



UNIVERSIDAD  
**DE ATACAMA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA**

**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE FLUIDOS DE ZONAS  
TERMALES, ENTRE 26°2'S y 27°3'S, EN LA PUNA DE LA REGIÓN DE  
ATACAMA**

Profesor guía: Mg. Diego Aravena Noemi  
Profesor co-guía: Dr. Manuel Inostroza Pizarro

**Yazmín Alejandra Godoy Cruz**  
Copiapó, Chile 2025



UNIVERSIDAD  
**DE ATACAMA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA**

**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE FLUIDOS DE ZONAS  
TERMALES, ENTRE 26°2'S y 27°3'S, EN LA PUNA DE LA REGIÓN DE  
ATACAMA**

Trabajo de titulación presentado en conformidad a los requisitos para obtener el  
título de GEÓLOGA

Profesor guía: Mg. Diego Aravena Noemi  
Profesor co-guía: Dr. Manuel Inostroza Pizarro

**Yazmín Alejandra Godoy Cruz**  
Copiapó, Chile 2025

## **Agradecimientos**

Esta tesina fue financiada y patrocinada por el Instituto Milenio de Investigación en Riesgo Volcánico - Ckelar Volcanes, el cual es financiado por la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID), a través de la Iniciativa Científica Milenio, código proyecto ICN2021\_038.

En primera instancia, agradezco enormemente al Instituto Milenio de Investigación en Riesgo Volcánico por recibirme y aceptarme como su tesista. Experimentar el ambiente de trabajo en Ckelar fue enriquecedor; la pasión y dedicación de los investigadores en sus proyectos motivó mi propio compromiso. Agradezco la cálida recepción y la integración por parte de los estudiantes e investigadores, especialmente a mi amigo Mauricio, quien siempre estuvo ahí para cualquier cosa. Por último, de este grupo de personas, quiero extender mi más sincero agradecimiento al Dr. Manuel Inostroza, mi principal guía y mentor en este proyecto, por su paciencia, apoyo, motivación y empatía.

De la Universidad de Atacama, agradezco al profesor Diego Aravena por aceptarme como tesista, por su tiempo para responder mis dudas, y su buena disposición. De igual forma le doy las gracias al profesor Klaus Bieger, por guiarme y ayudarme específicamente en la parte química. También agradezco a mis compañeros de universidad, con quienes recorrimos este largo camino para llegar hasta esta última instancia, estoy orgullosa de quienes ya se han logrado titular y de los que vamos en camino (se logra chiquillos).

La geología es una disciplina multidisciplinaria y el respaldo de un equipo sólido es fundamental para alcanzar nuestros objetivos. Esto lo entendí tanto por mis años de universidad, como por el corto periodo que llevo trabajando. En este sentido, también agradezco a mis jefes y colegas de trabajo, quienes de una u otra forma mostraron su apoyo e interés en que yo finiquitara este proceso.

Quisiera reconocer a todas las personas que contribuyeron a mi progreso en este camino, muchas aportaron su granito de arena, los tengo siempre presentes y les agradezco.

Finalmente, pero muy importante, agradezco a mi familia, especialmente a mi madre por apoyarme desde el día uno que pisé la universidad. Mi familia fue mi pilar fundamental para avanzar en todos estos años de estudio, sin ellos no lo hubiera logrado. También agradezco a mi pololo, Martín por su amor y comprensión durante este largo proceso, en los momentos que me encontraba más agotada él estaba ahí para decirme “tú puedes”, y siempre fue mi lugar seguro en momentos difíciles.

Mención especial a mis queridas mascotas, quienes me brindaron compañía y alegría durante este tiempo. Su presencia siempre fue reconfortante para mí.

## Resumen

El sector de la Puna de la región de Atacama, Chile, ha sido objeto de escasos estudios ligados a la caracterización geoquímica de los fluidos presente en sus zonas termales. Este estudio geoquímico ayuda a comprender el origen de los fluidos, lo que incluye el entendimiento de los procesos fisicoquímicos que interactuaron en su formación. El objetivo principal fue determinar la naturaleza de los iones y compuestos moleculares que conforman los fluidos en las manifestaciones termales de la zona de estudio y los procesos fisicoquímicos que controlan sus composiciones. Para ello se realizó un trabajo de campo de cuatro días en la Puna de Atacama, recolectando muestras de aguas y gases, de emisiones termales, vertientes frías, y piscinas burbujeantes. Se determinaron in situ parámetros como la temperatura, el pH y la conductividad eléctrica. Posteriormente se utilizaron técnicas analíticas como la titulación acidimétrica, la cromatografía iónica, la espectroscopia de absorción láser y la espectroscopia de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado, para determinar la composición química e isotópica de la fase líquida. Y se utilizaron las técnicas de cromatografía gaseosa, espectroscopia de anillo de cavidad descendente y espectrometría de masa, para determinar la composición química e isotópica de la fase gaseosa. De los resultados se logró interpretar que los fluidos presentes son de origen hidrotermal de baja temperatura y de tipo cloruradas-sulfatadas, sulfatadas-cloruradas y débilmente bicarbonatadas, bicarbonatadas-sulfatadas y cloruradas-bicarbonatadas y débilmente sulfatadas. Para la fase líquida se logró comprobar que existen zonas donde la química de las aguas está dominada por la interacción fluido-roca y procesos de evapoconcentración, además, también existen zonas donde hay una interacción con fluidos de origen profundo, destacando como los sitios de mayor interés termas del Río Negro, Juncalito y Laguna Verde. El análisis de la fase gaseosa también comprobó que estos son de origen hidrotermal, con una muy débil interacción de gases de origen magmático. En base a las diferentes composiciones geoquímicas de los fluidos y las ubicaciones de los distintos sitios con emisiones, se plantea la existencia de diferentes fuentes de calor en la zona. Este estudio contribuye al entendimiento de la actividad volcánica y geotermal en la región de Atacama, proporcionando información valiosa para futuras investigaciones en el campo de la geoquímica de fluidos termales para esta zona.

PUNA- ATACAMA- GEOQUÍMICA- TERMAL- FLUIDOS

## **Abstract**

The Puna sector in the Atacama region, Chile, has been the object of few studies related to the geochemical characterization of the fluids present in its thermal areas. This geochemical study helps to understand the origin of the fluids, including the understanding of the physico-chemical processes involved in their formation. The main objective of this study was to determine the nature of the ions and molecular compounds that make up the fluids in the thermal manifestations of the study area and the physico-chemical processes controlling their compositions. A four-day fieldwork was carried out in the Atacama Puna, where samples of water and gases from thermal emissions, cold springs, and bubbling pools were collected. During sampling, in situ parameters such as temperature, pH, and electrical conductivity were determined. Subsequently, analytical techniques such as acidimetric titration, ion chromatography, laser absorption spectroscopy, and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy were used to determine the chemical and isotopic composition of the liquid phase. Gas chromatography, cavity ring-down spectroscopy, and mass spectrometry were employed to determine the chemical and isotopic composition of the gaseous phase. The results showed that the fluids are of low-temperature hydrothermal origin and of chloride-sulfate, sulfate-chloride, weakly bicarbonate, bicarbonate-sulfate, and chloride-bicarbonate weakly sulfate types. For the liquid phase, it was found that in some areas, the water chemistry is dominated by fluid-rock interaction and evapoconcentration processes, while in other areas, interaction with fluids of deep origin occurs, with the hot springs of the Río Negro, Juncalito, and Laguna Verde being the most significant sites of interest. On the other hand, the analysis of the gaseous phase also confirmed its hydrothermal origin, with only a very weak interaction with gases of magmatic origin. Based on the different geochemical compositions of the fluids and the locations of the emission sites, it is proposed that there are different heat sources in the zone. This study contributes to the understanding of volcanic and geothermal activity in the Atacama region, providing valuable information for future research in the field of geochemistry of thermal fluids in this area.

PUNA- ATACAMA- GEOCHEMISTRY- THERMAL- FLUIDS

## Índice de contenidos

<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Planteamiento del problema .....	1
1.2 Hipótesis .....	4
1.3 Objetivos .....	5
1.3.1 Objetivo general.....	5
1.3.2 Objetivos específicos .....	5
1.4 Área de estudio .....	5
<b>CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>8</b>
2.1 Generalidades de los fluidos termales .....	8
2.2 Geoquímica de las aguas .....	12
2.3 Geoquímica de los gases hidrotermales .....	22
2.4 Modelo general de un sistema hidrotermal desde la perspectiva química .....	28
<b>CAPÍTULO III: MARCO GEOLÓGICO .....</b>	<b>31</b>
3.1 Generalidades .....	31
3.2 Evolución de la Puna Sur en Chile .....	36
3.3 Descripción litológica de los puntos de muestreo .....	42
<b>CAPÍTULO IV: METODOLOGÍA DE MUESTREO Y ANÁLISIS .....</b>	<b>49</b>
4.1 Metodología de muestreo .....	49
4.1.1 Muestreo de agua en vertientes termales y frías .....	49
4.1.2 Muestreo de gases en las aguas burbujeantes .....	51
4.2 Métodos de análisis .....	55
4.2.1 Metodología de análisis para aguas: .....	55
4.2.2 Metodología de análisis para gases:.....	57
<b>CAPÍTULO V: RESULTADOS .....</b>	<b>59</b>
5.1 Generalidades .....	59
5.2 Composición química de las aguas .....	59

5.3 Composición química de los gases.....	68
<b>CAPÍTULO VI: DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....</b>	<b>70</b>
6.1 Origen y evolución de los fluidos.....	70
6.1.1 Comparación con estudios previos .....	76
6.1.2 Origen de las aguas .....	79
6.1.3 Fase gaseosa.....	83
6.2 Geotermometría.....	95
6.2.1 Geotermometría de sílice .....	96
6.2.2 Geotermometría de cationes mayores.....	98
6.3 Elementos mayores y trazas .....	101
6.4 Elementos conservativos .....	105
6.5 Descripción y discusión general por sitio de estudio .....	109
<b>CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES .....</b>	<b>118</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>120</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>136</b>
Anexo 1. Descripción y detalle de los métodos de análisis del capítulo 4.2.....	136
Anexo 2. Tablas con los datos químicos e isotópicos de aguas de los trabajos citados .....	145
Anexo 3: Tablas con datos químicos de agua de la “Norma Chilena oficial para agua potable” INN, 2005. ....	149
Anexo 4: Tabla con las concentraciones máximas de elementos químicos en agua para riego, perteneciente a la “Norma Chilena N°1333/1978” .....	149
Anexo 5: Tablas con los datos químicos e isotópicos de gases de los trabajos citados .....	150
Anexo 6: Análisis de las comparaciones de las concentraciones de elementos trazas obtenidas en este trabajo con las concentraciones límites según la Norma Chilena de Agua Potable (Anexo 3) y la Norma Chilena para riego (Anexo 4). ....	152
Anexo 7: Descripción de las unidades litológicas de la Fig. 8, extraído del mapa geológico de Chile del Servicio Nacional de Geología y Minería, 2003 cartografiado a escala 1:1.000.000. ....	154

## Índice de figuras

Figura 1: Mapa de ubicación del área de estudio. El rectángulo rojo representa el área de estudio, los puntos azules de bordes rojo representan los lugares de tomas de muestras de agua y el punto gris de borde rojo la zona de toma de muestra de gases. Además, se destacan salares y lagunas principales de la zona.....	7
Figura 2: A: Esquema de una fuente termal genéticamente vinculada a un cuerpo magmático, en ambiente con falla regional. B: Esquema de fuente termal cuya energía calórica se vincula al enfriamiento lento de un cuerpo intrusivo. Modificado de Hauser (1997).....	10
Figura 3: Sección transversal esquemática de un sistema hidrotermal con detalles de la génesis del fluido y la interacción fluido-roca. Extraído de Nieva et al. (2012).....	29
Figura 4: Subdivisión general de las zonas volcánicamente activas de la cordillera de los Andes. Extraído de Aguilera (2008).....	31
Figura 5: Ilustración de formación de una cadena volcánica en un margen convergente océano- continente. Extraído de Plummer et al. (2016).....	33
Figura 6: Representación del entorno tectónico, fallas a escala regional y volcanes activos de los Andes chilenos en la ZVC: Zona Volcánica Central (en la figura como SCVZ) y F.S: Flat Slab. Extraído de Aravena et al. (2016).....	34
Figura 7: Mapa de ubicación de la Zona Volcánica Central de los Andes (ZVC) donde se muestran los volcanes activos/potencialmente activos, luego de actualizaciones realizadas en el período 2000 - 2019. También incluye detalles sobre los volcanes con emisión fumarólica permanente, con registros eruptivos históricos, volcanes monitoreados y no monitoreados, además del tipo de volcanes. Extraído de Aguilera et al. (2022). ....	35
Figura 8: Parte del mapa geológico de Chile del Servicio Nacional de Geología y Minería, 2003 cartografiado a escala 1:1.000.000, modificado mostrando la zona de estudio, los puntos de muestreo, y estructuras principales como el cinturón de Maricunga y la cordillera de Claudio Gay. Unidades litológicas descritas en el Anexo 7.....	40
Figura 9: Fotografía referencial sector Panteón de Aliste. Extraído de <a href="https://laderasur.com/destino/los-secretos-mejor-guardados-de-la-puna-de-atacama/">https://laderasur.com/destino/los-secretos-mejor-guardados-de-la-puna-de-atacama/</a> . ....	42

Figura 10: Fotografía referencial del salar de Piedra Parada. Extraído de <a href="https://www.flickr.com/photos/ppldesign/25418877181">https://www.flickr.com/photos/ppldesign/25418877181</a> .....	43
Figura 11: Fotografía de las termas del Río Negro. Extraído de <a href="https://chiletermas.cl/atacama/termas-rio-negro.html">https://chiletermas.cl/atacama/termas-rio-negro.html</a> .....	44
Figura 12: Fotografía de piscina burbujeante en las termas de Juncalito. Fotografía de M. Inostroza. ....	45
Figura 13: Fotografía de una de las fuentes termales del sector Laguna Verde, con la laguna salobre a su continuación. Extraído de <a href="https://chiletermas.cl/atacama/termas-laguna-verde.html">https://chiletermas.cl/atacama/termas-laguna-verde.html</a> .....	46
Figura 14: Fotografía referencia río Lamas. Extraído de <a href="https://www.geovirtual2.cl/MVpaisaje2/tur360RioLama01.htm">https://www.geovirtual2.cl/MVpaisaje2/tur360RioLama01.htm</a> .....	47
Figura 15: Fotografía de referencia, sector de la Laguna del Negro Francisco, con el volcán Azufre de fondo. Extraído de <a href="https://www.turismodeobservacion.com/foto/vista-parcial-de-la-laguna-del-negro-francisco-en-el-altiplano-de-copiapo-region-de-atacama-chile/114755/">https://www.turismodeobservacion.com/foto/vista-parcial-de-la-laguna-del-negro-francisco-en-el-altiplano-de-copiapo-region-de-atacama-chile/114755/</a> .....	48
Figura 16: Ampolla de Giggenbach utilizada para el muestreo de gases. Se observan dos ampollas: sin solución alcalina para isótopos de gases nobles (izquierda) y otra con la solución alcalina previo al muestreo de gases (derecha). Extraído y modificado de Inostroza (2020). ....	52
Figura 17: Sistema captador de gases en piscina burbujeante. Elaboración propia...	54
Figura 18: Comparaciones de temperaturas por sitio de estudio. ....	60
Figura 19: Comparaciones de los pH por sitio de estudio. ....	61
Figura 20: Comparaciones de las conductividades por sitio de estudio.....	61
Figura 21: Gráfico comparativo de la concentración de los elementos mayores y trazas en escala logarítmica de base 10 para cada sitio de estudio.....	68
Figura 22: Diagramas ternarios A): Contenido relativo de $\text{Na}^+\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ en mg/L B): Contenido relativo de $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ y $\text{HCO}_3^-$ , en mg/L (Giggenbach, 1991). Además, se tiene en color negro los datos de este trabajo. Las líneas segmentadas en color rojo separan las distintas tendencias observadas. El grupo 1 corresponde a aguas cloruradas-sulfatadas, el grupo 2 corresponde a aguas sulfatadas-cloruradas y débilmente bicarbonatadas, el grupo 3 corresponde a aguas bicarbonatadas-sulfatadas y el grupo 4 son aguas cloruradas-bicarbonatadas y débilmente sulfatadas. ....	71
Figura 23: Diagramas ternarios A): Contenido relativo de $\text{Na}^+\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ y $\text{Mg}^{2+}$ en mg/L B): Contenido relativo de $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ y $\text{HCO}_3^-$ , en mg/L (Giggenbach, 1991). En	

color negro los datos de este trabajo, en color naranja datos de Risacher et al. (1999), en verde los datos de Cortés (2015) y en azul datos de Alam & Muñoz (2024). Además, las líneas segmentadas rojas corresponden a los distintos grupos de acuerdo con la Fig. 27. El grupo 1 corresponde a aguas cloruradas-sulfatadas, el grupo 2 corresponde a aguas sulfatadas-cloruradas y débilmente bicarbonatadas, el grupo 3 corresponde a aguas bicarbonatadas-sulfatadas y el grupo 4 son aguas cloruradas-bicarbonatadas y débilmente sulfatadas. .... 77

Figura 24: Diagrama  $\delta D-\delta^{18}O$  para aguas. Son indicados el campo de “agua andesítica” (Taran, 1989; Giggenbach, 1992a), el estándar de referencia SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water; Craig, 1961), la línea de agua meteórica local (LML:  $\delta D = 7,93 \cdot \delta^{18}O + 12,3$ ), la línea de mezcla con agua andesítica y la línea de interacción agua-roca (Boschetti et al., 2019). Simbología como en la Fig. 23. .... 81

Figura 25: Diagrama binario de  $\delta D-\delta^{18}O$  (‰ vs. V-SMOW) vs  $Cl^-$  (mg/L) aguas de zonas de Laguna Verde, río Lamas, Panteón de Aliste, termas del Río Negro, Juncalito, Negro Francisco y salar de Piedra Parada. Se mantiene simbología y colores de la Fig. 23. .... 82

Figura 26: Diagrama ternario Ar -  $N_2/100 - 10 \cdot He$  para A) los gases de piscinas burbujeantes de Juncalito y B) comparación de gases de piscinas burbujeantes de Juncalito, con los gases fumarólicos, gases disueltos en un manantial y piscinas burbujeantes de Cerro Blanco, El Medano, y Los Hornitos, respectivamente (Chiodi et al., 2019). Son indicados los campos de aire, agua saturada en aire (Air Saturated Water, ASW), márgenes de placa convergentes (andesítico), corteza y manto de (Giggenbach, 1991; Giggenbach, 1996). .... 84

Figura 27: Diagrama ternario  $^3He \cdot 10^6 - N_2/1000 - ^4He \cdot 2$  para las manifestaciones gaseosas. Se indican los campos de “Aire”, “Manto” y “Corteza” según Xu et al. (1997). Se señalan líneas de aumento de “Tiempo de residencia en corteza” y aporte “Magmático profundo” (e.g., Agosto, 2011). .... 88

Figura 28: Diagrama binario  $CO_2/^3He$  vs.  $\delta^{13}C-CO_2$  para los gases de las piscinas burbujeantes de Juncalito (estrella negra ★). Las composiciones de los miembros finales de carbono derivado de sedimentos ricos en materia orgánica (S), carbono derivado de calizas (C) y carbono derivado del manto (M) fueron extraídas de Sano y Marty (1995). Los datos de gases de las áreas geotérmicas de Surire (SU), Puchuldiza-Tuja (PT), El Tatio (ET) (Tassi et al., 2010), caldera Cerro Blanco (CBa y LH2)

(Chiodi et al., 2019) y Colpitas (COL) (Inostroza et al., 2020) se presentan a modo de comparación. Se mantiene la simbología indicada en la Fig. 26. ....	89
Figura 29: Diagrama ternario de hidrocarburos $5 \cdot (\Sigma \text{Alcanos})/\text{CH}_4 - 5 \cdot (\Sigma \text{Alquenos}) - \Sigma \text{Aromáticos}$ para las emisiones de Juncalito. Son indicados los campos de los sistemas hidrotermales, de baja temperatura y gases residuales según Aguilera (2008). ....	92
Figura 30: A) Diagrama ternario $\text{Mg}^{2+} + -\text{Na}^+/1000 - \text{K}^+/100$ (Giggenbach, 1988) para aguas de las zonas termales; B) Acercamiento al extremo inferior $(\text{Mg}^{2+})^{0,5}$ solo para los datos de este estudio; C) Acercamiento al extremo inferior $(\text{Mg}^{2+})^{0,5}$ comparando los datos de este estudio con los datos en azul de Alam & Muñoz (2024), en color naranja datos de Risacher et al. (1999) y en verde los datos de Cortés (2015). ....	99
Figura 31: Gráfico que compara las concentraciones en escala logarítmica de elementos mayores y trazas de las muestras de este estudio versus las normativas de aguas potable (NAP) y de riego (NR) en Chile (Anexo 3 y 4). Se diferencian por lugar como: LV: Laguna Verde, RL: río Lamas, PA: Panteón de Aliste, SPP: salar de Piedra Parada, TRN: termas del Río Negro, JUN: Juncalito y NF: Negro Francisco. Se destaca que hay elementos como el Rb, Sr, Sb, que no se encuentran normados y por tanto no existen valores para comparar dentro de esta gráfica.....	102
Figura 32: Gráfico que compara las concentraciones de $\text{Li}^+$ para las muestras de este estudio versus la normativa de riego en Chile y datos de los trabajos de Hauser (1997), Risacher et al. (1999), Tapia & Verdejo (2015), Cortés (2015) y Alam & Muñoz (2024). Todos los datos están en logaritmo de mg/L. Además, se agrupan por zona de estudio, pero no todos los trabajos cuentan con datos para todas las zonas de estudio y por tanto existen agrupaciones que no presentan todos los puntos.....	106
Figura 33: Gráfico de elementos conservativos $\text{Cl}^-$ vs $\text{Li}$ para los datos de las zonas de estudio de este trabajo. Las líneas segmentadas azules representan las distintas tendencias observadas. ....	108
Figura 34: Generalización del sistema termal presente en las zonas de estudio. Modificado de Marini (2004). ....	117

## Índice de Tablas

Tabla 1: Resumen de las metodologías utilizadas para el análisis de agua y las correspondientes especies analizadas.....	57
Tabla 2: Resumen de las metodologías utilizadas para el análisis de gases y las correspondientes especies analizadas.....	58
Tabla 3: Datos de ubicación, fecha y parámetros de temperatura, pH y conductividad. Las coordenadas se encuentran en sistema UTM (Universal Transverse Mercator), la altitud está en metros sobre el nivel del mar. ....	63
Tabla 4: Resultados de los iones e isótopos presentes en los puntos de muestreo. La sigla N/A es “no aplica”.....	65
Tabla 5: Resultados de los elementos mayores y trazas, agrupados por afinidad química, según la clasificación de Goldschmidt, presentes en los puntos de muestreo. ....	67
Tabla 6: Composición química de estas muestras de gases en unidades de mmol/mol. La composición isotópica de CO <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub> se expresa en ‰ vs. V-PDB. La expresión bld significa bajo el límite de detección.....	69
Tabla 7: Valores de las razones He/Ne para los datos de Juncalito y los datos de la caldera Cerro Blanco (CBa, LH1, LH2, LH3 y EM1) de Chiodi et al. (2019), comparados con la razón He/Ne del aire.....	86
Tabla 8: Datos obtenidos para las diferentes fuentes de carbono a través de las ecuaciones de Sano & Marty (1995). M: Manto, C: Carbonato, S: Sedimento orgánico. ....	91
Tabla 9: Determinación de la temperatura de los reservorios geotérmicos utilizando geotermómetro de sílice según Ecs. 14.1, 14.2, 14.3, 14.4.....	97
Tabla 10: Concentración de metal(oid)es en mg/L del trabajo de Tapia & Verdejo (2015).....	103

## **CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN**

### **1.1 Planteamiento del problema**

El arco volcánico del norte de Chile es originado por la convergencia de las placas de Nazca y Sudamericana, situándolo como un ambiente favorable para la presencia de actividad volcánica y geotermal, tanto profunda como somera. Esto se debe a la presencia de cámaras magmáticas ubicadas en un nivel relativamente somero de la corteza continental, las cuales provocan un alto gradiente geotérmico, principalmente en zonas con presencia de fallas regionales que facilitan la circulación de aguas de origen predominantemente meteórico (Lahsen, 1976, 1988; Hauser, 1997).

El norte de Chile presenta una gran densidad de volcanes y centros eruptivos, incluyendo los volcanes activos y potencialmente activos más altos del mundo, como el Nevado Ojos del Salado (6.887 m), quien presenta estado de actividad fumarólica, y el Llullaillaco (6.723 m), quien tiene una actividad latente, es decir presenta pruebas morfológicas de actividad muy reciente en sus registros de actividad histórica (de Silva & Francis, 1991). Debido a esta gran densidad de volcanes, esta zona ha sido estudiada durante décadas, convirtiéndose en un sitio muy importante para comprender los procesos volcánicos (Aguilera et al., 2022 y referencias allí citadas).

En el estudio de sistemas geotérmicos, se reconoce que su formación requiere esencialmente la presencia de una fuente de calor y de un fluido capaz de transferir dicho calor hacia la superficie (Nicholson, 1993).

En relación a la fuente de calor se debe distinguir entre sistemas dominados por transferencia de calor por convección y conducción (Moeck, 2014; Jolie et al., 2021). En este contexto, Moeck (2014) hace referencia específicamente a los sistemas de yacimientos geotérmicos ígneos, los cuales pueden ser convectivos o conductivos. El primero requiere una cámara magmática como fuente de calor en áreas volcánicas y tectónicamente activas. Por otro lado, el segundo está relacionado a una alta producción de calor radiogénico proveniente de rocas ígneas, donde no se produce vulcanismo y puede haber, o no, un tectonismo mínimo (Moeck, 2014; Jolie et al.,

2021). Además, dentro de los sistemas ígneos convectivos Moeck (2014) los clasifica en dos tipos:

i) Sistemas de tipo volcánico, estos corresponden a cámaras magmáticas que pueden contar con zonas de flujo ascendente y zonas de flujo de salida

ii) Sistemas de tipo plutónico, estos corresponden a un plutón que puede tener cientos de metros a kilómetros de extensión, cristalizándose a partir del magma y enfriándose lentamente bajo la superficie.

Por otro lado, en líneas generales, dependiendo del tipo de fluido Nicholson (1993) clasifica a estos sistemas como "geotérmicos magmáticos" o "geotérmicos hidrotermales", según si el fluido involucrado es magma o agua.

Hablando específicamente del "sistema geotérmico hidrotermal", este puede manifestarse en diversos contextos geológicos, y sus diferencias se reflejan en características distintivas. Esto se evidencia en factores como el origen de la fuente de calor, el mecanismo de transferencia térmica, la naturaleza de la recarga, el tiempo de residencia de los fluidos, el tipo de roca hospedante involucrada, los regímenes de esfuerzo presentes y la composición química de los fluidos, entre otros (Nicholson, 1993; Moeck, 2014).

En estos sistemas los fluidos se pueden presentar en una amplia gama de temperaturas y profundidades, es así como existen dominios de fase líquida, fluidos supercríticos y fase vapor. Los cuales, al tener propiedades fisicoquímicas distintivas, presentan diferentes capacidades para disolver minerales y transportar elementos químicos (Pokrovski et al., 2013). Factores como la temperatura, el pH, el tipo de roca huésped, el equilibrio fluido-mineral, interacción líquido-gas, entre otros, van a afectar la composición química del fluido. El estudio de la geoquímica de los fluidos termales proporciona una perspectiva detallada sobre la historia de los fluidos, en su origen y evolución, a través del análisis de su composición química (orgánica e inorgánica) e isotópica (e.g: Giggenbach, 1980, 1997; Symmonds et al., 1994; Chiodini & Marini, 1998; Arnórsson, 2000; Valdivieso et al., 2020; Álvarez-Amado et al., 2022). Además, el estudio de los fluidos mediante la geoquímica ofrece información inmediata sobre el estado actual del sistema, en contraste de otros enfoques de investigación, como el estudio de productos sólidos (mineralogía, petrología o sedimentología de material

piroclástico), que se basan en materiales emitidos en el pasado, con datos que pueden remontarse a millones de años atrás. Estos enfoques proporcionan información sobre el comportamiento pasado del sistema, pero no reflejan su estado de actividad actual. En este contexto, el estudio de las fuentes termales en el área de las “cercanías” del volcán Nevado Ojos del Salado, ha sido objeto de investigaciones limitadas relacionadas con la geoquímica de sus fluidos, en comparación con los estudios realizados en la zona del Altiplano. En la actualidad, el estudio de Risacher et al. (1999) se considera el más completo en relación con la geoquímica de aguas, y de hecho no existen estudios disponibles acerca de la composición química e isotópica de gases en el área, por ejemplo, de los gases hidrotermales de Juncalito o los gases volcánicos del Nevado Ojos del Salado. Por lo tanto, existe una necesidad de obtener más información sobre este tema, dado que dicha información sirve para entender relaciones entre componentes magmáticos - hidrotermales (Ellis & Mahon, 1977; Giggenbach, 1991; Nicholson, 1993; Nieva, 2012) y condiciones geotermométricas del sistema (Giggenbach, 1988).

Considerando el contexto de esta área, la llamada zona sur de la Puna, que se encuentra justamente en la zona de transición de la subducción oblicua a la zona de subducción “plana”, aún falta comprender qué tipos de procesos están involucrados en el origen y evolución de estas aguas, y poder responder a preguntas como:

- ¿Los líquidos y gases presentes son únicamente de origen meteórico?
- ¿Existe algún grado de interacción con fluidos de origen magmático?
- ¿A qué se debe la temperatura de los fluidos geotérmicos de la zona?
- ¿Existen distintas fuentes de calor para las aguas termales en la Puna de la región de Atacama?

La información que pueda obtenerse serviría para monitorear el estado del sistema (e.g., Giggenbach y Glover, 1975; Takano, 1987; Rowe et al., 1992; Varekamp et al., 2000) y esto es particularmente relevante teniendo en cuenta que la zona conocida como "región de Ojos del Salado" mantiene un interés tanto turístico, debido a la presencia del volcán activo más alto del mundo (Carter, 1957; Baker et al., 1987), como económico, debido a la existencia de yacimientos en la denominada "franja de Maricunga" (Kay et al., 1994), y al potencial del litio en los salares, como Pedernales,

Laguna Verde y el salar de Maricunga, siendo este último el segundo yacimiento de litio más importante en Chile (Cabello, 2021). En estos sistemas, se ha documentado que la interacción agua-roca desempeña un rol clave en la movilización hidrotermal del litio (e.g., Ayaz & Muñoz, 2024).

## 1.2 Hipótesis

La presencia y composición química de los fluidos termales en la Puna de la región de Atacama puede variar en función de la actividad volcánica y la interacción fluido-roca. Considerando la ubicación de esta área en la denominada "zona de transición volcánica" (Fig. 6), es probable que estos fluidos tengan temperaturas termales relativamente bajas, debido a una menor interacción con fluidos de origen magmático. La temperatura de los fluidos termales, junto con la presencia de sustancias solubles en la roca de caja, también van a controlar la composición química de los fluidos, ya que la facilidad con la que el fluido lixivie componentes y los incorpore dependerá de la temperatura, la presión y el tiempo de contacto con la roca de caja.

En consecuencia, debido a la ubicación en la zona de transición, se sugiere que el origen de estos fluidos esté asociado en su mayoría a una componente hidrotermal, con escasa o nula interacción con fluidos magmáticos, y con una concentración de solutos más ligado a la interacción fluido-roca, es decir, con enriquecimientos relativos de iones/elementos como: Na, Mg, Al, Si, o Ca. Además, se espera que las emisiones de fluidos de mayor temperatura exhiban una mayor diversidad y enriquecimiento de elementos químicos y minerales debido al aumento de las solubilidades con la temperatura y la aceleración de los procesos de lixiviación.

Por otro lado, en términos de la distribución geográfica de las zonas de muestreo, es plausible que la fuente de calor sea diferente para cada emisión, con la excepción de las muestras de las termas del Río Negro y Juncalito, que, debido a su proximidad geográfica, es probable que compartan una única fuente de calor.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo general**

- Determinar el origen y evolución de los fluidos hidrotermales existentes en los puntos de estudio, en base a sus condiciones fisicoquímicas y a sus firmas químicas e isotópicas.

### **1.3.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar la composición química e isotópica de las manifestaciones termales en la zona de estudio y determinar los procesos fisicoquímicos que controlan su composición.
- Establecer qué factores y procesos fisicoquímicos actúan en profundidad, tales como temperatura, condiciones de equilibrio, interacción fluido-roca, interacción gas-agua y aporte de salmueras profundas, entre otros.
- Evaluar las similitudes geoquímicas entre los diferentes sitios de estudio para determinar si están conectados a un mismo sistema hidrotermal o si comparten un mismo reservorio hidrotermal.

## **1.4 Área de estudio**

La zona de estudio abarca un área delimitada por distintos puntos de control hidrogeológico. Un total de veintisiete muestras están distribuidas entre las latitudes 26°15,683'S y 27°30,168'S, y las longitudes 69°17,394'O y 68°29,128'O, en la región de Atacama, Chile, en una porción de la cordillera de los Andes cerca del límite entre Chile y Argentina. En la Fig. 1 se muestra un rectángulo rojo que representa el área de estudio, donde los círculos azules con borde rojo representan los puntos de muestreo de agua, mientras que el gris con borde rojo representa los puntos de muestreo de gases hidrotermales. Las muestras de Panteón de Aliste, río Lamas y Negro Francisco se encuentran al límite con la “precordillera”, mientras que salar de Piedra Parada, termas del Río Negro, Juncalito y Laguna Verde, se ubican dentro de la llamada cordillera

principal. De hecho, Laguna Verde se encuentra a aproximadamente 25 km al norte del volcán Nevado Ojos del Salado.

Para acceder a la zona de estudio desde la ciudad de Copiapó (Fig. 1), tomando como referencia la Universidad de Atacama, se debe recorrer 11 km hacia el sur por la avenida Copayapu y luego tomar el desvío a la izquierda, por la ruta CH-31 Camino Internacional. Se debe avanzar por otros 163 km hasta llegar al salar de Maricunga, que servirá como punto de referencia (Fig. 1). Desde aquí, se puede acceder a un camino a mano izquierda que permite llegar a la comuna de Diego de Almagro, donde se encuentran los puntos de muestreo de las áreas del Panteón de Aliste, ubicadas al este del salar de Pedernales, los puntos de muestreo del salar de Piedra Parada, los puntos de muestreo de las termas del Río Negro y los puntos de muestreo de la zona de Juncalito.

Por otro lado, para acceder a los puntos de muestreo del río Lamas y Laguna Verde, simplemente se debe continuar por la ruta CH-31 desde el salar de Maricunga, recorriendo aproximadamente 34 km para llegar al punto del río Lamas, y desde allí unos 57 km para llegar a la zona de Laguna Verde.

Finalmente, para llegar a la zona más al sur del área de estudio, se debe avanzar 12 km adicionales por la CH-31 desde el salar de Maricunga. Allí, se encuentra un camino a mano derecha que lleva a la ruta C-601. Siguiendo esta ruta hacia el este-sureste, se llega a la ruta C-347, que permite el acceso a la zona donde se encuentran los puntos de muestreo del del Negro Francisco.

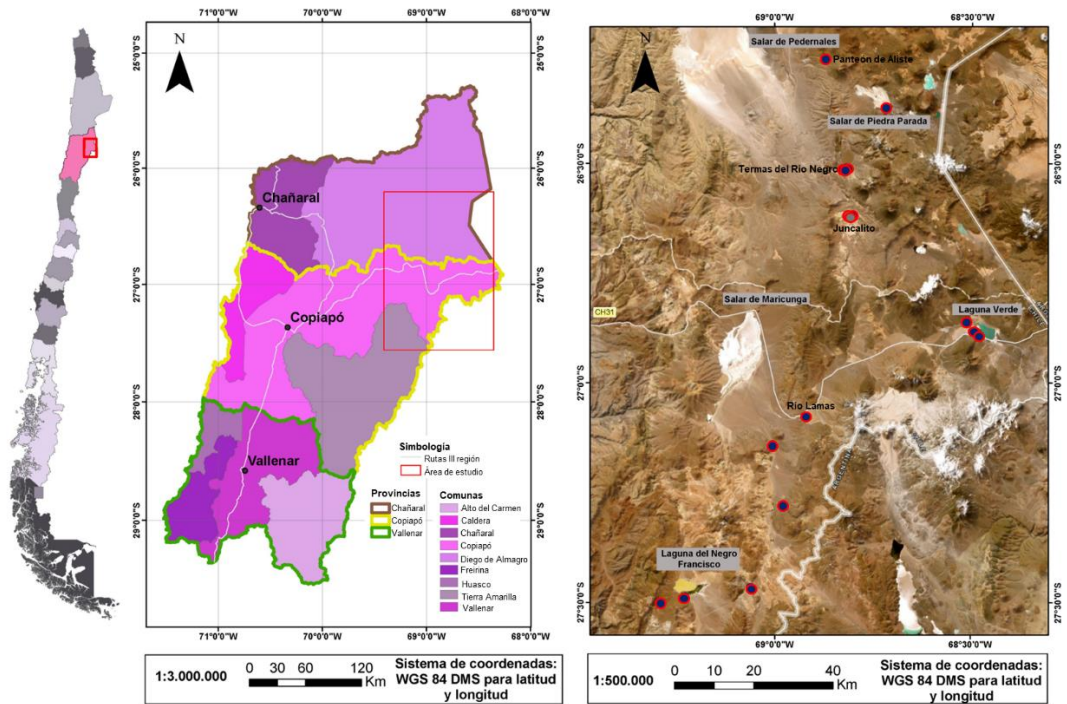


Figura 1: Mapa de ubicación del área de estudio. El rectángulo rojo representa el área de estudio, los puntos azules de bordes rojo representan los lugares de tomas de muestras de agua y el punto gris de borde rojo la zona de toma de muestra de gases. Además, se destacan salares y lagunas principales de la zona.

## **CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO**

### **2.1 Generalidades de los fluidos termales**

En superficie, las fases fluidas relacionadas al magmatismo son típicamente emitidas desde: i) Volcanes; ii) Campos geotermales y iii) Sistemas termales de baja entalpía. Se diferencian entre ellos principalmente, por las formas en las que se manifiestan los fluidos en superficie, por ejemplo, los sistemas volcánicos se caracterizan por presentar fases gaseosas en fumarolas, columnas generadas durante erupciones, flujos de lavas recientemente emplazados y emisiones difusas en el suelo. Por su parte, la fase líquida suele estar en lagos dentro de cráteres o en vertientes usualmente termales en las cercanías del sistema volcánico. En comparación, en los campos geotermales, tanto la fase gaseosa como la fase líquida, suelen ser emitidas desde fumarolas, géiseres, piscinas burbujeantes, volcanes de barro, vertientes y eventualmente de fumarolas tipo jet (Aguilera, 2008 y referencias allí citadas). Y por su parte, las fuentes termales, también conocidas como sistemas termales de baja entalpía, se manifiestan en la superficie principalmente como una fase líquida. Esta fase líquida puede surgir tanto de vertientes de agua como de manantiales. Sin embargo, en algunos casos, la fase líquida puede venir acompañada por la emisión de una fase gaseosa (Nicholson, 1993).

Fischer & Chiodini (2015) definen un sistema hidrotermal como aquel que alberga aguas subterráneas que se distinguen por presentar una zona de recarga, una zona de descarga y una fuente de calor. Cuando es el magma el responsable tanto de suministrar la fuente de calor como los volátiles, este sistema hidrotermal adquiere el nombre de sistema hidrotermal-magmático, cuya composición resulta de la interacción entre los gases magmáticos y una fase líquida, donde en dicha composición también se encontrarán sales y otros compuestos sólidos que entran en disolución por contacto con el líquido.

De igual modo, Fischer & Chiodini (2015) indican que tanto los gases volcánicos como los hidrotermales pueden provenir de diversas fuentes. Según esta perspectiva, propone que, en función de sus distintos rangos de temperatura, estos sistemas pueden ser clasificados en las siguientes categorías:

- Por encima de 400 °C: Gases de alta temperatura, que son característicos de las fumarolas de elevadas temperaturas y ricos en gases ácidos como SO<sub>2</sub>, HCl y HF. Estos fluidos se derivan de procesos magmáticos.
- Entre 400 °C y 100 °C: Gases de temperatura media, donde los gases ácidos tienden a ser menos abundantes en comparación con los fluidos de alta temperatura. Estos fluidos resultan de la interacción entre procesos magmáticos e hidrotermales.
- Por debajo de 100 °C: Gases de bajas temperaturas, que carecen de gases ácidos y suelen manifestarse en forma de manantiales burbujeantes de baja temperatura. Estos fluidos son de origen hidrotermal.

En relación al origen de las aguas termales, existen ambientes propicios para su formación, entre ellos:

- Zonas volcánicamente activas: En estas áreas, los cuerpos magmáticos tienen la capacidad de calentar aguas meteóricas de las profundidades. Estas aguas se elevan a lo largo de zonas de debilidad debido a las presiones generadas por la expansión volumétrica (Fig. 2 A) (Hauser, 1997).
- Zonas alejadas de centros volcánicos: Aquí, se pueden presentar flujos calóricos significativos debido a grandes cuerpos magmáticos someros con procesos de enfriamiento lento. Estas condiciones permiten que los fluidos calentados interactúen durante más tiempo con la roca circundante (Fig. 2 B) (Hauser, 1997).

Estos ambientes relacionados a magmatismo, según Moeck & Beardsmore (2014), están asociados con la transferencia de calor por convección, donde los fluidos ascienden a lo largo de vías permeables.

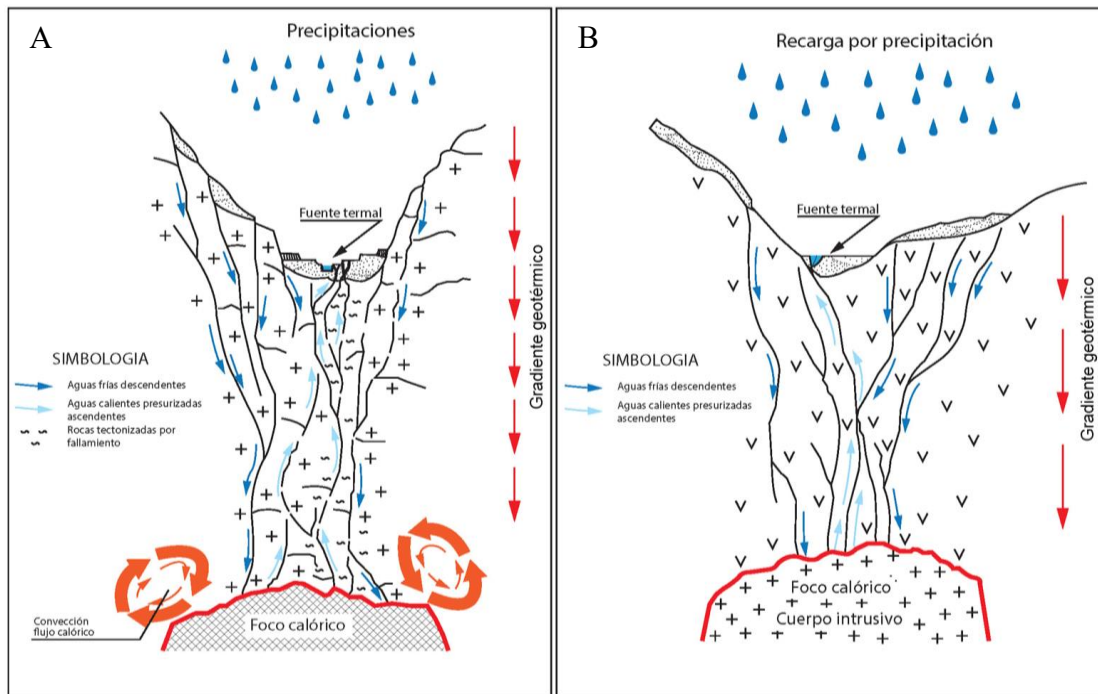


Figura 2: A: Esquema de una fuente termal genéticamente vinculada a un cuerpo magmático, en ambiente con falla regional. B: Esquema de fuente termal cuya energía calórica se vincula al enfriamiento lento de un cuerpo intrusivo. Modificado de Hauser (1997).

Se le llama “fluido geotérmico” a aquel fluido profundo que circula en los sistemas y capaz de transferir el calor hacia la superficie. Existe un fluido “geotérmico primario” que se encuentra más profundo en el sistema y circula por encima y hacia los lados de la fuente de calor magmática (Arnórsson et al., 2007). Se ha sugerido que dichos fluidos que circulan cercanos a la intrusión magmática pueden dar lugar a los llamados “fluidos supercríticos” los cuales corresponden a fluidos geotérmicos que se dan en condiciones de temperatura crítica ( $T_c = 373,976^\circ\text{C}$ ) y presión crítica ( $P_c = 22,01$  MPa) del agua pura, representado como un límite en el diagrama de fases del agua, donde se observan cambios en las propiedades de los fluidos (Heřmanská et al., 2019 y referencias allí citadas).

Debido a la cercanía con la intrusión, los “fluidos geotérmicos primarios” pueden tener una relación importante con la desgasificación magmática y la mezcla de fluidos en las raíces del sistema, asimismo, este fluido puede adquirir calor ya sea de forma conductiva o por mezcla con salmuera magmática. Además, cuando los fluidos primarios calientes ascienden a superficie pueden sufrir la separación de fases fluidas y una

mezcla de fluidos, lo que puede dar lugar a fluidos geotérmicos secundarios (Arnórsson et al., 2007). Según Arnórsson et al. (2007) se destacan cinco procesos más importantes que pueden formar a un fluido geotérmico secundario:

- 1) Despresurización por ebullición para producir agua hervida y una fase de vapor con gas.
- 2) Separación de fases de fluidos salinos en una salmuera hipersalina y un fluido más diluido.
- 3) Condensación de gases ácidos (como por ejemplo trióxido de azufre y dióxido de carbono), los cuales al disolverse en aguas subterráneas poco profundas o superficiales forman sulfatos ácidos, ácido carbónico, y posteriormente bicarbonato de sodio o carbonatos ácidos.
- 4) Mezcla de gas CO<sub>2</sub> procedente de una fuente profunda con agua subterránea térmica.
- 5) Mezcla de fluidos geotérmicos con aguas subterráneas menos profundas y más frías.

Nicholson (1993), indica que el agua que compone un fluido geotérmico puede tener diversas fuentes de origen. Se plantea que podría proceder de la precipitación meteórica, la cual, a través de estructuras y/u horizontes geológicos permeables, logra infiltrarse hasta alcanzar niveles profundos. Además, este líquido puede ser el resultado de aguas enterradas junto con los sedimentos, conocidas como aguas connatadas. También se menciona la posibilidad de que el agua tenga un origen metamórfico, es decir, que haya evolucionado en el metamorfismo. Finalmente, se contempla la opción de que el agua provenga directamente de magmas, siendo denominadas como aguas juveniles.

Aunque los fluidos geotérmicos son predominantemente de origen meteórico, puede existir una pequeña proporción (entre un 5% y un 10%) de fluido proveniente de una fuente alternativa, posiblemente una salmuera magmática, como sugiere Nicholson (1993). Aun cuando esta mezcla sea mínima, puede tener un impacto significativo en la química del fluido geotérmico final debido a las altas concentraciones de soluto que suelen ser características para estas aguas. Sin embargo, las diferencias de densidades pueden dificultar una mezcla homogénea entre las aguas

meteóricas y la salmuera magmática. No obstante, pequeños pulsos de salmuera magmática pueden ingresar en la celda de convección geotérmica, contribuyendo de manera importante a la composición de las aguas, aunque no sean detectables isotópicamente. Estas salmueras se presentan a temperaturas de hasta 400°C y son ricas en solutos como el cloruro y sulfato (Nicholson, 1993; Arnórsson et al., 2007).

## 2.2 Geoquímica de las aguas

Dado que los fluidos hidrotermales se pueden dar en diferentes ambientes y contextos geológicos, se tiene que la concentración de los solutos disueltos en las aguas varía de un sistema a otro, en función de sus condiciones fisicoquímicas, es decir diferencias en temperatura, contenido de gases, fuente de calor, tipo de roca de caja, permeabilidad, edad del sistema, fuente de los fluidos, procesos de mezcla, entre otros (Nicholson, 1993).

De acuerdo con Nicholson (1993), los componentes presentes en los fluidos hidrotermales pueden dividirse en tres grupos:

1. Aniones:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$
2. Cationes:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$
3. Restantes:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , As, B

### *Aniones*

#### Cloruro ( $\text{Cl}^-$ )

Las aguas con presencia de cloruro suelen exhibir una apariencia transparente con tonalidades azuladas - verdosas. Este anión es predominante en los fluidos hidrotermales, y sus concentraciones pueden variar desde unos pocos miles de mg/kg hasta alrededor de 10.000 mg/kg. En casos menos frecuentes, las concentraciones pueden superar los 100.000 mg/kg en sistemas más salinos (Nicholson, 1993).

La presencia de este anión suele asociarse con interacciones de fluidos geotérmicos profundos, lo que confiere cualidades de "cloruro alcalino" o "cloruro neutro" (Nicholson, 1993). Por otro lado, las aguas de origen meteórico suelen presentar concentraciones de cloruro relativamente más bajas, lo que se asocian con la dilución en aguas subterráneas (Aguilera, 2008).

### Bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ )

En ambiente geotermal estas aguas corresponden generalmente a aguas de recargas de lluvia (Marini, 2004) y suelen ser de temperaturas moderadas con bajos contenidos de cloruro, sulfato variable, y altas concentraciones de bicarbonato producto de las interacciones de vapor que contienen dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, donde una fracción de estos puede ser retenida en un acuífero. Cuando estas aguas tienen un tiempo de estadio considerable se producen reacciones de bicarbonato o bicarbonato-sulfato, donde el sistema alcanza un pH neutro gracias a la formación de un tampón entre el bicarbonato y el ácido carbónico. Suelen tener sodio como catión principal, ya que a temperaturas elevadas el equilibrio entre bicarbonato, dióxido de carbono y carbonato favorece la precipitación de carbonato de calcio, reduciendo la movilidad del calcio en solución. A estas temperaturas, además, el potasio y magnesio tienden a fijarse en las arcillas (Ellis & Mahon, 1977). Es importante mencionar que se considera la concentración total de carbonato disuelto, así como la de las especies individuales:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  (Nicholson, 1993).

### Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

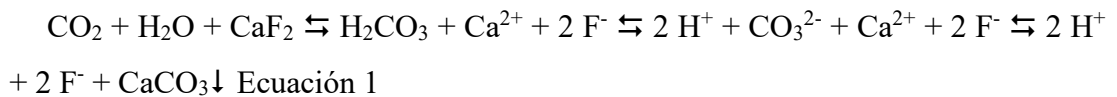
En fluidos geotérmicos profundos, las concentraciones de sulfato suelen ser bajas (<50 mg/kg). Sin embargo, es posible que la concentración de sulfato aumente cuando el sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) presente en la fase vapor se oxide a sulfato. Alternativamente, el sulfato puede formarse a partir de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), que se genera a partir de sulfatos a altas temperaturas, formando primero ácido sulfúrico y luego sulfatos. Asimismo, el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y los sulfitos pueden oxidarse para formar ácido sulfúrico y sulfatos. El  $\text{H}_2\text{S}$  es normalmente poco soluble; sin embargo, los sulfuros formados a partir de  $\text{H}_2\text{S}$  pueden oxidarse en presencia de oxígeno y agua, formando sulfatos. También es posible que el sulfato provenga de la disolución de minerales como el yeso (sulfato de calcio) (Nicholson, 1993).

En aguas superficiales, las altas concentraciones de sulfato, a menudo iguales o superiores a las de cloruro, resultan de la condensación de gases como  $\text{SO}_3$  o  $\text{SO}_2$  en estas aguas (Nicholson, 1993).

### Fluoruro ( $\text{F}^-$ )

En los fluidos geotérmicos, las concentraciones de fluoruro suelen ser bajas, generalmente inferiores a 10 mg/kg. La presencia de este anión está influenciada por las interacciones entre el agua y las rocas, donde puede manifestarse como un ion traza en las micas, y también está limitada por la solubilidad retrógrada de la fluorita.

En los fluidos de alta temperatura, es común encontrar una asociación entre bajos niveles de calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y altos niveles de fluoruro ( $\text{F}^-$ ). Esto se debe a que, en presencia de una elevada presión parcial de dióxido de carbono ( $\text{P}_{\text{CO}_2}$ ) en el fluido profundo, tiende a formarse calcita utilizando el calcio disponible, lo que deja un exceso de fluoruro en la solución (Nicholson, 1993). Además, tomando en cuenta el rol del pH, donde, a partir del  $\text{CO}_2$  se tiene que formar  $\text{CO}_3^{2-}$  y este precipita con el calcio en forma de  $\text{CaCO}_3$ . En global tendría este equilibrio simplificado:



La insolubilidad del  $\text{CaCO}_3$  y la presencia de base pueden desplazar el equilibrio hacia la derecha favoreciendo la precipitación de calcita y, como resultado, reduciendo las concentraciones de calcio en la solución, dejando así un exceso de fluoruro en el fluido.

Por otro lado, concentraciones muy altas de fluoruro pueden estar asociadas a la condensación de gases volcánicos, como el ácido fluorhídrico (HF), en aguas meteóricas, y esto suele acompañarse de niveles muy elevados de cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Nicholson, 1993).

Es importante tener en cuenta que las zonas con litologías volcánicas, como riolitas, piedra pómez y obsidiana, suelen presentar mayores concentraciones de flúor en comparación con las zonas que tienen rocas sedimentarias (Mahon, 1964).

#### Bromuro ( $\text{Br}^-$ )

Este anión se encuentra en muy bajas concentraciones en los fluidos geotérmicos, a diferencia del agua de mar donde está presente en cantidades mayores. Por lo tanto, las relaciones entre los niveles de bromo/cloro (Br/Cl) y bromo/yodo (Br/I) pueden emplearse como indicadores de mezcla con agua de mar (Nicholson, 1993). Además, el bromuro también puede encontrarse en cuencas endorreicas, esto se debe a que el

bromuro no forma compuestos insolubles fácilmente (salvo con plata, talio (I) (en estado de oxidación +1) y mercurio), por lo que tiende a concentrarse en disolución acuosa. En estos ambientes, el bromuro es uno de los últimos componentes en cristalizar durante la formación de evaporitas (e.g., Taberner et al., 2000).

#### Yoduro (I<sup>-</sup>)

Este anión alcanza concentraciones más altas en aguas asociadas con rocas sedimentarias ricas en materia orgánica. Sin embargo, también puede ser aportado por materia orgánica en condiciones poco profundas (reacciones de oxidación) (Nicholson, 1993). Aunque depende del tipo de materia orgánica, siendo asociado normalmente a materia orgánica marina (algas). En zonas como, cuencas altoandinas de Atacama, se ha comprobado que existen múltiples fuentes de yodo entre ellas antiguas fuentes de yodo orgánico (es decir, rocas sedimentarias marinas) y fluidos más jóvenes como aguas intersticiales, fluidos geotérmicos y aguas meteóricas (Álvarez et al., 2015).

#### *Cationes*

#### Sodio y potasio (Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>)

Ambos cationes se encuentran en concentraciones significativas en los fluidos de yacimientos geotérmicos. Las concentraciones de estos cationes están influenciadas por equilibrios mineral - fluido, las cuales dependen de la temperatura (Nicholson, 1993). Aunque el sodio muestra una dominancia dentro de los fluidos geotérmicos, respecto del potasio, de hecho, las concentraciones de K<sup>+</sup> suelen ser aproximadamente una décima parte de las concentraciones de Na<sup>+</sup> (Nicholson, 1993).

La relación Na/K es una guía útil para identificar zonas de alta temperatura (bajas relaciones, mayor temperatura). Relaciones tan bajas como (<15) se pueden sugerir aguas que han ascendido rápidamente a través de estructuras o zonas más permeables. Por otra parte, relaciones más altas podrían indicar un flujo lateral, reacciones cercanas a la superficie y enfriamiento por conducción (Nicholson, 1993).

Las fuentes comunes de sodio y potasio provienen de la descomposición de minerales como feldespatos y feldespatos alcalinos, presentes en las rocas ígneas (Davis & Wiest, 2009).

#### Calcio (Ca<sup>2+</sup>)

El calcio en los fluidos geotérmicos está influenciado por minerales de solubilidad retrógrada, como la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) la anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) y la fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), así como por aluminosilicatos ricos en calcio, aunque en menor medida. Cualquier factor que afecte la solubilidad de estos minerales también afectará los niveles de calcio en el fluido geotérmico (Nicholson, 1993). La presión parcial de dióxido de carbono ( $P_{\text{CO}_2}$ ) es especialmente importante en este aspecto, ya que la calcita tiende a precipitar debido a una pérdida de  $\text{CO}_2$  durante la ebullición (Nicholson, 1993). Aunque esto también es posible a bajas temperaturas, sin necesidad del proceso de ebullición, ya que incluso el contacto con el aire superficial puede causar que una cierta cantidad de  $\text{CO}_2$  pase a fase gaseosa. Resultado son por ejemplo la formación de estalactitas y estalagmitas como algunas de las manifestaciones más conocidas (Frisia, 2019).

En los fluidos a altas temperaturas, las concentraciones de calcio suelen ser normalmente bajas ( $<50$  mg/kg), pero aumentan con la acidez y la salinidad. Además, al igual que la relación Na/K, la relación Na/Ca puede utilizarse para indicar zonas de flujo ascendente, donde valores más altos indican una alimentación más directa desde el reservorio (Nicholson, 1993).

### Magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ )

El magnesio es un elemento que se integra fácilmente a minerales secundarios de alteración como la illita, la montmorillonita y particularmente la clorita. Por esta razón, los niveles de magnesio suelen ser bajos en fluidos geotérmicos de alta temperatura, entre 0,01- 0,1 mg/kg. Además, concentraciones más altas pueden sugerir reacciones cercanas a la superficie que liberan Mg de la roca de caja, o una dilución por aguas subterráneas que pueden contener cantidades relativamente altas de Mg (Nicholson, 1993).

Entre las fuentes más comunes de magnesio se encuentran la dolomita en rocas sedimentarias, y minerales como el olivino, la biotita, la hornblenda y la augita en rocas ígneas. Además, las calcitas también contienen magnesio por lo que la disolución de una caliza puede añadir significativas cantidades de calcio y magnesio al agua (Davis & Wiest, 2009).

El dióxido de carbono también regula la solubilidad del carbonato de magnesio, mediante la siguiente reacción:



Esto resulta en la formación de bicarbonato de magnesio, que es la forma en la que el magnesio suele disolverse. Sin embargo, en comparación con el carbonato de calcio, el carbonato de magnesio es mucho más soluble. Por lo tanto, bajo condiciones de agua superficial, el carbonato de magnesio no tiende a precipitar (Davis & Wiest, 2009). No obstante, la precipitación de magnesio también puede estar limitada por la baja solubilidad del hidróxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), el cual tiende a precipitar preferentemente en ambientes de pH elevado, antes de que se forme carbonato de magnesio.

#### Litio, rubidio y cesio ( $\text{Li}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ )

Estos iones pueden encontrarse en las aguas y su presencia suele ser indicativa de procesos profundos. Se les considera componentes poco reactivos o "conservadores", ya que se añaden a la solución en profundidad y no se ven afectados por procesos superficiales (Giggenbach, 1991). Se utilizan junto al Cl y el B para caracterizar aguas de fuentes termales comunes. Pero se debe tener en cuenta que se pueden incorporar fácilmente a minerales secundarios de alteración, por lo que pueden mostrar una disminución en la concentración a medida que migran hacia la superficie y con el aumento del flujo lateral. En el caso de Li, Rb, y Cs, suelen encontrarse en concentraciones  $<20$ ,  $<2$  y  $<2$  mg/kg, respectivamente (Nicholson, 1993).

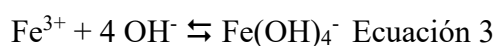
Estos iones alcanzan la mayor concentración (del orden de 1-10 mg/kg) en áreas con rocas hospedantes de composición riolítica y andesítica (incluidos ambientes sedimentarios con química de roca similar), y son significativamente menores ( $<0,1$  mg/kg) en fluidos de basalto (Ellis, 1979).

#### Hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ )

Para los fluidos clorurados se tienen concentraciones de hierro constantemente bajas (0,001-1,0 mg/kg), pero dicha concentración puede aumentar la acidez. También se pueden tener contenidos elevados de hierro en descargas de fluidos clorurados, lo que indicarían la lixiviación de hierro por aguas ácidas que ocurre cercano a la

superficie y luego son mezcladas con aguas cloruradas (Nicholson, 1993). El hierro, el zinc y otros metales básicos, suelen formar complejos de cloruros y por esto que los fluidos más salinos, ricos en cloruros, suelen enriquecerse en estos metales (Bourcier et al., 2005).

El equilibrio de las aguas geotérmicas con diversos hidróxidos de hierro está influido por las reacciones dependientes de la temperatura y los conjuntos minerales presentes en los sistemas geotérmicos (Diakonov et al., 1999). Según Gunnlaugsson y Arnórsson (1982) para sistemas de temperaturas mayores a 180 °C los fluidos profundos están en equilibrio con la pirita, y debajo de esa temperatura los equilibrios del hierro dependen de la pirrotina y la marcasita, que se sobresaturarán y precipitarán al hervir o enfriarse el fluido. La marcasita puede recristalizar en pirita. La ebullición también puede causar la precipitación de minerales de óxido de hierro como goethita, lepidocrocita y magnetita. Además, debajo de los 150 °C dominan las especies del  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{FeOH}^+$ . Sin embargo, a temperaturas superiores y en condiciones de pH elevado, es posible la formación de especies férricas como  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ , que derivan del ion  $\text{Fe}^{3+}$  en presencia de altas concentraciones de iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), según la siguiente reacción:



#### Manganeso ( $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{4+}$ )

Se considera un constituyente traza en las aguas geotermales, las concentraciones de manganeso raramente superan los 0,01 mg/kg. Se han descrito ejemplos de depósitos de óxidos de manganeso a partir de aguas termales en Japón y EE. UU (Nicholson, 1993). Estos han sido depositados a partir de aguas que contienen más de 5 mg/kg de Mn. También se han descrito antiguos depósitos de óxidos de aguas termales (Nicholson, 1993).

Se ha comprobado que existe una correlación de la concentración del manganeso con el pH y el potencial redox (e.g., Hem, 1972). Es así que condiciones básicas y presencia de oxidantes suele ser más estable el  $\text{Mn}^{+4}$  precipitando en forma de  $\text{MnO}_2$ , mientras que el  $\text{Mn}^{2+}$  es más estable en disolución ácida (Hem, 1978).

*Restantes*

### Sílice (SiO<sub>2</sub>)

La solubilidad de los distintos minerales que contienen sílice regula sus concentraciones, lo cual depende principalmente de la temperatura, la presión, salinidad y el pH, siendo este uno de los factores más importantes, dado que a un pH elevado entra mucho más silicato (SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) en disolución que a pH bajo (Okamoto et al., 1957). Los polimorfos de sílice, en orden del menos soluble al más soluble, incluyen al cuarzo, la calcedonia, cristobalita, ópalo o sílice amorfo (Henley et al., 1984). La sílice se puede depositar debido al enfriamiento de fluidos ascendentes por conducción o por ebullición, así como por el enfriamiento resultante de la mezcla de fluidos termales calientes con aguas subterráneas más frías. Los procesos de disolución y precipitación de sílice son rápidos desde el punto de vista cinético, lo que permite que el equilibrio de sílice en solución se alcance rápidamente. Además, la deposición de sílice puede sellar las vías de emisión a través de la roca de caja (Henley et al., 1984), previniendo así la lixiviación, la alteración mineral y el establecimiento del equilibrio químico e isotópico en las reacciones fluido- roca (Nicholson, 1993).

### Amoníaco (NH<sub>3</sub>)

El contenido de amoníaco en las aguas suele estar ligado a procesos superficiales como la actividad biológica y a las condiciones redox de las soluciones, siendo inestable en condiciones oxidativas (Chiodini et al., 1988).

En los fluidos geotermales, el amoníaco puede estar presente tanto en forma gaseosa (NH<sub>3</sub>) como en forma de soluto (ion amonio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), aunque generalmente se encuentra en cantidades reducidas. El NH<sub>3</sub> es una base débil, por lo que solo puede entrar en fase de vapor desde un líquido alcalino o calentando una sal de amonio, lo que resulta en la disociación de esta sal en NH<sub>3</sub> y el ácido correspondiente, que tienden a recombinarse en lugares más fríos. Niveles elevados de NH<sub>3</sub> pueden indicar un proceso de calentamiento por vapor, ya que el gas entra en disolución en el agua. Las altas relaciones NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/B pueden ser indicativas de la cantidad de calentamiento por vapor de fluidos cercanos a la superficie, mostrando un aumento con el incremento del calentamiento por vapor (Nicholson, 1993). Sin embargo, es importante considerar que las concentraciones elevadas también pueden estar relacionadas con la presencia de horizontes sedimentarios en contacto con el fluido. Para determinar la causa más probable, es necesario verificar las concentraciones de boro (B), yodo (I) y sulfato

( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Además, el ion amonio puede sustituir a los minerales potásicos de alteración (Nicholson, 1993).

### Boro (B)

El boro se considera un marcador útil para determinar el origen de los fluidos geotermales (Giggenbach, 1991). Esto es dado porque, el boro se encuentra enriquecido en la corteza continental, y dicho enriquecimiento es heredado por los sedimentos terrestres que se encuentran sobre la corteza subducida, además el boro es un elemento muy soluble y por tanto el agua de mar presenta grandes concentraciones de este elemento. Si a esto se le suma que los minerales arcillosos que están sobre la corteza subducida absorben parte del boro añadido por el agua de mar, esto resulta en que la posterior deshidratación de la losa subductada es la principal fuente de boro en las zonas de subducción (Palmer, 2017).

El boro puede manifestarse como ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) (o como el ion  $\text{HBO}_2^-$ , y su concentración promedio en aguas de tipo clorurada varía entre 10 y 50 mg/kg. Los niveles elevados de boro suelen asociarse con la presencia de rocas ácidas como las dacitas y riolitas, donde son considerablemente más altos que en otras formaciones volcánicas. Además, la circulación profunda de fluidos también puede dar lugar a concentraciones elevadas de boro. A temperaturas elevadas, el boro se presenta principalmente como  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , lo que sugiere su incorporación en la fase gaseosa responsable de la formación de las salmueras ácidas en sistemas magmáticos (Giggenbach, 1991). Fluidos alojados en rocas sedimentarias ricas en materia orgánica o las rocas metamórficas pueden lixiviar boro de secuencias evaporíticas (White, 1957b; Nicholson, 1993). La absorción de boro por arcillas puede ocurrir durante el flujo lateral de los fluidos termales. Debido a su alta volatilidad, similar al arsénico (As), antimonio (Sb) y mercurio (Hg), el boro tiende a permanecer en forma volátil incluso a bajas temperaturas (Giggenbach, 1991). Por lo tanto, es probable que sea expulsado durante las etapas iniciales de calentamiento del sistema, lo que sugiere que los sistemas hidrotermales "antiguos" podrían estar empobrecidos en este elemento (Giggenbach, 1991).

Según lo anteriormente expuesto, es posible dar una clasificación inicial a las aguas en sistemas geotermales según su anión/catión dominante, para ello (entre otros) es

útil el uso de diagramas triangulares, tales como el  $\text{Cl}^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Na}^+$ + $\text{K}^+$ - $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  (e.g., Giggenbach, 1988, 1991; Giggenbach & Goguel, 1989; Marini, 2004). Esto da la posibilidad de diferenciar aguas que son típicas en zonas termales, por ejemplo:

- Aguas cloruradas sódicas, que corresponden a aguas maduras de pH neutro, ricas en cloruro.
- Aguas bicarbonatadas sódicas, asociadas normalmente a las zonas periféricas, más frías de un sistema hidrotermal, correspondiendo principalmente a aguas de recarga de lluvias.
- Aguas volcánicas y aguas calentadas por vapor, generadas por aguas subterráneas que absorben gases volcánicos de alta temperatura portadores de HCl, o vapores geotérmicos de baja temperatura, portadores de  $\text{H}_2\text{S}$  en aguas subterráneas (Marini, 2004).

Es posible hacer esta diferenciación de aguas en los sistemas termales, pues estas aguas se caracterizan por tener diversos iones y compuestos en solución. Dichos iones y compuestos son incorporados por distintos procesos durante el flujo de estas aguas en el sistema, como por ejemplo por la mezcla con otras aguas, enfriamiento por ebullición (adiabática), enfriamiento por conductividad. Pero principalmente por equilibrio mineral- fluido, donde las reacciones dependen de la temperatura, salinidad y composición de la roca de caja del sistema. Como resultado de dichas reacciones se tienen asociaciones de minerales de alteración secundarios. A modo general se sabe que existen dos grandes grupos de elementos que pueden ser incorporados a las aguas circundantes:

- a) Especies solubles, también llamadas conservativas (e.g., Cl, B, Br, As, Cs) puesto que, tienden a permanecer en solución, incluso antes de que ocurra una alteración importante de la roca de caja;
- b) Especies formadoras de rocas (e.g.,  $\text{SiO}_2$ , Na, K, Ca, Mg), las cuales ingresan a la solución después de la alteración de la roca de caja, y cuya solubilidad va a estar relacionada con las reacciones de equilibrio mineral-fluido, que a su vez están controladas por la temperatura. Además, existen dos tipos de reacciones mineral-fluido que deben ser tomadas en cuenta: (a) *Disolución-precipitación o solubilidad en equilibrio*, esta reacción hace referencia a las cantidades de solutos que pueden ingresar y permanecer en solución antes de que se produzca

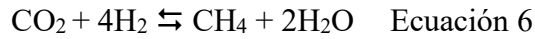
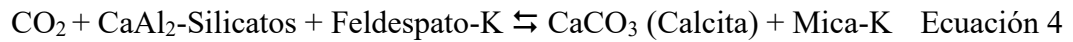
la precipitación. Aquí la temperatura es el agente principal en la solubilidad de las especies, pero también afectan factores como, variaciones en el pH, presión y salinidad. Además, la capacidad de solubilidad de minerales como el cuarzo, la calcita y la anhidrita, juegan un rol esencial en la composición de los fluidos. La solubilidad de las especies puede variar según: i) aumento de la solubilidad con un incremento de la temperatura, ii) disminución de la solubilidad por un aumento de la temperatura (solubilidad retrógrada, e.g., anhidrita, calcita) o iii) incremento de la solubilidad por incremento de la temperatura, pero sólo hasta un máximo, para luego decrecer con temperaturas superiores (e.g., SiO<sub>2</sub>), aunque bajo condiciones supercríticas, la solubilidad vuelve a incrementarse; (b) *Reacciones de intercambio de iones*, aquí existe una transferencia de iones entre dos o más minerales aluminosilicatados y controlan la proporción de cationes presentes en la solución, incluyendo al H<sup>+</sup>. Entonces, el pH de la solución puede ser controlado por la asociación de minerales silicatados presentes, y las reacciones que pueden darse entre minerales y fluidos (tanto la fase líquida, como la fase gaseosa) (Aguilera, 2008).

Es así que, a través de los diagramas ternarios, se pueden identificar e interpretar procesos de interacción agua-roca, así como procesos ocurridos durante el ascenso a la superficie. Este análisis se complementa con la consideración de factores como la temperatura, el pH, los cationes, los elementos neutros y los elementos traza, entre otros.

### **2.3 Geoquímica de los gases hidrotermales**

#### *Compuestos del carbono*

En los sistemas termales los compuestos de carbono que se encuentran presentes son principalmente el CO<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub>. Siendo el gas más abundante dentro de los sistemas geotermales el CO<sub>2</sub>, este puede ser producto de (Henley et al., 1984): (i) alteración termal de minerales y rocas carbonatadas (Ec. 4); (ii) degradación de materia orgánica en rocas sedimentarias en profundidad o relativamente cerca de la superficie, desde solutos en aguas meteóricas (conversión de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> a CO<sub>2</sub> [g]) durante la ebullición; Ec. 5), u; (iii) origen magmático. El CO<sub>2</sub> tiene un papel fundamental en el control del pH del fluido y se rige por reacciones tales como la Ec. 5.



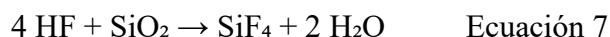
Por otra parte, el metano ( $\text{CH}_4$ ) se considera un componente que normalmente está presente en los sistemas termales. Esta es una de las especies más lentas en equilibrarse (Giggenbach, 1991). Concentraciones altas pueden darse debido a la alteración de rocas sedimentarias en profundidad, especialmente aquellas rocas sedimentarias abundantes en materia orgánica, debido a la termólisis de dicha materia. El metano es muy común en sistemas de baja temperatura alojados en rocas sedimentarias. También puede tener un origen abiótico, como por ejemplo en la reacción de Fischer - Tropsch (Ec. 6), la cual es la más aceptada (Hulston & McCabe, 1962; Nehring y D'Amore, 1984).

### *Halógenos*

Los halógenos no son comunes en la fase gaseosa en sistemas hidrotermales, dado que estos son altamente solubles, entonces predominan en la fase líquida. Cualquier presencia de halógenos en la fase gaseosa se debe a la presencia de una fuente magmática cerca de la superficie. De todas formas, en presencia de sistema hidrotermales, HF y HCl presentan concentraciones insignificantes (Aguilera, 2008).

Los halógenos, como el flúor (F) y el cloro (Cl), forman compuestos como el fluoruro de hidrógeno (HF) y el cloruro de hidrógeno (HCl), conocidos como hidrácidos. Estos compuestos, al disolverse en agua, producen halogenuros (iones como  $\text{F}^-$  o  $\text{Cl}^-$ ). En los sistemas termales donde predomina la fase líquida, estos compuestos no suelen encontrarse en forma gaseosa. Sin embargo, en ciertos casos, la fase gaseosa puede originarse por la ebullición de aguas termales ácidas o por la presencia de fluidos magmáticos. En esas condiciones, es posible encontrar concentraciones significativas de HF y HCl (Aguilera, 2008).

En presencia de silicatos, el HF reacciona formando tetrafluoruro de silicio (SiF<sub>4</sub>), un compuesto volátil que posteriormente puede hidrolizarse nuevamente, produciendo HF y sílice (SiO<sub>2</sub>), sin necesidad de que el HF esté presente en fase gaseosa. La reacción es la siguiente (Mitra & Rimstidt, 2009):



### *Especies del azufre*

El ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) es la segunda especie más importante, después del CO<sub>2</sub>, dentro de los gases en sistemas geotermales, su solubilidad aumenta con la presión y disminuye con la temperatura (Marini, 2004). El origen de este gas puede ser por alteración de la roca de caja del reservorio que contiene minerales con azufre o por la reducción del SO<sub>2</sub> en presencia de un sistema hidrotermal. Presenta un carácter reactivo y es removido al reaccionar con la roca de caja, pudiendo formar sulfuros de hierro, entre otros. La presencia de SO<sub>2</sub> en sistemas hidrotermales indica la contribución de fase gaseosa de origen magmática de alta temperatura (Giggenbach, 1996).

### *Especies inorgánicas insolubles*

Entre las especies inorgánicas insolubles se encuentran el hidrógeno (H<sub>2</sub>), el oxígeno (O<sub>2</sub>), el nitrógeno (N<sub>2</sub>) y los gases nobles (He, Ne, Ar, Kr y Xe). El H<sub>2</sub> se considera un gas altamente reactivo y tiende a ser removido de la fase gaseosa debido a su interacción con las rocas circundantes. La presencia de oxígeno indica la entrada de este componente, principalmente al sistema hidrotermal, a través de aguas meteóricas/subterráneas (Marini, 2000) o posible contaminación durante el muestreo. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el O<sub>2</sub> puede ser rápidamente consumido por la reacción con especies reducidas, especialmente H<sub>2</sub>S, lo que conduce a la oxidación parcial o completa de estas últimas (Giggenbach, 1991; Marini, 2000). Por otro lado, aunque el nitrógeno (N<sub>2</sub>) constituye la mayor parte de los gases atmosféricos, su presencia en los fluidos geotermales puede tener origen atmosférico o magmático. Según Giggenbach (1991), el origen magmático principal del N<sub>2</sub> estaría relacionado con la subducción de materiales sedimentarios marinos, donde los procesos de fusión logran incorporarlo al magma.

Los gases nobles, como el helio (He) y el argón (Ar), son principalmente agregados a los fluidos geotermales por las aguas meteóricas infiltradas, lo que indica un origen atmosférico (Mazor, 1977; Giggenbach, 1991). Sin embargo, tanto el He como el Ar pueden tener otros orígenes. El He puede ser incorporado por el decaimiento radiactivo de U y Th de las rocas circundantes, en forma de  $^4\text{He}$ , siendo en algunos casos una fuente significativa, incluso la principal (Hooker et al., 1985). Además, el He también puede provenir directamente del manto en forma de  $^3\text{He}$  (Mazor, 1985; Tedesco et al., 1995). De hecho, en las zonas donde la corteza es relativamente más gruesa, como por ejemplo los Andes Chilenos, las relaciones isotópicas de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  tienden a ser más bajas en comparación al rango isotópico del MORB-He de  $8 \pm 1$  RA, esto presumiblemente debido a una mayor contaminación cortical que aumenta el contenido de  $^4\text{He}$  producto del mayor espesor de la corteza, los Andes Chilenos llegan a tomar valores  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de hasta  $< 1$  RA (Hilton et al., 2002). En cuanto al Ar, puede ser añadido como  $^{40}\text{Ar}$  producto del decaimiento de  $^{40}\text{K}$  en las rocas circundantes. Sin embargo, en comparación con el Ar atmosférico, la contribución del Ar de origen cortical es mínima (Mazor, 1977; Pyle, 1993). Al igual que Ne, que se asocia a un origen esencialmente atmosférico (Hilton et al., 2002).

#### *Hidrocarburos y compuestos orgánicos derivados de hidrocarburos*

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados exclusivamente por carbono e hidrógeno, sin embargo, existen compuestos derivados de ellos que contienen otros elementos como azufre, nitrógeno y oxígeno en forma de heteroátomos o grupos funcionales. Los hidrocarburos pueden clasificarse en tres tipos principales: alcanos (con enlaces simples) (Labinger & Bercaw, 2002), alquenos (con enlaces dobles) y aromáticos (con estructuras cíclicas estables como el benceno) (Meislich et al., 1977).

Su formación puede tener un origen biológico o inorgánico, dependiendo de la actividad microbiana y la temperatura (Hunt, 1984). En la transformación de materia orgánica, se distinguen tres fases: diagénesis ( $< 50$  °C), catagénesis (50-200 °C, generando petróleo y gas en una proporción de 75 %-25 %) y metagénesis ( $> 200$  °C, produciendo principalmente metano e hidrocarburos ligeros) (Hunt, 1984). Además, el tipo de materia orgánica original influye en el producto final: las plantas favorecen

la formación de carbón, mientras que los microorganismos contribuyen a la generación de petróleo y gas (Powell, 1988).

La composición de los gases producidos varía según la temperatura. A temperaturas bajas ( $<50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), se produce principalmente metano, mientras que a temperaturas más altas (entre  $50$  y  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), la proporción de  $\text{CO}_2$  aumenta. Sin embargo, por encima de los  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el metano vuelve a ser predominante, y sobre los  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el  $\text{CO}_2$  es el producto principal nuevamente (Killops & Killops, 2005).

En el ambiente magmático, debido a las altas temperaturas dominantes, las especies de mayor peso molecular se reducen progresivamente a especies más pequeñas o de menor peso molecular mediante un proceso denominado "cracking térmico", lo que da lugar a la formación y mayor abundancia de alquenos, más estables a temperaturas superiores a los  $450^{\circ}\text{C}$  (e.g., Aguilera, 2008). Por otro lado, en el ambiente hidrotermal, donde predominan condiciones reductoras con temperaturas más bajas y procesos prolongados de interacción entre gas, agua y roca, la generación de hidrocarburos está controlada por procesos de "polimerización", en los cuales moléculas orgánicas de pequeño tamaño se transforman en hidrocarburos más pesados (Whiticar & Suess, 1990).

Si bien estos conceptos teóricos sobre la estabilidad de los hidrocarburos son importantes, es necesario considerar que, además de la temperatura, el tiempo de residencia en el ambiente influye también en la formación de hidrocarburos. Por ejemplo, temperaturas elevadas ( $>300^{\circ}\text{C}$ ), asociadas a ambientes volcánicos e hidrotermales, se caracterizan por relaciones  $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$  inferiores a 100. De hecho, esta relación se utiliza para distinguir gases orgánicos según su grado de madurez (Whiticar & Suess, 1990). En cambio, los gases generados en condiciones de bajas temperaturas presentan valores de esta relación superiores a 1000. Estos gases se conocen como "termogénicos" y "biogénicos", respectivamente. Además, los gases que se producen con el máximo grado de madurez en ambientes sedimentarios (metagénesis), bajo temperaturas entre  $200$  y  $300^{\circ}\text{C}$ , presentan valores muy altos de  $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$  ( $>1000$ ), ya que el tiempo de residencia prolongado en estos ambientes favorece que la desintegración de las moléculas orgánicas sea el proceso predominante, alcanzando como producto final el metano. Sin embargo, la mayoría de

los sistemas que alimentan las emisiones de gas natural, tanto en ambientes volcánicos como sedimentarios, están sometidos a condiciones intermedias respecto a las descritas, lo que resulta en valores de la relación  $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$  entre 100 y 1000 (Mango, 2000, 2001).

Por su parte, el origen inorgánico de los hidrocarburos ha sido ampliamente discutido. Se ha postulado que la formación de hidrocarburos a partir de sustancias inorgánicas puras, sin la interacción de carbono orgánico, es posible en una variedad de sistemas, incluso el espacio interestelar, donde no existe vida (e.g., Qasim et al., 2020). En los espacios naturales terrestres, esto es factible en presencia de sustancias como el CO y el CO<sub>2</sub> de origen inorgánico, agua, reactivos reductores y catalizadores y/o calor. Lo que incluye sistemas volcánicos-hidrotermales relacionados con subducción, intrusiones ígneas, sistemas máficos y ultramáficos hidrotermales, y sistemas de baja temperatura (<100 °C) (Fiebig et al., 2019). Se ha propuesto que la formación de hidrocarburos en rocas como peridotitas y ultramáficas puede ocurrir a través de una reacción tipo Fischer-Tropsch (Ec. 6), en la cual intervienen el H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub>. Esta reacción se considera factible en el manto terrestre. Sin embargo, es importante tener en cuenta que esta hipótesis no constituye una prueba definitiva del origen inorgánico de los hidrocarburos en el ambiente volcánico-hidrotermal, dado que se ha observado la presencia de materia orgánica en el material cortical subducido y posteriormente reciclado en el manto (Marty & Jambon, 1987; Giggenbach, 1992a). De hecho, recientemente se ha puesto en duda la formación de hidrocarburos abióticos en condiciones hidrotermales, esto debido a las lentas velocidades de reacción (McCollom, 2016). Fiebig et al. (2019) postulan que en sistemas de emisiones volcánicas-hidrotermales, las tendencias isotópicas,  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  de CH<sub>4</sub>, así como las  $\delta^{13}\text{C}$  de C<sub>2</sub> + de n-alcanos, son consistentes con los principios de degradación de materia orgánica bajo altas temperaturas y condiciones de sistema abierto, y por lo tanto no se requiere ninguna contribución significativa de una fuente abiótica para explicar las composiciones isotópicas y las tendencias mostradas por los n-alcanos, más bien la fuente de materia orgánica provendría de las aguas externas que derivan de la superficie y circulan en los sistemas, especialmente si existen rocas sedimentarias que hospeden estas aguas.

## 2.4 Modelo general de un sistema hidrotermal desde la perspectiva química

Según Giggenbach (1988) en las zonas profundas, en la transición de magmática-hidrotermal, donde existe una relación muy cercana con la asociación volcánico-magmática (Fig. 3), existen ácidos muy fuertes de origen magmático (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF) que son absorbidos en las aguas subterráneas que circulan profundamente, las cuales producen una alteración argílica avanzada, lo que conlleva la destrucción total de las rocas y su silicificación. Además, se estima que el fluido liberado de la desgasificación del magma estaría compuesto de un vapor de agua y CO<sub>2</sub> con 20-40 wt.%, 5 wt.% de S, y 1-2 wt.% de Cl. Al producirse el ascenso de dicho fluido, la mezcla con el agua subterránea que circula en las profundidades disminuye su temperatura y se obtiene un fluido extremadamente ácido, el cual al interactuar con la roca de caja, pasa por un proceso llamado “neutralización primaria”. Proceso que produciría una lixiviación catiónica completa de la roca, dando lugar a soluciones predominantemente neutras con contenido de cationes similares a la composición de la roca original, y con cloruro y sulfato como aniones principales. Por otro lado, se cree que tanto el magnesio como el calcio se vuelven a precipitar rápidamente en forma de minerales ricos en Mg y Ca, y que el azufre también se precipita en forma de alunita o anhidrita. La neutralización primaria da lugar a la típica salmuera de los yacimientos geotérmicos, la cual corresponde a una solución acuosa neutra o casi neutra con cloruro como anión principal y, sodio y potasio como cationes principales. Dicha salmuera es rica en CO<sub>2</sub> magmático y algo de azufre en forma de H<sub>2</sub>S. Puede llegar a la superficie mezclada en proporciones variables con agua meteórica en manantiales termales. La migración natural de la salmuera de NaCl/KCl por la zona de flujo principal (es decir, del “reservorio geotérmico”) da lugar a la alteración característica enriquecida en potasio (K-metasomatismo).

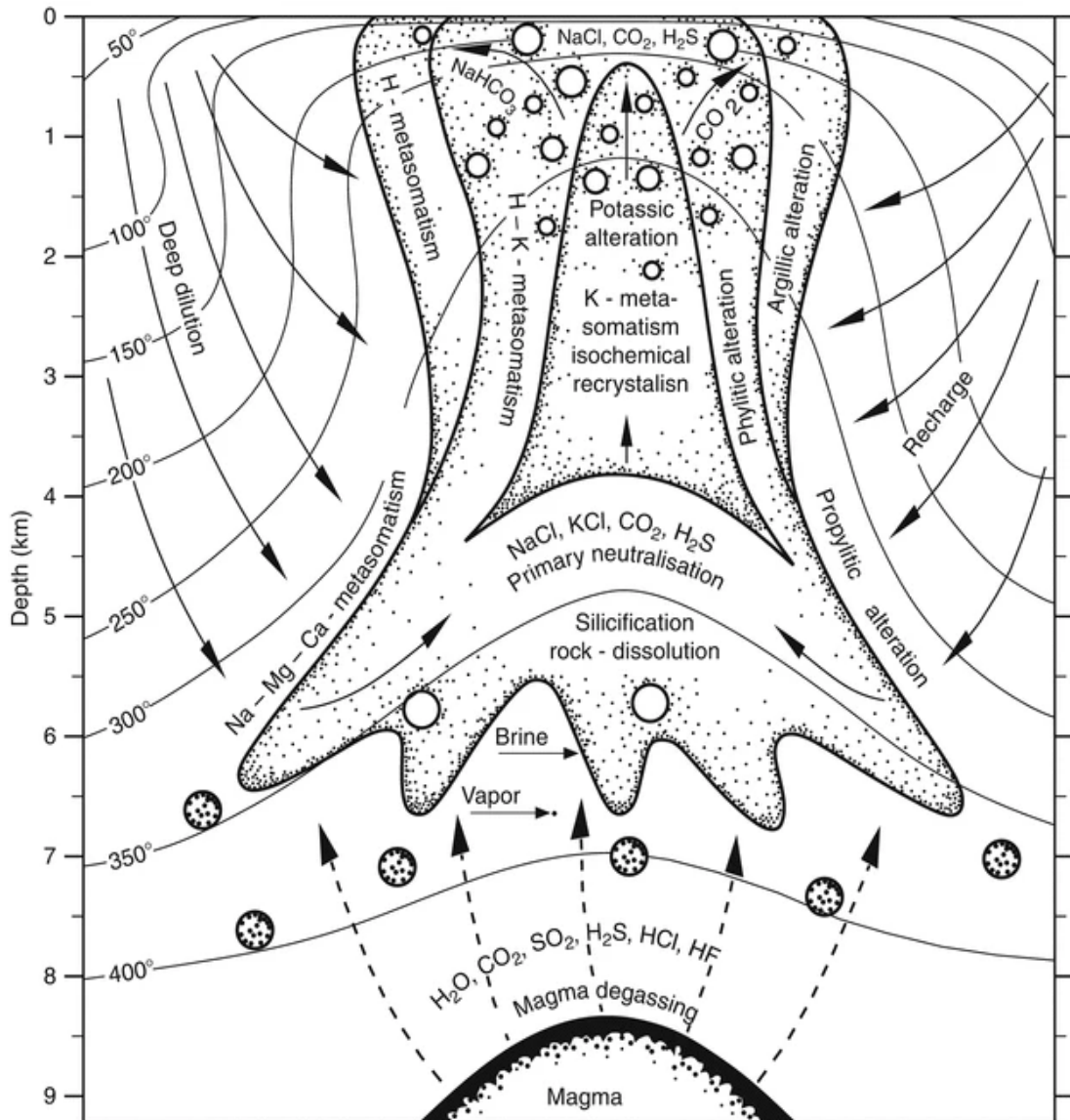


Figura 3: Sección transversal esquemática de un sistema hidrotermal con detalles de la génesis del fluido y la interacción fluido-roca. Extraído de Nieva et al. (2012).

En un sistema hidrotermal también se puede dar que la fase líquida profunda, previamente neutralizada pueda llegar a la superficie, mezclada con aguas meteóricas. El oxígeno atmosférico puede oxidar el  $H_2S$  presente en los gases calientes provenientes de la ebullición de aguas profundas, dando lugar al  $H_2SO_4$ , siendo un componente dominante en condiciones de pH por debajo de 3 (Nordstrom et al., 2009) lo que tiene como resultado aguas ácidas superficiales de pH muy bajo, y con concentraciones altas de cloruro y sulfato, producto de la mezcla de aguas. Además, la concentración de sus cationes puede ser similar a la composición de la roca de caja (Giggenbach, 1990). Esto puede ser el caso de muchos cationes, ya que no forman sulfatos insolubles. Sin embargo, la concentración sería relativamente más baja para

$Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y, hasta cierto punto,  $Ca^{2+}$ , ya que estos iones precipitan en altas concentraciones con sulfato en sistemas acuosos. Por otro lado, la oxidación del sulfuro de hidrógeno condensado ( $H_2S$ ) también da como resultados iones de  $H^+$  y  $SO_4^{2-}$  en solución, aumentando así la acidez del agua (Nicholson, 1993).

Igualmente se puede tener otro tipo de descarga superficial, donde se produce la separación del vapor rico en  $CO_2$  de la salmuera ascendente. Este vapor, al interactuar con las rocas en niveles menos profundos, produce la formación de calcita. Posteriormente, se mezcla con aguas meteóricas ricas en oxígeno, generando descargas superficiales con bicarbonato como componente dominante, un pH cercano al neutro y concentraciones variables de iones sulfato y cloruro. Las consecuencias mineralógicas de esta alteración de la roca inducida por el ácido (metasomatismo H) son observables en la periferia de la zona principal de flujo ascendente (Nieva et al., 2012).

## CAPÍTULO III: MARCO GEOLÓGICO

### 3.1 Generalidades

Los sitios de estudio se ubican dentro del arco volcánico, en el margen occidental de la cordillera, específicamente entre los 26° 15,683'S y 27° 30,168'S, siendo esta área parte de la Zona Volcánica Central de los Andes (16°S- 28°S) de acuerdo con Thorpe & Francis (1979). Dicha cordillera corresponde a una cadena montañosa ubicada en el borde occidental de Sudamérica, la cual posee una extensión de más de 7500 km, y ha sido clásicamente dividida en regiones volcánicas, según el grado de actividad, teniendo así las Zonas Volcánicas Norte (ZVN), Central (ZVC), Meridional (ZVS) y Austral (ZVA) (Stern, 2004) (Fig. 4).



Figura 4: Subdivisión general de las zonas volcánicamente activas de la cordillera de los Andes. Extraído de Aguilera (2008).

El desarrollo de las zonas volcánicamente activas tiene relación directa con los bordes de placa convergente. En el margen andino, se genera una subducción de una placa oceánica bajo una placa continental, tal como se observa en la Fig. 4, con la placa de Nazca subduciendo bajo la placa Sudamericana, favoreciendo la formación de las zonas volcánicas del norte, centro y sur. Asimismo, la placa Antártica subduciendo bajo la Sudamericana, formando la zona volcánica Austral. Además, cada ZV está

subdividida en segmentos de arcos volcánicos más pequeños (Stern, 2004). Y entre las zonas grandes, ZVN- ZVC y ZVC- ZVS, existen dos áreas “volcánicamente muertas”, que coinciden con segmentos planos de la placa de Nazca subducida (Thorpe & Francis, 1979). En estas áreas pasado los 100 km de profundidad la placa de Nazca posee bajo ángulo de inclinación, entre 5°-10°, y se interpreta que no existe una porción de astenosfera entre la placa oceánica y la continental, a diferencia de aquellos segmentos con vulcanismo activo donde la placa pasada los 100 km de profundidad posee un ángulo mayor entre 25°- 30°, y sí se interpreta que existe astenosfera (Stern, 2004).

La formación de magmas se correlaciona con las condiciones de presión (profundidad), temperatura y adición de fluidos, las cuales se producen a una profundidad entre 50 - 80 km en la zona Altiplano-Puna (McGlashan et al., 2008). Durante el proceso de subducción, la placa oceánica lleva consigo una capa de sedimentos altamente hidratados. El agua es arrastrada hacia abajo tanto en los poros de los sedimentos pelágicos y hemipelágicos (que constituyen la parte superior de la corteza oceánica) como en los minerales hidratados presentes en dichos sedimentos y en las rocas de la corteza oceánica inferior (Palmer, 2017). A lo largo del proceso de subducción, los sedimentos, la corteza oceánica y el manto superior de la placa descendente experimentan metamorfismo prógrado (Peacock & Bostock, 2025 y referencias allí citadas). Con el aumento de la temperatura y la presión, los minerales hidratados de la placa en subducción se descomponen mediante reacciones de deshidratación metamórfica, liberando fluidos ricos en H<sub>2</sub>O (Peacock & Bostock, 2025). Los fluidos liberados tenderán a ascender debido a las fuerzas de flotabilidad, lo que podría hidratar las rocas suprayacentes a bajas temperaturas y provocar la fusión parcial a altas temperaturas (Peacock & Bostock, 2025). La adición de fluidos a la cuña astenosférica produce una baja del punto de fusión y la consecuente fusión parcial del manto, donde, por mecanismo de boyancia permite que el magma ascienda, para posteriormente emplazarse en distintos niveles de la corteza, donde el mecanismo de stoping puede permitir la formación de un sistema volcánico en superficie (Daly, 1914;

Winter, 2001; Tarbuck & Lutgens, 2005; Plummer et al., 2016) (Fig. 5).

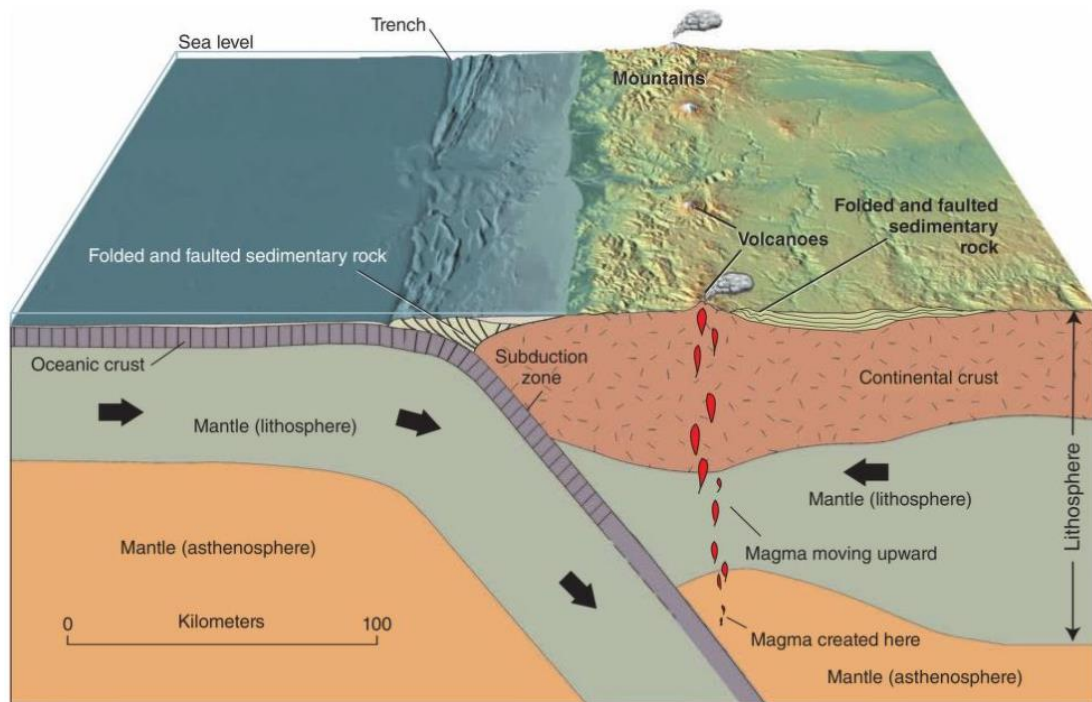


Figura 5: Ilustración de formación de una cadena volcánica en un margen convergente océano- continente. Extraído de Plummer et al. (2016).

Se tiene conocimiento de que en el transcurso del Plioceno y el Cuaternario, se produjeron levantamientos diferenciales producto de una fase tectónica extensional, estos levantamientos se originaron a lo largo de sistemas de fallas de dirección casi N-S, NW-SE y NE-SW (Lahsen et al., 2010). Dicha fase extensional sería coetánea con la compresión E-W y se le atribuiría a un proceso de delaminación litosférica (Báez et al., 2015 y referencias allí citadas). En los grabens que se relacionan a estos sistemas de fallas, se producen chimeneas volcánicas, y manifestaciones hidrotermales (por ejemplo, los campos geotérmicos de El Tatio y Puchuldiza). Además, en las zonas de subducción subhorizontal, donde el vulcanismo cuaternario no está presente, es decir entre 28 - 33°S y 46 - 48°S, las fuentes termales son escasas y sus temperaturas suelen ser inferiores a 30 °C (Lahsen et al., 2010).

El segmento de la ZVC, en el cual se centra este trabajo (entre los 26° 15,683'S y 27° 30,168'S), está ubicado justamente al límite sur de la zona volcánicamente activa central, de hecho, entra en la zona de transición entre el segmento con subducción inclinada y el segmento con subducción subhorizontal (zona de *flat slab* (F.S) en Fig. 6) (Mpodosis et al., 1991).

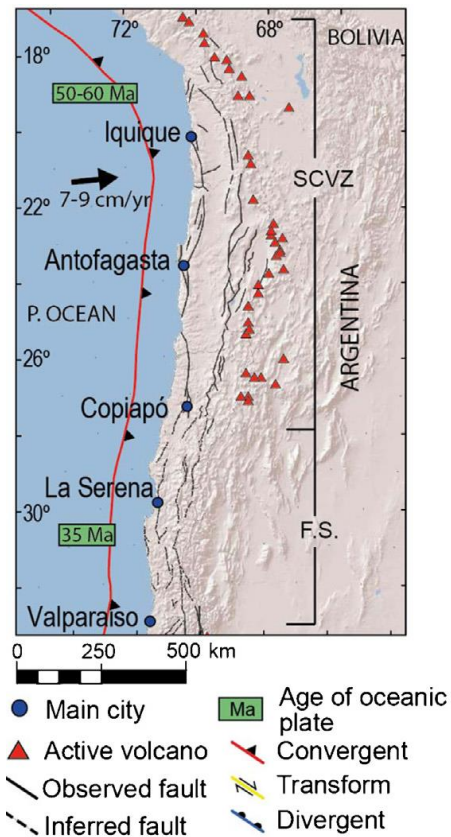


Figura 6: Representación del entorno tectónico, fallas a escala regional y volcanes activos de los Andes chilenos en la ZVC: Zona Volcánica Central (en la figura como SCVZ) y F.S: *Flat Slab*. Extraído de Aravena et al. (2016).

Los autores de Silva & Francis (1991) estiman la presencia de al menos 44 edificios volcánicos activos o potencialmente activos. Pero, recientemente se ha realizado una actualización, en el trabajo de Aguilera et al. (2022), donde se lleva a cabo una recopilación de información de trabajos realizados entre los años 2000 y 2019, obteniéndose así una lista de 62 volcanes considerados volcanes activos/potencialmente activos en la ZVC (Fig. 7), de ellos 52 corresponden a estratovolcanes (ocho más que el listado de Silva & Francis, 1991), siete volcanes monogénéticos, dos complejos de domos y una caldera. En la Fig. 7 se aprecia que la parte norte de la ZVC, es decir el llamado Altiplano, se encuentra mucho más monitoreada en comparación a la zona sur, llamada Puna.

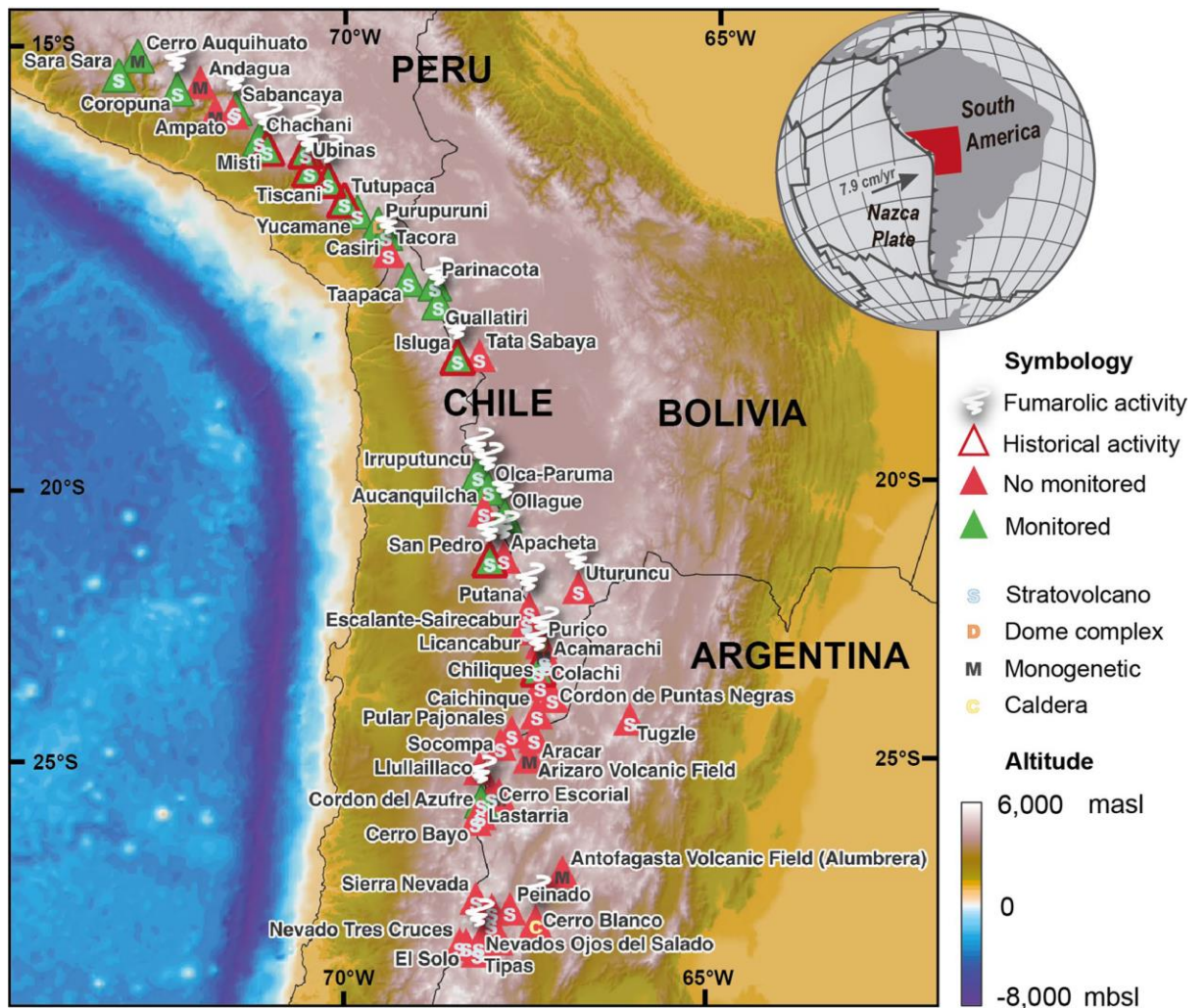


Figura 7: Mapa de ubicación de la Zona Volcánica Central de los Andes (ZVC) donde se muestran los volcanes activos/potencialmente activos, luego de actualizaciones realizadas en el período 2000 - 2019. También incluye detalles sobre los volcanes con emisión fumarólica permanente, con registros eruptivos históricos, volcanes monitoreados y no monitoreados, además del tipo de volcanes. Extraído de Aguilera et al. (2022).

El Altiplano y la Puna corresponden a una meseta ubicada en los Andes Centrales, que abarca a Chile, Bolivia y Argentina, se destaca como la segunda meseta más grande del planeta y la meseta más elevada asociada a actividad volcánica de arco. Dicha meseta se divide en la zona del Altiplano y la Puna, dado que poseen características topográficas, magmáticas y estructura litosférica distintas (Allmendinger et al., 1997). Además, por su parte la Puna está subdividida en dos zonas, la septentrional (~21° a 24°S) y la meridional (~26° a 28°S), que se caracterizan por una historia magmática, estructural y sedimentológica que va desde el Oligoceno

tardío al presente (Kay et al., 2008). Para este estudio es relevante la zona de la Puna meridional.

### **3.2 Evolución de la Puna Sur en Chile**

Diversos investigadores han contribuido al estudio de la evolución de la Puna Sur. Un ejemplo de ello es el trabajo de Kay et al. (2008), titulado "Field trip guide: Neogene evolution of the central Andean Puna plateau and southern Central Volcanic Zone", en el cual llevaron a cabo una visita a la zona, tanto en el lado argentino como en el chileno, y proporcionaron una descripción basada en diversos estudios. Es por ello que se utilizará la información relacionada con la Puna Sur en el lado chileno proveniente de este trabajo.

Desde el Oligoceno tardío hasta el Mioceno temprano, el arco frontal, conocido como el arco de Maricunga (Fig. 8) ubicado al oeste de la Puna, se caracterizó por la erupción de ignimbritas y la formación de complejos de domos dacíticos (Mpodozis et al., 1995). Mientras que, en el retroarco, aproximadamente a la latitud de 26°, se mantuvo un volcanismo máfico (Kay et al., 1994; Kay et al., 1999; Mpodozis et al., 1996). Al mismo tiempo, se acumularon sedimentos epiclásticos y carbonatos de lago salino en pequeñas cuencas intramontanas, posiblemente de carácter extensional (Secuencia río Juncalito). Este período concluyó cuando fallas inversas de alto ángulo con vergencia hacia el este elevaron el basamento del Paleozoico tardío de la cordillera de Claudio Gay (CCG) (Fig. 8), alrededor de los 21-20 Ma. Posteriormente, se produjo un intenso volcanismo, con la erupción de complejos de grandes domos asociados con flujos de bloques y cenizas a lo largo del norte de la CCG (Secuencia Sierra de Aliste, 20-19 millones de años) (Mpodozis & Clavero, 2002).

Entre los 20-17 Ma, según Mpodozis et al. (1995), se asocia este período con una deformación compresiva, engrosamiento cortical y una disminución de la actividad volcánica en el frente del arco de Maricunga. Y no fue hasta entre los 17 y 14 millones de años que se reanudó el magmatismo, evidenciado en grandes complejos volcánicos como Doña Inés y Ojos de Maricunga. Por otro lado, en el retroarco, experimentó elevación, erosión y acumulación de una gruesa capa de grava aluvial (Secuencia río Lamas), que se intercalan con secuencias de ignimbritas distales con edades de 15-16

Ma, según datos de K/Ar, que se asocian a un origen occidental. Estas gravas muestran evidencias de una deformación compresiva sincrónica. En la zona, se observan estructuras regionales, como pliegues con vergencia hacia el este y pliegues de retroarco con vergencia hacia el oeste en el norte de la CCG. Asimismo, en la zona sur de la CCG, existen fallas inversas de alto ángulo dirigidas hacia el este y el oeste. Este arreglo geométrico de las estructuras a gran escala sugiere la participación de un componente de deformación de desplazamiento lateral (Mpodozis & Clavero, 2002).

Durante el Mioceno medio (16 - 12 Ma), el cinturón de Maricunga experimentó erupciones de estratovolcanes andesíticos, y aproximadamente a los 15-14 Ma se produjo un volcanismo en el retroarco, dando lugar a complejos estratovolcánicos de larga duración como Beltrán, Antofalla y Tebenquicho (Kraemer et al., 1999). Se produjo un cambio en el estilo del volcanismo en el arco del cinturón de Maricunga entre los 11 y los 7 Ma, donde la actividad se centró en el complejo de domos-ignimbritas dacíticas de Copiapó (Kay et al., 1994; Mpodozis et al., 1995). Además, las ignimbritas locales de 11-10 Ma en el retroarco se formaron antes que las lavas andesíticas y la formación de complejos de domos en los complejos estratovolcánicos de larga duración de la Puna (Kay et al., 2008).

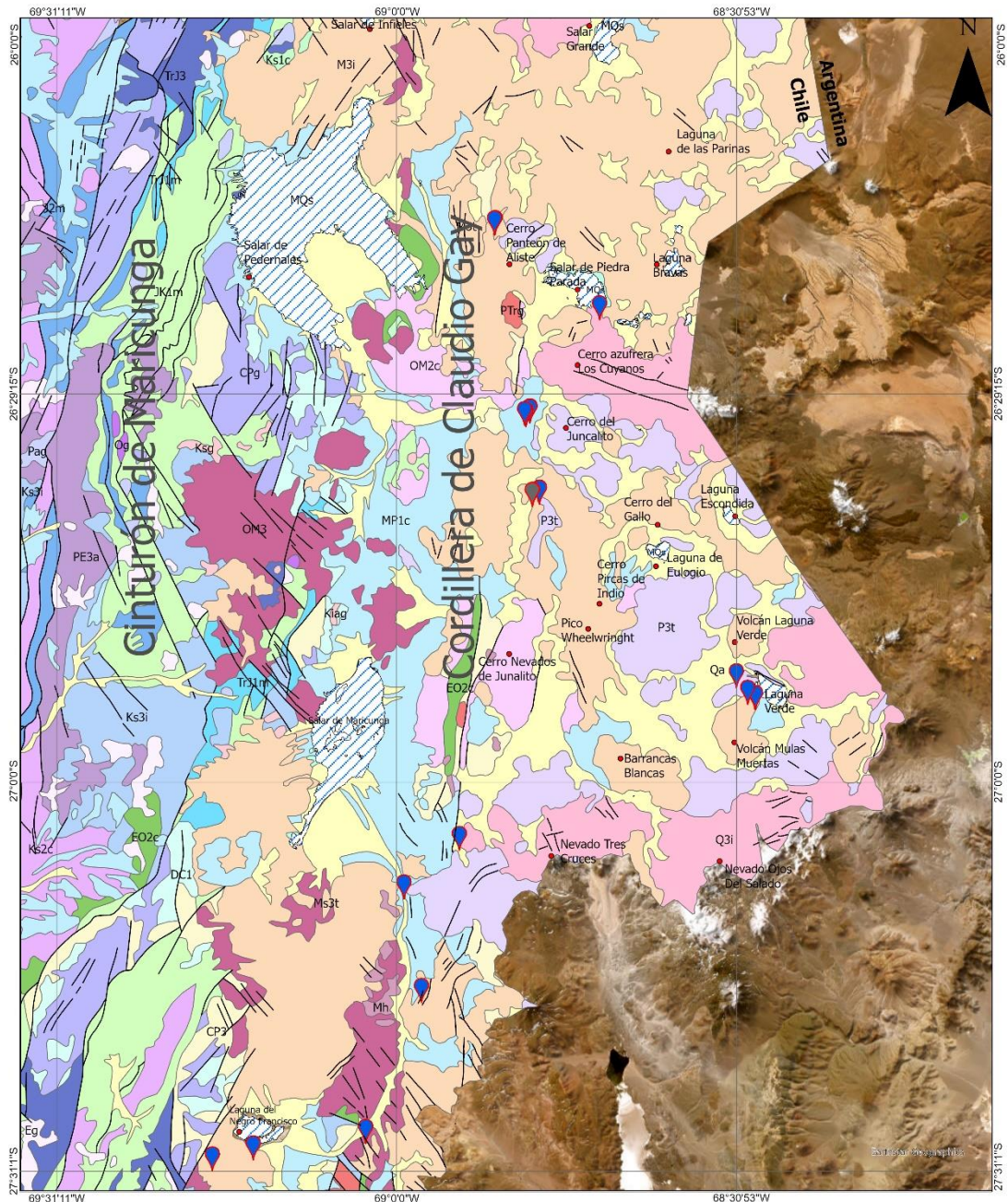
Por otro lado, las Sierras Pampeanas al este de la Puna comenzaron a elevarse alrededor de los 9 - 8 Ma, como resultado de la continua deformación por contracción en la Puna Sur. Hacia finales del Mioceno (6-5 Ma), se produjo un desplazamiento de los focos magmáticos hacia el arco actual de la Zona Volcánica Central, lo que marcó el final del volcanismo en el arco del cinturón de Maricunga (Mpodozis et al., 1996; Mpodozis & Clavero, 2002). Este desplazamiento llevó a la cordillera de Claudio Gay a su posición actual de "antearco proximal" (Mpodozis & Clavero, 2002).

Cerca de los 6,7 Ma, se produjeron variaciones significativas, con erupciones a través de fallas normales y de desplazamiento lateral de lavas máficas (Kay et al., 1999; Hoffmann-Rothe et al., 2006). Durante el Mioceno superior - Plioceno, el volcanismo y la sedimentación continuaron depositando extensas secuencias de grava e ignimbrita de origen oriental, llegando algunas incluso a depositarse a lo largo del flanco occidental de la cordillera de Claudio Gay. Además, estas secuencias muestran

evidencias de un episodio de deformación compresiva tardía en el Mioceno superior, ya que presentan plegamientos suaves (Mpodozis & Clavero, 2002).

Ya en el Plioceno, aproximadamente hace 4 Ma, las ignimbritas experimentaron erupciones tanto en el arco volcánico, que incluía lugares como Laguna Verde, Amarga y Vallecito (Mpodozis et al., 1996 y Siebel et al., 2001), como en el retroarco, donde se encuentra la ignimbrita Real Grande en Cerro Galán (Sparks et al., 1985). En toda esta zona, hubo una continua y variada actividad volcánica, que incluyó la formación de volcanes como el Ermitaño (con una edad entre 3,7 y 3,6 Ma), el Muertito ( $3,2 \pm 0,3$  Ma) y el Inca ( $3,3 \pm 0,3$  Ma) (Kay et al., 2008).

El frente del arco actual se estableció de manera definitiva en la llamada Zona Volcánica Central entre 2 - 3 Ma. La variada actividad volcánica cesó entre 3,3 y 1,5 Ma, dando inicio a la formación de los grandes complejos volcánicos Ojos del Salado, Tres Cruces e Incahuasi. De hecho, la llamada zona de Ojos del Salado está compuesta por estos imponentes complejos cuaternarios. Este conjunto también incluye a los volcanes Solo, El Fraile, San Francisco y Falso Azufre, todos con edades K-Ar que oscilan entre 1,5 Ma y el presente (González-Ferrán, 1985; Mpodozis et al., 1996).



0 3 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 Kilómetros

Escala 1:500.000

Sistema de coordenadas WGS 1984 DMS  
para latitud y longitud

## Leyenda

- Lugares
- Fallas
- Muestras de agua
- Muestras de gases
- Masas lacustres

## Litología

### Sedimentario - Evaporítico

- Qa** Depósitos aluviales, subordinadamente coluviales o lacustres: gravas, arenas y limos.
- PPI1r** Depósitos de remoción en masa: brechas polimícticas con matriz de arena/limo en proporción variable.
- MQs** Depósitos evaporíticos: sulfatos, cloruros, carbonatos y niveles detríticos finos, localmente con bórax y/o litio.
- MP1c** Secuencias sedimentarias aluviales, coluviales o fluviales: conglomerados, gravas, areniscas, limolitas y limos con ignimbritas intercaladas.
- Ks1c** Secuencias sedimentarias conglomerados, brechas, areniscas y limolitas rojas con intercalación de tobas riolíticas y lavas andesíticas.
- JK1m** Secuencias sedimentarias marinas litorales: calizas, lutitas, areniscas calcáreas, areniscas y coquinas.
- JK1c** Secuencias sedimentarias areniscas, limolitas, lutitas y conglomerados rojos.
- Ji1m** Secuencias sedimentarias marinas o de plataforma: calizas, areniscas calcáreas, lutitas, conglomerados y areniscas con intercalaciones volcanodásticas y lávicas.
- TrJ1m** Secuencias sedimentarias continentales aluviales, fluviales y lacustres: conglomerados, areniscas cuaríferas y feldespáticas y lutitas carbonosas con intercalación de tobas riolíticas y lavas basálticas.
- DC1** Secuencias sedimentarias marinas, en parte transicionales: areniscas cuarzo-feldespáticas, lutitas micáceas, conglomerados.

### Volcanosedimentario

- OM2c** Secuencias volcanosedimentarias: lavas basálticas a dacíticas, rocas epiclásticas y piroclásticas.
- EO2c** Secuencias volcanosedimentarias compuestas por brechas volcánicas y sedimentarias, tobas, areniscas tufáceas, limolitas, calizas lacustres e intercalaciones evaporíticas (yeso).
- Ks2c** Secuencias volcanosedimentarias continentales: rocas epiclásticas y piroclásticas riolíticas, lavas andesíticas y traquíticas.
- J2m** Secuencias volcánicas y sedimentarias de origen marino y continental, compuestas por lavas y brechas andesíticas y basálticas, calizas y areniscas marinas fosilíferas, así como rocas epiclásticas, piroclásticas y lavas andesíticas a riolíticas.

### Volcánico

- Q3i** Lavas basálticas a riolíticas, domos y depósitos piroclásticos andesítico-basálticos a dacíticos; principalmente calcoalcalinos. (Ojos del Salado).
- P3t** Depósitos piroclásticos dacíticos a riolíticos, parcialmente soldados (Ignimbrita Laguna Verde), junto con productos volcánicos lavas, domos y piroclastos andesíticos a dacíticos.
- M3i** Secuencias volcánicas y piroclásticas de composición andesítico-basáltica a riolítica, que incluyen lavas, domos, brechas y depósitos parcialmente soldados. Presentan intercalaciones aluviales y están vinculadas a mineralización epitermal de Au-Ag.
- OM3** Secuencias y centros volcánicos intermedios a ácidos: lavas, brechas, domos y rocas piroclásticas andesíticos a riolíticos.
- PE3a** Secuencias y complejos volcánicos continentales: lavas y domos, andesítico-basálticos a riolíticos, con intercalaciones de rocas piroclásticas y epiclásticas.
- Ks3i** Secuencias volcánicas continentales: lavas, domos y brechas basálticas a andesíticas con intercalaciones piroclásticas andesíticas a riolíticas, escasas intercalaciones sedimentarias.
- TrJ3** Secuencias volcánicas continentales y transicionales: lavas, domos, brechas, basálticos a riolíticos con intercalaciones de areniscas y conglomerados.
- CP3** Secuencias volcánicas continentales: lavas, domos, tobas y brechas andesíticas a riolíticas con intercalaciones de areniscas, conglomerados y calizas.

### Intrusivos

- Mh** Pórfidos dacíticos, andesíticos, monzodioritas y dioritas de hornblenda, piroxeno y biotita. Pórfidos auríferos de la "Franja de Maricunga".
- Og** Granodioritas, monzogranitos, tonalitas, dioritas de hornblenda y biotita; gabros.
- Eg** Intrusivos y pórfidos granodioríticos, monzoníticos, dioríticos, tonalíticos, dacíticos y riolíticos con biotita, hornblenda y piroxeno.
- Pag** Monzodioritas, granodioritas, granitos, dacitas y riolitas con biotita, hornblenda y piroxeno, asociados a pórfido cuprífero y brechas.
- Ksg** Monzodioritas, granodioritas, gabros y dioritas con piroxeno, biotita y hornblenda, junto con pórfidos andesíticos y dioríticos, al este del Sistema de Fallas Atacama, asociados a mineralización de Fe-Cu-Au (Candelaria).
- PTrg** Granitos hololeucocráticos, pórfidos graníticos y granodioritas de biotita.
- CPg** Granitos, granodioritas, tonalitas y dioritas, de hornblenda y biotita, localmente de muscovita.

Figura 8: Parte del mapa geológico de Chile del Servicio Nacional de Geología y Minería, 2003 cartografiado a escala 1:1.000.000, modificado mostrando la zona de estudio, los puntos de muestreo, y estructuras principales como el cinturón de Maricunga y la cordillera de Claudio Gay. Unidades litológicas descritas en el Anexo 7.

La zona de estudio abarca la región conocida como "Ojos del Salado", con puntos de muestreo ubicados en su interior y en sus proximidades. Dentro de esta región (Fig. 8), las muestras recopiladas de Panteón de Aliste, termas del Río Negro y Juncalito se localizan en la sierra de Claudio Gay. Mientras que la muestra obtenida del salar de

Piedra Parada se encuentra al este de esta sierra, en la cuenca del salar. Es relevante mencionar que Laguna Verde también forma parte de la región de "Ojos del Salado", según Kay et al. (2008). Por otro lado, la muestra del río Lamas se sitúa al este del cinturón de Maricunga, más cercano al Nevado Tres Cruces, que también pertenece a la región de "Ojos del Salado", de acuerdo con la misma referencia. Finalmente, las muestras del Negro Francisco también se ubican al este del cinturón de Maricunga.

En este contexto, las principales unidades geológicas aflorantes están representadas por conjuntos volcánicos y acumulaciones de materiales piroclásticos, que abarcan desde el Mioceno temprano hasta el Cuaternario. Además, rocas intrusivas y sedimentarias del Paleozoico superior y Cretácico, junto con secuencias de origen volcanoclástico del Oligoceno-Mioceno, constituyen el basamento de las unidades miocenas-cuaternarias. Este basamento predomina y conforma la cordillera de Claudio Gay, la Sierra de Aliste y, en la zona más oriental, la Sierra del Medio, como se ha señalado en Aguirre & Clavero (2000). La actividad volcánica y tectónica desempeñan un papel fundamental en la configuración del sistema hidrográfico de la región, especialmente a partir del Plioceno superior, cuando se formaron las calderas Wheelwright y Laguna Escondida, cuyas edades abarcan desde el Plioceno inferior hasta el superior. Además, se produjo el emplazamiento de grandes depósitos ignimbríticos con edades que van desde el Mioceno superior hasta el Cuaternario. Uno de los más notables es la Ignimbrita Laguna Verde, que se formó durante el Plioceno superior, tal como se menciona en Clavero et al. (2000). Estos eventos tecto-volcánicos generaron depresiones que en la actualidad albergan las lagunas Wheelwright y Escondida (Clavero et al., 2000).

Por otro lado, también existen estructuras que facilitan la formación de lagunas, como es el caso de Laguna Verde, donde la depresión tectónica está delimitada por fallas normales de orientación NO-SE que encierran dicha cuenca (Aguirre & Clavero, 2000). Además, se han identificado cuencas intramontanas cuyo tamaño está definido por productos lávicos y piroclásticos de complejos volcánicos que datan del Mioceno medio hasta el Plioceno. En estas cuencas se encuentran las lagunas y salares de la zona más septentrional del área, que incluyen el Bayo, Bravas, salar Grande y salar de Piedra Parada (Aguirre & Clavero, 2000).

Es relevante destacar que estas estructuras no solo conforman las cuencas, sino que también funcionan como conductos, como es el caso de la fuente termal del Río Negro. Esta fuente termal emerge a través de una falla normal que afecta a la Ignimbrita Laguna Verde, y su fuente calórica está asociada al Complejo Volcánico Los Cuyanos, cuya edad se sitúa desde el Pleistoceno inferior hasta el superior (Aguirre & Clavero, 2000).

### 3.3 Descripción litológica de los puntos de muestreo

#### Panteón de Aliste

La Quebrada Panteón de Aliste, de 6,7 km de extensión (Fig. 9), es una de las pocas quebradas profundas de la zona y, además, una de las manifestaciones más orientales del alzamiento andino. Litológicamente, se reconocen unidades sedimentarias lacustres (areniscas calcáreas finas a medias y calizas) y depósitos de gravas y brechas, con intercalaciones de potentes ignimbritas soldadas de 17 Ma (Ignimbritas Vega Helada) (Villa, 2015).



Figura 9: Fotografía referencial sector Panteón de Aliste. Extraído de <https://laderasur.com/destino/los-secretos-mejor-guardados-de-la-puna-de-atacama/>.

#### Salar de Piedra Parada

En el área del salar de Piedra Parada (Fig. 10), predominan depósitos aluviales y coluviales, correspondiendo los más recientes a depósitos no consolidados de limo, arena, ripio y gravas, asociados a sistemas de drenajes y taludes. Y los más antiguos son depósitos indiferenciados, igualmente de edad cuaternaria, estos son polimícticos, mal seleccionados, de baja madurez inmersos en matriz de arena gruesa (Clavero et al., 1998). En el área, también se encuentran lavas, domos y depósitos piroclásticos de caída proximales, de composición andesítico-basáltica a dacítica, mediana a fuertemente erosionados (Clavero et al., 1998). Además, se han observado sedimentos superficiales ricos en yeso en las cercanías del salar (Risacher et al., 1999). De hecho, en la cuenca del salar se identifican depósitos salinos, constituidos principalmente por cloruros y en menor proporción por sulfatos y boratos (Clavero et al., 1998).



Figura 10: Fotografía referencial del salar de Piedra Parada. Extraído de <https://www.flickr.com/photos/ppldesign/25418877181>.

#### Termas de Río Negro

La litología principal en las termas de Río Negro (Fig. 11) corresponden a depósitos aluviales del Plioceno, conformados por gravas aterrazadas polimícticas de hasta 8 m de espesor, que se disponen sobre las ignimbritas Juncalito y Laguna Verde en los llanos de Juncalito y Los Cuyanos. En dichos llanos predominan fragmentos de la

ignimbrita Laguna Verde, que se dispone debajo de las gravas. Presentan una superficie suave y, en sectores, se encuentran afectadas por suaves pliegues y fallas normales (Clavero et al., 1997). En el área, también se encuentran depósitos del llamado “Azufrero de Río Negro- Cerros del Juncalito”, estos son de tipo volcánico, constituidos principalmente por lavas, andesíticas a dacíticas, de edades pertenecientes al Plioceno superior (Clavero et al., 1997).



Figura 11: Fotografía de las termas del Río Negro. Extraído de <https://chiletermas.cl/atacama/termas-rio-negro.html>.

### Juncalito

La geología de Juncalito (Fig. 12) está compuesta fundamentalmente por rocas volcánicas, que corresponden principalmente a las ignimbritas Laguna verde (del plioceno inferior y composición riolítica), y debajo de ella la ignimbrita Juncalito (del mioceno superior y composición dacítica) (Clavero et al., 1997). Además, en menor cantidad se encuentran rocas sedimentarias continentales, o lacustres/evaporíticas y unidades sedimentarias no consolidadas. Las edades de las unidades se concentran en torno al Neógeno, aunque existen algunas que pertenecen al Paleozoico (Pérmico-Triásico) y otras al Cuaternario más reciente (Plioceno hasta Holoceno) (Clavero et al., 1997; Clavero et al., 1998).



Figura 12: Fotografía de piscina burbujeante en las termas de Juncalito. Fotografía de M. Inostroza.

### Laguna Verde

En la cuenca Laguna Verde (Fig. 13) se encuentran una serie de estratovolcanes y complejos de lavas y domos erosionados, algunos parcialmente colapsados, cuyos restos constituyen las estructuras principales de las calderas Wheelwright y Laguna Escondida. Estos incluyen los volcanes Laguna Verde, Wheelwright, Pircas de Indios, Cerro de Gallo, Mulas Muertas y Cerro de Barrancas, los cuales se dividen en cuatro subunidades distintas: lavas andesíticas a dacíticas, depósitos de flujo piroclástico, domos dacíticos y brechas de colapso (Clavero et al., 2012).

La ignimbrita Laguna Verde, como fue descrita por Mpodozis et al. (1996), es un amplio depósito de flujo piroclástico riolítico compuesto por cuatro subunidades de flujo con intercalaciones de oleada piroclástica. Los afloramientos de esta ignimbrita se encuentran en los llanos de Laguna Verde y Los Cuyanos, así como al oeste de la cordillera Claudio Gay en el Llano Los Arroyos. Este depósito de ignimbrita rellena las depresiones de las calderas Wheelwright y Laguna Escondida, las cuales se

formaron antes de su emplazamiento. Además, en algunos sectores, la ignimbrita cubre los depósitos aluviales del Mioceno superior-Plioceno. Además, hay depósitos no consolidados de origen aluvial que se encuentran sobre las ignimbritas Juncalito y Laguna Verde en los llanos de Juncalito y Los Cuyanos. Estos depósitos están afectados por suaves pliegues y fallas normales (Clavero et al., 2012).



Figura 13: Fotografía de una de las fuentes termales del sector Laguna Verde, con la laguna salobre a su continuación. Extraído de <https://chiletermas.cl/atacama/termas-laguna-verde.html>.

#### Río Lamas

Se extiende desde el Mioceno medio (Estratos río Lamas) hasta el Cuaternario (Fig. 14). Se caracteriza por una secuencia volcanoclástica, además de la presencia de depósitos salinos evaporíticos, así como por sedimentos aluviales, coluviales y fluviales polimícticos. Éstos exhiben suave plegamiento (SERNAGEOMIN, 2003).



Figura 14: Fotografía referencia río Lamas. Extraído de <https://www.geovirtual2.cl/MVpaisaje2/tur360RioLama01.htm>.

#### Laguna del Negro Francisco

En la cuenca laguna del Negro Francisco (Fig. 15) se depositan principalmente rocas volcánicas y volcanoclásticas miocenas, de composiciones andesíticas a dacíticas (SERNAGEOMIN, 2003). En el sector oriental y occidental afloran las rocas más antiguas que corresponden a secuencias volcánicas paleozoicas. Hacia el centro de la cuenca se observan depósitos aluviales y coluviales tanto miocenos como recientes (Vargas, 2013).



Figura 15: Fotografía de referencia, sector de la Laguna del Negro Francisco, con el volcán Azufre de fondo. Extraído de <https://www.turismodeobservacion.com/foto/vista-parcial-de-la-laguna-del-negro-francisco-en-el-altiplano-de-copiapo-region-de-atacama-chile/114755/>.

## CAPÍTULO IV: METODOLOGÍA DE MUESTREO Y ANÁLISIS

### 4.1 Metodología de muestreo

En este estudio, se realizó una campaña de cuatro días de trabajo en la Puna de la región de Atacama, donde se utilizaron metodologías de muestreo para recolectar muestras de fases fluidas, incluyendo agua y gases, tanto de emisiones termales como de vertientes frías. Tanto la toma de muestras como el análisis del laboratorio fue realizado por personal del instituto Ckelar.

#### 4.1.1 Muestreo de agua en vertientes termales y frías

Al momento de realizar una toma de muestras de forma directa de fuentes frías/termales, es crucial tomar las precauciones necesarias para evitar la contaminación de la muestra y garantizar que sea representativa del centro de emisión. Afortunadamente, este procedimiento suele ser sencillo y rápido. Se recomienda tomar un número adecuado de muestras distribuidas en la zona de investigación, asegurándose de analizarlas lo antes posible. Las muestras de agua mantienen su estabilidad por un tiempo limitado, dependiendo tanto del tratamiento que se les aplique como de los analitos que se busquen determinar. Además, la cantidad de agua a recolectar dependerá del alcance deseado y de los análisis a los que se someterán. Según lo detallado por Marini (2000):

- Aniones: Llenar una botella de polietileno (125 mL) con agua para análisis de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ .
- Cationes: Colectar 100 mL de muestra en una botella de polietileno y agregar 1 mL de HCl de alta pureza (33%) para análisis de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{NH}_4^+$ .
- Isótopos: Para el estudio de isótopos ( $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  y  $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ ) se requiere hasta 100 mL de muestras en botellas de vidrio oscuro.

Para este trabajo también se tomaron muestras de:

- Elementos trazas: para ello se toman 100 mL de muestras en botellas de 125 mL de polietileno. La muestra debe ser filtrada y luego acidificada al 1% con  $\text{HNO}_3$  de alta pureza (69%).
- Sílice: se toman 10 mL de muestra con una pipeta y se vierten en un matraz de 100 mL. Luego, se completa con agua ultrapura, obteniendo una muestra diluida 1:10, la cual se almacena en botellas de polietileno de 125 mL. En caso de que la muestra

presente partículas o turbidez, es necesario filtrarla previamente. Es importante utilizar únicamente recipientes de plástico, ya que el agua ultrapura puede disolver cantidades significativas de SiO<sub>2</sub> de las superficies de vidrio.

Para poder tomar las muestras se utiliza una jeringa y el primer paso es ambientar tanto la jeringa como el recipiente para asegurar que no haya contaminantes presentes en su interior. Esto se hace tomando fluido desde el mismo punto de muestreo y descartando este fluido fuera de la zona de muestreo, para asegurarse de que hayan quedado ambientados los utensilios se repite este procedimiento tres veces. Además, es necesario filtrar el agua con el fin de eliminar cualquier resto orgánico o material particulado que pueda afectar los resultados del análisis. Para ello, se recomienda utilizar filtros de membrana de 0,45 µm, que son capaces de retener las partículas no deseadas.

Para evitar posibles derrames y garantizar la integridad de las muestras destinadas al análisis de aniones y cationes, es aconsejable sellar las botellas plásticas con una contratapa y una tapa adecuada. Esta medida de seguridad minimiza el riesgo de contaminación durante el transporte y manipulación de las muestras, además de prevenir la pérdida de las mismas.

En el caso específico de las muestras destinadas al análisis de cationes, es necesario acidificarlas para mantener los componentes en solución. Agregar unos pocos mililitros de ácido, entre 1 a 2 mL, es suficiente para evitar la precipitación de solutos, especialmente en el caso de muestras provenientes de fuentes termales (Marini, 2000). En el caso de las muestras recogidas en botellas oscuras para el análisis isotópico de oxígeno y deuterio, es fundamental asegurar un sellado hermético de la tapa de la botella. Esto se realiza con el objetivo de evitar la presencia de aire en el interior, lo cual podría ocasionar fraccionamiento isotópico no deseado en los resultados.

Cuando finaliza el muestreo, se deben tomar los datos de temperatura, pH y conductividad del agua, los cuales deben ser anotados en la libreta de campo. En este estudio se utilizó un multiparámetro Hanna Instruments modelo HI991301 para medir el pH y la conductividad. Mientras que para medir la temperatura se utilizó una termocpla Hanna Instruments modelo HI935002.

## 4.1.2 Muestreo de gases en las aguas burbujeantes

### 4.1.2.1 Etapa pre-terreno

Antes de llevar a cabo el trabajo de campo, es necesario realizar un proceso de preparación de los instrumentos que se utilizarán para el muestreo. A continuación, se explicará este proceso en detalle:

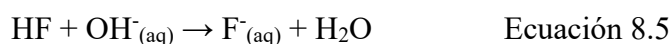
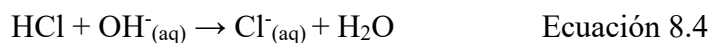
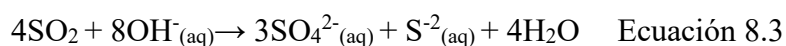
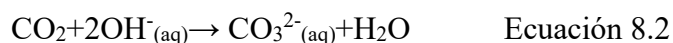
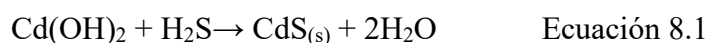
Para realizar el muestreo de emisiones gaseosas, ya sea de fumarolas o de piscinas burbujeantes, se utilizan ampollas evacuadas al vacío. Estas ampollas pueden contener o no una solución alcalina, dependiendo de las especies que se deseen analizar. Se utiliza una botella conocida como "botella de Giggenbach", que consiste en ampollas de vidrio de aproximadamente 60 mL de volumen, selladas con una válvula Thorion o Rotaflo (Fig. 16) (Giggenbach, 1975). En la etapa previa al trabajo de campo, se pueden introducir 20 mL de una solución conocida como "trampa alcalina" en estas ampollas. La función principal de esta solución es interactuar con los gases ácidos a través de reacciones de neutralización (Vaselli et al., 2006). Dependiendo de los objetivos del estudio, se pueden utilizar diferentes soluciones alcalinas. En este caso, la solución está compuesta por 4 M NaOH y 0,15 M Cd(OH)<sub>2</sub> (Montegrossi et al., 2001).

La solución alcalina se prepara en una proporción tal que el NaOH está en exceso con respecto al Cd(OH)<sub>2</sub>. Debido a la alta concentración de NaOH (4 M), el ambiente es lo suficientemente alcalino como para disolver el Cd(OH)<sub>2</sub>, que es poco soluble en agua. Aunque el Cd(OH)<sub>2</sub> tiende a formar una suspensión en soluciones menos alcalinas, en este medio altamente alcalino, se redisuelve en forma de un hidroxicomplejo soluble, [Cd(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Por lo tanto, la proporción de mezcla asegura que el NaOH sea suficiente para mantener el Cd(OH)<sub>2</sub> en solución, evitando la formación de una suspensión.



Figura 16: Ampolla de Giggenbach utilizada para el muestreo de gases. Se observan dos ampollas: sin solución alcalina para isótopos de gases nobles (izquierda) y otra con la solución alcalina previo al muestreo de gases (derecha). Extraído y modificado de Inostroza (2020).

Cuando la trampa alcalina interactúa con los gases, los gases ácidos ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ) se atrapan en la solución, y los gases no condensables residuales ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{CH}_4$  e hidrocarburos ligeros) se acumulan en el espacio vacío. Durante el muestreo, el  $\text{H}_2\text{S}$  reacciona con el  $\text{Cd}^{2+}$  en la solución para formar  $\text{CdS}$  una especie muy insoluble (Montegrossi et al., 2001). A continuación, se presenta una síntesis de las reacciones más importantes que tienen lugar dentro de la ampolla durante el proceso de muestreo (Ecs. 8.1 - 8.5; Symonds et al., 1994; Vaselli et al., 2006):



En resumen, se pueden identificar cinco pasos para la preparación de la ampolla: i) rellenar la ampolla con 20 mL de la solución alcalina de 4 M de  $\text{NaOH}$  y 0,15 M de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (Fig. 16); ii) realizar el vacío utilizando una bomba de paletas rotativas (5  $\text{m}^3/\text{h}$ ), lo importante es asegurarse de alcanzar un vacío suficiente para eliminar el aire

de la ampolla y permitir una correcta toma de muestra; iii) agregar agua de ultra pureza (milli-Q) en la boca de entrada del gas para evitar la formación de burbujas de aire; iv) registrar el peso de la ampolla, y; v) sellarla con adhesivo parafilm®.

Una vez finalizados estos pasos, la ampolla estará lista para ser utilizada en el proceso de muestreo en el campo. Sin embargo, es importante mencionar que, según los objetivos específicos del muestreo, algunas ampollas pueden requerir un procesamiento diferente. Por ejemplo, para cuantificar las concentraciones y razones isotópicas de He, se utilizan ampollas de Giggenbach previamente evacuadas, pero sin solución alcalina (Fig. 16). Además, se emplean viales de 12 mL para realizar análisis de  $\delta^{13}\text{C-CO}_2$  y  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ .

Por otro lado, para posteriores análisis químicos e isotópicos se toman muestras de condensados en botellas plásticas (120 mL) y de vidrio oscuro (100 mL), respectivamente.

#### **4.1.2.2 Etapa de muestreo**

Cuando seleccionamos un sitio para el muestreo, es importante tener precaución y asegurarse de que haya un burbujeo estable. Además, el agua debe estar relativamente limpia, sin partículas visibles en suspensión, y se deben evitar áreas donde pueda haber contaminación atmosférica. Una vez elegido el sitio, se procede a instalar el captador, que consiste en un embudo de plástico colocado sobre la zona de burbujeo. El primer paso es sumergir completamente el embudo, e idealmente, realizar la conexión con la ampolla desde allí. De hecho, durante todo el muestreo, se debe mantener el embudo parcialmente sumergido para evitar cualquier contaminación atmosférica. El captador debe colocarse correctamente sobre el punto de emisión de las burbujas para permitir que el gas ingrese al embudo y avance a través del tubo de silicona hasta la ampolla de muestreo (Fig. 17).

Antes de abrir la válvula para permitir el paso del gas a la ampolla, debemos asegurarnos de que haya una cantidad suficiente de gas dentro del embudo. Una forma práctica de favorecer el llenado del gas en el embudo es obstruir la salida del tubo de silicona presionando el extremo libre durante aproximadamente 30 a 40 segundos. Si

las condiciones no son adecuadas para hacer esto, se puede llenar repetidamente el embudo con gas colocándolo sobre el punto de emisión.

Dado que las condiciones y dimensiones de los cuerpos de agua burbujeante pueden variar, es recomendable disponer de embudos y tubos de silicona de diferentes tamaños (Fig. 17). Esto permite mantener el embudo sobre la emisión durante el tiempo necesario para tomar la muestra, ya que a veces los terrenos alrededor de los cuerpos de agua no son lo suficientemente estables para permanecer sobre ellos durante períodos prolongados. Además, es importante mencionar que, al abrir la válvula para permitir el ingreso del gas a la ampolla, se debe hacer de manera cautelosa y lenta.

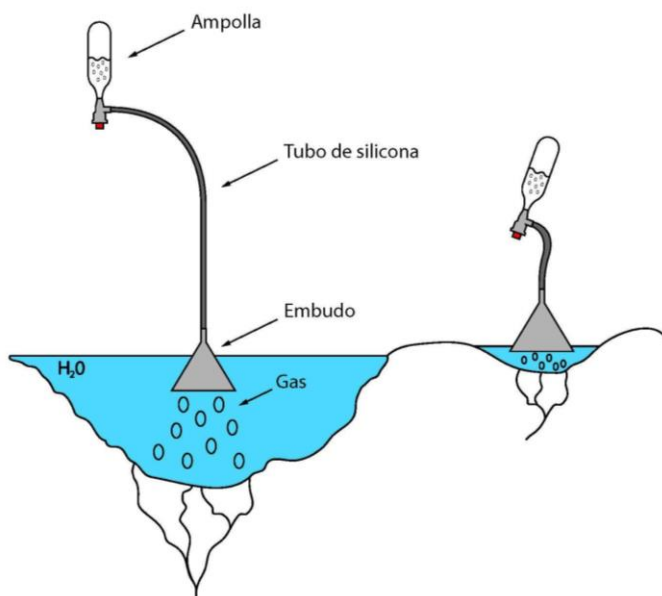


Figura 17: Sistema captador de gases en piscina burbujeante. Elaboración propia.

Tanto en el muestreo de aguas como en el de gases, es fundamental mantener un enfoque ordenado y meticulado. Una vez obtenidas las muestras, es imprescindible etiquetar adecuadamente los envases con información relevante, como el área de muestreo, la fecha y el tipo de muestra, con el propósito de facilitar su identificación y seguimiento. Además, en el caso del muestreo de gases, se debe registrar el peso de la ampolla antes y después de realizar el muestreo. También es importante mencionar que adicionalmente se utilizaron viales de vidrio de 12 mL con tapón de goma perforable.

Durante el proceso de muestreo, se empleó un equipo GPS para registrar las coordenadas geográficas y la altitud de cada muestra tomada. Esta información

geoespacial resulta vital para establecer una correlación precisa entre las muestras y sus respectivas ubicaciones geográficas, permitiendo una interpretación más certera de los resultados obtenidos.

## **4.2 Métodos de análisis**

Al igual que el apartado anterior las metodologías de análisis serán separadas para agua y gases. Estos procedimientos fueron realizados en Italia en los laboratorios de Geoquímica de Fluidos de la Universidad de Florencia (UNIFI) y de isótopos estables del Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanología (INGV) de Palermo, por personal de ckelar.

La descripción y detalle correspondiente a la teoría de cada metodología se encuentra en el Anexo 1. Además, las tablas 1 y 2 indican los resúmenes de las metodologías utilizadas para el análisis de agua y gases (respectivamente), y las correspondientes especies analizadas.

### **4.2.1 Metodología de análisis para aguas:**

#### *Titulación acidimétrica*

Este método se basa en alcanzar un punto de equivalencia entre dos sustancias: una solución estándar conocida (titulante) y la muestra. En este trabajo, se utilizó el equipo de titulación acidimétrica Basic Titrino 794, y el método fue utilizado para la determinación de la concentración de especies carbonáticas ( $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ) disueltas en la solución.

Este método también se utilizó para determinar el  $\text{CO}_2$  presente en la fase líquida de la ampolla de Giggenbach, a la cual primeramente se realiza una centrifugación para separar la líquida de la sólida.

#### *Cromatografía iónica*

Esta es una metodología utilizada en el análisis de aguas y otras muestras que contienen iones disueltos. En este trabajo la cromatografía iónica, fue utilizada con la finalidad de obtener la concentración de iones de aguas, además de la fracción líquida y sólida presente en la ampolla de Giggenbach. Esta técnica se basa en la separación de los iones presentes en la muestra mediante sus interacciones con una fase estacionaria (columna) y una fase móvil (eluyente).

Es importante destacar que para que los iones sean analizados mediante cromatografía iónica, deben encontrarse en fase líquida, es decir, deben estar disueltos en solución. En casos donde los iones estén precipitados como sólidos, como ocurre con el sulfuro atrapado en forma de sulfuro de cadmio (CdS), es necesario primero disolver estos sólidos, para ello se agregan 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 0,25 g de KOH, lo provoca la liberación de los iones en solución para su análisis mediante cromatografía iónica.

En este estudio, se analizaron aniones y cationes por separado mediante el uso de dos cromatógrafos iónicos. El equipo Metrohm 761 Compact IC se encargó del análisis de aniones: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Y para el análisis de los cationes, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, se utilizó el equipo Metrohm 861 Advanced Compact IC.

#### *Espectroscopía de absorción láser*

La espectroscopía de absorción láser es una técnica que implica exponer la muestra a una luz láser, la cual es parcialmente absorbida. Al relacionar la disminución en la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra, se puede obtener información sobre las especies químicas presentes (González & Montaña, 2015).

En este estudio, se aplicó la espectroscopía de absorción láser para medir las razones de isótopos estables de oxígeno ( $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ) y deuterio ( $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ , respectivamente) en muestras de agua. Se utilizó el equipo marca Los Gatos Research<sup>®</sup>, modelo DLT-100.

#### *Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado*

La técnica del ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*, en inglés) es una técnica analítica utilizada para determinar la concentración de elementos presentes en una muestra líquida mediante la medición de la emisión de luz característica de los átomos excitados en un plasma inductivamente acoplado.

En este trabajo se utilizó el equipo modelo Perkin Elmer ICP-OES Optima 8000 Spectrometer, el cual es un espectrómetro de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado perteneciente al laboratorio de geoquímica de fluidos de la UNIFI. Con él se determinó la cantidad de SiO<sub>2</sub>, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Pb, As, Rb, Sr, y Sb presente en las muestras de agua.

Tabla 1: Resumen de las metodologías utilizadas para el análisis de agua y las correspondientes especies analizadas.

Metodología de análisis para aguas	Especies determinadas	
Titulación acidimétrica	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	F <sup>-</sup>	Li <sup>+</sup>
Cromatografía iónica	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
	Br <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>
	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Ca <sup>2+</sup>
		Mg <sup>2+</sup>
Espectroscopía de absorción láser	δD-H <sub>2</sub> O	δ <sup>18</sup> O-H <sub>2</sub> O
Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado	SiO <sub>2</sub> , Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Pb, As, Rb, Sr y Sb	

#### 4.2.2 Metodología de análisis para gases:

##### *Cromatografía gaseosa*

La cromatografía gaseosa es una técnica analítica utilizada para separar y analizar los componentes orgánicos e inorgánicos de una mezcla gaseosa. Esta técnica se basa en las diferencias en la velocidad de migración de los componentes de la mezcla a través de una columna cromatográfica, mientras son arrastrados por un gas inerte como el nitrógeno, helio o argón.

En el desarrollo de este estudio, se llevaron a cabo análisis de especies inorgánicas (N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, He, Ne, H<sub>2</sub> y CO) con el cromatógrafo de gases Shimadzu 15A, y orgánicas (hidrocarburos CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), presentes en el espacio vacío de la ampolla Giggenbach, con el cromatógrafo de gases Shimadzu 14.

##### *Espectroscopía de anillo de cavidad descendente*

La espectroscopía de anillo de cavidad descendente (CRDS: *Cavity Ring-Down Spectroscopy*) es una técnica óptica altamente sensible utilizada para medir la absorción de luz en muestras gaseosas o líquidas. El equipo cuenta con sistemas con detectores específicos para cada compuesto o isótopo. Una vez que se ha realizado la medición y el análisis de datos, se obtiene la concentración de los isótopos en la muestra en función de la absorción medida (Maher et al., 2014; Atomki. (s.f.)).

Para este trabajo la técnica fue utilizada con la finalidad de determinar la composición isotópica de carbono presente en los compuestos gaseosos CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  y  $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ , respectivamente). Se utilizó el equipo Picarro G2201-i, con el que incluso se pueden realizar mediciones in situ de las concentraciones (en ppm) y valores isotópicos de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, debido a su carácter portable.

### *Espectrometría de masa*

La espectrometría de masas es una técnica analítica altamente precisa y certera que permite identificar y cuantificar elementos químicos e isótopos presentes en diversas muestras. Lo hace mediante el análisis de la relación masa/carga de las partículas, lo que permite determinar la distribución de las mismas y obtener información detallada sobre la composición de la muestra. Para este estudio, se utilizó la espectrometría de masa en el análisis de isótopos estables de He (<sup>3</sup>He, <sup>4</sup>He) en muestras de gases de una piscina burbujeante. El equipo utilizado corresponde a un espectrómetro de masa marca Thermo Scientific, modelo HELIX SFT, utilizado para la medición de la razón <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He.

Una vez obtenidos los resultados, se determinó la razón R/Ra ( $(^{3}\text{He}/^{4}\text{He})_{\text{muestra}}/(^{3}\text{He}/^{4}\text{He})_{\text{aire}}$ ), donde Ra corresponde a la razón de <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He del aire ( $1,39 \cdot 10^{-6}$ ; Mamyrin & Tolstikhin, 1984).

Tabla 2: Resumen de las metodologías utilizadas para el análisis de gases y las correspondientes especies analizadas

Metodología de análisis para gases	Especies determinadas	
Cromatografía gaseosa	N <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub> , He, Ne, H <sub>2</sub> , CO	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Espectroscopía de anillo de cavidad descendente	$\delta^{13}\text{C-CH}_4$	$\delta^{13}\text{C-CO}_2$
Espectrometría de masa	<sup>3</sup> He	<sup>4</sup> He

## CAPÍTULO V: RESULTADOS

### 5.1 Generalidades

A continuación, son presentados los resultados correspondientes a los análisis químicos e isotópicos de la fase fluida de un total de veintisiete muestras. En primer lugar, son presentados los resultados para las aguas, para luego dar paso a la presentación de los resultados de los gases. La presentación es realizada en base a las especies principales presentes y de forma global.

### 5.2 Composición química de las aguas

Los datos de ubicación, los parámetros físicos y la composición química de las aguas de 23 muestras provenientes de 7 áreas, siendo estas Laguna Verde (LV), río Lamas (RL), Panteón de Aliste (PA), salar de Piedra Parada (SPP), termas del Río Negro (TRN), Juncalito (JUN) y Negro Francisco (NF), se presentan en las tablas 3, 4 y 5.

En primer lugar, es importante destacar que se realizó un balance iónico para estimar el error porcentual de las mediciones de las muestras tomadas (e.g., Muñoz-Saez et al., 2020). Para ello se utilizó la Ec. 9:

$$\text{Error} = \frac{\Sigma \text{Cationes} - \Sigma \text{Aniones}}{\Sigma \text{Cationes} + \Sigma \text{Aniones}} * 100 \text{ (Ecuación 9)}$$

Donde las concentraciones de cationes y aniones se expresaron en miliequivalentes. Los resultados obtenidos se observan en la tabla 4. Solo se trabajó con muestras cuyo balance iónico se encuentran en un rango de  $\pm 5\%$  a  $\pm 10\%$  de error, aunque igualmente se debe tener presente que una desviación no necesariamente se debe a errores de medición sino también puede ser indicativo de la presencia de iones que no se detectaron durante el estudio.

Con relación a la temperatura de los sitios, la temperatura mínima registrada fue de  $10,2^{\circ}\text{C}$  en un bofedal del área del Negro Francisco, mientras que la temperatura máxima alcanzó los  $53,3^{\circ}\text{C}$  en una vertiente en Laguna Verde (Fig. 18). Además, se destaca que las muestras de Juncalito, la única zona con piscinas burbujeantes en el sector, presentaron variaciones de temperatura entre  $24,7^{\circ}\text{C}$  y  $32,4^{\circ}\text{C}$ .

En cuanto al pH, los valores varían entre 5,69 y 9,4. El valor más bajo corresponde a una vertiente en Juncalito con burbujeo moderado intermitente, mientras que el valor más alto pertenece a una muestra del área Negro Francisco (Fig. 19). Además, las muestras de las piscinas burbujeantes de Juncalito, presentan los valores más bajos de pH, variando entre 5,69 y 5,84.

Respecto a la conductividad, los valores fluctúan entre 0,23 y >20 mS/cm. La conductividad mínima pertenece a una muestra del Negro Francisco que corresponde a un río con buen caudal con una conductividad de 0,23 (mS/cm), y la conductividad máxima es de una muestra de Laguna Verde, con un valor sobre el límite de detección del equipo (>20 mS/cm) (Fig. 20).

Se presentan gráficas con los valores de temperatura, pH y conductividad para cada sitio de estudio (Figs. 18, 19 y 20).

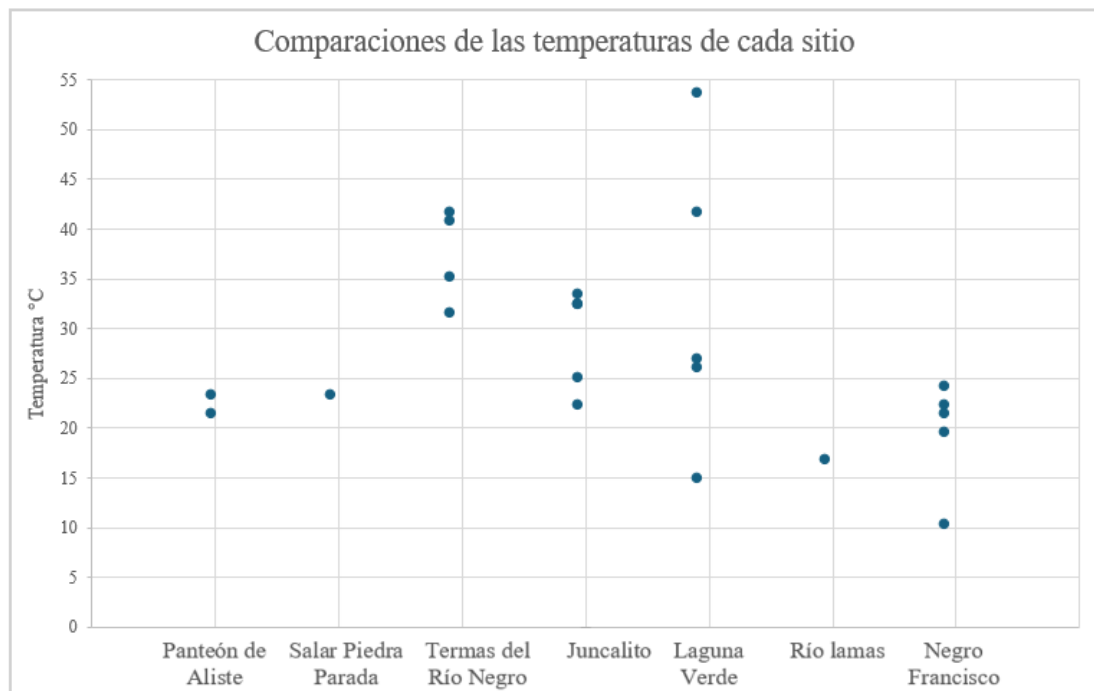


Figura 18: Comparaciones de temperaturas por sitio de estudio.

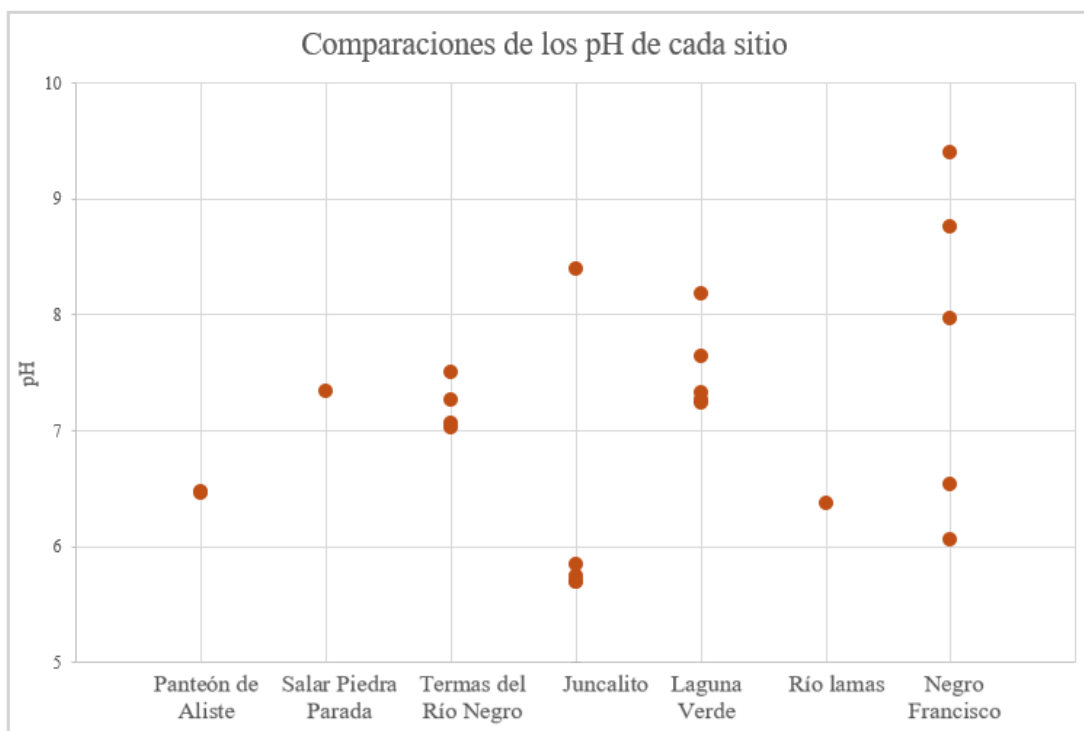


Figura 19: Comparaciones de los pH por sitio de estudio.

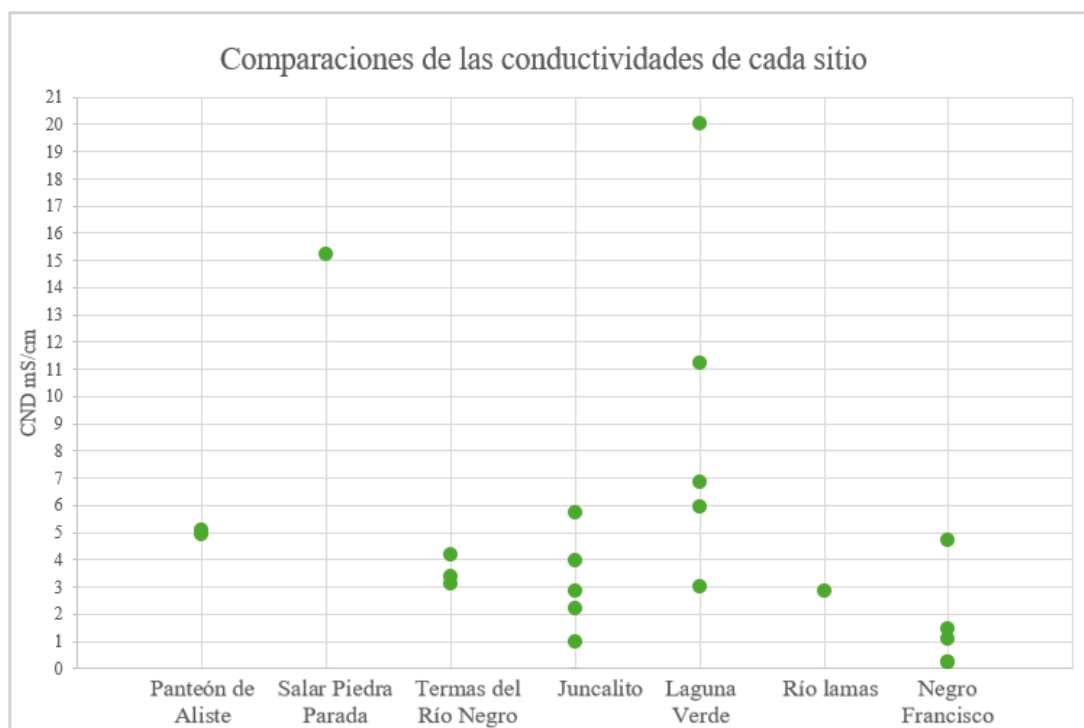


Figura 20: Comparaciones de las conductividades por sitio de estudio.

En relación a los aniones, el  $\text{Cl}^-$  tiene concentraciones mínimas de 4 mg/L en una muestra del Negro Francisco, y un valor máximo de 5020 mg/L en una muestra de Laguna Verde. Por otro lado, el  $\text{SO}_4^{2-}$  presenta un valor mínimo de 10 mg/L en el área

del Negro Francisco, y un valor máximo de 2407 mg/L en el salar de Piedra Parada. Además, los valores para  $\text{HCO}_3^-$  oscilan entre 57 y 565 mg/L. El valor mínimo se encontró en una muestra del Río Negro, mientras que el valor máximo fue registrado en Panteón de Aliste. Y respecto a para el anión  $\text{CO}_3^{2-}$ , solo se tienen valores para una muestra de Juncalito y dos del Negro Francisco, donde el valor más bajo se encuentra en el Negro Francisco (1,1 mg/L) y el valor más alto corresponde a Juncalito (3,7 mg/L). En general, las aguas de la zona de estudio tienden a ser cloruradas-sulfatadas, excepto tres muestras que muestran una tendencia más bicarbonatada-sulfatada, dos de ellas provenientes del área del Negro Francisco y una muestra de Juncalito.

También es notable que el valor promedio más bajo de  $\text{F}^-$  se encuentra en el área del Negro Francisco, siendo de 0,498 mg/L, mientras que el valor promedio más alto se registra en el salar de Piedra Parada, siendo de 19 mg/L. En cuanto al  $\text{Br}^-$ , el valor promedio más bajo es de 0,528 mg/L, correspondiente a las muestras de Juncalito, mientras que el valor promedio más alto es de 4 mg/L en la muestra del salar de Piedra Parada. Para el  $\text{NO}_3^-$ , se presenta el valor promedio más bajo en las muestras de Juncalito, siendo de 0,76 mg/L, y el valor promedio más alto en las muestras del Panteón de Aliste, correspondiendo a 5,85 mg/L.

Con respecto a los cationes principales, el valor mínimo para el  $\text{Ca}^{2+}$  es de 23 mg/L, registrado en una muestra del Negro Francisco (NF-4), mientras que el valor máximo es de 485 mg/L, correspondiente a la muestra del salar de Piedra Parada. En cuanto al  $\text{Mg}^{2+}$ , los valores oscilan entre 3,8 y 219 mg/L, siendo el valor mínimo también de la muestra anterior del Negro Francisco (NF-4), y el valor máximo pertenece a la misma muestra del salar de Piedra Parada. Por otro lado, para el  $\text{Na}^+$ , los valores van desde 8,6 hasta 3616 mg/L, siendo el valor mínimo de una muestra del Negro Francisco, y el valor máximo de una muestra de Laguna Verde. Para el  $\text{K}^+$ , se tiene un valor mínimo de 2,1 mg/L, correspondiente a la muestra NF-4 del área del Negro Francisco, y un valor máximo de 247 mg/L, obtenido de una muestra de Laguna Verde.

También se obtuvieron valores para el  $\text{Li}^+$  y el  $\text{NH}_4^+$ , aunque no fueron analizados para todas las muestras. En el caso del  $\text{Li}^+$ , los valores oscilan entre 0,49 y 15,8 mg/L, correspondiendo a muestras de las áreas del Negro Francisco y Laguna Verde, respectivamente. Es importante mencionar que para el  $\text{Li}^+$ , el valor mínimo

corresponde a una muestra de río, mientras que el valor máximo se encontró en la muestra con la temperatura más alta registrada en el área de estudio. Por otro lado, para el  $\text{NH}_4^+$ , el valor mínimo es de 0,1 mg/L, identificado en una muestra de Juncalito, y el valor máximo es de 15 mg/L, obtenido de una muestra de Laguna Verde. Además, las concentraciones de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) se encuentran en un rango de 0,013 y 0,072 mg/L, donde el valor mínimo corresponden a una muestra del sector del Negro Francisco, cuya procedencia es de río, por otro lado, el valor máximo es de una vertiente de las termas del Río Negro. Esto se correlaciona bien con el análisis de los valores promedios de sílice, donde se observa que el valor promedio más bajo se registra en las muestras del Negro Francisco (0,021 mg/L), mientras que el valor promedio más alto corresponde a las muestras de las termas del Río Negro (0,068 mg/L).

En relación con los isótopos, se disponen de valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  para algunas muestras, los cuales oscilan entre -12,9 a -8,6 ‰ vs. V-SMOW y -94,5 a -75 ‰ vs. V-SMOW, respectivamente. Es relevante mencionar que, para ambos isótopos, el valor mínimo corresponde a una muestra del área de Laguna Verde (LV-03), mientras que los valores máximos pertenecen a una misma muestra de las termas del Río Negro (TRN-01).

Tabla 3: Datos de ubicación, fecha y parámetros de temperatura, pH y conductividad. Las coordenadas se encuentran en sistema UTM (Universal Transverse Mercator), la altitud está en metros sobre el nivel del mar.

Código	Lugar	Tipo de muestra	Fecha dd/mm/aaaa	Norte (m)	Este (m)	Altitud (m s.n.m.)	T (°C)	pH	CND (mS/cm)
LV-01	Laguna Verde	Vertiente mezclada con agua de la laguna	01/18/2020	7025599	551099	4223	53,3	7,27	>20
LV-02		Vertiente de bajo caudal	01/18/2020	7028789	548293	4334	41,3	7,24	6
LV-03		Vertiente	01/18/2020	7026368	549947	4333	14	8,18	3
LV-04		Vertiente	01/18/2020	7026363	549971	4328	25,2	7,64	6,9
LV-05		Vertiente	01/18/2020	7004915	507619	4293	26,6	7,33	11
RL	Río Lamas	Río Lamas	01/18/2020	7095363	512860	4088	16,5	6,37	2,8
PA-01	Panteón de Aliste	Panteón de Aliste vertiente	01/19/2020	7095321	512788	4088	22,5	6,46	5,1
PA-02		Vertiente	01/19/2020	7082829	528217	4130	21,2	6,47	4,9
SPP-01	Salar Piedra Parada	Salar Piedra Parada	01/19/2020	7067710	518004	4115	22,8	7,34	15
TRN-01	Termas del Río Negro	Vertiente no filtradas las muestras	01/19/2020	7067660	517972	4097	40,7	7,27	3,1
TRN-02		Termas del Río Negro vertiente	01/19/2020	7067150	517410	4034	40	7,07	4,2
TRN-03		Vertiente	01/19/2020	7067314	517209	4029	30,6	7,02	N/A
TRN-04		Vertiente	01/19/2020	7055469	518378	4156	34,9	7,5	3,4
JUN-01	Juncalito	Vertiente con burbujeo constante	01/20/2020	7055433	518357	4161	32,4	5,69	5,7
JUN-02		Vertiente con burbujeo moderado	01/20/2020	7055446	518348	4155	32,3	5,84	2,9
JUN-03		Vertiente con burbujeo moderado intermitente	01/20/2020	7055435	518321	4159	32,1	5,69	4
JUN-04		Vertiente con burbujeo moderado intermitente	01/20/2020	7055761	519380	4086	24,7	5,75	2,2
JUN-05		Río Juncalito	Río Juncalito	01/20/2020	6957840	471367	4251	21,8	8,39
NF-1	Negro Francisco	Bofedal	01/21/2020	6959447	477368	4128	10,2	6,53	0,24
NF-2		Vertiente a laguna	01/21/2020	6961878	493876	4272	21,9	6,06	4,7
NF-3		Río	01/21/2020	6982577	502064	4159	20,5	7,97	1,1
NF-4		Río con buen caudal	01/21/2020	6997784	499492	3940	18,8	8,76	0,23
NF-5		Estación pluviométrica MOP	Estación pluviométrica MOP	01/21/2020	7055469	518378	4156	23,5	9,4

Tabla 4: Resultados de los iones e isótopos presentes en los puntos de muestreo. La sigla N/A es “no aplica”.

Código	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	F <sup>-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	Br <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Li <sup>+</sup> (mg/L)	SiO <sub>2</sub> (mg/L)	δ <sup>18</sup> O ‰	δD ‰	Error %
LV-01	N/A	257	4,9	3649	2,5	5,9	1641	109	123	3058	247	N/A	15,8	67	N/A	N/A	5,36
LV-02	N/A	228	1,5	1257	0,91	5	631	46	14	1147	89	6,3	2,4	68	-9,8	-76	3,56
LV-03	N/A	93	0,87	482	0,41	7,2	343	38	8	399	43	1,2	1,2	33	-13	-95	-2,62
LV-04	N/A	156	1,2	1648	1,3	4,6	666	55	34	1335	87	6,8	4,1	42	N/A	N/A	3,00
LV-05	N/A	166	5	5020	3,5	5,7	2122	113	126	3616	241	15	8,4	43	N/A	N/A	-1,84
RL	N/A	384	1,2	584	0,63	5,5	222	133	17	468	48	2,2	3,4	41	-13	-94	4,78
PA-01	N/A	565	1,1	969	1,5	5,9	666	277	67	692	53	N/A	3,1	48	-12	-92	0,90
PA-02	N/A	512	0,91	824	1,2	5,8	615	263	34	669	56	N/A	4,4	48	N/A	N/A	2,89
SPP-01	N/A	87	19	4352	4	6,7	2407	485	219	2638	201	N/A	9	34	N/A	N/A	-3,24
TRN-01	N/A	57	3,3	715	1,7	5,1	379	154	7,1	423	45	1,2	1,6	64	-8,6	-75	-1,95
TRN-02	N/A	63	2,7	958	1,3	4,1	535	242	18	506	71	N/A	3	72	N/A	N/A	-1,97
TRN-03	N/A	69	2,2	1396	1,1	3,9	578	223	51	797	78	N/A	3,1	69	N/A	N/A	-0,06
TRN-04	N/A	61	2,6	832	1,7	5,8	542	205	26	478	68	5,5	1,4	65	N/A	N/A	-0,67
JUN-01	N/A	439	3,1	1011	1,2	0,4	1503	400	69	800	50	N/A	7,1	32	-8,8	-79	-3,17
JUN-02	N/A	394	0,94	419	0,57	0,45	406	82	21	464	34	2,2	5,9	28	N/A	N/A	2,10
JUN-03	N/A	357	4,3	524	0,44	1,8	1461	425	70	548	60	N/A	4,7	33	-9,3	-81	1,94
JUN-04	N/A	278	1,1	304	0,29	0,36	367	97	21	350	28	5,9	4	30	N/A	N/A	6,02
JUN-05	3,7	225	0,94	139	0,14	0,79	87	25	6,5	171	13	0,1	1,4	38	-12	-92	0,95
NF-1	N/A	136	0,25	4	1,3	0,05	10	32	7,7	8,6	3,2	0,79	N/A	16	-13	-94	3,49
NF-2	N/A	484	0,6	1007	1,4	2,3	422	136	130	697	41	N/A	5	37	N/A	N/A	5,22
NF-3	N/A	156	0,77	145	0,3	2,1	172	41	15	152	6,7	0,12	0,49	13	N/A	N/A	-0,46
NF-4	1,1	71	0,37	12	0,77	1,3	52	23	3,8	32	2,1	1,1	N/A	23	-12	-93	5,54
NF-5	1,3	80	0,5	261	0,32	0,25	161	102	13	151	9,1	0,12	1,1	18	N/A	N/A	4,28

En cuanto a los elementos mayores y trazas (Tabla 5; Fig. 21), se realiza la separación por afinidad química, según la clasificación de Goldschmidt:

**Litófilos:** se observa que el valor mínimo de Al se encuentra en el río Juncalito con 163 ppb y el valor máximo está en una vertiente en las termas del Río Negro con 1342 ppb. Por su parte el Cr fluctúa entre 3 y 42 ppb, encontrándose la mínima en una vertiente no filtrada de las termas del Río Negro, y la máxima en una vertiente de Laguna Verde. El Rb toma un valor mínimo de 5 ppb en la muestra de bofedal del Negro Francisco, y el máximo de 756 ppb lo alcanza en una vertiente en Panteón de Aliste. Para el Sr el valor mínimo es de 148 ppb y el valor máximo es de 5718 ppb, en el bofedal del Negro Francisco y el salar de Piedra Parada, respectivamente. Y para el Ba se tiene una concentración mínima de 79 ppb en una vertiente de bajo caudal en Laguna Verde.

**Calcófilos:** se tiene un valor mínimo de Cu de 5,5 ppb en el bofedal del Negro Francisco, y un valor máximo de 106 ppb en una vertiente con burbujeo moderado-intermitente en Juncalito. El Zn varía entre 164 ppb y 1428 ppb, tomando un valor mínimo en una vertiente con burbujeo moderado-intermitente en Juncalito y alcanzando un máximo en una vertiente en las termas del Río Negro. Para el caso del As el valor mínimo de 9,1 ppb fue registrado en el bofedal del Negro Francisco, mientras que el valor máximo de 2831 ppb en una vertiente en Laguna Verde. El Sb muestra un valor mínimo de 0,31 ppb en una vertiente de la zona de Laguna Verde, y se observa un valor máximo de 4,4 ppb en una vertiente mezclada con agua de laguna también perteneciente a la zona de Laguna Verde. Y el Pb varía entre 0,71 ppb y 15 ppb, tomando el valor mínimo en el bofedal del Negro Francisco, y alcanzando un valor máximo en una vertiente perteneciente a Laguna Verde.

**Siderófilos:** para el Mn se registra un valor mínimo de 3,6 ppb correspondiente a una vertiente en Laguna Verde y un valor máximo de 3853 ppb en el bofedal del Negro Francisco. Por su parte, el Fe muestra un valor mínimo de 73 ppb y un valor máximo de 3301 ppb, pertenecientes a una vertiente no filtrada en las termas del Río Negro y a una muestra de río en el sector del Negro Francisco, respectivamente. Los valores del Co fluctúan entre 0,12 y 14 ppb, registrados en una vertiente de Laguna Verde y el bofedal del Negro Francisco. Y el Ni presenta un valor mínimo de 3,8 ppb

perteneciente a un río con buen caudal en la zona del Negro Francisco, y un valor máximo de 44 ppb en la vertiente mezclada con agua de laguna en Laguna Verde.

Tabla 5: Resultados de los elementos mayores y trazas, agrupados por afinidad química, según la clasificación de Goldschmidt, presentes en los puntos de muestreo.

Cod	Al (ppb)	Cr (ppb)	Rb (ppb)	Sr (ppb)	Ba (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)	As (ppb)	Sb (ppb)	Pb (ppb)	Mn (ppb)	Fe (ppb)	Co (ppb)	Ni (ppb)	
LV-01	442	19	289	1164	93	29	195	1162	4,4	12	12	316	0,35	44	
LV-02	233	19	193	648	79	14	202	978	2,5	9,1	81	192	0,26	12	
LV-03	217	23	70	2357	84	8,5	207	1412	0,31	3,5	3,6	134	0,12	8,9	
LV-04	478	37	143	1315	81	31	543	1787	3,4	15	185	388	0,45	16	
LV-05	462	42	486	2574	109	42	356	2831	2,1	12	99	436	0,49	14	
RL	375	9,7	336	2231	86	8,8	322	1987	2,3	1,5	522	182	0,34	5,476	
PA-01	869	9,8	756	3397	123	23	195	2242	1,5	4,7	44	248	0,33	7,33	
PA-02	1247	18	490	2284	202	34	617	1530	4,3	11	180	353	0,7	15,783	
SPP-01	753	7,3	476	5718	99	23	1154	858	1,3	2,8	22	975	0,23	5,956	
TRN-01	413	3	63	755	154	10	199	339	1,3	3	9	73	0,32	8,789	
TRN-02	860	15	174	2994	278	25	1428	1430	1,8	6	141	301	0,35	13,303	
TRN-03	1342	7,3	188	2441	213	43	1130	965	2,9	10	34	438	0,5	4,452	
TRN-04	915	8,7	181	1800	234	18	506	725	1,3	3,7	14	313	0,26	5,704	
JUN-01	547	14	265	3428	84	89	187	2660	0,77	2,8	1861	3300	0,3	7,408	
JUN-02	402	13	132	882	122	33	325	1785	0,53	1,7	328	1174	0,33	5,724	
JUN-03	541	14	28	559	145	106	612	813	1,3	5,5	38	509	0,38	20,29	
JUN-04	303	6,4	114	775	99	15	164	900	3,1	1,2	207	906	0,94	3,9	
JUN-05	163	6,8	39	244	99	8,4	235	1526	0,78	1,2	135	388	0,36	5,1	
NF-1	241	8,5	5	148	247	5,5	287	9,1	0,53	0,71	3853	794	14	10	
NF-2	655	13	283	2106	133	19	358	741	1,6	5,2	70	738	0,7	10	
NF-3	177	19	160	2958	124	9,2	392	1713	1,6	1,5	1484	3301	0,3	5,1	
NF-4	198	7,4	46	947	138	6,4	523	556	0,61	0,86	17	187	1,8	3,8	
NF-5	220	7,5	44	884	135	7,1	567	533	0,65	1,1	31	177	1,8	4,4	
	Litófilos					Calcófilos					Siderófilos				

Se añade un gráfico comparativo de las concentraciones de los elementos (Tabla 5) en escala logarítmica para una visualización comparativa de cada sitio de estudio (Fig. 21).

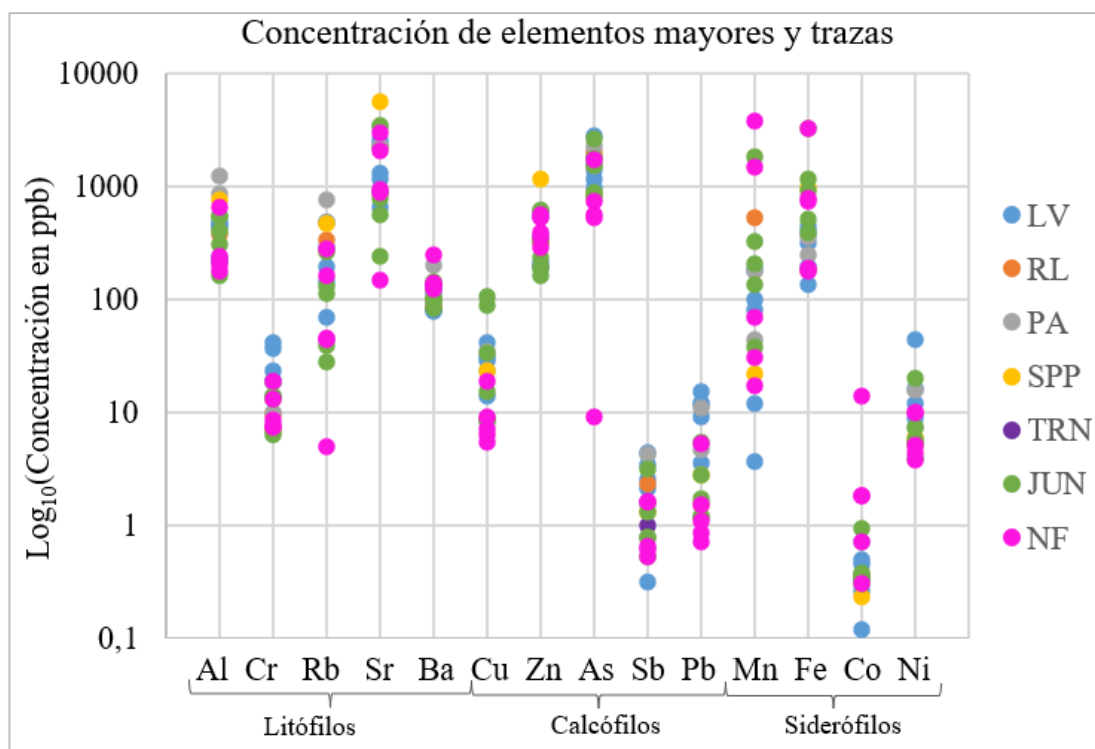


Figura 21: Gráfico comparativo de la concentración de los elementos mayores y trazas en escala logarítmica de base 10 para cada sitio de estudio.

### 5.3 Composición química de los gases

Se dispone de un total de cuatro muestras de gases recolectadas en las piscinas burbujeantes de la zona Juncalito. Las piscinas presentan una composición química del tipo sulfatadas-cloruradas con una temperatura entre 24,7 y 32,4 °C y un pH ligeramente ácido (5,74). La composición química de estas muestras de gases se presenta en la tabla 6. Dado que las muestras provienen del mismo lugar, se ha llevado a cabo un análisis estadístico general de los valores químicos obtenidos, resultando en lo siguiente:

Los gases burbujeantes están dominados por CO<sub>2</sub>, cuyos valores oscilan entre 899 y 954 mmol/mol. Y el valor promedio es de 934 mmol/mol. También se observan concentraciones significativas para el N<sub>2</sub>, cuyo rango de valores abarca desde 44 hasta 97 mmol/mol, con un promedio de 64 mmol/mol, mientras que O<sub>2</sub> presenta valores en el rango de 0,51-1,10 mmol/mol, y un promedio de 0,86 mmol/mol. En relación a los gases nobles, Ar presenta un rango de valores de 1,1 a 2,4 mmol/mol, con un promedio de 1,6 mmol/mol. Por otro lado, He varía entre 0,0007 y 0,0015 mmol/mol, con un promedio de 0,0010 mmol/mol.

En relación a los hidrocarburos, para el CH<sub>4</sub> se observa un mínimo de 0,028 mmol/mol y un máximo de 0,056 mmol/mol, con un promedio de 0,040 mmol/mol. Para el C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, los valores varían desde 0,00022 hasta 0,00063 mmol/mol, con un promedio de 0,00040 y una desviación estándar de 0,00018 mmol/mol. En cuanto al C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, el valor mínimo es de 0,000064 mmol/mol y el máximo de 0,000120 mmol/mol, con un promedio de 0,000088 y una desviación estándar de 0,000023 mmol/mol. Para el C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, los valores oscilan de 0,000016 a 0,000071 mmol/mol, con un promedio de 0,000040 mmol/mol. En lo referente al C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, el valor mínimo es de 0,00011 mmol/mol y el máximo de 0,00019 mmol/mol, con un promedio de 0,00015 mmol/mol.

Por otra parte, en relación a los isótopos de carbono (<sup>13</sup>C) presentes en el metano (CH<sub>4</sub>) y el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), para el primero se registra valores de δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> entre -12,90 y -10,70‰ vs. V-PDB y un promedio de -11,68‰ vs. V-PDB. En el caso del δ<sup>13</sup>C-CO<sub>2</sub>, los valores oscilan entre -39,1 y -32,2‰ vs. V-PDB, con un promedio de -35,5‰ vs. V-PDB.

Las razones R/Ra fueron calculadas para las muestras “Juncalito 1” y “Juncalito 3”, estas presentan valores de 1,37 y 1,51, respectivamente. Además, estas muestras también presentan valores de He/Ne entre 0,9 y 1,1, respectivamente.

Tabla 6: Composición química de estas muestras de gases en unidades de mmol/mol. La composición isotópica de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> se expresa en ‰ vs. V-PDB. La expresión bld significa bajo el límite de detección. Y para la expresión R/Ra, se tiene que R es el valor de <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He en la muestra y Ra es el valor de <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He en el aire: 1,39 · 10<sup>-6</sup> (Mamyrin & Tolstikhin, 1984)

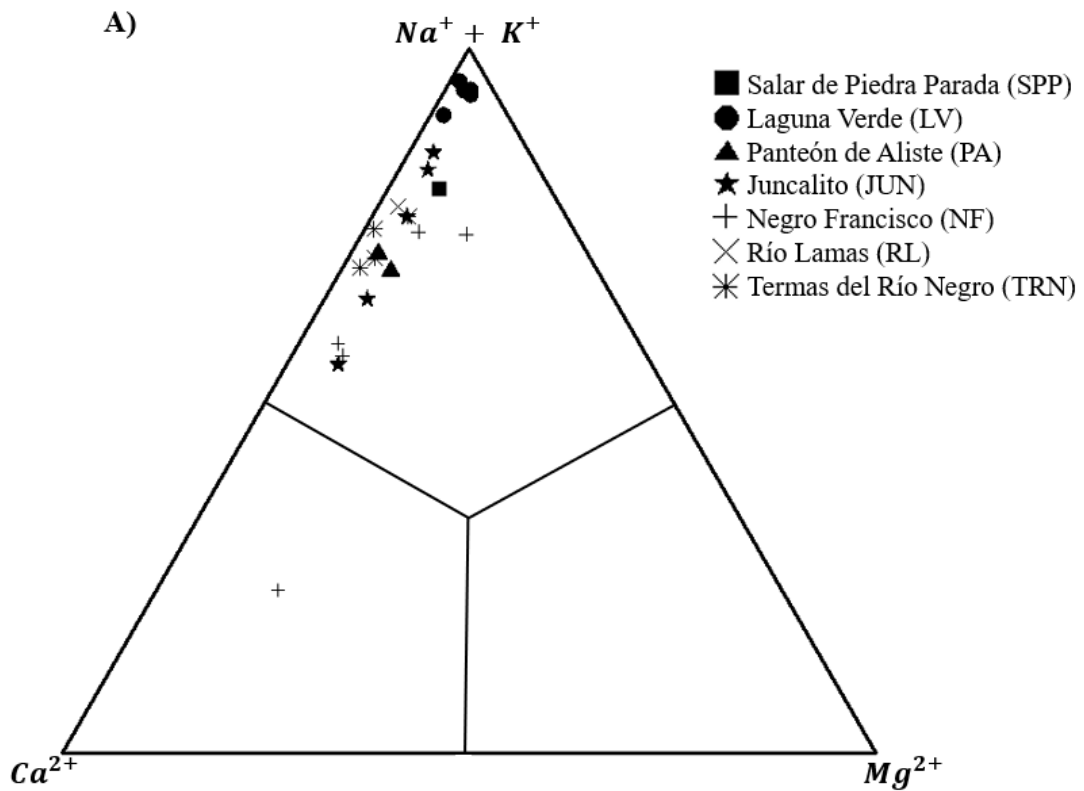
Localización	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	He	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	δ <sup>13</sup> C-CO <sub>2</sub>	δ <sup>13</sup> C-CH <sub>4</sub>	R/Ra	He/Ne
Juncalito-01	934	bld	63	1.6	0.95	bld	bld	0.0009	0.031	0.00031	0.000081	0.000022	0.00011	-11.5	-36.3	1.37	0.9
Juncalito-02	947	bld	51	1.2	0.51	bld	bld	0.0007	0.028	0.00022	0.000064	0.000016	0.00016	-12.9	-39.1	N/A	N/A
Juncalito-03	899	bld	97	2.4	1.1	bld	bld	0.0015	0.045	0.00045	0.000088	0.000071	0.00019	-10.7	-34.4	1.51	1.1
Juncalito-04	954	bld	44	1.1	0.88	bld	bld	0.0009	0.056	0.00063	0.00012	0.000051	0.00013	-11.6	-32.2	N/A	N/A

## CAPÍTULO VI: DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

### 6.1 Origen y evolución de los fluidos

Los datos obtenidos en este trabajo son presentados en la Fig. 22, mientras que los resultados datos de este estudio en conjunto con datos históricos son presentados en la Fig. 23.

De acuerdo con la Fig. 22, se reconocen los siguientes tipos de aguas:



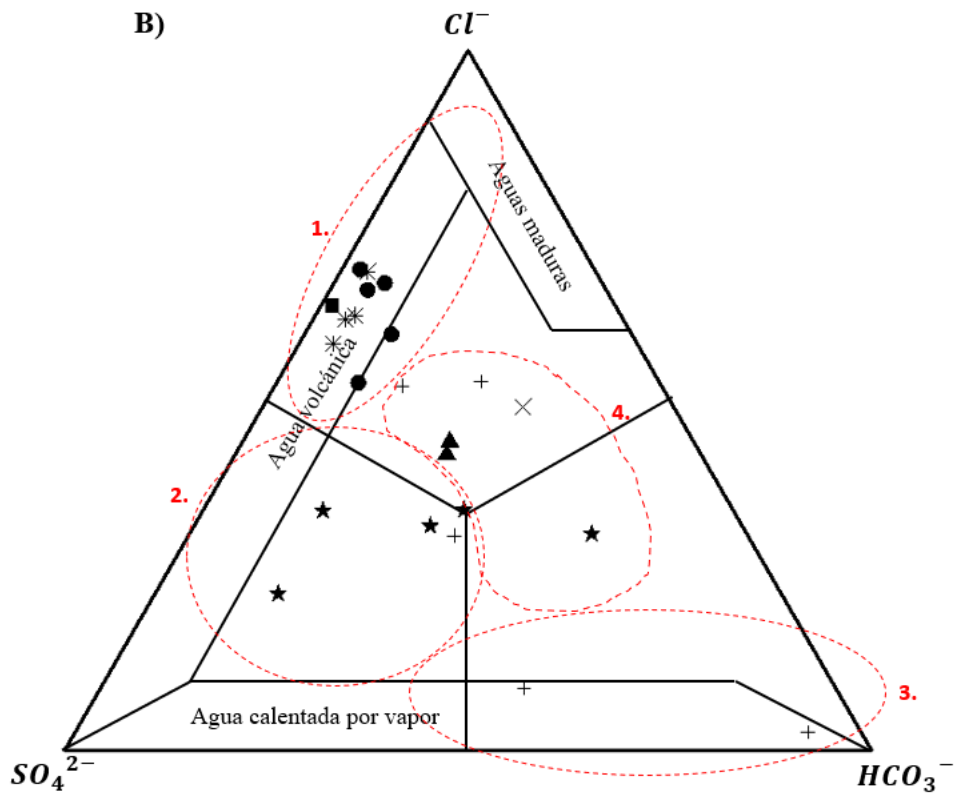


Figura 22: Diagramas ternarios A): Contenido relativo de  $\text{Na}^+\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  en mg/L B): Contenido relativo de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , en mg/L (Giggenbach, 1991). Además, se tiene en color negro los datos de este trabajo. Las líneas segmentadas en color rojo separan las distintas tendencias observadas. El grupo 1 corresponde a aguas cloruradas-sulfatadas, el grupo 2 corresponde a aguas sulfatadas-cloruradas y débilmente bicarbonatadas, el grupo 3 corresponde a aguas bicarbonatadas-sulfatadas y el grupo 4 son aguas cloruradas-bicarbonatadas y débilmente sulfatadas.

**1. Muestras que presentan un enriquecimiento en  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  (cloruradas – sulfatadas)** (Fig. 22B), estas corresponden a la mayoría, y están presentes todas las muestras de Laguna Verde y todas las de las termas del Río Negro, también incluye la única muestra del del salar de Piedra Parada. Todas estas aguas caen en el campo de “agua volcánica”, lo que podría estar mostrando que existe una interacción de aguas subterráneas calentadas por vapores (Giggenbach, 1991; Marini, 2004), pero se debe considerar que todas estas aguas presentan un pH alcalino a neutro, y si existiera una fuerte interacción con vapores volcánicos las aguas debiesen exhibir un pH más bien ácido (Giggenbach & Glover, 1975). Por otro lado, Nicholson (1993) indica que un enriquecimiento en  $\text{Cl}^-$  y un pH más bien alcalino-neutro, es típico de un fluido geotérmico profundo de alta temperatura, pero según este mismo autor también se

puede tener un enriquecimiento de  $\text{Cl}^-$  si estas aguas se mezclan con agua salobre, donde se va a tener otros componentes principales como el sodio y el potasio, que es precisamente lo que se ve reflejado en Fig. 22A, donde se muestra que la mayoría de las aguas tienden a ser ricas en  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$  con un leve enriquecimiento en  $\text{Ca}^{2+}$ , pero también se sabe que estas son especies formadoras de rocas y que tienden a lixivarse en presencia de aguas de temperaturas relativamente elevadas (Aguilera, 2008). Es así como, considerando al menos el contexto de la muestra del salar de Piedra Parada, su geoquímica puede ser explicada debida a su procedencia de salar, donde de hecho en la litología se identifican cloruros y sulfatos, además de depósitos volcánicos de composición andesítico-basáltica a dacítica, de donde es probable que hayan sido aportados los cationes. Por otro lado, para el caso de Laguna Verde donde, las aguas de los manantiales termales o vertientes, debido a su proximidad, pueden llegar a estar mezcladas con el agua de la laguna salobre, y por lo tanto se podría estar enmascarando un origen profundo de agua clorurada por la mezcla, además los cationes presentes también pueden ser explicados por la composición volcánica de la roca de caja, con variaciones andesíticas- dacíticas a riolíticas. Por otra parte, las aguas de las termas del Río Negro si bien en Fig. 22A presentan una tendencia a enriquecimiento de  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ , esta es relativamente menor en comparación a los otros datos del grupo. Se podría explicar por la litología presente, que a diferencia de los otras dos áreas, aquí se cuenta con depósitos aluviales de hasta 8 metros de gravas polimícticas, desde donde podría estar siendo aportado una mayor cantidad relativa de  $\text{Ca}^{2+}$ . Además, estos depósitos aluviales están sobre las ignimbritas de composición riolítica cuya lixiviación debido a la temperatura de las aguas, también estaría aportando a su composición catiónica. Además, la composición clorurada- sulfatada, al igual que en el caso de Laguna Verde, se puede deber a una interacción directa con fluidos geotérmicos profundos (Nicholson, 1993).

**2. Muestras sulfatadas-cloruradas y débilmente bicarbonatadas**, dentro de este grupo se encuentran todas las muestras de las piscinas burbujeantes de Juncalito y una muestra del Negro Francisco. Nicholson (1993) menciona que las aguas de tipo sulfatadas-cloruradas se pueden dar por diferentes procesos, a) mezcla de aguas cloruradas y sulfatadas a profundidades variables, b) descarga cerca de la superficie y oxidación del  $\text{H}_2\text{S}$  en las aguas cloruradas, c) condensación cerca de la superficie de gases volcánicos en aguas meteóricas, d) condensación de vapores magmáticos en

profundidad y e) paso de fluidos clorurados a través de secuencias sulfatadas (por ejemplo, evaporitas) o litologías que contienen azufre nativo. Además, este tipo de aguas debieran presentar un pH entre 2-5.

Considerando lo anterior, la muestra del Negro Francisco corresponde a una muestra de río con una temperatura de 20,5°C, y en la Fig. 22A muestra una tendencia a enriquecimiento de  $\text{Na}^+\text{K}^+$ , además, su pH es más bien neutro a alcalino. Y en la Fig. 22B muestran una tendencia débil a enriquecimiento en  $\text{HCO}_3^-$ . Según la litología del área, esta muestra se encuentra sobre depósitos aluviales y también existe una interacción con rocas volcánicas de composiciones andesíticas a dacíticas, de las cuales debe estar obteniendo el enriquecimiento de cationes. Si se considera la tendencia geoquímica en Fig. 22B del resto de las muestras de esta área, es plausible que exista la presencia de sales cloruradas-sulfatadas, que estén modificando la química específica de esta agua de río, que debería tener una composición más bicarbonatada por su origen. Además, considerando el contexto de esta muestra, es decir que las muestras del Negro Francisco son las que se encuentran más al sur de este estudio, en el límite de la zona de transición hacia la zona “volcánicamente inactiva” (Thorpe & Francis, 1979; Mpodozis et al., 1991; Stern, 2004), no existe suficiente evidencia para hablar de una mezcla con fluidos profundos que este modificando su composición química.

También dentro de este grupo tenemos las aguas de Juncalito, que en este caso corresponden a muestras de vertientes con burbujeo, con pH ligeramente ácido dentro de todo el conjunto de muestras, con pH promedio de 5,7, sus temperaturas van de 24,7 a 32,4 °C. Teniendo en consideración su distribución dentro de Fig. 22B se observa una tendencia a un débil enriquecimiento en  $\text{HCO}_3^-$ , y en Fig. 22A presentan un enriquecimiento en  $\text{Na}^+\text{K}^+$ , pero con una leve tendencia a enriquecerse en  $\text{Ca}^{2+}$ . Tomando en cuenta que la litología de la zona está dominada por rocas volcánicas de composición riolítica-dacítica, y que también existen (en menor cantidad) rocas sedimentarias continentales, o lacustres evaporíticas. Se puede interpretar que, las variaciones de enriquecimientos desde  $\text{Na}^+\text{K}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$  puede ser explicado por una lixiviación de minerales desde las rocas, y también por una disolución de minerales como la halita, el yeso o la anhidrita, las que a su vez pueden estar entregando el enriquecimiento de sulfato y cloruro. Pero, es importante considerar el contexto, son

aguas que presentan temperaturas considerables, presentan un burbujeo y su pH es ácido, entonces también es probable que estas aguas puedan ser producto de la combinación de aguas de origen profundo que presentan una interacción con vapores geotérmicos de baja temperatura, que portan H<sub>2</sub>S (Marini, 2004) otorgando así un carácter ácido al agua, que se terminan mezclando con aguas meteóricas de composición bicarbonatada (Marini, 2004). El origen de los fluidos descargados en el área de Juncalito será constreñido en la sección 6.1.2.

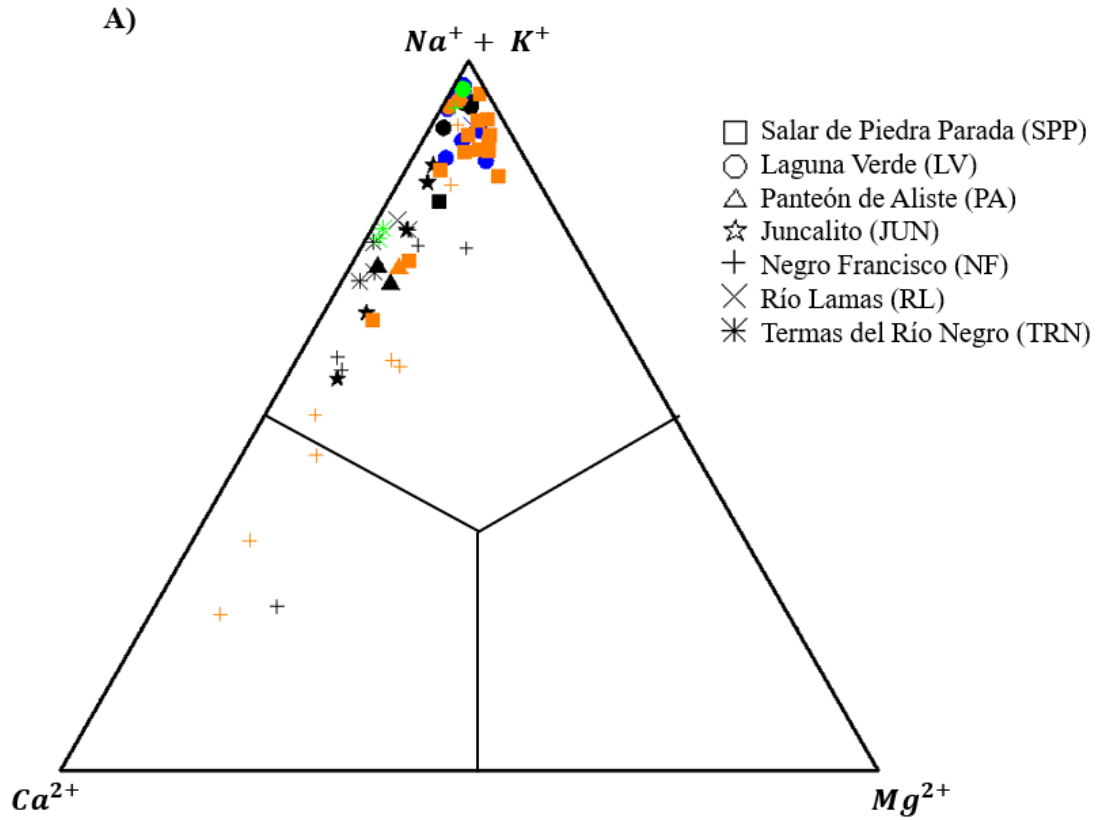
**3. Muestras bicarbonatadas-sulfatadas**, estas corresponden a dos muestras del Negro Francisco, siendo una muestra de un río (con buen caudal) y la otra de bofedal, con temperaturas desde 18,8 °C y 10,2°C respectivamente, de hecho, estas son de las muestras más frías que se tomaron en este estudio. Además, presentaban pH con valores de 8,76 (muestra de río) y 6,53 (muestra de bofedal). En Fig. 22A estas aguas no muestran una composición definida, la de río se muestra enriquecidas en Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>, y por su parte a de bofedal es la muestra más enriquecida en Ca<sup>2+</sup>. Estas composiciones se pueden asociar a la interacción con las rocas volcánicas y depósitos aluviales y coluviales. Además, en Fig. 22B caen dentro del área de “aguas calentadas por vapor” (Marini, 2004), pero al igual que en el caso anterior (grupo 2), si consideramos el contexto de estas aguas, es decir que están al límite de la zona volcánicamente inactiva y que son aguas relativamente frías de pH alcalino-neutro. Se puede deducir que son aguas bicarbonatadas sódicas asociadas a recargas de lluvias (Marini, 2004), pues no existe evidencia suficiente para considerar que sean aguas calentadas por vapores ascendentes. Además, si se toma en cuenta su conductividad de 0,23 y 0,24 mS/cm, estas aguas exhiben una conductividad relativamente baja lo cual parece indicar un porcentaje relativamente elevado de aguas meteóricas y/o de poco tiempo de contacto con las rocas.

**4. Muestras cloruradas- bicarbonatadas y débilmente sulfatadas**, dentro de este grupo se encuentran muestras del Negro Francisco, Panteón de Aliste, río Lamas y una de Juncalito, las aguas fueron tomadas principalmente de ríos y vertientes, la temperatura mínima registrada fue de 16,5°C para río Lamas, y la temperatura máxima fue de 23,5°C en la estación pluviométrica en Negro Francisco. Además según su pH se puede observar que de los seis datos de este grupo, cuatro presentan un pH débilmente ácido promedio de 6,34, y solo dos muestras presentan un pH alcalino

promedio de 8,90. No se observa una correlación entre la distribución de los datos según composición con sus diferencias de pH. En Fig. 22A estas aguas muestran una tendencia a enriquecimiento de  $\text{Na}^+\text{K}^+$ . Si bien son aguas de distintos puntos de muestreo este grupo tiene en común que su procedencia es de aguas de ríos y vertientes, es decir se puede presumir que en su mayoría corresponden a aguas corrientes, dulces, asociadas a recargas de aguas meteóricas, lo que justifica sus valores de bicarbonato (Marini, 2004), sobre todo en el caso de Juncalito que al ser agua de río muestra una clara diferencia del grupo 2. En relación con las muestras del Negro Francisco, al igual que en los casos de las muestras de esta zona presentes en los grupos 2 y 3, se debe considerar su contexto, es así como, la NF-2 corresponde a una muestra de vertiente que conecta a la laguna salobre del Negro Francisco, y de hecho de las muestras de esa zona es la que presenta mayor conductividad, lo que confirma que presenta una mayor cantidad de sales disueltas, por lo que se puede presumir que su tendencia clorurada estaría relacionada a una interacción con agua de la laguna salobre. Por otro lado, la muestra NF-5 fue tomada en la estación pluviométrica del MOP, y si bien exhibe una conductividad baja, si se compara con las muestras de bofedal y del río con buen caudal tomadas en esta misma zona, pero pertenecientes al grupo 3, dicha conductividad está relativamente elevada, y por lo tanto también se puede presumir la existencia de costras salinas que terminan modificando la geoquímica de esta agua que estaría asociada a una recarga de agua de lluvia. Por su parte, la única muestra del río Lamas presenta la temperatura mínima de este grupo, la litología de la zona se caracteriza por una secuencia volcanoclástica y la presencia de depósitos salinos evaporíticos, que estarían aportando la composición clorurada-sulfatada. Y finalmente las muestras del Panteón de Aliste, que corresponden a aguas de vertiente, promedian 21,85 °C de temperatura y muestran un pH débilmente ácido con un promedio de 6,47. La litología que caracteriza el área corresponde a unidades sedimentarias lacustres, donde se identifican areniscas calcáreas y calizas, también se identifican depósitos de gravas y brechas, con intercalaciones de ignimbritas. Esto es consecuente con la composición mostrada en la Fig. 22A, donde, si bien las aguas muestran un enriquecimiento en  $\text{Na}^+\text{K}^+$ , tienen una leve tendencia a enriquecerse en  $\text{Ca}^{2+}$ . Aparte, considerando las condiciones evaporación de la zona, es probable, al igual que en el caso de las otras aguas de este grupo, que existan rocas evaporíticas que estén cambiando la composición original de

estas aguas de vertiente, es decir desde una tendencia más bicarbonatada a débilmente cloruradas- sulfatadas.

### 6.1.1 Comparación con estudios previos



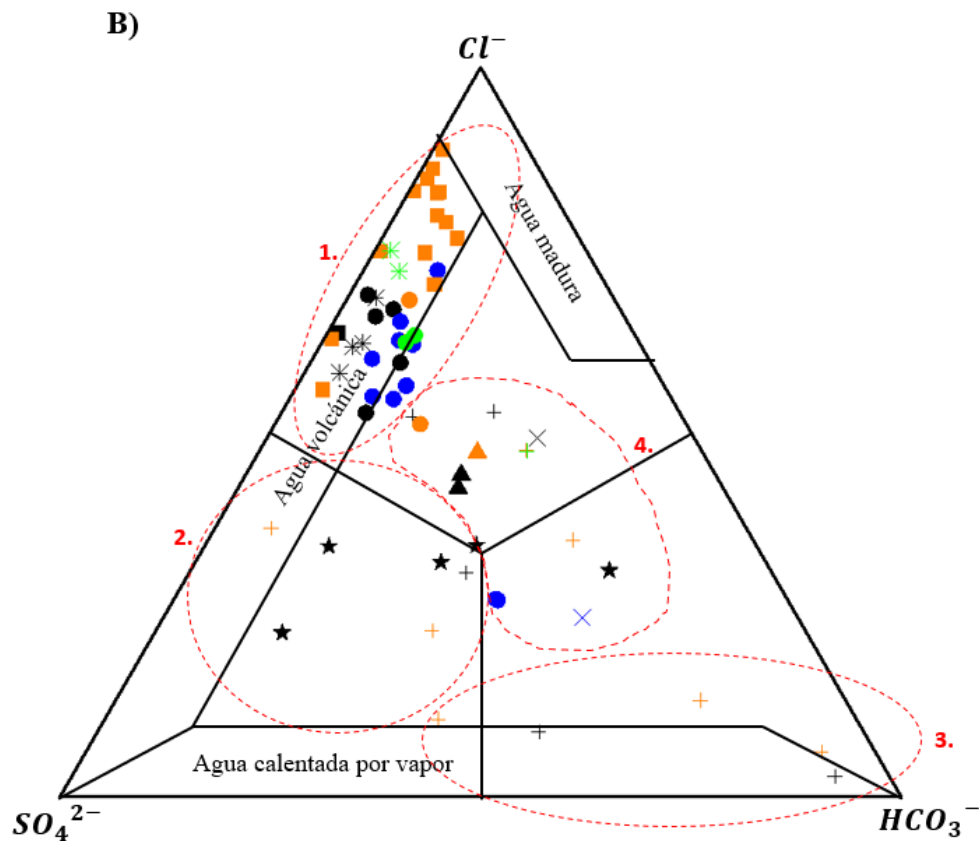


Figura 23: Diagramas ternarios A): Contenido relativo de  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en mg/L B): Contenido relativo de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , en mg/L (Giggenbach, 1991). En color negro los datos de este trabajo, en color naranja datos de Risacher et al. (1999), en verde los datos de Cortés (2015) y en azul datos de Alam & Muñoz (2024). Además, las líneas segmentadas rojas corresponden a los distintos grupos de acuerdo con la Fig. 27. El grupo 1 corresponde a aguas cloruradas-sulfatadas, el grupo 2 corresponde a aguas sulfatadas-cloruradas y débilmente bicarbonatadas, el grupo 3 corresponde a aguas bicarbonatadas-sulfatadas y el grupo 4 son aguas cloruradas-bicarbonatadas y débilmente sulfatadas.

Si comparamos el análisis realizado para las muestras tomadas en este estudio con las muestras tomadas por distintos autores (Fig. 23), vemos que existe una correlación entre los grupos geoquímicos. Es así que, en el grupo 1 de aguas cloruradas-sulfatadas, donde se encuentran las muestras de Laguna Verde, termas del Río Negro y salar de Piedra Parada, se observan muestras de las mismas zonas tomadas por otros autores. En relación con el grupo 2 de aguas sulfatadas-cloruradas y débilmente bicarbonatadas, no se cuenta con datos de otras muestras de Juncalito como para hacer la comparación. Sin embargo, en este grupo igual se tenía una muestra del Negro

Francisco, y para el caso de los datos históricos también se distribuyen algunas muestras del Negro Francisco (FRA-8, FRA-12 y FRA-13, en Anexo 2, Tabla D), los cuales corresponden a manantiales. Pero, es importante considerar que, al igual que en el análisis que se realizó de la muestra de esta área en el grupo 2, se debe tener en cuenta el contexto, y que estas muestras históricas son bastante frías, con una temperatura promedio de  $\sim 1,0^{\circ}\text{C}$ , por tanto, si estamos analizando la geoquímica de aguas termales, que incluyen interacciones como equilibrio mineral-fluido donde la temperatura es fundamental (e.g., Aguilera, 2008), no es posible hacer una buena comparación con la química de las aguas de este estudio. Por otro lado, el grupo 3 de aguas bicarbonatadas-sulfatadas, que en el análisis de los datos de este trabajo correspondían únicamente a muestras del Negro Francisco, los datos históricos muestran la misma tendencia. En relación al grupo 4 de aguas cloruradas-bicarbonatadas y débilmente sulfatadas, los datos históricos de las zonas de Panteón de Aliste, río Lamas y Negro Francisco caen en esta misma zona, al igual que los datos de este trabajo de dichas áreas. Pero, se observa que existen dos muestras del área de Laguna Verde que caen en un punto muy similar, dentro del grupo 4., y de hecho estas muestras (M3-18 y M3-19, en Anexo 2, Tabla C) fueron tomadas de un río de agua dulce, por lo tanto, su procedencia justifica que se encuentre en el grupo de las aguas bicarbonatadas.

A este análisis de comparación de las aguas, igual se le puede sumar el trabajo Navarrete (2012), quien estudió el origen y comportamiento del  $\text{CO}_2$  difuso del suelo en los sistemas geotérmicos de Juncalito y Colpitas. Dicho trabajo expone la geoquímica de aguas termales para las zonas de termas del Río Negro y Juncalito, los datos fueron facilitados a Navarrete de forma oral y por tanto no cuenta con tablas donde se muestre la geoquímica completa de las aguas, es por esto que no fue posible agregar dichos datos a la gráfica (Fig. 23). En el trabajo Navarrete (2012) expone que las aguas de las termas del Río Negro tienen una tendencia cloruradas-sulfatadas-sódicas, de pH neutro a levemente básico entre 7,2 y 8,3, con temperaturas entre 27 y  $54^{\circ}\text{C}$ , y con muy bajos contenidos de bicarbonato entre 26,1 y 62,2 mg/L. Estas características son bastante coincidentes con los resultados obtenidos en este estudio para las termas del Río Negro (Fig. 22 y Tabla 4). Por su parte, las aguas de Juncalito en Navarrete (2012) presentan un espectro de aguas, que va desde aguas bicarbonatadas hasta aguas cloruradas sulfatadas, con (i) pH entre 6 y 8,6; (ii)

temperaturas entre 7 y 32°C y; (iii) contenidos de bicarbonato entre 50 y 800 mg/L. Las aguas del río Juncalito (frías) tienen al bicarbonato como anión mayor, pero tienen muy bajas concentraciones del resto de los iones. En cambio, las aguas de manantiales termales alcanzan altas concentraciones de bicarbonato, comparables con las del  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , por lo cual plotan al centro del diagrama de Giggenbach (1991). Si se comparan los datos expuestos por Navarrete (2012) con los obtenidos desde Juncalito por este trabajo (Fig. 22 y Tabla 4) se denota que, los pH de las aguas de este estudio son ligeramente más ácidas variando de 5,69 a 8,39, siendo el pH ligeramente alcalino perteneciente a la muestra del río Juncalito. El resto de las descripciones expuestas por Navarrete (2012) son coincidentes para las aguas de este trabajo, ya que igualmente las aguas de manantiales termales son plotadas en el centro del diagrama de Giggenbach (1991) (Fig. 22B). Navarrete (2012) destaca que las muestras de manantiales termales tienen razones entre  $\text{Cl}^-$  y  $\text{HCO}_3^-$  constantes, pero con concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  variables, y por su parte el agua de río, se diferencia por tener una mayor concentración de bicarbonato en comparación a los aniones de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , al igual que la muestra del río Juncalito de este trabajo.

### 6.1.2 Origen de las aguas

El origen de las aguas puede ser constreñido mediante los isótopos de oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ) y deuterio ( $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ ). En Fig. 24 se puede distinguir una mezcla entre las aguas meteóricas locales y aguas de diferentes orígenes. Por ejemplo, en el caso de las aguas meteóricas, a bajas temperaturas, los isótopos  $^{18}\text{O}$  y D se enriquecen en la fase condensada, entonces el vapor de agua en la atmósfera se empobrece en estos isótopos más pesados durante la precipitación (Nicholson, 1993). Además, el movimiento hacia los polos, el movimiento hacia mayores altitudes y alejándose del océano, es decir hacia el interior del continente, también contribuye a una disminución de los isótopos pesados (Nicholson, 1993). Por otro lado, las aguas de origen magmático se caracterizan por valores de  $\delta\text{D}$  que fluctúan entre -10 a -30‰ vs. V-SMOW (Taran, 1989; Giggenbach, 1992a). Estas aguas suelen encontrarse en las zonas volcánicas y geotermales situadas a lo largo de los límites de placas convergentes (Nicholson, 1993; Marini, 2004).

Es así como, en la Fig. 24, en relación con las muestras de este estudio (símbolos negro), se puede distinguir (de manera genérica) que todas las aguas están desplazadas

desde la línea meteórica local (LML), reflejando así un aumento del  $\delta^{18}\text{O}$  respecto a las aguas meteóricas, esto podría ser explicado debido a que las aguas de mayor temperatura realizan un intercambio isotópico de  $^{18}\text{O}$  con la roca al momento de su interacción (Craig, 1963), sin embargo, esto es aplicable en presencia de fluidos que se encuentran a altas temperaturas (e.g., Chiodini et al., 2000), lo cual no es esperable en los sitios de estudio dado la ausencia de aguas altamente cloruradas y relativamente bajas concentraciones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . Las composiciones isotópicas presentan un ligero desvío de la LML, mostrando un aumento tanto del  $\delta\text{D}$  como del  $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. 24). Esta variación puede ser atribuida ya sea a la pérdida de vapor (por procesos como sublimación/evaporación y/o ebullición) y/o mezcla entre agua meteórica y “andesítica” (Taran et al., 1989; Giggenbach, 1982). Si se toma en cuenta que las aguas estudiadas son de baja temperatura y que no evidencian procesos de ebullición en superficie, y tomando en cuenta el contexto de la ubicación geográfica de estas muestras, es decir que fueron tomadas en las cercanías del desierto de Atacama, el cual se caracteriza por ser una zona hiperárida, donde la evaporación es un proceso especialmente relevante, que ocurre típicamente en cuerpos de agua como ríos (y sus zonas ribereñas asociadas) y manantiales termales (Houston, 2006; Tapia et al., 2018b; Chiodi et al., 2019), el aumento de isótopos de  $\delta\text{D}$  y de  $\delta^{18}\text{O}$  en las aguas debido a procesos de evaporación es muy probable, sobre todo para la muestra de río Lamas, Panteón de Aliste, Negro Francisco e incluso para Laguna Verde y termas del Río Negro, aunque no es posible descartar procesos de ebullición en profundidad ligados a los posibles reservorios. Por otro lado, se observa que todas las muestras pertenecientes a Juncalito tienden a seguir una pendiente similar a la recta de mezcla, lo que podría indicar una posible interacción de agua andesítica en esta área. En el caso de mezcla de aguas meteóricas y aguas “andesíticas”, se espera que las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  sean proporcionales a las razones isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$  y  $\delta\text{D}\text{-H}_2\text{O}$ . La Fig. 25 evidencia la escasa correlación entre estos parámetros, exceptuando incipientes correlaciones positivas en Laguna Verde y Juncalito. De esta manera, el diagrama de la Fig. 25 da indicios de una posible adición de aguas “andesíticas” para Laguna Verde y Juncalito, siendo en este último caso un poco más evidente.

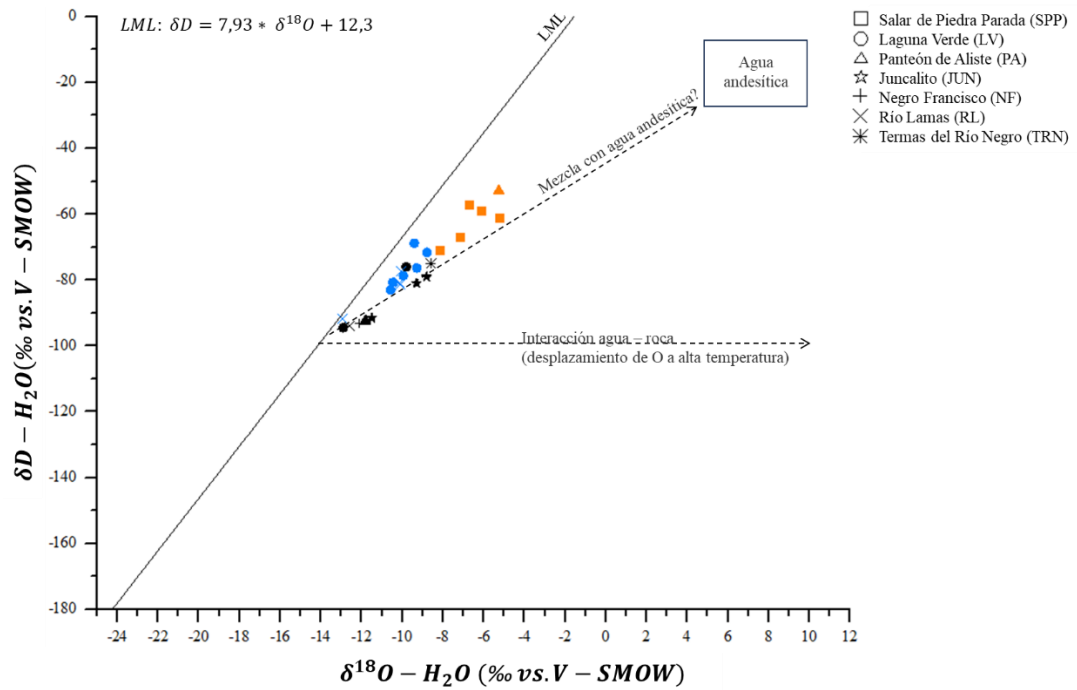


Figura 24: Diagrama  $\delta D - \delta^{18}O$  para aguas. Son indicados el campo de “agua andesítica” (Taran, 1989; Giggenbach, 1992a), el estándar de referencia SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water; Craig, 1961), la línea de agua meteórica local (LML:  $\delta D = 7,93 \cdot \delta^{18}O + 12,3$ ), la línea de mezcla con agua andesítica y la línea de interacción agua-roca (Boschetti et al., 2019). Simbología como en Fig. 23.

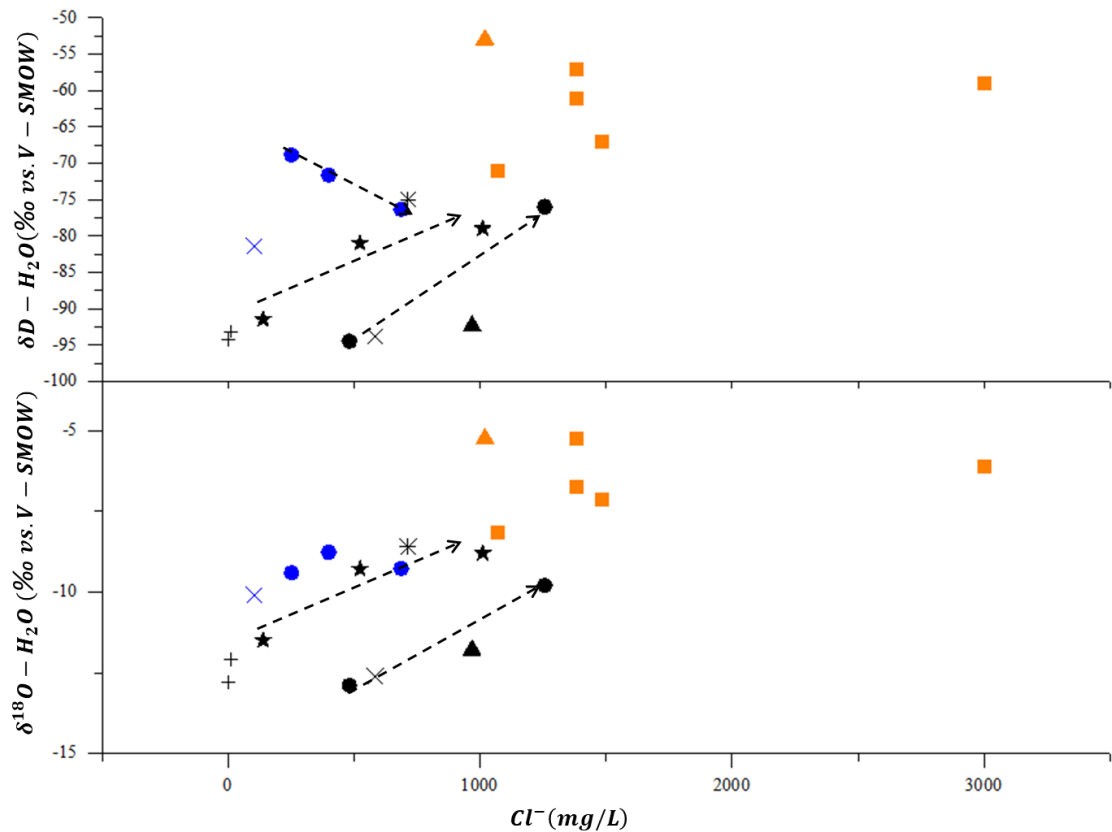


Figura 25: Diagrama binario de  $\delta D - \delta^{18}O$  (‰ vs. V-SMOW) vs  $Cl^-$  (mg/L) aguas de zonas de Laguna Verde, río Lamas, Panteón de Aliste, termas del Río Negro, Juncalito, Negro Francisco y salar de Piedra Parada. Se mantiene simbología y colores de la Fig. 23.

Respecto a los datos presentados por otros autores, se observa en la Fig. 24 que existe una única muestra que cae sobre la línea meteórica, la cual corresponde a río Lamas (M8-05\*, en Anexo 2, Tabla C), ajustándose bien a su procedencia de agua de río. Además, al menos cuatro muestras (M7-05\*, M7-06 y M7-07\*, en Anexo 2, Tabla C) de la zona de Laguna Verde parecen exhibir una pendiente similar a la recta de mezcla con agua andesítica, pero se debe considerar que estas pertenecen al río Peñas Blancas, el cual conecta directamente con la laguna salobre, y por tanto es probable que los enriquecimientos de  $\delta^{18}O$  y de  $\delta D$ , estén ligados a evaporación. Por otro lado, las aguas tanto del salar de Piedra Parada como de Panteón de Aliste, muestran enriquecimientos de  $\delta^{18}O$  y de  $\delta D$ , lo que (al igual que en el análisis de las muestras de dichas zonas de este trabajo), podría estar relacionado a procesos de evaporación. En esta misma línea, en la Fig. 25 se puede ver que para algunas muestras de Laguna Verde (M1-18, M3-18 y M7-18, en Anexo 2, Tabla C) existe una disminución de los  $\delta D$  respecto a un aumento del  $Cl^-$ , pero se debe considerar que dichas muestras

pertenecen a cuerpos de aguas distintos. Todos se encuentran en los alrededores de la laguna salobre, por tanto, hay posibilidades de mezcla con agua de la laguna. También es probable que la evaporación este jugando un rol, por tanto, no es posible interpretar claramente esta relación.

### **6.1.3 Fase gaseosa**

La composición de la fase gaseosa perteneciente a fluidos hidrotermales, asociados a límites de placas convergentes, típicamente presenta tres posibles constituyentes: “i) un componente meteórico, representado por gases atmosféricos liberados por aguas subterráneas saturadas de aire (ASW); ii) un componente profundo procedente de la desgasificación del magma, rico en vapor de agua, CO<sub>2</sub>, compuestos gaseosos de azufre y N<sub>2</sub>; iii) un componente de corteza, que muestra concentraciones relativamente altas de Ar y He, procedentes de la desintegración radiogénica, e hidrocarburos originados por la descomposición térmica de materia orgánica enterrada en formaciones sedimentarias” (Tassi et al., 2010).

En el diagrama ternario de la Fig. 26 se puede observar los diferentes tipos de ambientes que pueden dar origen a la combinación de estos gases no reactivos en las muestras de Juncalito. Por una parte, el Ar estaría ligado a una componente meteórica o atmosférica, ya que el aporte desde cualquier otra fuente se puede considerar despreciable. Por su lado, un enriquecimiento de N<sub>2</sub> se asocia a un origen magmático de tipo andesítico característico de zonas de subducción, que puede proceder directamente del manto o haber sido transportado desde sedimentos subductados, y finalmente el He muestra contribuciones que pueden asignarse a un origen mantélico o cortical (Giggenbach, 1991).

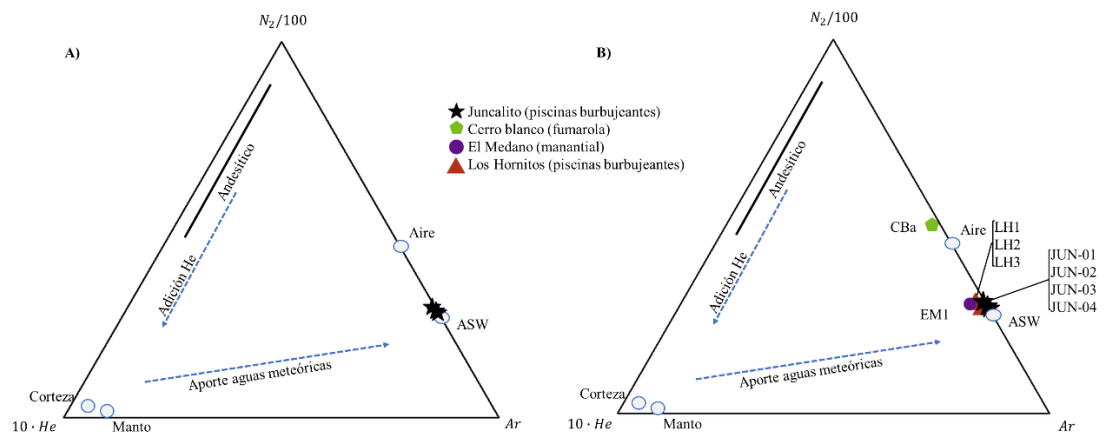


Figura 26: Diagrama ternario Ar -  $N_2/100$  -  $10 \cdot He$  para A) los gases de piscinas burbujeantes de Juncalito y B) comparación de gases de piscinas burbujeantes de Juncalito, con los gases fumarólicos, gases disueltos en un manantial y piscinas burbujeantes de Cerro Blanco, El Medano, y Los Hornitos, respectivamente (Chiodi et al., 2019). Son indicados los campos de aire, agua saturada en aire (*Air Saturated Water*, ASW), márgenes de placa convergentes (andesítico), corteza y manto de (Giggenbach, 1991; Giggenbach, 1996).

Las muestras de Juncalito se ubican en el campo de valores asociados a una elevada influencia de componentes atmosféricos, muy cercanos al ASW (Fig. 26A). Según Marini (2004) este campo, se caracteriza por relaciones  $N_2/Ar$  de aproximadamente 38 o algo superiores debido a la ubicación en una zona de subducción. Donde, la relación  $He/Ar$  es inferior a 0,001. Es así que, las concentraciones relativas de  $N_2$ ,  $Ar$ , y  $He$  presentes indican un significativo aporte de aguas de origen meteórico, que son infiltradas en profundidad, calentadas y luego movilizadas hacia niveles más superficiales, para finalmente ser descargadas en el área termal de Juncalito.

A pesar de que las muestras de Juncalito son las únicas que presentan descargas de gases, los resultados de este trabajo pueden ser comparados con los obtenidos por Chiodi et al. (2019), quienes realizaron una caracterización química e isotópica de los gases hidrotermales descargados desde la caldera Cerro Blanco, Puna de Argentina, descargados desde tres sitios: Cerro Blanco, El Medano y Los Hornitos. La caldera Cerro Blanco corresponde al sistema de caldera más joven de la Puna Argentina y alberga un sistema geotérmico activo con emisiones fumarólicas (CBa), piscinas burbujeantes (Los Hornitos; LH1, LH2 Y LH3) y un manantial frío (El Medano; EM1). La importancia de la comparación con los datos del trabajo de Chiodi et al. (2019)

radica en que la “caldera Cerro Blanco” se encuentra a 100 km al sureste del área de Juncalito, situándose a 75 km al noreste de Laguna Verde.

De la Fig. 26B se observa que los datos correspondientes a piscinas burbujeantes de la zona de la caldera Cerro Blanco (LH1, LH2 y LH3,) se ubican de manera muy similar a los datos de las piscinas burbujeantes de Juncalito (JUN-01, JUN-02, JUN-03 y JUN-04), pero los gases de Los Hornitos se encuentran sutilmente desplazados hacia la derecha, es decir presentan un ligero enriquecimiento en He respecto a Ar (Anexo 5, Tabla J). Este mismo caso sucede con el dato de gas disuelto en el manantial frío (EM1), el cual contiene un poco más de He (Anexo 5, Tabla J). Por otro lado, la emisión fumarólica (CBA) presenta una mayor contribución relativa de N<sub>2</sub>. Chiodi et al. (2019), mencionan que la relación N<sub>2</sub>/Ar es mayor que la del aire (Fig. 26B; Giggenbach, 1992b) indicando así la presencia de N<sub>2</sub> extra-atmosférico, lo cual lo asocian a sedimentos que recubre la losa subductada. Además, indican que las proporciones de N<sub>2</sub>/<sup>3</sup>H (Anexo 5, Tabla K) se encuentran en el rango de los gases que se descargan en los arcos volcánicos. Un análisis similar realiza Chiodi et al. (2019) para las muestras de las piscinas burbujeantes (LH1, LH2 y LH3) y gas disuelto en El Medano (EM1), donde indican que, si bien las relaciones N<sub>2</sub>/Ar son consistentes con las de ASW, las relaciones He/Ne (Anexo 5, Tabla K) son relativamente altas, con más de un orden de magnitud mayor que la del aire (0,318, Ozima y Podosek, 1983), lo que implicaría un aporte de He extra-atmosférico. Las razones de He/Ne obtenidas en este trabajo (Tabla 7) son evidentemente menores que las obtenidas por Chiodi et al. (2019), indicando la importancia del aporte de He extra-atmosférico, probablemente de origen cortical, en esta zona de los Andes caracterizada por una corteza engrosada.

Tabla 7: Valores de las razones He/Ne para los datos de Juncalito y los datos de la caldera Cerro Blanco (CBa, LH1, LH2, LH3 y EM1) de Chiodi et al. (2019), comparados con la razón He/Ne del aire.

Código	He/Ne <sub>(Muestra)</sub>	He/Ne <sub>(Aire)</sub>
Juncalito-01	0,90	0,318
Juncalito-03	1,10	
CBa	7,78	
LH1	6,13	
LH2	6,07	
LH3	5,36	
EM1	8,71	

Como ya fue explicado en el capítulo “2.3 Geoquímica de los gases hidrotermales” el  $^3\text{He}$  y el  $^4\text{He}$  pueden ayudar a distinguir distintos orígenes, por su lado, el  $^3\text{He}$  puede provenir directamente del manto, y el  $^4\text{He}$  puede ser incorporado por el decaimiento radiogénico de U y Th en las rocas circundantes (Mazor, 1985; Tedesco et al., 1995).

El promedio de las relaciones  $^3\text{He}/^4\text{He}$  obtenidas (1,37 y 1,51 Ra; ver Tabla 6) es de aproximadamente 1,44 Ra. Este valor es considerablemente menor a lo esperado en volcanes activos de la ZVC, donde típicamente se observan valores superiores a 7 Ra (Robidoux et al., 2020), sin embargo, es relativamente cercano a las señales registradas en la caldera Cerro Blanco, con valores de 2,16 y 1,11 Ra para CBa y LH2 respectivamente (Chiodi et al., 2019), y también a lo esperado en fluidos de baja temperatura de la ZVC (Robidoux et al., 2020; Lages et al., 2021; Barry et al., 2022 y referencias allí citadas).

A modo de ejemplo, en el trabajo de Tardani et al. (2016) en la ZVS, se analiza la relación entre controles estructurales y las firmas de isótopos de helio (entre otros elementos) en fluidos hidrotermales. Donde se obtienen relaciones de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  entre 3,39 a 7,53 Ra, y el valor más alto corresponde a muestra de gas fumarólico asociada a una estructura transtensional de “cola de caballo”, reflejando un menor grado de contaminación cortical. En comparación, el valor promedio de 1,44 Ra de Juncalito es relativamente menor a la de las señales de Tardani et al. (2016). Por un lado, el espesor cortical en la ZVC (hasta 70 km) es significativamente mayor que en la ZVS, donde es de tan solo ~40 km, se sabe que en las zonas donde la corteza es relativamente más

gruesa, las relaciones isotópicas de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  tienden a ser más bajas, pues existe una mayor interacción con la corteza y el helio radiogénico ( $^4\text{He}$ ) domina sobre cualquier aporte de helio magmático ( $^3\text{He}$ ) (Hilton et al., 2002; Barry et al., 2022). Sumado a esto, se puede suponer que, aun si existiera un aporte magmático para Juncalito, es posible que no existan estructuras altamente permeables que faciliten el flujo de fluidos desde un sistema magnético en profundidad.

Considerando que el He (Tabla 6) corresponde al He total de la muestra, siendo este  $\text{He} = ^3\text{He} + ^4\text{He}$  y utilizando las razones de R/Ra (donde R es el valor de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  en la muestra y Ra es el valor de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  en el aire:  $1,39 \cdot 10^{-6}$ ; Mamyrin & Tolstikhin, 1984), se puede establecer el siguiente sistema de ecuaciones:

$$^3\text{He} + ^4\text{He} = 0,0009 \text{ mmol/mol} \quad (\text{Ecuación 10.1})$$

$$^3\text{He} / ^4\text{He} = 1,37 \cdot (1,39 \cdot 10^{-6}) \quad (\text{Ecuación 10.2})$$

$$^3\text{He} + ^4\text{He} = 0,0015 \text{ mmol/mol} \quad (\text{Ecuación 11.1})$$

$$^3\text{He} / ^4\text{He} = 1,51 \cdot (1,39 \cdot 10^{-6}) \quad (\text{Ecuación 11.2})$$

Utilizando el método matemático de sustitución podemos obtener de las Ecs. 10.1 y 10.2 que el valor de  $^3\text{He}$  es de  $1,7119 \cdot 10^{-9}$  y el valor de  $^4\text{He}$   $8,99 \cdot 10^{-4}$ . Y de las Ecs. 11.1 y 11.2 que el valor de  $^3\text{He}$  es de  $3,1483 \cdot 10^{-9}$ , y el valor de  $^4\text{He}$   $1,4999 \cdot 10^{-3}$ .

Con ello se puede realizar el gráfico ternario:

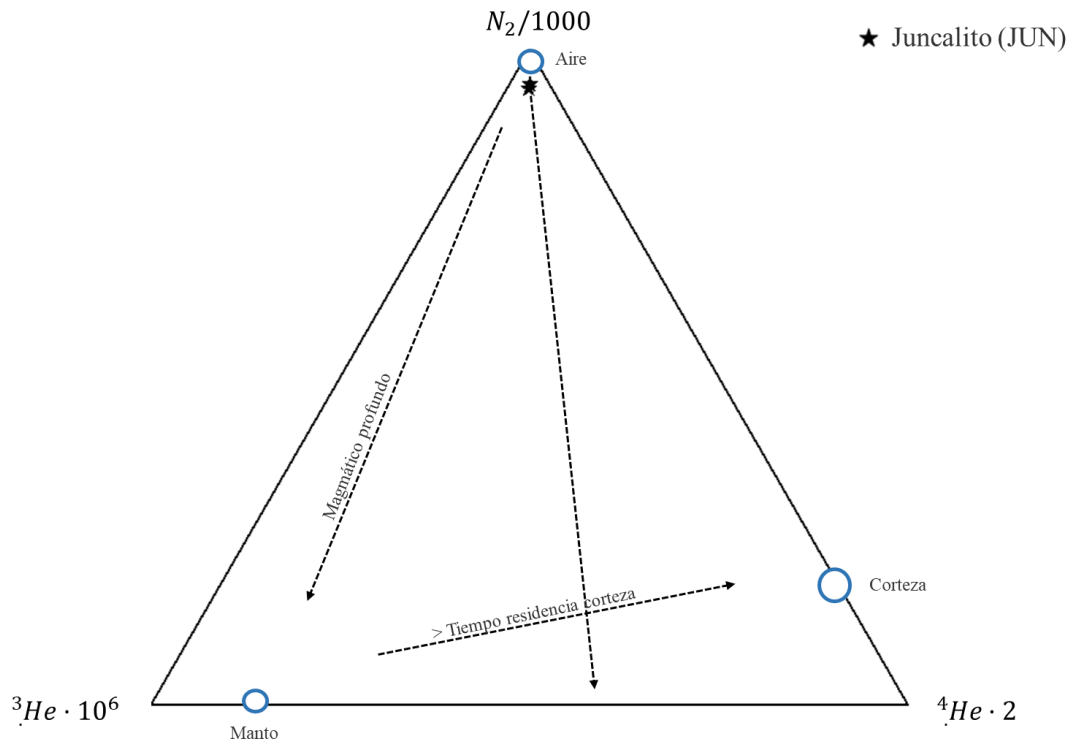


Figura 27: Diagrama ternario  ${}^3\text{He} \cdot 10^6 - \text{N}_2/1000 - {}^4\text{He} \cdot 2$  para las manifestaciones gaseosas. Se indican los campos de “Aire”, “Manto” y “Corteza” según Xu et al. (1997). Se señalan líneas de aumento de “Tiempo de residencia en corteza” y aporte “Magmático profundo” (e.g., Agosto, 2011).

De la Fig. 27 se observa que las muestras de Juncalito se ubican en el campo de la línea de mezcla meteórica, considerando que del diagrama de la Fig. 26 ya se observa una adición de componentes atmosféricos para estas mismas muestras, se puede concluir que el  $\text{N}_2$  de estos gases es principalmente de origen atmosférico.

Las razones isotópicas  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  funcionan como un parámetro trazador, pues poseen distintas signaturas para distintas fuentes. En emisiones volcánicas y geotermiales, la fuente de carbono para el  $\text{CO}_2$  puede estar asociada a procesos de decarbonatación de la corteza oceánica subducada, arrastre de  $\text{CO}_2$  desde la cuña mantélica, o degradación de materia orgánica presente en secuencias sedimentarias o volcano-sedimentarias de la corteza continental (Sano & Marty, 1995). A estos procesos se le asocian valores promedios de  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  de 0 ‰, -6.5 ‰, y -30 ‰ vs. V-PDB, respectivamente. Los datos obtenidos en las muestras de Juncalito (-11.5 y -10.7 ‰ vs. V-PDB) son ligeramente más negativos que los obtenidos por Navarrete (2012) mediante la técnica de la cámara de acumulación, con valores de -4.5 y -8.6 ‰ vs. V-PDB. Estos valores sugieren una probable contribución de una fuente magmática

tipo MORB en conjunto con aportes de carbono provenientes de unidades geológicas ricas en materia orgánica.

El origen del carbono descargado en emisiones termales (y volcánicas) pueden ser mejor observado si, en conjunto con la composición  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ , se utilizan las concentraciones de  $\text{CO}_2$  y  $^3\text{He}$  de la muestra, haciendo uso de la razón  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ . Valores de la razón  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  cercanos a  $10^9$  son esperados en carbono derivados de una fuente tipo MORB, mientras que valores más elevados ( $10^{12}$ - $10^{14}$ ) ocurren en presencia de otras fuentes, tales como presencia de carbono de origen sedimentario o removido desde la corteza oceánica subductada (Sano & Marty, 1995). Entonces, las razones  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  y  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  (Tabla 8) pueden ser ploteadas en el gráfico de la Fig. 28.

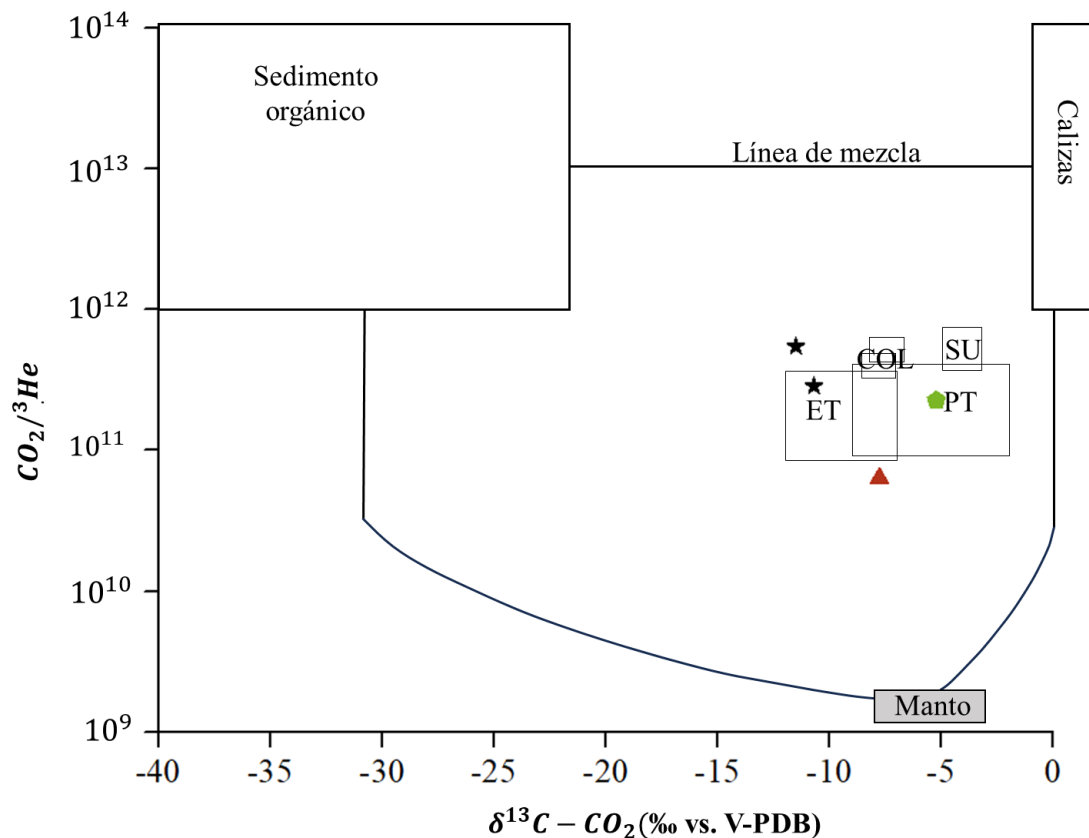


Figura 28: Diagrama binario  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  vs.  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  para los gases de las piscinas burbujeantes de Juncalito (estrella negra ★). Las composiciones de los miembros finales de carbono derivado de sedimentos ricos en materia orgánica (S), carbono derivado de calizas (C) y carbono derivado del manto (M) fueron extraídas de Sano y Marty (1995). Los datos de gases de las áreas geotérmicas de Surire (SU), Puchuldiza-

Tuja (PT), El Tatio (ET) (Tassi et al., 2010), caldera Cerro Blanco (CBa y LH2) (Chiodi et al., 2019) y Colpitas (COL) (Inostroza et al., 2020) se presentan a modo de comparación. Se mantiene la simbología indicada en la Fig. 26.

La Fig. 28 muestra el origen de los fluidos profundos, donde se observa que Juncalito presenta contribuciones de CO<sub>2</sub> que provienen de la mezcla de 3 fuentes de carbono: cuña mantélica o fuente tipo MORB, procesos de decarbonatación de la corteza oceánica, y sedimentos orgánicos ubicados en la corteza. La contribución de cada una de estas fuentes de carbono puede ser calculada a través de las siguientes ecuaciones, donde *MORB*, *Car*, y *Sed* representan las tres fuentes mencionadas anteriormente (Sano & Marty, 1995).

$$(\delta^{13}\text{C-CO}_2)_{\text{MUESTRA}} = M(\delta^{13}\text{C-CO}_2)_{\text{MORB}} + C(\delta^{13}\text{C-CO}_2)_{\text{Car}} + S(\delta^{13}\text{C-CO}_2)_{\text{Sed}}$$

(Ecuación 12.1)

$$1/(\text{CO}_2/{}^3\text{He})_{\text{MUESTRA}} = M/(\text{CO}_2/{}^3\text{He})_{\text{MORB}} + C/(\text{CO}_2/{}^3\text{He})_{\text{Car}} + S/(\text{CO}_2/{}^3\text{He})_{\text{Sed}}$$

(Ecuación 12.2)

$$M + C + S = 1 \quad (\text{Ecuación 12.3})$$

De acuerdo con las Ecs. 12.1, 12.2 y 12.3, se calculó que para Juncalito en promedio un 62,73% de los aportes de CO<sub>2</sub> proviene del slab en proceso de desvolatilización (C; Tabla 8), un 36,89% de interacción con sedimentos con materia orgánica de origen cortical (S; Tabla 8) y solo un 0,39% proviene del manto (M; Tabla 8). Si comparamos estos resultados con gases de otras zonas hidrotermales del norte de Chile (Fig. 28), como por ejemplo Surire (SU), Puchuldiza-Tuja (PT), El Tatio (ET) (Tassi et al., 2010), caldera Cerro Blanco (CBa y LH2) (Chiodi et al., 2019) y Colpitas (COL) (Inostroza et al., 2020), notamos que comparten características comunes donde también existe una componente de C que domina sobre S, y con un valor marginal para M. Las bajas contribuciones de M de Juncalito y otras zonas termales del Altiplano y Puna de los Andes, contrastan con valores entre 4 y 20% registrados en gases volcánicos de alta temperatura en zonas de subducción a nivel global (4 - 20%) (Sano & Marty, 1995). Los sistemas geotermales suelen encontrarse más enriquecidos en componentes de origen cortical, pues los fluidos de estos sistemas tienden a pasar un mayor tiempo en los reservorios, incorporando así CO<sub>2</sub> de origen cortical (Aguilera,

2008), además, se debe considerar el contexto de la corteza anormalmente gruesa de la Puna Sur (Heit et al., 2014).

Tabla 8: Datos obtenidos para las diferentes fuentes de carbono a través de las ecuaciones de Sano & Marty (1995). M: Manto, C: Carbonato, S: Sedimento orgánico.

Muestra	$\delta^{13}\text{C-CO}_2$ (‰ vs. V-PDB)	$\text{CO}_2/{}^3\text{He}$	M	C	S
Juncalito-01	-11,5	$5,5 \cdot 10^{11}$	0,3%	61,5%	38,2%
Juncalito-03	-10,7	$2,9 \cdot 10^{11}$	0,5%	63,9%	35,6%
			0,4%	62,7%	36,9%
Valores promedio					

Por otro lado, también se denota que la muestra LH2 de Los Hornitos (Chiodi et al. 2019) (Fig. 28) presentan razones de  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  más bajas que las muestras de este estudio; aplicando las Ecs. 12.1, 12.2 y 12.3 en la muestra LH2, se obtiene que un 72,3% de los aportes de  $\text{CO}_2$  proviene del slab en proceso de decarbonatación, un 25,4% de interacción con sedimentos con materia orgánica de origen cortical y un 2,4% proviene del manto. El aporte de M en Los Hornitos es substancialmente mayor que el calculado para Juncalito (0,4%), sugiriendo una mayor contribución magmática profunda en Los Hornitos y probablemente en las emisiones ubicadas en la caldera Cerro Blanco.

De acuerdo con los datos obtenidos en este trabajo, se confirma que el origen del  $\text{CO}_2$  proviene de tres distintas fuentes con contrastantes contribuciones (Tabla 8). Esta conclusión se contrapone con la de Navarrete (2012), quien, en base a los valores de  $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ , sugiere que el  $\text{CO}_2$  puede corresponder a exsolución de gases volcánicos o geotermales. Se considera que el uso de la razón  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  es de gran relevancia en la evaluación de las fuentes de carbono descargado en forma de  $\text{CO}_2$  en emisiones volcánicas y geotermales, tal como lo indica Sano & Marty (1995), y tal como ha sido avalado por la comunidad científica en diversos trabajos (e.g., Van Soest et al., 1998, Hilton et al., 2002, Plank & Manning, 2019, entre otros).

Navarrete (2012) también indica que las emisiones captadas de los flujos de  $\text{CO}_2$ -DDS (Difusión Directa del Suelo), son bajas y uniformes, y por lo tanto no fue posible reconocer una estructura de desgasificación en la zona, que atribuye a dos posibles

causas i) que la estructura simplemente no haya sido identificada o ii) que no exista fuente de desgasificación, gracias a los datos de este trabajo (Tabla 8), la desgasificación si está presente, pero en muy baja proporción. En este sentido Navarrete (2012), plantea que puede existir un flujo profundo de CO<sub>2</sub> encubierto ya sea por la disolución en acuíferos, que no están descargando agua en superficie ricas en bicarbonato, y/o que la cobertura volcánica asociada a la ignimbrita Laguna Verde este actuando como una capa de sello.

Para realizar el análisis de la fracción orgánica (Tabla 6), específicamente de los alcanos: metano (CH<sub>4</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), alquenos: propeno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) y aromático: benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), se hace uso del diagrama ternario de la Fig. 29, que relaciona los principales grupos de hidrocarburos.

Estos compuestos orgánicos se pueden originar en diferentes ambientes, es así cómo pueden estar en un dominio más volcánico-magmático, de alta temperatura, a un ambiente de temperaturas moderadas a bajas, hidrotermal. Según el ambiente existe una distribución preferencial de estos hidrocarburos principales (Capaccioni et al., 1993, 1995).

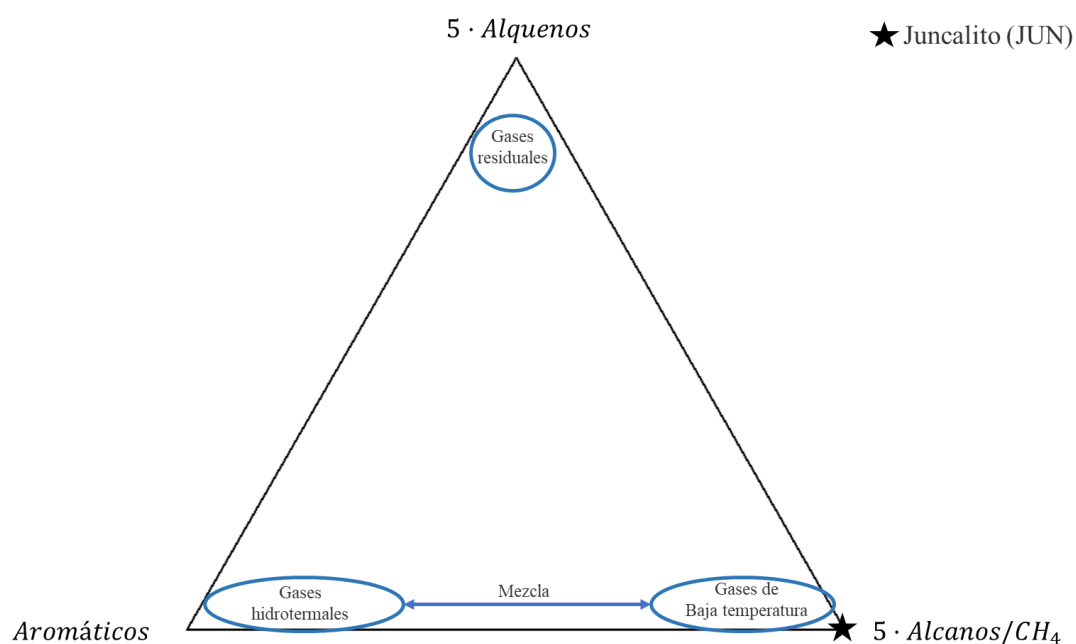


Figura 29: Diagrama ternario de hidrocarburos  $5 \cdot (\Sigma \text{Alcanos})/\text{CH}_4 - 5 \cdot (\Sigma \text{Alquenos}) - \Sigma \text{Aromáticos}$  para las emisiones de Juncalito. Son indicados los campos de los sistemas hidrotermales, de baja temperatura y gases residuales según Aguilera (2008).

Para el caso de las muestras de Juncalito (Fig. 29) se observa que estas se encuentran en la esquina inferior de los gases de baja temperatura. Esto por una parte se debe a que en los datos disponibles (Tabla 6) la cantidad de alcanos es mayor al resto de los componentes de hidrocarburos, y por otro lado sucede que en los entornos de generación hidrotermal con temperaturas más bajas, la proporción de gases orgánicos disminuye y está compuesta principalmente por alcanos, especialmente aquellos con menos de siete átomos de carbono. Estos alcanos son considerados las especies más estables y pueden generarse incluso a temperaturas relativamente bajas (Capaccioni et al., 1995).

Se evidencia en la Tabla 6 que el metano ( $\text{CH}_4$ ) es el hidrocarburo más predominante. Esto podría explicarse por su alta estabilidad en cualquier rango de temperatura (Capaccioni et al., 1995) y también, como ya fue mencionado en la sección “2.3 Geoquímica de los gases hidrotermales”, su predominancia puede ser debido a su capacidad de formarse con relativa facilidad, tanto en procesos bióticos como abióticos, mientras que los compuestos más complejos suelen ligarse a un origen más bien biogénico. En este mismo contexto, al comparar los valores de metano con los obtenidos por Tassi et al. (2010) para otros sistemas hidrotermales del norte de Chile, se observa que los valores de metano en Juncalito son significativamente menores en relación con sitios como Surire (S) y Puchuldiza-Tuja (PT), que promedian 1779  $\mu\text{mol/mol}$  de metano, en comparación con el promedio de 40  $\mu\text{mol/mol}$  en Juncalito. Además, al compararse con Pampa Lirima (PL), Pampa Apacheta (PA), El Tatio (ET) y Torta de Tocarपुरi (TT), donde los sitios promedian 90  $\mu\text{mol/mol}$ , también se evidencia que Juncalito presenta valores relativamente más bajos. Cabe destacar que Tassi et al. (2010) menciona que “las condiciones redox estimadas en la fuente de fluidos de los sistemas hidrotermales de S, PT, ET y PA, son significativamente más oxidantes que las típicas de la mayoría de los sistemas hidrotermales. Esta evidencia, junto con la firma isotópica de He, que indica la presencia de una fracción significativa de fluidos de una fuente profunda (manto), sugiere que el hidrotermalismo en esa región estaría directamente asociado con la reciente actividad volcánica”. Por otro lado, si se compara la concentración promedio de metano de Chiodi et al. (2019) para la caldera Cerro Blanco de 11,76  $\mu\text{mol/mol}$ , se denota que dicho valor promedio es menor que el que está presente en Juncalito, esta diferencia podría ser debido a la menor interacción con materia orgánica de origen

cortical (Snyder et al., 2003), que fue expuesto en la discusión de la Fig. 28, donde las ecuaciones de Sano & Marty (1995) muestran que al menos para el origen del CO<sub>2</sub> existe una mayor interacción con materia orgánica de origen cortical para las muestras de Juncalito, en comparación a la muestra LH2 de Chiodi et al. (2019).

En la misma línea, Taran & Giggenbach (2003) indican que, para los gases volcánicos relacionados con la subducción parecen existir por lo menos tres componentes finales: un fluido magmático pobre en CH<sub>4</sub> y alto contenido de N<sub>2</sub>/Ar, agua meteórica pobre en CH<sub>4</sub> y baja razón de N<sub>2</sub>/Ar, y gas rico en CH<sub>4</sub> y alto contenido de N<sub>2</sub>/Ar procedente de sedimentos corticales poco profundos, donde los dos últimos miembros representan un fluido hidrotermal sin aporte magmático. Al comparar las razones de N<sub>2</sub>/Ar de los datos de Tassi et al. (2010), que promedian 102,5, con el promedio de 40,5 de Juncalito, se observa que Juncalito presenta tanto una razón N<sub>2</sub>/Ar promedio y una concentración CH<sub>4</sub> mucho menor, lo que sugiere que probablemente los gases están más relacionados al segundo miembro descrito por Taran & Giggenbach (2003). Al igual que las muestras de Chiodi et al. (2019) que promedian una baja concentración de CH<sub>4</sub> y un valor promedio de N<sub>2</sub>/Ar similar al de Juncalito, de 54,96. Taran & Giggenbach (2003) también mencionan que aquellos fluidos que son de origen magmático presentan cantidades detectables de metano, en comparación a los fluidos corticales que circulan en la corteza superior, mientras que Giggenbach (1997 a,b) indica que las relaciones CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> debieran ser <10<sup>-6</sup> para los fluidos magmáticos en superficie. En este caso las relaciones de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> arrojan un promedio de 4,3·10<sup>-5</sup>, lo que indicaría que estas muestras están más relacionadas a un origen hidrotermal, nuevamente de forma similar a las muestras de Chiodi et al. (2019) que promedia una razón CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> de 1,5 · 10<sup>-2</sup>.

Según los antecedentes expuestos hasta el momento, se sabe que las piscinas burbujeantes de Juncalito donde fueron tomados los gases se clasifican como aguas sulfatadas-cloruradas y débilmente bicarbonatadas, presentan un pH ligeramente ácido y temperaturas que varían de 24,7 a 32,4 °C, además presentan un enriquecimiento en Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup> con una leve tendencia de enriquecimiento en Ca<sup>2+</sup>.

Por su parte, en el diagrama de origen de las aguas (Fig. 24) se evidencia que estas muestras presentan una pendiente similar a la recta de mezcla con agua andesítica,

sumado a esto en el diagrama binario de  $\delta D$ - $\delta^{18}O$  vs  $Cl^-$  (Fig. 25) existen tendencias de enriquecimiento de isótopos en relación con aumentos en las concentraciones de  $Cl^-$ .

Si a estas características de las aguas se le añade que, los gases presentan características de gases hidrotermales, pero con débiles señales de desgasificación del manto, se puede afirmar que para Juncalito si existe una interacción con fluidos de origen profundo, pero esta interacción es más bien débil, sobre todo si se realiza el análisis de la comparación con los datos de la caldera Cerro Blanco (Chiodi et al. 2019), ubicada 100 km al sureste de Juncalito, a los pies de la cordillera Frontal, pero en el lado argentino.

Esto resulta interesante pues considerando la ubicación en la zona de transición del *flat slab*, donde se sabe que, al producirse una disminución del ángulo de subducción, el magmatismo se desplaza hacia el Este (Ramos et al., 2002; Stern, 2004). En este contexto, resulta coherente encontrar una mayor evidencia de interacción magmática más hacia la “zona este”, como consecuencia del cambio de ángulo de subducción en la llamada zona de transición.

## 6.2 Geotermometría

La geotermometría consiste en la determinación de las temperaturas del reservorio geotérmico en base a las concentraciones de los cationes mayores (generalmente  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , o  $SiO_2$ ) presentes en muestras de aguas asociadas a sistemas hidrotermales. Para realizar estos cálculos, se asume que existe un equilibrio parcial o total entre el fluido en el reservorio y las rocas circundantes. Como ya ha sido discutido en los capítulos anteriores, hay sitios como termas de Río Negro, Juncalito y Laguna Verde, que presentan emisiones con una mayor evidencia de hidrotermalismo e interacción de fluidos de origen profundo, esto basado en características fisicoquímicas como su pH, temperatura y composición química. De acuerdo con estas características, se seleccionan estos tres sitios para investigar las temperaturas profundas a nivel de reservorio geotermal en el caso de que exista, o en el peor de los casos determinar las temperaturas mínimas del reservorio, dado que las aguas más superficiales podrían estar afectadas por procesos de dilución, entre otros.

### 6.2.1 Geotermometría de sílice

La solubilidad de las distintas especies de sílice en agua varía según las condiciones de temperatura y presión. Estas variaciones en la solubilidad han sido determinadas experimentalmente, lo que constituye la base para la aplicación de la geotermometría de sílice (Karingithi, 2009).

La reacción básica para la disolución de la sílice es:



El cuarzo es quien presenta la solubilidad más baja en comparación con otros polimorfos de sílice y se encuentra en equilibrio en la mayoría de los sistemas geotérmicos con fluidos profundos a temperaturas  $>180^\circ\text{C}$ , siendo estable hasta  $870^\circ\text{C}$ . Por otro lado, aquellas formas de sílice con mayor solubilidad que el cuarzo, como la calcedonia y el ópalo, tienen solubilidades más altas que el cuarzo, y se forman a temperaturas de  $<180^\circ\text{C}$  (Karingithi, 2009).

A continuación, se presentan las ecuaciones a utilizar con sus respectivas referencias, donde  $\text{SiO}_2$  corresponde a la concentración de sílice en ppm:

- Cuarzo sin pérdida de vapor:

$$t(^{\circ}\text{C}) = \frac{1309}{5,19 - \log(\text{SiO}_2)} - 273,15 \quad (\text{Fournier, 1977}) \text{ Ecuación 14.1}$$

- Cuarzo con pérdida de vapor máxima a  $100^\circ\text{C}$ :

$$t(^{\circ}\text{C}) = \frac{1522}{5,75 - \log(\text{SiO}_2)} - 273,15 \quad (\text{Fournier, 1977}) \text{ Ecuación 14.2}$$

- Si el geotermómetro de cuarzo indica temperaturas de  $120-180^\circ\text{C}$  es posible que la calcedonia pueda controlar la solubilidad de la sílice:

$$t(^{\circ}\text{C}) = \frac{1112}{4,91 - \log(\text{SiO}_2)} - 273,15 \quad (\text{Arnórsson et al., 1983}) \text{ Ecuación 14.3}$$

- Si el geotermómetro de calcedonia da temperaturas de  $100-120^\circ\text{C}$ , esta puede ser la verdadera temperatura en profundidad, pero, si el valor es inferior a  $100^\circ\text{C}$ , la sílice amorfa puede controlar la solubilidad:

$$t(^{\circ}\text{C}) = \frac{731}{4,52 - \log(\text{SiO}_2)} - 273,15 \quad (\text{Fournier 1977}) \text{ Ecuación 14.4}$$

Tabla 9: Determinación de la temperatura de los reservorios geotérmicos utilizando geotermómetro de sílice según Ecs. 14.1, 14.2, 14.3, 14.4.

Sitio	SiO <sub>2</sub> (ppm)	t °C (Ec. 14.1)	t °C (Ec. 14.2)	t °C (Ec. 14.3)	t °C (Ec. 14.4)
LV-01	66,72	115,77	114,55	87,22	-1,98
LV-02	67,61	116,43	115,12	87,89	-1,40
LV-03	32,88	83,23	86,40	54,58	-29,73
LV-04	42,13	93,99	95,78	65,32	-20,68
LV-05	42,88	94,78	96,47	66,11	-20,01
TRN-01	63,75	113,50	112,60	84,92	-3,96
TRN-02	72,13	119,72	117,92	91,22	1,47
TRN-03	68,55	117,13	115,71	88,59	-0,79
TRN-04	64,91	114,39	113,37	85,83	-3,18
JUN-01	31,51	81,44	84,84	52,80	-31,22
JUN-02	28,41	77,18	81,09	48,56	-34,77
JUN-03	32,76	83,07	86,27	54,42	-29,86
JUN-04	30,09	79,53	83,16	50,90	-32,81
JUN-05	38,05	89,49	91,87	60,82	-24,48

Según las observaciones expuestas en los puntos anteriores y la información de la Tabla 9, se puede concluir que, en primer lugar, los geotermómetros de cuarzo indican temperaturas inferiores a 180 °C. En segundo lugar, el geotermómetro de calcedonia muestra temperaturas menores a 100 °C. Finalmente, el geotermómetro para sílice amorfa presenta, en la mayoría de los casos, temperaturas negativas.

De acuerdo con estos resultados, ninguna de las ecuaciones (Ecs. 14.1-14.4) utilizadas se ajusta adecuadamente a las concentraciones de sílice presentes en las distintas áreas de estudio. Esto podría deberse a que, la roca de caja del reservorio termal en las tres áreas de estudio corresponde a la ignimbrita Laguna Verde, una roca de composición silícea, con abundante vidrio volcánico, lo cual puede influir en la saturación de la sílice amorfa en el fluido (Karingithi, 2009).

Como comparación, se pueden considerar los datos presentados por Muñoz (2020) sobre la geotermometría de sílice en Laguna Verde. Este autor reporta temperaturas entre 90,33 y 122,93 °C utilizando la Ecuación 14.1, temperaturas entre 92,60 y 120,65 °C con la Ecuación 14.2, y temperaturas entre 61,66 y 94,47 °C mediante la Ecuación 14.3. Al contrastar estas temperaturas con las mínimas y máximas obtenidas en este

estudio para Laguna Verde (Tabla 9) es decir, temperaturas entre 83,23 y 116,43 °C por la Ecuación 14.1, temperaturas entre 86,40 y 115,12 °C por la Ecuación 14.2, y temperaturas entre 54,58 y 87,89 °C mediante la Ecuación 14.3 se observa que los rangos de temperaturas son relativamente similares. Sin embargo, al igual que en el presente estudio, las ecuaciones no se ajustan completamente a las concentraciones de sílice reportadas por Muñoz (2020).

Distintos autores han enfatizado que la aplicación de los geotermómetros de SiO<sub>2</sub> debe hacerse con precaución, ya que pueden presentar problemas en la predicción de la temperatura debido a procesos de mezcla de fluidos, reequilibrio químico, pérdidas de vapor y dificultades relacionadas con su determinación analítica (Nicholson, 1993). En contraste, los geotermómetros catiónicos no presentan estas dificultades, ya que se basan en relaciones iónicas en lugar de en las concentraciones de una especie química específica (Fournier, 1977; Fournier & Potter, 1982; Arnórsson & Gunnlaugsson, 1985; Rodríguez et al., 2008).

### **6.2.2 Geotermometría de cationes mayores**

Es sabido que, cuando las aguas termales entran en contacto con las rocas se desencadenan una serie de reacciones químicas influenciadas por factores como la temperatura, la presión, la salinidad y la composición química tanto del agua como de las rocas. El objetivo final de estas reacciones es alcanzar un equilibrio químico en el sistema, lo que puede influir en la composición del agua termal. En este contexto Giggenbach (1988) plantea que aquellas reacciones donde participan las especies Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> son útiles para analizar el grado de madurez de las aguas termales, si estas tienden al equilibrio, y la temperatura del sistema hidrotermal de alimentación.

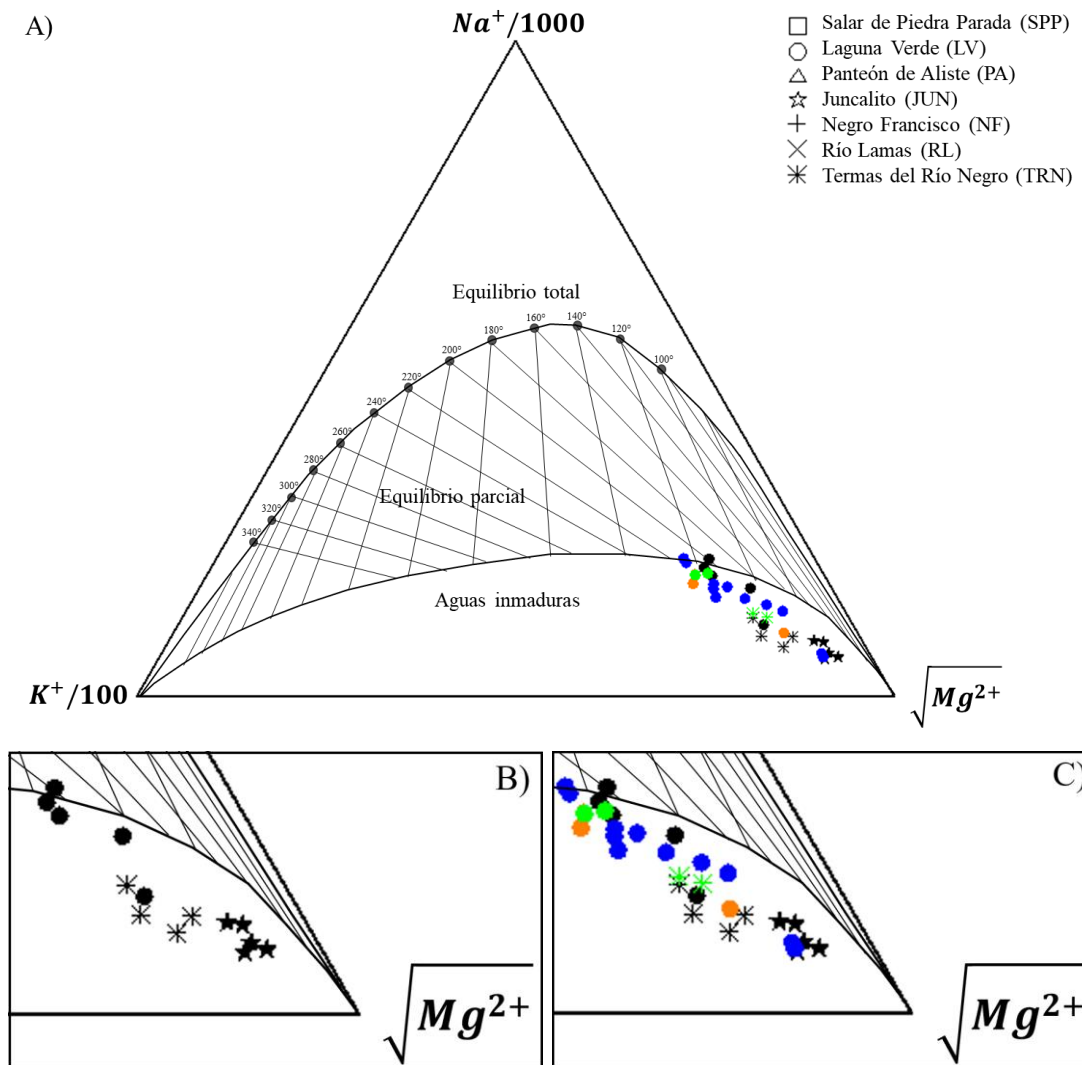


Figura 30: A) Diagrama ternario  $\sqrt{Mg^{2+}} - Na^+/1000 - K^+/100$  (Giggenbach,1988) para aguas de las zonas termales; B) Acercamiento al extremo inferior  $(Mg^{2+})^{0,5}$  solo para los datos de este estudio; C) Acercamiento al extremo inferior  $(Mg^{2+})^{0,5}$  comparando los datos de este estudio con los datos en azul de Alam & Muñoz (2024), en color naranja datos de Risacher et al. (1999) y en verde los datos de Cortés (2015).

La Fig. 30 permite discernir entre las aguas que son propicias para la aplicación de geotermómetros de solutos iónicos y aquellas que no lo son. En este caso (Fig. 30B) se identifican dos grupos de muestras, un conjunto de muestras, que incluyen Laguna Verde, Juncalito y las termas del Río Negro, las cuales caen dentro del campo de aguas inmaduras. Este patrón posiblemente refleja los efectos de la disolución de la roca, más que el equilibrio de la misma (Giggenbach, 1988).

Por otro lado, se observa que algunas muestras de Laguna Verde (LV-02 y LV-05 en Tabla 4) tienden hacia un incipiente equilibrio parcial (Fig. 30B), sugiriendo así temperaturas para el reservorio alrededor de 200°C, y si se consideran las muestras en azul (Fig. 30 C) que también están al “margen” del equilibrio parcial (M4-17a y M4-17b, Anexo 2, Tabla C), el reservorio geotérmico de Laguna Verde podría encontrarse a temperaturas de entre 200 y 220°C. Sin embargo, es importante considerar que, estas muestras se encuentran en la cercanía de los bordes de la laguna y por tanto podría llegar a existir una leve mezcla con agua de laguna, que posee una composición salobre. Considerando el contexto del clima árido de esta región de los Andes, se sabe que estas aguas pasan por procesos de evaporación que influye directamente en la concentración, lo que provoca un desplazamiento de las muestras hacia la dirección opuesta de la raíz cuadrada de  $Mg^{2+}$ . Por lo tanto, estos datos podrían estar desplazados de manera diferente respecto a la composición original de las aguas y no serían confiables para obtener datos de temperatura de los sistemas en profundidad (Romano & Liotta, 2020).

Por otra parte, se puede identificar (Fig. 30B) que el conjunto de muestras del campo inmaduras parece formar una recta hacia el extremo  $(Mg^{2+})^{0.5}$ . Esta tendencia se encuentra relativamente marcada para cada grupo de muestras, Laguna verde, Juncalito y termas del Río Negro. Según Romano & Liotta (2020), esto podría explicarse debido a una mezcla de aguas equilibradas con una dilución o con una solución de baja fuerza iónica, como lo son las aguas de recargas de precipitaciones.

Realizando más comparaciones (Fig. 30B y 30C) se observa que los datos de otros autores presentan las mismas características para las zonas de estudio de este trabajo. Nuevamente se identifican conjuntos de aguas en el campo de “aguas inmaduras” correspondientes a Laguna Verde, Juncalito y termas del Río Negro, también mostrando esta tendencia de línea recta hacia el extremo  $(Mg^{2+})^{0.5}$ , por lo que de igual forma se podría sugerir la mezcla de fluidos equilibrados con soluciones de baja concentración iónica.

### 6.3 Elementos mayores y trazas

En relación a la separación de los elementos según la afinidad química basada en la clasificación de Goldschmidt (e.g., Inostroza, 2020), se reconocen tres de las cinco categorías de la clasificación (Tabla 5; Fig. 21), siendo los elementos litófilos, los cuales tienen afinidad por los silicatos, elementos calcófilos, que son afines al azufre y se anexionan formando sulfuros y elementos siderófilos, siendo estos los que muestran afinidad por el hierro y suelen encontrarse en el núcleo terrestre (Álvarez & Córdoba, 2021).

Es así que, según la Tabla 5 y la Fig. 21, se observa que las mayores concentraciones de elementos litófilos y calcófilos se encuentran en Laguna Verde. Las concentraciones elevadas de elementos litófilos pueden atribuirse a la composición riolítica de la roca de caja del sector (ignimbrita Laguna Verde). Las mayores concentraciones de elementos calcófilos podrían estar relacionadas con las altas concentraciones de sulfatos presentes (Tabla 4-5), si bien los elementos calcófilos son afines al azufre y forman sulfuros en condiciones reductoras, en este caso se encuentran disueltos en el agua, en condiciones predominantemente oxidantes. Por otro lado, se evidencia que las mayores concentraciones de elementos siderófilos están presentes en Negro Francisco, lo cual se puede relacionar con las altas concentraciones de hierro encontradas en esa zona, esto puede asociarse al proceso de oxidación de sulfuros metálicos, donde el azufre es transformado a sulfatos, aumentando así la solubilidad de los metales en solución.

Trabajos previos han reconocido una anomalía de metales y metaloides en el norte de Chile, especialmente el As, Tl, Pb, Sb, y Cd, entre otros (e.g., Queirolo et al., 2000; Tapia et al., 2019, 2018a; 2021; Bieger & Alam, 2023). Estos presentan concentraciones anómalas en muestras de aguas de vertiente y aguas superficiales, además se encuentran en elevadas concentraciones en hortalizas y vegetales de la zona, esto último atribuido al regadío con aguas con alta carga de contaminantes. Las concentraciones de elementos trazas obtenidas en este trabajo son comparadas con las concentraciones límites según la Norma Chilena de Agua Potable (Anexo 3) y la Norma Chilena para riego (Anexo 4). En la Fig. 31 se muestran las concentraciones de

elementos trazas de acuerdo con la clasificación de Goldschmidt, para los sitios de estudio en comparación con las normas chilenas previamente mencionadas.

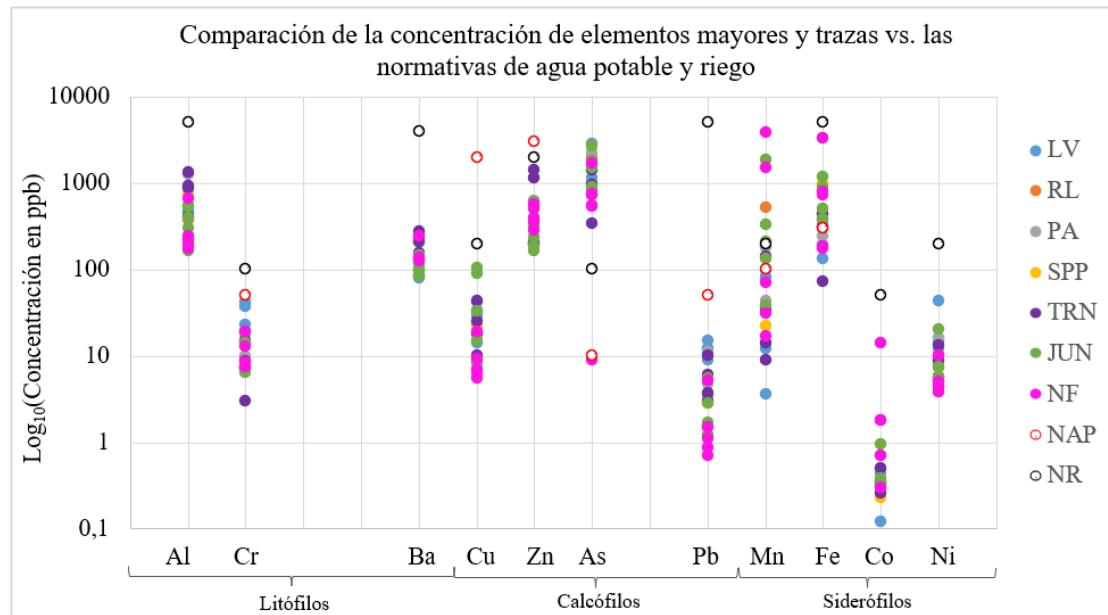


Figura 31: Gráfico que compara las concentraciones en escala logarítmica de elementos mayores y trazas de las muestras de este estudio versus las normativas de aguas potable (NAP) y de riego (NR) en Chile (Anexo 3 y 4). Se diferencian por lugar como: LV: Laguna Verde, RL: río Lamas, PA: Panteón de Aliste, SPP: salar de Piedra Parada, TRN: termas del Río Negro, JUN: Juncalito y NF: Negro Francisco. Se destaca que hay elementos como el Rb, Sr, Sb, que no se encuentran normados y por tanto no existen valores para comparar dentro de esta gráfica.

El análisis completo de la Fig. 31 por cada sitio de estudio se adjunta en el Anexo 6, pero a modo de síntesis se tiene que todas las áreas presentan elementos del tipo litófilos que se encuentran por debajo de las normativas de agua potable y riego, entre ellos el Al, Cr e incluye Ba un elementos incompatibles de radio iónico grande (Rollinson, 1993). La presencia de estos elementos tiene que ver con su afinidad química con minerales silicatados (Álvarez & Córdoba, 2021), y esto se justifica porque a modo genérico, las zonas de estudios están compuestas por litologías que incluyen rocas volcánicas ácidas. Con respecto a los elementos siderófilos, estos presentan concentraciones elevadas en Mn y Fe en comparación con las normativas, pero varían según la zona de estudio. Se destacan las termas del Río Negro, Juncalito y Laguna verde, quienes presentan altas concentraciones de Mn y Fe respecto a la normativa de agua potable, pero presentan en algunas zonas cumple los límites respecto a la normativa de riego, y en otros no. Como ya fue mencionado, tanto el Mn

como el Fe se encuentran comúnmente enriquecidos en fluidos hidrotermales (e.g., Inostroza et al., 2020), aunque la relación con el origen hidrotermal/magmático es más indirecto que directo, ya que estas aguas normalmente presentan un pH bajo que ayuda a disolver los compuestos insolubles que suelen formar el Mn y el Fe a pH alto, siendo esto aplicable para Juncalito, que, de las 3 zonas mencionadas, es la que presenta un pH débilmente ácido.

Por otro lado, entre los elementos calcófilos, se destacan elevados niveles de arsénico, que están por sobre las normas de riego y agua potable en todos los sitios, pero que son especialmente sobresalientes en las áreas de Panteón de Aliste, Juncalito y Laguna Verde. Esto puede ser explicado porque en el contexto del Altiplano y la Puna el enriquecimiento de arsénico estaría asociado a una relación entre: i) la actividad volcánica reciente (Mio-Plioceno a Cuaternario), la cual ha aportado un enriquecimiento de arsénico, especialmente en presencia de rocas félsicas a intermedias que presentan enriquecimiento de As y otros elementos tales como Li y B (Tapia et al., 2021); ii) el espesor cortical particularmente grueso de la zona, que funcionaría como un gran “deposito” de arsénico producto de la actividad volcánica, permitiendo así la lixiviación del arsénico desde la roca huésped (Tapia et al., 2021); iii) estructuras geológicas a escala regional que facilitan el afloramiento preferencial y una mayor concentración de As en las fracturas (Tapia et al., 2021). Altas concentraciones de arsénico en las salmueras de estas zonas son asociadas con procesos de evapoconcentración (Tapia et al., 2021).

Adicionalmente, se cuenta con datos de metales y metaloides para las zonas de termas del Río Negro, Juncalito y Laguna Verde, provenientes del trabajo de Tapia & Verdejo (2015) (Tabla 10).

Tabla 10: Concentración de metal(oid)es en mg/L del trabajo de Tapia & Verdejo (2015).

Código	Lugar	Li	U	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Pb
LV03	Laguna Verde	2,9570	0,0017	0,0007	0,0203	0,8894	0,0004	0,0004	0,0002
RN01	Río Negro	1,4710	0,0002	0,0006	0,0191	0,6066	0,0002	0,0008	0,0002
JL01	Juncalito	1,5590	0,0002	0,0009	0,0090	0,6994	0,0001	0,0004	0,0001

Tapia & Verdejo (2015) realizan las comparaciones bajo estándares internacionales, y en su trabajo se concluye que, para Laguna Verde, termas del Río Negro y Juncalito existen altas concentraciones de arsénico y litio. Por su parte el plomo se encuentra débilmente elevado, y tanto el cadmio como el cobre, antimonio, uranio y zinc se encontrarían debajo de las normativas internacionales. Ahora bien, si se comparan los valores obtenidos con los de este estudio, se observa que:

- Termas del Río Negro: la concentración de arsénico (Tabla 10), es relativamente similar a las concentraciones de este estudio (Tabla 5) y de igual forma esta concentración está sobre las normativas de agua potable y riego. Además, otros calcófilos como el cobre y el zinc, presentan valores mucho más elevados en los datos de este trabajo (Tabla 5), al igual el antimonio y plomo que están relativamente elevados respecto a los valores de Tapia & Verdejo (2015). Si se comparan las concentraciones de dichos calcófilos (cobre, zinc, antimonio y plomo) con los datos de Tabla 10 están bajo las normativas de agua potable y riego, de forma muy similar a lo ya analizado en la Fig. 31.
- Juncalito: el valor de arsénico (Tabla 10), es relativamente inferior a los de este estudio (Tabla 5), pero de igual manera esta concentración se encuentra sobre las normativas de agua potable y riego. Además, otros calcófilos como el cobre y el zinc, presentan valores mucho más elevados en los datos de este estudio (Tabla 5), de manera similar el antimonio y plomo que están levemente elevados respecto a los valores de Tapia & Verdejo (2015). Si se comparan las concentraciones de dichos calcófilos (cobre, zinc, antimonio y plomo) de los datos de Tabla 10 están bajo las normativas de agua potable y riego, de forma muy similar a lo ya analizado en la Fig. 31
- Laguna verde: el valor de arsénico (Tabla 10), se encuentra más bajo que los de este estudio (Tabla 5) pero de igual forma esta concentración está sobre las normativas de agua potable y riego. Por su lado otros calcófilos como el cobre y el zinc, presentan valores mucho más elevados en los datos de este trabajo (Tabla 5), al igual el antimonio y plomo que están relativamente elevados respecto a los datos de Tapia & Verdejo (2015). Si se comparan las concentraciones de dichos calcófilos (cobre, zinc, antimonio y plomo) de los datos de Tabla 10 están bajo las normativas de agua potable y riego, de forma muy similar a lo ya analizado en la Fig. 31.

Según Tapia et al. (2018a) los enriquecimientos relativos de arsénico estarían ligados a un origen natural. El arsénico suele encontrarse en cinturones evaporíticos a gran escala de los Andes Centrales neógenos, que contienen concentraciones anómalas de Li, As, Sr y K. Además, se debe considerar la cercanía con el llamado “cinturón de Maricunga”, que contiene yacimientos de alta sulfuración que están asociados con concentraciones elevadas de arsénico (Tapia et al., 2018a y referencias allí citadas).

#### **6.4 Elementos conservativos**

Existen elementos cuya presencia puede asociarse a procesos profundos, esto dado que, los elementos conservativos se añaden a la solución en profundidad y no se ven afectados por procesos superficiales, entre ellos el Li, Rb y el Cs (Giggenbach, 1991), y pueden utilizarse junto a las concentraciones de Cl<sup>-</sup> y B para caracterizar fuentes termales comunes (e.g., Navarrete, 2012).

Tapia & Verdejo (2015) obtienen concentraciones de litio (Tabla 10) relativamente elevadas en comparación a los estándares internacionales. Si bien, se sabe que concentraciones elevadas de elementos como B, F, Li y cloruros en las aguas termales pueden constituir una evidencia de aguas de origen magmático (Ellis & Mahon, 1964), también se debe considerar que rocas de composición félsicas a intermedias, suelen presentar elementos como Li y B, y por tanto pueden originarse de la lixiviación de rocas volcánicas (Davis & De Wiest, 2009; Tapia et al., 2021), además estos elementos tienden a formar compuestos solubles, especialmente sales (White, 1957a) que suelen encontrarse en zonas hiperáridas como las de este estudio.

Hauser (1997) también realizó observaciones respecto a las concentraciones de litio en su trabajo de caracterización de fuentes termales chilenas, indicando que estas fluctúan entre 0,10 – 0,60 mg/L. Si se toma como referencia el valor entregado por Hauser y el valor entregado por la Norma Chilena de Riego (Anexo 4, Tabla I), se pueden realizar comparaciones, incluyendo los datos de Risacher et al. (1999), los valores de Tapia y Verdejo (2015), los datos de Cortés (2015), y datos de Alam & Muñoz (2024) (Fig. 32).

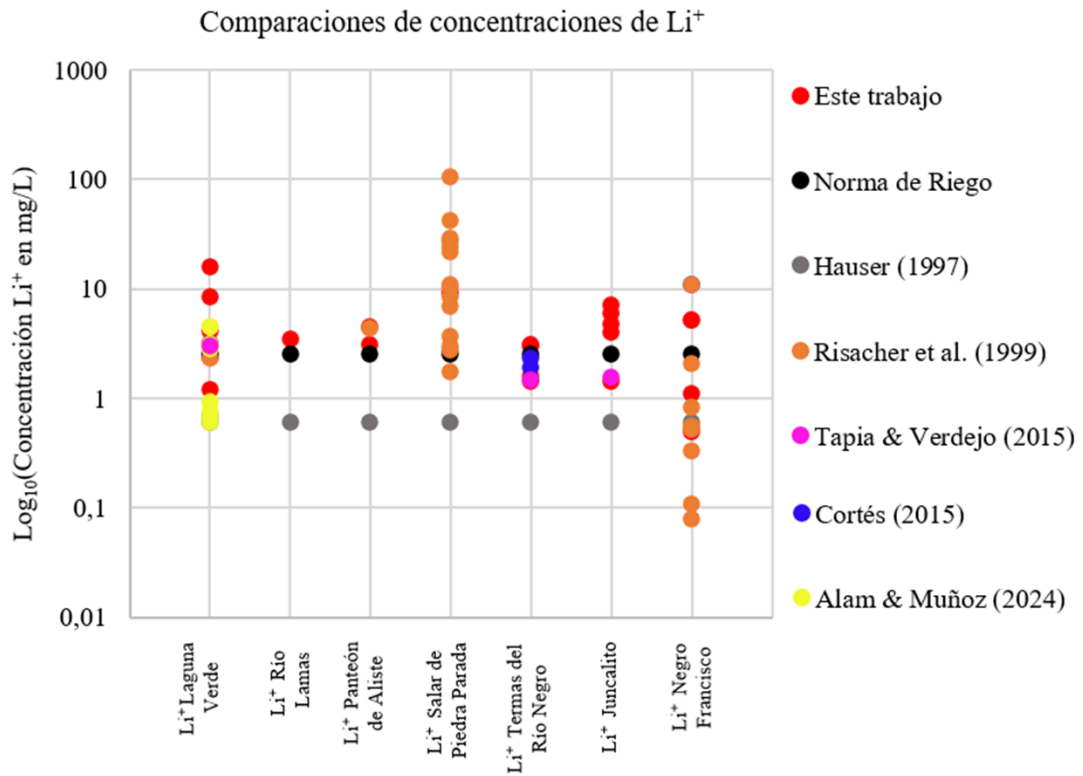


Figura 32: Gráfico que compara las concentraciones de Li<sup>+</sup> para las muestras de este estudio versus la normativa de riego en Chile y datos de los trabajos de Hauser (1997), Risacher et al. (1999), Tapia & Verdejo (2015), Cortés (2015) y Alam & Muñoz (2024). Todos los datos están en logaritmo de mg/L. Además, se agrupan por zona de estudio, pero no todos los trabajos cuentan con datos para todas las zonas de estudio y por tanto existen agrupaciones que no presentan todos los puntos.

En la Fig. 32 se observa que en relación con los datos de este trabajo para todas las zonas de estudio se muestran enriquecimientos en Li<sup>+</sup> respecto a la normativa de riego y respecto al valor obtenido por Hauser (1997) en su caracterización de fuentes termales en Chile. Además, también se observa (de manera general) que las concentraciones de Li<sup>+</sup> de este estudio son superiores a las de otros trabajos en las mismas zonas. Solo para el Negro Francisco se observa que en el trabajo de Risacher et al. (1999) existe un valor de Li<sup>+</sup> bastante elevado en comparación al de este trabajo y al de los otros trabajos, dicha muestra corresponde a un manantial termal corriente de 17,7°C y pH 6,65 (FRA-18, Anexo 2, Tabla D). También se observa que de todas las zonas Laguna Verde es quien presenta un mayor enriquecimiento en Li<sup>+</sup>.

El litio es un elemento litófilo, es decir tiene afinidad por los silicatos y suele encontrarse en la corteza terrestre. Se incorpora a minerales tardíos debido a su bajo

potencial iónico (Álvarez & Córdoba, 2021). Es un elemento incompatible típicamente presente en fluidos hidrotermales (You et al., 1996). Entonces es probable que la presencia de este elemento este dada por lixiviación de las rocas volcánicas ácidas (Nicholson, 1993; Davis & De Wiest, 2009; Tapia et al., 2021) que están presentes en todas las áreas de estudio (e.g., Alam & Muñoz, 2024). Tapia et al. (2018b) también sugieren que las concentraciones elevadas de  $\text{Li}^+$  puede deberse a la interacción con las evaporitas neógenas presentes en la Puna, las cuales presentan elevadas concentraciones de litio producto de sus drenajes cerrados y su posición adyacente al arco volcánico.

Por otro lado, si se analizan las concentraciones  $\text{Cl}^-$  vs Li (Fig. 33). Se observa que existen 3 tendencias relativamente marcadas, es decir existe un aumento de la concentración de cloruro en relación a un aumento de las concentraciones de litio. Estas tendencias se observan para Juncalito, Laguna Verde y Negro Francisco, y si bien, para las muestras de las termas de Río Negro no se observa una correlación marcada, dado que los datos están levemente más distribuidos, igual se aprecia que existe un aumento de  $\text{Cl}^-$  junto con aumentos de Li, la línea de tendencia seria relativamente similar a la de los datos de Laguna Verde. Además, se observa que hay datos que tienen concentraciones anómalas de cloruro y litio, uno de ellos corresponde al salar de Piedra Parada, lo que responde a su procedencia de salar, y los otros dos son de Laguna Verde, siendo un dato una muestra que está mezclada con agua de laguna (LV-01) y el otro dato corresponde a una muestra de vertiente (LV-05). Si se comparan sus conductividades (Tabla 3) se observa que estas dos muestras son las muestras que presentan las mayores conductividades del grupo, lo que se asocia a una mayor cantidad de sales en solución. Si a este se le suma la proximidad de la muestra LV-05 con la laguna salobre, es probable que esta muestra de vertiente también tenga una débil mezcla con el agua salobre de la laguna, al igual que la muestra LV-01, teniendo así mayores concentraciones de cloruro y litio.

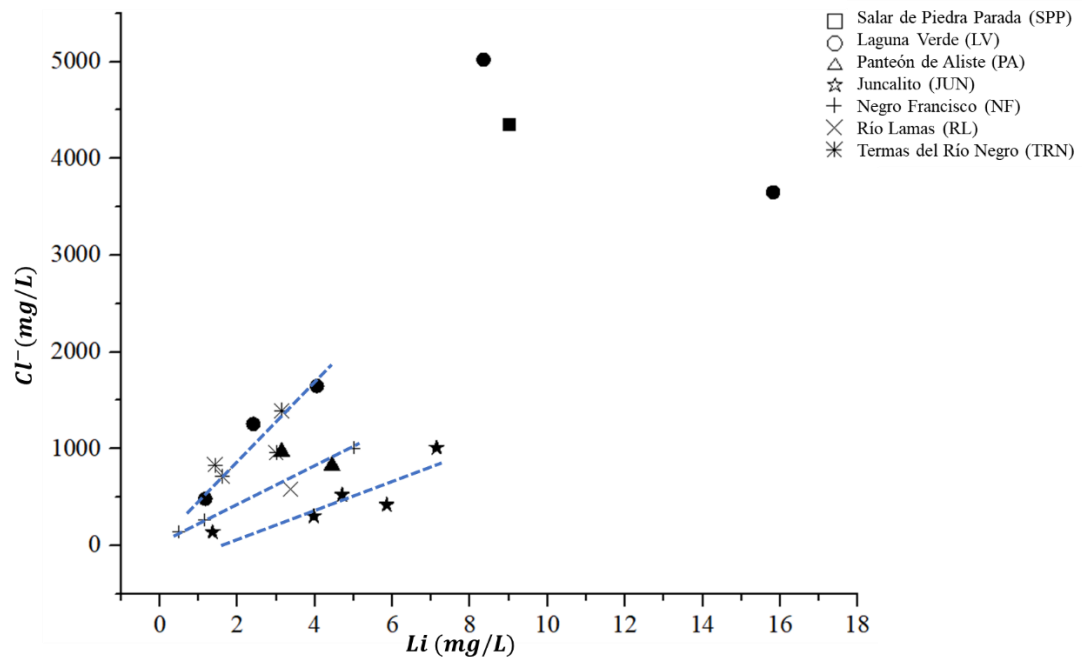


Figura 33: Gráfico de elementos conservativos  $Cl^-$  vs Li para los datos de las zonas de estudio de este trabajo. Las líneas segmentadas azules representan las distintas tendencias observadas.

A este análisis también se le puede sumar la interpretación que le da Navarrete (2012) a las comparaciones de las concentraciones de elementos conservativos como el  $Cl^-$ , B y el Li. Navarrete (2012) menciona que “las aguas termales de Juncalito presentan mayores razones B/ $Cl^-$  y mayores concentraciones de Li, en comparación a las aguas termales de Río Negro”. De forma similar, en relación a las muestras de este estudio existen mayores concentraciones de  $Cl^-$  para las aguas de las termas del Río Negro en comparación a las muestras de Juncalito (Fig. 22; Tabla 4) y a su vez existen mayores concentraciones de Li (Fig. 32) para Juncalito versus las termas del Río Negro. Navarrete (2012), bajo estas diferencias de concentraciones de elementos conservativos y en base a las diferencias de la clasificación de las aguas, interpreta que las fuentes de las aguas termales, para Juncalito y las termas del Río Negro, son diferentes. Es así que, coincidiendo con la interpretación de Navarrete, los datos de este estudio también muestran diferencias en las concentraciones de elementos conservativos, siendo esto observable en la diferencia de pendientes que se muestran en la Fig. 33, además, también existen diferencias en la clasificación de las aguas para Juncalito y las termas del Río Negro, por lo que es probable que la fuente de aguas termales sea distinta para ambos sitios.

Por otro lado, al extender este análisis a todas las muestras, se observa que existen variaciones en las concentraciones de elementos conservativos, como Li, Rb y As (Tablas 4 y 5). Estas diferencias, junto con la variabilidad en los tipos de aguas presentes y las distancias entre las distintas zonas de estudio, sugieren que los sitios analizados no comparten una misma fuente de calor ni un mismo sistema de fluidos.

### **6.5 Descripción y discusión general por sitio de estudio**

1. Los fluidos en Panteón de Aliste corresponden a vertiente y se encuentran sobre rocas sedimentarias, que incluyen areniscas calcáreas y calizas, con grandes intercalaciones de ignimbritas. Sus aguas presentan temperaturas de descargas superficiales entre 21,2 y 22,5 °C, y el pH varía entre 6,46 a 6,47. Las aguas caen dentro de la clasificación de muestras cloruradas-bicarbonatadas y débilmente sulfatadas, además presenta una tendencia a enriquecimiento en  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ , donde estos cationes son aportados por la interacción de fluidos relativamente calientes con la roca de caja.

Por otro lado, en el diagrama de  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  los datos no muestran una tendencia clara, pero si se encuentran desplazados de la línea meteórica local (LML), asociado probablemente a procesos de evaporación.

Respecto a los elementos mayores y trazas, presenta concentraciones de arsénico sobre las normativas, mientras que los elementos siderófilos Mn y Fe superan la normativa de agua potable, además presenta un enriquecimiento claro de  $\text{Li}^+$ ; este último asociado a la lixiviación de rocas ayudada por la temperatura del agua, aunque podría tener un origen magmático.

De aquí, se concluye que no existe evidencia suficiente de que hayan fluidos de origen profundo que esté directamente interactuando con agua superficial, y es más probable que la temperatura de las aguas sea producto del gradiente geotérmico (Fig. 34), y a su vez las concentraciones de cloruro sean resultado de una interacción agua-roca, por ejemplo con las ignimbritas, al igual su contenido de bicarbonato que debe estar relacionado a la presencia de las rocas

calcáreas, y de la misma forma su concentración de cationes mayores puede ser explicado por la interacción con las rocas de caja.

2. La muestra del salar de Piedra Parada es precisamente agua de salar, lo que justifica su elevada conductividad. La litología presente corresponde a gravas no consolidadas y gravas cementadas por carbonatos, además de sedimentos superficiales ricos en yeso. La muestra presentó una temperatura de 22,8°C y pH circumneutral, y una composición clorurada-sulfatada. El contenido de cloruro debe ser debido a su procedencia de salar y el contenido de sulfato por la presencia de yeso, además presenta una tendencia a enriquecimiento en  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ .

En el diagrama de  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  no está presente el dato de este estudio, pero si los de otro estudio. Se observa que los datos no presentan una tendencia definida, pero si se encuentran enriquecidos en ambos isótopos respecto de la LML, lo que según el contexto de “salar” esta muestra podría darse debido a procesos de evaporación.

La muestra del salar presenta enriquecimientos relativos en As, mientras que el siderófilo Fe se encuentra sobre la normativa de agua potable, además de un claro enriquecimiento de Li.

Con estas evidencias se concluye que no es posible afirmar fehacientemente que estas aguas presenten una interacción directa con un fluido profundo, y en este caso debido a su procedencia de un salar, es decir una cuenca endorreica situada en un contexto de altura geográfica en una zona árida, lo más probable es que los enriquecimientos de iones y algunos elementos respondan a su contexto más que a una interacción de fluidos magmáticos. Es por esto que la temperatura del agua probablemente sea producto del gradiente geotérmico de la zona (Fig. 34).

3. Las aguas de termas del Río Negro son principalmente de vertiente y de terma. La litología presente son gravas aterrazadas polimícticas que sobreyacen depósitos ignimbríticos. Estas aguas muestran temperaturas superficiales entre

30,6 y 40,7°C, y pH circumneutral. Dichas aguas son del tipo cloruradas-sulfatadas. En cuanto a sus cationes presentan una tendencia a enriquecimiento en  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ .

La composición isotópica  $\delta\text{D-H}_2\text{O}$  y  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  sugiere mezcla de aguas meteóricas y andesíticas, aunque procesos de evaporación podrían estar igualmente influenciando las muestras de este sitio.

En relación a los elementos mayores y trazas, se observan enriquecimientos relativos tanto para el arsénico, mientras que Mn y el Fe están sobre la normativa de agua potable. También, se observan enriquecimientos de litio que de hecho están relacionados con aumentos de cloruro, como comúnmente ocurre en sistemas hidrotermales.

Por otra parte, el geotermómetro de sílice reporta temperaturas que en teoría muestran que las fórmulas utilizadas no se ajustan a las concentraciones de  $\text{SiO}_2$  presentes, lo que puede deberse a una saturación de sílice producto de la roca de caja silíceo (ignimbrita) o por procesos de mezcla de fluidos. Además, la geotermometría de cationes mayores indica que son aguas inmaduras, lo que es indicio de que las muestras podrían haber sido afectadas por mezcla de aguas o dilución.

De aquí se desprende que, en base a la evidencia, las aguas de las termas del Río Negro si parecen tener una interacción directa con un fluido de origen profundo, el cual estaría aportando el cloruro, el sulfato, junto con el enriqueciendo de  $\text{Li}^+$  y la temperatura a estas aguas (Fig. 34).

La interpretación de una interacción directa con un fluido de origen profundo en las aguas termales de Río Negro (Fig. 34) puede complementarse con el estudio de Lira et al. (2011), en el cual se realizaron mediciones de temperatura superficial en la zona. En dicho trabajo, se identificaron anomalías térmicas no solo en áreas asociadas a aguas termales, sino también en sectores sin evidencia de descarga hidrotermal.

Lira et al. (2011) identificaron una anomalía térmica vinculada a las aguas termales de Río Negro, con una orientación NE-SO. Esta anomalía fue interpretada como asociada a un acuífero termal que descarga en dicho sector, y que además estaría relacionado con otra anomalía térmica, de menor magnitud, registrada en Pampa de los Cuyanos, a aproximadamente 2 km al norte de las termas de Río Negro.

Adicionalmente, se identificaron dos anomalías térmicas correlacionadas con el volcán Azufrera de los Cuyanos (ubicado a unos 10 km al noreste de las termas de Río Negro) y el volcán Juncalito (a unos 6 km al sureste de las termas de Río Negro), las cuales podrían estar asociadas a una fuente de calor de origen profundo.

Cabe señalar que el volcán Azufrera de los Cuyanos forma parte de una cadena volcánica de orientación NO-SE, que representa el vulcanismo más reciente de la zona (Pleistoceno-Holoceno), correspondiente al Complejo Volcánico Los Cuyanos-Sierra Nevada (Clavero et al., 1997; Clavero et al., 1998). Este complejo ha sido interpretado como la fuente de calor de las termas de Río Negro (Aguirre & Clavero, 2000).

En este contexto, la evidencia presentada respalda la interpretación del origen de la geoquímica de las aguas de las termas de Río Negro propuesta en este trabajo.

4. Los fluidos en Juncalito pertenecen a vertientes con burbujeo y solo una muestra corresponde al río Juncalito, la litología de la zona son principalmente rocas volcánicas y en menor medida rocas sedimentarias continentales o lacustres/evaporíticas. Las aguas de vertientes se encontraban a temperaturas superficiales de 24,7 a 32,4 °C y su pH ligeramente ácido, por otro lado, la muestra de río tenía una temperatura de 21,8 °C y un pH básico (8,39), además de una menor conductividad. Los fluidos del primer grupo son aguas del tipo sulfatadas-cloruradas y débilmente bicarbonatadas, respecto a los cationes se encuentran distribuidos dentro del campo de  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ , pero con una débil tendencia a enriquecerse en  $\text{Ca}^{2+}$ .

En relación con el diagrama de  $\delta D$ - $\delta^{18}O$  muestran una pendiente similar a la recta de mezcla con agua andesítica, y además se observa una tendencia de aumento en la composición isotópica  $\delta D$ - $H_2O$  y  $\delta^{18}O$ - $H_2O$  respecto a aumento de la concentración de  $Cl^-$ . Por otro lado, respecto a los elementos mayores y trazas de Juncalito, estos presentan una elevada concentración de arsénico mientras que el siderófilo Mn presenta concentraciones sobre las normativas, y Fe sobre la normativa de agua potable. Respecto al  $Li^+$  existe un enriquecimiento claro para todas las muestras, que además se relaciona con un enriquecimiento de cloruro.

Respecto a los gases presentes en Juncalito se puede concluir que presentan un origen hidrotermal. El origen del carbono descargado como  $CO_2$  se atribuye a un pequeño aporte (0,4%) de origen mantélico, una significativa contribución (36,9%) proveniente de sedimentos orgánicos de origen cortical, y un aporte primario de 62,7% asociado a procesos de decarbonatación del slab. Asimismo, la fracción orgánica de este componente hidrotermal muestra que la composición representa a un sistema de gases de baja temperatura.

Por otro lado, el geotermómetro de sílice reporta temperaturas que en teoría muestran que las fórmulas utilizadas no se ajustan a las concentraciones de  $SiO_2$  presentes, lo que puede deberse a una saturación de sílice producto de la roca de caja volcánica rica en sílice o por procesos de mezcla de fluidos. Y si bien, la geotermometría indica que son aguas inmaduras, las muestras igualmente exhiben una tendencia que estaría indicando una mezcla de aguas equilibradas con una dilución o solución de baja concentración iónica.

Según lo expuesto, se puede interpretar que este sistema corresponde a aguas que, si presentan interacción con fluidos de origen profundo, y que, si está presente una desgasificación, pero muy débil, proveniente de una cámara magmática profunda, que estaría también aportando el calor (Fig. 34).

Por otra parte, la muestra de río Juncalito cae dentro del campo bicarbonatada-clorurada débilmente sulfatada, donde debido a su procedencia de río coincide con su composición química, en relación a sus cationes está enriquecida en  $Na^+$

+  $K^+$ , incluso más que las otras muestras de la zona. Respecto al diagrama de  $\delta D-\delta^{18}O$  esta muestra es la que presenta una menor razón de isótopos pesados en relación a las otras. Además, respecto a los elementos mayores y trazas, este río presenta elevada concentración de arsénico, al igual que los siderófilos Mn y Fe. Respecto al  $Li^+$  está relativamente enriquecido.

5. Las aguas muestreadas en el área de Laguna Verde corresponden principalmente a vertientes termales. La cuenca está rodeada de una serie de estratovolcanes y complejos de lavas y domos erosionados, por tanto, las litologías presentes son principalmente de origen volcánico, especialmente la ignimbrita Laguna Verde que corresponde a un flujo piroclástico riolítico, y también están presentes algunos depósitos aluviales y coluviales. Los fluidos mostraban una temperatura superficial entre 14,0 y 53,3 °C y pH ligeramente alcalino. Sus aguas fueron clasificadas dentro del tipo cloruradas-sulfatadas, respecto a sus cationes principales presentaban un enriquecimiento marcado de  $Na^+K^+$ . En relación con el diagrama de  $\delta D-\delta^{18}O$  los datos de este trabajo se encuentran desplazados de la LML, y no muestran una pendiente similar a la línea de mezcla, pero si se observa que muestran una tendencia de aumento de  $\delta D$  y de  $\delta^{18}O$  respecto a aumento de  $Cl^-$ .

Al igual que en los casos anteriores, se encuentran elevadas concentraciones de arsénico, además de los siderófilos Mn y Fe. También, existe un enriquecimiento de  $Li^+$  que sobresale respecto a las otras zonas de estudio, y de hecho esta concentración de litio se relaciona con aumento de las concentraciones de cloruro.

Por otra parte, el geotermómetro de sílice reporta temperaturas que en teoría muestran que las fórmulas utilizadas no se ajustan a las concentraciones de  $SiO_2$  presentes, lo que podría deberse a una saturación de sílice producto de la roca de caja rica en sílice (ignimbrita) o por procesos de mezcla de fluidos. Y si bien la geotermometría indica que son aguas inmaduras, existen algunas muestras que tienden a un equilibrio parcial, mostrando temperaturas para el reservorio de alrededor de 200°C, y las otras muestras, al igual que en casos

anteriores, exhiben una tendencia que estaría indicando una mezcla de aguas equilibradas con una dilución o solución de baja concentración iónica.

En base a esta evidencia se puede concluir que existen indicios de una posible interacción con agua de origen profundo (Fig. 34), pero de igual forma se debe tener en cuenta una posible débil interacción de agua de la laguna salobre que podría estar modificando sutilmente la química de las aguas termales y es probable que pueda estar enmascarando una posible interacción con agua profunda más evidente.

La interpretación de la existencia de interacción con agua de origen profundo para Laguna Verde (Fig. 34) también se puede complementar con lo propuesto por Ayaz & Muñoz (2024). La geoquímica de las aguas de Laguna Verde presentadas en este trabajo se correlaciona bien con las de Ayaz & Muñoz (2024). Ellos analizan que la influencia de fluidos geotérmicos influye de forma importante en la formación de salmueras enriquecidas en Li, principalmente por su rol de lixiviación de las rocas que componen el subsuelo, y coincidente con lo propuesto por este trabajo, ellos también plasman que existe una mezcla de fluidos, fluidos geotérmicos con fluidos principalmente de origen meteórico, dado que realizaron mediciones en diferentes periodos estableciendo una evolución temporal donde verifican disminuciones en las concentraciones de litio asociadas a épocas donde existió un mayor aporte meteórico. Es así que Ayaz & Muñoz (2024), proponen un sistema geotérmico Ojos del Salado - Laguna Verde, donde se plantea que las aguas cloruradas - sulfatadas estarían asociadas a un flujo ascendente proveniente de un sistema geotérmico dinámico de alto relieve con magmas andesíticos como fuente de calor. Este mismo sistema estaría vinculado a las fumarolas observadas en el cráter central del volcán Nevado Ojos del Salado. Los datos del presente estudio respaldan la contribución de fluidos geotérmicos en el sector de Laguna Verde, pero solo con la información presentada aquí no es posible afirmar que esta interacción se relacione directamente al volcán Nevado Ojos del Salado, es necesario complementar la geoquímica con estudios hidrológicos y estructurales para entender la dinámica de los fluidos.

6. La muestra de río Lamas corresponde a agua de río. La litología del sector se caracteriza por una secuencia volcanoclástica, depósitos salinos evaporíticos y sedimentos aluviales, coluviales y fluviales polimícticos. El agua presentaba una temperatura superficial de 16,5°C, y un pH de 6,37. Dicha agua se clasifica del tipo clorurada- bicarbonatada y débilmente sulfatada, en relación a sus aniones muestra una tendencia a enriquecimiento en  $\text{Na}^+\text{K}^+$ . Respecto a sus isótopos de  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  se observa que la muestra esta desplazada de la LML, respondiendo probablemente a procesos de evaporación. Presenta concentraciones de arsénico sobre las normativas de agua potable y regadío, además de un enriquecimiento en Mn.

En base al contexto geológico, se concluye que corresponde a aguas de origen meteórico que han tenido interacción con las rocas circundantes que contienen cloruro y sulfatos. Además, su relativa cercanía con el volcán activo Nevado Ojos del Salado, soporta la hipótesis de que se podrían existir aguas subterráneas de origen meteórico que son calentadas por el sistema presente y que son estas las que aportan el calor y la débil acidez a las aguas del río (Fig. 34).

7. Los fluidos en la zona del Negro Francisco fueron tomados de puntos como bofedal, río, vertiente y estación pluviométrica. La zona litológicamente se caracteriza por rocas volcánicas y volcanoclásticas, además de depósitos aluviales y coluviales en el centro de la cuenca. Este conjunto de muestras corresponden en promedio a la segunda área con las aguas más frías muestreadas (después de río Lamas), variando su temperatura superficial desde 10,2 a 23,5 °C, y presentando pH de 6,06 hasta 9,43. Las aguas de este sitio se encuentran muy distribuidas dentro del diagrama ternario de clasificación, debido a las diferentes fuentes de donde se tomaron muestras. Es así que se reconoce una muestra del tipo sulfatada-clorurada y débilmente bicarbonatada. También hay del tipo cloruradas-bicarbonatadas y débilmente sulfatadas, y bicarbonatadas- sulfatadas. Esta distribución variada también se observa en la gráfica de cationes mayores, con concentraciones que van desde tendencias a enriquecimiento en  $\text{Ca}^{2+}$  a enriquecimientos en  $\text{Na}^+\text{K}^+$ .



## CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES

Este trabajo abarca siete zonas de muestreo diferentes, siendo estas de norte a sur: Panteón de Aliste, salar de Piedra Parada, termas del Río Negro, Juncalito, Laguna Verde, río Lamas y Negro Francisco. Todas se ubican en un contexto de sistema volcánico activo y potencialmente activo.

A modo general, se logra concluir que los fluidos del estudio se caracterizan por ser hidrotermales de baja temperatura. Pero se pueden separar en dos grupos:

- 1- Sitios con hidrotermalismo leve (Panteón de Aliste y salar de Piedra Parada, río Lamas y Negro Francisco). Estas aguas son de tipo cloruradas(bicarbonatadas) a bicarbonatadas-sulfatadas (a excepción de la única muestra del salar de Piedra Parada que se clasifica como clorurada-sulfatada). Estas muestras tienen un origen meteórico combinado con procesos de interacción agua-roca y evapoconcentración. Las temperaturas de estas aguas (entre 10,2 y 23,5 °C) se atribuyen al gradiente geotérmico de la zona.
- 2- Sitios con actividad hidrotermal (termas del Río Negro, Juncalito y Laguna Verde). Corresponden a aguas cloruradas-sulfatadas y sulfatas-cloruradas con bajas concentraciones de bicarbonato. Estos sitios presentan evidencias de interacción con fluidos profundo, dadas sus temperaturas (entre 14,0 y 53,3 °C), pH, tendencias exhibidas por isótopos de  $\delta D$ - $\delta^{18}O$  en relación a las concentraciones de cloruro, tendencias de elementos conservativos como el  $Li^+$  y la tendencia exhibida en la geotermometría. Donde, si bien, los tres sitios presentan aguas inmaduras, las muestras de Laguna Verde se encontrarían más cerca del equilibrio parcial, es decir, equilibrio químico entre el fluido y la roca hospedante. Las piscinas burbujeantes de Juncalito comprueban que en esta zona existe una desgasificación magmática, pero su contribución es débil en comparación con otras fuentes.

En relación con análisis de los elementos mayores y trazas, se destacan concentraciones elevadas de arsénico, lo que se condice con la anomalía principalmente de arsénico que ha sido detectada en el Altiplano-Puna. Concentraciones particularmente altas de As fueron encontradas en las emisiones de

Juncalito y Laguna Verde. El enriquecimiento de arsénico se atribuye a la actividad volcánica reciente, la corteza relativamente gruesa y la concentración de arsénico en las salmueras. Además, deben considerarse los procesos de evapoconcentración, dada la hiperaridez en la zona de estudio.

Finalmente, solo en base a las características de las aguas no fue posible deducir si comparten una fuente de calor en común, pues por ejemplo se pensaba que quizás Juncalito y las termas del Río Negro compartían la fuente de calor, que por literatura se sabe que para las termas de Río Negro dicha fuente corresponde al complejo volcánico Los Cuyanos (Aguirre & Clavero, 2000), pero no se encontraron suficientes similitudes en la química de las aguas para asegurar que sea la misma fuente para Juncalito. Por tanto, debido a la extensión de la zona se plantea que estas aguas termales no comparten una fuente común entre todas ellas. Se recomienda para estudios posteriores complementar la geoquímica con métodos geofísicos como, por ejemplo, resistividad o sísmicos, en conjunto con modelamientos hidrológicos y estudios estructurales, para poder entender la dinámica de los fluidos en profundidad.

## Bibliografía

Aguilera F., Apaza F., Báez W., Del Carpio J., González C., González R., Grosse P., Inostroza M., Iriarte R., Jiménez N., Layana S., Ortega M., Rivera M. & Ureta G., 2022. Advances in scientific understanding of the Central Volcanic Zone of the Andes: a review of contributing factors. *Bulletin of Volcanology*, Vol. 84(3). 1-8 p. <https://doi.org/10.1007/s00445-022-01526-y>

Aguilera, F. 2008. Origen y naturaleza de los fluidos en los sistemas volcánicos, geotermales y termales de baja entalpía de la zona volcánica central (ZVC) entre los 17°43'S y 25°10'S. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias mención Geología. Universidad Católica del Norte. 4-10; 113- 144; 241 p.

Aguirre, I. & Clavero, J. 2000. Antecedentes fisicoquímicos preliminares de cuerpos de agua superficial del Altiplano de la III región de Atacama, Chile. IX Congreso Geológico Chileno. Puerto Varas, Chile. Actas Vol. 1, Sesión Temática N° 1, 1-5 p.

Agusto, M., 2011. Estudio geoquímico de los fluidos volcánicos e hidrotermales del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue y su aplicación para tareas de seguimiento. Tesis presentada para optar por el título de Doctor en el área Ciencias Geológicas. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. 169; 195-214 p.

Alam, A., & Muñoz, A. 2024. Role of Thermal Waters in the Formation of Lithium Deposits in the Salt Flats: A Critical Evaluation at Laguna Verde in the Chilean Andes. *Geothermal Resources Council Transactions*, Vol. 45. 910 p.

Allmendinger, R.W., Jordan, T.E., Kay, S.M. & Isacks, B.L., 1997. The evolution of the Altiplano-Puna Plateau of the central Andes: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, Vol. 25, 139-141 p.

Álvarez, D., & Córdoba, A., 2021. Tabla periódica de los elementos asociada a geología. *Revista Iberoamericana de Tecnología en Educación y Educación en Tecnología*, no. 29, 79-85 p. doi: 10.24215/18509959.29.e9

Álvarez, F., Reich, M., Perez-Fodich, A., Snyder, G., Muramatsu, Y., Vargas, G., & Fehn, U., 2015. Sources, sinks and long-term cycling of iodine in the hyperarid Atacama continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 161, 50–70 p. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.032>

Álvarez-Amado, F., Tardani, D., Poblete-González, C., Godfrey, L. K., & Matte-Estrada, D., 2022. Hydrogeochemical processes controlling the water composition in a hyperarid environment: New insights from Li, B, and Sr isotopes in the salar de Atacama. *Science of the Total Environment*, Vol. 835. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155470>

Andersen, C. B., 2002. Understanding carbonate equilibria by measuring alkalinity in experimental and natural systems. *Journal of Geoscience Education*, Vol. 50(4), 396 p. <https://doi.org/10.5408/1089-9995-50.4.389>.

Aravena, D., Muñoz, M., Morata, D., Lahsen, A., Parada, M., Á. & Dobson, P., 2016. Assessment of High Enthalpy Geothermal Resources and Promising Areas of Chile. *Geothermics*, Vol. 59, 2 p. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2015.09.001>.

Arnórsson, S., 2000. Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and uses. In: IAEA (ed), Vienna. 1-5 p.

Arnórsson, S., 1983. Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems. Implications for chemical geothermometry investigations. *Geothermics*, Vol. 12, 119-128 p. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(83\)90022-6](https://doi.org/10.1016/0375-6505(83)90022-6).

Arnórsson, S., & Gunnlaugsson, E., 1985. New gas geothermometers for geothermal exploration - calibration and application. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1307-1325 p.

Arnórsson, S., Stefánsson, A., & Bjarnason, J. O., 2007. Fluid-Fluid Interactions in Geothermal Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 65(1), 259–312 p. <https://doi.org/10.2138/rmg.2007.65.9>

Atomki (s.f). Two Picarro cavity ring-down spectroscopy (CRDS) analysers. Institute for Nuclear Research (ATOMKI). <https://iker.atomki.hu/en/two-picarro-cavity-ring-down-spectroscopy-crds-analysers/>

Báez, W., Arnosio, M., Chiodi, A., Ortiz-Yañes, A., Viramonte, J., Bustos, E., Giordano, G., & Lopez, F., 2015. Estratigrafía y evolución del Complejo Volcánico Cerro Blanco, Puna Austral, Argentina. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, Vol. 32(1) p., 29–49. [https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1026-87742015000100004](https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1026-87742015000100004)

Baker, P. E., González-Ferrán & Rex D. C., 1987. Geology and Geochemistry of the Ojos Del Salado Volcanic Region, Chile. *Journal of the Geological Society*, Vol. 144(1), 85 p, <https://doi.org/10.1144/gsjgs.144.1.0085>.

Barry, P. H., De Moor, J. M., Chiodi, A., Aguilera, F., Hudak, M. R., Bekaert, D. V., Turner, S. J., Curtice, J., Seltzer, A. M., Jessen, G. L., Osses, E., Blamey, J. M., Amenábar, M. J., Selci, M., Cascone, M., Bastianoni, A., Nakagawa, M., Filipovich, R., Bustos, E., & Schrenk, M. O., 2022. The Helium and Carbon Isotope Characteristics of the Andean Convergent Margin. *Frontiers in Earth Science*, Vol. 10. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.897267>

Bieger, K. & Alam, M.A, 2023. Factors controlling varying arsenic concentration in the Copiapó River, Atacama Region, Chile. *Arsenic in the Environment: Bridging Science to Practice for Sustainable Development As*. <https://doi.org/10.1201/9781003317395-21>

Boschetti, T., Cifuentes, J., Lacumin, P. & Selmo, E., 2019. Local meteoric water line of Northern Chile (18 S–30 S): An application of error-in-variables regression to the oxygen and hydrogen stable isotope ratio of precipitation. *Water*, Vol. 11(4), 791 p. <https://doi.org/10.3390/w11040791>.

Bourcier, W. L., Lin, M., & Nix, G., 2005. Recovery of Minerals and Metals from Geothermal Fluids. <https://www.osti.gov/servlets/purl/883558>

Cabello, J., 2021. Lithium Brine Production, Reserves, Resources and Exploration in Chile: An Updated Review. *Ore Geology Reviews*, Vol. 128, 1-5 p. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103883>.

Capaccioni, B., Martini, M. & Mangani, F., 1995. Light hydrocarbons in hydrothermal and magmatic fumaroles: hints of catalytic and thermal reactions. *Bulletin of Volcanology*, Vol. 56, 593 – 600 p. <https://doi.org/10.1007/BF00301464>.

Capaccioni, B., Martini, M., Mangani, F., Giannini, G., Nappi, G. & Prati, F., 1993. Light hydrocarbons in gas-emissions from volcanic areas and geothermal fields. *Geochemical Journal*, Vol. 27, 7 – 17 p. <https://doi.org/10.2343/geochemj.27.7>.

Carter, A., 1957. The American Alpine Club Expedition to the Ojos Del Salado. *Geographical Review*, Vol. 47(2), 240-250 p. <https://www.jstor.org/stable/211595>.

Chile Termas., (s.f.). Fotografía de las termas del Río Negro. Chile Termas. <https://chiletermas.cl/atacama/termas-rio-negro.html>

Chile Termas, (s.f.). Termas Laguna Verde. Chile Termas. <https://chiletermas.cl/atacama/termas-laguna-verde.html>

Chiodi, A., Tassi, F., Báez, W., Filipovich, R., Bustos, E., Glok, M., Suzaño, N., Ahumada, Ma., Viramonte, J.G., Giordano, G., Percoraino, G. & Vaselli, O., 2019. Preliminary conceptual model of the Cerro Blanco caldera-hosted geothermal system (Southern Puna, Argentina): Inferences from geochemical investigations. *Journal of South American Earth Sciences*, Vol. 94, 1 - 15 p. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102213>

Chiodini, G., Comodi, P., & Giaquinto, S., 1988. Ammonia and boric acid in steam and water. Experimental data from geothermal wells in the phlegrean fields, Naples, Italy. *Geothermics*, Vol. 17(5-6), 711–718 p. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(88\)90032-6](https://doi.org/10.1016/0375-6505(88)90032-6).

Chiodini, G., Frondini, F., Cardellini, C., Parello, F., & Peruzzi, L., 2000. Rate of diffuse carbon dioxide Earth degassing estimated from carbon balance of regional aquifers: The case of central Apennine, Italy. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, Vol. 105(B4), 8423–8434 p. <https://doi.org/10.1029/1999jb900355>.

Chiodini, G. & Marini, L., 1998. Hydrothermal gas equilibria: the H<sub>2</sub>O- H<sub>2</sub>- CO<sub>2</sub>-CO- CH<sub>4</sub> system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2673-2687 p.

Clavero, J., Mpodozis C., & Gardeweg, M., 1997. Mapa geológico del area del salar de Wheelwright, Región de Atacama, Escala 1:100.000. SERNAGEOMIN. <https://repositorio.sernageomin.cl/items/66b46687-0617-43ef-9794-58afbc78e7f2>

Clavero, J., Gardeweg, M. & Mpodozis, C., 1998. Mapa Geológico del área del salar de Piedra Parada, III Región de Atacama, versión preliminar. Serie Mapas Geológicos N, Escala 1:100.000, SERNAGEOMIN-CHILE.

Clavero, J., Mpodozis, C. & Gardeweg, M., 2000. Geología y geocronología de la Caldera Wheelwright. Alta Cordillera de la IIIª Región de Atacama, Chile. Presentado al IX Congreso Geológico Chileno, Puerto Varas, Chile.

Clavero, J., Mpodozis, C., Gardeweg, M. & Valenzuela, M., 2012. Geología de las Áreas Laguna Wheelwright y Paso San Francisco, Región de Atacama. Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN), Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica No. 139-140 p.

Cortés, J., 2015. Origen de las Aguas Termales y Minerales del Norte de Chile entre las coordenadas 17°43'S y 30°43'S. Tesis de grado para optar al título de Geólogo. Universidad de Atacama, Departamento de Geología, Copiapó, Chile. 139-140 p.

Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, Vol. 133(3465), 1702-1703 p.

Craig, H., 1963. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. In: Tongiorgi E (ed) *Nuclear geology on geothermal areas: Spoleto 1963*. Consiglio Nazionale della Ricerca, Pisa, 17–53 p.

Daly, R. A., 1914. *Igneous rocks and their origin*, First Edition, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 194-208 p. Disponible en: <https://archive.org/details/igneousrocksthe00dalyuoft/page/208/mode/2up?ref=ol&view=theater>

Davis, S., & Wiest, R., 2009. *Hidrogeología*. Barcelona: edición en lengua castellana para España y América, Ariel. 149-150 p. (Original work published 1966)

de Silva, S. & Francis, P., 1991. *Volcanoes of Central Andes*. Ediciones Springer-Verlag, Berlín, 14-15; 109; 132 p.

Demangel, R., 2022. Vista parcial de la laguna del Negro Francisco en el Altiplano de Copiapó, región de Atacama, Chile. *Turismo de Observación*. <https://www.turismodeobservacion.com/foto/vista-parcial-de-la-laguna-del-negro-francisco-en-el-altiplano-de-copiapo-region-de-atacama-chile/114755/>

Diakonov, I. I., Schott, J., Martin, F., Harrichourry, J.-C., & Escalier, J., 1999. Iron (III) solubility and speciation in aqueous solutions. experimental study and modelling: part 1. Hematite solubility from 60 to 300°C in NaOH–NaCl solutions and thermodynamic properties of Fe(OH)<sub>4</sub><sup>–</sup>(aq). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63(15), 2247–2261 p. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00070-8](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00070-8)

Ellis, A. J., 1979. Chemical geothermometry in geothermal systems. *Chemical Geology*, Vol 25(3), 219–226 p. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(79\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(79)90143-8)

Ellis, A.J. & Mahon, W.A.J., 1977. *Chemistry and Geothermal Systems*. Academic Press. 58-67 p. <https://archive.org/details/chemistrygeother0000elli/page/n5/mode/2up?view=theater>

Ellis, A.J. & Mahon, W.A.J., 1964. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions, Part I, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28, 1323-1357 p.

Fiebig, J., Stefánsson, A., Ricci, A., Tassi, F., Viveiros, F., Silva, C., López, T.M., Schreiber, C., Hofmann, S., Mountain, B. W., 2019. Abiogenesis not required to explain the origin of volcanic-hydrothermal hydrocarbons. *Geochemical Perspectives Letters*. <https://www.geochemicalperspectivesletters.org/article1920/>

Fischer, T. & Chiodini, G., 2015. Chapter 45 - Volcanic, Magmatic and Hydrothermal Gases. *The Encyclopedia of Volcanoes (Second Edition)*, 779–797 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385938-9.00045-6>.

Fournier, R. O., 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, Vol. 5, 41-50 p.

Fournier, R.O. & Potter, R.W. II., 1982. An equation correlating the solubility of quartz in water from 25°C to 900°C at pressures up to 10,000 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1969-1974.

Frisia, S., 2019. Stalactites and stalagmites. *Encyclopedia of Caves*, 1041–1048 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814124-3.00120-5>.

Giggenbach, W.F., 1975. A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bulletin of Volcanology*, Vol. 39, 132–145 p. <https://doi.org/10.1007/BF02596953>.

Giggenbach, W.F., 1980. Geothermal gas equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 2021-2032 p. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90248-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90248-9).

Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 52, 2749 – 2765 p. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3).

Giggenbach, W.F., 1990. Water and gas chemistry of Lake Nyos and its bearing on the eruptive process. *J. Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 42, 337–362 p. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(90\)90031-A](https://doi.org/10.1016/0377-0273(90)90031-A).

Giggenbach, W.F., 1991. Chemical Techniques in Geothermal Exploration. In: D'Amore, F. (Ed.), *Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*. UNITAR/UNDP Center on Small Energy Resources, Roma, Italia, 119-144 p.

Giggenbach, W.F., 1992a. Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth Planet Sci. Lett.*, Vol. 113(4), 495-510 p. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90127-H](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90127-H).

Giggenbach, W.F., 1992b. The composition of gases in geothermal and volcanic systems as a function of tectonic setting. In: Kharaka, Y.K., Maest, A.S. (Eds.), *Water–Rock Interaction*. Balkema, Rotterdam, 873–878 p.

Giggenbach, W.F., 1996. Chemical composition of volcanic gases, Monitoring and mitigation of volcano hazards. Springer, 221-256 p. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-80087-0\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-80087-0_7).

Giggenbach, W.F., 1997a. Relative importance of thermodynamic and kinetic processes in governing the chemical and isotopic composition of carbon gases in high-heat flow sedimentary basins: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, 3763–3785 p. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00171-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00171-3).

Giggenbach, W.F., 1997b. The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: New York NY, John Wiley, 737–796 p.

Giggenbach, W.F. & Glover, R., 1975. The use of chemical indicators in the surveillance of volcanic activity affecting the crater lake on Mount Puapehu, New Zealand. *Bulletin Volcanologique*, Vol. 39, 70-81. <https://doi.org/10.1007/BF02596947>.

Giggenbach W.F. & Goguel R.L., 1989. Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges. Report No. CD 2401. Department of Scientific and Industrial Research. Chemistry Division. Petone, New Zealand.

Giggenbach, W.F. & Stewart, M.K., 1982. Processes controlling the isotopic composition of steam and water discharges from steam vents and steam-heated pools in geothermal areas, *Geothermics* 11, 71-80 p, [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(82\)90009-8](https://doi.org/10.1016/0375-6505(82)90009-8).

González, M. & Montaña, L., 2015. La Espectroscopia Y Su Tecnología: Un Repaso Histórico Y Su Importancia Para El Siglo XXI. *Latin-American Journal of Physics Education*, Vol. 9 (4), 2 p. ISSN-e 1870-9095, <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5514757>.

González-Ferrán, O., 1995. Volcanes de Chile. Instituto Geográfico Militar, Santiago, 17-32 p; 81-94 p; 219-250 p.

Gunnlaugsson, E. & Arnórsson, S., 1982. The chemistry of iron in geothermal systems in Iceland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 14 (3-4), 281-299 p. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(82\)90066-X](https://doi.org/10.1016/0377-0273(82)90066-X).

Gutiérrez, J., 2016. Salar de Piedra Parada, Atacama. Flickr. <https://www.flickr.com/photos/ppldesign/25418877181>

Griem, W., 2007. Fotografía referencia río Lamas. Geovirtual2. <https://www.geovirtual2.cl/MVpaisaje2/tur360RioLama01.htm>

Harvey, D., 2002. *Química Analítica Moderna*. McGraw-Hill/Interamericana, Madrid. 570 p.

Hauser, A., 1997. Catastro y caracterización de las fuentes de aguas minerales y termales de Chile. Servicio Nacional de Geología y Minería, Boletín N° 50, 13-19; 30; 90 p.

Heit, B., Bianchi, M., Yuan, X., Kay, S. M., Sandvol, E., Kumar, P., Kind, R., Alonso, R.N., Brown, L.D. & Comte, D., 2014. Structure of the crust and the lithosphere beneath the southern Puna plateau from teleseismic receiver functions. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 385, 1–11 p. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.10.017>

Hem, J., 1972. Chemical Factors that Influence the Availability of Iron and Manganese in Aqueous Systems. *Geological Society of America Bulletin*, Vol. 83(2), 443–450 p. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1972\)83\[443:cftita\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1972)83[443:cftita]2.0.co;2)

Hem, J., 1978. Redox processes at surfaces of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions. *Chemical Geology*, Vol. 21(3-4), 199–218 p. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(78\)90045-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(78)90045-1)

Henley, R., Truesdell, A., Barton, P. & Whitney, J., 1984. Fluid-mineral Equilibria in Hydrothermal Systems. *Reviews in Economic Geology*, Vol. 1, 267 p.

Heřmanská, M., Kleine, B. I., & Stefánsson, A., 2019. Supercritical Fluid Geochemistry in Geothermal Systems. *Geofluids*, 1–14 p. <https://doi.org/10.1155/2019/6023534>

Hilton, D., Fischer, T. & Marty, B., 2002. Noble Gases and Volatile Recycling at Subduction Zones. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Vol. 47 (1), 319–370 p. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.9>

Hoffmann-Rothe, A., Kukowski, N., Dresen, G., Echtler, H., Oncken, O., Klotz, J., Scheuber, E., & Kellner, A., 2006. Oblique Convergence along the Chilean Margin: Partitioning, Margin-Parallel Faulting and Force Interaction at the Plate Interface. *The Andes*, 125–146 p. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-48684-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-540-48684-8_6)

Hooker, P., Bertrami, R., Lombardi, S., O’Nions, R., Oxburgh, E., 1985. Helium-3 anomalies and crust-mantle interaction in Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 49, 2505 – 2513 p.

Hou, X., Amais, R. S., Jones, B. T. & Donati, G. L., 2016. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* by John Wiley & Sons, Ltd. 1-4 p. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5110.pub3>.

Houston, J., 2006. Evaporation in the Atacama Desert: An empirical study of spatio-temporal variations and their causes. *Journal of Hydrology*, Vol. 330(3-4), 402–412 p. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.03.036>

Hulston, J. & McCabe, W., 1962. Mass spectrometer measurements in the thermal areas of New Zealand. Carbon dioxide and residual gas analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 26, 383–397 p.

Hunt, J., 1984. Generation and migration of light hydrocarbons. *Science*, Vol. 226, 1265 – 1270 p. <https://doi.org/10.1126/science.226.4680.1265>

Inostroza, M., 2020. Distribución de Elementos En Fluidos Relacionados a Sistemas Volcánicos Activos de La Zona Volcánica Central: Caso Del Volcán Guallatiri Y Lastarria. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias mención

Geología. Universidad Católica del Norte, Facultad de Ingeniería y Ciencias Geológicas. 20–46 p.

Inostroza, M., Moune, S., Moretti, R., Bonifacie, M., Robert, V., Burtin, A., & Chilin-Eusebe, E., 2022. Decoding water-rock interaction and volatile input at La Soufriere volcano (Guadeloupe) using time-series major and trace element analyses in gas condensates. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 425, 1-16 p. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2022.107517>

Inostroza, M., Tassi, F., Sepúlveda, J., Capecchiacci, F., Rizzo, A. & Aguilera, F., 2020. Geochemical Survey of the Colpitas-Taapaca Volcanic-Hydrothermal System, Northern Chile. *Italian Journal of Geosciences*, Vol. 139(3), 359–373 p., <https://doi.org/10.3301/ijg.2020.09>.

Jolie, E., Scott, S., Faulds, J., Chambefort, I., Axelsson, G., Gutiérrez-Negrín, L. C., Regenspurg, S., Ziegler, M., Ayling, B., Richter, A., & Zemedkun, M. T., 2021. Geological controls on geothermal resources for power generation. *Nature Reviews Earth & Environment*, Vol. 2(5), 324–339 p. <https://doi.org/10.1038/s43017-021-00154-y>

Karingithi, C., 2009. Chemical geothermometers for geothermal exploration. Short Course IV on Exploration for Geothermal Resources, at Lake Naivasha, Kenya. 1-22 p.

Kay, S. M., Mpodozis, C., Tittler, A. & Cornejo, P., 1994. Tertiary Magmatic Evolution of the Maricunga Mineral Belt in Chile, *International Geology Review*, Vol. 36, 1079-1112 p. <http://dx.doi.org/10.1080/00206819409465506>.

Kay, S. M., Mpodozis, C. & Coira, B., 1999. Neogene magmatism, tectonism, and mineral deposits of the Central Andes (22°-33°S latitude). In Skinner, B. J. (eds.), *Geology and Ore Deposits of the Central Andes*, Society of Economic Geology Special Publication 7, 27-59 p, <https://doi.org/10.5382/SP.07.02>.

Kay, S.M., Coira, B., & Mpodozis, C., 2008. Field trip guide: Neogene evolution of the central Andean Puna plateau and southern Central Volcanic Zone, in Kay, S.M., and Ramos, V.A., eds., *Field trip guides to the Backbone of the Americas in the southern and central Andes: Ridge collision, shallow subduction, and plateau uplift: Geological Society of America Field Guide 13*, 117-125 p. [https://doi.org/10.1130/2008.0013\(05\)](https://doi.org/10.1130/2008.0013(05)).

Killops, S. & Killops, V., 2005. *An introduction to organic geochemistry*. Second edition published by Blackwell Publishing Ltdw. 146 p.

Kraemer, B., Adelman, D., Alten, M., Schnurr, W., Erpenstein, K., Kiefer, E., van den Bogaard, P. & Gorler, K., 1999. Incorporation of the Paleogene Foreland into the Neogene Puna Plateau: The salar de Antofalla Area, NW Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, Vol. 12, no. 2, 157–168 p. [https://doi.org/10.1016/s0895-9811\(99\)00012-7](https://doi.org/10.1016/s0895-9811(99)00012-7).

Labinger, J. & Bercaw, J., 2002. Understanding and exploiting C-H bond activation. *Nature*, Vol. 417, 507 – 514 p. <https://doi.org/10.1038/417507a>.

Lages, J., Rizzo, A. L., Aiuppa, A., Robidoux, P., Aguilar, R., Apaza, F., & Masias, P., 2021. Crustal controls on light noble gas isotope variability along the Andean Volcanic Arc. *Geochemical Perspectives Letters*, Vol. 19, 45–49 p. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2134>

Lahsen, A., 1976. Geothermal Exploration in Northern Chile—Summary en Circum-Pacific Energy and Mineral Resources, Michel T. Halbouty, John C. Maher, Harold M. Lian, Vol. 25

Lahsen, A., 1988. Chilean geothermal resources and their possible utilization. *Geothermics*, Vol. 17(2-3), 401-410 p. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(88\)90068-5](https://doi.org/10.1016/0375-6505(88)90068-5)

Lahsen, A., Muñoz, N. & Parada, M.A., 2010. Geothermal development in Chile. In: *World Geothermal Congress, Bali*. 1-3 p.

Lard, E.W., & Horn, R.C., 1960. Separation and Determination of Argon, Oxygen, and Nitrogen by Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*, Vol. 32, 878-879 p. <https://doi.org/10.1021/ac60163a046>.

Lira, E., Arcos, R., Clavero, J., Giavelli, A., & Mayorga, C., 2011. Shallow Temperature Measurements at Juncalito, a Geothermal Prospect, Central Andes, Chile. In *AGU Fall Meeting Abstracts*. 618-620 p.

Maher, D.T., Santos, I.R. & Tait, D.R., 2014. Mapping Methane and Carbon Dioxide Concentrations and  $\delta^{13}\text{C}$  Values in the Atmosphere of Two Australian Coal Seam Gas Fields. *Water Air Soil Pollution*, Vol. 225 (12), 3 p. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2216-2>.

Mahon, W.A.J., 1964. Fluorine in the natural thermal waters of New Zealand. *N.Z. J. Sci.*, Vol. 7(1), 3-28 p.

Mamyrin, B. & Tolstikhin, I., 1984. Helium isotopes in nature. En: Fyfe, W. (Ed) *Development in Geochemistry*, Amsterdam, Elsevier. 274 p. ISBN: 9781483289809.

Mango, F., 2000. The origin of light hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64 (7), 1265 – 1277 p. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00389-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00389-0).

Mango, F., 2001. Methane concentrations in natural gas: the genetic implication. *Organic Geochemistry*, Vol. 32 (10), 1283 – 1287 p. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00099-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00099-7).

Marini, L., 2000. 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, Italy. 35–82 p.

Marini, L., 2004. *Geochemical Techniques for the Exploration and Exploitation of Geothermal Energy*. Viareggio, Italy. 6; 66; 83 p.(Original work published 2000).

Martelli, M., Rizzo, A. L., Renzulli, A., Ridolfi, F., Arienzo, I. & Rosciglione, A., 2014. Noble-gas signature of magmas from a heterogeneous mantle wedge: The case

of Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy). *Chemical Geology*, Vol. 368, 39-53 p. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.01.003>.

Marty, B. & Jambon, A., 1987. C/3He in volatile fluxes from the solid Earth: implications for carbon geodynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 83, 16 – 26 p. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(87\)90047-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90047-1).

Mazor, E., 1977. Geothermal tracing with atmospheric and radiogenic noble gases. *Geothermics*, Vol. 5, 21 – 36 p. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(77\)90005-0](https://doi.org/10.1016/0375-6505(77)90005-0).

Mazor, E., 1985. Sampling of volcanic gases. The role of noble-gas measurements: a case study of Vulcano, South Italy. *Chemical Geology*, Vol. 49, 329 – 338 p. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(85\)90165-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(85)90165-2).

McCollom, T.M., 2016. Abiotic methane formation during experimental serpentinization of olivine. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 113, 13965–13970 p.

McGlashan, N., Brown, L., & Kay, S., 2008. Crustal thickness in the central Andes from teleseismically recorded depth phase precursors. *Geophysical Journal International*, Vol. 175(3), 1013–1022 p. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246x.2008.03897.x>

McNair, H., M., & Miller, J., M., 1998. *Basic Gas Chromatography*. John Wiley & Sons, Inc. New York. 3 p. ISBN 0-471-17260-X (alk. paper); ISBN 0-471-17261-8 (pbk.: alk. paper).

Meislich, H., Nechamkin, H. & Sharefkin, J., 1977. *Organic chemistry*. McGraw-Hill, New York. 463 p.

Méndez, J., 2018. *Confirmación Analítica Para La Determinación de Iones Mayores Por La Técnica de Cromatografía Iónica*. Tesis para obtener el título de ingeniera química. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. 11-14 p. <http://132.248.9.195/ptd2018/julio/0776940/Index.html>.

Mitra, A., & Rimstidt, J. D., 2009. Solubility and dissolution rate of silica in acid fluoride solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 73(23), 7045–7059 p. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.027>

Moeck, I., S., 2014. Catalog of Geothermal Play Types Based on Geologic Controls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 37, 867–882 p. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.032>

Moeck, I., S., & Beardsmore, G., 2014. A New Geothermal Play Type Catalog: Streamlining Exploration Decision Making. *PROCEEDINGS, Thirty-Ninth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California*. 1-8 p.

Montegrossi, G., Tassi, F., Vaselli, O., Buccianti, A. & Garofalo, K., 2001. Sulfur Species in Volcanic Gases. *Analytical Chemistry*, Vol. 73 (15), 3709–3715 p. <https://doi.org/10.1021/ac001429b>.

Mpodozis, C. & Clavero, J., 2002. Tertiary tectonic evolution of the southwestern edge of the Puna Plateau: Cordillera Claudio Gay (26°–27°S): Toulouse, Proceedings of Fifth International Symposium on Andean Geodynamics, 445–448 p.

Mpodozis, C., 1995. Delaminación cortical en los Andes centrales: análisis de las consecuencias magmáticas y tectónicas. Informe final Proyecto Fondecyt 1950025. Santiago, Chile.

Mpodozis, C., Allmendinger, R., & Jordan, T., 1991. La zona del Nevado de Jotabeche y Laguna del Negro Francisco: Evolución tectónica y volcánica de la extremidad meridional del Altiplano chileno. VI Congreso Geológico Chileno Actas, Viña del Mar. 91–95 p.

Mpodozis, C., Cornejo, P., Kay, S.M., & Tittler, A., 1995. La Franja de Maricunga: Síntesis de la evolución del frente volcánico oligoceno-mioceno de la zona sur de los Andes centrales: Revista Geológica de Chile, Vol. 22, 273–313 p.

Mpodozis, C., Kay, S.M., Gardeweg, M. & Coira, B., 1996, Geología de la región de Ojos del Salado (Andes centrales, 27°S): Implicancias de la migración hacia el este del frente volcánico Cenozoico Superior: XIII Congreso Geológico Argentino Actas, Buenos Aires, Vol. 3, 539-548 p.

Muñoz-Saez, C., Pérez-Núñez, C., Martini, S., Vargas-Barrera, A., Reich, M., Morata, D., & Manga, M., 2020. The Alpehue geysers field, Sollipulli Volcano, Chile. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 406, 8 p. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2020.107065>

Muñoz, A., 2020. Evaluación del rol de los fluidos geotérmicos en la remoción, transporte y concentración del litio en el salar de Laguna Verde, III Región de Atacama, Chile. Trabajo de titulación para obtener el título de Geólogo. Universidad de Atacama, Departamento de Geología, Copiapó, Chile. 108 p.

Navarrete, A., 2012. Origen y comportamiento del CO<sub>2</sub> difuso del suelo en los sistemas geotérmicos de Juncalito (68°55'50"-68°38'20"W y 26°25'- 26°31'30"S, región de Atacama) y Colpitas (69°29'30"-69°23'30"W y 17°50'30"-18°S, Región de Arica y Parinacota), Chile. Memoria para optar al título de Geólogo. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Geología.

Nehring, N. & D'Amore, F., 1984. Gas chemistry and thermometry of the Cerro Prieto, México, geothermal field. *Geothermics*, Vol. 13, 75 – 89 p.

Nicholson, K., 1993. *Geothermal Fluids: Chemistry and Exploration Techniques*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin.

Nieva, D., Barragán, R.M. & Arellano, V., 2012. Hydrothermal Systems, Geochemistry of. In: Meyers, R.A. (eds) *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. Springer, New York, NY. 5216-5233 p. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0851-3\\_306](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0851-3_306).

Nordstrom, D. K., McCleskey, R. B., & Ball, J. W., 2009. Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park: IV Acid-sulfate waters. *Applied*

Geochemistry, Vol. 24(2), 191–207 p.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.11.019>

Norma Chilena N°1333, 1978. Calidad de agua - Requisitos para diferentes usos - Uso en riego. Instituto Nacional de Normalización. [https://www.depuralife.cl/wp-content/uploads/2020/06/N.Ch\\_-1333-de-1978-Calidad-de-Agua-Uso-en-Regad%C3%A0Do.pdf](https://www.depuralife.cl/wp-content/uploads/2020/06/N.Ch_-1333-de-1978-Calidad-de-Agua-Uso-en-Regad%C3%A0Do.pdf)

Okamoto, G., Okura, T., & Goto, K., 1957. Properties of silica in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 12(1-2), 124–126 p. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(57\)90023-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(57)90023-6)

Ozima, M., & Podosek, A., 1983. *Noble Gas Geochemistry*. Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney: Cambridge University Press. ISBN 0 521 23939 7. *Geological Magazine*, Vol. 121(4), 384–385 p. <https://doi.org/10.1017/s0016756800029587>

Palmer, M. R., 2017. Boron Cycling in Subduction Zones. *Elements*, Vol. 13(4), 237–242 p. <https://doi.org/10.2138/gselements.13.4.237>

Payá V., A., C., 2006. *Fundamentos Y Funciones de La Espectrometría de Masas*. Universidad de Valencia, Facultad de farmacia, Departamento de química analítica. 3 p. [www.herbogeminis.com/revista/IMG/pdf/espectrometria\\_de\\_masas.pdf](http://www.herbogeminis.com/revista/IMG/pdf/espectrometria_de_masas.pdf).

Peacock, S. & Bostock, M., 2025. Serpentinization of the forearc mantle wedge in subduction zones: revisiting Roy D. Hyndman's seminal contributions 25 years later. *Canadian Journal of Earth Sciences*. Vol. 62(4), 758-771 p. <https://doi.org/10.1139/cjes-2024-0082>

Plank, T. & Manning, C.E., 2019. Subducting carbon. *Nature* 574, 343–352 p. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1643-z>

Plummer, C.C., Carlson, D.H. & Hammersley, L., 2016. *Physical geology*. McGraw Hill Education, 15Th Edition. 15 p.

Pokrovski, G. S., Borisova, A. Y., & Bychkov, A. Y., 2013. Speciation and Transport of Metals and Metalloids in Geological Vapors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 76(1), 165–218 p. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.76.6>

Powell, T. G., 1988. Development in Concepts of Hydrocarbon Generation from Terrestrial Organic Matter: Petroleum Resources of China and Related Subjects. In: *Circum Pacific Council of Energy and Mineral Resources. Earth Science Series*, Vol. 10, 807 p. <https://doi.org/10.1126/science.146.3640.30>

Pyle, D., 1993. Graphical analysis of rare gas mixing systematics in geothermal systems. *Geochemical Journal*, Vol. 27, 125 – 129 p.

Qasim, D., Fedoseev, G., Chuang, K.-J., He, J., Ioppolo, S., van Dishoeck, E. F., & Linnartz, H., 2020. An experimental study of the surface formation of methane in interstellar molecular clouds. *Nature Astronomy*, Vol. 4(8), 781–785 p. <https://doi.org/10.1038/s41550-020-1054-y>

Queirolo, F., Stegen, S., Restovic, M., Paz, M., Ostapczuk, P., Schwuger, M. J., & Muñoz, L., 2000. Total arsenic, lead, and cadmium levels in vegetables cultivated at the Andean villages of northern Chile. *Science of the Total Environment*, 255(1–3), 75–84 p. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00450-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00450-2)

Ramos, V. A., Cristallini, E. O., & Pérez, D. J., 2002. The Pampean flat-slab of the Central Andes. *Journal of South American Earth Sciences*, Vol. 15(1), 59–78 p. [https://doi.org/10.1016/s0895-9811\(02\)00006-8](https://doi.org/10.1016/s0895-9811(02)00006-8)

Risacher, F., Alonso, H. y Salazar, C., 1999. Geoquímica de aguas en cuencas cerradas, I, II, III Regiones, Chile. Ministerio de Obras Públicas, Dirección General de Aguas. Technical Report S.I.T. No. 51, v. IV, Santiago, Chile. 130; 142; 205; 241- 242 p.

Risacher, F., Fritz, B. & Hauser, A., 2011. Origin of Components in Chilean Thermal Waters. *Journal of South American Earth Sciences*, Vol. 31, 156; 158 p. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2010.07.002>.

Rizzo, A., Barberi, F., Carapezza, M., Di Piazza, A. Francalanci, L., Sortino, F. & D'Alessandro, W., 2015. New mafic magma refilling a quiescent volcano: Evidence from He-Ne-Ar isotopes during the 2011–2012 unrest at Santorini, Greece. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, Vol. 16(3), 798-814 p. <https://doi.org/10.1002/2014GC005653>.

Robidoux, P., Rizzo, A. L., Aguilera, F., Aiuppa, A., Artale, M., Liuzzo, M., Nazzari, M., & Zummo, F., 2020. Petrological and noble gas features of Lascar and Lastarria volcanoes (Chile): Inferences on plumbing systems and mantle characteristics. *Lithos*, Vol. 370, 1-21 p. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105615>

Rollinson, H. R., 1993. Using geochemical data: Evaluation, Presentation, Interpretation. England: Longman Scientific & Technical. 3-9 p.

Romano, P., & Liotta, M., 2020. Using and abusing Giggenbach ternary Na-K-Mg diagram. *Chemical Geology*, Vol. 541, 1-6 p. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119577>.

Rowe, G.L., Brantley, S.L., Fernández, M., Fernández, J.F., Borgia, A. & Barquero, J., 1992. Fluid-volcano interaction in an active stratovolcano: the volcanic lake system of Poa's Volcano, Costa Rica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 49, 23–51 p. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(92\)90003-V](https://doi.org/10.1016/0377-0273(92)90003-V).

Sano, Y., & Marty, B., 1995. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chemical Geology*, Vol. 119(1-4), 269–270 p. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00097-r](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00097-r).

Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN), 2003. Mapa geológico de Chile: versión digital. Publicación geológica digital No.4. Base geológica escala 1:1.000.000. Gobierno de Chile, Subdirección Nacional de Geología. <https://repositorio.sernageomin.cl/server/api/core/bitstreams/871525ac-a739-42f9-bf97-54abaa899358/content>

Siebel, W., Schnurr, W., Hahne, K., Kraemer, B., Trumbull, R.B., van den Bogaard, P., & Emmermann, R., 2001. Geochemistry and isotope systematics of small- to medium-volume Neogene-Quaternary ignimbrites in the southern central Andes: Evidence for derivation from andesitic magma sources. *Chemical Geology*, Vol. 171, 213–237 p. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00249-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00249-7).

Snyder, G., Poreda, R., Fehn, U. & Hunt, A., 2003. Sources of nitrogen and methane in Central American geothermal settings: noble gas and  $^{129}\text{I}$  evidence for crustal and magmatic volatile components. *Geochem. Geophys. Geosyst.* Vol. 4, 1–28 p. <https://doi.org/10.1029/2002GC000363>

Sparks, R.S.J., Francis, P.W., Hamer, R.D., Pankhurst, R.J., O’Callaghan, L.L., Thorpe, R.S., & Page, R.S., 1985. Ignimbrites of the Cerro Galán Caldera, NW Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 24, 205–248 p. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(85\)90071-X](https://doi.org/10.1016/0377-0273(85)90071-X).

Stern, C., 2004. Active Andean volcanism: its geologic and tectonic setting. *Revista Geológica de Chile*, Vol. 31, 161-169 p.

Symonds, R. B., Rose, W. I., Bluth, G. J., & Gerlach, T. M., 1994. Volcanic-gas studies: Methods, results, and applications. *Mineralogical Society of America*, Vol. 30, 1-66 p.

Taberner, C., Cendón, D. I., Pueyo, J. J., & Ayora, C., 2000. The use of environmental markers to distinguish marine vs. continental deposition and to quantify the significance of recycling in evaporite basins. *Sedimentary Geology*, Vol. 137(3-4), 213–240 p. [https://doi.org/10.1016/s0037-0738\(00\)00105-6](https://doi.org/10.1016/s0037-0738(00)00105-6)

Takano, B., 1987. Correlation of volcanic activity with sulfur oxyanion speciation in a crater lake. *Science*, Vol. 235, 1633-1635 p. <https://doi.org/10.1126/science.235.4796.1633>.

Tapia, J. & Verdejo, F., 2015. Metal(loid)s distribution in northern Atacama Region hydrological basins. Presented at the 27th International Applied Geochemistry Symposium, Tucson, Estados Unidos. 7 p.

Tapia, J., Davenport, J., Townley, B., Dorador, C., Schneider, B., Tolorza, V., & Tümpling, W., 2018a. Sources, enrichment, and redistribution of As, Cd, Cu, Li, Mo, and Sb in the Northern Atacama Region, Chile: Implications for arid watersheds affected by mining. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 185, 33–51 p. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.10.021>

Tapia, J., González, R., Townley, B., Oliveros, V., Álvarez, F., Aguilar, G., Menzies, A., & Calderón, M., 2018b. Geology and geochemistry of the Atacama Desert. *Antonie van Leeuwenhoek*, Vol. 111(8), 1273–1291 p. <https://doi.org/10.1007/s10482-018-1024-x>

Tapia, J., Murray, J., Ormachea, M., Tirado, N., & Nordstrom, D., 2019. Origin, distribution, and geochemistry of arsenic in the Altiplano-Puna plateau of Argentina, Bolivia, Chile, and Perú. *Science of the Total Environment*, Vol. 678, 309–325 p. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.084>

Tapia, J., Schneider, B., Inostroza, M., Álvarez-Amado, F., Luque, J. A., Aguilera, F., Parra, S., & Bravo, M., 2021. Naturally elevated arsenic in the Altiplano-Puna, Chile and the link to recent (Mio-Pliocene to Quaternary) volcanic activity, high crustal thicknesses, and geological structures. *Journal of South American Earth Sciences*, 105, 102905–102905. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102905>

Taran, Y., & Giggenbach, W., 2003. *Geochemistry of light hydrocarbons in volcanic and hydrothermal fluids*. Society of Economic Geologists.

Taran, Y.A., 1989. Isotopic composition and origin of water from andesitic magmas, 440-443 p.

Tarbut, E. & Lutgens, F., 2005. *Ciencias de La Tierra. Una Introducción a La Geología Física*. Madrid, Pearson Educación S. A. 8ª edición. 124; 162 p.

Tardani, D., Reich, M., Roulleau, E., Takahata, N., Sano, Y., Pérez-Flores, P., Sánchez-Alfaro, P., Cembrano, J. & Arancibia, G., 2016. Exploring the structural controls on helium, nitrogen and carbon isotope signatures in hydrothermal fluids along an intra-arc fault system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 184, 193–211 p. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.04.031>

Tartari, G., 2008. *Introduzione Alla Cromatografia Ionica*. Laboratorio di idrochimica- metodi analitici ad uso interno. Istituto per lo Studio degli Ecosistemi. Vol. 2. 1-18 p. [https://www.idrolab.irsa.cnr.it/wp-content/uploads/2015/04/ic\\_intro\\_e\\_chromeleon\\_v2.pdf](https://www.idrolab.irsa.cnr.it/wp-content/uploads/2015/04/ic_intro_e_chromeleon_v2.pdf).

Tassi, F., Aguilera, F., Darrah, T., Vaselli, O., Capaccioni, B., Poreda, R. J., & Huertas, A.D., 2010. Fluid geochemistry of hydrothermal systems in the Arica-Parinacota, Tarapacá and Antofagasta regions (northern Chile). *Journal of Volcanology Geothermal Research*, Vol. 192(1-2), 1-15 p. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2010.02.006>.

Tedesco, D., Miele, G., Sano, Y., Toutain, J., 1995. Helium isotopic ratio in Vulcano Island fumaroles: Temporal variations in shallow level mixing and deep magmatic supply. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 64, 117 – 128 p. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(94\)00045-I](https://doi.org/10.1016/0377-0273(94)00045-I).

Thorpe, R. & Francis, P., 1979. Variations in Andean andesite, composition and their petrogenetic significance. *Tectonophysics*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Vol. 57, 53-70 p. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(79\)90101-X](https://doi.org/10.1016/0040-1951(79)90101-X).

Van Soest, M., Hilton, D. & Kreulen, R., 1998. Tracing crustal and slab contributions to arc magmatism in the Lesser Antilles island arc using helium and carbon relationships in geothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, 3323-3335 p. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00241-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00241-5)

Varekamp, J.C., Pasternack, G. & Rowe, G., 2000. Volcanic lake systematics. II Geochemical constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 97, 161-179 p. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(99\)00182-1](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(99)00182-1).

Vargas Paysen, J., 2013. Diagnóstico de disponibilidad hídrica en cuencas Alto - Andinas de la Región de Atacama. Dirección General de Aguas, AquaTerra Ingenieros Ltda. División de Estudios y Planificación. <https://bibliotecadigital.ciren.cl/handle/20.500.13082/32770>

Vaselli, O., Tassi, F., Montegrossi, G., Capaccioni, B & Giannini, L., 2006. Sampling and Analysis of Volcanic Gases. *Acta Vulcanológica*, Journal of the National Volcanic Group of Italy, Vol 18 (1-2), 67 p. [https://www.researchgate.net/publication/232091675\\_Sampling\\_and\\_analysis\\_of\\_volcanic\\_gases](https://www.researchgate.net/publication/232091675_Sampling_and_analysis_of_volcanic_gases).

Villa, V., 2015. Evaluación preliminar de geositios en la Alta Cordillera de Chile, entre los 25° y 26° S. XIV Congreso Geológico Chileno, La Serena. 379 p.

Weippert, V., 2019. Fotografía referencial sector Panteón de Aliste. Ladera Sur. <https://laderasur.com/destino/los-secretos-mejor-guardados-de-la-puna-de-atacama/>.

White, D., 1957a. Magmatic, connate, and metamorphic waters. *Bulletin of the Geological Society of America*, Vol. 68, 1666 p. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1957\)68\[1659:MCAMW\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1957)68[1659:MCAMW]2.0.CO;2).

White, D., 1957b. Thermal waters of volcanic origin. *Bulletin of the Geological Society of America*, Vol. 68, 1637 – 1658 p.

Whiticar, M. & Suess, E., 1990. Hydrothermal hydrocarbon gases in the sediments of the King George Basin, Bransfield Strait, Antártica. *Applied Geochemistry*, Vol. 5, 135 – 147 p. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(90\)90044-6](https://doi.org/10.1016/0883-2927(90)90044-6).

Winter, J. D., 2001. *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice-Hall Inc. ed, First Edition, 12-15 p. ISBN-10: 0132403420.

Xu, S., Nakai, S., Wakita, H., Wang, X., & Feng, X., 1997. Effects of hydrothermal processes on the chemical and isotopic composition of mantle-derived gases in SE China. *Geothermics*, Vol. 26(2), 185 p. [https://doi.org/10.1016/s0375-6505\(96\)00042-9](https://doi.org/10.1016/s0375-6505(96)00042-9).

You, C.-F., Castillo, P. R., Gieskes, J. M., Chan, L. H., & Spivack, A. J., 1996. Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 140(1-4), 41–52 p. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(96\)00049-0](https://doi.org/10.1016/0012-821x(96)00049-0)

## Anexos

### Anexo 1. Descripción y detalle de los métodos de análisis del capítulo 4.2

Se debe tener en cuenta que cada paso descrito debe realizarse con el mayor cuidado de no contaminar la muestra. Además, se debe ser cauteloso con el uso del equipo y los recipientes, pues cualquier manipulación indebida puede generar un daño a estos mismos.

#### Metodología de análisis para aguas:

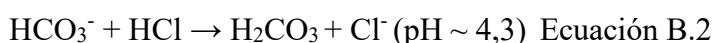
##### *Titulación acidimétrica*

La titulación acidimétrica se basa en alcanzar un punto de equivalencia entre dos sustancias, una solución estándar conocida (titulante) y la muestra. Para ello se debe añadir, mediante goteo, ácido de concentración conocida a la muestra previamente diluida en agua desionizada (o desmineralizada). Esto provocará cambios en el pH de la solución. Sabiendo que la cantidad de partículas se puede calcular a partir del volumen de disolución añadida y su concentración, según:

$$n = c \cdot V_{\text{ácido}} \quad \text{Ecuación A}$$

Cuando las cantidades de partículas del ácido y las cantidades de partículas de  $\text{CO}_3^{2-}$  o  $\text{HCO}_3^-$  se igualan, el pH disminuye inmediatamente, y lo que sucede es que cuando el pH de la solución disminuye hasta  $\sim 8,3$  indica que todo el  $\text{CO}_3^{2-}$  es totalmente convertido a  $\text{HCO}_3^-$  (Ec. B.1) y cuando pH de la alcanza un valor de  $\sim 4,3$  es porque todo el  $\text{HCO}_3^-$  fue convertido en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (Ec. B.2) (en el caso del ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), se requiere el doble de equivalentes de  $\text{H}^+$  para alcanzar la completa neutralización). Dichas variaciones se grafican, y cuando se produce un brusco descenso del pH, se genera un punto de inflexión en la curva, donde se debe tomar registro del pH y  $V_{\text{ácido}}$ .

En la Fig. A se demuestra la estabilidad de los carbonatos en mediciones de alcalinidad de muestras de aguas (Andersen, 2002). En este ejemplo se aprecia cómo al agregar paulatinamente un volumen de ácido, el pH de la solución disminuye.



Posteriormente el  $H_2CO_3$  se descompone en  $CO_2$  y agua y el  $CO_2$  se libera a la atmósfera. Ello aporta a que el punto final sea mejor visible ya que el  $CO_2$  no influye en el pH de la disolución mientras que concentraciones más elevadas de  $H_2CO_3$  podrían bajar el pH prematuramente antes de llegar al punto de equivalencia.

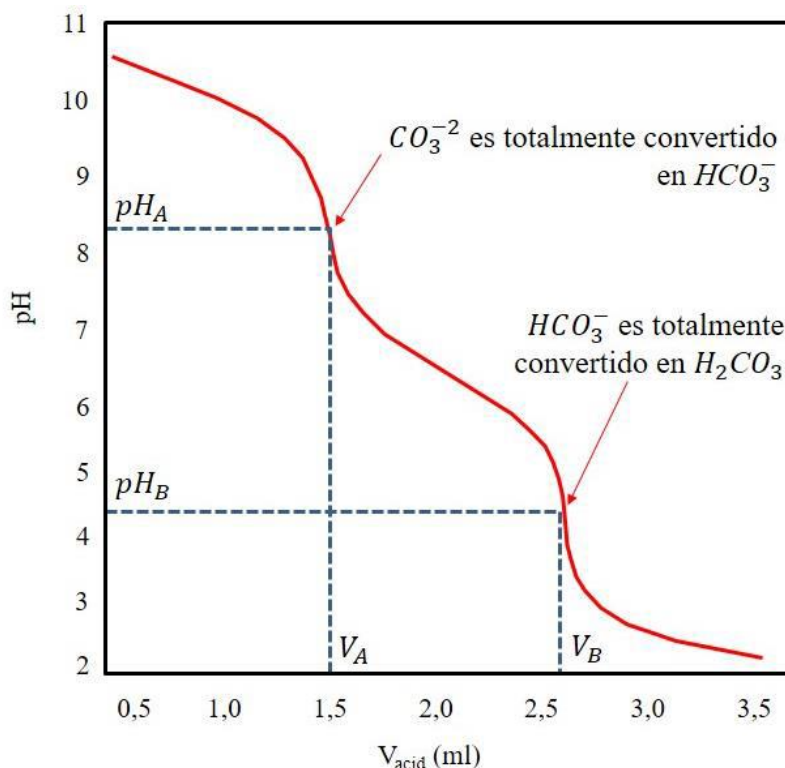


Figura A: Variación del pH en función del volumen de ácido agregado a la solución. Se aprecia la inflexión de la curva que comúnmente ocurre a pH  $\sim 8,3$  y  $\sim 4,3$ , dando lugar a la formación de  $HCO_3^-$  y  $H_2CO_3$  respectivamente. Extraído de Inostroza (2020), modificado de Andersen (2002).

Para calcular la concentración de iones carbonatos en la solución se aplica la siguiente Ec. C:

$$HCO_3^- \text{ [mg/L]} = (V_{\text{ácido}} \times c_{\text{ácido}} \times M_M \text{ HCO}_3^- / (V_{\text{muestra}}) \times (1000 \text{ mg/g}) \text{ Ecuación C}$$

donde:

$V_{\text{ácido}}$  = Volumen de ácido agregado a la solución [mL]

$c_{\text{ácido}}$  = Concentración del ácido expresada en molaridad (mol de soluto / litro de solución)

$M_M$  = Masa molecular del compuesto iónico expresado en g/mol

$V_{\text{muestra}}$  = Volumen de muestra sometida a análisis [mL].

Para llevar a cabo el análisis, se diluyeron 5 mL de la muestra en aproximadamente 20 mL de agua desionizada dentro de un frasco de vidrio. A continuación, se colocó un agitador magnético y una sonda de pH en el frasco, y se posicionó el dispensador de ácido (HCl al 0,01 M) sobre la superficie del agua. Es importante asegurarse de que el sistema hidráulico que inyecta el ácido no contenga burbujas de aire, ya que podrían afectar las mediciones.

El equipo Basic Titrino 794 de Metrohm (Fig. B) registra en tiempo real la variación del pH a medida que se añaden las gotas de ácido a la solución. Es necesario detener el proceso manualmente una vez que se registre un pH inferior a 3, lo cual indica el consumo total de  $\text{HCO}_3^-$ . El análisis concluye cuando se observa un punto de inflexión en el gráfico de  $V_{\text{ácido}}$  versus pH. Esto ocurre debido a un drástico cambio en el pH de la solución, y se debe registrar el volumen de ácido agregado hasta ese momento (Fig. A).



Figura B: Equipo de titulación acidimétrica Basic Titrino 794. Extraído de Inostroza (2020).

### *Cromatografía iónica*

Esta técnica se basa en la separación de los iones presentes en la muestra mediante sus interacciones con una fase estacionaria (columna) y una fase móvil (eluyente). Los iones presentes en la muestra quedan temporalmente retenidos en la columna según su afinidad con la resina de intercambio iónico presente en ella. De esta forma, los iones que interactúan más fuertemente con la fase estacionaria se retienen durante más tiempo, mientras que aquellos con una afinidad más débil se liberan más rápidamente. El eluyente atraviesa la columna y arrastra los componentes de la muestra. Finalmente, estos se separan y detectan a medida que salen de la columna. La diferencia en las interacciones con la fase estacionaria y el eluyente permite una separación efectiva de los iones de la muestra (Harvey, 2002; Méndez, 2018; Tartari, 2008).

Los protocolos de análisis descritos a continuación son aquellos utilizados en el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos (aguas) de la UNIFI.

1- Se utiliza agua mili-Q (de ultra pureza) para diluir la muestra según su conductividad medida (Tabla A), donde el grado de dilución va a ser mayor cuanto mayor sea la conductividad.

2- Se agregan aproximadamente 4 mL de muestra al equipo, donde 20  $\mu$ L son utilizados para la medición.

3- El equipo registra los tiempos que demoran los iones en pasar la columna cromatográfica.

4- Se entrega la información obtenida en cromatogramas, los cuales son gráficos donde la posición del peak en el eje de la abscisa indica el tipo de ion presente en base al tiempo de retención (Tabla B), mientras que el área bajo la curva indica la concentración (mg/L) de dicho ion.

Tabla A: Valores referenciales en la dilución de muestras de aguas en función de su conductividad eléctrica. Este procedimiento debe realizarse previo a los análisis de cromatografía iónica. Extraído de Inostroza (2020).

Conductividad Eléctrica [ $\mu$ S]	Dilución recomendada	
	Aniones	Cationes

<200-500	Sin dilución	1:4 - 1:5
500 - 1000	1:5	1:5
1000 – 2000	1:10	1:5 – 1:10
2000 – 3000	1:20	1:20 – 1:25
3000 – 5000	1:50	1:50
>5000	1:100 - 1:1000	1:100

Tabla B: Tiempos de retención calibrados para aniones y cationes. Extraído de Inostroza (2020).

Aniones	Tiempo de retención (min)	Cationes	Tiempo de retención (min)
F <sup>-</sup>	2,7	Li <sup>+</sup>	4,22
Cl <sup>-</sup>	4,1	Na <sup>+</sup>	5,6
Br <sup>-</sup>	6,3	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,6	K <sup>+</sup>	7,9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,5	Ca <sup>2+</sup>	9,9
-	-	Mg <sup>2+</sup>	12

En este estudio, se analizaron aniones y cationes por separado mediante el uso de dos cromatógrafos iónicos. El equipo Metrohm 761 Compact IC se encargó del análisis de aniones, empleando una columna cromatográfica Metrosep A Supp 5 150/4.0 (Metrohm). En este procedimiento, la muestra mezclada con eluyente (0,329 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 0,084 g de NaHCO<sub>3</sub> en 1 L de agua mili-Q) y supresor (2,5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al ~96% disuelto en 1 L de agua mili-Q) circuló a través de la columna.

Por otro lado, para el análisis de cationes se utilizó el equipo Metrohm 861 Advanced Compact IC con una columna cromatográfica Metrosep C4 250/4.0 (Metrohm). En este caso, la muestra se mezcló con el eluyente correspondiente (diluir HNO<sub>3</sub> (65%) en una proporción de 1:100 en un matraz de 500 mL, luego extraer 34,6 mL y diluir nuevamente en 1 L de agua mili-Q) y se hizo pasar por la columna cromatográfica.

Ambos conjuntos de datos fueron registrados en una computadora utilizando el software IC Net, que despliega la información en un cromatograma y dispone de herramientas para la edición y calibración de los parámetros químicos. El tiempo de análisis para cationes o aniones fue de 16 minutos, es decir, los picos o tiempos de retención en el eje de las abscisas se encontraron entre 0 y 16 minutos (Tabla B). El porcentaje de error estimado para este tipo de análisis es inferior al 5%

#### *Espectroscopía de absorción láser*

Esta técnica se utiliza para medir razones isotópicas de diferentes líquidos, como vino u orina. Es una técnica “moderna” y presenta ventajas, tales como bajos costos de operación, precisión, exactitud y eficiencia, lo que permite analizar hasta 800 muestras por día.

Las muestras analizadas corresponden a muestras de aguas de vertientes frías y termales. Además, el equipo solo requiere de 1 µL para determinar la composición de δD-H<sub>2</sub>O y δ<sup>18</sup>O-H<sub>2</sub>O, con errores analíticos de 1 y 0,2‰ vs. V-SMOW, respectivamente.

#### *Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado*

El proceso de análisis mediante ICP-OES implica la aspiración de la muestra líquida en forma de aerosol hacia una fuente de plasma inductivamente acoplado. En el plasma, los átomos de los elementos presentes en la muestra son excitados a altas temperaturas, lo que provoca la emisión de fotones (luz) en longitudes de onda características de cada elemento. Esta luz es dispersada por un monocromador y luego detectada por un detector de fotodiodo.

El número total de fotones es directamente proporcional a la concentración del elemento de origen en la muestra. A través de calibraciones utilizando estándares de referencia, es posible cuantificar la cantidad de cada elemento en la muestra (Hou et al., 2016).

## **Metodología de análisis para gases**

### *Cromatografía gaseosa*

Esta técnica se basa en las diferencias en la velocidad de migración de los componentes de la mezcla a través de una columna cromatográfica, mientras son arrastrados por un gas inerte como el nitrógeno, helio o argón. Dentro de la columna, los componentes del gas se separan por el proceso de elución, a temperatura controlada para llevar a cabo una separación minuciosa de las especies y mejorar la reproducibilidad de los resultados. De esta manera, los componentes se separan en intervalos discretos y luego se dirigen hacia el detector. A veces para analizar compuestos orgánicos se utiliza hidrógeno como gas portador en la cromatografía de gases.

Los resultados del detector se registran en un cromatograma, que es una gráfica que muestra la intensidad de la señal en función del tiempo. El cromatograma se visualiza y procesa en un computador, lo que permite un análisis más preciso y una mejor interpretación de los resultados (McNair & Miller, 1998; Lard, & Horn, 1960).

a) Cromatógrafo Shimadzu 15A: Utilizado para la medición de compuestos inertes ( $N_2$ , Ar,  $O_2$ , He, Ne,  $H_2$  y CO). Se utilizan diferentes condiciones analíticas (e.g., temperatura, gas carrier) para estos compuestos, aunque las características de la columna cromatográfica son las mismas (9 m de longitud y 80/100 de malla).

▸ En caso de analizar  $H_2$  (>5000 ppm),  $O_2$  + Ar,  $N_2$ ,  $CH_4$  (>1000 ppm) y CO (>350 ppm), se utiliza helio como gas carrier (flujo 20-30 mL/min). Las temperaturas de la columna ( $T_{columna}$ ), inyección ( $T_{inyección}$ ) y detector ( $T_{detector}$ ) son 70, 100 y 100 °C respectivamente. De esta manera, los tiempos de retención de las especies son:  $H_2$ = 3,24 min,  $O_2$  + Ar = 5,16 min,  $N_2$ = 7,24 min,  $CH_4$ = 11,18 min, CO= 15,89 min.

▸ En el caso de analizar por separado Ar y O<sub>2</sub>, se mantiene helio como gas carrier, pero se modifican las temperaturas: T<sub>columna</sub> = 0°C, T<sub>inyección</sub> = 40°C, T<sub>detector</sub> = 50°C. Los tiempos de retención son: Ar = 8,52 min, O<sub>2</sub> = 9,41 min.

▸ Para el análisis de H<sub>2</sub> (>5000 ppm), He y Ne, se utiliza el argón como gas carrier (20-30 mL/min). Las temperaturas de operación son: T<sub>columna</sub> = 30°C, T<sub>inyección</sub> = 80°C, T<sub>detector</sub> = 50°C. Los tiempos de retención según estas condiciones son: H<sub>2</sub> = 2,74 min, He = 3,11 min, Ne = 3,63 min.

b) Cromatógrafo Shimadzu 14: Equipo utilizado en el análisis de hidrocarburos y la determinación de CO vía metanización. Las condiciones analíticas son variables según el tipo de compuesto a analizar:

▸ Análisis de hidrocarburos: Se utiliza una columna Cromosorb 80/100 SP 1700 al 23%, donde el gas carrier es helio. Las temperaturas de operación son: T<sub>columna</sub> = 50°C, T<sub>inyección</sub> = 80°C, T<sub>detector</sub> = 90°C.

▸ El análisis de CO se realiza mediante un metanizador, utilizando una columna Cromosorb Molecular Sieve (5 m de longitud, 80/100 de malla), hidrógeno de gas carrier y temperaturas de operación de: T<sub>columna</sub> = 40°C, T<sub>inyección</sub> = 80°C, T<sub>detector</sub> = 80°C.

### *Espectroscopía de anillo de cavidad descendente*

Esta técnica se basa en encerrar un láser dentro de una cavidad óptica de alta calidad, como un anillo, que es reflejado continuamente por espejos altamente reflectantes. La luz dentro de la cavidad disminuye gradualmente debido a la absorción por la muestra en la trayectoria del láser. Esta disminución en la intensidad de la luz es registrada y la absorción a una longitud de trayectoria conocida se cuantifica y compara con una muestra de referencia (sin isótopos) para determinar la cantidad de absorción causada por los isótopos presentes (Fig. C).

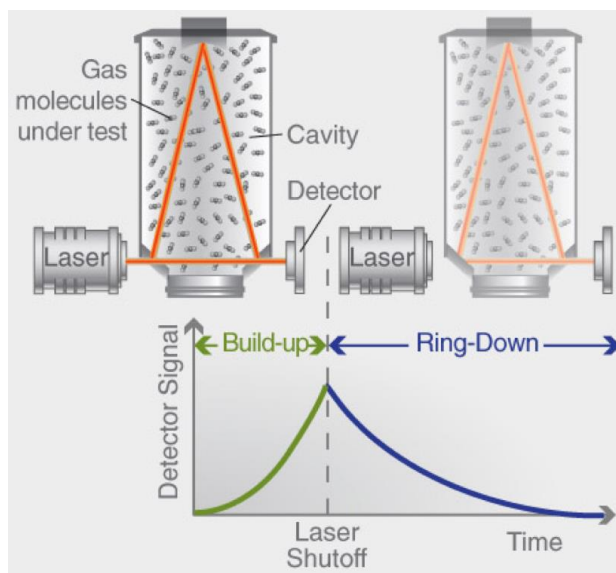


Figura C: Ilustración de la técnica de espectroscopía de anillo de cavidad descendente. Extraída de <https://iker.atomki.hu/en/two-picarro-cavity-ring-down-spectroscopy-crds-analysers/>

La inyección de la muestra se lleva a cabo con ayuda de jeringas y bolsas plásticas pre evacuadas. Dependiendo del tipo de muestra, se deben utilizar filtros de drierita (sulfato de calcio anhidro) o cobre, para remover vapor de agua o H<sub>2</sub>S, respectivamente, los que podrían causar interferencias en la señal o incluso desperfectos en el equipo. En caso de elevadas concentraciones de CO<sub>2</sub> (>2000 ppmv) y CH<sub>4</sub> (>500 ppmv), se debe realizar la dilución de la muestra con aire cromatográfico de alta pureza. El equipo es continuamente calibrado a través de estándares internos de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> con valores de  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  y  $\delta^{13}\text{C-CO}_2$  de -60 y -28‰ vs. V-PDB respectivamente. El error analítico de  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  y  $\delta^{13}\text{C-CO}_2$  es de 1,15 y 0,16‰ vs. V-PDB, respectivamente, mientras que las concentraciones de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (no medidas con este equipo) presentan un error máximo de 5% y 10%, respectivamente.

### *Espectrometría de masa*

Esta técnica se basa en la diferenciación de las partículas moleculares o atómicas según su masa. Y, según Payá (2006) el proceso consta básicamente de cuatro etapas:

- Ionización de la muestra.
- Aceleración de los iones por un campo eléctrico.
- Dispersión de los iones según su masa/carga.
- Detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica.

El equipo utilizado corresponde a un espectrómetro de masa marca Thermo Scientific, modelo HELIX SFT, utilizado para la medición de la razón  $^3\text{He}/^4\text{He}$ . Este equipo pertenece al laboratorio de isótopos estables del INGV (Palermo), cuyos procedimientos de trabajo se encuentran descritos en Martelli et al. (2014) y Rizzo et al. (2015). El gas previamente colectado es inyectado al equipo pre evacuado ( $10^{-9}$  mbar) en una alícuotas, para luego ser sometido a diferentes etapas de purificación, donde He es criogénicamente apartado. Es en esta etapa donde la muestra es ionizada y direccionada a través de conductos donde se encuentran las zonas imantadas que separan los iones/elementos según su masa/carga. Finalmente, el equipo se encuentra conectado a un detector que registra el impacto de los iones, esta información es desplegada en sus respectivos computadores. Se estima un error analítico de hasta 5%.

## **Anexo 2. Tablas con los datos químicos e isotópicos de aguas de los trabajos citados**

Tabla C: Resultados de los análisis químicos e isotópicos de muestras de aguas. Extraído de Alam & Muñoz (2024).

Código	Locación de referencia	Fecha	Norte	Este	Altitud (°C)	pH	CE terreno (mS)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	F <sup>-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Li <sup>+</sup> (mg/L)	δ <sup>18</sup> O ± 1 (‰)	δD ± 1 (‰)	Rb (mg/L)	B (mg/L)	Si (mg/L)	CaCO <sub>3</sub> (mg/L)	Cs (mg/L)
M1-18	Manantial falso azufre	12-04-2018	7027739	555121	4341	21	9.2	71	0.65	400	175	23	17	284	30	0.59	-8,78	-71,64	70	2.1	39	88	0.015
M1-19		06-03-2019			17	8.5	1.7	94	0.55	405	221	36	15	292	28	0.69	-	-	70	2.6	41	94	0.012
M3-18	Río agua dulce	12-04-2018	7024263	555351	4329	16	8.9	359	0.79	253	325	12	4.1	416	34	0.76	-9,41	-68,87	60	1.7	45	389	0.004
M3-19		06-03-2019			6,7	5,8	2,4	441	0,1	306	394	19	7,3	497	35	0,92	-	-	60	1,6	33	494	0,007
M4-17a	Manantial termal	21-11-2017	7025593	551075	4345	47	7.5	5.6	1.2	1.557	596	36	16	1.312	111	4.5	-	-	270	17	38	-	0.073
M4-17b	Manantial termal	21-11-2017			45	7.5	5.7	-	1.1	1.518	551	35	14	1.277	105	4.5	-	-	260	16	41	-	0.069
M4-18	Manantial termal	15-04-2018			41	7.3	5.4	191	1.1	1.307	594	36	18	1.076	96	2.8	-	-	230	9.9	70	191	0.057
M4-19	Manantial termal	06-03-2019			42	6.3	5.5	220	0.1	1.229	795	43	20	1.076	88	3.1	-	-	260	9	77	220	0.06
M6-19	Río Hermitaño	06-03-2019	7028929	548731	4332	20	9.4	111	0.1	485	295	19	7.7	459	29	1.0	-	-	70	3.9	44	144	0.031
M7-18	Río Peñas Blancas	12-04-2018	7029340	548826	4455	17	8.5	84	0.49	687	285	28	6	537	57	0.89	-9,28	-76,36	120	4.1	34	92	0.11
M7-19		06-03-2019			19	6.5	2.9	87	0.1	729	400	39	5.1	547	52	2.1	-	-	150	7.3	39	111	0.12
M8-18	Afloramiento Río Lamas, manantial	11-04-2018	7005464	508016	4302	15	7.6	0.99	0.65	103	108	8.6	9.9	164	21	0.21	-10,11	-81,42	90	0,93	20	210	0,23
M8-05*					4311	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-12,93	-91,80	-	-	-	-	-
M8-06*					4311	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-10,12	-80,90	-	-	-	-	-
M8-07*					4311	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-10,08	-77,33	-	-	-	-	-
M7-05*					4333	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-9,94	-78,69	-	-	-	-	-
M7-06*					4333	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-10,57	-83,01	-	-	-	-	-
M7-07*					4333	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-10,46	-80,73	-	-	-	-	-

\*Muestras proporcionadas por el Proyecto I6IFI-65907 de la Universidad de Atacama.

Tabla D: Resultados de los análisis químicos e isotópicos de muestras de aguas.  
 Extraído de Risacher et al. (1999).

Lugar	Código	Tipo de muestra	Fecha	Norte (UTM)	Este (UTM)	Altura (m)	T (°C)	pH	CND (µS/cm)	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	Br <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg/L)	C <sub>60</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Nr <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Li <sup>+</sup> (mg/L)	O <sub>2</sub> (mg/L)	I (mg/L)	B (mg/L)	Si (mg/L)	CO <sub>2</sub> (mg/L)	At (µph)	δ <sup>18</sup> O (‰)	Densidad (g/ml)	Alcalinidad (mg/L)	Sales TD		
Laguna Verde	LAV-6	Manantial termal corriente	16-05-1995	7038038	551178	4355	10.5	7.52	576	4.6	385	1460	80	446	652	12.3	1.91	1800	267	34.7	5.9	0.0322	11.4	63	0.19	1270	-	1.003	386	3791		
	LAV-7	Manantial corriente	21-01-1996	7030262	548025	4300	16.5	8.0	1102	4.88	97	285	0.346	0.632	172	12.3	4.91	267	267	0.687	na	0.0342	2.69	43.6	0.19	1250	-	1.001	187	824.8		
	LAV-8	Río Peñas Blancas	21-01-1996	7038944	547859	4300	16.2	8.35	223	2.82	84.6	832	0.883	3.32	266	41.7	3.5	612	637	2.38	na	0.0349	3	35.9	0.39	1330	-	1.002	183	2946		
	LAV-9	Manantial corriente	11-11-1995	7084941	512984	4300	20.7	6.02	21.7	0.48	561	1020	2.4	3.33	380	240	62.5	669	61	3.5	4.2	0.174	32.3	44.2	30	1330	-5.36	-	1.002	9.5	3338	
	LAV-10	Manantial difuso	16-11-1995	7084628	523108	4150	7.1	7.8	3.8	0.48	121	1890	0.638	0.017	277	76.6	62.7	879	221	3.4	0.154	10.39	14.6	5.3	1130	-7.14	-	1.002	3.02	2000		
Pantecón de aliate	PIE-1	Laguna	16-11-1995	7084660	523180	4150	7.1	8.3	25.3	8.82	158	1290	0.02	0.081	1450	341	717	6760	216	23.9	1.1	0.146	60.80	15.3	11	4000	na	na	1.017	3.68	22626	
	PIE-2	Laguna	16-11-1995	7084660	523120	4150	5	8.85	2.5	13.4	145	3460	1.73	0.055	575	128	183	2020	174	6.84	7.5	0.286	21.39	10.9	0.35	3740	na	na	1.005	3.37	6793	
	PIE-3	Poza de precomenciamen	16-11-1995	7084660	523120	4150	5	8.85	2.5	13.4	145	3460	1.73	0.055	575	128	183	2020	174	6.84	7.5	0.286	21.39	10.9	0.35	3740	na	na	1.005	3.37	6793	
	PIE-4	Laguna	16-11-1995	7087311	520451	4150	13	8.57	17.7	35.6	476	10800	8.47	0.081	1750	390	21.3	84.8	2040	251	8.47	0	0.253	23.00	26.2	26	136	-6.1	-	1.004	4.06	6483
	PIE-5	Laguna	16-11-1995	7087350	520606	4150	15	8.57	17.7	35.6	476	10800	8.47	0.081	1750	390	21.3	84.8	2040	251	8.47	0	0.253	23.00	26.2	26	136	-6.1	-	1.004	4.06	6483
	PIE-6	Laguna	16-11-1995	7089182	521292	4150	16	8.25	25.6	20.1	265	17500	10.4	0.056	2890	429	994	10200	856	41.3	6	1.78	148.00	28.8	1.6	20300	na	na	1.025	7.48	33499	
	PIE-7	Poza de precomenciamen	16-11-1995	7089215	521100	4150	17	8.83	15.9	25.7	134	9550	3.92	0.054	1410	185	305	5430	304	21.6	6.5	0.472	65.30	16.8	0.23	5200	na	na	1.013	5.49	18024	
	PIE-8	Manantial difuso	16-11-1995	7089209	521043	4150	16	7.53	3.2	0.42	185	1380	0.448	0.012	402	36.9	60.3	943	109	3.61	1.5	0.0607	17.50	26.2	12	801	-6.73	-	1.002	3.07	3170	
	PIE-9	Laguna	16-11-1995	7088560	521250	4150	15.2	8.15	52.5	42.7	282	43500	15.5	0.124	8600	1380	3380	22400	2040	105	4.7	1.14	278.00	26.8	2.2	14400	na	na	1.060	12.1	83226	
	PIE-10	Laguna	16-11-1995	7088900	528900	4150	13.7	8.37	11.2	6.72	77.5	5790	3.05	0.161	3360	1090	335	3540	302	10.8	6	0.319	33.90	5.4	0.44	3250	na	na	1.012	2.49	14484	
	PIE-11	Manantial corriente	16-11-1995	7088385	528950	4152	16.3	7.84	27.5	0.9	63.4	1070	0.447	7.19	785	305	65.6	373	69.2	17.4	4.7	0.0742	7.20	32.5	1.3	338	-8.14	-	1.002	1.11	2984	
	PIE-12	Laguna	16-11-1995	7083460	528834	4150	11.1	8.1	24.8	6.18	127	14900	13.4	0.068	4910	1290	476	8990	778	29	6	0.409	172.00	40.3	1.3	6100	na	na	1.024	4.25	31826	
	PIE-13	Manantial difuso	16-11-1995	7083455	525020	4151	12.4	7.8	27.5	1.08	161	1380	0.382	0.045	262	57.3	55.7	881	67.3	7.2	0.0085	9.24	25.2	4	480	-5.23	-	1.002	2.71	2908		
	PIE-14	Laguna	16-11-1995	7083245	525449	4150	9.6	8.6	9.1	18.8	313	5010	2.1	0.068	960	73.4	228	3170	193	10.2	6	0.133	29.50	35.3	1.1	4200	na	na	1.008	6.38	10101	
	FRA-2	Manantial difuso	12-05-1995	6952981	478154	4250	8.6	4.09	2.23	-	-	96.9	0.104	nd	1050	285	33	138	13.9	0.545	3.8	0.0207	1.9	21.8	-	9	-	-	1.001	-0.103	1660	
	FRA-3	Manantial difuso	12-05-1995	6961855	474778	4110	1.7	9.75	0.76	77.4	315	21.6	0.033	18.8	23.1	22.1	13.1	135	30.7	0.812	nd	0.164	1.07	48.2	-	-	-	-	-	1.000	8.18	868
	FRA-5	Manantial corriente	12-05-1995	6963169	474628	4120	1.4	7.4	0.25	0.06	76.9	14.4	0.008	nd	19.1	19.3	3.77	15.6	2.82	0.077	4.3	0.0039	0.186	14.4	7.5	1.5	-	-	-	1.000	1.26	183.3
	FRA-6	Manantial corriente	12-05-1995	6969974	477320	4190	1.6	7.88	0.448	0.3	84.8	22.4	0.008	nd	106	39.3	5.61	41.2	3.8	0.324	7.4	0.0096	1.04	12.1	2.6	1.8	-	-	-	1.000	1.41	331.1
FRA-8	Manantial corriente	13-05-1995	6960965	476593	4110	3.6	7.5	0.782	0.3	150	121	0.161	4.96	73.9	44.9	19.7	75.4	10	0.52	4.9	0.123	1.56	19.8	10	120	-	-	-	1.000	2.47	548.7	
FRA-10	Manantial corriente	13-05-1995	6960465	479178	4110	0.3	8.55	2.23	2.58	75	405	0.602	5.19	62.4	160	61	269	33.5	2.08	6	0.185	5.5	28	0.48	460	-	-	-	1.001	1.4	1722	
FRA-12	Manantial difuso	13-05-1995	6964790	476394	4110	1.3	9.25	4.008	3.06	52.7	36.2	0.039	0.339	71	4.81	2.62	69.5	3.04	0.522	10	0.0154	1.04	12.7	0.07	110	-	-	-	1.000	-0.032	735.7	
FRA-13	Manantial corriente	13-05-1995	6965940	486880	4190	1.3	4.4	1.008	-	-	12	0.024	0.496	4.45	18	40	5.94	0.107	7.9	0.0047	0.415	16.5	-	1.6	-	-	-	-	1.000	-0.032	735.7	
FRA-14	Manantial corriente	14-05-1995	6946892	491796	4300	17.7	6.65	13	1.38	1980	2950	7.05	0.0169	1300	154	53.2	2830	86.4	10.7	nd	7.5	2.9	15.1	570	15000	-	-	-	1.007	32.6	9706	

Tabla E: Resultados de los análisis químicos e isotópicos de muestras de aguas. Datos pertenecientes a i: Hauser (1997); ii: Risacher et al. (2011), extraídos de Cortés (2015).

Lugar	Norte	Este	Altitud	T (°C)	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	F <sup>-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	Br <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Li <sup>+</sup> (mg/L)	SiO <sub>2</sub> (mg/L)	B (mg/L)	Sales TD	Referencias	
Río Negro	7068000	518120	4150	35	7,7	56	1,2	922	-	6,3	304	170	9,7	528	51	1,9	36	8,3	2066	i	Hauser 1997, 90 p
Río Negro	7067954	518123	4100	40,2	7,66	26,1	-	999,69	1,784	-	311,04	187,93	12,23	547,4	48,88	2,31102	-	11,5667	2320	ii	Risacher 2011, 156; 158 p
Laguna Verde	7028028	551178	4355	40,5	7,52	235	-	1457	1,288	-	652,8	37,27	17,01	1189,1	108,7	3,17158	-	11,3505	3884	ii	
Laguna Verde	7026110	551995	4330	45-48	7,8	240	0,5	1428	-	0,16	593	37	17	1175	95	2,4	141	9	3617	i	
Negro Francisco	6946892	491796	4500	17,7	6,65	1984	-	2945,9	7,056	-	1296	153,87	53,23	2829	86,41	10,6876	-	92,8579	9719	ii	

**Anexo 3: Tablas con datos químicos de agua de la “Norma Chilena oficial para agua potable” INN, 2005.**

Tabla F: Elementos esenciales.

Elemento	Expresado como elementos totales	Límite máximo mg/L
Cobre	<i>Cu</i>	2,00
Cromo total	<i>Cr</i>	0,05
Fluoruro	<i>F<sup>-</sup></i>	1,50
Hierro	<i>Fe</i>	0,30
Manganeso	<i>Mn</i>	0,10
Magnesio	<i>Mg</i>	125
Selenio	<i>Se</i>	0,01
Zinc	<i>Zn</i>	3,00

Tabla G: Elementos no esenciales.

Elemento o sustancia	Expresado como elementos o sustancias totales	Límite máximo mg/L
Arsenico	<i>As</i>	0,01
Cadmio	<i>Cd</i>	0,01
Cianuro	<i>CN<sup>-</sup></i>	0,05
Mercurio	<i>Hg</i>	0,001
Nitrato	<i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	50
Nitrito	<i>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></i>	3
Razon nitrato + nitrito	-	1
Plomo	<i>Pb</i>	0,05

Tabla H: Parámetros relativos a características inorgánicas. Modificada.

Parámetro inorgánico	Expresado como	Unidad	Límite máximo
Amoniaco	<i>NH<sub>3</sub></i>	mg/L	1,5
Cloruro	<i>Cl<sup>-</sup></i>	mg/L	400
pH	-		6.5 <pH< 8.5
Sulfato	<i>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></i>	mg/L	500
Solidos disueltos totales	-		1500

**Anexo 4: Tabla con las concentraciones máximas de elementos químicos en agua para riego, perteneciente a la “Norma Chilena N°1333/1978”**

Tabla I: Concentraciones máximas de elementos químicos en agua para riego, perteneciente a la “Norma Chilena N°1333/1978”.

Elemento	Unidad	Límite máximo
Aluminio (Al)	mg/l	5,00
Arsénico (As)	mg/l	0,10
Bario (Ba)	mg/l	4,00
Berilio (Be)	mg/l	0,10
Boro (B)	mg/l	0,75
Cadmio (Cd)	mg/l	0,01
Cianuro (CN - )	mg/l	0,20
Cloruro (Cl - )	mg/l	200,00
Cobalto (Co)	mg/l	0,05
Cobre (Cu)	mg/l	0,20
Cromo (Cr)	mg/l	0,10
Fluoruro (F - )	mg/l	1,00
Hierro (Fe)	mg/l	5,00
Litio (Li)	mg/l	2,50
Litio (cítricos) (Li)	mg/l	0,08
Manganeso (Mn)	mg/l	0,20
Mercurio (Hg)	mg/l	0,00
Molibdeno (Mo)	mg/l	0,01
Níquel (Ni)	mg/l	0,20
Plata (Ag)	mg/l	0,20
Plomo (Pb)	mg/l	5,00
Selenio (Se)	mg/l	0,02
Sodio (Na)	%	35,00
Sulfato (SO4)	mg/l	250,00
Vanadio (V)	mg/l	0,10
Zinc (Zn)	mg/l	2,00

### **Anexo 5: Tablas con los datos químicos e isotópicos de gases de los trabajos citados**

Tabla J: Resultados de los análisis químicos de muestras de gases de la Caldera Cerro Blanco en unidades de mmol/mol. Los tipos son F: fumarola, BP: piscina burbujeante (bubbling pool) y DG: gas disuelto. La expresión n.d significa “no detectado”. Datos extraídos de Chiodi et al. (2019).

ID	Type	T °C	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	Ne	H <sub>2</sub>	He	CO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O-%
CBa	F	93,7	950	14	36	0,022	0,34	0,71	0,00018	0,037	0,0014	n.d.	0,0054	0,00061	0,00015	0,00021	0,00036	0,00011	0,00012	0,00075	89
LH1	BP	56,6	730	n.d.	260	0,0087	5,9	2,3	0,0031	n.d.	0,019	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LH2	BP	67,4	880	n.d.	110	0,011	2,8	1,6	0,0015	0,011	0,0091	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LH3	BP	42,7	760	n.d.	230	0,0061	5,5	2,5	0,0028	n.d.	0,015	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
EMI	DG	13	560	n.d.	420	0,011	9,6	7,9	0,0062	n.d.	0,054	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabla K: Razones y concentración isotópica (en ‰ vs. V-PDB) de los gases de la caldera Cerro Blanco. La expresión n.a significa “no analizado”. Datos extraídos de Chiodi et al. (2019).

ID	Rc/Ra	He/Ne	$\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$	$\text{CO}_2/{}^3\text{He}$	$\text{N}_2\text{excess}/{}^3\text{He}$
CBa	2,16	7,8	-5,23	$2,26 \cdot 10^{11}$	$5,5 \cdot 10^9$
LH1	n.a.	6,1	-7,48	n.a.	n.a.
LH2	1,11	6,1	-7,77	$6,31 \cdot 10^{10}$	$1,43 \cdot 10^7$
LH3	n.a.	5,4	-9,56	n.a.	n.a.
EM1	n.a.	8,7	-9,12	n.a.	n.a.

**Anexo 6: Análisis de las comparaciones de las concentraciones de elementos trazas obtenidas en este trabajo con las concentraciones límites según la Norma Chilena de Agua Potable (Anexo 3) y la Norma Chilena para riego (Anexo 4).**

Según lo visto en la Fig. 31 se observa que:

- Para Panteón de Aliste (Fig. 31) se observa que, elementos litófilos se encuentran bajo la normativa de agua potable y bajo la normativa de riego. Mientras que, dentro de los elementos calcófilos se destaca que existen concentraciones de arsénico sobre las normativas. Y dentro de los elementos siderófilos el Mn supera la normativa de agua potable y está muy cercano al límite máximo de la normativa de riego, también se destaca que el Fe presenta valores sobre la normativa de agua potable y el resto de los elementos se mantienen bajo las normativas.
- En el salar de Piedra Parada (Fig. 31), el grupo de elementos litófilos se presentan debajo de las normativas. Por su parte, los elementos calcófilos se observan enriquecimientos relativos en As. Y para los elementos siderófilos se observa que el Fe se encuentra sobre la normativa de agua potable, y debajo de la normativa de riego, en contraste al resto de los elementos siderófilos que se mantienen debajo de ambas normativas.
- Las termas de Río Negro (Fig. 31) mantiene elementos litófilos debajo de las normativas de agua potable y riego. Por otro lado, en los elementos calcófilos

se observan enriquecimientos relativos tanto para el arsénico. Además, para los elementos siderófilos el Mn está sobre la normativa de agua potable y cercano al límite máximo de la normativa de riego, similar el caso del Fe que está sobre la normativa de agua potable, pero debajo de la normativa de riego.

- Para Juncalito (Fig. 31) se observa que, elementos litófilos se encuentran bajo la normativa de agua potable y bajo la normativa de riego. Mientras que, en los elementos calcófilos destacada una elevada concentración de arsénico. Por su parte, para los elementos siderófilos se observan concentraciones de Mn sobre las normativas, y de Fe sobre la normativa de agua potable y debajo de la normativa de riego, pero la concentración es bastante elevada si se compara con las otras zonas de muestreo.
- En Laguna Verde (Fig. 31) se muestran elementos litófilos debajo de las normativas. Por su lado, en los elementos calcófilos se observan elevadas concentraciones relativas de arsénico, en comparación a las normativas de agua potable y de riego. Mientras que, para los siderófilos se tienen concentraciones de Mn sobre la normativa de agua potable y muy cercana al límite máximo de la normativa de riego, de manera similar el Fe que está sobre la normativa de agua potable pero debajo de la normativa de riego.
- Para río Lamas (Fig. 31) se observa que, elementos litófilos están bajo las normativas de agua potable y de riego. Mientras que en los elementos calcófilos se observa un enriquecimiento de arsénico en comparación a las normativas. Y los elementos siderófilos se muestra un enriquecimiento relativo de Mn tanto para la normativa de agua potable como respecto a la normativa de riego.
- En Negro Francisco (Fig. 31) se muestra elementos litófilos bajo las normativas. En contraste se observa en los elementos calcófilos, que existen enriquecimientos relativos de As. Y para los elementos siderófilos existe un enriquecimiento de Mn en comparación a ambas normativas, y enriquecimiento de Fe respecto a la normativa de agua potable, aunque la

concentración de este elemento está bajo la normativa de riego, igualmente está bastante elevada si se compara con las otras zonas.

**Anexo 7: Descripción de las unidades litológicas de la Fig. 8, extraído del mapa geológico de Chile del Servicio Nacional de Geología y Minería, 2003 cartografiado a escala 1:1.000.000.**

**Qa: Pleistoceno-Holoceno**

Depósitos aluviales, subordinadamente coluviales o lacustres: gravas, arenas y limos. En la Depresión Central, regiones I a III: abanicos aluviales.

**Q3i: Cuaternario**

Estratovolcanes y complejos volcánicos: lavas basálticas a riolíticas, domos y depósitos piroclásticos andesítico-basálticos a dacíticos; principalmente calcoalcalinos. Depósitos de flujo piroclástico, localmente soldados. En la cordillera principal, Ojos del Salado.

**PP11r: Plioceno-Pleistoceno**

Depósitos de remoción en masa: brechas polimícticas con matriz de arena/limo en proporción variable, de flujo o deslizamiento gravitacional.

**P3t: Plioceno**

Depósitos piroclásticos dacíticos a riolíticos parcialmente soldados. Principalmente en la cordillera principal, ignimbrita Laguna Verde.

Centros volcánicos: lavas, domos y depósitos piroclásticos andesíticos a dacíticos, conos de piroclastos y lavas basálticas a andesítico-basálticas. En la cordillera principal, volcanes Peñas Blancas y Laguna Escondida.

**MQs: Mioceno-Cuaternario**

Depósitos evaporíticos: sulfatos, cloruros, carbonatos y niveles detríticos finos, localmente con bórax y/o litio. En los salares Pedernales y Maricunga.

**MP1c: Mioceno inferior -Plioceno**

Secuencias sedimentarias clásticas de piedemonte, aluviales, coluviales o fluviales: conglomerados, areniscas y limolitas. Gravas del Copiapó.

Secuencias sedimentarias de abanicos aluviales, pedimento o fluviales: gravas, arenas y limos con ignimbritas intercaladas. Gravas de Atacama.

#### M3i: Mioceno

Ignimbritas dacíticas a riolíticas y depósitos piroclásticos asociados a estratovolcanes.

Centros y secuencias volcánicas: lavas, domos y depósitos piroclásticos, andesíticos a dacíticos, con intercalaciones aluviales, asociados a depósitos epitermales de Au-Ag. En la cordillera principal, volcanes Copiapó, Wheelwright y Formación Vacas Heladas.

Secuencias piroclásticas dacíticas a riolíticas asociadas a calderas de colapso. En la cordillera Principal, ignimbritas Huasco, Maricunga y Vega Helada.

Complejos volcánicos parcialmente erosionados y secuencias volcánicas: lavas, brechas, domos y rocas piroclásticas andesítico-basálticas a dacíticas. En la cordillera principal, complejos volcánicos Doña Inés y Ojos de Maricunga.

#### Mh: Mioceno (20-12 Ma)

Pórfidos dacíticos, andesíticos, monzodioritas y dioritas de hornblenda, piroxeno y biotita. En la cordillera principal, 'Pórfidos auríferos' de la 'Franja de Maricunga'.

#### OM2c: Oligoceno-Mioceno

Secuencias volcanosedimentarias: lavas basálticas a dacíticas, rocas epiclásticas y piroclásticas. En la cordillera principal.

#### OM3: Oligoceno-Mioceno

Secuencias y centros volcánicos intermedios a ácidos: lavas, brechas, domos y rocas piroclásticas andesíticos a riolíticos. En la precordillera y cordillera principal, complejos volcánicos de la 'Franja de Maricunga'.

Og: Oligoceno (33-24 Ma)

Granodioritas, monzogranitos, tonalitas, dioritas de hornblenda y biotita; gabros.

Eg: Eoceno-Oligoceno

Pórfidos granodioríticos, monzoníticos, dioríticos, dacíticos y riolíticos de biotita y hornblenda, portadores de mineralización de tipo 'Pórfido cuprífero gigante'. En la precordillera, regiones I a III: Collahuasi, El Abra, Chuquicamata, La Escondida, El Salvador.

Granodioritas, tonalitas y dioritas cuarcíferas de hornblenda y biotita, dioritas y monzodioritas de piroxeno y biotita; pórfidos dacíticos y riolíticos. En la precordillera y cordillera principal, regiones I a V.

EO2c: Eoceno-Oligoceno

Secuencias volcanosedimentarias: brechas volcanoclásticas, tobas cineríticas y areniscas tufáceas, intercalaciones evaporíticas (yeso), limolitas y calizas lacustres. En la cordillera principal, región III: estratos Llano Gases Blancos y Río Nevado (Aldebarán).

Secuencias volcanosedimentarias: brechas sedimentarias y volcánicas, areniscas e intercalaciones de tobas. En la precordillera, formaciones Pircas y Astaburuaga, Gravas del Torín.

EOp: Eoceno-Oligoceno

Pórfidos granodioríticos, monzoníticos, dioríticos, dacíticos y riolíticos de biotita y hornblenda, portadores de mineralización de tipo 'Pórfido cuprífero gigante'. En la precordillera, regiones I a III: Collahuasi, El Abra, Chuquicamata, La Escondida, El Salvador.

Granodioritas, tonalitas y dioritas cuarcíferas de hornblenda y biotita, dioritas y monzodioritas de piroxeno y biotita; pórfidos dacíticos y riolíticos.

PE3a: Paleoceno-Eoceno inferior

Secuencias y complejos volcánicos continentales ácidos: domos y rocas piroclásticas dacíticas a riolíticas asociados a calderas de colapso. En la precordillera, región III: calderas El Salvador, San Pedro de Cachiyuyo y Lomas Bayas.

Secuencias y complejos volcánicos continentales: lavas y domos, andesítico-basálticos a dacíticos, con intercalaciones de rocas piroclásticas y epiclásticas.

Pag: Paleoceno (65-53 Ma)

Monzodioritas de piroxeno y biotita, granodioritas y granitos de hornblenda y biotita; pórfidos dacíticos y riolíticos, asociados a mineralización tipo pórfido cuprífero y chimeneas de brechas. En la precordillera, región III Cabeza de Vaca.

Ks1c: Cretácico Superior

Secuencias sedimentarias continentales aluviales y lacustres: conglomerados, brechas, areniscas y limolitas rojas con intercalación de tobas riolíticas y lavas andesíticas. En la precordillera, Estratos del Leoncito.

Ks2c: Cretácico Superior

Secuencias volcanosedimentarias continentales: rocas epiclásticas y piroclásticas riolíticas, lavas andesíticas y traquíticas. En la precordillera, formaciones Llanta, Hornitos.

Ks3i: Cretácico

Secuencias volcánicas continentales: lavas, domos y brechas basálticos a andesíticas con intercalaciones piroclásticas andesíticas a riolíticas, escasas intercalaciones sedimentarias.

Ksg: Cretácico

Monzodioritas, granodioritas, gabros y dioritas de piroxeno, biotita y hornblenda; pórfidos andesíticos y dioríticos.

Dioritas y monzodioritas de piroxeno y hornblenda, granodioritas, monzogranitos de hornblenda y biotita. Al este del Sistema de Fallas Atacama asociados a mineralización de Fe-Cu-Au (Candelaria).

#### JK1m: Jurásico Superior-Cretácico Inferior

Secuencias sedimentarias marinas litorales o plataformales: calizas, lutitas, areniscas calcáreas, areniscas y coquinas. En la precordillera, Formación Pedernales.

#### JK1c: Jurásico Superior-Cretácico Inferior

Secuencias sedimentarias continentales aluviales, fluviales y eólicas, en parte transicionales: areniscas, limolitas, lutitas y conglomerados rojos. En la precordillera, Cerritos Bayos, Llanura Colorada y Quebrada Monardes.

#### Ji1m: Jurásico Inferior-Medio

Secuencias sedimentarias marinas litorales o de plataforma: calizas, areniscas calcáreas, lutitas, conglomerados y areniscas con intercalaciones volcanoclásticas y lávicas; basaltos almohadillados. En la precordillera, formaciones Montandón y Asientos.

#### J2m: Jurásico Medio - Superior

Secuencias volcánicas y sedimentarias marinas: lavas y brechas, andesíticas y basálticas, calizas y areniscas marinas fosilíferas.

Secuencias sedimentarias y volcánicas continentales: rocas epiclásticas, piroclásticas, y lavas andesíticas a riolíticas. En la cordillera principal, formaciones Lagunillas y Algarrobal.

#### TrJ1m: Triásico-Jurásico Inferior

Secuencias sedimentarias marinas litorales y transicionales: areniscas cuarcíferas, ortoconglomerados, calizas fosilíferas, lutitas y limolitas calcáreas con intercalaciones volcánicas subordinadas. En la precordillera y localmente en la costa, formaciones El Profeta (inferior) y Canto del Agua.

Secuencias sedimentarias continentales aluviales, fluviales y lacustres: conglomerados, areniscas cuarcíferas y feldespáticas y lutitas carbonosas con intercalación de tobas riolíticas y lavas basálticas. En la precordillera, Formación La Ternera y Estratos El Mono.

### TrJ3: Triásico-Jurásico Inferior

Secuencias volcánicas continentales y transicionales: lavas, domos, brechas, basálticos a riolíticos con intercalaciones de areniscas y conglomerados. En la precordillera, Formación La Ternera.

### PTrg: Pérmico-Triásico (270-205 Ma)

Granitos hololeucocráticos, pórfidos graníticos y granodioritas de biotita. En la cordillera principal, regiones III y IV: Batolito Elqui-Limarí (Unidad Ingaguás).

### CP3: Carbonífero-Pérmico

Secuencias volcánicas continentales: lavas, domos, tobas y brechas andesíticas a riolíticas con intercalaciones de areniscas, conglomerados y calizas. Incluye cuerpos hipabisales riolíticos.

### CPg: Carbonífero-Pérmico (328-235 Ma)

Granitos, granodioritas, tonalitas y dioritas, de hornblenda y biotita, localmente de muscovita. En la precordillera y cordillera principal, regiones I a IV: Batolitos compuestos, 'stocks' y cuerpos hipabisales (Sierra Moreno, cordillera de Domeyko, Batolito Elqui-Limarí).

### DC1: Devónico-Carbonífero

Secuencias sedimentarias marinas, en parte transicionales: areniscas cuarzo-feldespáticas, lutitas micáceas, conglomerados. En la precordillera, regiones II a III: formaciones Lila y Chinchas; en la cordillera principal, regiones II y IV: formaciones Zorritas y Hurtado.