



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

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE SISTEMAS GEOTERMALES EN ZONAS DE
TRANSICIÓN: VOLCANES NEVADOS DE CHILLÁN Y COPAHUE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGA

CLAUDIA ALICIA BERRÍOS GUERRA

PROFESOR GUÍA:
MARTIN REICH MORALES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
DIEGO MORATA CÉSPEDES
EMILIE ROULLEAU

SANTIAGO DE CHILE
2015

Resumen

Los volcanes Nevados de Chillán y Copahue se ubican a los 36°50' y 38°S, respectivamente, y forman parte del arco volcánico de la zona volcánica sur (ZVS). Se ubican, además, dentro de una zona transicional morfo-tectónica de primer orden (36°-39°S) entre los Andes Centrales y los Andes Patagónicos. Esta zona posee una corteza moderadamente gruesa, teniendo una atenuación cortical de norte a sur (55 km a los 36°S a 45 km a los 38°S), y se caracteriza por la transición de una faja plegada y corrida Plio-Cuaternaria propagada hacia el antepaís, típica de los Andes de Chile Central, a una deformación Cuaternaria controlada por el Sistema de Falla de Liquiñe-Ofqui (SFLO), el cual constituye el rasgo estructural de primer orden en la ZVS.

El objetivo principal de esta memoria es realizar una caracterización geoquímica de las manifestaciones termales superficiales asociadas a los volcanes Nevados de Chillán y Copahue, para determinar el origen de los fluidos termales. Para esto se tomaron muestras de gases (fumarolas y pozos burbujeantes) y aguas termales en ambos lugares para luego determinar su composición química e isotópica (D y ^{18}O).

La caracterización geoquímica reveló que todas las aguas analizadas de Nevados de Chillán corresponden a aguas vapor calentadas, con alto contenido de sulfatos. En Copahue no se pudo establecer esto mediante análisis de este estudio debido a que los resultados arrojaron altos errores en el balance iónico asociado a la manipulación posterior al muestreo. Sin embargo, según estudios anteriores, las aguas termales de este lugar también corresponden a aguas sulfatadas vapor calentadas. La temperatura superficial de ambos sistemas varía entre 63°-94°C, para las aguas, y entre 93°-94°C para los gases, con excepción de Pucón-Mahuida en Copahue que tiene una temperatura de 45°C. Las aguas de Nevados de Chillán presentan un pH variable entre ácido y neutro (3-7), en cambio, las aguas termales de Copahue presentan un pH ácido (3-4). Los análisis de isótopos estables (D- ^{18}O) muestran que la recarga del sistema hidrotermal, que alimenta las emisiones termales de ambos sistemas, es esencialmente meteórica, aunque en Copahue existiría un enriquecimiento en estos isótopos asociado a una participación de fluidos magmáticos.

El geotermómetro de sílice indicó temperaturas entre 150°-200°C para ambos sistemas. Los geotermómetros de cationes indicaron que las muestras de Nevados de Chillán corresponden a aguas inmaduras, que no alcanzan el equilibrio en profundidad.

La mayor diferencia entre estos dos sistemas se encuentra en la composición gaseosa. En Nevados de Chillán existe una importante participación atmosférica en la composición gaseosa, atribuible a infiltración de aire en niveles someros. Copahue presenta variaciones dependiendo del lugar. La mayoría tiene aportes desde los sedimentos subductados, mostrando composiciones que son típicas de las zonas de arco. Otras muestran aportes de aguas subterráneas saturadas en aire y otras tienen contaminación por aire relacionado a los sedimentos subductados. Otra diferencia se da en la concentración de CO_2 siendo mucho mayor en Copahue que en Nevados de Chillán (hasta 40000 ppm de diferencia). Las temperaturas estimadas mediante geotermómetros gaseosos varían entre 120°-150°C para Nevados de Chillán y 200-250°C.

En Copahue existe una marcada influencia volcánica y magmática en la composición de sus emisiones, pero también se encuentran controladas por las condiciones reductoras del sistema hidrotermal presente. En Nevados de Chillán esto no es tan notorio y la geoquímica de los fluidos termales en este lugar refleja procesos superficiales más que de un sistema profundo. Lo anterior tendría relación con las actividades de los volcanes y la profundidad de los sistemas geotermales, siendo más activo y con un sistema geotermal más profundo, el de Copahue.

Se presentan dos modelos conceptuales, uno para cada sistema geotérmico. Ambos tienen características de sistemas geotérmicos asociados a fuentes magmáticas, sin embargo varían en profundidad y composición de las fuentes termales. Además que en Copahue existe una serie de fallas que favorecen el flujo de calor y fluidos.

Finalmente, se cree que factores como el espesor cortical y la presencia de estructuras podrían ser factores que influyen en la geoquímica de las emisiones termales de estos sistemas geotérmicos, pero, no serían factores determinantes.

Al amor de mi vida, Emilia Alefí

Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias al Proyecto Fondecyt 1130030, dirigido por el profesor Martin Reich, y al Centro de Excelencia en Geotermia de Los Andes (CEGA). Agradezco a mi profesor guía, Martin Reich, por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo, por su comprensión, paciencia y buena voluntad a la hora de ayudar a guiar la investigación. Además, quiero agradecer al profesor Diego Morata por las críticas al trabajo y a Emilie Roulleau, por la ayuda, los conocimientos adquiridos y la buena voluntad a resolver dudas y guiar la investigación.

Quiero agradecer también a los chicos que me acompañaron en terreno, en especial a Daniele Tardani por la ayuda, los conocimientos adquiridos y su buena disposición a resolver dudas y ayudar. Agradezco a Verónica Rodríguez, encargada del laboratorio de Geoquímica del CEGA, por los conocimientos adquiridos, la ayuda y guía durante el trabajo en laboratorio. A Blanca Baccola, secretaria docente de Geología, por toda la ayuda brindada, su buena disposición y buena onda.

Agradezco a todas las personas con las que he compartido a lo largo de mi vida, a los que siempre han estado y a los que me han entregado buenos momentos y amistades en algún momento y que por diversas razones ya no están. Todos me han dejado alguna enseñanza y son parte de lo que soy ahora. Agradezco a las amigas incondicionales del colegio y los amigos de la vida y universidad que siguen estando presente a pesar de los cambios. A todos los quiero mucho.

Agradezco a los seres que han estado siempre conmigo, mi familia. Los amo. Gracias por toda la ayuda y apoyo, especialmente durante estos últimos tres años.

Finalmente, y lo más importante, agradezco profundamente a Emilia Alelí, el gran amor de mi vida, mi pequeña maestra. Le agradezco haberme elegido como mamá, venir a revolucionar mi mundo, impulsarme a ser una mejor persona, y permitirme renacer.

Tabla de contenido

Resumen.....	i
Agradecimientos.....	iii
Tabla de contenido.....	iv
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tablas.....	x
1. Introducción.....	11
1.1 Motivación.....	11
1.2 Hipótesis.....	12
1.3 Objetivos.....	12
1.3.1 Objetivo general.....	12
1.3.2 Objetivos específicos.....	12
1.4 Ubicación y vías de acceso.....	14
1.4.1 Nevados de Chillán.....	14
1.4.2 Volcán Copahue.....	14
1.5 Metodología general.....	14
1.6 Reservorios geotermales: antecedentes generales.....	17
1.6.1 Manifestaciones superficiales.....	18
1.6.2 Modelo conceptual.....	18
2. Marco Geológico.....	20
2.1 Marco tectónico y geológico regional.....	20
2.1.1 Faja Plegada y Corrida de Malargüe.....	22
2.1.2 Faja Plegada y Corrida de Chos Malal.....	23
2.1.3 Faja Plegada y Corrida de Guañacos.....	23
2.1.4 Sistema de Falla Liquiñe-Ofqui (SFLO).....	23
2.2 Marco Geológico de los volcanes Nevados de Chillan y Copahue.....	24
2.2.1 Nevados de Chillán.....	24
2.2.2 Copahue.....	28
3. Geoquímica de fuentes termales y Geotermómetros.....	34
3.1 Antecedentes teóricos.....	34
3.1.1 Elementos traza y geoindicadores.....	34
3.1.2 Aguas.....	34
3.1.3 Gases.....	40
3.2 Metodología.....	44

3.2.1 Terreno	44
3.2.2 Muestreo	44
3.2.3 Métodos Analíticos	48
3.3 Geotermómetros	51
3.3.1 Geotermómetros acuosos	51
3.3.2 Geotermómetros gaseosos.....	56
4. Resultados	62
4.1 Puntos de muestreo	62
4.1.1 Nevados de Chillán	64
4.1.2 Copahue.....	68
4.2 Aguas.....	73
4.2.1 Nevados de Chillán	73
4.2.2 Copahue.....	78
4.3 Gases.....	79
4.3.1 Nevados de Chillán	80
4.3.2 Copahue.....	84
5. Discusiones.....	89
5.1 Nevados de Chillán	89
5.1.1 Aguas	89
5.1.2 Gases	95
5.1.3 Modelo conceptual	99
5.2 Copahue.....	103
5.2.1 Aguas	103
5.2.2 Gases	104
5.2.3 Modelo conceptual	109
5.3 Semejanzas y diferencias.....	113
5.4 Estructuras.....	114
6. Conclusiones	117
6.1 Nevados de Chillán	117
6.2 Copahue.....	118
6.3 Recomendaciones.....	120
7. Bibliografía	121

Índice de Figuras

Figura 1. 1. Zona de estudio. Ubicación de volcanes.....	13
Figura 1. 2. Vías de acceso a Nevados de Chillán, Región del Bió-Bío, Chile. (modificado de http://www.mapas.mop.cl/).....	15
Figura 1. 3. Vías de acceso a Copahue, Provincia de Neuquén, Argentina. (modificado de http://www.mapas.mop.cl/).....	16
Figura 1. 4. Modelo conceptual de Sistema ígneo Joven. (Modificado de Goff y Janik, 2000). ...	19
Figura 2. 1. Mapa esquemático de Sudamerica, mostrando la segmentación de Los Andes y marco tectónico de los Andes del Sur (Compilado de Stern, 2004 y Cembrano y Lara, 2009) SFLO: Sistema de Falla de Liquiñe-Ofqui; ZVS: Zona Volcánica Sur. El cuadro rojo marca la zona de estudio.	21
Figura 2. 2. Mapa Geológico de Nevados de Chillán (Subcomplejo Las Termas). (Modificado de Naranjo <i>et al.</i> , 2008) Se indican las zonas con manifestaciones termales (puntos negros indican los puntos visitados en terreno, serán descritos en el capítulo 4) y su nombre (Termas de Chillán, Valle Hermoso y Aguas Calientes)	27
Figura 2. 3. Columna estratigráfica de la zona de Copahue (Modificado de Melnick <i>et al.</i> , 2006)	29
Figura 2. 4. Mapa Geológico de Copahue. Se indican las zonas geotermales típicas de Copahue (puntos negros con etiquetas incorporadas) (Modificado de Melnick <i>et al.</i> , 2006).....	30
Figura 3. 1. Diagrama ternario de aniones mayores (modificado de Giggenbach, 1988).	39
Figura 3. 2. Gráfico $\delta^{18}\text{O}$ - δD mostrando la composición isotópica de fuentes termales y condensados volcánicos de distintas localidades, con respecto a sus respectivas composiciones meteóricas locales. En triángulo se representan las composiciones isotópicas de aguas geotérmicas y meteóricas locales de El Tatio, norte de Chile. (Extraído de Sepúlveda, 2006) ...	40
Figura 3. 4. Diagrama ternario He-Ar-N ₂ . (Modificado de Giggenbach, 1991)	44
Figura 3. 5. (a) Botella de polietileno de alta densidad (HDPE) de 250 ml. (b) Botella de ámbar de 60 ml. (c) Jeringa plástica de 50 ml. (d) Filtro de 0.45 micras y 28 mm de diámetro.	45
Figura 3. 6. Procesos de toma de muestra de agua. Imágenes corresponden al punto de muestreo NC-CR-A, en Nevados de Chillán. (a) Toma de muestra directamente de la fuente termal. (b) Vaciado en la botella de polietileno.	46
Figura 3. 7. Muestreo de gas con ampolla de Giggenbach. Se muestra la línea para muestreo de emisiones gaseosas. (1) Tubo de titanio. (2) Anillo de teflón. (3) Línea de vidrio pyrex. (4) Ampolla de Giggenbach. Imagen corresponde al punto de muestreo NC-QA-FI.	47
Figura 3. 8. Muestreo de <i>bubbling gas</i>	48
Figura 3. 9. Solubilidad de varios polimorfos de sílice en el agua. A: sílice amorfa, B: ópalo, C: α -cristobalita, D: calcedonia y E cuarzo. (Extraído de Fournier, 1991).....	53

Figura 3. 10. Diagrama triangular para el geotermómetro $Na - K - Mg$. (Giggenbach, 1991)....	56
Figura 3. 11. Diagrama $\log X_{CH_4}/X_{H_2O}$ vs $\log X_{CO_2}/X_{H_2O}$. para condiciones redox controladas por buffer redox (a) FE y (b) DP. (Modificados de Caliro <i>et al.</i> , 2007).	59
Figura 3. 12. Grilla para el geotermómetro $H_2/Ar-CO_2/Ar$. (Modificado de Giggenbach, 1991)....	60
Figura 4. 1. Ubicación muestras de agua y gases de Nevados de Chillán. (a) Mapa general. (b) Detalle de cuadro rojo en (a) Zona Las Termas de Chillán.	63
Figura 4. 2. Punto de muestreo NC-CR (Casa Roja) en Nevados de Chillán. (a) Muestra de gas. (b) manantial hirviente. (c) vista general hacia el NNE.	64
Figura 4. 3. Punto de muestreo NC-OM (Olla del Mote) en Nevados de Chillán. (a) Manantial hirviente. (b) vista general hacia el NNE del sector de Olla del Mote.	65
Figura 4. 4. Punto de muestreo NA-AC1 (Aguas Calientes 1) en Nevados de Chillán. (a) vista general hacia el NE. (b) manantial caliente diluido con aguas superficiales.	65
Figura 4. 5. Punto de muestreo NC-ACP (Aguas Calientes Piscina) en Nevados de Chillán.	66
Figura 4. 6. Punto de muestreo NC-RV (Roca verde) en Nevados de Chillán. Fotografía tomada hacia el SW.	66
Figura 4. 7. Punto de muestreo NC-QA (Quebrada amarilla) en Nevados de Chillán. (a) Vista general hacia el NE. (b) Toma de muestra de gas desde fumarola.	67
Figura 4. 8. Punto de muestreo NC- (Tubos y mallas) en Nevados de Chillán. (a) vista general, imagen tomada hacia el SSW. (b) Sistema de muestreo de gas en la fumarola.	67
Figura 4. 9. Punto de muestreo NC-LN (Lengua de nieve) en Nevados de Chillán. (a) vista general, imagen tomada hacia el NE. (b) muestreo de gas desde fumarola.	68
Figura 4. 10. Ubicación muestras de agua y gases de Copahue.	69
Figura 4. 11. Punto de muestreo COP-RD (Río Dulce) en Copahue. Vista hacia el NE.	69
Figura 4. 12. Punto de muestreo COP-LM (Las Máquinas) en Copahue. (a) vista general hacia el NEE. Se observa la laguna caliente y la extensa zona de alteración. (b) Manantial hirviente. (c) Zona con fumarolas, vista hacia el SSE. (d) Muestreo de gas desde fumarola.	70
Figura 4. 13. Punto de muestreo COP-LMM (Las Maquinitas) en Copahue. (a) Vista general hacia el NE. (b) Zona con alteración y fumarolas, vista hacia el SSE. (c) Manantial hirviente (burbujeante) donde se tomaron muestras de gas (<i>bubbling gas</i>) y agua.	71
Figura 4. 14. Punto de muestreo COP-CB (La Cabañita) en Copahue. (a) Zona donde se tomó la muestra de gas. (b) Muestreo de gas.	71
Figura 4. 15. Punto de muestreo COP-CC (Chanco-co) en Copahue. (a) Vista general hacia el NNE. (b) Punto de muestreo donde se extrajo la muestra de gas.	72
Figura 4. 16. Punto de muestreo COP-AF (Anfiteatro) en Copahue. (a) Vista general hacia el N. (b) Punto donde se tomó la muestra de gas. (c) Proceso de muestreo.	72
Figura 4. 17. Diagrama ternario de aniones mayores (Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^-) (Modificado de Giggenbach y Goguel, 1989).	76
Figura 4. 18. Gráfico $\delta^{18}O$ - δD mostrando la composición isotópica de las fuentes termales de Nevados de Chillán (NC) y Copahue (COP). GMWL: Línea de aguas meteóricas globales. (Giggenbach, 1991).	77

Figura 4. 19. Diagrama Na-K-Mg para evaluar temperatura del equilibrio en profundidad. (Giggenbach y Goguel, 1989)	78
Figura 4. 20. Diagrama ternario H ₂ S-SO ₂ -Ar donde se muestran los resultados de gases de Nevados de Chillán y Copahue.....	80
Figura 4. 21. Diagrama ternario de He-Ar-N ₂ para las muestras de Nevados de Chillán y Copahue. (Giggenbach, 1991)	81
Figura 4. 22. Gráfico δ ¹⁸ O-δD mostrando la composición isotópica de las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán (NC) y Copahue (COP). GMWL: Línea de aguas meteóricas globales. (Giggenbach, 1991)	83
Figura 4. 23. Gráfico log(H ₂ /Ar)-log(CO ₂ /Ar) para evaluar temperatura en profundidad gráficamente (Giggenbach, 1991)	85
Figura 4. 24. Gráfico log(CH ₄ /H ₂ O) vs log(CO ₂ /H ₂ O) para las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán (NC) y Copahue (COP). Se muestran las composiciones teóricas de las fases vapor y líquido equilibrados a condiciones redox controladas por el buffer DP (Agusto <i>et al.</i> , 2013)	87
Figura 4. 25. Gráfico log(CH ₄ /H ₂ O) vs log(CO ₂ /H ₂ O) para las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán (NC) y Copahue (COP). Se muestran las composiciones teóricas de las fases vapor y líquido equilibrados a condiciones redox controladas por el buffer FE (Agusto <i>et al.</i> , 2013)	88
Figura 5. 1. Composición isotópica de las muestras de agua de ambas zonas. La flecha indica el shifting en la composición isotópica. (*: Bravo, 2006; **: Agosto, 2011).	91
Figura 5. 2 Exceso de δ ¹⁸ O vs Cl, temperatura superficial, altura y distancia al estratovolcán para las muestras de Nevados de Chillán y Copahue.	91
Figura 5. 3. Diagrama de aniones mayores donde se muestran los campos composicionales tomados de muestras de estudios anteriores y del estudio de esta memoria (*: Lahsen, 1988; Dorsch, 2003; Bravo, 2006. **: Agosto, 2011).	92
Figura 5. 4. Gráfico resumen de geotermómetros de sílice y cationes. Fondo rosado: Nevados de Chillán. Fondo celeste: Copahue.	93
Figura 5. 5. Gráfico de aniones mayores. Las muestras están ordenadas de este a oeste, de izquierda a derecha, respectivamente.	94
Figura 5. 6. Razones de HCO ₃ /SO ₄ y Cl/SO ₄ para las muestras de agua de Nevados de Chillán.	94
Figura 5. 7. Diagrama N ₂ -He-Ar para las muestras de emisiones gaseosas de Nevados de Chillán y Copahue (*: Agosto, 2011)	96
Figura 5. 8. Isótopos estables de δ ¹⁸ O y δD para las fases condensables de las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán y Copahue (*: Bravo, 2006; **: Agosto, 2011).	96
Figura 5. 9. Gráficos de concentraciones de emisiones gaseosas de Nevados de Chillán. Se consideraron tres de las especies más abundantes. De izquierda a derecha, las muestras están ordenadas de oeste a este, respectivamente.	98
Figura 5. 10. Gráficos de concentraciones de N ₂ , Ar y razón de N ₂ /Ar para las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán. De izquierda a derecha, las muestras están ordenadas de oeste a este, respectivamente.	98

Figura 5. 11. Mapa geológico Nevados de Chillán. Se muestra la traza de los perfiles A-A' y B-B'.	100
Figura 5. 12. Modelo conceptual sistema geotermal Nevados de Chillán (zona Las Termas de Chillán). (Traza de perfil A-A' se muestra en la Figura 5.11)	101
Figura 5. 13. Modelo conceptual sistema geotermal Nevados de Chillán (zona Aguas Calientes). (Traza de perfil B-B' se muestra en la Figura 5.11)	102
Figura 5. 14. Concentraciones de SO ₄ , Cl y razones entre ellas para algunas muestras de Copahue del estudio realizado por Augusto (2011)	105
Figura 5. 15. Gráficos de concentraciones de emisiones gaseosas de Copahue. Se consideraron cuatro de las especies más abundantes. De izquierda a derecha, las muestras están ordenadas de oeste a este, respectivamente.	108
Figura 5. 16. Gráficos de concentraciones de N ₂ , Ar y razón de N ₂ /Ar para las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán. De izquierda a derecha, las muestras están ordenadas de oeste a este, respectivamente.	108
Figura 5. 17. Razones isotópicas de Helio. R= ³ He/ ⁴ He muestra, Ra= ³ He/ ⁴ He aire). Muestras en orden de oeste a este de izquierda a derecha, respectivamente.	109
Figura 5. 18. Mapa Geológico Copahue. Se muestran las trazas de los perfiles A-B, B-C.	111
Figura 5. 19. . Modelo conceptual sistema geotermal Copahue. (Traza de perfiles A-B y B-C se muestran en la Figura 5.18)	112
Figura 5. 20. Estimación del espesor cortical bajo la cordillera de los Andes chilena basado en modelos gravimétricos y sísmicos. (modificado de Dobson <i>et al.</i> , 2013)	116

Índice de Tablas

Tabla 3. 1. Métodos analíticos utilizados para la determinación de componentes químicos de las aguas termales de Nevados de Chillán y Copahue. CI: cromatografía iónica, EAA: espectrometría de absorción atómica, ICP-MS-Q: espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente de tipo cuadrupolo.....	49
Tabla 3. 2. Métodos analíticos utilizados para la determinación de componentes químicos de las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán y Copahue. CG: cromatografía gaseosa, ICP-MS-Q: espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente de tipo cuadrupolo.....	50
Tabla 4. 1. Muestras con sus nombres, tipos, coordenadas y color asignado.....	62
Tabla 4. 2 Temperatura y geoquímica de aguas de las distintas fuentes termales. Unidades en mg/l. n.m: no medido. b.l.d: bajo el límite de detección. n.a: no analizado.....	74
Tabla 4. 3. Temperatura de emisión y composición química total de las emisiones gaseosas de las distintas áreas termales. Unidades en ppm. n.d: no detectado. n.a.: no analizado.	74
Tabla 4. 4. Composición isotópica (isótopos estables) para las distintas áreas muestreadas.	75
Tabla 4. 5. Temperaturas estimadas para los reservorios por el geotermómetro de sílice, para las diferentes fases minerales.....	76
Tabla 4. 6. Temperaturas estimadas mediante geotermómetros de cationes para las muestras de Nevados de Chillán.	77
Tabla 4. 7. Composición isotópica del gas condensable de las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán (NC) y Copahue (COP).....	82
Tabla 4. 8. Temperaturas estimadas para las condiciones en profundidad de las distintas emisiones gaseosas.	84

1. Introducción

1.1 Motivación

La Zona Volcánica Sur (ZVS – 33-46°S) incluye, al menos, sesenta edificios volcánicos con actividad histórica reportada en Chile y Argentina, además de la ocurrencia de tres sistemas de caldera silícicos gigantes y numerosos centros eruptivos menores. Adicionalmente, existe una gran cantidad de fuentes termales catastradas en el centro-sur Chile (34°S a 42°S, Hauser, 1997; Pérez, 1999) con temperaturas mayores a los 30°C, donde al menos la mitad de ellas sobrepasan los 60°C alcanzando en varios casos el punto de ebullición. Normalmente las áreas de manifestaciones termales de mayor temperatura se encuentran ubicadas en las cercanías de centros volcánicos activos (Lahsen, 2000), pero, a pesar de ello, la composición química de sus aguas no siempre muestra un aporte significativo de fluidos de origen magmático (Lahsen, 2000).

Esta memoria de título se enmarca en el contexto de En términos estructurales, morfológicos y tectónicos, la zona comprendida entre los 36° y 39°S, la cual se considera una zona transicional morfo-tectónica de primer orden, entre los Andes Centrales y los Andes Patagónicos (Melnick et al., 2001; Folgera et al., 2002; Melnick et al., 2006; Radic, 2010). Esta región, a pesar de poseer sistemas volcánicos de importancia que alojan sistemas geotermales (ej. Chillán y Copahue), ha sido poco estudiada en términos de las características geoquímicas de los fluidos y sus potenciales controles geológicos y estructurales. Esta zona posee una corteza moderadamente gruesa de ~45 km, y se caracteriza por la transición de una faja plegada y corrida Plio-Cuaternaria propagada hacia el antepaís, típica de los Andes de Chile Central, a una deformación Cuaternaria controlada por el Sistema de Falla de Liquiñe-Ofqui (SFLO), el cual constituye el rasgo estructural de primer orden en la ZVS (López-Escobar et al., 1995, Cembrano et al., 1996, Lavenu y Cembrano., 1999). Estos rasgos “transicionales” hacen de esta región un lugar de interés para investigar las características geoquímicas de sus manifestaciones geotermales, y determinar así diferencias o similitudes respecto de los sistemas geotermales de Chile Central (Benavente, 2010; Benavente y Gutiérrez, 2011; Benavente *et al.*, 2012; Benavente *et al.*, 2013) y de aquellos asociados a la SFLO (Sánchez et al., 2013).

El Complejo Volcánico Nevados de Chillán se ubica a los 36°50´S aprox., mientras que el volcán Copahue se ubica a los 38°S aprox. (Figura 1.1), justo en las zonas norte y sur de la zona de transición entre los Andes Centrales y Patagónicos, respectivamente. A pesar de que el sistema geotermal de Nevados de Chillán es uno de los más conocidos de Chile, existen muy pocos datos publicados sobre la geoquímica de gases y aguas de sus fuentes termales. Por el contrario, existen variados estudios publicados que reportan datos geoquímicos de los fluidos geotermales asociados al volcán Copahue.

Con el propósito de aportar nuevos antecedentes geoquímicos de los fluidos hidrotermales entre los 36 y 39°C, se plantea un estudio de los sistemas geotermales asociados a los volcanes Chillán y Copahue. Estos dos sistemas se escogieron, principalmente, por su ubicación espacial, la que marca los límites de la zona de transición que divide los sistemas geotermales de Chile Central (33-36°S) y de aquellos asociados a la SFLO (38-47°S) . El contexto estructural de ambos sistemas podría ser un factor de segundo orden en el desarrollo y emplazamiento de sistemas geotermales en la zona de transición entre los Andes Centrales y los Andes Patagónicos (36-39°C), ya que interviene en el flujo de los fluidos, influenciando la permeabilidad del sistema. El emplazamiento de cada volcán se relaciona con las estructuras de primer orden asociadas a las cuencas extensionales que se generaron entre los 36° y 39° S durante el Oligoceno-Mioceno, las cuales posteriormente fueron tectónicamente invertidas hacia

finales del Mioceno, reutilizando las fallas originalmente extensionales. Las zonas de acomodación estructural constituyeron zonas de debilidad que favorecieron el desarrollo del volcanismo y magmatismo en los complejos volcánicos Nevados de Chillán y Copahue-Callaqui (Radic, 2010).

1.2 Hipótesis

Los sistemas geotermales de Chillán y Copahue, a pesar de estar ubicados en un mismo segmento y asociados a sistemas volcánicos similares, presentan diferencias sustanciales en la geoquímica de los fluidos de sus manifestaciones termales, las cuales estarían asociadas a su posición relativa dentro de la zona transicional entre los Andes de Chile Central y los Andes Patagónicos.

Se plantea que los sistemas geotermales ubicados 36 y 39°S poseen rasgos “transicionales” en términos de su geoquímica de fluidos, compartiendo características afines a los sistemas geotermales de Chile Central por el norte, y similares a aquellos emplazados a lo largo de la SFLO, por el sur. Esta hipótesis se plantea considerando las diferencias radicales en la signatura isotópica del helio (razón $R/R_a = (^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{medido}}) / (^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{aire}})$), donde estudios anteriores han reportado razones bajas para Chillán ($R/R_a \sim 3$, Dobson *et al.*, 2013), por el norte, y altas para Copahue ($R/R_a \sim 5-7$, Agosto *et al.*, 2013), por el sur.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

El objetivo principal de esta memoria es realizar una caracterización geoquímica de las manifestaciones termales superficiales asociadas a los volcanes Nevados de Chillán y Copahue. Mediante el análisis de geoquímico de gases y aguas termales, se pretende determinar el origen de los fluidos termales en ambos sistemas, determinando así, similitudes y diferencias entre ellos y sus potenciales condicionantes geológicas y estructurales.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Definir las características químicas de gases y aguas en los sistemas geotermales asociados a los volcanes Nevados de Chillán y Copahue.
2. En base a los datos geoquímicos, caracterizar las condiciones fisicoquímicas aproximadas de los reservorios geotermales de ambos sistemas (ej. temperatura del reservorio), distinguiendo sus diferencias/similitudes.
3. Elaborar un modelo conceptual simple para cada sistema geotermal.
4. Contrastar resultados con información existente sobre sistemas geotermales al sur y al norte de la zona de estudio, y establecer una relación entre la geoquímica de los fluidos, origen y evolución de los sistemas geotermales en este segmento.

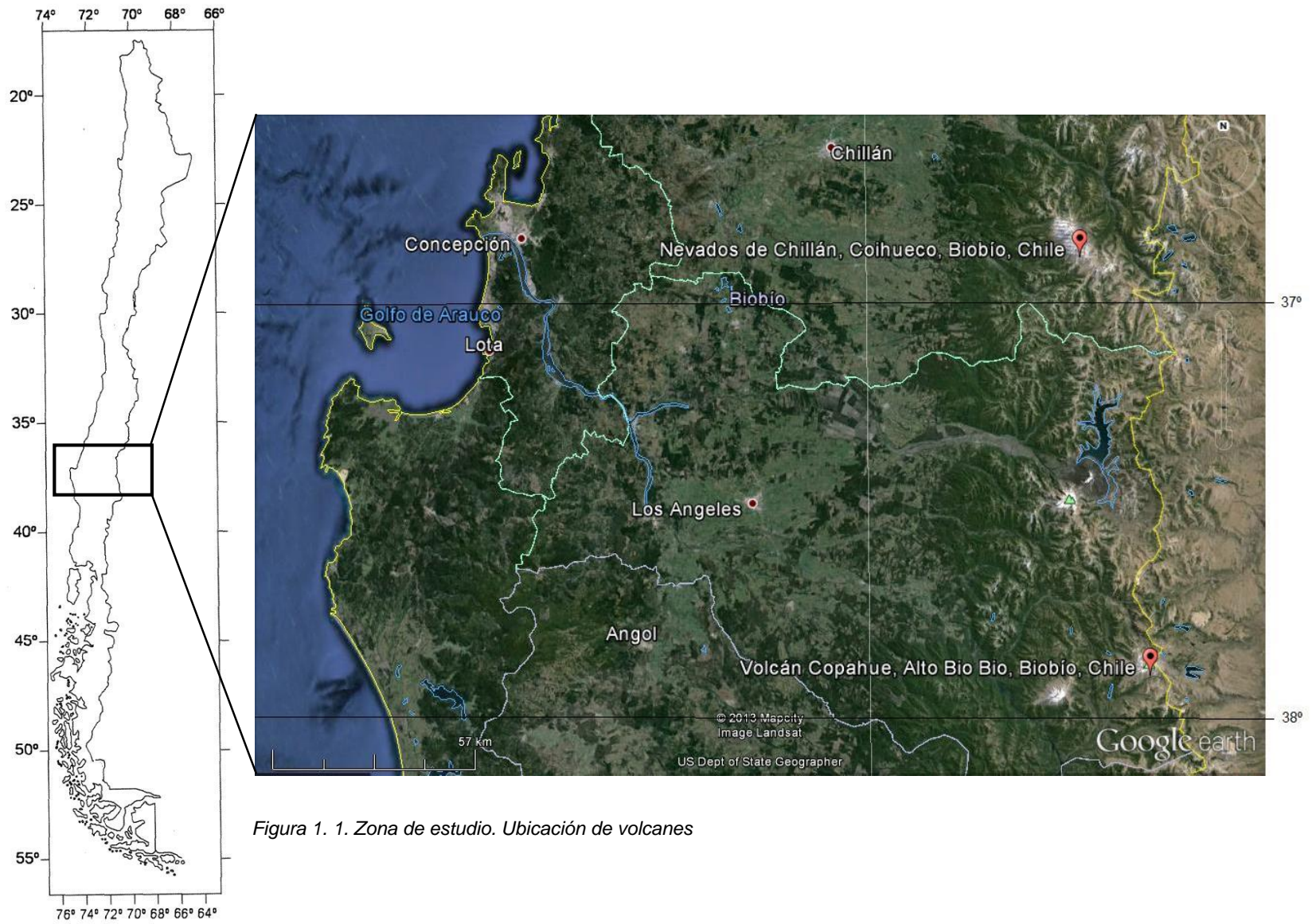


Figura 1. 1. Zona de estudio. Ubicación de volcanes

1.4 Ubicación y vías de acceso

1.4.1 Nevados de Chillán

El complejo volcánico de Nevados del Chillán se ubica en la (VIII) Región del Bío-Bío, en la zona de la Cordillera Principal, específicamente a los 36°52'S y 71°22'O. Para acceder a este lugar, primero, se debe llegar a la ciudad de Chillán a través de la Ruta 5 Sur. Posteriormente, se debe ir hacia el este, siguiendo la ruta N-55 (Figura 1.2), cruzando el valle Las Trancas, hasta llegar hasta el acceso al sendero que lleva a las manifestaciones termales y fumarolas. Es un camino pavimentado y, en su último tramo, de ripio en buen estado (en marzo del año 2014 se estaban realizando trabajos de pavimentación del camino), con posibilidad de tránsito durante todo el año.

1.4.2 Volcán Copahue

Este volcán se ubica en el límite de Chile y Argentina, entre la Región del Bio-Bío (Chile) y la Provincia de Neuquén (Argentina), a los 37°51'S y 71°10'O. Para acceder desde Chile primero se debe llegar a la localidad de Curacautín, al este de Victoria. Desde la Ruta 5 Sur, se debe doblar hacia el este para seguir por la ruta 181, pasar Curacautín, para luego llegar al paso fronterizo Pino Hachado. Una vez en Argentina, se sigue por la Ruta 242. Después se debe ir por la Ruta 21 hacia el norte y, pasada la localidad de Loncopué, se debe seguir por la Ruta 26, que lleva a la localidad de Caviahue. Un poco más al norte de ésta, por la Ruta 27, se puede acceder a la localidad de Copahue, donde se encuentran las manifestaciones geotermales (Figura 1.3).

1.5 Metodología general

Con el propósito de cumplir con los objetivos propuestos, primero se realizó una búsqueda de material bibliográfico de la zona de estudio (36-39°S), tomando en cuenta los estudios geológicos y geoquímicos publicados en informes, memorias y publicaciones en revistas científicas. Adicionalmente, y con el propósito de contextualizar la zona de estudio en el marco de los sistemas geotermales de Chile Centro-Sur, se realizó una búsqueda bibliográfica acerca de los sistemas geotermales ubicados al norte y al sur ésta

Posteriormente, se realizaron salidas a terreno a las zonas de Chillán y Copahue con el propósito de recolectar de muestras de las manifestaciones termales en superficie (gases y agua), y además obtener información acerca del contexto geológico de ambas zonas de estudio. Las muestras de agua fueron analizadas posteriormente mediante espectrometría por absorción atómica (AAS), cromatografía iónica (IC) y espectrometría de masas (ICP-MS-Q), mientras que las muestras de gases fueron analizadas mediante cromatografía gaseosa (GC) y espectrometría de masas (ICP-MS-Q). Los datos obtenidos fueron utilizados para realizar diagramas de clasificación, gráficos de correlación y obtener parámetros fisicoquímicos mediante el uso de geotermómetros empíricos, con el propósito de caracterizar sistemas, y establecer así diferencias y similitudes entre ellos. Finalmente, los resultados se discuten dentro del contexto geológico y estructural de la zona, para elaborar así un modelo simplificado para cada sistema geotermal.

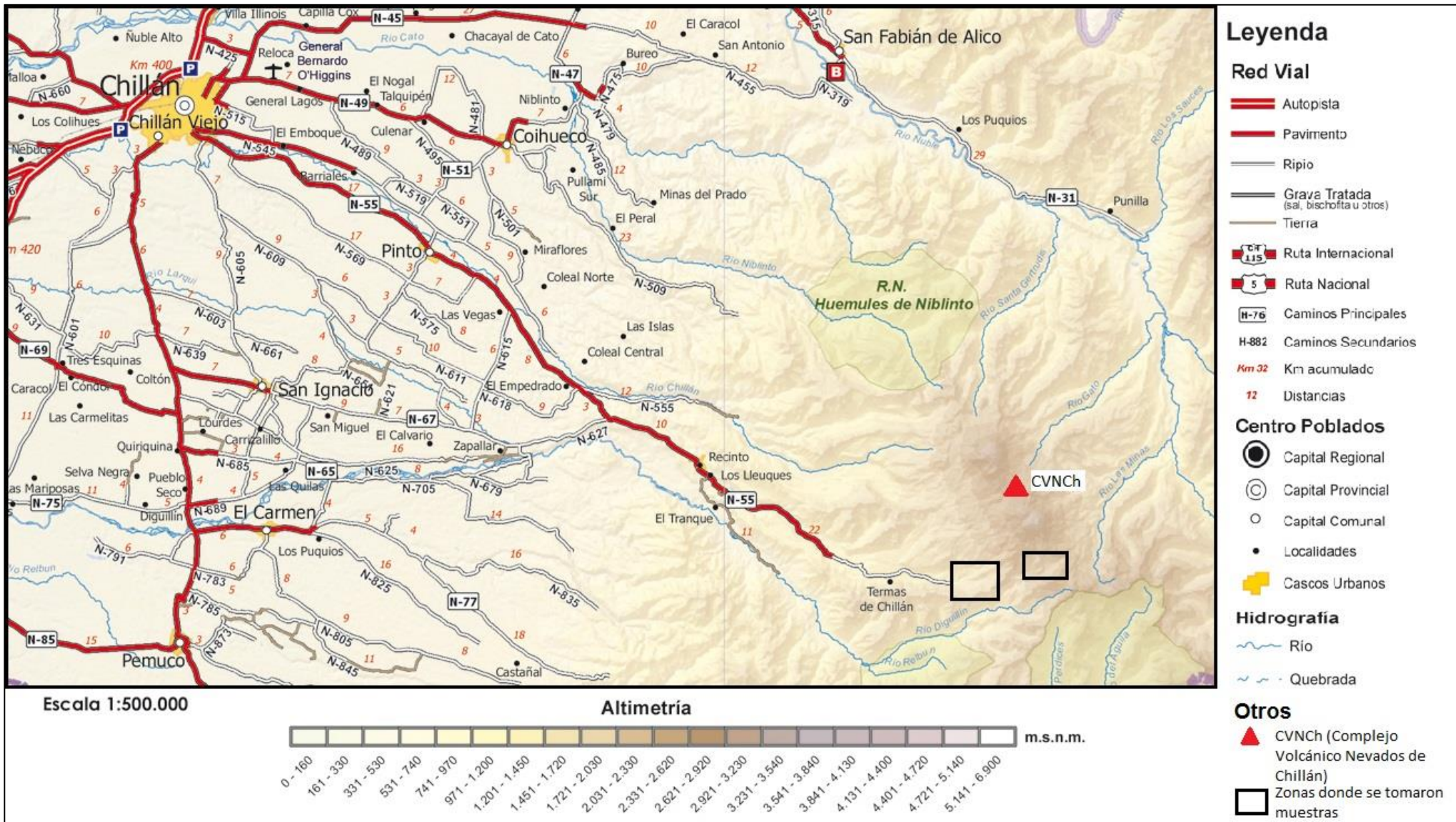


Figura 1. 2. Vías de acceso a Nevados de Chillán, Región del Bió-Bío, Chile. (modificado de <http://www.mapas.mop.cl/>).

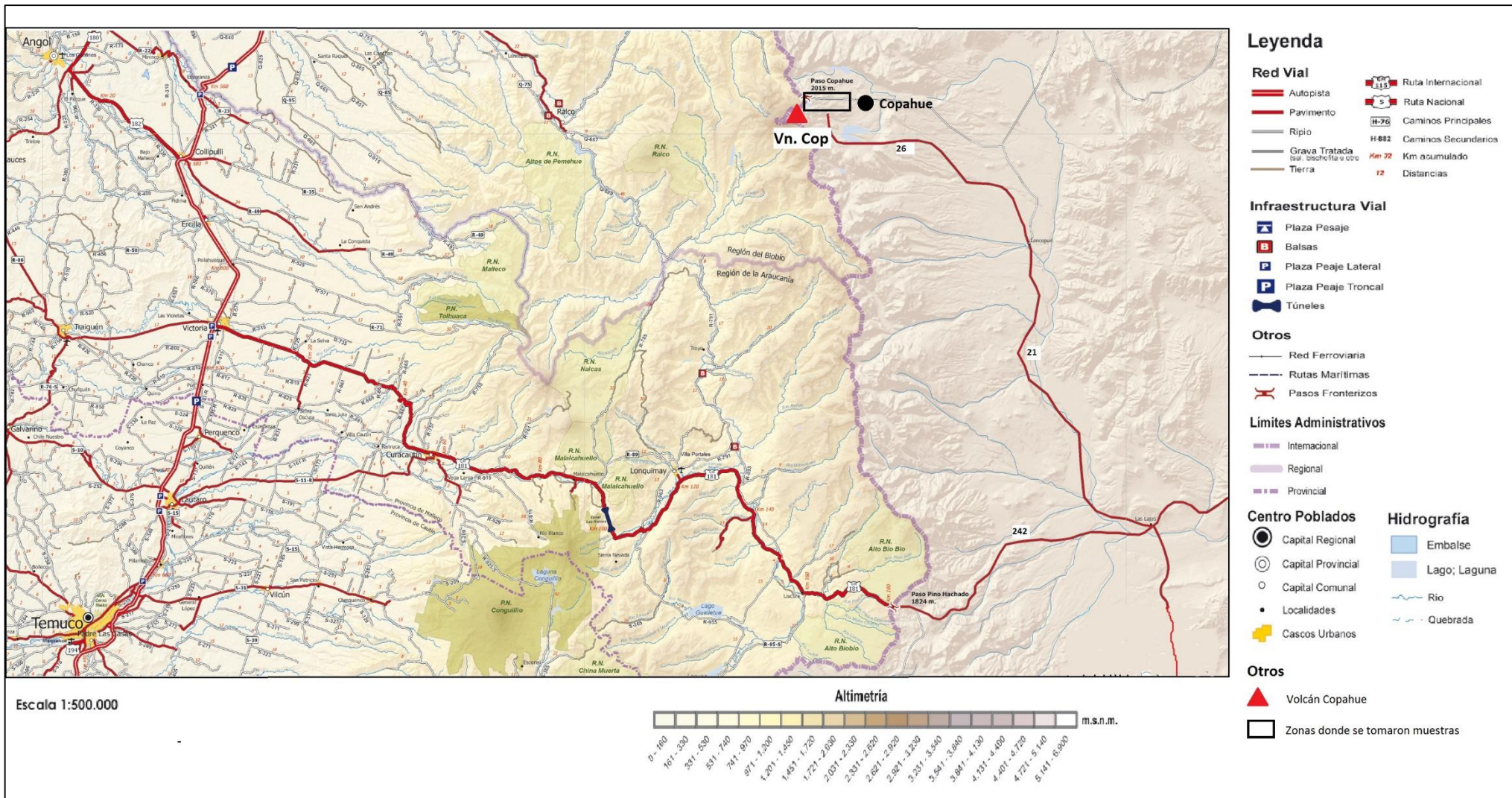


Figura 1. 3. Vías de acceso a Copahue, Provincia de Neuquén, Argentina. (modificado de <http://www.mapas.mop.cl/>).

1.6 Reservorios geotermales: antecedentes generales

Un sistema geotermal es el resultado del intercambio de calor desde una fuente en profundidad o a través del calentamiento de agua meteórica de circulación profunda, como consecuencia del alto gradiente geotérmico (Gupta & Roy, 2007). El calor en la Tierra, que fluye desde el núcleo hasta la corteza, está relacionado a dos fuentes principales: (1) calor de acreción, y (2) calor generado mediante decaimiento radioactivo particularmente de los elementos K, U y Th. La cantidad de calor transferido desde el interior hacia la superficie terrestre por unidad de tiempo y unidad de área se conoce como flujo calórico. En términos generales, el calor puede ser transferido por conducción, convección (o advección) y radiación, pero sólo la conducción y la convección tienen relevancia en la transferencia del calor terrestre.

En la Tierra, la mayor cantidad de fuentes termales ocurren en márgenes convergentes o divergentes de placas, siendo el primero el más importante, ya que en esas zonas se genera una intensa actividad magmática. Los magmas generados se almacenan en niveles someros de la corteza, formando cámaras magmáticas que liberan calor a su entorno mediante difusión o advección, hasta alcanzar un equilibrio térmico.

Los requerimientos esenciales que debe tener un sistema geotermal son (Ungemach, 1987; Gupta y Roy, 2007):

- (1) Una fuente de calor anómala (magma o roca caliente en profundidad).
- (2) Fluidos que puedan transportar el calor.
- (3) Roca permeable o fracturada que actúe como reservorio.
- (4) Capa de roca impermeable sellante del sistema que evite el escape de fluidos caliente o pérdida de calor.

El origen de los gases geotérmico es esencialmente magmático, pero puede tener aportes meteóricos y atmosféricos. El origen de las aguas termales es esencialmente meteórico, pero pueden contener un significativo aporte de componentes volátiles magmáticos (Craig, 1973; Giggenbach, 1992). La máxima profundidad que alcanza la circulación de aguas meteóricas es la transición ductil/frágil (Fournier, 1991) de las rocas profundas. Esta transición está dada por la isoterma 400°C y frecuentemente alcanza profundidades de entre 5 a 8 km (ej. Kissling and Weir, 2005).

En teoría, todo tipo de roca puede servir como hospedador de un reservorio, solo se necesita un grado de permeabilidad. Esta puede ser primaria (debido a la formación de la roca) o secundaria (evento posterior a la formación de la roca, como fallas o fracturas) De esta manera, un sistema geotermal es alimentado por la percolación de aguas meteóricas desde las zonas de recarga del sistema que, luego de calentarse, reaccionan con la roca huésped, disolviéndola y agregando una gran cantidad de componentes químicos al fluido geotermal (e.g. Giggenbach, 1991) Posteriormente, los fluidos geotérmicos pueden almacenarse en zonas permeables, que funcionan como reservorios geotérmicos y ocasionalmente alcanzan altas presiones y temperaturas (hasta 300°C). Si existen conductos que permitan el ascenso de los fluidos, se presentarán en superficie manifestaciones termales como fuentes termales y fumarolas, siendo estas la principal evidencia de la existencia de un sistema geotermal.

1.6.1 Manifestaciones superficiales

La indicación de la existencia de un posible reservorio geotérmico en superficie son las manifestaciones termales en superficie. El término manantial caliente se refiere a descargas de agua termal de manera relativamente constante. Se pueden definir subcategorías como manantial tibio (<30°C) o manantial hirviente. La temperatura de estos últimos dependerá de la elevación del terreno, siendo alrededor de 100°C a nivel del mar y 85°C sobre 4000 m s.n.m.

El término fumarola se usa para describir descargas de vapor y gas con temperaturas de ebullición o superiores. En general, las fumarolas volcánicas pueden alcanzar temperaturas de descarga de 650°C o más (Giggenbach y Matsuo, 1991), mientras que las fumarolas geotérmicas raramente exceden los 100°C, pero pueden haber excepciones, como el caso de Nevados de Chillán, donde las fumarolas alcanzan 125°C (ej. Sepúlveda y Lahsen, 2003). Cuando las descargas son difusas, se habla de suelos humeantes (*steaming ground*). En caso de descargas de gas con una temperatura inferior a la de ebullición (temperatura ambiente incluso) se emplea el término fuga de gas (*gas seepage*). Tambipen se pueden producir descargas gaseosas en manantiales calientes o hirvientes, donde se forman burbujas. A estos últimos se les conoce como gas burbujeante (*bubbling gas*).

1.6.2 Modelo conceptual

De acuerdo al contexto geológico en que se realiza este estudio, el sistema ígneo joven es el más apropiado que para representar a los dos sistemas geotermales estudiados.

- Sistema ígneo joven: Este sistema se da generalmente en estratovolcanes activos, donde la temperatura de emplazamiento de las intrusiones andesíticas varía entre 850° a 1050°C. Las aguas meteóricas percolan en profundidad donde son calentadas por los cuerpos intrusivos debido a fenómenos conductivos. A medida que el agua circula se va enriqueciendo en elementos como Cl, F, Br, B, SO₄, HCO₃, sílice cationes mayores y metales solubles como resultado de la interacción agua-roca. Los componentes volátiles magmáticos como H₂O, CO₂ componentes sulfurados, HCl, HF, Hg y As también puede ser transferidos al agua por procesos como la condensación y posterior disolución, generando **aguas sulfato-cloruradas (aguas volcánicas)**. A medida que ascienden por la estructura volcánica, debido a diferencias de densidad con la roca circundante, el sistema se ve afectado por procesos como interacción agua-roca y ebullición, haciendo que el agua se neutralice y se enriquezca en componentes conservativos, generando **aguas cloruradas-neutras** (Figura 1.4) que alteran la roca huésped. El vapor separado en la ebullición, asciende generando fumarolas en los sistemas geotermales. Estos gases, al ascender, se condensan y mezclan con aguas meteóricas produciendo la oxidación del H₂S a ácido sulfúrico, que genera alteración de tipo argílica a argílica avanzada y produce los manantiales de **aguas sulfatadas ácidas** (Figura 1.5). Por otra parte la condensación de CO₂ en las aguas superficiales producirá las **aguas bicarbonatadas**, al igual que la mezcla de aguas cloruradas y sulfatadas ácidas con aguas meteóricas ricas en CO₂.

Las aguas cloruradas-neutras generalmente se encuentran por debajo de las aguas sulfatadas ácidas y las bicarbonatadas, pero en muchos casos se pueden encontrar mezcla de todas estas aguas. Debido a la topografía y al gradiente hidrológico, los fluidos tienden a migrar lateralmente, alejándose de la del centro volcánico, formando las zonas de *outflow*. Es por esta migración, que frecuentemente se pueden encontrar manantiales de aguas cloruradas-neutras a decenas de kilómetros del reservorio principal. Si el

intrusivo ha sufrido un proceso de cristalización casi total debido a su edad o su tamaño, o si este se ha emplazado a gran profundidad, la contribución del componente volátil magmático sería nulo, por lo que la generación de aguas sulfato-ácidas no debiera ocurrir. Los sistemas ígneos jóvenes pueden tener configuraciones distintas a las mostradas en la Figura 1.4, dado que no todo cuerpo intrusivo se expresan como volcanes, o que debido a los procesos de diferenciación magmática, la generación de calderas también cabe en esta clasificación.

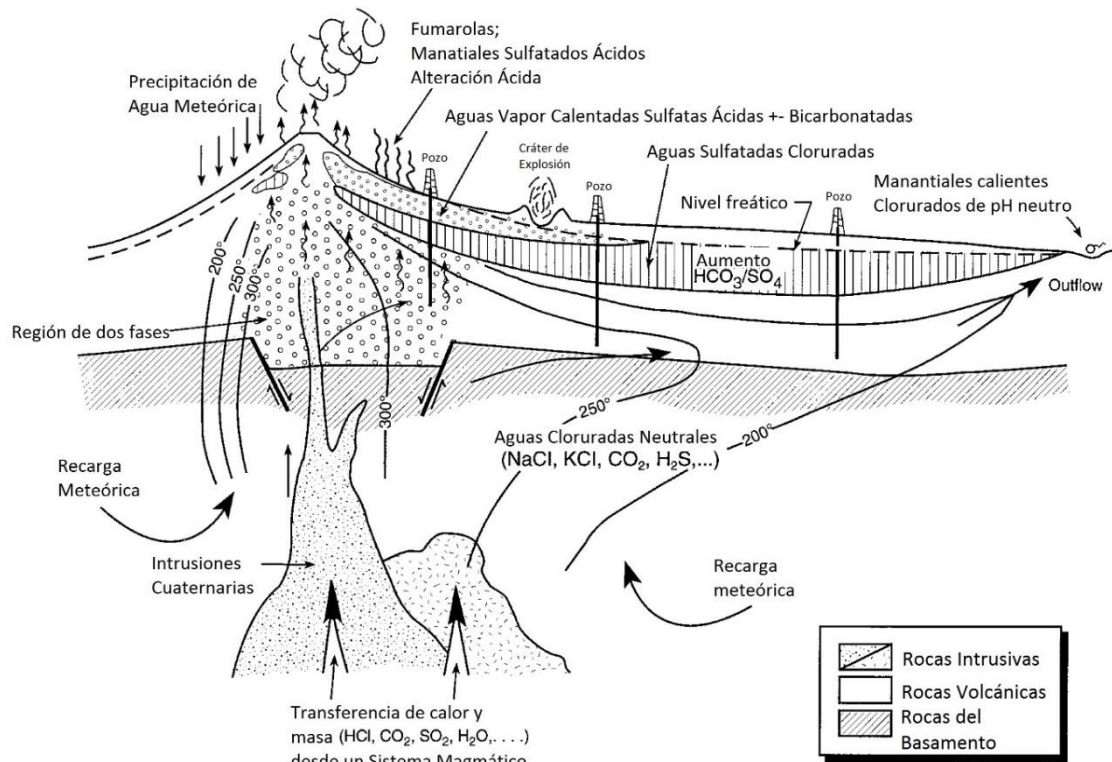


Figura 1. 4. Modelo conceptual de Sistema ígneo Joven. (Modificado de Goff y Janik, 2000).

2. Marco Geológico

2.1 Marco tectónico y geológico regional

La cordillera de los Andes puede ser dividida en regiones con distintas edades de basamento pre-Andino, evolución geológica Mesozoica a Cenozoica, espesor cortical, tipos estructurales, tectónica activa y volcanismo. Una división simple es Andes del Norte (12°-5°S), Centrales (5°-33°S) y del Sur (33°-56°S) (Figura 2.1). Al sur de Arica (19°S), la Cordillera de los Andes puede ser dividida en tres grandes segmentos en función de la presencia o no de apilamiento orogénico en el retroarco durante el Neógeno-Cuaternario (Gansser, 1973; Mpodozis y Ramos, 1989; Dewey y Lamb, 1992; Kley et al., 1999): los Andes centrales australes (19-36°S); los Andes patagónicos septentrionales (39-45°S); y los Andes patagónicos australes (47-54°S).

El ambiente tectónico desarrollado en esta región se caracteriza por la subducción de la placa de Nazca bajo la placa Sudamericana, a una tasa de convergencia de aproximadamente 8 cm/año durante los últimos 3 Ma (Somoza, 1998). La región presenta espesores variables en la corteza. Al norte de los Andes Centrales se refleja un espesor de hasta 70 km, debido principalmente al acortamiento desde el Mioceno ocurrido en esta zona (e.g. Jordan *et al.*, 1997; Godoy *et al.*, 1999; Giambiagi *et al.*, 2003). A los 36°S se encuentra un espesor máximo de 50 km (Krawczyk *et al.*, 2006) y a los 38°S tiene un espesor moderado de 45 km y se encuentra sobre una zona con un ángulo de subducción 30° de la placa de Nazca (Bohm *et al.*, 2002; Lüth *et al.*, 2003).

El proceso de subducción controla, además de la deformación de los Andes, la actividad volcánica. El arco volcánico Andino se extiende a lo largo del margen occidental del continente Sudamericano, desde los 5°N hasta los 55°S. Las variaciones en la geometría de la zona de Wadati-Benioff generan una división del arco volcánico andino Cuaternario en tres segmentos, denominados Zona Volcánica Central (ZVC – 17°-28°S), la Zona Volcánica Sur (ZVS – 33°-46°S) y la Zona Volcánica Austral (48°-56°S) (e.g. López-Escobar *et al.*, 1995; Stern, 2004). El tipo de volcanismo varía a lo largo del arco volcánico, siendo esencialmente félsica en la ZVC y máfica en la ZVS (e.g. Tassara, 1997; 2004). Dentro de la ZVS, López-Escobar *et al.* (1995) identificaron además cuatro provincias petrográficas principales: la Zona Volcánica Sur del Norte (ZVSN; 33-34,5°S); la Zona Volcánica Sur Transicional (ZVST; 34,5°-37°S); la Zona Volcánica Sur Central (ZVSC; 37°- 41,5°S) y la Zona Volcánica Sur del Sur (ZVSS; 41,5°-46°S). De acuerdo a estos autores, de norte a sur se observa una progresión general desde volcanismo intermedio hacia volcanismo básico.

Según lo anterior, el área de estudio se localiza en los Andes del Sur, entre los 36° y 39°S y es parte de la zona volcánica sur central de Chile (ZVCS) (Stern, 2004; Charrier *et al.*, 2007; López-Escobar *et al.*, 1995). En términos estructurales, morfológicos y tectónicos, esta área corresponde a una zona de transición entre los altos y anchos Andes Centrales (3 km de altura, 800 km de ancho) y los bajos y angostos Andes Patagónicos (1 km de altura, 300 km de ancho) (Groeber, 1921), caracterizada por la ausencia de una faja plegada y corrida Plio-Cuaternaria. La deformación Cuaternaria en los Andes Patagónicos se localiza a lo largo del Sistema de Falla de Liquiñe Ofqui (SFLO) (Figura 2.3) (e.g. Hervé, 1976; Lavenu y Cembrano, 1976), mientras que el acortamiento Cuaternario está presente casi continuamente a lo largo de la parte este de los Andes Centrales (e.g. Dewey y Lamb, 1992). Uno de los cambios morfológico principales ocurre a lo largo de la parte sur de los Andes Centrales (36° a 39° S). La porción norte se caracteriza por estructuras de basamento prominentes y un frente orogénico de

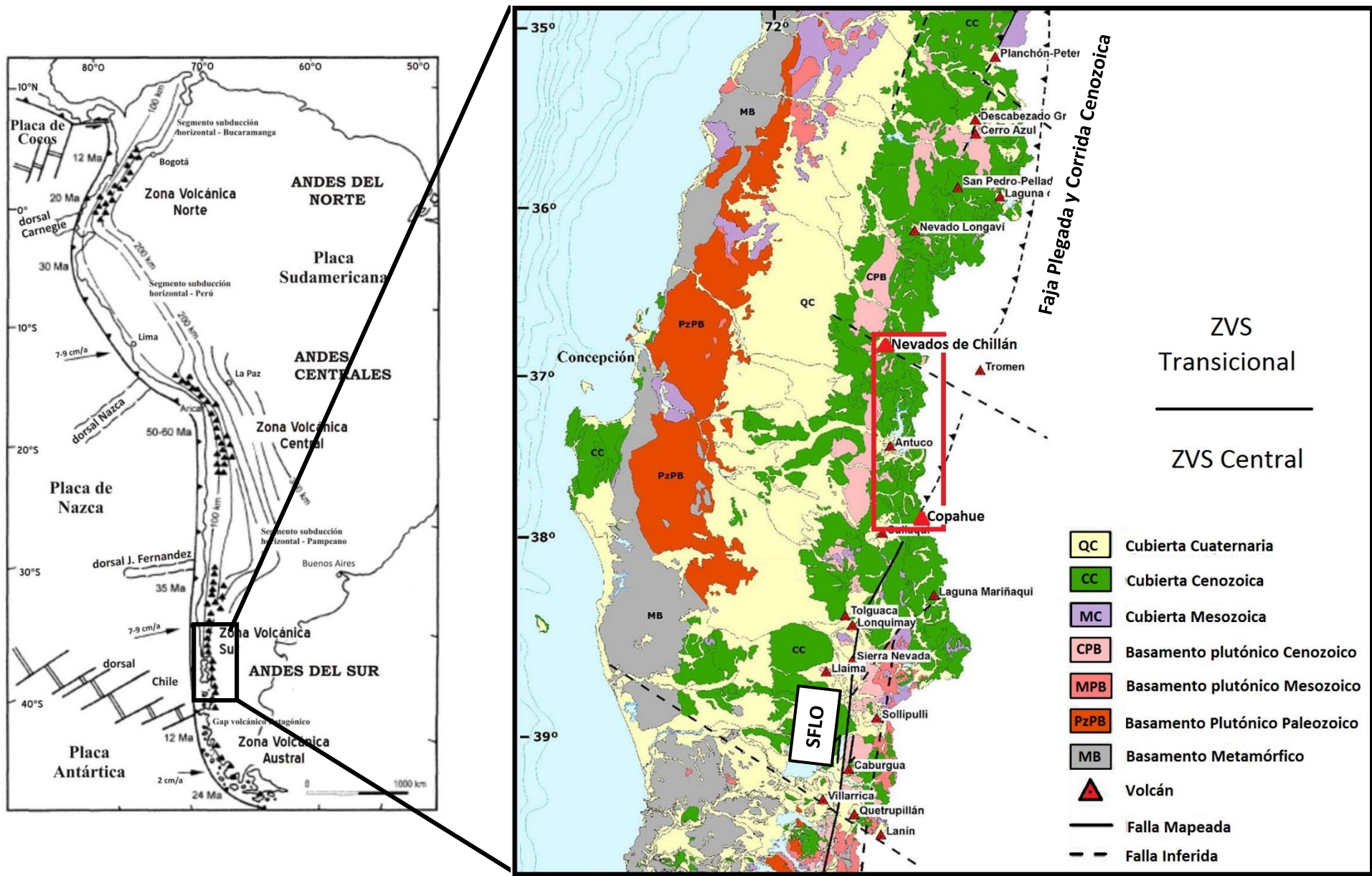


Figura 2. 1. Mapa esquemático de Sudamérica, mostrando la segmentación de Los Andes y marco tectónico de los Andes del Sur (Compilado de Stern, 2004 y Cembrano y Lara, 2009) SFLO: Sistema de Falla de Liqueñe-Ofqui; ZVS: Zona Volcánica Sur. El cuadro rojo marca la zona de estudio.

piel gruesa con un relieve de sobre 2000 m con un nivel profundo de exhumación donde ha sido erodada una sección de más de 4 km. Contrastantemente, la parte sur está formada por estructuras de basamento ligeramente invertidas restringidas principalmente hacia el interior, las que alcanza un relieve de solo 1500-1700 m.

Entre los 36°-39°S se pueden reconocer las siguientes unidades morfotectónicas paralelas al margen: (1) Cordillera de la Costa, (2) Depresión Central y (3) Cordillera Principal, siendo aquí donde se ubica el volcanismo actual. La cordillera Principal está compuesta de Cordillera Principal rocas plutónicas y metamórficas Paleozoicas a Cenozoicas, rocas volcano-sedimentarias Cenozoicas del presente arco volcánico. Este último está edificado sobre basamento plutónico Meso-Cenozoico, que forma parte del Batolito Patagónico (e.g. Stern, 2004; Cembrano y Lara, 2009).

La evolución geológica de la zona de estudio abarca al menos desde el Triásico en adelante y está íntimamente ligada al desarrollo de la cuenca Neuquina. Esta evolución se caracteriza por un estado inicial de cuenca extensional de 'rift' del Triásico-Jurásico Inferior, seguido por un período de subsidencia tectónica entre el Jurásico Superior-Cretácico Inferior y finalmente por un estado compresivo que desarrolló una faja plegada y una cuenca de antepaís desde el Cretácico Superior en adelante (Vergani et al., 1995). Durante el Oligoceno-Mioceno la zona de estudio fue afectada por el desarrollo de la cuenca extensional de Cura-Mallín, sobreimpuesta a la porción occidental de la faja plegada neuquina, y tectónicamente invertida hacia el Mioceno Superior (Jordan et al., 2001; Burns, 2002; Radic et al., 2002; Folguera et al., 2002, 2003). A partir del Plioceno, la Cordillera Principal en la zona del retroarco fue afectada por una tectónica extensional (Cuenca de Cola de Zorro, Folguera et al., 2003, 2006), mientras que su contraparte en el intraarco era afectada por una tectónica transcurrente de máximo esfuerzo horizontal principal NE-SW que actuó desde el Pleistoceno hasta ahora (Lavenu y Cembrano, 1999; Melnick et al., 2006).

La deformación está controlada principalmente por el Sistema de Falla de Liquiñe-Ofqui (SFLO, Lavenu y Cembrano, 1999), que se extiende desde los 38°S hasta los 47°S. Al norte de los 36°S se encuentra la Faja Plegada y Corrida de Malargüe, que se extiende desde los 34° S hasta un poco más al sur de los 36°S, luego, entre los 36°30'S y 37°S, se encuentran las Fajas Plegadas y Corridas de Guañacos y Chos Malal estando la primera ubicada hacia el oeste de la segunda.

2.1.1 Faja Plegada y Corrida de Malargüe

La Faja Plegada y Corrida de Malargüe se encuentra dentro de la Cordillera Principal entre los 34° y 36°S. Ha sido interpretada tradicionalmente como una faja de piel gruesa, cuyas fallas de basamento estarían relacionadas a la inversión tectónica de las fallas normales listricas del rift Triásico-Jurásico (Kozłowski *et al.*, 1993; Manceda y Figueroa, 1995). Puede dividirse en dos sectores, al norte y al sur del río Atuel, de distinto comportamiento estructural (Giambiagi *et al.*, 2008a). El sector norte presenta una región con basamento involucrado en la deformación en su sector oeste (Kozłowski *et al.* 1993, Manceda y Figueroa 1995, Fortunatti y Dimitri 2005, Giambiagi *et al.* 2008a), mientras que al este se observa un comportamiento de piel fina (Kozłowski ,1984, 1990; Manceda y Figueroa ,1995; Ramos ,2002; Pereira y Broens, 2005; Giambiagi *et al.* 2008b). El sector sur posee un comportamiento de piel gruesa a lo ancho de toda la faja y está caracterizado por una serie de bloques de basamento que limitan zonas internas con deformación de piel fina (Manceda y Figueroa ,1995; Rojas y Radic 2002; Dicarlo y Cristallini, 2007).

2.1.2 Faja Plegada y Corrida de Chos Malal

La faja corrida y plegada de Chos Malal es un cinturón orogénico formado durante la tectónica andina, que involucra más de 4500 metros de sedimentos mesozoicos y cenozoicos depositados en la cuenca Neuquina. Comenzó su evolución desde el Cretácico tardío hasta el Mioceno tardío (Folguera *et al.*, 2006)

2.1.3 Faja Plegada y Corrida de Guañacos

Esta faja corresponde a la zona de imbricación limitada al oeste por la Depresión Central, en Chile y, al este, por los sectores internos de la Faja Plegada y Corrida del Agrío. Se ubica entre los 36° y 38° S, próximo al actual arco volcánico. Esta comenzó su evolución en el Mioceno tardío hasta el superior (9-8 Ma; Radic *et al.*, 2002; Melnick *et al.*, 2006b) extendiéndose hasta el Cuaternario (< 1.7 Ma; Folguera *et al.*, 2004, 2006). Se formó como respuesta a la inversión tectónica de un 'rift' de intra-arco Oligoceno-Mioceno. En los últimos 5 Ma esta estructura ha afectado a rocas Pliocenas a Pleistocenas tardías del arco volcánico, así como también a depósitos Cuaternarios (Folguera *et al.*, 2006)

2.1.4 Sistema de Falla Liquiñe-Ofqui (SFLO)

Es un sistema de rumbo dextral, intraarco de aproximadamente 1200 km de largo, que domina la ZVS entre los 38°S y 47°S. Este sistema acomoda parte del componente paralelo al margen de la subducción oblicua y ha desacoplado el fragmento de antearco por lo menos desde el Plioceno tardío (e.g., Hervé 1976; Hervé 1994; Nelson *et al.*, 1994; Cembrano *et al.*, 1996, 2000, 2002; Lavenu y Cembrano, 1999; Rosenau, 2004; Rosenau *et al.*, 2006).

El SFLO muestra estilos de deformación y cinemática contrastante a lo largo del rumbo. El segmento sur (47°30'-42°S) ha sido descrito como transpresivo (Lavenu y Cembrano, 1999), controlado por la colisión de la Dorsal de Chile (Cembrano *et al.*, 2002). El segmento central (42-39°S) está caracterizado predominantemente por deformación en el rumbo (Lavenu and Cembrano, 1999; Cembrano *et al.*, 2000; Rosenau, 2004). El segmento norte (39-37°50'S) muestra deformación transtensional, caracterizada por ramificaciones de falla, formación de graben y una estructura negativa de cola de caballo (Melnick 2000; Folguera *et al.*, 2001; Melnick y Folguera, 2001; Potent y Reuther, 2001; Potent, 2003; Rosenau, 2004; Rosenau *et al.*, 2006).

Varios estudios muestran que la ZVS está fuertemente controlada por el SFLO al sur de los 38°S (e.g., Hervé, 1994; López-Escobar *et al.*, 1995; Lavenu y Cembrano, 1999; Rosenau, 2004). La mayoría de los estratovolcanes están directamente emplazados sobre la traza principal del SFLO o a lo largo de estructuras secundarias paralelas y oblicuas al arco. La morfología de esos estratovolcanes es generalmente elongada en la dirección NE o NO; muchos tienen fisuras en los flancos o cimas y son poligenéticos, generalmente, con varios grupos de conos parásitos alineados asociados (e.g., Nakamura, 1977; López-Escobar *et al.*, 1995).

A los 38°S, inmediatamente al sur del área de Copahue, el rumbo NS a NNE del SFLO cambia hacia el este y se descompone en una serie de ramificaciones extensionales y transtensionales NNO a NE que forman un arreglo con una geometría de cola de caballo. La Falla Lomín, que fue descrita anteriormente, es la estructura principal de este arreglo.

2.2 Marco Geológico de los volcanes Nevados de Chillan y Copahue

2.2.1 Nevados de Chillán

2.2.1.1 Geología local

Nevados de Chillán es un complejo estratovolcánico compuesto. Es una cadena volcánica orientada en dirección NW-SE a lo largo de 10 km aproximadamente. Se construye sobre un basamento de rocas graníticas intrusivas y lavas Cenozoicas. Las lavas eruptadas corresponden a dacitas y andesitas en ambientes subaéreos y subglaciares.

Este complejo está dividido en dos subcomplejos volcánicos separados en 6 km. Uno predominantemente andesítico al NW y otro más dacítico y riolítico al sur, que corresponden al subcomplejo Cerro Blanco y Las Termas, respectivamente. Además de conos satélites que, según sus características geoquímicas, pueden ser asignados a uno de los subcomplejos (Dixon *et al.*, 1999). Las muestras fueron extraídas de la zona sur del subcomplejo Las Termas, por lo que en esta sección no se dará mayor detalle sobre el subcomplejo Cerro Blanco.

La sucesión expuesta aquí se basa en el trabajo realizado por Dixon *et al.* (1999) y Naranjo *et al.* (2008). (Figura 2.3)

- Basamento del Complejo Volcánico Nevados de Chillán (CVNCh)
 - o Formación Cura-Mallín (Mioceno inferior-medio)

Esta formación fue definida inicialmente por González y Vergara (1962) como una sucesión subhorizontal con suave inclinación hacia el oeste, de rocas piroclásticas, sedimentitas clásticas y coladas de lava subordinadas de composición intermedia (Muñoz y Niemeyer, 1984). Subyace discordantemente a la Formación Cola de Zorro y es intruida por rocas plutónicas de la unidad Batolito Santa Gertrudis-Bullileo. González y Vergara (1962) le atribuyen una edad eocena-oligocena, sin embargo, Suárez y Emparán (1997) le asignan una edad miocena inferior a media.

- o Batolito Santa Gertrudis-Bullileo (Mioceno)

Esta unidad fue definida por Muñoz y Niemeyer (1984). Las rocas de esta unidad incluyen diversas facies que, en las cercanías del CVNCh, son predominantemente monzodioritas cuarcíferas, con filones tardimagmáticos graníticos y facies granodioríticas subordinadas. Estas rocas fueron intruidas en capas por la Formación Cura-Mallín y, al norte del complejo volcánico, están cubiertas mediante discordancia de erosión por coladas de lava y capas piroclásticas de la Formación Cola de Zorro. Los autores aportan datos radiométricos que se ubican en el intervalo 17.2 y 5.8 Ma (Mioceno).

- o Formación Cola de Zorro (Plioceno superior-Pleistoceno)

Fue definida inicialmente por González y Vergara (1962). Está formada por lavas y rocas piroclásticas con composición predominantemente andesítica y disposición horizontal discordante

sobre niveles de la Formación Cura-Mallín. En algunos sectores, se pueden reconocer centros de emisión que constituyen volcanes erosionados o parcialmente erosionados.

Esta unidad tiene una edad Pliocena tardía-Pleistocena, según datos radiométricos aportados por Muñoz y Niemeyer (1984). Una edad obtenida de las lavas de este lugar mediante $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ arrojó un valor de 1.8 ± 0.3 Ma (Dixon *et al.*, 1999), edad consistente con la antes señalada.

- Complejo Volcánico Ancestral y Volcanes Satélites

Compuesto por una serie de lavas que van desde el Pleistoceno Medio al Pleistoceno Superior. Estas lavas son de composición andesítica a riolítica, encontrándose también depósitos de ceniza, pómez y escoria. Dentro de este grupo se encuentran las Lavas de Los Pincheira, Diguillín, Atacalco, Lanahue e Ignimbrita El Castillo.

Los volcanes LLas Lagunillas y Parador corresponden a conos piroclásticos satélites del CVNCh, ubicados en los flancos oriental y occidental, respectivamente. El primero se ubica a 5 km al este del portezuelo que separa los subcomplejos Cerro Blanco y La Termas; el cono de escoria Parador, se ubica aproximadamente 4 km al SO del portezuelo.

- Subcomplejo Cerro Blanco

Compuesto por la Unidad Lavas Orientales del Pleistoceno Superior alto que corresponden a lavas andesíticas y dacíticas de bloques, además de una serie de volcanes del Pleistoceno Superior alto al Holoceno, como es el caso de Volcán Colcura, Volcanes Gato y Blanco, Califú, Pichicalfú y Los Baños, compuestos de lavas de bloques y aa, estratoconos dacíticos, y andesitas.

En este subcomplejo se encuentra también el Volcán Santa Gertrudis, que consiste en un cono de escorias y un campo de lava andesítica tipo bloques, el cual comenzó su formación en agosto de 1861 y corresponde a la actividad más reciente del Subcomplejo Cerro Blanco.

- Subcomplejo Las Termas

El subcomplejo Las Termas, ubicado en la parte sur del Complejo Volcánico Nevados de Chillán (CVNCh), lo componen una serie de lavas y brechas andesíticas, andesítico-basálticas a dacíticas vitreas del Pleistoceno Superior alto como son las Lavas Aguas Calientes, Larqui y del Sur. Las Lavas Larqui presentan un grado débil de arcillización y se depositan sobre basamento que también está alterado.

También lo componen una serie de volcanes del Holoceno como el Volcán Viejo, Democrático, Chillán y Shangri-La, compuestos por lavas y unidades piroclásticas andesíticas a dacíticas. Además se encuentran unidades más recientes como el Volcán Nuevo (1906-1948 d.C.), Volcán Arrau (1973-1986 d.C.), de composición dacítica, y el Cráter Chudcun (2003 d.C.). Este último se originó mediante una erupción vulcaniana menor ocurrida en septiembre de 2003, que dispersó cenizas finas de líticos hacia el sur (Naranjo y Lara, 2004).

- Depósitos sedimentarios y volcanoclásticos

En esta categoría se encuentran depósitos morrénicos indiferenciados (detritos de material volcánico), depósitos piroclásticos indiferenciados (niveles de ceniza y flujos piroclásticos) y depósitos laháricos aluviales. La mayoría son del Holoceno.

2.2.1.2 Estructuras del CVNCh (Complejo Volcánico Nevados de Chillán)

La principal estructura corresponde a la alineación de los centros de emisión pertenecientes al CVNCh, con un rumbo aproximado de N30°O en una extensión de 10 km (Dixon *et al.*, 1999). Es una dirección subperpendicular a la dirección de máximo esfuerzo regional actual (σ_1) (Cembrano y Lavenu, 1999). Esta alineación está relacionada con las estructuras de primer orden asociadas a las cuencas extensionales que se generaron entre los 36° y 39° S durante el Oligoceno-Mioceno, las cuales posteriormente fueron tectónicamente invertidas hacia finales del Mioceno, reutilizando las fallas originalmente extensionales. En principio, esta orientación no es favorable para el ascenso magmático (Nakamura, 1977), sin embargo, las zonas de acomodación estructural constituyeron zonas de debilidad que favorecieron el desarrollo del volcanismo y magmatismo en los complejos volcánicos Nevados de Chillán y Copahue-Callaqui (Radic, 2010).

La neotectónica que afecta al Complejo Nevados de Chillán está caracterizado por un sistema de fallas de rumbo, localizado principalmente sobre su posición SE, en las cercanías del Subcomplejo Las Termas. Las fracturas están caracterizadas principalmente por estructuras de rumbo oblicuo, subverticales de orientación N50°E-N60°E y un sentido de movimiento dextral y sinistral con componente inverso. En forma secundaria se tienen fracturas de orientación principal N60°O-N70°O y movimiento vertical afectando a rocas ígneas del Batolito Santa Gertrudis. No ha sido posible encontrar relaciones que permitan datar satisfactoriamente la edad de las diversas fallas observadas (Radic, 2006).

2.2.1.3 Actividad Geotermal

En el Complejo Volcánico Nevados de Chillán se localizan diversos manantiales (calientes y fríos) y fumarolas activas. La mayoría se distribuyen hacia el sur del Subcomplejo Las Termas. Las fumarolas más significativas se localizan en el flanco SW, en el sector llamado Termas de Chillán, donde también se extrae agua desde manantiales calientes para el balneario del mismo nombre. En el sector de Valle Hermoso se ubica una zona conocida como Olla del Mote, donde se encuentran emisiones de tipo manantiales calientes y suelo humeante. En el sector de Aguas Calientes es posible encontrar emanaciones de aguas calientes y fumarolas.

En el Subcomplejo Cerro Blanco se ubican los Baños del Rafa, en las nacientes del río Chillán, con emanaciones de agua sobre la unidad Lavas de Lanalhue, y las fuentes termales de los Baños San Lorenzo y de Cato, ubicadas al norte y noreste del subcomplejo, respectivamente.

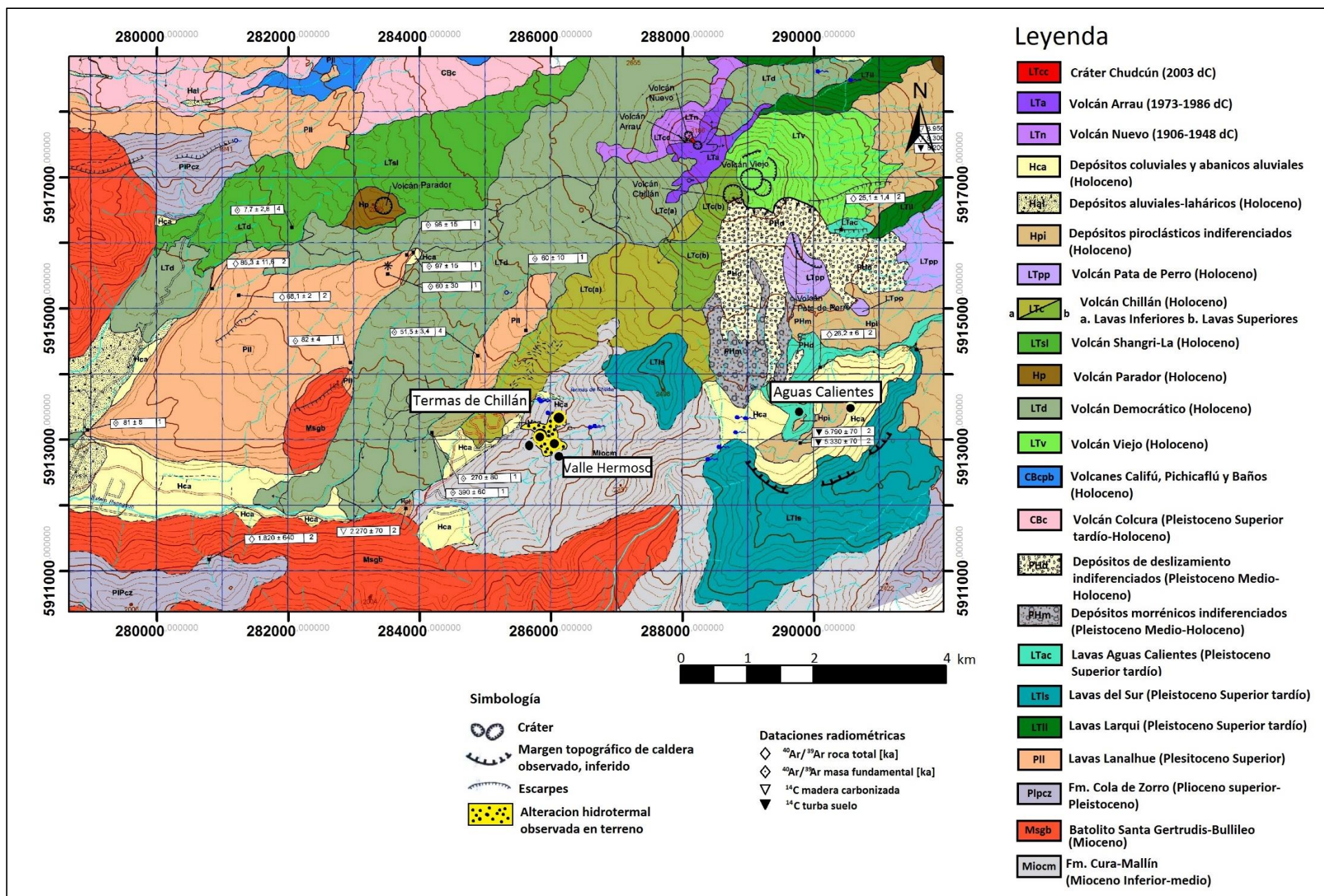


Figura 2. 2. Mapa Geológico de Nevados de Chillán (Subcomplejo Las Termas). (Modificado de Naranjo *et al.*, 2008) Se indican las zonas con manifestaciones termales (puntos negros indican los puntos visitados en terreno, serán descritos en el capítulo 4) y su nombre (Termas de Chillán, Valle Hermoso y Aguas Calientes)

2.2.2 Copahue

2.2.2.1 Geología local

El volcán Copahue es un estratovolcán poligenético andesítico a basalto-andesítico activo, elongado en dirección N40°E. Su base tiene un área de 176 km² en su base y comenzó a edificarse hace 1,2 Ma en el sector occidental de la caldera (Linares et al., 1999). Lo conforman 9 cráteres orientados en dirección NE en la cima y, el que se ubica en el extremo este, es el más activo en la actualidad. (Figura 2.4)

- Unidades volcanoestratigráficas

La secuencia (Figuras 2.8 y 2.9) que se expondrá aquí está basada en lo propuesto por Pesce (1989) y Linares et al (1999) y también en lo propuesto por Melnick et al., (2006).

o Formación Trapa-Trapa

Fue definida por Niemeyer y Muñoz (1983) como una secuencia de aglomerados volcánicos, lavas andesíticas y conglomerados que sobreyacen concordantemente y de forma transicional al miembro Malla-Malla de la Formación Cura-Mallín, descrita anteriormente. Existe una discordancia angular con la sobreyacente Formación Cola de Zorro.

Principalmente, se presenta en franjas de orientación NS aproximadamente. Tiene un espesor mínimo reconocido de 300 m y máximo observado de más de 1000 m, pudiendo sobrepasar los 1500 m, según estimaciones hechas por Niemeyer y Muñoz (1983). Debido a que su distribución areal sobrepasa los límites de las unidades previas y a que la variación en su espesor es baja, no se considera como relleno de la etapa extensional de la cuenca Cura-Mallín (Radic, 2010).

Según Niemeyer y Muñoz (1983), las lavas son de composición andesítica, andesítica-basáltica y en menor medida basáltica y dacítica. En general, los aglomerados y brechas volcánicas predominan sobre las lavas. Los aglomerados se dividen en rocas con mayor proporción de clastos que matriz (brecha volcánica) y otras con abundante matriz. Estas rocas presentan un mayor grado de consolidación y alteración, rasgo que las hace distinguible de algunas similares de la Formación Cola de Zorro.

o Formación Cola de Zorro

Fue definida localmente, en Argentina, por Pesce (1989) con el nombre de Formación Hualcupén. En Chile, como se dijo anteriormente, fue definida originalmente por González y Vergara (1962) como una secuencia subhorizontal de lavas basálticas a andesíticas, brechas volcánicas e intercalaciones sedimentarias menores expuestas continuamente en la Cordillera Principal entre los 36 y 39°S.

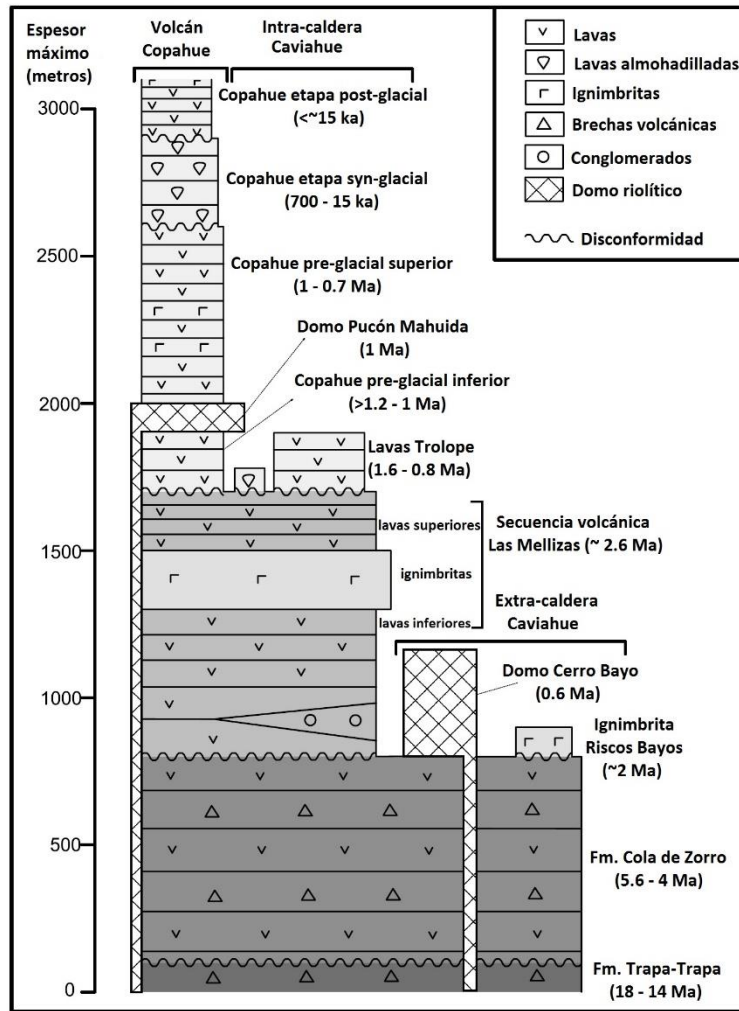


Figura 2. 3. Columna estratigráfica de la zona de Copahue (Modificado de Melnick *et al.*, 2006)

Esta Formación fue depositada anterior a la apertura de la caldera de Caviahue, conformando su basamento y paredes. Sobreyace a todas las secuencias Oligo-Miocenas (como Trapa-Trapa y Cura-Mallín) mediante una marcada discordancia angular (Melnick *et al.*, 2006). Las observaciones regionales de cambios abruptos de espesor de 100 a 1200 m, fallamiento normal y basculamiento de bloques dentro de la caldera, permiten a Folguera *et al.*, (2003) proponer un régimen tectónico extensional durante la depositación de esta Formación. Las edades K-Ar de muestras tomadas de la pared interior de la caldera de Caviahue, indican que fue depositada entre 5.6 ± 0.1 y 4 ± 0.1 Ma (Muñoz y Stern, 1988; Linares *et al.*, 1999).

- Secuencia volcánica Las Mellizas

Fue definida por Pesce (1989) y se constituye por intercalaciones de lavas basálticas a andesíticas, piroclastitas de composición andesítica a dacítica. En algunos sectores sobreyace a la Formación Cola de Zorro.

Según Linares *et al.* (1999) las edades K-Ar para esta secuencia varían desde 2.68 ± 0.14 a 2.6 ± 0.1 Ma, lo que indica que se habría depositado después de un hiato de 1.5 Ma en el volcanismo o un período erosional en el área. Melnick *et al.* (2006) indica que la secuencia volcánica Las Mellizas se encuentra rellenando el interior de la caldera del Agrío y no se presenta sobre sus bordes, por lo que es considerada como la primera unidad post-caldera.

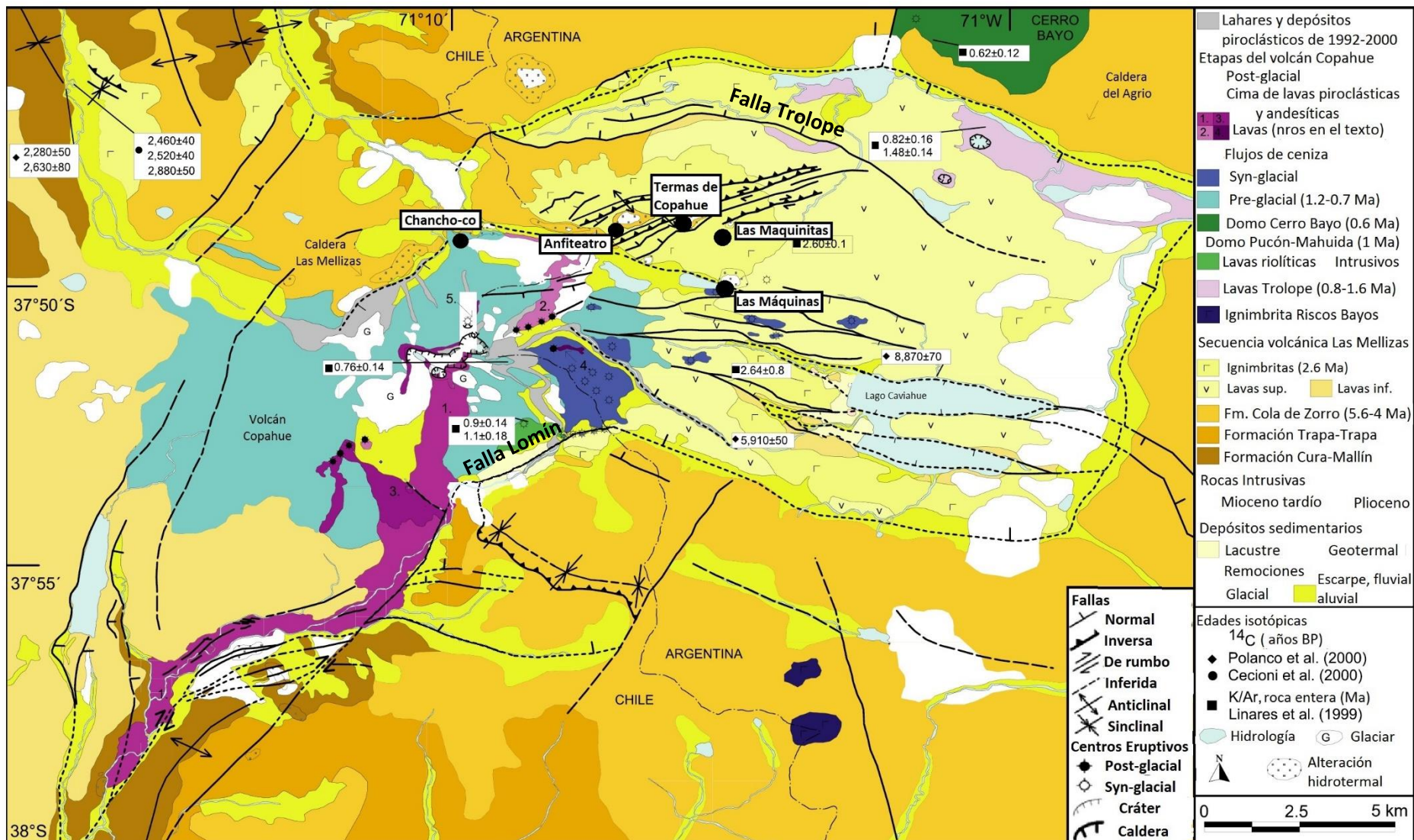


Figura 2. 4. Mapa Geológico de Copahue. Se indican las zonas geotermales típicas de Copahue (puntos negros con etiquetas incorporadas) (Modificado de Melnick *et al.*, 2006)

- Ignimbrita Riscos Bayos

Se compone principalmente de ignimbritas riolíticas y aparece expuesta mayormente en la pendiente externa sureste de la caldera del Agrio con un espesor aproximado de 250 m.

- Flujos de lava Trolope

Se expone en la parte norte de la caldera como una sucesión de flujos de lava andesíticos y brechas de aproximadamente 200 m de espesor.

- Secuencia volcánica Copahue

Este estratovolcán se ubica en el margen oeste de la caldera. Aquí se concentra la actividad volcánica reciente del complejo. Basándose en las observaciones de campo y las dataciones disponibles, Melnick et al. (2006) propone una subdivisión para la evolución del volcán Copahue en tres etapas principales. Esta subdivisión se basa en las relaciones estratigráficas observadas y diferencias texturales y estructurales de los productos volcánicos. Así, reconocen (1) una etapa preglacial, que agrupa las lavas andesíticas basales y flujos piroclásticos, que evidencian erosión glacial y forman el edificio volcánico, (2) una etapa synglacial, que agrupa lavas andesíticas a dacíticas que sobreyacen la etapa anterior y que evidencian características texturales y estructurales que implicarían una erupción en contacto con hielo, y (3) una etapa postglacial, que agrupa lavas basalto-andesíticas homogéneas y flujos piroclásticos que no evidencian erosión glacial.

- Domo Pucón Mahuida

Se ubica en el flanco SE del volcán Copahue. Melnick et al., (2006) identifica dos litofacies: lavas riolíticas, que forman el cuerpo principal, e intrusivos riolíticos subvolcánicos.

- Cerro Bayo

Pesce (1989) identifica este cuerpo como un domo compuesto de lavas dacíticas a riolíticas y tobas. Se ubica en el límite norte de la caldera del Agrio.

2.2.2.2 Estructuras del complejo Caviahue-Copahue

- Falla Lomín

Esta falla de orientación NE es paralela al río Lomín por 25 km aproximadamente, terminando en el borde SE de la caldera de Caviahue. Esta falla se puede considerar la principal falla de la estructura de "horsetail" ubicada al extremo norte del SFLO. Melnick et al., (2006), basándose en la geometría asimétrica de un pliegue anticlinal que expone unidades Oligo-Miocenas al sur de la falla Lomín, la ausencia de la formación Trapa-Trapa al norte, y sus depósitos clásticos gruesos al sur, indican que la falla fue una falla normal, activa durante la depositación de la unidad Trapa-Trapa y luego fue invertida durante el Mioceno tardío antes de la depositación de la Formación Cola de Zorro.

Un pórfido andesítico del Mioceno tardío intruye a las formaciones Cura-Mallín y Trapa-Trapa. El pórfido se emplaza en un segmento flexionado este de la falla, lo que produce un salto extensional que facilitaría el emplazamiento de magma (Melnick et al., 2006). La falla evidencia

actividad neotectónica debido a escarpes de falla cortando lavas Holocenas del volcán Copahue (Melnick, 2000).

- Caldera de Caviahue (*o del Agrio*)

Esta caldera es una depresión rectangular de 15x20 km² ubicada en la parte central del lineamiento Callaqui-Copahue-Mandologüe. Grober (1921) fue el primero en identificar y describir esta caldera, pero González-Ferrán (1978, en González Ferrán, 1994) fue el primero en sugerir un origen volcánico. Melnick et al., (2006), basados en imágenes LandSat ETM+, datos estructurales regionales publicados y soluciones de mecanismo focal de rumbo de terremotos corticales, interpretan que la caldera es controlada por una estructura de pull-apart formada por desplazamientos dextrales a lo largo de la parte norte del SFLO.

El depósito sedimentario observado en la base de la secuencia volcánica Las Mellizas, la primera unidad postcaldera, probablemente representa el relleno sedimentario de la estructura de pull-apart debido a la subsidencia del bloque central. En la parte SE de la caldera, una falla inversa de bajo ángulo trunca las rocas volcánicas Pliocenas de la Formación Cola de Zorro y forma un pliegue sinclinal en el bloque colgante. Esta falla tiene orientación NO-SE y forma un escarpe de aproximadamente 100 m de alto, el cual es erodado por circos glaciales hacia el SE. Melnick et al. (2006) postularon que esa falla acomodó la deformación durante la apertura de la estructura de pull-apart y, en base a esos argumentos, consideraron que la caldera se formó como una estructura volcánica con un fuerte control estructural.

- Sistema estructural El Barco

La Laguna El Barco es una depresión elongada en dirección NS de 4x1 km² ubicado el SO del volcán Copahue, sin conexión superficial con los ríos adyacentes, no existe un drenaje en superficie. Su formación se atribuye a un embalsamiento que sufrió el valle glacial en su extremo sur (Melnick *et al.*, 2006). Se ubica al extremo norte del SFLO y se dispone de una manera similar que una gran cantidad de bloques, con forma de hoz, inclinados según ejes NS gracias al efecto de fallas normales. Estas últimas estructuras se unen en el sur de la laguna hasta el extremo septentrional de la traza del SFLO (Rosenau, 2004).

- Grabens Caviahue y Trolope

El lago Caviahue tiene forma de herradura, formado por dos brazos anchos, de 4 km de ancho por 10 km de largo, limitados por un *ridge* central. En los alrededores del lago, varias fallas normales de orientación WNW cortan la secuencia de Las Mellizas y andesitas de la base del volcán Copahue. Estas fallas controlan la forma elongada del lago y la morfología de escalera del valle occidental. Además, las fallas normales forman una estructura de *horst* y *graben* que controla la forma de herradura del lago, donde el horst forma el *ridge* en la parte central del lago. En los hombros del graben, se forman pequeños lagos de roca del basamento limitados por fallas. Al este del lago, dos fallas cortan la Formación Cola de Zorro en el este de la pared de la caldera.

2.2.2.3 Áreas termales de Copahue

Las manifestaciones termales se producen en varias áreas dentro de la caldera del Agrio y en los alrededores del edificio volcánico. Éstas consisten en manantiales calientes, hirvientes, pozos de barro y fumarolas. Todas se ubican sobre el horst ubicado al NE del volcán Copahue y el área completa comprende aproximadamente 20 km² (Mas, 1993). En general constituyen zonas de alteración. La ubicación de estas zonas se encuentra muy relacionado con las

estructuras presentes en el área (Pesce, 1989; Melnick *et al.*, 2006a). Se pueden observar numerosas fracturas de orientación predominante N55E y WNW-ESE (Figura 2.4). El sistema estructural aportaría a la circulación de los fluidos que alimentan las manifestaciones hidrotermales en superficie. Es difícil encontrar manifestaciones termales fuera de este sistema de fallas, a excepción de Pucón-Mahuida, por el lado chileno. Las fallas inversas N30-40° actuarían como barrera impermeable, cerrando el paso a los fluidos hidrotermales, ya que no se observan manifestaciones hidrotermales ni zonas de alteración hacia el este de las mismas.

En Copahue se reconocen las siguientes áreas termales:

- **Termas de Copahue:** es la zona de manifestaciones termales de mayor extensión. Este lugar fue modificado por la instalación de piscinas termales, construidas exactamente encima, con el consecuente desarrollo de construcciones y calles que rodean este lugar y que conforman la localidad de Copahue. El agua de estas piscinas es turbia y aspecto nuboso, por emisiones de gas que emanan de algunos sectores.
- **Chancho-co:** se ubica sobre la ladera norte del edificio del volcán Copahue, siguiendo la depresión que forma el valle del río Trapa-Trapa aguas abajo hacia el oeste por el lado chileno del Paso Copahue. El valle forma un conjunto de fallas a gran escala de rumbo WNW-ESE, que se extiende desde la zona mencionada en el lado chileno hasta el sector norte del lago Caviahue. Las manifestaciones generan un área reducida de alteración. Éstas manifestaciones involucran fumarolas y manantiales calientes, pozos burbujeantes y de barro.
- **Anfiteatro:** Ubicado en el extremo oeste de la estructura de *horst*. Presenta una actividad mucho menor con respecto a las otras áreas, pero tiene manifestaciones constantes de tipo fumarola, pozos burbujeantes y de barro.
- **Las Máquinas:** Esta área constituye una amplia zona de manifestaciones elongada en dirección N75°W. Aquí se encuentra ubicado un centro de baños termales perteneciente a la Clínica Termal Militar del Ejército Argentino. El área está en una zona con forma de herradura rodeada de lavas andesíticas. En la zona norte hay una laguna caliente de 480 m² aproximadamente, originada por el encausamiento artificial de las aguas surgentes. Alrededor de esta laguna se observan numerosas fumarolas y manantiales calientes, que generan depósitos de barro, pozos burbujeantes y de barro.
- **Las Maquinitas:** es el área que tiene menores dimensiones de todo el campo geotérmico. Involucra depresiones orientadas según la dirección del fallamiento predominante NE-SW. La parte superior no presenta actividad, sólo algunas emisiones esporádicas, pero presenta una intensa alteración en la superficie, que indica una actividad hidrotermal reciente. La parte inferior tiene una intensa actividad hidrotermal, con alta presencia de manifestaciones de tipo fumarolas y manantiales calientes y burbujeantes.

3. Geoquímica de fuentes termales y Geotermómetros

3.1 Antecedentes teóricos

3.1.1 Elementos traza y geoindicadores

Giggenbach (1991) identificó dos grandes grupos de componentes. Los trazadores y los geoindicadores. Los trazadores también son conocidos como conservativos, son no reactivos, es decir, conservan o mantienen las razones originales de su fuente de origen durante el transporte del fluido, por lo que pueden ser buenos indicadores acerca de las características de la fuente. Algunos de estos son los gases nobles (He y Ar). Bajo los conceptos de la termodinámica, los componentes conservativos no se han equilibrado y son independientemente variables. Algunos componentes son conservativos en sistemas geotermales, como el Cl, Br y B, porque solo forman minerales solubles y la fuente es limitada para saturar el fluido. Otros constituyentes son inertes como los gases nobles, mientras que otros reaccionan muy lento y pueden ser considerados conservativos para propósitos prácticos como el N₂ (Arnórsson, 2000; Giggenbach, 1991).

Los elementos geoindicadores son componentes reactivos, es decir, las concentraciones varían de acuerdo a los cambios en el ambiente durante su transporte, tienden a reaccionar y equilibrarse con los demás constituyentes del sistema, ya sea con otros componentes del fluido o minerales de la roca huésped. Por lo anterior, estos elementos son útiles para estudiar el estado del sistema en que se encuentran (temperatura, presión y composición) y las condiciones de equilibrio. Algunos de estos son el Na, K, Mg, Ca, SiO₂. Estos participan en reacciones, su concentración es dependiente de la temperatura de los fluidos hidrotermales y de la roca huésped del sistema geotermal. El H₂, H₂S, CH₄ y CO₂ están involucrados en reacciones de oxidación, por lo que el fraccionamiento entre la fase gaseosa y la roca depende de la presión y temperatura, por lo que pueden ser asumidos como geoindicadores (Giggenbach, 1991).

El límite entre ambos grupos no es totalmente rígido, ya que algunos componentes pueden comportarse como trazadores bajo ciertas condiciones pero, si estas cambian, podría cambiar su comportamiento a geoindicador.

3.1.2 Aguas

3.1.2.1 Origen y evolución

El origen de las aguas en los sistemas geotermales es esencialmente meteórico, según evidencias isotópicas (Craig, 1961). Estas corresponderían a aguas superficiales (lluvia, ríos, etc) que se infiltran al sistema a niveles profundos de la corteza (5 a 7 km) a través de rocas permeables, fallas y fracturas. Sin embargo, existen otras fuentes de origen, como aguas de origen magmático, confinadas en sedimentos (connatas) o las originadas por metamorfismo.

El agua, una vez infiltrada, se ve afectada por procesos de interacción agua-roca disolviendo minerales de las rocas hospedantes y así aumenta la concentración de sólidos

disueltos. Luego de un tiempo de haber empezado esta interacción, el fluido se aproxima a la saturación o equilibrio con las fases minerales presentes en la roca (Arnórsson, 2000).

Giggenbach (1988), en relación a los fenómenos que ocurren en la interacción agua-roca, propone dos procesos asumiendo que el sistema tiene asociación volcano-magmática con los fluidos. Estos procesos son extremos y, aunque son hipotéticos, están bien definidos y permiten explicar el fenómeno. Los procesos son:

- **Dilución inicial** de las rocas de la corteza en aguas ácidas. Estas aguas son formadas, por ejemplo, debido a la absorción de vapores magmáticos, en aguas de circulación profunda. Las aguas formadas por este proceso de dilución fluido-dominado, contienen los componentes más solubles en concentraciones parecidas a las de la roca original.
- **Equilibrio final** del fluido con la roca en una configuración termodinámicamente estable, debido a la recristalización de la roca original inestable termodinámicamente. Esta nueva roca tiene una composición química parecida, o igual a la roca original. Este proceso podría llevarse a cabo solo si el sistema permanece estancado en un tiempo infinito.

Con lo anterior Giggenbach (1988) establece que la composición de aguas, gases y rocas en un sistema dinámico de alteración hidrotermal actual, correspondería a un estado estacionario intermedio entre ambos extremos.

3.1.2.2 Componentes

Estos pueden dividirse en tres grupos: aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , F^- , Br^- , I^-), cationes (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2}) y neutros (NH_3 , SiO_2)

- Aniones

Los tres aniones mayoritarios en aguas de origen termal son Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- . Cuando se asocian a un sistema volcánico, su origen se relaciona con la desgasificación del magma, por lo tanto, se considera que provienen de HCl , SO_2 y CO_2 , respectivamente. Las altas concentraciones de Cl^- indican una alimentación directa desde una fuente profunda, mientras que bajas concentraciones darían indicios de dilución con aguas subterráneas.

Las altas concentraciones de SO_4^{2-} en aguas superficiales, a niveles más altos o muy similares a los de Cl^- , son resultado de la condensación de la fase gaseosa en aguas cercanas a la superficie (Nicholson, 1993).

La cantidad de carbonatos disueltos, así como la especie dominante, es determinada por la presión parcial de CO_2 en el fluido profundo y el pH de la solución. El HCO_3^- predomina en aguas cuyo pH está entre 6 y 10. Bajo 6 se encuentra en menos cantidades, desapareciendo por completo alrededor del pH 3.8 (Giggenbach & Goguel, 1989). A pH ácido (<3.8) la especie dominante es el ácido carbónico (H_2CO_3) y en aguas muy alcalinas la especie dominante es el ión carbonato (CO_3^{2-}). Las reacciones entre el CO_2 disuelto y las rocas huéspedes forman HCO_3^- . Su concentración está influenciada por la permeabilidad y flujo lateral. Así, las manifestaciones que son alimentadas directamente de la fuente tendrán concentraciones menores de HCO_3^- , mientras que las que han sufrido un largo avance lateral mostrarán concentraciones más altas, debido a que han tenido un mayor grado de interacción con las rocas circundantes.

- Cationes

Dentro de los componentes mayoritarios están Na^+ , K^+ y Ca^{2+} , estos son los que comúnmente se analizan y los que se aplican como geoindicadores (Fournier y Truesdell, 1973; Giggenbach, 1988; Arnórsson, 2000). La concentración de estos elementos está gobernada por la disolución de la roca huésped y el grado de equilibrio fluido-mineral alcanzado, que es dependiente de la temperatura. De los tres, el Na es el más abundante. El potasio tiene concentraciones menores al sodio. La razón Na/K es una guía útil para zonas de alta temperatura (bajas razones, altas temperaturas), por lo que se usa como geotermómetro (Henley *et al.*, 1984). Bajas razones de Na/K (<15) ocurren usualmente cuando el agua alcanza la superficie rápidamente, por lo tanto se asocian a zonas con estructuras que permitan el ascenso o a zonas permeables. Razones altas indican flujo lateral, reacciones que ocurren cerca de la superficie y enfriamiento por conducción (Nicholson, 1993).

La cantidad de Ca^{+2} está controlada por la presencia de minerales como calcita (CaCO_3), anhidrita (CaSO_4) y fluorita (CaF_2) y en menor grado, por aluminosilicatos ricos en Ca. La P_{CO_2} es uno de los factores que influyen en la concentración de Ca, ya que la calcita, por ejemplo, precipita producto de la pérdida de CO_2 en la ebullición. Por lo tanto, la cantidad de Ca en los fluidos de alta temperatura es, generalmente, baja (<50 ppm) (Nicholson, 1993), pero aumenta con la acidez y la salinidad.

El Mg^{+2} es un elemento altamente soluble (Hauser, 1997). Es incorporado rápidamente en minerales secundarios, de alteración como illita y clorita. Concentraciones altas pueden indicar reacciones de lixiviación de la roca huésped que ocurren cercanas a la superficie, o dilución en aguas subterráneas ricas en Mg (Nicholson, 1993).

El Li^+ , Rb^+ , Cs^+ son parte del grupo de elementos conservativos y son considerados buenos trazadores para la determinación del origen de los fluidos (Giggenbach, 1991). Son incorporados en minerales secundarios y de alteración (Cs en zeolitas hidrotermales, Rb en minerales de arcilla ricos en K como illita y Li en cuarzo autigénico (Goguel, 1983). Por esto muestran una disminución en su concentración a medida que aumenta el ascenso hacia la superficie. El Li es el menos afectado por procesos secundarios, debido a su gran movilidad (Giggenbach, 1991; Arnórsson, 2000).

- Neutros

o Sílice (SiO_2)

La concentración en fluidos geotermales está controlada por la solubilidad de los distintos minerales de sílice, que depende de la temperatura, principalmente. Puede ocurrir en distintas formas o polimorfos (cuarzo, calcedonia, cristobalita, ópalo, sílice amorfo, de menos a más soluble; Henley *et al.*, 1984). Los procesos de disolución y precipitación de sílice son procesos cinéticamente rápidos, por lo tanto, su solubilidad se ve ampliamente afectada. Algunos mecanismos de precipitación son el enfriamiento de los fluidos ascendentes por conducción, o mezcla con aguas subterráneas más frías.

3.1.2.3 Clasificación geoquímica de fluidos geotermales

Los fluidos asociados a sistemas geotermales no tienen la misma composición, es por esto que se estudia su composición que está ligada a configuraciones geológicas, tectónicas,

químicas, térmicas etc, que pueden ser relacionadas a un proceso particular y así entender el sistema geotérmico (Giggenbach, 1988; Giggenbach, 1991).

Arnórsson *et al.* (2007), basándose en procesos de diferenciación geoquímica que sufren los fluidos en su evolución, propone dos categorías de clasificación: fluidos primarios y fluidos secundarios. Los fluidos primarios corresponden a aquellos que se ubican en la base de la celda convectiva y pueden ser producto de la mezcla de volátiles magmáticos con otros fluidos como aguas meteóricas, marinas y connatas. Son principalmente de tipo clorurado, sulfato-ácidas y salmueras hipersalinas. A medida que ascienden a superficie pueden sufrir procesos físicos de separación y mezcla, los que dan origen a los fluidos secundarios.

3.1.2.3.1 Fluidos primarios

La composición química de los fluidos primarios está determinada por la composición de la fuente de origen, reacciones que involucren disolución de la roca primaria y la precipitación de minerales secundarios. Dentro de esta clasificación se encuentran:

- Aguas cloruradas (Na-Cl)

Este tipo de aguas es muy común en sistemas geotermales. El componente salino predominante es NaCl, por lo tanto el ión predominante es el Cl⁻, y por lo general sus concentraciones superan los miles de ppm (Henley *et al.*, 1984). El pH es ligeramente ácido o alcalino. Estas aguas son típicas de los fluidos geotermales profundos que se encuentran en los sistemas geotermales de alta temperatura. Las manifestaciones generalmente emiten fluidos calientes de gran flujo y con altas concentraciones de Cl⁻, alimentadas directamente desde el reservorio profundo. Comúnmente son descargadas desde manantiales calientes y piscinas de alto flujo, además de géiseres (Nicholson, 1993).

- Aguas Sulfato-ácidas

Es común encontrar este tipo de aguas en sistemas geotermales volcánicos, asociados a magmas andesíticos (e.g. Truesdell, 1991). El anión predominante es el SO₄²⁻, el cual deriva de la oxidación del H₂S condensado. Esta reacción sumada a la condensación del CO₂, la cual produce protones, disminuye el pH formando estas aguas ácidas. El Cl⁻ generalmente está presente en trazas y el HCO₃⁻ generalmente ausente. Estas aguas generalmente se encuentran en los márgenes de los campos geotermales, en niveles topográficos altos, sobre el nivel freático. Se presenta en acuíferos colgados y sobre la zona de ebullición. Si la acidez de estas aguas es muy alta (pH<2), probablemente indicará la presencia de gases magmáticos. A pesar de que estas aguas se encuentran muy cercanas a la superficie (<100 m), pueden penetrar en profundidad a través de fallas, formar parte en reacciones de alteración con la roca circundante o mezclarse con aguas cloruradas profundas que ascienden a la superficie (Nicholson, 1993). Las aguas sulfatadas frecuentemente se presentan en pozas de barro (a menudo en ebullición), sin embargo, pueden también presentarse en manantiales o vertientes (Nicholson, 1993).

- Salmueras

Este tipo de aguas se puede formar por diversos procesos que concentran sales en la fase líquida, dando origen a salmueras geotermales. Estos procesos son: la dilución de evaporitas por aguas meteóricas y su reacción con minerales formadores de roca y HCl magmático, aguas termales connatas que se han originado en cuencas sedimentarias y separación de fases, lo que

produce un aumento en la concentración de sales. Este último proceso genera un fluido secundario residual hipersalino.

3.1.2.3.2 Fluidos secundarios

- Aguas sulfato-ácidas vapor calentadas

En muchos campos geotérmicos de alta temperatura, las manifestaciones geotermiales consisten en fumarolas, agua superficial vapor calentada y un suelo intensamente alterado. La condensación de vapores ricos en H_2S por pérdida de calor o mezcla con agua superficial y la oxidación de H_2S lleva a la precipitación de azufre nativo, tiosulfato, varios polisulfuros y sulfatos. Estas aguas se caracterizan por concentraciones bajas de Cl y relativamente altas de sulfato. No es raro que tengan pH muy bajo. Pueden disolver los minerales primarios de las rocas volcánicas comunes dejando un residuo rico en sílice amorfa, anatasa, azufre nativo, sulfato aluminoso, esmectita y kaolinita.

- Aguas carbonatadas (CO_2)

Este tipo de aguas son comunes en áreas de actividad volcánica, pero se encuentran también en zonas sísmicamente activas sin actividad volcánica. Pueden ser resultado de una mezcla de fluidos primarios de alta temperatura con aguas subterráneas frías ricas en CO_2 o por condensación de CO_2 , proveniente del manto, magma o metamorfismo, en aguas superficiales generando acuíferos colgados.

- Aguas mezcladas

En las zonas de ascenso de los sistemas geotermiales, las aguas, que pueden haber sufrido o no ebullición, se mezclan con aguas subterráneas someras. Este, es uno de los procesos más comunes que afectan a los fluidos en su ascenso (Fournier, 1977). Esta mezcla se separa en dos fases (líquido y vapor) y puede exhibir razones de mezcla variables. La mezcla altera el estado de equilibrio entre la fase fluida y minerales primarios e hidrotermales (secundarios), lo que produce cambios en las concentraciones iniciales de los componentes reactivos. (Arnórsson *et al.*, 2007). Estos cambios involucran típicamente un incremento en las concentraciones de Ca y Mg y una disminución en la razón de Na/K (Arnórsson, 1985).

3.1.2.3.3 Diagramas de clasificación

- Aniones mayores

Giggenbach (1988) propone un diagrama de clasificación ternaria en término de los aniones más abundantes de las aguas (e.g. Cl, SO_4 y HCO_3) (Figura 3.1). Este diagrama permite relacionar el contenido relativo de los aniones con el origen de los fluidos y/o procesos posteriores que ocurren en el camino a la superficie. De esta manera el Cl puede ser asumido que deriva esencialmente del HCl, el SO_4 del SO_2 y el HCO_3 del CO_2 . Todos estos componentes serían de origen magmático y se encuentran directamente envueltos en la conversión de aguas inmaduras, ácidas, oxidadas y consideradas fluidos magmáticos a aguas maduras, neutras, reducidas típico de los sistemas hidrotermales (Giggenbach, 1997).

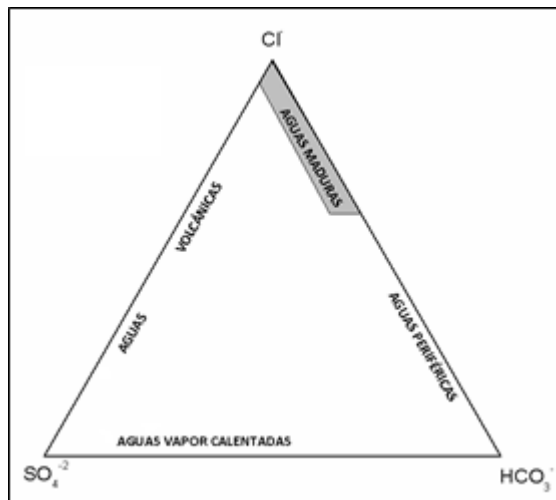


Figura 3. 1. Diagrama ternario de aniones mayores (modificado de Giggenbach, 1988).

- Isótopos estables

Los isótopos estables son trazadores muy útiles respecto del origen de los fluidos geotérmicos y de los procesos secundarios que los han afectado, como ebullición, mezcla y evaporación.

El isótopo de oxígeno (^{18}O) y de hidrógeno (^2H o D, deuterio), son los más utilizados en exploración geotérmica. La concentración de estos isótopos se obtiene comparando las razones entre sus masas $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y D/H respecto al estándar V-SMOW (Viena-Standard Mean Oceanic Water) en per mil (‰). Así, para el $\delta^{18}\text{O}$:

$$\delta^{18}\text{O} = 1000 * \left[\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{V-SMOW}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{V-SMOW}}} \right] \quad (3.1)$$

El fraccionamiento isotópico depende de la temperatura, por eso, las aguas meteóricas presentes en lugares de alta latitud o gran altitud (bajas temperaturas) muestran bajos valores de δD y $\delta^{18}\text{O}$.

La línea meteórica mundial, conocida como GMWL (Global Meteoric Water Line) (Craig, 1961) entrega una composición aproximada de las aguas meteóricas que se encuentran en diversas localidades del mundo. Se define como:

$$\delta\text{D} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (3.2)$$

En aguas termales, los valores de δD son casi siempre muy similares a los de la composición meteórica local, y los valores de $\delta^{18}\text{O}$ muestran un *shifting* o desplazamiento isotópico positivo con respecto a aguas meteóricas locales (e.g., Craig, 1963; White, 1970). Este fenómeno resultaría de procesos de interacción agua-roca, donde se produce un intercambio isotópico a altas temperaturas entre los fluidos y la roca huésped, que en términos relativos se encuentra considerablemente enriquecida en isótopos pesados (Craig, 1963; White, 1970). El hidrógenos no se vería tan afectado por este proceso ya que su concentración en el agua es mayor que en las rocas.

Giggenbach (1992b) con más datos isotópicos de aguas termales y condensados fumarólicos de volcanes andesíticos, propone la existencia de un *shifting* positivo no sólo en $\delta^{18}\text{O}$ sino que también en δD respecto a las aguas meteóricas locales (Figura 3.2). Debido a que el desplazamiento se relaciona a los condensados de fumarolas volcánicas, el autor postula la existencia de un miembro de composición fija, llamado “agua andesítica”, que participa de manera variable en los procesos de mezcla de las descargas de fluidos termales (Figura 3.2).

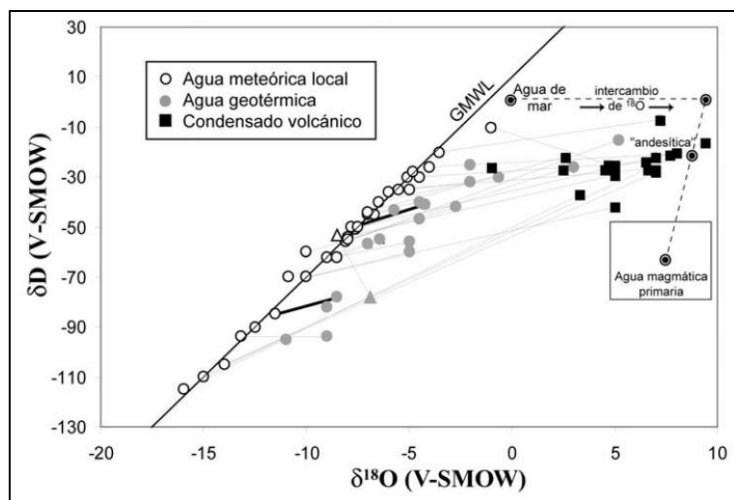


Figura 3. 2. Gráfico $\delta^{18}\text{O}$ - δD mostrando la composición isotópica de fuentes termales y condensados volcánicos de distintas localidades, con respecto a sus respectivas composiciones meteóricas locales. En triángulo se representan las composiciones isotópicas de aguas geotérmicas y meteóricas locales de El Tatio, norte de Chile. (Extraído de Sepúlveda, 2006)

3.1.3 Gases

3.1.3.1 Origen y evolución

Los gases de origen volcánico deben su origen a la exsolución de la fase gaseosa desde un fundido magmático. Estos procesos son discutidos, generalmente, en base a la solubilidad.

De acuerdo a datos experimentales y teóricos (Wyllie y Tuttle, 1961; Kilinc y Burham, 1972; Shinohara *et al.*, 1989; Webster, 1992; Giggenbach 1996)) la exsolución de los componentes se da en el siguiente orden, desde el menos soluble al más soluble:



En procesos de desgasificación debería haber, inicialmente, más cantidades de CO_2 , e ir decreciendo hacia HF. Estas situaciones experimentales raramente ocurren en ambientes naturales, ya que influyen otros factores. Las concentraciones de H_2O son mayores a las esperadas, siendo el componente principal (casi 99%) en muchos casos (Giggenbach, 1987).

Los volátiles exsueles desde un fundido magmático experimentarán cambios de acuerdo a otros procesos en los que se ve involucrado durante su ascenso a la superficie. Dentro de los factores que afectan su composición están: (i) reacciones de re-equilibrio durante el ascenso de fluidos, (ii) transformaciones composicionales por reacciones con el ambiente (gas-roca, por ejemplo) y (iii) aportes de origen atmosférico.

3.1.3.2 Componentes principales

- H₂O

Este es el componente mayoritario de las emisiones gaseosas en ambiente volcánico e hidrotermal. Puede alcanzar hasta el 99% del volumen (Giggenbach, 1987). Cioni y D'Amore (1984) y Chiodini *et al.*, (1993) discriminaron dos componentes principales que contribuyen a la composición de la fase gaseosa. Una magmática profunda, pobre en H₂O y enriquecida en CO₂, N₂ y He y otra componente hidrotermal, enriquecida en H₂O y empobrecida en los otros componentes. Junto con el CO₂ controlan la presión de la fase gaseosa dentro del fundido (Giggenbach, 1996). Su origen es, muchas veces, difícil de determinar.

- Compuestos de carbono

Los principales compuestos de carbono son CO₂, CO y CH₄. El CO₂ es el compuesto predominante en gases de origen volcánico, pero el segundo en abundancia, después del H₂O. Es producto de exsolución del magma, es el componente más volátil y tiene solubilidad tan baja como los gases nobles. Por esto último se considera conservativo, ya que es abundante en emisiones generadas en las primeras etapas de desgasificación (Giggenbach, 1996), es la primera especie que se forma durante el ascenso de magma a la superficie. También puede ser producto de alteración de depósitos carbonatados, por degradación de materia orgánica. Puede ser incorporado al magma por procesos de subducción de sedimentos marinos.

Durante el ascenso a la superficie, los fluidos pueden experimentar pérdidas de CO₂ debido a separación de fases y pérdida de vapor producto de ebullición temprana, o por precipitación mineral (calcita) principalmente (Giggenbach, 1993).

El metano (CH₄), que es la especie orgánica de carbono, puede formarse en cantidades traza por procesos abióticos, aunque la mayoría se aloja en sedimentos presentes en la corteza (Poreda *et al.*, 1988, Schoell, 1988). Las concentraciones altas pueden ser producidas por alteración de rocas sedimentarias, particularmente aquellas ricas en materia orgánica.

El CO₂ participa en muchas reacciones con las otras especies de carbono. Las relaciones entre CO₂ y las otras dos especies del carbono (CO y CH₄), permiten distinguir los gases producidos en ambiente hidrotermal, el cual muestra un enriquecimiento CH₄, de aquellos producidos en sistemas de alta temperatura, el que muestra un enriquecimiento en CO. La diferencia entre estas dos especies tiene relación con las distintas condiciones termodinámicas a las que son estables, siendo el CO estable a altas temperaturas y el CH₄ a bajas temperaturas (Chiodini y Marini, 1998).

- Compuestos de azufre

Los componentes de azufre son los más importantes después del H₂O y CO₂. Debido a su alta reactividad son susceptibles a sufrir cambios en su concentración durante el ascenso a la superficie, pero pueden alcanzar rápidamente el equilibrio (Giggenbach, 1996). Las especies más comunes que se encuentran en las emisiones gaseosas son SO₂ y H₂S. La primera, la especie oxidada, deriva directamente de la exsolución gaseosa del magma (Giggenbach, 1996) y la segunda corresponde a la especie reducida producida por la interacción con el medio durante el ascenso a la superficie.

En ambientes superficiales ocurren varios procesos que modifican la concentración de las especies de azufre. Dentro de ellos está la depositación de S elemental (S⁰) y la disolución de

aguas subsuperficiales con la consecuente formación de aguas ácidas sulfatadas (Giggenbach, 1975; Chiodini *et al.*, 1993).

La cantidad de SO₂ o H₂S existente depende del tipo de ambiente. El SO₂ es característico de sistemas volcánicos con desgasificación abierta. El SO₂ magmático original, en un rápido ascenso, alcanza el ambiente oxidante superficial antes de que actúen agentes reductores como el H₂ y el Fe de la roca. El H₂S es predominante en ambientes donde la actividad hidrotermal es importante. Entonces los cambios en la razón de SO₂/H₂S pueden indicar variaciones entre ambos sistemas (volcánico e hidrotermal).

- Halógenos

Estos se ubican dentro de las especies más reactivas y solubles. Están muy presentes en descargas de baja presión en forma de haluros de hidrógeno (Giggenbach, 1996); de ellos predominan el HCl y HF. Fournier (1983) establece que el HCl se produce por la hidrólisis de NaCl a 600°C y se obtiene una gran cantidad agregando cuarzo al sistema. El HF se produce por la hidrólisis de CF₂ (Chiodini *et al.*, 1993). Ambas especies son estables a condiciones similares de altas temperaturas, bajas presiones y condiciones redox reductoras. Para descargas de baja temperatura (<200°C) los contenidos de HCl son generalmente bajos, excepto por algunas descargas afectadas por calentamiento rápido (Giggenbach, 1975).

- N₂

El nitrógeno molecular (N₂) que predomina en los sistemas geotérmicos es de origen atmosférico, al igual que el argón (Heaton y Voguel, 1981). Por esto, la relación N₂/Ar es un muy buen indicador de la participación atmosférica en la composición de las manifestaciones termales. Tiene valores entre 34-38 y 83-86 para el agua subterránea saturada en aire y para el aire, respectivamente. Valores mayores a los meteóricos pueden producirse por aumento de N₂ o disminución de Ar. El Ar no es afectado por procesos químicos que puedan afectar su composición, ambos son componentes no reactivos. Giggenbach (1992, 1995) relacionó diferencias en relación de N₂/Ar con distintas fuentes magmáticas. Relaciones altas (700 o más, Giggenbach y Goguel, 1989) se asocian a magmas andesíticos en áreas de subducción activa, mientras que valores menores, cercanos a los meteóricos, prevalecen en zonas de rift asociados a magmas derivados del manto. Las razones altas de N₂/Ar a lo largo de arcos volcánicos en ambientes de convergencia, sugieren que el enriquecimiento de N₂ se debe al aporte dado por sedimentos subductados junto a la fosa a la subducción de material sedimentario marino (Giggenbach 1991, 1992, 1996), y sería un indicador de la participación de materia orgánica en el procesos de subducción (Sano *et al.*, 2001) y las variaciones a lo largo del arco reflejarían el aporte de arcillas marinas a la fosa (Fischer *et al.*, 2002).

- Gases nobles: Ar y He

Estos pertenecen al grupo de gases nobles y tienen un alto grado de difusión. Químicamente tienen un comportamiento inerte, tienen nula reactividad permitiendo llevar consigo información desde su fuente de origen al interior de la tierra. En general son poco abundantes y en la atmósfera tienen valores definidos, por lo que son sensibles al registro de aportes de otras fuentes de origen (Farley y Poreda, 1993; Poreda *et al.*, 1988).

Dentro de los componentes que pueden aportar gases nobles a la composición de los fluidos están (Ferrara y Magro, 1988?, Giggenbach, 1991): (i) un componente profundo, mantélico, derivado directamente de la fuente magmática de origen primordial, (ii) un componente radigénico o cortical, proveniente de la roca de caja entre la fuente magmática y superficie y (iii)

un componente atmosférico, que puede ser aportado por acuíferos someros o directamente desde la atmósfera a través del aire.

Algunos de sus isótopos son producto de decaimiento radiactivo, permitiendo ser utilizados como gases guías para establecer el origen y distintas fuentes de las manifestaciones geotermales. Los isótopos de Helio, que sirven para este fin, son ^3He y ^4He . El ^4He es producto del decaimiento radiactivo de uranio (^{235}U y ^{238}U) y torio (^{232}Th) a Pb. El ^3He se asume de origen primordial, ya que su producción radigénica es depreciable en cualquier ambiente terrestre. La corteza continental es rica en U y Th, por lo que permanentemente está produciendo cantidades significativas de ^4He . La relación de $^3\text{He}/^4\text{He}$ se utiliza como indicador de gases de origen profundo, ya sea mantélico o cortical, dada su baja concentración en la atmósfera. El valor de la relación de $^3\text{He}/^4\text{He}$ en el aire (R_a) es $1,4 \times 10^{-6}$ (Torgersen *et al.*, 1982) y es el valor que se utiliza generalmente como norma. Así, las variaciones naturales de las razones de $^3\text{He}/^4\text{He}$ se interpretan como mezcla de componentes corticales (0.01-0.1 Ra; Torgersen *et al.*, 1982; Hooker *et al.*, 1985) y mantélicos (6-40 Ra; Torgersen *et al.*, 1982; Hooker *et al.*, 1985). Los valores cercanos a 8 Ra se consideran típicos del manto superior, expresado en superficie en dorsales oceánicas, con magmas de tipo MORB (Craig and Lupton, 1976; Kurz and Jenkins, 1981). Los gases y basaltos de hotspot (OIB) tienen razones comparativamente más altas, llegando incluso a exceder los 20 Ra (Bottinga y Javoy, 1990; Javoy y Pineau, 1991; Giggenbach, 1997).

En zonas de arco, a lo largo de límites convergentes, las manifestaciones gaseosas de áreas volcánicas y geotermales presentan valores de entre 3 y 7 Ra (Giggenbach, 1997; Hilton *et al.*, 2002; Snyder *et al.*, 2004). En este caso los aportes de Helio provienen de la cuña mantélica (rica en ^3He) y la corteza continental (rica en rocas que contienen U y Th, por ende aportan ^4He). Hilton *et al.*, 1993 reportó una razón de $^3\text{He}/^4\text{He}$ máxima de 6,9Ra para la ZVS.

3.1.3.3 Clasificación geoquímica

El diagrama triangular de la Figura 3.3, que muestra las concentraciones relativas de N_2 , Ar y He sirve para una clasificación inicial de las muestras gaseosas en términos de las fuentes probables de sus componentes. Permite una clasificación de los gases en componentes meteóricos, magmáticos y mantélicos (Giggenbach, 1996). El componente meteórico está representado por agua subterránea saturada en aire (ASW), con una razón de N_2/Ar de alrededor de 38 o más grande, debido al arrastre de burbujas de aire. La razón He/Ar es <0.001 . La componente magmática se caracteriza por el aumento de la razón de N_2/Ar de alrededor de 800, pero pueden ser mayores. Las razones altas con típicas de gases andesíticos asociados a bordes de placa convergentes (Giggenbach, 1996). En bordes divergentes, en gases basálticos, esas razones son mucho menores. El contenido de He del componente magmático es mucho más alto que el componente meteórico (He/Ar similar a 1, Giggenbach 1991). El aire libre, indicado por la presencia adicional de O_2 , es siempre un contaminante, su razón de N_2/Ar es de 84 (Giggenbach, 1996).

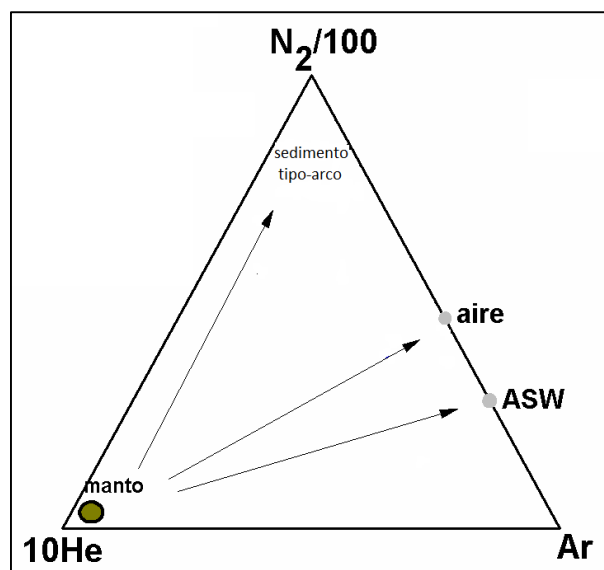


Figura 3. 3. Diagrama ternario He-Ar-N₂. (Modificado de Giggenbach, 1991)

3.2 Metodología

3.2.1 Terreno

El trabajo en terreno se dividió en tres campañas:

- (1) 28 de noviembre al 2 de diciembre del 2013 a Nevados de Chillán. En esta campaña se obtuvieron siete muestras. Cuatro de ellas correspondientes a emisiones gaseosas (fumarolas), dos a manantiales burbujeantes y una a un manantial caliente (aguas).
- (2) 8 al 14 de enero del 2014 a Copahue, Argentina. En esta campaña se obtuvieron 8 muestras. Cuatro correspondientes a fumarolas, una a gas burbujeante, y tres a manantiales burbujeantes (agua).
- (3) 29 de marzo al 2 de abril del 2014 a Nevados de Chillán, sector de Aguas Calientes. En esta campaña se logró obtener dos muestras correspondientes a manantiales calientes. Esto ocurrió debido a las malas condiciones climáticas que impidieron el acceso a los otros puntos que se querían visitar.

3.2.2 Muestreo

Para ambos muestreos, ya sea de aguas o gases, se elige la fuente que tenga la mayor temperatura y menor contaminación, mezcla con otras aguas o, en el caso de fumarolas, lugares que tengan poca o nula filtración de aire. La temperatura, en aguas y gases, se mide con una termocupla (en este caso es marca Hanna, modelo HI 935005).

3.2.2.1 Aguas

Para el análisis químico de aguas termales se recolectaron muestras en botellas de polietileno de alta densidad (HDPE) de 250 ml, para los análisis de cationes y aniones, y en botellas de ámbar (60 ml) (Figura 3.4a, b) para los análisis de isótopos.

El procedimiento fue el siguiente:

- Primero se enjuagan o “ambientan” los materiales que se utilizarán para la toma de muestra, como son el jarro, la jeringa (de 50 ml) (Figura 3.4c) y la botella donde se almacenará la muestra.
- Luego se toma la muestra definitiva con el jarro o con la jeringa, directamente, y desde ella se traspa a la botella. Para el caso de análisis de cationes y aniones, se utiliza la jeringa y un filtro de 45 micras (diámetro 28 mm) (Figura 3.4d). Esto con el fin de evitar el ingreso de material en suspensión o cúmulos de bacterias en la muestra, lo que podría dañar los equipos de laboratorio utilizados para el análisis o alterar la concentración de algunos elementos como Mg , NH_3^- y SO_4^{2-} (Figura 3.5)
- La muestra que será usada para el análisis de cationes se acidifica utilizando 1 ml de HNO_3 (4N) por cada 100 ml de muestra. Esto último previene la precipitación de algunos cationes y metales en traza.
- Si la muestra se utilizará para el análisis de isótopos no necesita filtrado ni acidificación.

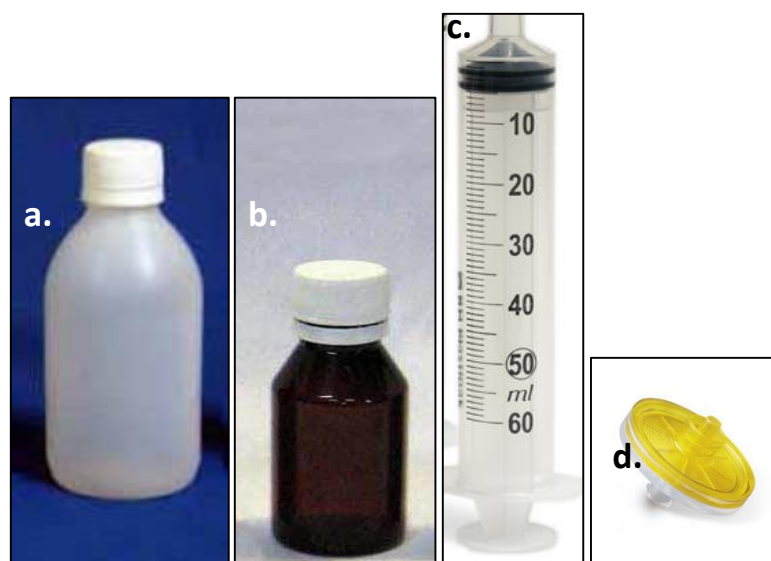


Figura 3. 4. (a) Botella de polietileno de alta densidad (HDPE) de 250 ml. (b) Botella de ámbar de 60 ml. (c) Jeringa plástica de 50 ml. (d) Filtro de 0.45 micras y 28 mm de diámetro.

3.2.2.2 Gases

Las muestras de gases obtenidas desde fumarolas o *bubbling pools* fueron tomadas usando ampollas de vidrio de Giggenbach (Giggenbach, 1975) de 60 ml, rellenas con 20 ml de solución alcalina de NaOH (4N), evacuadas al vacío y cerradas por una válvula Thorion o Rotaflo. Esta solución permite que, al momento del muestreo, la fase condensada del gas permanezca en la solución, mientras que la fase gaseosa se concentra en el espacio libre que queda en la parte superior de la ampolla. Algunas de las reacciones que se producen entre la fase condensable y la solución alcalina son (Symmonds *et al.*, 1994; Marini, 2000):

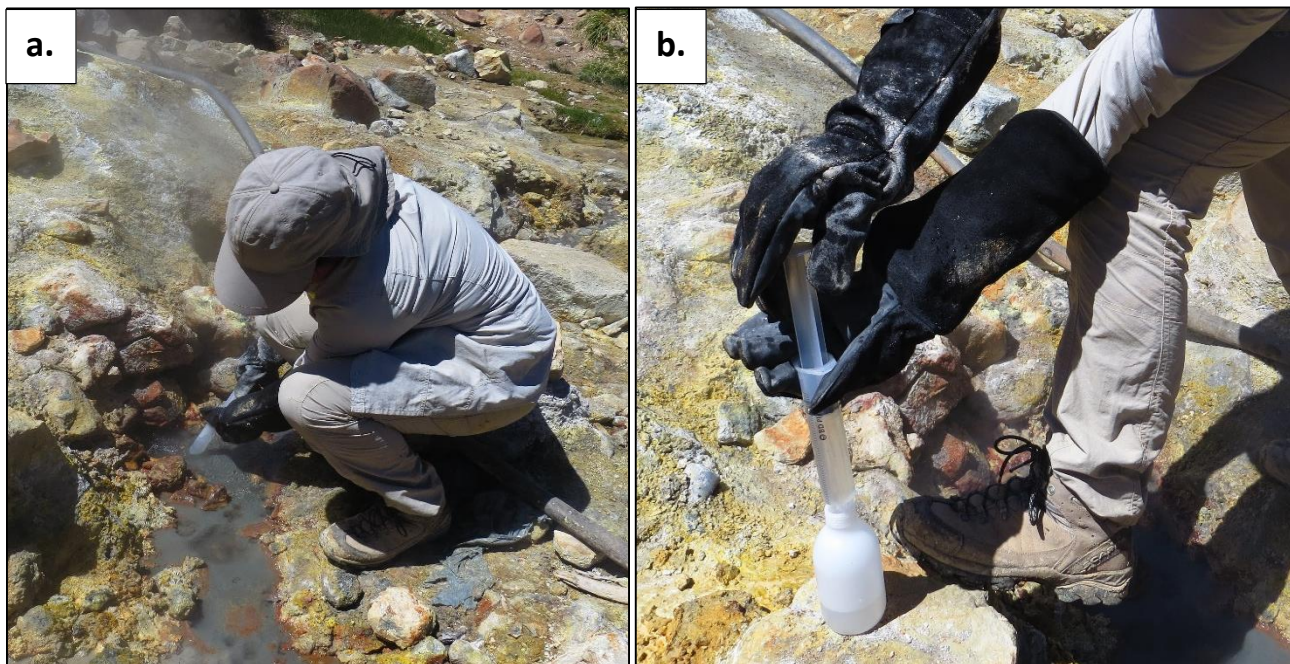
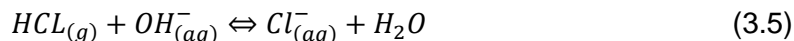
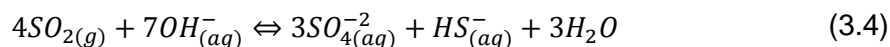
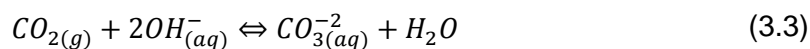
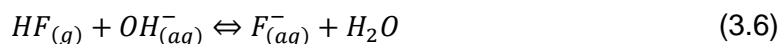


Figura 3. 5. Procesos de toma de muestra de agua. Imágenes corresponden al punto de muestreo NC-CR-A, en Nevados de Chillán. (a) Toma de muestra directamente de la fuente termal. (b) Vaciado en la botella de polietileno.



El procedimiento para tomar la muestra desde una fumarola es el siguiente (Figura 3.6):

- Primero se debe canalizar el flujo introduciendo un tubo de titanio en el punto de emisión. Este tubo mide 1 m de largo y tiene un diámetro de 2.5 cm. Además, se debe evitar que se produzcan filtraciones por los costados. Esto último se logra con ayuda de rocas, tierra o barro para tapar lo orificios.
- Luego se inserta un anillo de teflón en el tubo, lo que genera un orificio más reducido por donde saldrá el flujo restringiendo el flujo, evita entrada de aire y además protege a la línea de vidrio que se inserta en él.
- Luego se arma la línea de vidrio pyrex. Esta línea consiste en tubos de vidrio Dewar o de doble camisa, que se conectan entre si usando pinzas metálicas. Las dos camisas se encuentran separadas por un espacio vacío que evita las caídas bruscas de temperatura a lo largo de la línea de muestreo y eventuales cambios en la composición del gas. En la parte final de la línea de muestreo, usando pinzas metálicas, se conecta una pieza de vidrio con doble salida, para obtener un flujo de salida óptimo. La forma de este objeto impide que en su interior se creen reflujos de gas que puedan causar condensación del gas o aspiración de aire que podría contaminar la muestra.

- Después, para conectar todo el sistema anterior a la ampolla de vidrio, se usa un pequeño tubo de silicona que se pone en la salida diagonal superior de la última pieza de vidrio de la línea anteriormente descrita. La ampolla se pone verticalmente con la válvula de Thorion en la parte inferior. El muestreo se inicia al abrir la válvula de la ampolla y dejar entrar el gas. Esta válvula debe abrirse lentamente para evitar un ingreso violento del flujo de gas. La ampolla se sujeta con la mano, por lo que al transcurrir el tiempo, es necesario enfriar la ampolla porque puede alcanzar altas temperaturas.
- Durante el muestreo se generarán burbujas producto del ingreso del gas a la muestra. Una vez que este burbujeo ha cesado o es muy lento, la válvula se cierra porque puede existir pérdida de la muestra. Inmediatamente finalizado el muestreo, la boquilla se rellena con agua Milli-Q y sellada con parafilm.



Figura 3. 6. Muestreo de gas con ampolla de Giggenbach. Se muestra la línea para muestreo de emisiones gaseosas. (1) Tubo de titanio. (2) Anillo de teflón. (3) Línea de vidrio pyrex. (4) Ampolla de Giggenbach. Imagen corresponde al punto de muestreo NC-QA-FI.

Para muestrear un *bubbling gas* (Figura 3.7) se utiliza un embudo de plástico, el que se introduce directamente a la fuente burbujeante y desde ahí se conecta con la ampolla, mediante un tubo de silicona, y se procede a muestrear de la misma manera.



Figura 3. 7. Muestreo de *bubbling gas*

3.2.3 Métodos Analíticos

3.2.3.1 Análisis de agua

Los análisis de las muestras de aguas fueron realizados en el Laboratorio de Geoquímica del CEGA, ubicado en el Departamento de Geología de la Universidad de Chile. Los equipos utilizados fueron:

- Cromatógrafo iónico (CI), para aniones (Dionex™ ICS-2100 con *autosampler* Dionex™ AS-DV acoplado, ThermoScientific)
- Espectrometría de absorción atómica (EAA), para cationes (PinAAcle 900F, Perkin Elmer)
- ICP-MS-Q para la medición de K (iCAP™, ThermoScientific)

El sílice disuelto (SiO_2) se midió en terreno por medio de un Fotómetro Portátil de Sílice (marca Hanna, modelo HI 96705) y, además, a las muestras se les realizó titulación volumétrica (TV), para medir la concentración de HCO_3^- , en el laboratorio de Geoquímica del CEGA. Para esto se siguió el método propuesto por Giggenbach y Goguel (1989).

Los análisis de isótopos estables (D y ^{18}O) fueron realizados en el Laboratorio de Isótopos Estables Livianos de GEOTOP, ubicado en la Universidad de Québec, en Montréal, Canadá. (Laboratoire de géochimie des isotopes stables légers du GEOTOP-UQAM). El equipo utilizado para estos análisis fue un Espectrómetro de masa de relaciones de isótopos (IR-MS) Micromass Isoprime™ de doble inyección acoplado a un sistema de Aquaprep™.

- Cromatografía de intercambio iónico (Ion-exchange chromatography)

Esta metodología permite la separación de iones y moléculas polares basada en las propiedades de cargas de las moléculas. Mide la concentración de especies iónicas por medio de su separación basada en su interacción con una resina. Las especies iónicas se separan de manera diferente dependiendo del tipo de especie y su tamaño. La muestra pasa a través de una columna de separación, llevada hasta ahí por una fase móvil, donde los iones son absorbidos por los constituyentes de la columna (fase estacionaria, resina). Para este estudio se utilizó la

cromatografía de aniones, donde éstos son retenidos usando grupos funcionales cargados positivamente, como un catión amonio. Luego actúa el eluyente (líquido de extracción iónica), que tiene la misma carga del analito que se quiere analizar, y que, al pasar por la columna, hace que los iones se separen de la columna. Los analitos objetivos (aniones o cationes) son eliminados y luego pasan a un detector, que registra la conductividad provocada por los iones que van saliendo de la columna, lo que se relaciona directamente a la concentración de cada especie. Aquí se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención, el que varía según la especie. Es decir, mide la velocidad con la que los iones se separan. El resultado son cromatogramas, que corresponden a diagramas de conductividad v/s el tiempo, donde la posición de los máximos o *peaks* indica el ión presente (carácter cualitativo) y el área bajo la curva es proporcional a la concentración de él (carácter cuantitativo).

Una de las ventajas más importantes de esta técnica es que permite una detección simultánea y rápida. Se pueden cuantificar simultáneamente siete de los aniones comunes (fluoruro, cloruro, bromuro, sulfato, fosfato, nitrito y nitrato) en un lapso de 15 minutos. Además, es capaz de medir concentraciones en ppb.

Tabla 3. 1. Métodos analíticos utilizados para la determinación de componentes químicos de las aguas termales de Nevados de Chillán y Copahue. CI: cromatografía iónica, EAA: espectrometría de absorción atómica, ICP-MS-Q: espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente de tipo cuadrupolo.

Elemento	Método	Límite de detección
F	CI	0,01 mg/l
Cl	CI	0,05 mg/l
SO ₄	CI	0,03 mg/l
Br	CI	0,03 mg/l
NO ₃	CI	0,03 mg/l
Na	EAA	0,005 mg/l
K	ICP-MS-Q	0,001 mg/l
Ca	EAA	0,01 mg/l
Mg	EAA	0,004 mg/l
Al	EAA	0,1 mg/l
Fe	EAA	0,06 mg/l
Mn	EAA	0,005 mg/l
B	EAA	0,001 mg/l
Li	EAA	0,06 mg/l
SiO ₂	Fotometría portátil	0-2 mg/l para determinar concentraciones mayores se debe diluir la muestra.

- Espectrometría de absorción atómica (EAA)

Esta es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra a través de la radiación absorbida por el elemento químico de interés. Esto se lleva a cabo leyendo el espectro producido cuando la muestra es excitada por radiación a través de una lámpara, que posee un cátodo correspondiente al metal que se desea analizar, luego de haber sido atomizada por una llama. Cuando el átomo absorbe la luz, sus electrones pasan a un orbital de mayor energía emitiendo un fotón, que tiene una energía que es específica para cada elemento químico. La absorción atómica mide la cantidad de energía en forma de fotones de luz que son absorbidos por la muestra. Un detector mide la longitud de onda de la luz transmitida por la muestra y la compara con la longitud de onda que originalmente pasó por ella. Un procesador integra los cambios en las longitudes de onda absorbidas, lo que aparece en el resultado como *peaks* de absorción de energía a una determinada longitud de onda. Cada átomo tiene su propio patrón de longitudes de onda al cual

absorberá energía, lo que permite un análisis cualitativo. La concentración es calculada basándose en la ley de Beer-Lambert, la que dice que la absorción es directamente proporcional a la concentración del analito. La concentración se obtiene de una curva de calibración que se obtiene usando *standards* de concentración conocida.

- ICP-MS-Q (Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente de tipo cuadrupolo)

Esta técnica utiliza el mismo sistema de ionización por medio de la generación de un plasma, como se explicó anteriormente. La muestra, en forma líquida, se inyecta al sistema donde es transportada por una bomba peristáltica al nebulizador. Aquí, la muestra se transforma en un aerosol por medio de la acción de un gas argón. Luego de esto pasa a la zona de ionización. Luego de esa etapa las partículas ionizadas pasan al interior de un cuadrupolo a través de una interfase de vacío creciente. Allí son separados según su relación carga/masa (z/m). El cuadrupolo consiste en 4 varas de 15-20 cm con 1 cm de diámetro, las que se ubican de tal manera que forman un canal por donde pasan las partículas ionizadas. Aquí, se aplican voltajes alternados a pares opuestos de varas, los que pueden cambiar rápidamente a lo largo de un campo de radiofrecuencia. Como resultado, se establece un filtro electrostático que solo permite que iones de una determinada carga/masa pase a través de las varillas hacia el detector en un tiempo determinado.

3.2.3.2 Gases

Los análisis de las muestras de gas fueron hechos en el Instituto de investigación Atmosférica y Oceánica (AORI) de la Universidad de Tokyo, en Japón, utilizando un espectrómetro de masa tipo cuadrupolo en laboratorio en conjunto con el profesor Yuji Sano. También se hicieron análisis en la Universidad Nacional de Taiwan, en Taiwan, utilizando Cromatografía gaseosa con el profesor Frank Yang. Las muestras de Nevados de Chillán fueron analizadas en el Servicio Geológico Japonés (AIST, por sus siglas en inglés), en Japón, mediante la técnica de Cromatografía gaseosa por Hiroshi Shinoara. No se hizo duplicado de las muestras en el laboratorio del CEGA ya que, en la época en que las muestras fueron analizadas, el equipo (Cromatógrafo gaseoso) no estaba funcionando completamente. Sólo se dejó una muestra que tenía contaminación por aire para un eventual análisis de prueba.

Tabla 3. 2. Métodos analíticos utilizados para la determinación de componentes químicos de las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán y Copahue. CG: cromatografía gaseosa, ICP-MS-Q: espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente de tipo cuadrupolo.

Especie	Método
Ar	CG / ICP-MS-Q
N ₂	CG / ICP-MS-Q
CH ₄	CG / ICP-MS-Q
H ₂	CG / ICP-MS-Q
He	CG / ICP-MS-Q
O ₂	CG / ICP-MS-Q
H ₂ S	ICP-MS-Q
SO ₂	ICP-MS-Q
HCl	CG
CO ₂	CG / ICP-MS-Q
H ₂ O	CG
Ne	CG
HF	CG

- Cromatografía gaseosa

Esta es una técnica para separar sustancias químicas que se basa en las diferencias en conductas partitivas de una fase móvil y de una fase estacionaria para separar los componentes de la mezcla. La muestra es transportada por un flujo de gas inerte a alta temperatura. Este flujo atraviesa una columna cromatográfica que separará por elución los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas líquido, CGL), de adsorción (cromatografía gas sólido, CGS) o de una mezcla de ambos. La primera es la que se utiliza más ampliamente y puede ser llamada cromatografía gaseosa. La CGL utiliza como fase estacionaria moléculas de líquido inmovilizadas sobre la superficie de un sólido inerte. Luego se necesita un sistema de detección, que pueda medir la variación de alguna propiedad física del gas portador originada por la elución de los compuestos, para diferenciar el gas portador de la mezcla gas portador/sustancia eluida y ofrecer una señal proporcional a la cantidad de sustancia que pasa a través de él.

3.3 Geotermómetros

3.3.1 Geotermómetros acuosos

Los geotermómetros son indicadores de la temperatura en subsuperficie de los fluidos termales. Se fundamentan en la dependencia de la temperatura en el equilibrio entre la química del agua y minerales comunes o asociaciones minerales. Experimentos de reacciones de fluido-roca permitieron establecer las características termodinámicas y condiciones generales del uso de muchos geotermómetros.

Las fórmulas geotermométricas se pueden generalizar de la siguiente forma:

$$\log K = \frac{A}{T} + B \quad (3.7)$$

Donde K es la constante de equilibrio de la reacción química de interés y T es la temperatura en Kelvin. Dado que:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.8)$$

Siendo ΔG° , ΔH° y ΔS° la energía libre de Gibbs, la entalpía y entropía, respectivamente. Y además teniendo que:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3.9)$$

La constante de equilibrio se relaciona a la entalpía y entropía de acuerdo a la siguiente ecuación de van't Hoff:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.10)$$

Luego,

$$\log K = -\frac{\Delta H^\circ}{2,302RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2,302R} \quad (3.11)$$

Entonces,

$$A = -\frac{\Delta H^\circ}{2,302R} \quad (3.12)$$

$$B = \frac{\Delta S^\circ}{2,302R} \quad (3.13)$$

De esta manera, se obtiene una relación lineal entre $\log K$ y $1/T$, si ΔH° y ΔS° cambian poco con la temperatura, esto es si $\Delta C_p \cong 0$.

Los supuestos necesarios para utilizar estos geotermómetros químicos son (Fournier, 1977):

1. Las reacciones de equilibrio químico fluido-mineral, dependientes de la temperatura, fijan las concentraciones de los componentes considerados.
2. Los minerales o especies involucradas en las reacciones se encuentran en cantidades adecuadas.
3. Existe equilibrio químico en el reservorio o acuífero (en profundidad) respecto a los componentes considerados.
4. El reequilibrio de los fluidos termales en su ascenso hacia la superficie es despreciable o nula.
5. El efecto de procesos secundarios como dilución, mezcla o ebullición, es despreciable, cuantificable y corregible.

Los geotermómetros acuosos pueden ser clasificados en dos grupos, de acuerdo a Fournier (1991):

- (i) Aquellos basados en la variación de la solubilidad de un mineral individual dependiente de la temperatura.
- (ii) Aquellos que se basan en la dependencia de la temperatura del intercambio catiónico que fija las razones de ciertos componentes disueltos.

Dentro del primer grupo los polimorfos de sílice son ideales, ya que otros minerales comunes requieren la evaluación de coeficientes de actividad de dos o más especies disueltas para calcular la temperatura de equilibrio entre fluido y roca (Fournier, 1991).

- Geotermómetro de Sílice

La solubilidad de Sílice se basa en la reacción de disolución de ácido silícico (H_2SiO_4):



Y su constante de equilibrio es:

$$K = \frac{a_{H_4SiO_{4(ac)}}}{2a_{H_2O} \times a_{SiO_{2(s)}}} \quad (3.15)$$

Donde a corresponde a la actividad. Se asume que tanto el agua como el sílice son compuestos puros, por lo tanto la constante de equilibrio es equivalente a $a_{H_4SiO_{4(ac)}}$. Además, debido a que el coeficiente de actividad para especies neutras es cercano a uno, la constante de equilibrio se iguala a la concentración de H_4SiO_4 .

- Solubilidad de Sílice

A temperaturas menores a 340°C la solubilidad de los minerales de sílice es controlada principalmente por la temperatura, existiendo una relación proporcional entre ambas (Fournier, 1991). Para el caso de sílice, la dependencia de la solubilidad respecto a la temperatura se observa en la Figura 3.8. Este es un gráfico de logaritmo de la concentración de sílice *versus* la temperatura, y la solubilidad de los polimorfos de sílice se presenta como línea recta entre 20° a 250°C (Fournier, 1973). A temperaturas menores a 300°C las variaciones de presión a condiciones hidrostáticas tienen un menor efecto en la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa.

Dependiendo de la fase mineral que controle la solubilidad de sílice, existirán distintas curvas de equilibrio fluido-mineral y las concentraciones de sílice se pueden expresar en función de la temperatura a través de las siguientes ecuaciones (Fournier, 1977):

- Cuarzo sin pérdida de vapor (50°-250°C)

$$T(^{\circ}C) = \frac{1309}{(5,09 - \log C_{SiO_2})} - 273,15 \quad (3.16)$$

- Cuarzo con máxima pérdida de vapor (100°-250°C)

$$T(^{\circ}C) = \frac{1522}{(5,75 - \log C_{SiO_2})} - 273,15 \quad (3.17)$$

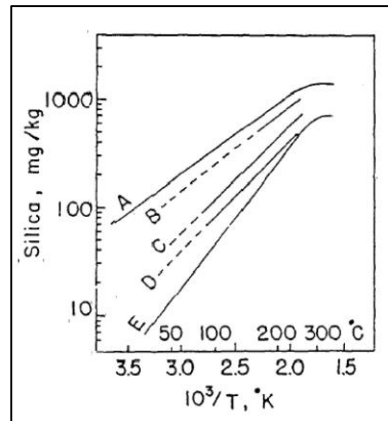


Figura 3. 8. Solubilidad de varios polimorfos de sílice en el agua. A: sílice amorfa, B: ópalo, C: α-cristobalita, D: calcedonia y E cuarzo. (Extraído de Fournier, 1991).

- Calcedonia (50°-250°C)

$$T(^{\circ}C) = \frac{1032}{(4,69 - \log C_{SiO_2})} - 273,15 \quad (3.18)$$

- Cristobalita α (100-250°C)

$$T(^{\circ}C) = \frac{1000}{(4,78 - \log C_{SiO_2})} - 273,15 \quad (3.19)$$

- Sílice amorfa

$$T(^{\circ}C) = \frac{731}{(4,52 - \log C_{SiO_2})} - 273,15 \quad (3.20)$$

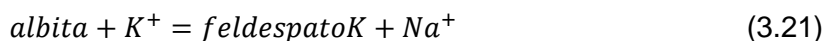
Para la elección del geotermómetro que será usado se debe determinar la fase mineral que está controlando la solubilidad de sílice. A temperaturas mayores a 180°C el cuarzo es la fase principal que controla la solubilidad de sílice (Fournier, 1991). A temperaturas entre 120°-180°C la calcedonia aparece junto con el cuarzo. La precipitación de una de estas dos fases depende del crecimiento de los cristales. La calcedonia es una variedad criptocristalina del cuarzo, por lo tanto, variables como temperatura, composición del fluido y tiempo de residencia van a controlar la aparición de una de las fases mencionadas (Fournier, 1991). Finalmente, a temperaturas menores a 120°C la fase considerada es la cristobalita.

Debido a que el sílice no es volátil en el rango de temperaturas geotérmico (<350°C), durante el ascenso del fluido hacia la superficie la fase líquida se enriquecerá en este componente, mientras que en la fase gaseosa estarán los componentes volátiles. Este evento puede producir una sobreestimación de la temperatura, dando como resultado una aparentemente más alta. La ecuación 3.20, dada por Fournier (1977), corrige ese efecto en manantiales en ebullición y que considera una máxima pérdida de vapor. Al contrario del caso anterior, la dilución, es decir, la mezcla con aguas meteóricas, provocará una disminución de sílice, lo que provocará una subestimación en la temperatura de subsuperficie. Estos dos efectos pueden estar presentes en los manantiales calientes, por lo que es bueno usar todas las ecuaciones.

- Geotermómetro de cationes

Los geotermómetros que se basan en razones catiónicas como Na-K (Fournier, 1979) y K-Mg (Giggenbach, 1988) son herramientas poderosas para evaluar las condiciones de temperatura en profundidad en un sistema geotérmico (Giggenbach y Goguel, 1989). Esto es porque son menos susceptibles a ser modificados por procesos secundarios como dilución y ebullición. En teoría cualquier razón de cationes o especies acuosas sin carga puede ser usada como geotermómetro mientras mantenga el equilibrio (Arnórsson y Svavarsson, 1985).

Estos geotermómetros se basan en las reacciones de intercambio catiónico, cuya constante de equilibrio (K_{eq}) depende de la temperatura dada por la ecuación de van't Hoff (Ec. 3.10) vista anteriormente. Una de las reacciones es el intercambio de Na^+ y K^+ entre feldespatos alcalinos:



Y su constante de equilibrio es:

$$K_{3.41} = \frac{[KAlSi_3O_8] * [Na^+]}{[NaAlSi_3O_8] * [K^+]} \quad (3.22)$$

Donde los corchetes cuadrados corresponden a la actividad de la especie encerrada. Aquí se asume que las actividades de las especies sólidas es igual a 1 y los coeficientes de actividad de las especies disueltas son iguales a 1, por lo que la actividad de las especies disueltas se puede aproximar a la concentración en la solución (Na^+/K^+).

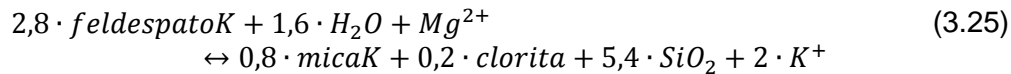
Basados en la reacción 3.21 existen dos geotermómetros, uno propuesto por Fournier (1979) a partir de datos empíricos:

$$T(^{\circ}C) = \frac{1217}{\log \frac{Na}{K} + 1,483} - 273 \quad (3.23)$$

Y otro propuesto por Giggenbach (1988) con datos experimentales:

$$T(^{\circ}C) = \frac{1390}{\log \frac{Na}{K} + 1,75} - 273 \quad (3.24)$$

Existe otra reacción de intercambio catiónico, y en la que se basa el geotermómetro de K-Mg, es:



Para esta, Giggenbach (1988) propone el siguiente geotermómetro, a partir de datos experimentales:

$$T(^{\circ}C) = \frac{4410}{\log \frac{K^2}{Mg} + 14} - 273 \quad (3.26)$$

Giggenbach (1988) propone combinar, por medio de un diagrama ternario, el geotermómetro K-Mg con el geotermómetro Na-K. Esto permite aumentar la confiabilidad de los datos y obtener un método para evaluar el grado de equilibrio agua roca que ha alcanzado el fluido (equilibrio total, parcialmente equilibrado e inmaduro). El diagrama $Na - K - \sqrt{Mg}$ representa razones de Na/K y K/\sqrt{Mg} como isorazones uniendo los vértices de Mg y Na con el segmento opuesto, respectivamente. Cada razón de Na/K y K/\sqrt{Mg} equivale a una única temperatura en los geotermómetros, por lo que se llaman también isotermas. Las intersecciones de las isotermas, correspondientes a una misma temperatura, son composiciones químicas del fluido que se encuentra en equilibrio con las fases minerales que controlan ambos geotermómetros, y la unión de estos puntos a diferentes temperaturas generan la línea de equilibrio total (Giggenbach, 1988).

A diferencia de otros geotermómetros, como el Na/K que necesita de una preselección de las muestras a analizar basada en el pH o en el diagrama ternario de aniones (generalmente de usan las aguas cloruradas maduras), el geotermómetro de Na-K-Mg entrega una clasificación automática de las aguas dependiendo del campo donde cae (Figura 3.9).

La aplicación individual de los geotermómetros de Na-K y K-Mg generalmente lleva a grandes diferencias de la temperatura de equilibrio. Giggenbach (1991) propone que estas diferencias se explican por las distintas tasas de reajuste de equilibrio debido a los cambios físicos del ambiente durante el ascenso del fluido a la superficie. La reacción 3.25 se reequilibra más rápido, por lo tanto la temperatura estimada por medio del geotermómetro de K-Mg es menor que la del geotermómetro de Na-K.

Para aquellas muestras que se ubican en el campo de "aguas inmaduras", la aplicación de los geotermómetros de Na-K y K-Mg se vuelve dudosa y se debe tener cuidado en la interpretación de los resultados. El campo del extremo inferior del diagrama muestra el rango composicional que presentaría un fluido que conserva la composición de la roca de caja, en el caso límite de la disolución.

3.3.2 Geotermómetros gaseosos

Muchas de las técnicas que evalúan la temperatura del equilibrio en profundidad, utilizando muestras de gas, involucran 4 o más componentes. El elevado número de componentes utilizados aumenta la incertidumbre, ya que se debe asumir que la proporción de todos los componentes es la misma que la que había en el equilibrio en profundidad.

- Condiciones redox

Previo a introducir ecuaciones de geotermómetros gaseosos es necesario entender las condiciones de oxidación-reducción (redox) de un ambiente hidrotermal. De acuerdo a los estudios realizados por Giggenbach (1987) se ha observado que el H_2 sería la especie que mejor refleja los cambios en las condiciones redox del sistema. El mismo autor propuso un indicador, medible analíticamente, que relaciona la fugacidad de H_2 (f_{H_2}) y la fugacidad (presión parcial) del vapor de agua (f_{H_2O}). Este indicador es R_H y caracteriza las condiciones redox del ambiente de acuerdo a la ecuación:

$$R_H = \log(f_{H_2}/f_{H_2O}) \quad (3.27)$$

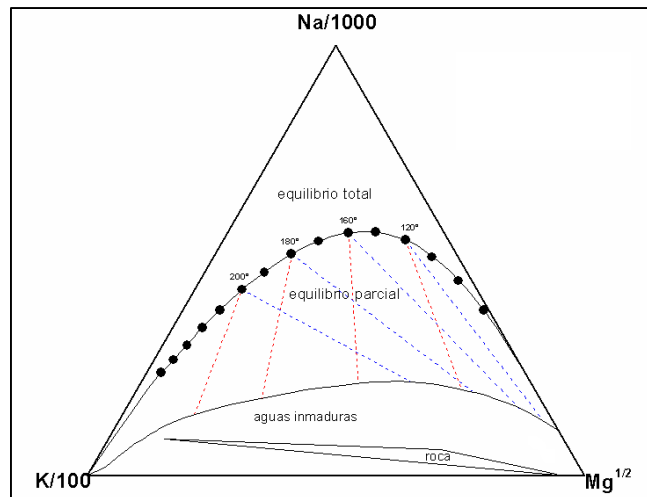


Figura 3. 9. Diagrama triangular para el geotermómetro $Na - K - \sqrt{Mg}$. (Giggenbach, 1991)

Que en el caso de gases volcánicos de alta temperatura se puede considerar como:

$$R_H = \log(X_{H_2}/X_{H_2O}) \quad (3.28)$$

Donde X_i es la fracción molar analítica del gas i . R_H se puede vincular a f_{O_2} considerando la reacción:



Cuya constante de equilibrio se puede escribir como:

$$\log f_{H_2} = \log K_{H_2} + 1/2 \log f_{O_2} - \log f_{H_2O} = R_H + 1/2 \log f_{O_2} \quad (3.30)$$

Donde K_{H_2O} es la constante de equilibrio de la reacción 3.29 y su dependencia de la temperatura, basada en los datos termodinámicos de Stull *et al.* (1969), está dada por la siguiente ecuación (Giggenbach, 1987):

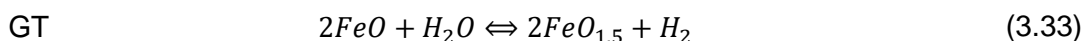
$$\log K_{H_2} = -12707/T + 2,548 \quad (3.31)$$

Donde T es la temperatura en grados Kelvin.

Con lo anterior, el indicador R_H se relaciona a la fO_2 de la siguiente manera:

$$R_H = -12707/T + 2,548 - 0,5 \log fO_2 \quad (3.32)$$

Según Giggenbach (1987, 1992c), para sistemas hidrotermales de baja temperatura (<350°C), la fO_2 no sería una variable adecuada ya que es difícil medir el contenido de O_2 en el equilibrio. Entonces, el indicador R_H es una variable mucho más relevante y que además es medible. Giggenbach (1987) determinó que el estado redox dominante de la fase gaseosa de sistemas geotérmicos maduros (*rock-buffered*), hospedados en rocas volcánicas de tipo basalto o andesita, se podía aproximar al de una roca con contenido de Fe divalente (FeO) y trivalente (FeO_{1.5}) en cantidades aproximadamente iguales (FeO/FeO_{1.5}=1). Una de las reacciones que incorporan al FQe en sus dos estados de oxidación es:



Esta reacción actúa como buffers. La reacción 3.36 comprende los términos genéricos del Fe, FeO y FeO_{1.5} (GT) lo que indica un sistema compuesto por una asociación mineral no especificada que contiene Fe di y trivalente. Usando fayalita (Fe₂SiO₄) y hematita (Fe₂O₃) como fases termodinámicas guías, Giggenbach (1987) obtuvo, para R_H , un valor de -2,8 casi independiente de la temperatura válido para T<1000°C. Esto permite realizar una clasificación geoquímica de sistemas redox, valores menores a -2.8 indican condiciones reducidas, mientras que los valores mayores indican condiciones oxidantes. El valor de R_H puede ser tomado como válido para todo rango de temperaturas, al contrario de la fO_2 , la que muestra una fuerte dependencia a la temperatura.

Con los datos termodinámicos de Stull *et al.* (1969), se ha logrado calcular las relación entre la constante de equilibrio y la temperatura. Dicha relación no comprende la fase sólida, lo que queda expresado de la siguiente manera:

$$\log K_{GT} = \log(H_2/H_2O) = -2.85 + 73/T(^{\circ}K) \quad (3.34)$$

Es necesario definir un sistema de control externo para el vapor de agua para así determinar su comportamiento con la variación de la temperatura y reducir la ecuación 3.34 a una sola variable, a H₂. En el caso de coexistir una fase vapor y líquida, la relación entre la temperatura y el log(H₂O) puede ser obtenida de la siguiente ecuación (Giggenbach, 1980):

$$\log f_{H_2O} = \log(H_2O) = 5.510 - 2048/T(^{\circ}K) \quad (3.35)$$

Tomando en cuenta la formación de agua desde H₂ y O₂, la reacción 3.33 se puede escribir como:



Obteniéndose el log fO_2 ligada a la temperatura (buffer de Giggenbach, 1987. FE):

$$\log fO_2 = 10.736 - 25414/T(^{\circ}K) \quad (3.37)$$

Ecuaciones similares se proponen por diferentes autores para fO_2 , como la relación empírica propuesta por D'Amore y Panichi (1980) (DP):

$$\log fO_2 = 8,20 - 23643/T(^{\circ}K) \quad (3.38)$$

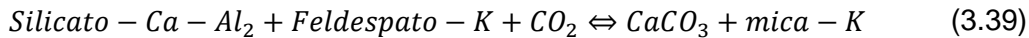
Como se dijo anteriormente, la fO_2 presenta una fuerte dependencia de la temperatura, por lo que se usa en sistemas cuya temperatura sea mayor a 600°C, donde el oxígeno está presente en cantidades significativas o en cantidades medibles (Giggenbach, 1987).

Otras formas de evaluación de las condiciones redox de los sistemas en estudio es la combinación de distintos sistemas. Uno de ellos, y que podría ser útil para este estudio, es:

- Sistema H₂O-CO₂-CH₄

H₂O, CO₂ y CH₄, muy probablemente, no son afectados (o al menos en una medida muy pequeña) por el descenso de la temperatura durante el ascenso del fluido. H₂O y CO₂ no cambian su concentración significativamente durante el reequilibrio y el CH₄ es una de las especies más lentas para equilibrarse en un ambiente hidrotermal (Giggenbach, 1987; 1991). Por esto, pueden ser usadas para evaluar la temperatura y condiciones redox del sistema hidrotermal profundo.

La interacción agua-roca en el reservorio puede ser expresada como (Giggenbach, 1988):



Y fCO_2 se determina, a cualquier temperatura, por la siguiente ecuación:

$$\log fCO_2 = 0.0168T(^{\circ}C) - 3.78 \quad (3.40)$$

Asumiendo que el CH₄ es producido, dentro de un ambiente hidrotermal, por la reducción de CO₂, de acuerdo a la reacción:



La ecuación que describe la dependencia de fCH_4 en relación a la temperatura y condiciones redox es:

$$\log fCH_4 = -46103/T(K) + 11,547 + 2\log fO_2 + 2\log fCO_2 \quad (3.42)$$

Se deriva el geoindicador H₂O-CO₂-CH₄, que se basa en las relaciones reportadas para fH_2O (Ec. 3.38), fCO_2 y fCH_4 (Caliro *et al.*, 2007). Este geoindicador se muestra en los diagramas $\log X_{CH_4}/X_{H_2O}$ vs $\log X_{CO_2}/X_{H_2O}$, usando los buffer redox FE (Ec. 3.37) (Figura 3.10a) y DP (Ec. 3.38) (Figura 3.10b). Se muestran los valores teóricos para fases puras de vapor y líquido.

- Geotermómetro H₂-Ar

Giggenbach (1991) derivó un geoindicador de H₂-Ar basado en la fuerte dependencia de la fH_2 en la temperatura y asumiendo que el contenido de Ar en los fluidos hidrotermales es igual al del aire saturado en agua subterránea (ASW). Asumiendo que los gases se equilibran en la fase líquida y un valor para R_H ($\log(fH_2/fH_2O)$) de -2.8, fijado por el buffer (FeO)-(FeO_{1.5}) la

razón de equilibrio de H₂ disuelto ($r_{H_2,l}$) puede obtenerse a partir de la razón de fugacidad de acuerdo a:

$$r_{H_2,l} = f_{H_2}/f_{H_2O}B_{H_2} = r_{H_2,v}/B_{H_2} = 10^{-2.8}/B_{H_2} \quad (3.43)$$

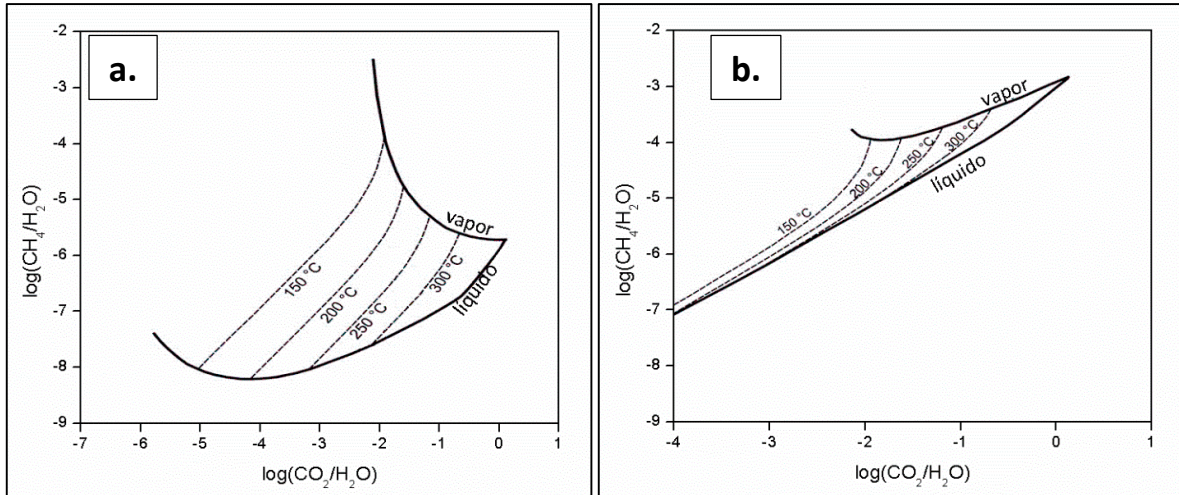


Figura 3. 10. Diagrama $\log X_{CH_4}/X_{H_2O}$ vs $\log X_{CO_2}/X_{H_2O}$. para condiciones redox controladas por buffer redox (a) FE y (b) DP. (Modificados de Caliro *et al.*, 2007).

Donde B_{H_2} es el coeficiente de distribución vapor/líquido de H₂. Su dependencia con la temperatura está dada por (Giggenbach, 1980):

$$\log B_{H_2} = 6.23 - 0.014T(^{\circ}C) \quad (3.44)$$

Los valores de $r_{H_2,l}$ se pueden relacionar al valor de $r_{Ar,l}$ de 0.3×10^{-6} , típico para ASW. La dependencia de la temperatura de la razón H₂/Ar en el equilibrio en la fase fluida corresponde a:

$$L_{HA} = \log(H_2/Ar) = 0.014T(^{\circ}C) - 2.5 \quad (3.45)$$

$$T_{HA} = 70 \cdot (2.5 + L_{HA}) \quad (3.46)$$

Debido a sus solubilidades bajas y similares, se puede asumir que H₂ y Ar se particionan completamente en el primer pequeño porcentaje de vapor formado desde la fase líquida equilibrada original, por lo tanto, alcanzan la superficie con razones similares a las de un ambiente más profundo. Este geotermómetro funciona mejor para aquellas temperaturas que son bajas. La aplicación de la ecuación 3.46 depende vitalmente en la disponibilidad de valores para Ar que no estén contaminados y sean confiables. Puede dar mejores resultados para aquellas muestras que se ubiquen lejos del punto de aire en el triángulo de clasificación N₂-Ar-Ne (Figura 3.3).

Chiodini *et al.* (2001) derivaron un geoindicador levemente distinto, el que incluye, en parte, el efecto de la salinidad en la solubilidad del Ar. Asumiendo que (X_{Ar}/X_{H_2O}) en la fase líquida es igual a la del ASW promedio, $(X_{Ar}/X_{H_2O})_L = -6.52$ (Los autores se basaron en los datos de solubilidad de Wilhelm *et al.* (1977) a 12.5°C y considerando una presión parcial atmosférica del Ar de 0.00934 bar) y asumiendo que X_{H_2O} es cercano a la unidad, en la fase líquida y vapor, se tiene que:

$$\log(Ar/H_2O)_V = \log B_{Ar} + \log(Ar/H_2O)_L = \log B_{Ar} - 6.52 \quad (3.47)$$

La razón teórica de (H_2/Ar) en la fase vapor se obtiene así:

$$\log(H_2/Ar)_V = \log(H_2/H_2O)_V - \log(Ar/H_2O)_V = \log B_{Ar} = 3.7 - \log B_{Ar} \quad (3.48)$$

Cuando $\log B_{Ar} \rightarrow 0$, es decir, cuando la temperatura se aproxima al punto crítico ($374^\circ C$), la ecuación 3.51 se reduce a $\log(H_2/Ar) \cong 3.7$, lo que se verifica en cualquier solución acuosa, independiente de su salinidad y, por supuesto, asumiendo que las condiciones redox son ajustadas por el buffer $(FeO)-(FeO_{1.5})$. Al insertar en la ecuación 3.48 las ecuaciones que describen la dependencia de la temperatura del coeficiente de distribución vapor-líquido del Ar en soluciones de diferentes salinidades (diferentes contenidos de NaCl, publicadas en Chiodini *et al.* (2001)) se obtiene la ecuación del geotermómetro de H_2 -Ar para una solución 3 m de NaCl (salinidad adecuada para fluidos hidrotermales):

$$\log(H_2/Ar)_V = 0.01521T(^{\circ}C) - 3.25 \quad (3.49)$$

En la derivación de este geotermómetro, los posibles efectos de la salinidad en la razón H_2/H_2O han sido ignorados asumiendo que el buffer $(FeO)-(FeO_{1.5})$ es independiente de la salinidad. Además, debido a que el H_2O no se involucra en la ecuación 3.93, este geotermómetro no se ve influenciado por los efectos de la condensación de vapor (Chiodini *et al.*, 2001).

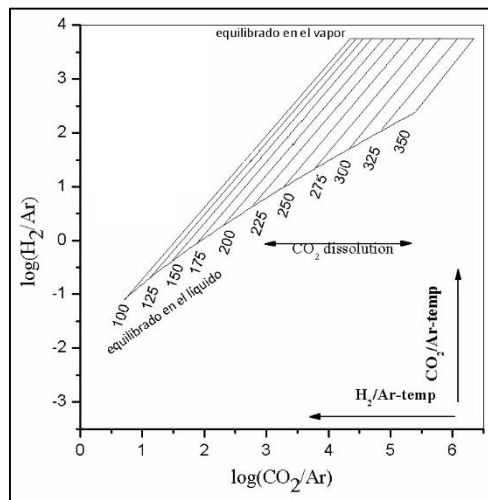


Figura 3. 11. Grilla para el geotermómetro $H_2/Ar-CO_2/Ar$. (Modificado de Giggenbach, 1991)

- Geotermómetro CO_2 -Ar

Giggenbach (1991) derivó también este geoindicador, combinando la razón CO_2/H_2O en la fase líquida equilibrada profunda con $r_{Ar,1}$, obteniendo la siguiente expresión:

$$\log(CO_2/Ar)_V = 0.0277T(^{\circ}C) - 7.53 + 2048/(T(^{\circ}C) + 273) \quad (3.50)$$

Debido a las grandes cantidades de CO_2 involucradas en los procesos de equilibrio, en comparación con H_2 , este geotermómetro es prácticamente inaplicable, se alejaría más rápido del equilibrio que el de H_2/Ar .

Siguiendo el mismo principio utilizado para producir el geotermómetro acuoso de Na-K-Mg, Giggenbach y Goguel (1989) propusieron un geotermómetro que combina los geotermómetros de H_2/Ar y CO_2/Ar . Esto permite evaluar de manera visual la temperatura y las

condiciones de equilibrio en el reservorio (Figura 3.11). Tiene definida una línea completa para el equilibrio de los gases disueltos en una fase líquida. La línea horizontal corresponde a la composición esperada para el equilibrio en la fase vapor. Las líneas que unen las dos anteriores representan condiciones intermedias, la adición de vapor en equilibrio (Giggenbach, 1980) o la pérdida de Ar anterior al re-equilibrio. Las muestras que se ubiquen bajo la línea de equilibrio representan vapores inmaduros. Para ellas se leen dos temperaturas, una asociada a H₂-Ar, generalmente cercana a la temperatura de descarga, y otra asociada a CO₂-Ar, posiblemente representando condiciones de un ambiente más profundo.

- Geotermómetro CH₄-CO₂

De una manera similar a H₂/Ar y CO₂/Ar, la razón de CH₄/CO₂ puede ser usada para evaluar de manera independiente la temperatura. El CH₄ es una de las especies más lentas en alcanzar el equilibrio (Giggenbach, 1987). Como tal, tiene el potencial de formar la base para un geotermómetro muy profundo. Debido a que los valores de B_i se aproximan a la unidad, las razones de líquido y vapor a temperaturas sobre 400°C son idénticas. Giggenbach (1991) asumió un equilibrio con la roca en una sola fase líquida para sus datos gaseosos, propuso el siguiente geotermómetro de CH₄-CO₂:

$$t_{MC} = (4625 / (10.4 + \log(CH_4/CO_2))) - 273 \quad (3.51)$$

4. Resultados

En este capítulo se expondrán los resultados de las campañas de terreno, de laboratorio y análisis posterior. La discusión de estos resultados se verá en el capítulo 5.

4.1 Puntos de muestreo

En las Figuras 4.1 y 4.10 se muestran la ubicación espacial de los puntos de muestreo en Nevados de Chillán y Copahue. En la Tabla 4.1 se muestran las coordenadas (DATUM WGS84) de estos puntos, el tipo de muestra, sus nombres y la fecha cuando fueron tomadas.

Tabla 4. 1. Muestras con sus nombres, tipos, coordenadas y color asignado.

Lugar	Muestra	Nombre	Tipo	Coordenada N	Coordenada E	Fecha de muestreo
Nevados de Chillán	NC-CR/NC-CR-FI	Casa Roja	Agua y gas	5912905	285685	30-11-2013
	NC-OM	Olla del Mote	Agua	5912742	286122	30-11-2013
	NC-AC1	Aguas Calientes 1	Agua	5913421	289781	31-03-2014
	NC-ACP1	Aguas Calientes Piscina 1	Agua	5913476	290554	31-03-2014
	NC-RV	Roca Verde	Agua	5913042	285824	01-12-2013
	NC-QA	Quebrada Amarilla	Gas	5912942	286049	29-11-2013
	NC-TM	Tubos y Mallas	Gas	5913072	285846	01-12-2013
	NC-LN	Lengua de Nieve	Gas	5913331	286113	01-12-2013
Copahue	COP-RD	Río Dulce	Agua	5807465	319881	09-01-2014
	COP-LM/ COP-LM-FI	Las Máquinas	Agua y gas	5810563	316587	10-01-2014
	COP-LMM/ COP-LMM-BG	Las Maquinitas	Agua y gas	5812167	316315	10-01-2014
	COP-CB	La Cabañita	Gas	5812055	315426	10-01-2014
	COP-CC	Chancho-co	Gas	5812031	309671	12-01-2014
	COP-AF	Anfiteatro	Gas	5812300	313711	12-01-2014
	COP-PM	Pucón-Mahuida	Gas	5803404	308679	Diciembre 2013

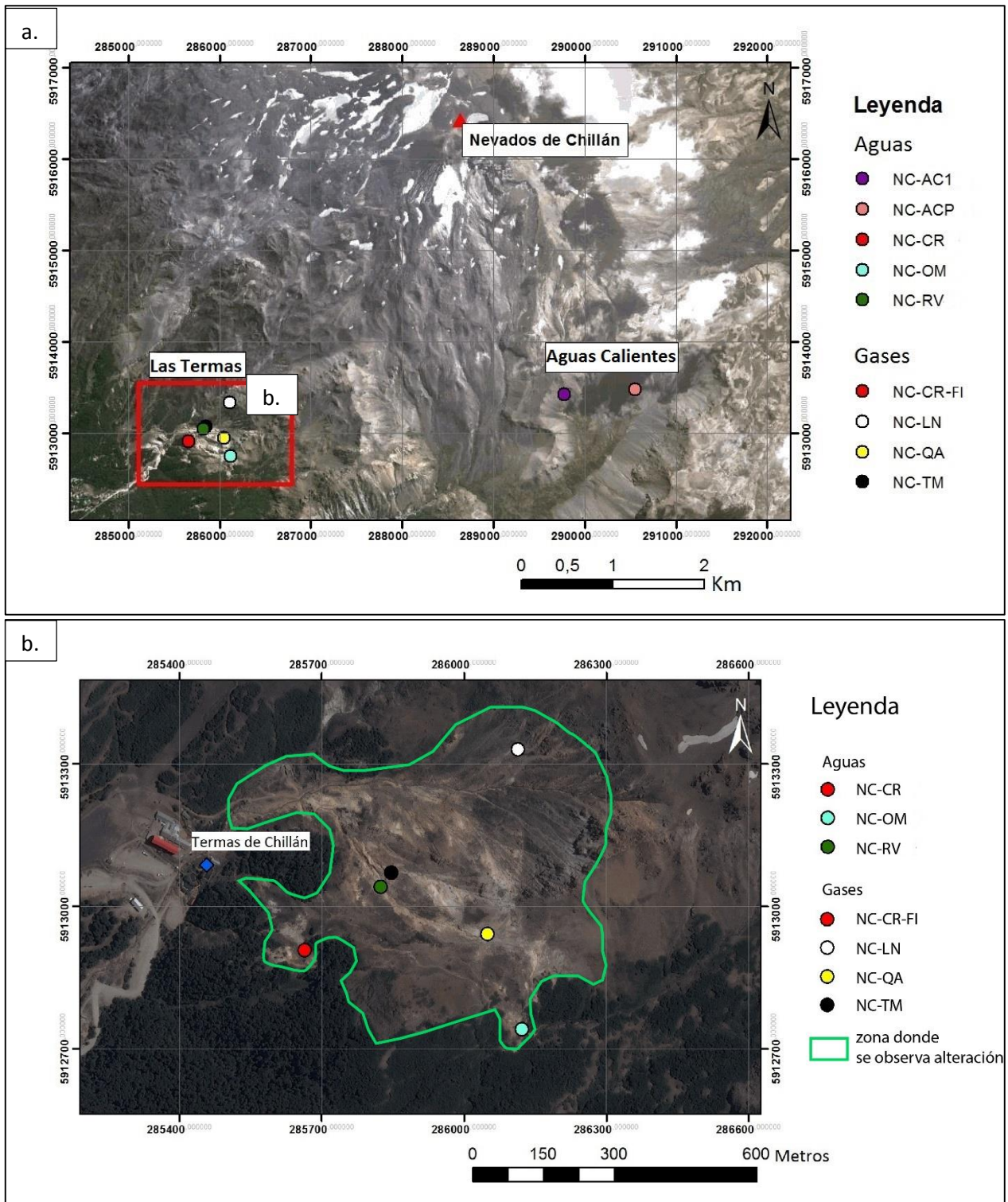


Figura 4. 1. Ubicación muestras de agua y gases de Nevados de Chillán. (a) Mapa general. (b) Detalle de cuadro rojo en (a) Zona Las Termas.

4.1.1 Nevados de Chillán

En Nevados de Chillán se tomaron 9 muestras, de las cuales 4 corresponden a gases, recolectados desde fumarolas, y 5 corresponden a aguas termales. Estas muestras fueron extraídas de dos sectores; Las Termas y Aguas Calientes.

- Casa Roja (NC-CR) (Figura 4.2): Ubicada en el sector de Las Termas. Es una zona con olor a azufre, presencia de aguas burbujeantes grisáceas y un punto con emisión gaseosa. Existe mucha vegetación en los alrededores de estas emisiones. Hay zonas de alteración hidrotermal de tipo sulfato-ácida con presencia de arcillas, sulfatos y azufre nativo. Hacia el este hay una zona de alteración extensa, pero sin presencia de fumarolas ni manantiales, lo que puede atribuirse a una alteración anterior. Las manifestaciones están orientadas en dirección N80W. Existen manifestaciones dentro de depósitos sueltos (aluviales) que tapan la roca. Emerge desde la formación Curamallín.
- Olla del Mote (NC-OM) (Figura 4.3): Se ubica dentro de un campo fumarólico en el sector de Las Termas. Existe una gran zona de alteración de tipo sulfato-ácida con depósitos de arcillas, sulfatos, azufre nativo. Se siente mucho olor a azufre. Hay manifestaciones de fumarolas, manantiales hirvientes, calientes y suelo humeante. Los manantiales tienen color gris, el agua no es cristalina y son burbujeantes. Emerge desde la formación Curamallín.



Figura 4. 2. Punto de muestreo NC-CR (Casa Roja) en Nevados de Chillán. (a) Muestra de gas. (b) manantial hirviente. (c) vista general hacia el NNE.

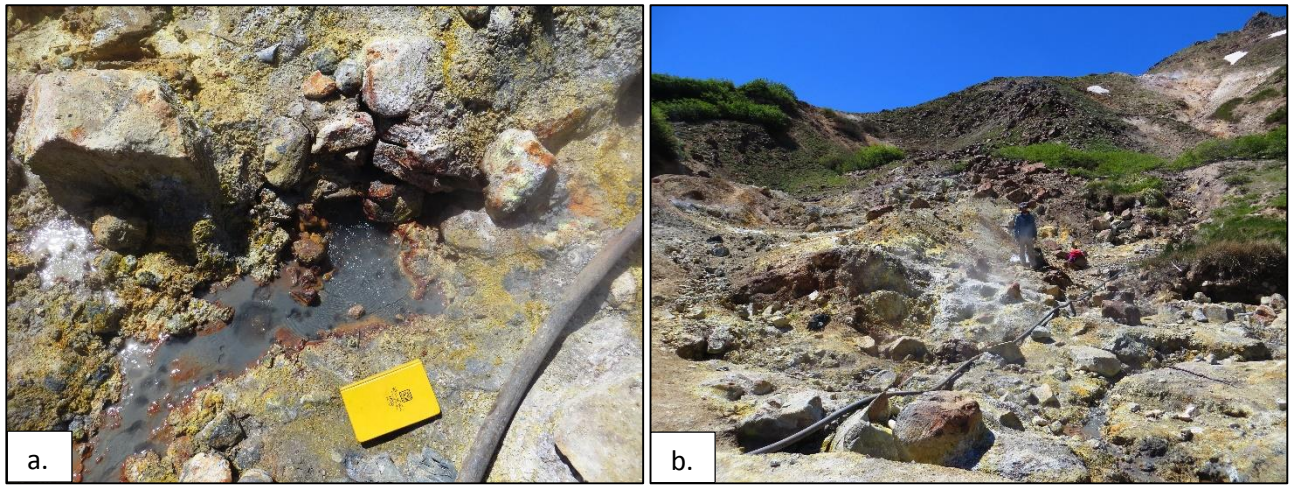


Figura 4. 3. Punto de muestreo NC-OM (Olla del Mote) en Nevados de Chillán. (a) Manantial hirviente. (b) vista general hacia el NNE del sector de Olla del Mote.

- Aguas Calientes1 (NC-AC1) (Figura 4.4): Fuente termal que brota como riachuelo en el sector norte de Aguas Calientes. Tiene presencia de nieve alrededor por lo que no se podía observar bien las condiciones de terreno. Se observa alteración sólo en puntos cercanos a la fuente termal. Emerge desde depósitos coluviales y aluviales indiferenciados.

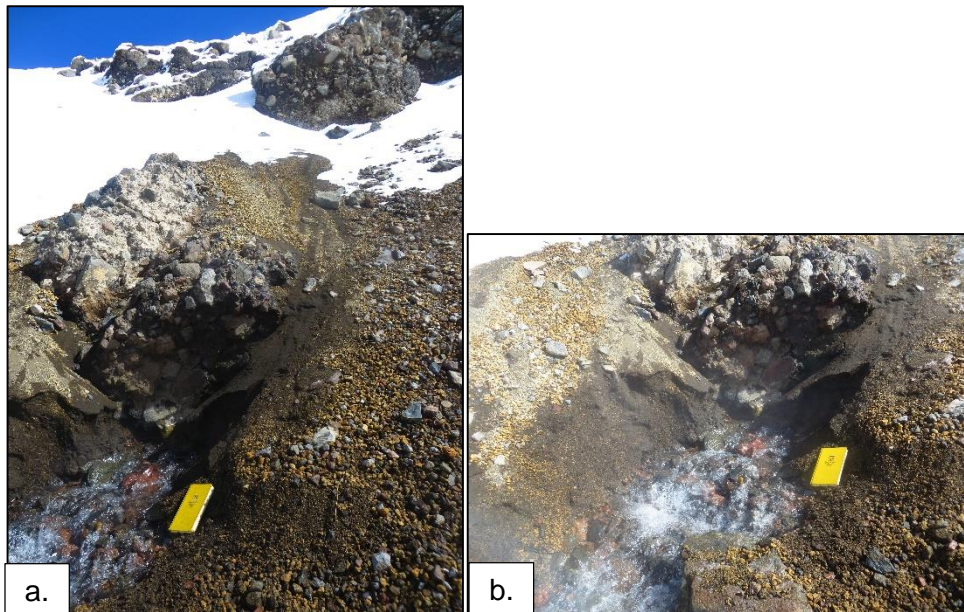


Figura 4. 4. Punto de muestreo NA-AC1 (Aguas Calientes 1) en Nevados de Chillán. (a) vista general hacia el NE. (b) manantial caliente diluido con aguas superficiales.

- Aguas Calientes Piscina (NC-ACP) (Figura 4.5): Fuente termal en una especie de piscina hacia el sector este de Aguas Calientes. Hay nieve alrededor, no se observa alteración y no se distingue el tipo de roca. Por su posición en el mapa (Figura 2.2) se puede decir que emerge desde depósitos coluviales y aluviales indiferenciados.



Figura 4. 5. Punto de muestreo NC-ACP (Aguas Calientes Piscina) en Nevados de Chillán.

- Roca verde (NC-RV) (Figura 4.6): agua caliente que brota desde una pared (3 m espesor aprox). La pared tiene musgos y un poco de alteración superficial (meteorización). La pared está compuesta de depósitos aluviales. Justo arriba de esto hay vegetación. Emerge desde la Formación Curamallín en el sector de Las Termas.
- Quebrada Amarilla (NC-QA) (Figura 4.7): Zona de fumarolas en el sector de Las Termas. Se observa una gran zona de alteración hidrotermal de tipo sulfato-ácida con minerales de arcillas, sulfatos y azufre nativo. También hay pequeños manantiales burbujeantes. Hay intervención humana con la construcción de algunos muros y mallas, es una zona de pozo. El olor a azufre es intenso. Emerge desde la Formación Curamallín.

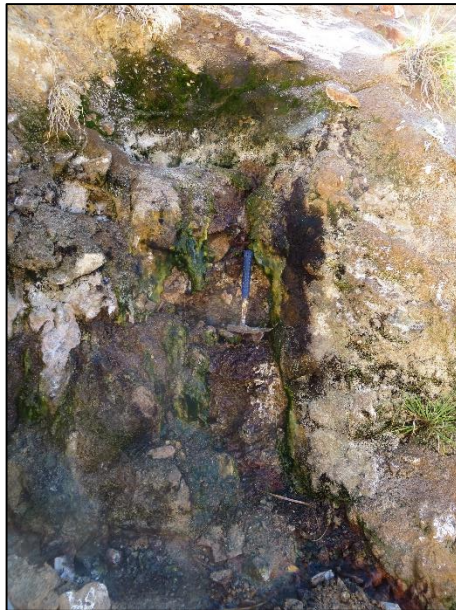


Figura 4. 6. Punto de muestreo NC-RV (Roca verde) en Nevados de Chillán. Fotografía tomada hacia el SW.

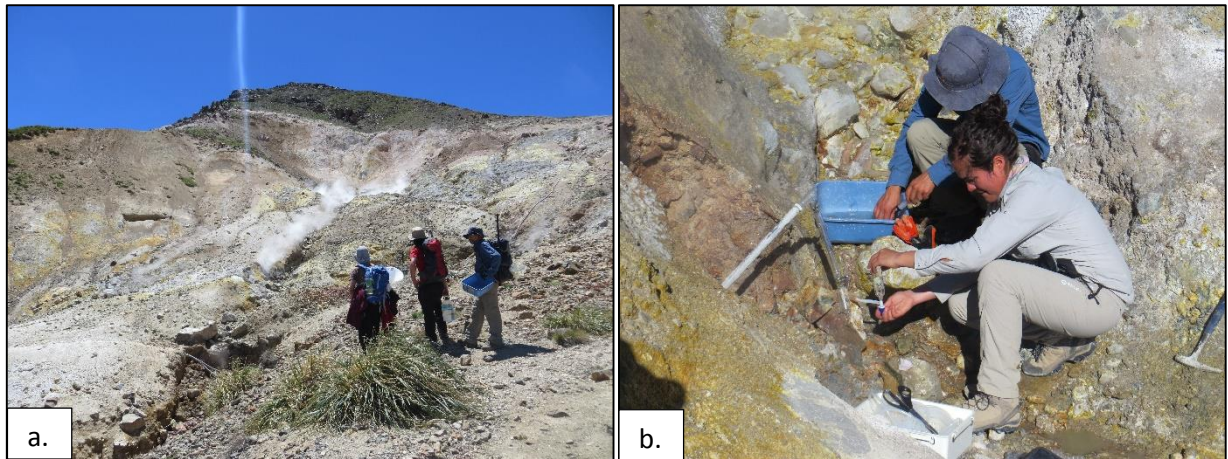


Figura 4. 7. Punto de muestreo NC-QA (Quebrada amarilla) en Nevados de Chillán. (a) Vista general hacia el NE. (b) Toma de muestra de gas desde fumarola.

- Tubos y Mallas (NC-TM) (Figura 4.8): zona de, por lo menos, cuatro puntos con manifestaciones de fumarola. Zona altamente alterada, el mismo aspecto que en Quebrada Amarilla. Olor a azufre. Las fumarolas están más húmedas, porque tienen un aspecto más denso. Existe una alta intervención humana: mallas, tubos y muros. La roca caja es Formación Curamallín. Se ubica en el sector de Las Termas.
- Lengua de nieve (NC-LN) (Figura 4.9): Zona de alteración alrededor de manifestaciones, pero no tan extensa como en Quebrada Amarilla y Tubos y Mallas. Depósitos de minerales de arcilla, óxidos y minerales de azufre. No se observan manantiales. El olor a azufre es menos intenso que en Quebrada Amarilla. Las manifestaciones tienen una orientación N60W. Emerge desde la Formación Curamallín en el sector de Las Termas.

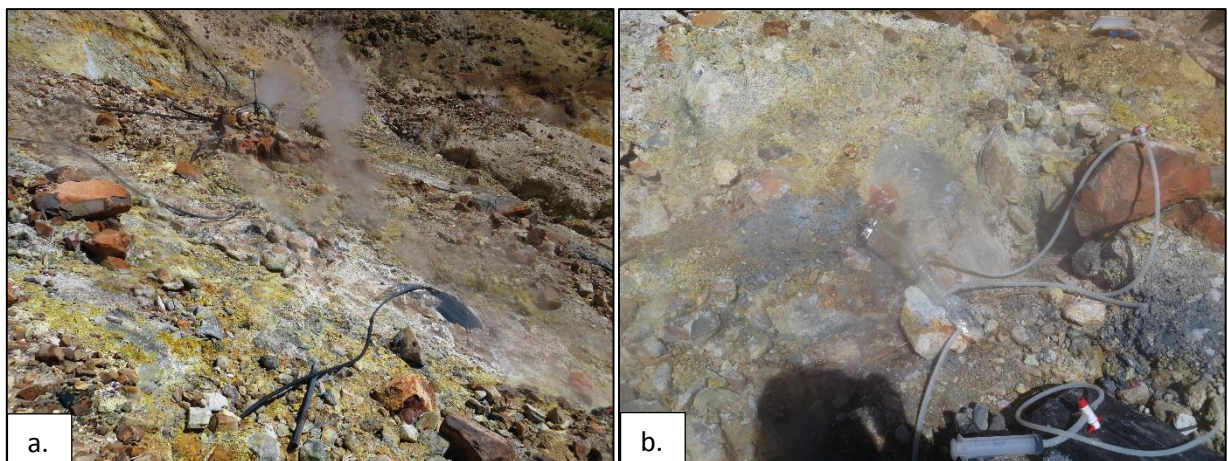


Figura 4. 8. Punto de muestreo NC- (Tubos y mallas) en Nevados de Chillán. (a) vista general, imagen tomada hacia el SSW. (b) Sistema de muestreo de gas en la fumarola.

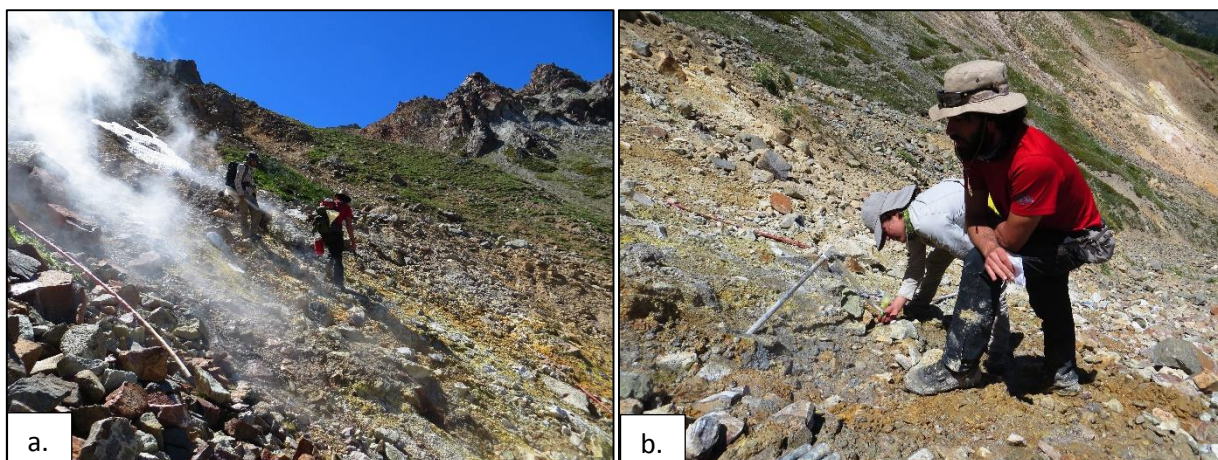


Figura 4. 9. Punto de muestreo NC-LN (Lengua de nieve) en Nevados de Chillán. (a) vista general, imagen tomada hacia el NE. (b) muestreo de gas desde fumarola.

4.1.2 Copahue

En Copahue se tomaron 9 muestras, de las que 6 corresponden a muestras de emisiones gaseosas (4 fumarolas y 2 gas burbujeante) y 3 a muestras de agua (2 de manantiales burbujeantes y 1 de agua superficial). Los lugares de donde se extrajeron las muestras son los siguientes:

- Río Dulce (COP-RD) (Figura 4.11): Zona cerca de la desembocadura en el lago Caviahue ,cercano a un puente. No se observan piedras en el río, poco material suspendido, casi cristalina. Hay vegetación en los lados del curso de agua.
- Las Máquinas (COP-LM) (Figura 4.12): Se ubica hacia el NE del volcán Copahue. Presenta una gran zona de alteración y manifestaciones de fumarolas y manantiales burbujeantes. Además, hay una laguna caliente (37°C aprox) producto del estancamiento de aguas termales. Ésta tiene un color celeste. Hay vegetación alrededor de esta laguna. La zona donde se tomaron las muestras está libre de vegetación. La fumarola escogida se encuentra a 4-5 m de la laguna. La muestra de agua se toma en un manantial burbujeante de color gris. Tiene dimensiones aproximadas de 1mx70cm. Alrededor de éste hay mucha alteración y algunas fumarolas. Emerge de la Secuencia volcánica Las Mellizas.
- Las Maquinitas (COP-LMM) (Figura 4.13): Se ubica hacia el NE del volcán Copahue. Posee una amplia zona de alteración con manifestaciones de fumarolas y manantiales. Se siente olor a azufre y la fumarola se siente más húmeda porque queda y se ve más densa. La zona de alteración mide aproximadamente 30x60m. Las muestras se extrajeron de un pozo burbujeante. Su color es gris y tiene un poco de barro. Emerge de la Secuencia volcánica Las Mellizas.

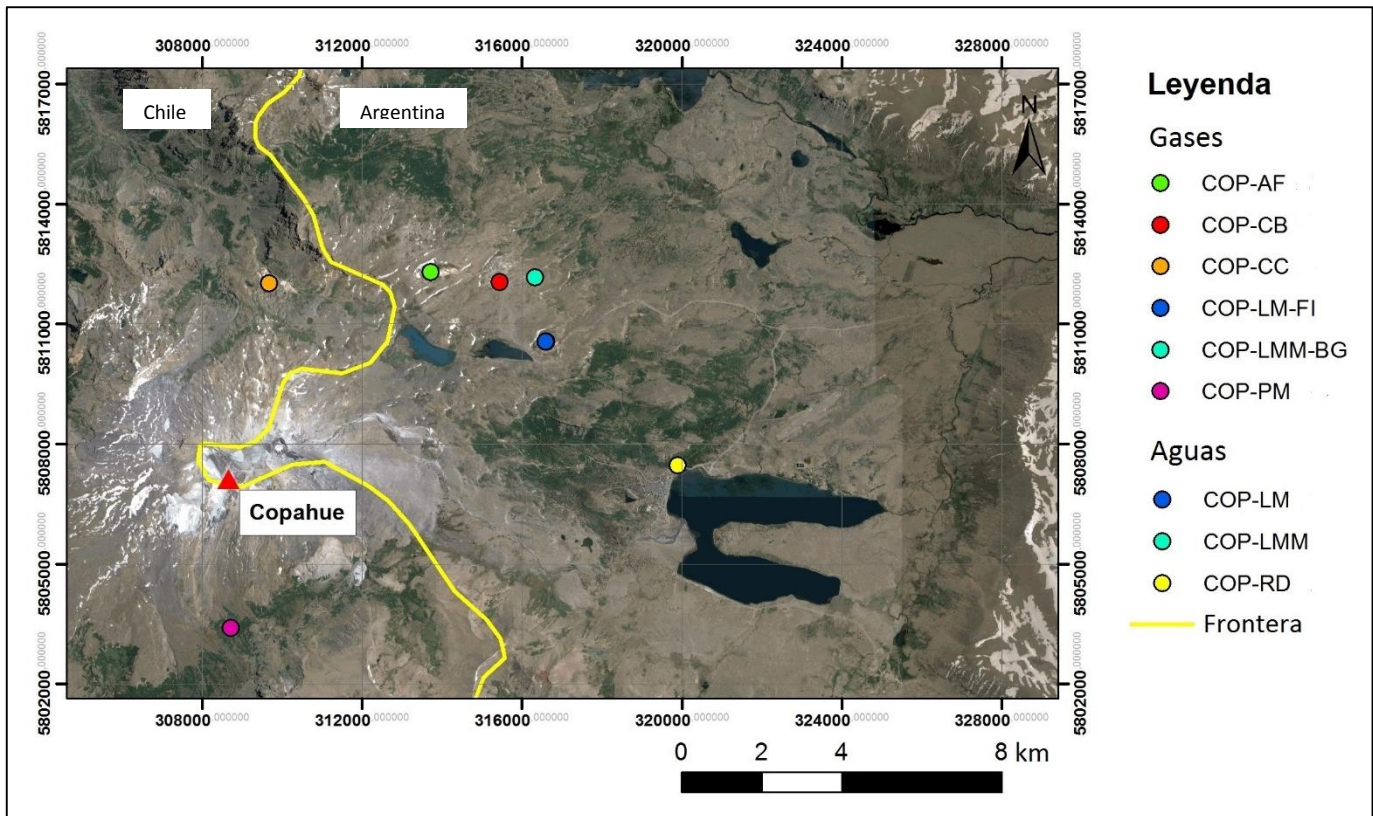


Figura 4. 10. Ubicación muestras de agua y gases de Copahue.



Figura 4. 11. Punto de muestreo COP-RD (Río Dulce) en Copahue. Vista hacia el NE.

- La Cabañita (COP-CB) (Figura 4.14): Sector ubicado detrás de Hostal “La Cabañita” en la localidad de Copahue. Presenta una amplia zona de alteración, pero es de menos intensidad que en las demás zonas. Se siente olor a azufre. La muestra se toma en un lugar donde no hay rocas alrededor que permitan la filtración del gas. Hay varias manifestaciones de fumarolas y barro burbujeante. Hay aproximadamente 7 puntos con emisiones gaseosas. Es una zona de aproximadamente 50mx30m. Emerge de la Secuencia volcánica Las Mellizas.



Figura 4. 12. Punto de muestreo COP-LM (Las Máquinas) en Copahue. (a) vista general hacia el NEE. Se observa la laguna caliente y la extensa zona de alteración. (b) Manantial hirviente. (c) Zona con fumarolas, vista hacia el SSE. (d) Muestreo de gas desde fumarola.

- Chanco-co (COP-CC) (Figura 4.15): Ubicada en la ladera norte del volcán Copahue, por el lado chileno. Se ubica en un valle, cerca de aquí pasa el río Trapa-Trapa. Se siente mucho olor a azufre y presenta alteración hidrotermal de tipo sulfato-ácida. Existe mucha vegetación alrededor, pero no en las zonas de alteración. Dentro de las manifestaciones se encuentran fumarolas, manantiales calientes y pozos burbujeantes. Éstas tienen un alineamiento WNW aproximadamente. Emerge desde depósitos volcánicos recientes del Volcán Copahue.
- Anfiteatro (COP-AF): Ubicado hacia el NNE del volcán Copahue. Tiene una zona de alteración hidrotermal amplia, pero no tanto como en las otras zonas. Presenta bastante vegetación y andan algunos animales (caballos) pastoreando. La Fumarola muestreada se ubica cercana a un pequeño curso de agua. Se siente olor a azufre solo cerca de la fumarola. Hay depósitos de lava por encima de los bordes del lugar, lo que le da la forma de anfiteatro. Emerge de la Secuencia volcánica Las Mellizas.

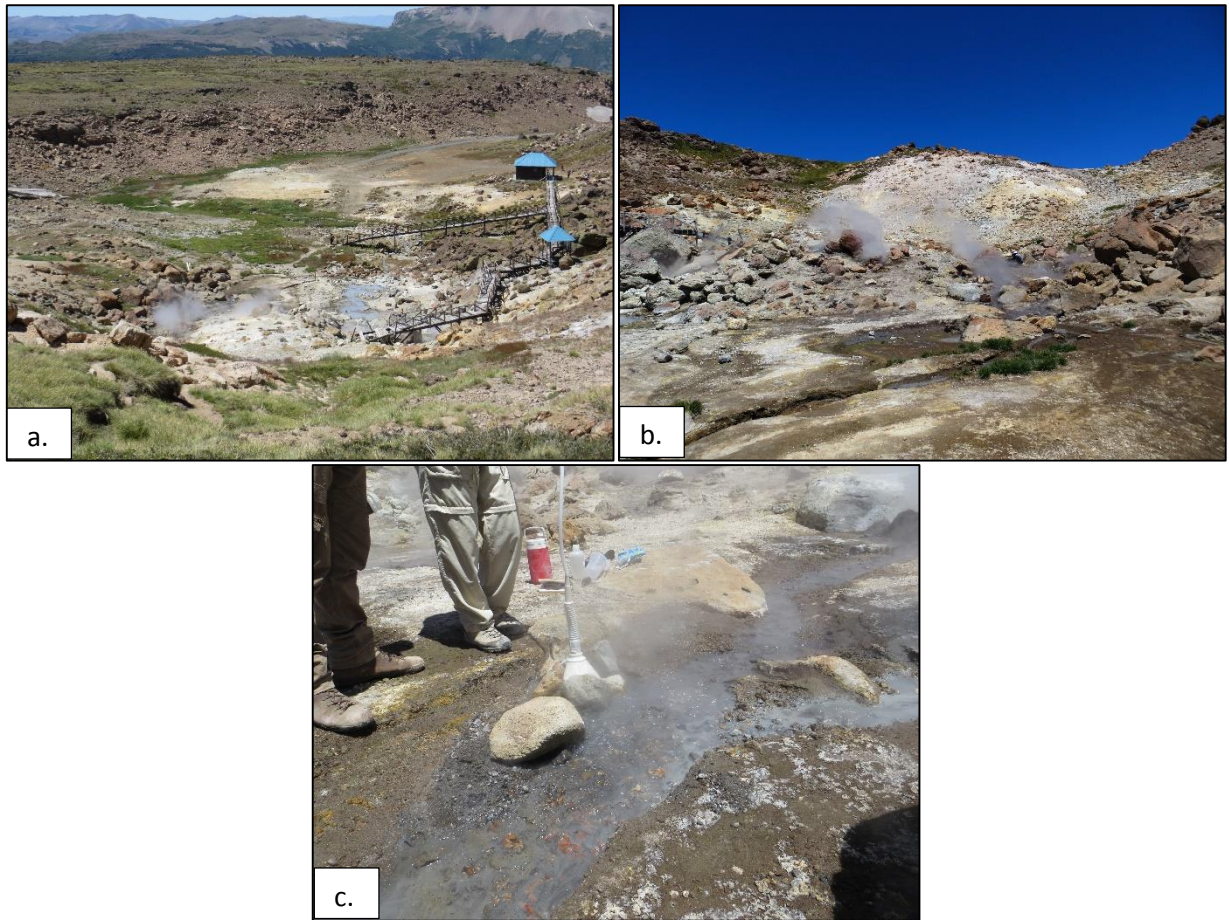


Figura 4. 13. Punto de muestreo COP-LMM (Las Maquinitas) en Copahue. (a) Vista general hacia el NE. (b) Zona con alteración y fumarolas, vista hacia el SSE. (c) Manantial hirviente (burbujeante) donde se tomaron muestras de gas (*bubbling gas*) y agua.

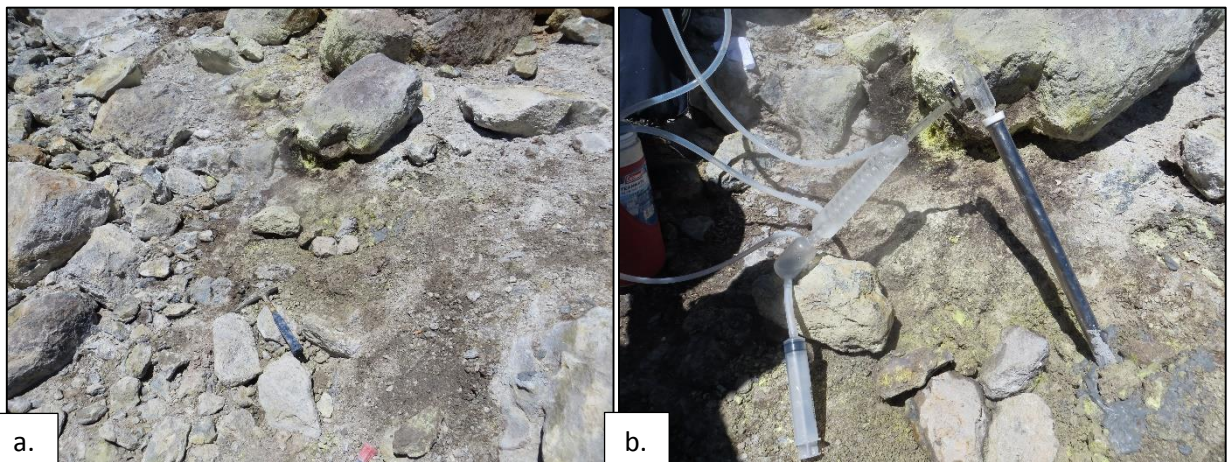


Figura 4. 14. Punto de muestreo COP-CB (La Cabañita) en Copahue. (a) Zona donde se tomó la muestra de gas. (b) Muestreo de gas.

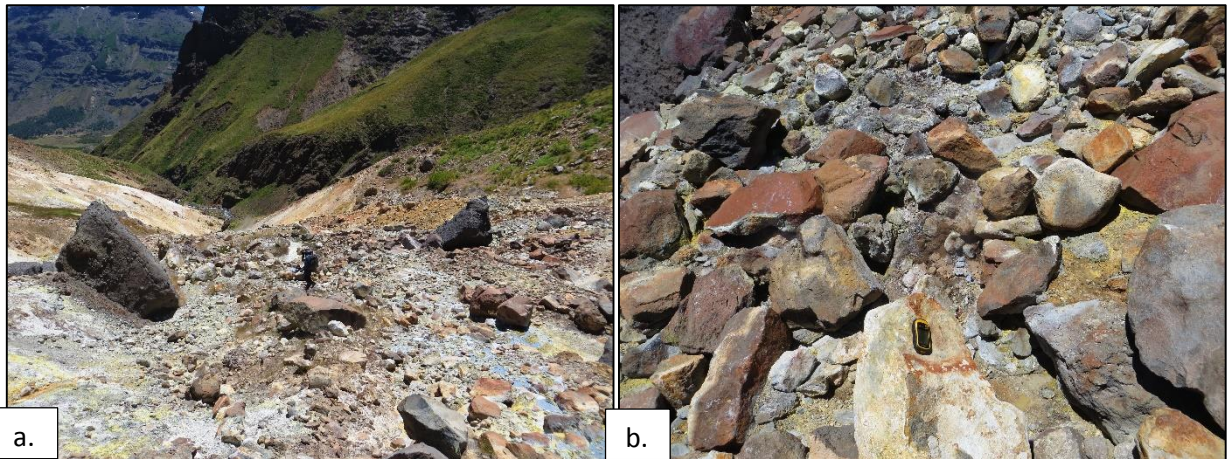


Figura 4. 15. Punto de muestreo COP-CC (Chanco-co) en Copahue. (a) Vista general hacia el NNE. (b) Punto de muestreo donde se extrajo la muestra de gas.



Figura 4. 16. Punto de muestreo COP-AF (Anfiteatro) en Copahue. (a) Vista general hacia el N. (b) Punto donde se tomó la muestra de gas. (c) Proceso de muestreo.

4.2 Aguas

Los resultados de los análisis realizados a las muestras de agua se muestran en la Tabla 4.2. Son un total de ocho muestras, de las que cinco corresponden a Nevados de Chillán (NC) y tres a Copahue (COP).

Para verificar la calidad de los análisis de los elementos disueltos en el agua se usó el concepto de balance iónico. Este se basa en la diferencia porcentual entre las cargas positivas (cationes) y negativas (aniones) que se define de la siguiente manera:

$$\text{Balance iónico (BI)(\%)} = 100 * \frac{\Sigma \text{cationes} - \Sigma \text{aniones}}{\Sigma \text{cationes} + \Sigma \text{aniones}} \quad (4.1)$$

En la Ecuación 4.1 la sumatoria de las cargas están en unidades meq/l (miliequivalente por litro). Este procedimiento es normalmente utilizado en aguas termales para verificar la fiabilidad de los análisis.

Las diferencias menores al 5% se consideran aceptables. En la Tabla 4.2 se muestran los BI (Balance Iónico) para las muestras de agua de Nevados de Chillán y Copahue. Las muestras marcadas con un asterisco son las que tienen un balance iónico fuera del rango aceptable. En este caso, ese error se debe a la manipulación de la muestra luego de la extracción. Estas muestras no fueron refrigeradas. Además, el tiempo transcurrido entre que se tomó la muestra y se analizó en laboratorio fue más de un mes, que es el tiempo máximo recomendable para realizar este tipo de análisis. El error no se atribuye a la calidad del análisis realizado en el laboratorio del CEGA (Centro de Excelencia en Geotermia de Los Andes).

4.2.1 Nevados de Chillán

Las temperaturas superficiales de las muestras obtenidas varían entre 76° y 94°C, estando la mayoría sobre los 90°C. El pH varía entre ácido y neutro (3-8), siendo la mayoría aguas neutras. Las muestras que tienen un rango aceptable en el balance iónico son las de Aguas Calientes 1 (NC-AC1), Aguas Calientes Piscina (NC-ACP), Olla del Mote (NC-OM) y Roca Verde (NC-RV)

El componente mayoritario en las cuatro muestras es el sulfato, variando entre 224 y 521 mg/l. El segundo componente en abundancia es el Na⁺, mostrando un rango de concentraciones entre 33 y 560 mg/l. De las especies catiónicas, las concentraciones más bajas se encuentran en elementos como el Al, Fe, Mn, B y Li. De los aniones, el NO₃⁻ es el que tiene los valores más bajos en todas las muestras (0,08-1,4 mg/l). El HCO₃⁻ es la segunda especie aniónica de mayor abundancia (25-61 mg/l), aunque hay muestras que tienen valor cero. Los valores nulos se deben al pH de las muestras. La posibilidad de formación de HCO₃ a partir de CO₂, a condiciones ácidas (pH<3.8), es nula.

El contenido de aluminio, hierro, manganeso, boro y litio fueron medidos en el laboratorio de ActLabs, pero no se hizo el análisis para todas las muestras, por lo que estos componentes están marcados como n.a (no analizados) en la muestra de Roca Verde (NC-RV).

Tabla 4. 2 Temperatura y geoquímica de aguas de las distintas fuentes termales. Unidades en mg/l. n.m: no medido. b.l.d: bajo el límite de detección. n.a: no analizado.
 (*) Muestras con error fuera del rango aceptable. Estos datos no serán utilizados.

Lugar	Muestra	T(°C)	pH	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Al ⁺³	Fe ⁺³	Mn ⁺²	B ⁺³	Li ⁺	SiO ₂	BI (%)
Nevados de Chillán	NC-ACP	93,9	7,46	1,53	23,8	224	b.l.d	0,434	61,01	103	9,3	17,3	3,4	b.l.d	b.l.d	b.l.d	1,4	0,3	128	0,9
	NC-AC1	63,6	8	2,21	20	354	b.l.d	1,30	51,86	139,5	10,5	34,9	2,3	b.l.d	b.l.d	b.l.d	1,9	0,5	144	0,3
	NC-OM	93,5	3,8	0,150	0,337	399,8	b.l.d	0,101	0	33,5	8,9	48,7	38,3	0,2	22,2	1,9	b.l.d	b.l.d	260	1,2
	NC-CR	84,1	3	0,129	17,217	293,8	b.l.d	0,081	0	20	4,5	10	6,2	4,2	2,5	0,28	b.l.d	b.l.d	173	46,7*
	NC-RV	76,1	7,3	0,255	0,426	521,3	b.l.d	0,474	25,02	560	21,5	105,4	33,1	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	370	1,5
Copenhue	COP-LMM	93,4	3,02	0,333	0,325	414,5	b.l.d	0,172	0	27,7	12,4	20,9	2,4	5	4,3	0,2	0,4	b.l.d	31	43,8*
	COP-LM	88,8	4,9	0,136	0,234	1336,2	b.l.d	0,088	n.a.	4,8	2,7	2,3	1,9	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	136	96,1*
	COP-RD	n.m.	6,8	0,777	25,9	90,6	0,082	1,21	3,05	12,4	3,7	19,1	16,3	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	31	3,5

Tabla 4. 3. Temperatura de emisión y composición química total de las emisiones gaseosas de las distintas áreas termales. Unidades en ppm. n.d: no detectado. n.a.: no analizado.

Lugar	Muestra	T(°C)	Ar	N ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	He	H ₂	O ₂	H ₂ S	SO ₂	HCl	CO ₂	H ₂ O	Ne	HF	N ₂ /Ar
Copenhue	COP-LMM-BG	93,4	0,28	383,11	n.d.	430,96	0,47	0,02	0,15	441,49	1,46	107,92	1,28	6,48	23351,14	975275,25	n.a.	n.a.	1359,9
	COP-CB	93	2,78	1390,09	n.d.	753,16	1,31	0,05	0,77	1079,12	32,85	28,57	32,41	15,32	45117,13	951546,42	n.a.	n.a.	499,8
	COP-CC	94,8	4,76	931,49	n.d.	324,27	0,50	0,02	0,28	64,75	381,69	159,22	1,15	5,54	30388,30	967738,05	n.a.	n.a.	195,6
	COP-AF	93	0,30	6,80	n.d.	5,05	0,10	0,00	0,01	186,76	5,70	1192,91	4,49	4,53	6038,81	992554,55	n.a.	n.a.	22,9
	COP-LM-FI	93,1	9,70	808,32	n.d.	1312,72	11,62	1,39	0,33	651,52	5,20	346,56	2,03	11,90	25317,49	971521,23	n.a.	n.a.	83,3
	COP-PM	45	60,48	5430,53	n.d.	60,49	n.a.	n.a.	1,62	1362,07	339,31	56,41	16,68	n.d.	992672,41	n.a.	n.a.	n.a.	89,7
Nevados de Chillán	NC-CR-FI	93,6	6,32	489,36	n.d.	0,62	n.a.	n.a.	0,01	239,27	1,43	633,38	170,26	9,99	4285,76	994162,85	0,15	0,61	77,4
	NC-QA	93	3,03	243,38	n.d.	0,28	n.a.	n.a.	0,01	99,97	0,48	282,07	102,22	5,14	2147,28	997116,09	0,05	n.d.	80,2
	NC-TM	94,4	0,62	37,95	n.d.	0,18	n.a.	n.a.	0,003	112,88	4,94	356,65	69,02	6,01	2743,22	996668,45	0,07	n.d.	61,3
	NC-LN	93,5	7,49	605,54	n.d.	23,93	n.a.	n.a.	0,01	184,31	66,56	495,59	175,87	6,96	3522,54	994911,13	0,08	n.d.	80,8

4.2.1.1 Aniones mayores

En la Figura 4.17 se muestran las concentraciones relativas de Cl^- , SO_4^{2-} Y HCO_3^- . Las muestras de Nevados de Chillán se ubican cercanas al vértice de sulfato, teniendo concentraciones bajas o casi nulas de cloro y bicarbonato. Según esto, las aguas de Nevados de Chillán son aguas sulfatadas-vapor calentadas.

4.2.1.2 Composición isotópica

En esta parte serán consideradas todas las muestras ya que se tomaron muestras distintas para el análisis de isótopos. En la Tabla 4.4 se muestra la composición isotópica para las distintas áreas muestreadas. Además se muestra el exceso de ^{18}O en las muestras. Este cálculo se hace con respecto a la GMWL y sirve para cuantificar el *shifting* en ^{18}O . Lo que se hace es calcular la resta de $\delta^{18}\text{O}$ en el agua termal menos $\delta^{18}\text{O}$ en la GMWL.

Tabla 4. 4. Composición isotópica (isótopos estables) para las distintas áreas muestreadas.

Lugar	Muestra	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)	δD (V-SMOW)	Exceso de ^{18}O
Nevados de Chillán	NC-ACP	-12,7	-86,5	-0,21
	NC-AC1	-11,74	-84,7	0,10
	NC-OM	-6,18	-51,9	1,56
	NC-CR	-9,65	-74,6	0,93
	NC-RV	-9,32	-68,2	0,45
Copahue	COP-LMM	-4,64	-56,1	3,62
	COP-LM	-0,65	-51,8	7,07

La composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ para las muestras de agua varía entre -12,7 y -6,18 ‰ (V-SMOW). Los valores para δD varían entre -86,5 y -51,9 ‰ (V-SMOW). En la Figura 4.18 se están graficados estos valores, además se muestra la GMWL como referencia. En ella se puede observar que las muestras de Nevados de Chillán se mantienen cercanas a la GMWL, teniendo un leve desplazamiento respecto a ella. En la Tabla 4.4 el exceso de ^{18}O es bajo, variando entre 0,1 y 1,5. Con esto se tiene que las aguas de Nevados de Chillán provienen esencialmente de aguas meteóricas.

4.2.1.3 Geotermómetros

Los geotermómetros utilizados fueron los de sílice y de cationes. Para el primero se utilizaron todas las muestras ya que la medición de sílice se hizo en terreno. Para el segundo se consideran sólo las muestras que tienen un balance iónico dentro de un rango aceptable.

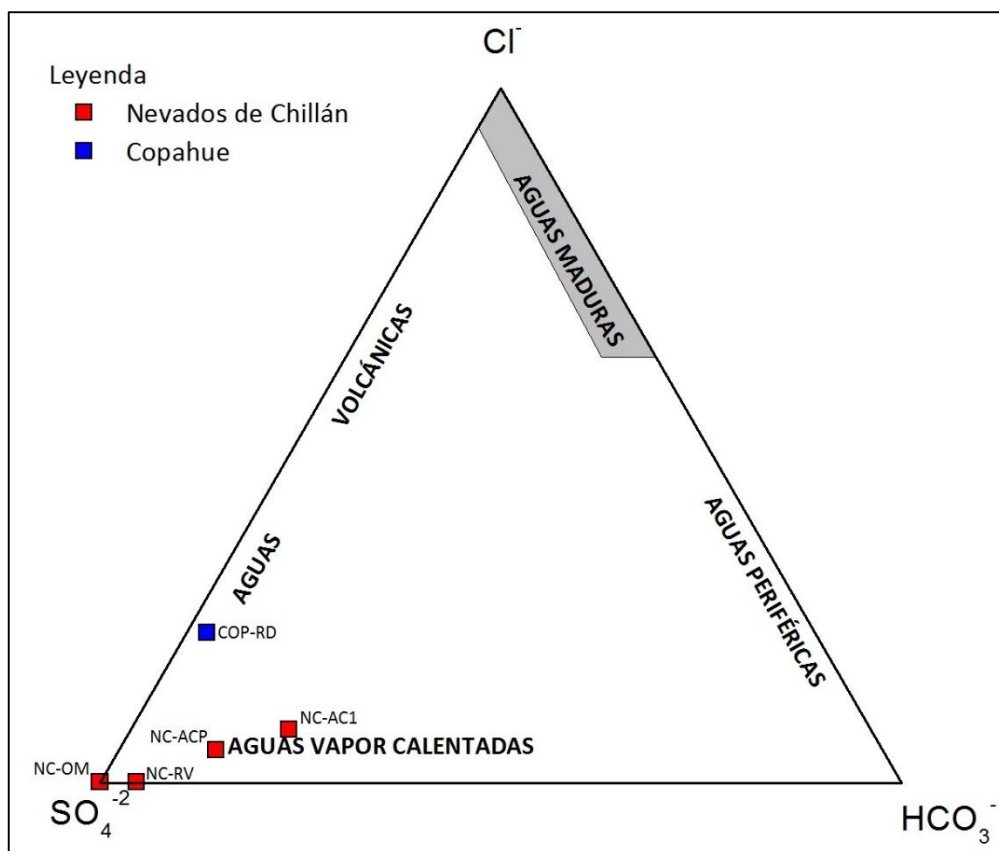


Figura 4. 17. Diagrama ternario de aniones mayores (Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^-) (Modificado de Giggenbach y Goguel, 1989).

- Geotermómetro de sílice

En la Tabla 4.5 se muestran los resultados de las temperaturas calculadas utilizando las ecuaciones vistas en el Capítulo 3. La temperatura estimada más baja la da el geotermómetro de cristobalita con 100°C y, la más alta, la da el geotermómetro de cuarzo sin pérdida de vapor con 226°C . Como ya se dijo, en el capítulo 5 se da una discusión para estos resultados.

Tabla 4. 5. Temperaturas estimadas para los reservorios por el geotermómetro de sílice, para las diferentes fases minerales.

Lugar	Muestras	Temperatura en terreno ($^\circ\text{C}$)	Cuarzo sin pérdida de vapor ($^\circ\text{C}$)	Cuarzo con máxima pérdida de vapor ($^\circ\text{C}$)	Calcedonia ($^\circ\text{C}$)	Cristobalita ($^\circ\text{C}$)
Nevados de Chillán	NC-ACP-A	93,9	151,4	144,7	126,4	100,9
	NC-AC1-A	63,6	158,6	150,6	134,5	108,3
	NC-OM-A	93,5	198,5	183,2	180,5	149,7
	NC-CR-A	84,1	170,2	160,2	147,7	120,2
	NC-RV-A	76,1	226,1	205,2	213,2	178,9
Copahue	COP-LMM-A	93,4	211,9	193,9	49,5	130,5
	COP-LM-A	88,8	155,1	147,7	130,5	104,7

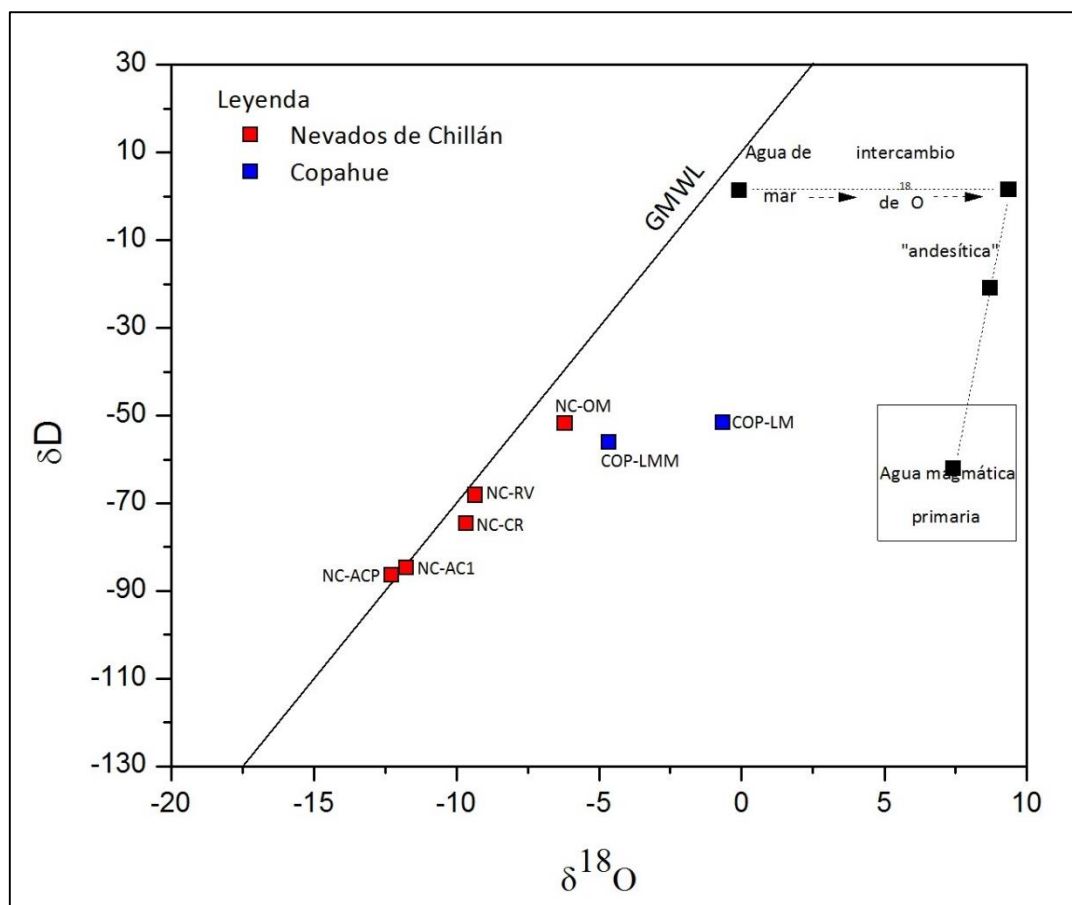


Figura 4. 18. Gráfico $\delta^{18}\text{O}$ - δD mostrando la composición isotópica de las fuentes termales de Nevados de Chillán (NC) y Copahue (COP). GMWL: Línea de aguas meteóricas globales. (Giggenbach, 1991).

- Geotermómetro de cationes

La Tabla 4.6 muestra los resultados para los geotermómetros basados en razones catiónicas. El geotermómetro de K-Mg es el que muestra los menores valores, incluso menores que la temperatura superficial, por lo que se descarta. El geotermómetro de Na-K arroja temperaturas entre 194°-367°C. Estos geotermómetros no dicen nada por si solos, por lo que en la Figura 4.19 se muestran en conjunto, para definir la temperatura de equilibrio gráficamente. En ella, las muestras de Nevados de Chillán se ubican muy cercanas al vértice de Mg, en el campo de aguas inmaduras que no alcanzan el equilibrio.

Tabla 4. 6. Temperaturas estimadas mediante geotermómetros de cationes para las muestras de Nevados de Chillán.

Lugar	Muestra	Na-K (Fournier, 1979) (°C)	Na-K (Giggenbach, 1988) (°C)	K-Mg (Giggenbach, 1988) (°C)
Nevados de Chillán	NC-ACP	208,9	224,8	13,3
	NC-AC1	194,1	210,9	8,1
	NC-OM	318,2	324,7	35,1
	NC-RV	367,9	368,8	18,2

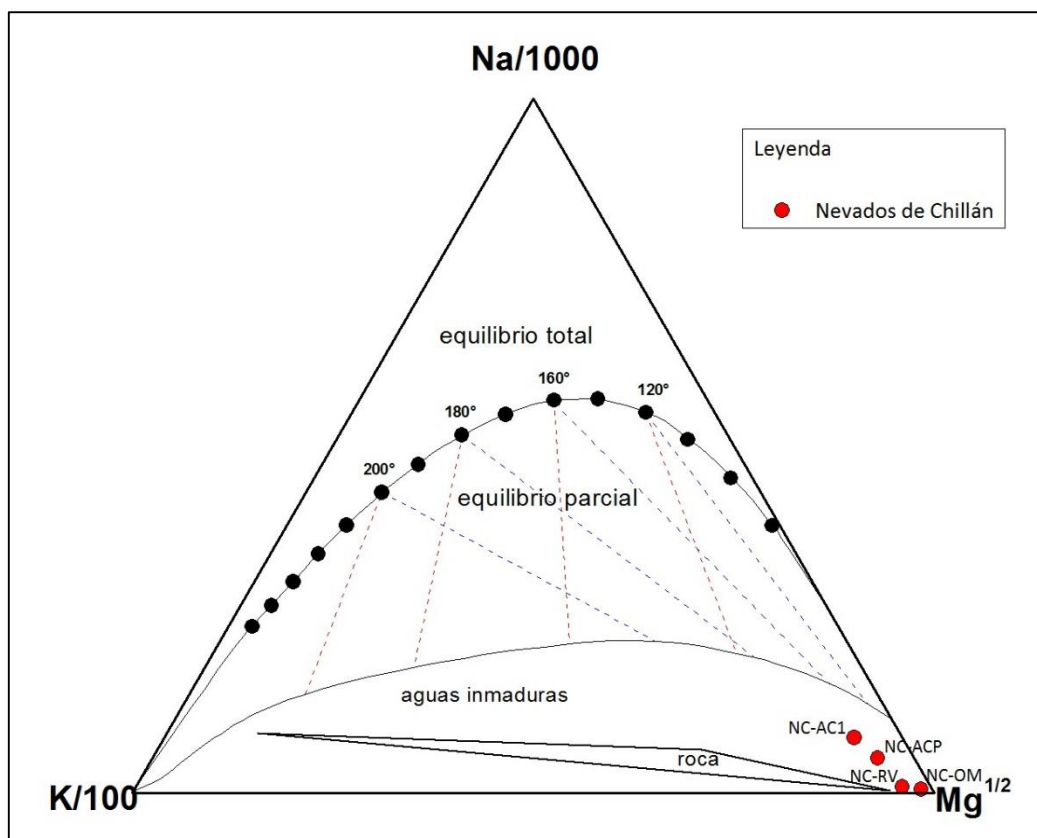


Figura 4. 19. Diagrama Na-K-Mg para evaluar temperatura del equilibrio en profundidad. (Giggenbach y Goguel, 1989)

4.2.2 Copahue

La muestra de Copahue cuyo balance iónico está dentro del rango aceptable, es la muestra de Río Dulce (COP-RD). Esta corresponde a una muestra de agua superficial, no de una fuente termal. En ella el componente mayoritario es el sulfato, con 90 mg/l, seguido por el cloro, con 25,9 mg/l. De las especies catiónicas la que tiene mayor abundancia es el calcio, con 19 mg/l, seguido por el magnesio con 16 mg/l. Su pH es neutro (6.8) y la temperatura no fue medida. Esta muestra sirve para tener una idea de la composición de las aguas superficiales que circulan por esta área, pero no es representativa ya que se trata solo de una muestra.

El contenido de aluminio, hierro, manganeso, boro y litio fueron medidos en el laboratorio de ActLabs, pero no se hizo el análisis para todas las muestras, por lo que estos componentes están marcados como n.a (no analizados) en la muestra de Las Máquinas (COP-LM) y Río Dulce (COP-RD).

4.2.2.1 Aniones mayores

En la Figura 4.17, el diagrama de aniones mayores, muestra que la muestra de Río Dulce se ubica en el eje entre SO_4 y Cl, ubicándose en el campo de aguas volcánicas.

4.2.2.2 Composición isotópica

En el análisis de isótopos estables se consideraron todas las muestras ya que se tomaron muestras distintas para este análisis. Se analizaron solo las muestras de aguas termales por lo que la muestra de Río Dulce no está presente.

La Tabla 4.4 muestra que la composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ para las muestras de agua en Copahue varía entre -4,6 y -0,6 ‰ (V-SMOW). Los valores para δD varían entre -56,1 y -51,8 ‰ (V-SMOW). El exceso de ^{18}O varía entre 3,6 y 7. Si bien se ubican cercanas a la línea de aguas meteóricas mundiales, se observa un leve desplazamiento hacia el campo de aguas magmáticas. Se tiene que las aguas de Copahue provienen esencialmente de agua meteórica, aunque existe cierta participación magmática y andesítica.

4.2.2.3 Geotermómetros

Para las muestras de Copahue sólo se aplicó el geotermómetro de sílice, ya que el balance iónico de estas muestras está fuera de un rango aceptable por lo que esos datos no pueden ser utilizados. La medición de sílice se hizo en terreno y no en laboratorio.

La Tabla 4.5 muestra las temperaturas estimadas para Copahue. En este método se utilizaron las muestras de Las Máquinas (COP-LM) y Las Maquinitas (COP-LMM), la de Río Dulce no se utilizó ya que no corresponde a una emisión geotermal. Se puede observar que las temperaturas estimadas varían entre 104° y 211°C, siendo las más bajas estimadas utilizando la cristobalita como fase dominante y, las temperaturas más altas, estimadas utilizando cuarzo sin pérdida de vapor.

4.3 Gases

Los resultados de los análisis de la fase gaseosa se presentan en la Tabla 4.2. En total son diez muestras; cuatro de Nevados de Chillán (NC) y seis de Copahue (COP). Las primeras corresponden a emisiones de tipo fumarola y, las de Copahue, corresponden en su mayoría a fumarolas a excepción de dos muestras, en los sectores de Las Maquinitas y Pucón-Mahuida, que corresponden a gas burbujeante (*bubbling gas*). Esta última fue analizada con el método de espectrometría de masa (cuadrupolo), donde no fue analizado el contenido de agua. El resto de las muestras fueron analizadas con el método de cromatografía gaseosa, por lo tanto los resultados incluyen el contenido de agua. En algunas muestras hay especies marcadas con n.d (no detectado), n.a (no analizado). Las especies que no fueron analizadas varían dependiendo de la técnica utilizada y el lugar donde se hizo el análisis. Las muestras de Nevados de Chillán no fueron analizadas en el mismo lugar que las muestras de Copahue, las primeras se analizaron en el Servicio Geológico Japonés y las de Copahue fueron analizadas en el Instituto AORI en Tokyo, en Japón y en la Universidad Nacional de Taiwan, en Taiwan.

4.3.1 Nevados de Chillán

4.3.1.1 Composición química

Las muestras de Nevados de Chillán tienen temperaturas que varían entre 93-94,4°C, relativamente cercanas a la temperatura de ebullición. El contenido de vapor de agua en todas las muestras es 99%, siendo algunas un poco más altas, por lo que el H₂O es el componente principal. El segundo componente mayoritario es el CO₂, variando su contenido entre 2147-4285 ppm.

Entre los gases ácidos se encuentran las especies H₂S, SO₂, HCl y HF, siendo el primero el de mayor abundancia. Su concentración varía entre 282-633 ppm. Las concentraciones de SO₂ varían entre 69-175 ppm, estando la mayoría sobre los 100 ppm. El HCl muestra valores más bajos estando entre 5-10 ppm. El HF está presente solo en una muestra, con un valor de 0,6 ppm, en el resto de las muestras no fue detectado (n.d).

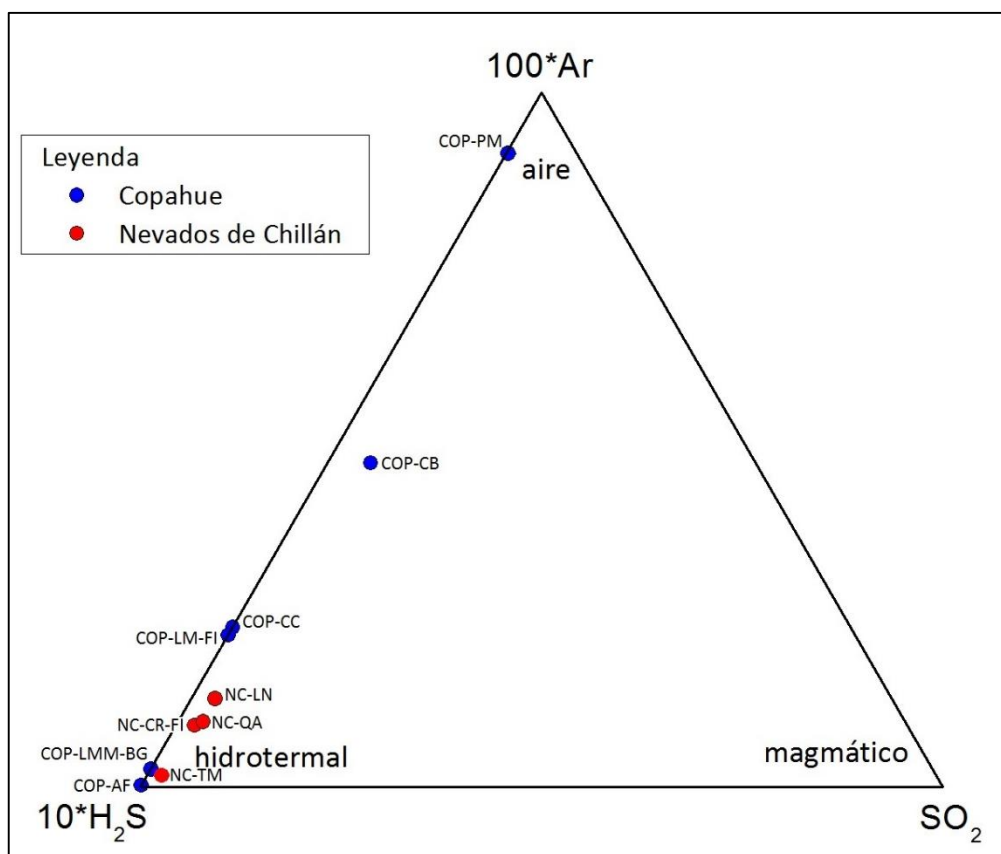


Figura 4. 20. Diagrama ternario H₂S-SO₂-Ar donde se muestran los resultados de gases de Nevados de Chillán y Copahue.

La concentración de N₂ varía entre 37-605 ppm, estando la mayoría sobre los 200 ppm. La muestra del sector de Tubos y Mallas (NC-TM) es la que tiene el valor más bajo y, el más alto, la muestra de Lengua de Nieve (NC-LN). El H₂ presenta valores entre 99-239 ppm y tienen poca variación entre sí. El He es una de las especies que presenta los valores más bajos, estando entre 0,003 y 0,01 ppm. La concentración de O₂ varían entre 0,4 y 66 ppm, estando la mayoría

bajo los 5 ppm. La muestra que tiene el valor más alto corresponde a la muestra de Lengua de Nieve (NC-LN). El Ar varía su concentración entre 0,6 y 7,5 ppm, estando la mayoría sobre los 3 ppm. El sector de Tubos y Mallas (NC-TM) es el que presenta el menor valor. La concentración de Ne varía entre 0,05 y 0,15 ppm, siendo una de las especies con menor concentración.

De las especies orgánicas el CH₄ es el único que fue medido en las muestras de Nevados de Chillán. La mayoría de las muestras tiene valores entre 0,18 y 0,62 ppm, y solo difiere de esto la muestra de Lengua de Nieve (NC-LN), con 29,93 ppm.

La Figura 4.20 muestra la dispersión de las muestras de acuerdo a las concentraciones relativas de H₂S, SO₂ y Ar. Estas especies nos pueden hablar sobre la influencia que tienen los sistemas hidrotermales, magmáticos o el aire en la composición de la fase gaseosa. De acuerdo a esto se puede decir que las muestras de Nevados de Chillán tienen una influencia hidrotermal, más que magmática o del aire.

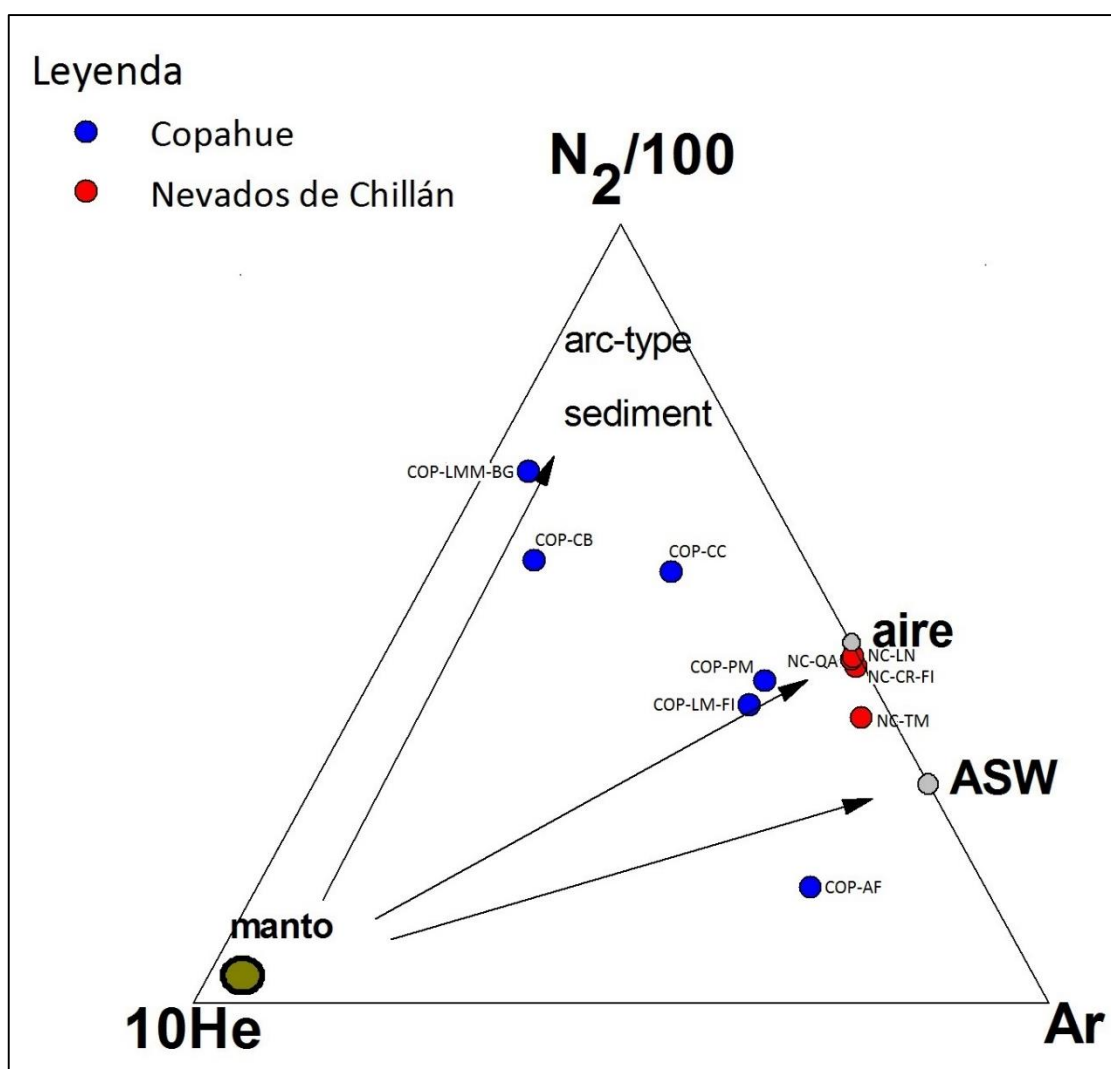


Figura 4. 21. Diagrama ternario de He-Ar-N₂ para las muestras de Nevados de Chillán y Copahue. (Giggenbach, 1991)

La razón de N₂/Ar permite estimar el grado de participación de componentes magmáticos, meteóricos y atmosféricos en los gases geotérmicos, lo que puede resultar útil a la hora de definir

un posible origen de estas emisiones. En la Tabla 4.3 se muestran estos valores y se puede observar que la mayoría de las muestras de Nevados de Chillán tienen valores entre 77-80 y sólo difiere de esto la muestra de Tubos y Mallas (NC-TM) mostrando un valor de 61. La Figura 4.21 muestra las concentraciones relativas de N₂, He y Ar para todas las muestras analizadas, aquí se ve que las muestras de Nevados de Chillán se ubican cercanas al punto correspondiente al aire, cuya razón de N₂/Ar es de 84, lo que indicaría una alta participación atmosférica.

4.3.1.2 Composición isotópica de los gases

La Tabla 4.7 muestra la composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) del gas condensable de las emisiones gaseosas para todas las muestras recolectadas. La composición de $\delta^{18}\text{O}$ varía entre -15,29 y -10,51 ‰ (V-SMOW). En el caso de δD el rango composicional varía entre -97,3 y -75,4 ‰ (V-SMOW). En la Figura 4.22, se grafican estos valores, donde se puede ver que la mayoría de las muestras se mantienen cercanas a la GMWL. Las muestras más cercanas a la línea de aguas meteóricas son las muestras de Tubos y Mallas (NC-TM) y Quebrada amarilla (NC-QA). Las muestras de Lengua de Nieve (NC-LN) y Casa roja (NC-CR) se ubican hacia la izquierda de esta línea.

Tabla 4. 7. Composición isotópica del gas condensable de las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán (NC) y Copahue (COP).

Lugar	Muestra	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)	δD (V-SMOW)
Copahue	COP-LMM-BG	-10,65	-85,2
	COP-CB	-14,23	-101,2
	COP-CC	-14,64	-105,2
	COP-AF	-18,25	-109,3
	COP-LM-FI	-10,83	-88,4
	COP-PM	-11,89	-86,8
Nevados de Chillán	NC-CR-FI	-15,29	-97,3
	NC-QA	-11,39	-77,1
	NC-TMI	-10,51	-75,4
	NC-LN	-14,67	-96,1

4.3.1.3 Geotermómetros

En la Tabla 4.8 se muestran las temperaturas resultantes al aplicar los geotermómetros vistos en el Capítulo 3. En ella se puede observar que, en general, las temperaturas estimadas varían entre 219° y 436°C. El geotermómetro de CH₄/CO₂ es el que estima las mayores temperaturas para Nevados de Chillán y, las temperaturas más bajas, las estima el geotermómetro de CO₂/Ar. De los dos geotermómetro de H₂/Ar utilizados, el que estima mayores temperaturas para las muestras de Nevados de Chillán es el de Chiodini, 2001. Se muestra también el error estándar en las mediciones de la temperatura. En general, para las muestras de Nevados de Chillán existe un error entre ± 42 -44°C. La muestra de Lengua de Nieve (NC-LN) es la que tiene el menor error asociado (± 18 °C).

4.3.1.3.1 Grillas geotermométricas

- $H_2/Ar-CO_2/Ar$

La Figura 4.23 muestra graficadas las razones logarítmicas de H_2/Ar y CO_2/Ar . De acuerdo a esto, ninguna de las muestras alcanzaría un equilibrio total en alguna de las dos fases (líquido o vapor). Todas las muestras de Nevados de Chillán se ubican dentro de la grilla, lo que significa que están en equilibrio en ambas fases, teniendo una temperatura de $125^{\circ}-175^{\circ}C$.

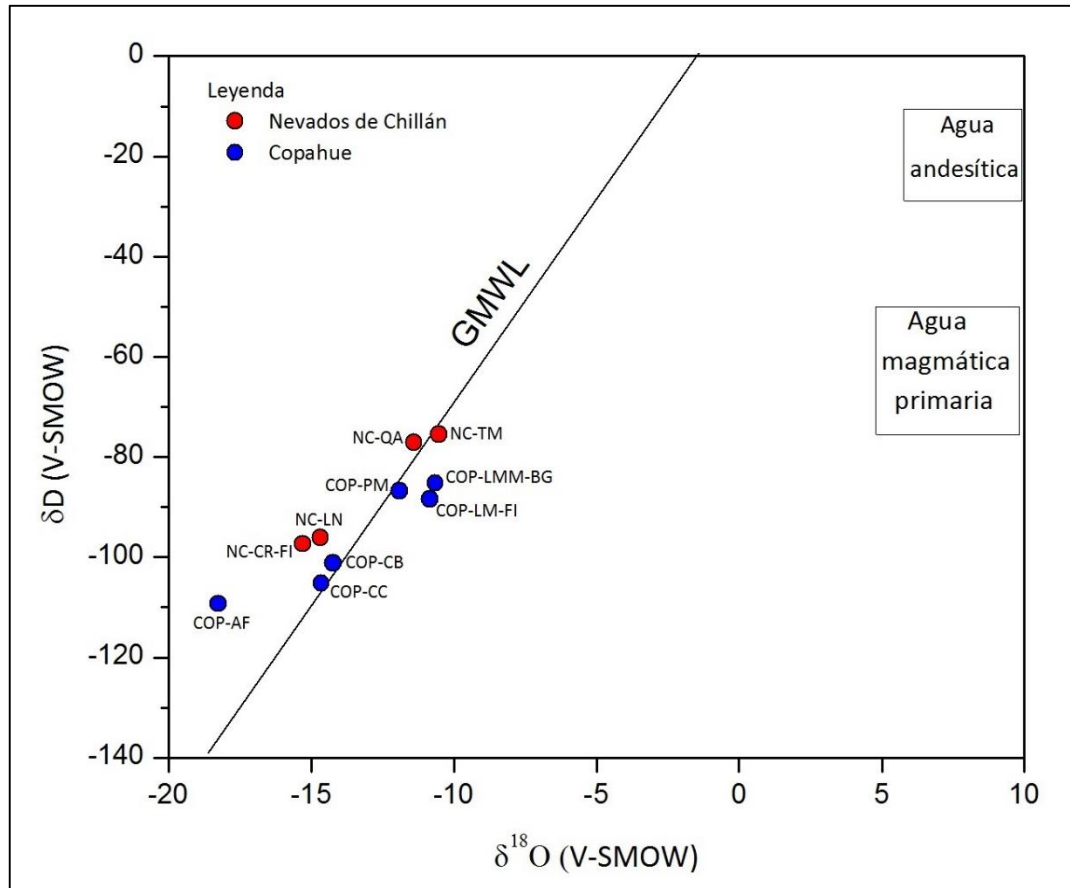


Figura 4. 22. Gráfico $\delta^{18}O-\delta D$ mostrando la composición isotópica de las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán (NC) y Copahue (COP). GMWL: Línea de aguas meteóricas globales. (Giggenbach, 1991)

- $CO_2-CH_4-H_2O$

Las Figuras 4.24 y 4.25 muestran las razones logarítmicas de CH_4/H_2O y CO_2/H_2O correspondientes a las muestras analizadas, para condiciones redox controladas por los buffer DP y FE, respectivamente. En la Figura 4.24 se observa que la mayoría de las muestras de Nevados de Chillán no alcanzarían el equilibrio, ubicándose por debajo de la grilla en el campo de vapores inmaduros. La única muestra que no cumple con lo anterior es la muestra de Lengua de Nieve (NC-LN), que no alcanza el equilibrio en una única fase, si no que presenta condiciones intermedias mostrando una temperatura de $\sim 100^{\circ}C$. En la Figura 4.25 se observa una situación similar que en la Figura 4.24 para las muestras de Nevados de Chillán. La mayoría de las muestras se ubica en el campo de vapores inmaduros, excepto la muestra de Lengua de Nieve (NC-LN)

4.3.2 Copahue

4.3.2.1 Composición química

Las muestras de Copahue tienen temperaturas que varían entre 45° y 95°C, estando la mayoría sobre los 93°C. Al igual que en Nevados de Chillán, las temperaturas están relativamente cercanas a la temperatura de ebullición. La muestra que difiere de esto es la correspondiente a Pucón-Mahuida (COP-PM) que registró la menor temperatura (45°C). En la zona de Las Maquinitas se registró una temperatura de 132°C en una emisión gaseosa de tipo fumarola pero no fue posible obtener una buena muestra sin tener contaminación por aire, es un punto difícil de muestrear porque tiene filtraciones y además tiene alto flujo, humedad y temperatura.

El contenido de vapor de agua en estas muestras varía entre 95-97%. El H₂O es el principal componente de estas emisiones. El contenido de H₂O para la muestra de Pucón-Mahuida (COP-PM) no fue analizado ya que fue analizado con el método de ICP-MS y no con cromatografía gaseosa como el resto de las muestras. El segundo componente con mayor concentración es el CO₂, variando su contenido entre 6038 y 992672 ppm. La mayoría de los valores están entre 23351-45117 ppm. La muestra que tiene el valor más bajo es la de Anfiteatro (COP-AF) y la que tiene el valor más alto es la de Pucón-Mahuida (COP-PM) pero esto es porque en ella el contenido de agua no fue analizado.

Tabla 4. 8. Temperaturas estimadas para las condiciones en profundidad de las distintas emisiones gaseosas.

Lugar	Muestra	Temperaturas (°C)					Error estándar
		Descarga	H ₂ /Ar (Chiodini, 2001)	H ₂ /Ar (Giggenbach, 1991)	CO ₂ /Ar (Giggenbach, 1991)	CH ₄ /CO ₂ (Giggenbach, 1991)	
Copahue	COP-LMM-BG	93,4	424	399	328	261	36,8
	COP-CB	93	384	356	295	263	27,6
	COP-CC	94,8	288	254	276	276	7
	COP-AF	93	398	371	299	359	20,7
	COP-LM-FI	93,1	334	303	257	234	22,4
	COP-PM	45	303	270	295	475	46,9
Nevados de Chillán	NC-CR-FI	93,6	317	285	227	432	43,1
	NC-QA	93	313	281	228	436	44,1
	NC-TM	94,4	362	333	268	470	42,1
	NC-LN	93,5	305	272	219	289	18,6

Entre las especies gaseosas ácidas el H₂S es el que tiene mayor contenido, teniendo alta variación en su contenido. Aquí, la muestra que presenta el menor valor corresponde a la muestra del sector La Cabañita (COP-CB, 28,5 ppm), los siguientes valores son de 56 ppm (Pucón-Mahuida, COP-PM), 107 ppm (sector de Las Maquinitas, COM-LMM-BG), 159 y 346 ppm (Chancho-Co, COP-CC, y Las Máquinas, COP-LM-FI, respectivamente) y 1192 ppm (Anfiteatro, COP-AF) que es el valor más alto. La segunda especie ácida en abundancia es el HCl, con valores entre 4,5-15,3 ppm, estando la mayoría entre 4,5-6,4 ppm. Las muestras que tienen los valores más altos son las de Las Máquinas (COP-LM-FI 11,9 ppm) y La Cabañita (COP-CB 15,3 ppm). La tercera especie ácida en abundancia es el SO₂, variando su concentración entre 1-32

ppm, estando la mayoría bajo los 4,5 ppm. Las muestras que tienen los valores más altos son las de Pucón-Mahuida (COP-PM; 16,6 ppm) y la de La Cabañita (COP-CB; 32,4 ppm).

La concentración de N₂ varía entre 6,8 y 5430 ppm. En general, los valores están sobre los 300 ppm pero presentan grandes variaciones entre sí. La muestra que tiene la menor concentración es la muestra de Anfiteatro (COP-AF; 6,8 ppm) y la que tiene el mayor valor es la muestra de Pucón-Mahuida (COP-PM; 5430 ppm) seguida por la muestra de La Cabañita (COP-CB; 1390 ppm). El H₂ presenta valores entre 64,7-1362 ppm, estando la mayoría sobre los 400 ppm. El valor más bajo corresponde al sector de Chancho-co (COP-CC) y el mayor valor corresponde a la muestra del sector de Pucón-Mahuida (COP-PM). El He es de las especies que tienen los valores más bajos estando entre 0,01 y 1,6 ppm. La concentración de O₂ varía entre 1,4 y 381 ppm, presentando una gran variación en sus valores. Los más bajos corresponden a los sectores de Las Maquinitas (COP-LMM-BG), Anfiteatro (COP-AF) y Las Máquinas (COP-LM-FI) (1,4 ppm, 5,7 ppm y 5,2 ppm, respectivamente), seguido por la muestra de La Cabañita (COP-CB) con 32 ppm. Luego los valores son mucho más altos, en Pucón-Mahuida y Chancho-co (339 y 381,6 ppm, respectivamente). El Ar varía su concentración entre 0,26 y 60,48 ppm, estando casi todos bajo los 10 ppm, excepto la muestra de Pucón-Mahuida.

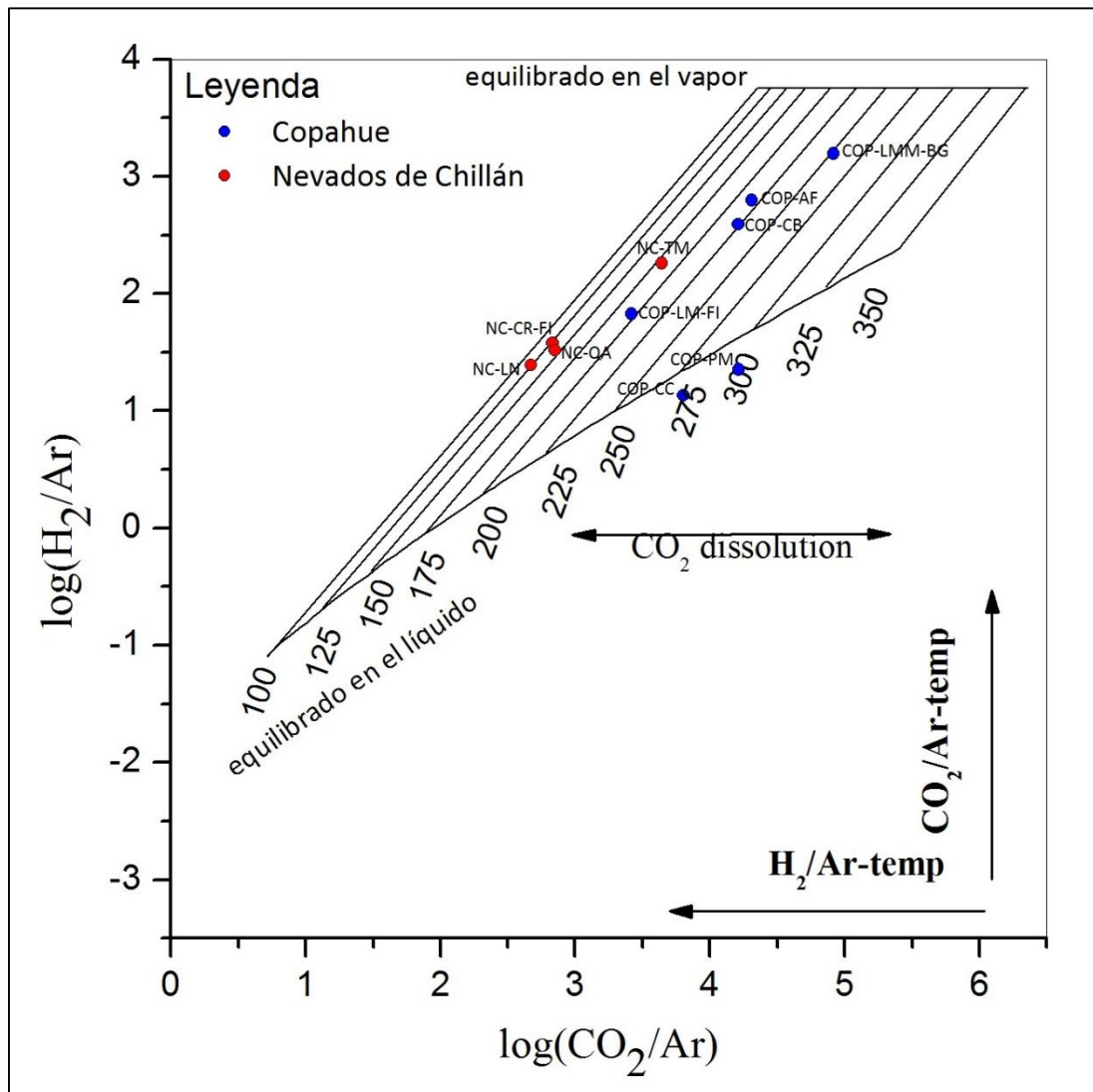


Figura 4. 23. Gráfico log(H₂/Ar)-log(CO₂/Ar) para evaluar temperatura en profundidad gráficamente (Giggenbach, 1991)

De las fases orgánicas, el CH₄ es el más abundante. Su concentración varía entre 5 y 1312 ppm, estando la mayoría sobre los 300 ppm. Las muestras que difieren de esto son las de las zonas de Anfiteatro y Pucón-Mahuida, que presentan los valores más bajos, con 5 y 60 ppm, respectivamente.

La Figura 4.20 muestra que las muestras de Copahue tienen una influencia mayoritariamente hidrotermal en la composición de la fase gaseosa. La muestra de Pucón-Mahuida (COP-PM) se ubica cercana al vértice de Ar, indicando una influencia dada por el aire. La muestra de La Cabañita (COP-CB) se ubica en un sector intermedio entre una influencia dada por el sistema hidrotermal y el aire.

En la Tabla 4.3 se muestran las razones de N₂/Ar para las muestras de Copahue. Estas presentan diversos valores. Las muestras de Pucón-Mahuida (COP-PM) y Las Máquinas (COP-LM-FI) tienen valores cercanos a los del aire (89 y 83, respectivamente). Sin embargo, su ubicación en el diagrama ternario de la Figura 4.21 difiere del punto para el aire, estando un poco desplazadas hacia el vértice de He. Las muestras de Las Maquinitas (COP-LMM-BG), La Cabañita (COP-CB) y Chanco-co (COP-CC) presentan valores altos de la razón N₂/Ar (1259, 499 y 195, respectivamente) ubicándose en el vértice superior del diagrama, indicando un aporte de gases provenientes de sedimentos, típico de zonas de arco. La muestra que presenta el valor más bajo es la de Anfiteatro (COP-AF), mostrando una razón de N₂/Ar de 22 y en el diagrama se ubica cercana al punto de aguas saturadas en aire (N₂/Ar=38), indicando una participación meteórica.

4.3.2.2 Composición isotópica de los gases

La Tabla 4-7 muestra que la composición isotópica de δ¹⁸O para las muestras de Copahue varía entre -14,6 y -10,6 ‰ (V-SMOW). En el caso de δD, el rango composicional varía entre -101,2 y -85,2 ‰ (V-SMOW). Estos resultados se muestran gráficamente en la Figura 4.22, donde es posible observar que casi todas las muestras se ubican cercanas a la GMWL, a excepción de la muestra de Anfiteatro (COP-AF), que se encuentra desplazada hacia la izquierda de esta línea.

4.3.2.3 Geotermómetros

En la Tabla 4.8 se muestran las temperaturas estimadas utilizando los geotermómetros gaseosos vistos en el Capítulo 3. En ella es posible observar que, en general, las temperaturas estimadas varían entre 234° y 474°C. El geotermómetro de H₂/Ar de Chiodini, 2001 es el que estima las mayores temperaturas para Copahue y, las temperaturas más bajas, las estima el geotermómetro de CO₂/Ar. Al igual que en Nevados de Chillán, se muestra también el error estándar de estos resultados. La muestra que presenta el menor error es la muestra de Chanco-Co (COP-CC) cuyo error es de ±7°C. El resto de los valores se encuentra entre ±20-46°C.

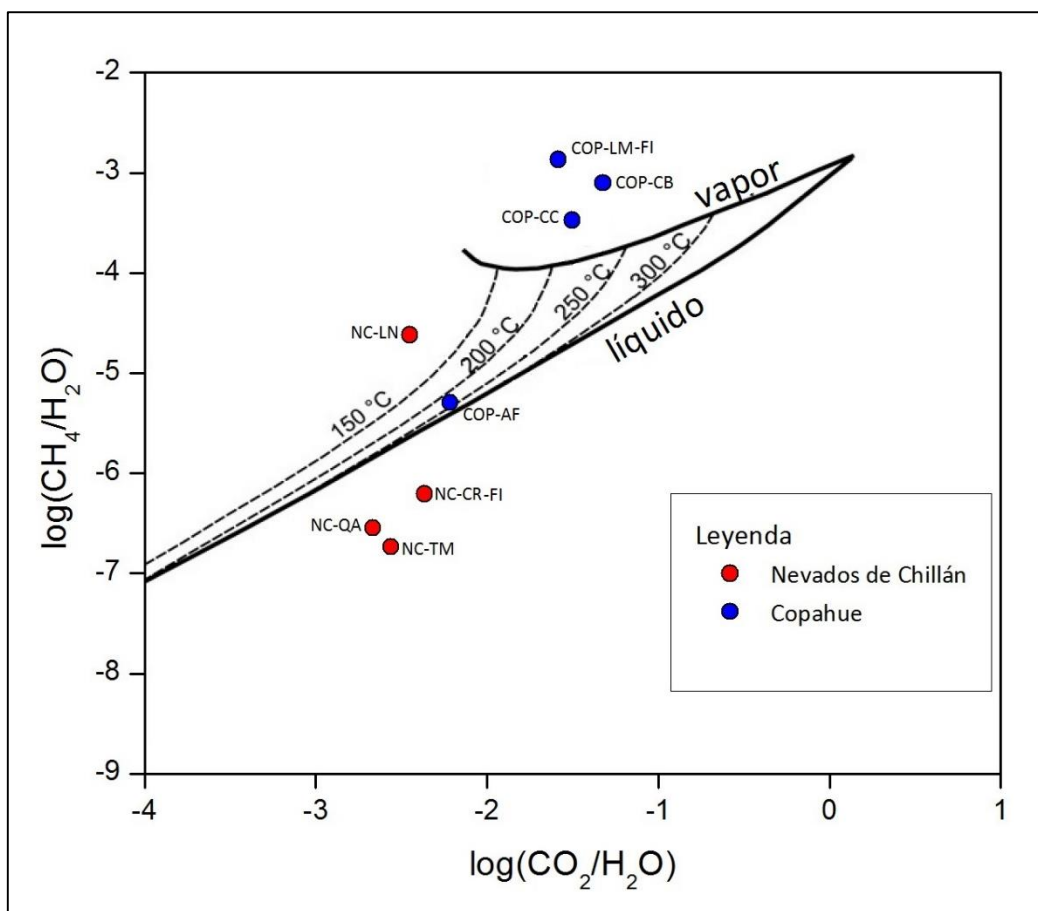


Figura 4. 24. Gráfico $\log(\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O})$ vs $\log(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O})$ para las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán (NC) y Copahue (COP). Se muestran las composiciones teóricas de las fases vapor y líquido equilibrados a condiciones redox controladas por el buffer DP (Agusto *et al.*, 2013)

4.3.2.3.1 Grillas geotermométricas

- $\text{H}_2/\text{Ar}-\text{CO}_2/\text{Ar}$

La Figura 4.23 muestra graficadas las razones logarítmicas de H_2/Ar y CO_2/Ar . De acuerdo a esto, ninguna de las muestras de Copahue alcanzaría el equilibrio total en alguna de las dos fases (líquido o vapor). La mayoría de las muestras de Copahue se ubican dentro de la grilla, estando en equilibrio en condiciones intermedias, mostrando una temperatura entre 200°-250°C. Las muestras que difieren de esto son las de los sectores de Chancho-co (CCOP-CC) y Pucón-Mahuida (COP-PM), que se ubican fuera de la grilla, muy cercanas a la línea que marca el equilibrio en la fase líquida.

- $\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$

Las Figuras 4.24 y 4.25 muestran las razones logarítmicas de $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ correspondientes a las muestras analizadas, para condiciones redox controladas por los buffer DP y FE, respectivamente. Para esta grilla se dejaron fuera las muestras de Pucón-Mahuida, porque no se hizo análisis de su contenido de agua en laboratorio, y la muestra de Las Maquinitas (COP-LMM-BG) porque al corresponder a una muestra de gas burbujeante (*bubbling gas*) su contenido de agua está controlado, en parte, por el agua en donde se ubica la emisión.

En la Figura 4.24 se observa que la mayoría de las muestras de Copahue no alcanzarían el equilibrio, ubicándose por encima de la grilla en el campo de vapores sobrecalentados. La única muestra que difiere de esto es la muestra de Anfiteatro (COP-AF) ubicándose dentro de la grilla, en condiciones intermedias, pero muy cercana a la línea que indica el equilibrio en la fase líquida. Esta muestra indica una temperatura de equilibrio de 250°C aproximadamente. En la Figura 4.25 se observa una situación distinta a la que se ve en la Figura 4.24. Ninguna muestra alcanza el equilibrio total en una fase única, sino que la mayoría se ubica dentro de la grilla en condiciones intermedias de equilibrio mostrando temperaturas entre 230°-270°C. La muestra que difiere de esto es la muestra de Anfiteatro, ubicándose fuera de la grilla por debajo de la línea que marca el equilibrio en la fase líquida, en el campo de vapores inmaduros.

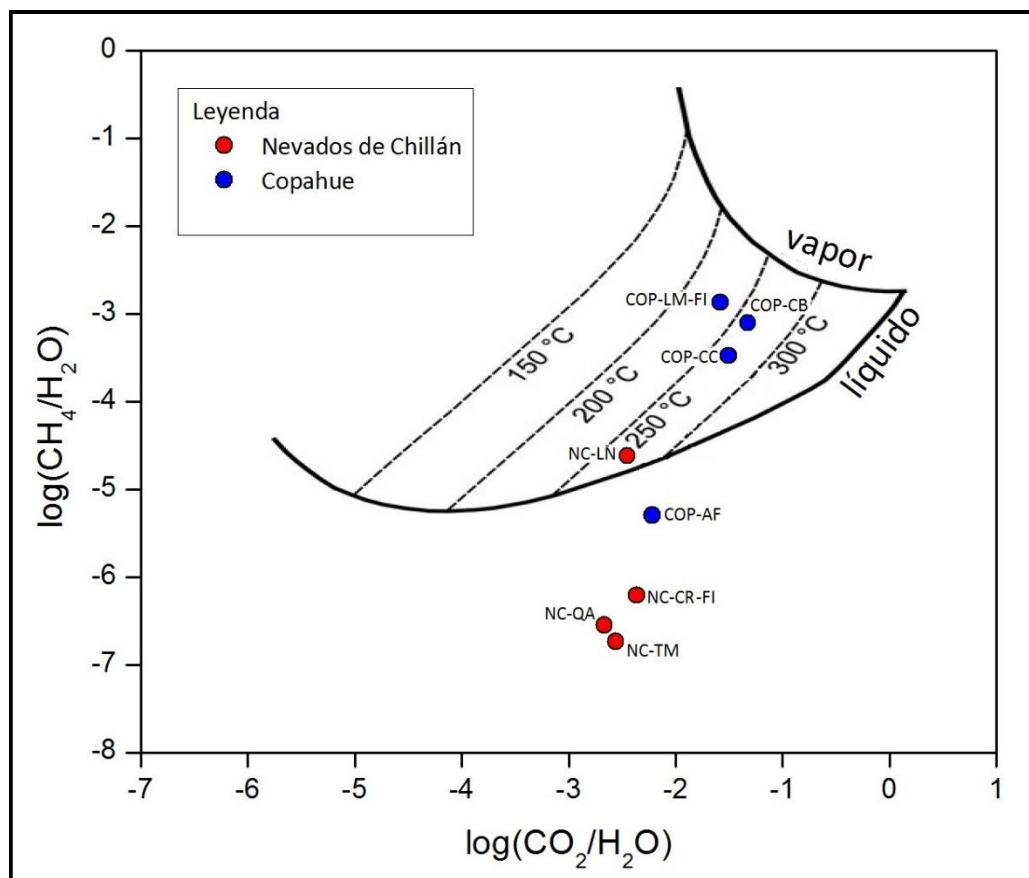


Figura 4. 25. Gráfico log(CH₄/H₂O) vs log(CO₂/H₂O) para las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán (NC) y Copahue (COP). Se muestran las composiciones teóricas de las fases vapor y líquido equilibrados a condiciones redox controladas por el buffer FE (Agusto *et al.*, 2013)

5. Discusiones

5.1 Nevados de Chillán

5.1.1 Aguas

5.1.1.1 Origen de los fluidos

La Figura 5.1 muestra que las aguas de Nevados de Chillán se ubican cercanas a la línea de aguas meteóricas mundiales, siendo las muestras de Aguas Calientes las que se ubican sobre la línea. Lo anterior insinúa que las aguas termales de Nevados de Chillán, en general, tienen un origen meteórico. Esto sería consistente con estudios anteriores (Lahsen, 1978; Dorsch, 2003; Bravo, 2006), cuyos datos también se incluyen en la misma figura. En ella se observa que hay dos muestras que presentan un leve enriquecimiento en isótopos de ^{18}O y D respecto de la GMWL. Este enriquecimiento puede ser el resultado de tres procesos principales i) intercambio isotópico de ^{18}O con la roca huésped, ii) mezcla de aguas con diferente origen, y iii) enriquecimiento de los isótopos pesados debido a procesos de ebullición y evaporación. Como se vio en el capítulo anterior, estas muestras fueron extraídas de distintos lugares. La que presenta un mayor enriquecimiento (NC-OM-A), corresponde a la muestra de la zona de Olla del Mote que, como fue descrito, contaba con suelos humeantes, aguas burbujeantes y barro, por lo que el enriquecimiento de isótopos pesados se explica mediante procesos de evaporación por condensación de gases de origen hidrotermal. Además, visualmente, es posible trazar una línea de tendencia (flecha roja, Figura 5.1) para las muestras que siguen un patrón evaporítico. La Figura 5.2 muestra el exceso de ^{18}O , que representa el *shifting* en $\delta^{18}\text{O}$, comparado con otros parámetros para identificar alguna influencia en los valores de exceso de ^{18}O . En estos casos no es posible apreciar una tendencia clara. Sin embargo, a grandes rasgos, el exceso de ^{18}O disminuye con el aumento de la concentración de cloro y aumenta con el aumento de la temperatura y la distancia al estratovolcán, pero no logran ser indicios claros de alguna relación. Además es posible observar que las muestras de la zona de Las Termas presentan un *shifting* en $\delta^{18}\text{O}$ mayor que las muestras de Aguas Calientes. En estas últimas se observa que el *shifting* es muy pequeño, lo que puede ser producto de una temperatura insuficiente para el intercambio isotópico o puede ser indicativo de un sistema con altas tasas de agua/roca o un sistema que no tuvo tiempo para equilibrarse con la roca circundante (Druschel y Rosenberg, 2001), además del efecto de mezcla con agua meteórica en niveles superficiales.

Los isótopos de ^{18}O y D, indican que el origen de los fluidos asociados al sistema geotermal proviene de la percolación y posterior calentamiento de aguas meteóricas, los que luego ascienden por diferencia de densidad.

De la Figura 5.3, que muestra datos de este estudio y de estudios anteriores (Lahsen, 1988; Dorsch, 2003; Bravo, 2006), se desprende que Nevados de Chillán presenta una composición de aguas que van desde aguas vapor calentadas (con alto contenido de sulfato) a aguas periféricas (con alto contenido de bicarbonato). La muestra que tiene un alto contenido de bicarbonato se ubica en Los Baños del Rafa, ubicado en el sector NW del CVNCh, en el subcomplejo Cerro Blanco. Esto, primero, confirma lo dicho por el análisis de isótopos. Los fluidos corresponden a aguas meteóricas vapor calentadas. Luego, el que existan también composiciones con alto contenido de bicarbonatos, habla de un sistema evolucionado, más

maduro. Este tipo de aguas, en un modelo conceptual de un sistema geotérmico (Figura 1.4) se ubican en la zona más distante de la fuente de calor, donde se encuentran aguas más diluidas. Las aguas vapor calentadas varían su pH entre ácido y neutro. En esta misma figura, es posible observar diferencias entre las muestras de la zona de Las Termas y de Aguas Calientes. Las primeras, corresponden a aguas con alto contenido de sulfato y su pH, en general, es ácido. Las muestras de Aguas Calientes están un poco más desplazadas hacia el vértice de bicarbonato, tienen mayor contenido de sodio que las aguas de Las Termas de y su pH es neutro. Estas diferencias pueden ser indicativas de ciertos procesos. Primero, se puede decir que en la zona de Las Termas existe más influencia magmática debido al alto contenido de sulfatos y su pH ácido. Estas condiciones derivan directamente de la interacción del sistema hidrotermal con gases volcánicos, como H₂S. En el sector de Aguas Calientes puede existir mezcla de aguas termales con aguas superficiales, lo que explicaría el pH neutro, y una mayor interacción con las rocas circundantes. Estas condiciones se ven reflejadas en superficie, donde se tiene un ambiente con poca o nula alteración superficial, al contrario de lo observado en la zona de Las Termas, que tiene amplias zonas de alteración hidrotermal.

5.1.1.2 Geotermometría

Las temperaturas estimadas por los geotermómetros son más confiables cuando las aguas termales tienen alta temperatura de descarga, alta salinidad, y un alto contenido de cloro. Todas las muestras tienen alta temperatura de descarga, casi cercanas a la de ebullición, pero, tienen bajo contenido de cloro.

La Figura 5.4 resume todos los geotermómetros utilizados en las muestras de este estudio. De esta es posible observar ciertas cosas.

- i) Las temperaturas estimadas para las muestras de la zona de Las Termas son más altas que las temperaturas estimadas para la zona de Aguas Calientes.
- ii) Todos los geotermómetros, a excepción del geotermómetro de K-Mg, estiman temperaturas mayores a las superficiales en cada muestra.
- iii) El geotermómetro de Na-K estima temperaturas mayores que las del geotermómetro de sílice.
- iv) Las temperaturas estimadas por el geotermómetro de sílice varían en un rango de 50° aproximadamente entre ellas.

El geotermómetro de K-Mg es vulnerable a la dilución, lo que se ve reflejado en la estimación de la temperatura cuando el fluido geotermal se encuentra diluido por aguas superficiales frías, siendo menor a la temperatura estimada por el geotermómetro de Na-K. Esto ocurre ya que las concentraciones de Mg, en aguas termales, son muy bajas (<1 ppm) en comparación con aguas superficiales frías (concentración superior en 1 orden de magnitud).

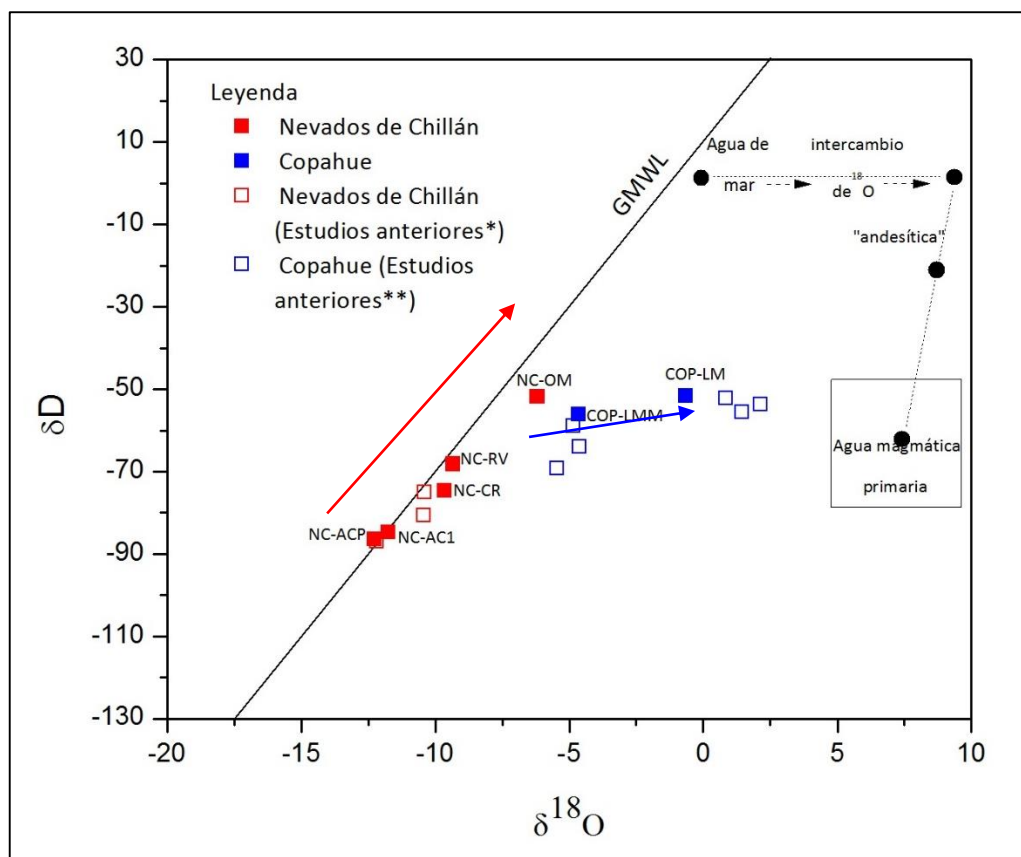


Figura 5. 1. Composición isotópica de las muestras de agua de ambas zonas. La flecha indica el shifting en la composición isotópica. (*: Bravo, 2006; **: Agosto, 2011).

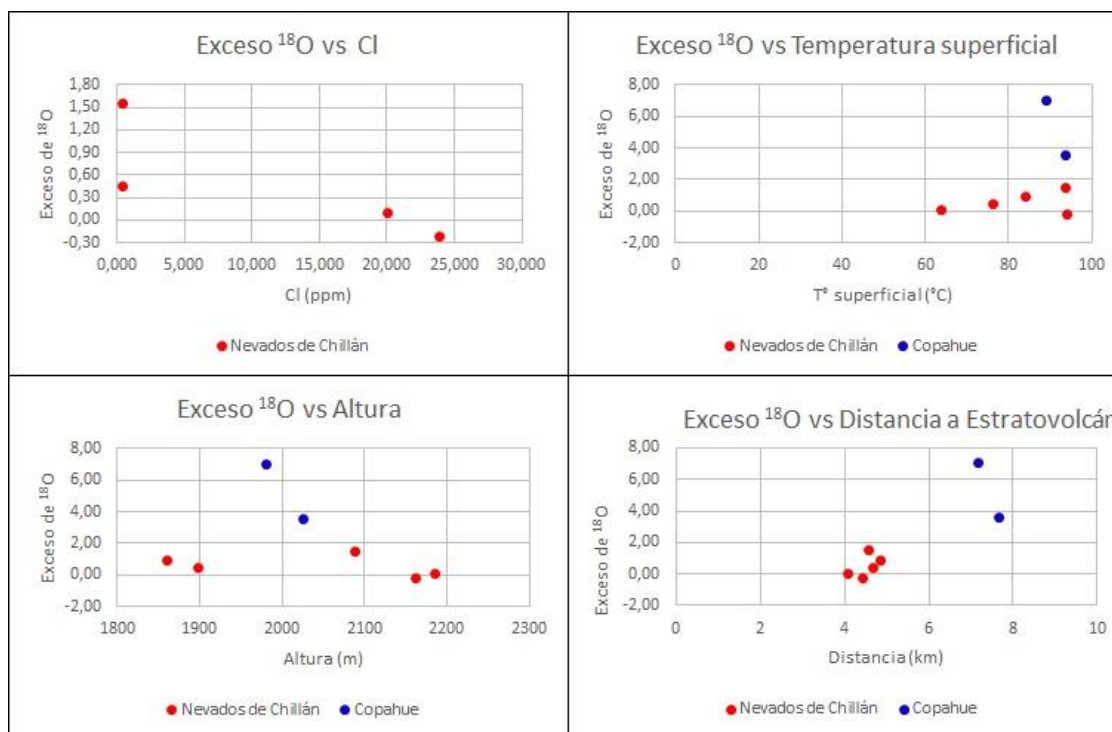


Figura 5. 2 Exceso de $\delta^{18}\text{O}$ vs Cl, temperatura superficial, altura y distancia al estratovolcán para las muestras de Nevados de Chillán y Copahue.

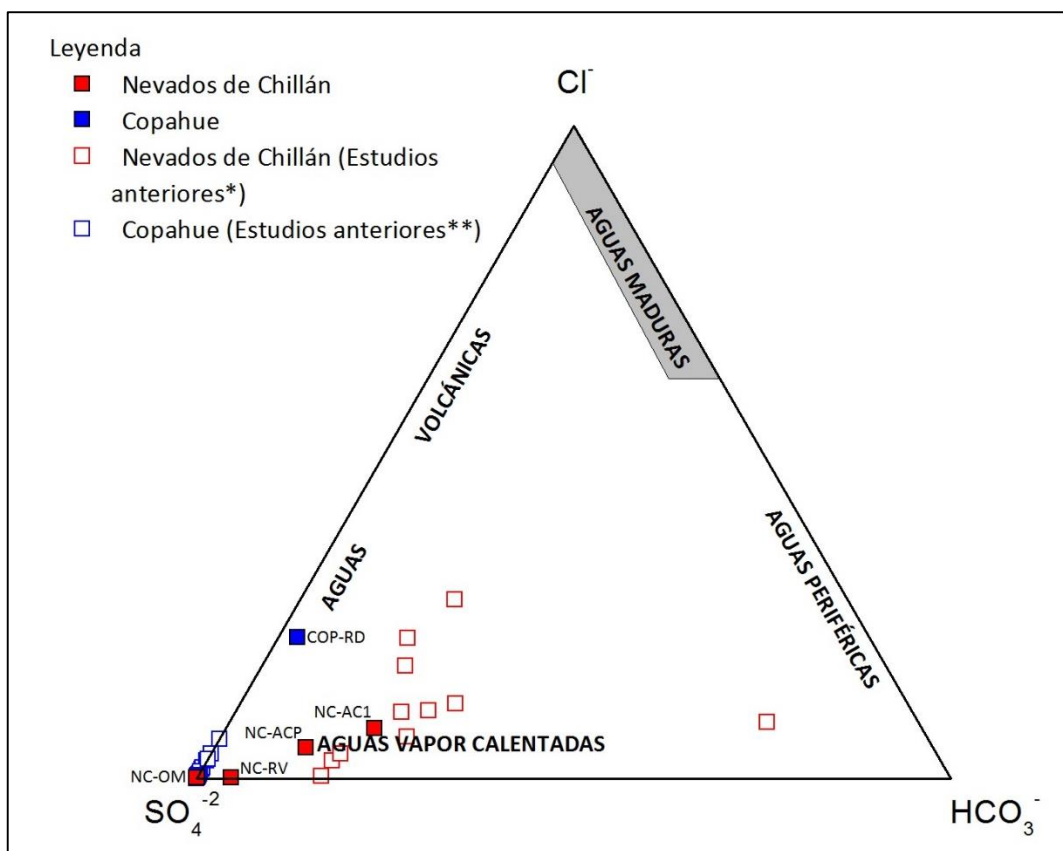


Figura 5. 3. Diagrama de aniones mayores donde se muestran los campos composicionales tomados de muestras de estudios anteriores y del estudio de esta memoria (*: Lahsen, 1988; Dorsch, 2003; Bravo, 2006. **: Agosto, 2011).

Los geotermómetros de cationes (Na-K, K-Mg, etc) necesitan una preselección de muestras a analizar basado en su pH o diagrama ternario de aniones, generalmente se usan las aguas cloruradas maduras que representan fluidos bien equilibrados. A diferencia de ellos, el geotermómetro de Na-K-Mg entrega una clasificación automática de las aguas dependiendo de su ubicación en el diagrama. En la Figura 4.3 se observa que las muestras se ubican muy cercanas al vértice de Mg, en el campo de aguas inmaduras, por lo que se debe tener cuidado con la aplicación de los geotermómetros de cationes ya que podría resultar incierta. Según Giggenbach (1991), estas aguas son las menos apropiadas para el uso de este tipo de geotermómetros. En la misma figura es posible observar, también, un desplazamiento de las muestras en la dirección de las rectas de las isorazones de Na/K, lo que indicaría una dilución simple.

Los geotermómetros de sílice arrojan variados resultados mostrando un rango de $\sim 50^\circ C$ de diferencia entre ellos. Sin embargo, a priori, todos podrían ser aplicables ya que muestran temperaturas mayores a la superficial. Según lo visto en el capítulo 3, a temperaturas sobre $180^\circ C$ el cuarzo es la fase que controla la solubilidad de sílice, por lo que se escoge este método para calcular las temperaturas del reservorio en profundidad. De entre las dos opciones se escoge el cuarzo con máxima pérdida de vapor ya que la diferencia de temperaturas entre ambos métodos no es tan grande, el rango de temperaturas donde es aplicable es amplio y, además, existen muestras que corresponden a manantiales hirvientes donde su temperatura superficial es cercana a la de ebullición, lo que corresponde a un evento de pérdida de vapor. Este es el caso de las muestras de Olla del Mote (NC-OM) y Casa Roja (NC-CR). Las otras muestras presentan mezcla con aguas meteóricas lo que genera una dilución y una posterior disminución en la concentración de SiO_2 , subestimando la temperatura de equilibrio. Por lo tanto, los resultados de

las muestras de Casa Roja y Olla del Mote serían las más confiables para establecer una temperatura de equilibrio en profundidad. Los geotermómetros de sílice muestran que la temperatura del reservorio varía en un rango de 150°-180°C. Sin embargo, como ya se dijo, los geotermómetros de cationes muestran que las aguas de Nevados de Chillán corresponden a aguas inmaduras que no alcanzan el equilibrio, por lo que no es posible estimar una temperatura confiable mediante los geotermómetros acuosos.

5.1.1.3 Distribución espacial de las aguas termales

En la Figura 4.1 es posible observar la ubicación de las muestras respecto al edificio volcánico de Nevados de Chillán. Esto será útil para establecer relaciones entre las concentraciones de aniones mayores y la ubicación del punto de muestreo respecto del volcán. En la Figura 5.5 se muestran las concentraciones de aniones mayores de las muestras de Nevados de Chillán, ordenadas de oeste a este. De ellas se puede observar que:

- i) La concentración de SO_4 disminuye hacia el este, siendo las aguas de Las Termas las que tienen mayor contenido de sulfato.
- ii) La concentración de HCO_3 pareciera aumentar hacia el este, a excepción de la muestra de Olla del Mote que tiene nula concentración de bicarbonatos. Las muestras de la zona de Aguas Calientes son más bicarbonatadas que las de Las Termas.
- iii) La concentración de Cl aumenta hacia el este, pero sus valores son bajos alcanzando un máximo de 23.8 ppm. Las concentraciones de Cl son mucho mayores en la zona de Aguas Calientes que en Las Termas.

La distribución de las aguas termales del área de estudio presenta rasgos que son consistentes con los modelos geoquímicos de sistemas geotermales en un contexto volcánico (Goff y Janik, 2000; ver Figura 1.4) y es posible establecer relaciones entre las aguas analizadas y estos modelos.

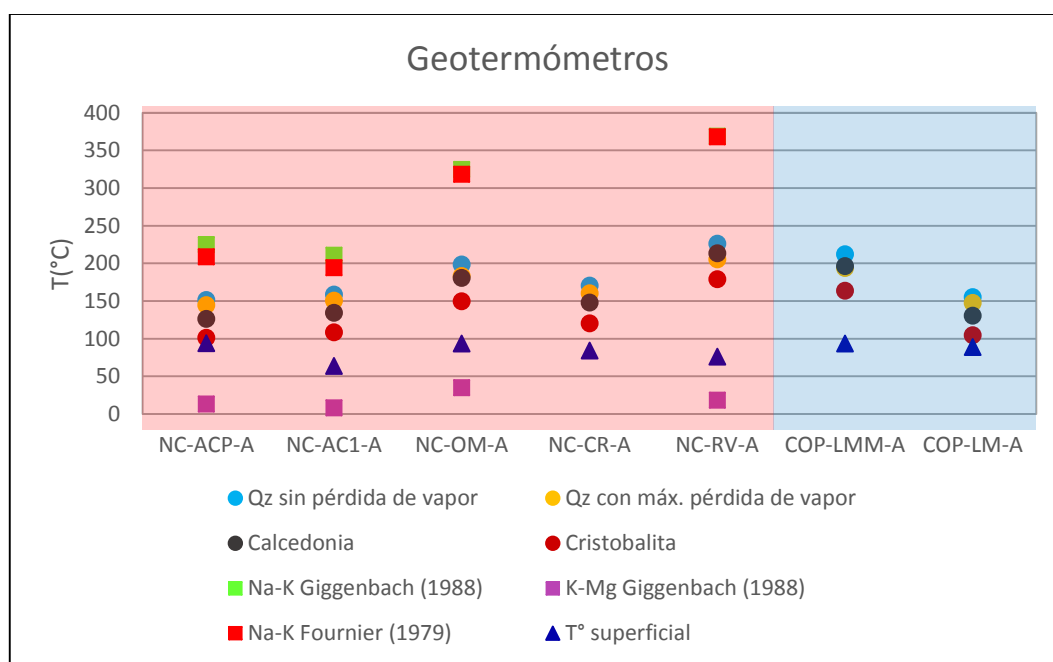


Figura 5. 4. Gráfico resumen de geotermómetros de sílice y cationes. Fondo rosado: Nevados de Chillán. Fondo celeste: Copahue.

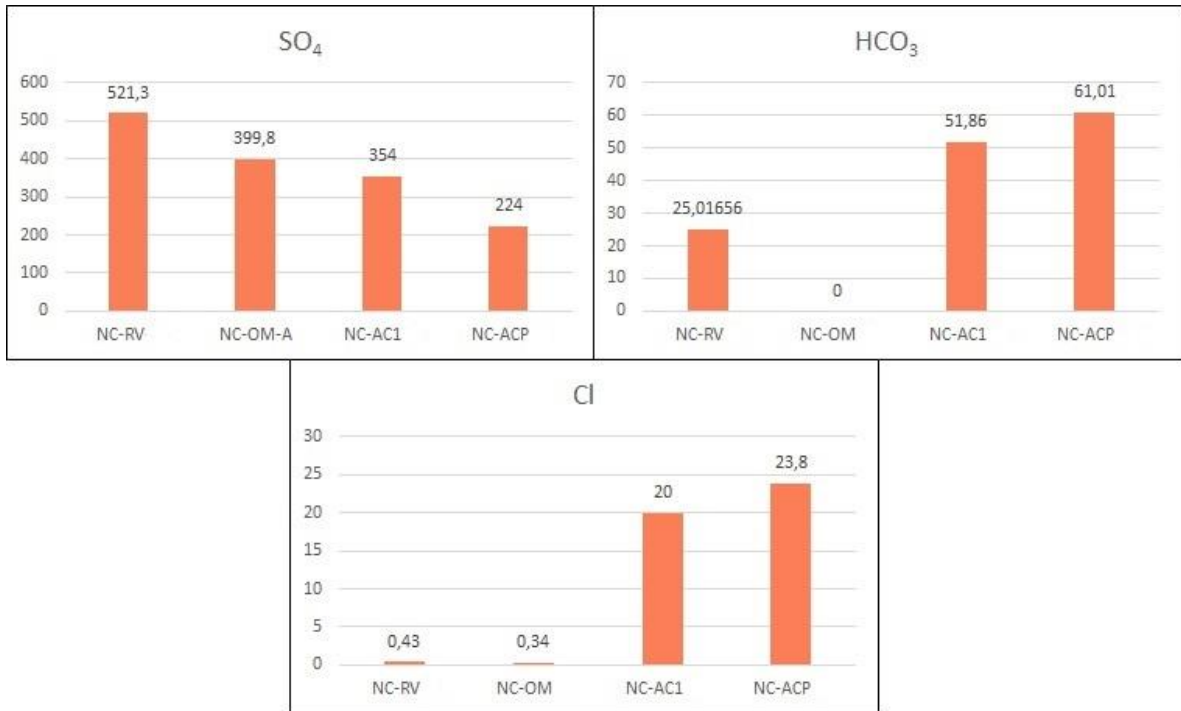


Figura 5. 5. Gráfico de aniones mayores. Las muestras están ordenadas de este a oeste, de izquierda a derecha, respectivamente.

Estas similitudes se confirman, principalmente, al observar las razones de HCO_3/SO_4 y Cl/SO_4 en la Figura 5.6. En ésta se puede observar que las razones de HCO_3/SO_4 y Cl/SO_4 disminuyen hacia el oeste. En esta zona se encuentran las aguas con menor pH, a excepción de la muestra de Roca Verde que tiene pH 7.3, y con mayor contenido de sulfatos, lo que se relaciona a una zona de *upflow*. Además, en esta zona es posible encontrar sectores con alteración hidrotermal. Hacia el este se ubican las aguas con pH neutro y con menor contenido de sulfatos en comparación con las del oeste, teniendo también un mayor contenido de cloro. Con lo anterior se tendería a pensar que estas aguas representan la zona de *outflow* del sistema. Estas zonas tienen características típicas como: (i) alto contenido de cloro, (ii) extensos depósitos hidrotermales (sinter silíceo, travertino), (iii) pH cercanos al neutro, (iv) altas temperaturas y (v) manifestaciones termales de gran flujo. Sin embargo, las aguas analizadas no presentan todas las características mencionadas por lo que no representarían la zona de *outflow*, sino más bien una zona de *upflow* donde existe mayor dilución por parte de aguas meteóricas.

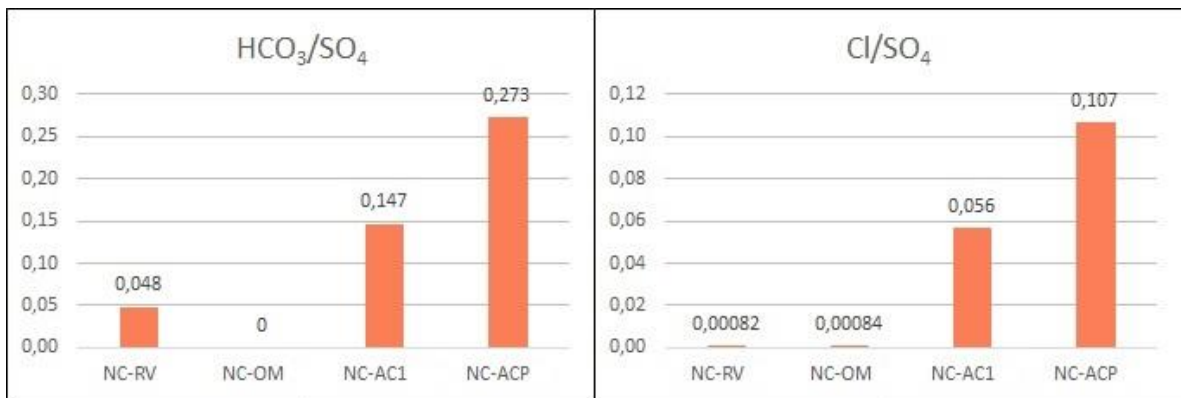


Figura 5. 6. Razones de HCO_3/SO_4 y Cl/SO_4 para las muestras de agua de Nevados de Chillán.

5.1.2 Gases

5.1.2.1 Origen de los fluidos

Las temperaturas de muestreo, indicadas en la Tabla 4.4, son cercanas a la temperatura de ebullición. Esto, junto con el alto contenido de vapor de agua, indicaría un fuerte control por parte de las aguas subterráneas en estos sectores.

El diagrama ternario de N₂-He-Ar (Figura 5.7) muestra la participación de los ambientes involucrados en la composición gaseosa de las emisiones. De acuerdo a esto, las muestras de Nevados de Chillán tienen un marcado aporte atmosférico. Se descarta filtración de aire durante la toma de muestras o manipulación posterior, durante el traslado o en laboratorio, ya que el contenido de oxígeno es bajo. El aporte atmosférico puede ser consecuencia de la configuración del sistema geotermal en este sector, donde factores como profundidad o filtraciones someras podrían permitir el ingreso de aire al sistema. No es posible contrastar estos datos con los existentes de estudios anteriores ya que esos datos no son de dominio público.

La Figura 5.8 muestra la composición isotópica del gas condensable de las emisiones gaseosas estudiadas, además de datos de estudios previos (Dorsch, 2003). Aquí es posible observar que la mayoría de las muestras tienen una composición isotópica que se acerca a la GMWL, lo que indica que la recarga del reservorio hidrotermal que alimenta a estas descargas gaseosas es esencialmente meteórica. También se observa un leve empobrecimiento en isótopos pesados (desplazamiento hacia la izquierda de GMWL) lo que sugiere que el vapor de agua en estas descargas es principalmente producido por ebullición de agua meteórica a poca profundidad, enmascarando la contribución de vapores ricos en ¹⁸O desde la fuente hidrotermal.

5.1.2.2 Geotermometría

Existen marcadas diferencias entre las temperaturas estimadas, para las condiciones en profundidad, mediante los geotermómetros de H₂/Ar, CO₂/Ar y CH₄/CO₂ (Tabla 4.6), por lo que no es tan simple identificar un rango de temperaturas aceptables para el equilibrio en profundidad. Los altos valores de error para estas mediciones sugieren que las emisiones gaseosas no alcanzan equilibrio en profundidad. La muestra que tiene el menor error estándar es la muestra de Lengua de Nieve ($\pm 18^{\circ}\text{C}$) por lo que se tendería a pensar que este valor es el más confiable (220°-305°C)

De la Figura 4.6 se obtiene que ninguna de las muestras alcanza el equilibrio en una fase única (líquido o vapor), y se encuentran en una situación intermedia entre ambas a una temperatura entre 125°C y 175°C aproximadamente. Las muestras de Chillán tienen un claro aporte atmosférico (Figura 5.6) lo que implica que el Ar de esas muestras sea esencialmente atmosférico y la temperatura calculada mediante este geotermómetro no representaría las condiciones en profundidad. Para este caso es necesario aplicar otras técnicas adicionales.

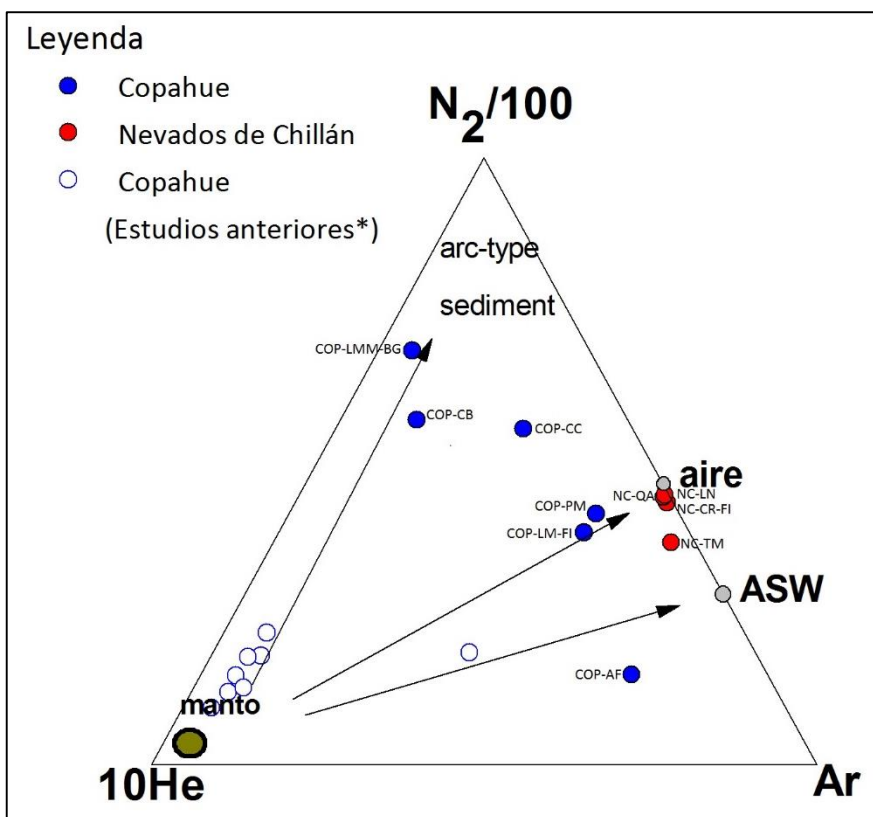


Figura 5. 7. Diagrama N₂-He-Ar para las muestras de emisiones gaseosas de Nevados de Chillán y Copahue (*: Agosto, 2011)

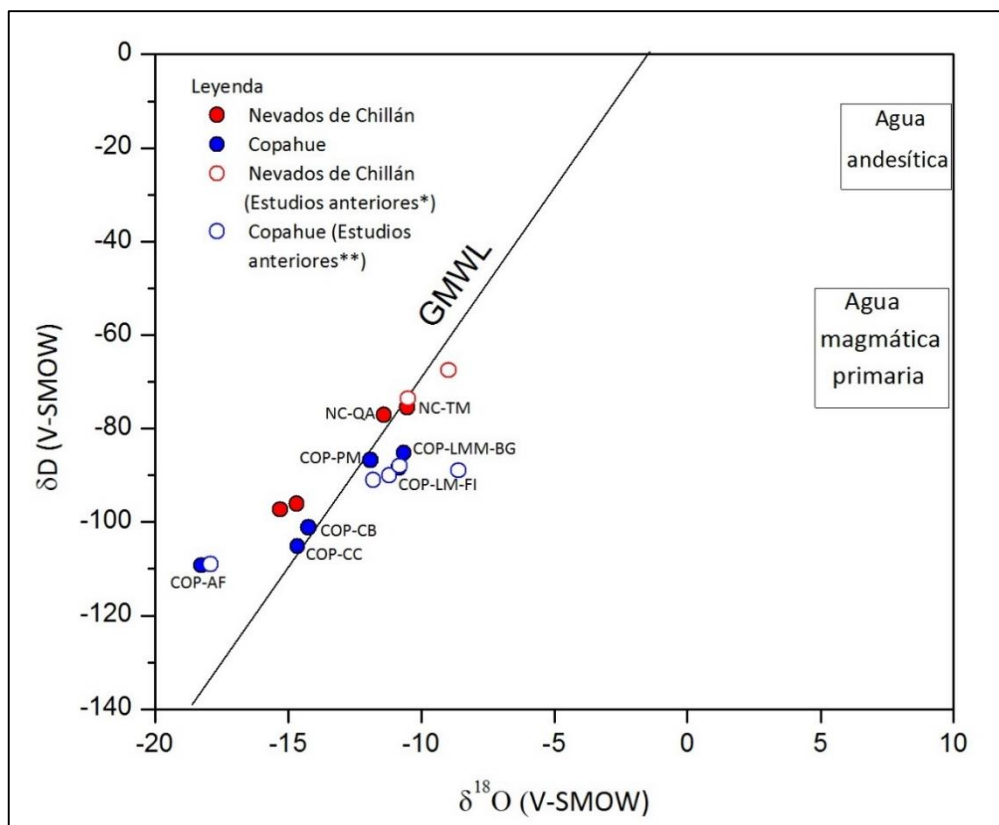


Figura 5. 8. Isótopos estables de $\delta^{18}O$ y δD para las fases condensables de las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán y Copahue (*: Bravo, 2006; **: Agosto, 2011).

Se evaluó, además, otro sistema utilizando componentes distintos ($\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-CO}_2$) (Figura 4.7). En él se puede observar que las muestras de Nevados de Chillán no alcanzan el equilibrio, a excepción de la muestra de Lengua de Nieve. Esta muestra presentaría condiciones intermedias en el sistema $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-CO}_2$, indicando una temperatura de 260°C aproximadamente, para el buffer FE de Giggenbach y menos de 150°C para el buffer de D'Amore y Panichi. Esta última, se acerca mucho más a la indicada con el sistema de $\text{H}_2\text{-Ar-CO}_2$. Sin embargo, se debe tener en consideración que la recarga del sistema hidrotermal que alimenta a estas descargas es esencialmente de origen meteórico, por lo que los geoindicadores que utilizan agua entre sus componentes no serían completamente confiables, ya que podrían no estar indicando las condiciones del sistema geotermal en profundidad, sino que podría reflejar condiciones más superficiales.

5.1.2.3 Distribución espacial

Cabe destacar que todas las manifestaciones gaseosas muestreadas se ubican en la parte SW del volcán, en la zona de Las Termas. La distancia entre ellas varía entre 300 y 600 m. Todas se ubican en una zona de alteración perfectamente distinguible en imágenes satelitales, tal como se observa en la Figura 4.1. Los resultados muestran que no existe una clara tendencia de aumento o disminución de la concentración de los componentes en una dirección definida. Por ejemplo, las concentraciones más altas de CO_2 (Figura 5.9) se ubican en los extremos este y oeste, siendo las muestras intermedias entre estos puntos las que tienen las menores concentraciones. Pareciera que la concentración de este componente disminuye hacia el este, pero en Lengua de Nieve, que es la muestra que se ubica más al este, vuelve a aumentar su concentración. Lo mismo ocurre con H_2S . El SO_2 en cambio, pareciera que disminuye hacia el oeste, pero, en la muestra de Casa Roja, que es la muestra que se ubica más hacia el oeste, vuelve a aumentar su concentración.

En la Figura 5.10 se observan las concentraciones de N_2 y Ar, donde se puede ver que las concentraciones de estos componentes tienen el mismo comportamiento que el SO_2 . Sin embargo, al comparar las razones de N_2/Ar se observa que alcanzan valores que no son muy distintos entre sí. Como se dijo en el capítulo anterior, muestran valores muy cercanos a la razón de N_2/Ar para el aire ($\text{N}_2/\text{Ar-aire}=84$), lo que indica una alta participación atmosférica en la composición gaseosa de estas emisiones.

La razón R ($^3\text{He}/^4\text{He}$) reportado por estudios anteriores (Dobson *et al*, 2013) para la zona de Nevados de Chillán es de $3R_a$ ($R_a=R_{\text{aire}}$) aproximadamente. Esto indica que existe un mayor aporte de helio desde la corteza que de una fuente primordial. Esto se relaciona con la lenta subida de los fluidos en este lugar, permitiendo un mayor tiempo de interacción con la roca circundante. El ascenso lento de los fluidos tiene directa relación con la débil actividad del volcán y la tectónica del lugar.

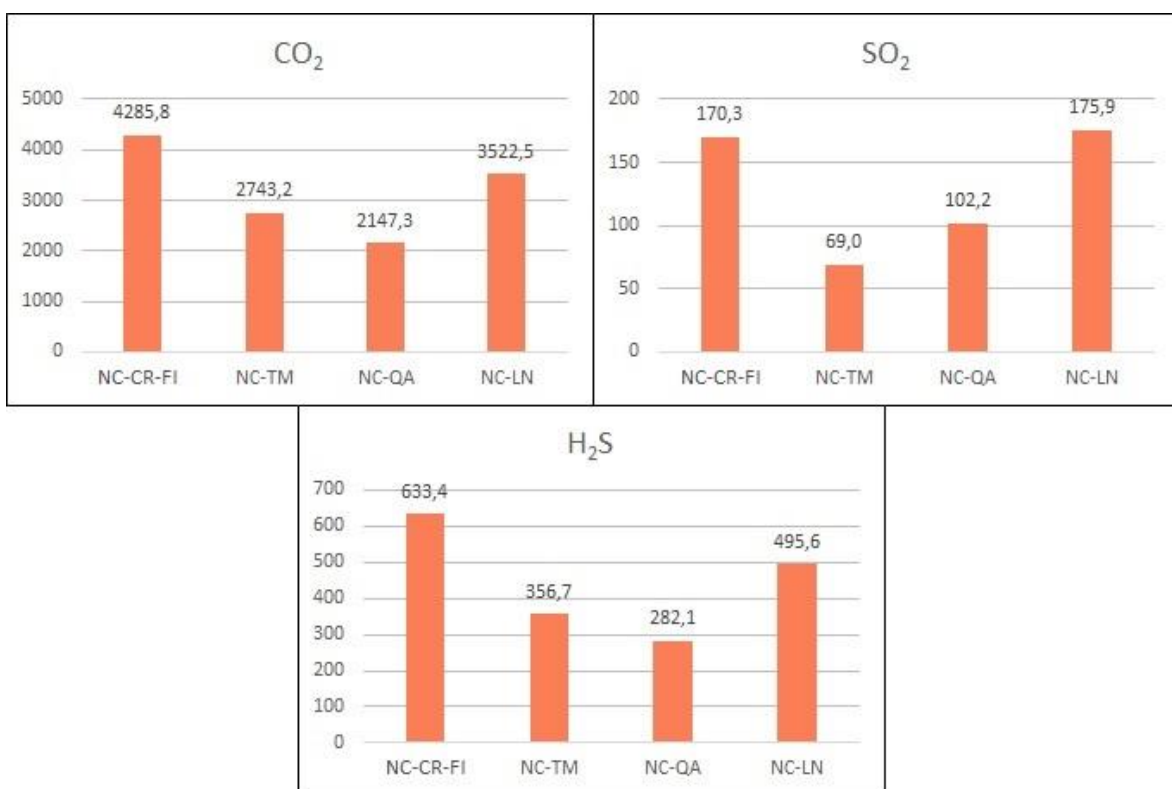


Figura 5. 9. Gráficos de concentraciones de emisiones gaseosas de Nevados de Chillán. Se consideraron tres de las especies más abundantes. De izquierda a derecha, las muestras están ordenadas de oeste a este, respectivamente.

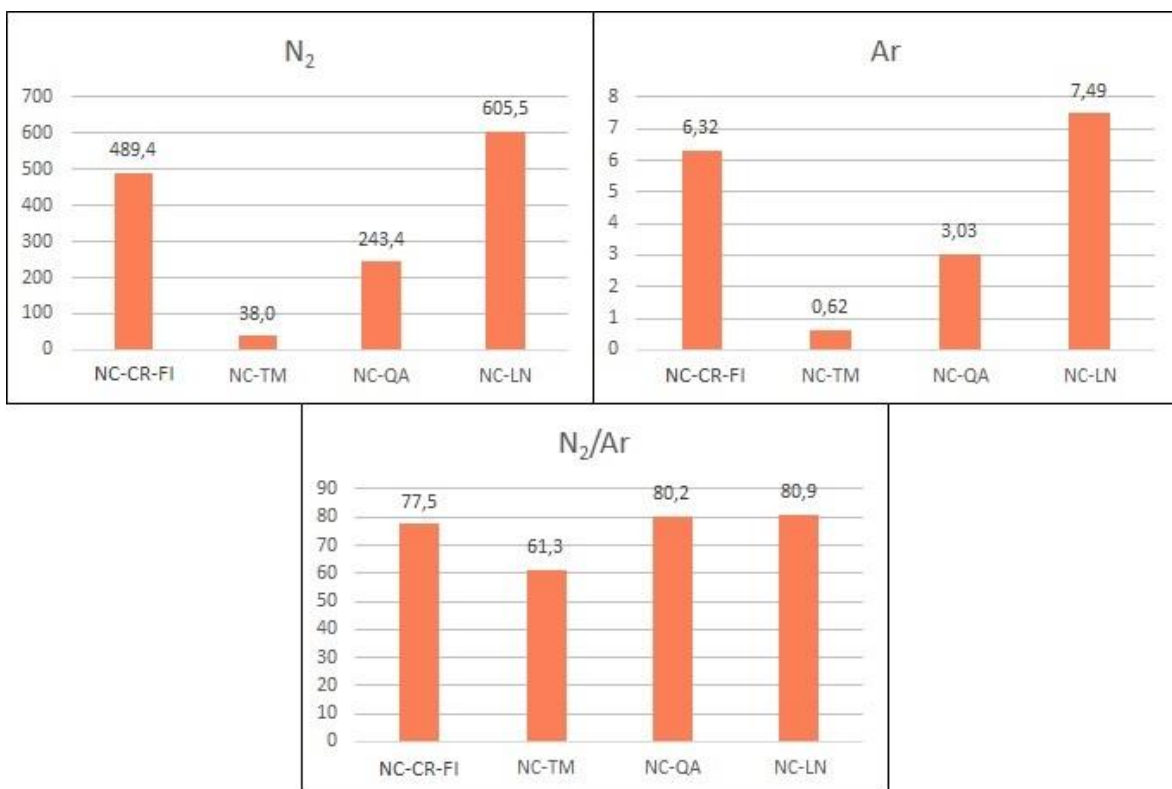


Figura 5. 10. Gráficos de concentraciones de N₂, Ar y razón de N₂/Ar para las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán. De izquierda a derecha, las muestras están ordenadas de oeste a este, respectivamente.

5.1.3 Modelo conceptual

Este modelo se basa en los resultados discutidos anteriormente. Se presentan dos modelos, uno para la zona de Las Termas (Perfil A-A') (Figura 5.12) y otro para la zona de Aguas Calientes (Perfil B-B') (Figura 5.13), ya que, debido a las diferencias vistas entre ellos, los procesos superficiales que ocurren en ellos no son los mismos. Las trazas de los perfiles se indican en la Figura 5.11. Ambos modelos deben considerar los siguientes aspectos, geológicos y geoquímicos:

- La fuente de calor se relaciona con el flujo de calor generado a partir de la actividad reciente del Volcán Nuevo.
- El origen de los fluidos geotermales en la zona se debe a la infiltración y circulación somera y profunda de aguas meteóricas.
- El contenido relativo de aniones, con bajo valores de cloro y altos de sulfato, indican que corresponden a aguas vapor-calentadas.
- La actividad más intensa se registra en la zona de Las Termas, donde se encuentran numerosas manifestaciones superficiales y altos grados de alteración (aguas de pH ácido). La química de aguas indica que esta es una zona de *upflow* y que existe interacción con gases de origen magmático, como H₂S.
- El sector de Aguas Calientes representa otra zona de *upflow* pero aquí ocurre dilución por parte de aguas superficiales las aguas tienen pH neutro. El reservorio se ubica a menor profundidad.
- Las zonas de recarga se ubican en los flancos de la estructura volcánica.
- Las temperaturas estimadas mediante los geotermómetros de sílice varían entre 180°-200°C para la zona de Las Termas. En Aguas Calientes se estiman temperaturas un poco menores (150°C).
- De los geotermómetros gaseosos se estima una temperatura entre 125°-175°C para el reservorio en la zona de Las Termas.
- No es posible determinar donde está ubicado el reservorio, posiblemente entre la Formación Cura-Mallín y Batolito Santa Gertrudis. Se requieren análisis más específicos para determinar esto.

En estos modelos no se detalla la geología estructural debido a que esta información no existe en detalle y sólo se cuenta con información de estructuras menores como fracturas, pero esta información no es de dominio público y no se puede exponer en este trabajo. Es posible que el ascenso de los fluidos termales este controlado por estructuras que sigan el patrón NW del Complejo Volcánico Nevados de Chillán y esta sea una razón para encontrar mayores manifestaciones en la zona de Las Termas que en Aguas Calientes. El proceso de transferencia de calor que origina las fuentes termales en superficie, es la absorción y condensación de vapor por parte de aguas subterráneas someras, dando como resultado aguas vapor-calentadas. El vapor, rico en CO₂ y H₂S, con bajo contenido de HCl, genera aguas sulfatadas ácidas, donde la interacción con agua superficial puede aumentar el pH. El vapor es el resultado de la ebullición de agua meteórica percolada que alcanzan zonas cercanas a actividad magmática, donde se produce transferencia de calor y masa, lo que produce su ascenso a la superficie. Existe un aporte de volátiles desde el sistema magmático, pero en algún punto del ascenso, se produce infiltración de aire al sistema provocando que las emisiones gaseosas de este sistema geotermal tengan una razón N₂/Ar parecida a la del aire.

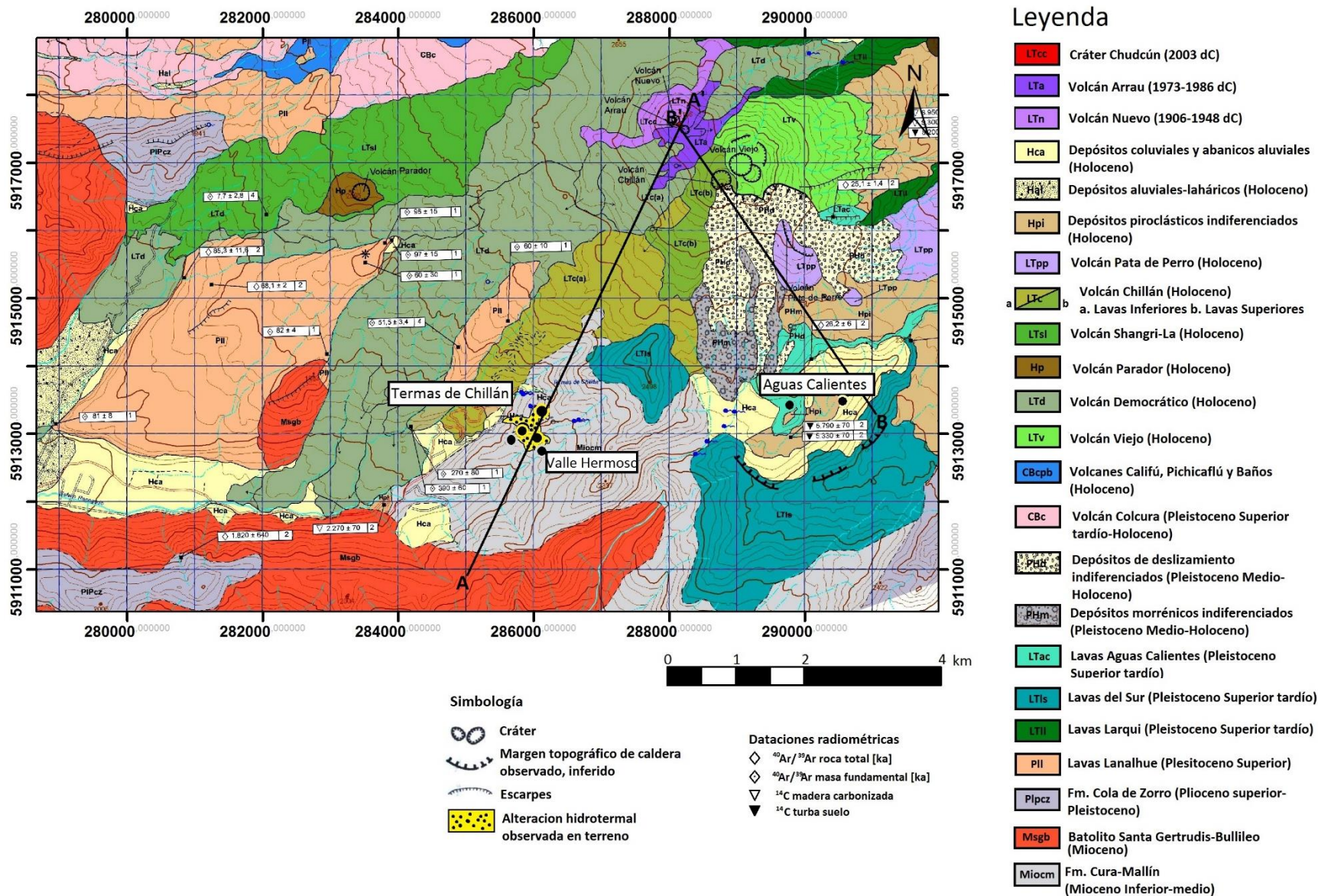


Figura 5. 11. Mapa geológico Nevados de Chillán. Se muestra la traza de los perfiles A-A' y B-B'.

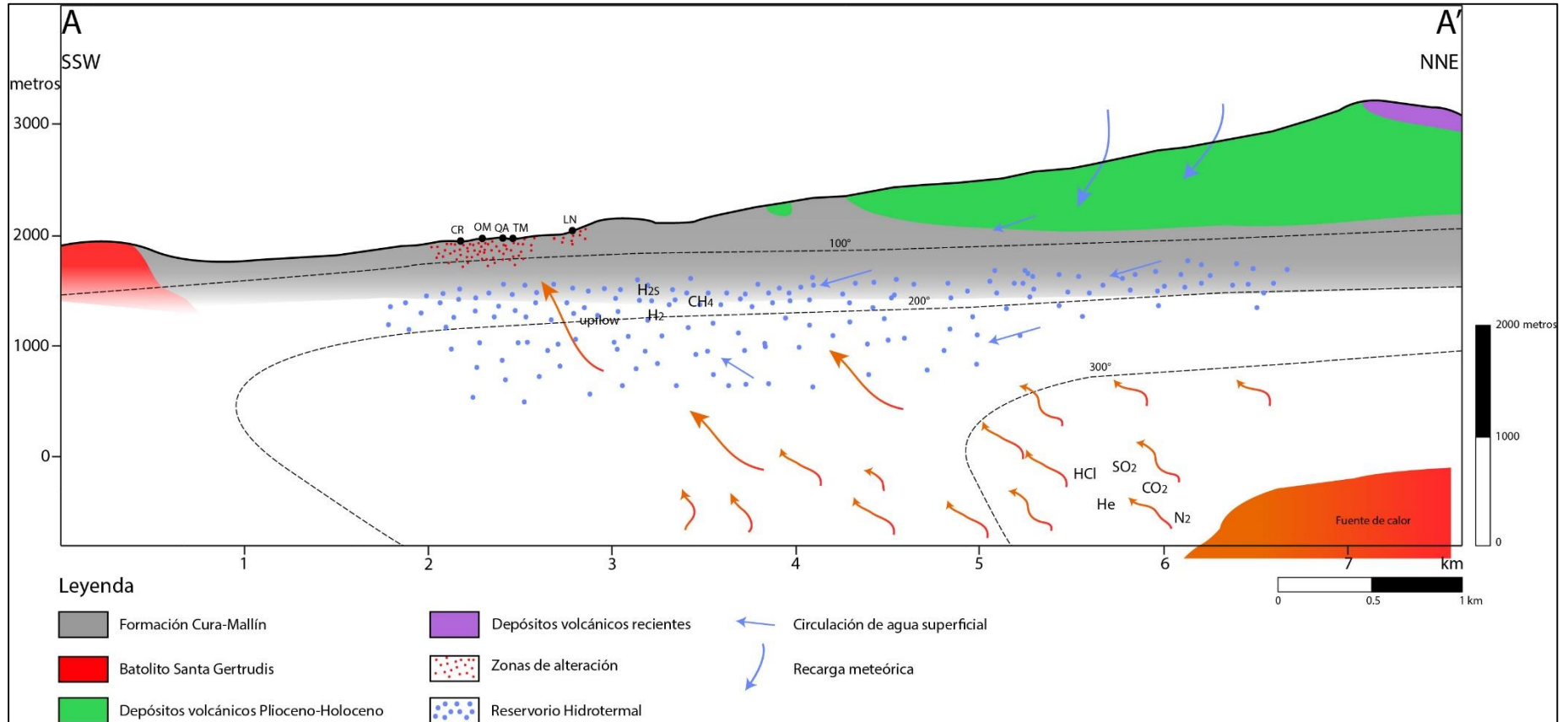


Figura 5. 12. Modelo conceptual sistema geotermal Nevados de Chillán (zona Las Termas de Chillán). (Traza de perfil A-A' se muestra en la Figura 5.11)

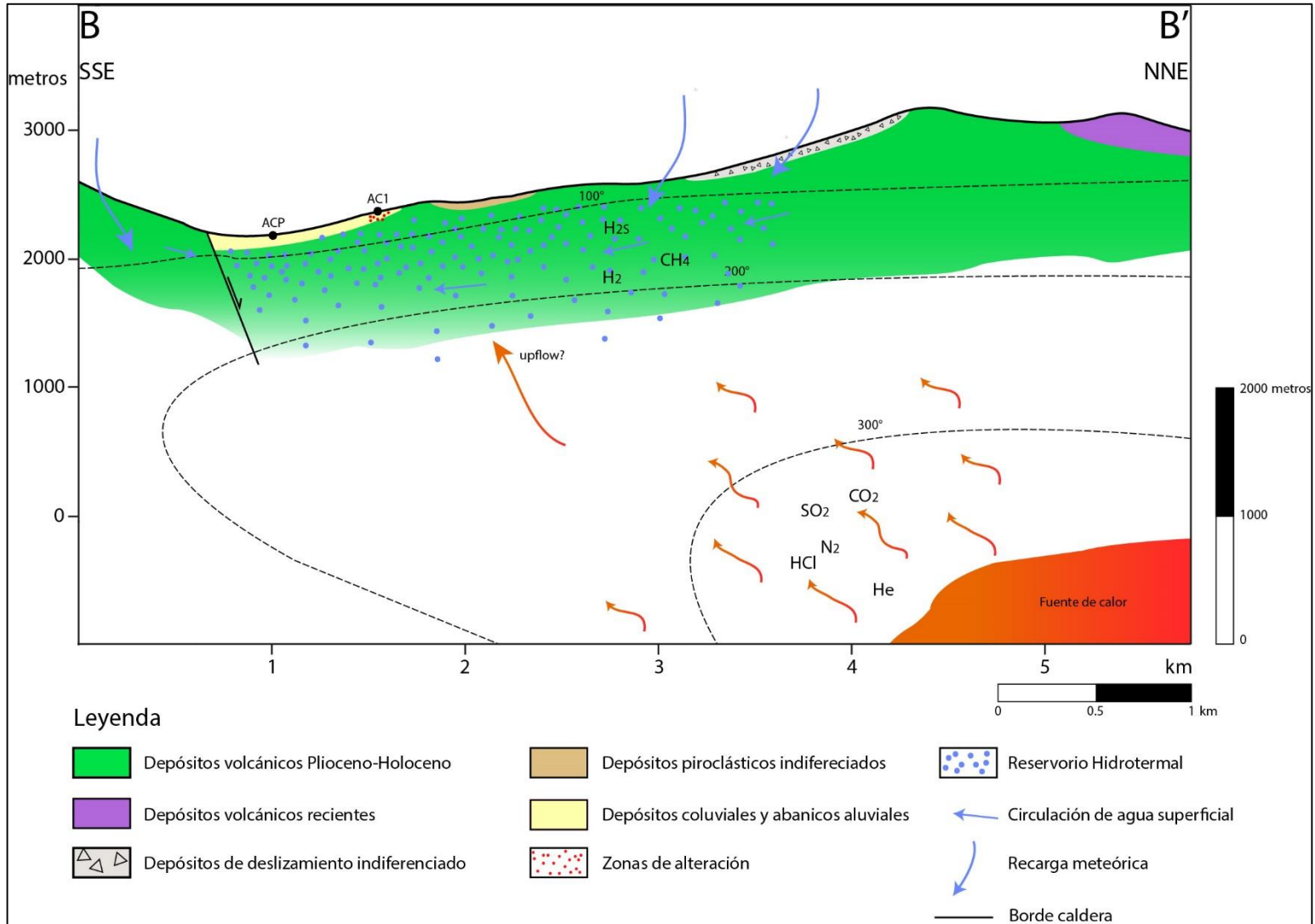


Figura 5. 13. Modelo conceptual sistema geotermal Nevados de Chillán (zona Aguas Calientes). (Traza de perfil B-B' se muestra en la Figura 5.11)

5.2 Copahue

5.2.1 Aguas

5.2.1.1 Origen de los fluidos

En la misma Figura 5.1, también se exponen las muestras correspondientes al sistema geotermal de Copahue, incluyendo datos de este estudio y de estudios anteriores (Agusto, 2011). Ambas muestras, correspondientes a Las Máquinas y Las Maquinitas, presentan un notorio enriquecimiento en isótopos de ^{18}O y D. Estas muestras fueron extraídas de zonas asociadas a fumarolas de alto flujo, aguas burbujeantes y pozos con barro, por lo que los procesos que participan en el enriquecimiento de isótopos pueden ser variados. Al igual que en Nevados de Chillán, el enriquecimiento de asocia a procesos de ebullición y evaporación, pero, estas muestras presentan un mayor enriquecimiento en isótopos de ^{18}O y D que las de Nevados de Chillán, por lo que además tendrían importancia los procesos de mezcla con aguas de otro origen, como aguas magmáticas. En la Figura 5.2 también se muestra el exceso de ^{18}O comparado con otros parámetros, para las muestras de Copahue. A grandes rasgos se observa que el exceso de ^{18}O disminuye con el aumento de la temperatura, altura y distancia al estratovolcán. Aunque estos son indicios claros para establecer una relación entre ellos, no es posible concluir una tendencia confiable para estos datos ya que sólo son dos muestras.

Los isótopos de ^{18}O y D, indican que el origen de los fluidos asociados al sistema geotermal proviene, principalmente, de la percolación y posterior calentamiento de aguas meteóricas, los que luego ascienden por diferencia de densidad. En este sistema, además, se tiene la participación de aguas de otro origen, de influencia magmática, como se observa en la Figura 5.1.

En la Figura 5.3, donde se muestran datos de estudios anteriores (Agusto, 2011) y datos de este estudio, se observa que las muestras de Copahue se mueven en el eje de $\text{SO}_4\text{-Cl}$, variando su composición desde aguas vapor calentadas, con alto contenido de sulfato, hasta aguas volcánicas o sulfato-cloruradas. Las primeras corresponden a manifestaciones termales, mientras que las aguas sulfato-cloruradas corresponden a aguas hidrológicas asociadas al volcanismo. La muestra de este estudio (cuadro relleno color azul) corresponde a una muestra tomada en la desembocadura del río Dulce en el Lago Caviahue. Agosto (2011) clasificó este río como agua neutra de composición intermedia. Este cambio puede deberse a la época del año en que se tomó la muestra (verano), siendo época de deshielo por lo que probablemente acarreó consigo material con mayor contenido de SO_4 y cloro, al estar en contacto directo con material volcánico del volcán Copahue.

5.2.1.2 Geotermometría

Sólo se hicieron análisis de geotermómetros de sílice para las muestras de Copahue, ya que los resultados de la composición química tienen un error asociado fuera del rango aceptable. En el capítulo anterior se explicó la razón de esto.

La Figura 5.4, que resume los resultados de geotermómetros utilizados en este estudio, muestra que:

- i) Todos los geotermómetros de sílice están por sobre la temperatura superficial.

- ii) Los resultados varían en un rango de 50° entre ellos.
- iii) Los resultados varían entre 100°-150°C para Las Máquinas y entre 160°-210°C para Las Maquinitas.

Todos los resultados podrían ser aplicables ya que están todos por sobre la temperatura medida en superficie. Sin embargo, se escoge el cuarzo como la fase que controla la solubilidad del sílice, y, dentro de esas opciones, se escoge el cuarzo con máxima pérdida de vapor, ya que ambos corresponden a manantiales hirvientes, cuyas temperaturas en superficie son cercanas a las de ebullición, por lo que podría existir alguna pérdida de vapor. Según esto, las temperaturas estimadas para el reservorio del sistema geotermal de Copahue varían entre 150°-200°C.

5.2.1.3 Distribución espacial de las aguas termales

En la Figura 4.2 es posible observar la ubicación de las muestras respecto del edificio volcánico. La mayoría de las muestras se ubican al este del volcán Copahue.

Dado que los datos de este estudio no tienen un balance iónico aceptable para trabajar con ellos, en esta sección se usan datos de Agosto (2011) para tener una idea de la distribución espacial que tienen las muestras de acuerdo a la concentración de ciertos componentes.

En la Figura 5.14 se muestran las concentraciones de SO₄ y Cl, además de la razón Cl/SO₄ para las muestras de agua de Copahue, ordenadas de este a oeste (izquierda a derecha, respectivamente). En ella es posible observar que la concentración de SO₄ disminuye hacia el este, a pesar de que la muestra de Las Maquinitas (COP-LMM) tiene un contenido de SO₄ un poco menor que la de Las Máquinas (COP-LM). Esta diferencia en los valores no es significativa ya que tienen valores de 21,3 y 25,6, respectivamente. La concentración de Cl no parece tener una tendencia definida, ya que los valores son muy pequeños y la diferencia entre ellos es mínima. Al comparar la razón de Cl/SO₄

5.2.2 Gases

5.2.2.1 Origen de los fluidos

Las temperaturas de muestreo para Copahue, indicadas en la Tabla 4.4, son cercanas a la de ebullición. Esto indicaría un fuerte control por parte de aguas subterráneas en las emisiones gaseosas de este lugar.

La Figura 5.7 muestra el diagrama ternario de N₂-He-Ar, que indica la participación de los distintos ambientes involucrados en la composición gaseosa. Las muestras de Copahue presentan aportes variados. Las muestras de los sectores de Las Maquinitas (COP-LMM-BG), La Cabañita (COP-CB) y Chancho-Co (COP-CC) se ubican en el campo de ambiente tipo arco, lo que es consistente con el ambiente tectónico definido para esta área, asociado a un límite de placas convergente. Aquí, el aporte de N₂ está dado por la descomposición termogénica de sedimentos subductados. En Anfiteatro (COP-AF) se observa un aporte de aguas de recarga meteórica. Este sector es una zona donde se acumula nieve y agua naturalmente, por lo que es esperable que las emisiones gaseosas tengan participación de este tipo de aguas. Además, se muestra un leve desplazamiento hacia el vértice de He, lo que indica cierta participación mantélica, aunque en menor medida. Las muestras de Las Máquinas (COP-LM-FI) y Pucón-Mahuida (COP-PM) se ubican cercanas al punto correspondiente al aire, pero un poco

desplazadas hacia el vértice de He. Esta ubicación evidencia cierto aporte atmosférico, pero el desplazamiento hacia el vértice de He sugiere que existe, además, aporte desde una fuente mantélica. Este grado de enriquecimiento se asocia a ambientes divergentes y/o extensionales, lo que concuerda con la tectónica del lugar, ya que se ubica en un ambiente extensivo.

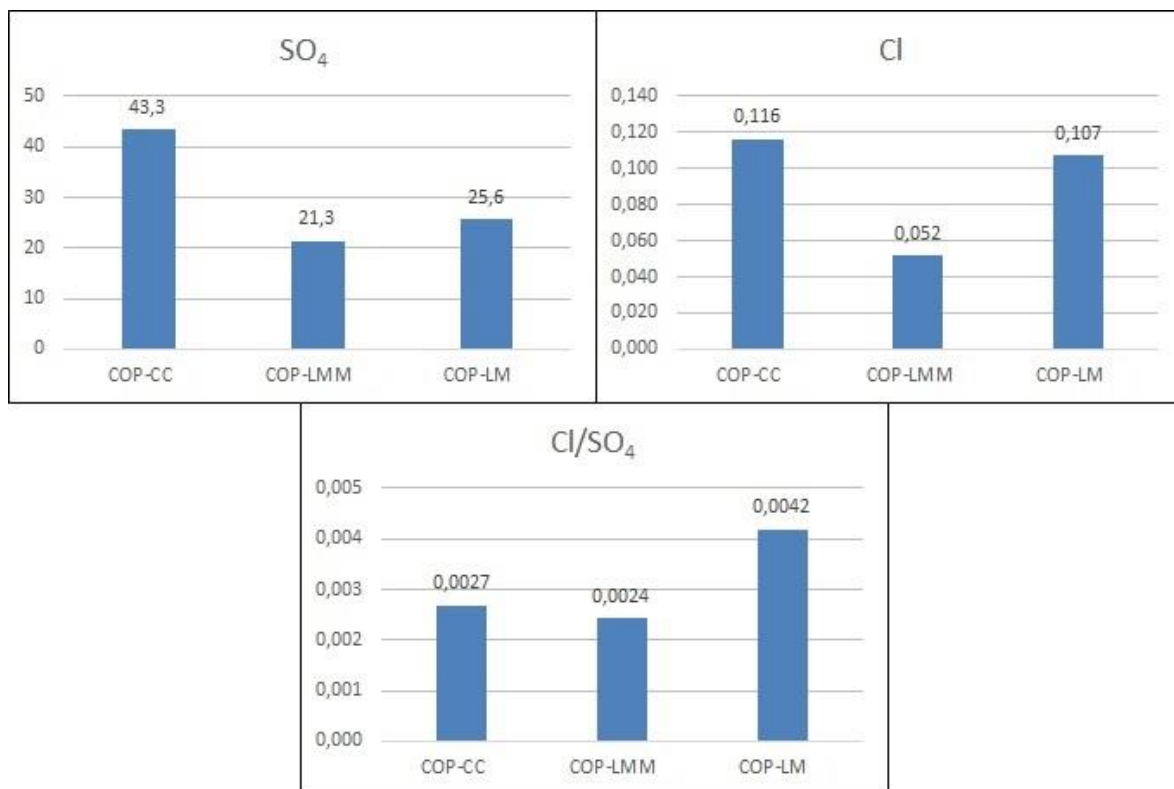


Figura 5. 14. Concentraciones de SO₄, Cl y razones entre ellas para algunas muestras de Copahue del estudio realizado por Agosto (2011).

En la Figura 5.8, que muestra la composición isotópica del gas condensable de las emisiones gaseosas de este estudio y de estudios anteriores (Agosto, 2011), se observa que la mayoría de las muestras tienen una composición isotópica similar a la GMWL, lo que indica que la recarga del reservorio hidrotermal que alimenta estas emisiones es principalmente meteórica. Sin embargo, se observan leves enriquecimientos y empobrecimientos en isótopos, lo que se manifiesta en desplazamientos hacia la izquierda y derecha de la GMWL, respectivamente. El desplazamiento hacia la derecha, se puede deber a la mezcla producida con aguas de origen magmático o aguas andesíticas producto de la interacción agua-roca. Este enriquecimiento es evidenciado por las muestras de las zonas de Las Máquinas (COP-LM-FI) y Las Maquinitas (COP-LMM-BG). El desplazamiento hacia la izquierda, respecto a la GMWL, se observa en la muestra de Anfiteatro (COP-AF). Esto sugiere que el vapor de agua en estas descargas, al igual que la muestra de Lengua de Nieve en Nevados de Chillán, es producido principalmente por ebullición de agua meteórica a poca profundidad. Anfiteatro, como se dijo anteriormente, es una zona donde se acumula agua y nieve naturalmente, por lo que la ebullición de esas aguas enmascaran la contribución de ¹⁸O desde la fuente hidrotermal.

5.2.2.2 Geotermometría

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de los geotermómetros gaseosos utilizados en forma individual. Las temperaturas obtenidas presentan diferencias evidentes, por lo que no es tan simple identificar un rango de temperaturas aceptable como estimación del equilibrio en profundidad. En general estos resultados tienen errores asociados ($\pm 20^{\circ}$ - 46°C) que sugieren que las muestras gaseosas no alcanzan el equilibrio en profundidad. La muestra de Chanco-co (COP-CC) presenta el menor error estándar ($\pm 7^{\circ}\text{C}$) por lo que se podría considerar que los resultados de la estimación de temperatura de esa muestra son los más confiables (254° - 288°C).

En la Figura 5.7 se ve que las emisiones gaseosas de Copahue no tienen un aporte atmosférico tan marcado, como en el caso de Nevados de Chillán, por lo que el Ar presente en ellas no proviene desde la atmósfera y, en este caso, sería aplicable el geotermómetro de $\log(\text{H}_2/\text{Ar})$ - $\log(\text{CO}_2/\text{Ar})$ (Figura 4.6). De la Figura 4.6 se desprende que la mayoría de las muestras se ubican en una situación intermedia entre líquido y vapor, sin alcanzar el equilibrio en una fase única. Las temperaturas indicadas para estas muestras varían entre 200 - 250°C . Las muestras de Pucón-Mahuida (COP-PM) y Chanco-co (COP-CC) no alcanzan el equilibrio, ubicándose por debajo del equilibrio en la fase líquida aunque muy cercana a éste. En ese caso, no es posible determinar una temperatura mediante este método, si no que se pueden obtener dos temperaturas utilizando los geoindicadores por separado, tal como se vió en la Tabla 4.6 del capítulo anterior. Para Pucón Mahuida (COP-PM) se obtiene una temperatura de 270°C mediante el geotermómetro de H_2/Ar y de 295°C mediante el geotermómetro de CO_2/Ar y, para la muestra de Chanco-co (COP-CC) se obtienen temperaturas de 254°C y 275°C , respectivamente.

Además se evaluaron otros sistemas, utilizando los componentes CH_4 - H_2O - CO_2 . En la Figura 4.7(a), donde el sistema es regido por el buffer DP (D'Amore y Panichi), se observa que la mayoría de las muestras de Copahue se sitúan sobre la línea de vapor, en el campo de vapor sobrecalentado, a una temperatura de 200°C aproximadamente. La muestra del sector de Anfiteatro es la excepción a lo anterior, ya que pareciera alcanzar el equilibrio en la fase líquida, a una temperatura de 240°C aproximadamente. En la Figura 4.7(b), donde el sistema es regido por el buffer FE (o GT de Giggenbach), se observa que la mayoría de las muestras de Copahue se ubican en una situación intermedia entre líquido y vapor a una temperatura variable entre 230°C y 270°C . Aquí la muestra de Anfiteatro queda fuera de la grilla, por debajo de la línea de líquido aunque cercana a ésta. Con lo anterior se puede decir que el buffer que mejor define las condiciones redox del sistema geotermal de Copahue es el buffer Fe de Giggenbach. Este último también controla el sistema H_2 -Ar- CO_2 .

Como se ve en la Figura 5.8 la recarga del sistema hidrotermal que alimenta las emisiones gaseosas es principalmente de origen meteórico, aunque tienen un componente magmático, por lo que el geotermómetro de CH_4 - H_2O - CO_2 no es del todo confiable, ya que el H_2O podría tener su origen en una fuente meteórica y no representaría las condiciones en profundidad. El sistema más confiable para representar las condiciones de equilibrio en profundidad del sistema geotermal de Copahue es el de H_2 -Ar- CO_2 .

5.2.2.3 Distribución espacial de las muestras

Las emisiones gaseosas muestreadas se ubican, la mayoría, hacia el NE del volcán Copahue, a excepción de Chanco-co y Pucón-Mahuida, que se ubican al norte y sur del volcán, respectivamente. (Figura 4.2). La distancia entre ellas varía entre 800 m y 7 km. La Figura 5.13 muestra las concentraciones de las especies más abundantes, ordenadas de oeste a este (izquierda a derecha, respectivamente). En ella no se observa una tendencia general de aumento o disminución en la abundancia de estas especies, pero es posible notar algunas cosas. Las concentraciones de H_2S , en general, no son altas, variando entre 28 y 346 ppm. En Anfiteatro

(COP-AF) existe una concentración muy alta en comparación al resto. El H_2S proviene de la reducción de SO_2 producida en el ambiente hidrotermal. Anfiteatro es una zona donde existe una importante participación del sistema hidrotermal en las descargas gaseosas, lo que provoca un mayor contenido de H_2S en comparación a las otras zonas muestreadas. Esto se relaciona con el contenido de SO_4 , donde el sector de Anfiteatro es uno de los que tiene menores concentraciones. Así mismo, la zona de La Cabañita (COP-CB), que es la zona que tiene menor concentración de H_2S , es la que tiene la mayor concentración de SO_2 . Las concentraciones de este componente no son grandes, variando de unidades a decenas de ppm. En la Cabañita también se encuentra la mayor concentración de CO_2 por lo que no hay duda que estos componentes tienen un origen principalmente magmático. Chanco-co (COP-CC) es la otra zona que tiene un valor alto de CO_2 . Sin embargo, debido a que su concentración de SO_2 es baja, se pone en duda que el CO_2 provenga directamente del magma y se tiene como posibilidad que sea producto de la interacción de agua con la roca circundante. Hay que recordar que Chanco-co se ubica en un valle, donde existe acumulación constante de agua, por lo que es probable que exista contaminación de las muestras con componentes provenientes de la roca.

El metano es el otro componente que tiene mayores concentraciones en las emisiones gaseosas de Copahue, pero no se observa una tendencia en aumento o disminución en su concentración de alguna dirección (Figura 5.15). La concentración más alta se encuentra en Las Máquinas. Esta zona tiene una alta presencia de material orgánico (plantas, aguas estancadas, etc) por lo que es esperable ese resultado.

La Figura 5.16 muestra las concentraciones de N_2 , Ar y la razón N_2/Ar . En ella se observa que no existe una clara tendencia en la abundancia de estos componentes, pero los valores de la razón N_2/Ar parecieran aumentar hacia el este, a excepción de Las Máquinas (COP-LM-FI), que es una de las zonas que tiene el menor valor. El valor más bajo para las concentraciones de N_2 , Ar y la razón N_2/Ar , es en la zona de Anfiteatro (COP-AF)(22), evidenciando aporte de aguas saturadas en aire ($N_2/Ar_{ASW}=34$), como ya se dijo anteriormente. El valor para la muestra de Las Maquinitas (COP-LMM-BG) es el más alto (1368)(Figura 5.14) siendo un valor típico de zonas de arco, donde existe un aporte dado por el proceso de subducción. En cambio, el valor de Las Máquinas (COP-LM-FI) es mucho menor (83), cercano al valor de N_2/Ar para el aire ($N_2/Ar_{aire}=84$). Esto puede asociarse a una contaminación por aire en la muestra, pero se descarta que sea contaminación durante el muestreo o su posterior manipulación, ya que los valores de O_2 para esta muestra son bajos (5 ppm). Esta contaminación se puede deber a un ingreso de aire a través del sistema hidrotermal o proveniente de la zona de subducción, junto con los sedimentos.

El valor de R ($^3He/^4He_{muestra}$), obtenido de estudios anteriores (Agosto, 2013), presenta variaciones dependiendo del sector, tal como lo muestra la Figura 5.17. Las razones de R presentan una clara tendencia de aumento hacia el este. Los valores de aproximadamente $5R_a$ ($R_a=R_{aire}$) para los sectores de Chanco-co y Anfiteatro evidencian que existe dilución del sistema hidrotermal por parte de aguas meteóricas en los fluidos provenientes del magma. Con esto, se confirma que en el sector de Anfiteatro pueda existir contaminación por la roca circundante debido al contacto agua-roca. Además, para el sector de Anfiteatro, esto es una prueba más de la participación que tienen las aguas meteóricas en este sector, presentando bajas concentraciones de SO_2 y CO_2 , que típicamente tienen origen magmático, y altas concentraciones de H_2S , producto de la reducción de SO_2 . Las zonas de Las Maquinitas y Las Máquinas, en cambio, presentan valores de R de aproximadamente $7R_a$. Esto indica que los fluidos provienen directamente de una fuente mantélica.

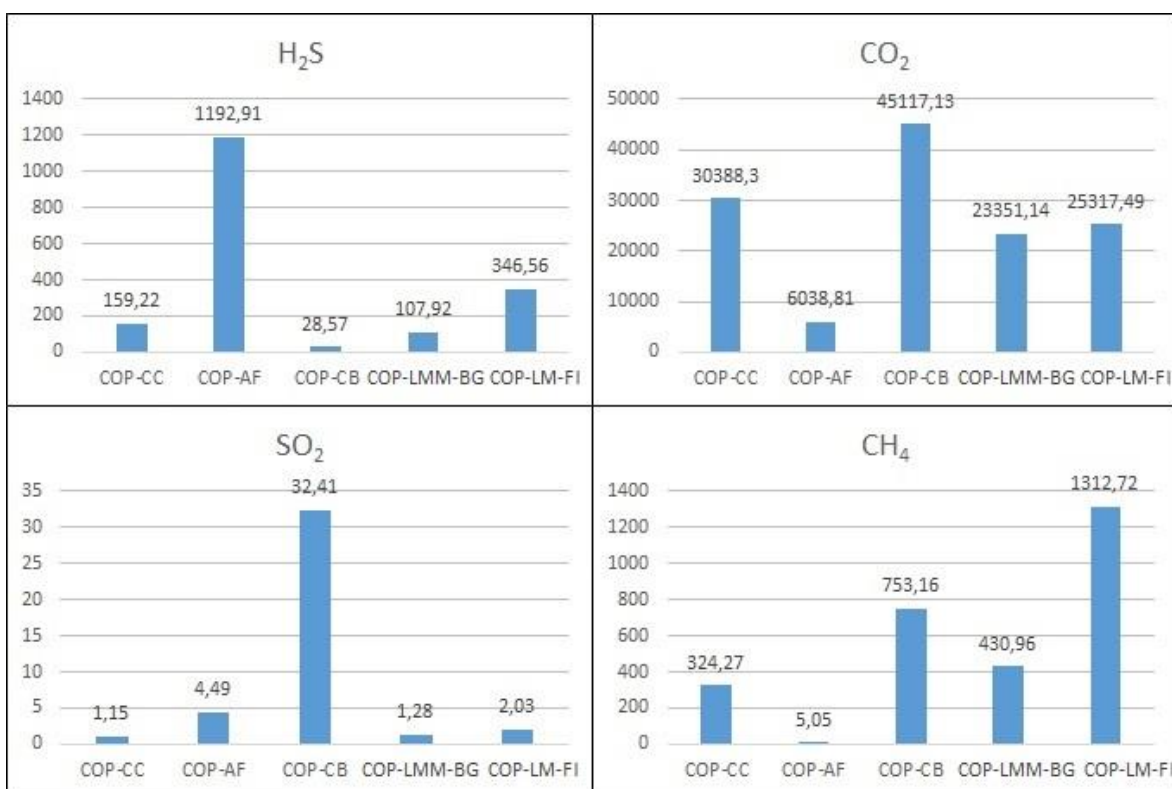


Figura 5. 15. Gráficos de concentraciones de emisiones gaseosas de Copahue. Se consideraron cuatro de las especies más abundantes. De izquierda a derecha, las muestras están ordenadas de oeste a este, respectivamente.

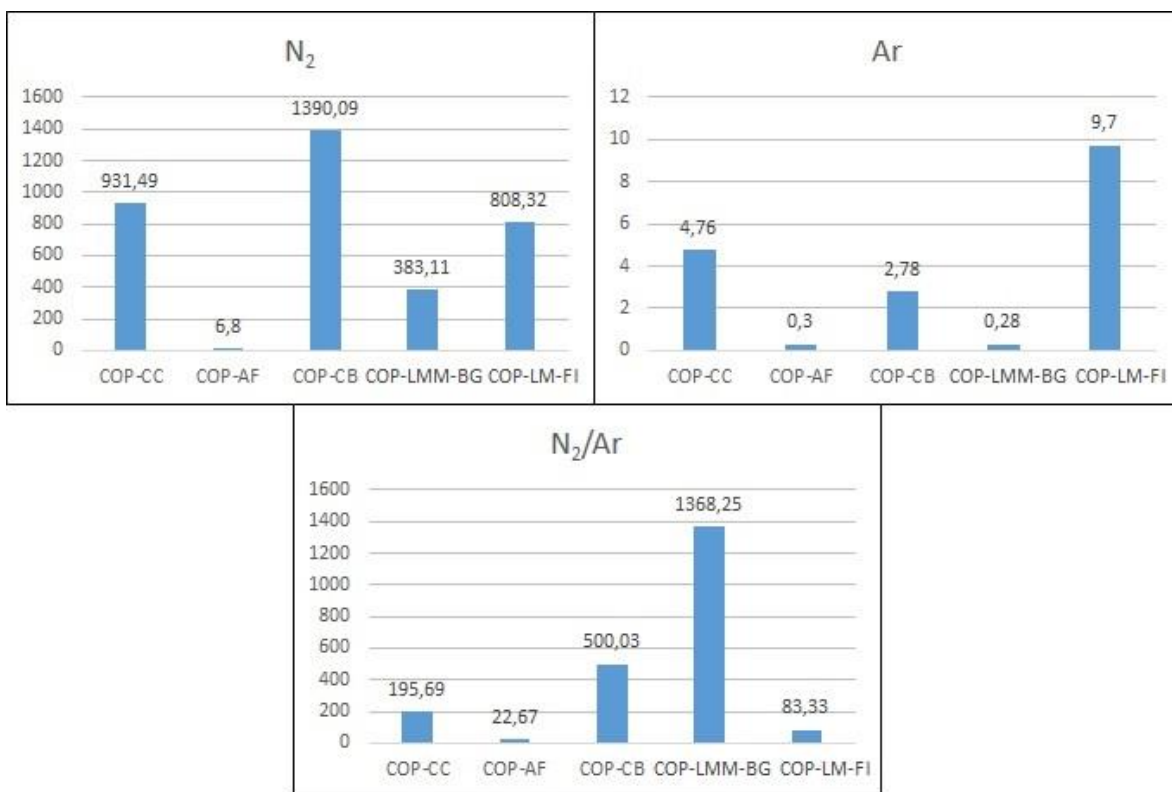


Figura 5. 16. Gráficos de concentraciones de N₂, Ar y razón de N₂/Ar para las emisiones gaseosas de Nevados de Chillán. De izquierda a derecha, las muestras están ordenadas de oeste a este, respectivamente.

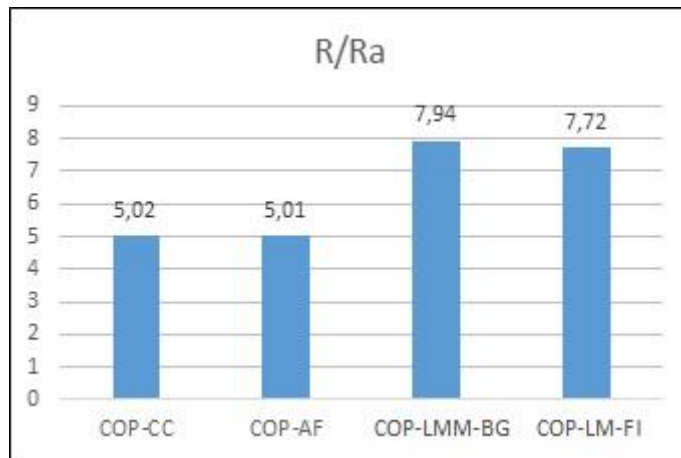


Figura 5. 17. Razones isotópicas de Helio. $R=^3\text{He}/^4\text{He}$ muestra, $R_a=^3\text{He}/^4\text{He}$ aire). Muestras en orden de oeste a este de izquierda a derecha, respectivamente.

5.2.3 Modelo conceptual

Este modelo se basa en los resultados discutidos anteriormente. Se presenta un modelo para esta zona (Figura 5.19) cuya traza se muestra en la Figura 5.18. Este modelo considera los siguientes aspectos:

- La fuente de calor se relaciona con el flujo de calor generado a partir de la actividad magmática del volcán Copahue, que se encuentran activo actualmente.
- El origen de los fluidos geotermales en la zona se debe a la infiltración y circulación somera y profunda de aguas meteóricas.
- Las descargas gaseosas son alimentadas por el reservorio hidrotermal que rodea al volcán.
- Las zonas de recarga se ubican en los flancos del edificio volcánico y en los bordes de la caldera del Agrio.
- El contenido relativo de aniones, con bajo valores de cloro y altos de sulfato, indican que corresponden a aguas vapor-calentadas sulfatadas ácidas.
- Se registra una actividad intensa hacia el NE del edificio volcánico, donde se encuentran la mayoría de las manifestaciones, donde se pueden encontrar fumarolas, aguas ácidas y amplias zonas de alteración. Esta zona corresponde a la zona de *upflow*.
- Se tiene una clara influencia magmática en estas emisiones.
- Las temperaturas estimadas mediante los geotermómetros de sílice varían entre 150°-200°C.
- De los geotermómetros gaseosos se estima una temperatura entre 200°-250°C para el reservorio en la zona de Las Termas.
- Existe un control espacial de las manifestaciones termales determinado por estructuras NE-SW asociadas al SFLO.
- Las estructuras presentes fueron extraídas del trabajo hecho por Melnick et al., 2006. Éstas consisten en una serie de fallas, normales e inversas, que tendrían un rol importante en el flujo de los fluidos termales. Debido a esto se tiene un alto flujo en estas zonas.

- Según este modelo el reservorio se localiza en la Formación Las Mellizas, que corresponde a intercalaciones de lavas basálticas a andesíticas.

El vapor, rico en CO_2 y H_2S , con bajo contenido de HCl , genera aguas sulfatadas ácidas. El vapor es el resultado de la ebullición de agua meteórica percolada que alcanzan zonas cercanas a la actividad magmática, donde se produce transferencia de calor y masa, lo que produce su ascenso a la superficie. Existe un aporte de volátiles desde el sistema magmático. De ellos los gases ácidos son reducidos, por interacción con el sistema hidrotermal, y forman especies como H_2 , H_2S , CO y CH_4 .

El proceso de transferencia de calor que origina las fuentes termales en superficie, es la absorción y condensación de vapor por parte de aguas subterráneas someras, dando como resultado aguas vapor-calentadas sulfatadas ácidas.

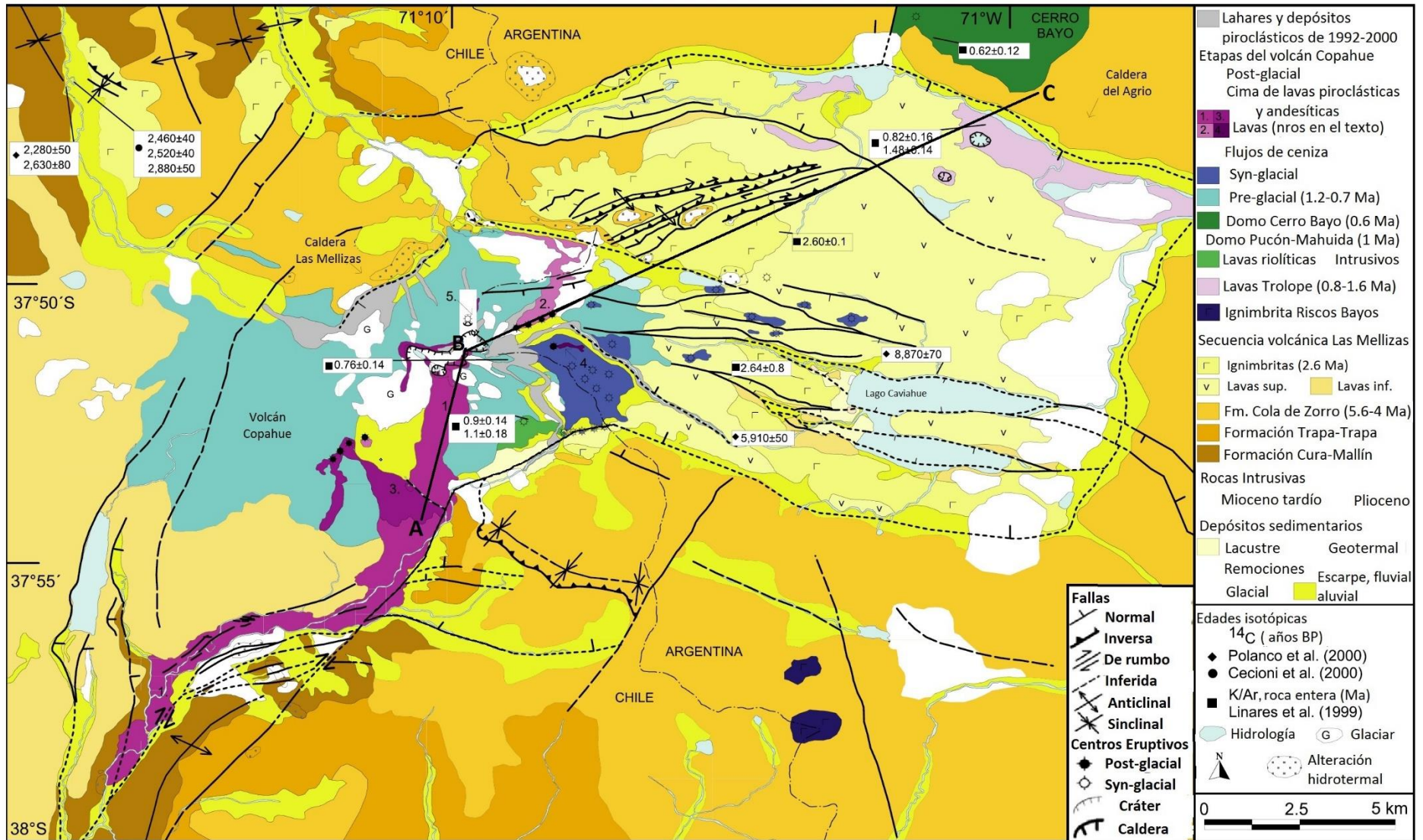


Figura 5. 18. Mapa Geológico Copahue. Se muestran las trazas de los perfiles A-B, B-C.

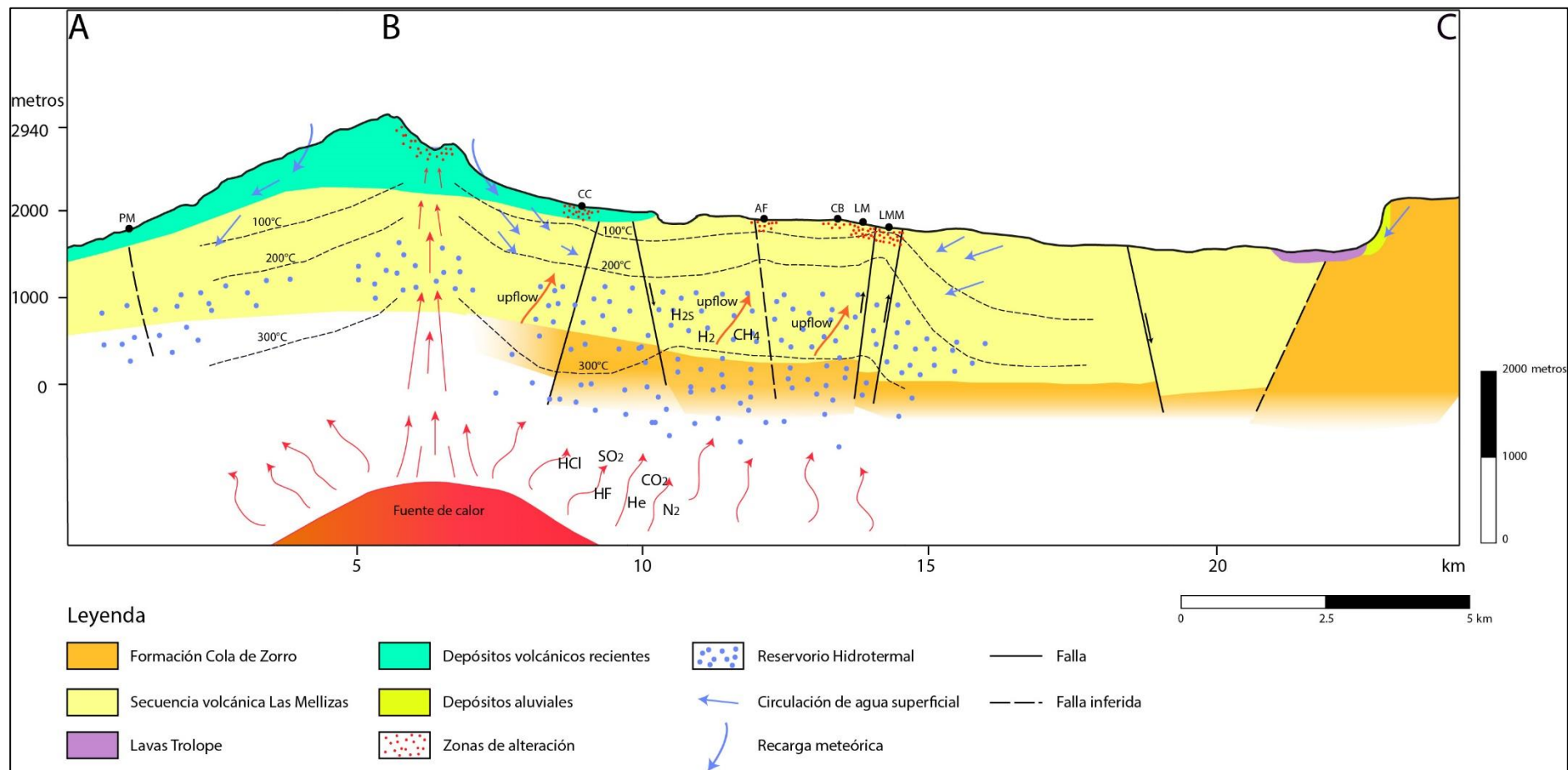


Figura 5. 19. . Modelo conceptual sistema geotermal Copahue. (Traza de perfiles A-B y B-C se muestran en la Figura 5.18)

5.3 Semejanzas y diferencias

Con la visto anteriormente es posible establecer similitudes y algunas diferencias entre los sistemas geotermales de Nevados de Chillán y Copahue.

Para empezar, se tiene que las temperaturas de muestreo para ambos sistemas son parecidas, estando la mayoría cercanas a la temperatura de ebullición, aunque en Nevados de Chillán hay algunos sectores con temperaturas más bajas. Esto último se asocia a las características del sector, produciéndose una mezcla con aguas superficiales (canal, nieve).

En relación al origen de los fluidos se tiene que en ambos sistemas geotérmicos los sistemas hidrotermales que alimentan a las manifestaciones termales, son recargados con aguas meteóricas que posteriormente son calentadas y luego ascienden por diferencia de densidad. Estas aguas tienen al sulfato como el componente de mayor concentración y su pH es ácido, aunque en Nevados de Chillán se encuentran aguas con pH neutro. En las zonas que tienen pH ácido es posible encontrar zonas de alteración hidrotermal. Dicha composición, sulfatada ácida, se obtiene de la interacción de los fluidos con el flujo de origen magmático que alimenta a los sistemas. Así, el flujo de origen magmático, rico en gases ácidos altamente solubles, se incorporaría a la fase líquida (vapor condensado en ascenso y aguas meteóricas). El bajo contenido de Cl en estas aguas puede deberse a la pérdida de este componente en el sistema hidrotermal profundo. El enriquecimiento de SO_4 se debe en gran parte al H_2S gaseoso que alcanza el ambiente somero superficial en estas zonas. Esto genera la oxidación de H_2S teniendo como resultado aguas ácidas (aumenta el contenido de H^+) y con mayor contenido de SO_4 .

Nevados de Chillán, además de tener aguas sulfatadas vapor calentadas, posee también aguas bicarbonatadas, como se observa en la Figura 5.3. Esto no se observa en las muestras de Copahue. La muestra de Copahue, que se ubica cercana al eje $\text{SO}_4\text{-Cl}$ en el diagrama de aniones mayores, corresponde a la muestra del Río Dulce, por lo que no representa al sistema geotermal de esta zona. El hecho de que las aguas de Nevados de Chillán presenten esta variación en su composición habla de que se trata de un sistema que es más diluido, más maduro y evolucionado, lo que tiene relación con la actividad del volcán y la hidrología del lugar. Nevados de Chillán cuenta con numerosos esteros y ríos, que diluyen los fluidos termales provocando que existan aguas más bicarbonatadas, y no registra actividad desde marzo del 2004 cuando hubo una explosión menor en el cráter Chudcún (Naranjo *et al.*, 2008). Copahue, en cambio, presentaría una marcada influencia volcánica.

Las grandes diferencias se observan al comparar la composición de las emisiones gaseosas. Las Muestras de Nevados de Chillán tienen una evidente contaminación por aire atribuida a la filtración de aire en niveles superficiales del sistema. En cambio, las muestras de Copahue muestran variaciones en su composición dependiendo de la zona. La mayoría tiene aportes desde los sedimentos subductados, mostrando composiciones que son típicas de las zonas de arco. Otras, muestran aportes de aguas subterráneas saturadas en aire y otras tienen contaminación por aire. Aquí, la contaminación por aire, además de la posibilidad de que provenga de la filtración de aire al sistema, es posible que provenga del aire transportado por los sedimentos provenientes de la subducción. Otra diferencia en la composición de las muestras gaseosas se observa al comparar la cantidad de CO_2 en las muestras. En Copahue se tienen concentraciones mucho mayores que en Nevados de Chillán (diferencias de hasta 40000 ppm). Este componente se considera proveniente directamente del magma, aunque puede haber casos en que existan aportes debido a la contaminación por roca circundante. Estas notorias diferencias también hablan de que en Copahue existe una marcada influencia magmática en las composiciones, lo que no se da en Nevados de Chillán.

Las temperaturas estimadas mediante los geotermómetros gaseosos también muestran diferencias. Para Nevados de Chillán se tienen temperaturas de 120-150°C, mientras que para Copahue se estiman temperaturas entre 200-250°C. Esto estaría relacionado con la profundidad del sistema y con la actividad de los volcanes. Existe la posibilidad de que el sistema geotermal de Nevados de Chillán no sea tan profundo como en Copahue, ya que existe infiltración de aire al sistema y se estiman temperaturas más bajas.

La diferencia en la actividad de los volcanes parece ser un factor para encontrar diferencias en la geoquímica de las emisiones geotermales. Nevados de Chillán presenta una actividad débil, teniendo una última leve actividad en marzo del 2004. Actualmente se encuentra en alerta verde según la red de vigilancia volcánica del Sernageomin (Servicio Nacional de Geología y Minería) lo que significa que está activo pero tiene un comportamiento estable. Copahue, en cambio, tiene alerta amarilla. Esto significa que se han visto cambios en la actividad volcánica, registrándose enjambres sísmicos y columna de humo emanando desde el cráter. Este volcán tuvo un último evento mayor en el 2000, y desde diciembre de 2012 se han registrado distintos eventos, llegando a decretarse alerta roja en algunas oportunidades. La actividad asociada a los volcanes puede ser un factor importante para encontrar diferencias en la geoquímica de las emisiones geotermales asociadas a estos centros volcánicos.

La razón de $^3\text{He}/^4\text{He}$ vista en puntos anteriores, es una buena guía para hablar sobre el origen de los fluidos. En Copahue existen diversos valores (5-7Ra), pero se tiene que los fluidos, en general, tienen un origen mantélico. En Nevados de Chillán los valores son más bajos, encontrándose valores de 3Ra, lo que es una indicación más de la débil actividad del volcán y el ascenso lento de los fluidos.

5.4 Estructuras

Los pocos estudios que existen sobre los sistemas geotérmicos activos que abordan la relación existente entre evolución química de los fluidos y la deformación, enfatizan la relevancia de la geometría y cinemática de fallas y fracturas (Sánchez *et al.*, 2013).

En Chile Central, la ubicación del volcanismo está controlada estructuralmente por fajas plegadas y corridas Cenozoicas que vergen hacia el este y son paralelas al margen. (Benavente, 2010). Hacia el sur, Sánchez *et al.* (2013), proponen que la interacción entre el volcanismo y la tectónica define la naturaleza y origen de los sistemas geotermales. Proponen que el rol de los sistemas de falla en la evolución de los fluidos geotermales ocurre a través del desarrollo de dominios magmáticos-tectónicos-geotermales, lo que define la fuente de calor. En ese sentido, definen dos sistemas que podrían estar reflejados a lo largo de la zona volcánica sur (ZVS) y que no son totalmente independientes el uno del otro, el SFLO (Sistema de falla de Liquiñe-Ofqui) y el SFLA (Sistema de fallas de larga vida oblicuas al arco). En el primero, las fallas y fracturas relacionadas a la zona de daño de la falla principal aumentan la permeabilidad vertical en el basamento cristalino, promoviendo el desarrollo de celdas convectivas de interacción calor-fluido-roca luego de la filtración de aguas meteóricas. Aquí no existe contribución magmática directa. En el segundo, es posible encontrar emisiones geotermales en flancos de volcanes formando alineamientos WNW. Esos sistemas se construyen sobre fallas que promueven el desarrollo de reservorios magmáticos corticales, los cuales son la fuente de calor y masa para los sistemas geotermales.

Los volcanes Nevados de Chillán y Copahue se ubican en un contexto regional similar, como es el arco volcánico producto de la subducción de la placa de Nazca bajo la Sudamericana, pero presentan diferencias locales en relación a la tectónica presente. Hay que recordar que esta zona corresponde a una zona de transición en términos morfo-tectónicos, donde al norte se encuentra el desarrollo de una faja plegada y corrida Plio-Cuaternaria y hacia el sur se encuentra una deformación Cuaternaria controlada por el Sistema de Falla de Liquiñe-Ofqui (SFLO) el cual es el principal rasgo estructural en la ZVS.

Nevados de Chillán se ubica en una zona compresional, donde la corteza alcanza un espesor máximo de 55 km. Copahue en cambio, se ubica en un sector donde existe un sistema transtensional y atenuación cortical presentando espesores de alrededor de 45 km. La dirección N40°W de Nevados de Chillán no es en principio favorable para el ascenso magmático (Nakamura, 1977), pero las estructuras heredadas podrían conformar zonas de debilidad y actuar como alimentadores del sistema. Esto, junto con el alto espesor cortical, provocaría un ascenso lento de fluidos, lo que a su vez se relaciona con la débil actividad del volcán. Al contrario, Copahue se encuentra en una zona favorable para el ascenso magmático. Tiene una orientación NE, asociada al fin del SFLO en esta zona, y presenta una serie de estructuras que siguen el lineamiento Callaqui-Copahue-Mandolegüe, lo que favorecería el flujo de fluidos y la actividad volcánica y magmática en el lugar.

El sistema geotermal de Nevados de Chillán podría ser relacionado al sistema SFLA, definido por Sánchez et al. (2013) se asocia a un complejo volcánico de orientación WNW y la geoquímica de sus aguas indican que existe interacción con fluidos de origen magmático, al ser aguas sulfatadas-ácidas en su mayoría. Aquí no existe un control estructural evidente, pero se observó que algunas manifestaciones mostraban una orientación de aproximadamente N80W, relativamente similar a la del volcán. Además, en algunos sectores donde aflora el basamento granodiorítico (Batolito Santa Gertrudis) camino a las Termas de Chillán, se observa un alto nivel de fracturas lo que aumentaría la permeabilidad secundaria de esta unidad permitiendo la circulación de fluidos en él.

En Copahue, las manifestaciones termales están alineadas espacialmente con el sistema regional de fallas. Esto es consistente con la idea del control de primer orden de la deformación frágil en el flujo de fluidos (Sibson 1996; Curewitz and Karson 1997; Cox 2010) Las redes de fallas y fracturas (fallas, fracturas extensionales y fracturas de rumbo extensionales) son conductos para el flujo de fluidos. Por otro lado, es evidente la influencia magmática en sus emisiones termales, por lo que esa sería la fuente de calor. Sin embargo, el sistema de fallas tiene un rol importante en la circulación de los fluidos y transferencia de calor.

Al contrastar los valores de $^3\text{He}/^4\text{He}$ para ambos sistemas, se pueden encontrar grandes diferencias. Para Nevados de Chillán se tiene un valor de 3Ra, que se considera bajo para una zona de arco. Esto estaría relacionado con el contexto descrito anteriormente, donde no habría condiciones que favorecen el ascenso rápido de material magmático. El mayor espesor cortical, junto con la casi nula existencia de estructuras que favorecen el ascenso de los fluidos, generan un mayor tiempo de residencia en la corteza, por ende, un menor valor en la razón $^3\text{He}/^4\text{He}$ ya que aumenta la concentración de ^4He .

En Copahue, como ya se dijo, se tienen distintos valores para $^3\text{He}/^4\text{He}$ dependiendo de la zona de muestreo. El contexto tectónico donde se ubica el volcán Copahue permitiría el ascenso de fluidos magmáticos generando altas razones de $^3\text{He}/^4\text{He}$ (5-7Ra). Particularmente, las zonas de Las Máquinas y las Maquinitas son las que presentan los valores más altos. Estas zonas son

las más distales al volcán y se emplazan en lugares donde existen fallas normales de orientación NE que facilitarían el ascenso de fluidos y actuarían como una barrera lateral impidiendo que los fluidos migren hacia el este. Las zonas de Chanco-co y Anfiteatro, que son las zonas donde se encuentran los menores valores (5Ra) están altamente influenciadas por el sistema hidrotermal. Ambos lugares, debido a su forma, son zonas donde el agua se puede acumular. Chanco-co se ubica en un valle y Anfiteatro (su nombre describe su forma) es una zona natural de acumulación de agua y nieve.

Dobson et al., 2013 establece diferencias en las razones isotópicas de He en relación al espesor cortical. La Figura 5.20 muestra la variación del espesor cortical bajo la cordillera de los Andes en relación a la latitud sur. Aquí se puede observar lo que se ha dicho anteriormente, que existe una atenuación cortical entre los 36° y 39°S, que es donde se encuentran los volcanes Nevados de Chillán y Copahue. Dobson et al., 2013, dice que las razones isotópicas de Helio son más bajas en lugares con un espesor cortical más alto y más altas en lugares con espesores corticales más bajos. Sin embargo, establece que cualquier efecto relacionado al espesor cortical parece ser secundario respecto a la determinación de la magnitud de la componente mantélica de He.

Con todo lo anterior se puede decir que tanto el espesor cortical como la presencia o no de estructuras en estas zonas podrían incidir en la composición de las emisiones geotermales, pero no sería un factor determinante. Para establecer un resultado más acabado se requieren estudios más profundos en el tema.

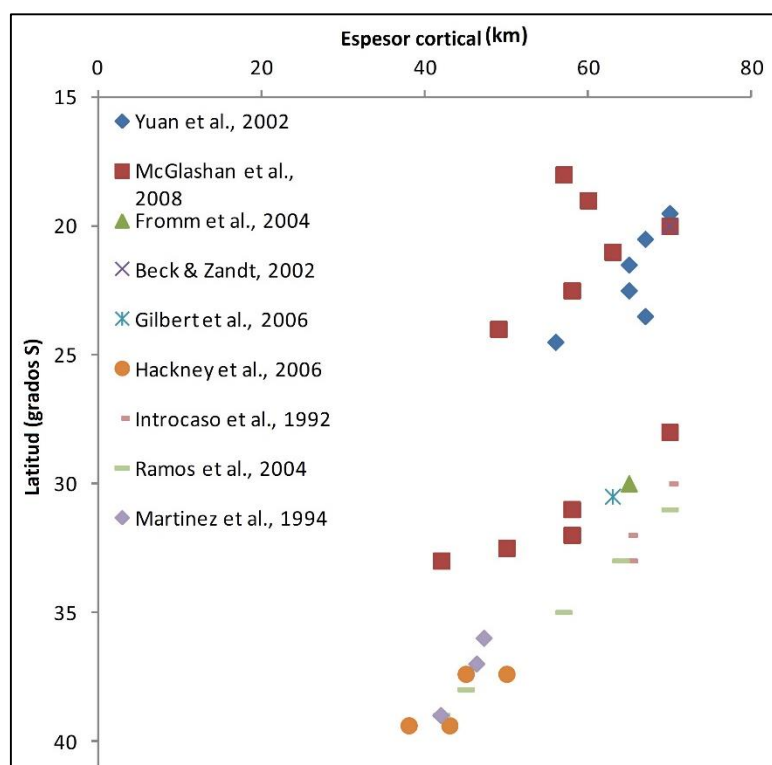


Figura 5. 20. Estimación del espesor cortical bajo la cordillera de los Andes chilena basado en modelos gravimétricos y sísmicos. (modificado de Dobson *et al.*, 2013).

6. Conclusiones

En la zona de transición morfotectónica definida para la zona comprendida entre los 36°-39°S es posible encontrar una serie de edificios volcánicos, entre ellos Nevados de Chillán y Copahue, que han desarrollado sistemas geotermales asociados a la actividad volcánica. Sin embargo, al igual que existe una diferencia entre las condiciones tectónicas, también existe una diferencia entre las características geoquímicas de los sistemas geotermales, hacia el norte (Nevados de Chillán) y sur de esta zona (Copahue).

Las fuentes termales de ambos volcanes corresponden a aguas sulfatadas calentadas por vapor, donde el origen de estas aguas es esencialmente meteórico, con algunas excepciones que involucran mezcla con aguas andesíticas.

6.1 Nevados de Chillán

Las fuentes termales encontradas en este sistema se ubican, la mayoría, hacia el SW del edificio volcánico, en el sector denominado Las Termas. Hacia el SE, en el sector de Aguas Calientes, también se encuentran emisiones termales pero en menor cantidad.

Las manifestaciones termales encontradas en este sistema corresponden a aguas sulfatadas calentadas por vapor, junto con emisiones gaseosas de tipo fumarola y pozos burbujeantes. El origen de las aguas termales es esencialmente meteórico, donde la interacción con gases de origen volcánico y la roca circundante hacen que se obtengan aguas sulfatadas ácidas, en la zona de Las Termas. El pH ácido se debe a la interacción de H₂S, de origen magmático, con aguas meteóricas ricas en O₂ disuelto, provocando altos contenidos de SO₄⁻² y liberación de H⁺, lo que disminuye el pH de estos fluidos. En el sector de Aguas Calientes, además de lo descrito para la zona de Las Termas, ocurre mezcla con aguas superficiales, lo que se traduce en un aumento del pH. También se tiene una mayor interacción con la roca circundante, haciendo que estas aguas tengan mayor contenido de sodio en comparación con las aguas sulfatadas ácidas encontradas en el sector de Las Termas. La temperatura superficial de estas manifestaciones varían entre 63°-94°C, siendo mayores las temperaturas de la zona de Las Termas. De los geotermómetros de sílice se obtiene que las temperaturas estimadas para las muestras del sector de Las Termas varía entre 160°-200°C y, para Aguas Calientes, entre 144°C-150°C. Esta última no es del todo confiable, ya que en este sector las aguas termales se mezclan con aguas superficiales, provocando una subestimación en la estimación de la temperatura.

Las emisiones gaseosas en este sistema hidrotermal constan de fumarolas y aguas burbujeantes (*bubbling pools*) en la zona de Las Termas. De la literatura (Naranjo *et al.*, 2008) se sabe que también existen manifestaciones gaseosas en el sector de Aguas Calientes, pero no fue posible acceder a ellas. Las temperaturas de muestreo varían entre 93°-94°C, cercanas a la temperatura de ebullición. Su componente principal es el H₂O, lo que habla de una alta influencia por parte de aguas subterráneas en las emisiones gaseosas. La abundancia relativa de las especies ácidas de la fase gaseosa (CO₂, H₂S y HCl) indica que existe una fuente magmática somera que alimenta a estas zonas. Los altos contenidos de H₂S, en relación a los de SO₂, es otro indicador de un dominio hidrotermal en todas las áreas. Esto señalaría las condiciones reductoras que controlan el ambiente subsuperficial en estas áreas, que transforman parte de la especie oxidada SO₂ de origen magmático, a la especie reducida H₂S, típica de ambientes hidrotermales.

Las relaciones de N_2/Ar indican que existe un importante aporte atmosférico para las muestras de Nevados de Chillán. Esto se relaciona con la profundidad del sistema y sus posibles filtraciones de aire y no tienen relación con la toma de la muestra o la manipulación posterior.

Las temperaturas calculadas, a partir de geotermómetros gaseosos ($H_2-Ar-CO_2$), indican una temperatura de $120^\circ C$ para Nevados de Chillán. Pero, como se dijo que existe un importante aporte atmosférico a la composición de estas emisiones gaseosas, se tiene que el Ar presente deriva mayoritariamente de la atmósfera y no de la fuente magmática, por lo que esta temperatura no sería completamente confiable.

Con todo lo anterior, es posible pensar que Las Termas y Aguas Calientes se trata de dos sistemas distintos y sin ninguna conexión el uno del otro, donde la fuente de calor sería distinta o, simplemente, los procesos superficiales que afectan a estas dos zonas son distintos, provocando las diferencias vistas. Con los datos obtenidos es más factible pensar en una diferencia a nivel superficial, pero, para un resultado más confiable, se necesitan analizar más datos y otras variables, como análisis gravimétricos, magnetotélúricos, etc, para así encontrar diferencias a nivel superficial y también en profundidad.

Por lo tanto, la química de aguas y gases de Nevados de Chillán serían consecuencia de procesos superficiales y no reflejan las condiciones de un reservorio profundo.

6.2 Copahue

Las fuentes termales presentes en el sistema geotermal de Copahue consisten en aguas sulfatadas ácidas, fumarolas y pozos burbujeantes. Estas emisiones se ubican preferentemente hacia el NE del edificio volcánico, siguiendo una dirección NE, similar al lineamiento Callaqui-Copahue-Mandolegüe. La excepción a esto son los sectores de Chanco-co y Pucón-Mahuida, que se ubican hacia el norte y sur del edificio volcánico, respectivamente.

Las temperaturas en superficie de las aguas termales de Copahue varían entre $88^\circ-93^\circ C$ y tienen pH ácido. De la literatura (Agusto, 2011) se tiene que estas aguas corresponden a aguas vapor calentadas sulfatadas ácidas, producto de la interacción de aguas superficiales con gases de H_2S , produciendo altas concentraciones de SO_4 y un pH ácido. De ese mismo estudio se puede extraer que estas aguas se encuentran particularmente enriquecidas en Na, K y Ca, producto de la interacción de estas aguas con la roca circundante (andesitas y andesitas-basálticas de composición calcoalcalina). Mediante el geotermómetro de sílice se estiman temperaturas entre $150^\circ-190^\circ C$ para el equilibrio en profundidad.

Las manifestaciones gaseosas asociadas a este sistema geotermal se concentran, en su mayoría, en la caldera del Agrio. Las temperaturas de muestreo varían entre $45^\circ C$ y $93^\circ C$, estando la mayoría entre $93^\circ-94^\circ C$, cercanas a la temperatura de ebullición. En la zona de Las Maquinitas se encuentra una fumarola cuya temperatura alcanza los $132^\circ C$, lo que sería el caso de un vapor sobrecalentado. La temperatura de $45^\circ C$ se puede explicar por la posición de esta muestra respecto del edificio volcánico, ubicándose al sur de éste. Esto no sería favorable para un flujo de calor adecuado, ya que la mayoría de las manifestaciones termales y zonas de alteración se ubican hacia el N o NE del volcán, lo que indicaría un flujo de calor y masa hacia este lugar y no hacia el sur. Esto estaría favorecido por la presencia de fallas en este lugar, lo que aumentaría la permeabilidad de la roca dirigiendo el flujo hacia este lugar. En general, las temperaturas medidas señalan el fuerte control por parte de aguas subterráneas en las emisiones gaseosas. El componente más abundante de estas emisiones es el H_2O . La abundancia de las especies ácidas de la fase gaseosa (CO_2 , H_2S y HCl) indica que, además de una fuente

magmática somera que alimenta a estas zonas, también está presente una componente hidrotermal, sobre todo en las manifestaciones de Pucón-Mahuida y Las Maquinitas, en Copahue. Los altos contenidos de H₂S, en relación a los de SO₂, es otro indicador de un dominio hidrotermal en todas las áreas.

Las relaciones de N₂/Ar indican que las muestras de Copahue presentan relaciones variadas, siendo las de las zonas de Las Maquinitas, La Cabañita y Chancho-co, las zonas que presentan relaciones típicas de zonas relacionadas a arco, donde el aporte de N₂ se relaciona a los sedimentos que participan en el proceso de subducción. La muestra de Anfiteatro presenta razones cercanas a las de las aguas saturadas en aire, por lo que tiene un aporte meteórico, producto de la interacción con aguas infiltradas en esta zona. Las muestras de Pucón-Mahuida y Las Maquinitas también tienen un aporte atmosférico, ya que tienen relaciones de N₂/Ar cercanas a las del aire, pero además tienen un aporte mantélico que se manifiesta como un leve enriquecimiento en He. Pero, en general, se tiene un aporte importante desde la fuente magmática a la composición de estas emisiones.

Las temperaturas calculadas, a partir de geotermómetros gaseosos, indican temperaturas sobre los 200°C para la zona de Copahue. El espesor cortical a la latitud donde se ubica el volcán Copahue (~38°S) la corteza tienen un espesor de 45 km, además existe un ambiente extensivo en esta zona, dominado por la sección norte del SFLO, que permitiría un desarrollo de magmatismo y volcanismo activo, teniendo una fuente de calor constante y más cercana. Las fallas de orientación NE (en Las Maquinitas y Anfiteatro) y ESE (en Chancho-Co y Las Máquinas) que controlan las depresiones y permeabilidad secundaria de las áreas geotermales, facilitarían el ascenso y ebullición de los fluidos provenientes del reservorio. Caso contrario se presenta en Nevados de Chillán, donde existe un ambiente más bien compresivo y las estructuras heredadas presentes favorecen la circulación de fluidos.

La geoquímica de aguas y gases en este sector sería reflejo de condiciones profundas del reservorio, además de reflejar ciertos procesos superficiales (mezcla de aguas, ebullición, etc) en algunas zonas.

Ambos sistemas geotermales tienen aguas termales sulfatadas vapor calentadas, pero difieren en el pH en algunas zonas, lo que se explica, en parte, por la mezcla con aguas meteóricas que se produce en este lugar. La mayor diferencia se encuentra al comparar las emisiones gaseosas de estos lugares. En Copahue se encuentra un importante aporte desde una fuente magmática activa, mientras que en Nevados de Chillán, reflejan los procesos superficiales más que profundos. Esta diferencia podría estar controlada por las condiciones tectónicas presentes. En Nevados de Chillán se tiene una corteza relativamente gruesa (55 km) y un sistema compresivo, mientras que en Copahue se tiene una atenuación cortical (45 km) y un sistema extensivo. Lo anterior provoca distintas orientaciones de los sistemas volcánicos (NNE, para Copahue; NNW para Nevados de Chillán), y ambientes estructurales distintos. Copahue está controlado por el SFLO, que en su parte norte gira hacia el NE, provocando una estructura de *horsetail* (zona de daño) y condiciones extensionales. En Nevados de Chillán, en cambio, existe otra configuración. Se ubica al sur de una zona donde existe una serie de Fajas Plegadas y Corridas, en un ambiente compresivo, generando un engrosamiento cortical.

6.3 Recomendaciones

En los próximos estudios que se realicen en la zona se recomienda:

- Remuestrear las fuentes termales para entender los cambios en la composición química debido a procesos geológicos, como actividad volcánica en el volcán Copahue.
- Hacer análisis de depósitos minerales en las zonas de alteración asociadas a las manifestaciones termales, para establecer equilibrios minerales, condiciones oxido.reducción, etc.
- Realizar estudios geofísicos como gravimetría, sísmica y magneto-telúrica en las zonas donde podrían estar los eventuales reservorios, para tener mayores y mejores evidencias de la existencia de estos.
- Incorporar datos isotópicos (^3He , ^4He etc) y de hidrocarburos para las emisiones gaseosas, con el fin de establecer con mayores evidencias el origen de estas emisiones y tener una mejor estimación de la temperatura de los reservorios.
- Medir parámetros geotécnicos en las rocas del sistema hidrotermal para estimar condiciones de deformación y éstés que provocan diferencias en permeabilidades y direcciones de flujo de los fluidos.
- Realizar un estudio estructural en detalle para determinar la relación con la permeabilidad, recarga del sistema, zonas del alteración, flujo de fluidos, entre otras cosas.
- Realizar análisis hidrológico completo para estas zonas, para identificar de una manera más exacta las zonas de recarga del sistema.
- Estimar tiempos de residencia de aguas termales a partir de contenido de tritio (^3H), que es comúnmente usado para aguas subterráneas. De esta manera se puede tener un acercamiento a la dinámica del sistema geotermal.

7. Bibliografía

Agusto, M., 2011. Estudio geoquímico de los fluidos volcánicos e hidrotermales del Complejo Volcánico Copahue – Caviahue y su aplicación para tareas de seguimiento. Tesis presentada para optar por el título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires.

Arnórsson S. 1987. Gas chemistry of the Krísvík geothermal field, Iceland, with special reference to evaluation of steam condensation in upflow zones. *Jökull*, Vol. 37, 32 – 47.

Arnórsson, S. and A. Andrésdóttir (1995). "Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(20): 4125-4146.

Arnórsson, S. 2000. Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use. Vienna: International Atomic Energy Agency. ISBN 92 0 101600 X. *Geol. Mag.* 139, 2002." *Geological Magazine* 139(5): 598-.

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

Barbier, E. 2002. Geothermal energy technology and current status: an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 2002, 3-65.

Benavente, O. 2010. Actividad hidrotermal asociada a los complejos volcánicos Planchón-Peteroa y Descabezado Grande-Quizapu- Cerro Azul, 36°S y 37°S, Zona volcánica sur, Chile. Memoria para optar al título de Geólogo. Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. 206 p.

Benavente, O., Gutiérrez, F. 2011. Magmatic-hydrothermal systems associated to Planchón-Peteroa and Descabezado Grande-Quizapu-Cerro Azul Volcanic Complexes. Conference Paper. 11 SGA Biennial Meeting, Antofagasta, Chile.

Benavente, O., Gutiérrez, F., Aguilera, F., Reich, M., Tassi, F., Vaselli, O. 2012. Sistema magmático-hidrotermal asociado al volcán Tupungatito, Región Metropolitana, Chile. Conference Paper. XIII Congreso Geológico Chileno.

Benavente, O., Tassi, F., Gutiérrez, F., Vaselli, O., Aguilera, F., Reich, M. 2013. Origin of fumarolic fluids from Tupungatito Volcano (Central Chile): Interplay between magmatic, hidrotermal, and shallow meteoric sources. *Bulletin of Volcanology*, Vol 75, Issue 8, Article 746.

Bertrami, R., Cioni, R., Corazza, E., D'Amore, F., Marini, L. 1985. Carbon monoxide In geothermal gases. Reservoir temperature calculations at Larderello (Italy). *Geothermal Research Council Transactions*, Vol. 9, 299 – 303.

Bodvarsson, G. (1961). Physical Characteristics of Natural Heat Resources in Iceland,. *Jökull*, Vol. 11, pp 29-38.

Bohm, M., Luth, S., Echtler, H., Asch, G., Bataille, K., Bruhn, C., Rietbrock, A., Wigger, P., 2002. The Southern Andes between 36° and 40°S latitude: seismicity and average seismic velocities. *Tectonophysics*, Vol. 356, p. 275–289.

Bottinga, Y., Javoy, M., 1990. MORB degassing: Bubble growth and ascent, *Chem. Geol.* 81, 255-270.

Bravo, F. 2006. Geología y modelo conceptual del sistema geotermal Nevados de Chillán: Región del Bío-Bío, Chile. Memoria para optar al título de Geólogo. Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. 92 p.

Burns, W.M.; Jordan, T.E.; Copeland, P.; Kelley, S.A. 2006. The case for extensional tectonics in the Oligocene-Miocene Southern Andes as recorded in the Cura-Mallín basin (36°-38°S). *In* Evolution of an Andean margin: A tectonic and magmatic view from the Andes to the Neuquén Basin (35°-39°S lat.) (Kay,

- S.; Ramos, V.; editors). Geological Society of America, Special Paper 407: 163-184. Doi:10.1130/206.2407(08).
- Caliro, S., Chiodini, G., Moretti, R., Avino, R., Granieri, D., Russo, M., Fiebig, J. 2007. The origin of the fumaroles of La Solfatara (Campi Flegri, South Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol 71. 3040-3055.
- Cecioni, A., Alfaro, G., Pincheira, M., Pineda, V., Arce, M., Cares, R., Reyes, M., Valenzuela, G., Melnick, D., 2000. Elaboración de mapas zonificados de peligrosidad volcánica. INGENDESA S.A. (no publicado), Universidad de Concepción, 250 pp.
- Cembrano, J., Hervé, F., Lavenu, A., 1996. The Liquiñe-Ofqui fault zone: a long-lived intra-arc fault system in southern Chile. *Tectonophysics*, Vol. 259, p. 55-66.
- Cembrano, J., Lara, L., 2009. The link between volcanism and tectonics in the southern volcanic zone of the Chilean Andes: A review. *Tectonophysics* 471, p. 96–113.
- Cembrano, J., Lavenu, A. 1999. Compressional and transpressional-stresspattern for Pliocene and Quaternary brittle deformation in forearc and intra-arc zones (Andes of Central and Southern Chile. *Journal of Structural Geology*. Vol. 21. Pp 1669-1691.
- Cembrano, J., Schermer, E., Lavenu, A., Sanhueza, A., 2000. Contrasting nature of deformation along an intra-arc shear zone, Liquiñe-Ofqui fault zone, southern Chilean Andes. *Tectonophysics* 319, p. 129–149.
- Cembrano, J., Lavenu, A., Reynolds, P., Arancibia, G., López, G., Sanhueza, A., 2002. Late Cenozoic transpressional ductile deformation north of the Nazca-South America–Antarctica triple junction. *Tectonophysics* 354, 289–314.
- Compagnie Francaise pour le Developpement de la Geothermie et des Energies Nouvelles (CFG). 1994. Nevados de Chillán (Chili): Etude du potentiel geothermique a des fins de production electrique. 94 CFG 27.
- Chandrasekharam, D., Bundschuh, J., 2008. Low-Enthalpy Geothermal Resources for Power Generation. *Taylor & Francis*, 172p.
- Chiodini, G., Cioni, R., Marini, L. 1993. Reactions governing the chemistry of craterfumaroles from Vulcano island, Italy, and implications for volcanic surveillance. *Applied Geochemistry*, Vol. 8, 357 – 371.
- Chiodini, G., Marini, L., Russo, M. 2001. Geochemical evidence for the existence of high-temperature hydrothermal brines at Vesuvio volcano, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol 65. 2129-2147.
- Chiodini, G., Caliro, S., Lowenstern, J.B., Evans, W.C., Bergfeld, D., Tassi, F., Tedesco, D. 2012. Insights from fumarole gas geochemistry on the origin of hydrothermal fluids on the Yellowstone Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol 89. 265-278.
- Cox, S. 2010. The application of failure mode diagrams for exploring the roles of fluid pressure and stress states in controlling styles of fracture-controlled permeability enhancement in faults and shear zones: *Geofluids*, v. 10, p. 217–233.
- Craig, H., 1963. The isotopic composition of water and carbon in the geothermal areas. In: *Nuclear geology of geothermal areas*. E. Tongiorgi ed., Pisa, pp 17-53.
- Craig, H., Lupton, J. E. 1976. Primordial neon, helium and hydrogen in oceanic basalts. *Earth Planetary Sciences. Lett* 31, 369-385.
- Curewitz, D., and Karson, J.A. 1997. Structural settings of hydrothermal outflow: Fracture permeability maintained by fault propagation and interaction: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 79, no. 3–4, p. 149–168.
- Dewey, J.F., Lamb, S.H., 1992. Active tectonics in the Andes. *Tectonophysics*. Vol. 205, 79–95.
- Dicarlo, D.J., Cristallini, E., 2007. Estructura del margen norte del río Grande, Bardas Blancas, Provincia de Mendoza. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, Vol. 62: p. 187-199.

Dixon, J.H., Murphy, M.D., Sparks, S.J., Chávez, R., Naranjo, J.A., Dunkley, P.N., Young, S.R., Gilbert, J.S., Pringle, M.R., 1999. The geology of Nevados de Chillán volcano, Chile. *Revista Geológica de Chile*, Vol. 26, p. 227-253.

Dobson, P., Kennedy, B., Reich, M., Sánchez, P., Morata, D. 2013. Effects of volcanism, crustal thickness, and large scale faulting on the isotope signatures of geothermal systems in Chile. *Proceedings. Thirty-Eighth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*. Stanford University, Stanford, California. SG-TR-198.

Dorsch, K. 2003. *Hydrogeologische Untersuchungen der Geothermalfelder von Puyehue und Cordón Caulle, Chile*. Dissertation der Fakultät für Geowissenschaften Ludwig-Maximilians-Universität München. 194 p.

Druschel, G.K., y Rosenberg, P.E. 2001. Non-magmatic fracture-controlled hydrothermal systems in the Idaho Batholith: South Fork Payette geothermal system: *Chemical Geology*, v. 173, no. 4, p. 271–291. doi:10.1016/S0009-2541(00)00280-1.

Duchi, V., Minissale, A., Ortino, S., Romani, L. 1987. Geothermal prospecting by geochemical methods on natural gas and water discharges in the Vulsini Mts volcanic district (Central Italy). *Geothermics*, Vol. 16, 147 – 157.

Dungan, M., Wulff, A., Thompson, R., 2001. Eruptive Stratigraphy of the Tatara-San Pedro Complex, 36°S, Southern Volcanic Zone, Chilean Andes: reconstruction method and implications for magma evolution at long-lived Arc Volcanic Centers. *Journal of Petrology*, Vol. 42, No. 3, p. 555-626.

Farley, K., Poreda, R., 1993. Mantle neon and atmospheric contamination. *Earth and Planetary Science Letters* 114, 325-339.

Ferrara, G., Magro, G., 1986. Rare gases systematic (He, Ne, Ar) as a tool in the study of volcanic eruption precursors. *Per. Mineral.*, 55, 5-13.

Fisher, T., Hilton, D., Zimmer, M., Shaw, A., Sharp, Z., Walker, J., 2002. Subduction and recycling of nitrogen along the Central America margin. *Science* 297, 1154-1157.

Folguera, A., Ramos, V.A., 2000. Control estructural del volcán Copahue (38_S–71_O): implicancias tectónicas para el arco volcánico cuaternario (36–39_S). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 55, 229–244.

Folguera, A., Yagupsky, D., Zlotnik, S., Iaffa, D., Melnick, D., 2001. Transtensión como mecanismo de transición entre estados de baja y alta partición de la deformación entre 37_S y 40_S en el Plioceno y Cuaternario. XI Congreso Geológico Latinoamericano (Montevideo), electronic files.

Folguera, A., 2002. Evolución de una cuenca de intra-arco en una zona de subducción ante convergencia oblicua. Estudio comparativo de la cuenca Neógena Neuquina (37° y 39°S) y la cuenca Mesozoica de Río Mayo. Ph.D Thesis, Universidad de Buenos Aires, 257 pp.

Folguera, A., Ramos, V.A. Melnick, D. 2002. Partición de la deformación en la zona del arco volcánico de la cordillera neuquina en los últimos 30 millones de años (36°-39°S). *Revista Geológica de Chile* 29 (2): 227-240.

Folguera, A., Ramos, V.A., Melnick, D., 2003. Recurrencia en el desarrollo de cuencas de intraarco: colapso de estructuras orogénicas, Cordillera Neuquina (37°30"S). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 58, 3-19.

Folguera, A.; Ramos, V.A.; Hermanns R.; Naranjo, J. 2004. Neotectonics in the foothills of the southernmost central Andes (37°-38°S): Evidence of strike-slip displacement along the Antifñir-Copahue fault zone. *Tectonics*, Vol. 23, TC 5008, p. 23.

Folguera, A.; Zapata, T.; Ramos, V.A. 2006. Late Cenozoic extension and the evolution of the Neuquén Andes. *In Evolution of an Andean margin: A tectonic and magmatic view from the Andes to the Neuquén Basin (35°-39°S lat.)* (Kay, S.; Ramos, V.; editors). Geological Society of America, Special Paper 407: 267-285, doi:10.1130/206.2407(12).

- Folguera, A., Ramos, V.A., Zapata, T., Spagnuolo, M. 2007. Andean evolution at the Guañacos and Chos Malal fold and thrust belts (36°30'-37°S). *Journal of Geodynamics*. Vol. 44. 129-148.
- Fortunatti, N. y Dimieri, L.V. 2005. La geometría del basamento en el arroyo Malo, valle del río Atuel, Mendoza, Argentina. 16º Congreso Geológico Argentino (La Plata), Actas en CD (307).
- Fournier, R., Truesdell, A., 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 1255-1275.
- Fournier RO, 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics* 5.41-50.
- Fournier, R. O., 1979. A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geothermal Resources Council Transactions*, 5, 1-16.
- Fournier, R.O. 1985. Silica minerals as indicators of conditions during gold deposition. U.S. Geological Survey Bulletin 1646, 15-26.
- Fournier, R.O. 1991. Water geothermometers applied to geothermal energy. In *Applications of geochemistry in geothermal reservoir development*, (Ed) D'Amore, United Nations Institute for Training and Research, USA, Pub., 1991, 37-69.
- Gansser, A. 1973. Facts and theories on the Andes. *Journal of the Geological Society of London*. Vol. 129, p. 93-131.
- Giambiagi, L.B., V.A. Ramos, E. Godoy, P.P. Alvarez, Orts, S. 2003, Cenozoic deformation and tectonic style of the Andes, between 33° and 34° south latitude, *Tectonics*, 22, 1-15.
- Giambiagi, L., Bechis, F., García V. y Clark, A. 2008a. Temporal and spatial relationship between thick- and thin-skinned deformation in the Malargüe fold and thrust belt, southern Central Andes. *Tectonophysics* 459:123-139.
- Giambiagi, L., Bechis, F., Lanés, S., García, V. y Tunik, M. 2008b. Formación y evolución triásica-jurásica del depocentro Atuel, Cuenca Neuquina, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 63(4): 520-533.
- Giggenbach, W.F. 1975. A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bulletin of Volcanology*, Vol. 39, 132 – 145
- Giggenbach, W.F. 1980. Geothermal gas equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 44, 2021 – 2032.
- Giggenbach, 1984. Mass transfer in hydrothermal alteration systems-A conceptual approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 48, 2693 – 2711
- Giggenbach, W. 1987. Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry*, Vol. 2, 143 – 161
- Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria, derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2749-2765.
- Giggenbach, W. 1996. Chemical composition of volcanic gases. *En Scarpa, R., Tilling, R., eds. Monitoring and mitigation of Volcano Hazards. Springer – Verlag, 222 – 256, Berlin*
- Giggenbach, W.F., 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. In: F. D'Amore (Ed), *Applications of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*, UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources, Rome, p. 119–142.
- Giggenbach, W.F., 1992a. The composition of gases in geothermal and volcanic systems as a function of tectonic setting. In: *Proceedings of the Seventh International Symposium on Water-Rock Interaction*. Park City, Utah, pp 873-878.
- Giggenbach, W. F. 1992b. Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth and Planetary Science Letters* 113(4): 495 510.

- Giggenbach, W.F., 1992c. Magma degassing and mineral deposition in hydrothermal systems along convergent plate boundaries. *Economic Geology* 87, 1927-1944.
- Giggenbach, W., 1993. Redox control of gas compositions in Phillipine volcanic hydrothermal systems. *Geothermics*, 22, No.5/6, 575-587.
- Giggenbach, W.F., 1995a. Composition of magmatic components in hydrothermal fluids. In: (ed.) JFHT (ed) *Magma, Fluids and Ore Deposits*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, pp 247-261.
- Giggenbach, W.F., 1997. Relative importance of thermodynamic and kinetic processes in governing the chemical and isotopic composition of carbon gases in high-heatflow sedimentary basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3763-3785.
- Giggenbach, W. y Matsuo, S. 1991. Evaluation of results from Second and Third IAVCEI Workshops on Volcanic Gases, Mt Usu, Japan, and White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 6, 125-141.
- Giggenbach, W.F., Poreda, R.J., 1993. Helium isotopic and chemical composition of gases from volcanic-hydrothermal systems in the Philippines. *Geothermics*, Vol. 22, p. 369—380.
- Giggenbach, W.F., Sheppard, D.S., Robinson, B.W., Stewart, M.K., Lyon, G.L., 1994. Geochemical structure and position of the Waiotapu geothermal field, New Zealand. *Geothermics*, Vol. 23, p.599–644.
- Godoy, E., G. Yañez, and E. Vera (1999), Inversion of an Oligocene volcano-tectonic basin and uplifting of its superimposed Miocene magmatic arc in the Chilean Central Andes: First seismic and gravity evidences, *Tectonophysics*, 306, 217-236.
- Goff F., Janik, C.J., 2000. Geothermal systems. *Encyclopedia of Volcanoes*. Sigurdsson H (ed) Pergamon Press, 817-834.
- González-Ferrán, O., 1994. *Volcanes de Chile*. Instituto Geográfico Militar, Santiago, 640 pp.
- González, O., Vergara, M., 1962. Reconocimiento geológico de la Cordillera de los Andes entre los paralelos 35° y 38° latitud sur. Universidad de Chile, Facultad de Geología, Publicación 24, 119 p.
- Groeber, P., 1921. La región de Copahue y su glaciación diluvial. *Revista de la Sociedad Argentina de Estudios Geográficos* 1, 92–110.
- Gupta, H. and S. Roy., 2007. *Geothermal Energy: An alternative resource for the 21ST century*, Elsevier publications.
- Hauser, A., 1997. Catastro y caracterización de las fuentes de aguas minerales y termales de Chile. *Revista geológica de Chile*, Vol 50, p. 90.
- Henley, R., Truesdell, A., Barton, P., Whitney, J. 1984. Fluid-mineral Equilibria in Hydrothermal Systems. *Reviews in Economic Geology*, Vol. 1, 267 p.
- Hervé, M.1976. Estudio geológico de la falla Liquiñe-Reloncaví en el area de Liquiñe; antecedentes de un movimiento transcurrente)(Provincia de Valdivia), in *I Congreso Geológico Chileno*, vol. B, pp. 39-56, Sociedad Geológica Chilena, Santiago.
- Hervé, F., 1994. The southern Andes between 39_ and 44_S latitude: thegeological signature of a transpressive tectonic regime related to a magmatic arc. In: Reutter, K.J., Scheuber, E., Wigger, P.J. (Eds.), *Tectonics of the Southern Central Andes*. Springer, Berlin, pp.243–248.
- Hickey-Vargas, R., Gerlach, D., Frey, F., 1984. Geochemical variations in volcanic rocks from central-south Chile (33°-42°S): implications for their petrogenesis. In *Andean magmatism: chemical and isotopic constraints* (Harmon R.; Barreiro, B.; editors). Shiva Publishing Limited, p. 72-95..
- Hickey-Vargas, R., Moreno, H., López Escobar, L., Frey, F., 1989. Geochemical variations in Andean basaltic and silicic lavas from the Villarrica-Lanín volcanic chain (39.5°S): an evaluation of source heterogeneity, fractional crystallization and crustal assimilation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Vol. 103. p. 361-386.

- Hickey-Vargas, R.L., Frey, F.A., Gerlach, D.C., López-Escobar, L., 1986. Multiple sources for basaltic arc rocks from the Southern Volcanic Zone of the Andes (34°-41°S): Trace element and isotopic evidence for contributions from subducted oceanic crust, mantle and continental crust. *Journal Geophysical Research*, Vol. 91, No. 6, p. 5963-5983.
- Hildreth, W., Moobath, S., 1988. Crustal contribution to arc magmatism in the Andes of central Chile. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, Vol. 98, p. 455-489.
- Hilton, D. R., Hammerschmidt, K., Teufel, S., Friedrichsen, H., 1993a. Helium isotope characteristics of Andean geothermal fluids and lavas. *Earth and Planetary Earth Science Letters*, 120, 265-282.
- Hilton, D.R., Fisher, T.P., Marty, D., 2002. Noble gases and volatile recycling at subduction zones. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v.47, 319-170.
- Hoefs, J., 1978. Some peculiarities in the carbon isotope composition of "juvenile carbon". *Stable isotopes in the earth sciences*. DSIR Bull. 220, 181-184.
- Hooker, P., Bertrami, R., Lombardi, S., O'Nions, R., Oxburgh, E. 1985. Helium-3 anomalies and crust-mantle interaction in Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 49, 2505 – 2513.
- Hulston, J., McCabe, W., 1962. Mass spectrometer measurements in the thermal areas of New Zealand. Carbon dioxide and residual gas analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 26, 383-397.
- Jordan, T.E., J.H. Reynolds, and J.P. Erikson. 1997. Variability in age of initial shortening and uplift in the central Andes, 16-33°30'S, *Tectonic Uplift and Climate Change*, 41-61.
- Jordan, T.; Burns, M.; Veiga, R.; Pángaro, F.; Copeland, P.; Kelley, S.; Mpodozis, C. 2001. Extension and basin formation in the southern Andes caused by increased convergence rate: A mid-Cenozoic trigger for the Andes. *Tectonics* 20 (3): 308-324.
- Kilinc, I., Burnham, C. 1972. Partitioning of chloride between a silicate melt and coexisting aqueous phase from 2 to 8 kilobars. *Economic Geology*, Vol. 67, 231 – 235.
- Kissling, W. M. and G. J. Weir (2005). "The spatial distribution of the geothermal fields in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand." *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 145(1-2): 136-150.
- Kley, J., Monaldi, C., Salfity, L. 1999. Along-strike segmentation of the- Andean-foreland: causes and consequences. *Tectonophysics*, Vol. 301, p. 75-94.
- Kozlowski, E. 1984. Interpretación estructural de la Cuchilla de la Tristeza, Provincia de Mendoza. 9° Congreso Geológico Argentino, Actas 2: 381-395.
- Kozlowski, E., Cruz, C., Condat, P. y Manceda, R. 1990. Modelo estructural para el zócalo de la cuenca Neuquina, Mendoza, Argentina. 11° Congreso Geológico Argentino, Actas 2: 27-30.
- Kozlowski, E., Manceda, R. y Ramos, V.A. 1993. Estructura. En Ramos, V.A. (ed.): *Geología y recursos naturales de Mendoza*. 12° Congreso Geológico Argentino y 2° Congreso Exploación de Hidrocarburos (Mendoza), Relatorio: 235-256.
- Krawczyk, C., Mechie, J., Lüth, S., Tašárová, Z., Wigger, P., Stiller, M., Brasse, H., Echtler, H.P., Araneda, M., Bataille, K. 2006. Geophysical signatures and active tectonics at the South-Central Chilean margin. *The Andes Frontiers in Earth Sciences*. 171-192.
- Kurz, M. D., and Jenkins, W. J., 1981. The distribution of helium in oceanic basalt gases. *Earth Planet Sci. Lett* 53. P 41-54.
- Lahsen, A. 1978. Características geoquímicas y origen de las aguas de las termas de Chillán. *Comunicaciones*. Universidad de Chile, Departamento de Geología. Nro 24. 35-48.
- Lahsen, A., 1988. Chilean geothermal resources and their possible utilization. *Geothermics*, v.17(2), p. 401-410.
- Lavenu, A., Cembrano, J., 1999a. Estados de esfuerzos compresivos plioceno y compresivo-transpresivo pleistoceno, Andes del sur, Chile (38°-42°30'S). *Revista Geológica de Chile*, Vol. 26, No. 1, p. 67-87.

- Lavenu, A., Cembrano, J., 1999b. Compressional and transpressional stress pattern for Pliocene and Quaternary brittle deformation in fore-arc and intra-arc zones (Andes of Central and Southern Chile). *Journal of Structural Geology*, Vol. 21, p. 1669-1691.
- Linares, E., Ostera, H.A., Mas, L.C. 1999. Cronología K-Ar del Complejo Efusivo Copahue-Caviahue, Provincia del Neuquén. *Rev. Asociación Geológica Argentina*, 54 (3), 240-247.
- López-Escobar, L., Cembrano, J., Moreno, H., 1995. Geochemistry and tectonics of the Chilean Southern Andes basaltic Quaternary volcanism (37°-46°S). *Revista Geológica de Chile*, Vol. 22, No. 2, p. 219-234.
- López-Escobar, L., Killian, R., Kempton, P., Tagiri, M., 1993. Petrography and geochemistry of Quaternary rocks from the Southern Volcanic Zone between 41°30' and 46°00' S, Chile. *Revista Geológica de Chile*, Vol. 20, No. 1, p. 35-55.
- Lüth, S. ISSA 2000 working group, 2003. A crustal model along 39°S from a seismic refraction profile- ISSA 2000. *Revista Geológica de Chile*, Vol. 30, p. 83–101.
- Manaceda, R., Figueroa, D., 1995. Inversion of the Mesozoic Neuquén rift in the Malargüe fold thrust belt, Mendoza, Argentina. *Petroleum Basin of South America. American Association of Petroleum Geologists*, A. J. Tankard, R. Suarez and J. Welsink. *Memoir*: 369-382.
- Marini, L. 2000. *Geochemical Techniques for the Exploration and Exploitation of Geothermal Energy. Informe Proyecto FONDEF 9911051*, 82 p.
- Martin, M.W., Kato, T.T., Rodriguez, C., Godoy, E., Duhart, P., McDonough, M., 1999. Evolution of the late Paleozoic accretionary complex and overlying forearc-magmatic arc, south central Chile (38°-41°S): Constraints for the tectonic setting along the southwestern margin of Gondwana. *Tectonics*, 18 (4), 582-605.
- Mas, G.R., Mas, L.C., Bengochea, L. 1996. Alteración ácido-sulfática en el Campo Geotérmico Copahue, Provincia del Neuquén. *Asociación Geológica Argentina*, 51 (1), 78-86.
- Mazzoni, M.M., Licitra, D.T., 2000. Significado estratigráfico y volcanológico de depósitos de flujos piroclásticos neógenos con composición intermedia en la zona del lago Caviahue, provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 55(3), 188-200.
- Mee K., Gilbert J., McGarvie D., Naranjo J., Pringle M. (2009). Palaeoenvironment reconstruction, volcanic evolution and geochronology of the Cerro Blanco subcomplex, Nevados de Chillán volcanic complex, central Chile. *Bulletin of Volcanology* 71 , 933-952
- Melnick, D., 2000. Geometría y estructuras de la parte norte de la zona de falla de Liquiñe-Ofqui (38°S): interpretación de sensores remotos. IX Congreso Geológico Chileno (Puerto Varas), Abstracts 1, 796–799.
- Melnick, D., Folguera, A., 2001. Geología del complejo volcánico Copahue - Caldera del Agrio, un sistema transtensional activo desde el Plioceno en la transición de los Andes Patagónicos a los Andes Centrales (38°S–71°O). IX Congreso Geológico Latinoamericano (Montevideo), electronic files.
- Melnick, D., y Echtler, H.P., 2006, Morphotectonic and geologic digital map compilations of the south-central Andes (36–42°S), in Oncken, O., Chong, G., Franz, G., Giese, P., Götze, H.-J., Ramos, V.A., Strecker, M., and Wigger, P., eds., *The Andes – active subduction orogeny*: New York, Springer-Verlag, p. 565–568.
- Melnick, D., Folguera, A., Ramos, V.A., 2006a. Structural control on arc volcanism: The Copahue-Agrio complex, South-Central Andes (37°50' S). *Journal of South American Earth Sciences*. Vol. 22. p. 66-88.
- Melnick, D.; Rosenau, M.; Folguera, A.; Echtler, H. 2006b. Late Cenozoic tectonic evolution, western flank of the Neuquén Andes between 37° and 39° south latitude. In *Late Cretaceous to Recent magmatism and tectonism of the Southern Andean margin at the latitude of the Neuquén Basin (36-39°S)* (Kay S.M.; Ramos V.A.; editors). GSA Special paper. En prensa.
- Mpodozis, C., Ramos, V.A.. 1989. The Andes of Chile and Argentina. En: G.E. Ericksen, M.T. Canas Pinochet, y J.A. Reinemund (eds), *Geology of the Andes and its relation to hydrocarbon and mineral resources*. Circ. Pac. Coun. En. Min. Res. Earth Sci. Ser., Houston, 59-90.

- Muñoz, J.B., Stern, C.R., 1988. The Quaternary volcanic belt of the southern continental margin of South America: Transverse structural and petrochemical variations across the segment between 38°S and 39°S. *Journal of South America Earth Sciences*, v.1 (2), 147-161. DOI: 10.1016/0897-9811/(88)90032-6.
- Nakamura, K., 1977. Volcanoes as possible indicators of tectonic stress orientation: principles and proposal. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 2, 1–16.
- Naranjo J.A., Chávez R., Spark S.J., Dunkley P. 1994. Nuevos antecedentes sobre la evolución cuaternaria del Complejo Volcánico Nevados de Chillán. Congreso Geológico Chile N°7, Acta I, (págs. 342-345). Concepción.
- Naranjo J.A., Lara L.E. 2004. August-September 2003 small vulcanian eruption at the Nevados de Chillán Volcanic Complex (36°50' S), Southern Andes, Chile. *Revista Geológica de Chile*, Vol. 31, No. 2, p. 359-366.
- Naranjo, J.A., Stern, C.R., 2004. Holocene tephrochronology of the southernmost part (42°30'-45°S) of the Andean Southern Volcanic Zone. *Revista Geológica de Chile*, Vol. 31, No. 2, p. 225-240.
- Naranjo J.A., Gilbert J., Sparks R.S. 2008. Geología del complejo volcánico Nevados de Chillán, Región del Biobío. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica 114: 28 p., 1 mapa escala 1:50.000.
- Nicholson, K. 1993. *Geothermal fluids: chemistry and exploration techniques*. Springer- Verlag, 268 p. Berlin.
- Niemeyer, H y Muñoz, J. 1983. Hoja Laguna de la Laja, Región del Biobío. Escala 1:250.000. Carta Geológica de Chile N° 57. SERNAGEOMIN.
- Ono, A., Sano, Y., Wakita, H., Giggenbach, W.F., 1993. Carbon isotopes of methane and carbon dioxide in hydrothermal gases of Japan. *Geochem. J.*, 27, 287-295.
- Pereira, D.M. y Broens, S. 2005. La deformación andina a la latitud del río Diamante, provincia de Mendoza. 16° Congreso Geológico Argentino (La Plata), Actas 2: 101-106.
- Pérez, Y., 1999. Fuentes de Aguas Termales de la Cordillera Andina del centro – sur de Chile (39- 42° Sur). Servicio Nacional de Geología y Minería Boletín, 54, 65.
- Pesce, A. 1989. Evolución volcano-tectónica del complejo efusivo Copahue-Caviahue y su modelo geotérmico preliminar. *Asociación Geológica Argentina, Revista* 44 (1-4): 307-327.
- Poreda, R.J., Jeffrey, A., Kaaplan, L., Craig, H., 1988. Magmatic helium in subduction zone natural gases. *Chemical Geology* 71, 199-210.
- Potent, S., Reuther, C.D., 2001. Neogene Deformationsprozesse im aktiven magmatischen Bogen Südzentralchiles zwischen 37_ und 39°S. *Mitteilungen Geologisch-Paläontologisches Institut Universität Hamburg* 85, 1–22.
- Potent, S., 2003. Kinematik und Dynamik neogener Deformationsprozesse des südzentralchilenischen Subduktionssystems, nordlichste Patagonische Anden (37_–40_S). Ph.D Thesis, Universität Hamburg, 169 pp.
- Radic, J.P.; Rojas, L.; Carpinelli, A.; Zurita, E. 2002. Evolución tectónica de la cuenca terciaria de Cura-Mallín, región cordillerana chileno argentina (36°30´-39°00´S). *In Congreso Geológico Argentino*, No.15, Actas 3: 233-237. Calafate.
- Radic, J.P. 2006. Anisotropías del Basamento como control estructural del volcanismo en el Complejo Volcánico Chillán (Andes del Sur 36°S). Actas. Vol 1, Geodinámica Andina. XI Congreso Geológico Chileno, Antofagasta, II Región, Chile.. Pp 295-298.
- Radic, J.P. 2010. Las cuencas cenozoicas y su control en el volcanismo de los Complejos Nevados de Chillán y Copahue - Callaqui (Andes del Sur, 36-39°S). *Andean Geology* 37 (1): p 220-246.
- Ramos, V.A. 2002. La transición entre las fajas plegadas y corridas de Aconcagua y Malargüe: influencia del basamento de la Cordillera Frontal. 15° Congreso Geológico Argentino (El Calafate). Actas 2: 166-167.

- Ramos, I., 2012. Estudio de la dinámica de los lahares recientes del flanco oeste del Complejo Volcánico Nevados de Chillán (36°5' S), Andes del Sur. Memoria para optar al título de geólogo. Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. 102 p.
- Rojas, L. y Radic, J.P. 2002. Estilos de deformación del basamento y de la cobertura sedimentaria en la faja plegada y fallada de Malargüe en el área de Puesto Rojas, Mendoza, Argentina. 15° Congreso Geológico Argentino (El Calafate), Actas 2: 224-229.
- Rosenau, M. 2004. Tectonics of the Southern Andean Intra-arc Zone (38°-42°S). PhD Thesis. Freie Universität, Berlin.
- Rosenau, M., Melnick, D., Echtler, H., 2006. Kinematic constraints on intra-arc shear and strain partitioning in the Southern Andes between 38°S and 42°S latitude. *Tectonics*, 25, TC4013.
- Sano, Y, Naoto, T., Nishio, Y., Fisher, T., Williams, S., 2001. Volcanic flux of nitrogen from the earth. *Chemical Geology* 171, 263-271.
- Schoell, M., 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 649-661.
- Sepúlveda, F. y Lahsen, A., 2003. Geothermal exploration in Central-Southern Chile. *Geothermal Resources Council Transactions*, 27, 635-638.
- Shinohara, H, Iiyama, D., Matsuo, S., 1989. Partition of chlorine compounds between silicate melt and hydrothermal solutions: I. Partition of NaCl-KCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2617-2630.
- Sibson, R.H., 1996, Structural permeability of fluid-driven faultfracture meshes: *Journal of Structural Geology*, v. 18, p. 1031–1042.
- Snyder, G., Poreda, R., Fehn, U., Hunt, A., 2004. Los campos geotérmicos de Centroamérica: influencia del proceso de subducción sobre su composición volátil *Revista Geológica de América Central*, 30, 137-148.
- Somoza, R., 1998. Updated Nazca (Farallon)- South America relative motion during the last 40 My: implications for mountain building in the central Andean regime. *J. S. Am. Sci.*, 11, 211-215.
- Stull D. R., Westrum E. F., and Sinke G. G. 1969. *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*. Wiley.
- Suárez, M.; Emparán, C. 1997. Hoja Curacautín, Regiones de La Araucanía y del Biobío. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile 71: 105 p., 1 mapa escala 1:250.000.
- Symonds, R., Rose, W., Reed, M., 1988. Contribution of Cl-and F-bearing gases to the atmosphere by volcanoes. *Nature*, 334, 415-418.
- Symonds, R.B., Reed, M.H., 1993. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gassolid-liquid systems: Calculation method, thermochemical data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mt. St. Helen. *Am. J. Sci.*, 293: 758- 864.
- Symonds, R., Rose, W., Bluth, G., Gerlach, T. 1994. Volcanic-gas studies: Methods, results, and applications. *En* Carroll, M., Holloway, J., eds. *Volatiles in Magmas, Reviews of Mineralogy*, Vol. 30, 1 – 66.
- Taran, Y., Giggenbach, W. 2003. Geochemistry of light hydrocarbons in subduction-related volcanic and hydrothermal fluids. *Society of Economic Geologists, Special Publication N°10*, 61 - 74.
- Tassara, A. 1997. Segmentación andina desde el análisis flexural de la anomalía de Bouguer. Unpub. M.Sc. Thesis, Universidad de Chile, 140 p.
- Tassara, A., Schmidt, S., Tasarova, Z., Hackney, R., Wienecke, S., Götze, H. J., 2004. Structure, composition and thermomechanical state along the segmented Andean margin. Abstracts IAVCEI General Assembly 2004, Symposium 8f (Volumen en CD).
- Torgersen, T., Lupton, J.E., Sheppard, D.S., Giggenbach, W.F. 1982. Helium isotope variations in the thermal areas of New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. Vol. 12, 283-298.

- Ungemach, P. 1987. Applied Geothermics, John Wiley & Sons. 238 p.
- Vallés, J., Baschini, M., Pettinati, G., García, N.. 2004. Characterization of Muds and Waters of the Copahue Geothermal Field, Neuquen province, Patagonia, Argentina. ICAMBrasil. Vol 1 507-510.
- Vergani, G.; Tankard, A.J.; Belotti, H.J.; Welsnik, H.J. 1995. Tectonic Evolution and Paleogeography of the Neuquén Basin, Argentina. *In* Petroleum Basins of South America (Tankard, A.J.; Suárez Sorucco, R.; Welsnik, H.J.; editors). American Association of Petroleum Geologists, Memoir 62: 383-402.
- Webster, J.D., 1992. Fluid-melt interaction involving Cl-rich granites: Experimental study from 2 to 8 Kb. *Geochimistria et Cosmochimistria Acta* 56, 659-678.
- White, D., Muffler, L., Truesdell, A., (1971). Vapor-dominated hydrothermal systems compared with hot-water systems. *Economical Geology Reviews*, 66, 75-97.
- Willner, A.P., Hervé, F., Massone, H.J., 2000. Mineral chemistry and pressure temperature evolution of two contrasting high-pressure-low-temperature belts in the Chonos Archipelago, Southern Chile. *Journal of Petrology*, Vol. 41, No. 3, 309-330.
- Wyllie, P., Tuttle, O. 1961. Experimental investigation on silicate system containing two volatile components. Part II. The effects of NH₃ and HF, in addition to H₂O on the melting temperatures of albite and granite. *American Journal of Science*, Vol. 259, 128 – 143.
- Zhang Y, Zindler, A., 1993. Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth. *Earth Planet.*