

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

EDADES Y PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS DE LAS AGUAS TERMALES DEL
VOLCÁN COPAHUE, NEUQUÉN, ARGENTINA.

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

CARLOS ESTEBAN MUÑOZ LÓPEZ

PROFESOR GUÍA:

LINDA DANIELE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

EMILIE ROULLEAU

DANIELE TARDANI

SANTIAGO DE CHILE

2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

Por: Carlos Esteban Muñoz López

Fecha: 24/05/2017

Profesor guía: Linda Daniele

EDADES Y PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS DE LAS AGUAS TERMALES DEL VOLCÁN COPAHUE, NEUQUÉN, ARGENTINA-CHILE.

El sistema geotermal del Complejo volcánico Caviahue-Copahue posee un conjunto de aguas termales en las cercanías del edificio del volcán Copahue, el cual se ubica en el límite entre Argentina y Chile. El presente trabajo se enfoca en desentrañar los procesos hidrogeoquímicos que afectan a las aguas termales mediante el uso de técnicas isotópicas. En este trabajo se han generado los primeros datos de isótopos de Sr y edades carbono-14 que, sumados a nuevos datos químicos e isotópicos de las aguas termales en los sectores de Las Máquinas, Las Maquinitas, Termas de Copahue, Anfiteatro y Pozo COP-2, han permitido realizar un detallado análisis de la situación.

La hidroquímica de seis muestras permite clasificar las aguas en dos tipos sulfatadas ácidas y bicarbonatadas neutras. El primer tipo, con pH cercanos a 2 y concentraciones hasta 8000 mg/L de sulfato, estaría relacionada a la oxidación de H₂S en aguas de circulación somera; mientras que el segundo a la disolución de CO₂. Donde, los isótopos estables de hidrógeno y oxígeno también darían cuenta de esta mezcla entre aguas meteóricas con vapores de origen magmático.

Las razones ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de las aguas termales son casi idénticas a las de las rocas del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue, reflejando un alto grado de interacción con estas; sin embargo, las aguas termales de Las Máquinas presentan una desviación significativa, abriendo la posibilidad de interacción con rocas de diferente composición isotópica.

Los contenidos indetectables de tritio en la mayoría de las aguas termales muestran que no existe una componente meteórica moderna (posterior a 1960). Estos resultados conversan con el rango de edades medidas usando carbono-14 (13.540 – 17.520 años). Sin embargo, es necesario destacar que existe la posibilidad que parte del carbono total pueda proceder de la disolución de CO₂ magmático, lo cual aumentaría las edades obtenidas. Por otro lado, aguas termales con isótopos estables cercanos a la GMWL, muestran que las razones δ¹⁸O y δD durante el período de infiltración (13000 años aproximadamente) serían similares a las razones actuales.

Finalmente, se confirman las altas razones ³He/⁴He (6.4 - 8.3 Ra) en los fluidos termales de Copahue, estando entre los valores más altos registrados en Sudamérica, muy cercanos a la composición isotópica del MORB (8 Ra).

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer y nombrar a todas las personas que contribuyeron enormemente en el desarrollo de esta memoria y durante mi camino universitario.

En primer lugar, gracias al Centro de Excelencia en Geotermia de Los Andes (CEGA-FONDAP 15090013) y al FONDECYT 11130351, por financiar este proyecto.

Gracias a mi profesora Emilie Roulleau, por elegirme y confiar en mí para desarrollar esta memoria, su buena disposición y amabilidad, además de entregar su experiencia: sin duda fue un gran aporte a la Universidad durante su estadía en Chile. Por llevarme al maravilloso lugar de Copahue: fue algo muy enriquecedor, de mucho aprendizaje y además muy divertido. Agradecer también a Francisco Bravo, Juan Sánchez y Marcela Pizarro por su compañía, bromas y compañerismo en terreno.

Agradecer a mi profesora Linda Daniele, por aceptar ser parte de esta investigación, y aportar con sus conocimientos, siempre con buena disposición y una sonrisa, aun con su atareada labor en la Universidad. Gracias también a Daniele Tardani, por aceptar ser parte de mi comisión, su colaboración constante en los terrenos y buen humor.

Gracias infinitas a mi madre Angélica, por su eterno amor e incondicionalidad; este logro lo compartimos los dos. También a mi padre, por ayudarme a ser una persona más fuerte y por tu admirable inteligencia.

Gracias a Ángela. La admiración que siento por ti es tremenda. Tengo los mejores recuerdos contigo.

Agradecer a Mauricio, por mostrarme otra faceta de la vida. Sin duda soy una persona distinta gracias a ti.

Finalmente, agradecer a mis amigos; con mención especial a los gabros, por todas las experiencias compartidas en terreno y los muchos carretes.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos Generales	1
1.3. Objetivos Específicos	2
1.4. Hipótesis de trabajo	2
1.5. Ubicación del área de estudio	2
1.6. Metodología de trabajo	3
1.6.1. Metodologías e instrumental de muestreo.....	3
1.6.2. Métodos analíticos.....	4
1.6.3. Trabajo de gabinete	7
Capítulo 2. Marco Geológico	8
2.1. Marco Tectónico y Geológico Regional	8
2.1.1. Características generales del complejo volcánico Copahue-Caviahue	8
2.1.2. Evolución paleotectónica y principales unidades morfoestructurales de la región.....	8
2.1.3. Volcanoestratigrafía del complejo volcánico Copahue-Caviahue.	10
2.1.4. Estructuras principales dentro del CVCC y su relación con las manifestaciones geotermales.....	13
2.1.5. Descripción y mineralogía de alteración de las áreas geotermales	16
Capítulo 3. Marco teórico.....	19
3.1. Sistemas geotermales: características generales	19
3.1.1. Modelo conceptual: sistemas geotermales ígneos jóvenes	19
3.1.2. Clasificación de aguas en sistemas geotermales	20
3.2. Antecedentes hidrogeoquímicos del área de estudio	22
3.3. Sistema geotermal del Copahue como vapor-dominado	22
3.4. Modelo de sistema vapor-dominados	23
3.5. Origen y evolución de los fluidos geotermales.....	24
3.5.1. Origen de los solutos en fluidos geotermales.....	24
3.5.2. Uso de isótopos de estroncio (Sr), plomo (Pb) y helio (He) para analizar interacciones agua-roca y mezcla de fluidos.	25
3.5.3. Origen de la fase acuosa mediante isótopos de deuterio y oxígeno-18.....	27
3.5.4. Tiempos de residencia de los fluidos: tritio y carbono-14.	28
Capítulo 4. Resultados.....	31

Capítulo 5. Discusiones	35
5.1. Hidrogeoquímica de las aguas superficiales.....	35
5.1.1. Clasificación hidroquímica de las aguas superficiales	35
5.1.2. Aguas sulfatadas ácidas.....	35
5.1.3. Aguas sulfato-bicarbonatadas neutras en Termas de Copahue.	36
5.1.4. COP-2 como condensado del vapor de origen profundo	37
5.1.5. Cationes mayoritarios y elementos traza.....	37
5.2. Origen de las aguas termales y su interacción con la roca-caja: evidencias con isótopos de deuterio, oxígeno-18, Sr, Pb y He.....	41
5.2.1. Origen de la fase acuosa con deuterio y oxígeno-18.....	41
5.2.2. Procesos interacción agua-roca con isótopos de Sr.....	44
5.2.3. Isótopos de He y su relación con la circulación de las aguas termales.	46
5.2.4. Tiempos de residencia con ^{14}C y ^3H	48
5.3. Modelo conceptual para el sistema geotermal del CVCC	51
Capítulo 6. Conclusiones.....	52
Capítulo 7. Bibliografía	55
ANEXO A. Análisis de elementos mayores, elementos traza e isotópico.	62
ANEXO B. Matriz de correlación entre los elementos mayores y traza analizados.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación del área de estudio y accesos a los pueblos de Copahue y Caviahue. Imágenes extraídas y modificadas de Google Earth y Google Maps.	3
Figura 2. Marco regional de la caldera del Agrio, en cual se muestran las principales unidades morfoestructurales. Extraído de Rojas Vera et al., 2009.	10
Figura 3 Mapa geológico de la Caldera del Agrio, donde se indican las áreas geotermales muestreadas. (Modificado de Melnick et al., 2006a)	15
Figura 4. Fotografías de las zonas geotermales de: a) Termas de Copahue; b) Cabañita. Extraída de Bravo Ojeda (2015).	17
Figura 5. a) Foto del área geotermal de Las Máquinas; b) área de Las Maquinitas. Modificada de Sánchez Bowen (2016).	17
Figura 6. Fotografía panorámica del área geotermal de Anfiteatro. Extraída de Bravo Ojeda (2015)	18
Figura 7. Modelo conceptual de un sistema ígneo joven alojado en un estratovolcán andesítico. Extraído de Goff & Janik (2000).	20
Figura 8. Estructura conceptual de un sistema geotermal del tipo vapor-dominado. Extraído de Nicholson, 1993, Geothermal fluid: chemistry and exploration techniques, p.17.	24
Figura 9. Concentración de ^3H en aguas meteóricas desde 1950, en cuatro estaciones IAEA: Ottawa, Canadá (hemisferio norte, continental); Valentia, Irlanda (hemisferio norte, marino); Harare, Zimbabwe (hemisferio sur, continental); Kaitoke, Nueva Zelanda (hemisferio sur, marino).	28
Figura 10. Imagen satelital de las áreas geotermales del sistema geotermal del Copahue.....	34
Figura 11. A la izquierda (1): diagrama ternario de Ca-Na+K-Mg para aguas de los campos geotermales del volcán Copahue. A la derecha (2): diagrama ternario de $\text{SO}_4\text{-Cl-HCO}_3\text{+CO}_3$	35
Figura 12. Diagramas binarios de Al vs SO_4 y Fe vs SO_4 en mg/L. Las líneas punteadas representan la regresión lineal de los datos, con su respectivo R^2	38

Figura 13. Diagrama multielementos de los elementos traza analizados, excluyendo los que se encuentran por debajo del límite de detección.	39
Figura 14. Diagrama multielementos de Ca, Na, Mg y K.	40
Figura 15. Diagramas binarios para los principales cationes (Ca, Mg, Na y K) versus SO ₄ . Las líneas color azul representan tendencias de enriquecimiento.	41
Figura 16. Composición isotópica de δ ² H y δ ¹⁸ O para aguas termales (círculos naranjos) y condensado de pozo geotermal (circulo abierto) del volcán Copahue	42
Figura 17. Razones ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr de las aguas termales asociadas al volcán Copahue y condensado del pozo COP-2, comparadas con las razones del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (Sánchez-Bowen, 2016; Varekamp et al. 2006).	45
Figura 18. Gráfico ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr versus Sr. Los rombos rellenos representan las aguas termales, mientras que el vacío el condensado de COP-2.	46
Figura 19. Rc/Ra versus ⁴ He/ ²⁰ Ne para el He disuelto en las aguas termales asociadas al volcán Copahue (azul); en rojo el condensado del pozo COP-2.	48
Figura 20. Mapa de las áreas geotermales, donde se destaca las edades obtenidas con carbono-14; la edad de 14470 años corresponde al condensado de COP-2.	50
Figura 21. Modelo conceptual del sistema geotermal del Copahue realizado en base a los datos de este estudio, más lo propuesto por Roulleau et al.(2016).	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros generales y fisicoquímicos de los campos geotermales estudiados.....	31
Tabla 2. Resultados de análisis de elementos mayores para las distintas áreas geotermales estudiadas; se presentan en mg/L.	32
Tabla 3. Resultados de análisis para algunos elementos traza de las áreas geotermales estudiadas; se presentan en µg/L.	33
Tabla 4. Resultados de distintos análisis isotópicos realizados en las áreas geotermales estudiadas.	34
Tabla 5. Composición isotópica de He de fumarolas, bubbling gas y aguas termales asociados a la Zona Volcánica Sur (ZVS). Datos extraídos de Tardani et al. (2016).	47

Capítulo 1. Introducción

1.1. Motivación

El volcán Copahue, perteneciente al Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (CVCC), hospedaría un importante sistema geotermal/hidrotermal en profundidad (JICA-EPEN, 1992; Panarello et al., 2002; Tassi et al., 2016; Roulleau et al., 2016). Al norte y noroeste del edificio volcánico, se localizan cinco áreas geotermales que presentan manifestaciones superficiales como surgencias de agua termal, fumarolas y piscinas burbujeantes. El CVCC se encuentra emplazado en la Caldera del Agrio, una depresión escarpada de gran dimensión, ubicada en la provincia argentina de Neuquén. Este complejo se ubica en la Zona Volcánica Sur (ZVS, 33 - 46°S) de los Andes, en la terminación norte del gran sistema de fallas Liquiñe-Ofqui (SFLO), de 1000 kilómetros de largo.

La ubicación particular del volcán Copahue, caracterizada por ser una zona transicional y de acomodación estructural, ha provocado el interés por el estudio de sus fluidos hidrotermales, donde se ha tratado de desentrañar el rol de las estructuras en la circulación y ascenso de estos (Melnick et al., 2006; Roulleau et al., 2016; Tardani et al., 2016).

Por otro lado, el interés geotérmico de Argentina por el lugar, con la perforación e implementación de cuatro pozos geotérmicos, ha llevado al estudio hidroquímico de los fluidos hidrotermales que emergen en superficie. Estos tendrían las características químicas de aguas de circulación someras (en el primer kilómetro de la corteza) calentadas por vapores magmáticos, que ascenderían por las fallas locales (Panarello et al., 2002; Agosto, 2011; Gaviria et al., 2016). Sin embargo, aún quedan interrogantes respecto a los tiempos de residencia y los procesos hidrogeoquímicos que las afectan, como la interacción agua-roca.

Por lo tanto, este Trabajo de Título pretende abordar este problema mediante el estudio hidroquímico e isotópico de las aguas termales; para ello, se añaden nuevas técnicas isotópicas, ampliamente utilizadas en el estudio de sistemas geotermales, pero nunca antes aplicadas en las aguas termales de Copahue.

1.2. Objetivos Generales

Análisis de los procesos hidrogeoquímicos y tiempos de residencia que afectan a las aguas termales de las áreas geotermales del volcán Copahue, tales como: mezcla entre fluidos de origen magmático y aguas superficiales, interacción con la roca caja e infiltración reciente de aguas meteóricas.

1.3. Objetivos Específicos

- Caracterización y clasificación hidroquímica de las aguas termales en base a elementos mayores y traza.
- Determinar la magnitud de la interacción agua-roca y discriminar entre distintas fuentes, con isótopos de Sr.
- Analizar los tiempos de residencia de los fluidos con edades ^3H y ^{14}C .
- Esclarecer, con deuterio-oxígeno-18, el origen de la fase acuosa, con enfoque en procesos de mezcla entre fluidos de origen magmático y aguas meteóricas.
- Determinar la relación entre la composición isotópica de He de las aguas termales y el grado de interacción con la roca caja.

1.4. Hipótesis de trabajo

Considerando que el área de estudio se encuentra en las cercanías del volcán Copahue, el cual posee volcanismo activo, se espera que la surgencia de aguas termales esté relacionada a la actividad magmática en profundidad; junto a lo anterior, procesos hidrogeoquímicos como interacción agua-roca e infiltración meteórica reciente deberían ser reflejados en la composición química e isotópica de estas aguas.

1.5. Ubicación del área de estudio

El CVCC se encuentra ubicado en la frontera entre Chile y Argentina, en la región del Biobío por el lado chileno, y en la provincia de Neuquén por el lado argentino; el edificio del volcán ($37^{\circ}45''\text{S}$, $71^{\circ}11''\text{O}$) se ubica en el extremo suroeste de la caldera del Agrio, mencionada anteriormente como una depresión de gran envergadura asentada en la cordillera de los Andes.

Los accesos al área de estudio son principalmente por el lado argentino, donde las manifestaciones superficiales muestreadas se encuentran cercanas al pueblo de Copahue y Caviahue (Provincia de Neuquén, Argentina), a un radio menor a 2 kilómetros, accesible tanto a pie como en vehículos (ver *Figura 1*)



Figura 1. Ubicación del área de estudio y accesos a los pueblos de Copahue y Caviahue. Imágenes extraídas y modificadas de *Google Earth* y *Google Maps*.

1.6. Metodología de trabajo

1.6.1. Metodologías e instrumental de muestreo

A grandes rasgos, los métodos de muestreo de fluidos geotermales se pueden dividir en muestreo para fase gaseosa y muestreo para fase líquida. Para el primero, las técnicas varían según las características fisicoquímicas de las manifestaciones gaseosas y de la morfología del sitio de emisión. Mientras que, para el segundo, las técnicas son más bien uniformes para todos los tipos de emisiones, pero variará la forma de almacenamiento de acuerdo al grupo de constituyentes que se desean analizar.

Muestreo de la fase líquida

Dependiendo del análisis químico al que se somete cada muestra, se utilizaron distintos recipientes: botellas de polietileno de alta densidad (HDPE) de 250 ml para análisis químico de cationes, aniones, elementos traza e isótopos de Sr; botellas del mismo material, pero de 500 ml

para análisis de tritio (^3H) y ^{14}C ; botellas de ámbar de 60 ml para análisis de isótopos de hidrógeno y oxígeno.

El procedimiento para la obtención de cada muestra fue el siguiente: primero, se ambientaron los materiales (jeringa y recipiente), a modo de disminuir la contaminación en la muestra. Para recolectar la muestra definitiva se utilizó la jeringa, aplicándola directamente sobre la fuente, traspasando luego el contenido a la botella. En el caso de análisis de cationes y aniones, a la jeringa se le añadió un filtro de 45 micras y diámetro 28 mm; esto con el fin de evitar el ingreso de material en suspensión o cúmulos de bacterias, 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^- . Las muestras utilizadas para análisis de cationes se acidificaron adicionando 1 ml de HNO_3 (4N) por cada 100 ml de muestra; esto previene la precipitación de algunos cationes y metales.

Para la elección del punto a muestrear dentro de la manifestación superficial, se procuró elegir el que tenga mayor temperatura, para asegurarse de que corresponde a una fuente profunda directa; esto se realiza insertando un termómetro en la fuente, el cual arroja un valor inmediato.

Muestreo de la fase gaseosa

Para este estudio, se muestrearon gases con el fin de análisis de gases nobles, específicamente isótopos de helio. Para almacenar las muestras de gas se utilizaron tubos de cobre de 3,8'' y 40 pulgadas sellados con pinzas de acero inoxidable, por el hecho de que no se produce difusión de helio a través de este metal (Arnórsson et al., 2006).

Todas las muestras de gases fueron extraídas de piscinas burbujeantes. El procedimiento de extracción fue el siguiente: se sumerge un embudo de plástico de manera invertida en alguna zona con burbujeo abundante; la parte estrecha de este va conectada mediante un tubo de silicona al tubo de cobre. Por tanto, el helio va a comenzar a difundir a este; luego de cinco minutos se asume la saturación dentro del tubo, y se sella con las pinzas de acero que se encuentran en los extremos de este. El mecanismo para cerrar las pinzas es atornillándolas con una llave.

1.6.2. Métodos analíticos

1.6.2.1. Análisis de elementos mayores y trazas en muestras líquidas

Estos análisis fueron realizados en el laboratorio de geoquímica de fluidos del Centro de Excelencia en Geotermia de Los Andes (CEGA), ubicado en el Departamento de Geología de la Universidad de Chile.

Para la determinación de aniones (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^-), se utilizó la técnica de cromatografía de intercambio iónico en modelo DionexTM ICS-2100 con autosampler ThermoScientific, DionexTM AS-DV acoplado. Las concentraciones de HCO_3^- y CO_3^{2-} se determinaron mediante titulación volumétrica.

Para la determinación de cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) se utilizó la técnica de espectrometría de absorción atómica en modelo Perkin Elmer, PinAACleTM 900F.

Los elementos traza se determinaron por espectrometría de masas en cuadrupolo con fuente de plasma de acoplamiento inductivo y celda de colisión, modelo ThermoScientific, ICP-MS Q iCAP Q

La medición de sílice se realizó con un espectrofotómetro portátil, modelo Hanna Instruments HI 96705.

1.6.2.2. Análisis de isótopos de Sr

Para determinar las razones isotópicas de Sr se utilizó espectrometría de masas por ionización térmica (*Thermal ionization Mass Spectrometry*), modelo TIMS Triton plus, en GEOTOP, Universidad de Quebec en Montreal (UQAM). Esta técnica requiere la separación química del Sr, la que se realizó evaporando la muestra en un horno, para luego redissolver el residuo en 6 mol/L HCL; esta solución se ingresó en una columna de intercambio iónico para extraer el Sr con una resina Sr-spec y HNO_3 3N/0.05N.

1.6.2.3. Análisis de isótopos de H y O

Las razones isotópicas de H y O también fueron analizadas mediante *Micromass IsoprimeTM isotope ratio mass spectrometer en modo doble entrada* acoplado con un AquaprepTM system en laboratorio GEOTOP. Los valores son reportados con notación δ , es decir, como desviaciones porcentuales del estándar internacional *Viena-standard mean oceanic water* (V-SMOW), mediante la fórmula (ejemplificado para el oxígeno):

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

Donde $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Muestra}}$ y $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{V-SMOW}}$ corresponden a la razón medida en las muestras y en el estándar, respectivamente.

1.6.2.4. Análisis de isótopos de ^{14}C

El ^{14}C fue determinado en el *accelerator mass Spectrometry (AMS)* del laboratorio André E. Lalonde establecido en la Universidad de Ottawa, Canadá. Los contenidos de ^{14}C son reportados como fracción de carbón moderno ($F^{14}\text{C}$), de acuerdo a lo expuesto en Reimer et al. (2004), calculado con las razones $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de la muestra y del estándar ácido oxálico II, todo corregido y normalizado con las razones ^{13}C de la muestra y del mismo estándar; los cálculos se muestran en Reimer et al. (2004). La calibración fue realizada usando el software OxCal 4.2.4. Finalmente, las edades fueron calculadas mediante la fórmula como:

$$^{14}\text{C años BP} = -8033 \ln (F^{14}\text{C})$$

Donde BP es *before present*, y corresponde al año 1950. En otras palabras, las edades son reportadas como ciertos años antes de 1950.

1.6.2.5. Análisis de isótopos de tritio (^3H)

Las concentraciones de ^3H fueron analizadas en el *Environmental Isotope Laboratory (EIL)* en la Universidad de Waterloo, Canadá; La técnica utilizada para el tritio fue *Liquid scintillation counting (LSC)*. Para esto las muestras fueron concentradas 15 veces por electrolisis y, subsecuentemente, se realizó el conteo. El límite de detección para las muestras enriquecidas es de 0.8 TU (*Tritium Units*)(Heemskerk and Johnson, 1998).

1.6.2.6. Análisis de isótopos de helio

Las razones isotópicas de He ($^3\text{He}/^4\text{He}$) fueron medidas en el Laboratorio de Gases Nobles de GEOTOP-UQAM, Canadá. El pretratamiento para su análisis fue el siguiente: la mezcla gaseosa de los tubos es purificada mediante *getters* de láminas de Ti –los cuales absorben los gases no-inertes– a 600°C y 2 SAES 707 *getters* a 200°C . Luego, los gases nobles son atrapados en una trampa criogénica a 10 K. El helio es liberado a los 35 K e ingresado en el espectrómetro de masa de gases nobles modelo *Helix MC Plus*; mientras que el neón es liberado a 110 K.

La razón $^3\text{He}/^4\text{He}$ fue corregida de la posible contaminación por aire ocurrida durante el muestreo, usando la razón $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ medida en la muestra (Craig et al., 1978; Bravo, 2015). Esto porque se asume que todo el neón en muestras de gases geotermales tiene un origen atmosférico, ya que su presencia en gases magmáticos y corticales es despreciable.

Los resultados son inicialmente reportados como R/R_A : la razón $^3\text{He}/^4\text{He}$ de la muestra (R) sobre la razón $^3\text{He}/^4\text{He}$ medida en el aire atmosférico (R_A). Sin embargo, la razón final corregida (R_C) se calcula de la siguiente manera:

$$R_C/R_A = [(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{muestra}} - r]/(1-r)$$

$$R_C/R_A = (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{muestra}} / (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{aire}} - r]/(1-r)$$

$$r = (^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{ASW}} / (^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{muestra}}$$

Donde $(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{ASW}}$ es la razón del *air saturated water* y corresponde a 0.2481 a 5°C; $(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{\text{muestra}}$ corresponde a la razón medida en la muestra.

1.6.3. Trabajo de gabinete

Dado los análisis anteriormente expuestos, para esta investigación se cuenta con cinco análisis de elementos mayores y trazas en aguas y uno de un condensado (COP-2). En primer lugar, se hizo un diagrama de clasificación *piper*, a modo de distinguir entre los distintos tipos de aguas. Esta clasificación fue relacionada a los parámetros fisicoquímicos medidos en terreno (pH, temperatura y sólidos totales disueltos (*Total Dissolved Solids*, TDS). Por otro lado, mediante el uso del software *Google Earth*, se analizó factores como altura, geomorfología, entre otros.

Posteriormente, sumando los resultados de elementos traza, y con objetivo de entender las relaciones existentes entre las distintas especies químicas, se realizó un análisis estadístico básico, que consistió en la elaboración de una matriz de correlaciones con el software *STATGRAPHICS Centurion XVI.II*; que entrega el coeficiente de determinación R^2 existente entre todos los pares de especies químicas analizadas. Con el mismo fin anterior, se realizaron distintos diagramas binarios y diagramas multielementos.

Respecto al trabajo de los análisis isotópicos: (1) las razones isotópicas de hidrógeno y oxígeno fueron graficadas en un diagrama binario clásico, donde se incluye Línea Meteorica Global (Global Meteoric Water Line, GMWL) definida por Craig (1961); y la Línea Meteorica Local (Local Meteoric Water Line, LMWL) definida por Augusto et al. (2013). (2) Las razones isotópicas de Sr de las muestras fueron comparadas respecto a las razones de un set de rocas del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (Varekamp et al. 2006; Sánchez Bowen, 2016) en un diagrama univariante. (3) Las razones R_C/R_A de las muestras fueron graficadas versus las razones $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, a modo de ver contaminación por aguas saturadas en aire (Air Saturated Water, ASW); y comparadas con los datos de estudios anteriores en la zona, en la Zona Volcánica Sur, y zonas de subducción (Hilton et al. 1993; Hilton et al. 2002; Roulleau et al. (2016); Tardani et al. (2016)).

Capítulo 2. Marco Geológico

2.1. Marco Tectónico y Geológico Regional

2.1.1. Características generales del complejo volcánico Copahue-Caviahue

El complejo volcánico Copahue-Caviahue (38°S) está constituido por la caldera Caviahue o del Agrio y el estatovolcán Copahue, y se localiza en la transición entre los Andes Centrales Australes (33°-38°S) y Andes Patagónicos Septentrionales (38°-45°S). En términos geoquímicos y petrológicos, pertenece a la Zona Volcánica Sur (ZVS), caracterizada por emisiones cuaternarias basálticas a andesíticas. Sin embargo, registra actividad desde el Plioceno, con frecuentes erupciones en tiempos recientes. Actualmente, su actividad se concentra en el cráter del Agrio, ubicado en el volcán Copahue.

2.1.2. Evolución paleotectónica y principales unidades morfoestructurales de la región

Como se mencionó anteriormente, el complejo volcánico Copahue-Caviahue (CVCC) se localiza en una zona de transición de primer orden entre los Andes Centrales Australes y Andes Patagónicos Septentrionales, en cuanto a términos tectónicos y morfológicos. Donde al norte tenemos una cordillera de gran desarrollo tanto en altura, con elevaciones mayores a 4000 m., como en amplitud, llegando a los 800 km; mientras que al sur las alturas no superan los 3000 km., y la amplitud se encuentra en los 300 km.

Durante el Jurásico y Cretácico Temprano, el margen andino se caracterizó por una serie de arcos magmáticos y cuencas de trasarco; la distribución de estos elementos sumado a diferentes patrones de deformación, permite la división del orógeno en varios segmentos. El CVCC se ubica en el segmento, definido por Mpodozis y Ramos (1989), entre los 33°-41°S, caracterizado por un arco magmático estacionario durante el Jurásico-Cuaternario emplazado a lo largo de la cordillera Principal, y con el desarrollo de una importante cuenca de trasarco de grandes dimensiones: la cuenca de Neuquén.

La cuenca neuquina nace como una cuenca de rift extensional durante el Triásico-Jurásico Inferior, seguido por un período de subsidencia termal entre el Jurásico Superior-Cretácico Inferior (Vergani et al., 1995); en este momento el margen tiene más bien las características de un arco volcánico oceánico, estando la cuenca conectada con el proto-océano Pacífico. Posteriormente, durante el Cretácico Tardío-Cenozoico, ocurre una inversión tectónica producto de una disminución en el ángulo de subducción, transformándola en una cuenca de antepaís de retroarco, perdiendo contacto con el océano. Esta etapa contraccional produjo la formación de una serie de fajas plegadas y corridas en el sector de la cordillera Principal, entre ellas la faja

plegada y corrida del Agrio, rasgo morfoestructural --con una orientación norte-sur-- destacable cercano al área de estudio (Howell et al., 2005) (ver *Figura 2*)

Si bien la faja del Agrio es un segmento de deformación actualmente inactivo, las estructuras dominantes en la faja del Agrio son grandes anticlinales producto de la inversión de *half-grabens* formados en el período extensivo acontecido durante el Triásico-Jurásico. Análisis de los depósitos y edades Ar-Ar han revelado dos eventos de deformación, uno durante el Cretácico Inferior a Medio y otro durante el Mioceno Medio (Valcarce et al., 2006).

Durante el Oligoceno-Mioceno, entre los 36° y 39°S, se desarrolla el depocentro de Cura-Mallín, correspondiente a un *rift* de intraarco que forma dos subcuencas (ver *Figura 2*). Ambas tienen una geometría de hemigraben, unidas por una zona de transferencia con orientación ENE en los 38°S (Melnick et al., 2006). La importancia de estas cuencas, aparte de la cercanía geográfica al área de estudio, es su relación con el volcanismo y magmatismo en los complejos volcánicos Nevados de Chillán y Copahue-Callaqui, donde las zonas de acomodación estructural constituyeron debilidades que favorecieron el desarrollo de este (Radic, 2010).

Posteriormente, durante el Mioceno Tardío (11 - 6 Ma), cambia el régimen tectónico a uno compresivo, cerrándose la cuenca a través de la inversión tectónica de las fallas originalmente extensionales, junto con la reactivación de la faja plegada y corrida del Agrio. Además, la zona de transferencia entre ambas cuencas es coincidente espacialmente con la cordillera de Mandolegüe, la que constituye un rasgo post Mioceno

Adicionalmente, la inversión de la cuenca de Cura-Mallín conllevó al alzamiento del sistema montañoso conocido como Andes de Neuquén (36°-40°S), ubicados en la zona de transición entre los Andes Centrales y Andes Patagónicos (ver *Figura 2*). Sin embargo, se diferencian de los últimos en que han sufrido a una serie de fases compresionales alternadas con regímenes extensionales. Gracias a esto, surgió en el sector del retroarco uno de los rasgos morfoestructurales más sobresalientes: la fosa de Loncopué, una depresión de escala regional paralela al frente andino, la cual limita al este con la faja plegada y corrida del Agrio (Morabito & Folguera, 2005).

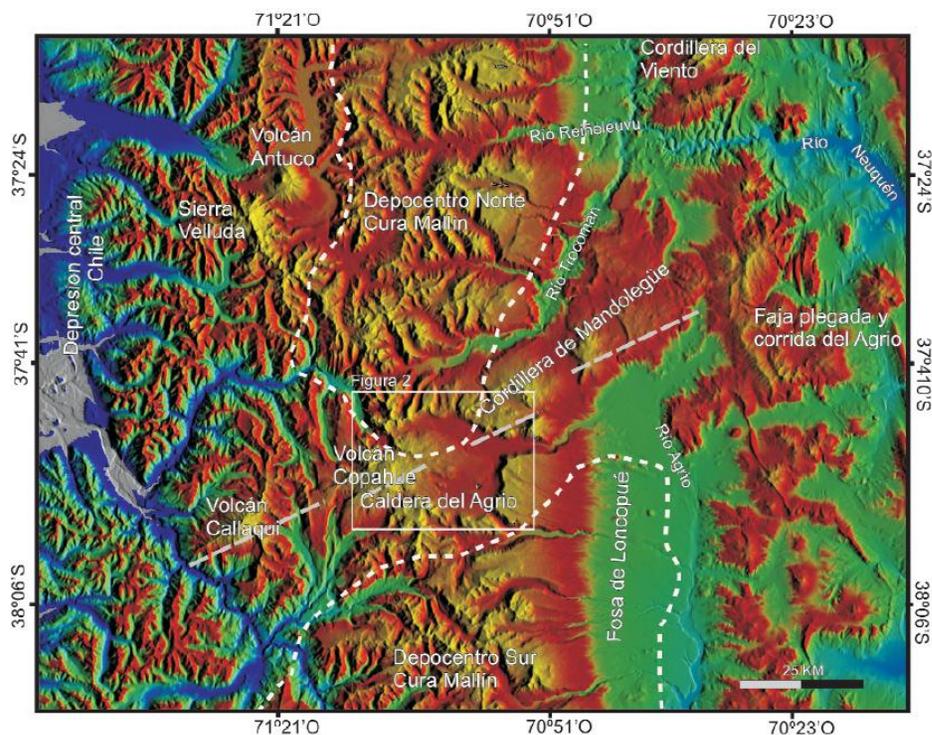


Figura 2. Marco regional de la caldera del Agrio, en cual se muestran las principales unidades morfoestructurales. Extraído de Rojas Vera et al., 2009.

2.1.3. Volcanoestratigrafía del complejo volcánico Copahue-Caviahue.

La secuencia estratigráfica aquí expuesta se basa en los trabajos de Pesce (1989), Linares *et al.* (1999) y Melnick (2006).

Formación Hualculpén (o Fm. Cola de Zorro)

La base del complejo está constituida por esta unidad que corresponde a un evento efusivo que tuvo su principal boca de emisión al este de la localidad de Copahue y que originó un antiguo estratovolcán de gran extensión. Esta unidad, definida en Argentina por Pesce (1989), tiene continuidad física hacia el oeste, es decir, en territorio chileno donde es denominada como Fm. Cola de Zorro, definida por González y Vergara (1962).

Está constituida por una secuencia de mantos de basandesitas y andesitas potásicas, de colores grises a pardos, intercalados con bancos de aglomerados volcánicos de colores oscuros. En el área estudiada, el espesor no sobrepasa los 500 metros.

El depósito de esta unidad fue anterior a la abertura de la caldera de Caviahue, por lo que constituye su basamento y murallas. La edad K-Ar obtenida por Linares (1999) es de $4,3 \pm 0,2$

Ma, coincidente con una edad pliocena. A escala regional, debido a variaciones abruptas en los espesores y fallamiento normal, se infiere la presencia de un régimen extensional durante su depositación.

Secuencia volcánica Las Mellizas

Esta unidad fue definida por Pesce (1989) en Argentina, y se encuentra restringida al interior de la caldera Caviahue, rellenándola completamente, por lo que se considera como la primera unidad postcaldera.

Según Melnick (2006), la unidad está subdividida en tres litofacies: lavas inferiores, ignimbritas y lavas superiores.

Lavas inferiores: Afloran extensamente al oeste de volcán, principalmente en el lado chileno, donde los espesores alcanzan los 500 metros. Se componen de lavas de composición basáltica a andesítica.

Ignimbritas: Litofacies andesítica a dacítica con espesores máximos de 200 metros en la parte central de la caldera, y mínimos de 5 metros cercanos al pueblo de Copahue.

Lavas superiores: Es la facies dominante dentro de la caldera, con espesores que alcanzan los 200 metros. Compuestas principalmente de lavas andesíticas.

Edades K-Ar desde los 2.68 ± 0.14 a 2.6 ± 0.1 Ma son datadas por Linares *et al.* (1999), lo que indicaría un hiato en el volcanismo y/o período erosivo en el área. Siguiendo esta idea, Pesce (1989) propone a la secuencia Las Mellizas como un estratovolcán erodado.

Ignimbrita Riscos Bayos

Los depósitos piroclásticos de esta unidad fueron definidos por primera vez por Muñoz y Stern (1988), y están expuestos mayormente en el sureste de la caldera Caviahue con espesores de 250 metros.

La composición es principalmente riolítica con edades K-Ar en biotitas de 1.1 ± 0.5 Ma (Muñoz and Stern, 1988) y 2.05 ± 0.10 Ma (Linares et al., 1999). Sin embargo, esta unidad ha sido relacionada al colapso de la caldera Caviahue, lo cual tiene una edad más antigua de acuerdo a las edades de Las Mellizas, por lo que Melnick (2006) reporta error en las mediciones. Por otro lado, Varekamp et al. (2006) postula que el volumen de roca de Riscos Bayos es muy inferior al volumen de la caldera, sugiriendo que la erupción de Riscos Bayos no habría sido la principal causa del colapso de la caldera.

Flujos de lava de Trollope

Unidad originalmente descrita por Pesce (1989), expuesta en el borde norte de la caldera con un espesor aproximado de 200 metros. Corresponde a una sucesión homogénea de flujos de lava andesítica y brechas. Linares (1999) entrega cuatro edades K-Ar que van desde 1.63 ± 0.1 a 0.82 ± 0.16 Ma.

Secuencia del volcán Copahue

Este volcán poligenético está localizado en el margen oeste del CVCC y concentra la actividad volcánica más reciente. Melnick subdivide la evolución del volcán en tres etapas principales:

Etapa preglacial I: Esta secuencia, con hasta 1000 m de espesor, está constituida mayormente por lavas vítreas y en menor grado flujos piroclásticos. La composición de las lavas es predominantemente basáltica-andesítica a andesítica. Edades isotópicas indican que el edificio del volcán Copahue se construyó durante el Pleistoceno Inferior, entre los 1.23 ± 0.18 y 0.76 ± 0.14 Ma (Linares et al., 1999). Las lavas basales de esta etapa están intruidas por el domo Pucón Mahuida (descrito posteriormente).

Etapa Synglacial II: Esta etapa se caracteriza por la emisión de menores volúmenes de lava, formando un cuerpo de 5.5 km^2 con geometría de domo y 300 metros de espesor promedio. La composición de lavas es andesítica a dacítica con características típicas de interacción entre agua y roca, lo que se condice con erupciones asociadas a derretimientos glaciares. Sobreyacen todos los productos de la etapa I, donde la edad más joven es de 0.76 ± 0.14 Ma

Etapa postglacial III: Esta etapa se caracteriza por emisiones explosivas de relativamente bajos volúmenes de lavas y flujos piroclásticos, emitidos desde cráteres sumitales, fisuras laterales y conos piroclásticos monogenéticos.

Domo Pucón Mahuida

Este domo está localizado en la ladera sureste del volcán Copahue. Dos litofacies son identificadas: lavas riolíticas que forman el cuerpo principal e intrusivos riolíticos subvolcánicos. Las edades K-Ar obtenidas por Linares et al. (1999) son 0.9 ± 0.14 y 1.1 ± 0.18 Ma. Las

observaciones realizadas por Melnick et al. (2006) señalan que las lavas riolíticas de este domo están en contacto con las ignimbritas de Las Mellizas a través de la falla Lomín.

Domo Cerro Bayo

Pesce (1989) identifica este cuerpo como un domo constituido por lavas dacíticas a riolíticas y tobas. Localizado en el borde exterior noreste de la caldera, cubre un área de 20 km². Linares et al. (1999) entrega una edad K-Ar de 0.6 0.12 Ma para las lavas riolíticas.

2.1.4. Estructuras principales dentro del CVCC y su relación con las manifestaciones geotermales.

El sistema o zona de fallas Liquiñe-Ofqui (ZFLO) es un rasgo morfotectónico de primer orden en el margen continental entre los 38 y 46°S. Este sistema estructural se habría establecido en el intraarco en el Mioceno (Cembrano et al., 2000; Cembrano et al., 2002; Thomson, 2002), y durante toda su evolución ha estado estrechamente ligada al desarrollo del arco magmático —por ejemplo, la mayor parte de los estratovolcanes están emplazados sobre la traza principal de la falla, o sobre ramas secundarias de esta misma— y el crecimiento orogénico en este segmento de Los Andes, en parte porque acomoda parte de la deformación provocada por una convergencia oblicua. Es por esto que la Liquiñe-Ofqui ejercería un fuerte control estructural sobre el volcanismo del CVCC (Melnick et al., 2006).

Una de las características más sobresalientes en el área de estudio es la caldera de Caviahue o del Agrio, una depresión de 15 x 20 km², interpretada inicialmente por Groeber (1925) como de origen fluvial, para después González Ferrán (1994) ser el primero en sugerir un origen volcánico, donde la edad de colapso está correlacionada con los flujos piroclásticos de la Formación Riscos Bayos (Folguera & Ramos, 2000). Posteriormente, nace la hipótesis de un mismo origen volcánico, pero con un fuerte control estructural, siendo la caldera una estructura de *pull-apart* formada entre el sistema de fallas Antiñir-Copahue (ACFZ) y la falla Lomín (sección norte de la ZFLO).

Los grábenes de Caviahue y Lomín, ubicados en el límite sur de la caldera con orientación W-NW y NE, corresponden a estructuras extensionales que albergan las secuencias basales del volcán. El graben de Caviahue posee numerosas fallas normales WNW que cortan la secuencia de Las Mellizas y andesitas de la base del volcán Copahue, y donde su acentuada expresión topográfica controla la morfología del lago Caviahue, donde el *horst* forma el *ridge* en la parte central del lago. Por otro lado, la parte norte de la caldera Caviahue se caracteriza por una depresión elongada en dirección EW, conocida como graben de Trolope, que en realidad es un *half-graben*, donde la falla principal corresponde a la falla de Trolope, de rumbo EW y desplazamientos verticales mínimos de 200 metros durante los últimos 2.6 Ma. Finalmente, estos

grábenes son interpretados como reactivaciones de la estructura *pull-apart* durante el Plioceno Tardío-Pleistoceno (Melnick, 2006).

Un rasgo estructural positivo, correspondiente al máximo relieve dentro de la caldera del Agrio, es el cerro Chanco-Có, un *ridge* elongado en dirección NE-SW, localizado en la parte centro a noroeste de la caldera. Esta estructura compresional es formada por dos fallas inversas de rumbo N60°E, con vergencia hacia el sureste, las que propagan dos anticlinales en sus respectivos bloques colgantes (*ver figura 3*). Para explicar su formación, se ha postulado un origen tectónico como una estructura transpresiva, o bien, podría ser un domo resurgente con un fuerte control estructural.

Cabe destacar que la mayor parte de las manifestaciones superficiales se concentran en el bloque Chanco-Có, asociadas a las fallas de dirección NNE que se ubican en este bloque. Las áreas geotermales de Anfiteatro, Termas de Copahue y Las Maquinitas se emplazan en depresiones pequeñas y semicirculares, de carácter extensional, las que serían grábenes en échelon asociados a esta estructura transpresional.

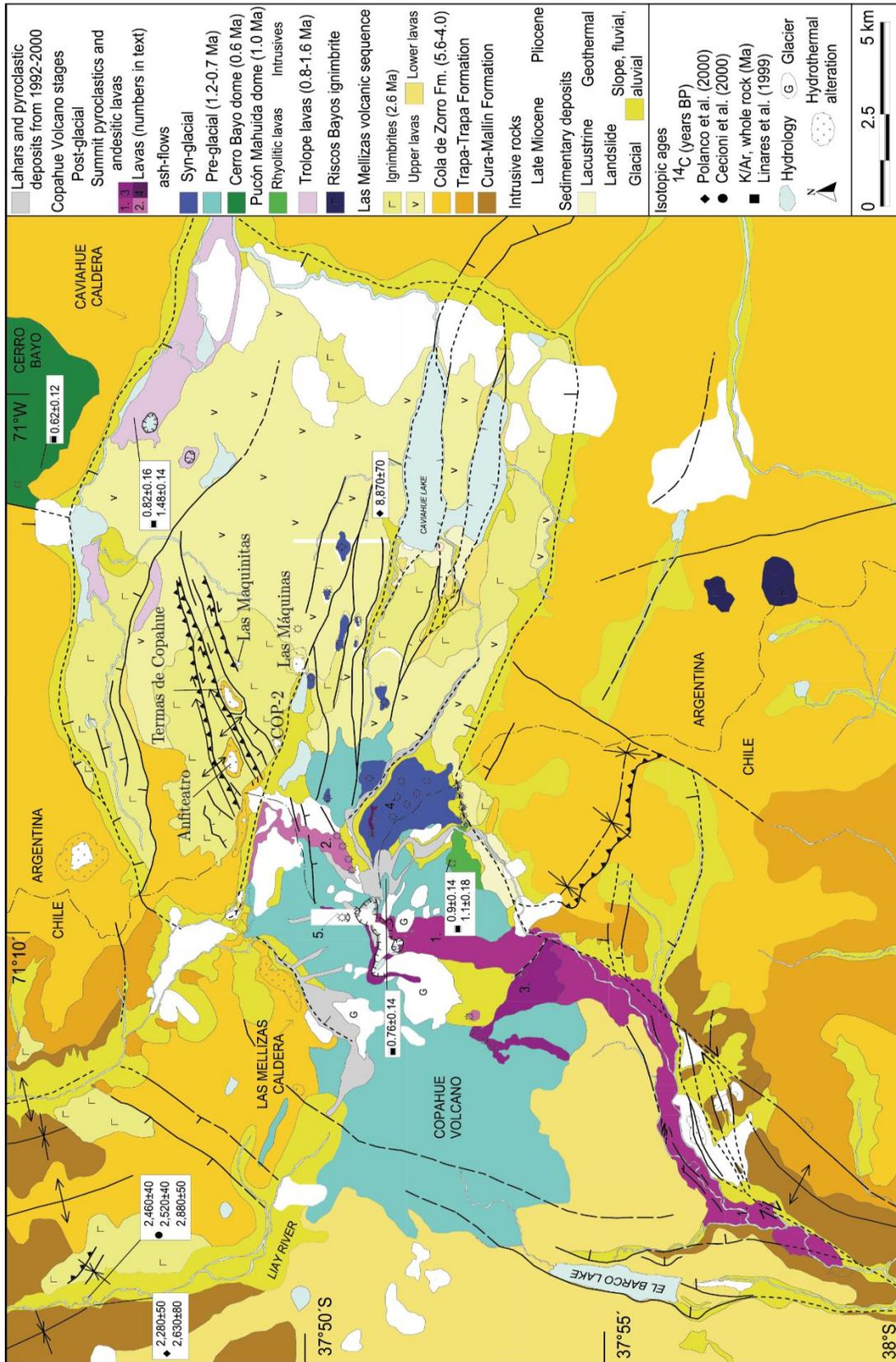


Figura 3 Mapa geológico de la Caldera del Agrio, donde se indican las áreas geotermales muestreadas. (Modificado de Melnick et al., 2006a)

2.1.5.Descripción y mineralogía de alteración de las áreas geotermales

En el campo geotermal de Copahue existen actualmente cinco áreas activas con manifestaciones superficiales. Cada una se caracteriza por encontrarse emplazada en una depresión, como consecuencia de mayor erosión por la circulación de aguas fuertemente ácidas. Las manifestaciones están constituidas principalmente por fumarolas, manantiales calientes (*hot springs*) y piscinas de barro (*mud pots*).

Además, dentro del campo geotermal del Copahue existen ciertos pozos geotérmicos, para este estudio es relevante el COP-2, puesto que se sacaron muestras para análisis. En este lugar no existen manifestaciones superficiales, pero si hay registro de una zona de alteración hidrotermal cercana al pozo, donde hay presencia de depósitos de sínter silíceos y montmorillonita (Mas et al., 1996).

Termas de Copahue

Es el área de mayor extensión dentro del campo geotermal. Sobre el mismo lugar está edificado el pueblo de Copahue, con calles y construcciones, el cual tiene infraestructura para baños termales, lo que en conjunto dificulta y altera el análisis geológico del lugar. Esto dio como resultado la formación de piscinas canalizadas como El Chanco, Sulfurosa, Verde, Baño N°9, etcétera; Laguna El Chanco y Sulfurosa son nubosas debido a azufre coloidal y gas burbujeante que emana de algunos sectores (Mas et al., 1996).

Aproximadamente 700 metros al noreste de las Termas de Copahue, existe un área denominada Agua de Limón, con condiciones más naturales. Por difracción de rayos X, Mas et al. (1996) determinó alteración con presencia de alunita y caolinita, con cantidades subordinadas y variables de cuarzo, cristobalita y sílice criptocristalina; también zonas con coloración amarilla correspondiente principalmente a jarosita.

Cabañita

En el flanco sur de la depresión donde se ubica el pueblo Copahue, detrás del hostel “La Cabañita” se encuentra otra zona con manifestaciones como fumarolas y piscinas de lodo principalmente. La mineralogía de alteración es alunita y caolinita junto a cantidades subordinadas de cristobalita, cuarzo y sílice criptocristalina (Mas et al., 1996). Este lugar también recibe el nombre de “fumarola El Alto”.



Figura 4. Fotografías de las zonas geotermales de: a) Termas de Copahue; b) Cabañita. Extraída de Bravo Ojeda (2015).

Las Máquinas

Es la segunda área de mayor extensión, elongada en dirección N75°W. Destaca la existencia de un estanque artificial caliente de 480 m² (Mas et al., 1996) (ver Figura 5), con numerosas piscinas burbujeantes, de lodo y fumarolas alrededor. El aspecto del estanque es turbio debido a azufre coloidal y tiene gas burbujeante emanando. Además, el mineral dominante en las áreas de mayor actividad es una alunita bien cristalizada, acompañada de cantidades subordinadas de materiales arcillosos y silíceos (Mas et al., 1996).



Figura 5. a) Foto del área geotermal de Las Máquinas; b) área de Las Maquinitas. Modificada de Sánchez Bowen (2016).

Las Maquinitas

Es el sector más pequeño y está ubicado a un kilómetro aprox. al este de Termas de Copahue. Consiste en dos depresiones pequeñas, de las cuales sólo una está activa. La sílice amorfa residual es el material más abundante dentro de la alteración. También hay algo de cuarzo y cantidades variables de caolinita y alunita (Mas et al., 1996).

Anfiteatro

Aproximadamente un kilómetro al oeste del pueblo de Copahue se ubica Anfiteatro, un campo geotermal con actividad menor pero emplazado en una depresión muy pronunciada; también con manifestaciones como fumarolas, manantiales calientes y de barro. Comparando la mineralogía con la vista en Las Máquinas, se puede ver una abrupta caída en la presencia de alunita y un incremento en la de goethita: esto indicaría que la alteración es causada por fluidos menos ácidos (Mas et al., 1996).



Figura 6. Fotografía panorámica del área geotermal de Anfiteatro. Extraída de Bravo Ojeda (2015)

3.1. Sistemas geotermales: características generales

Cada uno de los sistemas geotermales encontrados a lo largo del mundo tienen particularidades que se ven reflejadas en una química distintiva de sus fluidos. Sin embargo, tienen en común que necesitan de: (1) una fuente de calor anómala en profundidad, (2) agua que permita llevar calor desde las profundidades del reservorio a la superficie y (3) una roca reservorio que sea permeable (Goff & Janik, 2000).

Dentro de los distintos tipos de sistemas geotermales, sólo uno es relevante para este estudio: los *sistemas ígneos jóvenes*, asociados a volcanismo Cuaternario e intrusiones magmáticas; por lo general son los más calientes ($\leq 370^{\circ}\text{C}$) y con profundidades comúnmente ≤ 1.5 km, aunque los puede haber más profundos (Goff & Janik, 2000) (*ver Figura 7*).

3.1.1. Modelo conceptual: sistemas geotermales ígneos jóvenes

En un comienzo, la proveniencia de los fluidos geotermales era incierta, estaba dividida entre aguas infiltradas de origen meteórico y fluidos exseltos del magma. Más tarde, Craig (1963) demuestra por análisis isotópicos que las aguas son esencialmente de origen meteórico. Sin embargo, posteriormente se demostró que la fuente magmática también puede aportar algo de agua y volátiles como HCl, CO₂, compuestos de azufre, HF, Hg y As (Giggenbach, 1992; Goff & Janik, 2000).

De esta manera, un sistema geotermal sería alimentado principalmente por la infiltración de aguas meteóricas a través de niveles permeables, las cuales se van calentando a medida que van descendiendo, donde pueden llegar a niveles tan profundos como 5-7 km (Nicholson, 1993). Para luego ascender por convección a través de zonas de debilidad como fallas y capas de alta permeabilidad.

Estas aguas profundas a su vez interactúan con la roca caja, lixiviando los elementos más móviles, siendo favorecido el proceso por una mayor temperatura. No cabe duda que la interacción agua-roca es la que más solutos aporta, aunque procesos de mezcla con salmueras magmáticas, aguas connatas y agua marina también modifican la química (Nicholson, 1993). Producto de estos procesos se genera el primer tipo de fluido geotermal, del cual derivan directa o indirectamente los demás tipos: las aguas cloruradas, con 1.000 a 10.000 mg/kg Cl a temperaturas de 350°C.

Dentro de las posibles manifestaciones superficiales de un sistema geotermal tenemos fumarolas, manantiales calientes (*hot/thermal springs*), piscinas burbujeantes (*bubbling pools*), piscinas de barro (*mud pools*), suelo humeante (streaming ground), entre otras. La ocurrencia o no de estas manifestaciones va a depender de las características fisicoquímicas del reservorio y la geomorfología del lugar.

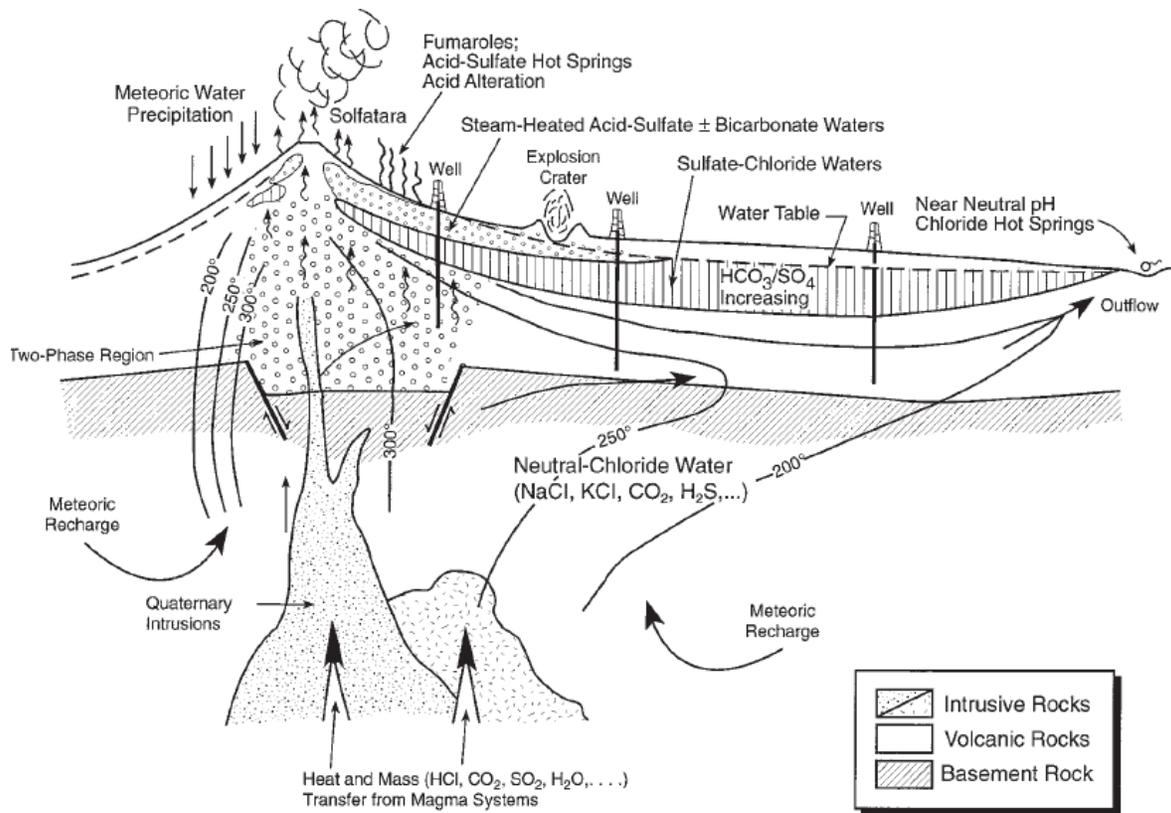


Figura 7. Modelo conceptual de un sistema ígneo joven alojado en un estratovolcán andesítico. Extraído de Goff & Janik (2000).

3.1.2. Clasificación de aguas en sistemas geotermiales

A continuación, se presenta una clasificación descriptiva de los tipos de fluidos comúnmente encontrados en sistemas geotermiales, hecha en base al anión dominante, extraída de Nicholson (1993); la cual permite establecer generalidades y definir un origen probable. Como se mencionó anteriormente, el tipo de fluido más común en ambientes profundos son las aguas cloruradas, desde donde se derivan los demás tipos de fluidos, como consecuencia de procesos químicos y físicos.

Aguas cloruradas

De origen profundo, con pH levemente ácidos a alcalinos, el anión dominante es el cloruro, en el rango de miles de mg/kg. Su aparición en superficie indica proveniencia desde la parte profunda del reservorio, coincidente con una zona de alta permeabilidad (fallas, *volcanic breccia pipe*); aunque no necesariamente se ubican exactamente por encima de la zona de mayor *upflow*, puesto que la topografía puede ejercer un control importante (*ver Figura 7*) Otros constituyentes principales incluyen Na y K como los principales cationes, con significantes concentraciones de sílice —proporcional a incremento de la temperatura en profundidad—y boro.

Aguas sulfatadas ácidas

Se forman en la porción somera del sistema, producto de la condensación de gases geotermales en las aguas subterráneas. Esta fase gaseosa se forma debido a la separación de la fase monofásica clorurada en dos fases: vapor y salmuera; lo cual ocurre durante la ebullición del fluido en profundidad, debido a la despresurización de este al ascender.

Esta fase vapor asciende a niveles someros, donde tiene, inicialmente, una concentración alta de H₂S, que posteriormente se oxida al condensarse dentro del agua subterránea rica en O₂ disuelto, mediante reacciones como:



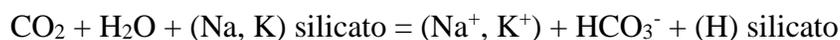
Esto da origen al sulfato, que es el anión dominante en este tipo de aguas, junto con una disminución importante del pH a 2-5 por la liberación de H⁺; sumado a lo anterior, otra especie que produce disminuciones importantes en el pH es el CO₂. Esta acidez provoca una lixiviación importante de la roca caja, entonces iones como Fe, Al, Ca y Mg pueden ser abundantes en el caso que esta tenga cantidades apreciables de estos metales. Asimismo, debido a la extensa lixiviación, se produce una alteración argílica avanzada característica de manifestaciones superficiales de este tipo.

Aguas bicarbonatadas

Se caracterizan por bajos contenidos de Cl, altos de bicarbonato y pH cercanos a neutros; además, son poco frecuentes en sistemas geotermales. Para su formación, se sugiere que una fase vapor

rica en CO₂, de origen magmático, puede separarse de las aguas cloruradas en profundidad (al menos a 300 metros), para luego disolverse en aguas subterráneas a niveles someros. También podrían ser producto de la condensación de vapor y gas al entrar en contacto con aguas subterráneas con poco oxígeno disuelto.

El bicarbonato y carbonato se forma por la reacción del CO₂ disuelto en el agua con la roca caja, lo que a su vez neutraliza la acidez inicial, mediante reacciones del tipo:



Cabe destacar que, la presencia de bicarbonato en las aguas está controlado por las condiciones de acidez, donde a pH bajos esta especie no puede existir. Por tanto, para la ocurrencia de estas aguas es necesario la ausencia de procesos oxidativos del H₂S, o bien, una neutralización de la acidez por parte de la roca caja (Mahon et al., 2000).

3.2. Antecedentes hidrogeoquímicos del área de estudio

Diversos estudios anteriores (Varekamp, 2009; Agosto, 2011; Gaviria Reyes et al., 2016) han confirmado que las manifestaciones superficiales del sistema geotermal del Copahue tienen altas concentraciones de SO₄, son pobres en Cl y pH muy ácidos (<4), es decir, son clasificadas como aguas sulfatadas ácidas; con temperaturas que llegan hasta los 95°C, acercándose a la ebullición del agua para esta altitud (~2.000 m.s.n.m), con la única excepción de una fumarola que alcanza los 160°C en el sector de Las Maquinitas (Tassi et al., 2015).

Asimismo, en base a su composición isotópica, Panarello et al. (1988) establecen que las aguas de los campos geotermales tienen una signatura meteórica, por lo que no serían de origen profundo, sino que provendrían de un acuífero libre somero-superficial; el cual, al ser calentado por vapores ascendentes del reservorio, generarían estas aguas sulfatadas ácidas (Agosto, 2011).

Por otro lado, el volcán Copahue presenta en su cráter activo una laguna ácida termal: una salmuera con pH menores a 1, y temperaturas hasta 63°C. Aunque en las últimas dos décadas estos parámetros fisicoquímicos han mostrado fuertes variaciones probablemente relacionados a cambios en la actividad volcánica (Varekamp et al. 2001; Varekamp 2009; Agosto 2011; Agosto et al. 2012; Tassi et al., 2015).

3.3. Sistema geotermal del Copahue como vapor-dominado

Los sistemas geotermales son comúnmente clasificados como líquido-dominados o vapor-dominados, dependiendo del estado dominante del fluido en el reservorio; aunque en la mayoría de los reservorios ambas fases coexisten en diferentes proporciones, el tipo de fase dominante determina características particulares, siendo los líquido-dominados mucho más comunes.

De acuerdo a los datos aportados por los tres pozos geotérmicos COP-I, COP-II y COP-III, el reservorio geotérmico de Copahue se encontraría a una profundidad de entre 800-1000 metros y con temperaturas de ~200-300°C, en base geotermómetros químicos e isotópicos. Además, sería del tipo vapor-dominado, con capas estratificadas conectadas por fracturas y buena permeabilidad (Sierra et al., 1992; Panarello, 2002; Agosto et al. 2013; Roulleau et al., 2016)

La abundancia de manifestaciones geotermales del tipo *steam-heated pools* se debería a el escape de vapores del reservorio, a través de pequeñas fallas, grietas y fisuras (Panarello, 2002; Roulleau et al., 2016).

3.4. Modelo de sistema vapor-dominados

Los requisitos para que el agua se mantenga líquida en un sistema líquido-dominado (*hot-water system*) es que la tasa de recarga de la celda convectiva se mantenga alta, y que el flujo de calor sea lo suficientemente bajo para que el agua no ebulle; aunque en los sistemas más calientes, la temperatura es lo suficientemente alta para que algo de ebullición ocurra al ascender el agua.

Muchos de estos sistemas líquido-dominados son, en gran medida, autoregulados. En otras palabras, si ocurre un aumento en el flujo de calor, subirá también la temperatura del agua, disminuyendo su densidad y viscosidad; este cambio de presión conducirá a mayor recarga de agua, la cual absorberá este incremento de calor. Sin embargo, esta autoregulación estaría limitada por la permeabilidad de la roca.

Según el modelo propuesto por White et al. (1971), teniendo una fuente de calor lo suficientemente potente o, por alguna razón, un decrecimiento en la tasa de recarga, un sistema inicialmente líquido-dominado con baja permeabilidad puede comenzar a ebullición más agua que la que puede reemplazar por recarga, y un sistema vapor-dominado comienza a formarse. Entonces, la condición básica es que ocurra un sellado del sistema mediante barreras impermeables que dificulten la recarga del sistema.

Como se puede ver en el modelo de la *Figura 8*, las manifestaciones en superficie típicas de estos sistemas son fumarolas, *steaming ground* y piscinas burbujeantes ácido-sulfatadas, además de una ausencia de aguas cloruradas. En la parte superior del modelo se encuentra la zona de condensación del vapor que viene en ascenso; mientras que en la zona media se encuentra el reservorio principal de vapor, que coexiste con agua líquida condensada que viene descendiendo desde la parte superior, la cual ocupa principalmente los poros; dentro del reservorio se tiene una temperatura relativamente constante de 236°C, que corresponde a la máxima entalpía del vapor

seco (100% agua, sin otros gases); y en profundidad se tiene una zona convectiva de transferencia de calor, formada por una salmuera residual.

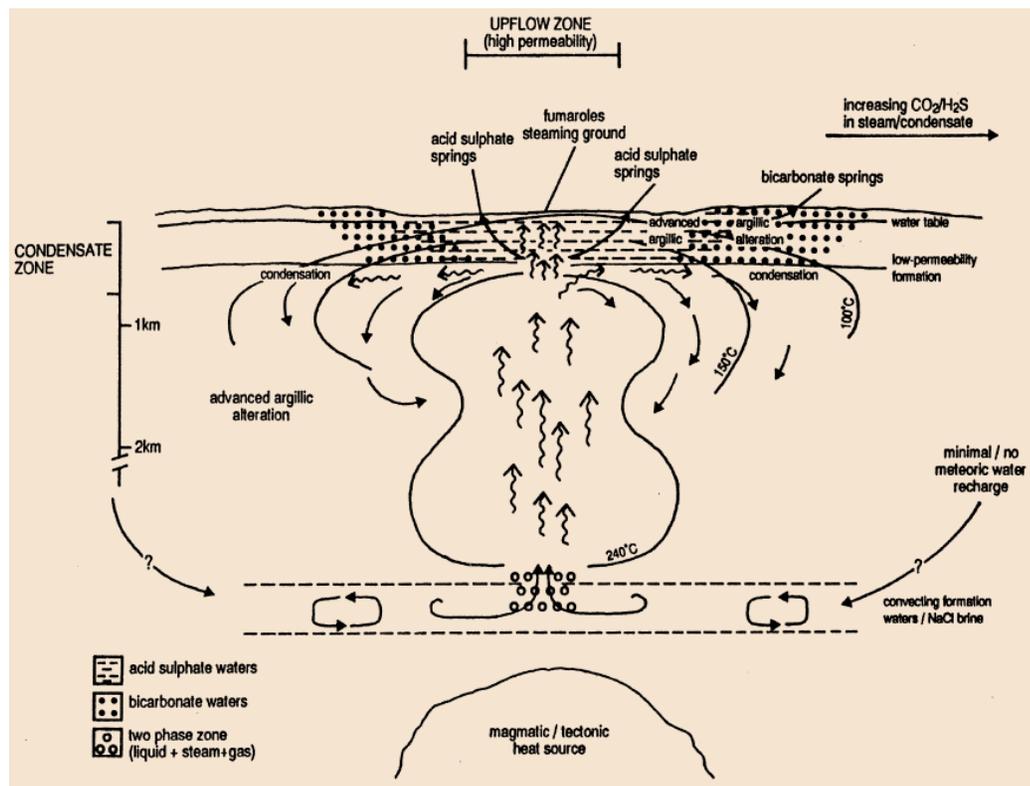


Figura 8. Estructura conceptual de un sistema geotermal del tipo vapor-dominado. Extraído de Nicholson, 1993, Geothermal fluid: chemistry and exploration techniques, p.17.

3.5. Origen y evolución de los fluidos geotermiales

3.5.1. Origen de los solutos en fluidos geotermiales

Como se mencionó anteriormente, el origen del agua sería esencialmente meteórico. Con respecto a los solutos, en una serie de clásicos estudios en geoquímica de aguas, llevados a cabo por Ellis y Mahon (1964, 1967), se demostró que la mayoría de los solutos podrían derivarse de las reacciones entre el agua meteórica y la roca caja; por lo que la química del fluido estaría dictada casi exclusivamente por interacciones agua-roca. Por ejemplo, elementos como el fluoruro, cloruro y boro fueron inmediatamente disueltos desde rocas sedimentarias y volcánicas a altas temperaturas (100 a 600°C). Por otro lado, se determinó que las concentraciones en solución de los principales constituyentes de rocas, como SiO₂, Al, Na, K, Ca, Mg, Fe y Mn, estaban limitadas por equilibrios particulares mineral-solución. Además, elementos como Rb, Li,

Cs, B y fluoruro, a menudo considerados de origen magmático, podían ser explicados como simple resultado de interacción roca/caja a temperaturas elevadas. Sin embargo, no se descarta que puedan ocurrir contribuciones magmáticas en menor medida.

3.5.2. Uso de isótopos de estroncio (Sr), plomo (Pb) y helio (He) para analizar interacciones agua-roca y mezcla de fluidos.

Estroncio

Diversos autores han comprobado la utilidad de los isótopos de Sr en la investigación de sistemas geotermales (Vuataz et al., 1988; Graham, 1992). Donde se ha determinado que la signatura de Sr en las aguas está fuertemente relacionada a la naturaleza de la roca caja, donde se tiene la particularidad de que las razones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las aguas tienen buena correlación con las de la roca caja que atraviesan; esto debido a que el alto peso atómico impide la ocurrencia de fraccionamiento isotópico de carácter físico (Stettler & Allègre, 1977). Este equilibrio isotópico se alcanzaría por disolución la roca o por un intercambio isotópico en equilibrio termodinámico. Por lo tanto, si se tiene una compresión completa de la secuencia estratigráfica del reservorio, los isótopos de Sr servirían para analizar proveniencias y flujos.

Por otro lado, el estudio de los isótopos debe ser integrado con otros análisis como la concentración de Sr en los fluidos. Por ejemplo, su comportamiento geoquímico es menos conservativo que el Cl, y por tanto su concentración puede aumentar por disolución de roca o reducirse por precipitación de calcita u otros minerales de Ca, debido a que el Sr es químicamente similar al Ca; donde sólo el primer proceso va a modificar la razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Goguel, 1983; Graham, 1992). La precipitación de calcita se ve impulsada por presiones parciales bajas de CO_2 y, por el contrario, inhibida por temperaturas más bajas. Por lo que es probable que ocurra en respuesta a la ebullición del fluido al acercarse a superficie, donde existe pérdida de CO_2 (Ellis, 1959; Graham, 1992).

Los procesos de mezcla con otras fuentes, como aguas subterráneas de origen meteórico, también modifican las razones de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Si bien no se tienen datos de isótopos de Sr para las aguas meteóricas del sector Copahue, según los datos de varios autores para diversas zonas, reportados por Nègre & Roy (1998), se tienen razones entre 0.70829 – 0.72000.

Asimismo, cabe destacar que el ^{87}Sr es radiogénico, producido por el decaimiento del ^{87}Rb , el cual tiene una vida media de 48.8×10^9 años. Por lo que razones comparativamente más altas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ podrían ser producto de interacción con rocas antiguas más radiogénicas. O bien, puede ocurrir mayor disolución de algún mineral específico que contenga razones más altas; esto porque el ^{87}Rb , por una razón cristalográfica, se concentra de manera diferencial en los minerales: biotita, moscovita, feldespato, hornblenda y plagioclasa (en orden de mayor a menor

concentración) (Kendall & McDonnell, 1998). Sin embargo, esto sólo se puede determinar en conjunto con un análisis de elementos mayores.

Helio

Parte de la atmósfera está constituida por gases nobles como He, Ne, Ar, Kr y Xe, los cuales tienen concentraciones y composiciones isotópicas bien definidas. Las aguas meteóricas disuelven estos gases atmosféricos en cantidades dependientes de la temperatura y altitud. Una vez disueltos en el subsuelo, se comportan de manera inerte, es decir, no reaccionan con los compuestos, lo cual determina que sean buenos trazadores.

Dentro de este grupo, se encuentra el He, uno de los más utilizados en geoquímica de fluidos geotermales, debido, en parte, a su concentración bien definida en la atmósfera, lo que hace posible cuantificar la contaminación que pudiese ocurrir en el muestreo. Sumado a lo anterior, su nula reactividad con otros elementos y su baja concentración en la atmósfera, permite determinar su fuente profunda, que mantiene su signatura sin alterar. El He posee dos isótopos relevantes: ^3He y ^4He ; el primero, de origen primordial, se encuentra altamente concentrado en el manto, desde donde difunde hacia la atmósfera y corteza, pero en concentraciones muy bajas; por otro lado, el ^4He se produce por decaimiento del U-Th, los cuales se encuentran concentrados en la corteza, por lo que su origen sería más bien cortical.

Normalmente para los análisis con He se usa de la razón $^3\text{He}/^4\text{He}$, las que son reportadas tomando como valor referencial la razón del aire del lugar, denominada R_A ; luego los valores son escritos como R/R_A , donde R es la razón $^3\text{He}/^4\text{He}$ de la muestra. Por ejemplo, las rocas de los MORB, originados por la fusión del manto superior, poseen un rango 7.2 -9.2 R/R_A , con una media de 8.09 ± 0.49 . Por otra parte, La signatura de fluidos geotermales en zonas de subducción es en promedio $5.4 \pm 1.9 R_A$ (Hilton, 2002), aunque la variabilidad es muy alta en distintos lugares, con valores máximos de $8.9 R_A$ y mínimos de $0.01 R_A$. Esto es atribuible a una mezcla binaria entre una composición de helio tipo-MORB y helio radiogénico de origen cortical. Esta composición isotópica llamada *helio tipo-subducción*, tiene la particularidad de provenir de la fusión de la cuña del manto, donde existen dos posibles fuentes para el He radiogénico: (1) el *slab* subductado, que incluye sedimento oceánico y basamento; (2) He somero derivado de la interacción entre el magma ascendente y la corteza continental (Sano & Fischer, 2013).

Por otra parte, existen factores que pueden modificar las razones isotópicas de He, y por tanto deben ser tomados en cuenta. Dentro de estos están: (1) disminución de las razones en los fluidos por períodos de residencia más largos; (2) decrecimiento gradual de las razones con la distancia al conducto magmático; (3) disminución gradual en las razones producto de una desgasificación continua del magma. Esto podría ocurrir debido a fraccionamiento cinético, donde el isótopo más liviano (^3He) difunde a mayor tasa (Sano & Fischer, 2013).

3.5.3. Origen de la fase acuosa mediante isótopos de deuterio y oxígeno-18.

Para aplicaciones en hidrogeología, los isótopos de oxígeno (^{16}O , ^{17}O y ^{18}O) y de hidrógeno (protio, deuterio y tritio) son los trazadores ideales de las aguas, puesto que son constituyentes de las moléculas, y no algo que está disuelto en ellas. Además, en la mayoría de los ambientes de baja temperatura, los isótopos estables de H y O se comportan conservativamente, es decir, las aguas no cambian significativamente sus tasas isotópicas al interactuar con materia orgánica y materiales geológicos (Kendall y McDonnell, 1998).

El carácter estable de estos se debe a que poseen bajas masas atómicas y un número de protones similar al de neutrones. Además, deben cumplir que la diferencia relativa de masas entre los isótopos sea alta, a modo de que ocurra el fraccionamiento isotópico. Los elementos O, H, C y S son por lejos los más estudiados, siendo el isótopo de oxígeno (^{18}O) y de hidrógeno (^2H), los más utilizados en exploración geotérmica.

Craig (1961) introduce la línea meteórica mundial, GMWL (*global meteoric water line*), la cual corresponde al gráfico de la composición de $\delta^{18}\text{O}$ versus δD ($\delta^2\text{H}$) de muestras de precipitaciones de todas partes del mundo; estas forman una tendencia lineal muy clara, definida por:

$$\delta\text{D} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10$$

En sistemas geotermales, los fluidos tienen valores de δD muy similares a los del agua meteórica local, ajustándose muy bien a la recta recién mencionada; esto hizo pensar que el origen de estos fluidos era más bien meteórico y no magmático, como se pensaba antes. Por el contrario, los fluidos geotermales si presentan un enriquecimiento o *shifting* de $\delta^{18}\text{O}$ en comparación a las aguas meteóricas, lo cual es explicado por las interacciones agua-roca en profundidad. Este shifting no se produce con el hidrógeno, puesto que su contenido en las rocas es muy bajo en comparación a su concentración en las aguas.

Sin embargo, Giggenbach (1992) desecha el supuesto de un origen exclusivamente origen meteórico, por el incremento del δD en fluidos geotermales asociados a márgenes convergentes, lo cual se explicaría por una mezcla con aguas de origen magmático llamadas *aguas andesíticas*: su origen proviene de la subducción de sedimentos oceánicos, los cuales, al ser compactados, liberan el *porewater* ($\delta\text{D}=-30\pm 10\%$), y son transferidos a los magmas andesíticos en formación.

3.5.4. Tiempos de residencia de los fluidos: tritio y carbono-14.

Tritio (^3H)

Corresponde a un isótopo radioactivo del hidrógeno que se forma únicamente y de manera natural en la atmósfera por la interacción de los rayos cósmicos con esta. Este ingresa al subsuelo constituyendo parte de las aguas lluvias, donde la signatura inicial no se ve modificada por interacciones con la roca, puesto que la cantidad de tritio en estas es despreciable; por tanto, la concentración de este isótopo, con una vida media de 12.43 años, va a reflejar el tiempo transcurrido desde su recarga.

Su abundancia natural en las aguas meteóricas y en la atmosfera es baja, alrededor de 5-10 átomos de tritio por 10^{18} átomos de hidrógeno (5-10 unidades de tritio (TU)), pero pruebas nucleares durante los años 1954-1965 causaron incrementos de más de 1000 TU en el hemisferio norte y 50 TU en el hemisferio sur (Truesdell & Hulston, 1980)(ver Figura 9), lo cual favoreció considerablemente su utilización, porque llevó las concentraciones a niveles más fácilmente detectables. La producción *in situ* de tritio en las rocas cajas de los acuíferos es marginal: se estiman contribuciones por esta fuente como máximo de 0.5 TU; mientras que en rocas con concentraciones anómalas de U y Li se podrían alcanzar los 1.5 TU (Mazor et al., 1986; Zito & Davis, 1980).

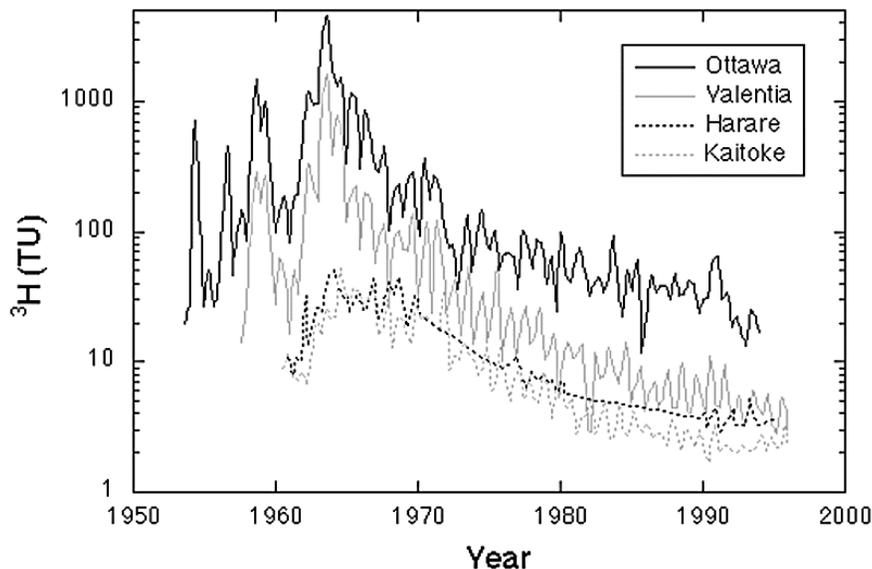


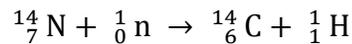
Figura 9. Concentración de ^3H en aguas meteóricas desde 1950, en cuatro estaciones IAEA: Ottawa, Canadá (hemisferio norte, continental); Valentia, Irlanda (hemisferio norte, marino); Harare, Zimbabwe (hemisferio sur, continental); Kaitoke, Nueva Zelanda (hemisferio sur, marino).

Desde el período de 1963 a 2016, han pasado cuatro vidas-medias, por lo que las concentraciones se han reducido 16 veces, aproximándose a las concentraciones naturales en la atmósfera.

Desafortunadamente, su aplicación en sistemas geotermales no parece ser tan exitosa, debido a que los fluidos tienen períodos largos de residencia comparados con la vida media del tritio (Nicholson, 1993). Otro de los problemas con el tritio en sistemas geotermales: es la mezcla de las aguas meteóricas con aguas de origen magmático, donde las últimas no poseen tritio, por lo que alteran la concentración inicial de este.

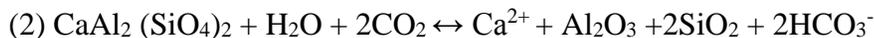
Carbono-14 (^{14}C)

El carbono tiene tres isótopos que son útiles como trazadores: ^{12}C , isótopo estable con una abundancia de 98,89%; ^{13}C , también estable y con 1,11% de abundancia; ^{14}C , de carácter radioactivo, y al igual que el tritio, se produce por la interacción de neutrones provenientes de los rayos cósmicos con átomos de nitrógeno, dado por la reacción:



Con una abundancia natural en la atmósfera de 1 átomo de ^{14}C por 10^{12} átomos de ^{12}C , este isótopo es posteriormente oxidado, transformándose en dióxido de carbono (CO_2) y, subsecuentemente, ingresando en el ciclo del agua. La disolución directa del CO_2 en aguas meteóricas no parece ser el mecanismo principal por el cual este ingresa al agua subterránea, más bien es por procesos bioquímicos como respiración y descomposición de plantas. La asimilación del CO_2 atmosférico por parte de las plantas viene seguida por una liberación de este al subsuelo por procesos como desintegración de materia orgánica, principalmente respiración en la zona de las raíces; comúnmente en este lugar se alcanza una presión parcial de CO_2 de 10^{-2} atm (Payne & Halevy, 1983).

Luego, este CO_2 de origen biogénico se transforma en especies inorgánicas (e.g. bicarbonato HCO_3^- ; ácido carbónico H_2CO_3 ; carbonato CO_3^-), mediante reacciones como:



Las que posteriormente son disueltas por el agua; es por esto que el contenido de ^{14}C se calcula en base al contenido total de carbono inorgánico disuelto (*TDIC, Total Dissolved Inorganic Carbon*) en la muestra.

La reacción (1) es por lejos la que más bicarbonato produce, pero está limitada a ambientes con presencia de carbonatos (e.g. caliza). La reacción (2), que corresponde a la meteorización de silicatos, principal en ambientes sin carbonatos, tiene tasas de producción mucho más lentas.

Cabe destacar que, al igual que en el caso del tritio, pruebas nucleares durante los años 50 y 60 inyectaron significativas cantidades de ^{14}C en la atmósfera, pero debido al cese de estas, los contenidos han ido disminuyendo paulatinamente hacia niveles naturales. Si bien las variaciones naturales en las razones $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ o $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ son muy pequeñas, son suficientes para definir distintos procesos químicos, físicos y biológicos.

Finalmente, a diferencia del tritio, la actividad del ^{14}C se expresan respecto a un estándar internacional conocido como “carbono moderno” (mC). La actividad de este se define como el 95% de la actividad del ^{14}C en ácido oxálico NBS (estándar) para el año 1950. Por lo que las actividades medidas de ^{14}C son expresadas en porcentaje de carbono moderno (pmC).

Subsecuentes alteraciones en el contenido de ^{14}C en el subsuelo.

Una de las limitantes para el uso del ^{14}C es obtener el contenido inicial de este, antes de iniciado su decaimiento, en el subsuelo; debido a que se puede ver afectado por procesos de dilución o intercambio isotópico: la caliza por lo general tiene casi 0 contenido de ^{14}C , por ser de un origen muy antiguo; mientras que el CO_2 biogénico tiene un contenido similar a la atmósfera. De acuerdo a la ecuación (1), por lógica, la concentración del ^{14}C en el bicarbonato sería la mitad de la original (50%). No obstante, la experiencia muestra que la concentración es mayor (alrededor de un 85%), debido al hecho que toma lugar un intercambio isotópico entre el CO_2 y la solución bicarbonatada (Payne & Halevy, 1983).

Sumado a lo anterior, pueden ocurrir ciertos procesos en los cuales el contenido de ^{14}C puede verse alterado:

- (a) Disolución de CO_2 de origen magmático. Principalmente en regiones con actividad volcánica, donde pueden generarse grandes montos de CO_2 . La mezcla de este con aguas subterráneas reduce la concentración de ^{14}C , puesto que el CO_2 no tiene nada de este isótopo.
- (b) Intercambio isotópico con roca caja. Este se produce principalmente por la presencia de rocas carbonáticas como calizas; afortunadamente, por tratarse de una difusión con un estado sólido, puede ser extremadamente lenta.
- (c) Disolución de materia orgánica antigua.

Capítulo 4. Resultados

A continuación, se presentan los parámetros generales y fisicoquímicos tomados *in situ* para catorce muestras analizadas, trece aguas termales y un condensado del pozo COP-2, cada una correspondiente a un área geotermal anteriormente descrita.

Tabla 1. Parámetros generales y fisicoquímicos de los campos geotermales estudiados.

Lugar	ID	Altura [m]	T [°C]	pH	TDS [mg/L]	Conductividad [μS/cm]
Las Máquinas	LM (E)***	1979	36.7	2.26 (**)	1270	2580 (**)
Las Máquinas	LM (A)***	1979	93.5	5.80	2000	4000
Las Máquinas	LM2	1959	91.8	6.70	400	820
Las Máquinas	LM3	1986	79.8	n.m.	n.m.	n.m.
Termas Copahue	TC	2013	81.9	6.80 (**)	330	503 (**)
Las Maquinitas	LMM	2021	55.4	1.90 (**)	saturado	11730 (**)
Las Maquinitas	LMM2	2022	85.6	n.m.	n.m.	n.m.
Las Maquinitas	LMM3	2045	88.4	5.30	n.m.	n.m.
Anfiteatro	AF2	2134	65.4	2.00	1380	2800
Anfiteatro	AF3	2126	85.5	6.40	n.m.	n.m.
Anfiteatro	AF4	2152	65.4	2.39 (**)	1380	3120 (**)
Pozo Cop-II	COP-2	2075	220	8.50 (**)	n.m.	79 (**)
Cabañita	CB	2055	73.6	2.21 (**)	saturado	12750 (**)
Agua limón	AL	1999	84.7	6.30	860	1730

*n.m.: no medido **medido en laboratorio ***LM(E): muestra del estanque artificial del sector de Las Máquinas; LM (A): muestra de alrededor del estanque.

La temperatura máxima y mínima del muestreo de aguas termales son 93.5°C y 36.7°C, ambas registradas en el sector de Las Máquinas (ver anexo A). Por un lado, la mínima fue medida en el estanque artificial del lugar, mientras que la máxima corresponde a las piscinas burbujeantes de alrededor (ver capítulo 3.5). De manera global, las temperaturas son altas, >55°C (a excepción de LM.a), con varias muestras por sobre los 80°C. No se incluye para este caso la temperatura de 220°C en COP-2, puesto que es la temperatura del gas del pozo geotérmico y no una manifestación superficial. En cuanto a los pH, es recurrente la medición de pH muy ácidos (<2.3) y otro grupo con pH medianamente ácidos a neutros (5.3 - 8.5). También es destacable la correlación entre el pH y los TDS, donde las muestras más ácidas tienen mayor cantidad de sólidos disueltos.

Elementos mayores

Los resultados de elementos mayores se resumen en la Tabla 2. Partiendo con los aniones, en general, el sulfato (SO_4^{-2}) es la especie dominante en las muestras, con un máximo 8515 mg/L y mínimo de 0.81 mg/L; el cloruro (Cl^-) y fluoruro (F^-) tienen concentraciones mucho más bajas en el rango de 0.61- 4.87 mg/L y 0.08- 0.66 mg/L, respectivamente. Las mediciones de bicarbonato (HCO_3^-) fueron sólo realizadas en las muestras con pH neutro a alcalino, es decir, COP-2 y TC, con una concentración de 33.3 y 166.7 mg/L respectivamente. Los contenidos de nitrato (NO_3^-) y bromuro (Br^-) también fueron analizados, pero se encuentran por debajo del límite de detección (<0.03 mg/L).

Por otra parte, los contenidos de cationes (Ca, Mg, K y Na) en las muestras son mucho menores a los de SO_4^{-2} . Las concentraciones de las aguas termales están en el rango 2.13- 47.5 mg/L; mientras que para el condensado COP-2 están entre los 0.043- 1.24 mg/L. Los contenidos de SiO_2 están entre los 1.1 y 172.5 mg/L.

Tabla 2. Resultados de análisis de elementos mayores para las distintas áreas geotermales estudiadas; se presentan en mg/L.

ID	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻²	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	SiO ₂
LM (E)	0.18	2.42	496	n.a.	n.a.	4.17	2.60	11.5	4.28	54.3
TC	0.08	1.62	102	166.7	n.d.	27.0	16.80	34.7	11.7	108
LMM	0.66	0.35	4055	n.a.	n.a.	26.0	30.9	47.5	15.8	369
AF4	0.21	4.87	1010	n.a.	n.a.	10.0	8.38	37.4	9.35	179
COP-2	<0,03	0.90	0.81	33.3	2.5	1.24	0.43	0.201	0.043	2.4
CB	0.54	0.61	8515	n.a.	n.a.	6.75	2.13	9.49	5.85	324

*n.m: no medido; n.a: no analizado; n.d: no detectado; LM(E) corresponde a la muestra tomada en el estanque artificial del sector de Las Máquinas.

Elementos traza

Los principales análisis de elementos traza se resumen en la Tabla 3; los resultados completos se encuentran en el ANEXO A. Las características más destacables son las altas concentraciones de Fe (23, 87 y 254 mg/L) y Al (50, 182 y 756 mg/L) en las aguas termales AF4, LMM y CB, respectivamente. Además, destacan una concentración comparativamente superior de B en LM (5.5 mg/L) y LMM (0.510 mg/L); mientras que concentraciones comparativamente superiores de Mn (1.6 y 3.6 mg/L) son encontradas en LMM y CB, respectivamente.

Tabla 3. Resultados de análisis para algunos elementos traza de las áreas geotermales estudiadas; se presentan en $\mu\text{g/L}$.

ID	Fe	Al	B	Li	Mn	Rb	Sr	Ba	Cr
LM (E)	4225	5682	5495	3.51	142	8.39	64.03	32.1	1.67
TC	240	33.8	49.8	31.4	123	45.1	245	70.9	<0,10
LMM	87468	182011	510	13.5	1561	128	228	43.3	23.7
AF4	22883	50008	19.6	6	318	30.3	374	68.7	37.5
COP-2	27.9	26.8	1.37	0.09	10.5	0.48	0.73	0.29	4.27
CB	253504	756262	<15	60.9	3534	219	31.2	0.65	88.3

*LM(E) corresponde a la muestra tomada en el estanque artificial del sector de Las Máquinas.

Isótopos

En la Tabla 4 se muestra una tabla síntesis de todos los análisis isotópicos realizados, en el ANEXO C se presentan los resultados completos.

Los valores $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ y $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ en el condensado de COP-2 es -3.54% y -55.9%, respectivamente. Las aguas termales tienen valores en un amplio rango, que van desde -9.72 a 1.07 para $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, y -80.7 a -44 $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$.

Los resultados de isótopos de Sr, arrojan razones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que se concentran en el rango 0.70396 – 70412; las muestras que presentan desviaciones de este rango son LM (A) con 0.70456, y el condensado COP-2 con 0.70697.

En cuanto a las razones Rc/Ra de He, las cuales fueron tomadas de los gases emanantes de las aguas termales, se agrupan en dos rangos: razones medias (4.6 – 4.8) en Anfiteatro y razones altas (8.3 – 6.4) en el resto de las áreas. El máximo obtenido en este muestreo (Rc/Ra=8.3) corresponde a LMM en el sector de Las Maquinitas.

Edades de las aguas termales

Los contenidos de tritio se consideran resultados semicuantitativos para determinar las edades de los fluidos. La mayoría de las muestras arrojó resultados por debajo del límite de detección (<0.8 T.U), a excepción de las muestras LMM y CB con un contenido de 0.8 T.U.

Las edades ^{14}C (yr BP, *years before present*), corresponden a los años antes de 1950. Estas son 14470 ± 69 , 17520 ± 93 y 13540 ± 80 años para COP-2, LM2 y TC, respectivamente.

Tabla 4. Resultados de distintos análisis isotópicos realizados en las áreas geotermales estudiadas.

ID	$\delta^{18}O$ [%]	δ^2H [%]	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$F^{14}C$	^{14}C [yr BP]	H^3 [TU]	Rc/Ra	$^4He/^{20}Ne$
COP-2	-3.54	-55.9	0.70697	0.1651	14470± 69	<0.8	6.4	323.8
LMM	-2.31	-49.8	0.70404	n.m.	n.m.	0.8	8.3	27.17
LMM2	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	7.0	223.91
LMM3	-3.19	-58.1	0.70396	n.m.	n.m.	n.m.	6.8	145.54
AL	-0.60	-50.3	n.m.	n.m.	n.m.	<0.8	8.1	15.49
CB	1.07	-44.0	0.70399	n.m.	n.m.	0.8	7.0	7.08
LM (A)	0.08	-48.2	0.70456	n.m.	n.m.	<0.8	7.2	471.46
LM2	n.m.	n.m.	n.m.	0.1130	17520± 93	<0.8	6.6	210.71
LM3	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	<0.8	6.8	77.82
AF4	-9.72	-80.7	0.70396	n.m.	n.m.	<0.8	4.6	38.67
AF2	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	4.8	126.93
AF3	-7.96	-70.9	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	7.2	56.56
TC	-9.17	-72.6	0.70412	0.1853	13.540±80	<0.8	7.4	173.83

*n.m.: no medido; *LM(A) muestra de agua termal obtenida en los alrededores del estanque artificial.

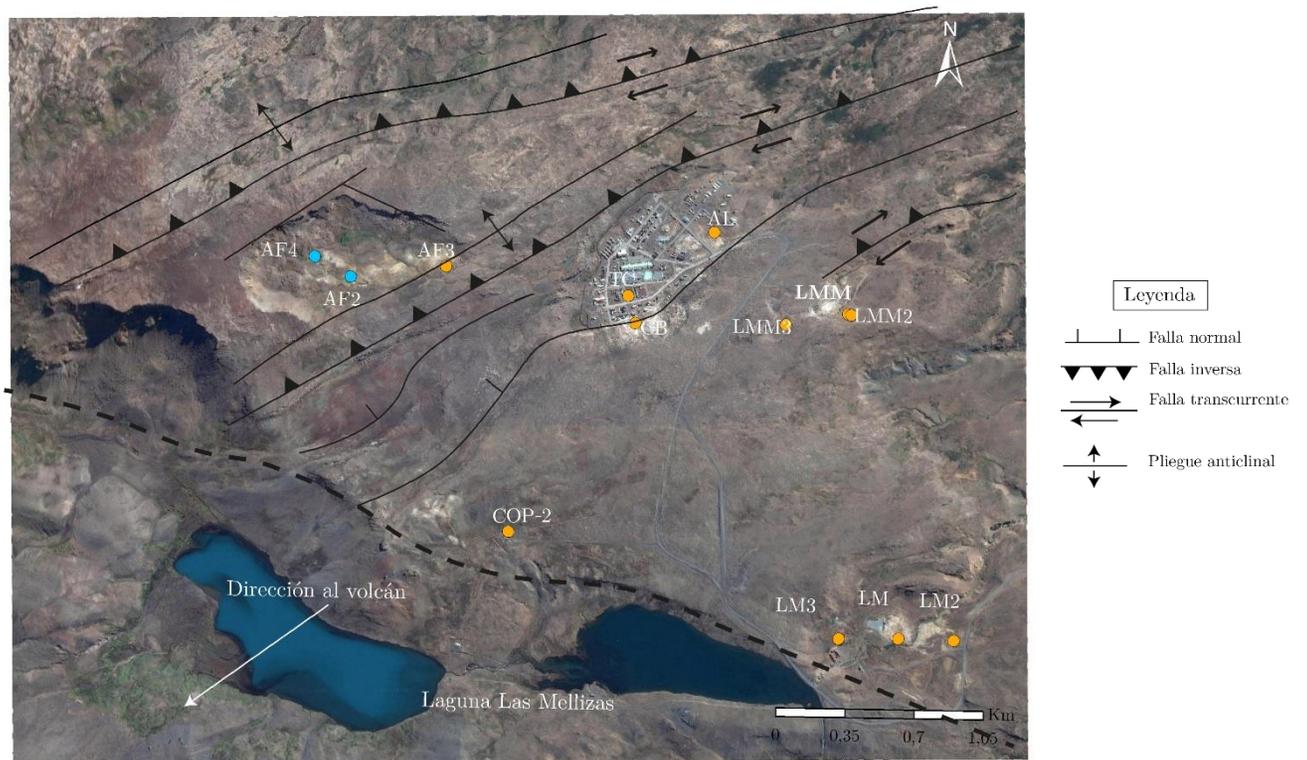


Figura 10. Imagen satelital de las áreas geotermales del sistema geotermal del Copahue; los puntos se muestran en naranja con el código respectivo de la muestra. Las estructuras trazadas son en base al mapa geológico de la figura 3, extraído de Melnick et al. (2006).

Capítulo 5. Discusiones

5.1. Hidrogeoquímica de las aguas superficiales.

En la siguiente sección se discute en base a los siguientes datos químicos de las muestras: cationes (Na, Ca, Mg y K), aniones principales (Cl, F, SO₄ y HCO₃) y elementos traza.

5.1.1. Clasificación hidroquímica de las aguas superficiales

En función del diagrama ternario de aniones (ver Figura 11), se puede dividir en dos grupos las muestras de las áreas geotermales: (1) aguas sulfatadas ácidas; (2) aguas bicarbonatadas-neutras.

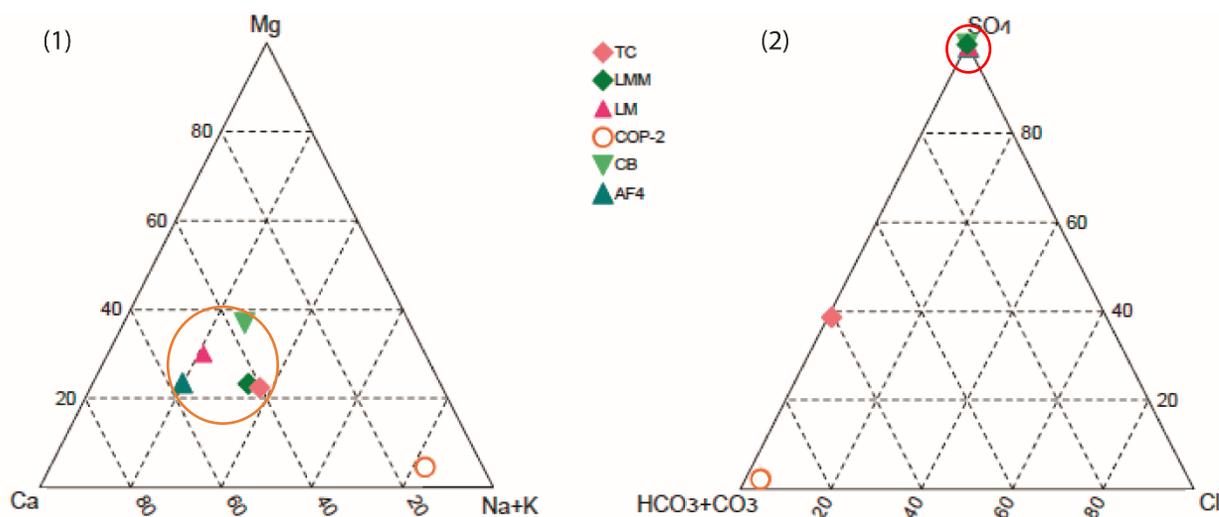
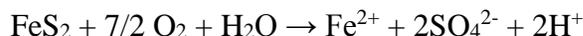


Figura 11. A la izquierda (1): diagrama ternario de Ca-Na+K-Mg para aguas de los campos geotermales del volcán Copahue. A la derecha (2): diagrama ternario de SO₄-Cl-HCO₃+CO₃.

5.1.2. Aguas sulfatadas ácidas

Las muestras del sector de Las Máquinas, Las Maquinitas, Anfiteatro y Cabañita tienen un carácter netamente sulfatado; lo que va estrictamente acompañado de pH muy ácidos (<2.4), que impiden la formación de HCO₃ y CO₃, sumado a concentraciones muy bajas de cloruro. Estas características concuerdan plenamente con la naturaleza de las aguas sulfatadas-ácidas en los sistemas geotermales ígneos-jóvenes (ver capítulo 3.1.2), generadas por la condensación de vapores ascendentes desde el reservorio geotermales en aguas subterráneas. Estudios anteriores dan cuenta del mismo carácter sulfato-ácido de las manifestaciones, dándoles el mismo origen de aguas de circulación somera calentadas por vapor (Varekamp, 2009; Agosto, 2011; Berríos, 2015; Reyes, 2016).

Alternativamente, la disolución de minerales sulfuros como piritita, también podrían contribuir a la formación de sulfatos y a la acidificación de las aguas por la liberación de iones H^+ (Balci et al., 2007) mediante la reacción:



No obstante, no existen estudios anteriores que reporten una presencia importante de este mineral en profundidad.

Una de las características fundamentales de las aguas sulfatadas ácidas es, lógicamente, su muy baja acidez. Para discutir los distintos procesos que podrían contribuir a esta característica, es necesario explicar que el principal origen para el SO_4 , Cl , HCO_3 y F disueltos en las aguas, es la inyección de especies magmáticas como H_2S/SO_4 , HCl CO_2 y HF , respectivamente (Giggenbach, 1988; Giggenbach, 1997); especies ácidas que al disolverse liberan iones H^+ y disminuyen los pH. Como en el caso de Copahue tanto las manifestaciones líquidas como las fumarolas muestran concentraciones muy bajas de especies cloruradas y fluoruradas —muchas veces con niveles por debajo del límite de detección (datos de fumarolas extraídos de Agosto et al., 2013)—, se infiere que estas no son las causantes de tal grado de acidez. Dado esto, las especies restantes H_2S y CO_2 serían las responsables de provocar estos pH muy bajos. El CO_2 es el gas más insoluble de los mencionados más arriba, donde su gran predominio en las fumarolas es demostración de su baja solubilización en las aguas superficiales; mientras que H_2S es la segunda especie predominante en la fase seca de las fumarolas, pero con un orden de magnitud menor que el CO_2 , posiblemente producto de su solubilización en las aguas superficiales. En conclusión, sería la desproporción del H_2S a SO_4 el principal responsable de los pH bajos en las aguas.

Cabe destacar que las bajas concentraciones de cloruro, son coincidentes con las características fundamentales de las *steam-heated waters*, donde los procesos de ebullición en profundidad provocarían la separación de una salmuera residual, empobreciéndose en cloruro los vapores ascendentes (*ver sección 3.1.2*).

5.1.3. Aguas sulfato-bicarbonatadas neutras en Termas de Copahue.

De manera general, en sistemas geotermales, parte del HCO_3 es producido por la reacción de CO_2 con: (1) silicatos Na-K; (2) disolución de carbonatos; (3) disolución directa en el agua; sobre todo donde se tienen altos flujos de este gas (Gizaw, 1996; Fournier & Truesdell, 1970). Sin embargo, su solubilidad en el agua para formar HCO_3 está condicionado por condiciones neutras a alcalinas de pH; donde en fluidos ácidos (como en las otras áreas geotermales) el CO_2 simplemente escapa como gas. Lo anterior es explicado por reacciones como:

- (1) $CO_2 (aq) + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$
- (2) $CO_2 (g) + H_2O + (Na, K)\text{-silicatos} \rightleftharpoons HCO_3^- + (Na, K) + H\text{-silicatos}$
- (3) $CO_2 (g) + CaCO_3 (s) + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$

Los pH neutros (pH= 6.8), propicios para la formación de HCO_3^- , podrían explicarse por neutralización por parte de la roca caja, sumado a menores flujos de H_2S en el área. Por otra parte, estudios anteriormente realizados en la zona muestran importantes flujos de CO_2 en las áreas geotermales, expresados en fumarolas y desgasificación anómala del suelo, los cuales estarían ligados a las estructuras locales (Chiodini et al., 2015). Lo anterior descarta que la disolución de carbonatos sea un factor relevante en el contenido de bicarbonato en esta agua termal.

5.1.4. COP-2 como condensado del vapor de origen profundo

COP-2 es la única muestra líquida correspondiente a un condensado del vapor extraído del pozo COP-2, el cual extrae vapor desde las capas estratificadas en profundidad, las cuales constituirían un reservorio geotermal del tipo vapor dominado (Sierra et al., 1992; Panarello, 2002; Chiodini et al., 2015). Dado esto, su análisis debe realizarse por separado de las aguas termales, ya que su química refleja las características de una fase vapor.

La predominancia del HCO_3^- (33.3 mg/L) disuelto correspondería a la disolución de CO_2 , mientras que las concentraciones mucho menores de Cl^- (0.81 mg/L) y SO_4^- (0.81 mg/L) serían por la disolución de HCl y H_2S . Por lo tanto, estos resultados muestran que el CO_2 es el gas dominante de la fase seca del vapor; lo cual respalda las concentraciones obtenidas para fumarolas de las distintas áreas geotermales y COP-2, donde el CO_2 alcanza una concentración 870–989 mmol/mol, muy por encima del H_2S (90 – 2.5 mmol/mol) (Agusto et al., 2013).

Otra característica destacable, sería la neutro-alcalinidad del pH en el condensado, lo cual respaldaría que la acidez de las aguas termales es una característica adquirida en superficie por la oxidación del H_2S .

Por el lado del cloruro, las bajas concentraciones de este en COP-2 (0.9 ppm) son concordantes con la mayor solubilidad de esta especie en fase líquida que vapor (Truesdell et al., 1989). Las bajas concentraciones de Cl en las aguas surgentes, respaldan la hipótesis de mezcla de aguas de circulación somera con el vapor ascendente del reservorio geotermal, ya que ambas mantienen contenidos similares.

5.1.5. Cationes mayoritarios y elementos traza.

A diferencia de los aniones mayoritarios, que provienen principalmente de los gases magmáticos, los cationes y algunos elementos traza como el Al y Fe, dan cuenta de los procesos de interacción agua-roca, donde la adquisición de cada especie viene dada por equilibrios fluido-mineral, o bien, por disolución isoquímica de la roca, lo cual está sujeto a las condiciones fisicoquímicas existentes. En este caso, las características de las *steam-heated pools* desplazarían este proceso a una intensa disolución de la roca caja, más que un equilibrio termodinámico con las fases

minerales, característico de aguas maduras como, por ejemplo, las cloruradas (Giggenbach, 1988).

Procesos de disolución isoquímica de la roca con evidencia de elementos traza.

Una de las características más sobresalientes es el alto contenido de Fe y Al en las muestras de LM, LMM, AF4 y CB (4.2 – 253 mg/L y 5.6 – 756 mg/L, respectivamente), a veces incluso superiores a los elementos mayores. Hay que tomar en cuenta que las concentraciones de Al en aguas neutras son muy bajas (0.02 mg/L), usualmente por debajo de los límites detectables, principalmente debido a la baja solubilidad de minerales como gibbsita y caolinita, que retienen este elemento a pH altos (Nordstrom, 1981). Sin embargo, con pH bajos su movilidad se ve fuertemente incrementada, y por tanto es común encontrar fluidos geotermales acidificados con estas altas concentraciones (Martin et al. 2000; Martin et al. 1999); sumado a esto, ciertos experimentos han planteado que la presencia de sulfato incrementaría la disolución de Al (Ridley et al., 1997). En el caso del Fe, el comportamiento es similar, por lo que las concentraciones podrían llegar a ser muy altas si hay disponibilidad de este elemento en la roca.

De acuerdo a la Figura 12, se puede ver que existe una muy buena correlación entre el Al y SO_4 , es decir, siguiendo lo planteado por Ridley et al (1997). Esta correlación también se extiende a otros elementos, es decir, el sulfato presenta buena correlación con el Co, Be, Ni, As, Cs, U y Rb (coeficientes de correlación calculados en el ANEXO B; ver Figura 13); siendo el contenido de SO_4 proporcional al contenido de estos elementos. En base a esto, toma sentido la hipótesis de una disolución isoquímica de la roca debido a la acidez y el carácter inmaduro de las aguas, donde el grado de disolución de la roca sería proporcional a la cantidad de sulfato; esto debido al ataque ácido de especies como el ácido fuerte H_2SO_4^- .

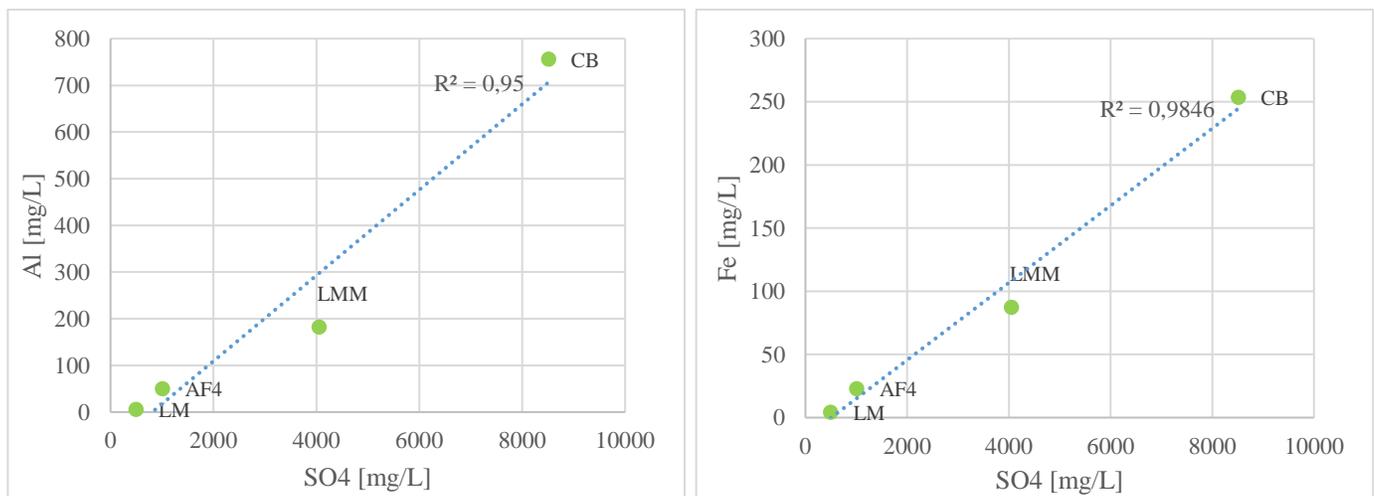


Figura 12. Diagramas binarios de Al vs SO_4 y Fe vs SO_4 en mg/L. Las líneas punteadas representan la regresión lineal de los datos, con su respectivo R^2 .

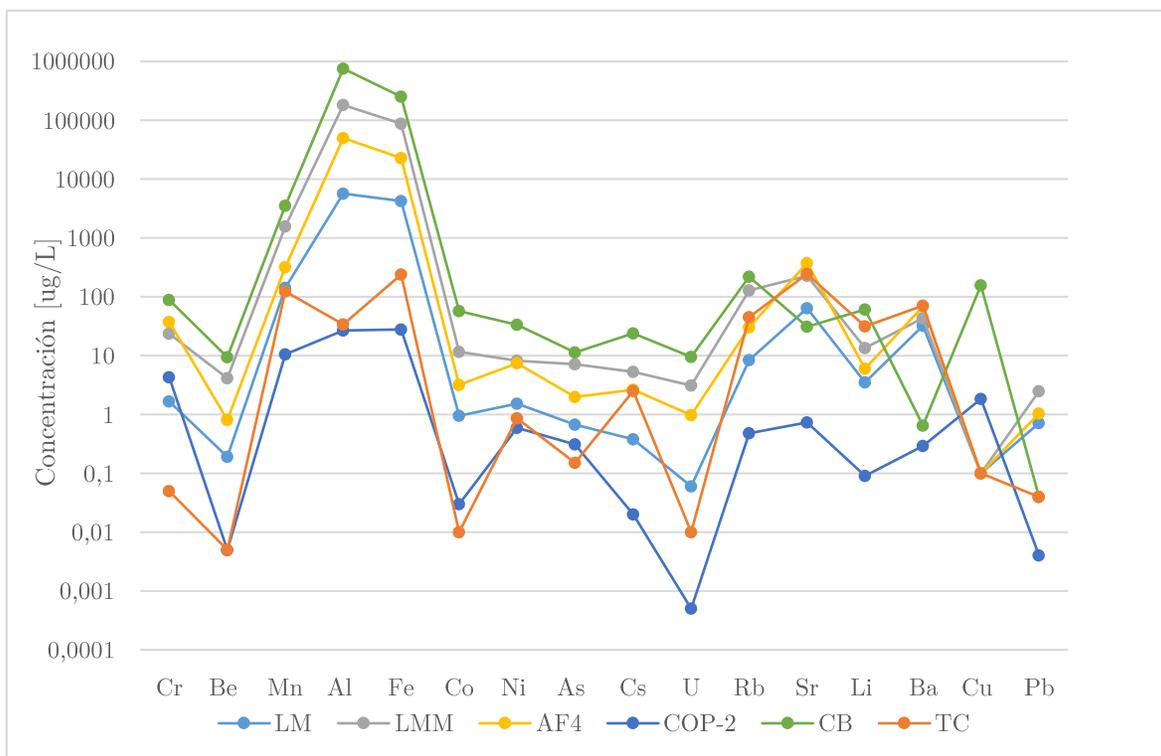


Figura 13. Diagrama multielementos de los elementos traza analizados, excluyendo los que se encuentran por debajo del límite de detección.

Cationes mayores

En relación a los cationes mayoritarios Mg, Ca, K y Na, las muestras presentan contenidos similares, situándose dentro de un mismo campo en el diagrama *piper* de cationes (ver Figura 11). Además, se hizo una matriz de correlaciones ubicada en el ANEXO B, donde los cuatro cationes principales tienen entre sí índices de correlación (R^2) moderados: 0.82 - 0.92.

Siguiendo con la hipótesis anterior de una disolución isoquímica de la roca, resta comprobar si la química de cationes respalda esto. Para ello, es necesario observar la composición de elementos mayores de las lavas del CVCC. Tomando en cuenta los análisis realizados por Varekamp et al. (2006) y Sánchez Bowen (2016), las lavas tienen una composición bastante regular, con un orden de mayor a menor (%ppb): $Ca > Na - Mg > K$. Los cationes de las aguas termales se aproximan bastante a este patrón (ver Figura 14), lo cual hace mantener la hipótesis.

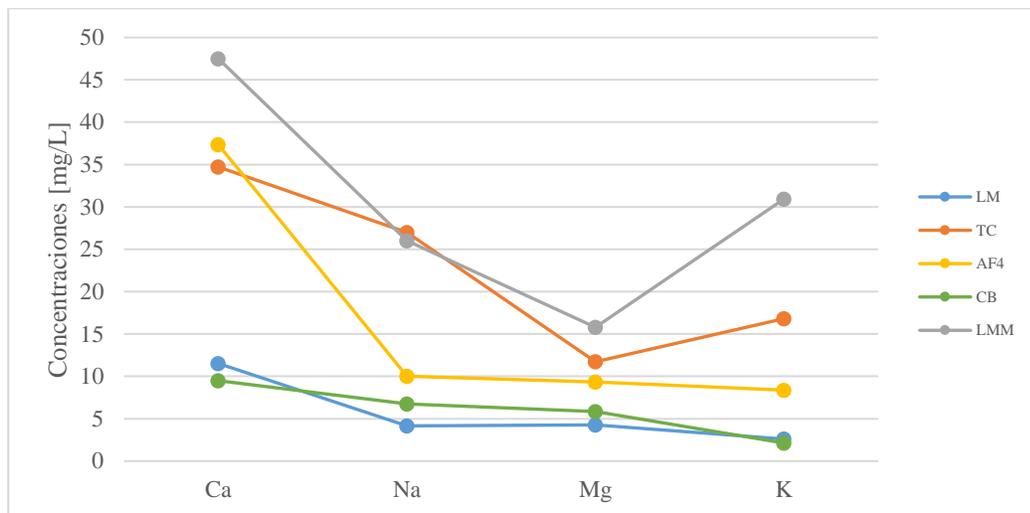


Figura 14. Diagrama multielementos de Ca, Na, Mg y K.

Por otro lado, a diferencia de lo visto con algunos elementos traza, el sulfato no posee tan buenas correlaciones con los cationes mayores (ver Figura 15). De esto se infiere que su contenido en las aguas no influye de manera tan importante en la solubilidad de estos, como si sucede con el Al, el Fe y el Mn.

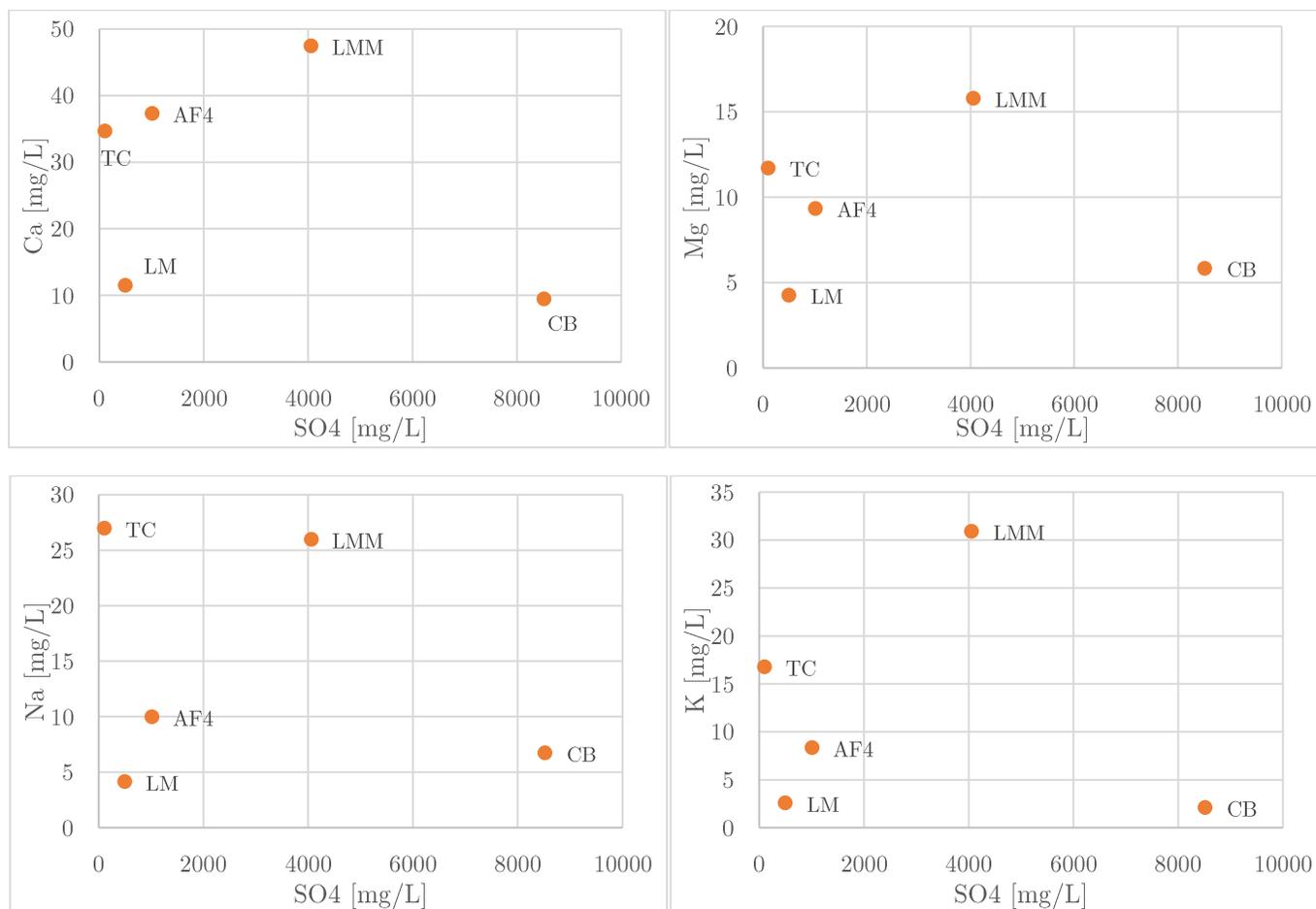


Figura 15. Diagramas binarios para los principales cationes (Ca, Mg, Na y K) versus SO4. Las líneas color azul representan tendencias de enriquecimiento.

5.2. Origen de las aguas termales y su interacción con la roca-caja: evidencias con isótopos de deuterio, oxígeno-18, Sr, Pb y He.

5.2.1. Origen de la fase acuosa con deuterio y oxígeno-18

Como ya se mencionó anteriormente, isótopos estables (oxígeno-18 y deuterio) ayudan principalmente a determinar el origen de la fase acuosa y, en menor grado, procesos hidrogeoquímicos como interacción agua-roca. La Figura 16 presenta un gráfico de $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$: donde se aprecia la línea meteórica global (GMWL; Craig, 1961); la línea meteórica local (LMWL; Gaviria Reyes et al., 2016); y el campo de las aguas andesíticas, con un rango de δD : $-20 \pm 10\%$ y $\delta^{18}\text{O}$: $10 \pm 3\%$ (Giggenbach, 1992).

En el gráfico se puede visualizar que las muestras se ajustan muy bien a una recta que tiene como miembros extremos: (1) el campo de las aguas andesíticas; (2) el campo de las aguas meteóricas de Copahue, que se encuentra respaldado por la composición isotópica de cuerpos de agua locales

de origen meteórico como las lagunas Las Mellizas (Agusto, 2011). Por otra parte, existe una clara diferencia en la composición isotópica, separándose en dos grupos: uno cercano al miembro meteórico (encerrado en azul); mientras que el otro presenta un enriquecimiento isotópico, tanto en deuterio como en oxígeno-18, que lo hace aproximarse al miembro andesítico (encerrado en naranja).

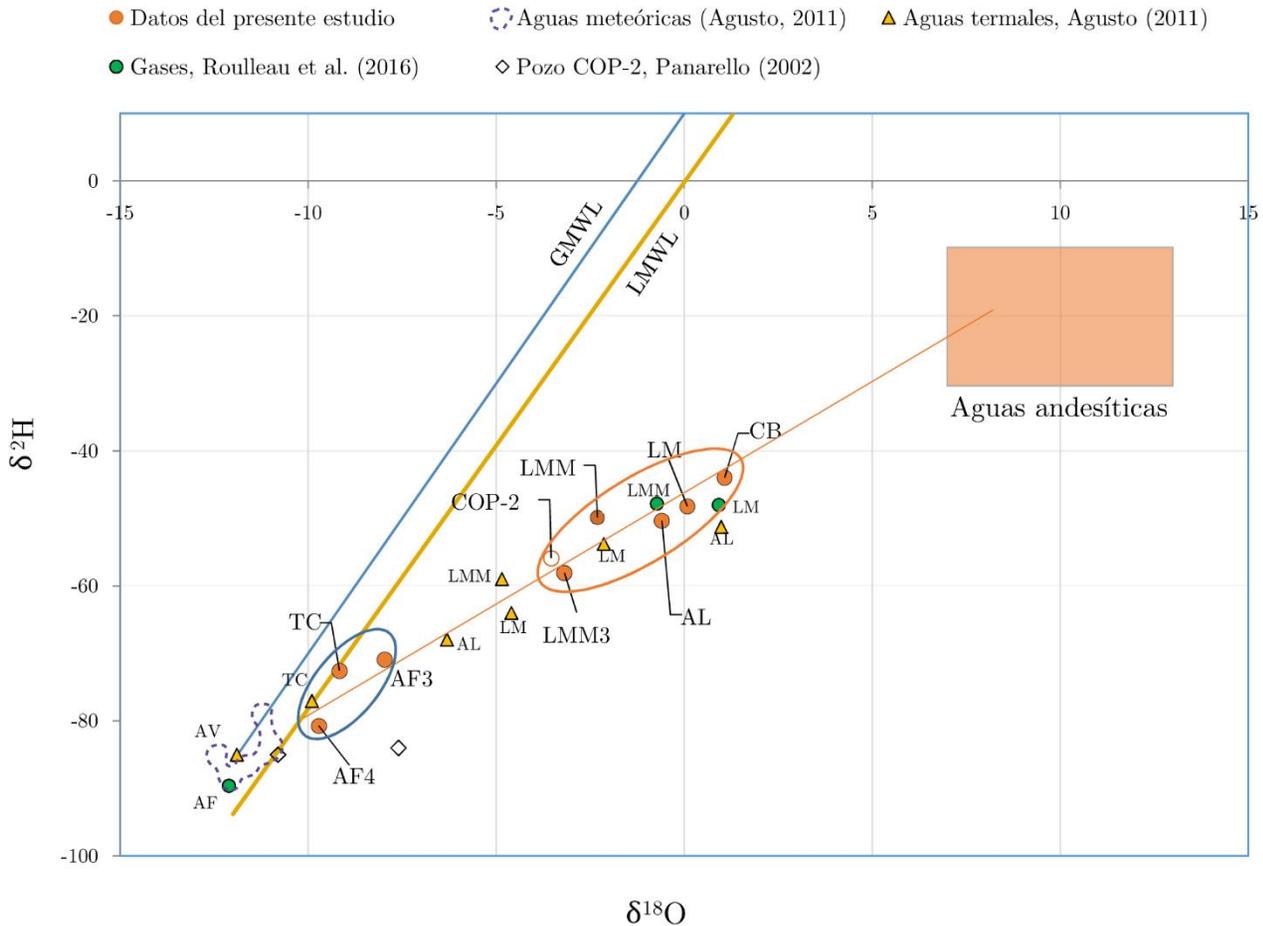


Figura 16. Composición isotópica de $\delta^{2}\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ para aguas termales (círculos naranjos) y condensado de pozo geotermal (círculo abierto) del volcán Copahue, ajustadas a la recta del mismo color; las muestras se encierran en dos elipses diferentes que las dividen en dos grupos. Por otra parte, se incluyen datos de estudios anteriores de: las mismas aguas termales, pozo COP-2 y gases de fumarolas. AV: Agua de Vichy.

La composición del grupo de aguas termales con enriquecimiento isotópico (Las Maquinitas, Las Máquinas, Cabañita y Agua de Limón), respaldaría un origen por mezcla entre aguas de circulación somera y vapor ascendentes de origen magmático, en concordancia con la hipótesis de aguas calentadas por vapor; ya que las primeras tendrían una composición isotópica cercana al miembro meteórico, mientras que las segundas al miembro andesítico, lo que otorgaría este carácter intermedio.

Por otro lado, existen tres muestras muy cercanas al miembro meteórico: TC y AF4, ubicadas sobre la LMWL; y AF3, que presenta un leve enriquecimiento isotópico respecto a estas otras. Sin embargo, es necesario tomar en cuenta procesos de mezcla con aguas superficiales, las cuales tienen una composición netamente meteórica y residen en los primeros metros bajo la superficie, originadas probablemente por la infiltración reciente por precipitaciones o derretimiento de nieve; distinguiéndolas de las aguas someras, que son las que circulan a través de las fallas y fracturas a mayor profundidad. Esto es planteado, ya que la muestra de Termas de Copahue es obtenida de una piscina termal (laguna El Chanco) del complejo de balneoterapia. Cabe destacar que otras piscinas termales del complejo (Agua de Vichy, Agua del Mate, entre otras) tienen la misma composición isotópica meteórica (Panarello, 2002; Agosto, 2011).

Por otra parte, Anfiteatro, según la clasificación de tipos de aguas, también corresponde a un agua calentada por vapor de carácter sulfatado. Sin embargo, su composición isotópica de deuterio y oxígeno-18 dista mucho de las demás aguas de este tipo. Se plantea que Anfiteatro también correspondería a un área con mezcla de aguas superficiales, respaldado por dos muestras similares en el área (AF3 y AF4), las cuales enmascararían la composición isotópica de circulación profunda. Esta signatura meteórica de Anfiteatro concuerda con los resultados de deuterio y oxígeno-18 obtenidos por otros autores, aunque estos corresponden a gases de bubbling pools y fumarolas (Agosto et al. 2013; Roulleau et al., 2016;). Anfiteatro se propone como un área con infiltración de aguas meteóricas (nieve y/o precipitaciones), posiblemente favorecido por ser una depresión semi-circular en la parte más alta (~2200 metros) del bloque Chanco-Co; esto se respalda con estudios de potencial espontáneo (*self-potential*) y flujos menores de CO₂ respecto a las demás áreas; asimismo, en las fumarolas de Anfiteatro se encontraron razones molares H₂O/CO₂ mayores, lo que mostraría fluidos más ricos en agua (Sierra et al., 1987; Panarello et al., 2002; Bravo, 2015; Tamburello et al., 2015; Roulleau et al. 2016).

El carácter de aguas calentadas por vapor de algunas de las aguas termales hace necesario tener que evaluar procesos de evaporación superficial, ya que es recurrente en este tipo de manifestaciones, donde se tiene una inyección constante de vapor y altas tasas de evaporación. Este proceso podría explicar el enriquecimiento en oxígeno-18 y deuterio en las aguas termales, por sobre la mezcla con aguas andesíticas (Giggenbach, 1978; Giggenbach & Stewart, 1982). Esto ya ha sido propuesto anteriormente para las aguas calentadas por vapor de Copahue, debido a que los bajos contenidos de Cl no estarían acordes con las aguas andesíticas, que tendrían contenidos más altos de Cl, al ser aguas marinas recicladas en el proceso de subducción (Agosto, 2011).

Resumiendo lo expuesto anteriormente, se debe resolver si las aguas calentadas por vapor de Copahue son afectadas por mezcla con aguas andesíticas o evaporación superficial, o una combinación de ambos procesos.

La muestra de COP-2, un condensado del pozo homónimo, posiblemente representa la composición isotópica del vapor ascendente que luego se mezcla con las aguas someras. Asumiendo la hipótesis anterior, se tiene que los valores $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de este vapor no son lo

suficientemente altos como para explicar los valores $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ aún más altos de LMM, CB, LM y AL. Esto quiere decir que procesos hidrogeoquímicos subordinados como interacción con la roca caja y evaporación superficial podrían estar influenciando la composición isotópica. No obstante, esto no puede ser resuelto sin estudios adicionales.

Finalmente, estableciendo una comparación con datos de aguas termales de estudios anteriores (Panarello, 2002; Agosto, 2011), se ve que la composición isotópica de áreas como Las Maquinitas, Las Máquinas, Termas de Copahue (laguna El Chanco) y Agua de Limón se mantiene similar. A diferencia de los condensados del pozo COP-2, que anteriormente han presentado una composición más meteórica (ver Figura 16).

5.2.2. Procesos interacción agua-roca con isótopos de Sr.

Como se mencionó anteriormente, la hidroquímica de las aguas termales reflejaría importantes procesos de disolución de la roca caja; a modo de complementar este análisis, se discutirá acerca de la isotopía de Sr.

Las razones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nos dan información acerca del grado de interacción agua-roca, ya que las razones de los fluidos se aproximarían a las rocas por las que circulan, por tanto, ayudarían a discriminar entre distintas fuentes si es que estas poseen una composición isotópica de Sr diferente. Hay que tomar en cuenta que el fluido se aproxima a la razón de la roca caja a través de la disolución de minerales de Sr, o bien, por la aproximación a un equilibrio isotópico de carácter termodinámico. Considerando la ubicación de las áreas geotermales, en el bloque Chanco-Co, las aguas termales estarían emergiendo desde la secuencia volcánica Las Mellizas, aunque, es probable que en profundidad también estén en contacto con el basamento del CVCC, es decir, la Formación Cola de Zorro.

Las razones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para las rocas del CVCC reportadas por Sánchez Bowen (2016) están en el rango (0.70387-0.70405); siendo 0.70393 (error $2\sigma=2.99\text{E}-06$) para Cola de Zorro, y 0.70387 (error $2\sigma=2.75\text{E}-06$) para Las Mellizas. Por otro lado, Varekamp et al. (2006) entrega una razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.703781$ (error $2\sigma=8.00\text{E}-06$) para las rocas de la serie Caviahue, correspondientes al volcanismo inicial del complejo (ver Figura 17). Estos datos demuestran la similitud existente en las razones de las rocas del complejo

Estableciendo una comparación, se puede ver que las razones de las aguas termales (exceptuando LM y COP-2), son muy similares a las razones medidas en las distintas rocas del CVCC. Esto posiblemente se ha alcanzado por una importante disolución de la roca caja, confirmado por el carácter inmaduro de las aguas termales que hace que predomine este proceso. Por otra parte, el mayor parecido se da con las razones obtenidas por Sánchez Bowen (2016), aunque, debido a la similitud isotópica entre las formaciones, no se puede establecer si las aguas termales tienen una mayor circulación por Cola de Zorro o Las Máquinas. Sin embargo, si se puede desechar la influencia de la ignimbrita Riscos Bayos y la serie Caviahue de Varekamp et al. (2006).

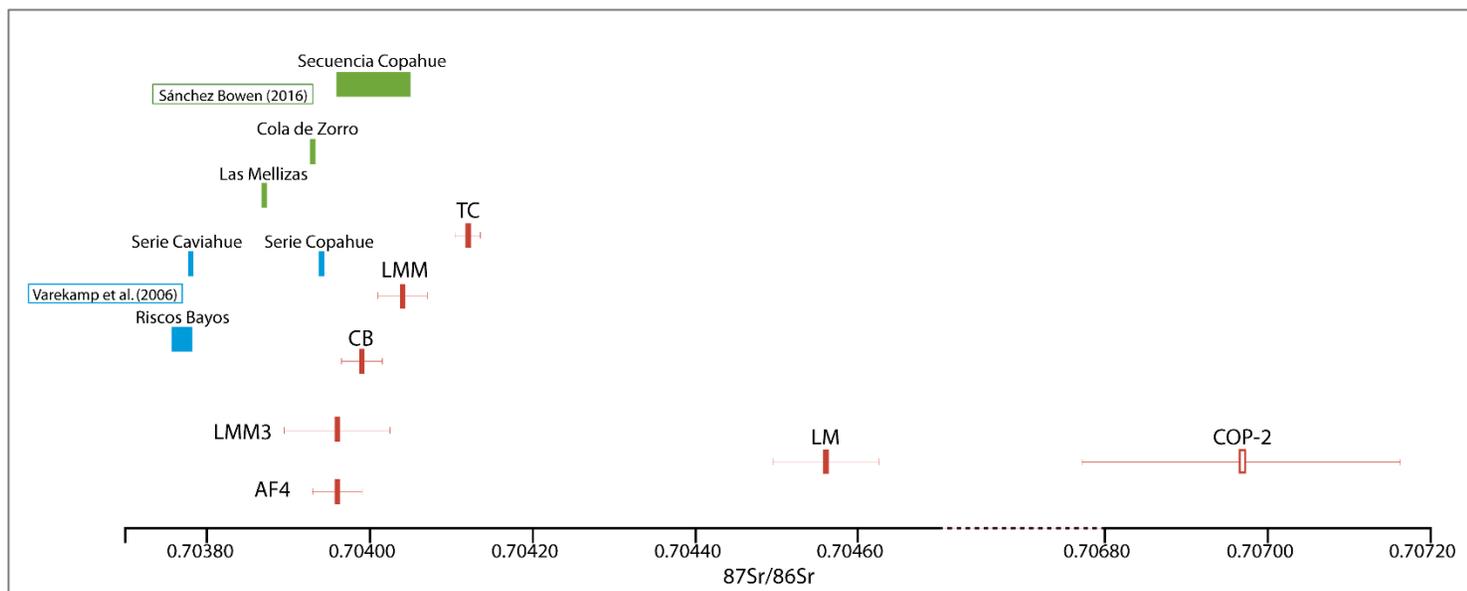


Figura 17. Razones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las aguas termales asociadas al volcán Copahue y condensado del pozo COP-2, comparadas con las razones del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (Sánchez-Bowen, 2016; Varekamp et al. 2006).

La muestra de Las Máquinas presenta una desviación en su razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (ver Figura 17) con respecto a las demás aguas termales. Para explicar esto se pueden plantear dos hipótesis: (1) las aguas termales circulan por una secuencia diferente que imprime razones distintas; (2) la secuencia es similar a las demás áreas, pero la interacción de las aguas surgentes con la roca caja es menor, lo cual correspondería, para este caso, a una menor disolución de esta.

La última hipótesis es objetable por el hecho de que la química de las aguas de LM no demuestra menor disolución de la roca. Para explicar esto, hay que detenerse en el contenido de Sr, ya que mediante la disolución de este elemento se alcanza el equilibrio isotópico. Si se compara la concentración de Sr de las muestras LM y CB (ver fFigura 18), esta última tienen menor contenido de Sr, pero aun así tienen una razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ similar a las reportadas para el CVCC. De esto se desprende que LM no ha sufrido necesariamente menor disolución de roca, sino que su razón diferente podría ser por la circulación a través de rocas con composición isotópica distinta.

Para el caso COP-2, al ser un condensado de vapor, es esperable que contenga razones notablemente diferentes, sumado al importante error asociado. Se plantea que la composición isotópica reflejaría un desequilibrio con la roca caja, posiblemente debido a su poca interacción con esta (bajos contenidos de Sr, 0.73 ppb).

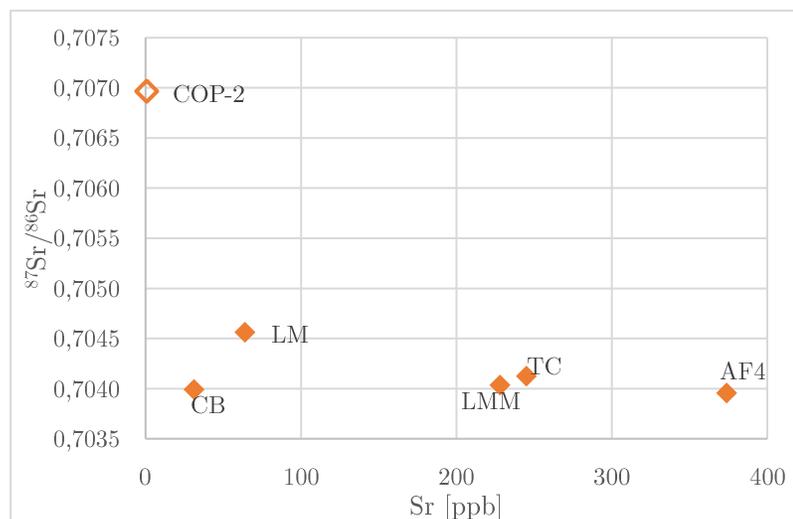


Figura 18. Gráfico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus Sr. Los rombos rellenos representan las aguas termales, mientras que el vacío el condensado de COP-2.

5.2.3. Isótopos de He y su relación con la circulación de las aguas termales.

Los resultados para este análisis en el área de Copahue muestran dos grupos muy diferenciados: razones R_c/R_a medias (4.6 y 4.8) para el sector de Anfiteatro; razones altas para el resto de las áreas (en promedio: 7.15 ± 0.57).

Cabe destacar que estas razones corresponden a los gases emanantes desde las piscinas termales, es decir, la composición isotópica del He disuelto en el agua. Por tanto, se esperaría que las razones R_c/R_a estuviesen influenciadas por la circulación de la fase líquida a través de las rocas; a diferencia del caso de las fumarolas, que reflejarían el ascenso de vapor desde las profundidades, con poca interacción con la roca caja. Debido al primer caso, es que ciertos autores han utilizado las razones de He para analizar procesos de interacción agua-roca, ya que, a mayores tiempos de circulación, las razones se modificarían por la adición de He radiogénico (Pinti et al., 2013). Sin embargo, las altas razones obtenidas en las aguas termales no difieren de las encontradas en las fumarolas (Agusto, 2011; Roulleau et al., 2016; Tardani et al., 2016); lo cual indicaría que el He disuelto en la fase líquida tendría un ascenso independiente, sin mucha influencia de procesos como interacción con la roca caja.

Por otro lado, las altas razones R_c/R_a de áreas como Las Maquinitas, Cabañita, Las Máquinas, entre otras, coincidentes con las reportadas en estudios anteriores, vienen a confirmar que el CVCC es una zona con una isotopía de He particular. Esto porque, al establecer una comparación entre este y otros fluidos termales asociados a volcanes de la Zona Volcánica Sur (ZVS) de Los Andes, se puede ver que el promedio de 7.15 ± 0.57 es superior a todas las otras áreas termales (ver Tabla 5), a excepción de Pelehue, donde se encontró una razón de 7.67 ± 0.1 (datos fueron

obtenidos de Tardani et al. (2016)). Con máximos que alcanzan valores de 8.1 y 8.3, en Agua de Limón y Las Maquinitas, respectivamente, es decir, máximos para la SVZ.

Tabla 5. Composición isotópica de He de fumarolas, *bubbling gas* y aguas termales asociados a la Zona Volcánica Sur (ZVS). Datos extraídos de Tardani et al. (2016).

Locación	Rc/Ra	Locación	Rc/Ra
Las Máquinas (este estudio)	7.2	Termas de Coñaripe	4.29
Trapa Trapa	4.40	Termas de Puyehue	6.07
Nevado de Chillán	3.68	Termas de Rupanco	6.97
Pucón Mahuida	6.16	Termas de Balboa	6.75
Pelehue	7.53	Termas de Trafipan	4.89

Siguiendo con el punto anterior, se desprende que los procesos magmáticos del CVCC tienen una composición muy cercana al MORB, probablemente con poca asimilación cortical, lo que no permite un enriquecimiento en He radiogénico. De igual modo, Agosto (2011) plantea estas altas razones producto de que el CVCC se encontraría en una zona de adelgazamiento cortical y una anomalía de ascenso astenosférico, donde, además, la cámara andesítica del Copahue estaría conectada con el reservorio geotermal profundo más mantélico, lo que reflejaría una extracción y transporte eficiente de volátiles mantélicos hacia la superficie. Asimismo, Tardani et al. (2016) propone que estas razones cercanas al MORB, con bajos grados de contaminación cortical, tendrían un control estructural, ya que la ubicación del CVCC, en el extremo norte de la LOFZ, constituiría una zona de acomodación tipo *horse-tail* que promovería mayor permeabilidad y tasa de ascenso de fluidos hidrotermales.

(1) Anfiteatro

La particularidad de razones más bajas en el sector de Anfiteatro es indiscutible, confirmado también por datos de estudios anteriores (Agosto et al., 2013; Roulleau et al., 2016). Claramente, esta regularidad en las razones de He a lo largo del tiempo, muestra un distanciamiento de la signatura magmática tipo MORB de las otras áreas geotermales. Dado lo anterior, Roulleau et al. (2016) plantea que podría existir una componente de agua saturada en aire (ASW) y/o aire, con evidencia de las razones de $^4\text{He}/^{20}\text{He}$, que disminuya las razones Rc/Ra.

Por otro lado, Anfiteatro es el lugar más cercano a otra área geotermal llamada Chanco-Co, también con valores similares de He, encontrándose ambas en la parte noroeste de la caldera. Chiodini et al. (2015) plantea la hipótesis de que ambas áreas se encontrarían en una zona más alejada del reservorio geotermal, con menor ascenso de fluidos a superficie, en parte porque las fallas WNW de Anfiteatro serían de menor permeabilidad (JICA-EPEN, 1992; Roulleau et al., 2016). Lo anterior está respaldado por menores flujos de CO₂ en el suelo y en fumarolas (Chiodini et al. (2015)).

Tomando lo anterior como base para el análisis de este sector, en la Figura 19 se puede ver que las razones $^4\text{He}/^{20}\text{He}$ —usualmente utilizadas para determinar contaminación atmosférica de las muestras, ya que el ^{20}Ne es un isótopo abundante en esta (ASW: $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 0.241$ a 3°C ; Bravo (2015))—de las muestras de AF4 y AF3 están muy por sobre la composición del ASW. Por lo tanto, se desestima que las razones Rc/Ra sean considerablemente más bajas debido a contaminación con aguas saturadas en aire. Entonces, que Anfiteatro sea una zona con menor ascenso de fluidos hidrotermales, debido a una conexión de menor permeabilidad, parece una hipótesis factible, ya que esto implicaría un menor flujo de He^3 y mayor interacción con la roca, factores que en conjunto darían estas razones más bajas.

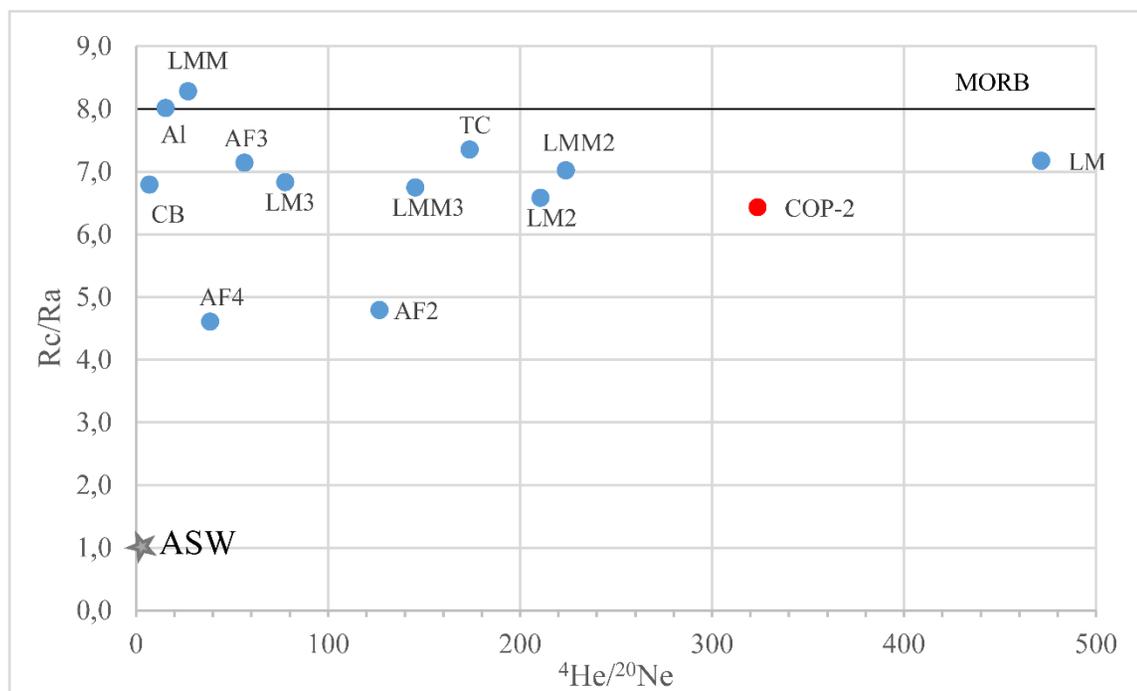


Figura 19. Rc/Ra versus $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ para el He disuelto en las aguas termales asociadas al volcán Copahué (azul); en rojo el condensado del pozo COP-2.

5.2.4. Tiempos de residencia con ^{14}C y ^3H

La mayoría de las concentraciones de ^3H se encuentran por debajo del límite de detección ($<0.8 \pm 0.3$), exceptuando CB y LMM que tienen un valor de 0.8. Las aguas termales sin tritio detectable, indicarían que fueron infiltradas en el subsuelo previo a, por lo menos, 1960; por otro lado, LMM y CB, al tener una concentración de 0.8 T.U, mostrarían que fueron infiltradas posterior al año 1960, o bien, que tienen procesos de mezcla con una componente moderna (luego del año 1960); aunque no existen datos de carbono-14 para comprobar esta suposición.

Comparando los resultados de tritio con carbono-14, las edades obtenidas para las aguas termales de LM2, COP-2 y TC fueron 17520, 14470 y 13540 años, respectivamente. Considerando estos valores, los contenidos de ^3H recién expuestos son totalmente esperables, ya que las edades indicarían una infiltración anterior a los 10.000 años. Estudios de ^{14}C , ^3H y ^{36}Cl muestran que las aguas de los sistemas geotermales son usualmente más viejas que 1000 años y, comúnmente, más viejas que 10.000 años (Goff & Janik, 2000); en concordancia con los resultados obtenidos.

Sin embargo, estos resultados generan una incongruencia con lo planteado anteriormente para AF y TC, en base a los isótopos estables. Esto porque la composición isotópica cercana a la GMWL indicaría un componente meteórico moderno. Ahora bien, esto se basa en la suposición de que las razones $\delta^{18}\text{O}$ y δD varían a lo largo del tiempo, donde la composición isotópica de las precipitaciones hace 10.000 años tienen que haber sido muy diferente a las actuales. No obstante, estudios en glaciares, algunos ubicados en Sudamérica, han demostrado que las razones $\delta^{18}\text{O}$ y δD se han mantenido relativamente constantes durante los últimos 12.000 años, aproximadamente (Thomson et al., 2000). En base a lo anterior, la composición isotópica de oxígeno e hidrógeno en TC y AF también podría estar en concordancia con una infiltración meteórica antigua (cercana a los 10.000 años).

Por otro lado, es necesario reparar en los inconvenientes de utilizar isótopos carbono-14 en sistemas geotermales, donde la adición de CO_2 de origen magmático, libre de ^{14}C , diluiría las concentraciones de este isótopo y, por ende, aumentarían las edades (Birkle et al., 2001). Por lo tanto, se debe considerar si los altos flujos de CO_2 en las áreas geotermales de Copahue podrían modificar significativamente las edades.

La muestra LM2, una surgencia de agua termal (91.8°C) ubicada a 300 metros de la laguna de Las Máquinas en una zona de alteración argílica (ver Figura 10), no posee análisis de elementos mayores, pero si tiene un pH medido de 6.7, de lo que se podría inferir presencia de bicarbonato debido a la disolución de CO_2 ; al igual que la muestra de TC. Por otra parte, el condensado COP-2, de acuerdo a lo discutido anteriormente, sería el reflejo de un vapor en profundidad con predominancia de CO_2 de origen magmático. Entonces, las tres muestras guardan la particularidad de contener bicarbonato de origen magmático; dado esto, no se puede descartar contaminación por esta especie, lo que provocaría un aumento en las edades carbono-14, transformándolas en edades máximas de circulación. Sin embargo, esta afirmación es parcial, ya que se requiere mayor cantidad de datos y complementar con otros análisis, por ejemplo, ^{13}C , a modo de corregir estas edades.

Finalmente, y asumiendo que la principal recarga del sistema ocurriría en los flancos del volcán Copahue, se propone una dirección de circulación preliminar y esquemática (ver Figura 20).

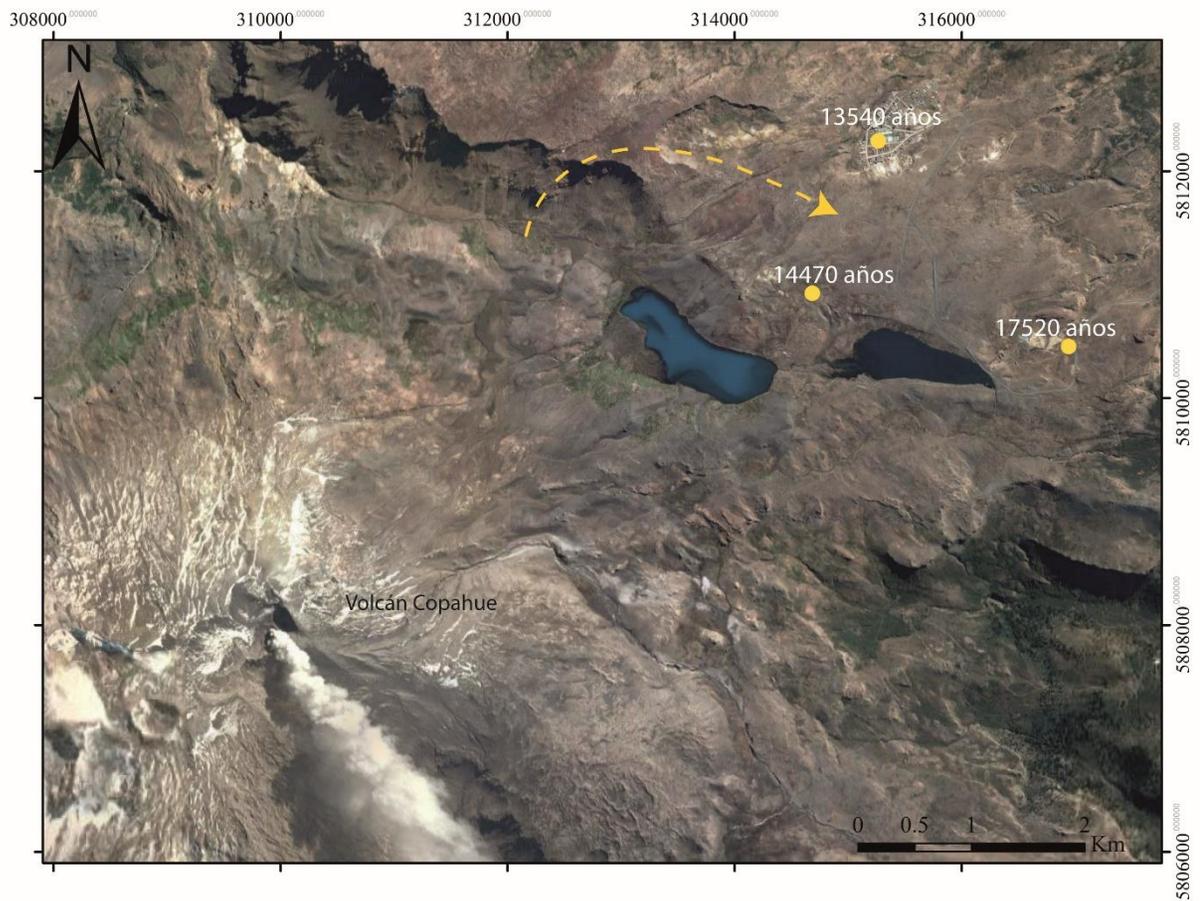


Figura 20. Mapa de las áreas geotermiales, donde se destaca las edades obtenidas con carbono-14; la edad de 14470 años corresponde al condensado de COP-2. Además, la flecha representa una dirección esquemática de circulación de las aguas, asumiendo como zona de recarga los flancos del edificio del volcán Copahue.

5.3. Modelo conceptual para el sistema geotermal del CVCC

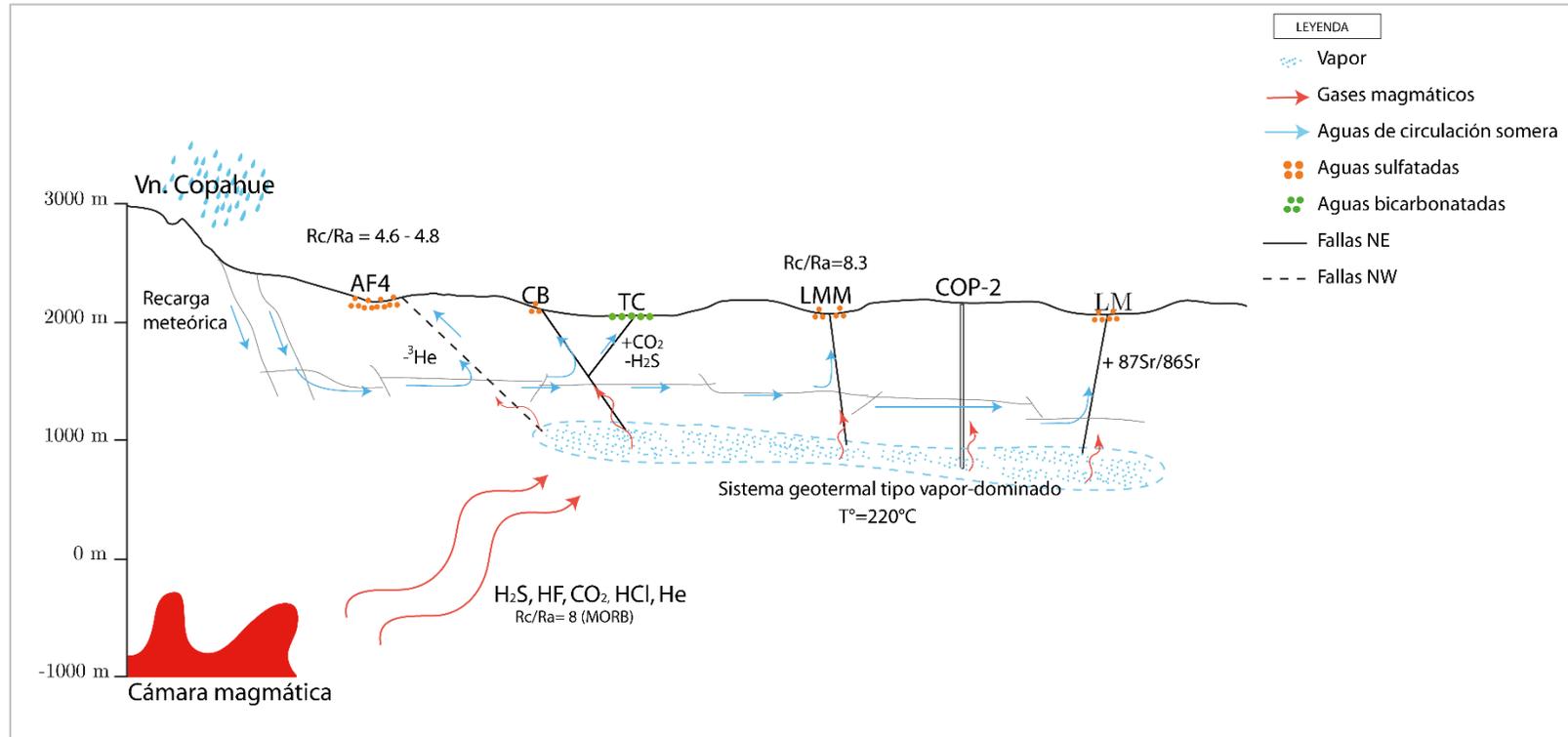


Figura 21. Modelo conceptual del sistema geotermal del Copahue realizado en base a los datos de este estudio, más lo propuesto por Roulleau et al.(2016). El modelo sugiere una circulación somera (<math>< 1\text{ km}</math>) de aguas meteoricas a través de fallas y fracturas, las cuales fueron recargadas en los flancos del volcán Copahue (esta afirmación es solo hipotética y esquemática, ya que se desconoce, por falta de estudios hidrogeológicos en el área, por ejemplo, la magnitud de la recarga directa del sistema en las áreas geotermales). Luego, ascienden debido al calor proporcionado por vapores del reservorio geotermal, a través de las fallas existentes en cada área. Cabe destacar que el modelo no se encuentra a escala, donde las trazas y los manteos de las fallas son esquemáticos, al igual que la posición de cada área geotermal, si respetando aproximadamente las alturas.

Capítulo 6. Conclusiones

Los análisis realizados en las aguas termales surgentes y un condensado del pozo COP-2 del sistema geotermal del Copahue permitieron realizar una caracterización hidrogeoquímica e isotópica de las distintas áreas geotermales. En base a los resultados químicos, se pudo clasificar las muestras en dos tipos: aguas sulfatadas-ácidas y aguas bicarbonato-sulfatadas. Las primeras se encuentran en las áreas geotermales de Las Maquinitas, Las Máquinas, Anfiteatro y Cabañita.

Las aguas sulfatadas ácidas son típicas de sistemas geotermales ígneos-jóvenes, según el modelo conceptual planteado por Goff & Janik (2000), asociados a estratovolcanes con volcanismo activo. Las características de las aguas sulfatadas de este estudio se ajustan muy bien a las descritas por el modelo: altas concentraciones de sulfato (hasta 8000 ppm), pH muy ácidos (< 2.5) y bajos contenidos de cloruro (bajo 5 ppm). La formación de estas ocurre por la mezcla de gases de origen magmático con aguas de origen meteórico que circulan en la primera porción de la corteza (<1 km). Al ocurrir esto, el H₂S, de origen magmático, se oxida, generando sulfato y disminuyendo los pH.

Las aguas bicarbonato-sulfatadas pertenecen a una de las piscinas termales del complejo de balneoterapia de Termas de Copahue. Estas también corresponden a aguas calentadas por vapor, donde el bicarbonato se origina por la disolución de CO₂ de origen magmático, favorecido por condiciones de pH neutras; esto se encuentra respaldado por anómalos flujos de CO₂ en el área (Chiodini et al., 2015; Roulleau et al., 2016), descartando que pudiese provenir de la disolución de rocas carbonatadas.

Por otro lado, la especie dominante en el vapor condensado del pozo COP-2 es el bicarbonato, lo cual refleja que el principal componente de la fase seca del vapor es el CO₂. Los bajos contenidos de cloruro del vapor explicarían las también bajas concentraciones de esta especie en las aguas termales surgentes.

Los elementos mayores y traza darían cuenta de una disolución isoquímica de la roca, más que un equilibrio termodinámico con una asociación mineral; esto es coincidente con la baja acidez de las aguas, que otorgaría un carácter inmaduro a estas, disolviendo agresivamente la roca. Este proceso sería proporcional a los contenidos de sulfato encontrados, dada por la presencia de especies ácidas fuertes como el ácido sulfúrico (H₂SO₄).

Los resultados de los isótopos de deuterio y oxígeno-18 presentan una división en dos grupos: (1) aguas con composición isotópica meteórica cercana a la GMWL para Termas de Copahue y Anfiteatro; (2) mientras que Las Maquinitas, Las Máquinas, COP-2 y Cabañita presentan una composición isotópica enriquecida, mostrando un desplazamiento al campo de las aguas andesíticas (Giggenbach, 1992); esto último respalda procesos de mezcla con vapores de ascendentes de origen magmático.

Por otro lado, casi todas las muestras tienen razones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ muy similares a las rocas del CVCC, lo cual hablaría de un grado de interacción agua-roca importante; siendo la disolución de esta el proceso mediante el cual se alcanzaría este equilibrio. Sin embargo, la similitud entre las razones de Sr de las rocas imposibilita acotar la fuente dentro del CVCC. Las Máquinas presenta una desviación significativa en su razón isotópica, abriendo la posibilidad de estar interactuando con una composición isotópica de roca diferente a las otras áreas geotermales.

Continuando con los isótopos de helio, en Copahue, a excepción de Anfiteatro, se tienen razones Rc/Ra de las más altas registradas en Sudamérica, cercanas a la composición isotópica del MORB (8 Ra), es decir, muy mantélicas. Lo cual confirma los datos de estudios anteriores, que plantean que esta zona tiene características estructurales particulares, al encontrarse en el extremo de la LOFZ, lo cual favorecería una alta permeabilidad y tasa de ascenso de fluidos hidrotermales.

Por otra parte, Anfiteatro es la única área geotermal con razones de He significativamente más bajas (4.6- 4.8 Ra), lo cual ya ha sido observado en estudios anteriores (Rouilleau et al., 2016; Agosto et al., 2013), donde se ha propuesto a Anfiteatro como una zona débilmente conectada con el reservorio geotermal, debido al ascenso de fluidos a través de fallas WNW más impermeables. Se desestima que la interacción con aguas saturadas en aire (ASW: 1 Ra) disminuya las razones de He, debido a las altas razones de $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$.

Las concentraciones indetectables de tritio (<0.8 T.U) en las aguas termales dan cuenta de una edad de infiltración previa a 1960. Esto es congruente con las edades obtenidas superiores a 10.000 años en sectores de Las Máquinas, Termas de Copahue y pozo COP-2. Por otro lado, se sugiere que las edades de circulación obtenidas con carbono-14 podrían estar siendo alteradas por presencia de bicarbonato de origen magmático que aumentaría las edades.

En base a la ausencia de tritio y edades carbono-14 de 13.000 años en Termas de Copahue, la composición isotópica de oxígeno e hidrógeno cercana a la GMWL para esta agua termal, podría

reflejar el hecho que la razón $\delta^{18}\text{O}$ y δD durante el período de infiltración (hace 13.000 años,

aprox.) es similar al de las aguas meteóricas actuales. Este resultado sería coincidente con estudios que demuestran constancia en la isotopía de oxígeno-18 y deuterio durante los últimos 12.000 años (Thomson et al., 2000) si no se consideran eventuales procesos de fraccionamiento e interacción con el medio por el cual circulan.

Finalmente, la determinación de edades de recarga y circulación de las aguas termales del sistema geotermal del Copahue necesita de ulteriores estudios isotópicos, principalmente debido a algunas incongruencias observadas. Por lo tanto, es recomendable llevar a cabo más mediciones de tritio y carbono-14 en las áreas geotermales restantes, incluyendo además muestras de agua meteórica reciente, lo cual permitirá realizar un análisis más robusto. También, a modo de

corregir las edades carbono-14, se podría complementar con análisis isotópicos adicionales utilizados en datación de aguas, como ^{13}C , ^{39}Ar , ^{36}Cl , entre otros.

- Albero, M. C., Sierra, J., & Gjngins, M. O. (1987). *Isotopic and geochemical study of the vapor dominated geothermal system of Copahue, Neuquen, Argentine Republic*. *Revista brasileira de Geoflsica*, 5(275), 282.
- Aggarwal, P. K., Araguas-Araguas, L., Choudhry, M., van Duren, M., & Froehlich, K. (2014). Lower groundwater ¹⁴C age by atmospheric CO₂ uptake during sampling and analysis. *Groundwater*, 52(1), 20-24.
- 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.
- Agusto, M., Tassi, F., Caselli, A. T., Vaselli, O., Rouwet, D., Capaccioni, B., ... & Darrah, T. (2013). *Gas geochemistry of the magmatic-hydrothermal fluid reservoir in the Copahue–Caviahue Volcanic Complex (Argentina)*. *Journal of volcanology and geothermal research*, 257, 44-56.
- Arnórsson, S., Bjarnason, J. Ö., Giroud, N., Gunnarsson, I., & Stefánsson, A. (2006). *Sampling and analysis of geothermal fluids*. *Geofluids*, 6(3), 203-216.
- Balci, N., Shanks, W. C., Mayer, B., & Mandernack, K. W. (2007). Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15), 3796-3811.
- Bravo Ojeda, F. J. (2015). *Nuevas perspectivas geológicas y estructurales sobre el control de la circulación de fluidos del sistema geotermal Copahue-Caviahue y su relación con isótopos de Helio*. Memoria para optar al título de Geólogo de la Universidad de Chile.
- Berríos, C., (2015). *Caracterización geoquímica de sistemas geotermales en zonas de transición: Volcanes Nevados de Chillán y Copahue*. Memoria para optar al título de Geóloga de la Universidad de Chile.
- Birkle, P., Merkel, B., Portugal, E., & Torres-Alvarado, I. S. (2001). *The origin of reservoir fluids in the geothermal field of Los Azufres, Mexico—isotopical and hydrological indications*. *Applied Geochemistry*, 16(14), 1595-1610.
- 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)*. *Geological Society of America Special Papers*, 407, 163-184.
- Cembrano, J., Schermer, E., Lavenu, A., & Sanhueza, A. (2000). *Contrasting nature of deformation along an intra-arc shear zone, the Liquiñe–Ofqui fault zone, southern Chilean Andes*. *Tectonophysics*, 319(2), 129-149.

- Chiodini, G., Cardellini, C., Lamberti, M. C., Agosto, M., Caselli, A., Liccioli, C., ... & Caliro, S. (2015). *Carbon dioxide diffuse emission and thermal energy release from hydrothermal systems at Copahue–Caviahue Volcanic Complex (Argentina)*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 304, 294-303.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465), 1702-1703.
- Craig, H., Lupton, J. E., & Horibe, Y. (1978). A mantle helium component in circum-Pacific volcanic gases: Hakone, the Marianas, and Mt. Lassen. En *Terrestrial Rare Gases* (Vol. 3, pp. 3-16). Center for Academic Publishing Japan, Tokyo.
- Duchi, V., Minissale, A. A., & Rossi, R. (1986). *Chemistry of thermal springs in the Larderello-Travale geothermal region, southern Tuscany, Italy*. *Applied geochemistry*, 1(6), 659-667.
- Ellis, A. J., & Mahon, W. A. J. (1964). *Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(8), 1323-1357.
- Ellis, A. J., & Mahon, W. A. J. (1967). *Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part II)*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(4), 519-538.
- Ellis, A. J. (1970). *Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems*. *Geothermics*, 2, 516-528.
- Folguera, A., & Ramos, V. (2000). *Control estructural del volcán Copahue (38 S-71 O): implicancias tectónicas para el arco volcánico cuaternario (36-39)*. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 53(3), 229-244.
- Fournier, R. O., & Truesdell, A. H. (1970). *Chemical indicators of subsurface temperature applied to hot spring waters of Yellowstone National Park, Wyoming, USA*. *Geothermics*, 2, 529-535.
- Gansser, A. (1973). Facts and theories on the Andes. Twenty-sixth William Smith Lecture. *Journal of the Geological Society*, 129(2), 93-131.
- Gaviria Reyes, M. A., Agosto, M. R., Trinelli, M. A., Caselli, A. T., Dos Santos Afonso, M., & Calabrese, S. (2016). *Estudio hidrogeoquímico de las áreas termales del complejo volcánico Copahue-Caviahue*. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 73(2), 256-269.
- Giggenbach, W. F. (1978). *The isotopic composition of waters from the El Tatio geothermal field, Northern Chile*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(7), 979-988.
- Giggenbach, W. F., & Stewart, M. K. (1982). *Processes controlling the isotopic composition of steam and water discharges from steam vents and steam-heated pools in geothermal areas*. *Geothermics*, 11(2), 71-80.
- Giggenbach, W. F. (1988). *Geothermal solute equilibria. derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators*. *Geochimica et cosmochimica acta*, 52(12), 2749-2765.

- Giggenbach, W. F. (1992). *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. (1997). *The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems*. Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 737-796.
- Gizaw, B. (1996). *The origin of high bicarbonate and fluoride concentrations in waters of the Main Ethiopian Rift Valley, East African Rift system*. Journal of African Earth Sciences, 22(4), 391-402.
- Goff, F., & Janik, C. J. (2000). *Geothermal systems*. Encyclopedia of volcanoes, 817-834.
- Goguel, R. (1983). *The rare alkalies in hydrothermal alteration at Wairakei and Broadlands, geothermal fields, NZ*. Geochimica et cosmochimica acta, 47(3), 429-437.
- González-Ferrán, O. (1995). Volcanes de Chile. Instituto Geográfico Militar.
- González, O., & Vergara, M. (1962). Reconocimiento Geológico de la cordillera de los Andes entre los paralelos 35°S y 38°S. Universidad de Chile, Instituto de Geología Publicacion, 24.
- Graham, I. J. (1992). *Strontium isotope composition of Rotorua geothermal waters*. Geothermics, 21(1), 165-180.
- Harvey, C., & Crosby, D. (2000). *The chemistry of geothermal fluids in Indonesia and their relationship to water and vapour dominated systems*. En Proceedings of the World Geothermal Congress 2000, Kyushu–Tohoku, Japan (pp. 1389-1394).
- Heemskerk, A. R., & Johnson, J. (1998). Tritium analysis: technical procedure 1.0. University of Waterloo, Waterloo, ON.
- Hilton, D. R., Hammerschmidt, K., Teufel, S., & Friedrichsen, H. (1993). *Helium isotope characteristics of Andean geothermal fluids and lavas*. Earth and Planetary Science Letters, 120(3-4), 265-282.
- Hilton, D.R., Fischer, T.P. and Marty, B., 2002. *Noble gases and volatile recycling at subduction zones*. In: D.P. Reviews in Mineralogy and Geochemistry; Porcelli, Ballentine, C.J, and Wieler, R. (Editor), Noble gases in geochemistry and cosmochemistry, pp. 319-370.
- Howell, J. A., Schwarz, E., Spalletti, L. A., & Veiga, G. D. (2005). The Neuquén basin: an overview. Geological Society, London, Special Publications, 252(1), 1-14.
- JICA –EPEN (Japan International Cooperation Agency), 1992. The feasibility study on the Northern Neuquén Geothermal Development Project. Ente Provincial de Energía de la Provincial del Neuquén. 89 p. Neuquén. (Unpublished), JICA-EPEN 1992.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrástný, V., & Mihaljevič, M. (2008). *Lead isotopes in environmental sciences: a review*. Environment International, 34(4), 562-577.

- Lahsen A., Muñoz N., Parada M.A., (2010) *Geothermal Development in Chile*. En: Proceedings World Geothermal Congress, 2010. Bali, Indonesia, 25-29 April 2010
- Lucas, L. L., & Unterweger, M. P. (2000). Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of Tritium. *Journal of research-National institute of standards and technology*, 105(4), 541-550.
- Linares, E., Oстера, H. A., & Mas, L. (1999). *Cronologia potasio-argon del complejo efusivo Copahue-Caviahue, Provincia del Neuquen*. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 54(3), 240-247.
- Kendall, C., & McDonnell, J. J. (Eds.). (1998). *Isotope tracers in catchment hydrology*. Elsevier.
- Kennedy, B. M., Reynolds, J. H., Smith, S. P., & Truesdell, A. H. (1987). *Helium isotopes: Lower Geysers Basin, Yellowstone National Park*. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 92(B12), 12477-12489.
- Mahon, W. A. J. (1970). *Chemistry in the exploration and exploitation of hydrothermal systems*. *Geothermics*, 2, 1310-1322.
- Mahon, T., Harvey, C., & Crosby, D. (2000, May). *The chemistry of geothermal fluids in Indonesia and their relationship to water and vapour dominated systems*. In Proceedings of the World Geothermal Congress (Vol. 28, pp. 1389-1394).
- Martin, R., Rodgers, K. A., & Browne, P. R. L. (1999). *The nature and significance of sulphate-rich, aluminous efflorescences from the Te Kopia geothermal field, Taupo Volcanic Zone, New Zealand*. *Mineralogical Magazine*, 63(3), 413-413.
- Martin, R., Rodgers, K. A., & Browne, P. R. L. (2000). Aspects of the distribution and movement of aluminium in the surface of the Te Kopia geothermal field, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 15(8), 1121-1136.
- Mazor, E., Jaffe, F. C., Fluck, J., & Dubois, J. D. (1986). Tritium corrected ^{14}C and atmospheric noble gas corrected ^4He applied to deduce ages of mixed groundwaters: Examples from the Baden region, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(8), 1611-1618.
- Mas, G. R., Mas, L. C., & Bengochea, L. (1996). *Hydrothermal, surface alteration in the Copahue geothermal field (Argentina)*. En Proceedings twenty-fifth workshop on geothermal reservoir engineering, Stanford University. Stanford, California (pp. 22-24).
- Mas, G. R., Bengochea, L., & Mas, L. C. (2005). *Thermometric study of Copahue geothermal field; Argentina*. In Proceedings World geothermal congress, Antalya, Turkey.
- Melnick, D., Folguera, A., & Ramos, V. A. (2006). *Structural control on arc volcanism: the Caviahue-Copahue complex, Central to Patagonian Andes transition (38°S)*. *Journal of South American Earth Sciences*, 22(1), 66-88.

- Miller, J. L., Madden, A. E., Phillips-Lander, C. M., Pritchett, B. N., & Madden, M. E. (2016). *Alunite dissolution rates: Dissolution mechanisms and implications for Mars*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 172, 93-106.
- Morabito, E. G., & Folguera, A. (2005). *El alto de Copahue-Pino Hachado y la fosa de Loncopué: un comportamiento tectónico episódico, Andes neuquinos (37°-39°S)*. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 60(4), 742-761.
- 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.
- Négrel, P., & Roy, S. (1998). *Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study*. *Applied geochemistry*, 13(8), 941-952.
- Nicholson, K. (1993). *Geothermal fluids: chemistry and exploration techniques*. Springer Science & Business Media.
- Panarello, H. O. (2002). *Características isotópicas y termodinámicas de reservorio del campo geotérmico Copahue-Caviahue, provincia del Neuquén*. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 57(2), 182-194.
- Payne, B. R., & Halevy, E. (1983). *Guidebook on nuclear techniques in hydrology*. VIENNA: International Atomic Energy Agency, 225-233
- Pesce, A. (1989). *Evolución volcano-tectónica del complejo efusivo Copahue-Caviahue y su modelo geotérmico preliminar*. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 44(1-4), 307-327.
- .Pinti, D. L., Castro, M. C., Shouakar-Stash, O., Tremblay, A., Garduño, V. H., Hall, C. M., ... & Ghaleb, B. (2013). *Evolution of the geothermal fluids at Los Azufres, Mexico, as traced by noble gas isotopes, $\delta^{18}O$, δD , $\delta^{13}C$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$* . *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 249, 1-11.
- 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), 220-246.
- Ray, M. C., Hilton, D. R., Muñoz, J., Fischer, T. P., & Shaw, A. M. (2009). *The effects of volatile recycling, degassing and crustal contamination on the helium and carbon geochemistry of hydrothermal fluids from the Southern Volcanic Zone of Chile*. *Chemical Geology*, 266(1), 38-49.
- Reimer, P. J., Brown, T. A., & Reimer, R. W. (2004). *Discussion: reporting and calibration of post-bomb ^{14}C data*. *Radiocarbon*, 46(03), 1299-1304.
- Ridley, M. K., Wesolowski, D. J., Palmer, D. A., Bénézech, P., & Kettler, R. M. (1997). *Effect of sulfate on the release rate of Al^{3+} from gibbsite in low-temperature acidic waters*. *Environmental science & technology*, 31(7), 1922-1925.

- Rojas Vera, E., Folguera, A., Spagnuolo, M., Gímenez, M., Ruiz, F., Martínez, P., & Ramos, V. A. (2009). *La neotectónica del arco volcánico a la latitud del volcán Copahue (38°S), Andes de Neuquén*. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 65(1), 204-214.
- Rouilleau, E., Bravo, F., Barde-Cabusson, S., Pizarro, M., Muñoz, C., Sanchez, J., ... & Esteban, C. (2016, April). *The geothermal system of Caviahue-Copahue Volcanic Complex (Chile-Argentina): New insights from self-potential, soil CO₂ degassing, temperature measurements and helium isotopes, with structural and fluid circulation implications*. In EGU General Assembly Conference Abstracts (Vol. 18, p. 2162).
- Rouilleau, E., Tardani, D., Sano, Y., Takahata, N., Vinet, N., Bravo, F., ... & Sanchez, J. (2016). *New insight from noble gas and stable isotopes of geothermal/hydrothermal fluids at Caviahue-Copahue Volcanic Complex: Boiling steam separation and water-rock interaction at shallow depth*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 328, 70-83.
- Sánchez Bowen, J. I. (2016). *Evolución geoquímica e isotópica de DE He, Sr y Pb en las rocas del Complejo Volcánico Caviahue-Copahue, Chile-Argentina*.
- Sano, Y., & Fischer, T. P. (2013). *The analysis and interpretation of noble gases in modern hydrothermal systems*. In *The Noble Gases as Geochemical Tracers* (pp. 249-317). Springer Berlin Heidelberg.
- Sierra, J. L., D'Amore, F., Panarello, H., & Pedro, G. (1992). *Reservoir characteristics of the vapor dominated geothermal field of Copahue, Neuquen, Argentina, as established by isotopic and geochemical techniques*. *Nuclear Techniques en Geothermal Resources Investigation*. San José, Costa Rica, 13-30.
- Stettler, A., & Allègre, C. J. (1978). *⁸⁷Rb-⁸⁷Sr studies of waters in a geothermal area: The Cantal, France*. *Earth and Planetary Science Letters*, 38(2), 364-372.
- Tamburello, G., Agosto, M., Caselli, A., Tassi, F., Vaselli, O., Calabrese, S., ... & Chiodini, G. (2015). *Intense magmatic degassing through the lake of Copahue volcano, 2013–2014*. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 120(9), 6071-6084.
- Tardani, D., Reich, M., Rouilleau, E., Takahata, N., Sano, Y., Pérez-Flores, P., ... & Arancibia, G. (2016). *Exploring the structural controls on helium, nitrogen and carbon isotope signatures in hydrothermal fluids along an intra-arc fault system*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 184, 193-211.
- Tassi, F., Agosto, M., Vaselli, O., & Chiodini, G. (2016). *Geochemistry of the Magmatic-Hydrothermal Fluid Reservoir of Copahue Volcano (Argentina): Insights from the Chemical and Isotopic Features of Fumarolic Discharges*. In *Copahue Volcano* (pp. 119-139). Springer Berlin Heidelberg.
- Thompson, L. G., Mosley-Thompson, E., & Henderson, K. A. (2000). *Ice-core palaeoclimate records in tropical South America since the Last Glacial Maximum*. *Journal of Quaternary Science*, 15(4), 377-394.

- Truesdell, A. H., & Hulston, J. R. (1980). *Isotopic evidence on environments of geothermal systems*. In Handbook of environmental isotope geochemistry. Vol. 1.
- Varekamp, J. C., Ouimette, A. P., Herman, S. W., Bermúdez, A., & Delpino, D. (2001). *Hydrothermal element fluxes from Copahue, Argentina: a "beehive" volcano in turmoil*. *Geology*, 29(11), 1059-1062.
- Varekamp, J. C., Maarten deMoor, J., Merrill, M. D., Colvin, A. S., Goss, A. R., Vroon, P. Z., & Hilton, D. R. (2006). *Geochemistry and isotopic characteristics of the Caviahue-Copahue volcanic complex, Province of Neuquén, Argentina*. Geological Society of America Special Papers, 407, 317-342.
- Varekamp, J. C., Ouimette, A. P., Herman, S. W., Flynn, K. S., Bermudez, A., & Delpino, D. (2009). *Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina*. *Applied Geochemistry*, 24(2), 208-220.
- Valcarce, G. Z., Zapata, T., del Pino, D., & Ansa, A. (2006). *Structural evolution and magmatic characteristics of the Agrio fold-and-thrust belt*. Geological Society of America Special Papers, 407, 125-145.
- Vergani, G. D., Belotti, H. J., Welsink, H. J., & Tankard, A. J. (1995). *Tectonic Evolution and Paleogeography of the Neuquen Basin, Argentina*.
- Vuataz, F. D., Goff, F., Fouillac, C., & Calvez, J. Y. (1988). *A strontium isotope study of the VC-1 core hole and associated hydrothermal fluids and rocks from Valles Caldera, Jemez Mountains, New Mexico*. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 93(B6), 6059-6067.
- White, D. E. (1957). *Thermal waters of volcanic origin*. Geological Society of America Bulletin, 68(12), 1637-1658.
- White, D. E., Muffler, L. J. P., & Truesdell, A. H. (1971). *Vapor-dominated hydrothermal systems compared with hot-water systems*. *Economic Geology*, 66(1), 75-97.
- White, W., (2015). *Isotope Geochemistry*. UK: John Wiley and Sons Ltd. 496 p.
- Zito, R., Donahue, D. J., Davis, S. N., Bentley, H. W., & Fritz, P. (1980). *Possible subsurface production of carbon- 14*. *Geophysical Research Letters*, 7(4), 235-238.

ANEXO A. Análisis de elementos mayores, elementos traza e isotópico.

Concentraciones de aniones en mg/L.

Muestra	CB	LMM	AF4	LM	TC	COP-2	Multi Anion*	LOD**
Fluoruro	0,54	0,66	0,21	0,18	0,08	< 0,03	10,3 (10,0)	0,03
Cloruro	0,61	0,35	4,87	2,42	1,62	0,9	10,2 (10,0)	0,03
Sulfato	8515	4055	1010	496	102	0,81	9,7 (10,0)	0,03
Bromuro	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	9,2 (10,0)	0,03
Nitrato	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	9,3 (10,0)	0,03

* Soluciones estándares o de referencia leídas como muestra. Valor entre paréntesis corresponde al valor esperado.

**LOD: Límite de detección.

Concentraciones de cationes en mg/L

Muestra	COP-2	TC	LM	AF4	LMM	CB	Astasol Mix*	STD1*	LOD
Sodio	1,24	27	4,17	10	26	6,75	0,98 (1,0)		0,05
Potasio	0,43	16,8	2,6	8,38	30,9	2,13		2,0 (2,0)	0,12
Calcio	0,2	34,7	11,5	37,4	47,5	9,49	0,98 (1,0)		0,20
Magnesio	0,04	11,7	4,28	9,35	15,8	5,85	1,0 (1,0)		0,003
Sílice**	2,4	108	54,3	179	369	324			

** Los resultados de las muestras de sílice corresponden al valor original. Se consideró el factor de dilución de 10, para todas las muestras, indicado al momento de la recepción de éstas al laboratorio.

Concentraciones de elementos traza en ug/L

Elemento	TC	CB	LMM	LM	AF4	COP-2	SRM 1640a*	QWSTM-25*	LOD	LOQ
Li	31,4	60,9	13,5	3,51	6	0,09	0,4381 (0,4066)		0,02	0,06
Be	< 0,01	9,41	4,15	0,19	0,81	< 0,01	2,920 (3,026)	4,43 (4,27)	0,002	0,01
B	49,8	< 15	510	5495	19,6	1,37	293,8 (303,1)	1480 (1280)	0,07	0,2
Al	33,8	756262	182011	5682	50008	26,8	52,9 (53,0)	198 (188)	0,06	0,2
Cr	< 0,10	88,3	23,7	1,67	37,5	4,27	38,18 (40,54)	58,1 (58,6)	0,02	0,07
Fe	240	253504	87468	4225	22883	27,9	43,4 (36,8)		0,9	3
Mn	123	3534	1561	142	318	10,5	38,28 (40,39)	431 (424)	0,004	0,01
Co	< 0,02	57,2	11,6	0,95	3,17	0,03	19,28 (20,24)		0,005	0,02

Ni	0,86	33,6	8,2	1,53	7,39	0,59	23,23 (25,32)	280 (288)	0,03	0,1
Cu	<0,2	157	<0,2	<0,2	<0,2	1,84	81,36 (85,75)	1171 (1220)	0,05	0,2
Zn***							49,50 (55,64)	1218 (1200)	0,2	0,7
As	<0,3	11,4	7,17	0,67	1,98	0,31	7,889 (8,075)	35,0 (35,2)	0,02	0,06
Se	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	17,94 (23,13)	19,8 (20,0)	0,08	0,3

*** Valor de Zn no informado, discrepancia entre duplicados de muestras por posible interferencia.

Concentraciones de elementos traza en ug/L

Elemento	COP-2	TC	LM	AF4	LMM	CB	SRM 1640a*	QWSTM-25*	LOD	LOQ
Rb	0,48	45,1	8,39	30,3	128	219	1,230 (1,198)		0,001	0,004
Sr	0,73	245	64,03	374	228	31,2	123,93 (126,03)		0,001	0,004
Mo	0,07	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	42,97 (45,60)	35,1 (37,0)	0,002	0,006
Ag	<0,003	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	7,485 (8,081)	272 (278)	0,001	0,003
Cd	<0,004	<0,02	<0,02	<0,02	0,25	0,49		12,0 (12,5)	0,001	0,004
Cs	0,02	2,51	0,38	2,65	5,29	24			0,0004	0,001
Ba	0,29	70,9	32,1	68,7	43,3	0,65	149,88 (151,80)		0,005	0,02
Hg	<0,004	<0,02	<0,02	<0,02	<0,04	<0,04			0,002	0,004
Pb	<0,008	<0,08	0,71	1,04	2,49	<0,08	11,863 (12,101)	62,7 (62,1)	0,002	0,008
U	<0,001	0,01	0,06	0,98	3,1	9,5	24,88 (25,35)		0,0002	0,001

Análisis isotópico de Sr

Muestra	84Sr/86Sr	85Sr/86Sr	Sr87/86Sr	error 2s	Volt 88
STD: NBS987-100ng	0,0565	-0,00001	0,71026	0,00002	2,5
LM	0,0567	-0,00003	0,70456	0,00013	0,4
CB	0,0565	-0,00011	0,70399	0,00005	0,7
LMM	0,0565	0,00001	0,70404	0,00006	0,9
COP2	0,0575	0,00001	0,70697	0,00039	0,2
LMM3	0,0564	-0,00022	0,70396	0,00013	0,3
AF4	0,0565	-0,00004	0,70396	0,00006	0,6
TC	0,0565	-0,00005	0,70412	0,00003	3,0

Análisis isotópico de tritio

Muestra	Resultado	$\pm 1\sigma$
CB-2016	0,8	0,3
COP-2	<0.8	0,3
AF4-2016	<0.8	0,3
LM-2016	<0.8	0,3
LMM-2016	0,8	0,4
LMM3-2016	<0.8	0,3
TC-2016	<0.8	0,3
LM2-2016	<0.8	0,3
AL-2016	<0.8	0,3

*Tritio es reportado en *tritium units* (T.U)

1TU = 3.221 Picocuries/L per IAEA, 2000 Report

1TU = 0.11919 Becquerels/L per IAEA, 2000 Report.

Análisis isotópico de helio

Muestra	Tipo	R/Ra	\pm	4He/20 Ne	r	Rc/Ra
AF2	Bubbling gas	4,8	0,2	126,93	0,001942015	4,8
AF3	Bubbling gas	7,1	0,2	56,56	0,004358204	7,2
AF-4	Bubbling gas	4,6	0,1	38,67	0,00637445	4,6
TC	Bubbling gas	7,4	0,2	173,83	0,001418052	7,4
Al	Bubbling gas	8,0	0,2	15,49	0,015913493	8,1
CB	Bubbling gas	6,8	0,1	7,08	0,034816384	7,0
LMM3	Bubbling gas	6,7	0,1	145,54	0,001693692	6,8
LMM2	Bubbling gas	7,0	0,2	223,91	0,001100889	7,0
LMM	Bubbling gas	8,3	0,2	27,17	0,009072506	8,3
LM	Bubbling gas	7,2	0,4	471,46	0,000522844	7,2
LM2	Bubbling gas	6,6	0,1	210,71	0,001169854	6,6
LM3	Bubbling gas	6,8	0,2	77,82	0,003167566	6,8
COP-2	Pozo	6,4	0,1	323,8	0,000761272	6,4

ANEXO B. Matriz de correlación entre los elementos mayores y traza analizados.

En azul se marcan los $R^2 > 0.95$; en verde los $R^2: 0.90-0.95$; en naranja se destaca el grupo de cationes mayores.

	Fe	Al	Mn	SO4	Co	As	Cs	Be	Ni	Rb	U	F	Cl	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba	Pb	B	Si	Li
Fe																							
Al	0.99																						
Mn	0.99	0.96																					
SO4	0.98	0.95	1.00																				
Co	0.98	1.00	0.95	0.93																			
As	0.93	0.87	0.96	0.98	0.84																		
Cs	0.97	0.99	0.93	0.91	0.99	0.82																	
Be	0.99	0.96	1.00	1.00	0.94	0.97	0.93																
Ni	0.97	0.98	0.93	0.92	0.98	0.84	0.97	0.93															
Rb	0.93	0.88	0.96	0.96	0.86	0.95	0.87	0.95	0.84														
U	1.00	0.99	0.99	0.98	0.98	0.92	0.97	0.99	0.97	0.92													
F	0.56	0.46	0.64	0.68	0.42	0.79	0.41	0.65	0.44	0.71	0.54												
Cl	0.18	0.16	0.21	0.20	0.15	0.21	0.14	0.21	0.07	0.24	0.16	0.14											
Na	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.04	0.01	0.11	0.03										
K	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03	0.02	0.00	0.03	0.04	0.00	0.27	0.05	0.83									
Mg	0.01	0.00	0.02	0.03	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00	0.10	0.00	0.32	0.00	0.84	0.86								
Ca	0.02	0.04	0.00	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	0.03	0.01	0.02	0.16	0.05	0.72	0.77	0.92							
Sr	0.08	0.11	0.07	0.06	0.12	0.03	0.08	0.07	0.06	0.02	0.08	0.01	0.40	0.36	0.32	0.54	0.77						
Ba	0.24	0.26	0.21	0.20	0.27	0.16	0.20	0.22	0.20	0.10	0.23	0.02	0.35	0.44	0.29	0.47	0.66	0.84					
Pb	0.00	0.01	0.00	0.01	0.03	0.05	0.03	0.00	0.01	0.02	0.00	0.40	0.00	0.22	0.60	0.48	0.52	0.22	0.11				
B	0.08	0.07	0.07	0.06	0.06	0.08	0.09	0.08	0.08	0.12	0.08	0.02	0.02	0.10	0.06	0.06	0.06	0.08	0.00	0.01			
Si	0.56	0.47	0.63	0.66	0.43	0.77	0.44	0.64	0.47	0.75	0.55	0.93	0.08	0.20	0.33	0.45	0.28	0.07	0.00	0.34	0.12		
Li	0.70	0.74	0.68	0.63	0.75	0.53	0.82	0.65	0.70	0.72	0.70	0.22	0.15	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.05	0.11	0.12	0.30	
Cr	0.87	0.87	0.82	0.83	0.87	0.77	0.87	0.83	0.95	0.73	0.88	0.41	0.01	0.03	0.03	0.00	0.01	0.01	0.13	0.00	0.13	0.48	0.55

