



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

**ESTADÍSTICA MULTIVARIANTE Y GEOTERMOMETRÍA
MULTICOMPONENTE DE LAS MANIFESTACIONES TERMALES DEL
ÁREA PUCÓN – LIQUIÑE, IX REGIÓN DE LA ARAUCANÍA Y XIV
REGIÓN DE LOS RÍOS, CHILE**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

ALBERTO IGNACIO ESPINOZA PERALTA

PROFESOR GUÍA:
DIEGO MORATA CÉSPEDES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
MARTIN REICH MORALES
LINDA DANIELE

SANTIAGO DE CHILE
2017

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA
OPTAR AL TÍTULO DE:** Geólogo

POR: Alberto Ignacio Espinoza Peralta

FECHA: 20-09-2017

PROFESOR GUÍA: Diego Morata C.

ESTADÍSTICA MULTIVARIANTE Y GEOTERMOMETRÍA
MULTICOMPONENTE DE LAS MANIFESTACIONES TERMALES DEL ÁREA
PUCÓN – LIQUIÑE, IX REGIÓN DE LA ARAUCANÍA Y XIV REGIÓN DE LOS
RÍOS, CHILE

Las manifestaciones termales ubicadas en torno al volcán Villarrica fueron estudiadas con el fin de analizar los procesos que las afectan y establecer las condiciones de equilibrio en profundidad de los mismos mediante el uso de técnicas estadísticas. Para el cálculo de las temperaturas se utilizó el software GeoT, el cual es capaz de determinar con mayor certidumbre las temperaturas subsuperficie de las manifestaciones termales que las herramientas de geotermometría clásica.

El análisis jerárquico permite establecer que la influencia volcánica ejerce un control mayor sobre la química de las manifestaciones termales, no así la litología dominante, que pasa a un segundo plano. Además, existe un grupo que guarda una gran relación con el agua meteórica. Por otro lado, el análisis de componentes principales (ACP) revela los principales procesos que explican la varianza de la geoquímica de las aguas termales, como lo son la interacción agua-roca y una fuente profunda de HCO_3 , posiblemente un gas rico en CO_2 . Por otro lado, el ACP indica que existe otro proceso que aporta sílice al sistema distinto a la interacción agua-roca, representado por las variables de temperatura y pH.

En cuanto a la geotermometría, el geotermómetro de sílice fue corregido por pH y dilución a modo de representar mejor las condiciones en profundidad. Estos resultados no concuerdan con los obtenidos a partir de geotermómetros de cationes, en donde Na/K tiende a sobreestimar las temperaturas, y K/Mg y Na-K-Ca a subestimarla, pero presentan una buena correlación con los resultados de la geotermometría multicomponente obtenidos mediante GeoT, que se asumen como los más representativos. Así, las mayores temperaturas se encuentran en las manifestaciones termales en torno al volcán, con rangos entre 130 - 150°C, mientras que las manifestaciones ubicadas al norte de este presentan rangos de 90 - 110°C. Por otro lado, las manifestaciones termales de la zona sur tendrían temperaturas en profundidad de 105 - 115°C. Las áreas termales con mayor temperatura estimada presentan las mayores razones de B/Cl del área de estudio y se encuentran vinculadas a las fallas transversales andinas.

Los resultados obtenidos indican que estas herramientas pueden ser utilizadas de manera exitosa para interpretar procesos y condiciones de subsuperficie de las manifestaciones termales, aunque es recomendable ampliar el número de muestras para que los métodos estadísticos adquieran mayor robustez y constreñir los parámetros que requiere GeoT a modo de tener mayor fiabilidad en las temperaturas estimadas.

A mis padres...

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer al Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA), proyecto FONDAP CONICYT # 15090013 y a mi profesor guía, Diego Morata, por permitirme realizar este trabajo y adentrarme en el mundo de la geotermia, cuyo desarrollo es importante para un desarrollo sustentable a largo plazo. Muchas gracias profesor por las críticas realizadas a mi trabajo y la buena disposición y paciencia a la hora de resolver mis dudas y comentarios, así como la confianza entregada.

Quiero agradecer también a los miembros de mi comisión, Martin Reich y Linda Daniele, por recibirme con buena voluntad ante mis interrogantes y por sus revisiones y comentarios, que contribuyeron a mejorar considerablemente la calidad de este trabajo.

Gracias también a quienes me acompañaron a terreno, Diego A. e Ignacio V., por la excelente calidad del mismo y los gratos días compartidos. No puedo dejar de agradecer a los propietarios y administradores de las termas visitadas durante dicho terreno, que nos recibieron con muy buena disposición. Gracias Angello N. por la paciencia para resolver todas mis dudas y por introducirme a los conceptos de estadística de una forma sencilla. Gracias a Antonio D. por los análisis efectuados en España. También quiero agradecer a Verónica y Karin, del laboratorio de Geoquímica del CEGA, por las capacitaciones y la ayuda en la realización de este trabajo y a Antonio D. por los análisis efectuados en España. Un agradecimiento especial a Blanca B., secretaria docente de Geología, que en más de alguna ocasión me salvó de un aprieto. También agradezco a Carolina W., por darme la posibilidad de adentrarme más en la geotermia durante mi práctica profesional y por las oportunidades que me ha ofrecido.

Quiero agradecer a Rodrigo P.M., Romina G., Camila L., Aldo A. Constanza F. y a todos los compañeros que han moldeado el contenido de esta memoria de una u otra forma, ya sea discutiendo la interpretación de resultados, ayudando a darle contexto a las ideas o criticando las figuras.

Por último, y no por ello menos importante, quiero agradecer sinceramente a mi familia, en especial a mis padres por su apoyo incondicional en esta etapa y durante toda mi vida. Todos mis logros en estos años se los debo a ellos. También quiero agradecer a mis amigos que me han acompañado durante estos años, compañeros de geología y de plan común y a mis amigos del colegio por seguir manteniendo el contacto y en especial a Constanza Fuentes, porque desde que la conozco mi vida es genial y su compañía ha sido un pilar fundamental para mí. Quiero agradecer a mi abuela, la mejor de todas, la mamá, por darme su cariño, amor y confianza.

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Exposición del problema	1
1.2	Hipótesis de trabajo	2
1.3	Objetivos.....	3
1.3.1	Objetivo general	3
1.3.2	Objetivos específicos.....	3
1.4	Ubicación y vías de acceso.....	3
1.5	Estructura del trabajo.....	4
1.6	Conceptos generales de geotermia	6
1.6.1	Sistemas magmáticos de zonas volcánicas (CV1).....	6
1.6.2	Sistemas geotermales no magmáticos – extensionales (CV3).....	8
2	Marco geológico.....	9
2.1	Marco geológico regional.....	9
2.2	Marco tectónico	13
2.3	Sistema estructural.....	15
2.4	Fuentes termales estudiadas.....	17
2.4.1	Copiupulli (5.635.881 m N, 280.993 m E, 402 m.s.n.m.)	17
2.4.2	Recuerdo de Ancamil (5.641.878 m N, 277.338 m E, 389 m.s.n.m.)	18
2.4.3	Panqui (5.652.050 m N, 281.637 m E, 902 m.s.n.m.)	19
2.4.4	San Luis (5.642.052 m N, 268.056 m E, 416 m.s.n.m.)	20
2.4.5	Trancura (5.642.026 m N, 267.724 m E, 383 m.s.n.m.).....	21
2.4.6	Palguín (5.632.671 m N, 260.195 m E, 771 m.s.n.m.).....	22
2.4.7	Peumayén (5.655.620 m N, 267.115 m E, 452 m.s.n.m.)	25
2.4.8	Coñaripe (5.608.696 m N, 249.053 m E, 243 m.s.n.m.)	26
2.4.9	Pellaifa (5.608.906 m N, 248.710 m E, 233 m.s.n.m.)	27
2.4.10	Geométricas (5.623.797 m N, 252.960 m E, 902 m.s.n.m.)	27
2.4.11	Llancahue (5.614.052 m N, 248.720 m E, 339 m.s.n.m.)	29

2.4.12	Río Liquiñe (5.597.294 m N, 255.377 m E, 236 m.s.n.m.)	29
2.4.13	Manquecura (5.597.312 m N, 256.215 m E, 318 m.s.n.m.)	30
2.4.14	Hípólito Muñoz (5.594.597 m N, 260.889 m E, 423 m.s.n.m.)	31
2.4.15	Punulaf (5.597.014 m N, 256.376 m E, 313 m.s.n.m.)	32
2.4.16	Trafipán (5.597.606 m N, 254.842 m E, 313 m.s.n.m.)	33
3	Geoquímica de aguas termales	34
3.1	Introducción	34
3.2	Antecedentes teóricos	34
3.2.1	Fluidos primarios	35
3.2.2	Fluidos secundarios	36
3.2.3	Relación entre tectónica y geoquímica de sistemas geotermales en la ZVS	37
3.3	Metodología	39
3.3.1	Trabajo de campo	39
3.3.2	Muestreo y análisis de parámetros fisicoquímicos in-situ	39
3.3.3	Métodos analíticos	40
3.3.4	Métodos estadísticos	40
3.3.5	Geotermometría	42
4	Resultados	44
4.1	Balance iónico y corrección de datos	44
4.2	Análisis estadístico multivariable	47
4.2.1	Agrupamiento jerárquico	47
4.2.2	Análisis de componentes principales	51
4.3	Clasificación química de las aguas termales	55
4.3.1	Parámetros fisicoquímicos	55
4.3.2	Elementos mayores	55
4.3.3	Elementos traza	59
4.4	Procesos hidrogeológicos e hidrogeoquímicos	64
4.5	Composición isotópica	72

4.5.1	Oxígeno-Deuterio	73
4.5.2	Carbono 13 y DIC	74
4.6	Geotermometría	77
4.6.1	Geotermómetros de sílice	78
4.6.2	Geotermómetros de cationes	84
4.6.1	Geotermometría multicomponente integrada	89
5	DISCUSIONES	95
6	CONCLUSIONES.....	111
7	BIBLIOGRAFÍA.....	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Mapa rutero de las regiones IX y XIV	5
Figura 1-2: Modelo conceptual de un sistema geotermal relacionado a un campo volcánico activo típico de una configuración de arco magmático sobre una zona de subducción	7
Figura 1-3: Modelo conceptual del campo geotermal de Yangbajing, Tíbet	8
Figura 2-1: Mapa geológico simplificado del área de estudio.....	12
Figura 2-2: Configuración tectónica de los Andes del Sur.....	15
Figura 2-3: Piscina donde el agua aflora de manera natural en área termal Copiupulli.....	18
Figura 2-4: Caseta en la cual se encontró y muestreó el agua de mayor temperatura en el área termal Recuerdo de Ancamil.....	19
Figura 2-5: Piscina en la cual se tomó la muestra del área termal Panqui.....	20
Figura 2-6: Caseta que contiene el pozo en el cual se realizó el muestreo del área termal San Luis. Esta se encuentra en una quebrada ubicada al costado del recinto turístico.....	21
Figura 2-7: Punto de muestreo del área termal Trancura	22
Figura 2-8: Surgencia natural de agua ubicada en una ladera escarbada al costado de una caseta con el nombre ‘Litio’	23
Figura 2-9: Sector en el cual se encuentra la surgencia de agua conocida como ‘El Mote’	24
Figura 2-10: Piscina artificial la cual se rellena naturalmente de agua en una caseta denominada ‘Azufre’	25
Figura 2-11: Piscina artificial que colecta el agua que naturalmente aflora a través de rocas intrusivas ubicadas al costado del río Liucura.....	26
Figura 2-12: Casetas que recolectan la surgencia de agua natural en el área termal Pellaifa. Existen tres casetas ubicadas en la base del cerro colindante al área termal.....	27

Figura 2-13: Vertiente de mayor temperatura en el área termal Geométricas y que fue utilizada para el muestreo	28
Figura 2-14: Piscinas que colectan el agua termal del área Llancahue, cuya surgencia es a través del suelo.	29
Figura 2-15: Estanque al cual llega el agua utilizada en el complejo turístico Río Liquiñe.	30
Figura 2-16: Punto de muestreo del área termal Manquecura.....	31
Figura 2-17: Surgencia natural de la cual se sacó la muestra de Hipólito Muñoz.	32
Figura 2-18: Piscina que colecta el agua que aflora de manera natural a través de fracturas en granitoides, que se ubican al lado derecho de la imagen.....	32
Figura 2-19: Pozo artificial (cubierto) en el cual aflora agua termal de forma natural, la cual es canalizada por tuberías hasta las instalaciones turísticas.	33
Figura 3-1:Procesos físicos y químicos que gobiernan los dos dominios magmáticos-tectónicos-geotermales en la ZVS	38
Figura 4-1: Dendograma generado a partir del análisis jerárquico para las muestras del área de estudio.....	49
Figura 4-2: Score plot de entre los distintos componentes seleccionados del análisis de componentes principales.....	54
Figura 4-3: Diagrama de Piper.	57
Figura 4-4: Diagrama ternario Na-K-Mg de Giggenbach (1988).....	58
Figura 4-5: a) Gráfico de Cl vs Li. b) Gráfico de Cl vs As.	62
Figura 4-6: Valores de los índices CAI 1 y 2 para las aguas termales estudiadas.....	65
Figura 4-7: a) Gráfico Na/Cl vs Cl. b) Diagrama binario Na + K - Cl vs. Ca + Mg – HCO ₃ – SO ₄ . c) Diagrama Ca + Mg vs HCO ₃ + SO ₄ . d) Gráfico Na + K vs Ca + Mg.....	66
Figura 4-8: Diagrama ternario de aniones Cl-SO ₄ -HCO ₃	68
Figura 4-9: Diagrama ternario de Li-Rb-Cs.	69

Figura 4-10: Diagrama ternario Cl-B-Li.	70
Figura 4-11: Diagrama ternario Cl-F-B.....	71
Figura 4-12: Composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ y δD	74
Figura 4-13:Diagrama TDIC vs $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$	75
Figura 4-14: Temperaturas estimadas a partir de los geotermómetros de sílice y sus correcciones.....	83
Figura 4-15: Diagrama ternario Na-K-Mg de Giggenbach (1988).	86
Figura 4-16: Temperaturas estimadas a partir de los geotermómetros de cationes.....	88
Figura 4-17: Temperaturas estimadas a partir de todos los métodos de geotermometría utilizados en este trabajo.....	93
Figura 5-1: Escenarios al considerar distinta mineralogía de equilibrio para el agua termal de Hipólito Muñoz para el uso de la geotermometría multicomponente	107
Figura 5-2: Temperaturas estimadas a partir de modificaciones en la cantidad de vapor perdido y la composición de este vapor.	108
Figura 5-3: Análisis de sensibilidad en torno al factor de concentración.....	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Parámetro fisicoquímicos, ubicación, elementos mayores y balance iónica para las distintas áreas termales estudiadas.	45
Tabla 2: Elementos traza para las distintas manifestaciones termales estudiadas.....	46
Tabla 3: Geoquímica de los distintos grupos generados a partir del análisis jerárquico.....	51
Tabla 4: Resultados del análisis de componentes principales con rotación Varimax.	52
Tabla 5: Matriz de correlación de Pearson para los distintos parámetros fisicoquímicos y especies presentes en las aguas termales.	63
Tabla 6: Valores isotópicos de H, O y C para las manifestaciones termales estudiadas.....	76
Tabla 7: Temperaturas de reservorio estimadas a partir de los geotermómetros basados en cuarzo.....	81
Tabla 8: Temperaturas de reservorio estimadas a partir de los geotermómetros basados cationes según diversos autores.....	90
Tabla 9: Parámetros utilizados para el software GeoT y temperatura obtenida.	92
Tabla 10: Asociaciones de mineralogía utilizadas en el análisis de sensibilidad.	105

1 INTRODUCCIÓN

Los sistemas que involucran agua subterránea, como es el caso de los sistemas geotermales con los reservorios, se caracterizan por el flujo de un fluido, que puede ser tanto vapor o agua o una mezcla de ambos, a través de un cuerpo de roca. Este fluido va reaccionando con la roca y cambiando el sistema hacia un estado de equilibrio. La velocidad a la que el equilibrio se va alcanzando depende de la razón de agua circulante y la tasa de reacción, que depende a su vez de la temperatura. De esta forma, los procesos de interacción agua-roca en sistemas geotermales son capaces de generar rocas intensamente alteradas debido a las temperaturas que pueden alcanzar estos fluidos. Por otra parte, la composición de los fluidos va siendo modificada progresivamente a medida que la disolución de los minerales de la roca hospedante ocurre, hasta llegar a un equilibrio termodinámico. Este último generalmente no ocurre y exige que el sistema sea cerrado y a presión y temperatura constante. A pesar de que en los sistemas naturales no existen dichas condiciones, asumir dicho estado del sistema es una buena aproximación para trabajar con la geoquímica de fluidos, de donde se derivan una gran cantidad de las herramientas comúnmente utilizadas en geotermia, como la geotermometría clásica (*e.g.* Fournier, 1977, Fournier y Truesdell, 1973, Giggenbach, 1988)

La composición de las aguas termales superficiales guarda estrecha relación con el agua inicial y los distintos procesos que estas sufren hasta que llegan a superficie, que abarcan procesos como interacción agua-roca, aporte de gases magmáticos, mezcla de aguas, dilución, evaporación, etc (*e.g.* Arnórsson y Stefánsson, 2007). Dichos procesos secundarios son los encargados, en muchos casos, de alterar la química de los fluidos y de modificar los resultados que se puede obtener mediante la geotermometría. Así, el uso de estas herramientas requiere gran precaución en el sentido que los supuestos que se asumen son altamente restrictivos y en pocas ocasiones se cumplen todos estos (*e.g.* Fournier, 1977; Giggenbach, 1988; Spycher *et al.*, 2014).

1.1 Exposición del problema

La zona de Pucón - Liqueñe alberga múltiples áreas termales que han sido ampliamente utilizadas con fines turísticos y que han sido estudiadas por diversos autores. La mayoría de estos trabajos han estudiado la composición química de las manifestaciones termales en función del dominio estructural en el cual estas se encuentran presente, dejando de lado la influencia de la litología sobre la geoquímica de estas aguas termales, la cual presenta un gran contraste en el área de estudio.

Tampoco se ha estudiado la influencia volcánica de forma directa en estos sistemas y, si esta tiene una influencia importante sobre la química de las aguas. El comprender el origen de los elementos y las diferencias geoquímicas en las aguas como producto de las diferencias litológicas permitirá tener una mayor y mejor comprensión de los procesos y mecanismos que controlan las surgencias termales en el área de Pucón – Liquiñe. Por otra parte, existen diversos trabajos que han planteado el potencial geotérmico de la zona en cuanto a las temperaturas en profundidad posibles (*e.g.* Sánchez *et al.*, 2013; Nitschke *et al.*, 2017; Held *et al.* 2017), sin embargo, los valores obtenidos no tienen mucha consistencia entre sí y por lo general son poco acotados ya que se basan en herramientas de geotermometría clásica, que no siempre son las más apropiadas, por lo que no existe acuerdo o concordancia entre los valores planteados, donde las diferencias entre los valores obtenidos con las distintas técnicas puede ser superior al 100% (Nitschke *et al.*, 2017).

1.2 Hipótesis de trabajo

La hipótesis de trabajo es que las diferencias litológicas entre la zona al norte y sur del volcán Villarrica (parte sur de Formación Cura-Mallín y parte norte de Batolito Norpatagónico) son capaces de generar diferencias en la geoquímica de las manifestaciones termales que allí afloran. Esto ocurre debido a que los procesos de interacción agua-roca son dominantes en la zona y son los responsables de la química de las surgencias termales. Si se asume un origen meteórico de las aguas, entonces las diferencias geoquímicas se deben exclusivamente a procesos de interacción agua-roca, que vienen controlados por la litología hospedante y los patrones de circulación de los fluidos. Estas diferencias se pueden identificar mediante los métodos estadísticos, que además nos permiten ver la intensidad a la que actúan estos procesos en las distintas manifestaciones termales estudiadas.

Por otro lado, la geotermometría multicomponente, aplicada mediante el *software* GeoT, permite acotar las temperaturas en profundidad de las manifestaciones termales en torno al volcán Villarrica, que han sido previamente estudiadas mediante las herramientas de la geotermometría clásica.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de título es determinar el origen y procesos que afectan a las aguas termales existentes cercanas a la zona de Pucón - Liquiñe, así como la influencia de la química de las rocas y los patrones de circulación de los fluidos sobre la composición de estos, así como las condiciones en profundidad de los fluidos.

1.3.2 Objetivos específicos

Los objetivos específicos definen las tareas que permiten cumplir el objetivo general de la memoria y se enumeran a continuación:

- Identificar los procesos que controlan la química de las aguas termales superficiales en la zona de estudio y la intensidad a la que estos actúan;
- Establecer las posibles características de los fluidos hidrotermales en profundidad y sus diferencias en la zona norte y sur;
- Determinar la factibilidad del *software* GeoT para estimar las temperaturas en profundidad en la zona de estudio;
- Estudiar la geotermometría de las manifestaciones termales en el área de estudio y establecer las temperaturas en equilibrio en profundidad.

1.4 Ubicación y vías de acceso

La zona de estudio se encuentra en el límite de la IX Región de la Araucanía con la XIV Región de los Ríos, específicamente en las localidades de Pucón-Curarrehue y Coñaripe-Liquiñe, que se encuentran marcadas con un cuadrilátero negro con línea punteada en la Figura 1-1, que definen la zona norte y sur del área de estudio. No existe un camino que cubra el área completa, por lo que para acceder a ellas se requiere seguir distintas rutas. Debido a la existencia de diversos complejos turísticos que aprovechan las aguas termales presentes en la zona, la mayoría de estas tienen caminos en buen estado para acceder.

Para acceder a la zona norte desde Santiago, se debe tomar la Panamericana/Ruta 5 con destino al sur durante 710 km aproximadamente hasta la salida hacia Villarrica, a la altura de Freire. Una vez allí, se debe tomar la ruta R-199, la cual pasa por Villarrica, Pucón y Curarrehue (Figura 1-1). Desde este lugar se puede acceder a la mayor parte del área de la concesión a través de caminos pavimentados y de ripio. Para acceder a la zona sur, desde Villarrica se debe tomar hacia el sur la ruta S-95-T con destino a Lican Ray y Coñaripe. Cruzando hacia la XIV Región, la ruta cambia de nombre a T-243-S, donde se debe continuar durante 13 km hasta el desvío de la ruta R-201 que lleva hasta Liquiñe (Figura 1-1). Al igual que en la zona anterior, el acceso a las distintas fuentes termales es mediante caminos pavimentados y de ripio que nacen desde las rutas anteriormente mencionadas.

1.5 Estructura del trabajo

El presente trabajo se compone de 6 capítulos. En la introducción (capítulo 1) se presenta el problema a abordar, que define los objetivos y el área de estudio, así como conceptos básicos de la geotermia a modo de contextualizar al lector acerca del trabajo presente. En el capítulo 2 (marco geológico) se presenta un resumen de la geología, tectónica y estructuras presentes en el área de estudio, con especial énfasis en aquellas características que son relevantes para la exploración geotérmica, así como una descripción de las manifestaciones termales que son objeto de estudio en este trabajo. El capítulo 3 (geoquímica de aguas termales) contiene una base teórica acerca de la geoquímica de aguas, la metodología, tanto analítica como de muestreo, que fue utilizada, una síntesis de los principales resultados obtenidos en estudios previos vinculados a la geoquímica de aguas en la zona y los resultados obtenidos de los análisis. El capítulo 4 agrupa los resultados obtenidos de los análisis de aguas termales, y el tratamiento posterior dado a estos para análisis de estadística multivariable, geotermometría, composición isotópica e interpretación de procesos hidrogeoquímicos que modifican la composición de las aguas. El capítulo 5 plantea una serie de discusiones con visión crítica a los resultados obtenidos y presentados en el capítulo 4, revisando la fiabilidad y robustez de los métodos expuestos. Finalmente, el capítulo 6, consistente en las conclusiones, que sintetizan los puntos más destacables del trabajo realizado e indican al lector una serie de recomendaciones acerca de los métodos utilizados.

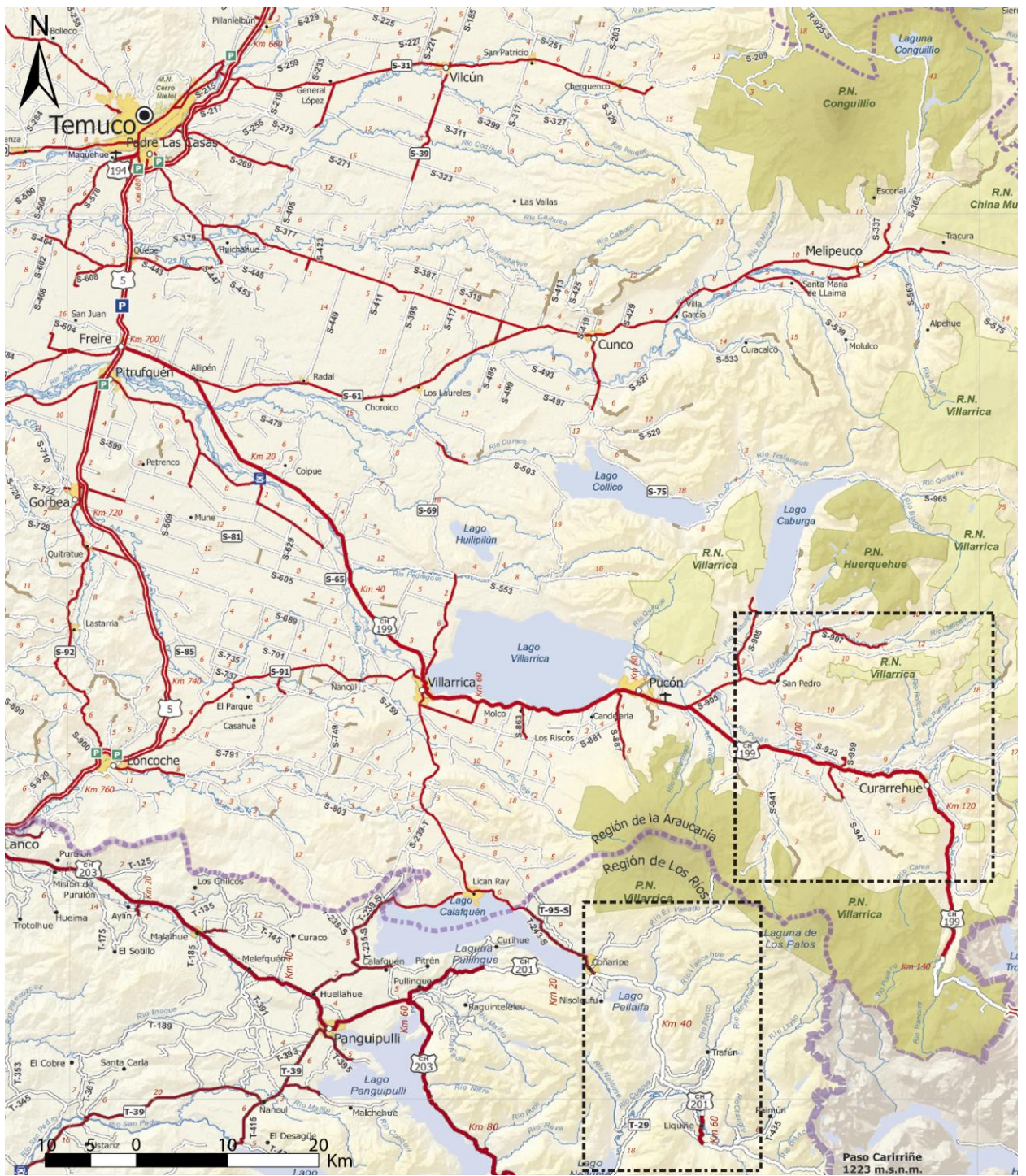


Figura 1-1: Mapa rutero de las regiones IX y XIV. La línea punteada negra muestra la zona norte y sur del área de estudio Imagen modificada de Red Caminera de Chile, MOP.

1.6 Conceptos generales de geotermia

La geotermia se basa en aprovechamiento del calor de la Tierra, donde la temperatura de esta aumenta conforme aumenta la profundidad. Además del gradiente geotermal *per se*, otros factores que pueden aportar calor son las cámaras magmáticas, las intrusiones recientes, zonas de extensión, entre otros ambientes geológicos, los que son capaces de aportar calor al sistema y generar un gradiente termal mayor. De ahí que Chile, que contiene más de 200 volcanes activos, presenta un gran potencial geotermal, donde es posible tener altas temperaturas a profundidades de pocos kilómetros (Aravena *et al.*, 2016 y referencias allí).

Un sistema geotermal se basa en tres factores fundamentales: calor, agua y permeabilidad. Sin estos tres factores, un sistema geotermal no puede ser sustentable en el tiempo. El calor puede ser transportado mediante conducción, convección o advección. El agua es necesaria pues es el principal agente conductor del calor desde profundidad hacia la superficie. Una alta permeabilidad es necesaria para que el agua, de origen principalmente meteórico, pueda percolar a profundidad para adquirir temperatura. Esta permeabilidad puede ser primaria (intrínseca de la roca) o secundaria (mejorada por estructuras, *e.g.* fallas). Además, se requiere una capa impermeable que mantenga el calor acumulado para el caso de los sistemas principalmente convectivos. (Marini, 2001; Gupta y Roy, 2007).

De acuerdo con las características presentes en los Andes del Sur, como los son la cubierta volcanosedimentaria y plutónica, la presencia de estratovolcanes andesíticos activos y la coexistencia de sistemas de fallas, es posible tener distintos tipos de sistemas geotermiales de acuerdo con los definidos por Moeck *et al.* (2014). A continuación, se describen aquellos que podrían estar presente en el área de estudio, a partir de los trabajos de Moeck *et al.* (2014) y Goff y Janik (2000).

1.6.1 Sistemas magmáticos de zonas volcánicas (CV1)

Son sistemas geotermiales relacionados a volcanismo e intrusiones magmáticas recientes, de forma que son comunes en volcanismo basáltico a andesítico de arco de isla, como el caso de Java (Deon *et al.*, 2012), y en volcanismo reciente andesítico a dacítico como en el caso de los Andes en América del Sur. En estos sistemas, las aguas meteóricas percolan a grandes profundidades, donde adquieren temperatura y masa de los cuerpos intrusivos (Figura 1-2). A medida que el agua caliente circula, esta se va enriqueciendo en Cl, F, Br, B, SO₄, HCO₃, SiO₂, cationes mayores y metales

solubles a través de la interacción agua-roca. El fluido también puede enriquecerse en H_2O , CO_2 , HCl , HF , Hg , As y especies sulfuradas cuando estas son transferidas desde el magma hacia el fluido. Este fluido luego asciende por buoyancia, en donde se puede producir una separación de fases por descompresión y el vapor puede ascender hasta la superficie generando fumarolas o mezclarse con aguas meteóricas superficiales dado origen a fuentes termales sulfato-ácidas. Debido al gradiente hidrológico y a la topografía de estos sistemas, los fluidos tienden a migrar lateralmente, pudiendo alejarse del centro volcánico por decenas de kilómetros (Figura 1-2). Esto genera que las isotermas puedan desviarse horizontalmente de manera significativa pudiendo a veces dar falsas ubicaciones de reservorios por la presencia de manifestaciones termales distantes al reservorio (ver Figura 1-2). Las fuentes termales asociadas a este tipo de sistemas por lo general tienen temperaturas que pueden superar los $200^{\circ}C$ en el reservorio y temperaturas superficiales que pueden ser relativamente bajas en las zonas de *outflow*. La química de los fluidos termales generalmente es clorurada neutra, aunque puede variar de clorurada neutra a sulfato ácida y bicarbonatada dependiendo de la parte del sistema en que se encuentre (Figura 1-2).

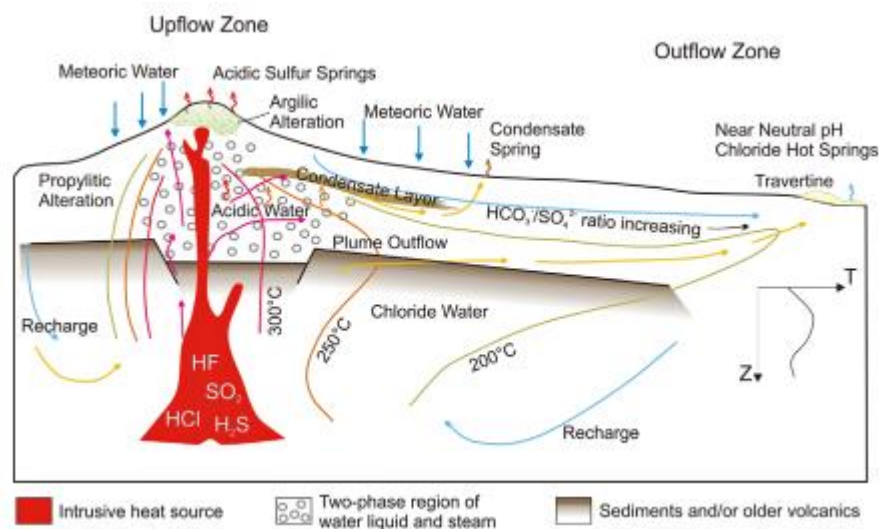


Figura 1-2: Modelo conceptual de un sistema geotermal relacionado a un campo volcánico activo típico de una configuración de arco magmático sobre una zona de subducción. Tomado de Moeck *et al.* (2014).

1.6.2 Sistemas geotermales no magmáticos – extensionales (CV3)

Los sistemas extensionales no relacionados a magmatismo son sistemas geotermales cuyo principal mecanismo de funcionamiento es la formación de celdas convectivas en fallas, donde el agua meteórica infiltra en la parte superior de esta. El flujo de los fluidos a través de las fallas depende del estado de estrés dominante en la corteza, por lo que el modelamiento de estrés de las fallas es una herramienta útil al momento de identificar zonas de falla favorables para la producción de energía, donde la estructuras extensivas o extensivas y de cizalle son las más favorables. Otras zonas de interés corresponden a intersecciones de fallas o dominios localmente extensionales, como cuencas pull-apart, grabenes, cuencas trasarco, entre otros. Los fluidos típicos de estos sistemas son fluidos ricos en Cl y HCO₃, con bajas concentraciones de Ca y Mg, mientras que las rocas hospedantes pueden ser tanto volcánicas, como plutónicas o sedimentarias. En el caso de que las rocas hospedantes sean plutónicas, la permeabilidad que aportan los sistemas de fallas es fundamental debido a que dichas rocas en estado íntegro presentan permeabilidad muy baja a nula (Figura 1-3).

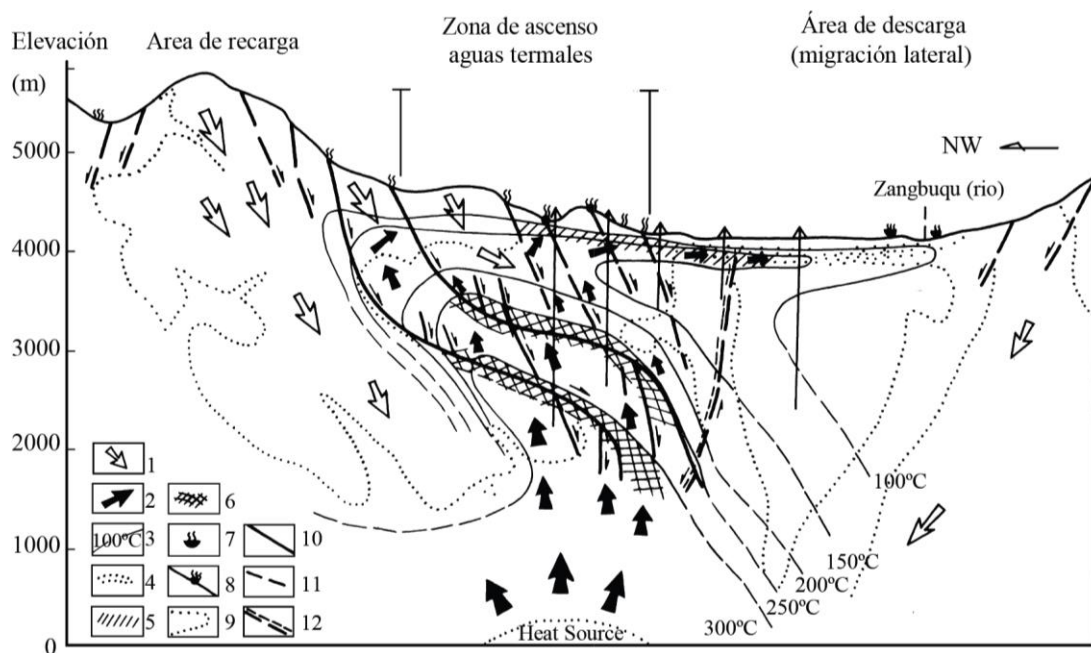


Figura 1-3: Modelo conceptual del campo geotermal de Yangbajing, Tíbet. Leyenda: 1. Agua meteórica. 2. Surgencia de agua termal. 3. Isotherma. 4. Reservorio poroso del Cuaternario. 5. Reservorio somero de granito fracturado. 6. Reservorio profundo de granito fracturado. 7. Manifestación termal superficial. 8. Suelo con fumarolas. 9. Límite geológico. 10. Plano de deslizamiento. 11. Falla normal. 12. Falla enterrada. Imagen modificada de Ji y Ping (2000).

2 MARCO GEOLÓGICO

En este capítulo se presenta una recopilación bibliográfica de la geología, tectónica y geoquímica de fluidos relevante para la geotermia. Se describen el marco tectónico regional, la geología, tanto regional como local de la zona de estudio, así como la información disponible acerca de las fuentes termales de interés y aquellas que se encuentran aledañas a estas.

2.1 Marco geológico regional

La geología del área de estudio fue recopilada de las cartas geológicas de Pucón - Curarrehue (Moreno y Lara, 2008), Liquiñe - Neltume (Lara y Moreno, 2004) y Volcán Villarrica (Moreno y Clavero, 2006).

A rasgos generales, la geología del área de estudio es reflejo de los múltiples centros volcánicos presentes en la ZVS y los productos asociados a estos, donde gran parte de la superficie es ocupada por intrusivos o productos volcánicos. El basamento lo constituyen diversas unidades intrusivas ácidas de edad Jurásico-Cretácico hasta Mioceno asociadas a un arco magmático antiguo. Sumado a esto, las rocas metamórficas, de edad Paleozoica, se encuentran exhumadas en el sector de Liquiñe hacia el sur por fallas inversas que las yuxtaponen con estos intrusivos del Cretácico y Mioceno. Sobre lo anterior yacen unidades cenozoicas de origen volcánico; brechas volcánicas, tobas, lavas andesíticas, basálticas y dacíticas, conglomerados y en algunos sectores, leves niveles de areniscas o lutitas (Figura 2-1). Sobre estos, y en mucha menor potencia, se encuentran depósitos sedimentarios del Cuaternario, asociados a procesos erosivos, tales como remociones en masa, morrenas glaciales y depósitos fluviales y aluviales.

Las rocas volcanosedimentarias, que se ubican principalmente en el volcán Villarrica y al norte de este (en tonalidades magenta y marrón en Figura 2-1), representan una gran parte de la superficie en la zona norte. Estas agrupan unidades pertenecientes al volcán Villarrica, consistentes en lavas de composición basáltica a andesítica, incluso dacíticas junto con otros depósitos volcanogénicos como tobas, flujos piroclásticos, lahares y depósitos de caída cuyas composiciones son similares a las rocas anteriormente descritas. Los depósitos anteriormente descritos se representan en color magenta en la Figura 2-1 y tienen rangos de edades entre el Plioceno y el Holoceno Superior. Existe otro grupo de rocas volcanosedimentarias más antiguo, que data del Paleoceno hasta el Plioceno,

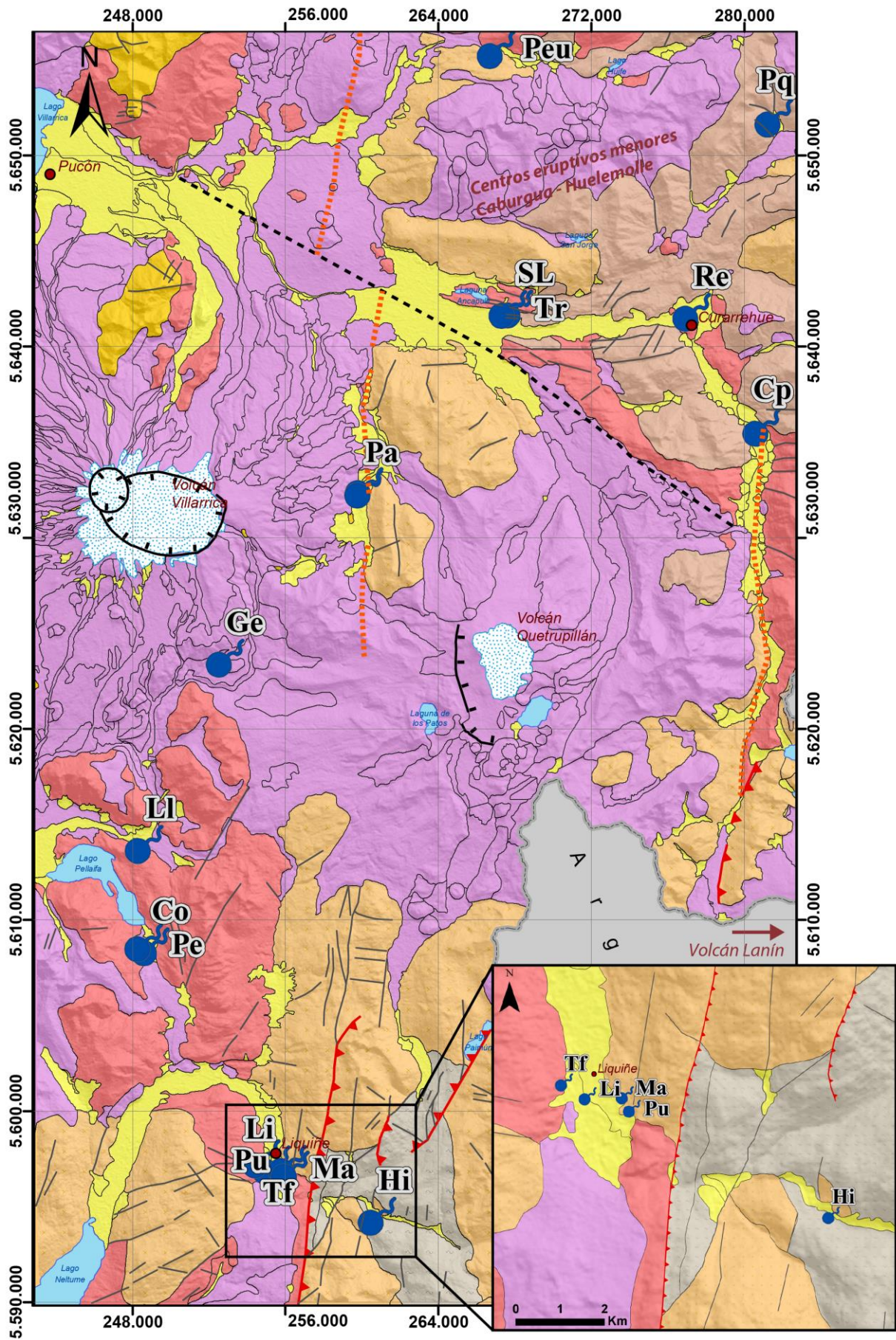
representada con tonalidades marrón, y que agrupa a las unidades Pc y Par (Figura 2-1), que están conformadas por tobas, brechas y conglomerados volcánicos y lavas, todas de composición ande-síticas, con menores intercalaciones de rocas sedimentarias, principalmente areniscas, lutitas y li-molitas. Hacia el norte del área de estudio, las rocas volcanosedimentarias aumentan su espesor y representan casi la totalidad de la superficie, en la llamada Formación Cura-Mallín (Suarez y Em-paran, 1997).

Las rocas intrusivas afloran principalmente en la parte sur del área de estudio y representan allí casi la totalidad de la superficie (en tonalidades rojizas en Figura 2-1), mientras que en la zona norte su presencia se limita a cuerpos discontinuos rodeados de rocas volcanosedimentarias. En esta última zona, las rocas intrusivas corresponden principalmente a granitos, tonalitas, dioritas y granodioritas de edades entre Cretácico Inferior (*ca.* 150 Ma) hasta Mioceno Superior (*ca.* 11-4 Ma). La predominancia de las rocas intrusivas es de tonalitas, dioritas, granodioritas y granitos con edades desde el Jurásico (*ca.* 180 Ma) hasta el Mioceno (*ca.* 8-5 Ma).

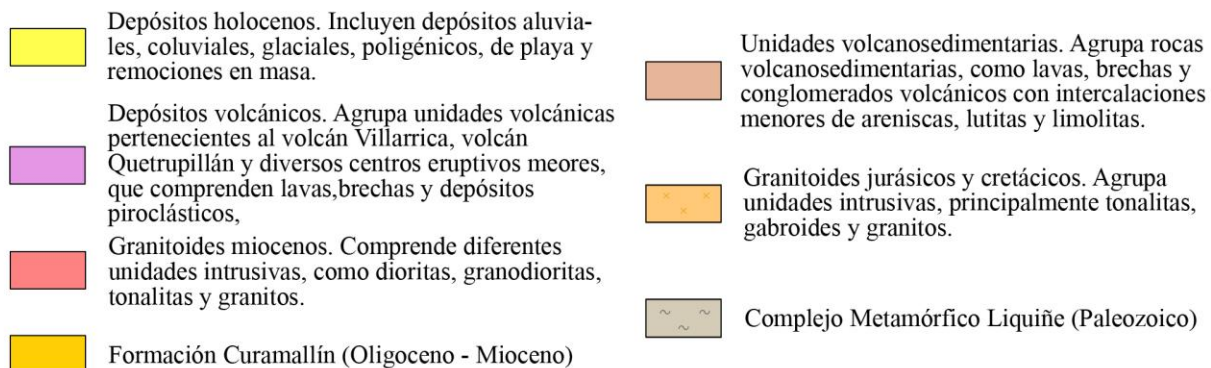
En el área de estudio, las rocas metamórficas afloran exclusivamente en la zona sur, donde se encuentran yuxtapuestas con rocas intrusivas del Jurásico y Cretácico mediante contactos por fallas (Figura 2-1). Estas representan el Complejo Metamórfico Liquiñe, de edad Paleozoico a Triásico, que agrupa a gneises, esquistos cuarzo micáceos y milonitas con al menos 4 eventos de deforma-ción diferentes.

Alrededor de la zona de estudio se encuentran diversos centros eruptivos, como los centros erupti-vos menores Caburgua - Huelemolle (CEMCH), que agrupan más de veinte conos de escoria, y los volcanes Villarrica, Quetrupillán, Lanín (Figura 2-1) y más remotamente, Mocho-Choshuenco y Sollipulli, todos ellos estratovolcanes compuestos. También hay volcanes del Pleistoceno severa-mente erodados.

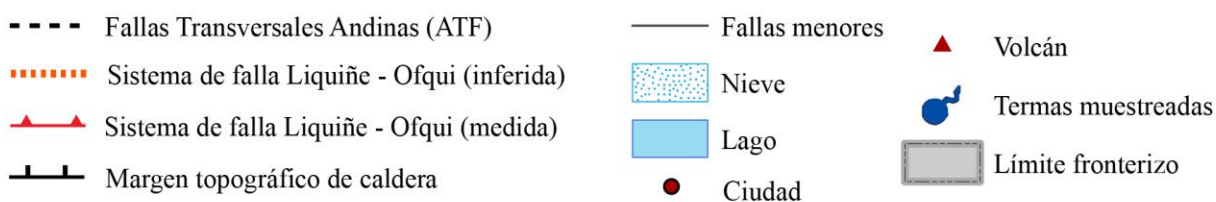
La distribución de los volcanes se encuentra altamente controlada por los sistemas de fallas pre-sentes en la región; muchos volcanes y centros eruptivos menores de la ZVS se encuentran alinea-dos con respecto al rumbo del SFLO y grietas de tensión asociadas al mismo, con orientación NE-SW, mientras que otros alineamientos, como la cadena volcánica Villarrica-Quetrupillán-Lanín, coincide con la dirección del Sistema de falla de larga vida oblicuo al arco (ALFS, por sus siglas en inglés, *Arc-oblique Long-lived Fault System*) y se relaciona con estructuras antiguas que podrían permitir una vía de ascenso del magma más directa (Cembrano y Lara, 2009).



L E Y E N D A



S I M B O L O G Í A



M A N I F E S T A C I O N E S T E R M A L E S

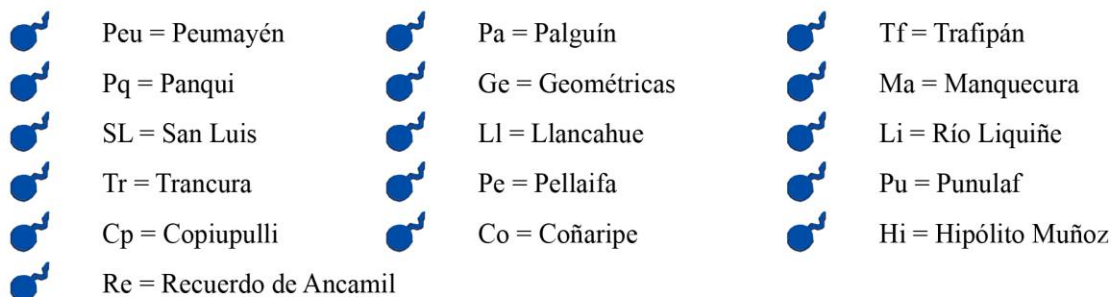


Figura 2-1: Mapa geológico simplificado del área de estudio. Modificado de las cartas geológicas de Pucón – Curarrehue (Moreno y Lara, 2008) y Liquiñe – Neltume (Lara y Moreno, 2004), SERNAGEOMIN. Se muestran además las manifestaciones termales estudiadas en este trabajo.

El Volcán Villarrica es el centro eruptivo más importante entre estos debido a su cercanía a las manifestaciones termales y su constante actividad desde el Pleistoceno Medio a Superior hasta el presente. Su cumbre se eleva a 2.847 m.s.n.m., presenta una forma cónica casi perfecta y tiene un cráter con actividad fumarólica continua. Tiene alrededor de 30 conos piroclásticos parásitos que se encuentran en los flancos noreste y sur (Lara *et al.*, 2004). Su edificio consiste en una caldera externa elíptica, con 6,5 km de diámetro, que se formó durante el Último Máximo Glacial (LGM por sus siglas en inglés, *Last Glacial Maxima*, ca. 100 ka A.P.). Durante el período postglacial, el

Volcán Villarrica exhibió una notable fase explosiva (14 - 1,6 ka A.P) con dos ignimbritas mayores de composición andesita basáltica; la Ignimbrita Licán, que cubre un área aproximada de 2.000 km² (ca. 14,3 ka A.P.) y la Ignimbrita Pucón (ca. 3,7 ka A.P) que cubre 450 km². Una caldera más reciente, de 2 km de diámetro, se formó en el edificio principal en el borde noroccidental de la caldera antigua. Aunque históricamente el Villarrica ha tenido productos volcánicos entre basaltos y andesitas basálticas, asociadas principalmente a volcanismo efusivo y ligeramente explosivo (hawaiiana a estromboliana), hay excepciones notables, con erupciones plinianas y productos de composición riolítica (Moreno y Toloza, 2015).

Al sureste se encuentra el Volcán Quetupillán, un estratovolcán compuesto que abarca rocas de composición basáltica a dacítica. Tiene una extensa historia postglacial, con múltiples flujos piroclásticos y depósitos de caída. Presenta dos calderas anidadas. La primera es más antigua que la LGM y la segunda fue formada durante un evento explosivo postglacial (Lara *et al.*, 2004). Domos y *coulées* bordean las paredes de la caldera, mientras que diversos conos de escoria de distribuyen con una orientación NE-SW (Pávez, 1997; Lara *et al.*, 2004).

Los CEMCH se componen de 21 conos piroclásticos asociados con flujos de lavas de composición principalmente basáltica y se agrupan en 8 centros volcánicos: Caburgua, Huelemolle, La Barda, Relicura, Cañi, Redondo, Cordillera Cañi y San Jorge (Morgado *et al.*, 2015). Estos centros eruptivos menores se ubican al norte del río Pucón o Minetué. Se reconocen dos direcciones de alineamientos de los mismos: NNE, que coincide con el SFLO y NE que coincide con grietas de tensión (dúplex) del SFLO (Cembrano y Lara, 2009).

El Volcán Lanín se encuentra en el extremo sureste de la cadena volcánica (fuera del mapa del área de estudio) y se encuentra constituido principalmente por lavas basálticas y andesíticas/dacíticas altas en sílice, que conforman un estratocono compuesto largo y simple. Su cumbre se eleva hasta los 3.747 m.s.n.m. siendo el punto más elevado de la región.

2.2 Marco tectónico

El conocer el marco geológico y estructural de una región es de vital importancia al momento de comprender un sistema geotermal porque, como se explicará más adelante, las estructuras presentes son las que controlan el movimiento de los fluidos y el tipo de roca afecta la composición de los mismos. Esto es particularmente válido para los Andes del Sur, donde el basamento está compuesto

de rocas intrusivas cristalinas, cuya permeabilidad primaria es prácticamente nula, de modo que la permeabilidad secundaria, aumentada por estructuras como fallas, es la encargada de proveer los conductos de transporte y migración de fluidos calientes. A continuación, se detallan las principales características tectónicas y estructurales que dominan la ZVS, región donde se encuentran las concesiones.

Como se mencionó antes, la región de estudio se encuentra en los Andes del Sur (38°-42°S; Figura 2-2), que corresponde a un cordón montañoso angosto y de relieve bajo comparado con los Andes Centrales y el Oroclino Boliviano (Jordan *et al.*, 1983). En esta región, la deformación se ha localizado en la zona del intra-arco por al menos 180 Ma (*e.g.* Rosenau, 2004).

La configuración tectónica actual de los Andes del Sur se muestra en la Figura 2-2. La ZVS se extiende desde los 33° hasta los 46°S. Al norte, limita con la región del *flat-slab* causada por la subducción del *ridge* de Juan Fernández (Ramos *et al.*, 2002), mientras que al sur llega hasta el Punto Triple de Chile (CTJ en Figura 2-2) donde el *ridge* de Chile, un centro de extensión activo (Tebbens *et al.*, 1997) se encuentra actualmente colisionando con el margen activo. La ZVS es un arco magmático que se encuentra a 250-300 km al este de la Fosa Chile-Perú. La profundidad del *slab* debajo de la ZVS es de *ca.* 90 km (sustancialmente menos que en la Zona Volcánica Central de los Andes, donde puede alcanzar profundidades de *ca.* 130 km) (Stern, 1989; Baranzagui e Isacks, 1976). El espesor cortical de la Placa Sudamericana en la región de estudio es de *ca.* 35-40 km bajo el arco magmático (Lüth *et al.*, 2003; Bohm *et al.*, 2002). Este espesor bastante normal (comparado con los Andes Centrales, con 60-70 km de espesor (Beck *et al.*, 1996)) se ve reflejado en la anomalía de Bouguer, las razones isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y en el relieve relativamente bajo de la Cordillera de los Andes en el Sur (las mayores cumbres en torno a 3 km, con una elevación promedio de *ca.* 1 km) en comparación con los Andes Centrales (cumbres más altas en torno a 6 km, altiplano a *ca.* 4 km) (Ver Figura 4 en Cembrano y Lara, 2009).

En la región de estudio, la Placa de Nazca subducta bajo la Placa Sudamericana con un ángulo de *ca.* 25-30° (Baranzagui e Isacks, 1976, Bohm *et al.*, 2002) en una dirección noreste (*ca.* N80°E) a una tasa de 66 mm/a (Angermann *et al.*, 1999). Esta geometría de subducción oblicua dextral ha existido a través del Cenozoico siendo interrumpida por pequeños períodos de convergencia ortogonal entre 26 - 20 Ma (Cande y Leslie, 1986; Pardo-Casas y Molnar, 1987; De Mets *et al.*, 1994; Somoza, 1998). Al sur de CTJ, la Placa Antártica subducta de manera casi ortogonal a la fosa (hacia

el este) a una tasa de *ca.* 20 mm/a (De Mets *et al.*, 1994; Figura 2-2). La subducción del *Ridge* de Chile comenzó hace *ca.* 14 Ma en el extremo sur de Sudamérica y ha ido migrando continuamente hacia el norte desde entonces (Cande y Leslie, 1986; Ramos y Kay, 1992; Gorrington *et al.*, 1997).

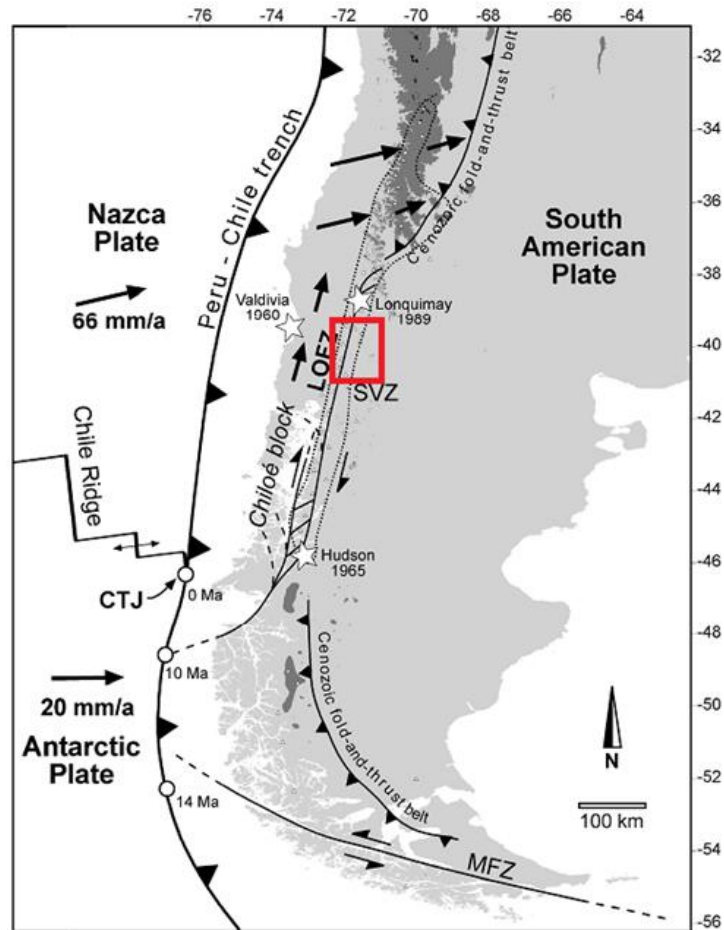


Figura 2-2: Configuración tectónica de los Andes del Sur. Flechas indican el desplazamiento horizontal de las placas. Área en rojo corresponde a la zona de estudio. Imagen modificada de Rosenau (2004).

2.3 Sistema estructural

Los principales rasgos tectónicos de la zona de estudio, y de los Andes del Sur, son el Sistema de Falla Liquiñe-Ofqui (SFLO) y las Fallas Andinas Transversales (ATF por sus siglas en inglés, *Andean Transverse Faults*) (Cembrano y Lara, 2009; Perez-Flores *et al.*, 2016). Desde hace al menos *ca.* 25 Ma, la subducción de la Placa de Nazca bajo la Placa Sudamericana ha sido el mecanismo responsable de controlar estos sistemas estructurales (Somoza y Ghidella, 2005).

El primero de estos sistemas corresponde a un sistema de fallas intra-arco que se extiende por más de 1.200 km a lo largo de la ZVS, y conecta al extremo sur de la Faja Plegada y Corrida de los Andes (37°S), *i.e.* la FPC de piel gruesa de Malargüe (Ramos *et al.*, 1996) con el punto triple de Chile (CTJ en Figura 2-2) a los *ca.* 47,5°S (Rosenau *et al.*, 2006) y que acomoda la deformación mediante un movimiento transpresional dextral con orientación N a NNE, aunque también existen fallas subsidiarias asociadas con diversas orientaciones (Cembrano *et al.*, 1996, Rosenau *et al.*, 2006, Lavenu y Cembrano, 1999).

El SFLO ha sido un sistema transpresional dextral desde hace al menos 25 Ma (Hervé, 1994) y ha presentado deformación dúctil dextral entre 6 y 3 Ma, con un evento de deformación frágil dextral desde hace 1,6 Ma (Cembrano *et al.*, 2000; Lavenu y Cembrano, 1999; Perez-Flores *et al.*, 2016). Actualmente presenta actividad sísmica y tectónica, evidenciada por sismos con epicentros en la traza de la falla principal (*e.g.* Legrand *et al.*, 2011) y desplazamientos de GPS de hasta 6,5 mm/año, que resultarían de la absorción del movimiento hacia el norte del antearco debido a la convergencia entre las placas de Nazca y Sudamericana (Wang *et al.*, 2007).

Mediante el tensor de esfuerzos se determinó que el eje de compresión máxima σ_1 es subhorizontal y con rumbo NE, mientras que el eje de compresión mínima σ_3 es subhorizontal, pero con rumbo NW (Cembrano y Lara, 2009). Existen múltiples estructuras asociadas a la falla principal de rumbo NNE, como lo son fallas de rumbo sinestrales, colas de caballo, cuencas *pull-apart*, grabenes, entre otras estructuras (Rosenau *et al.*, 2006). Lo anterior se refleja en que el SFLO exhibe una cinemática compatible con la partición de estrés debido a la descomposición del vector de convergencia; la falla maestra, de rumbo N a NNE acomoda la componente paralela al margen en una cinemática dextral, mientras que las fallas subsidiarias, que tienen un rumbo NE a ENE, se encuentran orientadas para acomodar la deformación mediante un movimiento transpresional dextral a puramente extensional (Arancibia *et al.*, 1999; Rosenau *et al.*, 2006; Cembrano y Lara, 2009; entre otros)

Por otro lado, existen fallas que se encuentran severamente desorientadas con respecto al SFLO, con una orientación predominante NW, que se reflejan en fallas y lineamientos morfoTECTÓNICOS con dicha orientación (Cembrano y Lara, 2009). Estas fallas corresponden al ATF, y se asocia a discontinuidades pre-Andinas que abarcan las regiones de antearco a trasarco (Cembrano y Lara, 2009, Pérez-Flores *et al.*, 2016). Este grupo de fallas se asocia a la segmentación tectónica de Los Andes y corresponderían a estructuras pre-Andes heredadas (*e.g.* Radic, 2010)

En el área de estudio, la principal estructura de este sistema es la Zona de Falla Mocha - Villarrica (ZFMV), que corresponde a un lineamiento regional que agrupa a la cadena Villarrica – Quetrupillán – Lanín (Sanchez *et al.*, 2013, Moreno y Lara, 2008).

Cerca de la zona de estudio, el SFLO se encuentra discontinuado y desplazado hacia el W debido a estas fallas con orientación WNW, que iría desde el Océano Pacífico hasta Argentina (Lara *et al.*, 2004; Figura 2-1). Estos sistemas de fallas se encuentran genética y espacialmente relacionados a la evolución de los magmas y de las fuentes termales en la ZVS, formando dos categorías de asociaciones volcano-tectónicas-geotermiales; las del dominio LOFS y las del dominio ALFS, cuyas diferencias en las signaturas químicas de elementos conservativos serían debido a que los sistemas de falla que interaccionarían con los fluidos controlarían la fuente de calor, los procesos de interacción agua-roca y los caminos por los cuales estas circulan (Sánchez *et al.*, 2013). En la sección 3.2.3 se ahonda más en la influencia de los dominios y sus implicancias sobre la geoquímica de las manifestaciones termales.

2.4 Fuentes termales estudiadas

Dentro del área de estudio existen múltiples manifestaciones termales, de las cuales se estudiaron sólo 18. La elección de las fuentes termales analizadas fue tal para completar el registro geotérmico de la zona de estudio, analizando fuentes termales inéditas o cuyo último análisis había sido realizado hace 7 años o más. De igual forma, hubo termas a las cuales no se pudo acceder, por lo que la distribución final de áreas muestreadas puede estar sesgada.

A continuación, se presenta una caracterización de las manifestaciones termales superficiales estudiadas a partir de la información contenida en el trabajo de Sánchez (2010), así como la información recopilada durante la campaña de terreno. En estas se considera la ubicación de las fuentes, su temperatura, pH y otras observaciones relevantes.

2.4.1 Copiupulli (5.635.881 m N, 280.993 m E, 402 m.s.n.m.)

El área termal Copiupulli se encuentra 6 km al sureste de Curarrehue y en la ribera oriental del río Trancura (Cp en Figura 2-1). Esta consta de una poza artificial de 1 x 1,5 m aproximadamente de agua translúcida que aflora a través del suelo con un burbujeo leve (Figura 2-3), que consta de material fluvial posiblemente producto del río aledaño. La ubicación del área termal coincide con la

traza de la falla regional Reigolil – Pirehueico, parte del SFLO, que coloca en contacto a granitoides miocenos (Mglp) con unidades volcanosedimentarias (Pc y Par), por lo que cualquiera de estas unidades puede corresponder a aquella por la que el agua asciende a superficie (Figura 2-1; Moreno y Lara, 2008). El agua aflora de forma natural a una temperatura de 25°C y esta posee un pH levemente alcalino (7,4) con un caudal de 0,5 l/s aproximadamente. Las aguas son incoloras e inodoras y no se observa alteración ni precipitación de minerales. Alrededor de esta piscina existe evidencia de manifestaciones termales debido a la presencia de vapor de agua en las zonas alrededor. No existe uso recreacional de las aguas termales.



Figura 2-3: Piscina donde el agua aflora de manera natural en área termal Copiupulli.

2.4.2 Recuerdo de Ancamil (5.641.878 m N, 277.338 m E, 389 m.s.n.m.)

El área termal Recuerdo de Ancamil se encuentra 1,8 km al norte de Curarrehue, en la ribera norte del río Maichín, cuando este confluye con el río Trancura (Re en Figura 2-1). El agua aflora de forma natural y difusa por diversas piscinas artificiales instaladas, con un burbujeo leve e intermitente (Figura 2-4). Las aguas son incoloras e inodoras, levemente alcalinas (pH 7,8) y alcanzan temperaturas de hasta 34°C. No se aprecian precipitados en las piscinas, aunque en un curso de agua superficial aledaño, cuya temperatura alcanza los 24 °C, existe presencia de un material anaranjado no consolidado. El agua aflora a través de coluvios de origen fluvial pertenecientes a una

planicie de inundación de los ríos antes mencionados. Estos depósitos cuaternarios se encuentran cubriendo a granitoides miocenos (Mg) con unidades volcanosedimentarias (Par), por lo que cualquiera de estas unidades puede corresponder a aquella por la que el agua asciende a superficie (Moreno y Lara, 2008). El área cuenta con diversas piscinas ubicadas en casetas para el aprovechamiento de los recursos termales.



Figura 2-4: Caseta en la cual se encontró y muestreó el agua de mayor temperatura en el área termal Recuerdo de Ancamil.

2.4.3 Panqui (5.652.050 m N, 281.637 m E, 902 m.s.n.m.)

El área termal Panqui se encuentra 12,8 km al norte de Curarrehue y 2,5 km al norte del río Maichín, en el valle del estero El Manzano (Pq en Figura 2-1). El agua es alcalina (pH 8,2) y alcanza los 48°C y se extrae por bombeo desde un pozo al cual no se puede acceder. Por esta misma razón, el muestreo se realizó desde una tubería que descarga a una piscina lateral (Figura 2-5) y por lo mismo no fue posible observar burbujeo ni presencia de minerales depositados. El caudal estimado que pasaba por la tubería al momento del muestreo era de 0,5 – 1 l/s aprox. El agua es translúcida, inodora y presenta un color turquesa. El agua aflora a través de unidades cuaternarias que cubren rocas volcanosedimentarias (Par) del Paleoceno (Moreno y Lara, 2008). El parque termal cuenta

con infraestructura hotelera y múltiples piscinas termales que se encuentran disponible durante todo el año. En estas instalaciones existe un aprovechamiento de la energía geotérmica como uso directo para calefaccionar cabañas y un invernadero.



Figura 2-5: Piscina en la cual se tomó la muestra del área termal Panqui. La toma de muestra se realizó lo más próxima posible a la tubería que recarga la piscina.

2.4.4 San Luis (5.642.052 m N, 268.056 m E, 416 m.s.n.m.)

El área termal San Luis se encuentra 25 km al este de Pucón y 1,2 km al norte del río Pucón o Minetué (SL en Figura 2-1). Las aguas termales afloran a través de depósitos fluviales pertenecientes al río mencionado, que cubren a granitoides fracturados del Mioceno Superior pertenecientes a la unidad Mg (Moreno y Lara, 2008). En esta zona, los granitoides se encuentran altamente fracturados con una orientación preferencial N75°W. Esta orientación coincide en dirección y ubicación con los lineamientos WNW pertenecientes al ALFS. Estas aguas surgen en un pozo que se encuentra en una quebrada colindante, del cual se extrae el agua con bombas (Figura 2-6). El nivel estático en este pozo se encuentra a 3-4 m de profundidad durante el bombeo, el cual alcanza la superficie una vez las bombas se detienen por 1-2 horas. En este pozo, el agua supera los 43°C y posee pH

alcalino (9,6), es incolora e inodora. No se observó precipitación de minerales ni alteración en las paredes del pozo. El lugar cuenta con instalación hotelera y múltiples piscinas termales.



Figura 2-6: Caseta que contiene el pozo en el cual se realizó el muestreo del área termal San Luis. Esta se encuentra en una quebrada ubicada al costado del recinto turístico.

2.4.5 Trancura (5.642.026 m N, 267.724 m E, 383 m.s.n.m.)

El área termal Trancura se encuentra 25 km al este de Pucón y 1,2 km al norte del río Pucón o Minetué (Tr en Figura 2-1). Al igual que en San Luis, las aguas afloran a través de depósitos fluviales que cubren a granitoides fracturados del Mioceno Superior (Moreno y Lara, 2008). El agua se extrae de dos pozos ubicados en costados opuestos del recinto mediante bombas. Uno de estos pozos alcanza los 290 m de profundidad y el agua en la superficie alcanzó los 33,4 °C, aunque dadas las características de la medición, esta agua posiblemente ya se había enfriado durante algún tiempo. El agua del otro pozo, de 180 m de profundidad, aflora a 41,7 °C y tiene un pH alcalino (9,6). No se pudo observar burbujeo ni presencia de material orgánico o precipitado pues el punto de muestreo fue en una cañería que depositaba el agua en las piscinas, una vez esta filtrada (Figura 2-7). El agua es incolora e inodora y debido al tamaño del recinto y cantidad de piscinas, poseen un caudal del orden de decenas de l/s.



Figura 2-7: Punto de muestreo del área termal Trancura. La descarga presente en la foto corresponde a la más cercana con respecto a la bomba que se encontraba extrayendo agua al momento de muestrear.

2.4.6 Palguín (5.632.671 m N, 260.195 m E, 771 m.s.n.m.)

El área termal Palguín se encuentra 23 km al sureste de Pucón y 10 km al sur del río Pucón o Minetué, en las laderas del volcán Villarrica y al este del río Palguín (Pa en Figura 2-1). Las aguas afloran a través de depósitos fluviales pertenecientes al valle donde se encuentra el área, que sobreyacen a diversas unidades lávicas del volcán Villarrica del Pleistoceno Medio a Superior (Plmsv) (Moreno y Lara, 2008). En el lugar existen múltiples vertientes que dan origen a distintos pozones, en torno a los cuales se ha desarrollado infraestructura para el uso recreacional de estos. En general las aguas son alcalinas, de temperaturas entre 38 y 50 °C y debido a las diferencias considerables en las propiedades de estas, se decidió muestrear 3 sitios distintos.

Litio: Este punto de surgencia se encuentra ubicado en una cueva artificial en una ladera al costado de una caseta con el nombre del punto (Figura 2-8). Allí, el agua aflora de forma natural a una temperatura de hasta 50 °C, es alcalina (pH 9,1), incolora, translúcida y no presenta burbujeo aparente. El caudal aproximado es de ¼ l/s, medido en una tubería que extrae agua desde la vertiente.

El agua aflora a través de gravas y conglomerados mal seleccionados, que conforman las unidades fluviales y aluviales cuaternarias del relleno del valle.



Figura 2-8: Surgencia natural de agua ubicada en una ladera escarbada al costado de una caseta con el nombre 'Litio'. Corresponde al punto de muestreo para el área termal Palguín, muestra Litio. El alto del socavón es 1m aproximadamente.

El Mote: Esta área termal se encuentra ubicada inmediatamente al costado del río Palguín y consiste en 2 vertientes de las cuales brota agua de manera natural con temperaturas entre 33 y 42 °C. Ambas vertientes presentan precipitación de un mineral de color amarillo pardo y en sectores blanquecino. El agua en la vertiente de mayor temperatura (Figura 2-9) es incolora, translúcida, alcalina (pH 8,7) y con un marcado olor a ácido sulfhídrico. Las aguas afloran a través de fisuras en la litología, la cual coincide con la del área Litio.



Figura 2-9: Sector en el cual se encuentra la surgencia de agua conocida como 'El Mote'. Al costado izquierdo de la foto circula el río Palguín.

Azufre: Esta área termal se encuentra más al sur que las anteriores. Consta de una piscina de barro ubicada en la parte trasera de una caseta, con el mismo nombre que el área, a través de la cual surge agua con hasta 37 °C. El agua al interior de la caseta (Figura 2-10) se encontraba a 38 °C y era incolora, translúcida, alcalina (pH 8,3) y con un leve burbujeo en al menos 4 puntos próximos entre sí.

El lugar cuenta con infraestructura hotelera y existe aprovechamiento recreacional de las distintas aguas termales, las cuales se canalizan en las piscinas artificiales anteriormente descritas.



Figura 2-10: Piscina artificial la cual se rellena naturalmente de agua en una caseta denominada 'Azufre'. Por el costado de esta caseta se encontró una piscina de barro caliente.

2.4.7 Peumayén (5.655.620 m N, 267.115 m E, 452 m.s.n.m.)

El área termal Peumayén se encuentra 24 km al noreste de Pucón e inmediatamente al norte del río Liucura (Pm en Figura 2-1). Las aguas afloran de forma natural a través de granitoides fracturados (Mgh) (Moreno y Lara, 2008) y forman dos piscinas artificiales con temperaturas entre 32 y 39 °C que se separan del río por una pared de concreto (Figura 2-11). Las aguas que allí emergen son incoloras, traslúcidas y alcalinas (pH 9,5) en ambos casos. No se observa precipitación de minerales, ni alteración ni burbujeo. Las aguas emergen de manera difusa (no puntual) a través de la roca, aunque se pudo apreciar al menos una surgencia a través de una fractura, por lo que no se pudo estimar un caudal. La cantidad de material particulado fue alta debido a la necesidad de utilizar múltiples filtros al momento de la toma de muestra. El lugar cuenta con infraestructura hotelera y existe aprovechamiento recreacional de las aguas termales en piscinas artificiales.



Figura 2-11: Piscina artificial que colecta el agua que naturalmente aflora a través de rocas intrusivas ubicadas al costado del río Liucura. Foto: www.booking.com

2.4.8 Coñaripe (5.608.696 m N, 249.053 m E, 243 m.s.n.m.)

El área termal Coñaripe se ubica 10 km al sureste de Coñaripe, en la ribera este del río Malihue (Co en Figura 2-1). Las aguas emergen a través de depósitos fluviales dispuestos sobre granitoides miocenos fracturados (Mg) (Lara y Moreno, 2004), con múltiples vertientes que se encuentran alineadas con orientación $N64^{\circ}W$ en una extensión mayor a 100 m (Sánchez, 2010). Existen dos pozos de extracción constante a los cuales se puede acceder para muestrear, de los cuales uno consiste en una mezcla de aguas. El otro pozo, del cual se tomó la muestra para análisis, se encuentra al costado de una caseta con el número 7, donde el agua se encuentra a 1,5 m de profundidad y a $73^{\circ}C$. Las aguas son alcalinas (pH 8,5), incoloras y no se observó precipitación de minerales ni alteración, posiblemente por labores de mantenimiento del pozo. Existe un gran uso recreacional de las aguas, las que son utilizadas en múltiples piscinas e incluso ha sido utilizada para calefaccionar las cabañas en ocasiones anteriores.

2.4.9 Pellaifa (5.608.906 m N, 248.710 m E, 233 m.s.n.m.)

El área termal Pellaifa se encuentra 10 km al sureste de Coñaripe, en la ribera este del río Malihue (Pe en Figura 2-1). Las aguas que aquí afloran lo hacen de manera natural a través depósitos fluviales que se encuentran dispuestos sobre unidades de lava (PPlv) y granitoides fracturados (Mga-Mgb) (Lara y Moreno, 2004). Las aguas brotan a través de 3 vertientes ubicadas en las faldas del cerro colindante al área termal, que acumulan el agua en casetas a las cuales no se puede acceder (Figura 2-12). Por lo mismo, no fue posible detectar mineralización o alteración, burbujeo y caudal de la surgencia. Las aguas tienen temperaturas entre 50 y 54°C, pH levemente alcalino (8,3), son incoloras, traslúcidas e inodoras. El lugar cuenta con infraestructura para el aprovechamiento de los recursos termales.



Figura 2-12: Casetas que recolectan la surgencia de agua natural en el área termal Pellaifa. Existen tres casetas ubicadas en la base del cerro colindante al área termal.

2.4.10 Geométricas (5.623.797 m N, 252.960 m E, 902 m.s.n.m.)

El área termal Geométricas se encuentra 14 km al noreste de Coñaripe, en las laderas del volcán Villarrica y en las riberas del estero Aihue (Ge en Figura 2-1). En el valle de este estero existen múltiples vertientes naturales que se encuentran alineadas de forma casi paralela al estero con una orientación N40°E, por una extensión mayor a 150 m (Sánchez, 2010). En estas vertientes, el agua aflora con temperaturas variables entre los 40 y 87 °C, en las cuales el caudal combinado puede

superar los 20 l/s. Estas aguas son levemente alcalinas (pH 8,3), incoloras y con un leve olor a azufre. En la vertiente muestreada, que corresponde a la de mayor temperatura, existe abundante precipitación de carbonatos de color blanquecino y no se detectó burbujeo (Figura 2-13). Esta vertiente surgió posterior al terremoto del año 2010. Las aguas afloran a través de diaclasas en brechas volcánicas, pertenecientes a unidades lávicas post-Pleistoceno asignadas al volcán Villarrica (Moreno y Lara, 2008), las cuales no siguen una orientación preferencial.



Figura 2-13: Vertiente de mayor temperatura en el área termal Geométricas y que fue utilizada para el muestreo. Las paredes que encajonan esta vertiente se encontraban recubiertas por un material blanquesino.

De acuerdo a Sánchez (2010), la orientación de las vertientes en esta zona y en Palguín coincide con el segmento que une ambas, lo que podría indicar una estructura con orientación NE, la cual estaría cubierta por los depósitos volcánicos recientes. Existe uso recreacional de las aguas termales en múltiples piscinas artificiales.

2.4.11 Llancahue (5.614.052 m N, 248.720 m E, 339 m.s.n.m.)

El área termal Llancahue se encuentra 8 km al sureste de Coñaripe y se encuentra al sur del río homónimo (Ll en Figura 2-1). El agua surge a través del suelo generando una piscina de 1,5 x 1,5 m en la cual se aprecia un burbujeo leve intermitente. Las aguas afloran a temperaturas entre 48 y 51 °C (aunque el suelo se encuentra a 59 °C), con un caudal aproximado de 0,5 l/s y poseen un pH alcalino (9,4), son traslúcidas e incoloras y no presentan olor. Estas emergen a través de unidades sedimentarias propias de río aledaño, que cubren a granodioritas del Mioceno pertenecientes a la unidad Mgb (Lara y Moreno, 2004). No hay presencia de alteración ni precipitación de minerales. La cantidad de material particulado fue alta debido a la necesidad de utilizar múltiples filtros al momento de la toma de muestra. Existe aprovechamiento recreacional, donde las aguas son acumuladas en piscinas ubicadas al costado del río (Figura 2-14).



Figura 2-14: Piscinas que colectan el agua termal del área Llancahue, cuya surgencia es a través del suelo.

2.4.12 Río Liquiñe (5.597.294 m N, 255.377 m E, 236 m.s.n.m.)

El área termal Río Liquiñe se encuentra dentro la localidad homónima y en la ribera oeste del río Liquiñe, sobre la traza principal del SFLO (Li en Figura 2-1). El punto de surgencia de las aguas

de esta área se encuentra ubicado al otro lado del río y estas afloran de manera natural, desde donde son enviadas por más de 1.000 m hasta el complejo turístico con un caudal superior a 1 l/s, donde son colectadas en un pozo de concreto (Figura 2-15). En este lugar, las aguas emergen a través de tonalitas pertenecientes a los Granitoides Paimún (Kga; Lara y Moreno, 2004). En el recinto turístico existe un pozo de concreto en el cual el agua se encuentra a 54 °C. Esta es incolora, pH alcalino (9,4) e inodora. No hay presencia de alteración ni precipitación de minerales y el burbujeo no se pudo detectar por las condiciones antes expuestas. Existe aprovechamiento recreacional de estas aguas, las cuales se utilizan en diversas piscinas artificiales.



Figura 2-15: Estanque al cual llega el agua utilizada en el complejo turístico Río Liquiñe. El agua proviene de una tubería (parte superior de la fotografía), la cual extrae el agua del lado oriental del río Liquiñe.

2.4.13 Manquecura (5.597.312 m N, 256.215 m E, 318 m.s.n.m.)

El área termal Manquecura se encuentra 1 km al este de Liquiñe y en la ribera este del río Liquiñe, inmediatamente al oeste de la traza principal del SFLO (Ma en Figura 2-1). Las aguas afloran a través de granitoides cretácicos que pertenecen a la unidad Kga (Lara y Moreno, 2004). El agua se

bombee desde distintos pozos a los cuales no se pudo acceder, por lo que el muestreo se realizó a través de la tubería en el punto más cercano posible al pozo (Figura 2-16). En este lugar, la temperatura del agua fue de 67 °C con un caudal aproximado de 1 l/s. Las aguas son pH alcalino (9,6), incoloras e inodoras. No se observó precipitación de minerales ni alteración hidrotermal en los alrededores. Existe aprovechamiento recreacional de estas aguas, las cuales se utilizan en diversas piscinas.



Figura 2-16: Punto de muestreo del área termal Manquecura. Corresponde a la descarga de agua más cercana al pozo de extracción a la cual se pudo acceder.

2.4.14 Hipólito Muñoz (5.594.597 m N, 260.889 m E, 423 m.s.n.m.)

El área termal Hipólito Muñoz se encuentra 7 km al sureste de Liquiñe y en la ribera norte del río Rayintuleufú (Hi en Figura 2-1). Existen al menos ocho vertientes naturales que se encuentran alineadas con orientación NW, de forma paralela al río, y con una extensión mayor a 150 m. El agua aflora a través de gravas coluviales que se encuentran dispuestas sobre el Complejo Metamórfico Liquiñe, de edad paleozoica, y que pertenece a la unidad Pzl (Lara y Moreno, 2004). En estas vertientes, el agua emerge a temperaturas entre 70 y 82 °C, con pH alcalino (9,3) y un marcado olor a ácido sulfhídrico. No se aprecia burbujeo ni minerales de alteración. La vertiente con mayor temperatura fue la seleccionada para el muestreo, en la cual afluía agua con un caudal del orden de ¼ l/s (Figura 2-17). Existe aprovechamiento recreacional de estas aguas, las cuales se utilizan en diversas piscinas.



Figura 2-17: Surgencia natural de la cual se sacó la muestra de Hipólito Muñoz.

2.4.15 Punulaf (5.597.014 m N, 256.376 m E, 313 m.s.n.m.)

El área termal Punulaf se encuentra 1 km al este de Liquiñe y en la ribera este del río Liquiñe, inmediatamente al oeste de la traza principal del SFLO (Pu en Figura 2-1). Las aguas afloran a través de fracturas en granitoides cretácicos que pertenecen a la unidad Kga (Figura 2-18; Lara y Moreno, 2004). Las aguas brotan a 69 °C, con un caudal inferior a 1 l/s. Existe aprovechamiento recreacional de estas aguas, las cuales se utilizan en diversas piscinas.



Figura 2-18: Piscina que colecta el agua que aflora de manera natural a través de fracturas en granitoides, que se ubican al lado derecho de la imagen.

2.4.16 Trafipán (5.597.606 m N, 254.842 m E, 313 m.s.n.m.)

El área termal Trafipán se encuentra 1 km al oeste de Liquiñe, en la ribera oeste del río Liquiñe (Tf en Figura 2-1). Las aguas afloran a través de depósitos coluviales que sobreyacen a granitoides miocenos de la unidad Mga (Lara y Moreno, 2004). Las aguas emergen de forma natural en un pozo ubicado en las laderas del cerro ubicado al oeste de Liquiñe a temperaturas entre 35 y 40 °C (Figura 2-19). Las aguas son incoloras, traslúcidas, pH levemente alcalino (9,0) e inodoras. No se observa alteración ni precipitación de minerales en la zona de surgencia. Existe aprovechamiento de estas aguas con fines recreacionales, las cuales son llevadas desde la ladera del cerro hasta piscinas artificiales ubicadas en la base del mismo.



Figura 2-19: Pozo artificial (cubierto) en el cual aflora agua termal de forma natural, la cual es canalizada por tuberías hasta las instalaciones turísticas.

3 GEOQUÍMICA DE AGUAS TERMALES

3.1 Introducción

La geoquímica de aguas termales es una herramienta fundamental en el estudio de un sistema geotermal puesto que permite obtener información acerca de las condiciones sub-superficie de manera rápida y económica en comparación a otros métodos. Esto es posible pues las aguas y gases termales son modificados en función de los procesos que ocurren en profundidad. Sin embargo, hay que tener en consideración que existe una multiplicidad de procesos secundarios que pueden intervenir la signatura geoquímica de estos fluidos, llevando a conclusiones erróneas, por lo que estos procesos deben ser identificados y tomados en cuenta al momento de analizar e interpretar los datos.

En este capítulo se presenta una base teórica acerca de la geoquímica de aguas, que incluye los procesos que pueden ocurrir y los supuestos utilizados. También se presenta el estado del arte en la zona de estudio respecto a manifestaciones termales, la metodología empleada durante el muestreo y análisis de las muestras y los resultados obtenidos, que son presentados en forma gráfica para facilitar su comprensión.

3.2 Antecedentes teóricos

Los constituyentes químicos en los fluidos geotermales han sido convenientemente clasificados en dos grupos (Arnórsson y Stefánsson, 2007), dependiendo de su comportamiento, que define las características y el tipo de información que estos proveen acerca del recurso geotermal en:

Elementos conservativos. Son también conocidos como no-reactivos, inertes, incompatibles o trazadores. Una vez que un elemento conservativo entra en una fase fluida, este permanece en ella. Estos constituyentes proveen información acerca de la fuente de los mismos y la fuente de los fluidos. Los constituyentes conservativos no se encuentran en equilibrio y constituyen variables independientes. En esta categoría se encuentran los gases nobles como el He y Ar, además de Cl, B, Li, Rb y Cs.

Elementos reactivos. También conocidos como geoindicadores. Estos elementos tienden a equilibrarse con otros constituyentes reactivos y/o minerales de las rocas en los sistemas geotermales. Son útiles para obtener información del estado físico de los reservorios, como la temperatura, por

ejemplo. Los constituyentes reactivos se encuentran en equilibrio y no constituyen variables independientes; son un reflejo del estado del sistema (temperatura, presión y composición). Algunos constituyentes pueden ver afectada su concentración al interactuar con rocas aluminosilicatadas, encontradas típicamente en los reservorios geotérmicos, como es el caso de Na, K, Mg, Ca y SiO₂.

Uno de los objetivos principales de la geoquímica aplicada a la geotermia es identificar el origen de los fluidos geotermiales y cuantificar los procesos que gobiernan sus composiciones y los cambios que ocurren en las rocas con las que estos fluidos pueden reaccionar. Sin embargo, para poder determinar el fluido parental de un sistema geotermal hay que tener en consideración los procesos que este fluido puede tener y cómo este puede ser modificado a medida que asciende hasta la superficie. Los principales tipos de fluidos fueron descritos por Arnórsson y Stefánsson (2007), que los agrupa de la siguiente forma:

3.2.1 Fluidos primarios

Son aquellos que se encuentran en la parte basal de las celdas convectivas. Estos pueden ser una mezcla de dos o más componentes, como aguas meteóricas, marinas y volátiles magmáticos. Los tipos principales de fluidos primarios son aguas sódico-cloruradas, sulfato-ácidas y salmueras hipersalinas.

Aguas sódico-cloruradas. Consisten en las aguas más comunes en sistemas geotermiales y en la zona de estudio y se caracterizan por la predominancia de NaCl sobre otras especies cloruradas. La concentración de cloruros puede abarcar valores desde cientos a miles de partes por millón. Esta cantidad puede ser lixiviada de la roca caja o añadida al fluido geotermal a través de fluidos magmáticos profundos. Alternativamente, los fluidos salinos pueden venir de reacciones entre HCl magmático y minerales formadores de roca.

A temperaturas sobre 100 a 150°C, la concentración de la mayoría de los elementos mayores se encuentra en equilibrio local con los minerales secundarios. El único elemento mayor conservativo es el Cl.

Aguas sulfato-ácidas. Este tipo de aguas es común en sistemas geotermiales volcánicos, particularmente en asociación con volcanes andesíticos. La acidez de estas aguas es causada por HCl y/o HSO₄, cuya presencia en los fluidos se debería a la transferencia de HCl y SO₂ desde la fuente de calor magmática a los mismos.

La diferencia más importante de las aguas sulfato-ácidas con respecto a las sódico-cloruradas es la especie que actúa como buffer del pH; en las primeras el buffer es CO_2/HCO_3 , mientras que en las últimas es HSO_4/SO_4 . En comparación a las aguas sódico-cloruradas, este tipo de aguas tiene mayores concentraciones de SO_4 y algunos elementos menores, como el Fe y Mg, los cuales están contenidos en minerales con solubilidad dependiente del pH.

Salmueras hiper-salinas. Este tipo de fluido geotermal primario puede tener distintos orígenes, como la disolución de evaporitas por aguas meteóricas, reacción entre minerales primarios de rocas volcánicas con HCl magmático, separación de fases fluidas durante enfriamiento y despresurización de fluidos moderadamente salinos, entre otras. La condición de inmiscibilidad de una salmuera condiciona la presencia de un fluido geotermal de dos fases en condiciones de reservorio magmático.

Este tipo de fluidos tiene un alto interés económico puesto que pueden cargar una gran variedad de metales (Ag, Au, Cu, Mo, Pb, Sn, W, Zn), los cuales son incorporados a las salmueras si estos se encuentran como complejos con Cl, HS y OH, los que a temperaturas magmáticas se particionan fuertemente a la fase fluida.

3.2.2 Fluidos secundarios

Los fluidos secundarios son aquellos que son formados cuando los fluidos primarios son modificados, ya sea por procesos de separación de fases o mezcla de fluidos. Por esto mismo, es común encontrar este tipo de fluidos en superficie. Los procesos más importantes que conllevan la formación de fluidos geotermales secundarios son (Arnórsson y Stefánsson, 2007):

1. Vaporización por despresurización (*flasheo*) y generación de una fase líquida y otra gaseosa;
2. Separación de fases en un fluido salino, teniendo como producto una salmuera hipersalina y vapor diluido;
3. Condensación del vapor al contacto con aguas subterráneas o superficiales para producir aguas sulfato-ácidas o bicarbonatadas ricas en Na o CO_2 ;
4. Mezcla de aguas termales subterráneas con CO_2 proveniente de fuentes profundas;
5. Mezcla de fluidos termales con aguas superficiales de baja temperatura.

Aguas sulfato-ácidas calentadas por vapor. Este tipo de aguas se genera por el calentamiento de masas de agua subterránea o de infiltración somera que absorben y condensan vapor y gases magmáticos. Mediante este proceso, se generan aguas con bajo contenido de Cl y relativamente alto de sulfatos y con pH muy ácidos (<1), por lo que pueden lixiviar los minerales primarios de las rocas volcánicas cercanas, dejando un residuo rico en sílice amorfa, anatasa, especies sulfuradas y sulfatadas, esmectita y/o kaolinita.

Aguas carbonatadas. Las aguas carbonatadas son comunes tanto en los sistemas geotermales como en zonas con actividad volcánica y zonas sísmicamente activas. El origen es similar a las aguas sulfato-ácidas, pero se dan cuando los gases geotérmicos o magmáticos poseen un alto contenido de CO₂, que al interactuar con las aguas vapor-calentadas las transforma en aguas carbonatadas. Una componente importante de H₂S en los gases puede generar una subcategoría de estas aguas, siendo sulfatada-carbonatada y de pH relativamente ácido. Este tipo de aguas se puede originar también por una mezcla de aguas, entre un fluido primario a alta temperatura con aguas subterráneas frías enriquecidas en HCO₃.

Aguas mezcladas. En las zonas de *upflow* de un sistema geotermal, un fluido y/o vapor ascendiendo puede mezclarse con aguas superficiales, que constituye uno de los procesos que más comúnmente afecta a los fluidos termales durante su ascenso (Fournier, 1977). A pesar de esto, el enfoque en el estudio de estas aguas se hace intentando determinar la temperatura de la fase de alta temperatura. Cuando las aguas superficiales son lo suficientemente puras, el proceso para ser uno de dilución simple de los fluidos geotermales. Estos procesos de mezcla suelen corresponderse con un aumento de Ca y Mg y una disminución de la razón Na/K.

3.2.3 Relación entre tectónica y geoquímica de sistemas geotermales en la ZVS

En base a los sistemas de fallas y la litología presente en la zona de estudio, Sánchez *et al.* (2013) definen dos categorías de asociaciones magmáticas-tectónicas-geotermales: el dominio LOFS y el dominio ALFS. Cabe destacar que a pesar de que estos sistemas no son independientes entre sí, reflejan distintas naturalezas de los sistemas geotermales, las cuales son definidas por la fuente de calor y el régimen del campo de estrés presente.

Dominio LOFS. En este dominio la principal fuente de calor es el alto flujo termal en una región intra-arco, el cual es transferido por conducción a los fluidos que circulan profundamente. En la

zona de daño del SFLO se favorece la permeabilidad vertical y así, la formación de celdas convectivas profundas (<3 km) y alta interacción agua-roca después de la infiltración de agua meteórica. La alta interacción agua-roca y falta de contribuyente magmáticos hace que las aguas tengan bajas razones B/Cl y pH neutro a alcalino (Sánchez *et al.*, 2013; Figura 3-1). La descarga de estos fluidos termales es sobre el basamento cristalino fracturado.

Dominio ALFS. En el dominio ALFS el flujo de masa y calor se hace de manera advectiva, favorecido por la actividad magmática. Esta última se ve favorecida debido a las fallas con orientación WNW, que, al estar altamente desorientadas con respecto al campo de estrés predominante, proveen condiciones necesarias para el desarrollo de cámaras magmáticas. En este dominio, la permeabilidad se ve favorecida en condiciones de sobrepresión de fluido respecto a la presión litostática, y cuando esto ocurre, las redes de fallas y fracturas promueven la migración lateral de fluidos. La transferencia de masas desde los sistemas magmáticos conlleva a que los fluidos pertenecientes a este dominio tengan razones B/Cl mayores y pH neutros en comparación con aquellos del dominio LOFS (Sánchez *et al.*, 2013; Figura 3-1). Los procesos que sufren las aguas de este dominio son absorción de gases magmáticos, interacción con rocas volcánicas y dilución.

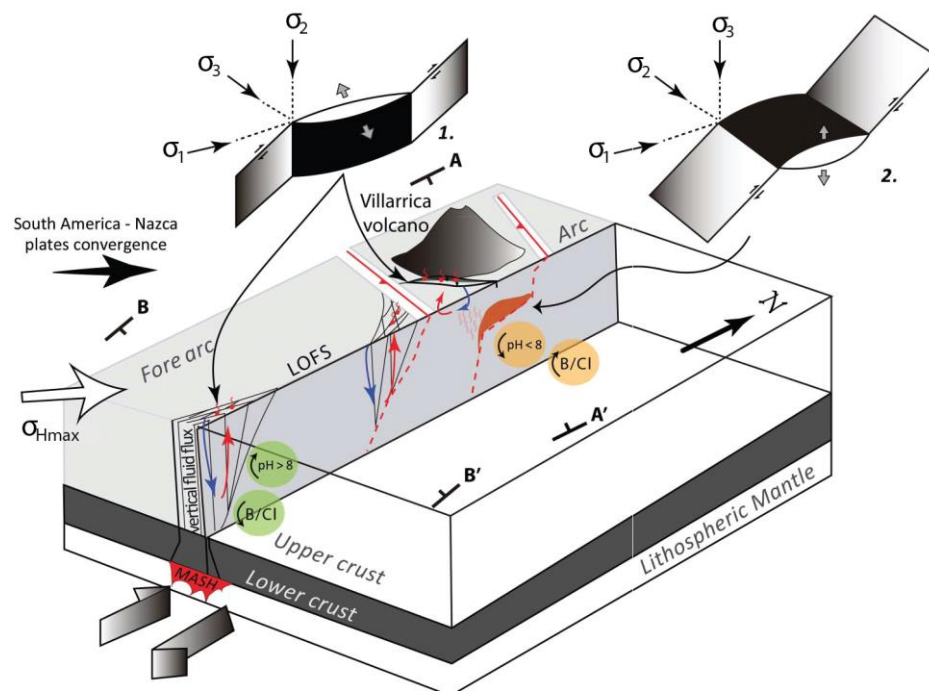


Figura 3-1: Procesos físicos y químicos que gobiernan los dos dominios magmáticos-tectónico-geotermales en la ZVS. Imagen tomada de Sánchez *et al.* (2013).

3.3 Metodología

3.3.1 Trabajo de campo

El trabajo de campo se realizó durante la primera quincena de agosto de 2016, específicamente entre los días 9 y 15. Esta campaña permitió la toma de la totalidad de las muestras, así como la medición de los parámetros fisicoquímicos de las áreas termales, entre los que se encuentra pH, Eh, conductividad eléctrica y temperatura de surgencia.

3.3.2 Muestreo y análisis de parámetros fisicoquímicos *in-situ*

Para el muestreo del agua termal se utilizaron botellas de polietileno de alta densidad (HDPE) de 125 ml previamente tratadas para preservar las condiciones de la muestra y evitar la formación de coloides y/o precipitados.

Las muestras de cationes, aniones y elementos traza fueron filtradas utilizando un filtro de disco en una jeringa *Luer-Lok* con un tamaño de poro de 0,45 μm . La filtración se realiza para prevenir el crecimiento de algas que podrían alterar las concentraciones de Mg, NH_3 y SO_4 y para evitar el ingreso de material en suspensión o cúmulos de bacterias en la muestra.

La acidificación se realizó en las muestras de cationes y elementos trazas. Para esto, se le agregó a la muestra 1,5 mL de $4\text{N}\cdot\text{HNO}_3$ 20% v/v (Suprapur). Posterior a esto, se verificó que el pH de la muestra estuviera bajo 2,0 con tiras de pH, en donde se agregó más ácido hasta que se cumpliera dicha condición. La acidificación de la muestra se realiza para evitar la precipitación de cationes y metales en traza.

Para el muestro de la sílice se utilizaron igualmente botellas de HDPE de 125 ml. Las muestras no fueron acidificadas ni filtradas y fueron diluidas *in situ* en una razón 1:100. Para el muestreo de isótopos estables y bicarbonato se utilizaron también botellas de HDPE de 125 ml. Las muestras no fueron acidificadas ni filtradas y fueron tomadas sumergiendo la botella en el agua, de forma de reducir la interacción con el oxígeno ambiental y minimizar la cantidad de burbujas retenidas al interior de esta.

3.3.3 Métodos analíticos

Los análisis químicos de las muestras fueron realizados en el Centro de Excelencia en Geotermia de Los Andes (CEGA). El análisis de Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} se realizó con Espectrometría de emisión Óptica (ICP-OES) con fuente de plasma de acoplamiento inductivo modelo Perkin Elmer Precisely Optima 7300 V. Cl^- , SO_4^{-2} y F^- fueron analizados mediante Cromatografía Iónica, modelo Thermo Scientific Dionex ICS-2100. Los elementos traza fueron analizados con Espectrómetro de masas con analizador cuadrupolar (ICP-MS-Q) con fuente de plasma de acoplamiento inductivo y celda de colisión modelo Thermo Scientific iCAP Q. El análisis de SiO_2 fue realizado en laboratorio con un fotómetro portátil modelo Hanna HI96705 y los carbonatos y bicarbonatos fueron analizados mediante titulación volumétrica en laboratorio siguiendo la metodología propuesta por Giggengbach y Gougel (1989) utilizando un titulador automático modelo Hanna HI-902C.

Los análisis de isótopos estables fueron realizados en el Laboratorio de Biogeoquímica de Isótopos Estables de la Estación Experimental del Zaidín (Granada, España) utilizando un espectrómetro de masas Finnigan Delta Plus XL. El análisis de $\delta^{18}\text{O}$ fue realizado utilizando el método de equilibrio $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Epstein y Mayeda, 1953). El análisis de δD se determinó al inyectar $1\mu\text{l}$ de agua en un horno de pirólisis a 1450°C y luego arrastrando el H_2 y CO obtenido por una corriente de He, siguiendo la metodología expuesta por Gehre *et al.* (2004). El análisis de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ en aguas se realizó con una alícuota de agua que fue atacada con ácido fosfórico durante 24-36 horas, a la que luego se le separó el CO_2 para su análisis.

Para la medición de parámetros fisicoquímicos (in-situ) se utilizó una sonda multiparámetro Hatch HQ-40. Esta sonda permitió la medición de pH, conductividad eléctrica y potencial. Por otro lado, la temperatura fue medida con un termómetro digital Hanna Instruments HI-98509.

3.3.4 Métodos estadísticos

Para realizar el análisis estadístico, los parámetros con valores de concentración menores que el límite de detección deben ser reemplazados. Un valor faltante en un parámetro químico automáticamente excluirá a dicha muestra del análisis estadístico. Para evitar esto, se realizó una estimación de los valores faltantes en caso de que estos no superaran el 10% de la población, para los cuales, se optó por asignarles el valor de la mitad del límite de detección (*e.g.* Cloutier *et al.* 2008). De no cumplirse la condición anterior, dicha variable fue descartada para su uso en análisis estadístico.

La distribución de la mayoría de los parámetros químicos a considerar en el análisis (T, pH, SiO₂, Na, Mg, Ca, Cl, HCO₃, SO₄, B, Li) está sesgada y sus histogramas no siguen una distribución normal. A modo de que cada variable tenga el mismo peso en el análisis, los parámetros químicos fueron transformados mediante transformaciones Box-Cox con sus respectivos λ a modo de tener una distribución que se asemeje a una normal (Box y Cox, 1964; Tanasković *et al.*, 2012). Luego, a modo de generar varianzas comparables entre las variables, estas fueron estandarizadas calculado un nuevo componente z_i como sigue (Davis, 1986):

$$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s}$$

donde z_i = valor estandarizado, x_i = valor de la muestra, \bar{x} = promedio y s = desviación estándar.

El uso de estandarización de datos transformados es comúnmente utilizado en análisis estadístico multivariable (*e.g.* Güler *et al.*, 2002, Cloutier *et al.*, 2008, Tanasković *et al.*, 2012; Negri *et al.* 2017).

Para el análisis de componentes principales, se consideró el criterio de Kaiser, el cual establece que se deben conservar los componentes principales cuyo autovalor sea mayor que 1 (Kaiser, 1960). A modo de maximizar la varianza, se utilizó la rotación normalizada Varimax, la cual tiende extremar los atributos obtenidos para cada componente, satisfaciendo el objetivo de la rotación (Davis, 1986, Cloutier *et al.*, 2008).

Existen diversos test estadísticos que permiten verificar la validez y aplicabilidad del análisis factorial sobre una población. El test de KMO (Kaiser-Meyer-Olkin; Kaiser, 1974) es un test que determina la adecuación de los datos para realizar un análisis factorial. Como regla general, valores mayores a 0,7 son adecuados para un análisis factorial representativo, donde mientras más cercano a 1 es el valor, los resultados obtenidos por el test serán más representativos de la varianza de datos de la población. Otro test empleado es la prueba de esfericidad de Bartlett, la cual evalúa la aplicabilidad del análisis factorial en las muestras de estudio (Bartlett, 1937). Se basa en una prueba estadística que establece que el modelo es significativo (se acepta la hipótesis nula h_0) cuando se puede aplicar el análisis factorial. Así, si:

$$\sigma \left\{ \begin{array}{l} < 0.05 \rightarrow \text{Se acepta } h_0 \Rightarrow \text{Se puede aplicar el análisis factorial} \\ > 0.05 \rightarrow \text{Se rechaza } h_0 \Rightarrow \text{No se puede aplicar el análisis factorial.} \end{array} \right.$$

3.3.5 Geotermometría

Para la geotermometría clásica, consistente en los geotermómetros de sílice y diversos geotermómetros de cationes, la metodología empleada fue la propuesta por los autores de dichas herramientas, cuyo detalle se puede encontrar en la sección 4.6.

Para la geotermometría multicomponente se utilizó el *software* GeoT (Spycher *et al.*, 2014), que corresponde a un software ejecutable en DOS que requiere de un archivo *GeoT.inp* para el ingreso de los parámetros. A continuación, se describe el modo de funcionamiento del programa en base a los trabajos de Spycher *et al.* (2014; 2016).

El primer paso del programa es la reconstrucción del fluido en profundidad, donde las aguas ingresadas (composición agua superficial) pueden ser corregidas por pérdida de gases, dilución o concentración (por algún factor determinado por el usuario), y/o *mixing* con otras aguas. En el caso de la fase gaseosa, es posible introducir la composición en porcentaje de las distintas especies que la conforman. De igual forma, el parámetro *stwf* determina la fracción de la fase gaseosa (en % peso) que debe ser reincorporada al fluido. El factor de dilución o concentración busca corregir la concentración de las especies del fluido cuando este ha sufrido procesos de dilución o evaporación a modo de contrarrestar dichos procesos. Para esto, se emplea un factor (que se introduce bajo el nombre de *cfact*) que pondera las concentraciones de las especies acuosas, concentrando (*cfact* > 1) o diluyendo (*cfact* < 1) según sea el caso. En caso de que se indiquen gases que se deban reincorporar al fluido para representarlo de mejor manera en profundidad, la composición del agua inicial ingresada es modificada agregando (o removiendo, si es que se trata de una mezcla de aguas) especies de manera estequiométrica. Posterior a esto, se corrige el pH de acuerdo con la cantidad de iones de H⁺ reingresados y luego se evalúa este en el rango de temperaturas dado.

La estimación de la temperatura se realiza de manera iterativa considerando el *clustering* de los índices de saturación (IS) de los minerales:

$$IS(T) = \log\left(\frac{Q}{K(T)}\right)$$

Donde Q y K son el producto de la actividad iónica y la constante de solubilidad respectivamente, para cada mineral a una temperatura dada.

El *software* primero elimina todos aquellos minerales que presentan un IS sobre 0.05 para el rango de temperaturas dado. Para los minerales restantes, se evalúa la mediana de los valores absolutos de los índices de saturación (RMED) en el rango de temperaturas ingresado, en donde la temperatura de equilibrio corresponde a la temperatura a la cual se minimiza RMED. Existen otros parámetros que permiten verificar la distribución de los valores del IS, como lo son la media (MEAN), desviación estándar (SDEV) y la raíz de las medias cuadradas (RMSE) que, en el caso de un *clustering* perfecto de $\log(Q/K)$, las temperaturas en que estos parámetros son mínimos coincidirán con la temperatura a la cual RMED es mínima. Estos parámetros se pueden utilizar para entregar un valor con mayor grado de confiabilidad.

La cantidad de minerales que se ingresan al *software* para calcular los IS no está restringida, sin embargo, un mayor número de minerales puede entregar resultados más robustos. La cantidad de minerales que se seleccionan para estimar la temperatura puede ser menor, ya que el software da la opción de eliminar los minerales cuyo IS excede $RMED \times 1,2$. Para el caso de estudio, se optó por seleccionar al menos 6 minerales para realizar el cálculo de la temperatura de equilibrio en profundidad.

El *output* del *software* corresponde, como se mencionó anteriormente, a la temperatura a la cual RMED es mínima, al igual que la temperatura a la cual los otros parámetros estadísticos son mínimos y la mineralogía seleccionada para obtener estas temperaturas, cuya metodología de obtención fue anteriormente descrita. La temperatura a la cual cada mineral seleccionado corta el punto $IS = 0$ es distinta, por lo que el parámetro $T^\circ spread$ entrega la dispersión o el rango de temperatura para la cual los distintos minerales seleccionados presentan un $IS = 0$. Mientras menor es este rango o dispersión, la temperatura estimada será más robusta pues existe una mejor concordancia entre todos los minerales utilizados para realizar los cálculos.

4 RESULTADOS

4.1 Balance iónico y corrección de datos

El balance iónico es una de las herramientas más comunes y sencillas para verificar resultados analíticos. Este establece que la suma de las concentraciones de aniones debería ser igual a la suma de las concentraciones de los cationes y que la razón entre ambas debería ser 1 (expresadas en equivalentes). La metodología analítica y de muestreo son causales de error en los resultados analíticos, donde el error se define como:

$$\text{Error (\%)} = 100 * \frac{\sum \text{Cationes} - \sum \text{Aniones}}{\sum \text{Cationes} + \sum \text{Aniones}}$$

En general, el error que es considerado aceptable varía en función de la cantidad total de sólidos disueltos, pero errores de hasta un 10% son considerados razonables (Custodio y Llamas, 1983). En la Tabla 1 se puede apreciar que la totalidad de las muestras se encuentran con un error bajo el 10%.

Tabla 1: Parámetro fisicoquímicos, ubicación, elementos mayores y balance iónica para las distintas áreas termales estudiadas. ^: Áreas termales en torno al volcán Villarrica. *: Áreas termales en la zona sur.

Área termal	Código	UTM		T	pH	C.E.	Eh	SiO2	Na+	K+	Ca++	Mg++	F-	Cl-	SO4--	HCO3-	CO3--	B.I.
		N (m)	E (m)	°C		μS/cm	mV	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Copiupulli	Cp	5.635.881	280.993	25,5	7,43	322	171	31,00	41,74	0,87	16,92	0,54	1,47	23,11	72,21	33,29	0,00	1%
Recuerdo de Ancamil	Re	5.641.878	277.338	34,0	7,84	350	73	65,00	57,40	3,89	7,64	0,98	3,02	26,72	66,02	49,38	0,00	1%
Panquí	Pa	5.652.050	281.637	48,1	8,22	478	132	45,00	56,12	2,06	36,46	0,28	0,33	23,20	148,42	32,00	0,00	1%
San Luis	SL	5.642.052	268.056	42,7	9,60	375	94	62,00	57,18	1,25	4,11	0,06	1,95	8,70	78,52	32,07	0,92	4%
Trancura	Tr	5.642.026	267.724	41,7	9,63	318	56	46,00	55,10	1,06	3,43	0,02	2,02	7,88	71,29	29,51	2,88	4%
Palguín (El Mote)	Pa-EM	5.632.671	260.195	42,0	8,74	293	-262	55,00	49,36	2,75	2,81	1,39	1,51	11,19	31,40	84,36	0,00	1%
Palguín (Litio)	Pa-Li	5.632.753	260.221	50,0	9,02	418	141	56,00	68,12	2,23	4,80	0,61	2,02	20,99	80,23	49,78	2,11	1%
Palguín (Azufre)	Pa-Az	5.632.635	260.205	38,5	8,27	282	-240	85,00	51,08	4,01	2,70	1,55	1,59	13,60	40,41	73,96	0,00	1%
Peumayén	Peu	5.655.620	267.115	39,0	9,40	342	116	51,00	54,64	1,48	5,99	0,04	1,99	25,08	64,86	29,04	2,10	0%
^ Coñaripe	Co	5.608.696	249.053	63,3	8,55	791	59	88,00	126,50	3,69	4,49	0,05	1,63	83,62	102,94	96,36	0,00	3%
^Pellaifa	Pe	5.608.906	248.710	53,3	8,26	576	166	68,00	98,41	3,46	5,14	0,19	1,23	71,79	73,21	71,29	0,00	2%
^Geométricas	Ge	5.623.797	252.960	86,9	8,28	1.073	-283	90,00	162,20	5,92	50,91	0,07	1,27	48,73	384,69	31,76	0,00	1%
^Llancahue	Ll	5.612.052	248.720	51,3	9,40	411	60	78,00	72,16	2,07	1,36	0,07	1,12	26,70	62,42	56,23	2,52	2%
*Río Liquiñe	Li	5.597.294	255.377	53,5	9,45	428	98	88,00	65,96	2,35	2,53	0,03	1,25	16,18	79,72	32,38	2,46	4%
*Manquecura	Ma	5.597.312	256.215	66,8	9,58	417	-115	90,00	74,14	2,57	2,26	0,02	1,41	17,85	85,53	35,45	0,00	7%
*Hipólito Muñoz	Hi	5.594.597	260.889	82,2	9,30	448	-358	86,00	83,18	2,56	1,08	0,03	2,79	32,61	61,04	64,00	3,27	3%
*Punulaf	Pu	5.597.014	256.376	68,9	9,63	425	-317	89,00	72,86	2,49	2,60	<0,03	1,38	18,06	84,84	32,09	2,38	6%
*Trafipán	Tf	5.597.606	254.842	39,9	9,03	374	151	49,00	57,46	1,96	10,25	0,87	0,92	25,21	78,40	39,28	2,07	0%

Tabla 2: Elementos traza para las distintas manifestaciones termales estudiadas. ^: Áreas termales en torno al volcán Villarrica. *: Áreas termales en la zona sur.

Área termal	Código	Li	B	Al	Mn	Cu	Ge	As	Rb	Sr	Cs
		ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
Copiupulli	Cp	38,165	70,924	3,814	0,186	0,562	0,357	6,030	4,812	160,366	6,488
Recuerdo de Ancamil	Re	72,175	312,642	10,933	11,170	1,077	0,849	50,098	15,765	63,782	9,896
Panqui	Pa	80,855	418,251	7,619	0,307	<0,05	1,036	54,984	11,389	248,856	25,698
San Luis	SL	39,419	98,229	5,923	<0,004	0,636	1,632	15,596	6,769	67,220	6,569
Trancura	Tr	31,277	101,771	6,664	0,036	0,593	1,626	17,647	4,851	50,549	3,292
Palguín (El Mote)	Pa-EM	20,865	290,837	63,453	12,547	<0,05	0,883	14,355	6,374	14,048	1,385
Palguín (Litio)	Pa-Li	70,104	496,220	28,607	0,241	0,905	3,202	64,118	8,176	30,458	8,202
Palguín (Azufre)	Pa-Az	9,643	326,732	40,336	22,907	0,886	0,835	28,272	8,518	16,444	0,412
Peumayén	Peu	34,950	110,899	22,780	0,630	0,695	1,345	18,463	7,151	93,532	6,503
^Coñaripe	Co	206,890	3.360,311	64,624	4,700	3,500	7,972	1.219,698	20,846	64,466	25,127
^Pellaiifa	Pe	145,078	2649,565	28,675	5,425	2,366	5,933	984,949	14,849	39,550	15,803
^Geométricas	Ge	195,580	2.204,121	25,466	4,419	1,949	9,962	177,963	37,546	528,726	32,192
^Llancahue	Ll	27,033	373,126	125,135	1,760	1,149	3,286	64,730	12,468	19,836	7,364
*Río Liquiñe	Li	51,219	118,048	26,734	0,144	0,515	2,799	11,310	20,003	59,791	18,202
*Manquecura	Ma	58,346	130,263	35,242	0,191	0,529	3,157	11,066	21,629	57,433	20,694
*Hipólito Muñoz	Hi	100,145	275,397	72,809	0,463	0,485	6,923	1,005	20,879	66,452	28,695
*Punulaf	Pu	53,371	130,184	25,050	0,153	0,448	3,140	8,546	22,041	65,482	20,909
*Trafipán	Tf	20,280	306,396	6,349	0,165	0,502	2,490	41,915	8,287	65,188	5,918

4.2 Análisis estadístico multivariable

El análisis estadístico es una herramienta comúnmente utilizada en Hidrogeología e Hidrogeoquímica. El enfoque fundamental de esta técnica es identificar las relaciones químicas entre las muestras de agua. Así, muestras con características químicas similares a menudo tienen historias hidrológicas similares, que se reflejan en similitudes en cuanto a su área de recarga, patrones de infiltración y caminos de movimiento en cuanto a la mineralogía de estos, tiempo de residencia, etc. (Güler *et al.*, 2002).

A modo de incluir más datos para el análisis estadístico y así obtener una mejor representatividad de la zona, los análisis presentados a continuación incluyen algunos datos de fuentes termales estudiadas por Sánchez (2010) y Held *et al.* (2017) que se encuentran dentro del área de estudio, procurando no repetir una misma fuente termal a modo de no sesgar el análisis de componentes. En el caso del primero, se agregó la manifestación termal Vergara (código Ve-01 en Sánchez (2010)), mientras que, en el caso del último, se agregaron las manifestaciones de las áreas termales de Carranco, Menetué, Liucura y Rincón (códigos Car, Men, Liu y Rin en Held *et al.* (2017)), además de una muestra de agua lluvia a 420 m.s.n.m.

4.2.1 Agrupamiento jerárquico

El agrupamiento jerárquico es una técnica estadística de clasificación de datos ampliamente utilizada en Ciencias de la Tierra y con frecuencia se utiliza para la clasificación de información hidrogeoquímica (Güler *et al.*, 2002, Cloutier *et al.*, 2008). Busca construir jerarquías entre los distintos miembros de un grupo utilizando como referencia una medida de disimilitud entre conjuntos de observaciones, que, en la mayoría de los casos, se logra mediante el uso de una distancia entre pares de observaciones. También se requiere de un criterio de enlace, que especifica la disimilitud de conjuntos como una función de las distancias. La métrica utilizada en este trabajo para calcular la distancia corresponde a la distancia euclidiana y el criterio corresponde al criterio de Ward, reglas que por lo general son las que producen los grupos más distintivos (Güler *et al.*, 2002).

En la Figura 4-1 se muestra el dendograma obtenido a partir del análisis de agrupamiento jerárquico para las 18 muestras en estudio además de 6 muestras extraídas de los trabajos de Sánchez (2010) y Held *et al.* (2017), donde el eje vertical representa la distancia métrica entre los *clusters*. La clasificación de las muestras en grupos o *clusters* se basa en la observación visual del dendograma.

En este estudio, la línea de *phenon*, que corresponde a una línea arbitraria seleccionada por el autor a modo de definir los grupos, fue dibujada a través del dendograma a una distancia de unión de 11 unidades aproximadamente (Figura 4-1). Así, muestras con una distancia de disimilitud menor a 11 se agrupan dentro de un mismo clúster. La posición de esta línea permite la división del dendograma en tres grupos de aguas termales, llamado G1-G3, más una muestra separada del resto. Dado que distancia a la que se traza esta línea depende del autor, definiendo así distintos *clusters*, este método se considera un método semi-objetivo (Güler *et al.*, 2002).

El análisis jerárquico revela que a grandes rasgos existen tres grupos de aguas, de las cuales el grupo 2 se encuentra relacionado a aguas meteóricas, representadas por la muestra de agua lluvia de Caburgua.

El grupo 1 reúne a manifestaciones termales que no se encuentran influenciadas por agua de lluvia. El grupo 1.1 se encuentra conformado por aguas termales ubicadas al sur del volcán Villarrica, las cuales surgen a través de litologías intrusivas de composición granítica. El grupo 1.2 agrupa aguas termales que se encuentran ubicadas al norte de volcán Villarrica, en particular, en valles de orientación WNW y que corresponderían al sistema de fallas oblicuo al arco (ALFS). Estas se encuentran emplazadas sobre cubierta volcánica y volcanosedimentaria.

El grupo 2 corresponde a aguas termales que, como se mencionó anteriormente, se encuentran vinculadas al agua meteórica local (expresada como agua de lluvia a 420 m.s.n.m.). Estas muestras no coinciden en distribución geográfica como la de los otros grupos, lo que indicaría que la química de estas manifestaciones viene controlada por procesos a escala regional que superan la influencia litológica. Sin embargo, es posible inferir que el comportamiento de las aguas termales de Palguín responde a dos criterios distintos, representando por la lejanía de las muestras Palguín- El Mote y Palguín-Azufre de Palguín-Litio.

El grupo 3 asocia a las manifestaciones termales que se encuentran cercanas al volcán Villarrica. Sin embargo, las áreas termales Rincón y Vergara fueron agrupadas en el grupo 2 a una baja distancia de unión en el dendograma y ambas se encuentran en las faldas del volcán Villarrica, por lo que es posible que la química de estas esté controlada por procesos secundarios, como la influencia de agua meteórica, aparte de la influencia ejercida por el volcán.

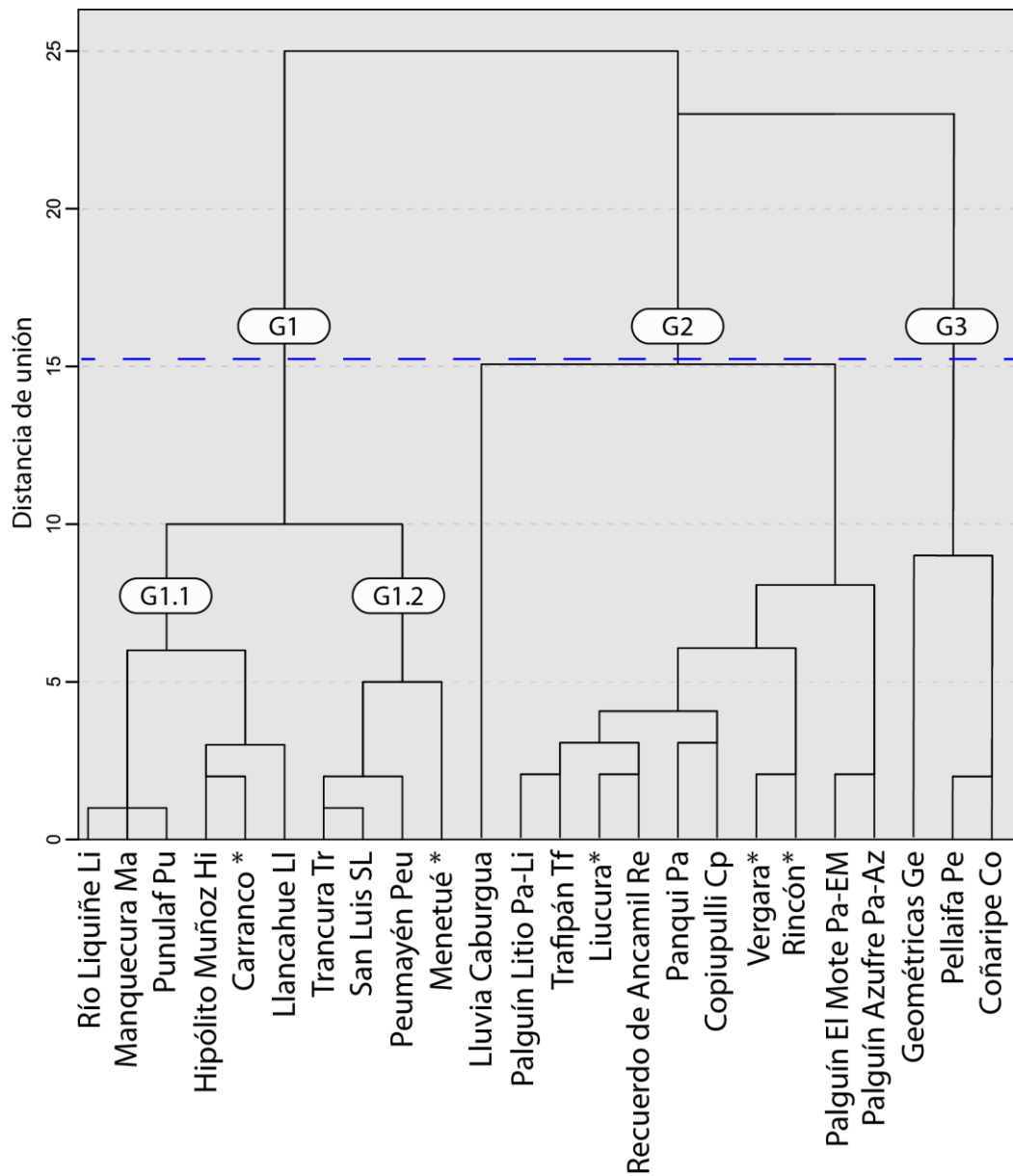


Figura 4-1: Dendrograma generado a partir del análisis jerárquico para las muestras del área de estudio. La línea azul discontinua representa la línea de *phenon*, que corresponde a la línea que divide los grupos de datos. Las muestras señaladas con asterisco corresponden a las muestras tomadas de los trabajos de Sánchez (2010) y Held *et al.* (2017).

El hecho de que las muestras de los grupos 1.1, 1.2 y 3 sigan un mismo criterio geográfico, indica que la química de estas manifestaciones termales responde a procesos geológicos puntuales de la zona en la que estas se encuentran, los cuales pueden ser una litología, un conducto de circulación de fluidos, etc. Esto es debido a que las condiciones iniciales del sistema, que corresponden a agua

meteórica, se asumen iguales para todas las manifestaciones termales del área de estudio. Sin embargo, para el caso del G1, los subgrupos que lo componen se unen a una baja distancia de unión (10; Figura 4-1) lo que nos indica que a pesar de que existe una litología contrastante entre estas dos áreas, esto no se ve reflejado de gran manera en la composición química de sus aguas termales superficiales, lo que se condice con lo postulado por Wrage *et al.* (2017) para la ZVS.

Es importante notar que las muestras del grupo 2, que se encuentran vinculadas a procesos de dilución y mezcla con aguas meteóricas, se ubican en el campo de aguas inmaduras en el diagrama ternario Na-K-Mg (Figura 4-4), mientras que las muestras de los grupos 1.1 y 1.2, alejadas de la muestra de agua lluvia en el dendograma, caen en el campo de aguas en equilibrio parcial.

Cabe señalar que el análisis jerárquico es una herramienta estadística que agrupa a los datos de acuerdo a sus semejanzas y constituye un buen punto de partida al momento de estudiar los datos. Sin embargo, los grupos generados pueden no representar la realidad y se debe tener cautela al agrupar elementos que no comparten características comunes.

La Tabla 3 presenta los valores medios de los diversos parámetros utilizados en el análisis estadístico para los grupos generados a partir del análisis jerárquico. Es destacable la diferenciación que produce el método, lo que se ve reflejado en las diferencias composicionales medias entre los grupos, donde, por ejemplo, el G3, consistente en aguas cercanas al volcán Villarrica, presenta valores de Na, Ca SO₄, B y Li que son un orden de magnitud mayor que el resto de las manifestaciones termales.

Combinando la información obtenida con los dominios magmático-tectónico-geotermiales definidos por Sánchez *et al.* (2013), es posible clasificar los grupos generados por el análisis jerárquico. Las muestras del G1 corresponden al dominio LOFS, mientras que el G3 representa al dominio ALFS. Con respecto al grupo 2, este presenta manifestaciones termales que se encuentran en ambos dominios; las manifestaciones de Palguín, Vergara y Rincón pertenecen al dominio ALFS, mientras que las áreas termales Trafipán, Liucura, Recuerdo de Ancamil, Copiupulli y Panqui pertenecen al dominio LOFS, donde esta última, de acuerdo a su pH y razón B/Cl, se encuentra en el límite que separa a ambos dominios.

Tabla 3: Geoquímica de los distintos grupos generados a partir del análisis jerárquico.

Parámetros	G1.1	G1.2	G2	G3
N:	6	4	10	3
T (°C)	67,5 ± 13,3	44,1 ± 6,2	38,6 ± 7,6	61,5 ± 18,9
pH	9,4 ± 0,3	9,5 ± 0,2	8,2 ± 0,6	8,2 ± 0,3
SiO2 (mg/l)	85,8 ± 4,4	60,3 ± 16,0	58,9 ± 16,9	78,9 ± 11,8
HCO3 (mg/l)	47,6 ± 16,0	27,2 ± 6,1	53,5 ± 17,4	59,0 ± 30,5
Na (mg/l)	76,4 ± 8,8	60,1 ± 9,0	58,7 ± 9,7	142,0 ± 36,8
K (mg/l)	2,4 ± 0,2	1,3 ± 0,2	3,1 ± 1,3	4,8 ± 1,4
Ca (mg/l)	2,4 ± 1,2	5,1 ± 1,6	12,2 ± 10,0	35,5 ± 37,5
Mg (mg/l)	0,03 ± 0,02	0,13 ± 0,18	1,23 ± 0,71	0,14 ± 0,10
Cl (mg/l)	24,2 ± 8,0	17,0 ± 10,0	21,8 ± 6,8	78,2 ± 25,0
SO4 (mg/l)	72,1 ± 12,5	70,1 ± 6,3	85,9 ± 40,5	235,8 ± 171,0
B (mg/l)	0,07 ± 0,05	0,06 ± 0,06	0,05 ± 0,04	0,23 ± 0,09
Li (mg/l)	0,24 ± 0,13	0,17 ± 0,12	0,55 ± 0,51	2,33 ± 0,94

4.2.2 Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales (ACP) es un método estadístico poderoso al momento de valorar la interrelación entre los distintos parámetros dentro de un gran conjunto de datos y resumir la información en un conjunto más pequeño de factores o componentes con fines predictivos. El ACP se define como una transformación lineal ortogonal que convierte las variables ingresadas a un nuevo sistema de coordenadas para el conjunto de datos. En este sistema, la varianza de mayor tamaño dada por cualquier proyección de las variables es situada en la primera coordenada (primer componente principal), la segunda varianza más grande en la segunda coordenada y así sucesivamente (Subyani y Al-Ahmadi, 2009, Sánchez-Sánchez *et al.*, 2015). El fin de este método es poder asociar los componentes principales a procesos hidrogeoquímicos, los que controlan la composición de las aguas.

Los resultados del ACP se encuentran en la Tabla 4. Para el caso de estudio, el test de KMO entrega un valor de 0,743 indicando una buena representatividad de los datos y relación entre las variables, mientras que la prueba de esfericidad de Bartlett entrega un valor de sigma de 0.00, lo que favorece la representatividad del análisis de componentes principales.

En este caso, 3 componentes cumplen con el criterio de Kaiser (autovalor mayor a 1) y son capaces de representar el 87,3% de la varianza de los datos. En la matriz de factores rotados, aquellos atributos que representan la importancia de la variable en los componentes (*ie.*, coeficiente de correlación > 0,6; *eg.* Cloutier *et al.*, 2008) fueron marcadas en negrita.

Tabla 4: Resultados del análisis de componentes principales con rotación Varimax. Los valores en negrita representan los atributos identificados en cada componente (>0,6).

Atributo	Componente		
	CP1	CP2	CP3
T	0,61	0,70	0,16
pH	-0,12	0,91	-0,10
SiO ₂	0,60	0,55	0,38
HCO ₃	0,15	-0,11	0,94
Na	0,96	0,14	0,08
Ca	0,41	-0,75	-0,48
Mg	-0,07	-0,84	0,31
Cl-	0,87	-0,07	0,21
SO ₄	0,91	-0,08	-0,22
B	0,82	-0,20	0,43
Li	0,94	0,06	0,00
% varianza explicada	46,8	26,6	13,9
% total	46,8	73,4	87,3

El componente principal 1 (CP1) se encuentra correlacionado a las variables T°, SiO₂, Na, Cl, SO₄, B y Li y explica un 46,8% de la varianza de los datos. La interpretación geológica de este componente, que da cuenta de salinidad de las manifestaciones termales, puede ser procesos de interacción agua-roca. El CP2 (26,6% de varianza explicada) se encuentra determinado por los atributos positivos de T°, pH y SiO₂ y valores negativos para Ca y Mg. Entre el CP1 y CP2 existe un comportamiento dual entre la temperatura y la sílice, las cuales presentan altos valores positivos en ambos componentes. Lo anterior implica que posiblemente existe otro proceso, regulado por las variables que saturan el componente principal, encargado de aportar sílice a las manifestaciones termales. Finalmente, el CP3 cubre un 13,9% de la varianza total y se caracteriza con la presencia única de HCO₃. Esto se interpreta como que el origen del HCO₃ en las manifestaciones termales es independiente o no proviene de los procesos señalados anteriormente. La independencia del HCO₃ en

el CP3 tiene sentido también con la tabla de correlaciones, donde el HCO_3 no presenta un buen coeficiente de correlación con ninguna de las variables consideradas en el análisis de componentes principales, sino que se relaciona principalmente con Zr, As, Mn, Al y B (Tabla 5). Dicha suite de elementos interrelacionados puede hablar de una fuente profunda para el HCO_3 , como lo puede ser un gas rico que en CO_2 que transporta además los otros elementos señalados.

Un *score plot* (o gráfico de puntuaciones) es un gráfico que muestra una proyección de los datos en un subespacio. Típicamente se utiliza para interpretar las relaciones entre las observaciones y los componentes principales. Se calcula a partir de una sumatoria de las ponderaciones de los atributos originales por los atributos del componente en cuestión:

$$\text{score}_{ik} = \sum z_{ij}x_{jk}$$

donde z_{ij} representa el valor estandarizado para la observación i en la variable j y x_{jk} representa el *loading* de la variable j en el componente k .

En la Figura 4-2 se encuentran los *score plots* para las distintas combinaciones de componentes principales generados a partir del ACP. Que una muestra tenga un solo componente con una puntuación alta significa que los valores originales de la variable se ven altamente explicados por dicho componente. Así, por ejemplo, las muestras del grupo 3, ubicadas en las laderas del volcán Villarrica, se encuentra altamente influenciadas por el componente principal 1 dado que presentan altas puntuaciones para este, mientras que, para el resto de las muestras, dicho componente no tiene una influencia mayor. Para las muestras de los grupos 1 y 2, la mayor dispersión se produce en la Figura 4-2.c, que relaciona los componentes principales 2 y 3. Para el caso de las muestras del grupo 1.1, existe una división entre las muestras, causadas por el componente principal 3 (Figura 4-2.c), lo que se refleja también en el dendograma (Figura 4-1). Al analizar la composición química de ambos subgrupos, es posible ver que la diferencia radica en la cantidad de Cl, B y HCO_3 de las muestras, siendo esta considerablemente mayor en las muestras que exhiben *loadings* positivos para el CP3. A pesar de que estas muestras se encuentran cercanas entre sí (< 5 km), el ascenso de gases puede ser favorecido por la presencia de estructuras y discontinuidades, por lo que la distribución de las muestras con respecto a la puntuación del CP3 puede no presentar una distribución continua o relacionable con algún parámetro, sino que esta puede ser aleatoria. De igual forma, heterogeneidades en dicha fase gaseosa, como la proporción de CO_2 , pueden contribuir a enmascarar este efecto. En el caso del CP2, que vincula T, pH y SiO_2 con Ca y Mg de forma inversa, es notable la

distinción que produce entre los grupos (Figura 4-2.a). Así, las muestras del grupo 1 tienen las mayores temperaturas superficiales, acompañado de pH más alcalinos y los menores contenidos de Ca y Mg en todas las manifestaciones termales estudiadas, lo que las posiciona con una puntuación alta para el CP2.

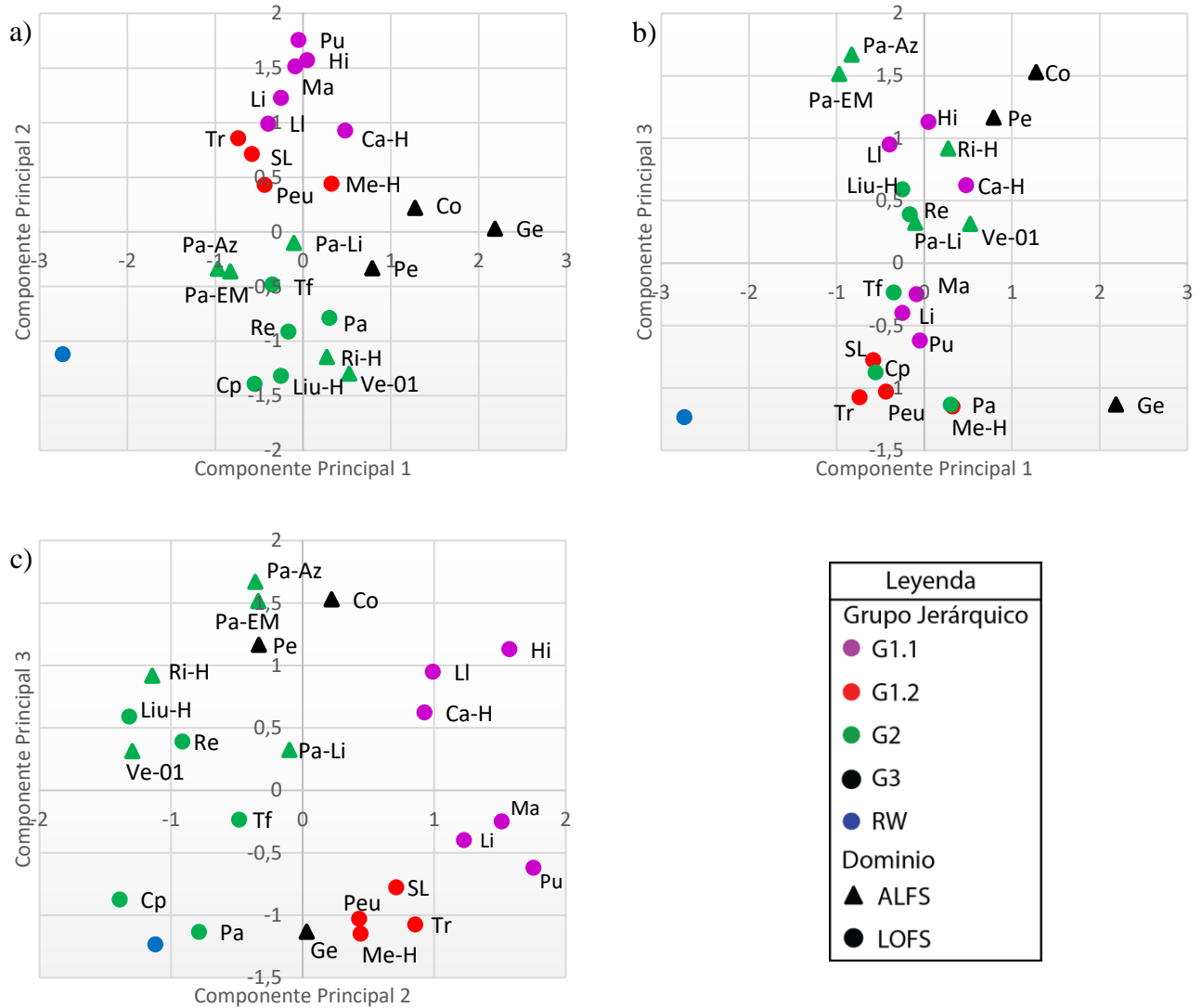


Figura 4-2: *Score plot* de entre los distintos componentes seleccionados del análisis de componentes principales.

En general, existe una buena concordancia entre los grupos generados a partir de los *score plots* y los grupos generados a partir del dendograma, considerando que estos constituyen herramientas estadísticas diferentes, pero que se basan en el mismo conjunto de datos.

4.3 Clasificación química de las aguas termales

4.3.1 Parámetros fisicoquímicos

Las muestras analizadas presentan un amplio rango de temperaturas, que van desde los 25° (Copiapulli) hasta los 87°C (Geométricas). La totalidad de las muestras son alcalinas, con rangos de pH entre 7,43 (Copiapulli) y 9,63 (Trancura y Punulaf). La conductividad eléctrica de las muestras es baja, con valores que varían entre 272 (Palguín-Azufre) y 1073 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Geométricas).

Las aguas menos básicas se encuentran cercanas al volcán Villarrica y a lo largo de la falla Reigolil-Pirehueico, que se encuentra ubicada al extremo oriental del área de estudio con una orientación NS. Todas estas muestras se ubican sobre cubierta volcanosedimentaria, mientras que las más alcalinas se encuentran cercanas a Liqueñe y en los valles WNW, como los de los ríos Pucón o Minetué y Llançalil.

En el caso de la temperatura, las fuentes termales ubicadas al sur del volcán Villarrica, con cubierta plutónica, son las con mayor temperatura superficial, con valores entre 40° y 89°C, mientras que, en la zona al norte del volcán, las temperaturas de surgencia van entre los 25° y 53°C.

La conductividad eléctrica es mayor en las manifestaciones termales ubicadas al sur del volcán Villarrica, con valores entre 400-500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en promedio, mientras que, en la zona norte, los rangos van entre 280-400 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

4.3.2 Elementos mayores

La distribución de los cationes presenta variaciones espaciales considerables. En el caso del Na, las aguas ubicadas al sur y en las laderas del volcán Villarrica presentan valores levemente superiores (57-162 mg/l) a aquellas ubicadas al norte (41-73 mg/l) y en conjunto presentan una tendencia lineal con el Cl, indicando su comportamiento conservativo y que no existe precipitación de Na en minerales secundarios durante el ascenso, al menos de forma considerable (Giggenbach, 1988). El K se distribuye de manera similar al Na, pero no existe una tendencia tan clara como en el caso del Na. Al igual que el Na, el K se origina principalmente a partir de procesos de disolución de silicatos y/o interacción agua-roca. Las mayores concentraciones se encuentran en la zona sur y en las laderas del volcán Villarrica.

Las concentraciones de Ca son mayores en torno al volcán Villarrica, seguido de la zona norte, siendo la zona sur la que presenta aguas con las menores concentraciones de Ca. La concentración de Ca en los fluidos generalmente está controlada por minerales con solubilidad retrógrada (*e.g.* calcita, anhidrita) y aluminosilicatos cálcicos. De igual forma, los niveles de Ca en los fluidos termales pueden estar influenciados por los factores que controlan la solubilidad de estos minerales. Así, una pérdida de CO₂ durante un proceso de boiling puede generar la precipitación de calcita.

El Mg presenta mayores concentraciones en las zonas cercanas al volcán y en las zonas al norte de este. Las manifestaciones termales ubicadas al sur del volcán Villarrica tienen concentraciones de Mg considerablemente menores al resto, lo que refleja que el origen del Mg es producto de interacción agua-roca con litologías máficas a intermedias, como lo son las capas volcanosedimentarias ubicadas en la zona norte, las cuales no se encuentran presente en las zonas donde las manifestaciones termales presentan bajas concentraciones de Mg. En la zona sur, las bajas concentraciones de Mg se explicarían por la baja o nula presencia de minerales portadores de Mg o podría deberse a la fijación del Mg en minerales de alteración.

Las concentraciones de sílice van entre los 30 (Copiupulli) y 90 mg/l (Geométricas, Manquecura). Los rangos de concentraciones de sílice son acotados para las manifestaciones termales en torno al volcán y en la zona sur, mientras que las manifestaciones termales ubicadas sobre cubierta volcanosedimentaria presentan rangos de sílice mayores (70 a 80-90 vs. 30-88 mg/l). La concentración de SiO₂ tiene una gran dependencia con la temperatura y su origen se asocia a interacción agua-roca con rocas silicatadas.

Con respecto a los aniones, las aguas con las mayores concentraciones y proporciones de SO₄ (respecto a HCO₃ y Cl) se encuentran en torno al volcán Villarrica (Geométricas, Vergara), las cuales tiene un orden de magnitud superior respecto al resto de los aniones. No existen tendencias claras acerca de la distribución de HCO₃ y Cl. Los valores de F son bajos en torno al volcán Villarrica (0,4-1,2 mg/l), levemente mayores en la zona sur (0,6-2,7 mg/l) y son mayores en la zona norte (1,4-4 mg/l) con excepción del área termal Panqui, aunque dado que los rangos coinciden en gran parte, no es posible afirmar que hay una tendencia clara.

La mayoría de las muestras corresponden a muestras con sulfato como anión dominante de acuerdo al diagrama ternario Cl-SO₄- HCO₃ (Figura 4-8), con 2 muestras bicarbonatadas (Palguín-Azufre

y Palguín-El Mote). Es posible ver una tendencia desde el campo de aguas calentadas por vapor hacia el vértice del Cl.

El diagrama de Piper (Piper, 1944) permite clasificar las aguas de acuerdo a sus componentes iónicos al combinar dos gráficos ternarios en uno de diamante. La Figura 4-3 grafica las muestras estudiadas en un diagrama de Piper, donde se aprecia que la totalidad de las aguas en el área de estudio presentan Na como catión dominante, mientras que el anión dominante es SO_4 en gran parte de los casos.

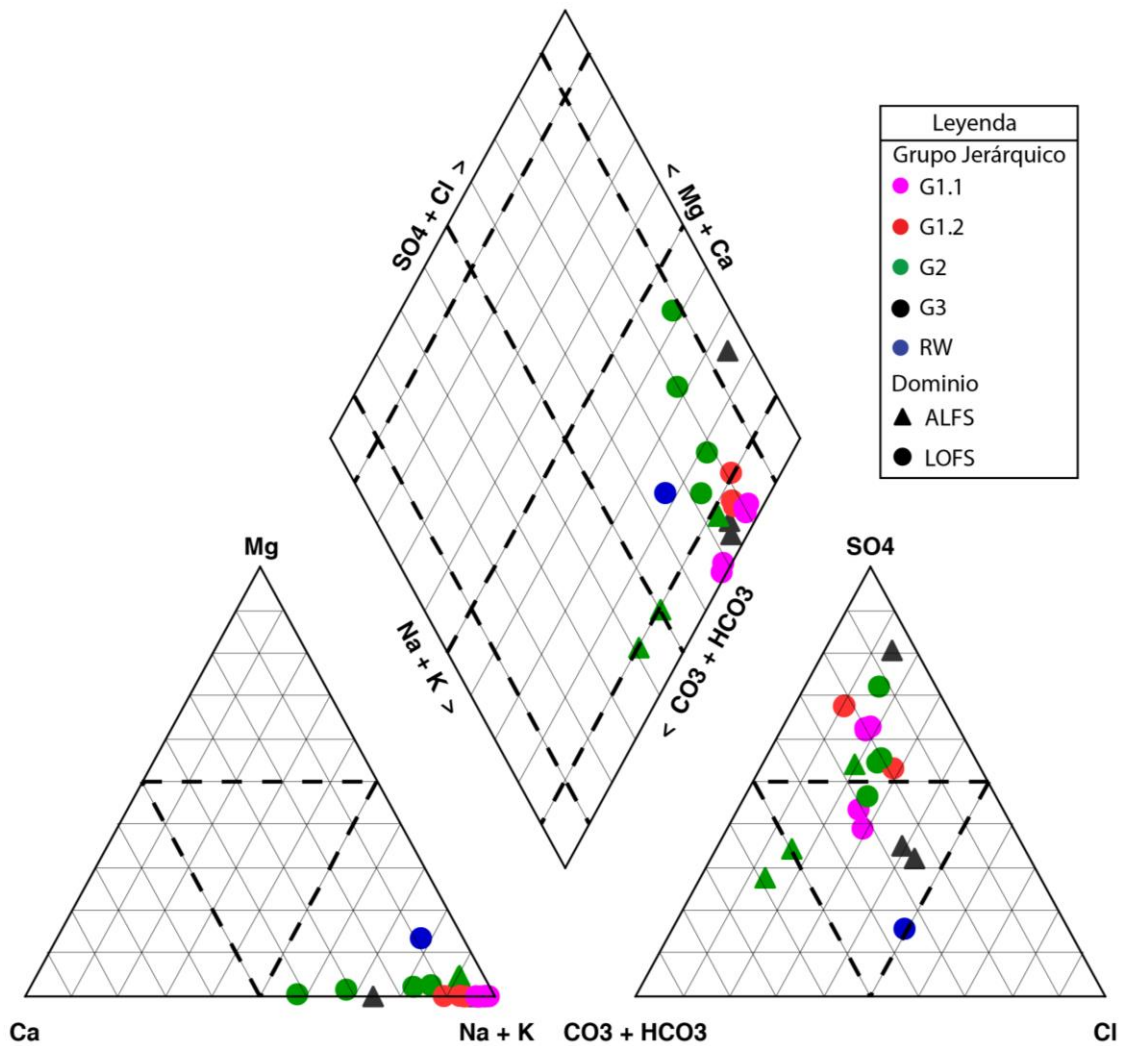


Figura 4-3: Diagrama de Piper.

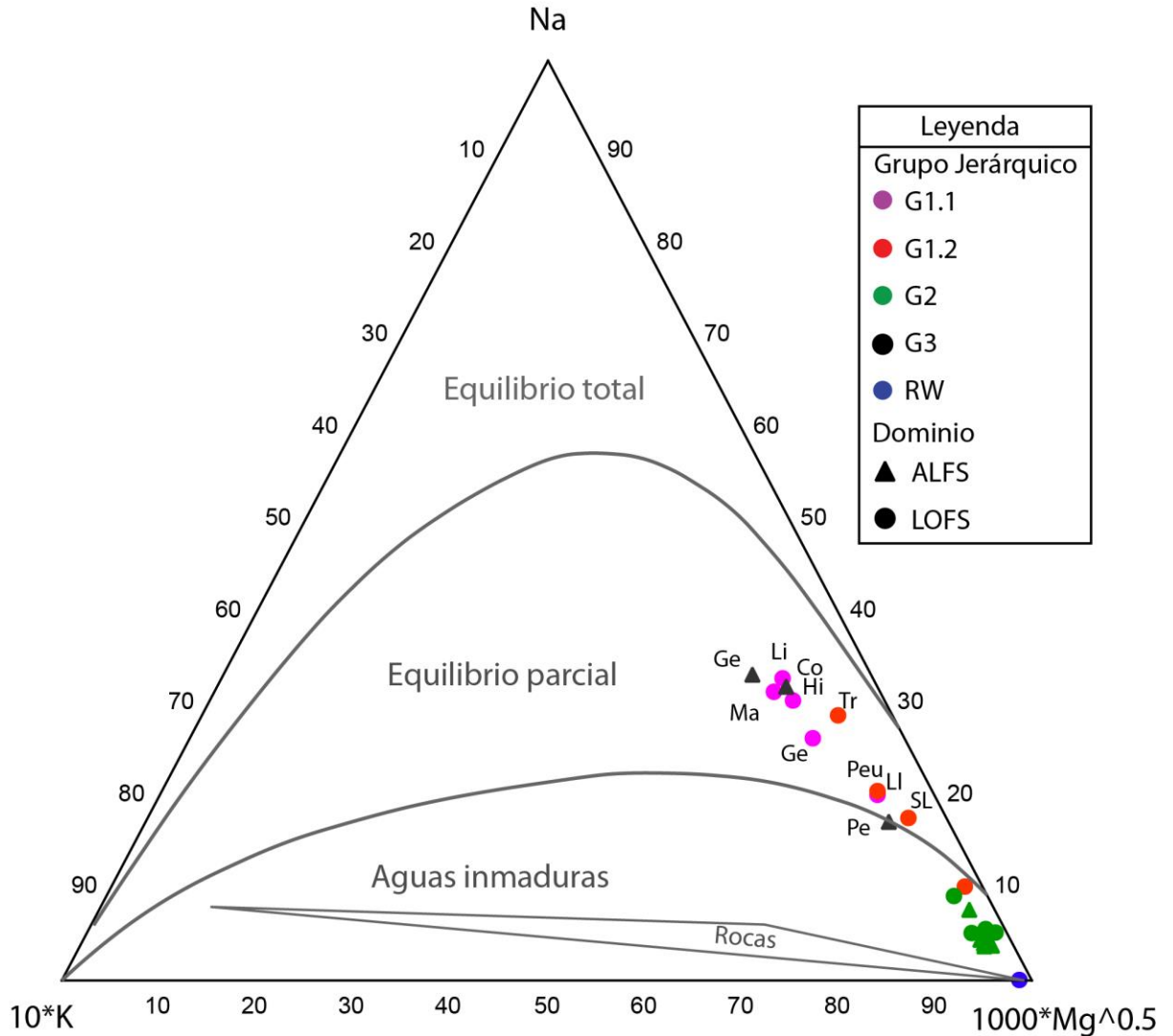


Figura 4-4: Diagrama ternario Na-K-Mg de Giggenbach (1988). La línea segmentada representa una isolínea de razón Na/K. Una versión de este gráfico con las temperaturas estimadas por los geotermómetros de Na-K y K-Mg se encuentra disponible en la Figura 4-4.

De acuerdo con el diagrama ternario Na-K-Mg (Figura 4-4), las muestras se clasifican en: aguas inmaduras, aguas en equilibrio parcial o aguas en equilibrio total, dependiendo de las concentraciones de los cationes anteriormente mencionados. Para el total de muestras estudiadas, se tiene que 11 caen en el campo de aguas en equilibrio parcial, 7 en aguas inmaduras. Es importante notar que las muestras ubicadas en torno al volcán (G3) y las pertenecientes al grupo 1 caen en el campo de aguas en equilibrio parcial, mientras que las muestras del G2, más relacionadas a agua meteórica

de acuerdo al análisis jerárquico, caen en el campo de aguas inmaduras. Además, las muestras que caen en el campo de equilibrio parcial corresponden a aquellas que presentan puntuaciones positivas para el CP2 (Figura 4-2.c). Las muestras que caen en el campo de equilibrio parcial pertenecen a ambos dominios magmático-tectónico-geotermales definidos por Sánchez *et al.* (2013), sin embargo, para el caso del dominio ALFS, sólo las termas cercanas al volcán Villarrica (G3) se encuentran en este campo, mientras que para el dominio LOFS, las muestras de los grupos 1.1 y 1.2 caen en el campo de equilibrio parcial.

4.3.1 Elementos traza

La concentración de los elementos trazas analizados para las distintas muestras se encuentran en la Tabla 2. De todos los elementos analizados, Li, B, Mn, As, Rb, Sr, Cs, Al, Cu y Ge serán utilizados para interpretar y analizar procesos. Para el estudio de los elementos traza se usó la matriz de correlación (Tabla 5).

Determinar el origen y los procesos asociados a los elementos trazas es una tarea complicada, principalmente debido a las bajas concentraciones en las que estos se encuentran, incertezas acerca de los minerales involucrados en reacciones de elementos traza y la falta de datos de elementos traza en las rocas que afloran en el área de estudio, así como la presencia de estos en minerales primarios como impurezas o reemplazos.

El Li es uno de los elementos más abundantes en las fuentes termales muestreadas, tomando valores entre 9,6 (Palguín-Azufre) y 206 ppb (Coñaripe). La concentración de Li es considerablemente mayor en las manifestaciones termales cercanas al volcán Villarrica (Geométricas, Coñaripe Pellaifa y en menor medida Llancahue y Palguín), siendo menor en las manifestaciones termales que afloran sobre cubierta plutónica en el sur y menor aún en las fuentes termales en el norte de la zona de estudio, con excepción de Panqui y Recuerdo de Ancamil. Este elemento se comporta de manera conservativa en las manifestaciones termales (Figura 4-5.a), debido a su alta solubilidad y su baja participación en minerales secundarios, los cuales son poco abundantes (Ellis y Mahon, 1967).

El B se encuentra en rangos de concentraciones muy variables, tomando valores entre 70 (Copiupulli) y 3.360 ppb (Coñaripe). La concentración de B presenta la misma distribución que la del litio; altos valores en Geométricas, Coñaripe y Pellaifa, que se encuentran cerca del volcán, y valores menores en la zona sur y norte. A medida que progresa la interacción agua-roca, el B se libera

fácilmente a la solución desde rocas volcánicas, donde puede estar presente en forma de sales solubles en la superficie de los minerales (Ellis y Mahon, 1967), aunque podría provenir de gases magmáticos. La distribución de B en las manifestaciones termales se encuentra controlada por la posición respecto del volcán, por lo que su origen posiblemente se debe a aportes máficos de gases volcánicos con B en forma de H_3BO_3 . El B es comúnmente un elemento conservativo en los sistemas geotermales, aunque este puede ser incorporado en bajas cantidades en la estructura de arcillas (Nicholson, 1993).

Las concentraciones de Al van entre 3,8 (Copiapulli) y 125 ppb (Llancahue) y presentan valores mayores tanto en la zona sur como en torno al volcán Villarrica, siendo considerablemente menores en la zona norte. El aluminio no presenta buena correlación con ningún otro elemento aquí considerado (Tabla 5). Generalmente el aluminio se extrae desde rocas con alumino-silicatos como feldespatos, zeolitas, micas y arcillas, aunque en aguas neutras este proceso es menos eficiente que en aguas ácidas sulfatadas, lo que podría explicar la baja concentración y correlación del aluminio con el resto de las especies (Pope y Brown, 2014).

El Mn toma valores entre 0,02 (San Luis) y 22,9 ppb (Palguín-Azufre) y las mayores concentraciones se ubican en torno al volcán Villarrica. Tanto en la zona norte como en la zona sur, estos valores son ampliamente menores que los anteriores, con excepción de Recuerdo de Ancamil (11,1 ppb). El Mn presenta una buena correlación con el Mg (ver Tabla 5), que se encuentra presente en fases minerales como clorita o montmorillonita, que se encuentran presentes en la litología del área de estudio (Villalón, 2015) por lo que es posible que el Mn sustituya al Mg en estos minerales.

El Cu presenta concentraciones entre 0,025 (Panqui y Palguín-El Mote; valores bajo el límite de detección) y 3,5 ppb (Coñaripe). Los mayores valores se encuentran cercanos al volcán Villarrica, mientras que los menores se encuentran en la zona sur. El Cu presenta una buena correlación con Na y los elementos conservativos Cl, B y Li, por lo que su origen puede estar controlado por interacción agua roca bajo la presencia de calcopirita en las rocas, que ha sido encontrada en sistemas geotermales similares al norte del área de estudio (Lizama, 2013).

El As es un elemento que se encuentra presente en concentraciones con órdenes de magnitud de variabilidad; desde 1 (Hipólito Muñoz) hasta 1.219 ppb (Coñaripe). Las concentraciones altas se ubican cercanas al volcán, mientras que estas son menores tanto en la zona norte o sur, sin diferencias sustanciales. El arsénico presenta una alta correlación con los elementos conservativos Cl, B

y Li. En las rocas volcánicas y volcanosedimentarias existe presencia de pirita que puede incorporar As. A partir de la Figura 4-5.b es posible ver que las muestras del grupo 3, ubicadas cerca del volcán, tienen una razón As/Cl mayor que el resto de las manifestaciones termales. Para este grupo, es posible que exista un aporte de As desde gases volcánicos, mientras que, para el resto de las manifestaciones termales, el As puede provenir de minerales portadores de este elemento, como arsenopirita o pirita arseniosa mediante interacción agua roca.

El Rb presenta concentraciones entre 4,8 (Trancura) y 37,5 ppb (Geométricas). La distribución de este no presenta un patrón claro, pero es levemente superior en la zona sur y en torno al volcán que en la zona norte. El Rb puede entrar en diversos minerales, como illita, arcillas y adularia en menor extensión (Gougel, 1983).

El Cs presenta concentraciones entre 0,41 (Palguín-Azufre) y 32 ppb (Geométricas). Las concentraciones son superiores en la zona sur y en torno al volcán Villarrica respecto de la zona norte, aunque existen algunas excepciones (Punulaf, Panqui). En los sistemas geotermales el Cs puede ser incorporado en minerales del grupo de las zeolitas, como la wairakita (Gougel, 1983).

Las concentraciones de Sr van entre 14 (Palguín-El Mote) y 528 ppb (Geométricas). No existe una tendencia notoria acerca de la distribución de estroncio en las manifestaciones termales del área de estudio. Por su similitud con el Ca, es posible que el Sr sustituya al segundo en minerales portadores de calcio (*e.g.* Pope y Brown, 2014), como calcita, zeolitas y epidota, que son minerales de alteración reportados para las rocas del área de estudio (Vicencio, 2015, Villalón, 2015).

Las concentraciones de Ge son bajas en las fuentes termales estudiadas, abarcando rangos entre 0,3 (Copiapulli) y 10 ppb (Geométricas). Estas tienden a ser mayores en la zona sur y en torno al volcán Villarrica. El Ge presenta buena correlación con Cl, B y Li, indicando que su fuente podría ser la interacción agua-roca. A pesar de que minerales de Ge son raros, este puede sustituir a otros elementos en sulfuros, óxidos y silicatos de manera común, como es el caso de esfalerita, casiterita, hematita y clorita (Bernstein, 1985).

Existe una gran correlación entre las variables asignadas al CP1 (Ver sección 4.2.2) y As, Cs, Rb, Cu y Ge (ver Tabla 5), lo que indica que el origen de estos elementos puede estar relacionado tanto a alteración de rocas como a vapores magmáticos.

Los metales alcalinos Li, Rb y Cs son típicamente conservativos en los sistemas geotermales y rara vez alcanzan puntos de saturación en minerales silicatados como lepidolita u otras micas. Sin embargo, su concentración puede verse modificada al ser incorporados en minerales de alteración como impurezas; Li puede entrar en la estructura del cuarzo, clorita e illita (Reyes y Trompeter, 2012), mientras que Rb y Cs tienden a encontrarse comúnmente en illitas y adularia y algunas zeolitas como wairakita en el caso del Cs (Gougel, 1983).

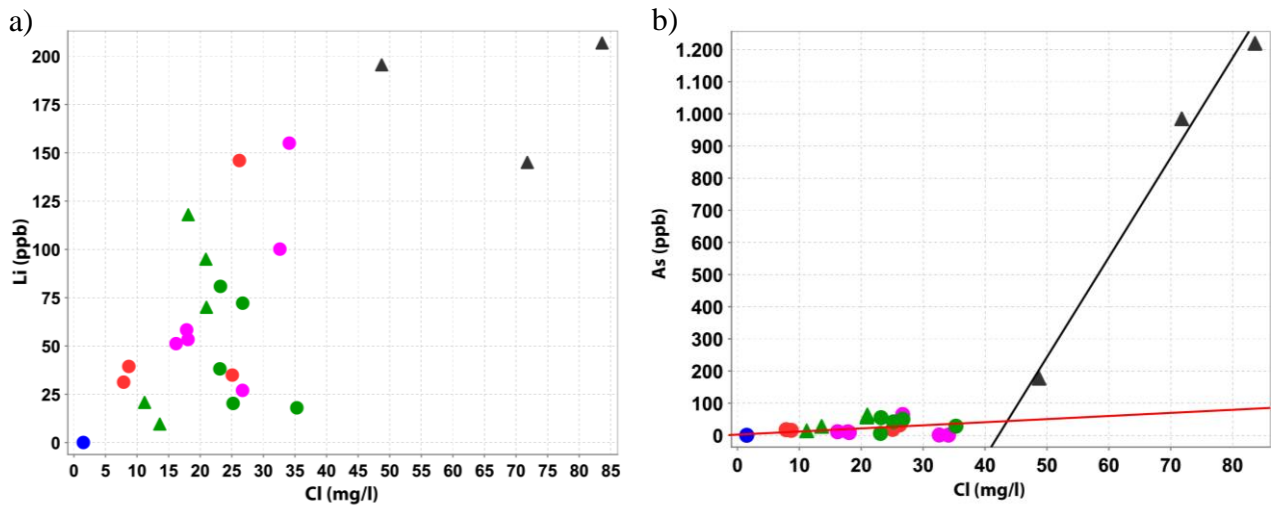


Figura 4-5: a) Gráfico de Cl vs Li. b) Gráfico de Cl vs As. La leyenda se encuentra en la Figura 4-4.

Tabla 5: Matriz de correlación de Pearson para los distintos parámetros fisicoquímicos y especies presentes en las aguas termales.

	T	pH	Eh	C.E.	SiO2	HCO3	CO3	Na	K	Ca	Mg	F-	Cl-	SO4	Li	B	Mn	As	Rb	Sr	Cs	Al	Cu	Ge
T		0,29	-0,61	0,70	0,75	0,07	0,06	0,78	0,52	0,25	-0,52	-0,02	0,39	0,56	0,64	0,40	-0,23	0,20	0,87	0,42	0,84	0,34	0,30	0,84
pH	0,29		-0,16	-0,21	0,29	-0,27	0,54	-0,10	-0,39	-0,48	-0,48	0,06	-0,36	-0,22	-0,30	-0,35	-0,45	-0,27	0,00	-0,36	-0,02	0,21	-0,28	0,01
Eh	-0,61	-0,16		-0,18	-0,59	-0,22	0,02	-0,28	-0,47	-0,04	-0,13	-0,18	0,12	-0,21	-0,09	0,04	-0,35	0,22	-0,50	-0,17	-0,32	-0,33	0,13	-0,32
C.E.	0,70	-0,21	-0,18		0,45	0,11	-0,22	0,97	0,70	0,64	-0,40	-0,21	0,72	0,86	0,91	0,80	-0,11	0,54	0,80	0,73	0,74	0,10	0,70	0,89
SiO2	0,75	0,29	-0,59	0,45		0,27	-0,06	0,59	0,62	-0,12	-0,25	0,07	0,29	0,24	0,41	0,33	0,20	0,23	0,77	0,05	0,54	0,47	0,38	0,60
HCO3	0,07	-0,27	-0,22	0,11	0,27		-0,21	0,22	0,39	-0,34	0,41	0,14	0,52	-0,29	0,31	0,53	0,59	0,61	-0,01	-0,37	-0,05	0,59	0,51	0,28
CO3	0,06	0,54	0,02	-0,22	-0,06	-0,21		-0,17	-0,40	-0,30	-0,28	0,22	-0,23	-0,21	-0,27	-0,32	-0,39	-0,27	-0,17	-0,24	-0,12	0,17	-0,23	0,00
Na	0,78	-0,10	-0,28	0,97	0,59	0,22	-0,17		0,74	0,47	-0,41	-0,09	0,75	0,76	0,90	0,82	-0,06	0,58	0,84	0,60	0,72	0,23	0,75	0,95
K	0,52	-0,39	-0,47	0,70	0,62	0,39	-0,40	0,74		0,42	0,20	0,03	0,51	0,60	0,65	0,62	0,55	0,37	0,73	0,47	0,46	0,18	0,55	0,63
Ca	0,25	-0,48	-0,04	0,64	-0,12	-0,34	-0,30	0,47	0,42		-0,09	-0,41	0,19	0,88	0,45	0,28	-0,09	-0,03	0,43	0,96	0,48	-0,32	0,09	0,32
Mg	-0,52	-0,48	-0,13	-0,40	-0,25	0,41	-0,28	-0,41	0,20	-0,09		0,07	-0,26	-0,30	-0,39	-0,19	0,79	-0,19	-0,41	-0,24	-0,58	-0,05	-0,22	-0,46
F-	-0,02	0,06	-0,18	-0,21	0,07	0,14	0,22	-0,09	0,03	-0,41	0,07		-0,08	-0,27	-0,01	-0,15	0,15	-0,11	-0,04	-0,28	-0,14	0,02	0,04	0,00
Cl-	0,39	-0,36	0,12	0,72	0,29	0,52	-0,23	0,75	0,51	0,19	-0,26	-0,08		0,32	0,87	0,95	0,02	0,92	0,46	0,22	0,51	0,23	0,91	0,75
SO4	0,56	-0,22	-0,21	0,86	0,24	-0,29	-0,21	0,76	0,60	0,88	-0,30	-0,27	0,32		0,63	0,44	-0,14	0,09	0,71	0,95	0,62	-0,16	0,31	0,62
Li	0,64	-0,30	-0,09	0,91	0,41	0,31	-0,27	0,90	0,65	0,45	-0,39	-0,01	0,87	0,63		0,89	-0,08	0,74	0,71	0,52	0,76	0,09	0,80	0,87
B	0,40	-0,35	0,04	0,80	0,33	0,53	-0,32	0,82	0,62	0,28	-0,19	-0,15	0,95	0,44	0,89		0,13	0,92	0,48	0,30	0,47	0,18	0,93	0,77
Mn	-0,23	-0,45	-0,35	-0,11	0,20	0,59	-0,39	-0,06	0,55	-0,09	0,79	0,15	0,02	-0,14	-0,08	0,13		0,09	-0,08	-0,14	-0,33	0,16	0,14	-0,15
As	0,20	-0,27	0,22	0,54	0,23	0,61	-0,27	0,58	0,37	-0,03	-0,19	-0,11	0,92	0,09	0,74	0,92	0,09		0,24	-0,03	0,31	0,18	0,90	0,57
Rb	0,87	0,00	-0,50	0,80	0,77	-0,01	-0,17	0,84	0,73	0,43	-0,41	-0,04	0,46	0,71	0,71	0,48	-0,08	0,24		0,58	0,85	0,17	0,42	0,80
Sr	0,42	-0,36	-0,17	0,73	0,05	-0,37	-0,24	0,60	0,47	0,96	-0,24	-0,28	0,22	0,95	0,52	0,30	-0,14	-0,03	0,58		0,57	-0,26	0,15	0,46
Cs	0,84	-0,02	-0,32	0,74	0,54	-0,05	-0,12	0,72	0,46	0,48	-0,58	-0,14	0,51	0,62	0,76	0,47	-0,33	0,31	0,85	0,57		0,08	0,33	0,74
Al	0,34	0,21	-0,33	0,10	0,47	0,59	0,17	0,23	0,18	-0,32	-0,05	0,02	0,23	-0,16	0,09	0,18	0,16	0,18	0,17	-0,26	0,08		0,24	0,32
Cu	0,30	-0,28	0,13	0,70	0,38	0,51	-0,23	0,75	0,55	0,09	-0,22	0,04	0,91	0,31	0,80	0,93	0,14	0,90	0,42	0,15	0,33	0,24		0,70
Ge	0,84	0,01	-0,32	0,89	0,60	0,28	0,00	0,95	0,63	0,32	-0,46	0,00	0,75	0,62	0,87	0,77	-0,15	0,57	0,80	0,46	0,74	0,32	0,70	

Verde: Correlación fuerte (factor > 0,69); amarillo: correlación moderada (factor 0,6 – 0,69); azul, correlación leve (factor 0,5 -0,59)

4.4 Procesos hidrogeológicos e hidrogeoquímicos

Los resultados de elementos mayores (Tabla 1) se utilizaron para identificar procesos hidrogeológicos que sufren las distintas aguas de las áreas termales utilizando gráficos y diagramas convencionales. Todos los procesos identificados se encuentran detallados a continuación.

Interacción agua-roca

La meteorización de silicatos es un proceso importante que ocurre en el área de estudio y que es responsable de las altas concentraciones de Na en las aguas. La cuantificación de los productos de meteorización de silicatos es difícil de establecer en ocasiones ya que la degradación de silicatos es un proceso incongruente, generando una variedad de fases sólidas (principalmente arcillas) entre las especies disueltas (Das y Kaur, 2001).

La razón Na/Cl puede ser indicativa del origen de Na en las aguas. Así, razones de Na/Cl cercanas a 1 se originan a partir de aguas que han tenido una importante contribución de iones por disolución de halita. En el área de estudio, los valores de la razón $m(\text{Na/Cl})$ van entre 2,1 – 10,8 (Figura 4-7.a). Valores de la razón Na/Cl mayores a 1 indican un enriquecimiento de Na sobre Cl, lo que se interpreta como un enriquecimiento de Na en las aguas producto de meteorización de silicatos (Mayback 1987).

A través de las razones de $\text{Ca}+\text{Mg}/\text{SO}_4+\text{HCO}_3$ es posible estudiar el origen de estos cationes. Así, las muestras que presentan un origen del Ca y Mg asociado a la disolución de rocas carbonatadas y/o sulfatadas, como yeso, dolomita o anhidrita, caerán en la recta que representa una razón 1:1, mientras que las muestras que caen por debajo de esta recta representan un enriquecimiento de Ca y Mg relativo a SO_4 y HCO_3 , lo que se interpreta como meteorización de silicatos (Datta y Tyagi, 1996). El diagrama $(\text{Ca} + \text{Mg})$ vs. $(\text{SO}_4 + \text{HCO}_3)$ para el área de estudio (Figura 4-7.c) muestra que la totalidad de las muestras caen por debajo de la recta 1:1, lo que respalda la meteorización de silicatos como un proceso que controla la química de las aguas del área de estudio.

Intercambio iónico

En el sentido general, una reacción de intercambio iónico es aquella en la que una especie iónica contenida en una fase sólida es reemplazada por otra especie tomada de una solución acuosa que se encuentra en contacto con el sólido (Kresic, 2006).

Cuando el intercambio catiónico es un proceso geoquímico significativo, la relación entre Na+K-Cl y Ca+Mg-SO₄-HCO₃ debiera ser lineal con pendiente -1 (Fisher y Mullican, 1997). La Figura 4-7.b muestra que las aguas termales del área de estudio definen una línea recta con una pendiente -1.1, sugiriendo la ocurrencia de intercambio catiónico.

El gráfico Na+K vs Ca+Mg (Figura 4-7.d) también confirma el exceso de Na y K producto de la adición de estos elementos a la fase fluida a través de algún proceso como el intercambio catiónico.

Los índices Cloro-alcálinos 1 y 2 (CAI₁ y CAI₂) son una herramienta para interpretar el intercambio iónico entre aguas subterráneas y el material del acuífero (Schoeller, 1965). Los índices se calculan a partir de las siguientes ecuaciones, donde todos los valores se expresan en meq/l:

$$CAI_1 = Cl^- - \frac{Na^+ + K^+}{Cl^-}$$

$$CAI_2 = Cl^- - \frac{Na^+ + K^+}{SO_4^{2-}} + HCO_3^- + CO_3^{2-} + NO_3^-$$

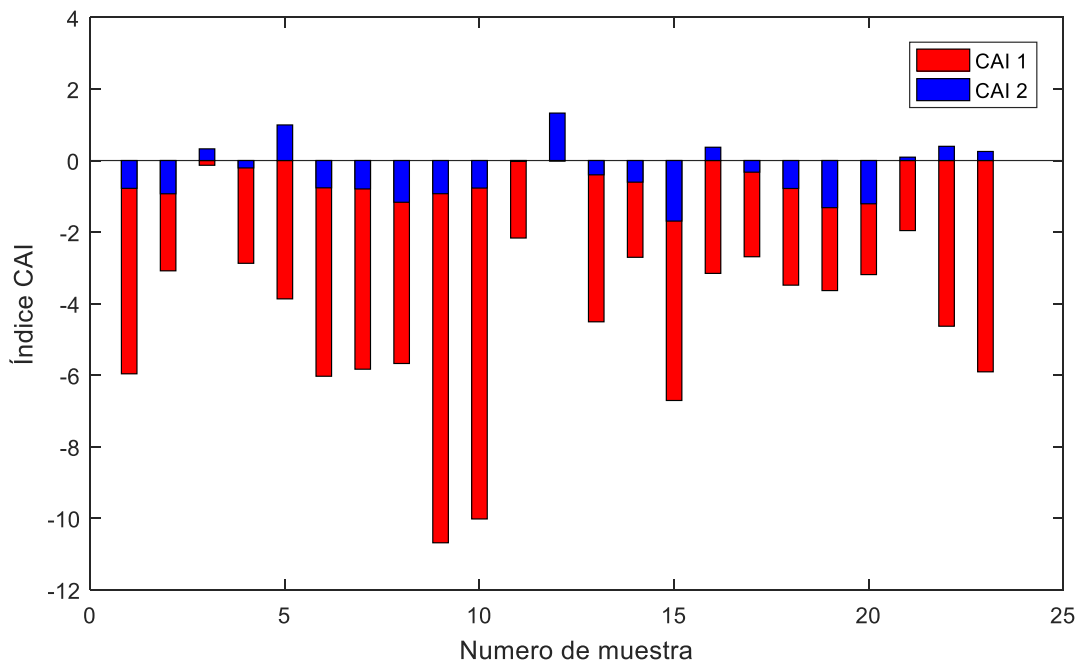


Figura 4-6: Valores de los índices CAI 1 y 2 para las aguas termales estudiadas.

Cuando existe un intercambio entre Ca o Mg en el agua con Na y K en la fase sólida, ambos índices son negativos, y si existe un proceso de intercambio iónico inverso, ambos índices serán positivos

(Schoeller 1965, 1967). En el área de estudio, los valores de CAI_1 van entre -10,68 y -0,01 y los valores de CAI_2 van entre -1,69 y 1,32 con promedios de -4,47 y -0,30 para CAI_1 y CAI_2 respectivamente. De acuerdo a lo señalado anteriormente, el intercambio catiónico sería el proceso responsable del enriquecimiento de Na y K en las aguas termales.

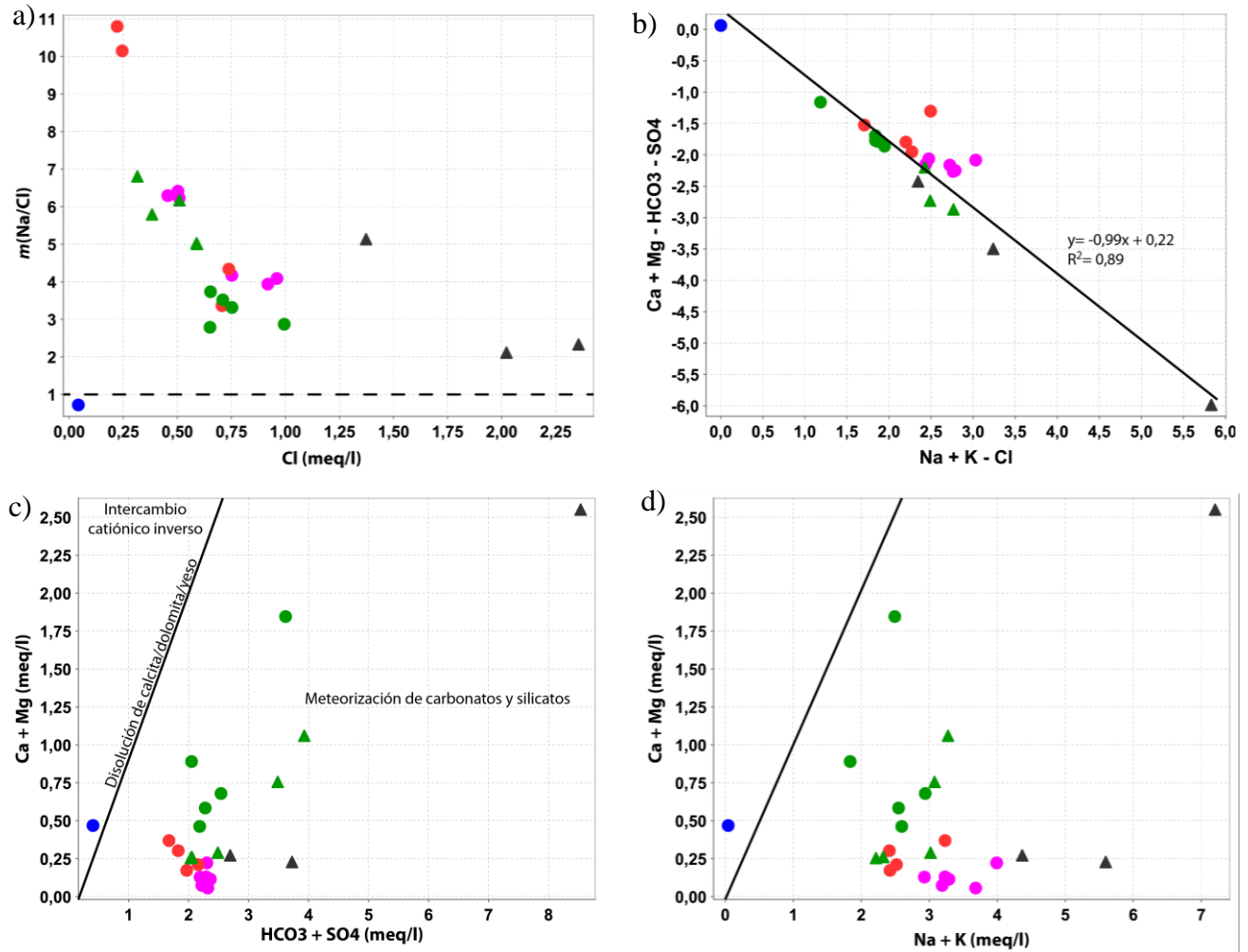


Figura 4-7: a) Gráfico Na/Cl vs Cl. b) Diagrama binario Na + K - Cl vs. Ca + Mg - $HCO_3 - SO_4$. c) Diagrama Ca + Mg vs $HCO_3 + SO_4$. d) Gráfico Na + K vs Ca + Mg. La leyenda se encuentra en la Figura 4-4.

Origen de las aguas

La química de los fluidos en las manifestaciones termales en torno al volcán Villarrica nos da información acerca del origen y la interacción y procesos que han sufrido las aguas desde su origen hasta su destino final en la superficie.

A partir del diagrama ternario de aniones de Giggenbach (1988) (Figura 4-8), las aguas se clasifican en su mayoría como aguas calentadas por vapor debido a la alta cantidad de sulfato acompañado de las bajas concentraciones de cloruro, lo que se produce por la interacción y absorción de vapores magmáticos ricos en H₂S en aguas subterráneas (Giggenbach, 1991). En el caso de Palguín-Azufre y Palguín-El Mote, la gran cantidad de HCO₃ en relación al Cl y SO₄ las clasifica como aguas periféricas. Sin embargo, estas manifestaciones termales presentan Eh menores a -240 μS/cm, por lo que para estas manifestaciones es posible que el origen del HCO₃ provenga vapores magmáticos con CO₂ que interaccionan con aguas subterráneas pobremente oxigenadas que se encuentran alojadas en acuíferos colgados incluso sobre el edificio volcánico (O'Brien, 2010). El área termal Geométricas posee una dominancia de SO₄ por sobre el resto de las especies aniónicas, lo que permite clasificarla incluso como agua volcánica. Esto es consistente con la ubicación espacial de la misma, siendo la más cercana al volcán Villarrica. La madurez de las aguas, *ie.* la cantidad de cloruro respecto a los otros dos aniones, a rasgos generales, es levemente mayor para las manifestaciones termales pertenecientes al dominio LOFS y para las áreas termales Coñaripe y Pellaifa, que pertenecen al dominio ALFS.

La relación entre Li, Rb y Cs permite identificar diferencias entre las aguas termales debido a que estos componentes son poco reactivos o conservativos, ya sea diferencias a nivel de un origen común o un proceso profundo que modela la composición de las aguas termales superficiales. Por la naturaleza de estos elementos, la razón entre estos no se ve modificada significativamente ante procesos como dilución o pérdida de vapor por evaporación.

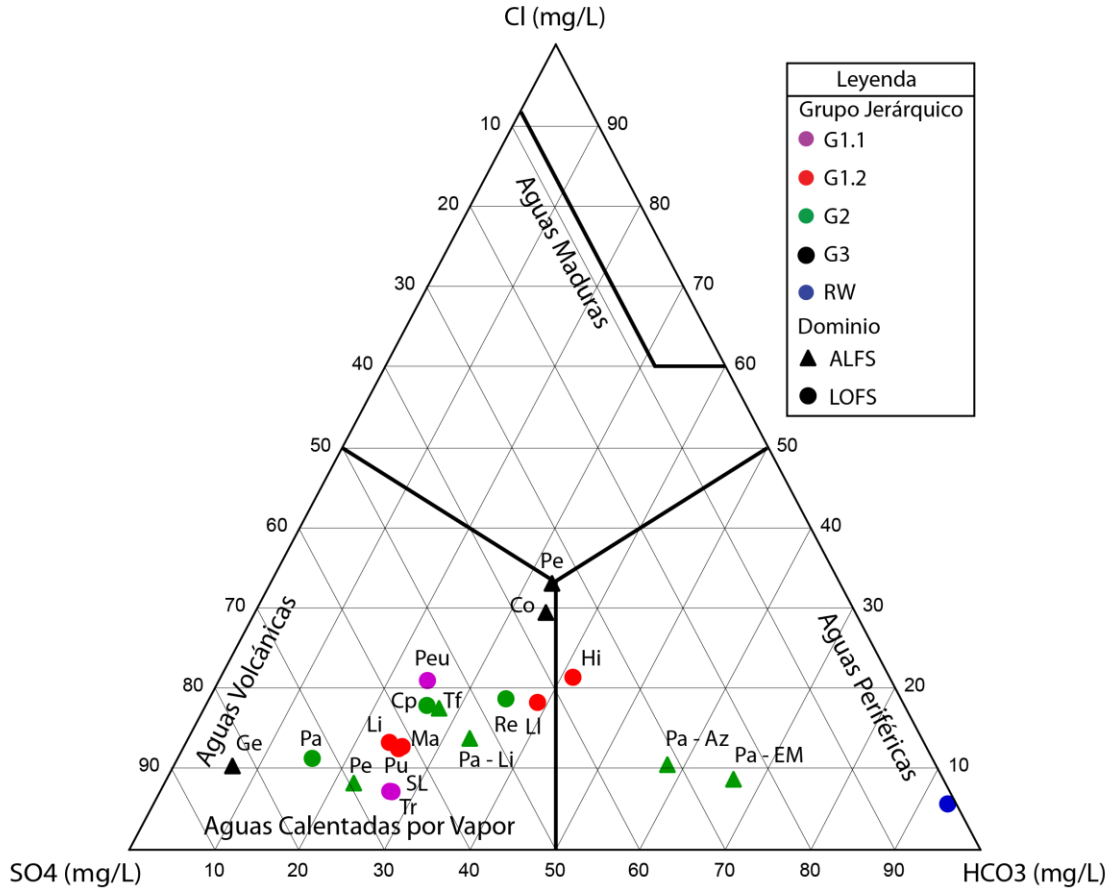


Figura 4-8: Diagrama ternario de aniones Cl-SO4-HCO3.

En el diagrama ternario las muestras caen sobre el campo de *upflow* y alejadas del vértice del Rb (Figura 4-9). Esta distribución de las muestras nos indica que existen procesos que han modificado la geoquímica de las manifestaciones termales, incluso a nivel de elementos conservativos como lo son el Li, Rb y Cs. La posición de las muestras alejadas del vértice del Rb ocurre preferencialmente cuando existe una pérdida de Rb asociada a la absorción de este en minerales de K, como illita, en los cuales el Rb puede entrar y reemplazar al K en la estructura, lo que ocurre a temperaturas cercanas o mayores a los 300°C (Giggenbach, 1991). Las muestras correspondientes al G1.1, ubicadas en la zona sur de estudio tiene una tendencia cercana a la línea de *upflow* y hacia el vértice del Cs, lo que podría deberse a una absorción de litio en cuarzo (Figura 4-9; Giggenbach, 1991). Mediante las razones de Li/Cs, se sugiere la presencia de una zona de *upflow* en las muestras del G1.1, mientras que para las muestras del G1.2 y G2, el Cs podría estar siendo absorbido en zeolitas,

proceso que ocurre a bajas temperaturas y es indicativo de una zona de *outflow* (Figura 4-9; Giggenbach, 1991). Existen muestras pertenecientes al G2 que se encuentran cercanas al campo composicional que tienen las rocas, lo que indicaría disolución de estas y que esas muestras han sufrido pocas variaciones en cuanto a sus constituyentes conservativos (Figura 4-9; Palguín-Azufre, Palguín-El Mote, Liucura Held, Rincón Held).

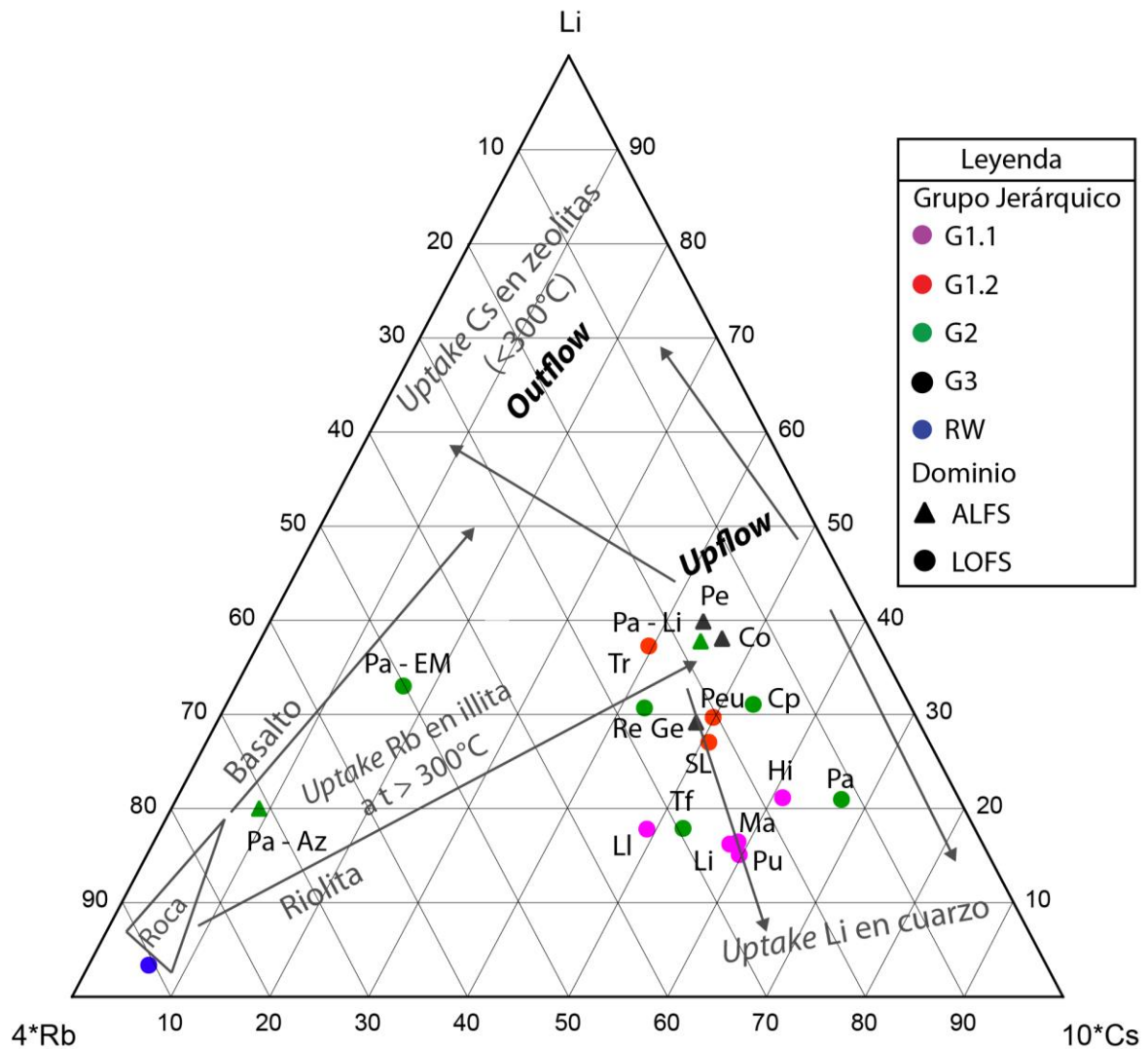


Figura 4-9: Diagrama ternario de Li-Rb-Cs.

El diagrama Cl-B-Li corresponde a un diagrama de elementos conservativos que incluye al litio, que puede ser utilizado como un trazador de los procesos iniciales de disolución de roca y sirve como referencia para evaluar el origen de las aguas termales al ser utilizado en conjunto con los otros elementos conservativos boro y cloro (Giggenbach, 1991). En el diagrama se aprecia que una

cantidad importante de las muestras cae en el campo de absorción de vapor con baja razón B/Cl, mientras que las manifestaciones termales cercanas al volcán Villarrica y las pertenecientes al dominio ALFS presentan las mayores proporciones de B/Cl (Figura 4-10). Esto último sugiere que la composición de las aguas puede explicarse mediante disolución de rocas en aguas formadas mediante la absorción de vapores magmáticos, los cuales pueden tener proporciones similares a las de las rocas, de alta temperatura y presión, cuando las aguas subterráneas tienen una circulación profunda (Giggenbach, 1991).

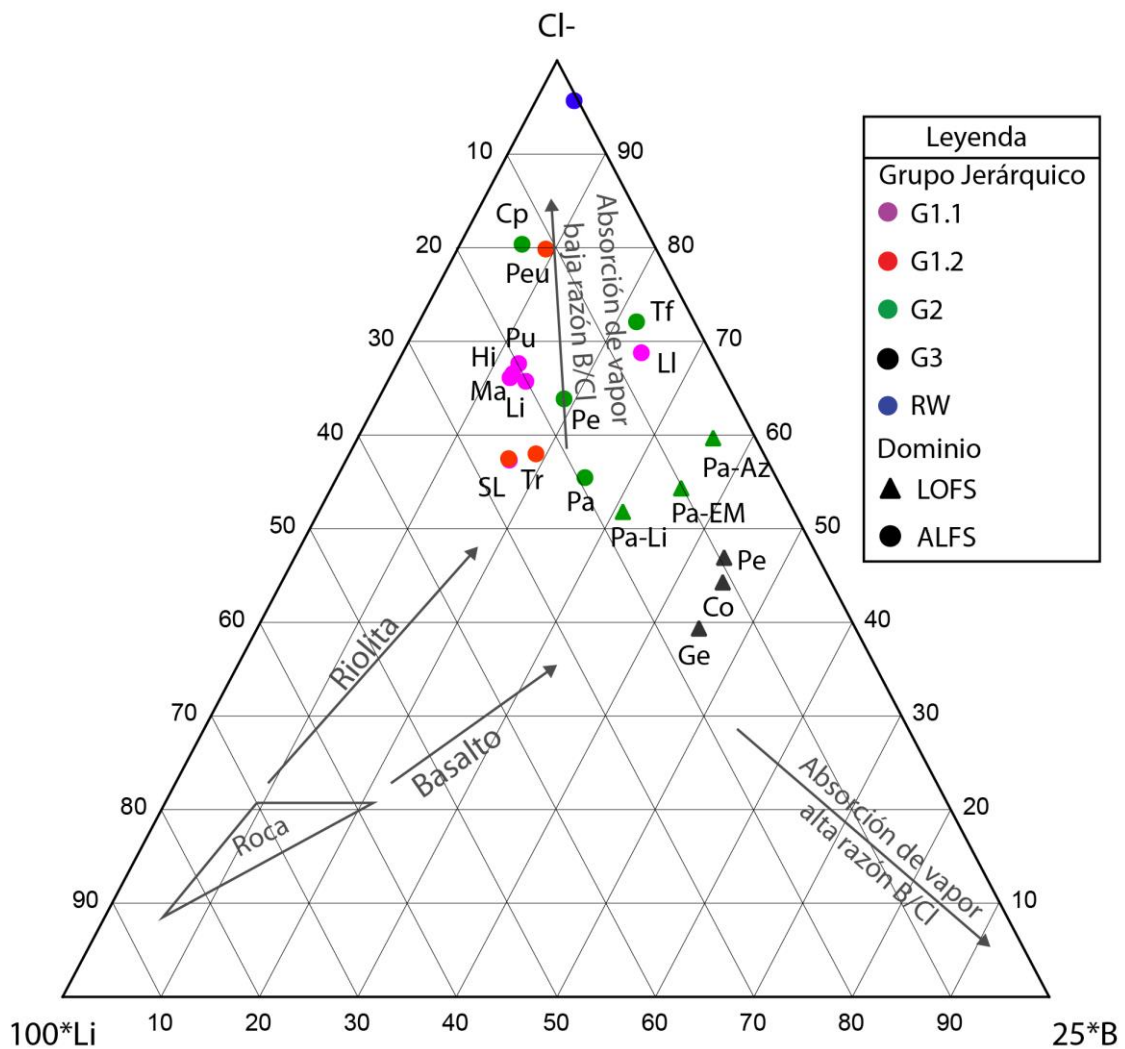


Figura 4-10: Diagrama ternario Cl-B-Li.

El diagrama ternario Cl-F-B es útil para determinar el origen de los fluidos ya que el F, en ausencia de fluorita, que ocurre en raras ocasiones, se comporta de manera conservativa (e.g. Powell y Cumming, 2010). La Figura 4-11 muestra que las aguas cercanas al volcán Villarrica caen en una zona específica del diagrama, con una tendencia a estar más enriquecidas en B que el resto de las muestras. Esto puede señalar que el origen de estas aguas es diferente. Sin embargo, para el resto de las manifestaciones termales no hay una clara distinción que permita identificar dos dominios distintos.

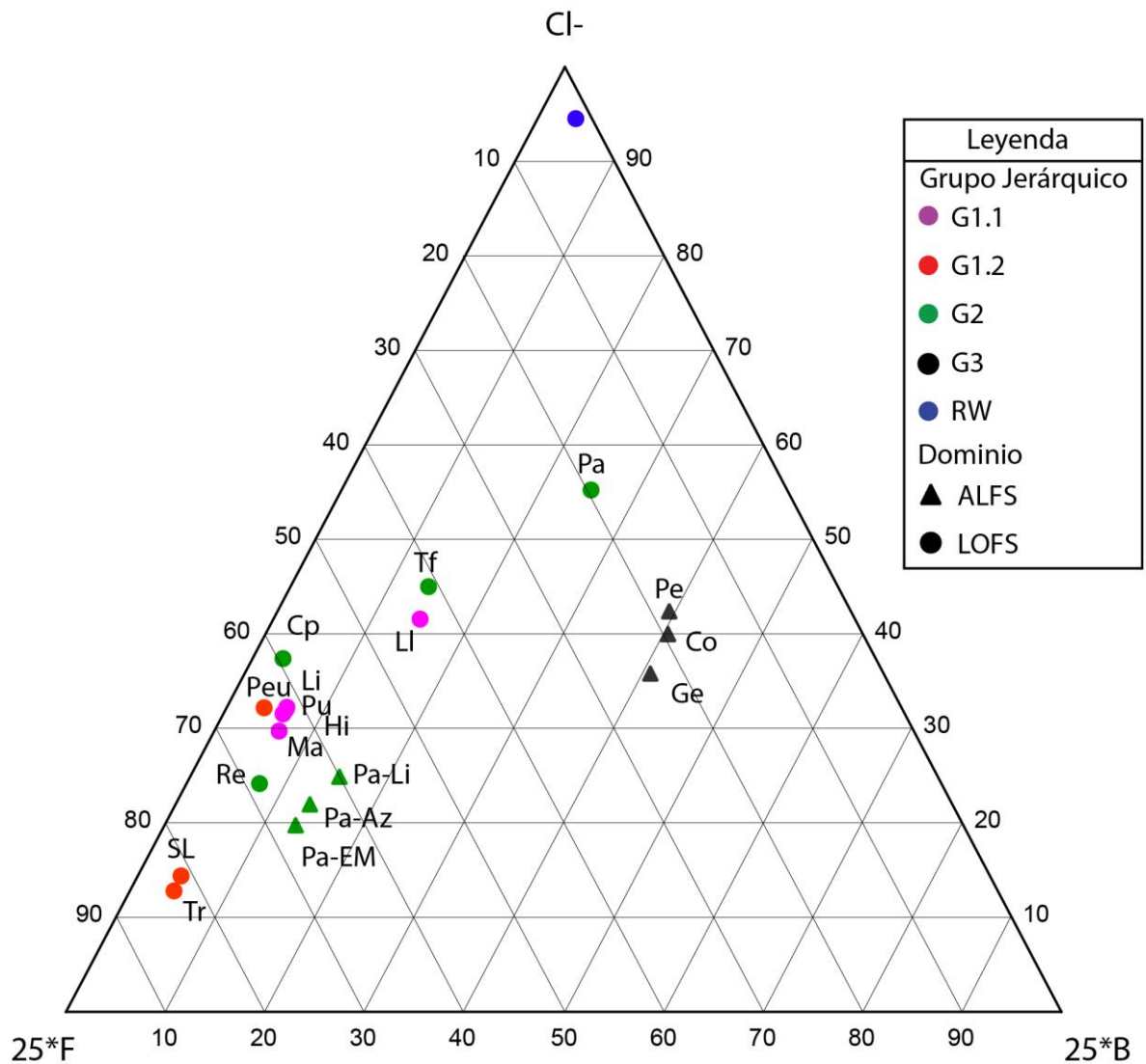


Figura 4-11: Diagrama ternario Cl-F-B.

4.5 Composición isotópica

Los isótopos estables son una herramienta muy utilizada en hidrogeoquímica para identificar procesos que ocurren en las aguas. Esto es debido a que las diferencias en el comportamiento del isótopo pesado respecto del liviano, en el caso de O, H y C, son los suficientemente importantes para generar procesos de fraccionamiento, donde, las razones isotópicas se verán modificadas ante ciertos procesos que han afectado las aguas, como ebullición, mezcla y evaporación. Así, en el caso de hidrógeno y oxígeno, los isótopos más pesados (^2H y ^{18}O) tenderán a concentrarse en las fases líquidas, mientras que los livianos tenderán a la fase gaseosa, variando así las razones isotópicas.

La notación utilizada para trabajar estos isótopos es respecto a un estándar, que corresponde al V-SMOW (*Vienna-Standard Mean Oceanic Water*) para el caso del oxígeno y deuterio, de la siguiente forma:

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{VSMOW}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{VSMOW}}} * 1000 \text{‰}$$

$$\delta\text{D} = \frac{\left(\frac{\text{D}}{\text{H}}\right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{\text{D}}{\text{H}}\right)_{\text{VSMOW}}}{\left(\frac{\text{D}}{\text{H}}\right)_{\text{VSMOW}}} * 1000 \text{‰}$$

La composición isotópica de las aguas meteóricas se comporta de manera lineal relativo al agua oceánica cuando las aguas no han tenido evaporación excesiva, y se relacionan mediante la siguiente ecuación, conocida como GMWL (*Global Meteoric Water Line*; Craig, 1961):

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

Para estudios de mayor detalle se requiere de una recta meteórica local, que sea representativa de los valores isotópicos de las aguas meteóricas en la zona de estudio. Tal recta fue determinada por Sánchez (2010) a partir de 4 muestras de aguas superficiales:

$$\delta\text{D} = 6,88 * \delta^{18}\text{O} + 0,38\text{‰}$$

Otros isótopos estables comúnmente utilizados son los de carbono, que se expresan de igual forma que los isótopos de oxígeno y deuterio, pero se ocupa un estándar distinto. El estándar para el ^{13}C es el PDB (*Pee Dee Belemnite*) y la razón isotópica se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}} * 1000 \text{ ‰}$$

4.5.1 Oxígeno-Deuterio

En la Figura 4-12 se muestra la composición isotópica de las aguas para $\delta^{18}\text{O}$ y δD , con respecto a la GMWL y LMWL definida por Sánchez (2010). Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ para las aguas termales van entre -10,49‰ (Palguín-Azufre) y -8,15‰ (Coñaripe), mientras que para δD varían entre -70,01‰ (Palguín-Azufre) y -53,19‰ (Pellaifa). El detalle de las composiciones isotópicas de las distintas aguas termales estudiadas se encuentra en la Tabla 6. Las muestras caen cercanas a ambas líneas meteóricas. La distribución de los puntos a lo largo de la recta se encuentra relacionada a la altura de las manifestaciones termales, así, las fuentes termales más enriquecidas en isótopos pesados (extremo inferior izquierdo) se encuentran a mayor altitud que las más enriquecidas en elementos livianos, cuya ubicación es a menor altitud, mostrando el efecto de la altura de la recarga en estas fuentes termales. No se aprecia un aporte isotópico debido a fluidos magmáticos andesíticos, que desplazarían los puntos hacia la derecha del gráfico.

Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD reflejan un origen meteórico de las aguas termales y no manifiestan evidencias de una mezcla de con aguas magmáticas ni un intercambio isotópico con silicatos a temperaturas sobre los 220°C, lo que produciría un desplazamiento de los puntos hacia la derecha.

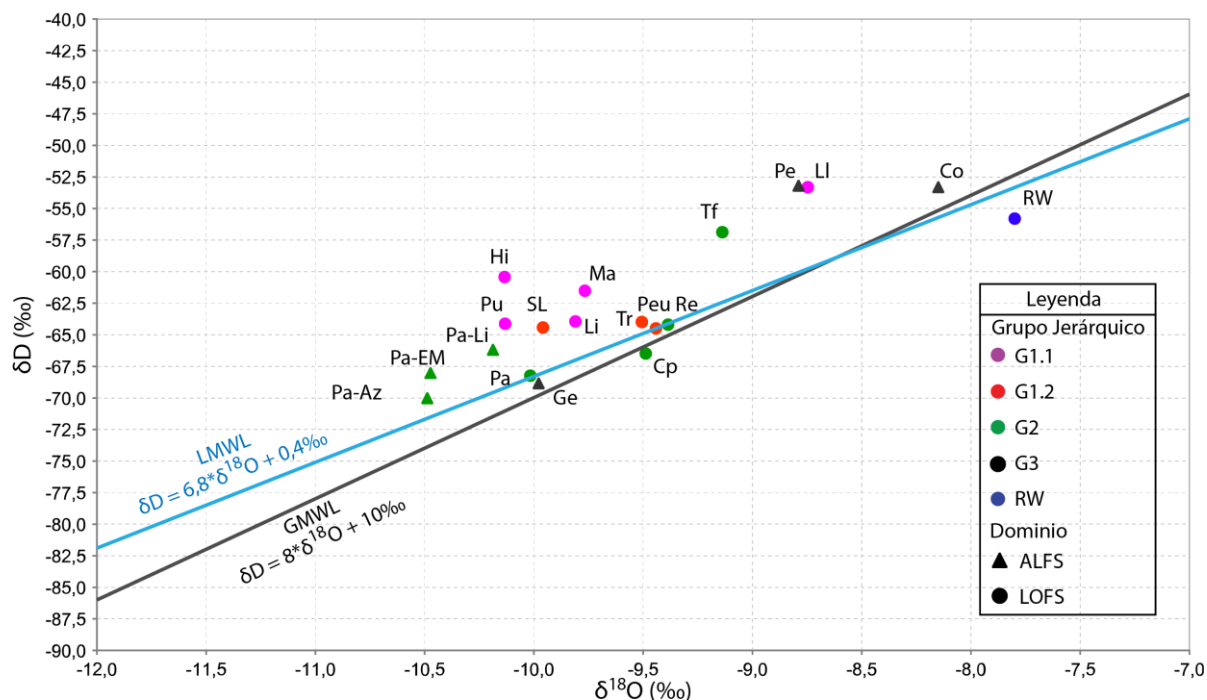


Figura 4-12: Composición isotópica de $\delta^{18}O$ y δD . Las líneas negra y celeste representan la línea meteórica global y local respectivamente.

4.5.2 Carbono 13 y DIC

Las aguas termales de la zona Pucón-Liquiñe presentan rangos relativamente acotados para los valores de $\delta^{13}C_{DIC}$ y TDIC, siendo estos entre -18,02‰ y -9,73 ‰ (vs PDB) y 120 y 600 $\mu\text{mol/Kg}$ respectivamente. El detalle de las composiciones isotópicas de las distintas aguas termales estudiadas se encuentra en la Tabla 6. Estos rangos acotados nos pueden indicar que la fuente de carbono para las fuentes termales en el área de estudio es única.

Fron dini *et al.* (2009) modelaron mediante el uso de PHREEQC curvas teóricas representando la evolución de los valores de TDIC- $\delta^{13}C_{TDIC}$ de agua meteórica infiltrante en sistemas geotermiales mediante tres modelos diferentes: (a) disolución de CO_2 del suelo derivado de oxidación de materia orgánica y respiración vegetal; (b) disolución de CO_2 del suelo y equilibrio con calcita; (c) *input* de CO_2 profundo y equilibrio con calcita (Figura 4-13). En la Figura 4-13 se presentan en celeste los valores de TDIC vs $\delta^{13}C_{TDIC}$, a partir de los cuales es posible descartar un origen profundo para

el TDIC en las manifestaciones termales estudiadas y señalar que el origen de este se debe a equilibrio con calcita e interacción con materia orgánica a nivel del suelo.

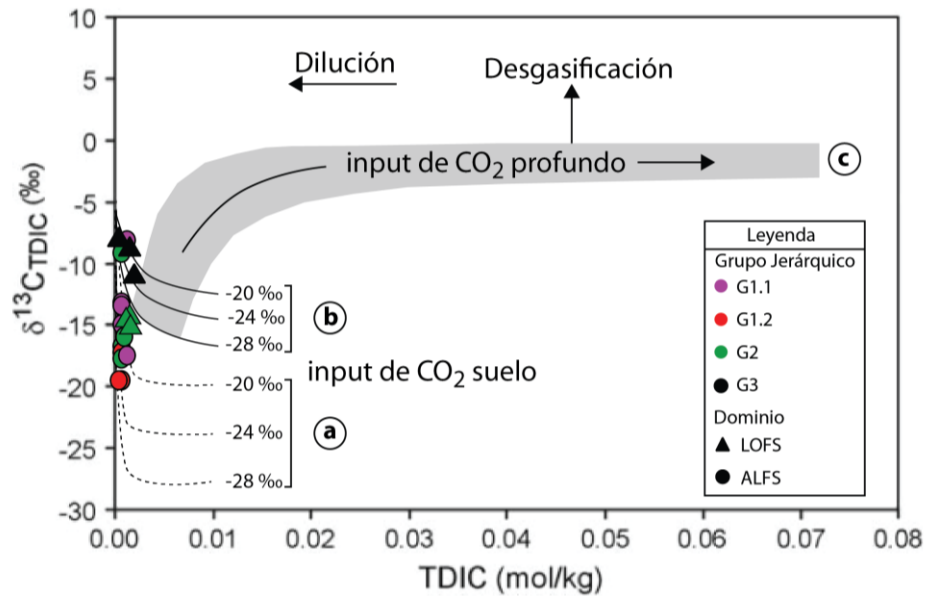


Figura 4-13: Diagrama TDIC vs $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$. Los distintos campos representan modelamientos bajo distintas condiciones (ver texto).

Figura modificada de Frondini *et al.* (2009)

Los rangos de valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ para las manifestaciones termales en el área de estudio son consistentes con los reportados por Weynell *et al.* (2016) para aguas superficiales en China y coinciden con un origen de respiración de plantas y oxidación de materia orgánica.

No existen valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ reportados para las rocas volcanosedimentarias en la zona norte ni para las rocas intrusivas en la zona sur, por lo que no es posible realizar una comparación directa de las razones isotópicas medidas en el agua respecto de las de la roca, lo que permitiría detectar un origen del HCO_3 por disolución de carbonatos. Los valores reportados por Tardani *et al.* (2016) corresponden a razones de $\delta^{13}\text{C}$ para CO_2 y CH_4 presentes como gas disuelto o fumarolas de manifestaciones termales, por lo que no es posible realizar una comparación directa debido al fraccionamiento isotópico que se puede dar en dichas fases.

Tabla 6: Valores isotópicos de H, O y C para las manifestaciones termales estudiadas. ^: Áreas termales en torno al volcán Villarrica. *: Áreas termales en la zona sur.

Área termal	Código	$\delta\text{D} -$	$\delta^{18}\text{O} -$	TDIC	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}} -$
		VSMOW	VSMOW		PBD
		‰	‰	ppm	‰
Copiupulli	Cp	-66,49	-9,49	6,89	-16,75
Recuerdo de Ancamil	Re	-64,19	-9,39	10,15	-15,56
Panqui	Pa	-68,24	-10,02	6,79	-10,68
San Luis	SL	-64,42	-9,96	8,48	-18,02
Trancura	Tr	-63,98	-9,51	8,23	-16,50
Palguín (El Mote)	Pa-EM	-68,02	-10,47	15,10	-14,34
Palguín (Litio)	Pa-Li	-66,18	-10,19	11,62	-14,48
Palguín (Azufre)	Pa-Az	-70,01	-10,49	14,55	-14,82
Peumayén	Peu	-64,49	-9,44	6,05	-18,02
^Coñaripe	Co	-53,30	-8,15	19,31	-11,85
^Pellaifa	Pe	-53,19	-8,79	13,63	-10,28
^Geométricas	Ge	-68,84	-9,98	6,47	-9,73
^Llancahue	Ll	-53,31	-8,75	12,72	-16,62
*Río Liquiñe	Li	-63,93	-9,81	7,56	-13,51
*Manquecura	Ma	-61,52	-9,77	8,18	-13,75
*Hipólito Muñoz	Hi	-60,43	-10,13	13,46	-9,99
*Punulaf	Pu	-64,13	-10,13	8,61	-14,88
*Trafipán	Tf	-56,87	-9,14	7,93	-16,01

4.6 Geotermometría

Los geotermómetros químicos son una herramienta frecuentemente utilizada para estimar la temperatura de un reservorio geotermal. La mayoría de estos se basa en reacciones específicas de equilibrio químico entre un fluido y asociaciones minerales comúnmente encontradas en reservorios geotermales. Estas reacciones tienden a reequilibrarse lentamente a bajas temperaturas, especialmente cuando el fluido ha sido separado de la fase sólida que controlaba el equilibrio. Esto trae como resultado que la concentración o razón de solutos debiese reflejar las condiciones de equilibrio en alta temperatura (Karingithi, 2009).

Los resultados entregados por los diferentes geotermómetros a una descarga de agua termal pueden, en ocasiones, compararse bien, aunque a veces existen grandes diferencias. Una buena conformidad entre los resultados obtenidos al utilizar diversos geotermómetros implica generalmente que la asunción del equilibrio es válida y que los resultados son representativos de las condiciones subsuperficie. Por otro lado, discrepancias en los resultados obtenidos es indicativo de desequilibrio. Esto último, sin embargo, puede ser utilizado para establecer procesos como mezcla con aguas frías o *boiling* (Karingithi, 2009).

A continuación, se presenta una base teórica con los supuestos y reacciones que utilizan los distintos geotermómetros aplicados en este trabajo. Es vital comprender las limitaciones y alcances de cada geotermómetro, ya que la elección e interpretación de estos puede llevar a conclusiones severamente erróneas.

Fournier (1977) resumió los supuestos utilizados al considerar la composición de las aguas superficiales y de pozos para estimar las temperaturas del reservorio en los siguientes:

1. Las reacciones que involucran interacción agua-roca, que dependen de la temperatura, fijan la concentración de los componentes (indicadores) en el agua;
2. Las especies involucradas en las reacciones de equilibrio se encuentran presentes o disponibles en cantidades adecuadas;
3. Existe un equilibrio entre el reservorio o acuífero con respecto a los componentes considerados;

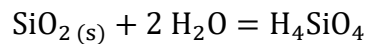
4. No existe un reequilibrio de los componentes considerados una vez que el agua abandona el reservorio, y;
5. No existen procesos de generación de fluidos secundarios como mezcla o dilución, y si existen, estos son cuantificables.

En este trabajo se utilizarán geotermómetros de agua para estimar las temperaturas subsuperficie además de análisis multicomponente mediante el *software* GeoT.

4.6.1 Geotermómetros de sílice

Los geotermómetros de sílice se encuentran entre los geotermómetros de agua más utilizados en las campañas de exploración geotérmica y se basa en el equilibrio químico entre minerales de sílice y un fluido. Este equilibrio depende de la solubilidad de la especie considerada, que varía en función de la presión y temperatura. La popularidad de este geotermómetro radica en que, a temperaturas menores de 300°C, las presiones hidrostáticas típicas de los sistemas geotermales tienen un efecto muy bajo sobre la solubilidad del cuarzo y sílice amorfa. De igual forma, las curvas de solubilidad para las distintas especies de sílice se aproximan como una línea recta en los rangos de 20° a 250°C, que abarcan gran parte del espectro de temperaturas posibles para un reservorio geotermal. (Fournier, 1991).

La reacción que controla la disolución de la sílice es



La especie de sílice dominante en un sistema depende de la temperatura, en este caso, del reservorio. Así, a temperaturas sobre 150-180°C, la especie dominante de sílice es el cuarzo (Fournier, 1991). A menores temperaturas, la calcedonia posiblemente controla la especie de sílice en disolución (Karingithi, 2009).

Existen 6 geotermómetros de sílice, los cuales tienen distintos supuestos o se aplican para distintas temperaturas pues consideran distintos minerales de la sílice en equilibrio, aunque a continuación se presentarán los utilizados.

Cuarzo - pérdida máxima de vapor (Adiabático). Este geotermómetro compensa la pérdida de vapor por evaporación, lo que resulta en un aumento en la concentración de sílice, además del enfriamiento de la solución por expansión adiabática debido a la disminución de la presión hidrostática (Karingithi, 2009).

$$t (^{\circ}C) = \frac{1522}{5.75 - \log(SiO_2)} - 273.15 \quad (\text{Fournier 1977})$$

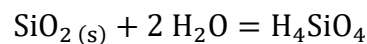
Esta ecuación funciona mejor para descargas de pozos, surgencias con ebullición vigorosa y piscinas con altas tasas de descarga (≥ 2 l/s), especialmente aquellas con depósitos de *silica sinter* asociados.

Cuarzo - sin pérdida de vapor (Conductivo). Esta ecuación representa la solubilidad del cuarzo determinada experimentalmente a aquellas aguas que se enfrían puramente por conducción durante el ascenso.

$$t (^{\circ}C) = \frac{1309}{5.19 - \log(SiO_2)} - 273.15 \quad (\text{Fournier 1977})$$

Este geotermómetro funciona mejor en surgencias con temperaturas bajo el punto de ebullición, dando un máximo estimado de la temperatura del reservorio basado en la solubilidad del cuarzo.

El uso de estos geotermómetros de sílice debe tener en consideración el pH de la fuente termal, puesto el ácido silícico (H_4SiO_4) es un ácido débil que en condiciones de pH alto se disocia para formar $H_3SiO_4^-$ a través de las siguientes reacciones



Los análisis de sílice disuelta, que se expresan como ppm de SiO_2 incluyen tanto la forma ionizada como la no ionizada de sílice, mientras que los geotermómetros utilizan la concentración de H_4SiO_4 . De esta forma, la razón de ácido silícico respecto a $H_3SiO_4^-$ se puede calcular en base a la siguiente ecuación (la constante de disociación del ácido silícico es de *ca.* 10^{-10} a $25^{\circ}C$):

$$\frac{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4^0]} = \frac{K_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-10}}{[\text{H}^+]}$$

Al calcular la temperatura de equilibrio para cuarzo o calcedonia para aguas con pH mayores a 9 (donde existe una fracción significativa (>10%) de H_3SiO_4^- en solución, la cantidad de sílice reportada por el análisis debe ser corregida para determinar la cantidad de H_4SiO_4^0 en solución y posteriormente calcular la temperatura de equilibrio con esta nueva concentración. La concentración corregida de ácido silícico se calcula de la siguiente forma:

$$\text{H}_4\text{SiO}_4^0 = \frac{\text{SiO}_{2,\text{an.}}}{\frac{K_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}}{[\text{H}^+]} + 1}$$

Donde $\text{SiO}_{2,\text{an.}}$ corresponde a la cantidad de SiO_2 en ppm reportada por el análisis y la constante de disociación del ácido silícico en función de la temperatura está dada por:

$$\log K_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} = -2549/T - 15.36 * 10^{-6}T^2$$

Así, se puede obtener la cantidad de sílice corregida en base al pH obtenido en terreno y la temperatura a la cual se midió este. Se prefiere el uso del pH medido en terreno ya que el pH de laboratorio puede estar influenciado por la pérdida de CO_2 que se produce entre el terreno y el laboratorio, aumentando el pH de las muestras (Giggenbach y Gougel, 1989).

En la Tabla 7 se muestran las distintas temperaturas de equilibrio obtenidas a partir de las ecuaciones antes señaladas para las fuentes termales en estudio.

Se puede apreciar que, en algunas áreas termales, las diferencias entre las temperaturas estimadas por los distintos geotermómetros de sílice son baja (<10°C), aunque existen otras donde el alto pH (>9,4) produce variaciones con y sin corrección de hasta un 53%, como en el caso de Punulaf. Sin embargo, hay que tener precaución con esta corrección, ya que, en el caso de Hipólito Muñoz, la temperatura del geotermómetro de cuarzo corregido por pH entrega temperaturas similares (<5°C de diferencia) a las medidas en la surgencia, lo que constituye una situación poco probable.

Tabla 7: Temperaturas de equilibrio calculadas a partir de los geotermómetros basados en cuarzo. Se muestra además las temperaturas luego de aplicar la corrección por pH. ^: Áreas termales en torno al volcán Villarrica. *: Áreas termales en la zona sur.

Fuente termal	SiO ₂	pH	Cuarzo conductivo	Cuarzo conductivo	Cuarzo	Cuarzo adiabático	Cuarzo corregido
	mg/l		°C	corregido por pH	adiabático	corregido por pH	por pH y dilución
			°C	°C	°C	°C	°C
Copiupulli	31	7,43	81	81	84	84	105
Recuerdo de Ancamil	65	7,84	114	114	113	113	137
Panqui	45	8,22	97	95	98	96	118
San Luis	62	9,60	112	81	111	84	105
Trancura	46	9,63	98	68	99	73	92
Palguín (El Mote)	55	8,74	106	100	106	101	124
Palguín (Litio)	56	9,02	107	94	107	96	117
Palguín (Azufre)	85	8,27	128	126	125	123	149
Peumayén	51	9,40	103	83	103	87	107
^Coñaripe	88	8,55	130	122	127	120	145
^Pellaifa	68	8,26	117	114	115	113	137
^Geométricas	90	8,28	131	123	128	121	146
^Llancahue	78	9,40	124	94	121	96	118
*Río Liquiñe	88	9,45	130	96	127	97	108
*Manquecura	90	9,58	131	79	128	83	92
*Hipólito Muñoz	86	9,30	129	84	126	88	98
*Punulaf	89	9,63	131	74	127	78	88
*Trafipán	49	9,03	101	91	102	93	104

Los geotermómetros de cristobalita- α y calcedonia no fueron utilizados por entregar temperaturas que, en la mayoría de los casos, era menores a la temperatura de surgencia del agua. Así, se asume que el cuarzo es la especie que controla la solubilidad de la sílice en los sistemas geotermales del área de estudio.

También es importante recalcar que, debido a las condiciones de pluviosidad y disponibilidad de recursos hídricos en la zona, es altamente probable que las manifestaciones termales presenten una componente meteórica no despreciable. Lo anterior se encuentra confirmado por Held *et al.* (2017), que postula que las manifestaciones termales ubicadas al norte del volcán Villarrica, presentan hasta un 50% de agua joven, mientras que las de la zona sur presentan hasta un 20%, la cual puede afectar la concentración de sílice en la fuente termal, disminuyéndola, pues la concentración de sílice en el agua lluvia es cercana a 0 (*e.g.* Sánchez, 2010; Held *et al.*, 2017). Estos porcentajes de agua joven determinados por Held *et al.* (2017) fueron calculados utilizando un modelo de mezcla binaria entre aguas jóvenes y antiguas mediante CFC, por lo que los porcentajes de agua joven indican una fracción mínima de dilución con aguas jóvenes, ya que se asume que la totalidad de las aguas diluyentes son previas a la emanación de CFC (antigüedad 100a aprox.). Sumado a esto está el hecho de que las manifestaciones termales muestran índices de saturación positivos para cuarzo y calcedonia, por lo que la cantidad de sílice medida en el análisis corresponde a un valor que puede ser menor que el valor real. Esto puede interferir en las temperaturas estimadas, lo que se ve reflejado en la temperatura que entrega el geotermómetro de cuarzo al ya estar corregido por pH para el área termal Hipólito Muñoz, es similar a la temperatura medida en la surgencia.

Si se asume una dilución de al menos un 50% en las manifestaciones termales y se corrige la concentración de sílice amplificándola por un factor 1,5, entonces las temperaturas obtenidas por los geotermómetros de sílice aumentan entre 15-20°C respecto de aquellas sin realizar dicha corrección. Debido a que las manifestaciones termales de la zona norte presentarían mayores porcentajes de agua joven (Held *et al.*, 2017), se consideró un factor de 1,7 para la zona norte y de 1,3 para la zona sur (que presentan al menos un 20% de aguas joven), donde se produjo un incremento entre 10 y 25°C con respecto a las temperaturas del geotermómetro de sílice sin considerar este efecto de dilución. El detalle de las temperaturas se encuentra en la Tabla 7.

La Figura 4-14 muestra los resultados de los distintos geotermómetros, al aplicar las correcciones tanto por pH como por dilución. Las temperaturas del geotermómetro de cuarzo al ser corregido

por pH y dilución están por encima del resto en la mayoría de los casos. La excepción a esto son manifestaciones termales con pH muy altos (>9,4), en donde el geotermómetro sin corregir el pH entrega temperaturas mayores.

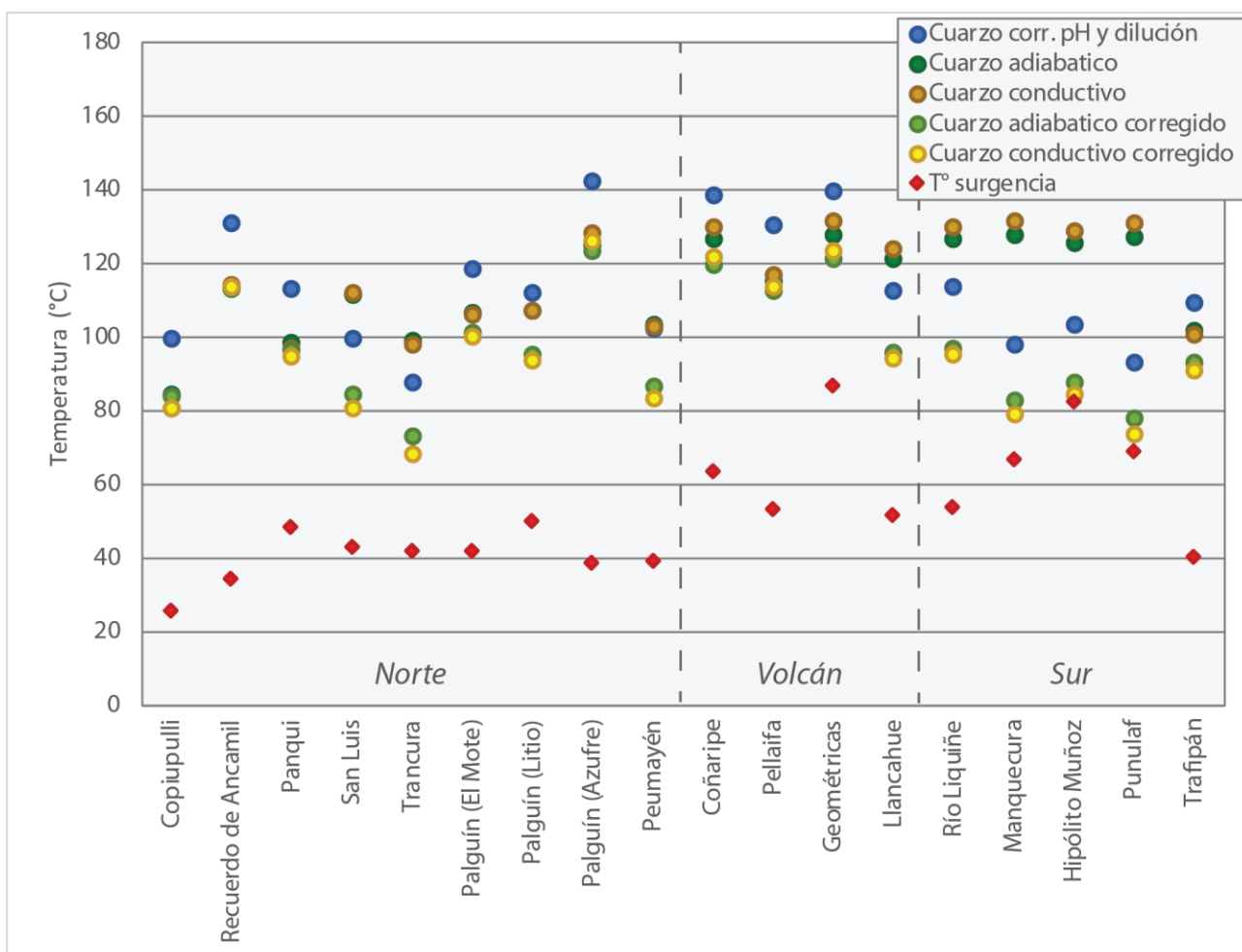


Figura 4-14: Temperaturas estimadas a partir de los geotermómetros de sílice y sus correcciones.

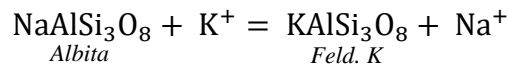
La Figura 4-14 resume las temperaturas obtenidas mediante la geotermometría de sílice tanto al considerar las correcciones por pH como por dilución. Se puede observar que las manifestaciones termales ubicadas al sur del área de estudio, que presentan los pH más elevados, tienen temperaturas estimadas similares a la temperatura de surgencia (Manquecura, Hipólito Muñoz). Esto sucede debido a que la corrección por pH determina que gran cantidad de la sílice medida en el laboratorio se encuentra como $H_3SiO_4^-$ y por lo tanto la concentración de sílice corregida es hasta un 50% menor que la concentración medida. En la zona sur, la temperatura estimada por los geotermómetros de sílice es de 120-140°C, la cual disminuye hasta 80-100°C al corregir la concentración de

sílice por los parámetros antes mencionados. Las manifestaciones en torno al volcán Villarrica no presentan grandes variaciones en las temperaturas estimadas al aplicar las correcciones por dilución y en ambos casos las temperaturas estimadas se encuentran entre los 115-145°C. Para las manifestaciones termales ubicadas al norte del volcán, la dispersión de temperaturas estimadas es mayor que en las áreas anteriores. Esto se debe principalmente a la cantidad de áreas termales muestreadas y su amplia distribución en el mapa con respecto a las otras dos zonas. Las temperaturas varían entre 80-100°C al considerar los geotermómetros sin corregir los parámetros, las que pueden llegar a rangos entre 105-150°C al considerar y corregir los efectos del pH y dilución.

4.6.2 Geotermómetros de cationes

Los geotermómetros de cationes se basan en razones de cationes que están controladas por el intercambio catiónico entre diversas especies minerales.

Uno de los más utilizados es el geotermómetro Na-K, en donde la razón Na/K está controlada por la reacción de intercambio catiónico entre albita y feldespatos potásico, que depende de la temperatura:



Para esta reacción, existen distintos geotermómetros propuestos:

$$t (^{\circ}\text{C}) = \frac{1217}{1.438 + \log(\text{Na}/\text{K})} - 273.15 \quad (\text{Fournier, 1979})$$

$$t (^{\circ}\text{C}) = \frac{1390}{1.75 + \log(\text{Na}/\text{K})} - 273.15 \quad (\text{Giggenbach et al., 1988})$$

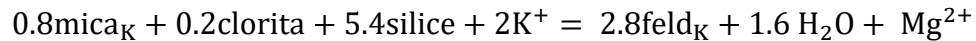
Las aguas cloruradas de alta temperatura (180°C) son las más apropiadas para este geotermómetro, aunque para aguas con menores temperaturas, donde los fluidos han tenido tiempos de residencia mayores, el geotermómetro de Na-K puede ser aplicable en ciertas condiciones.

La ventaja que tiene este geotermómetro es que es menos afectado por procesos como dilución o pérdida de vapor debido a que se basa en una razón y no en una concentración. Esto es, siempre y cuando las aguas diluyentes presenten bajas concentraciones de Na, K y Ca.

El geotermómetro de Na-K se puede complementar con el geotermómetro de K-Mg propuesto por Giggenbach (1988), que calcula la temperatura en base a la siguiente ecuación:

$$t (^{\circ}C) = \frac{4410}{14.0 - \log(K^2/Mg)} - 273.15 \quad (\text{Giggenbach, 1988})$$

Esta calibración se encuentra basada en la constante de equilibrio calculada para la siguiente reacción



Estas dos ecuaciones se pueden combinar en un diagrama ternario Na-K-Mg que permite clasificar las aguas de acuerdo a su madurez basado en las temperaturas que entregan las razones Na/K y K/Mg. Es común que los resultados observados por ambos geotermómetros sean diferentes, lo que se interpreta como una reacción distinta de las reacciones al salir del equilibrio; la razón K/Mg responde más rápido que la razón Na/K frente a una disminución en la temperatura en zonas de *upflow*. Así, las temperaturas en el geotermómetro de K-Mg pueden indicar menores temperaturas a las esperadas. De igual forma, la mezcla con aguas o el reequilibrio ante otra mineralogía puede generar diferencias entre los resultados obtenidos por ambos geotermómetros.

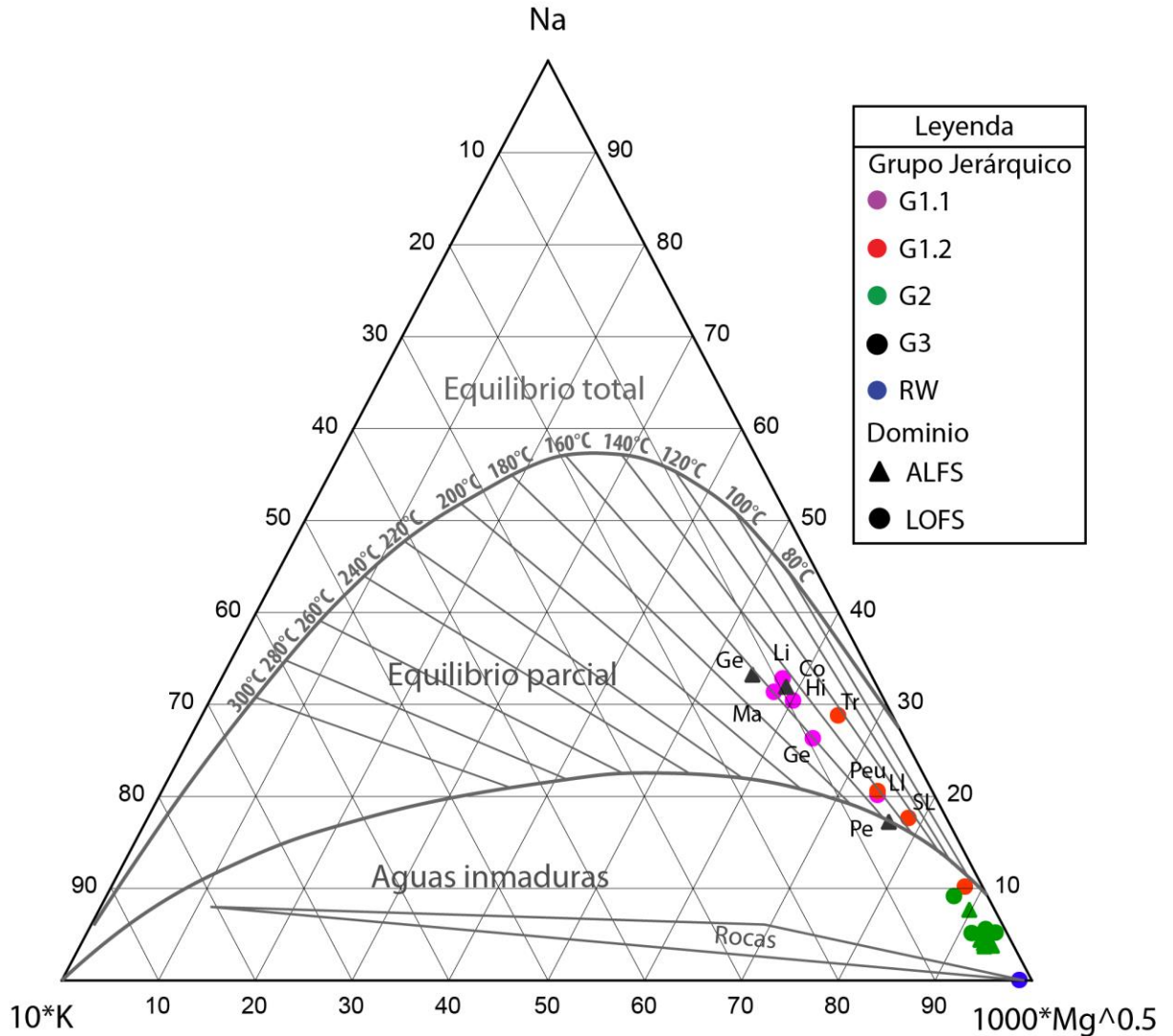


Figura 4-15: Diagrama ternario Na-K-Mg de Giggenbach (1988).

La razón de Na/K en un fluido hidrotermal se reequilibra a tasas más lentas antes cambios de condiciones respecto a la razón K/Mg, lo que implica que las primeras son menos propensas a ser modificadas durante el ascenso y descarga de los fluidos. En el diagrama Na-K-Mg es posible observar que las manifestaciones termales del área de estudio siguen una isolínea de razón Na/K (Figura 4-15), con variables composiciones de Mg, lo que se puede explicar como un equilibrio a 130-150°C y una posterior adición de aguas (frías) ricas en Mg (Smith *et al.*, 2010).

Las diferentes manifestaciones termales se reparten entre los campos de aguas en equilibrio parcial y aguas inmaduras. Para los grupos 1 y 3, las manifestaciones se encuentran en el campo de aguas en equilibrio parcial, mientras que la totalidad de las muestras el G2 pertenece al campo de aguas inmaduras (Figura 4-15). De acuerdo a Giggenbach (1988), las aguas de los grupos 1 y 3, en equilibrio parcial, serían las aguas más apropiadas para utilizar los geotermómetros de cationes de Na-K y K-Mg por presentar resultados más congruentes entre sí, mientras que las aguas inmaduras presentan diferencias en las temperaturas estimadas tan grandes, que su información puede ser poco robusta o confiable. Así, tanto como para la zona sur como para las manifestaciones en torno al volcán Villarrica, el geotermómetro de Na-K-Mg indicaría temperaturas en torno a 160°C, mientras que, para la zona norte, las temperaturas serían de 120°C si se considera solamente a aquellas que caen en el campo de equilibrio parcial.

Otro geotermómetro utilizado es el de Na-K-Ca, desarrollado por Fournier y Truesdell (1973), el cual se aplica a aguas con altas concentraciones de Ca. Este geotermómetro es empírico y asume el equilibrio entre feldespatos de Na-K y la conversión de aluminosilicatos cálcicos (*e.g.* plagioclasa) a calcita. La principal ventaja de este geotermómetro es que no entrega valores altos y erróneos para aguas frías y no equilibradas, a diferencia de los geotermómetros de sílice y Na/K. Se asume que existe sílice presente en exceso y que el aluminio se conserva en las fases sólidas.

$$t (^{\circ}C) = \frac{1647}{\log(Na/K) + \beta \log(\sqrt{Ca}/Na) + 2.24} - 273.15 \quad \text{Fournier y Truesdell (1973)}$$

$$\beta = \begin{cases} \frac{4}{3}, & \text{si } \frac{\sqrt{Ca}}{Na} > 1 \text{ y } t < 100^{\circ}C; \\ \frac{1}{3}, & \text{si } \frac{\sqrt{Ca}}{Na} < 1 \text{ o si } t_{4/3} > 100^{\circ}C \end{cases}$$

Debido al marco mineralógico bajo el cual se basa este geotermómetro, no es correcto aplicarlo para aguas ácidas que no se encontrarían en equilibrio con feldespatos, ni en sistemas con rocas con concentraciones anómalamente altas o bajas de un alkali que puedan perjudicar las temperaturas obtenidas. Al igual que en los geotermómetros anteriores, modificaciones en las razones catión-

nicas por alguno de los procesos secundarios mencionados anteriormente afectarán las temperaturas obtenidas. El principal efecto es la pérdida de dióxido de carbono debido a ebullición, que causa la precipitación de calcita. La pérdida de calcio disuelto afectará las temperaturas obtenidas, las cuales serán mayores a lo esperado. El error obtenido será proporcional a la cantidad de dióxido de carbono en el fluido.

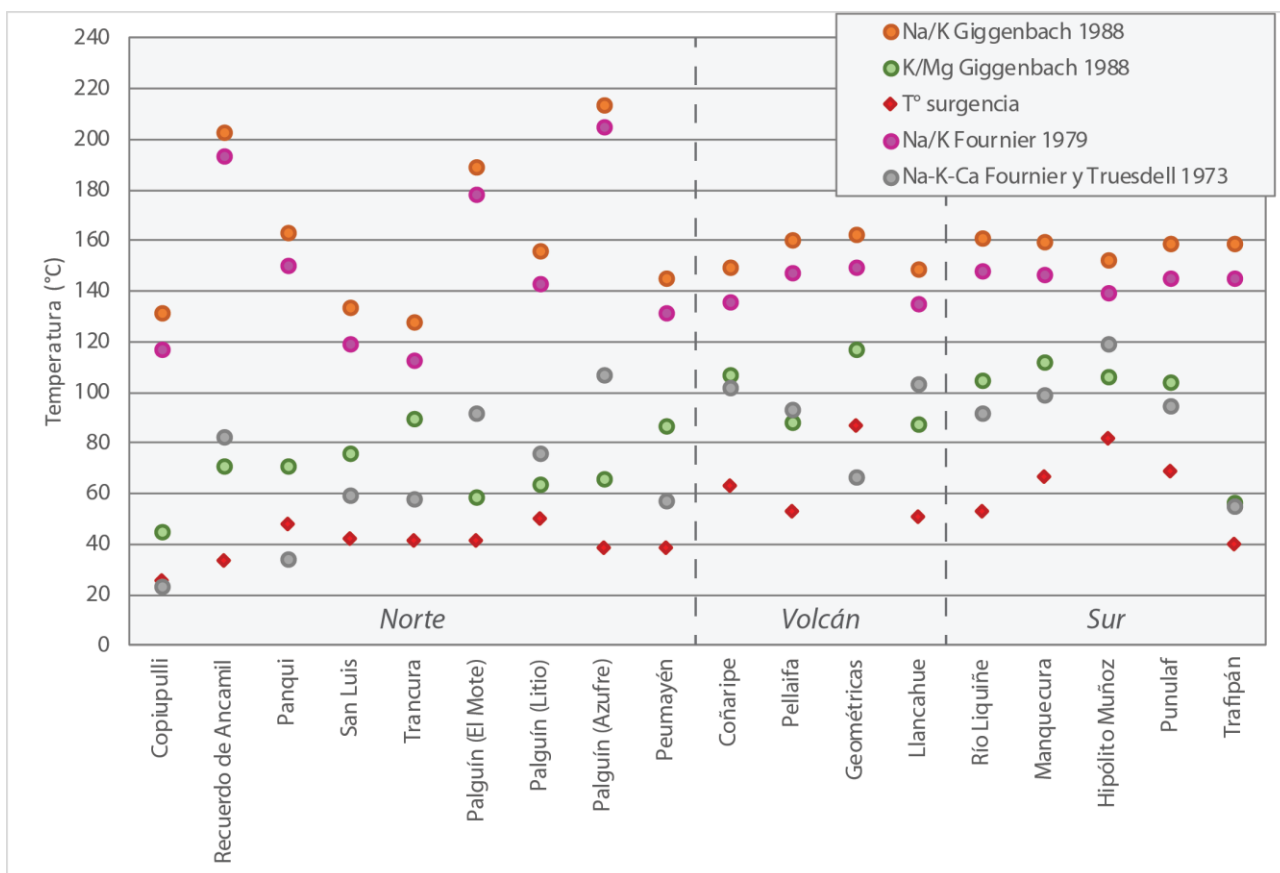


Figura 4-16: Temperaturas estimadas a partir de los geotermómetros de cationes.

En la Tabla 8 se detallan los resultados al aplicar los distintos geotermómetros de cationes a las áreas termales en estudio, los cuales se grafican en la Figura 4-16. Cabe notar que, dependiendo del geotermómetro utilizado, las diferencias en las temperaturas estimadas pueden ser de hasta un 300%, como es el caso de Palguín (Azufre) (Figura 4-16). La menor diferencia de temperaturas entre los geotermómetros es de 43% en el caso de Punulaf. Es importante notar que el geotermómetro Na-K-Ca de Fournier y Truesdell (1973) es el que entrega las menores temperaturas en la mayoría de las áreas termales, entregando incluso temperaturas de equilibrio menores a las medidas

en la surgencia, por lo que hay que considerar con cautela los datos. Las manifestaciones termales en las cuales la temperatura de surgencia es mayor a la estimada por el geotermómetro de Na-K-Ca son Copiapulli, Panqui y Geométricas, que corresponden a las manifestaciones termales con mayores concentraciones de Ca en sus aguas. En efecto, mayores contenidos de Ca disminuyen las temperaturas estimadas a partir del geotermómetro de Na-K-Ca.

Una razón por la cual las temperaturas estimadas por este geotermómetro se encuentran muy cercanas o por debajo de la temperatura de surgencia puede ser la adición de Ca mediante un proceso externo, como aportes de agua meteórica ricas en Ca, modificando las razones de Na-K-Ca de equilibrio.

4.6.1 Geotermometría multicomponente integrada

El enfoque más clásico y común para la estimación de temperaturas subsuperficie en sistemas geotermales es el uso de geotermómetros basados en la solubilidad de ciertas especies minerales, lo que constituye la geotermometría clásica. Esto es debido a que estos geotermómetros clásicos han sido aplicados con resultados satisfactorios en muchos campos geotermales y se pueden implementar fácilmente ya que se basan en ecuaciones sencillas. Sin embargo, estos geotermómetros pueden fallar debido a los supuestos que se consideran en su uso: Los geotermómetros de Na-K asumen equilibrio entre el fluido con albita y feldespato potásico, mientras que los de K-Mg asumen equilibrio entre clinocloro, muscovita y feldespato potásico (Fournier, 1979; Giggenbach, 1988). Las temperaturas obtenidas por estos geotermómetros pueden variar en función de los rangos composicionales que pueden presentar estas fases, así como la presencia de otros minerales que puede controlar las razones Na/K y K/Mg como lo son las esmectitas, especialmente en sistemas de baja temperatura (Spycher *et al.*, 2014). De igual forma, existen diversos procesos que pueden modificar el fluido y transformarlo en un fluido secundario, ocultando las signaturas geoquímicas del fluido parental (Ver 3.2.2).

Tabla 8: Temperaturas de equilibrio calculadas a partir de los geotermómetros basados cationes según diversos autores. Las temperaturas se encuentran en grados centígrados. ^: Áreas termales en torno al volcán Villarrica. *: Áreas termales en la zona sur.

Fuente termal	Na (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	pH	T (°C)	Na/K Fournier 1979	Na/K Giggenbach 1988	K/Mg Giggenbach 1988	Na-K-Ca Fournier y Truesdell 1973
Copiupilli	41,74	0,87	0,54	16,92	7,43	25,5	117	132	45	23
Recuerdo de Ancamil	57,40	3,89	0,98	7,64	7,84	34,0	194	203	71	83
Panqui	56,12	2,06	0,28	36,46	8,22	48,1	150	163	71	34
San Luis	57,18	1,25	0,06	4,11	9,60	42,7	119	134	77	60
Trancura	55,10	1,06	0,02	3,43	9,63	41,7	113	128	90	58
Palguín (El Mote)	49,36	2,75	1,39	2,81	8,74	42,0	179	189	59	92
Palguín (Litio)	68,12	2,23	0,61	4,80	9,02	50,0	143	156	64	76
Palguín (Azufre)	51,08	4,01	1,55	2,70	8,27	38,5	205	214	67	107
Peumayén	54,64	1,48	0,04	5,99	9,4	39,0	132	146	87	57
^Coñaripe	126,50	3,69	0,05	4,49	8,55	63,3	136	150	107	103
^Pellaifa	98,41	3,46	0,19	5,14	8,26	53,3	148	161	88	94
^Geométricas	162,20	5,92	0,07	50,91	8,28	86,9	150	163	117	67
^Llancahue	72,16	2,07	0,07	1,36	9,40	51,3	135	149	88	104
*Río Liquiñe	65,96	2,35	0,03	2,53	9,45	53,5	148	161	105	92
*Manquecura	74,14	2,57	0,02	2,26	9,58	66,8	147	160	112	99
*Hipólito Muñoz	83,18	2,56	0,03	1,08	9,30	82,2	139	153	107	120
*Punulaf	72,86	2,49	<0,003	2,60	9,63	68,9	146	159	104	95
*Trafipán	57,46	1,96	0,87	10,25	9,03	39,9	146	159	57	55

La geotermometría multicomponente integrada es un método en el cual se estima la temperatura de reservorio mediante modelos numéricos que computan la temperatura de equilibrio de una serie de minerales de reservorio para una composición de fluido dada. Este método presenta ventajas sobre la geotermometría clásica ya que se basa en análisis completos de fluidos, en vez de la solubilidad de algunos minerales o relaciones empíricas (Spycher *et al.*, 2014).

Para el uso del *software*, se requiere ingresar una serie de parámetros aparte de la composición química de las aguas termales. La mineralogía de equilibrio bajo la cual se realizan los cálculos anteriormente descritos se determinó tomando como base la mineralogía propuesta por Palmer *et al.* (2014), donde se seleccionó una mineralogía de aguas termales neutras de baja temperatura para roca silícea (S-LT-N) consistente en cuarzo, albita, calcedonia, microclina, muscovita, calcita, montmorillonita y laumontita, a la cual se le se agregó clinoptilolita y beidellita ya que estos minerales han sido reportados como minerales de alteración en un sistema geotermal fósil al norte del área de estudio (Vicencio, 2015). Esta *suite* de minerales está en gran concordancia con la descrita por Sanchez-Alfaro *et al.* (2016) para el sistema geotermal Tolhuaca. La fracción de gas fue estimada mediante optimización numérica utilizando iGeoT 1.0 y se asumió una fase gaseosa compuesta en un 99% por H₂O y 1% CO₂ (*e.g.* King *et al.*, 2016; Spycher *et al.*, 2016). A modo de corregir los procesos de dilución y de contrarrestar la mezcla con aguas meteóricas descrita por Held *et al.* (2017), se utilizaron factores de concentración *cfact* de 1,7 y 1,3 para la zona norte y sur respectivamente. Se utilizó la base de datos termodinámica SOLTHERM.H06 (Reed y Palandri, 2006).

En el capítulo 5 se discute la validez de los parámetros aquí asumidos y se realiza un análisis de sensibilidad en torno a ellos y del error asociado al fijar estos parámetros.

Los resultados obtenidos de la geotermometría multicomponente se detallan en la Tabla 7. El rango de temperatura o dispersión de la temperatura para cada manifestación termal corresponde al rango de temperaturas que presentan los distintos minerales seleccionados en la geotermometría multicomponente. En el caso de estudio, la dispersión de temperaturas varía entre 10° y 30°C.

La fracción de vapor (*stwf*) se estimó mediante optimización numérica como 0,001 para todas las manifestaciones termales, equivalente a 0,1% en peso, lo que posiblemente implica que las manifestaciones termales estudiadas probablemente no presentan una pérdida de fracción de vapor significativa.

Tabla 9: Parámetros utilizados para el software GeoT y temperatura obtenida. ^: Áreas termales en torno al volcán Villarrica. *: Áreas termales en la zona sur.

Área termal	Factor de concentración <i>cfact</i>	T a min. RMED °C	Dispersión (<i>spread</i>) °C
Copiupulli	1,7	94,8	28,4
Recuerdo de Ancamil	1,7	114,6	17,6
Panqui	1,7	110,3	20,9
San Luis	1,7	94,1	18,3
Trancura	1,7	84,6	11,4
Palguín (El Mote)	1,7	131,2	14,4
Palguín (Litio)	1,7	117,5	21,7
Palguín (Azufre)	1,7	135,8	27,3
Peumayén	1,7	106,5	11,5
^Coñaripe	1,7	151,9	24,0
^Pellaifa	1,7	127,8	22,9
^Geométricas	1,7	142,3	15,5
^Llancahue	1,7	144,1	28,4
*Río Liquiñe ^a	1,3	107,4	10,0
*Manquecura ^a	1,3	107,3	14,3
*Hipólito Muñoz ^a	1,3	126,7	14,4
*Punulaf ^a	1,3	109,7	28,2
*Trafipán ^a	1,3	101,8	27,8

^aPara estas áreas no se consideró la presencia de clinoptilolita ni beidellita.

Las temperaturas estimadas a partir de la geotermometría multicomponente entregan valores entre 84,6 y 151,9 °C para las manifestaciones termales estudiadas. Las mayores temperaturas corresponden a las manifestaciones termales que se encuentran próximas al volcán Villarrica (Geométricas, Palguín, Coñaripe, Pellaifa, Llancahue), mientras que en el resto de la zona promedian entre 85-110 °C. A rasgos generales, las temperaturas promedio para la zona norte y sur presentan rangos más acotados que las temperaturas estimadas mediante los geotermómetros de cationes. Es importante destacar que la dispersión de temperatura para las manifestaciones termales de la zona sur es

mayor que para la zona norte, esto posiblemente se debe que la mineralogía de alteración no es la ideal o que las aguas han sufrido mayores procesos de desequilibrio en su ascenso en esta zona.

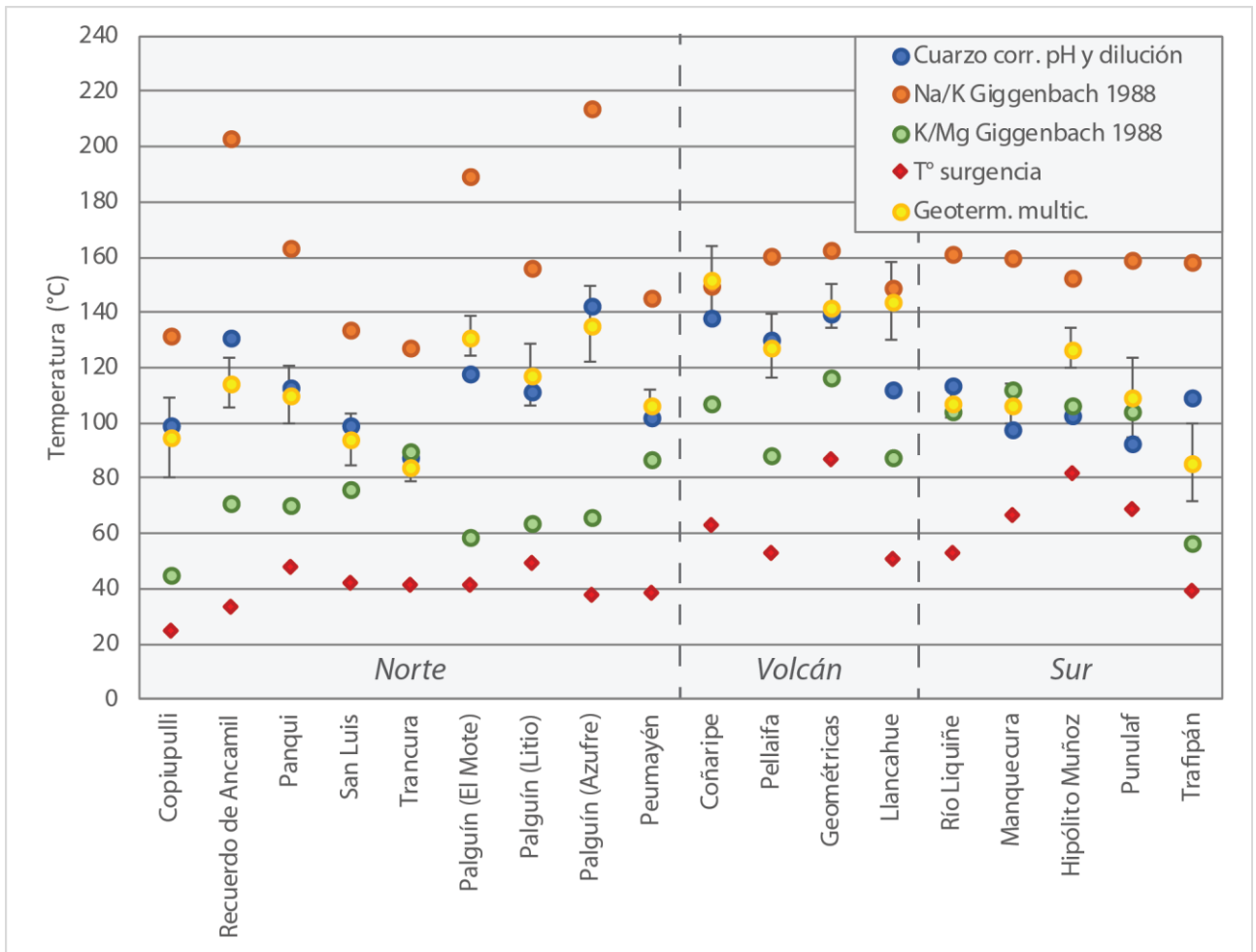


Figura 4-17: Temperaturas estimadas a partir de todos los métodos de geotermometría utilizados en este trabajo.

La Figura 4-17 muestra los resultados obtenidos por medio de las distintas técnicas de geotermometría empleadas en este trabajo. Existe una gran relación entre las temperaturas estimadas mediante la geotermometría multicomponente y las obtenidas por el geotermómetro de sílice al corregir la concentración mediante el factor de dilución y la corrección por pH. De igual forma, la geotermometría multicomponente no se correlaciona bien con las temperaturas estimadas mediante los geotermómetros de Na/K, siendo este último mayor. De igual forma, en gran parte de las áreas termales, las temperaturas estimadas mediante el geotermómetro de K/Mg se encuentran ampliamente por debajo de las estimadas mediante el *software GeoT*.

Al comparar las temperaturas obtenidas mediante *GeoT* con las razones B/Cl, que últimamente definen el dominio estructural en el que se encuentran las manifestaciones termales, se tiene que las aguas termales superficiales que presentan las mayores razones B/Cl y que pertenecen al dominio ATF, presentan temperaturas estimadas en profundidad que, en promedio, son 30°C mayores que las del dominio LOFS. Esto se encuentra en concordancia con los planteamientos de otros autores respecto a los recursos de alta entalpía que alojarían las manifestaciones termales vinculadas al ATF (Sánchez *et al.*, 2013; Tardani *et al.*, 2016; Wrage *et al.*, 2017).

5 DISCUSIONES

Las manifestaciones termales estudiadas en torno al volcán Villarrica tienen propiedades fisicoquímicas e hidrogeoquímicas que dependen de la ubicación en la que se encuentran, que determina la composición de las rocas y la cercanía a los sistemas de falla y a los centros volcánicos presentes.

Mediante el uso del análisis estadístico multivariable (análisis de componentes principales y análisis jerárquico) es posible identificar los principales procesos que ocurren en la zona de estudio y la influencia o preponderancia que tienen estos sobre las manifestaciones termales. Estos métodos son ampliamente utilizados en Ciencias de la Tierra e hidrogeoquímica a modo de comprender los procesos que ocurren en los sistemas naturales que se desean estudiar (e.g. Güler *et al.* 2002, Cloutier *et al.*, 2008). La validez o robustez de los resultados obtenidos por estos métodos depende ampliamente de la población considerada y de las relaciones naturales entre las variables a estudiar, lo que exige que el autor tenga ciertas nociones del comportamiento de estos sistemas y de estadística. Así, por ejemplo, si las variables no se estandarizan, se pueden obtener componentes principales que relacionan variables cuya interpretación estadística se opone al contexto geológico de la región, o dendogramas que no se condicionan con los procesos ocurrientes en las manifestaciones termales o su distribución geográfica. La transformación de los datos y su posterior estandarización maximiza la eficiencia de los métodos paramétricos y evita una clasificación incorrecta de los resultados al considerar pesos distintos para las variables con grandes magnitudes y, por lo tanto, grandes varianzas (Güler y Thyne, 2003).

Hay que tener en consideración que el análisis de componentes principales asume la linealidad de los datos empleados, lo que se ve reflejado en coeficientes cercanos a 1 para varios pares de elementos en la matriz de correlación de Pearson. Favorablemente, en Geología e Hidrogeología existe una gran cantidad de procesos que afectan la composición de las aguas de forma lineal (disolución de rocas, dilución, mixing, incorporación de gases magmáticos, etc.), por lo que este factor no es tan restringente en la aplicación de este método en hidrogeología.

Otra complicación al utilizar el análisis de componentes principales es el número de datos, o muestras de áreas termales en este caso, a considerar. Si bien no existe un criterio estricto acerca del número mínimo de datos a utilizar, la robustez de los resultados se ve reducida a medida que el número de muestras disminuye. Diversos autores y manuales de estadística sugieren un número

mínimo de 50 a 100 muestras o 5-10 muestras por variable a considerar en el análisis, lo que se encuentra ampliamente alejado de la cantidad de muestras disponibles para el análisis realizado en este trabajo (24). Sin embargo, este factor es difícil de corregir debido a que la población de datos no puede ser ampliada significativamente sin repetir áreas termales debido a la naturaleza puntual y no continua de las manifestaciones termales superficiales. Por lo anterior, el método puede producir componentes con atributos que difieren ampliamente entre sí al eliminar alguna muestra o variable del análisis, por lo que se debe tener extrema precaución al ejecutar el análisis e interpretar los procesos geológicos asociados.

Los componentes obtenidos mediante el análisis entregan componentes que pueden ser interpretados como procesos geológicos. El componente principal 1 (CP1), que agrupa las variables T° , SiO_2 , Na, Cl, SO_4 , B y Li, refleja una asociación típica de procesos de interacción agua-roca (*e.g.* Negri *et al.*, 2017). El CP2, que agrupa de forma positiva T° , pH y SiO_2 puede referirse a un segundo proceso encargado de incorporar sílice al sistema. El CP3, conformado únicamente por HCO_3 , es independiente de los procesos antes señalados y podría indicar una fuente profunda, como lo sería un gas con CO_2 . Esto viene apoyado en parte por la buena correlación del HCO_3 con As, B, Zr y otros elementos. Para constreñir el procesos vinculado al CP2 se requiere una mayor cantidad de información. Aumentar el tamaño de muestras analizadas permitiría aumentar el número de variables consideradas en el análisis de componentes principales, lo que podría dar ideas de la interpretación de este componente.

El uso del análisis jerárquico para dividir las muestras en grupos es un método efectivo para reconocer grupos o subgrupos de muestras que presentan características físicas y químicas similares. En particular para el análisis jerárquico en este estudio, los diferentes grupos tienen diferentes patrones espaciales en el área de estudio, lo que provee la discriminación espacial deseada al momento de estudiar facies hidrogeoquímicas (Güler *et al.*, 2002) y da validez a los resultados obtenidos.

En el caso de estudio, el análisis jerárquico permite diferenciar las aguas termales mediante la composición de las mismas en diversos grupos que, en este caso, se condicen con su posición espacial, separando las aguas cercanas al volcán Villarrica de las que afloran a través de unidades intrusivas en la zona sur y las que emergen a través de unidades volcanosedimentarias en la zona norte. Es importante destacar que la separación de las muestras vinculadas al volcán Villarrica, a

diferencia de las muestras que componen el G1, se hace a una gran distancia de unión, lo que da cuenta de la intensidad a la que actúan estos procesos o a la participación final que tienen estos sobre la química de las aguas. Así, las muestras de los subgrupos G1.1 y G1.2 se agrupa a una baja distancia, lo que implica que la litología no es un factor que controle la química de las aguas termales en gran medida, sino que existen procesos a escala que modifican la química a un orden mayor que la litología dominante. Sin embargo, existen inconsistencias en el modo en que una o más aguas son agrupadas en un conjunto que no les corresponde, lo que se puede interpretar como procesos puntuales a escala pequeña que alteran la composición química de las aguas termales de una zona, como puede ser una variación litológica puntual o una discontinuidad o falla que permite el flujo de los fluidos termales, o a procesos de diferenciación que dan origen a fluidos secundarios, como mezcla de aguas o dilución, posiblemente favorecidos por los procesos antes mencionados. Hay que considerar también que, para manifestaciones termales superficiales cercanas (<1 km de distancia), en las cuales se suponen condiciones subsuperficie similares, es natural que la geoquímica de las aguas termales sea similar, por lo que es de esperar que estas se agrupen en un mismo conjunto. Bajo el mismo argumento, es posible concluir que las distintas manifestaciones termales del área Palguín sufren procesos que son capaces de modificar la composición de las aguas a pequeña escala. Esto se deduce a partir de la posición de las aguas en el dendograma, lo que se refleja en variaciones fisicoquímicas importantes, como la concentración de aniones, el Eh, pH, entre otros. Lo anterior da cuenta de las diferencias a pequeña escala que se pueden producir, por ejemplo, por vías de circulación distintas, favorecidas por fallas o fracturas, que proveen un medio drásticamente diferente para la circulación de fluidos, lo que produce que existan manifestaciones termales con drásticas diferencias a sólo decenas de metros de distancia, como ocurre en Palguín. Como se ha planteado por diversos autores, el campo de estrés dominante en una zona influye en gran manera sobre la química resultante de las manifestaciones termales allí presentes (Sánchez *et al.*, 2013; Tardani *et al.*, 2016; Wrage *et al.*, 2017).

De acuerdo con Güler *et al.* (2002), el uso del análisis jerárquico en conjunción con otro método de representación gráfica de múltiples muestras a la vez, como los diagramas de elementos conservativos o Piper, ofrece una metodología con criterios robustos y objetivos para clasificar de forma eficiente un grupo de muestras de aguas en base a características físicas y químicas comunes. Así, por ejemplo, al ver el diagrama ternario Na-K-Mg, se puede apreciar que las muestras que caen en

el campo de aguas inmaduras corresponden exactamente a las muestras que conforman el grupo 2, que se encuentra relacionado con agua meteórica.

Las manifestaciones termales en torno al volcán Villarrica (Geométrica, Coñaripe, Pellaifa y Llancahue) presentan, en general, pH más básicos y valores mayores de total de sólidos disueltos, que se refleja en la alta concentración de elementos como Na, K, Ca, SO₄, Cl, B, Li, As, con respecto al resto de las manifestaciones termales. Las manifestaciones termales del grupo 2, cuya química se ve influenciada por el agua meteórica y el CP2 (Figura 4-1; Figura 4-2), es la que presenta la mayor dispersión en los diversos diagramas utilizados, revelando la pluralidad de composiciones que se pueden obtener mediante los diversos procesos secundarios mencionados anteriormente. Las aguas termales de los grupos 1.1 y 1.2 representan las aguas en equilibrio parcial de la zona sur y norte respectivamente. Si se consideran estas aguas como las representativas de su zona a modo de comparar la influencia litológica contrastante en ambas zonas, se puede apreciar que la química de las manifestaciones termales es similar, a excepción del Mg, y no existe una clara distinción en los diagramas de estos grupos de aguas. Sin embargo, factores como la influencia volcánica, o los procesos secundarios como dilución o CP2, tienen una mayor relevancia al determinar la geoquímica de las manifestaciones superficiales. Hay que tener en consideración que la mayoría de las manifestaciones termales de la zona norte, cuya litología predominante en superficie son rocas volcánicas y volcanoclásticas, presenta una gran cantidad de intrusivos miocenos aislados que, en la totalidad de los casos, se encuentran adyacente a los puntos donde existe surgencia de aguas termales (Figura 2-1). Por lo anterior, puede existir una influencia de tales intrusivos y del mecanismo de ascenso de las aguas con respecto a solo considerar la litología volcanosedimentaria.

Los procesos que ocurren y afectan a las manifestaciones termales en el área de estudio son comunes para todos los grupos previamente identificados. A través de diagramas binarios y el uso de elementos mayores, es posible identificar procesos como intercambio catiónico, interacción agua-roca, los que son comunes y frecuentes en manifestaciones termales en la Zona Volcánica Sur. De igual forma, es posible descartar una influencia de rocas con carbonatos y halita y establecer la meteorización de silicatos como el principal agente que controla la interacción agua-roca. Con respecto a los procesos identificados en el análisis de componentes principales, a partir de la Figura 4-2, es posible ver que estos actúan a diferentes intensidades en las manifestaciones termales. Los componentes principales 1 y 2 son los que representan la mayor varianza de la población, lo que

se ve reflejado en la Figura 4-2 (CP1 vs CP2), donde los distintos grupos de aguas termales tienen espacios bien definidos en el diagrama.

La ocurrencia de manifestaciones termales sulfatadas en torno a los sistemas volcánicos es común, sin embargo, la mayoría de estas corresponde a aguas calentadas por vapor, que presentan un característico pH ácido (1-3). Sin embargo, en el sector de estudio, los pH de las aguas termales son neutros a levemente alcalino (7,4-9,6), lo que constituye una situación excepcional. Las manifestaciones termales cercanas al volcán Villarrica presentan razones de B/Cl mayores al resto de las aguas termales, cuyo origen puede interpretarse como vapores magmáticos de sistemas ígneos jóvenes con altas razones de B/Cl, que se originan de la presencia de HCl y H₃BO₃ en dichos vapores (Giggenbach, 1988). Estos condensados de origen volcánico, que son ricos en sulfato, pueden reaccionar con la roca caja del sistema generando una mineralogía secundaria de equilibrio, la cual puede actuar como un buffer que regula las concentraciones de, por ejemplo, sulfato, a medida que ingresa agua meteórica fresca al sistema. Lo anterior va en concordancia con los valores isotópicos de ³⁴S y ¹⁸O en sulfato medidos por Held *et al.* (2017) para las manifestaciones termales en el área de estudio, los cuales se encuentran en el límite del campo de sulfato derivado de la oxidación de especies inorgánicas sulfuradas y del límite del campo de sulfatos del suelo, definidos por Cook y Herczeg (2012). Así, la presencia de piritita o anhidrita como buffers para regular la concentración de sulfato es una manera viable de explicar las altas concentraciones de este en las aguas termales de la zona. Sin embargo, se debe tener en consideración que los isótopos de ³⁴S y ¹⁸O en sulfato para aguas termales presentan bajas tasas de equilibrio en agua para sistemas geotermales de mediana o baja entalpía (<150°C) y aguas básicas (Boschetti, 2013). A esto se suma el hecho de que puede existir alteración en la composición isotópica del sistema geotermal si existe una mezcla con aguas oxigenadas cercanas a la superficie y la oxidación de sulfuro en otras especies como S⁰, SO₂ y SO₄ (Cook y Herczeg, 2012). Por lo anterior, se requieren métodos alternativos que permitan confirmar esta teoría. De esta forma, se pueden obtener manifestaciones termales sulfatadas y con bajos contenidos de cloruro, pero con pH alcalinos, que han tenido reacción con roca suficiente para estabilizar el pH, pero no para generar aguas maduras cloruradas (Smith *et al.*, 2010; Sánchez *et al.*, 2013).

Una evidencia de un *mixing* entre un componente magmático y un componente de agua meteórica fresca no se ve reflejado en el diagrama de δ¹⁸O y δD, en el cual las manifestaciones termales caen

cercanas a la GMWL y LMWL. Esto puede deberse a que pequeñas contribuciones de vapores magmáticos (<10%) pueden desplazar los puntos de las manifestaciones termales de manera imperceptible con respecto a las rectas de agua meteórica. A su vez, si el vapor magmático presenta altos contenidos de gases volcánicos (HCl, H₃BO₃, H₂S, entre otros) respecto de vapor de agua, la modificación de la composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ y δD será baja en relación a la cantidad másica aportada por el sistema.

Para complementar y mejorar los resultados respecto a los elementos traza es necesario disponer de análisis de roca con traza completa, a modo de realizar comparaciones utilizando las razones típicas en rocas volcanosedimentarias (zona norte) y graníticas (zona sur) y modelamientos de interacción agua-roca como los realizados por Kaasalainen *et al.* (2015) para las manifestaciones termales en Islandia.

Con respecto a los resultados obtenidos por los geotermómetros clásicos, se aprecian grandes diferencias entre las temperaturas estimadas por los geotermómetros de sílice respecto de los de cationes. Para obtener resultados más certeros acerca de la cantidad de sílice presente en la muestra, se realizó una corrección por pH, que puede modificar las temperaturas estimadas por los geotermómetros de sílice en hasta un 77%, en el caso del área termal Punulaf.

Además de la corrección por pH se realizó el ajuste de la concentración de sílice por la presencia de agua joven diluyente, la cual ha sido estimada en hasta un 50% (Held *et al.*, 2017). Sumado a esto, puede haber pérdidas de sílice por precipitación, debido a que los índices de saturación son positivos para diversas especies de la sílice en las manifestaciones termales. Por lo anterior, se consideraron factores de dilución de 1,7 y 1,3 para las zonas norte y sur respectivamente a modo de compensar la pérdida de concentración de sílice por los procesos antes mencionados, amplificando la concentración de sílice por los factores antes mencionados. Las temperaturas estimadas aumentan entre 10-20°C con respecto a aquellos sin concentrar la sílice, pero representarían temperatura de equilibrio más probables.

Los geotermómetros de cationes, al basarse en razones, no se ven afectados de la misma forma que los de sílice, por lo que responden mejor ante eventos de dilución. En el caso del geotermómetro de Na-K, las temperaturas estimadas presentan pequeñas fluctuaciones para las manifestaciones termales en la zona sur y en torno al volcán Villarrica. Por otro lado, en la zona norte, existen grandes diferencias en las temperaturas estimadas lo que se puede deber a la influencia de procesos

secundarios, como lo sugiere la clasificación del dendograma (Figura 4-1), por lo que los valores entregados por los geotermómetros para estas aguas deben ser tratados e interpretados con cuidado. A pesar de la gran similitud entre las temperaturas obtenidas mediante el geotermómetro de Na-K para la zona sur y del volcán, hay que tener en consideración que estos funcionan mejor para aguas cloruradas con temperaturas estimadas sobre 180°C (Arnórsson *et al.*, 1983), criterios que no se cumplen en las aguas de estudio.

Por otra parte, las temperaturas obtenidas mediante el geotermómetro de K-Mg presentan altas fluctuaciones en las manifestaciones termales de la zona sur, pese a la cercanía de estas entre sí. Por lo anterior, estas temperaturas podrían no ser representativas de las condiciones en profundidad y representarían un último estadio de equilibrio previo al ascenso de los fluidos, aunque no se puede descartar la existencia de otra fase mineral encargada de controlar la concentración de K y Mg, como podrían ser esmectitas o cloritas, que pueden incorporar Mg en su estructura, modificando las razones K/Mg (Arnórsson, 2000), y que han sido reportadas en sistemas geotermales similares en el norte de la zona de estudio (Sanchez-Alfaro *et al.*, 2016; Vicencio, 2015; Fuentes *et al.*, 2004). La primera idea se puede extender para las manifestaciones termales ubicadas al norte del volcán debido a que, a diferencia de las temperaturas obtenidas con el geotermómetro de Na-K, las variaciones de temperatura estimadas a partir del geotermómetro de K-Mg son menores. En esta zona, la zona norte, las temperaturas estimadas mediante geotermometría de K-Mg pueden representar las temperaturas de acuíferos colgados alojados en las rocas volcanosedimentarias, donde los fluidos son reservados antes de ascender a la superficie.

La gran diferencia entre las temperaturas estimadas mediante K-Mg y Na-K pueden deberse al lento reequilibrio de este último geotermómetro ante condiciones diferentes o a que las concentraciones de Na y K se encuentran controladas por otra fase mineral distinta a los feldespatos, lo que podría sobreestimar las temperaturas en profundidad. Por otro lado, la concentración de Mg puede verse modificada, ya sea por precipitación dentro de la estructura de clorita o esmectita, aumentando la razón K/Mg, o por disolución de minerales primarios de rocas ígneas durante el ascenso y enfriamiento conductivo de las aguas (sin pérdida de vapor), disminuyendo la razón (Arnórsson, 2000)

Al complementar los geotermómetros de cationes en el diagrama ternario Na-K-Mg propuesto por Giggenbach (1988), se tiene que las manifestaciones termales que se encuentran en equilibrio parcial coinciden en gran medida con las fuentes termales que presentan Eh reductores y que se encuentran en el campo de *upflow* en el diagrama ternario Rb-Cs-Li de Giggenbach (1991), por lo que la temperatura obtenida mediante estos geotermómetros puede ser representativa de las condiciones en profundidad. La temperatura estimada en profundidad de esta zona es 140-160°C. Para el sector en torno e inmediatamente al sur del volcán Villarrica, conformado por las áreas termales Coñaripe, Geométricas, Pellaifa y Llancahue, las temperaturas estimadas por los geotermómetros también se encuentran en el rango de 140-160°C. Las manifestaciones termales estudiadas que se encuentran al norte del volcán Villarrica entregan rangos de temperatura entre 115°-135°C para las aguas en equilibrio parcial, aunque existe gran variación en las estimaciones en áreas termales con aguas inmaduras, que entregan valores que superan los 200°C. Dicha diferencia entre los valores obtenidos por los geotermómetros de cationes se debe principalmente a que los supuestos bajo los cuales funcionan de mejor forma los geotermómetros no se cumplen en su totalidad o al hecho de que la química que se encontraba en equilibrio con las rocas del sistema geotermal ha sido modificada por algún proceso posterior, entregando temperaturas discordantes entre los geotermómetros utilizados.

Cabe considerar que, incluso bajo condiciones de laboratorio, donde se suprimen las variables que puedan alterar la composición del agua a medida que asciende, como dilución, mezcla o evaporación, los distintos geotermómetros pueden entregar temperaturas que varían en más de 100°C para una misma fuente termal para el área de estudio (Nitschke *et al.*, 2017). Los mismos autores proponen que una aproximación mediante el análisis mineral multicomponente entrega rangos más acotados para las temperaturas estimadas, pero estas son menores a las temperaturas bajo las cuales se realizaron los experimentos e incluso, al aplicarlo en manifestaciones termales, las temperaturas calculadas pueden llegar a ser menores que la temperatura de surgencia.

Al contrastar los resultados de la geotermometría multicomponente (*GeoT*; Spycher *et al.*, 2014) con los obtenidos mediante la geotermometría clásica es posible apreciar que existen grandes diferencias entre las temperaturas estimadas por ambos métodos. En la zona sur, se confirma lo mencionado anteriormente respecto del geotermómetro de Na/K, el cual tiende a entregar temperaturas

hasta 100% mayores que las estimadas mediante geotermometría de sílice, K/Mg y geotermometría multicomponente, que varían en torno a rangos de temperaturas más restringidos, entre 90-110°C.

En la zona en torno al volcán Villarrica sucede de manera contraria, donde el geotermómetro de K/Mg se aleja considerablemente de las temperaturas estimadas mediante Na/K, sílice y geotermometría multicomponente, las cuales se agrupan en torno a los 130-150°C.

Por otro lado, en la zona norte, la geotermometría multicomponente nuevamente se encuentra en gran relación con el geotermómetro de sílice, mientras que los geotermómetros de cationes producen resultados anómalamente altos y bajos para Na/K y K/Mg respectivamente, que pueden tener variaciones superiores al 300% entre sí.

Las temperaturas estimadas mediante GeoT proveen un grado de certidumbre mayor que aquellas estimadas mediante las herramientas clásicas, las cuales señalan que las mayores temperaturas se encuentran en la zona sur, en las manifestaciones termales que surgen a través de rocas intrusivas. Las temperaturas obtenidas mediante GeoT señalan que estas son mayores para las manifestaciones termales con altas razones B/Cl y pertenecientes al dominio ATF, lo que es consistente con los planteamientos de autores previos (Sánchez *et al.*, 2013; Tardani *et al.*, 2016; Wrage *et al.*, 2017).

Con respecto a la mineralogía de equilibrio utilizada para realizar los cálculos de geotermometría multicomponente, a pesar de que se encuentra basada en la mineralogía propuesta por Palmer *et al.* (2014) para este tipo de sistemas, no necesariamente es representativa de la mineralogía local de los sistemas geotermales. A modo de obtener una mineralogía de equilibrio es necesario el levantamiento de información de mineralogía de alteración en torno a las manifestaciones termales de la zona, o el estudio, en caso de haber, de sondajes, a modo de constreñir los distintos minerales que pueden estar controlando la solubilidad de las especies disueltas en los fluidos termales.

La fracción gaseosa es ínfima para las manifestaciones termales estudiadas cuando esta es estimada mediante optimización numérica, lo que va de la mano con que las manifestaciones termales no presentan una cantidad apreciable de vapor en su fuente de origen ni presentan temperaturas cercanas a la temperatura de ebullición. Si la temperatura de las manifestaciones termales fuera cerca a la de ebullición (> 90-95°C), la pérdida de fracción de vapor sería considerable, pero en el área de estudio las temperaturas de surgencia de las manifestaciones termales varían entre 40 y 80 °C.

Por otro lado, el factor de concentración utilizado está acorde a los porcentajes de dilución estimados por Held *et al.* (2017).

Análisis sensibilidad GeoT

El *software GeoT* (Spycher *et al.*, 2014) es una herramienta potente al momento de determinar condiciones de reservorio utilizando la composición de manifestaciones termales superficiales. Esto es debido a que se basa en la geoquímica completa de los fluidos, además de otros parámetros que es posible introducir como variables, y no en concentración o razón entre dos especies, por lo que es más representativo de las condiciones del fluido estudiado en el sentido de que se cuenta con más herramientas para reconstruirlo en profundidad. Lo anterior, sin embargo, es un arma de doble filo que presenta aspectos tanto positivos como negativos. Por un lado, como se mencionó anteriormente, trabajar con la química completa de un agua termal es una aproximación más robusta que el uso de la geotermometría clásica debido a que esta última depende de razones o concentraciones de elementos específicos y que asume que estos se encuentran en equilibrio con ciertas fases minerales propias de cada geotermómetro. No obstante, el hecho que el *software* dependa de un mayor número de *inputs* tiene el potencial de generar incertidumbre cuando los valores de estas variables no se encuentran bien acotadas o precisadas. Así, la incertidumbre de los parámetros necesarios para reconstruir el fluido en profundidad, como son la incorporación de fracción de gas o el factor de dilución de la muestra superficial, puede complicar la estimación de la temperatura en profundidad.

Otro factor a considerar, que es de extrema relevancia, es la mineralogía de equilibrio que se supone, la cual puede afectar la temperatura estimada en el sentido que esta última depende de los índices de saturación de la mineralogía escogida.

A modo de comprender la influencia de las distintas variables que permite modificar el *software* y cómo varían la temperatura estimada en función de estos, se realizó un análisis de sensibilidad considerando el agua termal de Hipólito Muñoz, que, de acuerdo al balance iónico, presentaría un bajo error analítico.

Mineralogía Inicial

La mineralogía que selecciona el usuario es de vital importancia ya que radica directamente en la obtención de la temperatura de equilibrio, que se estima en base a los índices de saturación de estos.

Para probar la influencia de la mineralogía de equilibrio se seleccionaron cuatro asociaciones mineralógicas ficticias a modo de ilustrar las diferencias obtenidas, cuyo detalle se encuentra en la Tabla 10.

Tabla 10: Asociaciones de mineralogía utilizadas en el análisis de sensibilidad.

ID	Mineralogía
M1	Cuarzo + calcedonia + albita + microclina + laumontita + muscovita + montmorillonita + calcita
M2	Calcita + muscovita + pirita + pumpellyta + sepiolita + wollastonita
M3	Stilbita + montmorillonita + beidellita + analcita + clinoptilolita + heulandita + illita + kaolinita + paragonita + sepiolita
M4	Cuarzo + calcedonia + albita + microclina + kaolinita + montmorillonita + greenalita + hematita + clinocloro + epidota (clinozoisita)

El caso 1, M1, corresponde a la mineralogía utilizada previamente, cuyo origen fue detallado en la sección anterior. El caso 2, M2, corresponde a una mineralogía ficticia a modo de testear la sensibilidad del parámetro basada en la mineralogía de alteración clásica para un sistema de alta temperatura hospedado en roca toleítica (Palmer *et al.*, 2014). El caso 3, M3, corresponde a una mineralogía de alteración consistente principalmente en arcillas y zeolitas presentes en la base de datos, grupos minerales que se han reportado como presentes en alteración de sistemas geotermales en la ZVS y los Andes (Sánchez-Alfaro *et al.*, 2016; Fuentes *et al.*, 2004). El último caso, M4, reúne los minerales de alteración descritos por Villalón (2015) para rocas volcanosedimentarias ubicadas en la zona norte del área de estudio.

La variación de la mineralogía implica añadir a los datos las concentraciones de Fe^{2+} y HS^- , las cuales son requeridas para computar los índices de saturación de diversos minerales ingresados, lo que ya induce un nuevo problema en la estimación.

En la Figura 5-1 se muestra las temperaturas obtenidas para las distintas mineralogías de equilibrio ingresadas. Se puede apreciar que para el caso de M2 y M3, cuya mineralogía está distante de M1,

la temperatura estimada es superior hasta en 50°C con respecto de la calculada para M1. De igual forma, en la parte derecha de la Figura 5-1, se puede apreciar que la convergencia de los parámetros estadísticos, que refleja en parte la calidad del *clustering* de minerales y la robustez de la temperatura estimada, es mala, donde los parámetros no convergen a una misma temperatura y varias funciones tienen más de un mínimo local. Si bien la mineralogía de M4 entrega temperaturas (cuando RMED es mínimo) similares, el clustering de minerales no es bueno, denotado por los altos valores mínimos de la media y desviación estándar de RMED (Figura 5-1). La similitud en la temperatura estimada se debe principalmente a que *software* elimina los minerales cuya $T_{IS=0}$ se aleja demasiado de la del resto de los minerales. En el caso ideal, la minimización de RMED va acompañada de la minimización de los otros parámetros estadísticos, indicando que existe una buena congruencia entre los minerales escogidos en el sentido de que cuando T_{RMED} es mínima, la desviación estándar también lo es, indicando que los índices de saturación de los minerales seleccionados también son mínimos cercanos a T_{RMED} , como ocurre en el caso M1 (Figura 5-1). Por lo anterior, y debido a la buena congruencia de los índices de saturación de los minerales presentes en las asociaciones M1 y M4, es posible concluir que la mineralogía de equilibrio es una combinación de la mineralogía M1 y M4, compuesta principalmente por cuarzo, albita, calcedonia, microclina, montmorillonita, calcita y kaolinita.

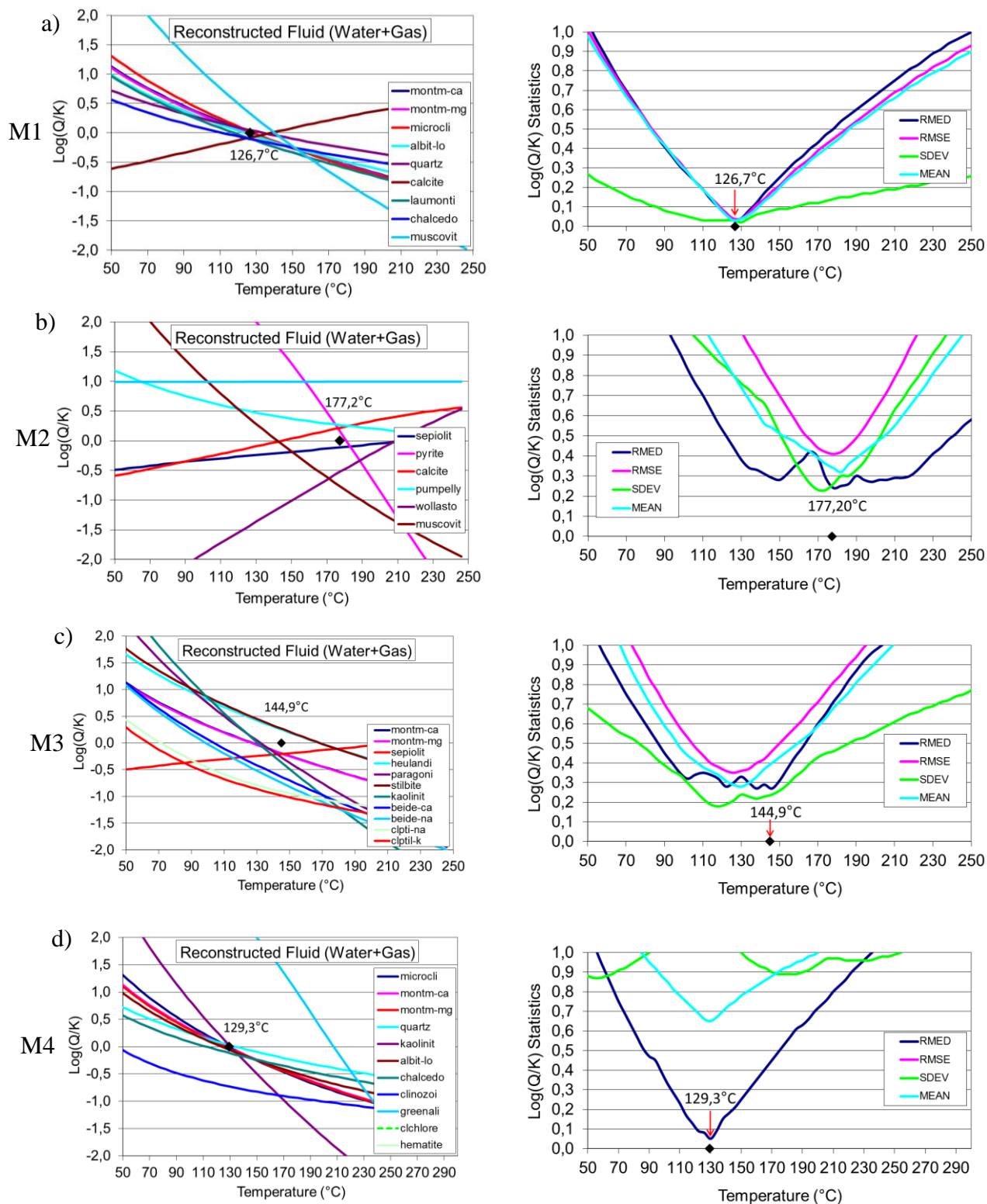


Figura 5-1: Escenarios al considerar distinta mineralogía de equilibrio para el agua termal de Hipólito Muñoz para el uso de la geotermometría multicomponente. Los casos a, b, c y d corresponden a aquellos al considerar la mineralogía M1, M2, M3 y M4 respectivamente.

Pérdida de vapor

Este factor representa la fracción de vapor en peso en la descarga y se utiliza para poder incorporar los gases de vuelta al fluido a modo de recrear el fluido en profundidad. Si se realiza una campaña de terreno para tomar muestras de fluido y no se consideran los gases (en caso de haber) se puede estar omitiendo un factor importante que modifica la composición final del fluido. Este factor adquiere mayor importancia a medida que mayor es la temperatura de descarga superficial.

A modo de probar la sensibilidad de este parámetro se consideraron 4 casos distintos, en los cuales se varió la fracción de vapor perdida y la composición de este mismo (Figura 5-2).

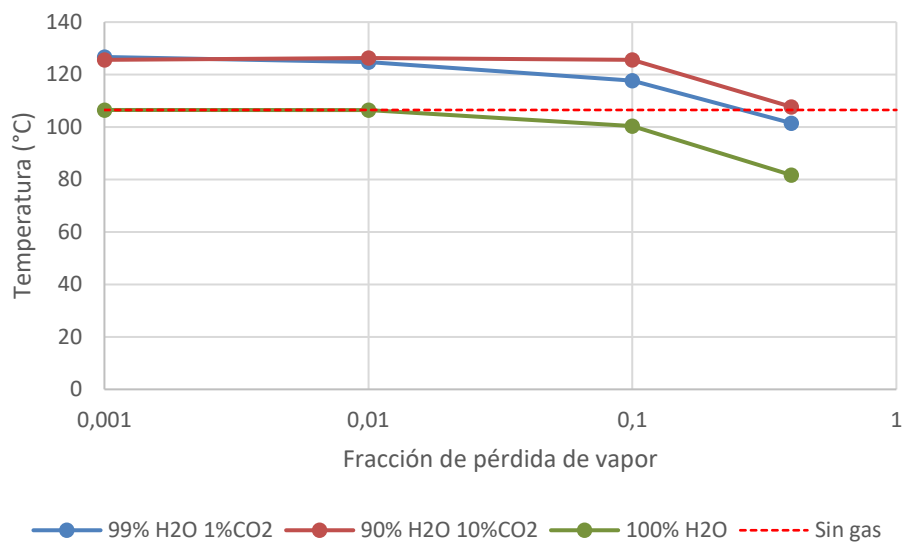


Figura 5-2: Temperaturas estimadas a partir de modificaciones en la cantidad de vapor perdido y la composición de este vapor.

Es importante notar que existe una diferencia de temperatura notable al considerar distintas composiciones de la fase gaseosa. Así, asumir que una fuente termal no presenta pérdida gaseosa (línea roja punteada) puede generar diferencias de hasta 25°C al considerar una fase gaseosa con al menos 1% de CO₂, aunque la fracción de vapor perdida sea baja (0,1%) (Figura 5-2). Esta diferencia en asumir la presencia de CO₂ en la fracción de vapor perdida se mantiene a medida que aumenta el porcentaje de vapor perdido. Así, entre un 0,1% y 40% de peso perdido como fracción de vapor, se mantiene la diferencia de 25°C entre las temperaturas estimadas al considerar un vapor con CO₂ con respecto a uno sin CO₂.

Por otro lado, el determinar con exactitud la fracción de vapor perdida no es muy relevante si esta se encuentra bajo 10%, lo que se refleja en una diferencia de menos de 10°C para los distintos casos testeados, si no que adquiere mayor relevancia la composición de la fase gaseosa.

A medida que aumenta la fracción de vapor perdido, disminuyen las temperaturas estimadas. Esto sucede debido a que un gran porcentaje de la fracción de vapor está compuesta por H₂O, por lo que la pérdida de este se asocia a un evento de evaporación, en donde el *software* corrige agregando una dilución a la muestra.

Factor de concentración

Este parámetro permite corregir las concentraciones, ya sea aumentarlas o disminuirlas, a modo de corregir procesos como dilución o evaporación. En *GeoT*, este parámetro se denomina *cfact*. La dificultad del uso de este parámetro radica en que estos procesos anteriormente mencionados deben ser cuantificados. Para testear la sensibilidad de este parámetro, se eligieron seis valores a considerar, para luego efectuar el análisis de la temperatura. En la Figura 5-3 se presenta la variación de la temperatura al variar el factor de concentración para el agua del área termal Hipólito Muñoz.

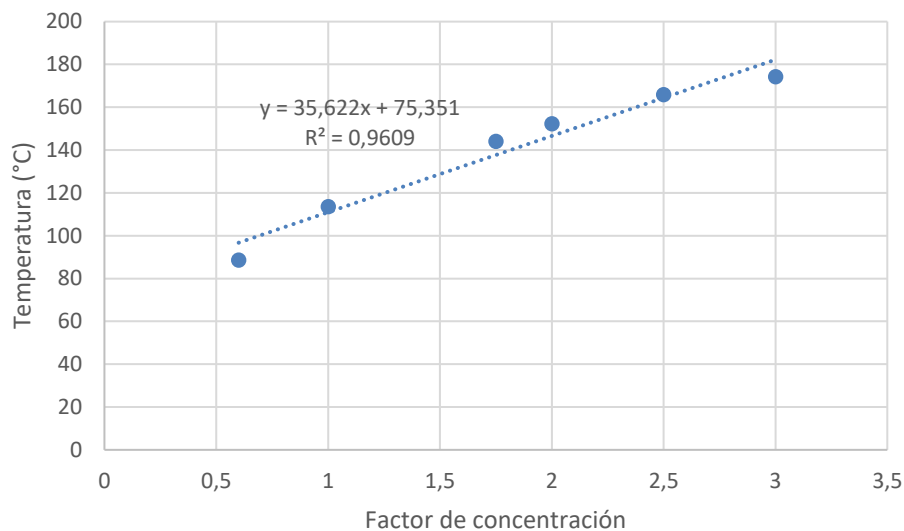


Figura 5-3: Análisis de sensibilidad en torno al factor de concentración

Como es natural, a mayor factor de concentración, mayores son las temperaturas obtenidas por la geotermometría multicomponente. Si bien no es una relación lineal perfecta, si tiene una tendencia lineal positiva. Esto es debido a que cuando aumenta o disminuye la concentración, el índice de

saturación de los minerales seleccionados por la geotermometría multicomponente pueden variar, generando variaciones en la mineralogía de equilibrio seleccionada por el programa. Es importante considerar que, si se desconoce la certeza de este parámetro, un error de 0,5 puntos en la determinación del factor de concentración generará una variación en la temperatura cercana a 20°C. Esto es debido a que la dilución, o mezcla de fluidos, produce un *shift* en la posición en que los minerales se encuentran en equilibrio (el IS =0 se alcanza a menor temperatura), de modo que la temperatura obtenida será menor a la esperada.

En el caso de la dilución, esta se puede estimar mediante el uso de diferentes herramientas isotópicas modelando un proceso de mezcla de dos aguas diferentes, aunque la factibilidad de dicho proceso no siempre se da.

Como se mencionó anteriormente, la cuantificación de dilución y/o evaporación es una tarea complicada de realizar, puesto que se requiere de técnicas diferentes, las cuales a veces no es posible aplicar. Comprender la hidrodinámica del sistema permite tener nociones de la ocurrencia de estos procesos, sin embargo, el asumir o fijar el factor de concentración sin un respaldo puede llevar a resultados erróneos.

Además de las variables consideradas dentro del análisis de sensibilidad existe un mayor número de variables que puede ser modificada, dando lugar a grandes incertezas en la temperatura estimada a medida que más se desconocen estas variables. El uso del *software GeoT* pierde robustez si la cantidad de datos es limitada, lo que puede traer complicaciones a la hora de interpretar los resultados.

A pesar de la falta de datos para cuantificar exitosamente los parámetros antes mencionados y que son utilizados por el *software* para el cálculo de temperaturas, los resultados obtenidos presentan buena correlación con la geotermometría de sílice en las distintas modificaciones realizadas en este trabajo. La mineralogía que produce los mejores resultados de estimación de temperaturas (de acuerdo con los parámetros estadísticos asociados a esta estimación) está de acorde a lo mencionado en la literatura para zonas aledañas, sin embargo, es necesario la confirmación de esta asociación mediante el estudio de alteración en terreno a modo de constreñir de mejor manera la mineralogía y así, la temperatura de equilibrio en profundidad.

6 CONCLUSIONES

Las manifestaciones termales en la zona de Pucón-Liquiñe fueron analizadas con el objetivo de comprender la influencia litológica y fiabilidad de los geotermómetros aplicados a las distintas áreas, que se caracterizan por tener contextos geológicos contrastantes, ya sea en cuanto a la litología de la roca hospedante o a los sistemas de falla y regímenes de tensión que existen en estos.

Los métodos de análisis estadísticos empleados proveen valiosa información acerca de los procesos hidrogeoquímicos que afectan a las aguas termales del área de estudio. El uso de estos métodos en combinación con las otras técnicas utilizadas provee una manera eficiente de analizar los datos, sobre todo si se trabaja con una población más grande de datos.

El análisis jerárquico divide a las muestras en 4 grupos principales. El grupo 1.1 se caracteriza por manifestaciones termales ubicadas sobre el batolito Norpatagónico, donde se distingue un subgrupo conformado por aquellas ubicadas inmediatamente aledañas al SFLO. El grupo 1.2 corresponde a manifestaciones termales ubicadas en los valles WNW al norte de la zona de estudio donde el predominio litológico es de rocas volcánicas y volcanoclásticas. El grupo 2 presenta una asociación más estrecha con agua meteórica y presenta manifestaciones termales que no se ubican en una zona geográfica reducida, sino se encuentran esparcidas en distintos puntos del área de estudio. Y el grupo 3 corresponde a manifestaciones termales que se encuentran cercanas al volcán Villarrica. La jerarquía de los grupos generados nos señala que la influencia volcánica ejerce un control fundamental sobre la geoquímica de las aguas termales, donde el efecto de la litología, representado por los subgrupos del grupo 1, presenta un rol secundario.

El análisis de componentes principales indica que existen tres grandes procesos que gobiernan la composición química de las aguas termales: un proceso que da cuenta de la salinidad de las aguas, probablemente interacción agua-roca, un segundo proceso que aporta sílice al sistema, vinculado con las variables T° y pH y un aporte de HCO_3 profundo, posiblemente representado por una fase gaseosa rica en CO_2 . Es recomendable aumentar el número de muestras para efectuar este análisis considerando más variables a modo de constreñir de mejor manera de los procesos identificados.

Los resultados obtenidos al utilizar estos métodos estadísticos en este trabajo son promisorios y sugieren que la combinación de este tipo de técnicas con las comúnmente utilizadas en geotermia puede entregar resultados satisfactorios en la caracterización de sistemas geotermales en la ZVS.

Mediante los diagramas de clasificación comúnmente utilizados en geotermia es posible confirmar los dominios planteado por Sánchez *et al.* (2013). La clasificación de las aguas se rige principalmente por estos dominios y la litología de la roca hospedante pasa a ser un factor de segundo orden; los diferentes diagramas de clasificación utilizados no permiten distinguir diferencias claras entre las manifestaciones termales hospedadas en litologías volcanosedimentarias de aquellas hospedadas en rocas graníticas.

La geotermometría ‘clásica’ entrega temperaturas que pueden presentar hasta un 300% de variación dependiendo del área termal considerada, en ningún caso dando temperaturas consistentes entre los distintos geotermómetros utilizados. La existencia de fases minerales que controlen las concentraciones de Na, K y Mg diferente a las utilizadas en los geotermómetros, sumado a la influencia de procesos secundarios puede generar que los geotermómetros de cationes entreguen resultados discordantes entre sí. En el caso de la geotermometría de sílice, su uso sin considerar los efectos del pH en la especiación de ácido silícico y la dilución a la que pueden estar sometidas las manifestaciones termales puede entregar temperaturas que no representan el sistema termal.

La geotermometría multicomponente es un método más robusto para estimar las temperaturas en profundidad ya que se basa en la composición completa de las aguas y no en la concentración de una o dos especies. Al utilizar esta herramienta mediante el *software* GeoT es posible estimar temperaturas que poseen rangos más bien acotados y cuyos valores son consistentes con los obtenidos por la geotermometría de sílice al estar esta corregida por efectos del pH y dilución. Tales temperaturas son consideradas como las de mayor fiabilidad para las manifestaciones termales estudiadas debido a que la mineralogía ingresada, compuesta principalmente por cuarzo, albita, calcedonia, microclina, montmorillonita, calcita y kaolinita, entrega un rango de temperaturas bajo, lo que favorece los resultados. Las manifestaciones termales en torno al volcán Villarrica y las asociadas al ATF, representadas por altas razones B/Cl, presentan las mayores temperaturas de equilibrio estimadas, a las que le siguen las manifestaciones termales de la zona sur, y finalmente, las menores temperaturas en profundidad se encuentran en las aguas termales de la zona norte.

El uso de *software* GeoT para computar las temperaturas de reservorio es una herramienta poderosa y fiable de utilizar cuando se cuenta con suficiente información para poder reproducir el fluido en profundidad de manera satisfactoria. De no ser posible contar con tal información, los resultados obtenidos pueden variar hasta en un 50% o incluso más en base a cómo se asuman estos parámetros.

Sin embargo, estos pueden ser optimizados a través de diferentes herramientas que incorpora el *software* en una versión distinta, que incorpora el ambiente de trabajo de simulación-optimización de iTOUGH2, pero requiere un conocimiento considerable por parte del autor, tanto de estadística como de la zona de estudio, a modo de interpretar y poder discernir la validez de los resultados de estas optimizaciones computacionales.

Los resultados obtenidos de la geotermometría multicomponente no pretenden reemplazar o tomar mayor validez a los de la geotermometría clásica, sin embargo, la última pierde representatividad cuando se presume que los fluidos han sido afectados por procesos como dilución o *boiling*, o que las concentraciones de los cationes mayores no son controladas por feldespatos y fases magnesianas como illita o clorita, que son supuestos que utilizan los geotermómetros clásicos (*e.g.* Fournier 1977; Giggenbach, 1988). Tal como lo señalan Spycher *et al.* (2016), este método no debe aplicarse ciegamente o asumiendo sus resultados como válidos de manera inmediata, sino que debe ser utilizado con cautela y en conjunción con la geotermometría clásica a modo de obtener una temperatura de reservorio de una forma más robusta que como anteriormente era posible, lo que permite reducir incertezas durante las campañas de exploración.

Ante el desconocimiento de los parámetros que requiere el programa para replicar las condiciones del fluido en profundidad, como lo son el factor de concentración, la fracción y composición de la fase gaseosa, entre otros, es importante notar que no siempre la optimización automática del *software* entregará el resultado que tiene mayor validez geológica. Ante casos de duda en los resultados obtenidos, se recomienda testear diferentes escenarios posibles con la información disponible antes de decidir una temperatura o combinación de parámetros.

La falta de una interfaz gráfica en el *software* hace que el uso y aprendizaje del mismo sea un proceso lento, lo cual puede evitar la obtención de resultados rápidamente para quién se introduce por primera vez al programa.

A modo de mejorar los datos obtenidos mediante el uso del *software* se plantea una serie de recomendaciones (Spycher *et al.*, 2016):

- Contar con la mayor cantidad de análisis completos posibles para la zona de estudio, incluyendo la composición de elementos mayores, con Al, Mg, Fe, HS y SO₄ incluidos, ya que

estos controlan gran parte de la mineralogía de equilibrio, y análisis de gases, especialmente si se sospecha que ha habido procesos como ebullición o exsolución de gases;

- Conocer la mineralogía de alteración del sistema estudiado (caso ideal) o, en su defecto, realizar un análisis con varios sets de mineralogía posibles para el sistema de interés;
- Comprender la hidrogeoquímica del sistema de interés a modo de poder determinar y cuantificar procesos como la dilución de las aguas (en caso de existir) y la fracción de vapor a modo de replicar la composición de los fluidos en profundidad.

7 BIBLIOGRAFÍA

- Angermann, D., Klotz, J. y Reigberg, C. 1999. Space-geodetic estimation of the Nazca-South America euler vector. *Earth and Planetary Science Letters* 171, pp. 329-334.
- Arancibia, G., Cembrano, J., Lavenu, A., 1999. Transpresión dextral y partición de la deformación en la Zona de Falla Liquiñe-Ofqui, Aisén, Chile (44-45°S). *Revista Geológica de Chile* 26, pp. 3-22.
- Aravena, D., Muñoz, M., Morata, D., Lahsen, A., Parada, M.A., Dobson, P. 2016. Assessment of high enthalpy geothermal resources and promising areas of Chile. *Geothermics* 59, pp. 1-13.
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H., 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, pp. 567-577.
- Arnórsson, S. (ed). 2000. *Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use: Sampling Methods, Data Handling, Interpretation*. International Atomic Energy Agency, 351 p.
- Arnórsson, S., Stefánsson, A. 2007. Fluid-Fluid Interactions in Geothermal Systems. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 65, pp. 259-312.
- Baranzagi, M. e Isacks, B. 1976. Spatial distribution of earthquakes and subduction of the Nazca Plate beneath South America. *Geology* 4: pp. 686-692.
- Bartlett, M. S. 1937. Properties of sufficiency and statistical tests. *Proceedings of the Royal Statistical Society, Series A*, pp. 268-282.
- Beck, S., Zandt, G., Myers, S., Wallace, T., Silver, P., Drake, L. 1996. Crustal-thickness variations in the central Andes. *Geology*, 24: pp. 407-410.
- Bernstein, L. 1985. Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, pp. 2409 -2422.

- Bohm, M., Lüth, S., Echtler, H., Asch, G., Bataille, K., Bruhn, C., Rietbrock, A., Wigger, P. 2002. The Southern Andes between 36° and 40°S latitude: seismicity and average seismic velocities. *Tectonophysics* 356, pp. 275-289.
- Boschetti, T. 2013. Oxygen isotope equilibrium in sulfate–water systems: A revision of geothermometric applications in low-enthalpy systems. *Journal of Geochemical Exploration* 124, pp. 92-100.
- Box, G., Cox, D. 1964. An analysis of transformations. *Journal of the Royal Statistical Society* 26, pp. 211–252.
- Cande, S. C., Leslie, R. B. 1986. Late Cenozoic tectonics of the Southern Chile Trench. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91: pp. 471-496.
- Cembrano, J., Hervé, F., Lavenu, A. 1996. The Liquiñe Ofqui fault zone: a long-lived intraarc fault system in southern Chile. *Tectonophysics* 259, pp. 55-66.
- Cembrano, J., Schermer, E., Lavenu, A., Sanhueza, A. 2000. Contrasting nature of deformation along an intra-arc shear zone, Liquiñe-Ofqui fault zone, southern Chilean Andes. *Tectonophysics* 319, pp. 129-149.
- Cembrano, J., Lara, L. 2009. The link between volcanism and tectonics in the southern volcanic zone of the Chilean Andes: A review. *Tectonophysics* 471: pp. 96-113.
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., Savard, M. 2008. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology* 353, pp. 294-313.
- Cook, P., Herczeg, A. (Eds.). 2012. *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Springer Science & Business Media. 529 p.
- Craig, H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, pp. 1702-1703.
- Custodio, E., Llamas, M. 1983. *Hidrología subterránea*. Ed. Omega, Barcelona. 2 vols, 2350 pp.
- Datta, P., Tyagi, S. 1996. Major ion chemistry of groundwater in Dehli area: Chemical weathering processes and groundwater flow regime. *Journal of Geological Society India* 47, pp. 179-188.

- Davis, J. 1986. *Statistics and data analysis in geology*. John Wiley & Sons Inc. 3rd edition. 656 p.
- DeMets, C., Gordon, R. G., Argus, D. F., Stein, S. 1994. Effect of recent revisions to the geomagnetic reversal time scale on estimates of current plate motions. *Geophysical Research Letters* 21, pp. 2191-2194.
- Deon F., Moeck I., Jaya M., Wiegand B., Scheytt T., Putriatni D.J. 2012. Preliminary assessment of the geothermal system in the Tiris volcanic area, East Java, Indonesia. En: *Proceedings of the 74th EAGE conference and exhibition*. Copenhagen, Dinamarca.
- Ellis, A. J., Mahon, W. A. J. 1967. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part II). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31, pp. 519-538.
- Fisher, R., Mullican, W. 1997. Hydrochemical evolution of sodium-sulphate and sodium-chloride groundwater beneath the Northern Chihuahuan desert, Trans-Pecos, Texas, USA. *Hydrogeology Journal* 5, pp. 4–16.
- Fournier, R. O., Truesdell, A. H. 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, pp. 1255-1275.
- Fournier, R. O. 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics* 5, pp. 41-50.
- Fournier, R. O. 1991. Water geothermometers applied to geothermal energy. *Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*, Ed Franco D'Amore. Unitar/UNDP, pp. 37-69.
- Fronzoni, F., Caliro, S., Cardellini, C., Chiodini, G., Morgantini, N. 2009. Carbon dioxide degassing and thermal energy release in the Monte Amiata volcanic-geothermal area (Italy). *Applied Geochemistry* 24, pp. 860-875.
- Fuentes, F., Aguirre, L., Vergara, M., Valdebenito, L., Fonseca, E. 2004. Miocene fossil hydrothermal system associated with a volcanic complex in the Andes of central Chile. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 138, pp. 139 – 161.
- Giggenbach, W. F. 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, pp. 2749-2765.

- Giggenbach, W.F. 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. In: F. D'Amore (Ed), Applications of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development, UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources, Rome, pp. 119–142.
- Giggenbach, W. F., Goguel, R. L. 1989. Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges [unpublished report]. Chemistry Division, Department of Scientific and Industrial Research Petone, New Zealand, 81p.
- Goff, F., Janik, C. 2000. Geothermal systems. Encyclopedia of volcanoes. 1st edition, pp. 817-834.
- Gorring, M. L., Kay, S. M., Zeitler, P. K., Ramos, V. A., Rubiolo, D., Fernandez, M. I., Panza, J. L. 1997. Neogene Patagonian plateau lavas: Continental magmas associated with ridge collision at the Chile Triple Junction. *Tectonics* 16, pp. 1-17.
- Goguel, R.L., 1983. The rare alkalies in hydrothermal alteration at Wairakei and Broadlands, geothermal fields, New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, pp. 429–437.
- Güler, C., Thyne, G., McCray, J., Turner, K. 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal* 10, pp. 455-474.
- Güler, C., Thyne, G. 2003. Reply to comment by T. Dreher to Güler C, Thyne GD, McCray JE, Turner AK (2002): Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data (*Hydrogeology Journal* 10:455–474). *Hydrogeology Journal* 11, pp. 607-608.
- Gupta, H.K. & Roy, S. 2007. Geothermal energy – An alternative Resource for the 21st century. Elsevier publications, 292 p.
- Held, S.; Nitschke, F.; Schill, E.; Morata, D.; Eiche, E.; Kohl, T. 2017. Hydrochemistry of the hot spring fluids of Villarrica geothermal system in the Andes of Southern Chile. *GRC Transactions*, Vol. 41,
- Hervé, F. 1994. The Southern Andes between 39° and 44°S Latitude: The Geological Signature of a Transpressive Tectonic Regime Related to a Magmatic Arc. En K. J. Reutter, E. Scheuber, and P. J. Wigger (eds.), *Tectonics of the Southern Central Andes*. Springer Verlag, Berlin, pp. 243-248.

- Ji, D., Ping, Z. 2000. Characteristics and genesis of the Yangbajing geothermal field, Tibet. En: Proceedings of the World Geothermal Congress, Kyushu-Tohoku, Japan Vol. 28.
- Jordan, T. E., Isacks, B. L., Allmendinger, R. W., Brewer, J. A., Ramos, V. A., y Ando, C. J. 1983. Andean tectonics related to geometry of subducted Nazca plate. Geological Society of America Bulletin 94, pp. 341-361.
- Kaasalainen, H., Stefánsson, A., Giroud, N., Arnórsson, S. 2015. The geochemistry of trace elements in geothermal fluids, Iceland. Applied Geochemistry 62, pp. 207-223.
- Kaiser, H. 1960. The Application of electronic computers to factor analysis. Educational and Psychological Measurement 20, pp. 141-151.
- Kaiser, H. 1974. An index of factor simplicity. Psychometrika 39, pp. 31-36.
- Karingithi, C. 2009. Chemical geothermometers for geothermal exploration. En: Proceedings IV Short Course on Exploration for Geothermal Resources, Kenya. 12p.
- King, J., Hurwitz, S., Lowenstern, J., Nordstrom, D., McCleskey, R., 2016. Multireaction equilibrium geothermometry: A sensitivity analysis using data from the Lower Geyser Basin, Yellowstone National Park, USA. Journal of Volcanology and Geothermal Research 328, pp. 105-114.
- Kresic, N. 2006. Hydrogeology and groundwater modeling. CRC press. 828 p.
- Lange, D., Cembrano, J., Rietbrock, A., Haberland, C., Dahm, T., Bataille, K. 2008. First seismic record for intra-arc strike-slip tectonics along the Liquiñe-Ofqui fault zone at the obliquely convergent plate margin of the southern Andes. Tectonophysics 455, pp. 14-24.
- Lara, L. y Moreno, H. 2004. Geología del área Liquiñe-Neltume, Regiones de la Araucanía y de los Lagos. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie 21, Geología Básica N 83: pp. 1-23. 1 mapa escala 1: 100.000. Santiago.
- Lara, L. E., Naranjo, J. A., Moreno, H. 2004. Lanín volcano (39.5°S), Southern Andes: geology and morphostructural evolution. Revista Geológica de Chile 31, pp. 241-257.

- Lavenu, A., and Cembrano, J. 1999. Compressional- and transpressional-stress pattern for Pliocene and Quaternary brittle deformation in fore arc and intra-arc zones (Andes of Central and Southern Chile). *Journal of Structural Geology* 21, pp.1669-1691.
- Legrand, D., Barrientos, S., Bataille, K., Cembrano, J., Pavez, A. 2011. The fluid-driven tectonic swarm of Aysen Fjord, Chile (2007) associated with two earthquakes (Mw-6.1 and Mw-6.2) within the Liquine-Ofqui Fault Zone. *Continental Shelf Research*. 31, pp.154-161.
- Lizama, M. 2013. Alteración hidrotermal en el sistema geotermal Tolhuaca: caso de estudio son-daje Tol-1. Memoria para optar al título de Geólogo. 204 p. Universidad de Chile, Santiago.
- Lüth, S., Wigger, P., ISSA Reseach Group. 2003. A crustal model along 39°S from a seismic re-fraction profile-ISSA 2000. *Revista Geológica de Chile* 30, pp. 83-101.
- Marini, L. 2001. *Geochemical Techniques for the Exploration and Exploitation of Geothermal Energy*. Dipartimento per lo Studio del Territorio e delle sue Risorse, Università degli Studi di Genova. Genova, Italia. 82 p.
- Mayback, M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science* 287, pp. 401-428.
- Moeck, I. 2014. Catalog of geothermal play types based on geologic controls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, pp. 867-882.
- Moreno, H., Clavero, J. 2006. Geología del Volcán Villarrica Región de la Araucanía. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica N°98: pp. 1-35. 1 mapa escala 1:50.000. Santiago.
- Moreno, H., Lara, L. 2008. Geología del área Pucón-Curarrehue, Regiones de la Araucanía y de los Ríos. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica N°115: pp. 1-36. 1 mapa escala 1:100.000. Santiago.
- Moreno, H., Toloza, V. 2015. The large tephra fall deposits related to the ca. 3.500 BP Pucón eruption: an unexpected revelation, Villarrica volcano, Southern Andes 39.4°S, Chile. En *Congreso Geológico Chileno*, No. 14, Actas, volumen 2.

- Morgado, E., Parada, M., Contreras, C., Castruccio, A., Gutiérrez, F., McGee, L. 2015. Contrasting records from mantle to surface of Holocene lavas of two nearby arc volcanic complexes: Caburgua-Huelemolle Small Eruptive Centers and Villarrica Volcano, Southern Chile. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 306, pp. 1-16.
- Negri, A.; Daniele, L.; Morata, D.; Delgado, A. (submitted). Hydrogeochemical processes, origin of dissolved components and seawater contribution in the Aysén thermal springs (Southern Chile). *Applied Geochemistry*
- Nicholson, K., 1993. *Geothermal Fluids: Chemistry and Exploration Techniques*. Springer Verlag, Heidelberg. 263 p.
- Nitschke, F., Held, S., Villalon, I., Neumann, T., Kohl, T. 2017. In-situ Temperature Determination at the Villarrica Geothermal System, Southern Chile: Implications from Laboratory Experiments for Geothermometry. *Proceedings, 42nd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*. Stanford University, Stanford, California, EEUU. 8 p.
- O'Brien, J. 2010. Hydrogeochemical characteristics of the Ngatamariki Geothermal Field and a comparison with the Orakei Korako Thermal Area, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. Tesis para optar al grado de magister. Universidad de Canterbury, Nueva Zelanda. 168 p.
- Palmer, C., Ohly, S., Smith, R., Neupane, G., McLing, T., Mattson, E. 2014. Mineral selection for multicomponent equilibrium geothermometry. *GRC Transactions* 38, pp. 453-459.
- Pardo-Casas, F. Molnar, P. 1987. Relative motion of the Nazca (Farallon) and South American Plates since Late Cretaceous time. *Tectonics* 6, pp. 233-248.
- Pávez, A. 1997. Geología e historia evolutiva del Complejo Volcánico Quetrupillán, Andes del Sur, 39,5°S. En Congreso Geológico Chileno, No. 8, Actas, vol. 2, pp. 1443-1447.
- Pérez-Flores, P., Cembrano, J., Sánchez-Alfaro, P., Veloso, E., Arancibia, G., Roquer, T. 2016. Tectonics, magmatism and paleo-fluid distribution in a strike-slip setting: Insights from the northern termination of the Liquiñe–Ofqui fault System, Chile. *Tectonophysics* 680, pp. 192-210.
- Piper A., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Transactions American Geophysical Union* 25, pp. 914-923

- Pope, J., Brown, K. 2014. Geochemistry of discharge at Waiotapu geothermal area, New Zealand – Trace elements and temporal changes. *Geothermics* 51, pp. 253- 269.
- Powell, T., Cumming, W. 2010. Spreadsheets for geothermal water and gas geochemistry. En: PROCEEDINGS, 35th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford University, Stanford, California.
- 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, pp. 220–246.
- Ramos, V., Cristallini, E., Pérez, D. 2002. The Pampean flat-slab of the Central Andes. *Journal of South American Earth Sciences* 15, pp. 59-78.
- Ramos, V. A., Kay, S. M. 1992. Andean geodynamics Southern Patagonian plateau basalts and deformation: Backarc testimony of ridge collisions. *Tectonophysics* 205, pp. 261-282.
- Ramos, V. A., Cegarra, M., Cristallini, E. 1996. Cenozoic tectonics of the High Andes of west-central Argentina (30-36°S latitude). *Tectonophysics* 259, pp. 185-200.
- Reed M.H., Palandri J. 2006. SOLTHERM.H06, a database of equilibrium constants for minerals and aqueous species. University of Oregon, Eugene, Oregon.
- Reyes, A.G., Trompeter, W.J., 2012. Hydrothermal water–rock interaction and the redistribution of Li, B and Cl in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Chemical Geology* 314–317, pp. 96–112
- Rosenau, M. 2004. Tectonics of the Southern Andean Intra-Arc Zone (38° - 40°S). Tesis doctoral, Freie University, Berlín, Alemania. 159 p.
- Rosenau, M., Melnick, D., & Echtler, H. 2006. Kinematic constraints on intra-arc shear and strain partitioning in the southern Andes between 38 S and 42 S latitude. *Tectonics*, 25. 16 p.
- Sánchez, P. 2010. Rol de las distintas fuentes de calor en las aguas termales del área Villarrica-Chihúio, 40°15'S y 39°15'S, Zona Volcánica Sur, Chile. Memoria para optar al título de geólogo. Universidad de Chile, Santiago. 121 p.

- Sánchez-Sánchez, J., Álvarez-Legorreta, T., Pacheco-Ávila, J. G., González-Herrera, R. A., Carrillo-Briebieza, L. 2015. Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas del sur del Estado de Quintana Roo, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 32, pp. 62-76.
- Sánchez, P.; Pérez-Flores, P.; Arancibia, G.; Cembrano, J; Reich, M. 2013. Crustal deformation effects on the chemical evolution of geothermal systems: the intra-arc Liquiñe–Ofqui fault system, Southern Andes. *International Geology Review* 55, pp. 1384-1400
- Sanchez-Alfaro, P., Reich, M., Arancibia, G., Pérez-Flores, P., Cembrano, J., Driesner, T., Lizama, M., Rowland, J., Morata, D. Heinrich, C.A., Tardani, D., Campos, E. 2016. Physical, chemical and mineralogical evolution of the Tolhuaca geothermal system, southern Andes, Chile: Insights into the interplay between hydrothermal alteration and brittle deformation, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 324, pp. 88-104.
- Schoeller, H. 1965. Hydrodynamique dans le karst (écoulement emmagasinement). *Actes Colloques Doubronik, I, AIHS et UNESCO*, pp. 3–20.
- Schoeller, H. 1967. Geochemistry of groundwater. Cap. 15. En: *Groundwater studies—an international guide for research and practice*, Paris: UNESCO. pp. 1–18
- Smith, D.J., Jenkin, G., Naden, J., Boyce, A., Petterson, M., Toba, T., Darling, W., Taylor, H., Millar, I. 2010. Anomalous alkaline sulphate fluids produced in a magmatic hydrothermal system — Savo, Solomon Islands. *Chemical Geology* 275, pp. 35-49.
- Somoza, R. 1998. Updated Nazca (Farallon)-South America relative motion during the last 40 My: implications for mountain building in the central Andean regime. *Journal of South American Earth Sciences* 11, pp. 211-215.
- Somoza, R., Ghidella, M. 2005. Convergencia en el margen occidental de América del Sur durante el Cenozoico: subducción de las placas de Nazca, Farallón y Aluk. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 60, pp. 797–809.
- Spycher, N., Peiffer, L., Sonnenthal, E., Saldi, G., Reed, M., Kennedy, B. 2014. Integrated multi-component solute geothermometry. *Geothermics* 51, pp. 113-123.

- Spycher, N., Finsterle, S., Dobson, P. 2016. New Developments in Multicomponent Geothermometry. En: PROCEEDINGS, 41st Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford University, Stanford, California, February 22-24.
- Suárez, M., Emparan, C. 1997. Hoja Curacautín, Regiones de la Araucanía y del Bío-bío. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile N°71, pp. 1-105. 1 mapa escala 1:250.000. Santiago
- Subyani, A.M., Al-Ahmadi, M.E. 2009. Multivariate statistical analysis of groundwater quality in Wadi Ranyah, Saudi Arabia. *Journal of King Abdulaziz University Earth Sciences* 21, pp. 29-46.
- Stern, C. R. 1989. Pliocene to present migration of the volcanic front, Andean Southern Volcanic Zone. *Revista Geológica de Chile* 22, pp. 145-162
- Tanasković, I., Golobocanin, D., Miljević, N. 2012. Multivariate statistical analysis of hydrochemical and radiological data of Serbian spa waters. *Journal of Geochemical Exploration* 112, pp. 226 - 234.
- Tardani, D., Reich, M., Roulleau, 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, pp. 193-211.
- Tebbens, S. F., Cande, S. C., Kovacs, L., Parra, J. C., LaBrecque, J. L., Vergara, H. 1997. The Chile ridge: A tectonic framework. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 102, pp. 12035-12059.
- Vicencio, V. 2015. Geología y mineralogía de alteración en una sucesión volcano-sedimentaria en la Zona Volcánica Sur central, Chile. Evidencias de un paleo-sistema volcánico y geotermal en la Formación Cura-Mallín. Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias, mención Geología, memoria para optar al título de Geólogo. Universidad de Chile, Santiago. 423 p.
- Villalón, I. 2015. Lithological controls influencing the geochemistry of geothermal systems north of the Villarrica volcano, an experimental approach. Memoria para optar al título de Geólogo. Universidad de Chile, Santiago. 77p.

- Wang, K., Hu, Y., Bevis, M., Kendrick, E., Robert, S., Vargas, R.B., Lauría, E., Smalley, R., Vargas, R.B., Lauría, E., 2007. Crustal motion in the zone of the 1960 Chile earthquake: detangling earthquake-cycle deformation and forearc-silver translation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8, pp. 1–14.
- Weynell, M., Wiechert, U., Zhang, C. 2016. Chemical and isotopic (O, H, C) composition of surface waters in the catchment of Lake Donggi Cona (NW China) and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology* 435, pp. 92-107.
- Wrage, J., Tardani, D., Reich, M., Daniele, L., Arancibia, G., Cembrano, J., Sánchez-Alfaro, P., Morata, D., Pérez-Moreno, R. 2017. Geochemistry of thermal waters in the Southern Volcanic Zone, Chile – Implications for structural controls on geothermal fluid composition, In *Chemical Geology* 466, pp. 545-561.

