboratorio, aplicado el procedimiento de separación química detallado en el apartado anterior. Asimismo, cada 3 muestras de aguas no incluyendo los blancos, una solución estándar NIST SRM 987 de SrCO<sub>3</sub> fue analizada, en donde, al igual que el blanco, estuvo sujeto al proceso de separación química. Por último, entre cada muestra, blanco y estándar una solución de limpieza compuesta de HNO<sub>3</sub> al 2% fue ingresada al MC-ICP-MS.

Las razones isotópicas de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr fueron corregidas respecto al blanco en cada una de las muestras analizadas, el cual fue medido durante 15 ciclos. El promedio de las mediciones antes y después de cada muestra fue calculado y una corrección lineal fue realizada. Esta corrección

permitió chequear el efecto memoria de la introducción continua de muestras y la nula contaminación producto del proceso de separación química.

Por otra parte, las razones isotópicas corregidas por el blanco podrían estar influenciadas por interferencias que podrían generar la matriz de elementos durante el análisis, las cuales podrían alterar los resultados isotópicos. Por ello, las masas 82-83 y 85 fueron monitoreadas para observar la interferencia de Kr y Rb, respectivamente. Además, el uso de argón líquido durante el análisis isotópico podría generar interferencias significativas, principalmente debido a que el Kr podría estar enriquecido en el fondo del tanque, siendo necesario chequear y corregir esa desviación (Ramos et al., 2004; Waight et al., 2002). A continuación, se detallan ambas correcciones:

Corrección por interferencia del  $^{86}\text{Kr}$

$$^{86}\text{Kr}_{corr\_int} = \frac{\left(\frac{^{86}\text{Kr}}{^{83}\text{Kr}}\right)_{true} \times ^{83}\text{Kr}_{corr\_blk}}{\left(\frac{m_{86}}{m_{83}}\right)^f}$$

$$^{86}\text{Sr}_{corr\_int} = ^{86}\text{Sr}_{corr\_blk} - ^{86}\text{Kr}_{corr\_int}$$

Corrección por interferencia de Rb

$$^{87}\text{Rb}_{corr\_int} = \frac{\left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{85}\text{Rb}}\right)_{true} \times ^{85}\text{Rb}_{corr\_blk}}{\left(\frac{m_{87}}{m_{85}}\right)^f}$$

$$^{87}\text{Sr}_{corr\_int} = ^{87}\text{Sr}_{corr\_blk} - ^{87}\text{Rb}_{corr\_int}$$

en donde  $(^{86}\text{Kr}/^{83}\text{Kr})_{true} = 1.504348$ ,  $(^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb})_{true} = 0.385756$ , el subíndice *corr\_blk* es corregido por el blanco, el subíndice *corr\_int* es corregido por la interferencia, y  $m_{86}$ ,  $m_{83}$ ,  $m_{87}$  y  $m_{85}$  son las masas exactas para los isótopos de  $^{86}\text{Kr}$ ,  $^{83}\text{Kr}$ ,  $^{87}\text{Rb}$  y  $^{85}\text{Rb}$ , respectivamente.

Además, el coeficiente de fraccionamiento  $f$  es obtenido de la siguiente manera:

$$f = \frac{\ln \left[ \frac{\left( \frac{^{86}\text{Sr}}{^{88}\text{Sr}} \right)_{true}}{\left( \frac{^{86}\text{Sr}}{^{88}\text{Sr}} \right)_{corr\_blk}} \right]}{\ln \left( \frac{m_{86}}{m_{88}} \right)}$$

en donde  $(^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr})_{true} = 0.119352$ ,  $(^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr})_{corr\_blk}$  es la razón isotópica corregida por el blanco, y  $m_{86}$  y  $m_{88}$  son las masas exactas para los isótopos de  $^{86}\text{Sr}$  y  $^{88}\text{Sr}$ , respectivamente.

Posteriormente, una corrección por discriminación de masas (“mass bias correction”) fue realizada usando una ley exponencial, siguiendo lo descrito en Archer and Vance (2004) y Balcaen et al. (2005):

$$\left( \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{corr} = \left( \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{corr\_int} \times \left( \frac{m_{87}}{m_{86}} \right)^f$$

en donde  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{corr\_int}$  es la razón isotópica corregida por las interferencias,  $f$  es el factor de fraccionamiento, y  $m_{86}$  y  $m_{88}$  son las masas exactas para los isótopos de  $^{86}\text{Sr}$  y  $^{88}\text{Sr}$ , respectivamente.

Finalmente, la razón isotópica corregida  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{corr}$  fue normalizada al estándar NIST SRM 987 usado antes y después de cada muestra analizada, siguiendo la siguiente relación:

$$\left( \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{norm} = \left( \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{corr} \times N$$

donde  $N$  es el factor de normalización, el cual es calculado corrigiendo el valor de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de referencia del estándar ( $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{ref} = 0.71034$ ) por la razón isotópica de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  medida del estándar corregida por el blanco, las interferencias y la discriminación de masas descritos anteriormente, conforme a la siguiente ecuación:

$$N = \frac{\left( \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{ref}}{\left( \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{NIST\_corr}}$$



### 3 Manifestaciones termales en Aysén

En la región de Aysén se han identificado 17 fuentes termales con análisis químicos distribuidas desde Puerto Raúl Marín Balmaceda hasta el Lago General Carrera. De éstas, 14 fueron analizadas en esta tesis (Río Rodríguez, Puerto Bonito, El Sauce, Melimoyu, El Gañote, Puyuhuapi, Queulat, Isla Magdalena, Los Pobres, Chilconal, Puerto Pérez, El Engaño, Huiña y Puerto Cristal) (Figura 3.1) y 3 de publicaciones anteriores (Aguas Caliente 5 y Contreras (Risacher et al., 2011) y Quitralco (Hauser, 1997, 1989)). A continuación, se presenta una pequeña descripción de las 14 fuentes termales visitadas, con sus respectivos parámetros fisicoquímico y coordenadas UTM. El datum ocupado corresponde al WGS1984 Huso 18S.

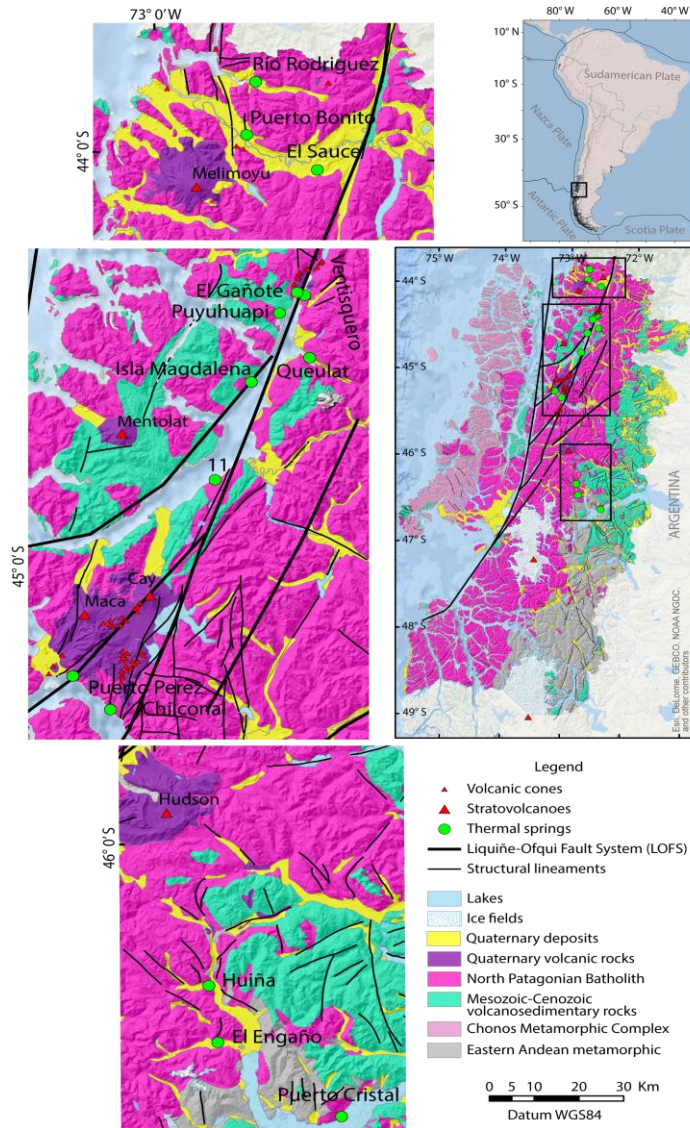


Figura 3.1 Fuentes termales catastradas y analizadas en este estudio.

### 3.1 Río Rodríguez (5144136 N/ 683911 E/ 18 m)

Las termas Río Rodríguez se ubican a 20 km al este de Puerto Raúl Marín Balmaceda, en la ribera norte del río Rodríguez (Figura 3.5). Para acceder a las termas hay que cruzar el fiordo Pitipalena y remontar durante marea alta el río Rodríguez. Existe una instalación pequeña para uso balneológico, la cual es utilizada esporádicamente debido a la dificultad de acceso.

La surgencia de los fluidos termales es a través de fisuras de orientación N-S (Figura 3.2). La roca donde está el afloramiento corresponde a granitos y granodioritas del Batolito NorPatagónico. En los alrededores se distinguen morfologías que sugieren la existencia de conos monogenéticos que en conjunto con el volcán Melimoyu podrían ser la fuente de calor que alimenta al sistema geotermal. Los fluidos termales son alcalinos (pH igual a 9.3) con temperaturas que alcanzan los 61.4°C y con un potencial de óxido-reducción igual a -173.5 mV. Esto indica una proveniencia profunda con escasa o nula interacción con un medio oxidante que en general son más superficiales. En el sitio de surgencia se percibe olor a ácido sulfhídrico y se observa un precipitado actual de travertino (Figura 3.2). En esta fuente termal fue posible identificar al menos 3 surgencias que suman un caudal mínimo de 4 a 6 litros por segundo.



*Figura 3.2 Fuente termal Río Rodríguez*

## 3.2 Puerto Bonito (5130766 N/ 681919 E/ 37 m)

Las termas Puerto Bonito se ubican a 20 km al este de Puerto Raúl Marín Balmaceda y a 17 km al noreste del volcán Melimoyu (Figura 3.5). en la orilla norte del río Palena. Las aguas afloran de manera difusa en medio de una zona pantanosa, presentan un color rojizo probablemente debido al fango y a la materia orgánica descompuesta (Figura 3.3). El ambiente es propicio para generar condiciones anóxicas, lo cual queda evidenciado en el valor del potencial de óxido-reducción igual a -219.0 mV. La zona presenta una pequeña instalación, la cual es utilizada esporádicamente para uso balneológico.

La surgencia de los fluidos termales es difusa con burbujeos leves proveniente del fondo de la poza termal. Los fluidos alcanzan temperaturas de hasta 42°C y un pH alcalino de 9.6. Se percibe un fuerte olor a ácido sulfhídrico probablemente debido a la activa descomposición de materia orgánica. No se observa precipitación de minerales hidrotermales (Figura 3.3).



*Figura 3.3 Fuente termal Puerto Bonito.*

### 3.3 El Sauce (5121942 N/ 697678 E/ 38 m)

Las termas El Sauce se encuentran a 26 km al este del volcán Melimoyu y a 14 km al oeste de la Junta, en la ribera sur del río Palena (Figura 3.5). El área termal presenta una instalación para uso balneológico utilizada durante gran parte del año. Según las personas a cargo de la instalación, durante el verano de años particularmente secos el flujo de agua termal hacia la superficie se detiene. Este comportamiento indica que el flujo de agua tiene un ciclo hidrológico relativamente corto; desde la recarga, percolación y aumento de temperatura de los fluidos en profundidad, hasta el ascenso y surgencia en la superficie.

Los fluidos termales brotan en el contacto entre sedimentos fluviales y rocas intrusivas del Batolito Nor-Patagónico (Figura 3.4). Los fluidos son alcalinos (pH 8.3) con temperaturas que alcanzan los 72°C. Adyacente a la surgencia fluye un riachuelo de agua fría ( $E_c = 33 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $T = 16^\circ\text{C}$ ), en el cual confluye el agua termal. Este es aprovechado por los propietarios para crear una piscina artificial. En el punto de surgencia se observa un burbujeo leve e intermitente sin precipitación de minerales (Figura 3.4). En esta fuente termal se ha estimado un caudal mínimo de 0.5 l/s.



*Figura 3.4 Fuente termal El Sauce.*

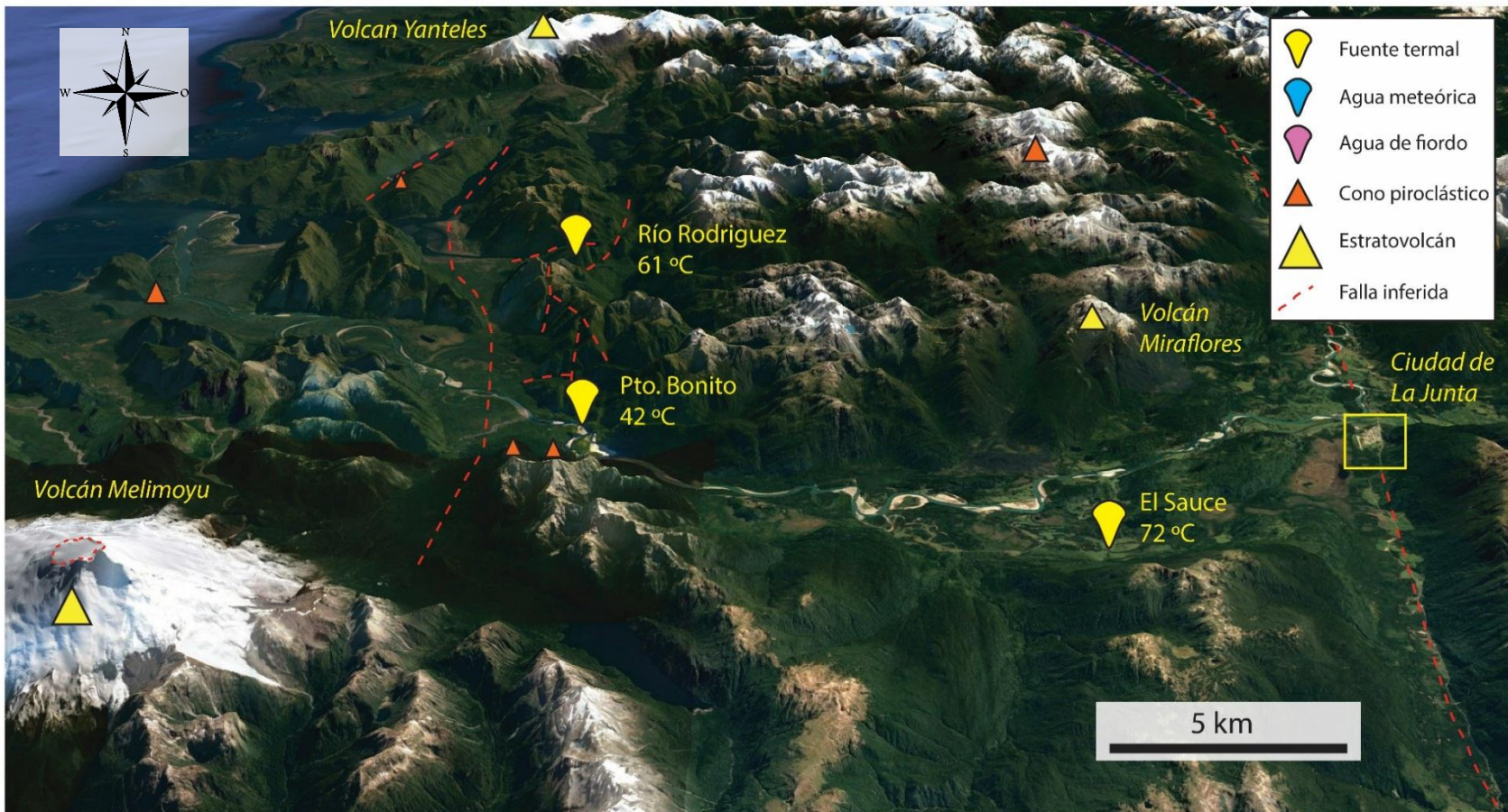


Figura 3.5 Imagen satelital del área del río Palena donde se identifican las principales unidades volcánicas (Gonzales-Ferran, 1995) y estructurales (Arancibia et al. 1999; Cembrano & Lara 2009; Mella & Páez 2011) asociados a las termas. Se indica la ubicación de muestras de fuentes termales, agua de lluvia y fiordo.

### 3.4 Gañote (5084758 N/ 691509 E/ 3 m)

Las termas Gañote se encuentran a 5 km al sur-suroeste del pueblo de Puyuhuapi, en el borde occidental del fiordo del mismo nombre (Figura 3.12). El punto de surgencia corresponde a una poza artificial de agua rodeada por rocas, con el fin de contener las aguas termales y utilizarlas con fines balneológicos (Figura 3.6). La piscina termal solo es visible en marea baja.

Los fluidos termales brotan desde el fondo arenoso de forma difusa y con burbujes esporádicos. Las aguas termales tienen pH prácticamente neutro con temperaturas que alcanzan los 60.9°C sin presencia de precipitados minerales. La temperatura del suelo donde aflora el agua dio valores cercanos a los 90°C. Por otra parte, se observa una alineación NW-SE con burbujes leves y esporádicos en medio del fiordo.



*Figura 3.6 Fuente termal Gañote.*

### 3.5 El Ventisquero (5084056 N/ 693183 E/ 12 m)

Las termas El Ventisquero se ubican a 5 km del pueblo de Puyuhuapi, en el borde oriental del fiordo del mismo nombre, a un costado del camino principal (Figura 3.12). El área presenta instalaciones para uso balneológico, donde las piscinas de aguas calientes son alimentadas por un pozo surgente, que tiene un burbujeo intenso y una profundidad aproximada de 40 metros desde el que fluye un caudal de 1-2 l/s.

Estas aguas termales tienen pH cercano al neutro con temperaturas que llegan a 85.7°C y un potencial de óxido-reducción negativo indicando una probable circulación profunda de los fluidos con escasa interacción con un medio oxidante. La roca hospedante corresponde a roca intrusiva del Batolito Nor-Patagónico. La zona presenta un fuerte olor a ácido sulfhídrico y una precipitación activa de travertino (Figura 3.7).



*Figura 3.7 Surgencia de agua de las termas El Ventisquero.*

### 3.6 Puyuhuapi (5079598 N/ 687575 E/ 16 m)

Las termas de Puyuhuapi se ubican 11 km al sur-suroeste de Puyuhuapi, en el margen occidental del fiordo del mismo nombre (Figura 3.12). En el área existen más de 20 puntos surgentes, en su mayoría intervenidas con casetas hechas con muros de roca y techos de zinc para contener el agua termal. Ésta es transportada por medio de cañerías hacia piscinas para uso balneológico y, hacia el *lodge* que, mediante un intercambiador de calor alimenta un sistema de climatización y un galpón para secar leña.

Las surgencias son difusas con burbujeos esporádicos. Las temperaturas medidas alcanzan 50°C, el pH es neutro y el potencial de óxido reducción es positivo indicando que son fluidos en contacto con oxígeno. No se distingue claramente la roca hospedante debido a la presencia de vegetación espesa y suelo orgánico (Figura 3.8). Además, no se observa precipitación de minerales alrededor de las surgencias.



*Figura 3.8 Fuente termal Puyuhuapi.*



### 3.7 Queulat (5068330 N/ 694291 E/ 5 m)

Las termas Queulat se ubican a 20 km al sur de Puyuhuapi en el borde oriental del fiordo del mismo nombre y cerca de la entrada al Parque Nacional Queulat (Figura 3.12). No presenta ningún tipo de instalación y es visible sólo con marea baja. Se observa un burbujeo de orientación NW-SE hacia el interior del fiordo. A pocos metros de la surgencia, hacia el sur, en la orilla oriental del camino, se distingue un depósito de travertino.

La surgencia es difusa con un intenso burbujeo. Las temperaturas medidas alcanzan 37.4°C, el pH neutro y el potencial de óxido-reducción es positivo indicando que son fluidos en contacto con oxígeno. Los fluidos brotan en la zona inter-mareal en el contacto entre el Batolito Nor-Patagónico y el sustrato del fiordo. Se ha observado precipitación de óxidos de hierro (hematita) en cantos rodados, que son mayoritariamente de origen intrusivo (Figura 3.9).



*Figura 3.9 Fuente termal Queulat.*

### 3.8 Isla Magdalena (5062132 N/ 681070 E/ 5m)

Las termas Isla Magdalena se ubican a 18 km al noroeste de Puerto Cisne (Figura 3.12). El acceso es por medio de bote, navegando por el fiordo Puyuhuapi hacia Isla Magdalena. En el lugar existe un refugio, construido hace algunos años y sin mantención actual. Las termas se usan exclusivamente con fines balneológico.

En el área termal se identificaron al menos 4 puntos de surgencia por medio de fracturas en rocas intrusivas del Batolito Nor-Patagónico. La mayoría de las aguas termales brotan en la zona inter mareal siendo visibles con marea baja. Un leve burbujeo se observa también en la zona del fiordo cercano a las termas. La temperatura máxima medida alcanza 77.1°C, el pH neutro y el potencial de óxido-reducción es negativo. En algunos puntos existen bacterias y algas termófilas que residen en los puntos de surgencia (Figura 3.10). No se observa precipitación de minerales hidrotermales.



*Figura 3.10 Fuente termal Isla Magdalena.*

### 3.9 Los Pobres (5037646 N/ 673198 E/ 12 m)

Las termas Los Pobres se ubican a 11 km al suroeste de Puerto Cisne (Figura 3.12). El acceso es por medio de bote desde Puerto Cisne hacia el sur por la orilla oriental del fiordo del mismo nombre. La fuente termal es utilizada ocasionalmente para balneología, no es utilizada con fines económico y no presenta ningún tipo de instalación. En el punto de afloramiento el agua presenta una gran cantidad de materia orgánica en descomposición, que podría explicar el olor a ácido sulfhídrico percibido ocasionalmente (Figura 3.11).

Los fluidos brotan en depósitos no consolidados tamaño bloque de origen volcánico en la zona inter-mareal quedando totalmente cubierta en marea alta (Figura 3.11). Como en casos anteriores, la surgencia es difusa con burbujeos esporádicos. Las temperaturas medias alcanzan 47.7°C, el pH es alcalino y el potencial de óxido-reducción es negativo probablemente debido al ambiente pantanoso propicio para generar condiciones anóxicas.



*Figura 3.11 Fuente termal Los Pobres.*



Figura 3.12 Imagen satelital con exageración vertical de 1.5 del segmento norte del fiordo de Puyuhuapi. Se identifican las principales unidades volcánicas (Lahsen et al., 1994) y estructurales (Arancibia et al., 1999; Cembrano et al., 2002; Mella and Páez, 2011) asociadas a las termas. Se indica la ubicación de muestras de fuentes termales, agua meteórica y agua de fiordo.

### 3.10 Puerto Pérez (4988243 N/ 641401 E/ 7 m)

Las termas Puerto Pérez, a 16 km al suroeste del volcán Maca, están cerca al sector Islas Cinco Hermanas, en la orilla norte del fiordo Aysén (Figura 3.15). El acceso es por medio de bote, navegando hacia el oeste desde Puerto Aysén. No es utilizada con fines económico y no presenta ningún tipo de instalación.

Una vez más la surgencia es difusa, con un intenso burbujeo, desde la zona inter-mareal en roca intrusiva del Batolito Nor-Patagónico (Figura 3.13). Las temperaturas medidas alcanzan 83°C, el pH neutro y el potencial de óxido-reducción es positivo. La zona termal presenta un fuerte olor a ácido sulfhídrico.



*Figura 3.13 Fuente termal Puerto Pérez.*

### 3.11 Chilconal (4979824 N/ 649828 E/ 51 m)

Las termas Chilconal se encuentran a 24 km al sureste del volcán Maca, cercano a la desembocadura del río Cuervo (Figura 3.15). En el área existen alrededor de 5 fuentes termales con instalaciones para uso balneológico y otras naturales. El acceso es por medio de bote, navegando por el fiordo Aysén hacia las instalaciones de Marine Harvest.

El punto de surgencia está en el fondo de las piscinas termales, ocurre de forma difusa y con burbujeos escasos (Figura 3.14). Estos afloran varias decenas de metros sobre el nivel del mar y, por ende, no al alcance de las mareas. No se distingue claramente la roca hospedante debido a la espesa vegetación y suelo orgánico, sin embargo, en los alrededores existen afloramientos de roca intrusiva del Batolito Nor-Patagónico. Las temperaturas medidas alcanzan 45.5°C, el pH es próximo a 7 y el potencial de óxido-reducción es positivo. En algunos puntos alrededor de las surgencias se distinguen precipitados de carbonato de calcio.



*Figura 3.14 Fuente termal Chilconal.*

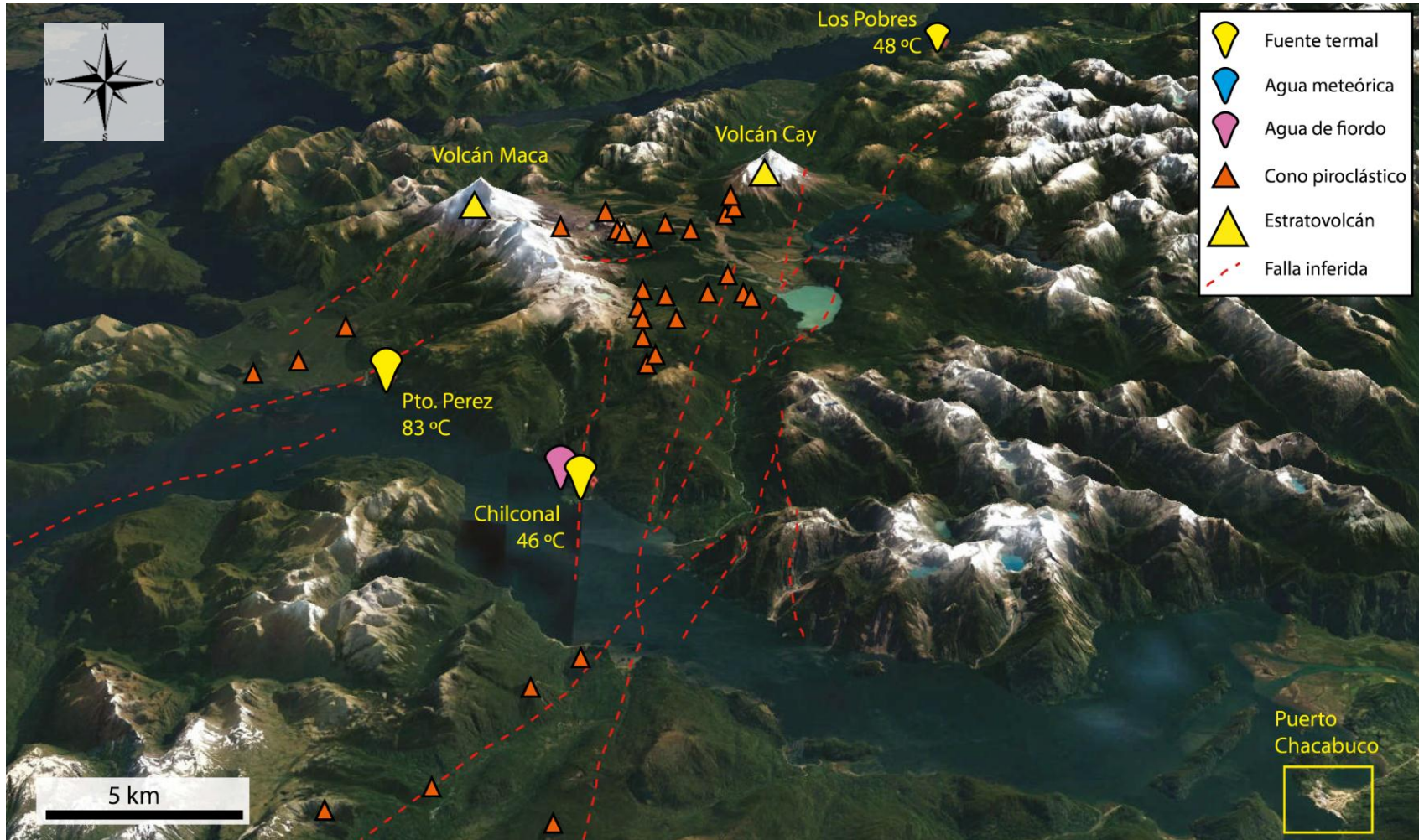


Figura 3.15 Imagen satelital del fiordo de Aysén. Se identifican las principales unidades volcánicas (D’Orazio et al., 2003; Lahsen et al., 1997; Vargas et al., 2013) y estructurales (Arancibia et al., 1999; Cembrano et al., 2002; Niemeyer, 1975; Niemeyer et al., 1984) asociadas a las termas. Se indica la ubicación de muestras de fuentes termales, agua meteórica y agua de fiordo.

### 3.12 Huiña (4868685 N/ 667620 E/ 276 m)

Las termas Huiña se ubican 20 km al noreste de Puerto Murta, en la ladera norte del cerro Coco (Figura 3.18). El acceso es solo por caballo, utilizados para cruzar el río Murta y Huiña. La fuente termal es utilizada esporádicamente con fines balneológico debido a la dificultad del acceso.

Los fluidos brotan desde la interfaz entre el macizo rocoso formado por los granitos del Batolito Nor-Patagónico y las gravas que los sobreyacen. Los fluidos calientes son direccionados con trozos de madera hacia una poza de agua termal (Figura 3.16). La temperatura máxima medida es 39.3°C, el pH es alcalino y el potencial de óxido-reducción es positivo. Se ha estimado un caudal mínimo de 0.5 l/s y no se ha observado precipitación de minerales.



*Figura 3.16 Fuente termal Huiña.*



### 3.13 El Engaño (4854415 N/ 669647 E/ 383 m)

Las termas El Engaño se ubican a 200 m al este del Río Engaño y 9 km al oeste de Puerto Murta (Figura 3.18). La fuente termal es utilizada esporádicamente y no son aprovechadas para balneología.

La surgencia de los fluidos es difusa desde el fondo de una poza con burbujeos escasos y dispersos. El agua brota desde sedimentos fluviales y/o aluviales de tamaño arcilla-limo con intercalaciones de capas más gruesas de tamaño arena (Figura 3.17). Las temperaturas medidas alcanzan 33.2°C, el pH es alcalino y el potencial de óxido-reducción es negativo. No se distingue precipitación de minerales alrededor de estas termas.



*Figura 3.17 Fuente termal El Engaño.*

### 3.14 Puerto Cristal (4835765 N/ 697255 E/ 212 m)

Las termas Puerto Cristal se ubican a 25 km al sureste de Puerto Murta y 5.5 km al suroeste de Puerto Cristal, en la ribera norte del Lago General Carrera (Figura 3.18). El acceso es por medio de bote navegando por el Lago General Carrera. Es utilizada muy esporádicamente para uso balneológico y no presenta ningún tipo de instalación.

La surgencia se da en una fractura de orientación NS situada en roca intrusiva del Batolito Nor-Patagónico. Leves burbujeos son visibles en las inmediaciones del área desde el fondo del lago. Las temperaturas alcanzan 54.1°C, el pH es alcalino y el potencial de óxido-reducción es negativo. En ocasiones, se percibe un olor a ácido sulfhídrico.



Figura 3.18 Imagen satelital del área de Bahía Murta y El Lago General Carrera. Se identifican las principales unidades volcánicas (Guivel et al., 2006) y estructurales (de la Cruz and Suárez, 2006; Lagabrielle et al., 2004) asociadas a las termas. Se indica la ubicación de muestras de fuentes termales, agua meteórica y agua de fiordo.

## 4 Decoding fjord water contribution and geochemical processes in the Aysen thermal springs (Southern Patagonia, Chile)

### Abstract

The Aysen region, located in Southern Patagonia, Chile (43°38'S to 49°16'S) has optimum conditions for the formation of geothermal systems: Magmatic processes, abundant rainfall and active faults systems. In fact, several thermal springs emerge in coastal and inland areas of the Aysen region. Thermal springs in the coastal areas are spatially related to the Liquiñe-Ofqui Fault System (LOFS), a major strike-slip fault system that runs along the southern segment of the Southern Volcanic Zone, and could be controlling groundwater circulation. Despite the existence of literature regarding the composition of thermal springs, they do not elucidate the origin of thermal waters, the source of their chemical components nor have their hydrogeochemical processes been investigated. This knowledge will provide a useful tool for exploration of geothermal resources in the Aysen region.

Sixteen thermal waters, three fjord waters, and three meteoric water samples were collected and analyzed for major-minor ions, some trace elements (B, Li) and stable isotopes of  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ . Classic geochemical tools (i.e.: ratio of elements, ion vs chloride content), Hierarchical Cluster Analysis (HCA) and Factorial Analysis (FA) suggest there are three water groups (G1, G2 and G3). G1 and G3 are Na-Cl type coastal thermal springs with electrical conductivity (EC) above 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and mostly neutral pH (6.4 to 8.4). G1 has the highest average concentrations of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  while G3 has the highest values  $\text{T}^\circ$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , Li, B. The G2 samples are from Aysen inland areas, have EC below 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , slightly alkaline pH (7.9 to 9.6) and are Na-Cl- $\text{HCO}_3$  type with higher average values of  $\text{T}^\circ$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and Li than G1.

Factorial analysis indicates that two factors explain 82.1% of the total dataset variance. Factor 1 is formed by  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , Li and B, which we associated with fjord water mixing processes. The factor 2 formed by  $\text{T}^\circ$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , Li and B might be interpreted as: i) silicate weathering from the North Patagonian Batholith and ii) volatile elements transported

through high temperature vapours from a volcanic degassing source. These two components which could interact and overlap are address as “magmatic-hydrothermal” in this work. The factorial scores distribution is consistent with the HCA suggesting that fjord water mixing is the dominant geochemical process for G1 samples while G2 samples are influenced by magmatic-hydrothermal fluids. The G3 thermal waters show both processes with a greater influence of magmatic-hydrothermal fluids. The calculated saline factor (3.4% to 42.3%) supports fjord water mixing processes as one of the dominant processes affecting the coastal thermal spring’s composition.

The stable isotopic data ( $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) fall in the local meteoric water line (LMWL), suggesting current recharge and limited oxygen isotopic exchange during rock-dissolution processes. This could indicate short residence times and/or abundant contribution of actual meteoric water at shallow depths.

## 4.1 Introduction

During the last decades, several studies have been undertaken to analyze the chemical and isotopic composition of geothermal fluids. That studies have allowed a better understanding of factors that are influencing its hydrogeochemical features, such as the nature of the initial recharge waters, the residence times, the water-rock interactions and water mixing processes (e.g. Dotsika, 2015; Dotsika et al., 2010; Ellis and Mahon, 1977, 1964; Giggenbach, 1995, 1988; Millot et al., 2012; Vengosh et al., 2002). Research on coastal geothermal systems have been performed worldwide, examples include Iceland (e.g. Arnórsson et al., 1983a, 1983b), New Zealand (e.g. Millot et al., 2012; Reyes et al., 2010), Greece (e.g. Dotsika, 2015; Dotsika et al., 2010; Duriez et al., 2008), and Turkey (e.g. Vengosh et al., 2002). Thermal fluids along coastline are mainly Na-Cl type and generally brackish to saline because seawater masks the original ionic composition of the fluids (Dotsika, 2015).

In Chile, several authors have inventoried thermal springs (Hauser, 1997; Pérez, 1999), studied the chemical and isotopic composition of thermal fluids (Benavente et al., 2016, 2013; Capaccioni et al., 2011; Cortecci et al., 2005; Pérez, 1999; Ray et al., 2009; Risacher et al., 2011; Sepúlveda et al., 2007, 2004; Tassi et al., 2005, 2010) and characterized the interplay between volcanism and structural control on geochemistry of thermal waters (Alam et al., 2010; Pérez-

Flores et al., 2016; Sanchez-Alfaro et al., 2016; Sánchez et al., 2013; Tardani et al., 2016). Previous studies have: i) Reported seawater influence in thermal waters of the south of Chile (37°-45°S), including only two samples from the Aysen region (Risacher et al., 2011); ii) carried out a description and hydrogeochemical classification of some thermal springs (Hauser, 1997, 1989; Risacher et al., 2011); and iii) have discussed the general hydrogeological conditions (transmissivity and storage) through well data and structural features of geological units (Sernageomin, 2011).

The Aysen region has optimum conditions for the formation of geothermal systems: the existence of magmatic processes (D’Orazio et al., 2003; Gutiérrez et al., 2005; Hervé et al., 1995; Lahsen et al., 1994), abundant rainfall (~1200 mm/year) and active faults systems (Arancibia et al., 1999; Cembrano et al., 2002) that allow the deep circulation and rising of fluids. The region has 16 identified thermal springs distributed along 310 km; from Puerto Raul Marin Balmaceda (43°50’S) to Lago General Carrera (46°36’S), in both coastal and inland areas (Figure 4.1). Thermal fluids generally outflow from fractures along the North Patagonian Batholith (NPB), an intrusive host rock, indicating that structural features are controlling the thermal springs and aquifer storage capacity must be controlled by fluids circulation through fractured zones. This is supported by strong interaction between recent tectonic activity and fluid flow in the LOFS (Legrand et al., 2011).

In this study, new data from thermal, meteoric and fjord waters in the Aysen region are analyzed to elucidate the nature and origin of the geothermal fluids. We also identify and quantify the main hydrogeological processes driving their chemical behavior. This paper provides new information of thermal waters related to geothermal systems in Southern Patagonia, moreover, the Aysen region has a promising geothermal potential (Aravena et al., 2016) and these data can be used to take further steps towards the exploration and exploitation of Andean geothermal reservoirs.

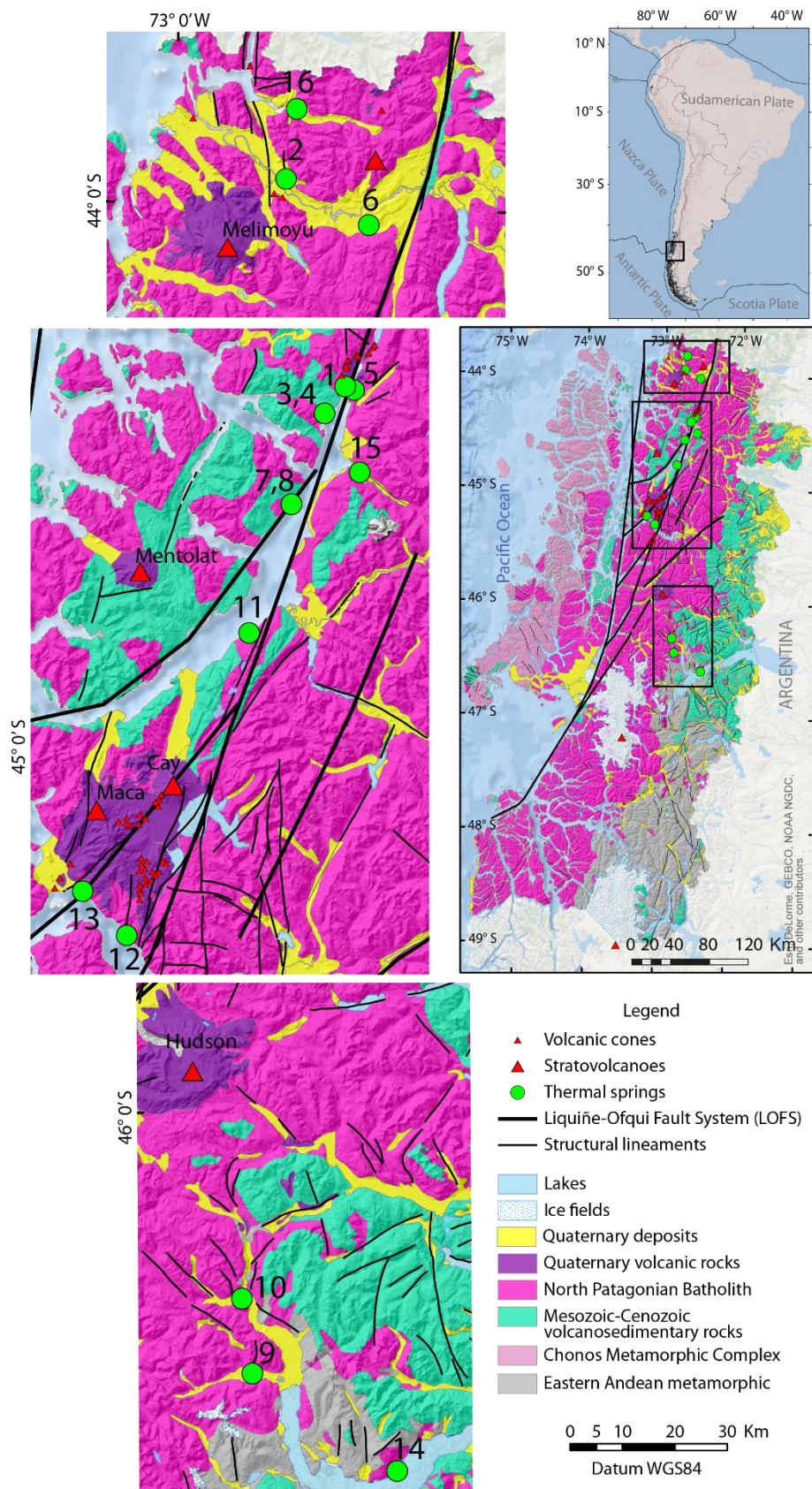


Figure 4.1 Geological map of the Aysen region, southern Chile. The location of the thermal springs, superficial manifestations of volcanic activity, main traces of LOFS and secondary lineaments are shown. Modified of (Sernageomin, 2010).

## 4.2 Geological and hydro-geological setting

The Aysen region (43°38'S to 49°16'S), in the Southern-most Zone of Chile, is located in an active plate margin associated with northeast-directed subduction of the oceanic plates under the South American continental plate. At around 46°S, the active Chile Ridge intersect the continental margin, separating the Nazca oceanic plate from Antarctic oceanic plate, determining the existence of the Taitao triple-junction. Nowadays, one segment of the active oceanic spreading ridge (Chile Ridge) is being subducted under the General Carrera Lake, generating a very hot young oceanic lithosphere beneath the South American plate as a result of active opening of the slab (Lagabrielle et al., 2004).

Late subduction is evidenced by a series of Quaternary stratovolcanoes and monogenetic cones located along fractures related to the LOFS, considered as a major intra-arc dextral strike-slip fault system, which runs from the 39°S to 46°S latitude (Cembrano et al., 2002, 1996; Cembrano and Hervé, 1993; Cembrano and Lara, 2009; Niemeyer et al., 1984). The main lineaments are represented by two NNE trending straight segments and four NE en-échelon-trending segments in the Aysen region (Cembrano and Hervé, 1993) (Figure 4.1). Structures in the study area coincide with an extensive fjord network formed by narrow channels and several islands, which separate the mainland from the adjacent Pacific Ocean (Bertrand et al., 2012). The geology along the LOFS is dominated by NPB, a plutonic rock belt of 1000 km long and 200 km wide, emplaced during discrete episodes of magmatism from Late Jurassic to Late Cenozoic times (Pankhurst et al., 1999; Suárez and De la Cruz, 2001) (Figure 4.1). The igneous lithology of the batholith is mainly composed of hornblende-biotite granodiorite and tonalite, where the igneous suite is typically metaluminous and calc-alkaline (Pankhurst et al., 1999).

Two metamorphic complexes crop out west and east of the NPB (Figure 4.1). The western unit is the Chonos Metamorphic Complex (CMC), which has been interpreted as an accretionary complex (Hervé et al., 1988) deposited during Late Triassic times (Fang et al., 1998; Hervé and Fanning, 2001). It is mainly composed by metaturbidites, with less presence of metabasites, metachert, and green schist (Hervé et al., 1981; Willner et al., 2000). The eastern unit is the Eastern Andean Metamorphic Complex (EAMC), which is composed of metasandstones, metapelite-schists, metaconglomerates, metacherts, and marble (Hervé et al., 2008; Ramirez-Sánchez et al., 2005) from an upper Devonian- early Carboniferous depositional age (Hervé et



al., 2003). The EAMC underlies in disconformity and angular unconformity with the Mesozoic-Cenozoic volcanic-sedimentary sequence located mainly in the back-arc domain (De la Cruz and Suárez, 2006; Niemeyer et al., 1984).

The fluvial and glaciofluvial unconsolidated deposits of Holocene-Pleistocene ages are the most important hydrogeological units generally located next to coastal villages, mainly in valleys or terraces (Sernageomin, 2011). In addition, the geological units with high permeability in eastern locations are restricted to fluvial deposits of low thickness in the edges of the active streambeds (Sernageomin, 2011). On the other hand, the hydrogeological information of igneous, metamorphic, and volcanic-sedimentary units cropping out in the most part of the region is still scarce due to lack of studies and exploration wells water resource, in spite of this, Sernageomin (2011) considered them low permeability units.

## 4.3 Methods

### 4.3.1 Sampling and analytical procedures

During the 2015 summer-winter period we sampled a set of 16 thermal springs, along with 3 samples of fjord water and 3 samples of rain water. Temperature, electrical conductivity (EC), redox potential (Eh) and pH were measured *in situ* (Table 4.1). Water samples were filtered using 0.45  $\mu\text{m}$  Millipore filters, unacidified samples were collected for anion analysis, and acidified samples (with Suprapur® Nitric acid) for cations and trace elements analysis. Additionally, unfiltered samples were collected for isotopic analysis. All samples were stored in pre-cleaned polyethylene bottles at 4 °C.

Major, minor and trace elements were analysed in the laboratories Andean Geothermal Centre of Excellence (CEGA).  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , and  $\text{NO}_3^-$  contents were determined by Ion Chromatography (IC, Dionex ICS 2100) with a detection limit of 0.03 mg/L.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$  were measured by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS, Perkin-Elmer Pinnacle 900F) with detection limits of 0.05, 0.12, 0.15 and 0.003 mg/L, respectively. B and Li contents were determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS, Thermo iCAP Q) with detection limits of 0.20 and 0.02 ppb, respectively. The  $\text{SiO}_2$  contents were analysed by Portable Photometer (Hanna HI96705) with a precision of  $\pm 3\%$ , and  $\text{HCO}_3^-$  concentration were determined by Volumetric Titration using Giggenbach and Goguel (1989) method. isotopes

analysis was carried out in the *Estación Experimental de Zaidín* (CSIC, Spain). The  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  were analysed by Finnigan Delta Plus XL mass spectrometer. Oxygen isotopes were measured using the  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  equilibration method (Epstein and Mayeda, 1953). Hydrogen isotopic ratio were determined from  $\text{H}_2$  after the reaction of 10 ml of water with metallic zinc at  $500^\circ\text{C}$  (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.

### 4.3.2 Geostatistical Methods

Multivariate statistical methods have been widely used in several studies to identify geochemical clusters and to establish the main physico-chemical processes controlling the composition of water samples (Cloutier et al., 2008; Daniele et al., 2008; Güler et al., 2002; Tanasković et al., 2012). The statistical methods used in this study are hierarchical cluster analysis (HCA) and factorial analysis (FA).

HCA is a multivariate statistical technique that identifies relatively homogeneous clusters based on similarities of selected parameters. Samples with larger similarity are first grouped using a distance measure, subsequent samples are joined with a linkage rule until all samples have been classified. In this study, we used Euclidean distance and Ward's method, respectively. According to Güler et al. (2002), this combination produces the most distinctive geochemical clusters. Finally, HCA is visualized as a dendrogram, where the similarity between clusters is represented by the linkage distance at which the branches are connected.

FA is used to identify similarities and differences between variables and samples, helping on the data interpretation. This statistical method generated a small number of uncorrelated factors from a set of correlated variables that explain most of the variance without a substantial loss of information (Daniele et al., 2008). A subsequent geochemical interpretation for each factor will provide us an idea of the dominant hydrogeochemical processes that control the distribution of components in thermal waters. The number of extracted factors was determined using Kaiser's criterion, meaning that only factors with eigenvalues higher than one are retained. In addition, we applied the Bartlett and KMO (Kausir, Mayer and Olkin) test to assess the significance of the factorial model. A Varimax normalized rotation was used to maximize the variance and to facilitate the interpretation of the factors.

Sixteen thermal water samples, one fjord water and one meteoric water sample were used in the HCA and FA analysis. We choose the most saline fjord water sample and the most diluted meteoric water sample because they represent end-members of the geothermal fluid's recharge. The parameters used are T°, SiO<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, B, and Li. Concentration values lower than the detection limit were replaced by half of the detection limit value if they do not exceed 20% of the total data.

Most parameters show a high positive skewness and non-normal distribution. For this reason, they were log-transformed to approach a normal distribution, except for T° and SiO<sub>2</sub> whose distributions are close to normal. Afterward, the nine variables were normalized. Therefore, each variable has equal weight in the statistical analysis. Both data transformations are often used in multivariate statistical analysis (Cloutier et al., 2008; Güler et al., 2002).

### 4.3.3 Sea water contribution

The chemical and isotopic composition of a binary mixing varies systematically depending on the relative abundance of their end member (Faure, 1998). Therefore, the fjord water contribution (f<sub>s</sub>) was calculated as a theoretical percentage of a conservative mixing between meteoric water and fjord water considering: (1) Cl<sup>-</sup> is a conservative element and (2) all Cl<sup>-</sup> content has a fjord water origin (Daniele et al., 2013; Pulido-Leboeuf, 2004).

The fjord water contribution calculation considers Cl<sup>-</sup> content in the geothermal water (C<sub>Cl,sample</sub>), Cl<sup>-</sup> concentration of the most diluted meteoric water (C<sub>Cl,fw</sub>), and Cl<sup>-</sup> content of the most saline fjord water sample (C<sub>Cl,sw</sub>) as follows:

$$f_s = \frac{(C_{Cl,sample} - C_{Cl,fw})}{(C_{Cl,sw} - C_{Cl,fw})} * 100$$

Table 4.1 Chemical and isotopic analyses of meteoric, thermal and fjord water samples from Aysen region.

Sample ID	Thermal Springs	North WGS84	East 18°S	Altitude m.a.s.l.	F <sub>j</sub> W %	pH	EC [μS/cm]	T° [°C]	Eh [mV]	SiO <sub>2</sub> [mg/L]	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>
1	Gañote	5084758	691509	3	42.3	7.5	11660	60.9	-53.0	109.00	3504.37	177.54	52.88	-	1630.00
2	Puerto Bonito	5130766	681919	37	-	9.6	360	42.0	-219.0	86.00	36.84	28.94	53.90	1.02	64.00
3	Puyuhuapi	5079598	687575	16	8.1	7.5	3020	50.0	67.3	61.00	675.02	334.52	25.02	-	366.00
4	Puyuhuapi	5079607	687621	21	9.1	7.5	3250	50.0	73.9	57.00	756.90	367.75	17.61	-	402.00
5	Ventisquero	5084056	693183	12	5.0	6.8	2350	85.7	-42.5	143.00	416.05	142.20	321.15	-	336.00
6	El Sauce	5121942	697678	38	-	8.3	950	72.0	-83.9	63.00	118.42	120.10	33.97	1.38	133.00
7	Isla Magdalena	5062248	681263	5	16.3	7.1	4660	63.4	-220.6	72.00	1349.61	219.47	17.86	-	528.00
8	Isla Magdalena	5062132	681070	5	20.5	7.5	5340	77.1	-225.2	75.00	1699.26	249.33	11.80	-	624.00
9	El Engaño	4854415	669647	383	-	9.5	284	33.2	-79.2	77.00	18.32	27.87	29.84	3.19	51.60
10	Huiña	4868685	667620	276	-	7.9	217	39.3	202.6	50.00	10.16	17.03	47.47	-	33.40
11	Los Pobres	5037646	673198	12	3.4	8.4	1308	47.7	-105.6	54.00	280.57	191.29	32.58	-	212.00
12	Chilconal	4979824	649828	51	4.7	7.2	2125	45.5	175.5	122.00	393.17	273.60	217.99	-	334.00
13	Puerto Peréz	4988243	641401	7	8.6	6.9	1804	83.0	30.8	138.00	714.76	176.28	107.92	-	456.00
14	Puerto Cristal	4835765	697255	212	-	8.0	872	54.1	-137.0	59.00	137.72	50.52	129.19	-	149.00
15	Queulat	5068330	694291	5	3.7	6.4	3000	37.4	56.4	131.00	310.03	136.71	1342.49	-	500.00
16	Río Rodriguez	5144136	683911	18	-	9.3	445	61.4	-173.5	59.00	61.81	43.98	21.25	0.71	76.50
20	Fiordo Puyuhuapi	5084720	692506	3	F <sub>j</sub> W	8.0	11530	8.3	252.5	12.00	3540.69	485.02	35.15	-	1860.00
21	Fiordo Pto. Cisne	5038584	673625	0	F <sub>j</sub> W	7.9	20300	8.9	225.6	8.00	8283.97	1023.06	62.28	-	4460.00
22	Fiordo de Aysén	4980789	648663	0	F <sub>j</sub> W	7.6	19600	10.8	186.7	9.00	6869.31	926.90	58.70	-	3330.00
30	Lluvia Bahía Murta	4854423	675786	210	MW	5.9	62	7.4	141.5	0.14	1.24	0.24	2.03	-	0.48
31	Lluvia Coyhaique	4854423	675786	304	MW	6.1	36	16.4	141.5	0.22	0.11	0.11	2.03	-	<0.10
32	Lluvia Puyuhuapi	5089251	694791	14	MW	6.0	198	8.1	195.2	0.01	0.26	<0.05	1.53	-	0.21

Table 4.1(Continued) Chemical and isotopic analyses of meteoric, thermal and fjord water samples from Aysen region.

Sample	Thermal Springs	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Li	B	δD	δ <sup>18</sup> O	Balance
ID							[µg/L]		[‰(V-SMOW)]		[%]
1	Gañote	100.00	447.60	23.10	<0.05	13.75	966.79	1216.33	-51.47	-7.71	-2.92
2	Puerto Bonito	2.90	1.71	0.14	0.47	0.13	10.33	302.17	-58.33	-9.58	5.57
3	Puyuhuapi	13.76	172.80	1.05	0.50	2.68	17.75	448.75	-59.46	-7.56	-2.90
4	Puyuhuapi	12.96	189.90	0.89	0.51	2.97	18.59	472.31	-64.10	-7.73	-3.51
5	Ventisquero	27.80	61.00	2.95	1.17	1.56	525.28	656.72	-67.84	-8.66	-3.69
6	El Sauce	3.45	9.88	0.02	1.37	0.50	38.15	362.44	-61.53	-8.24	-1.19
7	Isla Magdalena	20.55	320.50	1.62	0.16	5.71	106.78	137.00	-53.21	-8.18	-4.10
8	Isla Magdalena	23.15	380.50	4.04	0.15	7.20	124.82	166.95	-53.54	-8.35	-6.33
9	El Engaño	1.84	2.69	0.01	3.96	0.07	44.37	56.16	-89.22	-12.28	12.14
10	Huiña	0.79	5.13	0.18	7.02	<0.05	54.88	47.19	-87.12	-11.83	-1.26
11	Los Pobres	9.40	26.94	6.74	0.62	1.13	100.27	157.92	-59.39	-9.33	-4.68
12	Chilconal	31.00	72.15	4.37	0.71	1.47	1269.85	738.16	-61.82	-8.45	-2.86
13	Puerto Peréz	32.40	78.65	1.55	1.06	2.30	1635.36	4089.54	-63.67	-9.05	-1.92
14	Puerto Cristal	3.76	11.68	0.23	11.17	0.53	404.97	869.53	-101.86	-13.51	-3.17
15	Queulat	41.20	111.25	42.40	0.43	0.51	653.82	1951.78	-62.67	-7.79	-2.72
16	Río Rodriguez	1.97	3.19	0.01	0.29	0.28	61.36	526.72	-59.74	-8.47	7.41
20	Fiordo Puyuhuapi	84.00	75.78	228.00	<0.05	15.00	27.83	745.56	-57.38	-8.45	-2.37
21	Fiordo Pto. Cisne	194.50	168.20	518.00	<0.05	34.84	61.63	1667.98	-44.24	-6.39	-1.27
22	Fiordo de Aysén	158.50	138.00	424.00	<0.05	26.86	52.14	1395.20	-49.90	-6.04	-5.85
	Lluvia Bahía										
30	Murta	<0.10	1.07	0.03	0.42	<0.05	<0.17	0.46	-83.31	-10.55	-10.59
31	Lluvia Coyhaique	0.09	0.51	0.04	<0.05	<0.05	<0.17	4.41	-116.16	-14.78	-13.73
32	Lluvia Puyuhuapi	0.24	0.19	0.03	<0.05	<0.05	<0.10	0.30	-37.36	-6.05	-8.32

## 4.4 Results and discussion

### 4.4.1 Hydro-geochemical features and geochemical processes

The analytical measurements of the water samples are presented in Table 4.1. Thermal waters have a wide range of EC which varies from 217  $\mu\text{S}/\text{cm}$  to 11660  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . The samples with EC values above and below 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  correspond to thermal springs located in coastal (n° 1, 3, 4, 5, 7, 8, 11, 12, 13 and n°15) and continental (n° 2, 6, 9, 10, 14 and n°16) zones, respectively. Temperature ranges between 33.2°C and 85.7°C, the maximum temperature was measured in a shallow borehole (~40 m), located on the eastern shore of the Puyuhuapi fjord, 5 km south of the Puyuhuapi town (sample n°5, Ventisquero, Table 4.1). The thermal waters pH ranges from 6.4 to 9.6, with higher values measured mostly in inland areas.

The Piper diagram shows different water types based on the ionic concentrations. Piper diagram (Figure 4.2) indicates that  $\text{Na}^+$  is the major cation, whereas  $\text{Cl}^-$  and  $\text{HCO}_3^-$  are the dominant anions in thermal springs. Thermal waters are mainly Na-Cl type and there are only two Na- $\text{HCO}_3$  water types. However, a curved hydrogeochemical evolution path is also distinguished from Ca- $\text{HCO}_3$  meteoric waters via Na- $\text{HCO}_3$  to Na-Cl thermal waters, suggesting that mixing and water-rock interaction processes can be driving the chemistry of the thermal springs samples (Appelo and Postma, 2004; Daniele et al., 2013; Srinivasamoorthy et al., 2011).

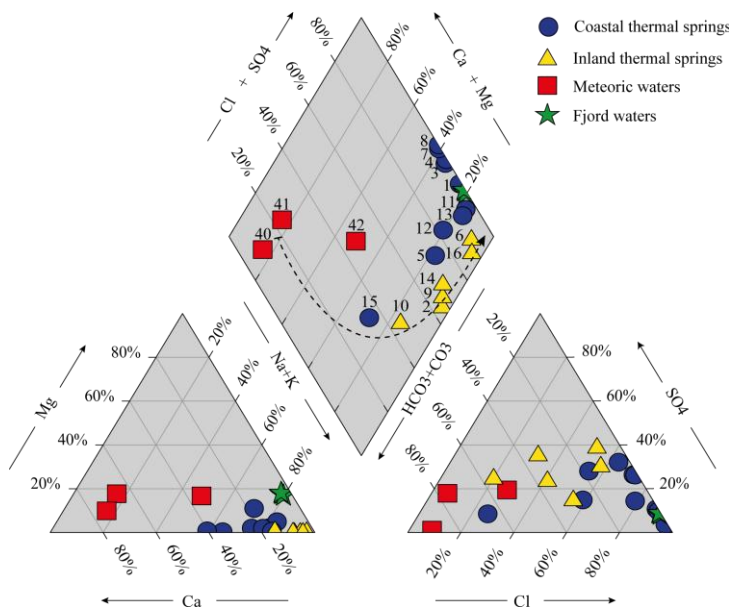


Figure 4.2 Piper diagram of fjord, meteoric and thermal water samples.

The concentrations of measured elements in thermal springs were plotted as a function of the measured temperatures show different trends (Figure 4.3). These trends suggest that different hydrogeochemical processes are acting in these waters. Samples n°1, 5, 12, 13 and n°15 show greater concentrations of  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SiO}_2$ , B and Li respect to others coastal thermal samples (Table 4.1 and Figure 4.3) and will be differentiated with other colour to better display final results.

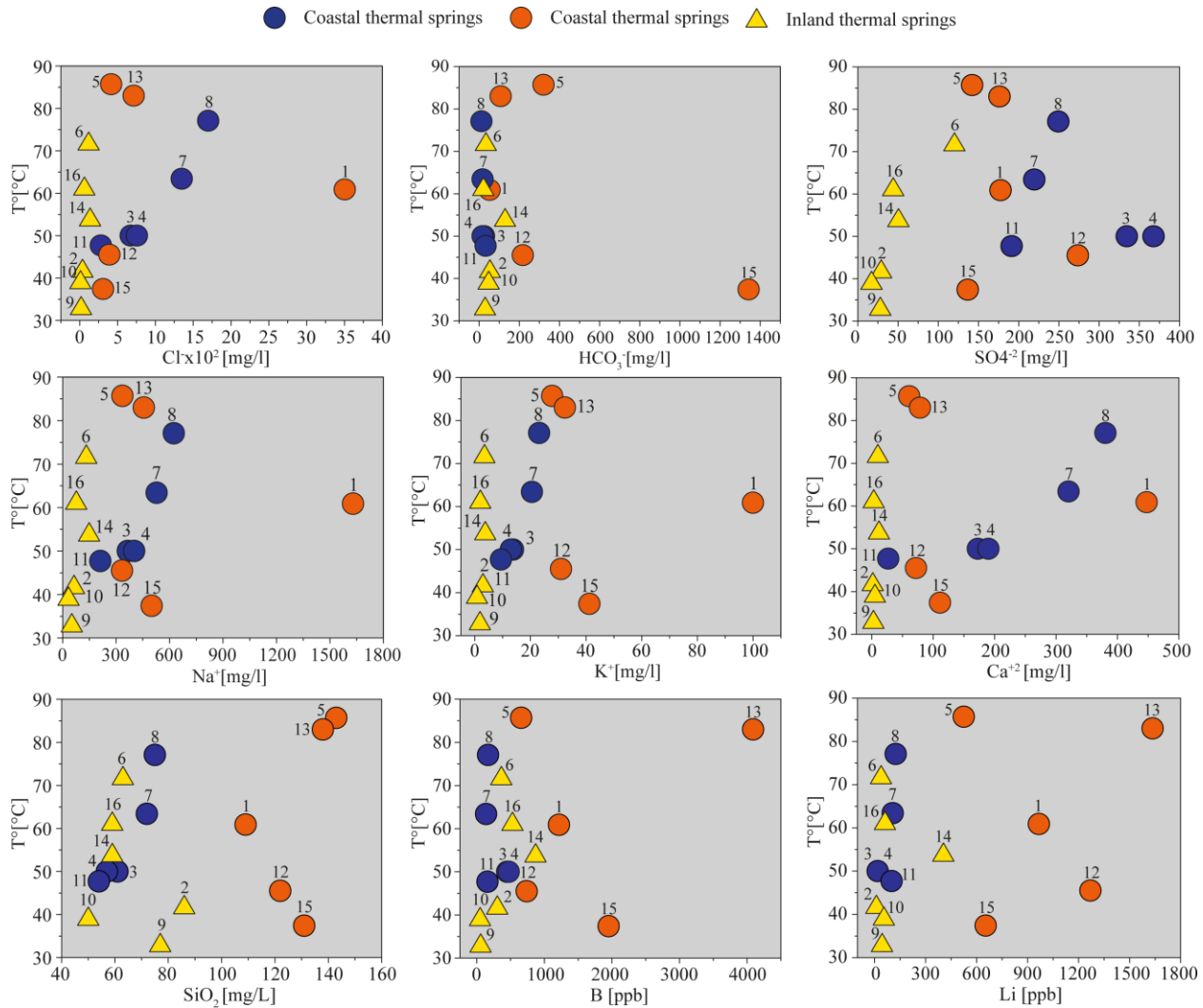


Figure 4.3 Different dissolved ions [mg/l] vs. surface temperatures [°C] of thermal water samples. Different colors in coastal thermal springs is to better display final results.

Ionic ratios versus chloride (Figure 4.4) were plotted to evaluate the origin of dissolved components in the thermal waters if  $\text{Cl}^-$  is a conservative element. In the  $\text{Br}/\text{Cl}$  vs  $\text{Cl}^-$  scatter diagram (Figure 4.4a) thermal springs fall close to fjord water values ( $1.5 \times 10^{-3}$ ) except for thermal spring n°15 ( $7.3 \times 10^{-4}$ ), suggesting a fjord water contribution according to their

geochemistry. This possibility is valid for thermal springs located in coastal zones, but it is surprising for inland thermal springs. Nevertheless, the Cl/Br ratios of Aysen inland samples (493-646) are in the range of values (300-650) reported by Alcalá and Custodio (2008) for inland areas with marine spray effects.

Another good tracer to identify the origin of soluble ions is the Na/Cl ratio. In fact, Na/Cl values greater or less than 1.0 are related to non-marine or marine sources, respectively (Vengosh, 2003; Vengosh et al., 2002). In the Na/Cl vs Cl<sup>-</sup> diagram (Figure 4.4b) an increase in Na/Cl values is displayed for less saline waters. Na/Cl values greater than 1.5, related with non-marine (fjord, in this case) source, is the general trend of the inland thermal waters. Nevertheless, the sample n°15, located in coastal zone, has a similar Na/Cl value (2.49) indicating a non-fjord source too, which is consistent with previously mentioned by Br/Cl ratio. Additionally, the samples n°5, 11 and n°12, located in coastal areas too, have Na/Cl values between 1.0 and 1.5, which could be interpreted that there is not a fjord water contribution. But, these increase in Na/Cl values can be explained by flushing of the mixing zone (Vengosh, 2003) or silicate weathering processes that contribute Na<sup>+</sup> ions to the hydrothermal system.

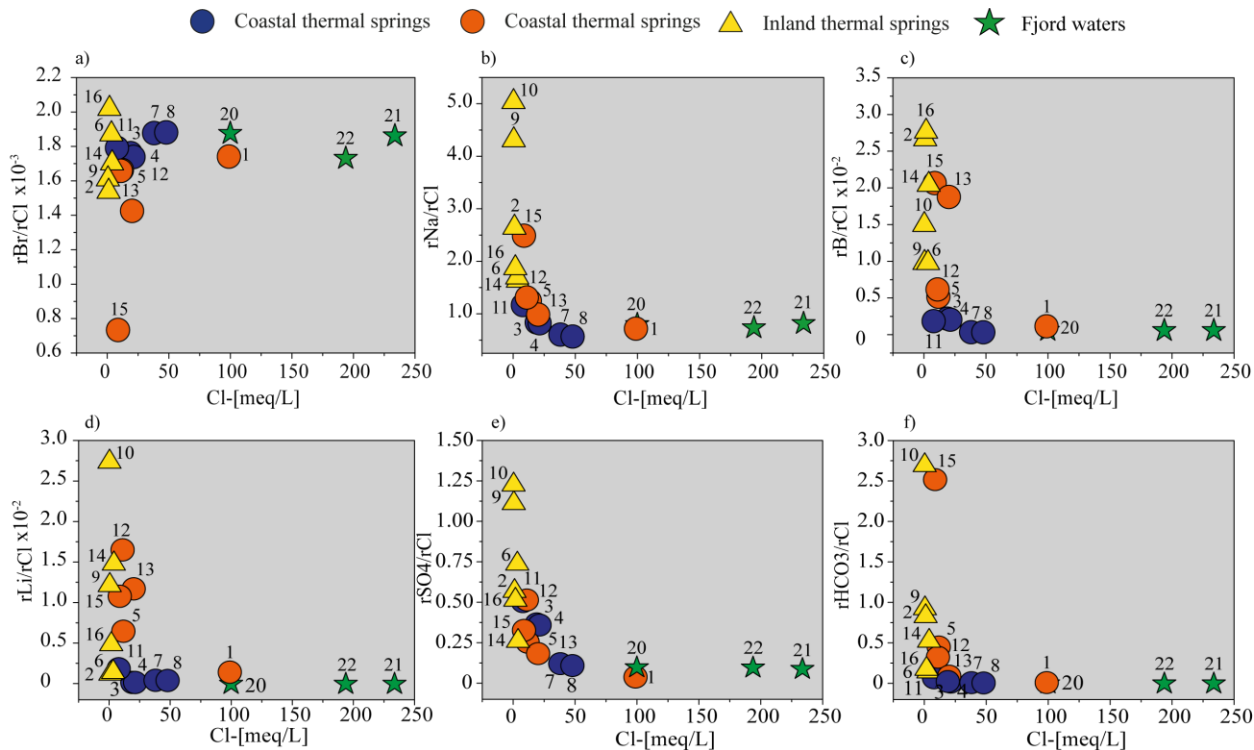


Figure 4.4 rBr/rCl, rNa/rCl, rB/rCl, rLi/rCl, rSO4/rCl, rHCO3/rCl ratios vs. Cl<sup>-</sup>[meq/l] in thermal and fjord water samples (r means that concentration is in meq/L).



The same pattern is identified for the B/Cl, Li/Cl, SO<sub>4</sub>/Cl and HCO<sub>3</sub>/Cl ratios (Figure 4.4c, d, e, f): An exponential decrease in the “ion/Cl” values at high chloride contents reaching values close to the fjord water samples. The high “ion / Cl” values, relative to fjord water ratio suggest that water-rock interaction processes and deep thermal solutions mixing could affect the geochemistry of Aysen thermal springs. Indeed, the high HCO<sub>3</sub>/Cl and SO<sub>4</sub>/Cl values respect to fjord water ratio in some thermal spring could suggest absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S by volcanic degassing. Nevertheless, it cannot be discarded a contribution of HCO<sub>3</sub> from silicate weathering and dissolution of soil CO<sub>2</sub>, and in case of SO<sub>4</sub> by sulphide oxidation. In addition, thermal springs with higher B/Cl and Li/Cl ratios than fjord water could indicate that rock dissolution processes are taken place. Both elements have significant concentration in igneous rock, being consistent with the host rock of the thermal springs (NPB). On the other hand, the 'ion/Cl' values close to fjord waters are usually observed in coastal thermal springs (except the sample n°15) where fjord water mixing is probably the dominant process in the geochemistry of these thermal waters.

In the Figure 4.5 is shown the variation of the B/Cl and Br/Cl ratios, proposed by Vengosh (2003) to differentiates between multiple salinity sources. The thermal springs fall in two domains linked to hydrothermal and marine sources, which coincide with previously proposed sources. In fact, the dominant process for thermal springs n°7 and n°8 (Isla Magdalena area) is seawater intrusion (Figure 4.5), being consistent with depletion in the Na/Cl values and excesses in the SO<sub>4</sub>/Cl and Ca/Cl values respect to fjord waters (Figure 4.4) interpreted as actual fjord water intrusion in the system (Daniele et al., 2013).

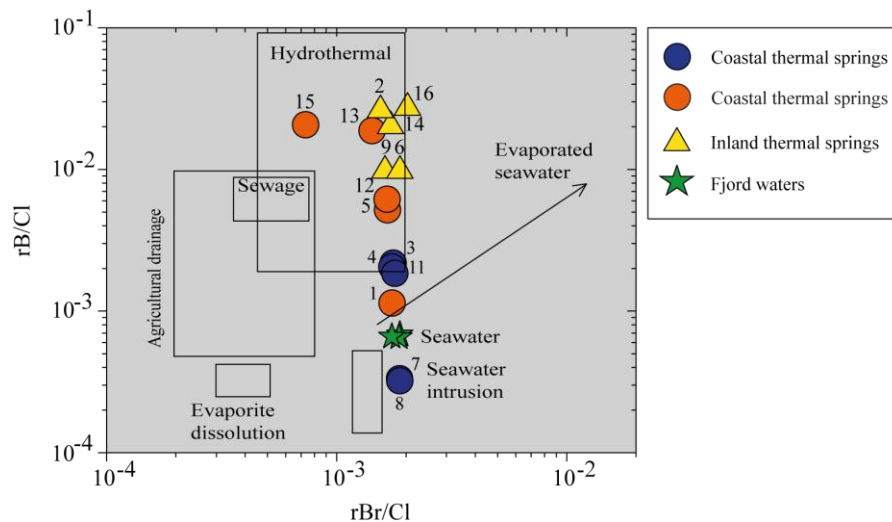


Figure 4.5  $rB/rCl$  vs.  $rBr/rCl$  binary diagram (Vengosh, 2003) in thermal and fjord water samples. It is observed two domains linked to hydrothermal and marine sources ( $r$  means that concentration is in meq/L).

#### 4.4.2 Saline factor

As there is not a relationship between temperature and chloride content (Figure 4.3),  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  don't show a significant influence of volcanic fluids (Figure 4.9) and no other chloride sources different to fjord were distinguished in coastal thermal fluids except for thermal spring n°15 (Figure 4.4a), so it can be assumed that all chlorine in these samples has a fjord origin. Therefore, the saline factor can be calculated as fjord water percentage.

The fjord water percentages calculated is shown in Table 4.1. The highest fjord water percentage is 42.3% for thermal spring n°1. This springs outflow at fjord water table elevation and it is visible only with low tide. High fjord water percentages were also calculated for the samples n°3, 4, 7 and n°8, indicating that fjord water mixing is an important process in the chemistry of these thermal waters. The differences observed in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ , Li and B could be related to the not conservative chemical behavior of these elements. Samples without a calculated saline factor are inland thermal springs with no influence of fjord water.

#### 4.4.3 Water-rock interactions

Different chemical reactions such as dissolution/precipitation, oxidation/reduction and ion exchange processes can influence in the chemistry of waters during water-rock interaction processes where carbonate-silicate weathering, halite-gypsum dissolution and precipitation are common in groundwater systems (Elango and Kannan, 2007). In addition, almost all ions except for bromide suggest that water-rock interaction processes exert an influence on the thermal waters (Figure 4.4), mainly in inland areas, where it is probably a dominant process that controls the chemistry of these samples.

In the  $(\text{Ca}+\text{Mg})$  vs.  $(\text{HCO}_3+\text{SO}_4)$  diagram (Figure 4.6a) most thermal waters plot below the 1:1 ratio line, suggesting that silicate weathering is taking place, which is consistent with the mineralogy of the host rock (NPB). In addition, higher  $\text{SiO}_2$  concentration relative to fjord and meteoric water samples, Na/Cl ratios greater than 1.0 and  $(\text{Na}+\text{K})$  excess over  $\text{Cl}^-$ , support the hypothesis of a chemical component contribution via silicate weathering (Srinivasamoorthy et al., 2011; Stallard and Edmond, 1983). On the other hand, Figure 4.6a shows an increase in  $(\text{Ca}+\text{Mg})$  contents without variations in  $(\text{HCO}_3+\text{SO}_4)$  in the samples n°1, 3, 4, 7, and n°8. These thermal springs have the highest fjord water contribution (Table 4.1), and therefore, the increase

in (Ca+Mg) contents may be due to  $XNa^+ - 1/2XCa^{+2}$  cation exchange in the saltwater wedge, an important and common process in the chemistry of coastal aquifers (Appelo and Postma, 2004). Moreover, most of the thermal waters plot along the line with a slope of -1 in the (Ca+Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>) vs. (Na+K-Cl) scatter diagram (Figure 4.6b), suggesting that cation exchange is a significant process in thermal springs (Fisher and Mullican, III, 1997; Kim et al., 2004). However, the samples n°1, 3, 4, 7 and n°8 are not in line with this relationship, probably indicating that fjord water mixing is the dominant process in these thermal springs. In addition, inland thermal springs also plot along the line with a slope of -1, probably because Ca<sup>2+</sup> is being controlled by cation exchange with Na<sup>+</sup> in silicate minerals such as clays and zeolites, instead of dissolution of carbonate (Fournier and Truesdell, 1973).

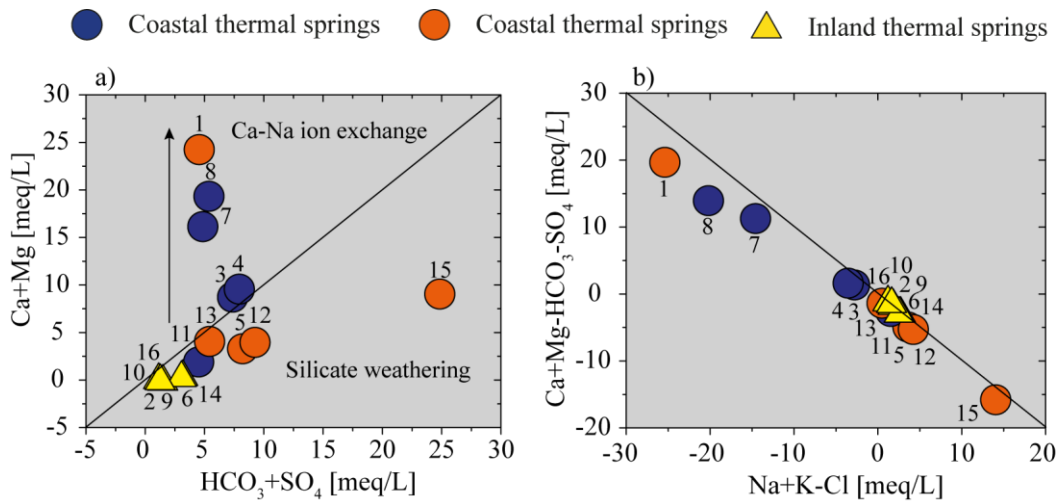


Figure 4.6 Ca+Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> vs. Na+K-Cl and Ca+Mg vs. HCO<sub>3</sub>+SO<sub>4</sub> binary diagrams showing different water-rock interaction processes.

#### 4.4.4 Multivariate statistical analysis

HCA is shown as a dendrogram (Figure 4.7). A segmented horizontal line was drawn across the dendrogram “phenon line” at a linkage distance of five (Figure 4.7). Thus, water samples below the phenon line were grouped into the same cluster. We identify three main clusters (G1, G2 and G3) and one isolated water sample of meteoric water. The cluster G1 includes thermal waters located on the coastline (coastal thermal waters symbolized with blue colour) and the fjord water sample. These samples are Na-Cl type water with the highest average concentrations of Cl<sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>-Na<sup>+</sup>-Ca<sup>+2</sup> (Table 4.2). The cluster G2 only includes thermal springs located inland, and they are mainly Na-Cl-HCO<sub>3</sub> water type, showing a geochemical trend from Na-HCO<sub>3</sub> to Na-Cl water type (Figure 4.2). These samples have higher average values of T°, SiO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Li

than G1 (Table 4.2). Finally, the cluster G3 includes thermal springs located on the coastline (coastal thermal waters symbolized with orange colour) with the highest average values of  $T^{\circ}$ - $SiO_2$ - $HCO_3^-$ -Li-B (Table 4.2). These samples are mainly Na-Cl water type and show a geochemical trend from Na- $HCO_3$  to Na-Cl water type (Figure 4.2).

On the other hand, Figure 4.7 shows dissimilarities among clusters. G1 and G2 relate to the lowest linkage distance (around 6), indicating a higher affinity. Then, both clusters join with G3 at a higher linkage distance (8), suggesting a lower chemical affinity with the mixture of G1 and G2. On the other hand, the meteoric water sample is linked at a high linkage distance (nearly 12), indicating that it is not enough by itself to generate the chemical composition of the other clusters.

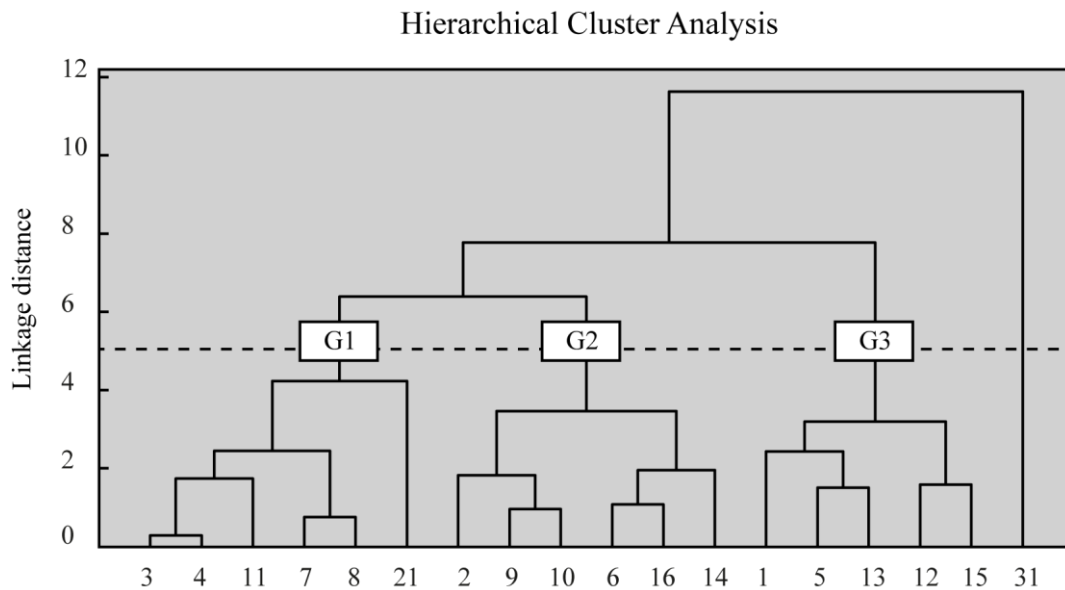


Figure 4.7 Dendrogram from the HCA for water samples. Segmented line defines “phenon line” at a linkage distance of five.

Factorial analysis of the hydrogeochemical dataset is shown in Table 4.3. Two loading factors were identified with eigenvalues greater than one, accounting for 82.1% of the total dataset variance. The weight of the variables in each factor are called “loading” and each factor is associated with at least one variable. Loading values greater than 0.5 are marked in bold, which represent the importance of that variable for the factor (Table 4.3).

Table 4.2 Average values and standard deviation for G1, G2 and G3 water groups distinguished in the HCA.

Group	Number of water samples	T° [°C]	SiO2 [mg/L]	Cl-	SO4-2	HCO3-	Na+	Ca+2	Li [ppb]	B
G1	6 (3, 4, 7, 8, 11, 21)	<b>49.5</b> (±22.8)	<b>54.5</b> (±24.2)	<b>2174.2</b> (±3035.7)	<b>397.6</b> (±313.8)	<b>27.9</b> (±18.3)	<b>1098.7</b> (±1652.7)	<b>209.8</b> (±125.2)	<b>71.6</b> (±46.3)	<b>508.5</b> (±587.7)
G2	6 (2, 6, 9, 10, 14, 16)	<b>50.3</b> (±14.8)	<b>65.7</b> (±13.3)	<b>63.9</b> (±53.2)	<b>48.1</b> (±37.3)	<b>52.6</b> (±39.4)	<b>84.6</b> (±46.2)	<b>5.7</b> (±4.1)	<b>102.3</b> (±149.3)	<b>360.7</b> (±310.1)
G3	5 (1, 5, 12, 13, 15)	<b>62.5</b> (±21.7)	<b>128.6</b> (±13.5)	<b>1067.7</b> (±1370.7)	<b>181.3</b> (±54.9)	<b>408.5</b> (±532.2)	<b>651.2</b> (±552.0)	<b>154.1</b> (±165.1)	<b>1010.2</b> (±453.4)	<b>1730.5</b> (±1415.6)

Factor 1 accounts for most of the dataset variance (66.4%), and is correlated with Cl<sup>-</sup>, SO4<sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Li and B (Table 4.3). These variables are found in large concentration in fjord water samples and therefore we interpreted them as indicator of fjord water mixing processes. Factor 2 (15.7%) is determined by positive loading in T°, SiO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Li and B (Table 4.3). This is consistent with silicate weathering at high temperature incorporating SiO<sub>2</sub>, Li and B to the fluid (Ellis and Mahon, 1977, 1967, 1964). Nevertheless, at high temperatures, B and HCO<sub>3</sub> can be transported as H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> (Giggenbach, 1991), so a magmatic degassing contribution cannot be discarded. These two processes will be grouped and named as input of “magmatic-hydrothermal” fluids. In addition, boron and lithium have significant loading values in both factors (Table 4.3), which we interpret as two different sources. Nevertheless, lithium has a higher loading value in factor 2, suggesting a higher contribution from silicate weathering at high temperature. These interpretations are coherent with marine (fjord) and hydrothermal ratios identified in Figure 4.5.

Table 4.3 Factorial analysis with Varimax rotation. Bold value corresponds to significant variables in each factor.

Factor Loading with Varimax normalized rotation		
Parameters	Factor 1	Factor 2
T°	0.22	<b>0.58</b>
SiO2	0.13	<b>0.93</b>
HCO3	0.22	<b>0.83</b>
Cl	<b>0.96</b>	0.25
SO4	<b>0.93</b>	0.28
Na	<b>0.91</b>	0.36
Ca	<b>0.88</b>	0.19
Li	<b>0.51</b>	<b>0.79</b>
B	<b>0.64</b>	<b>0.62</b>
Eigenvalor	5.98	1.41
Explained variance (%)	66.4	15.7
Cumulative % of variance	66.4	82.1

The factorial scores obtained from the FA (Figure 4.8) show the same clusters (G1-G3) as indicated by the HCA (Figure 4.7). However, the most relevant hydro-geochemical processes controlling the chemistry of thermal springs are also identified for each cluster. G1 is mainly influenced by fjord water mixing. G2 is related to an input of magmatic-hydrothermal fluids, yet springs n° 9 and n°10 show a negative factor 2, suggesting they are probably influenced only by dissolution and precipitation processes, without a magmatic-hydrothermal component. G3 shows a very positive factor 2, suggesting a dominance of magmatic-hydrothermal components with little influence of fjord water mixing, except for thermal spring n°1, which has a strong fjord component (42.3% of saline factor; Table 4.1). In addition, G3 shows a stronger influence of factor 2 than G2, which correlates to higher temperatures measured in some thermal springs (n°1, 5 and n°13), probably causing higher rates of rock dissolution and/or input of magmatic fluids.

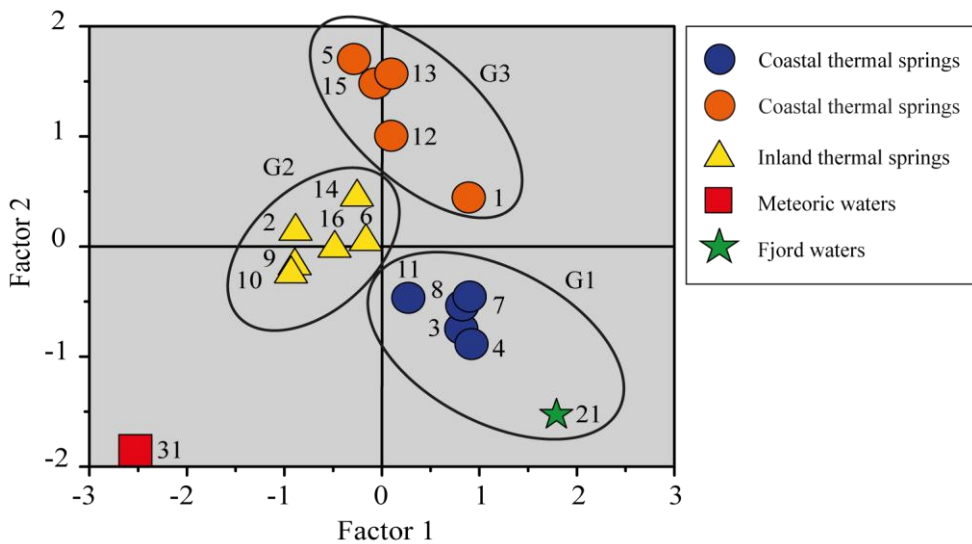


Figure 4.8 Plot of factorial scores. The HCA groups are shown.

#### 4.4.5 Isotope composition

The stable isotopic composition of  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in thermal springs plots along the local meteoric water line (LMWL) and global meteoric water line (GMWL), showing a clear relationship with actual meteoric waters, as shown in Figure 4.9. However,  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  data could not show a clear isotopic shift respect to LMWL even when up to 10% of fluids composition have a different source (Nicholson, 1993). That means that a magmatic contribution diluted with meteoric water cannot be discarded. In fact, the Aysen thermal springs show small  $\delta^2\text{H}$  and/or  $\delta^{18}\text{O}$  deviations, in both directions, from the LMWL (Figure 4.9). Left shifts have

been usually associated with H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> exchange, hydration of silicates and low temperature minerals reaction. Instead, right shifts have been interpreted as CO<sub>2</sub> exchange, high temperature exchange minerals (above 250°C), evaporation from surface and mixing with marine waters (Karolyte et al., 2017). Even if we cannot differentiate which of the above processes are acting in each sample, we suggest, according with our data interpretation that fjord water mixing, mineral reaction and CO<sub>2</sub> exchange could induce these small deviations.

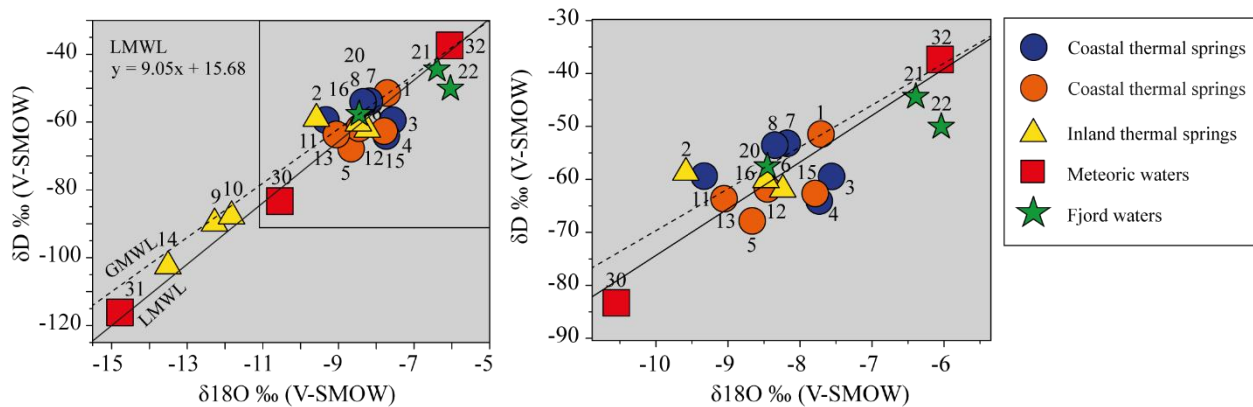


Figure 4.9 Binary graph  $\delta^2\text{H}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  for water samples taken. GMWL: global meteoric water line (Craig, 1963); LMWL: local meteoric water line.

Regardless two groups with clear differences in  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  are distinguished in the Figure 4.9. This variation is probably related to a continental effect (Giggenbach, 1991), causing depletion in heavier isotopes for the recharge water of the thermal springs located in the eastern side of the Andean mountain range (n° 9, 10 and n°14) (Figure 4.1). Those isotopic signatures are consistent with the meteoric water sampled in surrounding areas (n°31). This suggests different recharge sources for the thermal springs, which are derived from isotopically different meteoric water.

#### 4.4.6 Geothermometers

Geothermometers are empirical equations commonly used to estimate the subsurface temperature of thermal fluids. They are based on the temperature dependence equilibrium between specific mineral or mineral assemblage and solution during water-rock interaction processes taking place in a geothermal reservoir. For this reason, any change in the chemical constituents of fluids equilibrium conditions (i.e., dilution, boiling, mixing, mineral precipitation

and re-equilibration among others) during their ascent to the surface could result in biased temperatures (Fournier, 1977; Nicholson, 1993).

Table 4.4 Estimated reservoir temperature by silica and cations geothermometers.

Sample ID	Geothermometers						
	Quartz <sup>a</sup>	Quartz <sup>a</sup> (steam loss)	Quartz <sup>b</sup>	Na/K <sup>c</sup>	Na/K <sup>d</sup>	Na/K <sup>e</sup>	Na/K <sup>f</sup>
1	142	137	142	196	178	141	170
2	129	126	129	176	157	116	143
3	111	111	112	165	145	102	127
4	108	108	108	156	136	91	116
5	158	150	158	218	201	168	201
6	113	112	113	144	123	77	100
7	120	118	120	167	148	104	130
8	122	120	122	164	145	101	126
9	123	121	123	162	142	98	123
10	102	103	102	139	118	72	94
11	106	106	106	175	156	114	141
12	149	142	149	226	211	180	214
13	156	149	156	206	189	154	185
14	110	109	110	142	122	75	98
15	153	146	153	217	201	168	201
16	110	109	110	143	123	77	99

a Fournier (1977)

b Fournier and Potter (1982)

c Giggenbach (1988)

d Fournier (1979)

e Truesdell (1976)

f Tonani (1980)

The estimated subsurface temperature of thermal springs is highly variable and depends on the used geothermometers (Table 4.4). Silica geothermometers (Fournier, 1977; Fournier and Potter, 1982) predict a temperature ranging from 102 to 158°C (Table 4.4). Lower temperatures were generally obtained in inland thermal springs, although coastal thermal springs are mixed with fjord water decreasing the silica contents, and therefore the estimated reservoir temperatures. Furthermore, we calculated the saturation index for quartz in all thermal springs giving results greater than zero. This led to a decrease of the silica content in thermal fluids by precipitation of quartz during their ascent, estimating lower reservoir temperatures.



The Na/1000-K/100-Mg<sup>0.5</sup> ternary plot proposed by Giggenbach (1988) shows that the thermal springs fall in immature and partial equilibrium/mixing fields (Figure 4.10). This suggests that the equilibrium conditions of the thermal springs have not been reached, probably due to limited water-rock interaction and/or mixing processes. In fact, the fjord water contribution is one of the factors that alter the calculated temperatures of cationic geothermometers (Dotsika, 2015; Dotsika et al., 2010). Thus, the estimated temperatures can only be considered tentative, especially in coastal thermal springs.

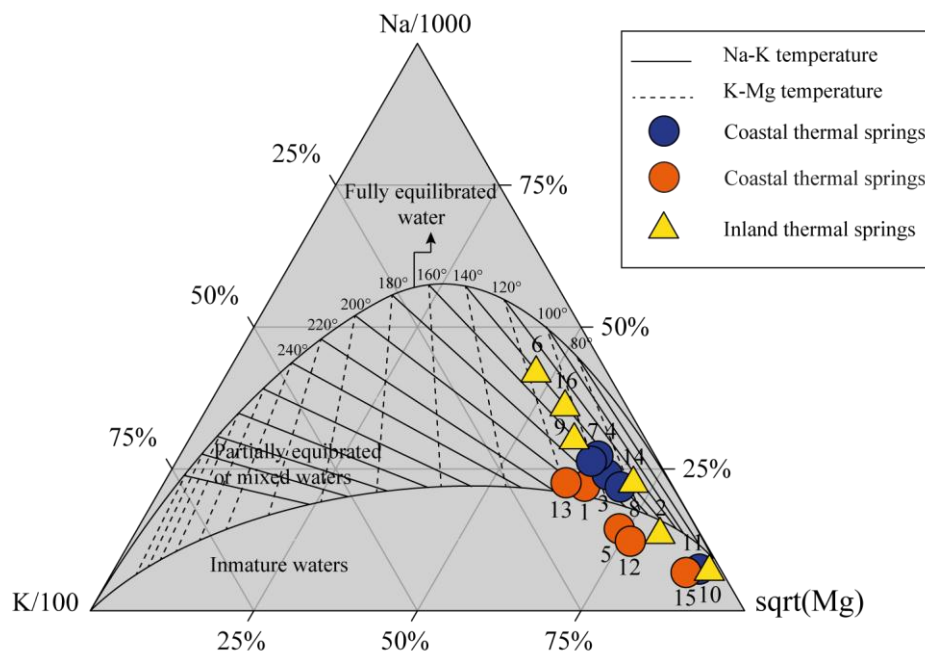


Figure 4.10 Ternary diagram of Aysen thermal springs based on Na/1000-K/100-Mg<sup>0.5</sup> (Giggenbach, 1988).

Na-K geothermometers (Fournier, 1979; Giggenbach, 1988; Tonani, 1980; Truesdell and Fournier, 1975) indicate reservoir temperatures from 72 to 226°C for Aysen thermal springs (Table 4.4). Lower temperatures were also estimated in inland thermal springs with temperatures ranged between 72 to 176°C. Nonetheless, temperatures lower than 180°C using Na-K geothermometers might give wrong results (Arnórsson et al., 1983b), and therefore should be treated with caution.

## 4.5 Conclusions

The physico-chemical data of Aysen thermal springs was analysed using classic geochemical tools and multivariate statistical analysis (HCA and FA). The results indicate three

groups of thermal springs and two dominant hydrogeochemical processes. G1 located along the coastline is mainly controlled by fjord water mixing. G2 located in inland areas shows an input of magmatic-hydrothermal fluids, except for the thermal springs n°9 and n°10, which are probably influenced only by dissolution/precipitation processes. G3 includes samples located in coastal areas which seem to be dominated by input of magmatic-hydrothermal fluids with a lower influence of fjord water mixing, except for thermal spring n°1, which has a strong fjord component (42.3% of saline factor). In addition, this group presents the highest estimated reservoir temperatures, which increase the rate of rock dissolution. On the other hand, the saline factor of all coastal samples ranges from 3.4% to 42.3%, supporting the hypothesis that fjord water mixing is a dominant process. In addition, silicate weathering and  $XNa^{+1}/2XCa^{2+}$  ion exchange are significant water-rock interaction processes, also controlling the chemical composition of thermal fluids.

The stable isotopic composition of  $\delta^2H$  and  $\delta^{18}O$  in thermal spring plots along the LMWL, showing a clear source from meteoric waters, without an important contribution from magmatic sources, suggesting a short residence time of recharge waters, and a limited isotopic exchange during water-rock interaction processes. Small deviations in  $\delta^{18}O$  values have been interpreted as fjord water mixing, dissolution/precipitation and  $CO_2$  exchange processes.

## 4.6 Acknowledgements

The authors acknowledge the support of CONICYT FONDAP Project n° 15090013 (Andean Geothermal Center of Excellence, CEGA), project FONDEQUIP EQM120098, geothermal project Code BIP 30346723-0 and Stable Isotope Laboratory (Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Univ. Granada) in funding this research. We are grateful to Veronica Rodriguez, who performs the water chemical analysis. The authors wish to acknowledge the three anonymous reviewers for helpful suggestions which certainly led to an overall improvement of the manuscript. We appreciate the collaboration of thermal spas that allow us the samples collection.

# 5 Composición química e isotópica de las fuentes termales en Aysén: Influencia de fluidos magmáticos.

## 5.1 Introducción

Los fluidos en los sistemas geotermales pueden ser derivados de una variedad de fuentes, tales como magmática, juvenil, metamórficas, meteórica, connata y/o marina; mientras que la fuente de calor, puede estar relacionada con actividad volcánica o magmática, reacciones metamórficas y/o decaimiento radioactivo (Sharma and Srivastava, 2014). Estas múltiples opciones, incluido los procesos de mezcla entre las distintas fuentes de fluido, generaron grandes controversias respecto al origen de los fluidos y los sólidos disueltos. Inicialmente, se tenía la convicción de que los magmas eran los responsables de proporcionar el calor, los fluidos y los componentes químicos disueltos en las fuentes termales, lo cual estaba basado en evidencias más bien intuitivas en vez de cuantitativas (Ellis and Mahon, 1977). No obstante, durante la década de los sesenta se realizaron importantes trabajos científicos que ayudaron a esclarecer estas incertezas demostrando cuantitativamente, a partir de análisis isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$ , que los fluidos termales están mayoritariamente constituidos por agua meteórica local (Craig, 1963) y que los sólidos disueltos podrían estar asociado a las reacciones entre la roca hospedante y el agua meteórica local infiltrada a grandes profundidades (Ellis and Mahon, 1967, 1964).

Actualmente, no hay duda de que la mayoría de los fluidos termales son derivados casi totalmente por agua meteórica local y/o marina. Sin embargo, durante su circulación a través de la corteza pueden incorporar o no una componente magmática (Figura 5.1). En el primer caso, el calor y los componentes químicos disueltos son originados por la adición de fluidos magmáticos. En cambio, en el segundo, los fluidos son calentados producto del gradiente geotermal y los sólidos disueltos son incorporados debido a la interacción con la roca hospedante, particularmente de la zona más caliente (Ellis and Mahon, 1977; Sharma and Srivastava, 2014). Ambos mecanismos, no son exclusivos de un sistema geotermal particular, ya que, en muchas áreas termales ocurre una combinación de ellos. Además, cuando se producen mezclas entre un 5 a un 10% con un fluido de una fuente diferente, los datos isotópicos de oxígeno y deuterio no son capaces de revelar un cambio isotópico evidente respecto a la línea de agua meteórica local (Nicholson, 1993), por lo que no se pueden descartar pequeñas contribuciones magmáticas,

particularmente, en los sistemas geotermales andinos donde existen una serie de volcanes producto de una subducción activa.

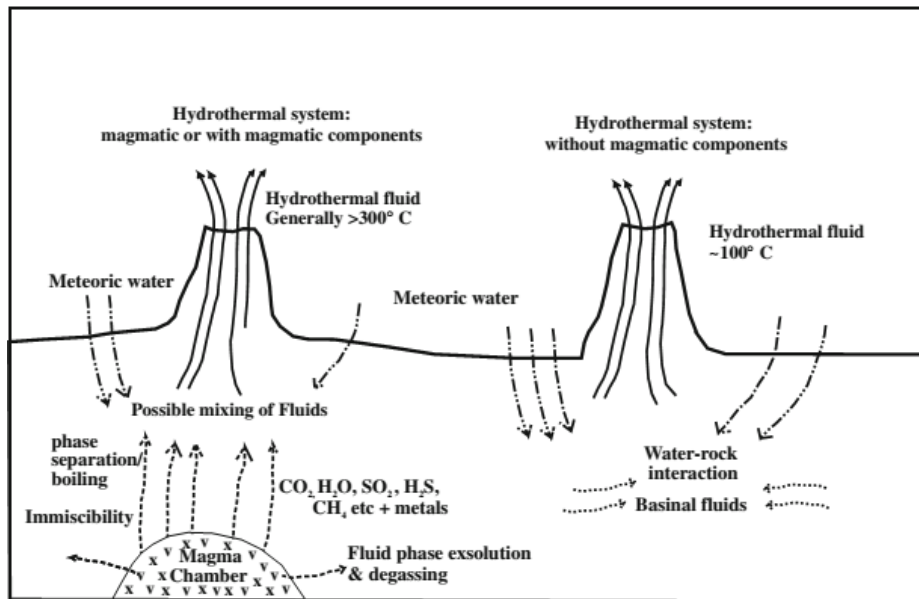


Figura 5.1 Modelos alternativos para el origen del calor y los constituyentes químicos disueltos en los fluidos termales (Sharma and Srivastava, 2014).

## 5.2 Caracterización geoquímica de los elementos trazas

Las concentraciones de elementos trazas, en partes por billón, de las muestras de agua termal, de fiordo, meteórica y de río se presentan en la Tabla 5.1, donde las variaciones en los límites de detección dentro de cada elemento traza analizado es producto de la dilución aplicada a cada muestra. Las concentraciones más altas medidas de elementos que usualmente se consideran trazas en las fuentes termales corresponden al Li, B y Sr con valores superiores a 1 ppm (Tabla 5.1). En la Figura 5.2 se graficaron las concentraciones de elementos trazas de cada una de las fuentes termales analizadas de acuerdo con los grupos hidrogeoquímicos definidos en el capítulo anterior, es decir, G1, G2 y G3. Las fuentes termales del grupo G2 (fuentes termales interiores) presentan las concentraciones más bajas de elementos trazas, a excepción del Zn, Ge, Mo, Cs y W. Estos mismos elementos en las muestras de agua de fiordo tienen concentraciones muy bajas o se encuentran bajo el límite de detección (Tabla 5.1), lo cual provoca que en las fuentes termales costeras (grupos G1 y G3) tales elementos estén diluidos y, por tanto, sus concentraciones disminuyan. Por otra parte, las fuentes termales del grupo G3 tienen las concentraciones más altas en Li (525-1635 ppb), B (656-4089 ppb), Mn (54-256 ppb), Ge (6-21 ppb), As (15-388 ppb), Rb (100-218 ppb) y Cs (35-213 ppb) (Figura 5.2), elementos que

usualmente prefieren la fase líquida en sistemas geotermales de alta temperatura, por lo que sus concentraciones tienden a aumentar si no son diluidos por otros fluidos y/o afectados por procesos secundarios (Ellis and Mahon, 1977, 1964).

Las concentraciones de elementos trazas seleccionados, para cada una de las fuentes termales, se graficaron en función de la temperatura superficial (Figura 5.3). En la Figura 5.3 se observa que las correlaciones entre ambas variables parecen no ser significativas. Esto podría indicar que el origen de estos elementos trazas no tienen relación con la temperatura. Por el contrario, si estos elementos tienen un origen relacionado con las temperaturas, tales tendencias podrían indicar que existe más de una fuente. Por otra parte, algunos grupos hidrogeoquímicos presentan tendencias positivas claras con la temperatura, como en el caso del V, Mn, Ge, Cs, Rb y Sr, lo cual podría indicar una posible influencia hidrotermal en el origen de estos elementos trazas.

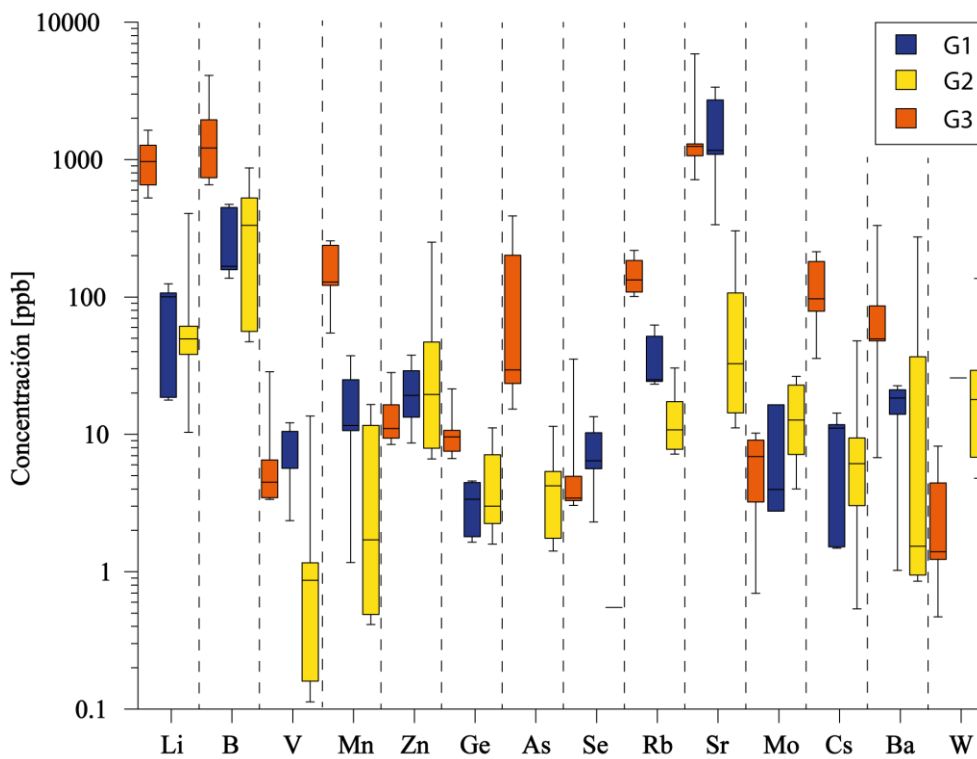


Figura 5.2 Diagrama de caja de las concentraciones de elementos trazas de cada una de las fuentes termales.

Tabla 5.1 Análisis de elementos trazas en ppb. Muestras de Fuentes termales (TS), Fiordo (SW), Lluvia (MW) y Río (FW). Símbolos (<) men or al límite de cuantificación y (-) no medido.

ID	Nombre o Localización	Tipo de muestra de agua	Li	Be	B	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1	Gañote	Termal	966.79	<0.034	1216.33	< 8.26	28.59	<0.31	237.61	-	0.37	<0.09	6.92	11.03
2	Puerto Bonito	Termal	10.33	<0.034	302.17	769.29	13.61	<0.31	16.49	-	0.09	<0.09	<1.58	249.92
3	Puyuhuapi	Termal	17.75	<0.034	448.75	<8.26	5.67	<0.31	11.60	<9.12	0.14	1.76	<1.58	37.70
4	Puyuhuapi	Termal	18.59	<0.034	472.31	<8.26	5.66	<0.31	10.66	<9.12	0.15	1.96	<1.58	8.64
5	Ventisquero	Termal	525.28	<0.034	656.72	<8.26	3.47	<0.31	256.26	167.83	<0.006	<0.09	<1.58	8.45
6	El Sauce	Termal	38.15	<0.017	362.44	<4.13	1.16	<0.16	2.25	<4.56	<0.003	<0.05	<0.79	47.01
7	Isla Magdalena	Termal	106.78	<0.085	137.00	<20.66	10.50	<0.78	25.03	<22.79	0.23	3.01	<3.95	<1.17
8	Isla Magdalena	Termal	124.82	<0.085	166.95	<20.66	12.14	<0.78	37.39	<22.79	0.29	3.78	<3.95	20.40
9	El Engaño	Termal	44.37	<0.003	56.16	11.63	0.11	<0.03	0.41	<0.91	<0.0006	0.05	0.46	6.61
10	Huiña	Termal	54.88	0.21	47.19	49.16	0.16	<0.03	0.49	<0.91	0.01	0.08	0.22	7.93
11	Los Pobres	Termal	100.27	<0.017	157.92	12.71	2.36	<0.16	1.17	<4.56	<0.003	0.35	<0.79	18.07
12	Chilconal	Termal	1269.85	<0.017	738.16	<4.13	4.49	<0.16	121.30	<4.56	0.08	0.79	1.80	9.40
13	Puerto Pérez	Termal	1635.36	<0.034	4089.54	<8.26	6.51	<0.31	54.67	<9.12	<0.006	0.79	2.13	16.41
14	Puerto Cristal	Termal	404.97	0.24	869.53	<0.83	1.12	<0.03	11.63	<0.91	<0.0006	<0.009	<0.16	10.73
15	Queulat	Termal	653.82	<0.017	1951.78	<4.13	3.36	0.67	128.33	1668.61	1.38	2.93	2.11	28.19
16	Río Rodríguez	Termal	61.36	<0.003	526.72	74.94	0.61	<0.03	1.16	<0.91	<0.0006	0.07	0.45	28.36
20	Puyuhuapi	Fiordo	27.83	<0.034	745.56	<8.26	24.36	<0.31	4.11	<9.12	0.17	1.13	15.37	16.29
21	Puerto Cisne	Fiordo	61.63	<0.034	1667.98	<8.26	54.83	<0.31	2.27	<9.12	0.27	2.15	41.94	12.71
22	Aysén	Fiordo	52.14	<0.034	1395.20	<8.26	53.63	<0.31	5.16	<9.12	0.24	1.80	43.17	46.89
30	Murta	Lluvia	< 0.04	<0.003	0.46	<0.83	<0.12	<0.03	10.25	-	0.19	<0.009	2.40	106.06
31	Coyhaique	Lluvia	< 0.04	<0.003	4.41	8.88	<0.12	<0.03	3.24	-	0.14	<0.009	1.04	227.84
32	Puyuhuapi	Lluvia	<0.04	<0.003	0.30	17.86	<0.12	<0.03	0.18	-	0.00	<0.009	0.10	57.25
40	Ventisquero	Río	0.28	<0.003	1.47	21.63	0.34	<0.03	2.09	-	0.04	0.20	0.47	<1.17
41	Murta	Río	1.87	<0.003	8.44	32.84	<0.12	<0.03	9.83	84.36	0.05	0.36	0.25	31.90
42	El Sauce	Río	0.26	<0.003	1.81	4.14	<0.12	<0.03	0.83	7.94	0.01	0.18	0.40	8.92

ID	Ge	As	Se	Rb	Sr	Zr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	W	Hg	Pb	U
1	7.54	29.41	35.28	-	5872.59	0.12	7.99	<0.02	<0.02	181.44	331.17	1.23	<0.23	<0.03	0.027
2	2.85	1.75	<0.62	-	11.16	1.39	4.01	<0.02	<0.02	0.54	273.39	6.81	0.41	<0.03	0.064
3	4.46	<0.09	5.62	23.19	1090.62	<0.11	<0.06	<0.02	<0.02	1.49	21.09	<2.00	<0.23	<0.03	<0.0008
4	4.57	<0.09	6.42	24.30	1167.24	<0.11	<0.06	<0.02	<0.02	1.52	22.61	<2.00	<0.23	<0.03	<0.0008
5	10.69	23.44	3.44	116.26	714.97	<0.11	<0.06	<0.02	<0.02	78.65	47.94	8.20	<0.23	<0.03	<0.0008
6	7.12	1.41	<0.31	17.33	107.12	<0.05	7.71	<0.01	<0.01	6.15	1.91	15.66	0.59	<0.01	<0.0004
7	1.64	<0.21	10.29	51.78	2716.06	<0.27	2.76	<0.06	<0.04	11.79	14.01	<5.00	<0.57	<0.06	<0.0021
8	1.80	<0.21	13.47	62.55	3366.21	<0.27	3.96	<0.06	<0.04	14.30	18.42	<5.00	<0.57	<0.06	<0.0021
9	2.25	4.29	<0.06	10.78	14.33	0.04	22.83	<0.002	0.02	9.40	0.95	20.28	1.00	0.025	0.002
10	1.59	4.15	<0.06	7.18	35.04	0.10	26.40	<0.002	0.03	6.09	1.15	29.29	1.36	<0.003	1.343
11	3.37	<0.04	2.31	25.02	335.80	<0.05	16.41	<0.01	<0.01	11.11	1.02	25.79	1.08	<0.01	0.022
12	6.66	15.32	3.30	149.63	1248.58	<0.05	0.70	<0.01	<0.01	97.03	49.54	1.40	<0.11	<0.01	0.014
13	9.61	388.00	4.96	218.51	1065.50	0.45	5.76	<0.02	<0.02	213.19	6.77	4.44	<0.23	<0.03	<0.0008
14	11.15	5.37	<0.06	30.37	303.47	<0.01	17.69	<0.002	<0.002	47.95	36.69	136.66	7.09	<0.003	0.057
15	21.43	201.35	3.04	100.95	1300.07	0.33	10.20	<0.01	0.06	35.71	86.26	0.47	<0.11	<0.01	1.131
16	3.15	11.45	0.55	7.80	30.36	0.02	7.14	<0.002	<0.002	3.03	0.85	4.79	0.21	0.016	0.001
20	<0.01	3.15	34.87	18.94	1281.48	<0.11	0.77	<0.02	<0.02	<0.002	4.00	<1.00	<0.23	<0.03	0.391
21	<0.01	7.99	78.37	43.24	2965.42	<0.11	3.28	<0.02	<0.02	<0.002	4.56	<1.00	<0.23	<0.03	1.039
22	<0.01	6.88	62.13	34.57	2442.90	<0.11	2.47	<0.02	<0.02	0.07	5.72	<1.00	<0.23	<0.03	0.877
30	<0.001	<0.009	<0.06	-	3.76	<0.01	<0.006	0.02	<0.002	<0.0002	7.56	<0.01	<0.02	0.071	<0.00008
31	<0.001	<0.009	<0.06	-	2.22	<0.01	<0.006	<0.002	<0.002	<0.0002	45.63	<0.01	<0.02	0.098	0.002
32	<0.001	<0.009	<0.06	-	0.25	<0.01	<0.006	<0.002	<0.002	<0.0002	<0.007	<0.01	<0.02	<0.003	<0.00008
40	<0.001	<0.009	<0.06	-	37.36	0.05	0.09	<0.002	<0.002	0.08	8.96	<0.01	<0.02	<0.003	0.005
41	<0.001	0.68	<0.06	0.88	15.88	0.10	0.28	<0.002	<0.002	0.06	3.31	<0.02	<0.02	<0.003	0.081
42	<0.001	<0.009	<0.06	1.88	11.11	<0.01	<0.006	<0.002	<0.002	0.05	9.20	<0.02	<0.02	<0.003	<0.00008

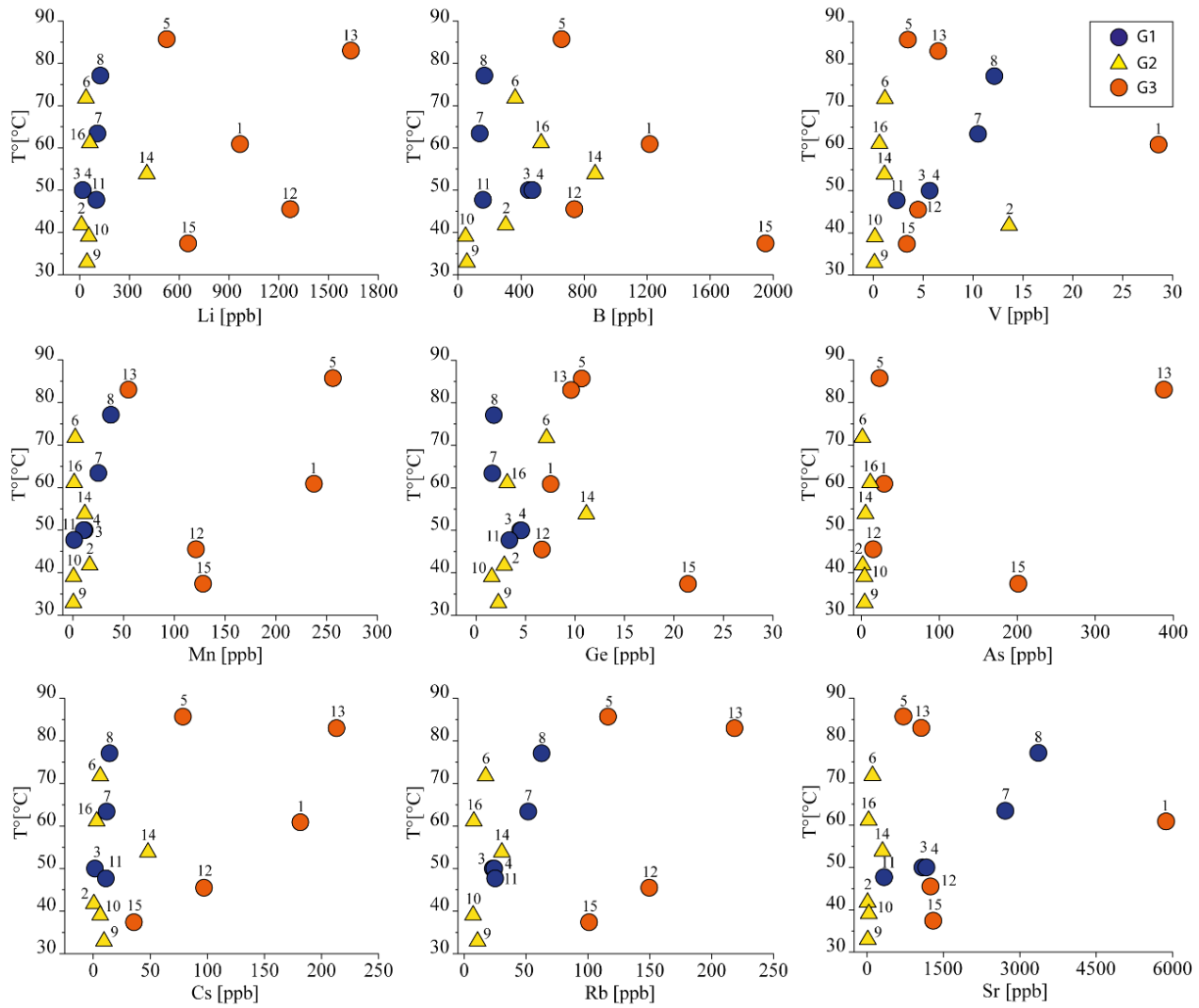


Figura 5.3 Concentración de elementos trazas en función de la temperatura superficial.



Tabla 5.2 Matriz de correlación entre seleccionados elementos trazas más el cloruro. Texto en rojo correlaciones mayores a 0.9, en amarillo entre 0.8 y 0.89, y en verde entre 0.7 y 0.79.

	Cl	Li	B	V	Mn	Co	Ni	Zn	Ge	As	Se	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	W	U
Cl	1	-0.06	0.36	0.98	0.04	0.10	0.38	-0.18	-0.04	-0.14	1.00	-0.04	0.65	-0.33	0.16	0.05	-0.22	0.46
Li	-0.06	1	0.73	-0.09	0.61	0.36	0.01	-0.20	0.50	0.71	-0.25	0.95	0.29	-0.09	0.93	0.28	-0.20	-0.13
B	0.36	0.73	1	0.29	0.30	0.70	0.17	-0.23	0.59	0.89	0.17	0.76	0.33	-0.15	0.76	0.09	-0.15	0.52
V	0.98	-0.09	0.29	1	-0.01	-0.03	0.34	0.06	-0.08	-0.17	0.99	-0.08	0.62	-0.42	0.12	0.15	-0.28	0.38
Mn	0.04	0.61	0.30	-0.01	1	0.50	0.35	-0.21	0.50	0.17	-0.18	0.64	0.49	-0.11	0.65	0.54	-0.33	-0.04
Co	0.10	0.36	0.70	-0.03	0.50	1	0.56	-0.12	0.93	0.98	-0.19	0.46	0.30	0.14	0.21	0.19	-0.47	0.42
Ni	0.38	0.01	0.17	0.34	0.35	0.56	1	0.28	0.26	0.25	0.17	0.20	0.88	-0.34	-0.04	0.47	-0.58	0.62
Zn	-0.18	-0.20	-0.23	0.06	-0.21	-0.12	0.28	1	-0.17	-0.12	0.16	-0.18	-0.28	-0.24	-0.22	0.38	-0.15	-0.25
Ge	-0.04	0.50	0.59	-0.08	0.50	0.93	0.26	-0.17	1	0.50	-0.11	0.47	0.03	-0.07	0.37	0.13	0.06	0.36
As	-0.14	0.71	0.89	-0.17	0.17	0.98	0.25	-0.12	0.50	1	-0.40	0.78	0.05	-0.06	0.64	-0.05	-0.23	0.40
Se	1.00	-0.25	0.17	0.99	-0.18	-0.19	0.17	0.16	-0.11	-0.40	1	-0.28	0.52	-0.39	0.02	0.08	-0.29	0.54
Rb	-0.04	0.95	0.76	-0.08	0.64	0.46	0.20	-0.18	0.47	0.78	-0.28	1	0.26	-0.29	0.93	0.47	-0.34	0.07
Sr	0.65	0.29	0.33	0.62	0.49	0.30	0.88	-0.28	0.03	0.05	0.52	0.26	1	-0.29	0.47	0.45	-0.24	0.19
Mo	-0.33	-0.09	-0.15	-0.42	-0.11	0.14	-0.34	-0.24	-0.07	-0.06	-0.39	-0.29	-0.29	1	-0.09	-0.08	0.45	0.20
Cs	0.16	0.93	0.76	0.12	0.65	0.21	-0.04	-0.22	0.37	0.64	0.02	0.93	0.47	-0.09	1	0.39	-0.18	-0.20
Ba	0.05	0.28	0.09	0.15	0.54	0.19	0.47	0.38	0.13	-0.05	0.08	0.47	0.45	-0.08	0.39	1	-0.21	-0.21
W	-0.22	-0.20	-0.15	-0.28	-0.33	-0.47	-0.58	-0.15	0.06	-0.23	-0.29	-0.34	-0.24	0.45	-0.18	-0.21	1	-0.10
U	0.46	-0.13	0.52	0.38	-0.04	0.42	0.62	-0.25	0.36	0.40	0.54	0.07	0.19	0.20	-0.20	-0.21	-0.10	1

Los coeficientes de correlación de Pearson de seleccionados elementos trazas, incluido el cloruro, de todas las muestras de agua (fuentes termales, fiordos, meteóricas y ríos) se presentan en la Tabla 5.2. Los elementos trazas con coeficientes de correlación superiores a 0.9 se asociaron en tres grupos: i) Cl-V-Se, ii) Li-Rb-Cs, y iii) Co-Ge-As ( $\pm$ B). En ellos, cada elemento se relaciona linealmente con los otros elementos del mismo grupo, lo cual puede ser debido a una fuente en común o a un comportamiento geoquímico similar.

### 5.2.1 Anomalías de elementos o especies químicas en el fiordo de Aysén

Las concentraciones químicas en la muestra de fiordo más salina (muestra n°21) y la de un océano abierto promedio (Bruland and Lohan, 2006) de cada elemento o especie química se presenta en la Tabla 5.3.

*Tabla 5.3 Concentración química del fiordo (muestra n°21) respecto a la química promedio de un océano abierto. En fondo azul cuando las concentraciones en el fiordo son mayores que en el océano.*

Elemento o Especie química	Unidad	Concentración Océano	Concentración Fiordo
SiO <sub>2</sub>	mg/L	2.73	8.00
Cl <sup>-</sup>	mg/L	18848.43	8283.97
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	mg/L	874.22	1023.06
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	26.31	62.28
Na <sup>+</sup>	mg/L	10476.35	4460.00
K <sup>+</sup>	mg/L	388.27	194.50
Ca <sup>+2</sup>	mg/L	401.95	168.20
Mg <sup>+2</sup>	mg/L	1254.35	518.00
Br <sup>-</sup>	mg/L	65.35	34.84
Li	ppb	175.05	61.63
B	ppb	4379.14	1667.98
V	ppb	1.64	54.83
Mn	ppb	0.016	2.27
Co	ppb	0.0011	0.27
Ni	ppb	0.46	2.15
Cu	ppb	0.19	41.94
Zn	ppb	0.32	12.71
As	ppb	1.68	7.99
Se	ppb	0.13	78.37
Rb	ppb	116.51	43.24
Sr	ppb	7678.48	2965.42
Mo	ppb	9.81	3.28
Ba	ppb	14.71	4.56

La muestra fiordo más salina (n°21) presenta las mayores concentraciones en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As y Se que un océano abierto promedio (Tabla 5.3). Acorde Bertrand et al. (2012), los fiordos de Aysén están principalmente compuesto por sedimentos provenientes de una mezcla de suelos ricos en vidrio volcánico y de la meteorización de rocas plutónicas del BNP, los cuales podrían ser los responsables de generar las anomalías de los elementos o especies químicas presentes en el fiordo, y ésta a su vez provocar concentraciones significativas en las fuentes termales costeras producto de los procesos de mezcla con agua de fiordo.

### 5.2.2 Geoquímica del cloruro, vanadio y selenio

El cloruro es considerado el elemento conservativo por excelencia, ya que, una vez que entra en solución se mantiene en solución y no es afectado por procesos secundarios que se producen durante la circulación de los fluidos en la corteza, tales como, precipitación, intercambio iónico y evaporación, entre otros. En la Figura 5.4 se graficaron, en diagramas binarios, las concentraciones de Cl, V y Se de las muestras de aguas. En ellos, se observa una correlación lineal entre las concentraciones de estos elementos, la cual coincide con la línea de dilución de agua de fiordo confirmando la influencia de agua marina en la composición química de las fuentes termales.

Las fuentes termales costeras son las muestras de aguas termales que presentan casi exclusivamente concentraciones cuantificables de Se, a excepción de la fuente termal interior n°16, cuya concentración es aproximadamente un orden de magnitud inferior que las otras (Figura 5.4). La actividad volcánica ha sido identificadas como una fuente de Se importante capaz de controlar su contenido tanto en aguas superficiales como subterráneas (Floor and Román-Ross, 2012). Esto induce a pensar que probablemente el Se presente en las muestras de agua de fiordo sea producto de la disolución de sedimentos provenientes de los suelos volcánicos existentes en la región y de la disolución in-situ de cenizas volcánicas, lo cual explicaría la anomalía en las concentraciones de Se en el fiordo (Tabla 5.3). Ahora bien, dada la relación observada entre el Se y el Cl- (Figura 5.4), el origen más probable del Se en las fuentes termales costeras es el agua de fiordo, el cual a su vez deriva de las fuentes previamente mencionadas.

Por otra parte, todas las muestras de aguas termales presentan concentraciones cuantificables de V y solo la muestra de agua termal n°2 y la de río n°40 caen fuera de la línea de dilución de agua de fiordo (Figura 5.4). El aerosol marino, así como, las cenizas volcánicas son fuentes claves en el ciclo del V (Huang et al., 2015). Esto podría explicar la presencia de V en las fuentes termales interiores y, por ende, que estén sobre la línea de dilución de agua de fiordo. En ambientes marinos, las fuentes de V son producto de meteorización de roca, sedimentos marinos y volcanes submarinos, exhibiendo un comportamiento conservativo en océanos abiertos (Huang et al., 2015). Tal comportamiento geoquímico es también observado en las fuentes termales de Aysén, acorde a la relación lineal que presenta con el cloruro. La desviación de la muestra termal n°2 respecto a la línea de mezcla conservativa puede ser producto de un cambio en el estado de oxidación del V desde +5 a +3, una especie menos móvil, que podría provocar que su concentración aumente en un ambiente pantanoso como el de la muestra termal n°2 (Puerto Bonito).

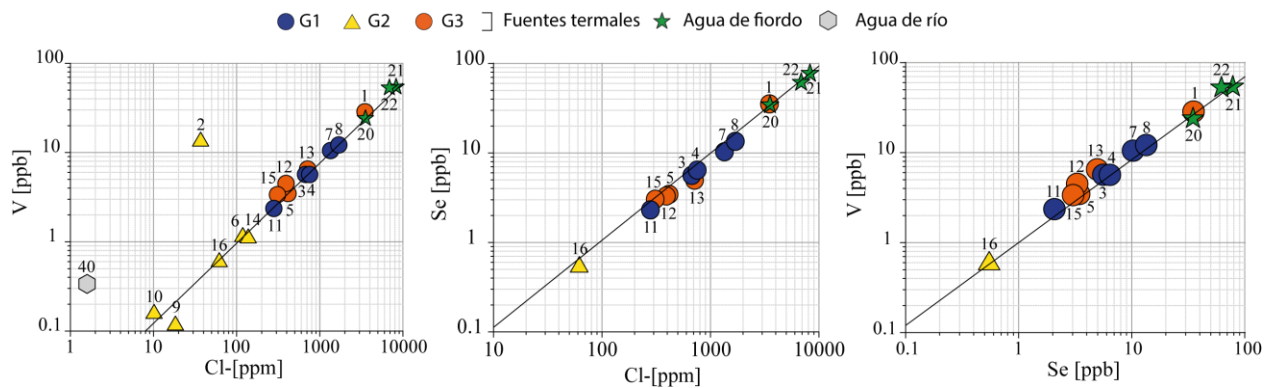


Figura 5.4 Gráficos binarios entre cloruro, vanadio y selenio. La línea en el diagrama representa la línea de dilución de agua de fiordo.

### 5.2.2.1 Factor salino

El porcentaje de agua de fiordo calculado en las fuentes termales costeras de Aysén es comparado utilizando la misma metodología mediante las concentraciones de Br-, Se y V. Estos elementos caen en la línea de disolución de agua de fiordo y, por tanto, presentan un comportamiento geoquímico similar al cloruro (Figure 4.4 y Figura 5.4). Además, el Se está solo presente en las fuentes termales costeras, por lo que un valor más realista respecto a la contribución del fiordo puede ser obtenido mediante este elemento (Tabla 5.1). Los porcentajes de agua de fiordo calculados a partir de cada elemento son presentados en la Tabla 5.4. En ella, se nota que los porcentajes de agua de fiordo calculados muestran pequeñas variaciones, siendo

concordante con los valores obtenidos previamente con el cloruro y, por tanto, validando las interpretaciones realizadas considerando esta metodología.

*Tabla 5.4 Comparación del factor salino calculado mediante las concentraciones de Cl<sup>-</sup>, Br, Se y V.*

ID	Concentraciones				Contribución del agua de fiordo			
	Cloruro [mg/L]	Bromuro [mg/L]	Selenio [ppb]	Vanadio [ppb]	Cl [%]	Br [%]	Se [%]	V [%]
1	3504.37	13.75	35.28	28.59	42.3	39.5	45.0	36.5
5	416.05	1.56	3.44	3.47	5.0	4.5	4.4	4.4
12	393.17	1.47	3.30	4.49	4.7	4.2	4.2	5.7
13	714.76	2.30	4.96	6.51	8.6	6.6	6.3	8.3
15	310.03	0.51	3.04	3.36	3.7	1.5	3.9	4.3
3	675.02	2.68	5.62	5.67	8.1	7.7	7.2	7.2
4	756.90	2.97	6.42	5.66	9.1	8.5	8.2	7.2
7	1349.61	5.71	10.29	10.50	16.3	16.4	13.1	13.4
8	1699.26	7.20	13.47	12.14	20.5	20.7	17.2	15.5
11	280.57	1.13	2.31	2.36	3.4	3.3	2.9	3.0
21	8283.97	34.84	78.37	54.83	-	-	-	-
31	0.1058	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-

### 5.2.3 Geoquímica del litio, rubidio y cesio

El Li, Rb y Cs son elementos pertenecientes al grupo de los metales alcalinos usualmente incorporados a los fluidos termales producto de la interacción con la roca hospedante, cuyo comportamiento “conservativo” en los sistemas geotermales hace que estos elementos sean afectados mínimamente por procesos secundarios durante su ascenso a la superficie (Giggenbach, 1991). De estos elementos, el menos propenso a procesos secundarios y, por tanto, más soluble es el Li, el cual en ocasiones puede ser incorporado al cuarzo. A diferencia del Cs y el Rb, los cuales pueden ser captados por zeolitas bajo los 250°C y por arcillas ricas en K sobre los 300°C, respectivamente (Giggenbach, 1991; Goguel, 1983).

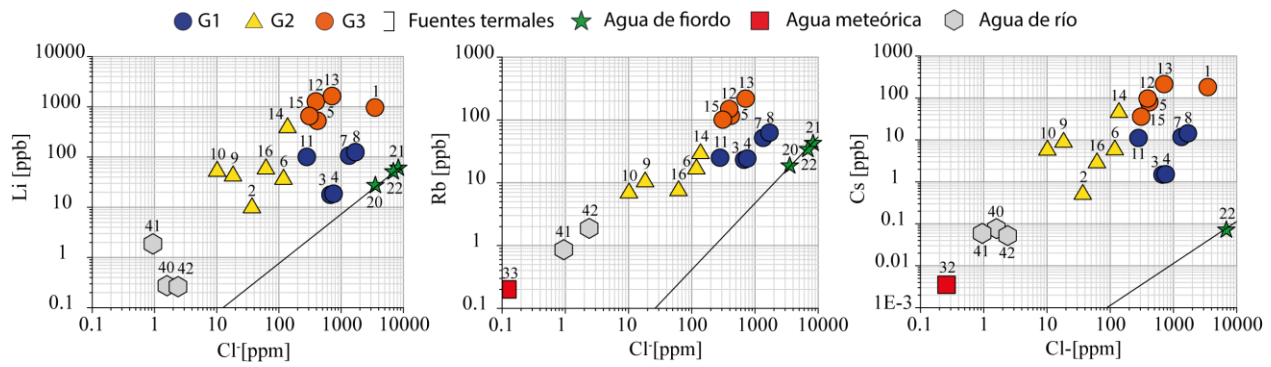


Figura 5.5 Gráficos binarios Li, Rb y Cs vs Cl. La línea en el diagrama representa la línea de dilución de agua de fiordo.

En la Figura 5.5 se observa que todos los elementos caen en la zona superior de la línea de mezcla conservativa con agua de fiordo. Esto indica que existe un aporte extra de Li, Rb y Cs no atribuible al agua de fiordo. En general, se observa que las muestras del grupo G3 tienen las concentraciones más altas en estos elementos, coherente con un mayor grado de disolución y, por tanto, de interacción de los fluidos con la roca hospedante a altas temperaturas.

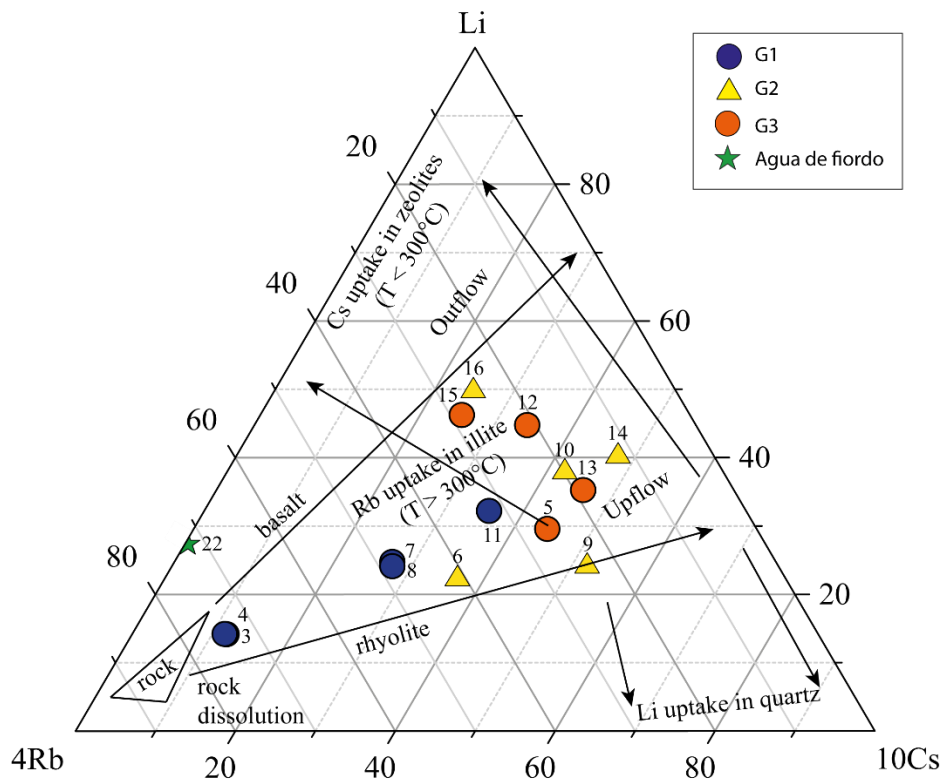


Figura 5.6 Diagrama ternario Li, Rb y Cs. Basado en (Giggenbach, 1991).

El gráfico triangular Li-Rb-Cs (Figura 5.6) es usado para delinear procesos o fuentes comunes, los cuales pueden ser responsables de la composición química final de las fuentes termales. El diagrama indica que los grupos hidrogeoquímicos G2 y G3 están controlados por procesos químicos en común debido a que las muestras de aguas termales caen cercanas unas de otras (Figura 5.6). Estas fuentes termales presentan un empobrecimiento en Rb relativo al Li y Cs, sugiriendo que el rubidio es captado por arcillas ricas en K a temperaturas mayores de 300°C, antes de que ocurra la mezcla con agua fría en la zona de upflow. Además, se observa una tendencia en las fuentes termales G3 hacia el extremo del litio, sugiriendo una disminución del Cs en los fluidos termales debido a que probablemente el Cs es incorporado en zeolitas a temperaturas menores que 300°C y migrando desde la zona de upflow a la zona de outflow, lo cual es consistente con las menores temperaturas superficiales medidas en las fuentes termales n°12 y n°15 (Chilconal y Queulat) respecto a las otras de G3. Por otra parte, las fuentes termales pertenecientes a G1 muestran una tendencia desde el vértice del litio hasta la zona central del diagrama, donde las muestras n°3 y n°4 (Termas de Puyuhuapi) se encuentran en el campo en que la composición química de los fluidos es igual a la roca, la cual considera un amplio rango de rocas aluminio-silicatadas (Giggenbach, 1991), indicando que la disolución de roca es un proceso dominante.

#### 5.2.4 Geoquímica del cobalto, germanio y arsénico

El Co, Ge y As son elementos, en concentraciones trazas, de período igual a 4. Los dos últimos elementos son metaloides ubicados uno al lado del otro en la tabla periódica, haciendo referencia a su alta afinidad química. En cambio, el cobalto pertenece al grupo de los metales de transición localizado lejos del Ge y As en la tabla periódica. Por este motivo, las correlaciones superiores a 0.9 son difíciles de explicar, más aún, considerando su baja movilidad y su desconocimiento respecto a las fases secundarias que controlan su concentración en los fluidos geotermales (Kaasalainen et al., 2015).

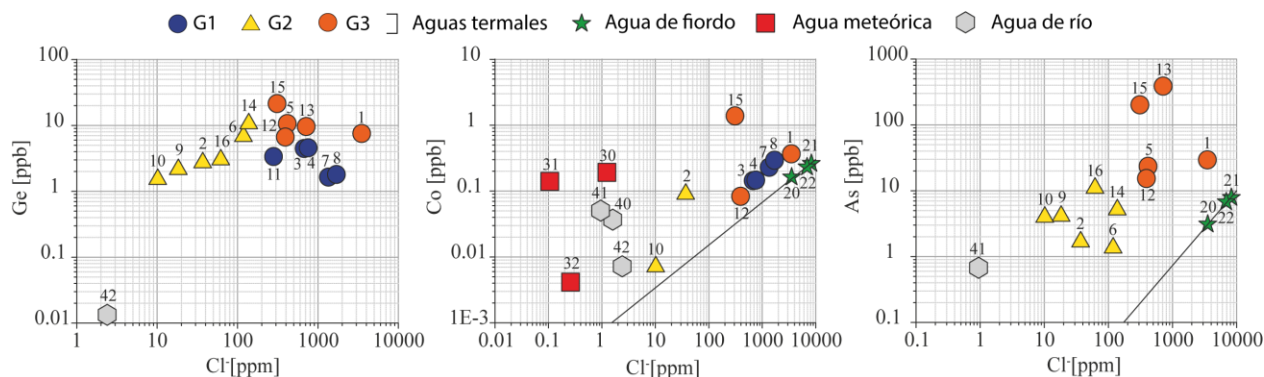


Figura 5.7 Gráficos binarios Ge, Co y As vs Cl<sup>-</sup>. La línea en el diagrama representa la línea de dilución de agua de fiordo.

El gráfico binario Ge vs. Cl<sup>-</sup> (Figura 5.7) muestra una tendencia lineal evidente en las fuentes termales del grupo G2, la cual se desvanece a medida que aumenta el contenido de cloruro en las fuentes termales costeras (grupos G1 y G3). Esta dispersión podría ser producto de la mezcla con agua de fiordo, cuyo contenido en Ge está bajo el límite de cuantificación. En general, mayores contenidos de Ge han sido medido en fluidos geotermales de alta temperatura, cuyo origen está principalmente asociado a procesos de disolución o lixiviación de rocas silicatadas y minerales sulfurados (Arnórsson, 1984).

El arsénico, al igual que el germanio, es un elemento que depende principalmente de los procesos de disolución de la roca hospedante a elevadas temperatura. Esto ha sido demostrado en los experimentos de interacción agua-roca realizado por Ellis and Mahon (1967, 1964), donde cantidades apreciables de As fueron lixiviadas de andesitas no mineralizadas. En el gráfico As vs. Cl<sup>-</sup> (Figura 5.7) se observa que solo las muestras de aguas termales de los grupos G2 y G3 tienen concentraciones cuantificables de As, con cantidades por sobre la línea de disolución de agua de fiordo. Además, se nota que las fuentes termales del grupo G3 tiene las mayores concentraciones de As, lo cual es consistente con las mayores temperaturas calculadas mediante los geotermómetros de sílice y cationes (Table 4.4). Esta lixiviación ocurre junto con otros elementos, tales como, el boro y el litio (Bundschuh and Maity, 2015), lo cual explica los coeficientes de correlación relativamente buenos de ambos elementos con el arsénico (Tabla 5.2).

### 5.3 Índices de saturación y especies químicas dominantes

La reactividad y el comportamiento geoquímico de los elementos disueltos son ampliamente controladas por la especie química que ellas forman (Kaasalainen et al., 2015). Las



distribuciones de las especies acuosas y los índices de saturación en las muestras analizadas fueron calculadas con el programa PHREEQC usando la base de datos llnl.dat. En la Tabla 5.5 se presentan las especiaciones de elementos trazas seleccionados en función de la disponibilidad de los elementos presentes en la base de datos. Basado en los resultados, los elementos pueden ser clasificados en 4 grupos: 1) cationes simples monovalentes, formado por los metales alcalinos  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$ ; 2) cationes simples bivalentes, constituidos por los elementos alcalinos térreos  $\text{Ba}^{+2}$  y  $\text{Sr}^{+2}$ , y el  $\text{Ni}^{+2}$ ; 3) elementos que presentan solo un estado de oxidación y forman parte de iones simples, óxidos, hidróxidos y en menor medida carbonatos, formado por los metales de transición Co, Hg, Mn, Mo, W y Zn; y 4) elementos con dos o más estados de oxidación y forman parte de óxidos, hidróxidos, carbonatos, fluoruros e hidrácidos, conformado por el As, Cu, Se, V y U.

Los índices de saturación de minerales comunes en sistemas geotermales se presentan en la Tabla 5.6. Los resultados indican que todas las muestras termales se encuentran saturadas en polimorfos de la sílice, tales como, calcedonia, cristobalita alfa, cuarzo y tridimita. Además, solo las fuentes termales del grupo G3 y la muestra n°14 están saturados respecto al aragonito, dolomita y calcita. En estas fuentes termales, los fluidos también están saturados en silicatos de magnesio como el talco y la tremolita. En consecuencia, la precipitación de estos silicatos y carbonatos provoca que los geotermómetros de sílice estén subestimando las temperaturas de equilibrio calculadas (Table 4.4) y que se origine un fraccionamiento en los valores de  $^{18}\text{O}$  producto de que la precipitación de estos minerales conduce a un enriquecimiento preferencial de  $^{18}\text{O}$  en estas fases minerales disminuyendo la signatura isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  en el fluido.

Tabla 5.5 Especies químicas dominantes de seleccionados elementos trazas en cada fuente termal incluido la muestra de fiordo más salina.

ID	1	5	12	13	15	3	4	7	8	11	2	6	9	10	14	16	21
As	HAsO <sub>2</sub>	AsO <sub>3</sub> F <sup>-2</sup>	AsO <sub>3</sub> F <sup>-2</sup>	AsO <sub>3</sub> F <sup>-2</sup>	AsO <sub>3</sub> F <sup>-2</sup>						AsO <sub>3</sub> F <sup>-2</sup>	AsO <sub>3</sub> F <sup>-2</sup>	AsO <sub>3</sub> F <sup>-2</sup>	AsO <sub>3</sub> F <sup>-2</sup>	AsO <sub>3</sub> F <sup>-2</sup>	AsO <sub>3</sub> F <sup>-2</sup>	HAsO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
B	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>
Ba	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>
Co	Co <sup>+2</sup>		HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Co <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>	HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Cs	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
Cu	CuCl <sub>3</sub> <sup>-2</sup>		CuCO <sub>3</sub>	CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CuCO <sub>3</sub>								Cu <sup>+</sup>	CuCO <sub>3</sub>		Cu <sup>+</sup>	CuCl <sub>3</sub> <sup>-2</sup>
Hg									Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>
Li	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>
Mn	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	MnCO <sub>3</sub>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>
Mo	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>		MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>			MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
Ni			Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>			Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>		Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>
Rb		Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>		Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>
Se	HSe <sup>-</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HSe <sup>-</sup>	HSe <sup>-</sup>	HSe <sup>-</sup>						HSe <sup>-</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>
Sr	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>
U	U(OH) <sub>4</sub>		UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-4</sup>		UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-4</sup>					U(OH) <sub>4</sub>	U(OH) <sub>4</sub>		U(OH) <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	U(OH) <sub>4</sub>	U(OH) <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-4</sup>
V	H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HVO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	VO <sub>3</sub> OH <sup>-2</sup>	HVO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	VO <sub>3</sub> OH <sup>-2</sup>	H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	VO <sub>3</sub> OH <sup>-2</sup>	V(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	HVO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	VO <sub>3</sub> OH <sup>-2</sup>	VO <sub>3</sub> OH <sup>-2</sup>	H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	VO <sub>3</sub> OH <sup>-2</sup>
W	WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>					WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
Zn	Zn <sup>+2</sup>	ZnOH <sup>+</sup>	Zn <sup>+2</sup>	ZnOH <sup>+</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>		Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	ZnOH <sup>+</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>

Tabla 5.6 Índices de saturación de minerales comunes en sistemas geotermales. En rojo índices de saturación mayores que cero.

ID	1	5	12	13	15	3	4	7	8	11	2	6	9	10	14	16
<b>Aragonito</b>	-0.08	1.12	1.03	0.51	1.74	-0.63	-1.27	-0.62	-0.67	-0.75	-1.98	-1.19	-2.34	-0.79	0.37	-2.37
<b>Baritina</b>	-0.05	-0.35	0.17	-1.23	0.06	-0.25	-0.2	-0.9	-0.39	-1.57	0.35	-1.58	-2.00	-2.19	-0.55	-2.19
<b>Calcita</b>	0.07	1.27	1.17	0.65	1.89	-0.49	-1.13	-0.48	-0.53	-0.6	-1.84	-1.04	-2.19	-0.65	0.51	-2.23
<b>Calcedonia</b>	0.48	0.45	0.69	0.33	0.85	0.36	0.33	0.27	0.14	0.34	0.63	0.11	0.72	0.42	0.25	0.2
<b>Cristobalita alfa</b>	0.24	0.22	0.44	0.12	0.59	0.11	0.08	0.03	-0.08	0.08	0.37	-0.11	0.45	0.16	0.01	-0.03
<b>Dolomita</b>	0.41	2.75	2.57	1.1	4.86	-1.76	-3.16	-1.75	-1.5	-0.38	-3.31	-3.32	-5.39	-1.3	0.84	-5.46
<b>Cuarzo</b>	0.72	0.68	0.95	0.56	1.11	0.61	0.58	0.51	0.37	0.59	0.88	0.35	0.98	0.68	0.5	0.45
<b>Talco (MgSiO(OH))</b>	2.72	7.22	7.68	4.67	9.84	-2.22	-5.73	-1.72	0.03	3.09	-3.18	-4.85	-8.6	0.83	4.22	-8.9
<b>Tremolita (CaMgSiO(OH))</b>	1.23	12.07	12.35	7.28	15.3	-8.21	-16.16	-6.7	-2.91	0.94	-13.27	-12.76	-23.44	-2.93	5.84	-22.95
<b>Tridimita (SiO2)</b>	0.55	0.51	0.77	0.4	0.93	0.44	0.41	0.34	0.2	0.41	0.71	0.18	0.8	0.5	0.33	0.28
<b>Witherita (BaCO3)</b>	0.44	1.56	1.92	-0.24	2.92	-0.61	-1.27	-1.35	-1.6	-1.19	1.3	-1.38	-1.52	-0.31	1.73	-2.26

## 5.4 Isótopos de carbono y estroncio

Las concentraciones de carbono inorgánico disuelto total (TDIC) y los valores de isótopos de carbono ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ ) en las muestras de aguas varían desde 0.000066 a 0.020843 mol/kg y desde -20.27‰ a 1.33‰ (vs. PDB), respectivamente (Tabla 5.7). Las amplias variaciones en los valores de TDIC- $\delta^{13}\text{C}$  sugiere probablemente que el carbono inorgánico proviene de más de una fuente. Frondini et al. (2009) estimó una curva teórica que representa la evolución del TDIC 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  $\text{CO}_2$  derivado del suelo producto de la oxidación de materia orgánica y respiración de las raíces, b) disolución del  $\text{CO}_2$  del suelo en equilibrio con calcita, y c) incorporación de  $\text{CO}_2$  profundo en equilibrio con calcita (Figura 5.8). El primer modelo se realiza con la adición, en 100 pasos, de 0.01 mol de  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $2.21 \pm 0.66\%$ ) en condiciones de equilibrio es permitida. Finalmente, el tercer modelo simula la disolución, en 200 pasos, de 0.1 mol de  $\text{CO}_2$  derivado desde una fuente profunda ( $-3\% < \delta^{13}\text{C}_{\text{deep}} < +1\%$ ) en equilibrio con disolución de calcita. Este rango coincide con la signatura isotópica del  $\text{CO}_2$  emitido desde una fuente profunda a partir de volcanes activos, sistemas geotermales y la mayoría de las emisiones gaseosa de Italia central, además del,  $\text{CO}_2$  derivado de la desgasificación de un manto corticalmente contaminado (Chiodini et al., 2004, 2000, 1999; Frondini et al., 2009).

En el diagrama TDIC vs  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  (Figura 5.8) las fuentes termales del grupo G1 están posicionadas a lo largo de la curva teórica que representa la adición de  $\text{CO}_2$  biogénico del suelo sin equilibrio (a) (muestras n°2 y n°10) y con equilibrio con calcita (b) (muestras n° 6, 9, 14 y n°16). Estas últimas podrían probablemente tener una pequeña contribución de  $\text{CO}_2$  profundo. En cambio, las fuentes termales pertenecientes al grupo G2 solo caen sobre la línea teórica de  $\text{CO}_2$  biogénico sin equilibrio con calcita (a). Por último, las fuentes termales del grupo G3 se caracterizan por tener mayores valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  y TDIC que los otros grupos hidrogeoquímicos (Tabla 5.7), y estar relacionados con una contribución de  $\text{CO}_2$  profundo (c), en especial, las fuentes termales n°5, 12 y n°15 (Ventisquero, Chilconal y Queula), las cuales presentan un cambio positivo en los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  sugiriendo probablemente un proceso de desgasificación en curso.

Tabla 5.7 Concentración de TDIC, firmas isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  y razones isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las muestras de aguas de Aysén. El símbolo (-) significa análisis no realizado.

ID	Nombre o Localización	Tipo de muestra de agua	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ (PDB)	TDIC [ $\mu\text{mol/Kg}$ ]	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1	Gañote	Termal	-9.14	936.51	0.704255
2	Puerto Bonito	Termal	-18.93	952.24	0.710083
3	Puyuhuapi	Termal	-15.98	441.38	0.704167
4	Puyuhuapi	Termal	-15.09	386.22	0.704184
5	Ventisquero	Termal	-2.82	4969.52	0.704197
6	El Sauce	Termal	-8.69	591.32	0.704496
7	Isla Magdalena	Termal	-16.58	328.76	0.704356
8	Isla Magdalena	Termal	-12.25	214.69	0.704370
9	El Engaño	Termal	-10.47	557.50	0.707441
10	Huíña	Termal	-16.14	755.30	0.709297
11	Los Pobres	Termal	-13.37	531.17	0.705672
12	Chilconal	Termal	-0.99	3231.37	0.704852
13	Puerto Pérez	Termal	-5.83	1674.34	0.704765
14	Puerto Cristal	Termal	-7.85	1920.63	0.709501
15	Queulat	Termal	1.33	20842.73	0.703895
16	Río Rodríguez	Termal	-11.15	437.79	0.704549
20	Puyuhuapi	Fiordo	-11.00	206.04	0.709231
21	Puerto Cisne	Fiordo	-4.99	1071.41	0.709270
22	Aysén	Fiordo	-7.84	1199.02	0.709241
30	Murta	Lluvia	-16.57	105.41	-
31	Coyhaique	Lluvia	-20.27	136.02	-
32	Puyuhuapi	Lluvia	-16.03	433.71	-
40	Ventisquero	Río	-16.18	318.50	-
41	Murta	Río	-9.58	554.16	-
42	El Sauce	Río	-12.23	190.93	-

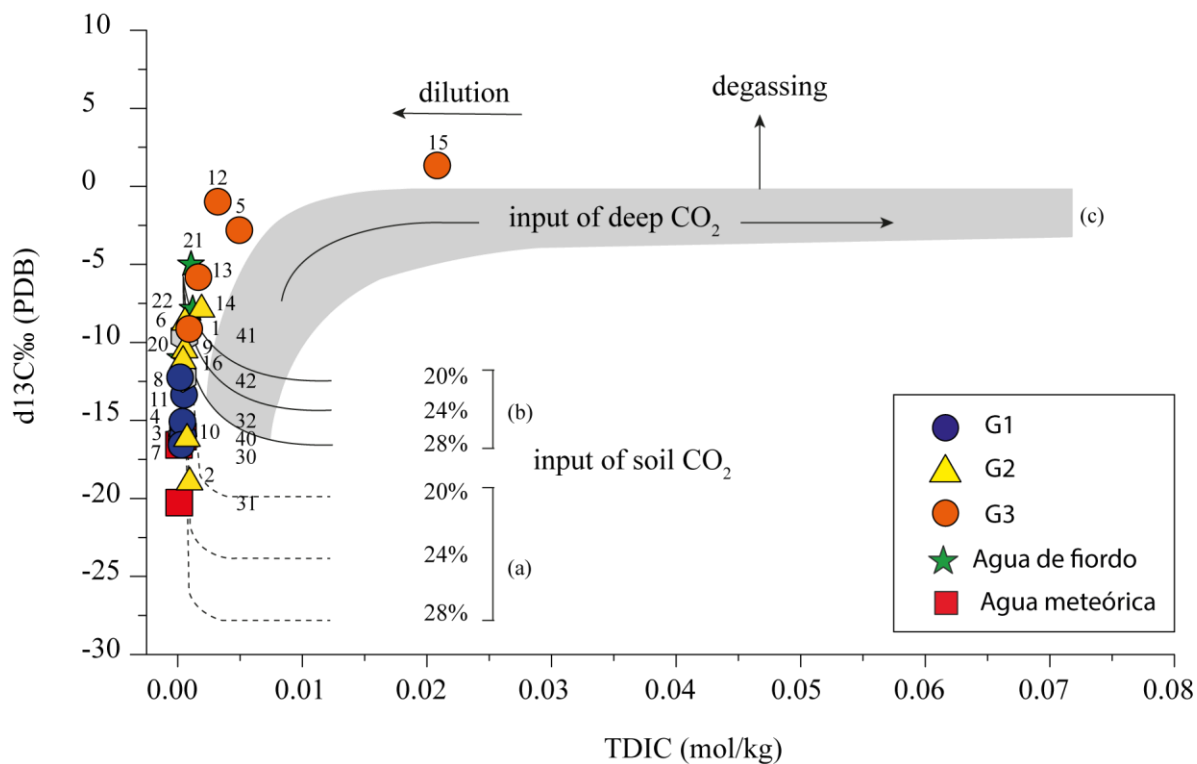


Figura 5.8 Gráfico binario TDIC vs  $\delta^{13}C_{TDIC}$ . Modificado de (Froncini et al., 2009).

Las razones isotópicas de  $^{87}Sr/^{86}Sr$  de las muestras de agua termal y de fiordo se presentan en la Tabla 5.7. Los valores de  $^{87}Sr/^{86}Sr$  en las muestras de agua de fiordo varían entre 0.709231 y 0.709270 consistente con las razones actuales de agua de mar (0.709) (Négrell et al., 2001; Sanjuan et al., 2016). En cambio, las razones isotópicas de  $^{87}Sr/^{86}Sr$  en las fuentes termales varían ampliamente entre 0.703895 y 0.710083, indicando que los fluidos termales, si alcanzaron el equilibrio con la roca huésped, han estado en contacto con rocas de distinta signatura isotópica. Por ello, se recopilaron las razones isotópicas de  $^{87}Sr/^{86}Sr$  del BNP en las distintas zonas de surgencia de los fluidos termales (Pankhurst et al., 1999), notándose que las signaturas isotópicas varían conforme a las edades de los plutones, de modo tal que las mayores razones isotópicas están asociadas al plutón río Murta de edad Cretácico Temprano, a diferencia de los plutones Ventisquero y Magdalena de edad Mioceno Temprano y el plutón Pitipalena de edad Mioceno Tardío-Plioceno que presentan las menores razones de  $^{87}Sr/^{86}Sr$ .

En la Figura 5.9, las razones isotópicas de  $^{87}Sr/^{86}Sr$  de las muestras de aguas termales se graficaron conforme a su ubicación geográfica, con la finalidad de notar su relación con la roca huésped. Los valores de  $^{87}Sr/^{86}Sr$  de las muestras de aguas termales coinciden con las rocas plutónicas del BNP, lo cual podría indicar que efectivamente los fluidos termales han estado en

contacto con esas rocas adquiriendo su signatura isotópica. No obstante, los datos isotópicos de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en las aguas termales (Figure 4.9) indican tiempos de residencia relativamente cortos, lo cual es contradictorio a lo anteriormente expuesto debido a que es necesario tiempos relativamente prolongados para que los fluidos termales adquirieran la signatura isotópica de las rocas plutónicas del BNP. Por ello, la disolución de plagioclasas cálcicas con bajas razones isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0.704, Négrel et al., 2001) es probablemente el proceso hidrogeoquímico principal que impone la signatura isotópica en las aguas termales durante su interacción con las rocas plutónicas del BNP. De hecho, en sistemas abiertos el tiempo de disolución de plagioclasas es relativamente corto y más rápido que la disolución de feldespatos potásicos y biotitas ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mayores que 0.708, Négrel et al., 2001), siendo consistente con el rango de valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las fuentes termales n°1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 15 y n°16 (0.7038-0.7056) (Figura 5.9). En cambio, las muestras termales n°2, 10 y n°14 (Pto. Bonito, Huiña y Pto. Cristal) caen en el rango de valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  asociados al agua meteórica actual, indicando su alta afinidad y consistencia con los datos isotópicos de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ . Por último, la fuente termal n°9 (El Engaño), cuyos fluidos afloran en sedimentos cuaternarios tiene una razón de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0.7074) consistente con fluidos circulante en depósitos aluviales (0.708, Négrel et al., 2001).

En la Figura 5.10, se observa que las fuentes termales se dividen principalmente en dos grupos con signaturas isotópicas distintas igual a lo anteriormente observado mediante los datos isotópicos de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  (Figure 4.9). El primer grupo compuesto por las fuentes termales n°1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 15 y n°16 están localizadas desde Puerto Aysén hacia el norte (en una posición de antearco). En cambio, el segundo grupo constituido por las muestras n°9, 10 y n°14 están ubicadas en la zona del río Murta (en una posición de trasarco). En consecuencia, los fluidos termales presentan diferencias en los valores de  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  y  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  desde Puerto Aysén al norte de la zona de río Murta, lo cual sugiere que son dos sistemas geotermales isotópicamente diferentes e independientes.

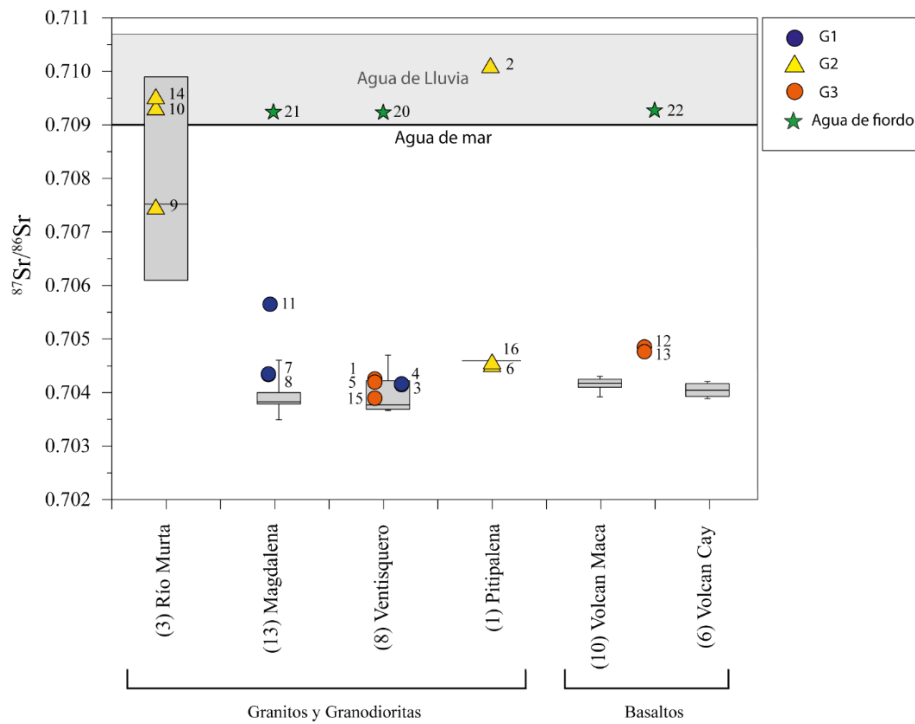


Figura 5.9 Razones isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en rocas del BNP en las distintas zonas de surgencia de los fluidos termales (Pankhurst et al., 1999), de los volcanes Maca y Cay (D'Orazio et al., 2003; Lopez-Escobar et al., 1993) y de las aguas termales y de fiordo en la región de Aysén. Entre paréntesis está el número de muestras de rocas consideradas en los diagramas de caja y en rectángulo en plomo el rango de valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del agua de lluvia (0.709-0.7106) (Négrel et al., 2001).

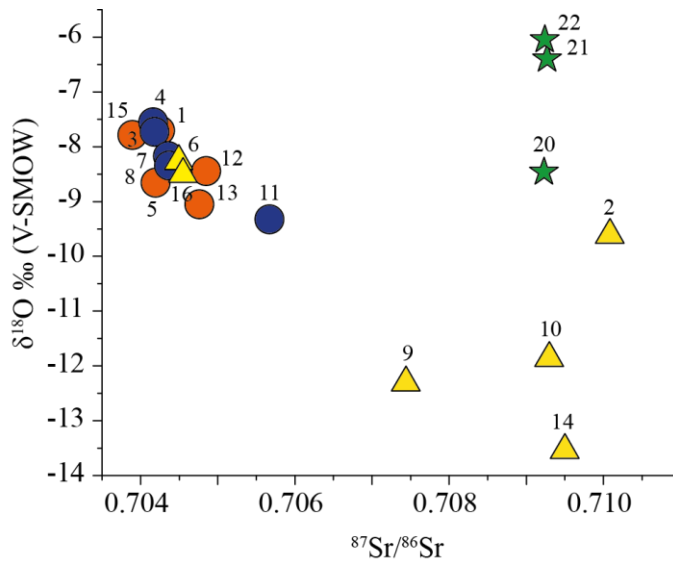


Figura 5.10 Diagrama  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

## 5.5 Gases en fuentes termales burbujeantes

Los análisis de gases realizados en solo dos fuentes termales burbujeantes el Ventisquero y Queulat (n°5 y n°15) se presentan en la Tabla 5.8. En la tabla se distingue que el principal componente es el CO<sub>2</sub> seguido por el N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar, H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub>, CO y NH<sub>4</sub>.

*Tabla 5.8 Composición química de las muestras de gases.*

ID	CO <sub>2</sub> mmol/mol	H <sub>2</sub> S mmol/mol	Ar mmol/mol	O <sub>2</sub> mmol/mol	N <sub>2</sub> mmol/mol	CH <sub>4</sub> mmol/mol	H <sub>2</sub> mmol/mol	He mmol/mol	CO ppb	NH <sub>4</sub> mmol/mol
5	614	5.1	6.2	2.6	363	8.8	0.03	0.16	479	<0.001
15	992	1.5	0.13	1.5	5.1	<0.005	<0.001	0.001	0.031	<0.001

Las concentraciones relativas de los gases inertes He, Ar y N<sub>2</sub> de las fuentes termales burbujeantes que fueron muestreadas son presentadas en un diagrama ternario (Figura 5.11), con el objeto de caracterizar el origen de los gases en relación a su configuración tectónica (Giggenbach and Goguel, 1989; Giggenbach and Poreda, 1993). Los componentes extremos del sistema, es decir, manto, sedimentos tipos arco, aire y agua saturada en aire (ASW) se identifican para comparar los resultados obtenidos. La razón N<sub>2</sub>/Ar de las muestras de gases n°5 y n°15 (Ventisquero y Queulat) tienen valores de 58.5 y 39.2, respectivamente. Ambas muestras caen en la línea de mezcla entre fluidos derivados del arco y agua saturada en aire, revelando su afinidad con estos miembros extremos. Particularmente, la muestra n°15 está muy próxima en el diagrama al miembro ASW, indicando que la fuente termal ha tenido bastante interacción con fluidos superficiales. Esto último es consistente con lo visto en el diagrama ternario Li, Rb y Cs (Figura 5.6), donde la fuente termal n°15 estaría situada en el outflow de un sistema geotermal típico y, por ende, con bastante interacción con fluidos superficiales.



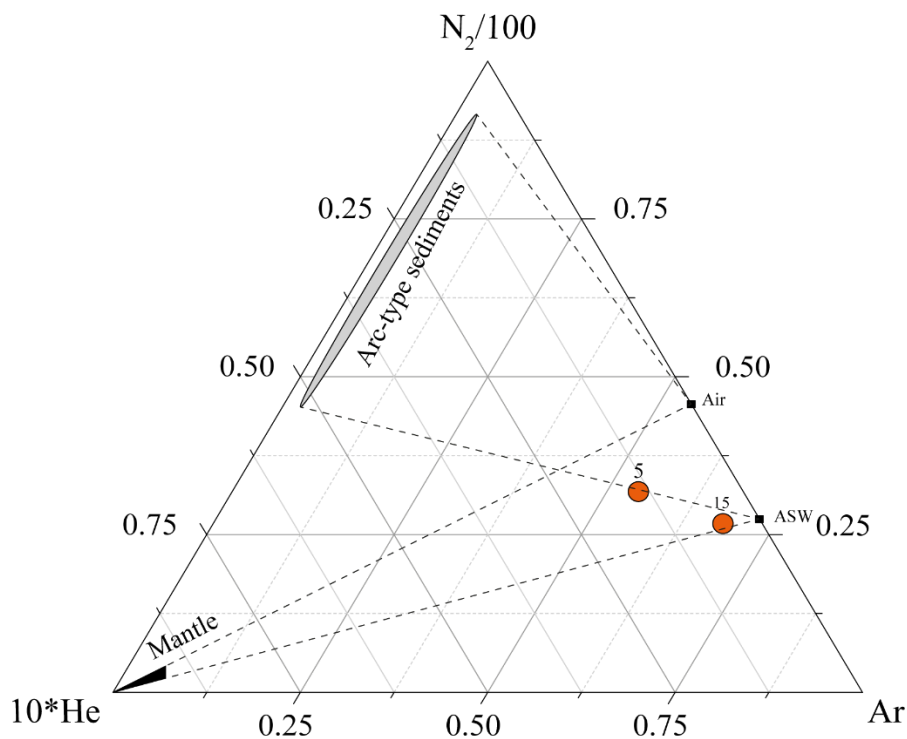


Figura 5.11 Diagrama ternario  $N_2$ , He y Ar.

### 5.5.1 Geotermómetros de gases

Las condiciones físico-químicas de los gases hidrotermales pueden predecirse con precisión en el sistema  $H_2O-CO_2-H_2-CO-CH_4$ . Desafortunadamente, las dos muestras de gases presentan condiciones de gas seco y, por tanto, mediciones de  $H_2O$  no existen en las fuentes termales burbujeantes. Además, el  $H_2$  y  $CH_4$  están bajo el límite cuantificable en la muestra n°15. En este caso, las opciones para calcular las temperaturas de equilibrio teóricas de los fluidos termales se reducen bastantes.

Los geotermómetros de gases utilizados en el presente estudio se basan en las temperaturas de equilibrio entre  $CO_2-Ar$ ,  $CH_4-CO_2$  y  $CO_2-H_2$  propuestos en (Giggenbach, 1991). Las temperaturas de equilibrio de ambas muestras se presentan en la Tabla 5.9. La muestra n°5 varían entre  $181^\circ C$  y  $267^\circ C$ , consistente con las temperaturas estimadas mediante los geotermómetros de cationes (Table 4.4). Por otra parte, la muestra n°15 presenta el valor de temperatura de equilibrio más alta respecto al equilibrio  $CO_2-Ar$  igual a  $278^\circ C$ , siendo mayor que las estimadas a partir de los geotermómetros de cationes y sílice. En consecuencia, las temperaturas de equilibrio de las fuentes termales de G3 estimadas mediante los geotermómetros de cationes y de gases podrían hacer posible la utilización de geotermia de alta entalpia para la generación de

electricidad a partir de una energía limpia y renovable permitiendo ampliar la matriz eléctrica en la región de Aysén.

*Tabla 5.9 Temperaturas de equilibrio mediante geotermómetros de gases*

<b>ID</b>	<b>CO<sub>2</sub>/Ar</b>	<b>CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub></b>
5	181	267	219
15	278	-	-

## 6 Modelo conceptual esquemático

En este apartado se presenta un modelo conceptual esquemático generalizado que explica las características hidrogeoquímicas e isotópicas de las manifestaciones termales de Aysén, las cuales consideran el marco geológico y tectónico local.

Las características fisicoquímicas de las muestras de aguas termales revelaron la presencia de 3 grupos hidrogeoquímicos espacialmente diferenciados, lo cual sumado a los 2 procesos dominantes identificados permitieron definir 3 dominios que el modelo esquemático debe considerar:

- i) Un dominio costero asociado a las fuentes termales de G1, de tipo Na-Cl, ubicadas en los bordes de los fiordos con conductividades eléctricas (CE) mayor a 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y pH cercanos al neutro, las cuales están influenciadas mayormente por la mezcla con agua de fiordo.
- ii) Un dominio continental relacionado a las fuentes termales de G2, de tipo Na-Cl- $\text{HCO}_3$ , ubicadas en zonas alejadas de los fiordos asociadas a procesos de disolución-precipitación de roca plutónicas con una escasa o nula evidencia de aporte de fluidos magmáticos
- iii) Otro dominio costero, asociados a las fuentes termales de G3, de tipo Na-Cl, ubicadas en los bordes de los fiordos con conductividades eléctricas (CE) mayor a 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y pH cercanos al neutro con una mayor influencia de fluidos magmáticos-hidrotermales con una escasa interacción con agua de fiordo. Además, este grupo presenta las mayores temperaturas de equilibrio estimadas mediante los geotermómetros de sílice y cationes, las cuales son de aproximadamente 150 y 200°C, respectivamente.

Además, los datos isotópicos de las aguas termales y el contexto geotectónico de Aysén permiten proponer una circulación de agua meteórica actual a profundidades intermedias a través de rocas plutónicas fracturadas del BNP, con tiempos residencia relativamente cortos y procesos

hidrogeoquímicos más bien locales que dependen de los patrones de circulación de los fluidos. Conjuntamente, los datos de  $\delta_{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  indican la presencia de  $\text{CO}_2$  profundo en equilibrio con calcita en las fuentes termales de G3, probablemente asociado a la contribución de fluidos magmáticos mediante procesos de desgasificación.

Todas las características anteriores son representadas en la Figura 6.1, la cual resume, de forma esquemática, los rasgos que se deben tener en consideración para la realización de un modelo geotermal en la región de Aysén.

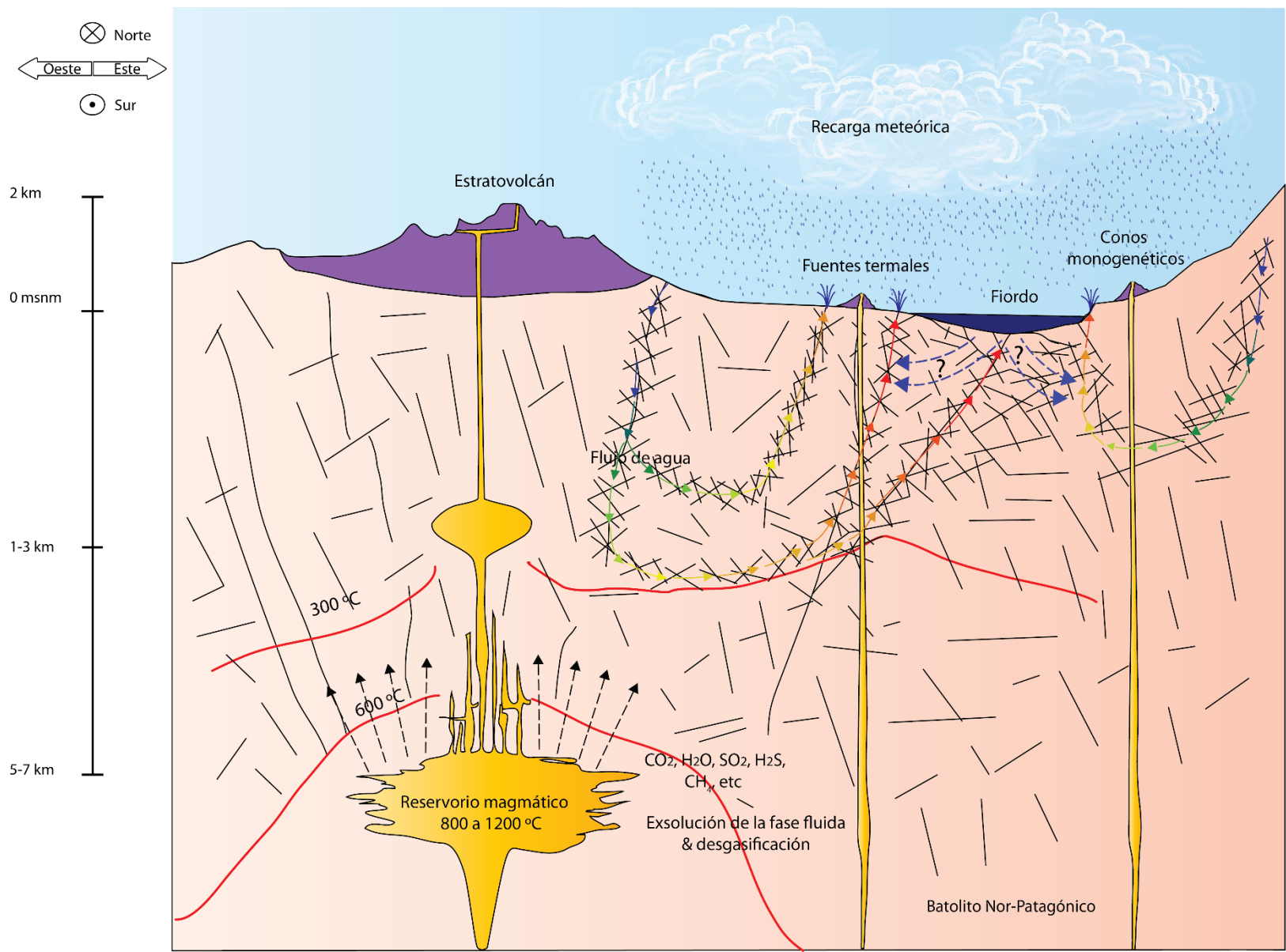


Figura 6.1 Modelo esquemático sistemas geotermales de Aysén.

## 7 Conclusiones

Las características fisicoquímicas y los procesos hidrogeoquímicos dominantes en las fuentes termales de la región de Aysén permitieron definir 3 grupos de aguas termales espacialmente diferenciados, los cuales definieron a su vez 3 dominios: i) un dominio costero asociado a las fuentes termales de G1, de tipo Na-Cl, influenciadas mayormente por la mezcla con agua de fiordo, ii) un dominio continental relacionado con las fuentes termales de G2, de tipo Na-Cl-HCO<sub>3</sub>, asociadas a procesos de disolución-precipitación de roca plutónicas con una escasa o nula evidencia de aporte de fluidos magmáticos, y iii) otro dominio costero, asociados a las fuentes termales de G3, de tipo Na-Cl, con una mayor influencia de fluidos magmáticos-hidrotermales con una escasa interacción con agua de fiordo. Los porcentajes de agua de fiordo en las fuentes termales costeras de Aysén calculados mediante la metodología del factor salino ocupando las concentraciones de Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Se y V varía desde 1.5% hasta 45.0%, donde los porcentajes de mezcla en cada muestra de agua termal mediante los diferentes iones presentan muy pequeñas variaciones, validando los resultados obtenidos al emplear esta metodología con las concentraciones de Cl<sup>-</sup> (sección 4.3.3).

Las condiciones tectónicas y las composiciones químicas e isotópicas de los fluidos termales no muestran indicios de la existencia de un reservorio geotermal como tal, donde exista almacenamiento de fluidos termales en rocas permeables cubiertas por una capa impermeable que impida su escape, sino más bien sugieren una circulación de agua meteórica actual a profundidades intermedias a través de un medio fracturado, con tiempos residencia relativamente cortos y procesos hidrogeoquímicos más bien locales que dependen principalmente de la conectividad de las fracturas, los patrones de circulación, la influencia de fluidos magmáticos-hidrotermales, la mezcla con agua de fiordo y el comportamiento mecánico de las rocas plutónicas del BNP respecto las condiciones de estrés presente.

## 8 Bibliografía

- Alam, M.A., Sánchez, P., Parada, M.A., 2010. Interplay of volcanism and structural control in defining the geothermal system (s) along the Liquiñe-ofqui Fault Zone, in the south-central Chile. *gRC Trans.* 34, 747–750.
- Alcalá, F.J., Custodio, E., 2008. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *J. Hydrol.* 359, 189–207.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2004. *Geochemistry, Groundwater and Pollution, Second Edition.* CRC Press.
- Arancibia, G., Cembrano, J., Lavenu, A., 1999. Transpresión dextral y partición de la deformación en la Zona de Falla Liquiñe-Ofqui, Aisén, Chile (44-45°S). *Rev. geológica Chile* 26, 3–22.
- Aravena, D., Muñoz, M., Morata, D., Lahsen, A., Parada, M.Á., Dobson, P., 2016. Assessment of high enthalpy geothermal resources and promising areas of Chile. *Geothermics* 59, 1–13.
- Archer, C., Vance, D., 2004. Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn isotopes. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 656–665.
- Arnórsson, S., 1984. Germanium in Icelandic geothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2489–2502.
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H., 1983a. The chemistry of geothermal waters in Iceland. II. Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 547–566.
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H., 1983b. The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 567–577.

- Arnórsson, S., Stefánsson, A., Bjarnason, J.Ö., 2007. Fluid-fluid interactions in geothermal systems. *Rev. Mineral. Geochemistry* 65, 259–312.
- Balcaen, L., De Schrijver, I., Moens, L., Vanhaecke, F., 2005. Determination of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio in USGS silicate reference materials by multi-collector ICP-mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 242, 251–255.
- Barbier, E., 2002. Geothermal energy technology and current status: an overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 6, 3–65.
- Benavente, O., Tassi, F., Gutiérrez, F., Vaselli, O., Aguilera, F., Reich, M., 2013. Origin of fumarolic fluids from Tupungatito Volcano (Central Chile): interplay between magmatic, hydrothermal, and shallow meteoric sources. *Bull. Volcanol.* 75, 1–15.
- Benavente, O., Tassi, F., Reich, M., Aguilera, F., Capecciacci, 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. *Chem. Geol.* 420, 97–113.
- Bertrand, S., Hughen, K.A., Sepulveda, J., Pantoja, S., 2012. Geochemistry of surface sediments from the fjords of Northern Chilean Patagonia (44-47°S): Spatial variability and implications for paleoclimate reconstructions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 76, 125–146.
- Bruland, K.W., Lohan, M.C., 2006. Controls of trace metals in seawater. *Ocean. Mar. geochemistry.* Elsevier 23–47.
- Bundschuh, J., Maity, J.P., 2015. Geothermal arsenic: Occurrence, mobility and environmental implications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42, 1214–1222.
- Capaccioni, B., Aguilera, F., Tassi, F., Darrah, T., Poreda, R.J., Vaselli, O., 2011. Geochemical and isotopic evidences of magmatic inputs in the hydrothermal reservoir feeding the fumarolic discharges of Tacora volcano (northern Chile). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 208, 77–85.



- Cembrano, J., Hervé, F., 1993. The Liquine Ofqui Fault Zone: A major Cenozoic strike slip duplex in the southern Andes. *Second ISAG, Oxford* 175–178.
- Cembrano, J., Hervé, F., Lavenu, A., 1996. The Liquine Ofqui fault zone: a long-lived intra-arc fault system in southern Chile. *Tectonophysics* 259, 55–66.
- Cembrano, J., Lara, L., 2009. The link between volcanism and tectonics in the southern volcanic zone of the Chilean Andes: a review. *Tectonophysics* 471, 96–113.
- 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, 289–314.
- CEPAL, OCDE, 2016. Evaluaciones del desempeño ambiental: Chile 2016. Santiago, Chile.
- 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. *Geophys. Res. Lett.* 31.
- 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. *J. Geophys. Res. 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 CO<sub>2</sub> fluxes from Central Italy. Examples of carbon balance for regional aquifers and of soil diffuse degassing. *Chem. Geol.* 159, 205–222.
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., Savard, M.M., 2008. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *J. Hydrol.* 353, 294–313.
- 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. *Anal. Chem.* 54, 993–995.

- Cortecci, G., Boschetti, T., Mussi, M., Lameli, C.H., Mucchino, C., Barbieri, M., 2005. New chemical and original isotopic data on waters from El Tatio geothermal field, northern Chile. *Geochem. J.* 39, 547–571.
- Craig, H., 1963. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. *Nucl. Geol. Geotherm. Areas* 17–53.
- D’Orazio, M., Innocenti, F., Manetti, P., Tamponi, M., Tonarini, S., González-Ferrán, O., Lahsen, A., Omarini, R., 2003. The Quaternary calc-alkaline volcanism of the Patagonian Andes close to the Chile triple junction: geochemistry and petrogenesis of volcanic rocks from the Cay and Maca volcanoes (~ 45°S, Chile). *J. South Am. Earth Sci.* 16, 219–242.
- Daniele, L., Bosch, A.P., Vallejos, A., Molina, L., 2008. Geostatistical analysis to identify hydrogeochemical processes in complex aquifers: a case study (Aguadulce unit, Almeria, SE Spain). *AMBIO A J. Hum. Environ.* 37, 249–253.
- Daniele, L., Vallejos, Á., Corbella, M., Molina, L., Pulido-Bosch, A., 2013. Hydrogeochemistry and geochemical simulations to assess water-rock interactions in complex carbonate aquifers: the case of Aguadulce (SE Spain). *Appl. geochemistry* 29, 43–54.
- De la Cruz, R., Suárez, M., 2006. Geología del área Puerto Guadal-Puerto Sánchez: Región Aisén del General Carlos Ibáñez del Campo. Servicio Nacional de Geología y Minería.
- Dotsika, E., 2015. H-O-C-S isotope and geochemical assessment of the geothermal area of Central Greece. *J. Geochemical Explor.* 150, 1–15.
- Dotsika, E., Poutoukis, D., Raco, B., 2010. Fluid geochemistry of the Methana Peninsula and Loutraki geothermal area, Greece. *J. Geochemical Explor.* 104, 97–104.
- Duriez, A., Marlin, C., Dotsika, E., Massault, M., Noret, A., Morel, J.L., 2008. Geochemical evidence of seawater intrusion into a coastal geothermal field of central Greece: example of the Thermopylae system. *Environ. Geol.* 54, 551–564.

- Elango, L., Kannan, R., 2007. Rock-water interaction and its control on chemical composition of groundwater. *Dev. Environ. Sci.* 5, 229–243.
- Ellabban, O., Abu-Rub, H., Blaabjerg, F., 2014. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 39, 748–764.
- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J., 1977. *Chemistry and geothermal systems*. Academic Press, New York.
- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J., 1967. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part II). *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 519–538.
- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J., 1964. Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1323–1357.
- Epstein, S., Mayeda, T., 1953. Variation of the  $O^{18}/O^{16}$  ratio in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 4, 213–224.
- Fang, Z., Boucot, A., Covacevich, V., Herve, F., 1998. Discovery of late Triassic fossils in the Chonos Metamorphic Complex, southern Chile. *Rev. geológica Chile* 25, 165–173.
- Faure, G., 1998. *Principles and applications of geochemistry: a comprehensive textbook for geology students*. Prentice Hall.
- Fisher, R.S., Mullican, III, W.F., 1997. Hydrochemical Evolution of Sodium-Sulfate and Sodium-Chloride Groundwater Beneath the Northern Chihuahuan Desert, Trans-Pecos, Texas, USA. *Hydrogeol. J.* 5, 4–16.
- Floor, G.H., Román-Ross, G., 2012. Selenium in volcanic environments: a review. *Appl. Geochemistry* 27, 517–531.
- Fournier, R.O., 1979. A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geotherm. Resour. Counc. Trans.* 3, 221–224.

- Fournier, R.O., 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics* 5, 41–50.
- Fournier, R.O., Potter, R.W., 1982. Revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Bull., Geotherm. Resour. Counc.(Davis, Calif.);(United States)* 11.
- Fournier, R.O., Truesdell, A.H., 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1255–1275.
- Fronzini, 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). *Appl. 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. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 68, 89–116.
- Giggenbach, W.F., 1991. Isotopic composition of geothermal water and steam discharges. *Appl. Geochemistry Geotherm. Reserv. Dev.* 253–273.
- Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria. derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2749–2765.
- Giggenbach, W.F., Goguel, R.L., 1989. Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharge. Department of Scientific and Industrial Research, Chemistry Division, 1989.
- Giggenbach, W.F., Poreda, R.J., 1993. Helium isotopic and chemical composition of gases from volcanic-hydrothermal systems in the Philippines. *Geothermics* 22, 369–380.
- Goguel, R., 1983. The rare alkalis in hydrothermal alteration at Wairakei and Broadlands, geothermal fields, NZ. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 429–437.
- Gonzales-Ferran, O., 1995. *Volcanes de Chile*. Santiago.

- Güler, C., Thyne, G.D., McCray, J.E., Turner, K.A., 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeol. J.* 46, 763–774.
- Gutiérrez, F., Gioncada, A., Ferran, O.G., Lahsen, A., Mazzuoli, R., 2005. The Hudson Volcano and surrounding monogenetic centres (Chilean Patagonia): an example of volcanism associated with ridge-trench collision environment. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 145, 207–233.
- Hauser, A., 1997. Catastro y caracterización de las fuentes de aguas minerales y termales de Chile. Servicio Nacional de Geología y Minería, Santiago, Chile.
- Hauser, A., 1989. Thermal and Mineral Springs Around the Southern Highway, Regions X-XI, Chile. *Rev. Geol. Chile* 16, 229–239.
- Hervé, F., Calderón, M., Faúndez, V., 2008. The metamorphic complexes of the Patagonian and Fuegian Andes. *Geol. Acta* 6, 43–53.
- Hervé, F., Fanning, C.M., 2001. Late Triassic detrital zircons in meta-turbidites of the Chonos Metamorphic Complex, southern Chile. *Rev. geológica Chile* 28, 91–104.
- Hervé, F., Fanning, C.M., Pankhurst, R.J., 2003. Detrital zircon age patterns and provenance of the metamorphic complexes of southern Chile. *J. South Am. Earth Sci.* 16, 107–123.
- Hervé, F., Godoy, E., Garrido, I., Hormazábal, L., Brook, M., Pankhurst, R.J., Vogel, S., 1988. Geocronología y condiciones de metamorfismo del complejo de subduccion del archipiélago de los Chonos, Congreso Geológico Chileno 5.
- Hervé, F., Mpodozis, C., Davidson, J., Godoy, E., 1981. Observaciones estructurales y petrográficas en el basamento metamórfico del archipiélago de Los Chonos, entre el canal King y el canal Ninualac, Aisén. *Rev. Geol. Chile* 13–14, 3–16.

- Hervé, F., Pankhurst, R.J., Drake, R., Beck, M.E., 1995. Pillow metabasalts in a mid-Tertiary extensional basin adjacent to the Liquiñe-Ofqui fault zone: the Isla Magdalena area, Aysén, Chile. *J. South Am. Earth Sci.* 8, 33–46.
- Horwitz, E.P., Chiarizia, R., Dietz, M.L., 1992. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin. *Solvent Extr. ion Exch.* 10, 313–336.
- Huang, J.-H., Huang, F., Evans, L., Glasauer, S., 2015. Vanadium: Global (bio) geochemistry. *Chem. Geol.* 417, 68–89.
- Kaasalainen, H., Stefánsson, A., Giroud, N., Arnórsson, S., 2015. The geochemistry of trace elements in geothermal fluids, Iceland. *Appl. Geochemistry* 62, 207–223.
- Karolyte, R., Serno, S., Johnson, G., Gilfillan, S.M. V., 2017. The influence of oxygen isotope exchange between CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in natural CO<sub>2</sub>-rich spring waters: Implications for geothermometry. *Appl. Geochemistry* 84, 173–186.
- Kim, K., Rajmohan, N., Kim, H.J., Hwang, G.-S., Cho, M.J., 2004. Assessment of groundwater chemistry in a coastal region (Kunsan, Korea) having complex contaminant sources: a stoichiometric approach. *Environ. Geol.* 46, 763–774.
- Lagabrielle, Y., Suárez, M., Rossello, E.A., Hérail, G., Martinod, J., Régnier, M., De la Cruz, R., 2004. Neogene to Quaternary tectonic evolution of the Patagonian Andes at the latitude of the Chile Triple Junction. *Tectonophysics* 385, 211–241.
- Lahsen, A., López Escobar, L., Vergara, M., 1994. The Puyuhuapi volcanic group, Southern Andes (44°20'S): geological and geochemical antecedents. *7 Congreso Geológico Chileno*, 11: 1076-1079. Concepción, Chile.
- Legrand, D., Barrientos, S., Bataille, K., Cembrano, J., Pavez, A., 2011. The fluid-driven tectonic swarm of Aysen Fjord, Chile (2007) associated with two earthquakes (M<sub>w</sub>= 6.1 and M<sub>w</sub>= 6.2) within the Liquiñe-Ofqui Fault Zone. *Cont. Shelf Res.* 31, 154–161.

- Lopez-Escobar, L., Kilian, R., Kempton, P.D., Tagiri, M., 1993. Petrography and geochemistry of Quaternary rocks from the Southern Volcanic Zone of the Andes between 41° 30' and 46° 00'S, Chile. *Andean Geol.* 20, 33–55.
- Mella, M., Páez, D., 2011. Investigación Geológica Minera Ambiental en Aysén, Mapa Geología base área Puerto Raúl Marín Balmaceda, escala 1:50.000. Coyhaique.
- Millot, R., Hegan, A., Négrel, P., 2012. Geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand: Li, B and Sr isotopes characterization. *Appl. geochemistry* 27, 677–688.
- Ministerio del Medio Ambiente, D. de redes (División calidad del aire y cambio climático), 2016. Estado de calidad del aire por regiones del país y zonas de interés para alertas sanitarias: Seguimiento Material Particulado Fino PM2.5.
- Moeck, I.S., 2014. Catalog of geothermal play types based on geologic controls. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 37, 867–882.
- Négrel, P., Casanova, J., Aranyosy, J.-F., 2001. Strontium isotope systematics used to decipher the origin of groundwaters sampled from granitoids: the Vienne Case (France). *Chem. Geol.* 177, 287–308.
- Nicholson, K., 1993. *Geothermal Fluids: Chemistry and Exploration Techniques*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Niemeyer, H., Skarmeta, J., Fuenzalida, R., Espinosa, W., 1984. Hojas Península de Taitao y Puerto Aisén. Región de Aisén del General Carlos Ibañez del Campo. Escala 1: 500.000. Servicio Nacional de Geología y Minería.
- Pankhurst, R.J., Weaver, S.D., Hervé, F., Larrondo, P., 1999. Mesozoic-Cenozoic evolution of the North Patagonian batholith in Aysen, southern Chile. *J. Geol. Soc. London.* 156, 673–694.

- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.
- Pérez-Flores, P., Cembrano, J., Sánchez-Alfaro, P., Veloso, E., Arancibia, G., Roquer, T., 2016. Tectonics, magmatism and paleo-fluid distribution in a strike-slip setting: Insights from the northern termination of the Liquiñe-Ofqui fault System, Chile. *Tectonophysics* 680, 192–210.
- Pérez, Y., 1999. Fuentes de aguas termales de la cordillera Andina del centro-sur de Chile (39–42°S). Servicio Nacional de Geología y Minería.
- Pulido-Leboeuf, P., 2004. Seawater intrusion and associated processes in a small coastal complex aquifer (Castell de Ferro, Spain). *Appl. Geochemistry* 19, 1517–1527.
- Ramirez-Sánchez, E., Hervé, F., Kelm, U., Sassi, R., 2005. P-T conditions of metapelites from metamorphic complexes in Aysen, Chile. *J. South Am. Earth Sci.* 19, 373–386.
- Ramos, F.C., Wolff, J.A., Tollstrup, D.L., 2004. Measuring  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  variations in minerals and groundmass from basalts using LA-MC-ICPMS. *Chem. Geol.* 211, 135–158.
- Ray, M.C., Hilton, D.R., Muñoz, J., Fischer, T.P., Shaw, A.M., 2009. The effects of volatile recycling, degassing and crustal contamination on the helium and carbon geochemistry of hydrothermal fluids from the Southern Volcanic Zone of Chile. *Chem. Geol.* 266, 38–49.
- Reyes, A.G., Christenson, B.W., Faure, K., 2010. Sources of solutes and heat in low-enthalpy mineral waters and their relation to tectonic setting, New Zealand. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 192, 117–141.
- Risacher, F., Fritz, B., Hauser, A., 2011. Origin of components in Chilean thermal waters. *J. South Am. Earth Sci.* 31, 153–170.
- 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. *Mar. Chem.* 69, 153–161.



- Sanchez-Alfaro, P., Reich, M., Arancibia, G., Pérez-Flores, P., Cembrano, J., Driesner, T., Lizama, M., Rowland, J., Morata, D., Heinrich, C.A., others, 2016. Physical, chemical and mineralogical evolution of the Tolhuaca geothermal system, southern Andes, Chile: Insights into the interplay between hydrothermal alteration and brittle deformation. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 324, 88–104.
- Sánchez, 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. *Int. Geol. Rev.* 55, 1384–1400.
- Sanjuan, B., Millot, R., Innocent, C., Dezayes, C., Scheiber, J., Brach, M., 2016. Major geochemical characteristics of geothermal brines from the Upper Rhine Graben granitic basement with constraints on temperature and circulation. *Chem. Geol.* 428, 27–47.
- Sepúlveda, F., Dorsch, K., Lahsen, A., Bender, S., Palacios, C., 2004. Chemical and isotopic composition of geothermal discharges from the Puyehue-Cordón Caulle area (40.5° S), Southern Chile. *geothermics* 33, 655–673.
- Sepúlveda, F., Lahsen, A., Powell, T., 2007. Gas geochemistry of the Cordón Caulle geothermal system, Southern Chile. *Geothermics* 36, 389–420.
- Sernageomin, 2011. Investigación Geológica Minera Ambiental en Aysén.
- Sernageomin, 2010. Mapa Geológico de Chile: versión digital.
- Sharma, R., Srivastava, P.K., 2014. Hydrothermal Fluids of Magmatic Origin, in: *Modelling of Magmatic and Allied Processes*. Springer, pp. 181–208.
- Srinivasamoorthy, K., Vasanthavigar, M., Chidambaram, S., Anandhan, P., Sarma, V.S., 2011. Characterisation of groundwater chemistry in an eastern coastal area of Cuddalore district, Tamil Nadu. *J. Geol. Soc. India* 78, 549–558.
- Stallard, R.F., Edmond, J.M., 1983. Geochemistry of the Amazon: 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *J. Geophys. Res. Ocean.* 88, 9671–9688.

- Suárez, M., De la Cruz, R., 2001. Jurassic to Miocene K-Ar dates from eastern central Patagonian Cordillera plutons, Chile(45°-48° S). *Geol. Mag.* 138, 53–66.
- Tanasković, I., Golobocanin, D., Miljević, N., 2012. Multivariate statistical analysis of hydrochemical and radiological data of Serbian spa waters. *J. Geochemical Explor.* 112, 226–234.
- 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 intra-arc fault system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 184, 193–211.
- Tassi, F., Aguilera, F., Darrah, T., Vaselli, O., Capaccioni, B., Poreda, R.J., Huertas, A.D., 2010. Fluid geochemistry of hydrothermal systems in the Arica-Parinacota, Tarapacá and Antofagasta regions (northern Chile). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 192, 1–15.
- Tassi, F., Martinez, C., Vaselli, O., Capaccioni, B., Viramonte, J., 2005. Light hydrocarbons as redox and temperature indicators in the geothermal field of El Tatio (northern Chile). *Appl. geochemistry* 20, 2049–2062.
- Tonani, F.B., 1980. Some remarks on the application of geochemical techniques in geothermal exploration, in: *Advances in European Geothermal Research*. Springer, pp. 428–443.
- Truesdell, A.H., Fournier, R.O., 1975. Calculation of deep temperatures in geothermal systems from the chemistry of boiling spring waters of mixed origin, in: *Proc. Second UN Symposium on Geothermal Resources*, San Francisco, CA. pp. 837–844.
- Vengosh, A., 2003. Salinization and saline environments. *Treatise on geochemistry* 9, 333–365.
- Vengosh, A., Helvacı, C., Karamandereci, I.H., 2002. Geochemical constraints for the origin of thermal waters from western Turkey. *Appl. Geochemistry* 17, 163–183.
- Waight, T., Baker, J., Peate, D., 2002. Sr isotope ratio measurements by double-focusing MC-ICPMS: techniques, observations and pitfalls. *Int. J. Mass Spectrom.* 221, 229–244.

Wall, A.J., Capo, R.C., Stewart, B.W., Phan, T.T., Jain, J.C., Hakala, J.A., Guthrie, G.D., 2013. High throughput method for Sr extraction from variable matrix waters and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope analysis by MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 28, 1338–1344.

Willner, A.P., Hervé, F., Massonne, H.-J., 2000. Mineral chemistry and pressure-temperature evolution of two contrasting high-pressure-low-temperature belts in the Chonos Archipelago, Southern Chile. *J. Petrol.* 41, 309–330.