



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

ANÁLISIS DE LOS RECURSOS HÍDRICOS ASOCIADOS A LOS CUERPOS
PERIDOTÍTICOS DE LA CABAÑA: UNA APROXIMACIÓN DESDE LA
HIDROGEOQUÍMICA

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

ANTONIA JEANNE GENOT DAGNINO

PROFESORA GUÍA
LINDA DANIELE

MIEMBRO DE LA COMISIÓN
MARTIN REICH MORALES
FERNANDO BARRA PANTOJA

Este trabajo ha sido financiado por el Núcleo Milenio Trazadores de Metales en Zonas de
Subducción

SANTIAGO DE CHILE

AÑO 2020

**RESUMEN DE LA TESIS PARA
OPTAR AL TÍTULO DE:** Geólogo y
grado de Magíster en Ciencias, Mención
Geología

POR: Antonia Jeanne Genot Dagnino

FECHA: Enero 2020

PROFESOR GUÍA: Linda Daniele

ANÁLISIS DE LOS RECURSOS HÍDRICOS ASOCIADOS A LOS CUERPOS PERIDOTÍTICOS DE LA CABAÑA: UNA APROXIMACIÓN DESDE LA HIDROGEOQUÍMICA

El macizo de La Cabaña se encuentra en la provincia de Cautín, en la región de la Araucanía y es el afloramiento de peridotitas de mayor tamaño en Chile, con cromititas podiformes con presencia de EGP. Las rocas de La Cabaña se encuentran cubiertas por abundante vegetación, que dificulta la observación en terreno. Sin embargo, los cauces con agua y las precipitaciones son abundantes por lo cual es posible utilizar las aguas, superficiales y subterráneas, para caracterizar los procesos de interacción que ocurren entre el agua y estas rocas ultramáficas. El fin es identificar aquellas que están en contacto con los cuerpos peridotíticos y, con las cromititas analizando la composición química de las aguas. Esto permitirá delinear los principales procesos fisicoquímicos relacionados a estas litologías, así como la posible extensión de su área de influencia. La interacción del agua con rocas ultramáficas tiene un interés adicional debido a que éstas pueden ser la fuente de elementos potencialmente nocivos para la salud, como el níquel y el cromo. En Chile aún no existe bibliografía asociada al tema estudiado, por lo cual este trabajo representa una primera contribución en el contexto nacional.

Para lograr los objetivos arriba mencionados, la metodología utilizada en esta Tesis de Magister comprende el uso de herramientas clásicas de hidrogeología e hidrogeoquímica, en conjunto con la geoestadística y las simulaciones geoquímicas. Los resultados indican que es posible diferenciar químicamente las aguas que interactúan con las rocas ultramáficas. Específicamente, las aguas que interactúan con peridotitas tienen una composición química característica que permite diferenciarlas del resto de las aguas muestreadas en la zona de estudio. Estas aguas son de tipo bicarbonatadas magnésicas, con conductividad eléctrica entre 29.7 y 52.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y pH neutro-alkalino (6.0 a 7.4). Presentan las concentraciones más elevadas de magnesio, sulfato, bicarbonato, sílice, cromo y níquel. Las concentraciones de níquel (0.15 a 52.89 $\mu\text{g}/\text{L}$) y cromo (0.1 a 4.27 $\mu\text{g}/\text{L}$) determinadas están por debajo de los límites máximos permitidos por la legislación de agua potable internacional (WHO, 2011) y en Chile (NCh, 2005), 70 $\mu\text{g}/\text{L}$ y 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ respectivamente.

Finalmente, la combinación de técnicas empleadas ha permitido explorar y caracterizar los procesos fisicoquímicos que ocurren en un entorno geológico único en Chile, aportando nueva información de las aguas que interactúan con el macizo peridotítico de La Cabaña. Así mismo este estudio ha permitido monitorear la calidad de las aguas en cuanto a su uso para consumo humano que es de especial importancia para la población rural que la usa.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi profesora guía Linda Daniele, por su constante apoyo y la buena disposición al momento de realizar esta tesis, y a lo largo de toda mi carrera. También por todo lo que aprendí de ella y de hidrogeología, que serán claves en mi vida. Asimismo, quiero agradecer a mi profesor co-guía Martin Reich, por darme la oportunidad de hacer el Magíster y su buena disposición durante estos años. Al Dr. Fernando Barra, miembro de la comisión, por toda su ayuda a lo largo de la realización de este trabajo.

Quiero agradecer también al Núcleo Milenio Trazadores de Metales en Zonas de Subducción NC 130065 por el financiamiento de esta tesis y la oportunidad de realizar este trabajo de Magíster. Al Centro de Excelencia en Geotermia de Los Andes (CEGA) por la realización de los análisis químicos de las muestras de agua y por permitirme utilizar el SEM. A Christian Antileo, profesor de la Universidad de la Frontera de Temuco, por financiar parte de la segunda campaña de terreno.

Agradezco también a todo el personal del departamento de Geología, a Blanca, Maritza, Rosita, Don Carlos, Kilo y Mariela. A Verónica Rodríguez y Erika Rojas por la ayuda con los análisis de las muestras de agua y por toda la ayuda brindada al momento de contestar dudas.

Agradezco a todas las personas que conocí durante estos años en la Universidad de Chile. A las primeras e incondicionales, Belén y Pauli, sin ustedes estos años no hubiesen sido lo mismo. A mis amigos del colegio, que pudimos compartir Beauchef juntos: Pacheco, Pelao, Maxito y Milhouse. A los que conocí después en Geología, Franco y Edu, por ser mis primeros amigos geólogos; a Jesu y Sergio que vinieron después. A Hugo. Y por último a mis amigos del Milenio: Gilla, Rurik, Aldo, Salo, Nelson, Tomi, Jorgito, Nacho, Yayer, mis últimos años en la Escuela fueron lo máximo por nuestros cafés y las conversas.

Finalmente, también agradecer a mi familia por todo el amor dado. Mi mamá y mi papá por estar ahí siempre, por confiar en mí y tirarme siempre para arriba, por convencerme que todo es posible. Sin ustedes y sin sus enseñanzas yo no sería quien soy. Gracias infinitas. A Vale, mi hermana y mi mejor amiga. A Oli y Clara que alegraron mi vida. A Kiki por siempre estar ahí. A Marlene por su amor y apoyo incondicional.

Tabla de Contenido

1.	Introducción.....	1
1.1.	Antecedentes de la zona de estudio.....	1
1.2.	Motivación del Estudio.....	2
1.3.	Hipótesis de Trabajo.....	2
1.4.	Objetivos.....	3
1.4.1.	Objetivo General.....	3
1.4.2.	Objetivos Específicos.....	3
1.5.	Estructura de la Tesis	4
2.	Marco Geológico e Hidrogeológico.....	5
2.1.	Geología Regional.....	5
2.1.1.	Serie Oriental.....	5
2.1.2.	Serie Occidental.....	5
2.2.	Geología Local.....	6
2.2.1.	Rocas Ultramáficas	7
2.2.2.	Micaesquistos- Metabasitas.....	7
2.2.3.	Zona de reacción.....	7
2.3.	Clima e Hidrología.....	8
3.	Metodología.....	10
3.1.	Muestreo y Procedimientos analíticos.....	10
3.2.	Análisis hidrogeoquímico y estadístico multivariante	11
3.3.	Análisis geoestadístico	14
3.4.	Simulaciones geoquímicas.....	15
3.5.	Identificación mineral de los filtros de muestreo mediante SEM	15

4.	Hydrogeochemical footprints of ultramafic rocks at La Cabaña area, southern Chile	16
5.	Modelo Conceptual del sector de La Cabaña	47
6.	Conclusiones.....	50
7.	Bibliografía.....	53
	Anexos	58
A.	Simulaciones con PHREEQ-C.....	59
B.	Identificación mineral de los filtros de muestreo mediante SEM	62

Índice de Figuras

Figura 1A: Mapa geológico regional simplificado de la Cordillera de la Costa, mostrando la ubicación de La Cabaña. Modificado de Barra et al., 2014. 1B: Mapa Geológico Local simplificado del área de estudio. Modificado de González-Jiménez et al.,2016.....	6
Figura 2: (A) Precipitaciones mensuales en La Cabaña (B) Promedio precipitaciones La Cabaña (2012-2013). Fuente: DGA.....	8
Figura 3: Cuenca del río Imperial y principales ríos de la zona (Google Earth).....	9
Figura 4: Modelo Conceptual de los recursos hídricos de la zona de La Cabaña, perfil NS.....	49
Figura 5: Visualización de la interfaz del programa PHREEQ-C al momento de realizar un Modelo Inverso.	59
Figura 6: Visualización de la interfaz del programa PHREEQ-C al momento de realizar un Modelo Directo.	60
Figura 7: Vista general del filtro de la muestra ID 41, donde se observan mayoritariamente silicatos. Zoom a dos silicatos (mica y piroxeno de izquierda a derecha).	62
Figura 8: Minerales observados en el filtro de la muestra ID 35, piroxeno y magnetita de izquierda a derecha.....	63
Figura 9: Cromita observada en el filtro de la muestra ID 41.	63

Índice de Figuras Manuscrito

Figure 1: A) Location and simplified geology of the Late Paleozoic Accretionary Complex of the Coastal Range of south-central Chile, showing the location of La Cabaña (modified from Barra et al., 2014). (B) Simplified geological map of the La Cabaña area, taken from González-Jiménez et al.,2016.	36
Figure 2: Sample locations, drainage network and ultramafic rock outcrops. Modified from González-Jiménez et al. (2016).....	37

Figure 3: Durov Diagram showing general chemical features of water in the study area (% of mEq/L).	38
Figure 4: Dendogram from the HCA for water samples.	40
Figure 5: Spatial distribution of samples groups in the study area. Modified from. González-Jiménez et al. (2016).	41
Figure 6: Plot of factorial score with HCA groups.	42
Figure 7: Gibbs Diagrams of analysed water samples.	43
Figure 8: Keys Elements ratios for Ultramafic Rocks plot versus HCO ₃	43
Figure 9: Samples and modeled samples contents of Group 3 waters using direct model in Phreeq-C, concentrations of major elements in mmol/L.	45
Figure 10: F1 (A), F2 (B) and F3 (C) distribution. The dashed lines represent the La Cabaña ultramafic bodies.	46

Índice de Tablas

Tabla 1: Límites de detección por elemento.....	11
Tabla 2: Tabla comparativa de las muestras analizadas con las muestras modeladas para las aguas que interactúan con las rocas ultramáficas de La Cabaña.	61

Índice de Tablas Manuscrito

Table 1: Chemical composition of water samples, CE in $\mu\text{S}/\text{cm}$ and T in $^{\circ}\text{C}$	39
Table 2: Factorial Analysis after Varimax rotation. Bold numbers are the elements that saturate the factor.....	42
Table 3: Saturation Index (SI) of Group 3 water regarding minerals presents in ultramafic rocks using in geochemical simulations.....	44

1. Introducción

1.1. Antecedentes de la zona de estudio

El basamento metamórfico del centro sur de Chile se separa en dos, la Serie Oriental y la Serie Occidental, que tienen diferentes trayectorias metamórficas. Esta última presenta una serie de cuerpos máficos y ultramáficos, que se asocian típicamente a corteza oceánica (Hervé, 1988). Este trabajo se centra en uno de los afloramientos de rocas ultramáficas, llamado La Cabaña.

La Cabaña corresponde a una extensión de rocas ultramáficas parcial o totalmente serpentinizadas (Barra et al., 2014, 1998, González-Jiménez et al., 2016, 2014; Höfer et al., 2001), que se encuentra a 60 km al oeste de Temuco o a 15 km al norte de la localidad de Trovolhue, provincia de Cautín, región de la Araucanía. Estos afloramientos ultramáficos son los de mayor tamaño reportado en Chile y presentan la particularidad de ser los únicos que presentan cromititas podiformes en el país. Estos minerales pueden albergar Elementos del Grupo del Platino (EGP) o Minerales del Grupo del Platino (MGP).

Estos afloramientos se encuentran en el sur de Chile donde la extensa vegetación limita las observaciones en terreno y, dificulta, en este caso de estudio, la estimación de la extensión de las rocas ultramáficas. En este contexto, es necesario buscar otras opciones para poder conocer de mejor manera la geología de lugares donde la observación directa no es tan simple. Desde hace décadas, especialmente vinculada a la exploración minera, se ha usado la química de las aguas, para determinar las posibles áreas “fuente” de los elementos químicos disueltos en ellas.

La caracterización fisicoquímica de las aguas de la zona de estudio es la metodología utilizada en este trabajo de investigación para establecer las posibles diferencias que permitan identificar el tipo de roca con la que están en contacto. A pesar de los escenarios esbozados por los modelos de cambio climático, el agua puede aún considerarse un recurso relativamente abundante en el Sur del país y, tanto el agua subterránea (pozos o manantiales) como la superficial (ríos, arroyos o lagos) es, generalmente, de fácil acceso.

Debido a esto, su estudio puede ayudar en la exploración e identificación de las litologías con la que está interactuando.

1.2. Motivación del Estudio

En la zona de estudio existen diversos afloramientos de rocas ultramáficas que han sido ampliamente estudiadas (Alfaro, 1980; Barra et al., 2014, 1998, González-Jiménez et al., 2016, 2014; Höfer et al., 2001), debido principalmente a la presencia de mineralización de cromitas, que a su vez presentan concentraciones variables de elementos del grupo del platino (EGP). La extensión real de este afloramiento no se conoce en detalle, ni tampoco existe un estudio hidrogeológico de la zona, que permita entender como la interacción de las aguas con estas rocas, esté afectando su composición fisicoquímica. Además, en la zona de estudio, la población rural hace uso de estas aguas que, debido a la presencia de estas rocas ultramáficas, podrían contener elementos potencialmente nocivos para la salud como el cromo o el níquel.

La interacción de las aguas con las rocas ultramáficas ha sido ampliamente caracterizada en otras partes del mundo como Estados Unidos, México, Italia, entre otros (Armienta et al., 1996; Ball and Izbicki, 2004; Fantoni et al., 2002; Robles-Camacho and Armienta, 2000; Vardaki and Kelepertsis, 1999) sobre todo por la potencial contaminación asociada a los procesos de interacción del agua con las rocas ultramáficas.

Estudiar la interacción de las aguas con las rocas ultramáficas de La Cabaña permitirá disponer de un primer análisis de estos procesos en Chile.

1.3. Hipótesis de Trabajo

Las aguas superficiales y subterráneas adquieren su quimismo producto de la interacción con la litología con la cual están en contacto. Múltiples autores (Armienta et al., 1996; Ball and Izbicki, 2004; Fantoni et al., 2002; Robles-Camacho and Armienta, 2000; Vardaki and Kelepertsis, 1999) han analizado la interacción agua-roca en zonas con presencia de unidades ultramáficas. Estos estudios, centrados en analizar la calidad para

consumo humano y, los posibles efectos adversos de algunos elementos asociados a estas litologías, proponen que es posible discriminar las aguas en contacto con estas rocas.

Por lo anterior, la hipótesis que se plantea en el presente trabajo es que mediante el análisis de la composición fisicoquímica de las aguas de la zona es posible diferenciar las que interactúan con las rocas ultramáficas en el sector de La Cabaña. De esta forma, se podrá estimar la posible extensión de las peridotitas a partir de su influencia en las aguas y, considerando la situación hidrogeológica del área de estudio. Finalmente, estas diferencias, permitirán disponer de una primera caracterización de las aguas que interactúan con este tipo de rocas en Chile.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Diferenciar las aguas que interactúan con las rocas ultramáficas mediante la determinación y el análisis fisicoquímico de las aguas subterráneas y superficiales presentes en el área de La Cabaña.

1.4.2. Objetivos Específicos

Para cumplir con el objetivo principal, se han planteado diferentes objetivos específicos:

- Determinar los procesos de interacción agua-roca que ocurren en la zona de estudio para diferenciar los asociados a la presencia de rocas ultramáficas.
- Identificar el patrón de posibles elementos trazadores asociados al contacto de las aguas con las rocas ultramáficas.
- Generar una primera base de datos que sirva para la caracterización de las aguas que interactúan con rocas ultramáficas en Chile y, en otras zonas con características hidrogeológicas similares.

- Evaluar el impacto de los procesos de interacción agua-roca en la calidad del agua considerando su uso para consumo humano y riego.

1.5. Estructura de la Tesis

El siguiente trabajo de tesis se divide en 5 capítulos. En el primer capítulo, titulado “Introducción”, se resume los antecedentes generales de esta tesis y sus objetivos. En el capítulo 2, titulado “Marco Geológico e Hidrogeológico” se presenta la geología regional y local de la zona de estudio, además de una reseña sobre el clima, la vegetación, las precipitaciones y la temperatura de la zona de estudio. El capítulo 3 “Metodologías” resume los diferentes pasos y/o procedimientos que se realizaron para cumplir con los objetivos de la tesis. El capítulo 4 “Hydrogeochemical footprints of ultramafic rocks at La Cabaña area, southern Chile” corresponde al manuscrito elaborado a partir de los datos empleados en esta tesis, que será enviado a la revista Journal of Geochemical Exploration. El capítulo 5 “Modelo Conceptual del sector de La Cabaña” resume los principales procesos hidrogeoquímicos que ocurren en el sector de estudio. Por último, en el capítulo 6 “Conclusiones” resume las conclusiones derivadas de los resultados y las discusiones principales de este trabajo.

2. Marco Geológico e Hidrogeológico

2.1. Geología Regional

La zona de estudio forma parte del basamento metamórfico del centro-sur de Chile. Aguirre et al. (1972) lo define como un cinturón pareado siguiendo la definición de Miyashiro (1961) formado por la Serie Oriental (ES por su nombre en inglés Eastern Series) y Serie Occidental (WS por su nombre en inglés Western Series) (Figura 1A). En la vecindad de la zona de estudio, estas unidades están en contacto en la Zona de Falla Lanalhue, con una orientación NO-SE (Glodny et al., 2008). Las rocas del basamento de la Cordillera de la Costa pertenecientes a la Serie Occidental se formaron durante el pérmico (Glodny et al., 2008; Romero et al., 2017) y fueron interpretadas como parte de un prisma de acreción (Glodny et al., 2005; Glodny et al., 2008; Hervé et al., 1981; Willner et al., 2005). Este trabajo se centra particularmente en los cuerpos de rocas ultramáficas aflorantes en la zona estudiada, pertenecientes a la Serie Occidental, ubicados en la región de la Araucanía.

2.1.1. Serie Oriental

La Serie Oriental presenta metamorfismo de baja presión y alta temperatura (Aguirre et al., 1972). Está compuesta principalmente por metagrauvas, metapelitas y metarenitas. Se interpreta como secuencias turbidíticas de origen continental (Hervé et al., 1988) incorporadas al margen por procesos de acreción frontal (Willner et al., 2005), que preservaron en gran medida su estratificación original (Hervé et al., 2013).

2.1.2. Serie Occidental

La serie Occidental presenta metamorfismo de presión intermedia a alta y baja temperatura (Willner et al., 2005). Está compuesta principalmente por metagrauvas, metapelitas, metabasitas y cuerpos de rocas máficas y ultramáficas (dunitas, piroxenitas y gabros), donde las estructuras primarias de las rocas son raramente observables (Aguirre et al., 1972).

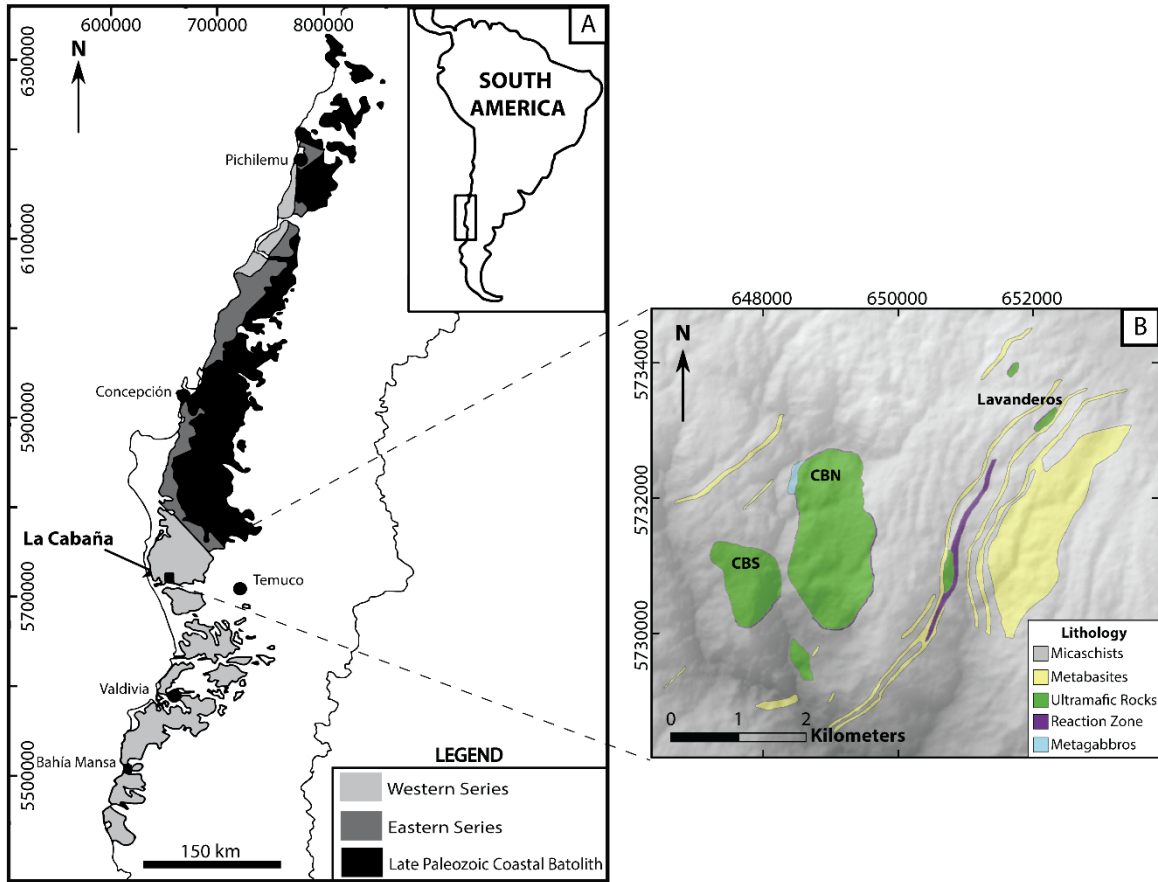


Figura 1A: Mapa geológico regional simplificado de la Cordillera de la Costa, mostrando la ubicación de La Cabaña. Modificado de Barra et al., 2014. 1B: Mapa Geológico Local simplificado del área de estudio. Modificado de González-Jiménez et al., 2016.

2.2. Geología Local

La zona de estudio se encuentra en la provincia de Cautín, en la región de la Araucanía. Se ubica a 15 kilómetros al norte de Trovolhue y 45 kilómetros al noroeste de Carahue. Los cuerpos de rocas ultramáficas de La Cabaña están hospedados en micaesquistos de la Serie Occidental (Figura 1B). A continuación, se describe brevemente la geología local.

2.2.1. Rocas Ultramáficas

Las rocas ultramáficas de La Cabaña se localizan en dos afloramientos principales, Centinela Bajo al oeste y Lavanderos al este (Barra et al., 1998; González-Jiménez et al., 2014).

Centinela Bajo es el cuerpo principal, este se compone de dos cuerpos: Centinela Bajo Norte (CBN) y Centinela Bajo Sur (CBS). Estos cuerpos presentan orientación NS, con dimensiones aproximadas de 3 por 2 kilómetros para CBN. Estos afloramientos corresponden principalmente a dunita que presenta una alteración superficial de color amarillento (Barra et al., 1998), remplazada total o parcialmente por serpentinita foliada (antigorita) con presencia de talco, tremolita y magnetita (González-Jiménez et al., 2016).

Lavanderos es de menor dimensión, aproximadamente de 250 por 35 metros y con orientación noreste. La litología principal corresponde a serpentinitas (antigorita con menor presencia de crisotilo), con olivino y clinopiroxeno relicto, fuertemente alterado con coloración amarillenta. Además, se reporta presencia de cromita diseminada y, en menor medida, presencia de cromitas podiformes (Barra et al., 1998). Los granos de cromitas presentan inclusiones de EGP de pequeño tamaño (hasta 25 μm), como laurita, erlichmanita, irarsita o aleaciones de Os-Ir-Ru (González-Jiménez et al., 2014, 2016).

2.2.2. Micaesquistos- Metabasitas

La roca huésped corresponde a micaesquistos de mica blanca, cuarzo, albita y ocasionalmente clorita y biotita. Esta presenta un número limitado de ocurrencias de metabasitas, compuestas principalmente por albita y biotita y en menor medida cuarzo, clorita, actinolita, titanita y magnetita.

2.2.3. Zona de reacción

El contacto de las rocas ultramáficas y los micaesquistos corresponde a una secuencia litológica que se produce por un desequilibrio entre las fases ricas en Mg con las fases ricas en Si (Hofer et al., 2001). Esta corresponde a esquistos de talco (talco, antofilita, clorita, tremolita, cromita y magnetita), anfíbolitas (antofilitas, tremolita, clorita, cromita y

magnetita), clorititas (clinocloro, apatito, rutilo, ilmenita, circón, titanita, magnetita y cromita) y esquistos de albita-biotita (biotita, albita, clorita, cuarzo, granate y mica blanca) desde las rocas ultramáficas gradando a los micaesquistos (Hofer et al., 2001).

2.3. Clima e Hidrología

El clima de la zona de estudio se caracteriza por una temperatura anual promedio de 13° C y de precipitaciones promedias de aproximadamente 1000 mm por año (Rivera *et al.*, 2018). Las precipitaciones son más intensas durante los meses de mayo a agosto, donde llueve una media de 200 a 300 mm por mes. Mientras que, durante los meses secos, desde septiembre a abril, llueve en promedio 50 mm por mes, pudiendo llegar hasta 100 mm por mes (DGA, Chile). Este clima favorece la abundante vegetación nativa como también plantaciones exóticas destinadas a producción.

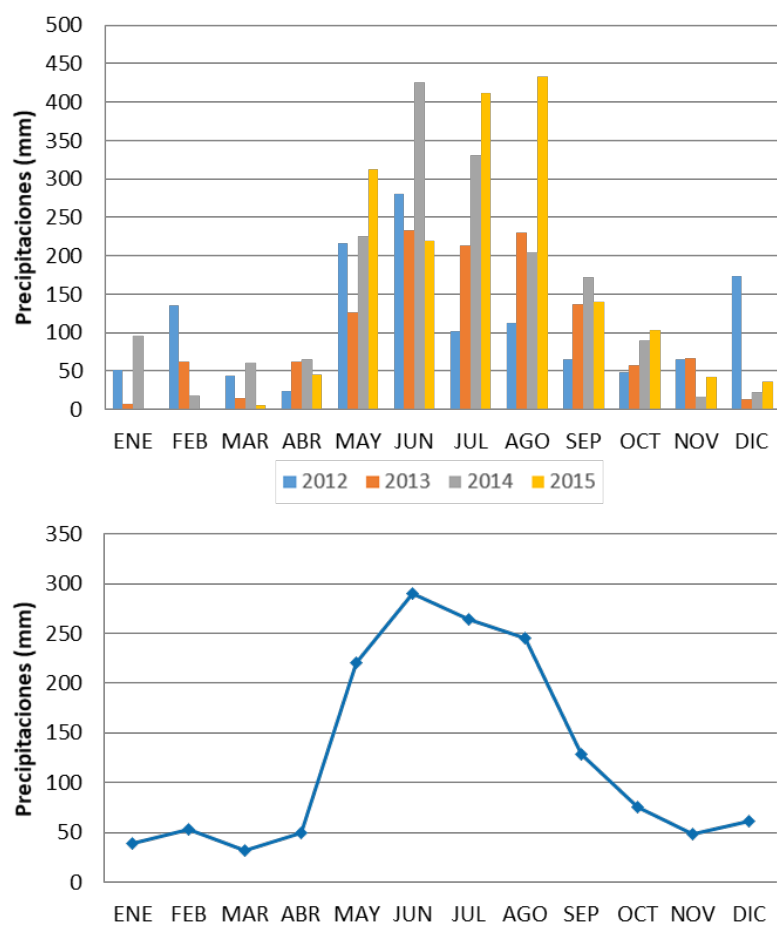


Figura 2: (A) Precipitaciones mensuales en La Cabaña (B) Promedio precipitaciones La Cabaña (2012-2013). Fuente: DGA.

La red de drenaje de la zona de estudio pertenece a la cuenca del río Imperial, que tiene una extensión de 12763 km², y donde desembocan varios ríos importantes como el río Cautín, río Cholchol y río Quepe. La Cabaña se encuentra en la parte noroeste de la cuenca, donde los cauces fluviales provienen desde sectores más altos de la cordillera de la costa, aproximadamente 900 metros de altitud y la dirección principal del flujo es de norte a sur. No existen estudios de las aguas subterráneas de la zona, por lo que la información en relación con la hidrogeología es bastante escasa.



Figura 3: Cuenca del río Imperial y principales ríos de la zona (Google Earth).

3. Metodología

3.1. Muestreo y Procedimientos analíticos

Se llevaron a cabo dos trabajos de campo en la zona de estudio. El primer terreno se realizó en enero 2016, donde se muestrearon 18 puntos de agua entre ríos o arroyos, pozos y surgencias. El objetivo principal de esta salida fue hacer un reconocimiento de la zona, identificar y determinar las características de los puntos de control y, obtener información de la química de las aguas. La segunda salida se realizó en enero 2017, con el apoyo de la Universidad de Temuco. El objetivo principal fue ampliar el número de puntos de muestreo, y, de hecho, en esta ocasión, se tomaron muestras en 34 puntos. De éstos, se repitieron los 18 puntos del primer terreno y se tomaron 16 nuevos puntos. Después de haber analizados los datos de ambos terrenos, debido a la ausencia de cambios en los 18 puntos analizados en dos ocasiones, en este trabajo se presentan los resultados y el análisis relativos al segundo muestreo por el mayor número de muestras.

Se midieron *in situ* los siguientes parámetros fisicoquímicos: pH, conductividad eléctrica, temperatura y Eh, utilizando una sonda multiparamétrica Hach HQ-40d. Para la toma de las muestras de agua se utilizaron 5 botellas de polietileno, previamente lavadas según los estándares del laboratorio de Geoquímica de fluidos del Centro de Excelencia de Geotermia de los Andes (CEGA)- Departamento de Geología (FCFM, Universidad de Chile). Para cada análisis (aniones, cationes, bicarbonatos, elementos traza y EGP) se llenó una botella. Una vez tomada la muestra, las botellas se almacenaron a 4°C hasta la realización del análisis químico. Para el análisis de aniones, cationes, elementos traza y EGP, se filtró el agua con filtros Millipore 0.45 µm y, solamente a los tres últimos se les agregó ácido nítrico Suprapur®. Finalmente se tomaron muestras no filtradas ni acidificadas para el análisis de bicarbonatos.

Los cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2}) se analizaron mediante Espectrometría de Emisión Óptica ICP-OES (Perkin Elmer Precisely Optima 7300V). Los aniones (F^- , Cl^- , SO_4^{-2} , Br^- y NO_3^-) se analizaron usando la cromatografía iónica (Thermo Scientific Dionex ICS-2100). Para medir el anión bicarbonato (HCO_3^-) se utilizó un titulador automático (Hanna HI-902C) empleando el Método de Giggenbach (1989). La sílice (SiO_2) se analizó

con un fotómetro portable (Hanna HI96705) con una precisión de $\pm 3\%$ en laboratorio. Los elementos traza, incluidos los EGP, se analizaron por espectrometría de masas cuadrupolo con fuente de plasma de acoplamiento inductivo y celda de colisión (Thermo Scientific ICP-MS-Q, modelo iCAP Q), en el laboratorio de espectrometría de masa del CEGA, Departamento de Geología, Universidad de Chile.

Los límites de detección asociados a los elementos más relevantes para este estudio se presentan en la Tabla 1, cabe destacar que el Pd fue el único elemento del Grupo del Platino medido sobre el límite de detección.

Tabla 1: Límites de detección por elemento

Elemento	LOD	Unidad
Na ⁺	0.094	mg/L
K ⁺	0.044	mg/L
Ca ⁺²	0.014	mg/L
Mg ⁺²	0.0012	mg/L
Cl ⁻	0.03	mg/L
SO ₄ ⁻²	0.03	mg/L
B	0.07	µg/L
Al	0.06	µg/L
Cr	0.02	µg/L
Ni	0.03	µg/L
Rb	0.001	µg/L
Sr	0.001	µg/L
Ba	0.01	µg/L
Pd	4	ng/L

3.2. Análisis hidrogeoquímico y estadístico multivariante

Las técnicas geoquímicas utilizadas en este trabajo corresponden a herramientas clásicas usadas en hidrogeología, como por ejemplo el diagrama de Durov y los gráficos binarios. Éstas permiten clasificar los diferentes tipos de aguas ayudando así a identificar los principales grupos de agua y, los posibles procesos hidrogeoquímicos que actúan en las aguas muestreadas.

Se realizó un análisis estadístico multivariante de la base de datos geoquímica, que permite una aproximación cuantitativa e independiente para la clasificación de las aguas y sus procesos fisicoquímicos. Estas herramientas estadísticas permiten diferenciar las relaciones lineales subyacentes en las variables y, en las observaciones analizadas (Cloutier et al., 2004). En otras palabras, estas técnicas permiten observar las relaciones existentes entre los parámetros químicos y, entre las muestras permitiendo entender mejor los procesos fisicoquímicos y, la distribución de éstos en cada muestra estudiada. Las técnicas utilizadas en este trabajo son el Análisis de Clústeres Jerárquico (ACJ) y el Análisis Factorial (AF), ambos ampliamente utilizados en Ciencias de la Tierra (Davis, 1986) para identificar los principales procesos que están afectando la composición de las aguas (Cloutier et al., 2008; Daniele et al., 2008; Güler et al., 2002; Negri et al., 2018).

Antes de empezar con los análisis estadísticos, es imprescindible estudiar en detalle la estructura de los datos y las variables a utilizar para asegurar la validez matemática del análisis. Sobre la base de las interpretaciones de los diagramas y gráficos realizados previamente, se establecen las variables que se utilizarán. En este caso serán el pH, los elementos mayores (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , SiO_2) y algunos elementos trazas (Al, Cr, Ni, Rb, Sr, Ba, Pd). Los catorce parámetros citados anteriormente se usarán para ambos análisis estadísticos (ACJ y AF). El resto de los parámetros incluidos en la base de datos se excluyeron por diversas razones, ya sea porque son variables indirectas que dependen de otras que se cuantifican en el laboratorio (como la conductividad eléctrica o el total de sólidos disueltos), o porque tienen muchos datos bajo el límite de detección (más del 50% de los datos) o finalmente porque no nos dan información relevante para el estudio. Cuando existen valores bajo el límite de detección para las variables elegidas en cantidad no superior al 20% del total de los datos, se remplazan por la mitad del límite de detección. Esta es una de las convenciones utilizadas para este tipo de análisis (Daniele, 2008; Meng et al., 2001; Negri et al., 2018).

Luego hay que transformar los datos para que todos tengan una distribución similar a una distribución normal, se les aplica a todas las variables una transformación logarítmica (Reimann et al., 2008), exceptuando al pH que ya la tiene. Finalmente, se estandariza la

base de datos para que los catorce parámetros tengan la misma ponderación y estos sean comparables según la siguiente fórmula (Davis, 1986):

$$Z_i = \frac{X_i - \text{promedio}}{\text{desviación estándar}}$$

Donde los Z_i serán los nuevos valores para cada parámetro, que tendrán promedio igual a cero y una desviación estándar igual a 1.

El ACJ es una técnica de clasificación de datos frecuentemente usada en hidrogeoquímica. Su objetivo principal es agrupar los datos en clústeres según similitudes que puedan existir entre las muestras. Para formar los grupos se utilizan leyes geométricas, aquí se utilizó la distancia Euclídea y como regla de enlace se utilizó el método de Ward (Cloutier et al., 2008; Güler et al., 2002; Negri et al., 2018). Estas técnicas representan la mejor combinación para crear los grupos más distintivos con las muestras de agua estudiadas. Los resultados se grafican en un dendograma, un diagrama de datos en forma de árbol, donde se pueden diferenciar los distintos clústeres, en función del nivel de detalle al que se quiere llegar. Finalmente, se decide donde dividir los grupos (phenon-line) según el criterio del autor, lo que lo hace un método semi-objetivo. Una vez que los grupos están establecidos, se tienen que definir cuáles son sus características en función de las variables usadas en el análisis.

El AF se utiliza para transformar la base de datos, donde se busca reducir la cantidad de datos para así explicar las correlaciones entre las variables usadas, obteniendo un número menor de variables, agrupadas en factores que permiten entender de manera más simple las relaciones entre las variables en los datos. En este trabajo para reducir y asociar las variables en factores se ha usado el análisis de componentes principales, donde el orden de los factores explica porcentajes decrecientes de la varianza. Para determinar la cantidad de componentes principales extraídas se ha usado el criterio de Kaiser. Éste considera solo los factores que tengan auto-valor superior a 1 en las componentes. En general, con este criterio, la suma de la varianza explicada por el total de los componentes es aproximadamente el 80% de la varianza total de los datos. Posteriormente, para mejorar la

interpretación de los factores es posible aplicar métodos de rotación. Entre éstos está la rotación ortogonal Varimax, que minimiza el número de variables que tienen altas cargas en cada factor. Las diferentes componentes principales serán muy útiles para poder analizar las correlaciones entre las variables y para poder determinar los principales procesos hidrogeoquímicos que están afectando las aguas estudiadas.

3.3. Análisis geoestadístico

Para representar espacialmente los resultados obtenidos y así visualizar la distribución espacial de los factores obtenidos del análisis estadístico, multivariante se utilizó el algoritmo del “Kriging Ordinario” incluido en la herramienta “Spatial Analyst” del programa Arcgis 10.3. El Kriging es un procedimiento geoestadístico que genera una superficie estimada a partir de un conjunto de puntos medidos y distribuidos en el espacio. En este estudio que busca explorar la distribución de las rocas ultramáficas a partir de la geoquímica de las aguas, se ha usado la puntuación factorial de cada muestra analizada para realizar la interpolación.

El método Kriging está basado en modelos estadísticos que toman en cuenta la autocorrelación entre los puntos muestreados. Esta técnica no solo entrega una superficie de predicción, sino que también proporciona en cierta medida la precisión en las predicciones. La variabilidad espacial de las variables se determina calculando los variogramas asociados y luego se interpola usando el algoritmo del Kriging Ordinario, uno de los más usado en geología (Daniele et al., 2008; Wang et al., 2001). La estimación de la variable utilizando el kriging ordinario en un punto no medido x_0 se calcula con la siguiente fórmula (Oliver et al., 1990):

$$Z^*(x_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i)$$

Donde $Z(x_i)$ es el valor medido en la ubicación i y λ_i es una ponderación desconocida para el valor medido en la posición i .

3.4. Simulaciones geoquímicas

Los índices de saturación y especies químicas dominantes de cada una de las muestras de aguas se calcularon con PHREEQ-C (versión 3.3.7) (Parkhurst and Appelo, 1999). Se utilizó la base de datos termodinámica LLNL, ya que esta contenía la mayor cantidad de elementos químicos y minerales que pueden encontrarse en las rocas ultramáficas. Luego, el rango de temperatura válido en el cual se desempeña es de 0.01 a 300°C, por lo que es apto utilizarlo en el caso de estudio, ya que el rango de temperaturas de las aguas varía entre 11.7 y 24.1°C. En esta tesis de magister se han simulado modelos directos e inversos para corroborar los principales procesos fisicoquímicos presentes en las aguas estudiadas.

3.5. Identificación mineral de los filtros de muestreo mediante SEM

Al momento de tomar una muestra de agua se utilizan filtros Millipore 0.45 μm , donde todas las partículas superiores a 0.45 μm que están en el agua en suspensión quedan en él. Por lo que se abrieron los filtros y se separó el papel filtro donde están las partículas para luego visualizarlas con el equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) FEI Quanta 250 ubicado en el Departamento de Geología de la Universidad de Chile. Además, para lograr la correcta visualización de estos, los papeles filtros con las partículas fueron metalizadas con una delgada película de Carbono usando el equipo Cressington Carbon Coater 108 carbon/A del mismo departamento. El objetivo principal fue observar el peso y la relevancia del transporte físico en el agua de la zona de estudio. Los resultados se encuentran en el Anexo B.

4. Hydrogeochemical footprints of ultramafic rocks at La Cabaña area, southern Chile

Antonia Genot^{1,2}, Linda Daniele^{1,2}, Martin Reich^{1,2}, Fernando Barra^{1,2}, José María González-Jiménez³, Javier Rivera^{1,2}, Christian Antileo⁴.

¹Department of Geology and Andean Geothermal Center of Excellence (CEGA), FCFM, Universidad de Chile, Plaza Ercilla 803, Santiago, Chile.

²Millennium Nucleus for Metal Tracing Along Subduction, Universidad de Chile, FCFM, Santiago, Chile.

³Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Granada 180002, Spain.

⁴Department of Chemical Engineering, Universidad de la Frontera, Temuco, Chile.

Corresponding author: antonia.genot@gmail.com

Keywords: hydrogeochemical exploration, ultramafic rocks, water-rock interactions, geochemical simulations.

Abstract

The interactions of water with ultramafic rock have been widely characterized in different parts of the world, like United States, Mexico, Italy and Greece because can add to water potential harmful elements for human health, such as nickel and chromium. In Chile, the largest ultramafic rocks outcrops, with podiform chromitite, were found at La Cabaña area. These outcrops are located in the South Chile, where vegetation is dense and difficult the field observation. Thus, we have used hydrogeochemical data to determine the physicochemical processes at La Cabaña area as well as to detect possible hidden extension of ultramafic rocks.

Surface and ground water were sampled in an extended area around outcropping ultramafic rocks. Major, minor, trace elements and PGE concentrations were analyzed and interpreted using statistical, geostatistical and geochemical simulations. Results show that water samples interacting with peridotites can be differentiated on the basis of Mg and HCO₃ concentration and, of anomalous concentrations of chromium (0.86 to 4.27 µg/L) and nickel (9.57 to 52.89 µg/L). On the other hand, waters that have interacted with micaschists have Na-Cl type and do not show concentrations of the aforementioned metals. Furthermore, data show that the concentration of potential toxic elements (e.g., Cr or Ni) is negligible. These results indicate that hydrogeochemical techniques provide valuable information for ultramafic rocks water characterization and for water-quality assessment for human consumption in those special geological environments providing new information for Chilean rural population.

1. Introduction

The waters that circulate through different environments acquire a geochemical footprint due to interactions with the rocks as result of this process. Giblin (1994) described the advantages of using water geochemistry in mineral exploration, which can be extrapolated to characterize any process of water-rock interaction. The most remarkable are (1) natural water react chemically with rocks and soils, and is able to migrate from the reaction zone keeping a chemical footprint; (2) groundwater composition, in addition to surface water chemical information, gives a vertical component to the sampling as a third dimension useful to detect mineralization at depth; (3) the use of water for geochemical exploration has increased during the last decades years due to development and improvement of the analytical instrumentation, that were able to detect concentrations in the range of part per billion (ppb) to part per trillion (ppt) range; (4) generally, trace metal concentrations in groundwater are low, and hence anomalous contents are easily detectable. Several authors have studied the interaction between water and ultramafic rocks with a focus on hydrogeochemical exploration (Hattori and Cameron, 2004; Leybourne and Cameron, 2015), and many other studies have centered on environmental aspects including chromium contamination (Armienta et al., 1996; Ball and Izbicki, 2004; Fantoni et al., 2002; Robles-Camacho and Armienta, 2000; Vardaki and Kelepertsis, 1999) and groundwater evolution

to alkaline pH. As a result of these studies, water-ultramafic rock interaction processes have been properly characterized, allowing identification of rock bodies based on the geochemical signature of waters that were in contact with them.

In Chile, there are no studies on the water-rock interactions with ultramafic rocks. Thus, the water chemistry characterization of Chilean ultramafic rocks has not yet been described. At La Cabaña in the Coastal Range of southern Chile, González-Jiménez et al. (2014, 2016) report the presence of chromitites with high PGE concentrations that are linked to the largest known occurrences of ultramafic rock blocks preserved in the Late Paleozoic Accretionary Complex of south-central Chile. At La Cabaña, mean annual temperature and precipitation are ~ 13 °C and ~ 1000 mm/y, respectively (Rivera et al., 2018). As consequence, most of the surface is covered by abundant vegetation and rivers, which difficult traditional geological observation. Despite these difficulties, this environment offers a unique opportunity to test hydrogeochemical characterization methods to describe properly this interaction.

The aim of this study is to provide a detailed geochemical characterization of surface and ground water at La Cabaña area in southern Chile. To reach this goal, we undertook a comprehensive sampling of river, well and spring water in the area where ultramafic rocks have been previously reported and described. Classical hydrogeological tools, statistical and geostatistical techniques, and geochemical simulations were used to interpret the obtained data and characterized properly the study area water.

2. Geological and Climatic Setting

Aguirre *et al.* (1972) and Hervé (1974) studied the Paleozoic metamorphic basement of the Chilean Coastal Cordillera, that extent in the central and south part of Chile (between 32°S and 43°S) and defined it as a paired metamorphic belt. This belt is composed by two different metamorphic grades series, the Western Series (WS) of high pressure/low temperature, and the Eastern Series (ES) of low pressure/high temperature (Figure 1A). The sinistral NW-SE Lanalhue Fault Zone (LFZ) is the boundary of the Western and Eastern Series (Glodny et al., 2008). The WS is chiefly composed of metapelites, metagraywacke, metacherts, mafic and ultramafic rocks (González-Bonorino and Aguirre,

1970; Aguirre *et al.*, 1972), while the ES consists in metasandstones and metapelites (Hervé *et al.*, 2013). Recent studies suggest different formation mechanisms for the Paleozoic metamorphic basement. On the one hand, Glodny *et al.*, 2008, 2005 and Wilner, 2005 suggest that the WS and ES rocks were emplaced by basal and frontal accretion, respectively, on the west margin of Gondwana in the Late Paleozoic. On the other hand, González-Jiménez *et al.* (2014) proposed that peridotites from La Cabaña were emplaced in a marginal basin in a suprasubduction zone. This study focuses on La Cabaña ultramafic rocks which are part of the WS.

La Cabaña ultramafic bodies (Alfaro, 1980; Barra *et al.*, 2014, 1998; González-Jiménez *et al.*, 2016, 2014; Höfer *et al.*, 2001) consist of two main outcrops: i) Lavanderos to the east and ii) Centinela Bajo to the west (Fig. 1B). These two peridotites bodies have chromitites mineralization and sub-economic concentrations of PGE (Barra *et al.*, 1998, González-Jiménez *et al.*, 2014, 2016). The ultramafic rocks are hosted in micaschists rocks, characterized by the occurrence of muscovite, quartz, albite and occasionally chlorite, garnet and biotite, with intercalations of metabasites, composed mainly of quartz, epidote, chlorite, actinolite and lower proportions of albite and biotite (Figure 1B).

The Centinela Bajo outcrop (3 x 2 km²) comprises two metaperidotites bodies: Centinela Bajo Sur (CBS) in the western zone and Centinela Bajo Norte (CBN) in the eastern part. These bodies are elongated in NS direction and are composed by schistose serpentinite (antigorite) with minor presence of talc, tremolite and magnetite or dunites with harzburgite lenses (González-Jiménez *et al.*, 2016). Several authors (Barra *et al.*, 1998; González-Jiménez *et al.*, 2014; Höfer *et al.*, 2001) have reported the presence of relatively large boulders (>50 cm long) of massive chromitites (>90% chromite) along the drainage system, which may suggest the presence of a hidden larger chromitite body (Höfer *et al.*, 2001). The Lavanderos body (200 m x 35 m) is composed mostly of antigorite and less talc, with accessory chlorite and chromite (disseminated or veins).

The climate of the study area is characterized by an average annual temperature of 13 °C and an average rainfall of approximately 1000 mm per year (Rivera *et al.*, 2018). The precipitations are more intense during the austral winter (May to August) with an average

of 200 to 300 mm per month. Meanwhile, during the summer months, from September to April, it rains on average 50 mm per month, reaching up to 100 mm per month (DGA, Chile). This climate allows the abundant vegetation existing in the area, mainly native vegetation and also exotic plantations for production. The drainage network of the study area belongs to the basin of the Imperial River, which has an area of 12,763 km², and where several important rivers flow, such as the Cautín River, the Cholchol River and the Quepe River. The La Cabaña area is located in the northwest part of the basin, where the river channels come from high sectors of the coastal mountain range, approximately 900 meters high and the main direction of the flow is from north to south.

3. Methodology

3.1. Sampling and Analytical Methods

During January 2017 thirty-four water samples were collected from rivers, shallow wells (depth less than 6 meters), and springs (Figure 2).

The pH, electrical conductivity, temperature and redox potential values (Table 2) were measured *in situ* using a multiparameter Hach HQ-40d. Five prewashed polyethylene bottles (125 mL) were used for each water sample. Bottles for cation, trace and PGE analysis were acidified with Suprapur® Nitric acid (1% at 4N). Anion bottles were unacidified. All these bottles were filtered (0.45 µm Millipore). Samples for alkalinity determinations were unacidified and unfiltered. Finally, all samples were stored at 4°C.

Water samples were analyzed at the Andean Geothermal Centre of Excellence (CEGA), Department of Geology (University of Chile) laboratories. Dissolved cations (K, Ca, Na, Mg) were analyzed using a Perkin Elmer Precisely Optima 7300 V Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), while anions (Cl, SO₄, NO₃) were measured using a Thermo Scientific Dionex ICS-2100 Ion Chromatography (IC). Total alkalinity was determined by Volumetric Titration using Giggenbach and Goguel (1989) method and SiO₂ contents were estimated in Laboratory using a Portable Photometer (Hanna HI96705). Finally, the trace element concentration of water samples, including PGEs, were determined using a Thermo Scientific iCAP Q Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). PGE analyzed were Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and also Au, and

the limits of detection of these elements according to the methodology used are 0.8, 0.1, 4, 0.2, 0.1, 0.2 and 1 ng/L, respectively. The original patterns are of VHG Labs, being a pattern per element of 1000 mg/L of each in HCl 20%. In the laboratory, by dilution, a mixture containing all the elements at a concentration of 10 mg/L of each in 20% HCl is prepared. This is the stock solution, from which another solution of lower concentration (200 µg/L) is prepared from which the solutions to perform the calibration curve are prepared (1 to 100 ng/L). Then another solution is used as a control that is prepared from an original standard solution called Nobel Metals in HCl 20% (VHG Labs), which contains 100 mg/L Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Re.

3.2. *Statistical and Geostatistical Approach*

Hierarchical cluster analysis (HCA) and factorial analysis (FA) were performed to identify the principal physicochemical processes affecting the water composition (Cloutier et al., 2008; Daniele et al., 2008; Güler et al., 2002; Negri et al., 2018). Fourteen variables were selected as input: pH, major ions (K, Ca, Mg, SO₄, HCO₃, SiO₂) and trace elements (Al, Cr, Ni, Rb, Sr, Ba, Pd). These variables were selected because they allow to characterize the water chemistry knowing the geology of the study area. These variables set were used in HCA and FA analysis and values below detection limit were replaced by the half of the detection limit value only if do not exceed 20% of the total data (Negri et al., 2018).

Log-transformed values were used to manage a distribution close to normal. Finally, normalization was applied for the fourteen parameters, to ensure that each parameter weighs the same (Davis, 1986).

HCA is a technique often used in hydrogeochemical data classification. The objective is to group the data according to their similarities. Here, the Euclidean distance and the Ward's method was used to define as the best combination to create the most distinctive groups (Cloutier et al. (2008), Güler et al. (2002), Negri et al. (2018)). The result of the HCA is a dendrogram, where water samples are grouped into clusters defined by a phenon line value. Once the clusters are formed and their characteristics are well established, they can be interpreted according to the geological and hydrogeological context.

FA is a data transformation that allows understanding more easily the structure in a multivariate dataset. It is a way to group the original variables in fewer groups, to reduce to independent variables. Only the factors with eigenvalues greater than 1 are considered and generally, they explain near the 80% of database variance. Finally, to maximize the variance and to obtain a more significant distribution of the different variables weights on the factors, it is used a Varimax rotation. The different Factors can be useful to identify hydrogeochemical processes accountable for the variations observed in the data.

ArcMap (ESRI, 2011) software was used to manage all the data obtained previously, and to observe the spatial distribution of elemental concentrations and the factor distribution obtained from the multivariate statistical analysis.

3.3. *Geochemical Simulations*

PRHEEQC (3.3.7) software package (Parkhurst and Appelo, 1999) was used to calculate activities of aqueous species and saturation indexes. Direct and inverse models were performed to reproduce water-rock interactions processes. All calculations used the Lawrence Livermore National Laboratory database (llnl.dat), which is included in the program. Simulations results were compared with data to assess the principal hydrogeochemical processes that best explain the results.

4. **Results**

4.1. *Physico-chemical parameters*

The chemical analyses of the sampled waters are summarized in Table 1. Electrical conductivity is significantly low and ranges from 9.07 (n° 49) to 52.2 (n° 44) $\mu\text{S}/\text{cm}$, while pH and temperature vary between 4.9 and 7.4, and 11.7 to 24.1°C, respectively. The spatial distribution of *in situ* parameters indicate that water samples collected near or in ultramafic rocks outcrops show the highest conductivities ($> 30 \mu\text{S}/\text{cm}$) and pH values higher than 6.9.

4.2. *Major Elements Concentration*

Na, K and Ca concentrations are homogeneous in the study area. Na concentration ranging from 1.11 to 7.1 mg/L, K concentration ranging from 0.13 to 0.74 mg/L, with an exception of 2.02 mg/L for the sample 41 and Ca concentration ranging from 0.27 to 2.74 mg/L. Whereas Mg concentration is greater where ultramafic rocks are present, with values ranging from 1.39 to 11.36 mg/L, unlike the water samples taken in micaschists where the concentrations are lower than 1 mg/L in most of the case.

Cl concentration are similar throughout the study area, ranging from 2.79 to 9 mg/L, without a defined pattern. However, the SO_4 and HCO_3 concentrations are higher in water samples taken in ultramafic rocks. SO_4 concentration ranging from 0.29 to 1.99 mg/L and HCO_3 concentration ranging from 1.26 to 46.87 mg/L. Then the highest concentration of both anions related to ultramafic rocks are greater than 1.1 and 17.2 mg/L, respectively.

SiO_2 concentration ranging from 2.85 to 15.4 mg/L, and the most elevated concentration occur in water samples within ultramafic rocks and are greater than 7.8 mg/L.

Finally, the Durov Diagram in Figure 3 show two water types, Mg- HCO_3 and Na-Cl waters. The diagram also indicates that Mg- HCO_3 waters have the highest TDS and neutral-alkaline pH while Na-Cl type is distinguished by low TDS and acid pH values. Based on *in situ* parameters, the Mg- HCO_3 water samples are spatially associated with ultramafic rocks, whereas the Na-Cl waters are related to micaschists, suggesting a strong mineralogical control.

4.3. *Relevant Trace Elements*

Ni and Cr concentrations are higher in water samples taken in ultramafic rocks. Ni concentration ranging from 0.15 to 52.89 $\mu\text{g/L}$ and Cr concentration ranging from 0.1 to 4.27 $\mu\text{g/L}$. Then the highest concentration of both elements related to ultramafic rocks are greater than 6.2 and 0.86 $\mu\text{g/L}$, respectively.

Al and Ba concentrations are more homogeneous in the study area. Al concentration ranging from 1.9 to 126.4 $\mu\text{g/L}$ and Ba concentration ranging from 1.24 to 12.47 $\mu\text{g/L}$.

Although they do not have a concentration defined pattern, it is important to emphasize that some of the highest concentrations were detected in the shallow wells of the study area.

4.4. *PGE Concentration*

Most of the PGE analyzed had concentrations below the detection limit, with the exception of Pd. Pd concentrations ranging from 4 to 105 ng/L. Their concentration distribution does not have a clear defined pattern, but their two highest values (103 and 105 ng/L) were detected in the shallow wells of the study area and their lowest values are associated with water samples that interact with ultramafic rocks.

5. **Discussion**

5.1. *Water Rock Interaction*

Using HCA three principal groups are identified (Figure 4). The first group (Group 1) is formed by water samples with relatively low EC (<26 $\mu\text{S}/\text{cm}$), Mg and SO_4 concentration. Group 1 samples represents waters that are interacting with micaschists. Samples from the second group (Group 2) have the same low EC values of Group 1 and acidic pH (4.85 to 5.81), with the exception of one sample (number 22, pH=6.16). Several samples from Group 2 show low concentrations of Mg and Ca, and the highest concentrations of Al, Ba and Pd. Group 2 include samples collected from the most acidic wells in the study area. The third group (Group 3) includes samples with pH between 6.91 and 7.41, with the exception of samples 34 and 45, which show lower pH values (6.34 and 6.03, respectively). These water samples are related to ultramafic rocks due to the higher concentration of Mg, SO_4 , HCO_3 , SiO_2 , B, Cr and Ni rocks (Figure 5). Giblin (1994) reports high levels of Ni and Cr in groundwater draining ultramafic rocks, and according to this, the aforementioned elements may be provided from La Cabaña bodies interaction. Furthermore, world's average concentrations of Ni and Cr in river waters are 0.801 and 0.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ respectively (Gaillardet et al., 2014). Our results show highest concentrations of Ni and Cr in Group 3 waters respect to the world's average. Ni concentrations are between 9.57 $\mu\text{g}/\text{L}$ (n°35) to 52.89 $\mu\text{g}/\text{L}$ (n°44) and Cr concentrations are between 0.86 $\mu\text{g}/\text{L}$ (n°45) to 4.27 $\mu\text{g}/\text{L}$ (n°34).

Finally, statistical data analysis allows to better separate the variables behavior which enables to determine nature of the processes affecting water composition.

The numbers of components extracted from the FA was based on the Kaiser criterion and only the component with eigenvalues greater than 1 were considered (Cloutier et al., 2008). Thereby in our analysis three factors were obtained that account for 76.6% of the total dataset variance (Table 3). The first factor (F1) explains 44.7% of the total variance and is characterized by highly positive loadings (>0.80) in Mg, HCO_3 , SiO_2 , Cr, Ni and relatively high for SO_4 (0.65). F1 has been interpreted as ultramafic rocks weathering and this factor can be used to trace these rocks. In fact, the Group 3 samples, which are the ones that interact with ultramafic rocks, have the positive scores in F1 (Figure 6). The hydrogeochemical process affecting these water samples is water-rock interaction, more specifically weathering of mineral phases contained in La Cabaña ultramafic rock like olivine, serpentine, pyroxene, chromite and nickel sulfides (Barra et al., 1998; González-Jiménez et al., 2016). High concentration of Mg, SO_4 , HCO_3 , SiO_2 , Cr and Ni can be tracers of that kind of rocks. The second factor (F2) explains 20.4% of the total variance and is described by highly positive loadings in K, Ca, Rb and Sr. This ionic combination has been interpreted as indicative of silicate weathering and, as shown in Figure 6, F2 affects samples of the three groups, it is a more generalized process in the study area. However, several Group 2 samples has negative values in this factor, indicating that in these waters the identified processes did not represent the main physicochemical processes.

The third factor (F3) explain 11.5% of the total variance and it is characterized by highly positive Al, Ba and Pd loading and additionally this factor has a negative pH loading. This factor has been interpreted as water-soil interaction processes in soils with high content of organic matter (Guibaud et al., 2000). Group 2 samples have positive scores of F3 (Fig.6) indicating that these samples circulate at shallow depth in soils with organic matter. In fact, Group 2 samples are mostly from shallow ($< 6\text{m}$ depth) no piped wells so water can interact with soil.

The samples 33, 39 and 40 belong to Group 1 but have positive values in F1 (Figure 6), which may indicate that they are affected by water-rock interaction process (with ultramafic

rocks). This can be mainly because these samples are located at the edges of the ultramafic bodies (Figure 5) and its Mg concentration is relatively high. They are between the Na-Cl water to Mg-HCO₃ water suggesting that Mg is easy weathered from ultramafic rocks.

The key elements (Mg, HCO₃, SO₄, SiO₂, Cr and Ni) associated with the analyzed waters were determined through HCA and FA. It is important to emphasize that the water chemistry is function of the sampled point type. The shallowness of the water and the high rainfall rates of the study area could explain the low residence time and the scarce interaction with the rocks. In fact, the Gibbs Diagrams (Gibbs, 1970) shows that most of the analyzed water samples are in the field of waters dominated by precipitation (Figure 7). Most of the samples have very low TDS, except Group 3 waters that are plotted between Precipitation and Rock Dominance fields. Natural waters integrate the chemistry of all of the rocks that interact with, and their major and trace element concentrations are directly related with the geology (Giblin, 1994) as is the case of Group 3 samples. In this case the water-rock interaction processes have been moderate due to short residence time of the samples. Therefore, the water-rock interaction is the main hydrogeochemical process for Group 3 waters.

Figure 8 shows different binary diagrams where the ratio between key elements (Mg, HCO₃, SO₄, SiO₂, Cr, Ni) and Cl are plotted versus HCO₃. These graphs show a clear trend, where the Group 3 samples differ from other groups. In fact, the showed ratios are always greater in Group 3 samples. Data indicate that as the concentration of HCO₃ increases, the ratio of Mg/Cl, HCO₃/Cl, SO₄/Cl, SiO₂/Cl, Cr/Cl and Ni/Cl also increased suggesting that considered elements could have a common origin, which could be the weathering of ultramafic rocks. Because these rocks are formed by minerals that contain the aforementioned elements, that can be incorporated into the waters that circulate through them, like olivine, serpentine, pyroxene, chromite and nickel sulfides.

5.2. *Geochemical Simulations*

PHREEQC 3.3.7 (Parkhurst and Appelo, 1999) was used to simulate, reproduce and corroborate the main physicochemical processes identifies paying special attention to Group

3 samples (n° 34, 35, 36, 41, 44, 45). The saturation indexes (SI) calculated for ultramafic rocks primary mineral phases (forsterite, chrysotile, diopside, magnesite and talc) are negative while SI of secondary mineral like clays (beidellite, illite or montmorillonite) are positive (Table 3). These results are related to the processes that occur in the study area, because they are ultramafic rocks that are in contact and interacting with surface waters, and the rocks are weathered to form secondary minerals. Also, in the study area there is abundant rainfall, that encourages this interaction leading to the supergene alteration of ultramafic rocks, promoting the soils formation that could contain these secondary minerals (Rivera et al., 2018).

Several water-rock interaction simulations were performed to reproduce the hydrogeochemistry of Group 3 samples. Sample n°43 has been considered as representative of water recharge chemistry. So, it was used as initial solution reacting (dissolve or precipitate) with representative ultramafic rocks minerals, such forsterite, antigorite, chrysotile, diopside, talc, magnesite, beidellite, saponite, illite and montmorillonite. Simulations (direct and inverse models) consider water-rock interactions using minimum mineral phases to reproduce the Group 3 water compositions and different combinations of the aforementioned minerals explain Group 3 samples chemistry. The Figure 9 shows ionic composition of samples and the simulations results. Simulations confirm that Group 3 main physicochemical process the interaction with La Cabaña ultramafic rocks. Clearly the modeled waters follow the same trend as the sampled waters with respect to the concentrations of the major elements. It should be noted that the average errors associated with the concentrations modeled according to the measured concentrations reach up to 30% for Na, K, Ca, Mg and Cl (respectively 16%, 24%, 5%, 7% and 27%). A 30% error may be allowed in these cases, because they are samples with very low electrical conductivities (lower than 52.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$), so the elements concentrations are very low, and modeling becomes more complex. On the contrary, the errors associated with HCO_3 and SO_4 are very high, around 75%. This would be explained because in the case of the HCO_3 provenance there can be several sources, so it is not possible to model it only by the interaction with ultramafic rocks. In the case of SO_4 , this may be related to the fact that the minerals used for the simulations do not contain it. Sulfur is present in the nickel sulfides, but when nickel sulfides

were included in the simulations, there is no change in the results because the Ni concentrations are very low ($\mu\text{g/L}$).

Despite this, these results support that interaction with ultramafic rocks minerals could explain the geochemical composition and key elements enrichment in these waters. This process has been assessed in very low salinity waters with short residence time thus it is possible to characterize the water rock interaction with ultramafic rock also in complicate environmental settings.

5.3. *Spatial distribution of FA*

Multivariate statistical analysis and geochemical simulations allowed us to determine that Group 3 waters chemistry can be explained by water-rock interaction with ultramafic rocks. To better understand and spatially constrain the hydrogeochemical processes in the study area, an Ordinary Kriging interpolation was performed using the FA results (Daniele et al., 2008). Results (Fig. 10A) confirm that high F1 values are nearby the ultramafic bodies, confirming that high concentrations of Mg, HCO_3 , SO_4 , SiO_2 , Cr and Ni are associated to La Cabaña ultramafic rocks. The F1 spatial distribution indicate that analyzed water are in contact with ultramafic rocks in the area where they have been identified. Moreover, there are no waters with chemical characteristics of the Group 3 in areas where ultramafic rocks have not been previously mapped. These waters may incorporate mayor and trace elements (Mg, HCO_3 , SO_4 , SiO_2 , Cr and Ni) which are pathfinders to characterize ultramafic rocks. The F2 interpolation (Fig. 10B) shows that the geochemical process represented by it has a bigger extension not spatially related to peridotitic bodies. It seems that silicate weathering is a common process in most of the studied samples. In fact, silicates are the rock-forming minerals and undoubtedly the most present minerals in the study area. The F3 high positive values (Fig. 10C) are associated to the well's location. This is consistent with the results because this factor corresponds to the water-soil interaction, and this interaction is more important and occurs mainly in the wells of the sector.

6. **Conclusions**

La Cabaña bodies are the largest peridotitic outcrops known in Chile and it is located in the southern Chile where there is abundant water that circulates through these rocks. The objective of this work was to characterize these waters and describe them, to provide new information about this interaction in Chile, because there are no previous studies that describe it. To reach the objective of this study, hydrogeochemical characterization was used to describe properly the water that interact with ultramafic rocks, more specifically, major, minor, trace elements and PGE concentrations were analyzed and interpreted using statistical, geostatistical and geochemical simulations.

The results show that element geochemistry can be used to determine the main hydrogeochemical processes in the area and allow to differentiate the processes between waters and ultramafic rocks. Moreover, the used methodology has allowed to assess even in area with low chemical concentration and randomly distributed sampled points where a dense forest cover and high precipitations are presents. The main hydrogeochemical process is the water-rock interaction and three water group have been defined using statistical and classical hydrogeological tools. Group 1 gather samples with low EC, Mg and SO₄, relatively neutral pH and represents waters that are interacting with micaschists. Group 2 samples have low EC, acid pH, low concentrations of Mg and Ca and the highest concentrations of Al, Ba and Pd. Group 2 includes samples collected from sub-surficial wells in the study area. Finally, Group 3 samples show neutral-alkaline pH and higher EC. These samples have been related to ultramafic rocks due to the highest concentrations of Mg, SO₄, HCO₃, SiO₂, Cr and Ni, which are typically contained in those rocks.

Three factors were defined using factorial analysis. The distribution of the variables in the factors corroborates the results and points to the same processes allowing to differentiate them more specifically. F1 has been interpreted as representative of water-rock interaction with ultramafic rocks. Considering its spatial distribution, it specifically represents the interaction with mineral phases contained in La Cabaña ultramafic rock like olivine, serpentine, pyroxene, chromite and nickel sulfides and identified by other authors. F2 has been interpreted as indicative of silicates weathering and as shown by its spatial distribution it is a general process in the study area. While F3 has been interpreted as representative of water-soil interaction processes where the organic matter could be an important soil fraction.

And this process happens mainly in the Group 2 waters, where they have direct contact with the soils.

The interactions of water with mineral phases contained in La Cabaña ultramafic rock control the water chemistry. Even in not favorable geological setting as La Cabaña where precipitations are intense, and water are not high mineralized we have detected that it is possible use the hydrogeochemistry to differentiate the water-rock interaction processes helpful to characterize this kind of waters. Through the waters' geochemistry, we were able to differentiate the waters interacting with La Cabaña ultramafic rocks. Its distinctive features are their Mg-HCO₃ nature with greater EC values (29.7 to 52.2 μS/cm), neutral-alkaline pH (6.0 to 7.4) and higher concentrations of Mg, SO₄, HCO₃, SiO₂, Cr and Ni. Furthermore, hydrogeochemical modelling of Group 3 waters allows a better characterization of the main processes affecting waters in the study zone. The simulations results support that interaction with ultramafic rocks minerals could explain the geochemical composition and key elements enrichment in these waters.

Some of the analyzed waters are used for human consumption at La Cabaña area, therefore it is interesting to compare the values of potentially toxic elements of these waters with national and international standards, like Ni and Cr. Furthermore, the limit values of national and international rules of Ni and Cr in waters used for human consumption are 70 μg/L (WHO, 2011) and 50 μg/L (INN; 2005) respectively. Our results show Ni concentrations are between 0.15 to 52.89 μg/L and Cr concentrations are between 0.1 to 4.27 μg/L. Finally, these harmful elements for human health (Cr and Ni) are below the limit values of national and international rules. Therefore, no pollution has been detected in the study area and all waters are acceptable for human consumption.

This combination of tools appears to be a solid approach to characterize the interaction between water and ultramafic rocks using hydrogeochemistry, even in adverse conditions. In fact, water chemistry has allowed to delimit ultramafic rocks at La Cabaña area and thus could be used in other similar environments. In addition, as this type of water was properly characterized, the water chemistry could be used in similar environments to explore ultramafic rocks.

Acknowledgments

The authors acknowledge the Millennium Science Initiative (MSI) NC130065 “Millennium Nucleus for Metal Tracing Along Subduction” for funding this project, including the M.Sc. scholarship of A. Genot.

References

- Aguirre, L., Hervé, F., and Godoy, E., 1972. Distribution of metamorphic facies in Chile, an outline. *Kristalinikum*, v. 9, p. 7–19.
- Alfaro, G., 1980. Antecedentes preliminares sobre la composición y génesis de las cromitas de La Cabaña (Cautín). *Rev. Geológica Chile* 11, 29–41.
- Armienta, M.A., Rodríguez, R., Ceniceros, N., Juárez, F., Cruz, O., 1996. Distribution, origin and fate of chromium in soils in Guanajuato, Mexico. *Environ. Pollut.* 91, 391–397. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00040-2](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00040-2)
- Ball, J.W., Izbicki, J.A., 2004. Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California. *Appl. Geochemistry* 19, 1123–1135. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.011>
- Barra, F., Gervilla, F., Hernández, E., Reich, M., Padrón-Navarta, J.A., González-Jiménez, J.M., 2014. Alteration patterns of chromian spinels from La Cabaña peridotite, south-central Chile. *Mineral. Petrol.* 108, 819–836. <https://doi.org/10.1007/s00710-014-0335-5>
- Barra, F., Rabbia, O.M., Alfaro, G., Miller, H., Höfer, C., Kraus, S., 1998. Serpentinitas y cromititas de La Cabaña, Cordillera de la Costa, Chile central. *Rev. Geológica Chile* 25, 29–44. <https://doi.org/10.4067/S0716-02081998000100003>
- Bruni, J., Canepa, M., Chiodini, G., Cioni, R., Cipolli, F., Longinelli, A., Marini, L., Ottonello, G., Vetuschi, M., 2002. Irreversible water – rock mass transfer accompanying the generation of the neutral, Mg – HCO₃ and high-pH, Ca – OH spring waters of the Genova province, Italy. *Appl. Geochemistry* 17, 455–474. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00113-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00113-5)
- Cipolli, F., Gambardella, B., Marini, L., Ottonello, G., Zuccolini, M.V., 2004. Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO₂ sequestration in serpentinite aquifers. *Appl. Geochemistry* 19, 787–802. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.007>

- Cloutier, V., Lefebvre, R., Savard, M.M., Therrien, R., 2004. Groundwater Origin and Geochemical Processes in the Basses-Laurentides Sedimentary Rock Aquifer System, St. Lawrence Lowlands, Québec, Canada, in: Canadian Geotechnical Conference. pp. 18–25.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.02.015>
- 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. [https://doi.org/10.1579/0044-7447\(2008\)37](https://doi.org/10.1579/0044-7447(2008)37)
- Davis, J.C., 1986. *Statistics and data analysis in Geology*. J. Wiley.
- ESRI, 2011. *ArcGIS Desktop: Release 10*. Environmental Systems Research Institute, Redlands, CA.
- Fantoni, D., Brozzo, G., Canepa, M., Cipolli, F., Marini, L., Ottonello, G., Vetuschini Zuccolini, M., 2002. Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environ. Geol.* 42, 871–882. <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0605-0>
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2014. Trace elements in river waters, Surface and Ground Water, Weathering, and Soils: *Treatise on Geochemistry Vol. 5*. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05165-3>
- Gibbs, R.J., 1970. Mechanisms Controlling World Water Chemistry. *Science* (80-). 170, 1088–1090. <https://doi.org/10.1126/science.170.3962.1088>
- Giblin, A., 1994. Natural waters as sample media in drainage geochemistry, in: *Handbook of Exploration Geochemistry*. pp. 269–303.
- Giggenbach, W.F., Goguel, R.L., 1989. *Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges*, 4th ed. ed. Chemistry Division Dept. of Scientific and Industrial Research, Petone N.Z.
- Glodny, J., Echtler, H., Collao, S., Ardiles, M., Burón, P., Figueroa, O., 2008. Differential Late Paleozoic active margin evolution in South-Central Chile (37°S-40°S) - the Lanahue Fault Zone. *J. South Am. Earth Sci.* 26, 397–411. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2008.06.001>
- Glodny, J., Lohrmann, J., Echtler, H., Gräfe, K., Seifert, W., Collao, S., Figueroa, O., 2005.

Internal dynamics of a paleoaccretionary wedge: insights from combined isotope tectonochronology and sandbox modelling of the South-Central Chilean forearc. *Earth Planet. Sci. Lett.* 231, 23–39. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.12.014>

González-Bonorino, F., Aguirre, L., 1970. Metamorphic facies series of the crystalline basement of Chile. *Geol. Rundschau* 59, 979–994. <https://doi.org/10.1007/BF02042280>

González-Jiménez, J.M., Barra, F., Garrido, L.N.F., Reich, M., Satsukawa, T., Romero, R., Salazar, E., Colás, V., Orellana, F., Rabbia, O., Plissart, G., Morata, D., 2016. A secondary precious and base metal mineralization in chromitites linked to the development of a Paleozoic accretionary complex in Central Chile. *Ore Geol. Rev.* 78, 14–40. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.02.017>

González-Jiménez, J.M., Barra, F., Walker, R.J., Reich, M., Gervilla, F., 2014. Geodynamic implications of ophiolitic chromitites in the La Cabaña ultramafic bodies, Central Chile. *Int. Geol. Rev.* 56, 1466–1483. <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.947334>

Guibaud, G., Gauthier, C., Ayele, J., 2000. Role of natural organic matter in the mobility of aluminium ions in rivers in the Limousin region (France). *Agronomie* 20, 577–590. <https://doi.org/10.1051/agro:2000152>

Güler, C., Thyne, G.D., McCray, J.E., Turner, A.K., 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeol. J.* 10, 455–474. <https://doi.org/10.1007/s10040-002-0196-6>

Hattori, K.H., Cameron, E.M., 2004. Using the High Mobility of Palladium in Surface Media in Exploration for Platinum Group Element Deposits: Evidence from the Lac des Îles Region, Northwestern Ontario. *Econ. Geol.* 99, 157–171. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.99.1.157>

Hervé, F. 1974. Petrology of the crystalline basement of Nahuelbuta Mountains, South-Central Chile. [Ph.D. Thesis]: Hokkaido, Hokkaido University.

Hervé, F., 1988. Late Paleozoic subduction and accretion in Southern Chile. *Episodes*, 11(3), 183-188.

Hervé, F., Calderón, M., Fanning, C.M., Pankhurst, R.J., Godoy, E., 2013. Provenance variations in the Late Paleozoic accretionary complex of central Chile as indicated by detrital zircons. *Gondwana Res.* 23, 1122–1135. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2012.06.016>

Höfer, C., Kraus, S., Miller, H., Alfaro, G., Barra, F., 2001. Chromite-bearing serpentinite bodies within an arc-backarc metamorphic complex near La Cabaña, south Chilean

- Coastal Cordillera. *J. South Am. Earth Sci.* 14, 113–126. [https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(01\)00011-6](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(01)00011-6)
- INN, Instituto Nacional de Normalización, 2005. Norma Chilena Oficial N.Ch.409/1 Agua Potable - Parte 1 - Requisitos. Santiago.
- Leybourne, M.I., Cameron, E.M., 2015. Groundwater in geochemical exploration. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 10, 99–118. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-222>
- Leybourne, M.I., Cameron, E.M., 2008. Source, transport, and fate of rhenium, selenium, molybdenum, arsenic, and copper in groundwater associated with porphyry-Cu deposits, Atacama Desert, Chile. *Chemical Geology* 247, 208-228.
- Marques, J.M., Carreira, P.M., Carvalho, M.R., Matias, M.J., Goff, F.E., Basto, M.J., Graça, R.C., Aires-Barros, L., Rocha, L., 2008. Origins of high pH mineral waters from ultramafic rocks, Central Portugal. *Appl. Geochemistry* 23, 3278–3289. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.06.029>
- Miyashiro, A., 1961. Evolution of metamorphic belts. *J. Petrol.* 2, 277–311.
- Negri, A., Daniele, L., Aravena, D., Muñoz, M., Delgado, A., Morata, D., 2018. Decoding fjord water contribution and geochemical processes in the Aysen thermal springs (Southern Patagonia, Chile). *J. Geochemical Explor.* 185, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.10.026>
- Oliver, M. A., Webster, R., 1990. Kriging: a method of interpolation for geographical information systems. *International Journal of Geographical Information Systems.* 4:3, 313-332. <http://dx.doi.org/10.1080/02693799008941549>
- Parkhurst, B.D.L., Appelo, C. a J., 1999. User's Guide To PHREEQC (version 2) — a Computer Program for Speciation, and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 99-4259. <https://doi.org/Rep. 99-4259>
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R., Dutter, R., 2008. *Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics.*
- Rivera, J., Reich, M., Schoenberg, R., González-Jiménez, J.M., Barra, F., Aiglsperger, T., Proenza, J., Carretier, S., 2018. Platinum-group element and gold enrichment in soils monitored by chromium stable isotopes during weathering of ultramafic rocks. *Chemical Geology.* <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.09.008>
- Robles-Camacho, J., Armienta, M., 2000. Natural chromium contamination of groundwater at León Valley, México. *J. Geochemical Explor.* 68, 167–181.

[https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(99\)00083-7](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(99)00083-7)

Vardaki, C., Kelepertsis, A., 1999. Environmental impact of heavy metals (Fe, Ni, Cr, Co) in soils waters and plants of triada in Euboea from ultrabasic rocks and nickeliferous mineralisation. *Environ. Geochem. Health* 21, 211–226.
<https://doi.org/10.1023/A:1006648428381>

WHO (World Health Organization), 2011. *Guidelines for Drinking Water Quality*. Fourth Edition. Ginebra, Suiza.

Wilner, A.P., 2005. Pressure-temperature evolution of a Late Palaeozoic paired metamorphic belt in North-Central Chile (34°-35°30'S). *J. Petrol.* 46, 1805–1833.
<https://doi.org/10.1093/petrology/egi035>

Zaporozec, A., 1972. Graphical interpretation of water-quality data. *Ground Water* 10, 32–43.

Figures

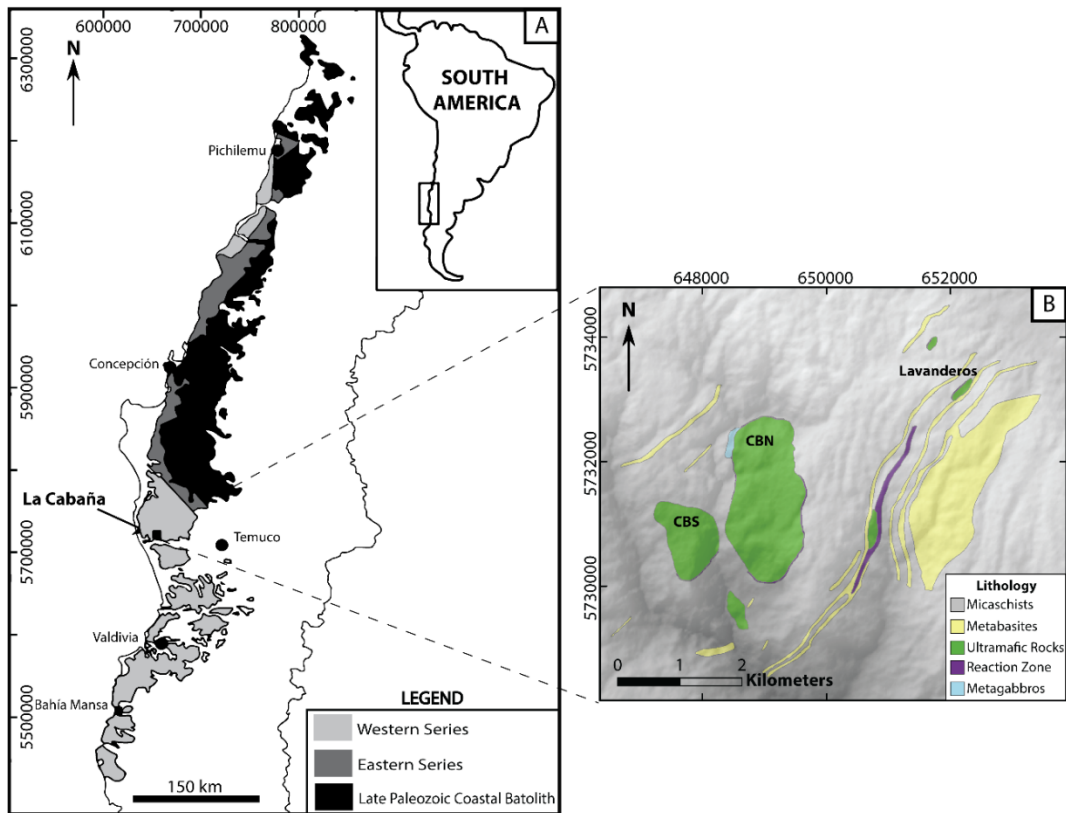


Figure 1: A) Location and simplified geology of the Late Paleozoic Accretionary Complex of the Coastal Range of south-central Chile, showing the location of La Cabaña (modified from Barra et al., 2014). (B) Simplified geological map of the La Cabaña area, taken from González-Jiménez et al., 2016.

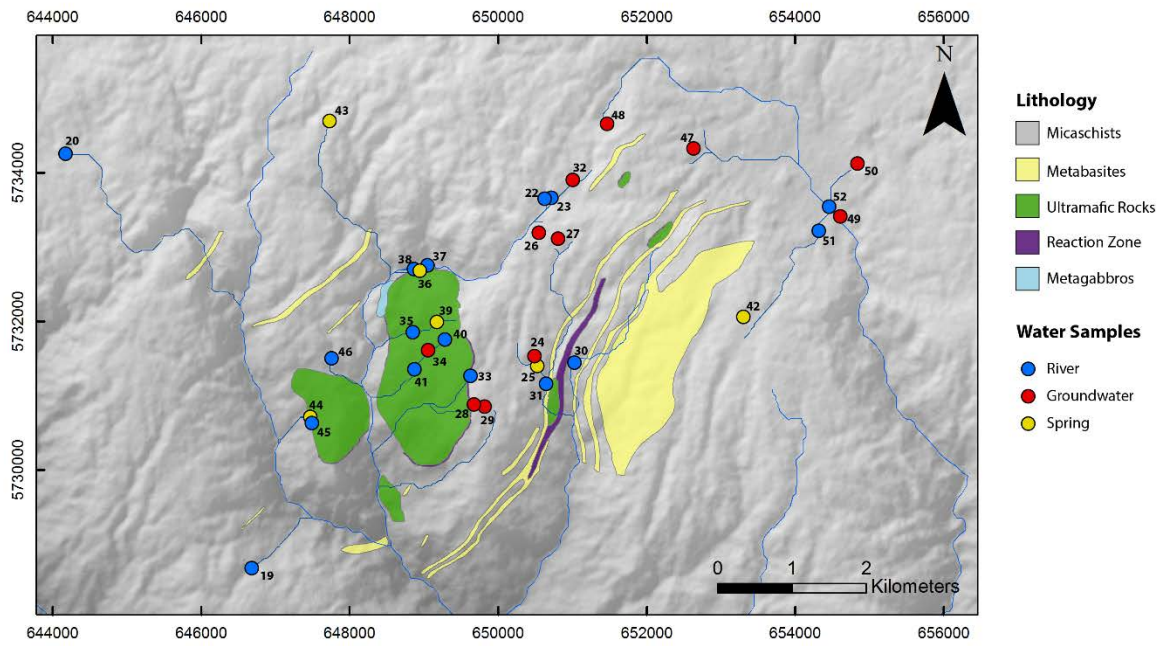


Figure 2: Sample locations, drainage network and ultramafic rock outcrops. Modified from González-Jiménez et al. (2016).

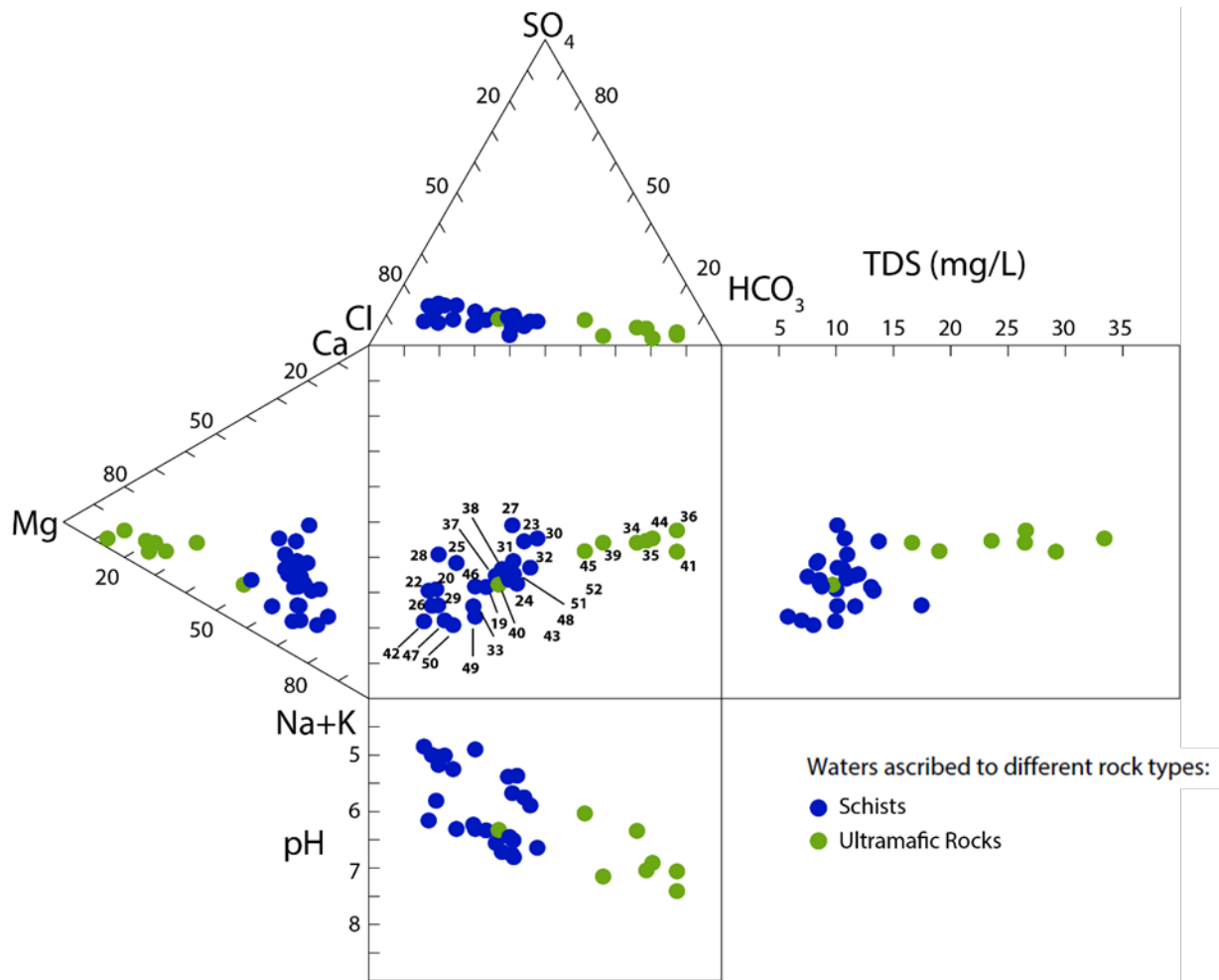


Figure 3: Durov Diagram showing general chemical features of water in the study area (% of mEq/L).

Table 1: Chemical composition of water samples, CE in $\mu\text{S/cm}$ and T in $^{\circ}\text{C}$.

ID	CE	T	pH	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO4	NO3	HCO3	SiO2	B	Al	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Rb	Sr	Ba	Pd
				mg/L								$\mu\text{g/L}$											
19	20.4	12.6	6.3	3.9	0.46	1.25	0.96	5.96	1.07	0.4	4.77	6.6	4.62	7.6	0.2	9.21	0.05	0.15	23.7	0.577	7.834	2.69	10
20	15.68	12.6	5.8	2.88	0.2	0.98	0.42	4.43	0.98	<0.10	1.32	3.3	2.83	32	0.13	17.77	0.26	0.26	12.3	0.174	3.746	1.93	9
22	20.75	14.1	6.2	2.57	0.28	0.84	0.45	4.24	0.97	0.92	<1	3.5	2.97	21.8	0.1	8.42	0.09	0.31	40.5	0.368	4.869	2.87	7
23	21.4	15.5	5.8	2.64	0.22	1.8	0.8	4.2	0.68	0.38	5.59	4.7	2.95	21	0.28	22.06	0.17	0.4	18.4	0.426	5.592	2.54	8
24	13.39	11.7	5.4	3.34	0.19	1.16	0.68	4.77	0.91	0.25	5.79	4.85	3.61	16.7	0.71	4.13	0.09	0.58	56.8	0.319	5.847	3.6	14
25	12.95	13.6	6.3	2.64	0.28	1.34	0.58	4.13	1.07	0.84	1.89	4	3.51	22.9	0.22	2.96	0.03	0.31	14.5	0.331	5.021	2.42	8
26	15.81	12.8	5.0	2.43	0.28	0.54	0.5	3.68	0.76	2.69	<1	3.05	3.56	38.8	0.31	14.2	0.3	0.57	26.5	0.652	5.363	5.4	103
27	15.81	14.1	5.7	2.64	0.65	2.51	0.76	4.21	1.02	0.89	4.78	4.35	4.29	38.7	0.41	29.15	0.13	0.41	42.2	1.04	12.608	2.66	105
28	17.11	12.3	5.2	2.8	0.26	1.53	0.94	4.66	1.17	3.23	1.41	3.85	4.23	19.8	0.42	5.49	0.17	0.78	19.2	0.489	6.092	5.49	12
29	27.3	13.5	5.0	4.46	0.35	0.97	0.93	6.63	0.87	6.09	2.36	4.4	3.77	21.7	0.31	18.22	0.4	0.67	20.6	0.798	7.242	9.59	11
30	16.8	13.8	6.6	2.99	0.18	2.07	1.2	4.74	1.04	1.05	7.42	7.25	3.67	11.1	0.33	11.25	0.09	0.34	15.3	0.348	7.802	1.95	<4
31	13.19	14.3	6.5	3.34	0.34	1.7	0.89	4.14	0.94	0.9	4.75	5.2	3.51	8.3	0.38	7.42	0.07	0.4	33.4	0.387	6.015	2.61	6
32	15.86	11.9	5.9	2.74	0.28	1.21	0.83	4.35	0.92	0.73	6.24	6.15	2.82	5.9	0.34	4.69	0.04	0.51	9.4	0.452	6.229	1.55	<4
33	18.2	11.9	6.2	3.55	0.33	0.58	1.08	5.77	0.77	0.51	3.89	5.7	3.74	18.4	0.36	13.77	0.16	3.05	12.2	0.383	5.256	3.44	11
34	41.4	13.2	6.3	3.18	0.58	1.36	6.26	4.82	1.81	3.11	28.77	9.7	5.22	3.5	4.27	17.55	0.31	17.72	50.1	0.705	7.998	4.29	7
35	36.8	15.4	7.0	2.97	0.65	1.27	6.85	4.3	1.72	0.68	30.37	7.8	4.49	10.2	1.94	16.84	0.3	9.57	20.2	0.357	6.33	1.58	7
36	41.5	15.7	7.4	2.36	0.51	1.42	9.07	2.93	1.22	1.27	39.49	10.2	4.98	6.5	1.54	1.69	0.06	12.26	38.6	0.422	5.494	1.84	<4
37	18.07	13.8	6.6	3.31	0.43	1.35	0.79	4.15	0.94	0.55	3.75	5	1.91	9.3	0.15	2.2	0.03	0.44	18.6	0.256	3.084	1.36	8
38	16.53	15.9	6.7	2.98	0.28	1.27	0.92	4.14	0.88	0.43	4.11	4.1	2.61	14	0.23	2.83	0.04	0.7	16	0.373	4.314	1.77	5
39	26	19.6	7.2	3.27	0.31	1.74	3.71	4.94	0.63	0.13	17.2	5.15	4.57	26.1	0.89	69.41	1.13	10.45	37.9	0.532	9.245	3.28	5
40	15.17	15.9	6.3	2.88	0.26	0.66	1.39	3.87	0.77	0.32	3.68	4.45	3.56	20.1	0.4	55.82	1.04	6.2	23.7	0.183	5.1	2.85	8
41	45.6	16.2	7.1	3.78	2.02	1.09	8.48	2.95	1.65	0.51	41.04	8.8	4.8	9.2	1.25	6.18	0.1	12.71	20.4	2.024	8.937	4.24	7
42	15.51	13.1	4.9	2.97	0.21	0.39	0.62	5.04	0.66	1.21	1.26	3.6	3.07	126.4	0.39	10.26	0.35	0.5	21.8	0.371	4.183	5.51	27
43	13.38	21.4	6.5	2.02	0.27	0.58	0.94	3.67	0.29	<0.10	4.13	3.25	2.96	8.7	0.21	105.45	1.1	0.41	36.7	0.587	5.092	1.41	<4
44	52.2	19.2	6.9	2.81	0.3	0.56	11.36	6.29	1.1	1.25	46.87	15.4	5.22	2.2	2.15	7.45	0.12	52.89	45.9	0.22	3.285	2.76	5
45	29.7	16.2	6.0	3.09	0.15	0.93	4.47	6.05	1.99	0.17	17.2	8	2.72	3.9	0.86	12.55	0.39	11.76	6.7	0.137	3.177	1.69	4
46	13.63	17.4	6.3	2.85	0.38	0.95	0.66	3.89	0.57	1.26	2.68	4.15	3.46	3.5	0.19	30.3	0.24	0.33	11.9	0.525	5.574	3.85	<4
47	10.95	16.2	5.0	1.77	0.23	0.27	0.34	2.79	0.69	0.94	<1	3.05	3.11	38.5	0.21	18.51	0.12	0.44	41.5	0.368	3.659	3.56	<4
48	11.77	15.9	5.4	1.11	0.16	0.45	0.26	2.91	0.65	0.79	3.13	4.95	1.66	1.9	0.37	2.92	0.07	0.29	12	0.171	2.285	1.24	7
49	9.07	17.6	4.9	1.92	0.13	0.41	0.2	2.79	0.65	<0.10	1.84	2.85	1.07	105.2	0.29	2.14	0.11	0.3	15	0.14	1.434	1.37	8
50	12.5	16.3	5.3	2.68	0.14	0.42	0.35	4.21	0.67	<0.10	1.99	3.7	2.16	17.6	0.24	23.25	0.21	0.52	36	0.277	3.047	1.61	6
51	15.46	24.1	6.8	2.15	0.23	0.85	0.57	4.38	0.63	0.17	5.01	4.9	3.38	5.2	0.21	15.64	0.12	0.34	14.4	0.334	5.615	2.47	8
52	18.7	22.7	6.8	2.89	0.24	1.12	0.82	4.55	1.11	0.22	5.23	4.85	3.25	4.8	0.14	16.4	0.1	0.32	11.6	0.415	5.617	2.49	6

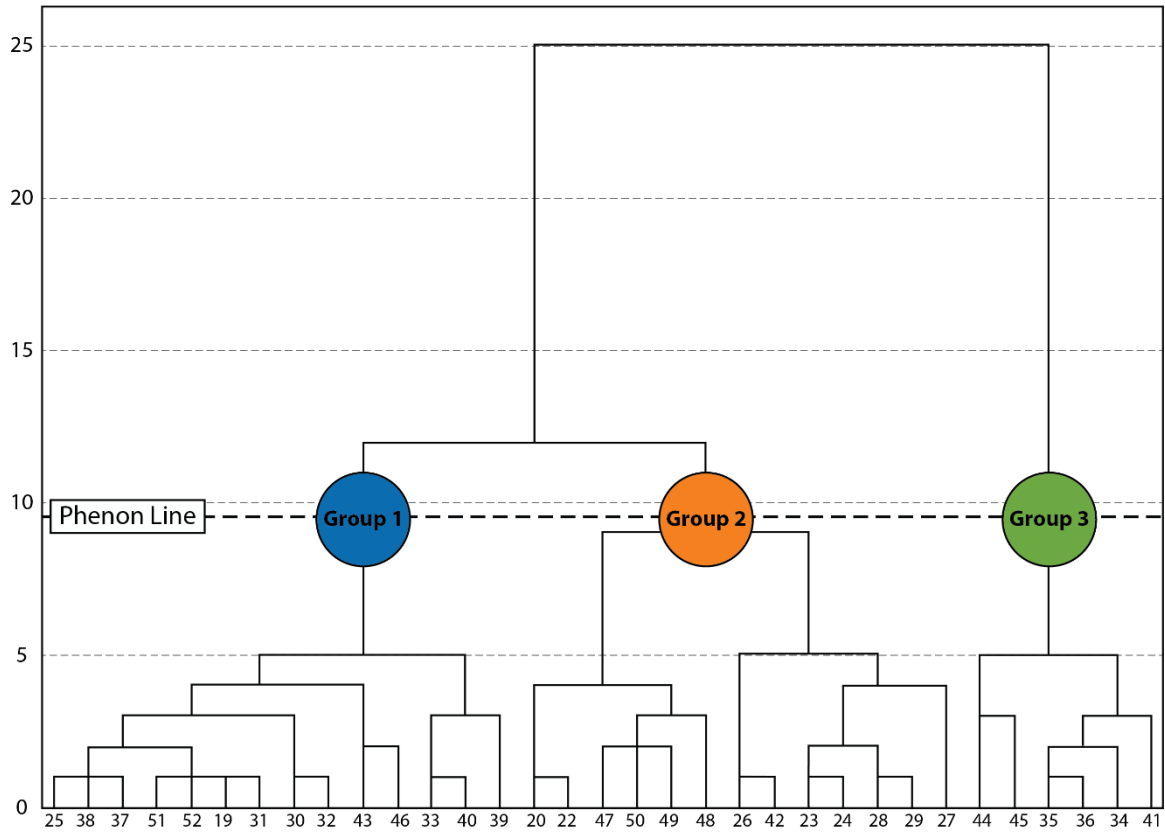


Figure 4: Dendrogram from the HCA for water samples.

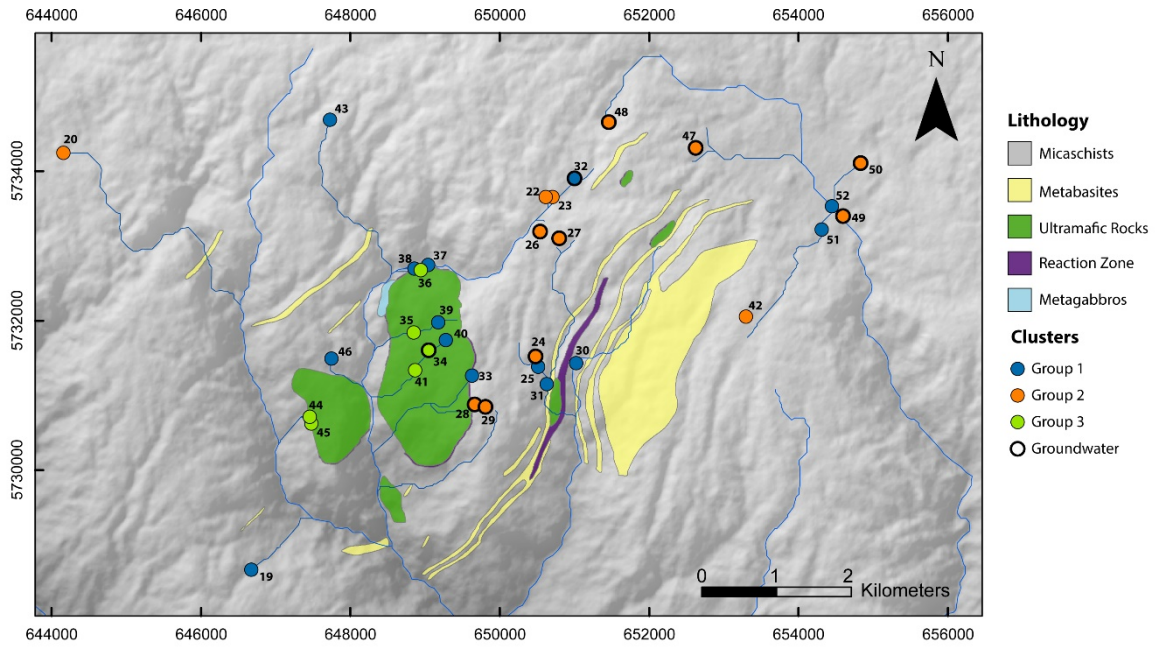


Figure 5: Spatial distribution of samples groups in the study area. Modified from. González-Jiménez et al. (2016).

Table 2: Factorial Analysis after Varimax rotation. Bold numbers are the elements that saturate the factor.

	F1	F2	F3
pH	0.40	0.43	-0.68
K	0.43	0.73	0.06
Ca	0.10	0.75	-0.28
Mg	0.90	0.30	-0.20
HCO ₃	0.80	0.26	-0.44
SO ₄	0.65	0.22	-0.01
SiO ₂	0.84	0.20	-0.38
Al	-0.37	-0.10	0.68
Cr	0.93	0.06	0.05
Ni	0.94	-0.01	-0.04
Rb	0.08	0.84	0.31
Sr	0.14	0.92	0.13
Ba	0.13	0.34	0.75
Pd	-0.07	0.14	0.75
Variance (%)	44.7	20.4	11.5

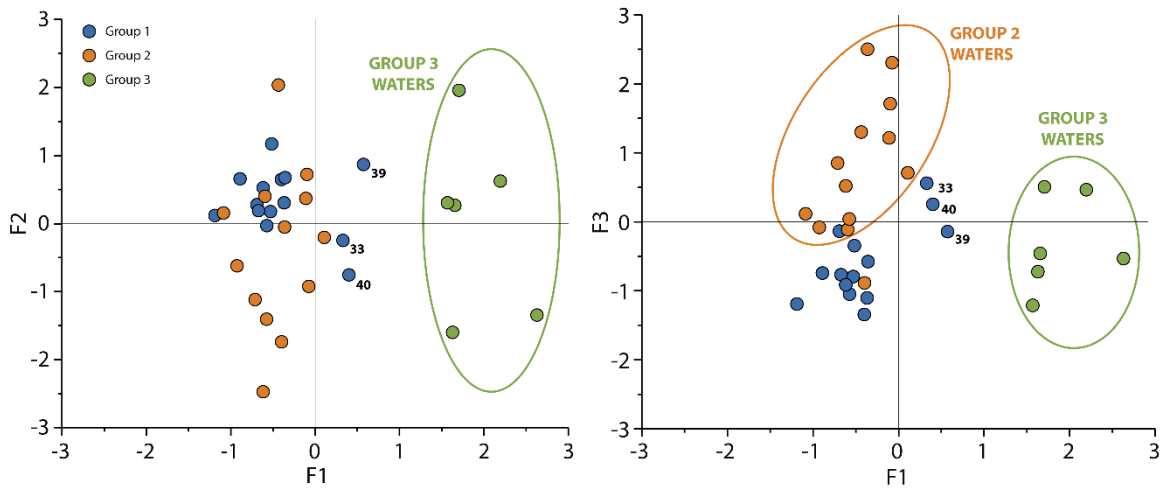


Figure 6: Plot of factorial score with HCA groups.

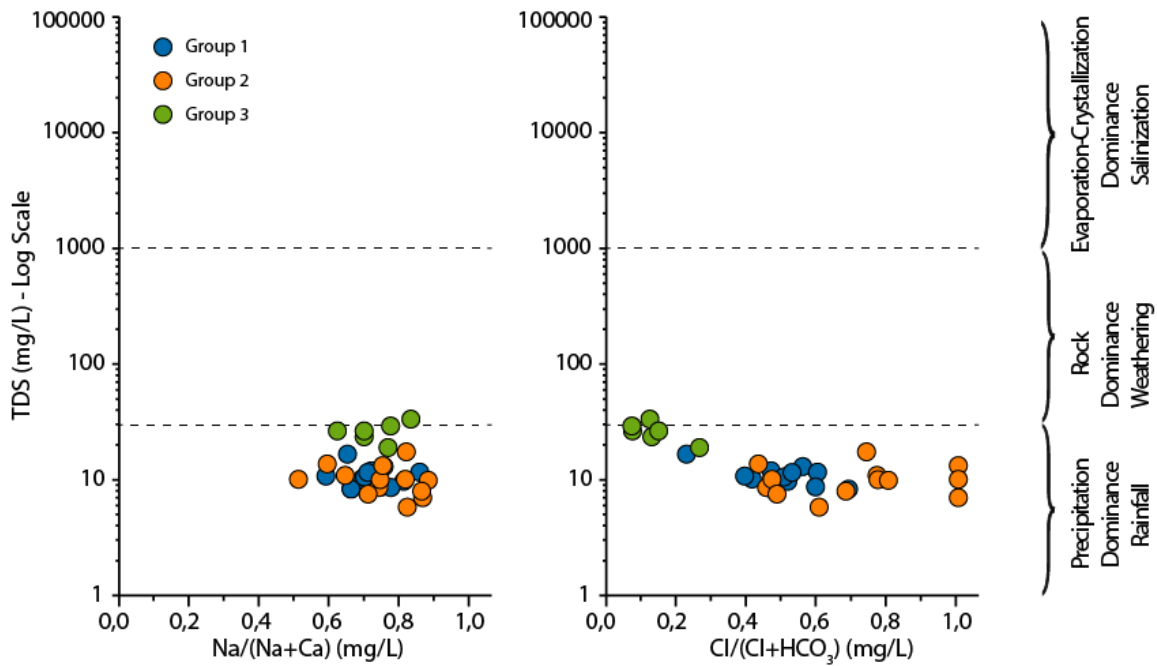


Figure 7: Gibbs Diagrams of analysed water samples.

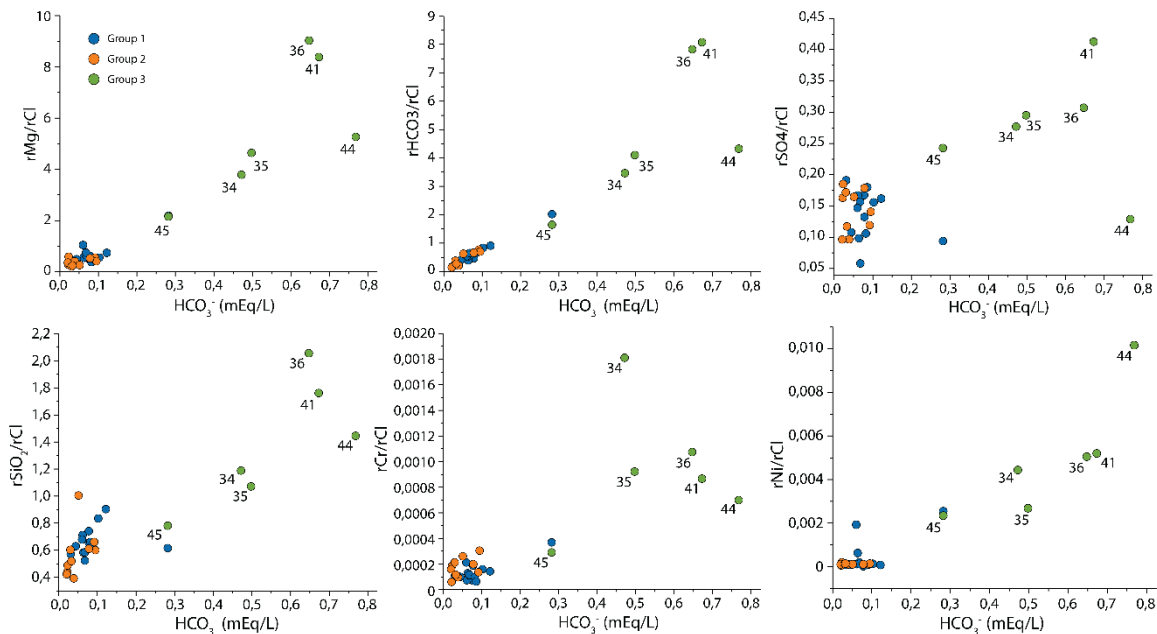


Figure 8: Keys Elements ratios for Ultramafic Rocks plot versus HCO₃.

Table 3: Saturation Index (SI) of Group 3 water regarding minerals presents in ultramafic rocks using in geochemical simulations.

ID	34	35	36	41	44	45
Chrysotile	-13.10	-8.67	-5.83	-8.08	-7.73	-15.13
Diopside	-12.24	-9.44	-7.55	-9.18	-9.23	-13.69
Forsterite	-15.03	-11.96	-10.09	-11.55	-11.29	-16.24
Magnesite	-3.26	-2.43	-1.83	-2.17	-2.06	-3.84
Talc	-10.11	-5.97	-2.92	-5.31	-4.62	-12.44
Beidellite-K	4.07	4.45	3.81	4.55	3.44	2.88
Beidellite-Mg	4.72	5.11	4.52	5.07	4.27	3.73
Illite	3.20	4.19	3.83	4.46	3.06	1.65
Montmorillonite-Mg	3.36	4.03	4.09	4.11	3.77	2.22
Saponite-Mg	-9.58	-5.05	-2.04	-4.40	-3.97	-12.01

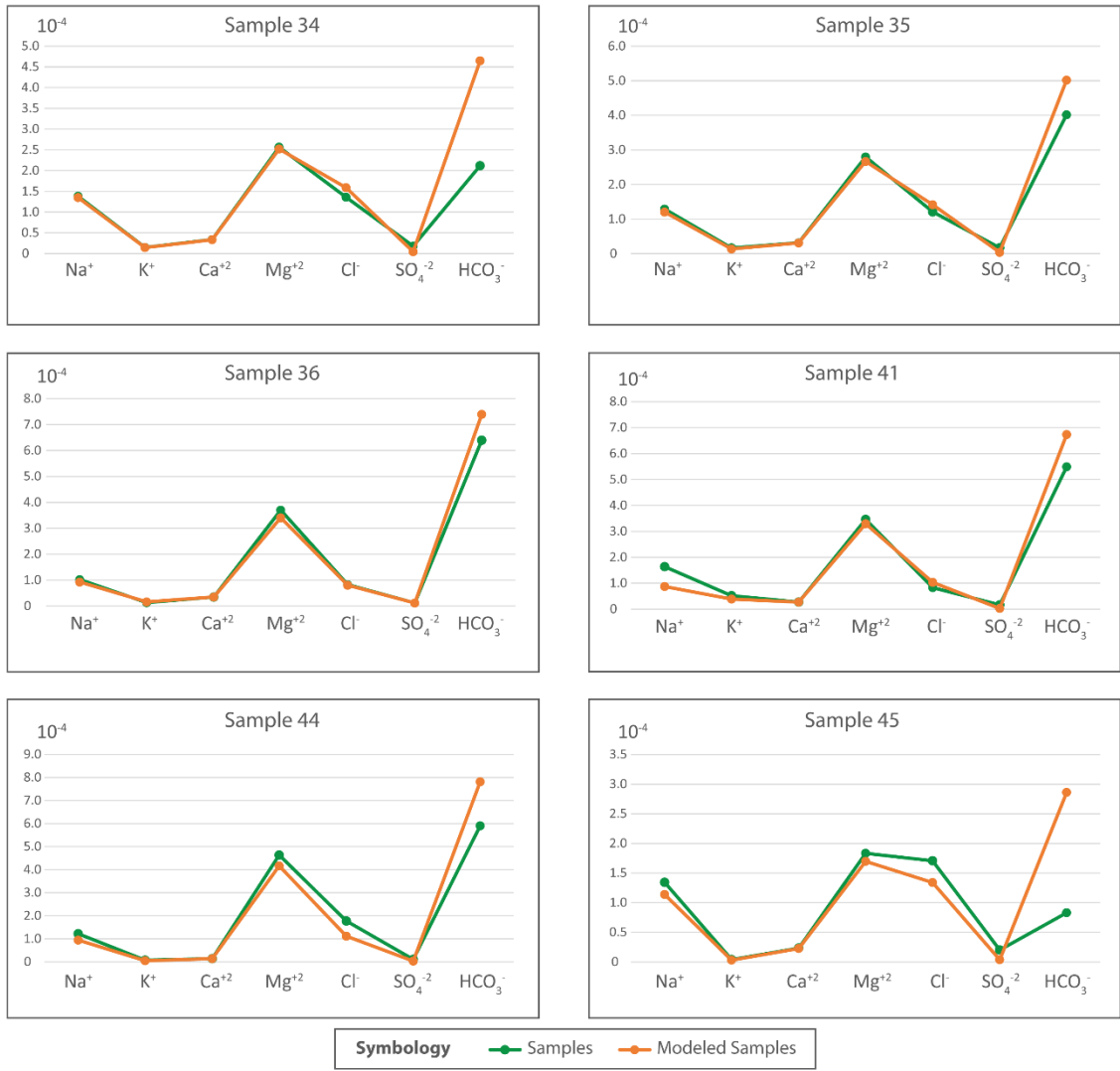


Figure 9: Samples and modeled samples contents of Group 3 waters using direct model in Phreeq-C, concentrations of major elements in mmol/L.

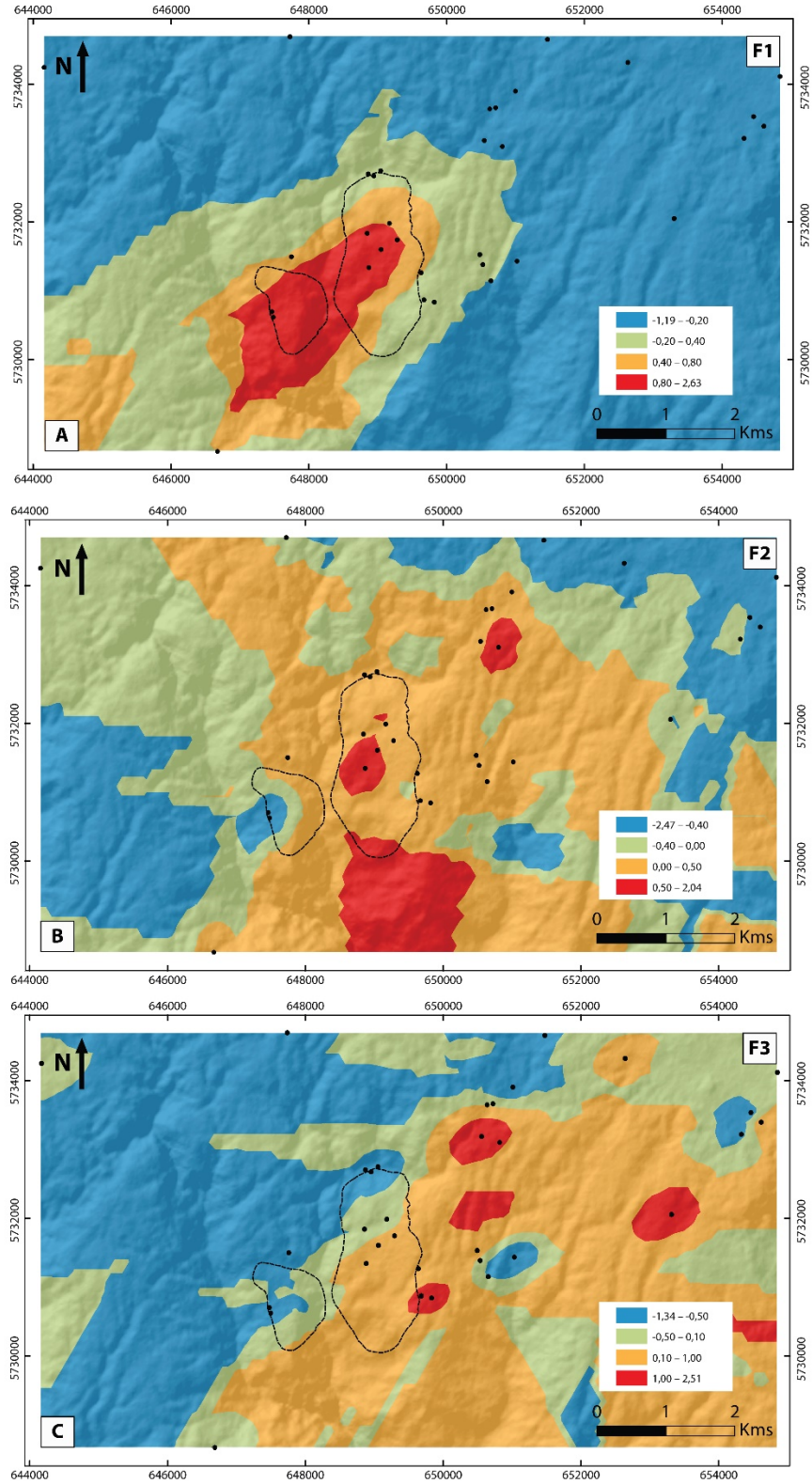


Figure 10: F1 (A), F2 (B) and F3 (C) distribution. The dashed lines represent the La Cabaña ultramafic bodies.

5. Modelo Conceptual del sector de La Cabaña

El principal objetivo de este trabajo consistió en caracterizar las aguas subterráneas y superficiales de la zona de La Cabaña, buscando diferenciar las aguas que interactúan con las rocas ultramáficas de las otras aguas de la zona, mediante la determinación y el análisis fisicoquímico de estas. Se determinó que el principal proceso hidrogeoquímico que afecta la química a las aguas de La Cabaña es la interacción agua-roca. Conjuntamente, se buscó con este trabajo aportar nueva información sobre la caracterización de flujos de las aguas de la zona, ya que no existen estudios de las aguas subterráneas del lugar. A modo de resumen y sintetizando la información del presente trabajo, se realizó el modelo conceptual de los recursos hídricos de la zona de estudio (Figura 4).

El macizo peridotítico de La Cabaña se encuentra ubicado en el sur de Chile, en un ambiente dominado por abundante vegetación (autóctona y exótica), donde existen abundantes cauces de agua, y el promedio de las precipitaciones es 1000 mm/año. Es importante destacar que las aguas muestreadas corresponden principalmente a aguas de ríos, arroyos, manantiales o aguas de pozos de poca profundidad, por lo que estas corresponden a aguas subsuperficiales. No se muestrearon aguas más profundas, puesto que no se encontró registro de pozos de aguas subterráneas, por lo que en el modelo conceptual se asume que existen aguas subterráneas en la zona, pero no se pudieron caracterizar para efectos de este trabajo. Los flujos principales de agua del sector se mueven en dirección norte-sur, desde zonas más elevadas hacia zonas de menor altura, donde las aguas caracterizadas fluyen principalmente por el suelo, que se desarrolló por sobre las rocas del sector (micasquistos y peridotitas).

En una primera etapa se analizó la química de las aguas muestreadas, para luego realizar un estudio de estadística básica, más precisamente un análisis de clúster jerárquico y un análisis factorial, para lograr determinar los diferentes grupos de aguas de la zona y los principales procesos fisicoquímicos que afectan a cada uno. Se diferenciaron tres grupos de muestras, el Grupo 1 que corresponde a las aguas que interactúan con la roca caja (los micasquistos); el Grupo 2 corresponde a las muestras tomadas en los pozos poco profundos de la zona y a uno de los manantiales muestreados, estas aguas interactúan con

el suelo y la materia orgánica presente en él; y el Grupo 3, que corresponde a las muestras que interactúan con las peridotitas.

El Grupo 1 se caracteriza por tener baja conductividad eléctrica ($<26 \mu\text{S}/\text{cm}$), un pH cercano al neutro y bajas concentraciones de magnesio y sulfato. El Grupo 2 se caracteriza por tener baja conductividad eléctrica (similar al Grupo 1), pH ácido (4.85 a 5.81, a excepción de la muestra 22 con $\text{pH}=6.16$), bajas concentraciones de magnesio y calcio y mayores concentraciones de aluminio, bario y paladio. El Grupo 3 se caracteriza por tener mayor conductividad eléctrica, pH neutro-alkalino (6.91 a 7.41, a excepción de las muestras 34 y 45, que tienen pH más ácido, 6.34 y 6.03, respectivamente) y las concentraciones más elevadas de magnesio, sulfato, bicarbonato, sílice, cromo y níquel. Es común, que las aguas que interactúan con peridotitas presenten elevadas concentraciones de cromo y níquel, y en varias partes del mundo, estas concentraciones son monitoreadas ya que pueden ser nocivas para la salud de las personas. Los límites máximos permitidos son $50 \mu\text{g}/\text{L}$ para el cromo (INN, 2005) y $70 \mu\text{g}/\text{L}$ para el níquel (WHO, 2011). En las aguas de La Cabaña, las concentraciones de cromo van desde 0.86 a $4.27 \mu\text{g}/\text{L}$ y las concentraciones de níquel desde 9.57 a $52.89 \mu\text{g}/\text{L}$, por lo tanto, las concentraciones de ambos elementos se encuentran bajo los límites máximos permitidos.

Al mismo tiempo, se realizó el análisis factorial de los datos obtenidos de la química de las aguas para corroborar los principales procesos fisicoquímicos que afectan la química de las aguas. Los elementos químicos se agruparon en tres factores principales (F1, F2 y F3). Las variables que saturaron al F1 son el magnesio, bicarbonato, sílice, cromo, níquel y sulfato, todas estas especies químicas pueden provenir de la interacción con las peridotitas. Por lo que a este factor se le atribuyó la interacción de las aguas con las peridotitas y la meteorización de los minerales presentes en este tipo de rocas (Grupo 3). El F2 corresponde a un proceso más generalizado en el área de estudio, que se atribuyó a la meteorización de silicatos, donde las variables que saturan al factor son el potasio, calcio, rubidio y estroncio. Finalmente, las variables que saturan al F3 son el aluminio, bario y paladio. Este factor corresponde a la interacción del agua con la materia orgánica (MO) del suelo, y afecta principalmente las aguas muestreadas en los pozos de agua de la zona (estos pozos corresponden a APR: agua potable rural y son las muestras del Grupo 2).

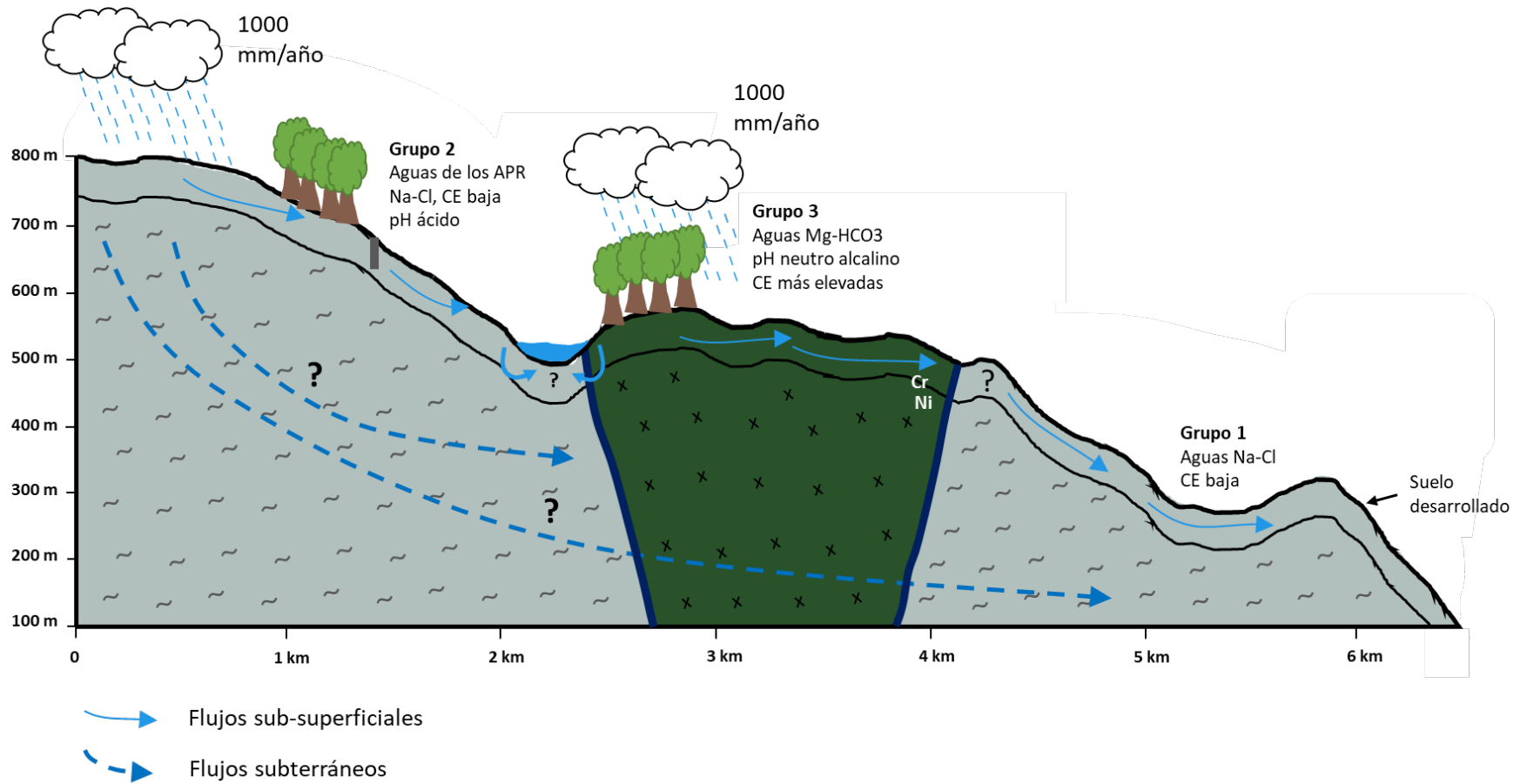


Figura 4: Modelo Conceptual de los recursos hídricos de la zona de La Cabaña, perfil NS.

6. Conclusiones

En esta Tesis de Magister se han analizado los recursos hídricos de La Cabaña, en la provincia de Cautín, en la región de la Araucanía. En la zona de estudio se ha descrito el afloramiento de peridotitas de mayor tamaño en Chile que, además, presenta cromititas podiformes con presencia de EGP. La observación en terreno es dificultada por la abundante vegetación autóctona y exótica, favorecida por las abundantes precipitaciones (1000 mm/año). En La Cabaña existen diferentes cursos de agua y, una serie de captaciones de profundidad menor a los 10 m que suministran agua a la población local. A partir de una serie de investigaciones orientadas a esclarecer aspectos geológicos y mineralógicos de estos afloramientos peridotíticos (Barra et al., 2014, 1998; González-Jiménez et al., 2016, 2014) se optó por realizar una prospección hidrogeoquímica con el fin de establecer los procesos de interacción agua-roca en este entorno hidrogeológico peculiar y, estimar la extensión e influencia de estas rocas. Estos tipos de estudios, realizados en diferentes partes de mundo, aún no han sido abordados en Chile y, por lo tanto, este trabajo constituye el primer aporte al análisis de las interacciones entre el agua y las rocas peridotíticas y sus posibles efectos adversos en la calidad del agua.

Se realizaron dos salidas a terreno, en enero 2016 y 2017, para muestrear aguas superficiales y subterráneas de la zona de estudio. Los resultados fisicoquímicos obtenidos fueron tratados e interpretados utilizando herramientas clásicas de hidrogeología e hidrogeoquímica, técnicas estadísticas y geoestadísticas y, las simulaciones geoquímicas.

Los resultados han permitido diferenciar, a partir de la química de las aguas, las litologías con las cuales éstas están interactuando. El principal proceso hidrogeoquímico que afecta las aguas de La Cabaña es la interacción agua-roca que permitió la diferenciación de tres grupos de muestras.

El Grupo 1 son las muestras que interactúan con la roca caja: los micaesquistos. Este grupo se caracteriza por tener baja conductividad eléctrica ($<26 \mu\text{S}/\text{cm}$), un pH próximo a neutro y, bajas concentraciones de magnesio y sulfato. El Grupo 2 corresponde a las muestras tomadas en los pozos poco profundos de la zona y a uno de los manantiales

muestreados, estas aguas interactúan con el suelo y la materia orgánica presente en él. Este grupo se caracteriza por tener baja conductividad eléctrica (similar al Grupo 1), pH ácido, bajas concentraciones de magnesio y calcio y mayores concentraciones de aluminio, bario y paladio. El Grupo 3 corresponde a las muestras que interactúan con las peridotitas. Este grupo se caracteriza por tener mayor conductividad eléctrica ($> 30 \mu\text{S}/\text{cm}$), pH neutro-alcalino y las concentraciones más elevadas de magnesio, sulfato, bicarbonato, sílice, cromo y níquel.

Los resultados del análisis factorial, que entregó tres factores principales (F1, F2 y F3), corroboran los procesos antes mencionados. El F1 saturado por Mg, SO_4 , HCO_3 , SiO_2 , Cr y Ni ha sido interpretado como representante de la interacción de las aguas con las peridotitas. Además, sus máximas puntuaciones se distribuyen en los alrededores del macizo peridotítico de La Cabaña. Puesto que es posible que la extensión de este macizo rocoso sea mayor a la que se conoce, sería interesante utilizar este factor para delimitar en profundidad este tipo de rocas con la caracterización de aguas subterráneas. El F2 (K, Ca, Rb, Sr) atribuido a la meteorización de silicatos corresponde a un proceso más generalizado en el área de estudio que no aparece asociado a una litología en concreto. El F3 (Al, Ba, Pd), interpretado como la interacción del agua con la materia orgánica (MO) del suelo presenta una distribución asociada a los pozos de los APR en el área de estudio, donde al ser pozos poco profundos (< 6 metros) están en contacto directo con el suelo desarrollado.

Finalmente, también las simulaciones geoquímicas realizadas con PHREEQ-C corroboran que la química de las aguas del Grupo 3 se puede reproducir simulando la interacción de una muestra de agua, representativa del área de estudio, con los minerales presentes en las peridotitas.

A pesar de hecho que las aguas de La Cabaña no presentan condiciones favorables para detectar procesos fisicoquímicos debido a la baja mineralización encontrada, su química es distintiva y permite diferenciarlas dependiendo de la roca con la que están en contacto a lo largo de su recorrido tanto superficial como sub-superficial.

La preocupación por la calidad de estas aguas y los posibles efectos adversos en la salud humana se esclareció comparando las concentraciones de cromo y níquel encontradas en las aguas de La Cabaña con la norma de agua potable en Chile (NCh, 2005) y las normas internacionales (OMS, 2011). Las concentraciones de cromo están entre 0.1 y 4.27 $\mu\text{g/L}$ mientras que las de níquel varían entre 0.15 y 52.89 $\mu\text{g/L}$.

Los límites permitidos de níquel (70 $\mu\text{g/L}$, WHO, 2011) y de cromo (50 $\mu\text{g/L}$, NCh, 2005) no son superados por ninguna de las muestras analizadas por lo que el consumo de estas aguas, no aporta concentraciones de níquel y cromo significativas para la población. Se sugiere monitorear el pH ácido (hasta 4.9) de algunos pozos, puesto que se recomienda que el pH del agua de consumo humano se encuentre a pH entre 6.5 y 9.5 (WHO, 2005). Sin embargo, no existen estudios específicos que muestren los daños y/o riesgos de consumir aguas con un pH inferior al rango establecido.

En conclusión, con esta combinación de herramientas se logró realizar una caracterización de las aguas que interactúan con rocas ultramáficas aportando nueva información para Chile y proporcionando una nueva línea base para un contexto geológico poco común. Esta metodología permitió caracterizar apropiadamente las aguas que interactúan con el macizo peridotítico de La Cabaña, por lo que la química característica de esta interacción podría ser utilizada para la exploración de este tipo de rocas. La hidrogeoquímica se ha revelado una herramienta válida para exploración de este tipo de rocas en lugares donde la vegetación es abundante y la observación geológica clásica es difícil de llevar a cabo.

7. Bibliografía

- Aguirre, L., Hervé, F., and Godoy, E., 1972. Distribution of metamorphic facies in Chile, an outline. *Kristalinikum*, v. 9, p. 7–19.
- Aiglsperger, T., Proenza, J. A., Zaccarini, F., Lewis, J. F., Garuti, G., Labrador, M., & Longo, F. (2015). Platinum group minerals (PGM) in the Falcondo Ni-laterite deposit, Loma Caribe peridotite (Dominican Republic). *Mineralium Deposita*, 50(1), 105-123.
- Alfaro, G., 1980. Antecedentes preliminares sobre la composición y génesis de las cromitas de La Cabaña (Cautín). *Rev. Geológica Chile* 11, 29–41.
- Armienta, M.A., Rodríguez, R., Ceniceros, N., Juárez, F., Cruz, O., 1996. Distribution, origin and fate of chromium in soils in Guanajuato, Mexico. *Environ. Pollut.* 91, 391–397. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00040-2](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00040-2)
- Ball, J.W., Izbicki, J.A., 2004. Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California. *Appl. Geochemistry* 19, 1123–1135. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.011>
- Barra, F., Gervilla, F., Hernández, E., Reich, M., Padrón-Navarta, J.A., González-Jiménez, J.M., 2014. Alteration patterns of chromian spinels from La Cabaña peridotite, south-central Chile. *Mineral. Petrol.* 108, 819–836. <https://doi.org/10.1007/s00710-014-0335-5>
- Barra, F., Rabbia, O.M., Alfaro, G., Miller, H., Höfer, C., Kraus, S., 1998. Serpentinitas y cromititas de La Cabaña, Cordillera de la Costa, Chile central. *Rev. Geológica Chile* 25, 29–44. <https://doi.org/10.4067/S0716-02081998000100003>
- Bruni, J., Canepa, M., Chiodini, G., Cioni, R., Cipolli, F., Longinelli, A., Marini, L., Ottonello, G., Vetuschi, M., 2002. Irreversible water – rock mass transfer accompanying the generation of the neutral, Mg – HCO₃ and high-pH, Ca – OH spring waters of the Genova province, Italy. *Appl. Geochemistry* 17, 455–474. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00113-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00113-5)
- Cipolli, F., Gambardella, B., Marini, L., Ottonello, G., Zuccolini, M.V., 2004. Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO₂ sequestration in serpentinite aquifers. *Appl. Geochemistry* 19, 787–802. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.007>
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Savard, M.M., Therrien, R., 2004. Groundwater Origin and Geochemical Processes in the Basses-Laurentides Sedimentary Rock Aquifer System, St. Lawrence Lowlands, Québec, Canada, in: Canadian Geotechnical Conference. pp. 18–25.

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.02.015>
- 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. [https://doi.org/10.1579/0044-7447\(2008\)37](https://doi.org/10.1579/0044-7447(2008)37)
- Davis, J.C., 1986. *Statistics and data analysis in Geology*. J. Wiley.
- ESRI, 2011. *ArcGIS Desktop: Release 10*. Environmental Systems Research Institute, Redlands, CA.
- Fantoni, D., Brozzo, G., Canepa, M., Cipolli, F., Marini, L., Ottonello, G., Vetuschi Zuccolini, M., 2002. Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environ. Geol.* 42, 871–882. <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0605-0>
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2014. Trace elements in river waters, Surface and Ground Water, Weathering, and Soils: *Treatise on Geochemistry Vol. 5*. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05165-3>
- Gibbs, R.J., 1970. Mechanisms Controlling World Water Chemistry. *Science* (80-). 170, 1088–1090. <https://doi.org/10.1126/science.170.3962.1088>
- Giblin, A., 1994. Natural waters as sample media in drainage geochemistry, in: *Handbook of Exploration Geochemistry*. pp. 269–303.
- Giggenbach, W.F., Goguel, R.L., 1989. *Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges*, 4th ed. ed. Chemistry Division Dept. of Scientific and Industrial Research, Petone N.Z.
- Glodny, J., Echtler, H., Collao, S., Ardiles, M., Burón, P., Figueroa, O., 2008. Differential Late Paleozoic active margin evolution in South-Central Chile (37°S-40°S) - the Lanahue Fault Zone. *J. South Am. Earth Sci.* 26, 397–411. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2008.06.001>
- Glodny, J., Lohrmann, J., Echtler, H., Gräfe, K., Seifert, W., Collao, S., Figueroa, O., 2005. Internal dynamics of a paleoaccretionary wedge: insights from combined isotope tectonochronology and sandbox modelling of the South-Central Chilean forearc. *Earth Planet. Sci. Lett.* 231, 23–39. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.12.014>
- González-Bonorino, F., Aguirre, L., 1970. Metamorphic facies series of the crystalline

basement of Chile. *Geol. Rundschau* 59, 979–994.
<https://doi.org/10.1007/BF02042280>

González-Jiménez, J.M., Barra, F., Garrido, L.N.F., Reich, M., Satsukawa, T., Romero, R., Salazar, E., Colás, V., Orellana, F., Rabbia, O., Plissart, G., Morata, D., 2016. A secondary precious and base metal mineralization in chromitites linked to the development of a Paleozoic accretionary complex in Central Chile. *Ore Geol. Rev.* 78, 14–40. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.02.017>

González-Jiménez, J.M., Barra, F., Walker, R.J., Reich, M., Gervilla, F., 2014. Geodynamic implications of ophiolitic chromitites in the La Cabaña ultramafic bodies, Central Chile. *Int. Geol. Rev.* 56, 1466–1483.
<https://doi.org/10.1080/00206814.2014.947334>

Guibaud, G., Gauthier, C., Ayele, J., 2000. Role of natural organic matter in the mobility of aluminium ions in rivers in the Limousin region (France). *Agronomie* 20, 577–590.
<https://doi.org/10.1051/agro:2000152>

Güler, C., Thyne, G.D., McCray, J.E., Turner, A.K., 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeol. J.* 10, 455–474. <https://doi.org/10.1007/s10040-002-0196-6>

Hattori, K.H., Cameron, E.M., 2004. Using the High Mobility of Palladium in Surface Media in Exploration for Platinum Group Element Deposits: Evidence from the Lac des Îles Region, Northwestern Ontario. *Econ. Geol.* 99, 157–171.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.99.1.157>

Hervé, F. 1974. Petrology of the crystalline basement of Nahuelbuta Mountains, South-Central Chile. [Ph.D. Thesis]: Hokkaido, Hokkaido University.

Hervé, F., 1988. Late Paleozoic subduction and accretion in Southern Chile. *Episodes*, 11(3), 183-188.

Hervé, F., Calderón, M., Fanning, C.M., Pankhurst, R.J., Godoy, E., 2013. Provenance variations in the Late Paleozoic accretionary complex of central Chile as indicated by detrital zircons. *Gondwana Res.* 23, 1122–1135.
<https://doi.org/10.1016/j.gr.2012.06.016>

Höfer, C., Kraus, S., Miller, H., Alfaro, G., Barra, F., 2001. Chromite-bearing serpentinite bodies within an arc-backarc metamorphic complex near La Cabaña, south Chilean Coastal Cordillera. *J. South Am. Earth Sci.* 14, 113–126.
[https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(01\)00011-6](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(01)00011-6)

INN, Instituto Nacional de Normalización, 2005. Norma Chilena Oficial N.Ch.409/1 Agua Potable - Parte 1 - Requisitos. Santiago.

- Leybourne, M.I., Cameron, E.M., 2015. Groundwater in geochemical exploration. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 10, 99–118. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-222>
- Leybourne, M.I., Cameron, E.M., 2008. Source, transport, and fate of rhenium, selenium, molybdenum, arsenic, and copper in groundwater associated with porphyry-Cu deposits, Atacama Desert, Chile. *Chemical Geology* 247, 208-228.
- Marques, J.M., Carreira, P.M., Carvalho, M.R., Matias, M.J., Goff, F.E., Basto, M.J., Graça, R.C., Aires-Barros, L., Rocha, L., 2008. Origins of high pH mineral waters from ultramafic rocks, Central Portugal. *Appl. Geochemistry* 23, 3278–3289. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.06.029>
- Meng, S.X. and Maynard, J.B. 2001. Use of statistical analysis to formulate conceptual models of geochemical behaviour: water chemical data from the Botucatu aquifer in São Paulo state, Brazil. *J. Hydrol.* 250, 78–97.
- Miyashiro, A., 1961. Evolution of metamorphic belts. *J. Petrol.* 2, 277–311.
- Negri, A., Daniele, L., Aravena, D., Muñoz, M., Delgado, A., Morata, D., 2018. Decoding fjord water contribution and geochemical processes in the Aysen thermal springs (Southern Patagonia, Chile). *J. Geochemical Explor.* 185, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.10.026>
- Oliver, M. A., Webster, R., 1990. Kriging: a method of interpolation for geographical information systems. *International Journal of Geographical Information Systems.* 4:3, 313-332. <http://dx.doi.org/10.1080/02693799008941549>
- Parkhurst, B.D.L., Appelo, C. a J., 1999. User's Guide To PHREEQC (version 2) — a Computer Program for Speciation, and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 99-4259. <https://doi.org/Rep. 99-4259>
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R., Dutter, R., 2008. *Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics.*
- Rivera, J., Reich, M., Schoenberg, R., González-Jiménez, J.M., Barra, F., Aiglsperger, T., Proenza, J., Carretier, S., 2018. Platinum-group element and gold enrichment in soils monitored by chromium stable isotopes during weathering of ultramafic rocks. *Chemical Geology.* <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.09.008>.
- Robles-Camacho, J., Armienta, M., 2000. Natural chromium contamination of groundwater at León Valley, México. *J. Geochemical Explor.* 68, 167–181. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(99\)00083-7](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(99)00083-7)

- Romero, R., González-Jiménez, J. M., Barra, F., Leisen, M., Garrido, L. N., Talavera, C., Morata, D., 2017. Timing the tectonic mingling of ultramafic rocks and metasediments in the southern section of the coastal accretionary complex of central Chile. *International Geology Review*, 1-15.
- Vardaki, C., Kelepertsis, A., 1999. Environmental impact of heavy metals (Fe, Ni, Cr, Co) in soils waters and plants of triada in Euboea from ultrabasic rocks and nickeliferous mineralisation. *Environ. Geochem. Health* 21, 211–226. <https://doi.org/10.1023/A:1006648428381>.
- Wang, Y., Ma, T. and Luo, Z. 2001. Geostatistical and geochemical analysis of surface water leakage into groundwater on a regional scale: a case study in the Liulin karst system, northwestern China. *J. Hydrol.* 246, 223–234.
- WHO (World Health Organization), 2011. *Guidelines for Drinking Water Quality*. Fourth Edition. Ginebra, Suiza.
- Wilner, A.P., 2005. Pressure-temperature evolution of a Late Palaeozoic paired metamorphic belt in North-Central Chile (34°-35°30'S). *J. Petrol.* 46, 1805–1833. <https://doi.org/10.1093/petrology/egi035>
- Zaporozec, A., 1972. Graphical interpretation of water-quality data. *Ground Water* 10, 32–43.

Anexos

A. Simulaciones con PHREEQ-C

En este anexo se ejemplificará la simulación realizada con PHREEQ-C para determinar con que fases minerales de las rocas ultramáficas de La Cabaña reacciona el agua inicial (agua representante de la recarga: muestra 43) para formar el agua de la muestra 35 (agua muestreada sobre las rocas ultramáficas de La Cabaña). Con el objetivo de corroborar que el proceso de interacción agua-roca es el proceso principal que determina la química de las aguas de La Cabaña.

En una primera instancia se realizó un modelo inverso, donde usando PHREEQ-C se realizó una simulación con la mínima cantidad de fases posibles que interactúan con la muestra de agua 43 para obtener la muestra 35. El modelo entregó como resultado las fases que se disuelven, y que precipitan a partir de la muestra 43 para obtener la muestra 35. En la Figura 5 se puede apreciar cómo se ingresan los datos en PHREEQ-C, donde es necesario introducir las concentraciones de las muestras 35 y 43, con una incertidumbre asociada (0.1 y 0.3 respectivamente), además de las posibles fases con las que pueden interactuar.

```

SOLUTION_SPREAD
  -units      mg/l
  Number      Description      Temperature      pH      pe      Na      K      Ca      Mg      Cl (-1)      N(5)      C(4)
    35         AG-35             15.4            7.04    2.03    2.97    0.65    1.27    6.85     4.3          0.68     30.37
    43         AG-43             21.4            6.45    0.68    2.02    0.27    0.58    0.94     3.67          0.68     4.13
END
INVERSE_MODELING 1
  -solutions      43      35
  -uncertainty    0.3     0.1
  -phases
    Forsterite
    Antigorite
    Diopside
    Talc
    Beidellite-Mg
    Magnesite
    Beidellite-K
  -balances
    Cl      0.1     0.1
  -tolerance      1e-10
  -mineral_water  true
END

```

Figura 5: Visualización de la interfaz del programa PHREEQ-C al momento de realizar un Modelo Inverso.

El resultado del modelo inverso entregó las fases mínimas con las que interactúa la muestra 43 para formar la muestra 35. Luego se realizó un modelo directo, donde el objetivo principal es corroborar que, con las fases y los índices de saturación de las fases minerales obtenidas, se puede simular una solución de composición similar a la muestra 35

a partir de la muestra 43. En la Figura 6 se puede apreciar cómo se ingresan los datos en PHREEQ-C, donde es necesario introducir las concentraciones de las muestras 35 y 43, además de los índices de saturación de las fases minerales asociadas a la muestra 35. Luego el resultado será la composición de la muestra “modelada” que se comparará con la química del agua 35 muestreada.

```

SOLUTION_SPREAD
-units      mg/l
Number      Description      Temperature      pH      pe      Na      K      Ca      Mg      Cl (-1)      N (5)      C (4)
35          AG-35          15.4            7.04   2.03   2.97   0.65   1.27   6.85    4.3         0.68     30.37
43          AG-43          13.2            6.45   0.68   2.02   0.27   0.58   0.94    3.67
USE solution 43
EQUILIBRIUM_PHASES
Forsterite      -11.96
Antigorite      -124.85
Diopside        -9.44
Talc            -5.97
Beidellite-Mg   5.11
Magnesite       -2.43
Beidellite-K    4.45
SAVE solution 60
SELECTED_OUTPUT 1
-file           C:\Users\Antonia\Desktop\Antonia-personal\Phreeqc\Ult_Mod\result.dat
-reset         true
-molalities     Na+  K+  Ca+2  Mg+2|
               Cl-  SO4-2  HCO3-  Cr+3  Ni+2
-saturation_indices  Chrysotile  Forsterite  Antigorite  Diopside
END

```

Figura 6: Visualización de la interfaz del programa PHREEQ-C al momento de realizar un Modelo Directo.

En la siguiente tabla se resumen los valores de las molalidades obtenidas mediante un modelo directo realizado con PHREEQ-C de las muestras modeladas a partir de la muestra inicial (muestra 43), como de las muestras de agua analizadas que interactúan con las rocas ultramáficas de la zona de estudio. Estos resultados se pueden observar también en la Figure 9.

Tabla 2: Tabla comparativa de las muestras analizadas con las muestras modeladas para las aguas que interactúan con las rocas ultramáficas de La Cabaña.

Muestra ID	Tipo	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻
34	analizada	1.38E-04	1.48E-05	3.38E-05	2.56E-04	1.36E-04	1.81E-05	2.12E-04
34	modelada	1.35E-04	1.44E-05	3.33E-05	2.52E-04	1.59E-04	4.45E-06	4.65E-04
35	analizada	1.29E-04	1.66E-05	3.15E-05	2.80E-04	1.21E-04	1.71E-05	4.02E-04
35	modelada	1.20E-04	1.39E-05	3.12E-05	2.67E-04	1.42E-04	3.96E-06	5.02E-04
36	analizada	1.03E-04	1.30E-05	3.51E-05	3.70E-04	8.26E-05	1.20E-05	6.40E-04
36	modelada	9.27E-05	1.61E-05	3.49E-05	3.41E-04	8.02E-05	1.17E-05	7.40E-04
41	analizada	1.64E-04	5.17E-05	2.70E-05	3.46E-04	8.32E-05	1.62E-05	5.49E-04
41	modelada	8.74E-05	3.91E-05	2.71E-05	3.29E-04	1.03E-04	2.86E-06	6.74E-04
44	analizada	1.22E-04	7.67E-06	1.39E-05	4.64E-04	1.77E-04	1.06E-05	5.90E-04
44	modelada	9.43E-05	4.61E-06	1.38E-05	4.16E-04	1.11E-04	3.06E-06	7.81E-04
45	analizada	1.34E-04	3.84E-06	2.31E-05	1.83E-04	1.71E-04	2.00E-05	8.31E-05
45	modelada	1.14E-04	2.95E-06	2.27E-05	1.70E-04	1.34E-04	3.79E-06	2.86E-04

B. Identificación mineral de los filtros de muestreo mediante SEM

Además del análisis químico de las muestras de agua, se analizó el material, en suspensión de algunas muestras, retenido en los filtros Millipore 0.45 μm utilizados al momento de muestrear. El objetivo de esto es poder valorar el rol del transporte físico de las aguas analizadas. Esta información es compleja de utilizar para exploración disponiendo solo de un muestreo.

En este anexo, se presentan algunos de los minerales observados mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), con un detector de electrones retrodispersados (backscattered electrons detector, BSED) para obtener la composición química aproximada de las fases minerales y, con el detector ETD (Everhart-Thornley detector) para observar sus morfologías. El grupo de minerales observado más recurrentemente en los filtros son los silicatos, donde se observan principalmente micas y piroxenos (Figura 7). Además, se pueden observar magnetitas (Figura 8) y cromitas (Figura 9). Los minerales observados son coincidentes con la geología de la zona de estudio, puesto que estos minerales son característicos de las rocas presentes en el lugar.

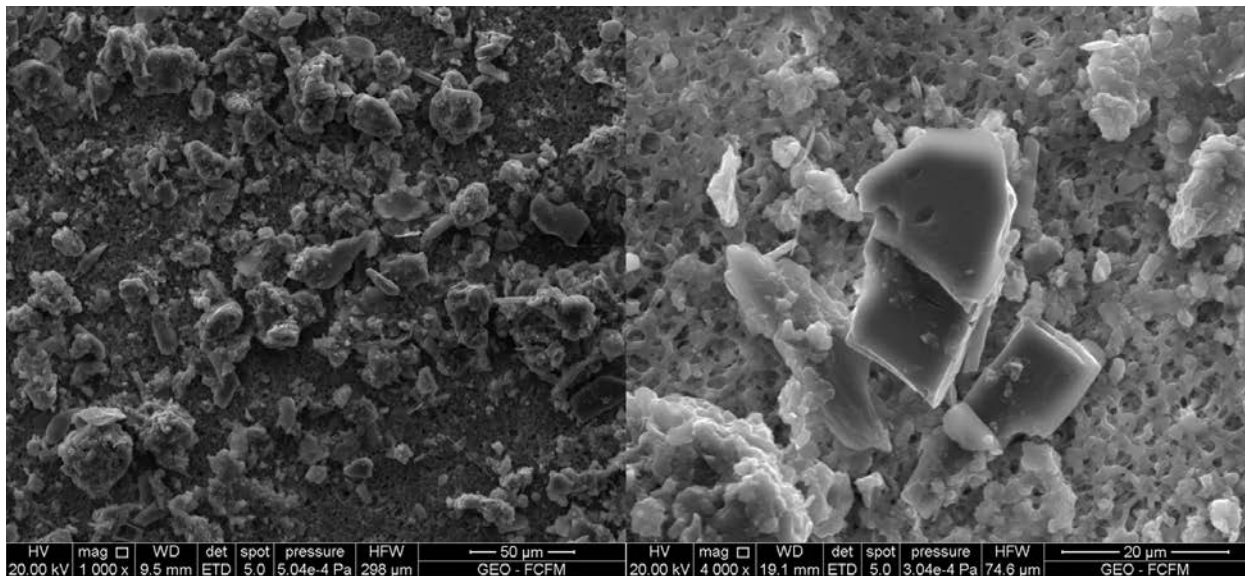


Figura 7: Vista general del filtro de la muestra ID 41, donde se observan mayoritariamente silicatos. Zoom a dos silicatos (mica y piroxeno de izquierda a derecha).

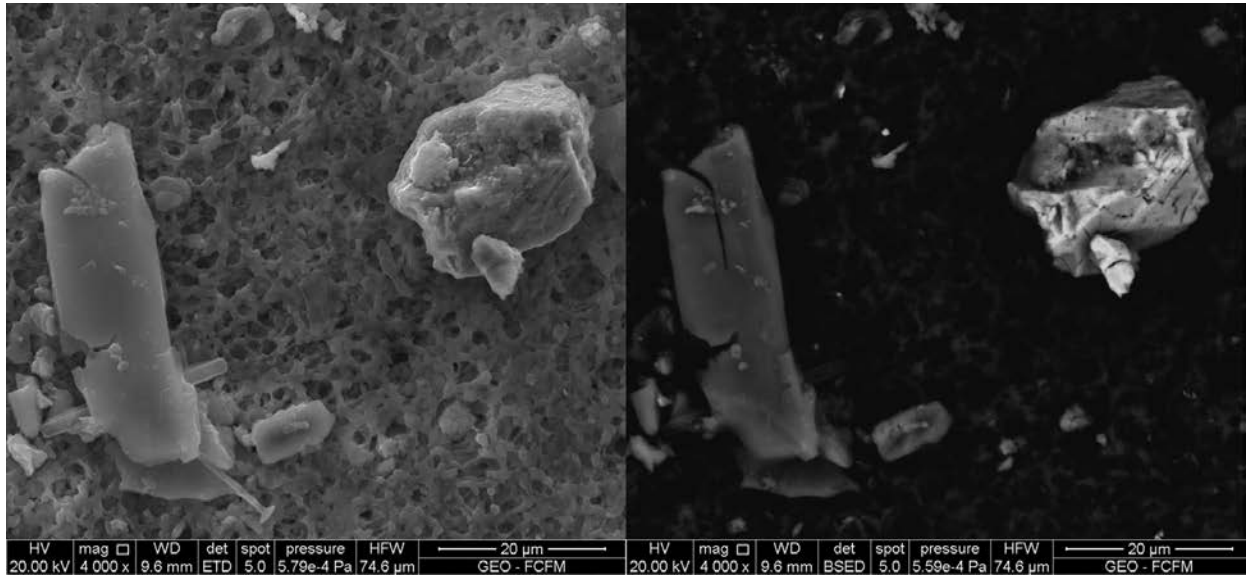


Figura 8: Minerales observados en el filtro de la muestra ID 35, piroxeno y magnetita de izquierda a derecha.

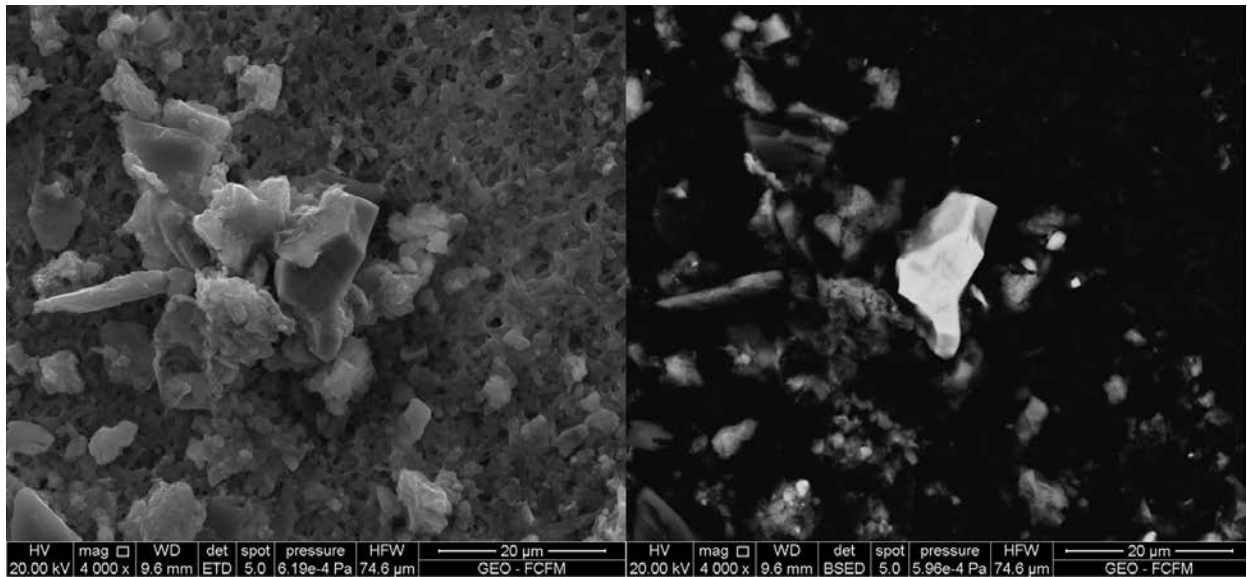


Figura 9: Cromita observada en el filtro de la muestra ID 41.