



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO CIENCIAS DE LA TIERRA



**ESTUDIO GEOQUÍMICO DE LOS FLUIDOS
HIDROTERMALES DEL SISTEMA GEOTERMAL DEL
COMPLEJO VOLCÁNICO NEVADOS DE CHILLÁN
(36°46'–36° 54'S Y 71°18'–71°29'O), REGIÓN DE ÑUBLE,
CHILE.**

Memoria para optar al Título de Geólogo

Lorenzo Nicolás Manosalva Rojas

Profesor Patrocinante: Dra. Fernanda Carolina Álvarez Amado
Profesional Guía: Dr. Daniele Tardani
Profesores Comisión: MsC. Liubow Nikolaivna González Martínez
Dr. Joaquín Alejandro Cortés Aranda

Concepción, 2023.

A mi familia

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Generalidades y planteamiento del problema	1
1.2. Objetivo	2
1.2.1. Objetivo general	2
1.2.2. Objetivos específicos	2
1.3. Ubicación y Accesos	2
1.1. Agradecimientos	3
2. MARCO GEOLÓGICO	4
2.1. Basamento del Complejo Volcánico Nevados de Chillán	4
2.1.1. Formación Cura-Mallín (Mioceno inferior-medio)	4
2.1.2. Batolito Santa Gertrudis-Bullileo (Mioceno)	5
2.1.3. Formación Cola de Zorro (Plioceno Superior-Pleistoceno)	5
2.2. El Complejo Volcánico Nevados de Chillán ancestral	6
2.2.1. Lava Los Pincheira (Pleistoceno medio)	7
2.2.2. Lavas Diguillín (Pleistoceno medio)	7
2.2.3. Lavas Atacalco (Pleistoceno medio-Superior)	8
2.2.4. Lavas Lanahue (Pleistoceno Superior)	8
2.2.5. Ignimbrita El Castillo (Pleistoceno Superior)	8
2.2.6. Conos piroclásticos satélites: volcanes Las Lagunillas y Parador (Holoceno)	9
2.3. Subcomplejo Cerro Blanco	9
2.3.1. Lavas Orientales (Pleistoceno Superior alto)	9
2.3.2. Volcán Colcura (Pleistoceno Superior alto-Holoceno)	9
2.3.3. Volcanes Gato y Blanco (Holoceno)	10
2.3.4. Volcanes Calfú, Pichucalfú y Los Baños (Holoceno)	10
2.3.5. Volcán Santa Gertrudis (Reciente)	10
2.4. Subcomplejo Las Termas	11
2.4.1. Lavas del Sur (Pleistoceno Superior alto)	11
2.4.2. Lavas Larqui (Pleistoceno Superior Alto)	11
2.4.3. Lavas Aguas Calientes (Pleistoceno Superior alto)	11
2.4.4. Volcán Viejo (Holoceno)	11
2.4.5. Volcán Democrático (Holoceno)	12
2.4.6. Volcanes Chillán y Shangri-La (Holoceno)	12
2.4.7. Volcán Pata de Perro (Holoceno)	12
2.4.8. Volcán Nuevo (Reciente)	13
2.4.9. Volcán Arrau (Reciente)	13
2.4.10. Cráter Chudcún (Reciente)	13
2.4.11. Cráter Nicanor (Reciente)	13
2.5. Depósitos sedimentarios y volcanoclásticos	13
2.5.1. Depósitos morrénicos indiferenciados (Pleistoceno medio-Holoceno) ..	13

2.5.2. Depósitos de deslizamiento indiferenciados (Pleistoceno medio-Holoceno)	14
2.5.3. Depósitos piroclásticos indiferenciados (Holoceno)	14
2.5.4. Depósitos aluviales-laháricos, coluviales y abanicos aluviales (Holoceno)	14
3. MARCO TEÓRICO	16
3.1. Elementos traza y geoindicadores	16
3.2. Aguas	17
3.2.1. Origen	17
3.2.2. Constituyentes químicos	17
3.2.3. Clasificación geoquímica de los fluidos geotermales	20
3.2.3.1. Fluidos primarios	20
3.2.3.2. Fluidos secundarios	21
3.3. Gases	23
3.3.1. Origen	23
3.3.2. Constituyentes químicos	23
3.4. Isótopos estables	26
3.4.1. Isótopos de ¹⁸ O y D	26
3.4.2. Isótopos de helio	26
3.4.3. Isótopos de carbono	27
3.5. Geotermómetros	27
4. METODOLOGÍA	30
4.1. Muestreo	30
4.1.1. Aguas	30
4.1.2. Gases	31
4.2. Métodos analíticos	32
4.2.1. Aguas	32
4.2.2. Gases	34
5. RESULTADOS	36
5.1. Puntos de muestreo	36
5.2. Aguas	42
5.3. Gases	46
6. DISCUSIÓN	51
6.1. Procesos que controlan la composición química e isotópica de las aguas	51
6.2. Origen de los gases	54
6.3. Geotermómetros	59
6.3.1. Geotermómetros acuosos	59
6.3.1.1. Geotermómetro de sílice	59
6.3.1.2. Geotermómetros catiónicos	61

6.3.2. Geotermómetros gaseosos	65
6.3.2.1. Geotermómetro H ₂ -Ar	68
6.3.2.2. Geotermómetro CO ₂ -Ar	70
6.3.2.3. Grilla H ₂ -Ar/CO ₂ -Ar	71
6.4. Evolución del Complejo Volcánico Nevados de Chillán	73
6.5. Modelo conceptual del sistema geotermal del Complejo Volcánico Nevados de Chillán	77
7. CONCLUSIÓN	80
8. REFERENCIAS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. 1. Mapa de ubicación y accesos	2
2. 1. Mapa geológico del Complejo Volcánico Nevados de Chillán	15
5. 1. Distribución de los puntos de muestreo de aguas y gases en el área del volcán Nevados de Chillán	40
6. 1. Diagrama binario δD-H ₂ O vs δ ¹⁸ O-H ₂ O (ambos en ‰ vs <i>V-SMOW</i>)	51
6. 2. Diagrama ternario Cl-SO ₄ -HCO ₃	52
6. 3. Diagrama ternario Na-K-Mg	53
6. 4. Diagrama ternario N ₂ -He-Ar	54
6. 5. Diagrama binario R/Ra vs ⁴ He/ ²⁰ Ne	55
6. 6. Diagrama binario δD-H ₂ O vs δ ¹⁸ O-H ₂ O (ambos en ‰ vs <i>V-SMOW</i>)	56
6. 7. Diagrama binario Rc/Ra vs CO ₂ / ³ He	57
6. 8. Diagrama binario CO ₂ / ³ He vs δ ¹³ C-CO ₂ (‰ vs <i>V-PDB</i>)	57
6. 9. Grilla geotermométrica H ₂ /Ar-CO ₂ /Ar	73
6. 10. Diagrama binario log(CH ₄ /CO ₂) vs Año	74
6. 11. Diagrama binario log(H ₂ /H ₂ O) vs Año	75
6. 12. Diagrama binario log(H ₂ /Ar) vs Año	76
6. 13. Diagrama binario log(CH ₄ /CO ₂) vs log(H ₂ /H ₂ O)	77
6. 14. Modelo conceptual del sistema geotermal del Complejo Volcánico Nevados de Chillán	79

ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía	Página
5. 1. Sector “Bajo sendero”. Punto de muestreo de W6-2023 y F1-2023	36
5. 2. Sector Olla del Mote. Punto de muestreo W2-2023	37
5. 3. Sector “Fumarolas inferiores”. Punto de muestreo W5-2023	37
5. 4. Sector Olla del Mote. Punto de muestreo F5-2023	38
5. 5. Sector Olla del Mote. Punto de muestreo F6-2023	38
5. 6. Sector “Fumarolas superior”. Punto de muestreo F7-2023	39
5. 7. Sector “Fumarolas inferior”. Punto de muestreo F8-2023	39

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
5. 1. Información de puntos muestreados en años anteriores	41
5. 2. Información de puntos muestreados en el presente trabajo	41
5. 3. Temperatura, pH y composición geoquímica de aniones (mg/l) de las aguas	44
5. 4. Composición geoquímica de cationes y sílice (mg/l) de las aguas	44
5. 5. Concentraciones en mEq/l de los constituyentes principales y balance iónico de las aguas	45
5. 6. Composición isotópica para las distintas muestras de aguas	45
5. 7. Temperatura y composición geoquímica de los gases (ppm)	49
5. 8. Concentración relativa de los hidrocarburos gaseosos (ppm)	50
5. 9. Datos isotópicos de muestras de gases	50
6. 1. Proporción entre las distintas fuentes aportadoras de CO ₂	58
6. 2. Temperaturas resultantes de la aplicación de los geotermómetros de sílice	61
6. 3. Temperaturas resultantes de la aplicación de los geotermómetros catiónicos	64

RESUMEN

El Complejo Volcánico Nevados de Chillán (CVNCh), ubicado en la cordillera de la región de Ñuble, es uno de los volcanes más activos de Chile. Esta Memoria de Título busca contribuir con información de la geoquímica de aguas y gases provenientes del sistema geotermal del CVNCh, analizar su evolución y establecer un modelo conceptual que permita visualizar la configuración existente en profundidad. El sistema geotermal se ubica en el basamento volcánico del Nevados de Chillán, compuesto por la Fm. Cura-Mallín, el Basamento Santa Gertrudis-Bullileo y la Fm. Cola de Zorro, unidades que se encuentran cubiertas por rocas volcánicas y piroclásticas cuaternarias.

En el marco de esta investigación, se recolectaron muestras de aguas y gases en puntos ubicados en el flanco suroeste del volcán, en los alrededores del sector Olla del Mote y del Hotel Alto Nevados. Se recolectaron 3 muestras de agua, a las cuales se le midieron parámetros fisicoquímicos en terreno y posteriormente se les realizaron análisis químicos de elementos mayores, y 4 muestras de gases, donde se analizaron las concentraciones relativas de especies gaseosas individuales. Además, se consideraron datos de investigaciones anteriores. Los resultados de los análisis muestran que los fluidos del sistema geotermal del volcán Nevados de Chillán tienen una importante señal meteórica. En base a la composición de las aguas, se determinó que pertenecen a un acuífero sulfatado vapor calentado que se encuentra alejado del equilibrio. Los gases, además de tener una señal meteórica, exhiben la participación de componentes hidrotermales, magmáticos, corticales y mantélicos. La variación evidenciada en las concentraciones relativas de las distintas especies gaseosas refleja cambios ocurridos en las condiciones que afectan al sistema geotermal, pudiendo asociarse a las distintas etapas eruptivas desarrolladas en los últimos diez años. La estimación de las temperaturas profundas fue realizada mediante la aplicación de distintos geotermómetros. Los geotermómetros aplicados para las aguas corresponden a los de sílice, los cuales arrojaron temperaturas entre los 126 y 200°C, aproximadamente. Para los gases fue utilizada la grilla geotermométrica H₂/Ar-CO₂/Ar y muestra temperaturas que varían entre los 180 y 240°C. Estas temperaturas permiten identificar diferentes grupos asociados a los años de muestreo y, por lo tanto, a los periodos de actividad eruptiva.

En el lapso 2013-2023, es posible reconocer tres etapas de actividad volcánica, principalmente a través del análisis de los gases. La primera etapa, pertenece al periodo 2013-2016, y corresponde a la etapa pre-eruptiva, caracterizada por un componente hidrotermal dominante, con temperaturas cercanas a los 180°C. La segunda, se ubica entre los años 2016 y 2022, y es la etapa de actividad volcánica, caracterizada por un aumento tanto en los gases de origen magmático como en la temperatura del sistema, con un pico de ~240°C. La última etapa, pertenece al periodo de 2022 en adelante. Aquí ocurre un aumento drástico en la componente hidrotermal, y una disminución de ~20°C en las temperaturas del sistema.

El modelo conceptual del sistema geotermal del CVNCh, el cual fue elaborado a partir de los resultados de la investigación actual sumado a información previa, muestra la existencia de una capa de arcilla impermeable que separa un acuífero vapor calentado de un reservorio hidrotermal profundo de grandes dimensiones, conectados por estructuras geológicas, como fallas y fracturas, que permiten el intercambio de fluidos entre ambos dominios, todo esto asociado a calor y fluidos provenientes del magma ubicado en la base del edificio volcánico.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades y planteamiento del problema

El Nevados de Chillán es un complejo estratovolcánico compuesto, ubicado en la Zona Volcánica Sur de los Andes. Localizado en la Cordillera Principal de Chile, entre las comunas de Coihueco y Pinto, el Complejo Volcánico Nevados de Chillán (CVNCh) corresponde a uno de los volcanes con mayor actividad en Chile, siendo clasificado en el puesto 4 del Ranking de riesgo específico por el Sernageomin (2023). El volcán posee, al año 2023, diecisiete centros de emisión reconocibles, distribuidos en dos subcomplejos, Cerro Blanco y Las Termas, siendo este último el que ha concentrado la actividad volcánica reciente. El desarrollo económico y turístico en las cercanías del volcán, en adición a los frecuentes eventos eruptivos que caracterizan al Nevados de Chillán, hace que este volcán sea objeto de varios estudios y monitoreos enfocados en la actividad volcánica. A pesar de esto, son pocos los estudios centrados en el origen y naturaleza de los fluidos hidrotermales. Berríos (2015) presentó una primera caracterización geoquímica de las manifestaciones termales superficiales para determinar el origen de los fluidos y establecer un modelo conceptual preliminar; Tardani y otros (2016) y Wrage y otros (2017) quienes estudiaron los fluidos hidrotermales de la Zona Volcánica Sur de Chile, entre los 36°–41°S, con el fin de caracterizar su geoquímica, los mecanismos de formación y explorar la influencia de los controles estructurales regionales en la composición química e isotópica, y la circulación de los fluidos; y Gallardo (2020), que estudió la mineralogía de zonas con alteración hidrotermal y la química de elementos mayores de aguas termales del volcán Nevados de Chillán, con el fin de determinar los factores principales que enmarcaron el desarrollo del sistema geotermal del volcán, y evaluar el rol de dichos factores en la evolución y configuración del sistema.

Mediante este trabajo, se busca aportar nuevos datos geoquímicos de los fluidos hidrotermales analizados en un lapso de 10 años, por medio de los cuales se busca proponer un modelo conceptual actualizado, e identificar cambios en la química de los fluidos asociados a los diferentes ciclos de actividad e inactividad que ha tenido el volcán.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

- Proponer un modelo conceptual del sistema geotermal del CVNCh

1.2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar geoquímicamente las aguas y gases del sistema geotermal.
- Determinar el origen de los fluidos y los procesos hidrogeoquímicos que controlan su composición.
- Establecer la evolución temporal del sistema volcánico y geotermal.

1.3. Ubicación y accesos

El Complejo Volcánico Nevados de Chillán se ubica en la zona cordillerana de la región de Ñuble, entre las comunas de Pinto y Coihueco, Chile, entre los $36^{\circ}46' - 36^{\circ}54'S$ y $71^{\circ}18' - 71^{\circ}29'O$. El área de estudio se encuentra a unos 70 km al suroeste de la ciudad de Chillán. Desde esta ciudad, se debe tomar la ruta N-55, que conecta con la comuna de Pinto. Se debe seguir por esta ruta hasta llegar a la entrada del Hotel Alto Nevados. Luego, se debe realizar una caminata por el sendero que va hacia el sector Olla del Mote.

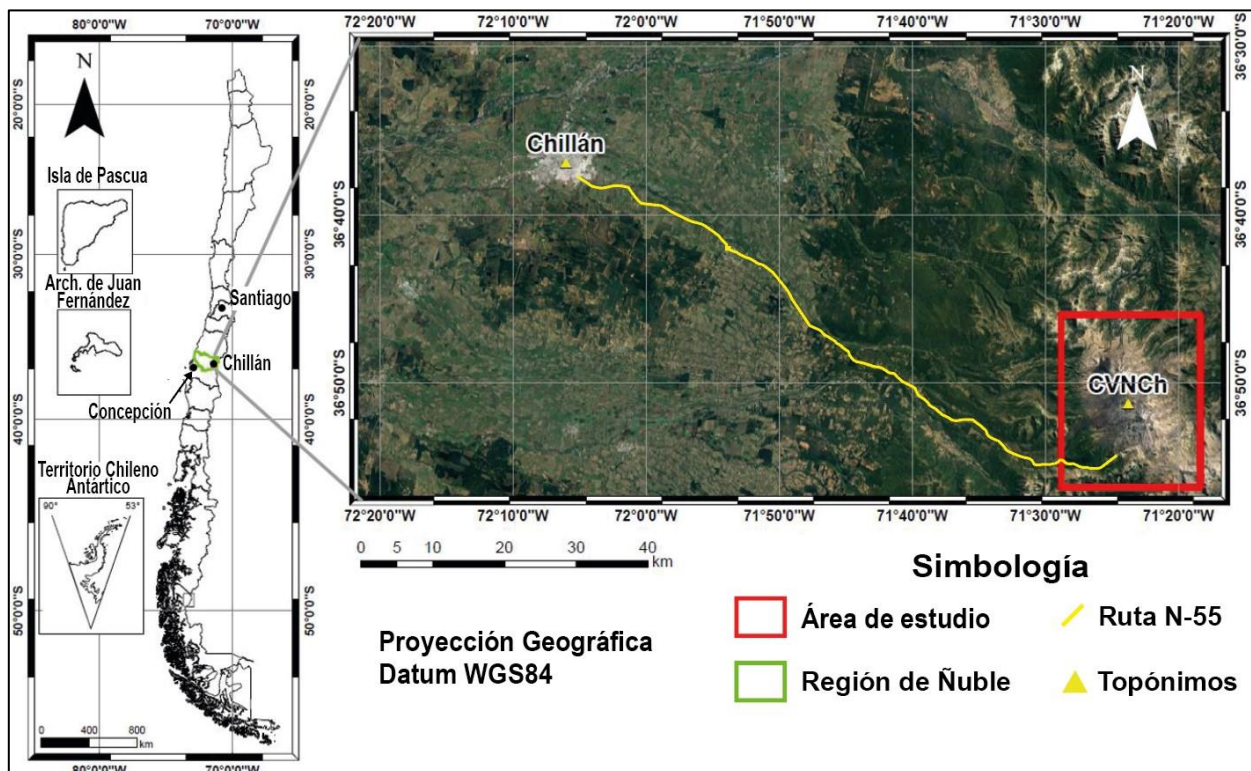


Figura 1.1: Mapa de ubicación y accesos.

1.4. Agradecimientos

En primer lugar, agradezco al proyecto Fondecyt Iniciación #11220777 por el financiamiento otorgado a este trabajo.

Agradezco a la Dra. Fernanda Álvarez Amado, por la oportunidad y confianza en mí para la realización de esta Memoria de Título, además de su buena onda y preocupación durante el desarrollo de la misma. Al Dr. Daniele Tardani (profesor de la Universidad de O'Higgins e investigador responsable del proyecto Fondecyt) por su guía, motivación y palabras de aliento a lo largo de todo el proceso. A Camila Poblete González, alumna de doctorado de la Universidad de Concepción, por su ayuda en la preparación de material y el envío de muestras, por su compañía en la campaña de terreno, y, principalmente, por su buena disposición y amabilidad.

A los docentes y asistentes del Departamento de Ciencias de la Tierra, les doy las gracias por los conocimientos y ayuda otorgada a lo largo de mi vida universitaria. A la secretaria Carolina Rojas, por su disposición para la realización de todos los trámites requeridos en el transcurso de la carrera.

Les doy las gracias a Jorge, Claudio, Cristian, Augusto, Dilan y Adán, por su amistad y compañerismo que me ha entregado gratos momentos y me motivaron a ser mejor. A Matías, Nicolás, Felipe, Cristian y Herman, en los cuales encontré una amistad invaluable me permitió sobrellevar momentos difíciles y compartir momentos enormemente alegres. Agradezco a todas las personas con las que he compartido durante mi vida, que de alguna u otra manera forman parte de mi ser.

Y, por último, a mi familia, en especial a mis padres Ricardo y Luz, mi hermana Millaray y mi tía Paulina, quienes son un pilar fundamental en mi vida. Gracias por sus innumerables acciones de amor y cariño, por su preocupación, por sus palabras de aliento, por siempre inspirarme a más y por ayudarme a ser quien soy hoy en día.

2. MARCO GEOLÓGICO

2.1. Basamento del Complejo Volcánico Nevados de Chillán

2.1.1. Formación Cura-Mallín (Mioceno inferior-medio)

Unidad volcano-sedimentaria, definida originalmente como Formación Malla-Malla por González y Vergara (1962), posteriormente reinterpretada por Serrano (1975), y por Niemeyer y Muñoz (1983), quienes la asignaron a la Formación Cura-Mallín, siendo un miembro superior de esta.

Se distribuye principalmente en el sector oriental de la región de Ñuble dentro de la zona cordillerana, entre los 36°35'–36°50'S, y los afloramientos mejor expuestos se encuentran a lo largo de los ríos Chillán, Niblinto y Cato, y en sus afluentes, los esteros Pierna Blanca, San José y Labranza (Gajardo, 1981).

Dentro del área de estudio, subyace en discordancia a la Formación Cola de Zorro (Gajardo, 1981), y es intruida por el Batolito Santa Gertrudis-Bullileo (Muñoz y Niemeyer, 1984).

Está compuesta por areniscas, lutitas y tobas. Las areniscas son de grano fino a grueso, de color pardo amarillentas, gris a gris verdosas y verde oscuras, compuestas por clastos volcánicos y, en menor proporción, por granos de cuarzo, las lutitas son tobáceas, de color gris oscuro y alternan con areniscas y conglomerados. En las areniscas y lutitas se encuentran restos de troncos y hojas, carbonizados y silicificados (Gajardo, 1981).

La potencia total de la Formación Cura-Mallín es desconocida, aun así, en base al estudio de columnas estratigráficas parciales, se obtuvo un espesor de 2.340 m, y se estima que el espesor real de esta unidad puede sobrepasar los 2.500 m (Muñoz y Niemeyer, 1984).

Se le atribuye una edad Eoceno-Oligoceno en el área de estudio (Gajardo, 1981; Muñoz y Niemeyer, 1984). Al sur de los 38°S, se le atribuye una edad Mioceno inferior a medio, según Suárez y Emparán (1997).

Es correlacionable con la Formación Colbún (Kazulovic y *otros*, 1979 en Muñoz y Niemeyer, 1984), y con la Formación Lonquimay (Muñoz y Niemeyer, 1984).

En el área de interés, el ambiente de esta formación sería lacustre, basado en la abundante flora fósil y algunos bivalvos de agua dulce (Gajardo, 1981).

2.1.2. Batolito Santa Gertrudis-Bullileo (Mioceno)

Definidos originalmente como Batolitos Santa Gertrudis y Batolito Bullileo por González y Vergara (1962), posteriormente integrados en la actual unidad definida por Muñoz y Niemeyer (1984), corresponde a un extenso complejo plutónico de orientación general norte-sur. El batolito intruye a la Formación Cura-Mallín, y, en el sector norte del CVNCh, es cubierto mediante discordancia erosiva por coladas de lava y materiales piroclásticos de la Formación Cola de Zorro y por coladas de lava cuaternarias provenientes (Muñoz y Niemeyer, 1984).

Está compuesto por monzogranito, granodiorita, monzonita cuarcífera, monzodiorita cuarcíferas (las que predominan en las cercanías del complejo volcánico) y diorita cuarcífera, rocas principalmente faneríticas, y se observan en filones tardimagmáticos graníticos y granodioritas subordinadas (Muñoz y Niemeyer, 1984).

Muñoz y Niemeyer (1984), realizaron dataciones radiométricas de K-Ar, y ubican la edad del batolito entre los 17,2 y 5,8 Ma (Burdigaliano-Mesiniano).

2.1.3. Formación Cola de Zorro (Plioceno Superior-Pleistoceno)

Definida por González y Vergara (1962), corresponde a un conjunto de volcanitas, de composición basáltica a andesítica, que afloran principalmente en la quebrada homónima, afluente del río Los Sauces, que confluye al río Ñuble. Aflora al sur de los 36°38'S, donde constituye alguno de los cerros más elevados (Gajardo, 1981).

Esta formación sobreyace, en discordancia y discordancia erosiva, a la Formación Cura-Mallín y al Batolito Santa Gertrudis-Bullileo, respectivamente (Gajardo, 1981; Muñoz y Niemeyer, 1984).

Está compuesta por coladas de lava de composición andesítica y basalto-andesítica, de color gris oscuras a negras, cuyos espesores varían entre 10 y 60 m, con promedios de 30-50 m (Gajardo, 1981). Las rocas piroclásticas son brechas gris oscuras, principalmente con clastos andesíticos, interestratificadas en las coladas de lava (Gajardo, 1981).

La unidad también presenta ignimbritas grises, de composición dacítica y andesítica, ubicadas en la parte alta de la unidad, en el sector norte de los afloramientos (IIG/MMAJ, 1979 en Gajardo, 1981).

En el río Ñuble afloran conglomerados volcánicos con clastos andesíticos y graníticos, de 50-80 m de espesor, y que infrayacen a coladas andesíticas (IIG/MMAJ, 1979 en Gajardo, 1981).

Vergara y Munizaga, (1974, en Gajardo, 1981), realizaron dataciones radiométricas K-Ar, principalmente en roca total, que arrojaron edades dentro del intervalo Plioceno superior-Pleistoceno.

Esta unidad es correlacionable con el Complejo Volcánico Sierra Velluda y con los complejos volcánicos Callaqui y Copahue (Muñoz y Niemeyer, 1983), con el Complejo Volcánico Loma del Medio-Cerro Canasto (Salinas, 1979 en Muñoz y Niemeyer, 1984), con la serie de Pino-Hachado (López y otros, 1976 & Vergara y Munizaga, 1974 en Muñoz y Niemeyer, 1984), y con los estratos de Cayulafquén (Sandoval, 1977 en Muñoz y Niemeyer, 1984).

Las rocas de la Formación Cola de Zorro tuvieron su origen en grandes y actualmente erodados estratovolcanes, y fueron depositadas en un ambiente continental, a lo largo de un relieve relativamente accidentado donde las potentes acumulaciones de rocas, de manto general sub-horizontal, nivelaron el relieve, dando origen a extensas mesetas disecadas por la erosión glacial (Muñoz y Niemeyer, 1984).

2.2. El Complejo Volcánico Nevados de Chillán ancestral.

El volcán Nevados de Chillán es un estratovolcán del tipo compuesto. Este tipo de volcán se forma como resultado de múltiples erupciones que abarcan de decenas a miles de años y, como consecuencia, son diversos y de gran tamaño. Así, un volcán compuesto, o complejo volcánico, se define como edificios volcánicos relativamente grandes y longevos que comprenden tanto lava como productos volcanoclásticos. La morfología diversa ocurre por el solapamiento de muchos otros tipos de edificios y por la incorporación de varios volcanes más pequeños, como conos de ceniza y domos de lava, en su arquitectura. En cuanto a los procesos evolutivos, el término “compuesto” se aplica en sistemas marcados por uno o más episodios de colapso, en sistemas con múltiples conos debido a una migración de los centros de emisión o cámara magmática dentro de un área restringida, o una combinación de ambos (Davidson y de Silva, 2000)

El CVNCh posee una forma elíptica, con 17 km de largo máximo en dirección N30°W y aproximadamente 11 km de ancho. Abarca un área de 150 km² aproximadamente, y alcanza un volumen aproximado de 65 km³. Su base se encuentra a una altura variable, con 2.200 m s.n.m. en el norte, 2.100 m en el este y en el sur y 1.500 m en el oeste. En su estado actual, está formado por dos estructuras pseudocónicas que se han definido como el Subcomplejo Cerro Blanco, al norte, y el Subcomplejo Las Termas, al sur. Ambos están constituidos por varios volcanes y diversos centros

de emisión. Fuera de estas estructuras, se reconocen dos conos adventicios, llamados volcanes Las Lagunillas y Parador.

2.2.1. Lava Los Pincheira (Pleistoceno medio)

Son coladas de lava, de superficie plana, extensas y relativamente gruesas, que forman típicamente bancos laterales, limitados por escarpes abruptos, en los diversos valles glaciales que nacen del complejo. Se distribuyen a lo largo de los valles del estero San José, del río Chillán y del estero Renegado, hacia el oeste, y alcanzan distancias de hasta 40 km desde las cimas del actual CVNCh. Al este, se distribuyen a lo largo del estero Las Cabras, de los ríos Gato y Las Minas (Naranjo y otros, 2008).

En cuanto a su litología, corresponden a lavas de composición andesítica, principalmente afaníticas de textura muy fina y a menudo de matriz vítrea. Esta unidad posee espesores entre los 100 a 200 m (Naranjo y otros, 2008).

Se le asignan edades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de 630 ± 50 , 641 ± 40 , 660 ± 40 y 690 ± 40 ka (Naranjo y otros, 2008). En afloramientos en el río Chillán se obtuvieron edades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de baja precisión 490 ± 260 y 883 ± 566 ka (Gajardo, 1981).

2.2.2. Lavas Diguillín (Pleistoceno medio)

Corresponden a lavas y brechas que, en las zonas más distales, cubren de forma lateral a la unidad lavas Los Pincheira, y subyacen a lavas e ignimbritas de las unidades lavas Atacalco y lavas El Castillo, respectivamente. En sectores proximales, subyace a la unidad lavas Lanalhue. Se distribuyen en las nacientes del estero Renegado (Naranjo y otros, 2008).

Son lavas andesíticas, de texturas porfirica y afanítica. Los niveles de lavas clásticas corresponden a autobrechas de las mismas lavas e incluyen bloques vesiculares angulosos y subredondeados. Estas brechas están “cementadas” por un material intersticial arcilloso, de color gris-pardo claro, finamente laminado. Poseen espesores de 100 a 150 m (Naranjo y otros, 2008).

Se le asignan edades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de 390 ± 60 , 270 ± 80 y 240 ± 140 ka (Naranjo y otros, 2008).

2.2.3. Lavas Atacalco (Pleistoceno medio-Superior)

Constituida por varios flujos de lava del tipo bloque y aa, aflora a lo largo del valle del estero Renegado, cubriendo lateralmente a las unidades lavas Los Pincheira y lavas Diguillín, y están cubiertas por las lavas del volcán Democrático y depósitos laháricos (Naranjo y otros, 2008).

Son lavas andesíticas gruesas de textura porfírica, de plagioclasa, piroxeno y olivino. Alcanzan espesores entre los 30 a 50 m en los afloramientos del sector de Atacalco (Naranjo y otros, 2008).

Se le atribuyen edades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de 157 ± 90 , 120 ± 60 y 110 ± 60 ka (Naranjo y otros, 2008).

2.2.4. Lavas Lanalhue (Pleistoceno Superior)

Es una sucesión alternante de lavas, caracterizada por una superficie plana que exhibe diversidad de diaclasamiento fragmentario e incluye hialoclastitas, así como niveles de escorias. Sobreyace a lavas de la Formación Cola de Zorro y de la unidad lavas Los Pincheira. En las nacientes del estero Renegado sobreyace a las lavas Diguillín. En el sector norte del complejo, están lateralmente cortadas o cubiertas por lavas de las unidades más antiguas del Subcomplejo Cerro Blanco (lavas Orientales y del volcán Colcura). Al sur, los afloramientos, está rodeada por lavas del volcán Democrático (Naranjo y otros, 2008).

Esta unidad es constituida por varias litologías, como coladas de lavas andesíticas de plagioclasa, olivino y escaso piroxeno, hialoclastitas, brechas soldadas, bombas escoriáceas, andesítico-basálticas de plagioclasa y olivino, así como cuerpos intrusivos del tipo filón y manto interpretados como centros de emisión (Naranjo y otros, 2008).

Se le asignan varias edades, según 14 análisis radiométricos $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, 97 ± 15 , 96 ± 15 , $92,4\pm 7$, $90\pm 1,2$; $88,9\pm 2$, $85,3\pm 11,6$; 82 ± 4 , $81,5\pm 8$, 81 ± 8 , $79,9\pm 1,2$; $68,1\pm 2$, 60 ± 30 , 60 ± 10 y $51,5\pm 3,4$ ka (Dixon y otros, 1999 y Mee, 2004 en Naranjo y otros, 2008).

2.2.5. Ignimbrita El Castillo (Pleistoceno Superior)

Son depósitos de flujos piroclásticos no soldados. Sobreyace a las lavas Los Pincheira y Diguillín. Se han identificado buenos afloramientos en los alrededores de Recinto y en el sector El Castillo, en los valles del estero Renegado y río Diguillín. También se observan depósitos en San Fabián (Naranjo y otros, 2008).

La unidad está compuesta depósitos de ceniza, pómez y escorias, en algunos casos con carbón ligeramente antracítico. Los afloramientos observados en Recinto tienen espesores entre 1,5 a 2 m (Naranjo y otros, 2008).

Una edad radiocarbono AMS arrojó un valor de $37,5 \pm 0,5$ ka, aproximadamente, y otra edad AMS de una muestra del sector norte (San Fabián), dio un valor de $38,7 \pm 0,5$ ka (Naranjo y otros, 2008).

2.2.6. Conos piroclásticos satélites: volcanes Las Lagunillas y Parador (Holoceno)

Los volcanes Las Lagunillas y Parador corresponden a conos piroclásticos satélites del CVNCh, ubicados en los flancos oriental y occidental, respectivamente. El volcán Las Lagunillas posee un cráter circular, cubierto por depósitos de tefra holocena. El volcán Parador posee una altura menor y un cráter de mayor diámetro que el volcán Las Lagunillas, y está rodeado por lavas del volcán Shangri-La y sus bombas escoriáceas presentan una oxidación distintiva (Naranjo y otros, 2008).

2.3. Subcomplejo Cerro Blanco

2.3.1. Lavas Orientales (Pleistoceno Superior alto)

Son depósitos de lavas, que constituyen el volumen principal del edificio del Subcomplejo Cerro Blanco y se distribuyen sobre el flanco este. Se sobreponen a las lavas Lanalhue y están cubiertas en discordancia por depósitos piroclásticos del volcán Gato y lavas del volcán Democrático (Naranjo y otros, 2008).

La unidad está constituida por andesitas porfíricas y dacitas de bloques (Naranjo y otros, 2008). Se obtuvieron edades de $23,9 \pm 5,4$ ka para una lava de esta unidad (Dixon y otros, 1999 en Naranjo y otros, 2008)

2.3.2. Volcán Colcura (Pleistoceno Superior alto-Holoceno)

Está constituido por los restos de un cono de lavas y escorias oxidadas. Lo conforman lavas de tipo bloques y aa, y brechas y depósitos de avalancha de detritos, que cubren en discordancia a la unidad lavas Lanalhue y subyacen a depósitos piroclásticos del volcán Gato y a lavas de los volcanes Calfú, Pichicalfú y Blanco, así como a depósitos morrénicos y piroclásticos de caída. Los depósitos se distribuyen sobre el flanco norte, este y, principalmente, al suroeste del Subcomplejo Cerro Blanco (Naranjo y otros, 2008).

Los depósitos son de composición andesítica y dacítica, de plagioclasa, piroxenos, con trazas de olivino e ilmenita (Naranjo y otros, 2008).

Posee una edad pleistocena superior-holocena, en base a edades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de $14,2\pm 2,2$ y $8,2\pm 7,2$ ka (Naranjo y otros, 2008).

2.3.3. Volcanes Gato y Blanco (Holoceno)

Consisten en dos estratoconos, sobrepuestos y formados por intercalaciones de lavas y abundante material piroclástico eyectado. El volcán Gato cubre las lavas Orientales y las del volcán Colcura, y está cubierto por el cono del volcán Blanco y un centro de emisión sin cráter. El volcán Blanco posee lavas que fueron parcialmente cubiertas por el volcán Santa Gertrudis. Los volcanes Gato y Blanco tienen una composición dacítica, que los distingue del resto de los volcanes del Subcomplejo Cerro Blanco (Naranjo y otros, 2008).

2.3.4. Volcanes Calfú, Pichucalfú y Los Baños (Holoceno)

Dispuestos sobre el flanco sur del Subcomplejo Cerro Blanco. El volcán Calfú corresponde a un cono piroclástico y un cráter de explosión, el cual contiene un depósito considerable de material piroclástico rico en líticos, gruesas acumulaciones de escorias andesíticas y brechas hidrotermales. Los volcanes Pichucalfú y Los Baños son estratoconos piroclásticos, que junto al volcán Calfú forman el grupo geoquímico “tipo Calfú” (Dixon y otros, 1999 en Naranjo y otros, 2008) caracterizado por andesitas porfíricas con una mineralogía similar a las lavas del volcán Colcura, pero de composiciones más máficas. No es posible definir las edades relativas entre estos volcanes debido a que se encuentran parcialmente cubiertos por nieve (Naranjo y otros, 2008).

2.3.5. Volcán Santa Gertrudis (Reciente)

Dispuesto sobre el flanco noroeste del Subcomplejo Cerro Blanco. Esta unidad consiste en un cono de escorias y un campo de lava en bloques. Cubre lavas emitidas por el volcán Blanco y corresponde a la actividad más reciente del Subcomplejo Cerro Blanco. La composición geoquímica de las lavas de esta unidad cae en el grupo de las del “tipo Calfú”. La erupción que dio origen al volcán Santa Gertrudis inicio en 1861, terminando en 1865 con la formación del cono de escoria (Naranjo y otros, 2008).

2.4. Subcomplejo Las Termas

2.4.1. Lavas del Sur (Pleistoceno Superior alto)

Corresponde a una sucesión bien estratificada de lavas, que sobreyacen a lavas de la Formación Cola de Zorro y subyacen a las lavas Aguas Calientes. Afloran en la parte sur del CVNCh, en un escarpe arqueado de cara a los volcanes activos del Subcomplejo Las Termas (Naranjo y otros, 2008).

Están conformadas por andesitas basálticas y andesitas de textura porfirica de plagioclasa, piroxenos y titano-magnetita, con abundante olivino en lavas más máficas. Poseen un espesor visible de 200 m. Se le asigna una edad $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de $40,9 \pm 13,4$ ka (Naranjo y otros, 2008).

2.4.2. Lavas Larqui (Pleistoceno Superior Alto)

Están constituidas por una secuencia de lavas con algún grado débil de arcillización, niveles soldados y tefras, depositadas sobre diferentes unidades del basamento del CVNCh, y lateralmente son cortadas por lavas de los volcanes Viejo y Democrático. Afloran al este del Subcomplejo Las Termas y poseen un espesor entre los 150 a 200 m. Las relaciones estratigráficas permiten inferir que esta unidad es más antigua que el volcán Viejo, pero se desconoce su relación con las lavas Aguas Calientes. Posiblemente la secuencia es equivalente a las lavas del Sur y forman parte de una misma estructura mayor de las etapas iniciales del Subcomplejo Las Termas (Naranjo y otros, 2008).

2.4.3. Lavas Aguas Calientes (Pleistoceno Superior alto)

Unidad conformada por lavas con diaclasamiento columnar radial y brechas. Aflora de cara al sur del valle de Aguas Calientes, sobre el flanco sur del volcán Chillán y consiste en cuerpos irregulares de dacitas vítreas negruzcas rodeados de brecha hialoclástica y gruesas tobas de lapilli. La composición de esta unidad corresponde a dacitas silíceas de plagioclasa, piroxenos, titano-magnetita e ilmenita (Naranjo y otros, 2008).

Se le asignan edades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de $30,2 \pm 2,2$; $26,2 \pm 6$ y $25,1 \pm 1,4$ ka (Naranjo y otros, 2008).

2.4.4. Volcán Viejo (Holoceno)

Corresponde a una de las estructuras fundamentales del Subcomplejo Las Termas. Es un estratovolcán constituido por la interestratificación de lavas y unidades piroclásticas que incluye

prominentes niveles andesíticos, dacíticos, y de tobas de lapilli grises. Según dataciones radiométricas ^{14}C , este volcán tendría una edad holocena, y se habría mantenido activo hasta poco antes de los 2 ka (Naranjo y otros, 2008).

2.4.5. Volcán Democrático (Holoceno)

Constituida por una estructura volcánica fundamentalmente efusiva, de lavas de bloques, andesíticas a dacíticas silíceas, cuyo edificio ha sido finalmente cubierto por la estructura del volcán Arrau. Hacia el oeste, sus lavas sobreyacen a las unidades Diguillín, Atacalco y Lanalhue, mientras que al este se adosan a escarpes labrados en las lavas Larqui. Infrayacen a lavas de los volcanes Chillán y Shangri-La. La parte sur del volcán Democrático está cubierta completamente por el volcán Arrau. La parte norte, en cambio, se encuentra cubierta por el volcán Nuevo (Naranjo y otros, 2008).

2.4.6. Volcanes Chillán y Shangri-La (Holoceno)

El volcán Chillán corresponde a un estratovolcán menor adosado al oeste del volcán Viejo, al cual cubre parcialmente. Está constituido principalmente por lavas de composición dacítica, con intercalaciones de piroclastos. A partir de correlaciones realizadas por Dixon y otros (1999 en Naranjo y otros, 2008), es posible que sean más jóvenes que 2,27 Ka. El volcán Shangri-La corresponde a un domo cuyas lavas fluyeron al oeste-suroeste por el valle homónimo. Estas lavas corresponden a dacitas de bloques muy semejantes a las lavas del volcán Chillán, con las mismas características químicas (Dixon y otros, 1999 en Naranjo y otros, 2008). Según dataciones radiométricas $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ se ha obtenido una edad de $7,7 \pm 1,4$ ka (Mee, 2004 en Naranjo y otros, 2008).

2.4.7. Volcán Pata de Perro (Holoceno)

Formado por un cono piroclástico de pómez soldadas y una colada de lava dacítica de bloques. Sobreyace a las lavas Aguas Calientes y a la unidad de Depósitos Piroclásticos de Caída Indiferenciados. Tiene una composición dacítica rica en sílice. El aspecto juvenil de su lava y sus relaciones estratigráficas respecto de los niveles piroclásticos de caída indican una actividad prehistórica reciente (Naranjo y otros, 2008).

2.4.8. Volcán Nuevo (Reciente)

Consiste en una estructura cónica, construida sobre el flanco norte del volcán Democrático. En sus laderas se reconocen diversas “coulée” lavas, y depósitos de bloques y cenizas. Las lavas son de composición dacítica, de textura porfírica, con notoria cantidad de plagioclasa y piroxenos (Naranjo y otros, 2008). El volcán Nuevo se formó a partir de una erupción iniciada en el año 1906, que continuo con explosiones esporádicas hasta 1946 (Brüggen, 1948 en Naranjo y otros, 2008).

2.4.9. Volcán Arrau (Reciente)

Corresponde a un domo cónico que se edificó sobre la mitad sur del volcán Democrático, entre los volcanes Nuevo y Chillán (Naranjo y otros, 1994 en Naranjo y otros, 2008). Al igual que el volcán Nuevo, su desarrollo se produjo por pulsos de lava alternados con explosiones menores, flujos de bloque y de ceniza. Las lavas de esta unidad son más ricas en cristales que las dacitas del resto del Subcomplejo Las Termas. Está conformado por flujos de dacitas vítreas, de textura porfírica, de plagioclasa, piroxenos, titano-magnetita e ilmenita. La formación de este volcán inicio en el año 1973 (Déruelle, 1977 en Naranjo y otros, 2008), culminando su actividad en el año 1986 (Naranjo y otros, 2008).

2.4.10. Cráter Chudcún (Reciente)

Esta unidad se formó por una erupción fisural entre los volcanes Nuevo y Arrau, entre agosto y septiembre de 2003 (Naranjo y otros, 2008).

2.4.11. Cráter Nicanor (Reciente)

Ubicado en el flanco norte de los volcanes Arrau y Nuevo, del cráter Chudcún. El cráter Nicanor se formó durante el último ciclo eruptivo, concentrando la actividad efusiva desde el año 2016 hasta el 2022.

2.5. Depósitos sedimentarios y volcanoclásticos

2.5.1. Depósitos morrénicos indiferenciados (Pleistoceno medio-Holoceno)

Son acumulaciones de detritos matriz soportados, de mala selección, principalmente constituidos por limos, arenas, bloques y bolones de materiales volcánicos. Depósitos de este tipo se distinguen al oeste del Subcomplejo Cerro Blanco. De acuerdo con la morfología presente en ese sector, es posible suponer que su acumulación precedió, a lo menos, la formación del volcán Blanco. Las

morrenas depositadas al suroeste del Subcomplejo Cerro Blanco, en cambio, parecen ser muy recientes y representan cordones frontales del actual retroceso glacial. Otros depósitos morrénicos se identifican al sur del volcán Chillán y también aparecen como formas muy recientes, cubiertas solo por depósitos de deslizamientos que han afectado el sector (Naranjo y otros, 2008).

2.5.2. Depósitos de deslizamiento indiferenciados (Pleistoceno medio-Holoceno)

Reconocidos en las partes altas de los filos, entre los valles del río Diguillín y estero Renegado. Forman taludes de menor pendiente que aquellos de los sectores colindantes y exhiben superficies irregulares que indican la presencia de bloques métricos y decamétricos en el subsuelo. Deslizamientos más recientes afectaron los flancos sur de los volcanes Viejo y Chillán. Sismos volcánicos ligados a eventos eruptivos pudieron desencadenar los procesos de deslizamiento (Naranjo y otros, 2008).

2.5.3. Depósitos piroclásticos indiferenciados (Holoceno)

La ubicación de estos depósitos piroclásticos, principalmente de caída, ha estado controlada por los vientos predominantes de la zona. En consecuencia, la mayor parte de estos depósitos se encuentra al este y sureste del complejo. La secuencia piroclástica está constituida por niveles de pómez y de ceniza. Se reconocen al oeste del complejo, en los valles, afloramientos aislados de flujos piroclásticos con fragmentos de lapilli de escoria o pómez, escasos líticos y carbón. Presentan edades de 9 y 5,5 ka en las secuencias de pómez, y de 2220 ± 70 y 3460 ± 60 aproximadamente, en los depósitos de ceniza (Naranjo y otros, 2008).

2.5.4. Depósitos aluviales-laháricos, coluviales y abánicos aluviales (Holoceno)

En la mayoría de los valles que drenan el CVNCh, se reconocen remanentes de depósitos de flujos de detritos de origen lahárico. Estas secuencias muestran diversas facies que cubren y allanan la superficie de lavas más antiguas y su depositación antecede al emplazamiento de coladas de lava de la misma erupción. Los depósitos coluviales corresponden a acumulaciones clasto soportadas, mal seleccionadas, de gravas y bloques, formados por el colapso gravitacional de taludes en condiciones inestables. En presencia de lluvias torrenciales, se acumulan como depósitos aluviales que incluyen gravas, arenas y barro. Sobre los flancos del CVNCh, tienen una expresión areal reducida como pequeños abánicos aluviales, formados principalmente a partir de la remoción de depósitos piroclásticos, ocasionalmente mezclados con depósitos de taludes de rocas del basamento del CVNCh (Naranjo y otros, 2008).

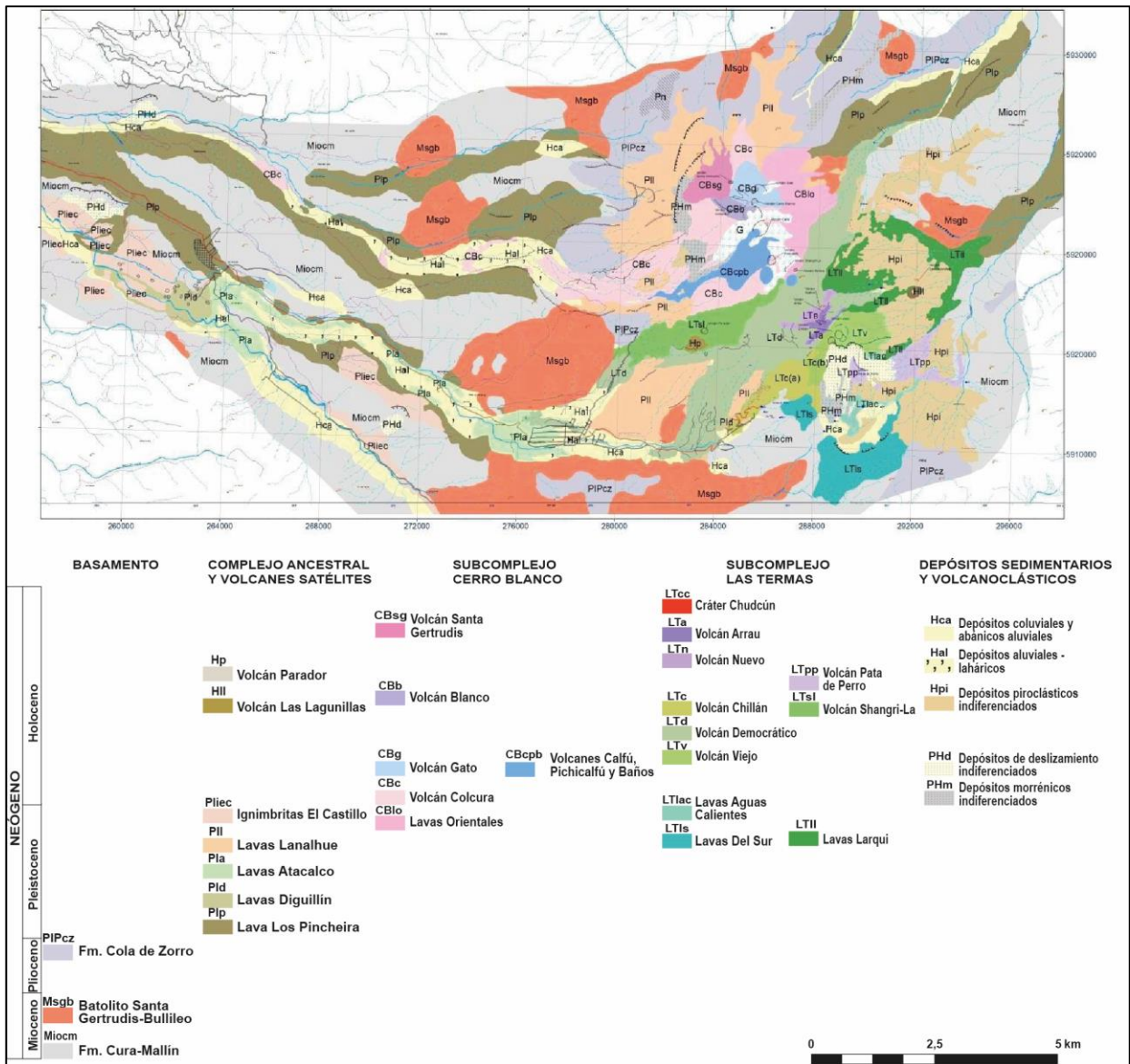


Figura 2.1: Mapa geológico del complejo volcánico Nevados de Chillán. Modificado de Ulloa (2022).

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Elementos traza y geoindicadores

Giggenbach (1991) propuso dividir los constituyentes químicos de los fluidos hidrotermales en dos grupos:

1) Elementos conservadores o trazadores: son aquellos constituyentes no reactivos y químicamente inertes. Al entrar en contacto con la fase fluida, las razones originales de estos componentes se mantienen constantes al ocurrir la dilución, lo que permitiría la obtener información de la señal química original de las aguas. Pertenecen a este grupo los gases nobles y elementos medianamente conservativos, como N₂, Cl, B, Li, Rb y Cs.

2) Elementos geoindicadores: agrupan a aquellas especies reactivas químicamente, es decir, responden a los cambios en los parámetros fisicoquímicos en el ambiente, lo que permite adquirir información acerca de las condiciones de equilibrio agua-roca en el reservorio hidrotermal. Este grupo es conformado por elementos y compuestos tales como Na, K, Mg, Ca, SiO₂, H₂, H₂S, CH₄ y CO₂.

El límite entre los grupos no está exactamente definido, debido a que algunos componentes pueden cambiar su comportamiento químico según las condiciones de temperatura y presión del sistema. Por ejemplo, a temperaturas superiores a los 250°C el Cs tiene un comportamiento conservador, en cambio, a temperaturas inferiores a los 250°C este elemento se vuelve reactivo, siendo incorporado en zeolitas (Giggenbach, 1991).

Las concentraciones de estos constituyentes químicos dependen de la compleja interacción agua-roca que se desarrolla en los sistemas geotermales. Giggenbach (1988) describe dos procesos extremos del sistema que permitirían entender la variabilidad en las composiciones de los fluidos hidrotermales:

- Dilución inicial del material rocoso en por el fluido ascendente ácido e intensamente agresivo, iniciándose, por ejemplo, por la absorción de vapores magmáticos en aguas de circulación profunda. Las concentraciones de los constituyentes en el fluido en esta primera etapa pueden ser proporcionales a las concentraciones de la roca original. El fluido pasa a estar enriquecido en los constituyentes más solubles lixiviados desde la roca, dando lugar a un residuo rocoso enriquecido en constituyentes menos solubles.

- Equilibrio completo del fluido con las rocas del conjunto de alteraciones termodinámicamente estables que resulta de la recristalización isoquímica de la roca original a una presión y temperatura dadas, dando lugar a un fluido que tiene una composición similar o igual a la de la roca. Este proceso, en teoría, solo se completa en sistemas estacionarios de edad infinita. La composición de los fluidos en equilibrio completo solo sería determinada por la temperatura y salinidad.

Las composiciones de las aguas, gases y rocas dentro de un sistema hidrotermal dinámico corresponderían a un estado intermedio entre estos dos procesos extremos (Giggenbach, 1988).

3.2. Aguas

3.2.1. Origen

Craig (1963), en base al estudio de isótopos de hidrogeno y oxígeno, concluye que las aguas geotermales poseen un marcado componente meteórico, con una menor participación de fluidos más profundos. Con esto, se estableció que el origen de los sistemas geotérmicos se produce cuando la entrada de calor y algo de agua, normalmente de origen magmático, a profundidades de unos pocos kilómetros ponen en movimiento aguas subterráneas profundas, que suelen ser de origen meteórico, aunque en algunos sistemas puede haber aguas connatas, salinas y marinas, estas últimas en el caso de que el sistema geotermal este cercano a la costa (D'Amore & Panichi, 1985).

Así mismo, mediante el estudio de los constituyentes químico, es posible establecer el origen y la evolución de las aguas dentro de un sistema geotermal.

3.2.2. Constituyentes químicos

A pesar de la gran variabilidad de los elementos y sus respectivas concentraciones en las aguas termales, los constituyentes químicos recurrentes en la mayoría de estas aguas se pueden agrupar en aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , F^- , Br^-), cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mn^{+2} , Fe^{+3}) y neutros (SiO_2).

- Aniones: El Cl^- , elemento mayoritario y medianamente conservativo, es uno de los componentes más recurrentes en la composición de las aguas naturales, y se considera como uno de los trazadores importantes para la determinación del origen de los fluidos hidrotermales (Giggenbach, 1991). Altas concentraciones de cloruro en aguas termales indican una alimentación directa desde un reservorio profundo, con *mixing* y enfriamiento conductivo al mínimo, en cambio, bajas concentraciones son asociadas a procesos de dilución de aguas subterráneas (Nicholson, 1993).

El SO_4^{-2} , anión mayoritario, comúnmente posee bajas concentraciones en fluidos termales profundos, pero su concentración crece a medida que aumenta la oxidación del H_2S (Nicholson, 1993) debido a procesos de migración lateral y reacción con las rocas circundantes (Hauser, 1997). En aguas superficiales, en cambio, altas concentraciones de sulfato (mayores o iguales que las del cloruro) son, usualmente, resultado de la condensación de vapor en aguas cercanas a la superficie (Nicholson, 1993).

Los carbonatos disueltos que se pueden encontrar en las aguas termales corresponden a las especies individuales de HCO_3^- , CO_3^{-2} , H_2CO_3 o CO_2 (aq). En un rango de pH 6-10, el HCO_3^- es la especie dominante. A menores valores de pH domina el H_2CO_3 y en valores más alcalinos domina el CO_3^{-2} . El CO_2 disuelto reacciona con las rocas hospedantes para formar HCO_3^- , cuya concentración es influenciada por la permeabilidad y movimientos laterales. Así, aguas termales alimentadas directamente desde un reservorio profundo tienden a poseer bajas concentraciones de HCO_3^- , en cambio, altas concentraciones indicarían aguas que han sido sometidas a largos procesos de movimiento lateral y reacciones con rocas circundantes (Nicholson, 1993).

El F^- en las aguas termales está limitado por la solubilidad retrograda de la fluorita (CaF_2), y es influenciado por las reacciones agua-roca en las que puede aparecer como ion traza en las micas. Usualmente, las aguas a altas temperaturas poseen concentraciones bajas del anión, a menos que exista una alta fugacidad de CO_2 en el fluido profundo, que remueva el Ca^{+2} disponible en los depósitos de caliza, dejando un residuo rico en flúor. Así, altas concentración de F^- están comúnmente asociadas a bajas concentraciones de Ca^{+2} . Contenidos inusualmente altos de F^- pueden ser producidos por la condensación de gases volcánicos (HF) en aguas meteóricas, asimismo, estas altas concentraciones de fluoruro van invariablemente acompañadas de altas cantidades de Cl^- y SO_4^{-2} (Nicholson, 1993).

- Cationes: El Na^+ y K^+ disueltos en las aguas termales, corresponden a cationes mayoritarios, que están controlados por el equilibrio fluido-mineral, el cual depende de la temperatura. En las aguas naturales, el Na^+ predomina con respecto al K^+ (Hauser, 1997), con concentraciones que usualmente son 10 veces mayores (Nicholson, 1993). Estos cationes son estudiados en la razón Na/K , que sirve como una guía útil para zonas de alta temperatura (donde bajos valores representan altas temperaturas). Por un lado, bajas razones Na/K ($\sim <15$) tienden a darse en aguas que han

alcanzado rápidamente la superficie, y están asociadas a estructuras de ascenso o zonas más permeables. Por el otro, altas razones Na/K son indicativas de movimiento lateral, reacciones y enfriamientos conductivos cercanos a la superficie (Nicholson, 1993).

El Ca^{+2} corresponde a uno de los cationes mayoritarios, y en el agua termal está controlado por minerales de solubilidad retrógrada (CaCO_3 , CaSO_4 , CaF_2) y en menor medida por aluminosilicatos ricos en Ca^+ . Los factores que afectan la solubilidad de estos minerales también afectan la concentración del calcio en las aguas termales. Así, las concentraciones de este catión son usualmente bajas en aguas a altas temperaturas, pero aumentan con el incremento en la acidez y/o salinidad (Nicholson, 1993).

El Mg^{+2} , un catión mayoritario, posee una gran solubilidad al igual que la mayoría de sus compuestos. Junto con el Ca^{+2} , son los cationes responsables de la dureza de las aguas. El Mg^+ es liberado a las aguas naturales a partir de rocas dolomíticas, o bien desde minerales que estén compuestos por este elemento (ej. Olivino, biotita, talco, serpentina) (Hauser, 1997). En aguas termales a altas temperaturas, las concentraciones de este catión son usualmente bajas, debido a que es rápidamente incorporado a minerales de alteración, como illita, montmorillonita, y especialmente en la clorita. Altas concentraciones pueden indicar reacciones de lixiviación cercanas a la superficie, que liberan magnesio desde la roca local, o por dilución de aguas subterráneas que pueden ser relativamente ricas en Mg^+ (Nicholson, 1993).

El Mn^{+2} es un constituyente conservativo (Nicholson, 1993), poco común en las aguas naturales, y cuando está presente, suele estar asociado al Fe^{+3} (Hauser, 1997). Las aguas termales depositan este elemento en compuestos oxidados (Nicholson, 1993).

En fluidos clorurados, la concentración del Fe^{3+} es muy baja, aunque puede aumentar si hay un incremento en la acidez y salinidad del sistema. Así, altas concentraciones de este catión en descargas superficiales de fluidos clorurados son indicativas de lixiviación de hierro desde minerales por aguas ácidas que han sido mezcladas con fluidos clorados (Nicholson, 1993).

- Neutros: El SiO_2 en los fluidos geotermales está controlado por la solubilidad de los distintos minerales silíceos (cuarzo, calcedonia, cristobalita, ópalo, sílice amorfa). Esta solubilidad depende de la temperatura, principalmente, de la presión, salinidad y volumen específico del solvente. La disolución y la precipitación de la sílice son procesos cinemáticamente rápidos, por lo que afectan notoriamente a la solubilidad. Este se deposita mediante varios mecanismos, como por

enfriamiento de los fluidos ascendentes por conducción y ebullición, o por enfriamiento derivado de la mezcla de fluidos geotermales con aguas subterráneas de menor temperatura (Nicholson, 1993).

3.2.3. Clasificación geoquímica de los fluidos geotermales

Según su composición, asociado principalmente a los aniones predominantes (Henley y otros, 1984), los fluidos geotermales pueden ser clasificados en primarios y secundarios (Arnórsson y otros, 2007).

3.2.3.1. Fluidos primarios

La composición química de los fluidos primarios está determinada por la composición de los fluidos originales, que suelen ser de origen meteórico o de mar, o una mezcla de ambos (también puede haber componentes connatos, magmáticos y metamórficos), y las reacciones que involucran tanto la disolución de minerales formadores de roca como la precipitación de minerales secundarios, así como procesos de adsorción y desorción (Arnórsson y otros, 2007).

- Aguas cloruradas (Na-Cl): Este tipo de aguas es la más común en los sistemas geotermales. El ion Cl^- es el constituyente principal de estas aguas, con concentraciones que usualmente varían entre los cientos a miles de ppm. Bajas cantidades ocurren en aguas hospedadas en rocas basálticas, en cambio, las mayores concentraciones ocurren en zonas donde los fluidos interactúan con evaporitas (Helgeson, 1968; White; 1968 en Arnórsson y otros, 2007). Otros constituyentes abundantes en este tipo de aguas son los cationes Na^+ y K^+ , y cantidades significativas de SiO_2 y B. Los aniones SO_4^{2-} y HCO_3^- poseen cantidades variables, pero siempre menores que las del Cl^- . Poseen un pH ligeramente ácido o alcalino. Este tipo de aguas se manifiesta, generalmente, como emisiones calientes de gran flujo (como manantiales y géiseres) alimentadas desde un reservorio profundo (Nicholson, 1993).

- Aguas ácido-sulfatadas: Asociadas, generalmente, a sistemas geotermales hospedados en rocas andesíticas. La acidez en estas aguas es causada por HCl , HSO_4^- o ambos, y su origen proviene principalmente de la transferencia de HCl y SO_2 desde la fuente de calor magmático al fluido circulante (Arnórsson y otros, 2007) por procesos de condensación cercanos a la superficie (Nicholson, 1993). La principal diferencia con las aguas cloruradas es el *buffer* de pH, que consiste en $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$, en cambio, en las sulfatadas corresponde a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$. En estas últimas, el ion más abundante corresponde a SO_4^{2-} (Arnórsson y otros, 2007). El Cl^- ocurre en cantidades bajas, y

el HCO_3^- está ausente o en muy bajas cantidades debido a que el carbonato disuelto en estas aguas ácidas usualmente se escapa del fluido como CO_2 gaseoso. Otros constituyentes volátiles que fueron separados desde el fluido profundo en la ebullición pueden ser condensados en estas aguas (ej. NH_3 , As, B) y tener concentraciones significativas. Las reacciones cercanas en la superficie entre este tipo de aguas y las rocas locales circundantes pueden lixiviar sílice y cationes metálicos (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+2} , etc.), que pueden así alcanzar altas concentraciones en las aguas.

- Salmueras: Las salmueras geotermales pueden formarse de distintas maneras. Estos procesos formadores incluyen la disolución de evaporitas por aguas meteóricas y reacciones entre algunos minerales primarios de rocas volcánicas y HCl magmático. También pueden ocurrir por la separación de una fase fluida por medio del enfriamiento y despresurización de un fluido moderadamente salino, pero en este caso pasan a ser salmueras secundarias. La mezcla de fluidos magmáticos y geotermales, y la subsecuente interacción con minerales formadores de roca pueden dar origen a salmueras si es que el componente magmático está enriquecido en HCl (Arnórsson y otros, 2007).

3.2.3.2. Fluidos secundarios

Se originan debido a la separación de fases y mezcla de fluidos que afectan a los fluidos primarios durante su ascenso hacia la superficie.

- Aguas ácido-sulfatadas vapor calentadas: La ebullición de las aguas primarias ácido-sulfatadas provoca la liberación de especies gaseosas, principalmente de CO_2 y H_2S , a la fase vapor. Esta fase vapor al ascender puede condensar, al menos parcialmente, en aguas subterráneas poco profundas o superficiales, para así formar aguas vapor calentadas. Aquí, el oxígeno atmosférico oxida el H_2S a H_2SO_4 (ácido sulfúrico) lo que da origen a estas aguas ácido-sulfatadas vapor calentadas (Marini, 2004). Azufre nativo, tiosulfato, varios polisulfuros y sulfatos son formados por estos procesos. Las aguas se caracterizan por tener concentraciones bajas de Cl^- y relativamente altas de SO_4^{-2} , y poseen un pH bastante ácido, en varios casos llegando a ser menor a 1. Debido a su acidez, estas aguas suelen contener altas concentraciones de especies metálicas (ej. Al, Fe, Mn, Cr) (Arnórsson y otros, 2007). Además, disuelven de manera efectiva los minerales primarios de las rocas volcánicas, dejando un residuo rico en sílice amorfa, anatasa, azufre nativo, sulfuros, aluminosulfatos y esmectica o caolinita (Sigvaldason, 1959; Rodgers y otros, 2002 en Arnórsson y otros, 2007).

- Aguas periféricas o carbonatadas: Este tipo de aguas son muy comunes a nivel global, y están asociadas a distintos orígenes. Son recurrentes en áreas donde existe actividad volcánica, aunque también ocurren en zonas activas sísmicamente donde no existe volcanismo. Pueden ser formadas por la mezcla de CO_2 mantélico, magmático o metamórfico con aguas subterráneas o superficiales (Arnórsson y otros, 2007). En sistemas geotermales volcánicos, este tipo de agua puede formarse por la condensación del CO_2 contenido en el vapor de acuíferos colgantes o por mezcla de condensado rico en CO_2 que percola hacia el fluido primario profundo (Hedenquist, 1990 en Arnórsson y otros, 2007). Las aguas carbonatadas suelen estar considerablemente mineralizadas, ya que el CO_2 hace que el agua sea bastante reactiva al mantener un pH relativamente bajo, diluyendo muchos minerales formadores de roca. El pH también aumenta la movilidad de los cationes al reducir la adsorción de estos por hidróxidos de hierro u otros minerales (Arnórsson y otros, 2007). Los principales constituyentes en estas aguas corresponden al HCO_3^- y Na^+ . El ion SO_4^{2-} puede estar presente en cantidades variables, con contenidos bajos o nulos de Cl^- (Nicholson, 1993).

- Aguas mezcladas: En sistemas geotermales, se asocia a las zonas de ascenso de fluidos, donde agua ebullida puede mezclarse con agua subterráneas poco profundas. El fluido termal que se mezcla con el agua subterránea fría puede estar separado en las fases líquido y vapor. Este proceso de mezcla o dilución puede ser identificada por una correlación negativa entre la temperatura y las tasas de flujo de los manantiales (Arnórsson y otros, 2007). La mezcla afecta el estado de equilibrio entre la fase fluida y los minerales primarios y de alteración, lo que provoca cambios en las concentraciones iniciales de componentes reactivos, lo que suele implicar un aumento en las concentraciones de Ca^{+2} y Mg^{+2} , y una disminución en la razón Na/K (Arnórsson, 1985).

3.3. Gases

3.3.1. Origen

Los gases emitidos en los distintos sistemas son el resultado directo de los procesos que operan en el manto, en la corteza y en la hidrosfera. Estos gases pueden ser de origen magmático, mediante la desgasificación directa desde el magma, o hidrotermal, relacionados a sistemas hidrotermales hospedados en volcanes donde ocurre interacción entre los gases magmáticos y una fase líquida. Son principalmente emitidos desde fumarolas o respiraderos volcánicos y, en menor medida, desde fuentes burbujeantes, piscinas de barro y fallas (Fischer y Chiodini, 2015).

La composición química e isotópica de los gases depende de las fuentes de los volátiles y de los procesos que tienen lugar a medida que estos ascienden desde el magma hasta la superficie

3.3.2. Constituyentes químicos

El estudio geoquímico de este tipo de fluidos se centra en los componentes mayoritarios de las emisiones gaseosas, por lo tanto, es útil distinguir entre constituyentes magmáticos (ej. CO₂, SO₂, HCl, HF) e hidrotermales (ej. H₂O, CH₄, H₂S), sin embargo, algunos constituyentes pueden tener más de un origen (ej. CO₂) (Fischer y Chiodini, 2015).

- H₂O corresponde al constituyente mayoritario de las descargas de sistemas hidrotermales y volcánicos, pudiendo alcanzar más de un 90% del volumen del gas emitido (Giggenbach, 1987). Una emisión gaseosa enriquecida en H₂O y empobrecida en CO₂, N₂ y He indica una importante componente hidrotermal en el sistema, en cambio, una fase empobrecida en H₂O y enriquecida en el resto de los constituyentes químicos antes nombrados es representativa de una relevante componente magmática (Cioni y D'Amore, 1984 en Chiodini y otros, 1993).

- H₂ se forma principalmente por la disociación del agua. Este gas reacciona rápidamente a los cambios en la temperatura y en las condiciones redox del sistema (Vaselli y otros, 2019), siendo útil en el análisis de la evolución de un sistema al comparar su concentración con otros gases geotermales (ej. H₂/H₂O, H₂/Ar, etc.).

- El CO₂ es uno de los gases más abundantes en los sistemas geotermales. Este puede ser derivado de la alteración de rocas y minerales carbonatados; de la degradación de materia orgánica contenida en rocas sedimentarias; por solutos libres en aguas meteóricas; o directamente de la desgasificación del magma en profundidad (Nicholson, 1993). Debido a su muy baja solubilidad, puede ser

considerado como un constituyente conservativo proveniente de la fase magmática original, para así ser usado en el reconocimiento de los procesos potenciales que afectan a los otros componentes mayoritarios en las descargas de gases, como el vapor de agua (H_2O) y sulfuro (Giggenbach, 1987).

- El SO_2 es un gas característico en sistemas geotermales con una marcada componente magmática, estando casi ausente en sistemas hidrotermales. Su ocurrencia en fumarolas depende de la temperatura (Giggenbach, 1987), siendo abundante a temperaturas mayores a los 400°C en emisiones enriquecidas en gases ácidos. En emisiones de menor temperatura, en cambio, este gas está escaso y abundan gases reducidos asociados a una componente hidrotermal, como CH_4 , H_2S , entre otros (Fischer y Chiodini, 2015).

- H_2S es formado por la alteración de las rocas hospedantes o directamente de la desgasificación de la fuente magmática (Nicholson, 1993). Su comportamiento es inverso al del SO_2 , alcanzando altas concentraciones a bajas temperaturas debido, principalmente, al carácter reductor que poseen los sistemas hidrotermales, donde el SO_2 se transforma en H_2S (Giggenbach, 1996; Fischer y Chiodini, 2015). Así, un valor alto en la razón $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ indica, en la mayoría de los casos, una importante componente hidrotermal. En el caso contrario, una baja razón representa una mayor componente magmática.

- El metano, CH_4 , corresponde a una especie del carbono altamente reducida asociada a distintos orígenes. Puede formarse por procesos bacterianos en sedimentos recientes en las etapas tempranas de la diagénesis; por la conversión de la materia orgánica sometida a elevadas temperaturas en zonas profundas de la corteza; liberado de inclusiones fluidas de rocas metamórficas; y por emanación de fuentes termales. Por esta variabilidad en su origen, el metano es diferenciado como metano biogénico o abiogénico dependiendo si los procesos formadores se asocian a materia orgánica o no, respectivamente (Schoell, 1998). En un sistema hidrotermal, altas concentraciones de metano suelen producirse por la alteración de las rocas sedimentarias profundas ricas en materia orgánica (Nicholson, 1993), o por la reducción del CO_2 al entrar en contacto con agua en sistemas de baja temperatura (Chiodini y Marini, 1998).

- El CO en sistemas hidrotermales es formado en la mayoría de los casos por reacciones químicas entre los fluidos circulantes y las rocas hospedantes bajo condiciones reductoras (Tassi y otros, 2010). Al igual que el metano, representa una especie reducida del carbono, sin embargo, una diferencia importante radica en el comportamiento de su fugacidad respecto de la temperatura. La

fugacidad del CO aumenta directamente con el aumento en la temperatura, pudiendo encontrarse concentraciones relativamente elevadas en sistemas geotermales con temperaturas superiores a los 280°C (Giggenbach, 1991). El metano, por el contrario, se caracteriza por aumentar su fugacidad conforme disminuye la temperatura (Chiodini y Marini, 1998). Así, altas concentraciones relativas del CO pueden indicar sistemas geotermales a alta temperatura, probablemente debido a una fuente de calor cercana (Fischer y Chiodini, 2015).

- Los halógenos son especies reactivas y están ampliamente presentes en emisiones de baja presión en las formas de HCl y HF, principalmente (Giggenbach, 1996). En sistemas líquido-dominados con aguas cloruradas en profundidad generalmente no suelen encontrarse estas especies en la fase vapor, sin embargo, los vapores emitidos por la ebullición de aguas geotermales ácidas o derivadas de fuentes magmáticas pueden contener cantidades significativas de HCl y HF, los cuales son rápidamente disueltos por las aguas subterráneas someras y vapores condensados (Nicholson, 1993). Estos gases muy ácidos provienen de la desgasificación directa del cuerpo magmático (Marini, 2004), por lo que suelen estar ausentes en las emisiones gaseosas de sistemas hidrotermales (Giggenbach, 1980). Puede darse el caso de que estos gases sean originados por reacciones entre rocas calientes, vapores y sales que están presentes en las zonas secas que rodean a la columna central del gas magmático (Chiodini y otros, 1993).

- El nitrógeno molecular, N₂, es el principal gas de origen atmosférico presente en los sistemas hidrotermales (Nicholson, 1993). No obstante, también puede ser derivado de la mezcla con agua saturada en aire (*Air Saturated Water, ASW*); provenir directamente desde el manto; de la corteza; o de la subducción de sedimentos orgánicos (Fischer y Chiodini, 2015). Suele estudiarse su concentración relativa en conjunto con las del Ar y He (especialmente su isótopo radiogénico ⁴He), representando la componente magmática (Giggenbach, 1991).

- Los gases nobles, representados principalmente por Ar y He, y Ne en menor medida, corresponden a gases químicamente inertes (Giggenbach, 1991). Estos gases pueden surgir de tres posibles componentes (Ferrara y Magro, 1986): 1) una componente profunda o mantélica que proviene directamente desde una fuente magmática; 2) componente radiogénica o cortical, derivada de las rocas situadas entre la fuente magmática y la superficie; 3) una componente atmosférica que alimenta a las fumarolas por medio de la infiltración en acuíferos someros o directamente desde la atmósfera misma, la cual constituye un reservorio uniforme de gases.

El Ar y Ne representan un componente meteórico, indicando contaminación atmosférica o mezcla con aguas saturadas en aire. Por esta razón, los gases volcánicos usualmente poseen concentraciones relativamente bajas de estos gases (Giggenbach, 1996). En cuanto al He, es utilizado como un trazador importante del material primitivo residente en el manto terrestre, y posee dos isótopos estables, ^3He y ^4He , que sirven, respectivamente, para distinguir componentes corticales y mantélicas, pero se hablara de esto en la siguiente sección.

3.4. Isótopos estables

3.4.1. Isótopos de ^{18}O y D

El análisis de los isótopos oxígeno-18 (^{18}O), e hidrógeno-2 o deuterio (D) permite establecer el origen de los fluidos, reconocer procesos de mezcla en profundidad, interacción agua-roca y procesos de evaporación (Nutti, 1991). Los primeros análisis fueron realizados por Craig (1963) y determinó que las aguas termales son esencialmente de origen meteórico con alguna contribución de una componente profunda. La concentración de estos isótopos se consigue al comparar las razones isotópicas $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) y D/H (δD) con respecto al estándar V-SMOW (*Vienna-Standard Mean Oceanic Water*) (Nutti, 1991; Giggenbach, 1991). δ queda expresado como (Craig, 1961):

$$\delta(\text{‰}) = \left[\left(\frac{I}{I^S} \right) - 1 \right] * 1000 \quad (3.1)$$

Donde I representa la razón isotópica a estudiar e I^S representa la razón isotópica estándar. La línea de agua meteórica mundial (*Global Meteoric Water Line, GMWL*; Craig, 1961), entrega una composición aproximada de las aguas meteóricas que caen sobre la Tierra. Esta línea se representa como:

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

3.4.2. Isótopos de helio

Como se describió anteriormente, el helio posee dos isótopos estables, que son ^3He y ^4He . El ^3He es de origen primordial y está presente en mayoría en el manto. A su vez, el ^4He , isótopo más abundante, se forma tanto por componentes radiogénicas (por la desintegración de U y Th) o primordiales del manto terrestre (Jackson y Jellinek, 2013). Debido a que la mayoría del helio se encuentra como ^4He , altas concentraciones de este elemento indican una importante componente cortical. Es posible utilizar la razón isotópica $^3\text{He}/^4\text{He}$ para estudiar una actividad mantélica (o

profunda) y cortical, dependiendo si los valores son altos o bajos, respectivamente. Esta razón generalmente se compara con el estándar atmosférico, para así dar lugar a la razón R/R_a , donde R es igual a la razón ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ medida y R_a es la razón estándar atmosférica ($= 1,4 \times 10^{-6}$; Torgersen y otros, 1982). Asumiendo que el contenido de neón proveniente del *ASW* es significativamente mayor que el de origen mantélico y cortical, la razón R/R_a puede ser corregirse por la presencia de helio atmosférico (R_c/R_a) utilizando la razón ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ de la muestra. Esto queda expresado como (Craig y otros, 1978 en Tardani y otros, 2021):

$$\frac{R_c}{R_a} = \left(\frac{R}{R_a} - r \right) / (1 - r) \quad (3.3)$$

Donde “ r ” se define como:

$$r = \frac{\left(\frac{{}^4\text{He}}{{}^{20}\text{Ne}} \right)_{\text{ATM}}}{\left(\frac{{}^4\text{He}}{{}^{20}\text{Ne}} \right)_{\text{obs}}} \quad (3.4)$$

Donde $({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{ATM}}$ y $({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{obs}}$ son la razón ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ atmosférica y medida, respectivamente. Si se asume la entrada de aire durante el muestreo, la razón $({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{ATM}}$ es igual a la razón ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ del aire ($({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{Aire}} = 0,3185$; Tardani y otros, 2021).

3.4.3. Isótopos de carbono

Los isótopos de carbono son analizados para identificar el origen de este elemento en muestras de gases naturales (Hoefs, 1980; Sano y Marty, 1995). Al igual que pasa con los isótopos de oxígeno e hidrogeno, se utiliza una razón entre dos isótopos estables del carbono, que son ${}^{13}\text{C}$ y ${}^{12}\text{C}$. Esta razón se expresa como $\delta^{13}\text{C}$ (${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$) y se suele comparar con el estándar *V-PDB* (*Vienna-Pee Dee Belemnite*). Los valores de esta razón cambian dependiendo del origen, por ejemplo, se puede asignar un origen mantélico si los valores de la razón oscilan entre los -9 y -4‰ (Pineau y Javoy, 1983); un origen sedimentario orgánico si rondan los -20‰; y un origen calcáreo asociado a procesos de subducción si los valores son cercanos a 0‰ (Hoefs, 1980).

3.5. Geotermómetros

Los geotermómetros sirven para identificar la temperatura en profundidad en base a los constituyentes de los fluidos emitidos por los sistemas geotermales. Están fundamentados en la dependencia de la temperatura en el equilibrio entre la química del agua y minerales recurrentes (o

asociaciones minerales). Experimentos basados en el estudio de reacciones fluido-roca permitieron establecer las características termodinámicas y condiciones generales del uso de muchos geotermómetros.

Existen varios supuestos que se deben asumir para el uso de los diferentes geotermómetros (Fournier y otros, 1974):

- 1) Las reacciones dependientes de la temperatura ocurren en profundidad.
- 2) Todos los componentes que intervienen en una reacción dependiente de la temperatura son lo suficientemente abundantes, es decir, el suministro no es un factor limitante.
- 3) El equilibrio fluido-roca ocurre a la temperatura del reservorio.
- 4) A temperaturas muy bajas ocurre poco o ningún reequilibrio o cambio en la composición conforme que el fluido asciende desde el reservorio a la superficie.
- 5) Los fluidos calientes que provienen de las profundidades del sistema no se mezclan con fluidos subterráneos más superficiales y fríos.

Usualmente, los puntos 4 y 5 no son cumplidos, especialmente en las fuentes termales. De hecho, los fluidos geotermales, como se ha detallado antes, frecuentemente se mezclan con fluidos superficiales o hay separación de fases o precipitación de una o más fases minerales, todo esto a lo largo del ascenso de los fluidos hacia la superficie. Estos procesos secundarios pasan a ser despreciables, cuantificables y corregibles.

La mayoría de los geotermómetros pueden ser escritos en la forma simple:

$$T = \frac{A}{\log K - B} \quad (3.5)$$

Siendo T la temperatura en kelvin y K la constante de equilibrio termodinámico de la reacción que controla el geotermómetro. A y B son abordados más adelante.

Considerando que:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.6)$$

Donde ΔG° , ΔH° y ΔS° corresponden a la energía libre de Gibbs, la entalpía y entropía, respectivamente. Además:

$$\Delta G^\circ = -RT * \ln K \quad (3.7)$$

R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura en kelvin. La constante de equilibrio termodinámico K se relaciona con la entalpía y entropía según:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.8)$$

Con un cambio en la base del logaritmo:

$$\log K = -\frac{\Delta H^\circ}{2,302RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2,302R} \quad (3.9)$$

Entonces:

$$A = -\frac{\Delta H^\circ}{2,302R} \quad (3.10)$$

$$B = \frac{\Delta S^\circ}{2,302R} \quad (3.11)$$

Con esto, la ecuación (3.5) puede ser expresada de la siguiente forma:

$$\log K = \frac{A}{T} + B \quad (3.12)$$

4. METODOLOGÍA

La campaña de terreno fue realizada en los días 21, 22 y 23 de abril del 2023, en el sector Olla del Mote y cercanías, al sureste del Hotel Alto Nevados. Se lograron obtener 3 muestras de agua, 4 muestras de gases.

4.1. Muestreo

4.1.1. Aguas

Los puntos donde se tomaron muestras de agua se eligieron considerando una baja o nula mezcla de fluidos o dilución de componentes externos, con tal de obtener una muestra lo más representativa del sistema hidrotermal del CVNCh.

Previo a la campaña de terreno, los recipientes para el muestreo (botellas de polietileno de alta densidad de 125 ml), fueron preparados y lavados en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción. Según el tipo de muestra a contener, el proceso de lavado es diferenciado. Los envases para cationes y trazas se dejan en baño ácido con HNO_3 al 1% v/v por 24 horas, pasado ese tiempo se enjuagan con agua ultrapura (mili-q) durante 30 segundos, 3 veces cada uno. Por otro lado, a los recipientes destinados para muestras de aniones y alcalinidad solo se les aplicó el enjuague con agua ultrapura.

Durante la campaña de terreno, se muestrearon 3 fuentes termales. Cada sitio se identificó con un código asociado a la fuente muestreada (fuente de agua = W) y el año de obtención. Las coordenadas de cada sitio se obtuvieron con GPS.

En cada una de las fuentes de agua fueron medidos *in situ* los parámetros fisicoquímicos: temperatura y pH con un multiparámetro portátil Hanna modelo HI98194. El procedimiento para la toma de las muestras de agua se diferencia entre cationes, trazas, aniones y alcalinidad. Para cationes, trazas y aniones los ejemplares fueron filtrados con filtros de jeringa de $0,45 \mu\text{m}$ y sus recipientes fueron previamente ambientados con agua filtrada. A las muestras de cationes se les añadió 1,2 ml de HNO_3 de concentración 4 normal (4N) para efectos de su conservación. Para las muestras de alcalinidad, los ejemplares fueron tomados directamente de las fuentes de agua, en un recipiente anteriormente ambientado. Los envases se almacenaron en un conservador de frío a 4°C hasta la realización de los análisis químicos.

4.1.2. Gases

La elección de los puntos donde se obtuvieron muestras de gases fue realizada considerando un suelo semipermeable donde fuera posible canalizar un flujo gaseoso constante y relativamente concentrado.

Durante la campaña de terreno, se muestrearon 4 fumarolas. A cada punto se le asignó un código que hace referencia a la fuente de fluidos muestreada (fumarola = F) y el año de obtención. Las coordenadas de cada sitio se obtuvieron con GPS.

La obtención de los ejemplares de gases desde las fumarolas se realizó según la técnica de muestreo directo de Giggenbach y Goguel (1989). Las muestras son tomadas usando ampollas de vidrio de Giggenbach de 60 ml, previamente evacuadas al vacío y rellenas con 20 ml de solución de NaOH de concentración 4 normal (4N) que actúa como trampa alcalina, que permite la separación entre la fase condensable y reactiva (H_2O , CO_2 , HCl , HF , H_2S y SO_2) que permanece en la solución y la fase incondensable (N_2 , H_2 , O_2 , He , Ar , Ne , CO , CH_4 y otros hidrocarburos gaseosos). Finalmente, la ampolla es cerrada por una válvula Thorion o Rotaflo (Giggenbach, 1975).

El procedimiento para la obtención de gases desde la fumarola es el siguiente:

- Se canaliza el flujo gaseoso introduciendo un tubo de titanio de 1 m de largo y de 2,5 cm de diámetro. Deben sellarse los costados del tubo para evitar filtraciones, lo que puede hacerse con tierra, barro o rocas.
- Inserción de un anillo de teflón en el tubo, lo que reduce el área de emisión, restringiendo el flujo, evitando la entrada de aire y se protege la línea de vidrio que es insertada en él. La línea de vidrio pyrex, o borosilicatado, consiste en tubos de vidrio Dewar, o doble camisa, que se conectan entre sí con pinzas metálicas y están separadas por un espacio de vacío, lo que evita caídas abruptas de temperatura y/o eventuales cambios en la composición del gas.
- En la sección final de la línea se conecta una pieza de doble salida, para obtener un flujo de salida óptimo y así impedir que en el interior se formen reflujos de gas o infiltración de aire exterior que contamine la muestra.
- Conectar todo el sistema a la ampolla de Giggenbach mediante un tubo de silicona que va en la salida diagonal superior de la pieza descrita en el punto anterior. La ampolla se ubica en posición vertical con la válvula en la parte inferior, para que así el gas pase por la trampa alcalina.

- El muestreo se inicia al abrir la válvula de la ampolla, permitiendo el ingreso de gas por el espacio vacío que hay en el interior, y se produce un burbujeo visible en la trampa alcalina. La válvula se debe abrir lentamente con el fin de evitar un ingreso violento del flujo gaseoso. La ampolla empezará a calentarse, tanto por las reacciones exotérmicas que ocurren en la trampa alcalina como por la temperatura intrínseca del gas.

- Una vez que ha finalizado el burbujeo, o que sea muy lento, se debe cerrar la válvula para evitar pérdidas de muestreo por efectos de reflujo. Terminado el muestreo, la boquilla se rellena con agua ultrapura y se sella con parafilm.

4.2. Métodos analíticos

4.2.1. Aguas

Posterior a la campaña de terreno, las muestras recolectadas fueron enviadas al Laboratorio de Geoquímica de Fluidos del Centro de Excelencia en Geotermia de Los Andes (CEGA). En específico, el análisis de cationes fue realizado con un espectrómetro de absorción atómica con llama (F-AAS) Perkin Elmer PinAAcle 900F, con nebulizador estándar; el análisis de trazas se efectuó con espectrometría de masas cuadrupolo con plasma inductivamente acoplado y celda de colisión Thermo Scientific (ICP-MS Q iCAP Q); el análisis de aniones fue ejecutado con cromatógrafo iónico 861 Advanced Compact IC Metrohm; por último, el análisis de alcalinidad fue realizado con titulador automático Hanna-HI-902C con electrodo de vidrio combinado y sensor de temperatura.

- F-AAS: Esta técnica es capaz de identificar y cuantificar la cantidad de un elemento metálico específico en una muestra mediante la medición de la radiación que es absorbida por dicho elemento. Este proceso se realiza examinando el espectro de luz generado cuando la muestra se expone a radiación proveniente de una lámpara que contiene un cátodo relacionado con el metal en cuestión, después de que la muestra ha sido convertida en átomos mediante una llama. Cuando el átomo absorbe la luz, sus electrones se desplazan a niveles de energía más elevados y emiten fotones de luz con una energía característica para cada elemento químico. La absorción atómica cuantifica la cantidad de energía en forma de fotones de luz que la muestra absorbe. Un detector mide la longitud de onda de la luz que atraviesa la muestra y la compara con la longitud de onda original. Un procesador analiza los cambios en las longitudes de onda absorbidas, que se presentan como picos de absorción de energía en longitudes de onda específicas. Cada elemento tiene su

propio conjunto de longitudes de onda en las que absorberá energía, lo que permite un análisis cualitativo. La concentración se calcula utilizando la ley de Beer-Lambert, que establece que la absorción es directamente proporcional a la concentración del analito. Para obtener la concentración, se utiliza una curva de calibración construida con estándares de concentración conocida.

- ICP-MS-Q: La muestra, en su forma líquida, se introduce en el sistema y se transporta mediante una bomba peristáltica hacia el nebulizador. En este punto, la muestra se convierte en un aerosol gracias a la utilización de gas argón. Después de esta etapa, se ingresa a la zona de ionización. Luego de este proceso, las partículas ionizadas se dirigen al interior de un cuadrupolo a través de una interfaz con un vacío gradualmente creciente. Aquí, se separan en función de su relación carga/masa (z/m). El cuadrupolo se compone de cuatro varillas de 15-20 cm de longitud y 1 cm de diámetro, dispuestas de manera que forman un canal por el cual las partículas ionizadas pueden pasar. En este punto, se aplican voltajes alternos a pares opuestos de varillas, los cuales pueden cambiar rápidamente a lo largo de un campo de radiofrecuencia. Como resultado, se establece un filtro electrostático que permite que solo los iones con una determinada relación carga/masa atraviesen las varillas en un tiempo específico hacia el detector.

- Cromatografía Iónica: Esta metodología posibilita la separación de iones y moléculas polares en función de las propiedades de carga de estas moléculas. Se evalúa la concentración de especies iónicas al separarlas mediante su interacción con una resina. Las especies iónicas se segregan de manera distinta según su tipo y tamaño. La muestra fluye a través de una columna de separación, transportada por una fase móvil, donde los iones se adhieren a los componentes de la columna (la fase estacionaria, es decir, la resina). En este estudio, se emplea la cromatografía de aniones, en la que los iones se retienen utilizando grupos funcionales cargados positivamente, como el catión amonio. Luego, entra en acción el eluyente (un líquido de extracción iónica) que tiene la misma carga que el analito a analizar; al pasar por la columna, los iones se separan de ella. Los analitos de interés (aniones o cationes) se eliminan y pasan a un detector, que registra la conductividad generada por los iones que se desprenden de la columna, lo cual está directamente relacionado con la concentración de cada especie. Se registra la señal en función del tiempo de retención, que varía según la especie, es decir, mide la velocidad de separación de los iones. Como resultado, se obtienen cromatogramas que son representaciones gráficas de la conductividad frente al tiempo. La posición de los máximos o picos en el gráfico indica la presencia del ion correspondiente

(carácter cualitativo), mientras que el área bajo la curva es proporcional a la concentración de dicho ion (carácter cuantitativo).

4.2.2. Gases

Las muestras de gases fueron enviadas al Laboratorio de Geoquímica de Fluidos y Rocas de la Universidad de Florencia, Italia. El análisis del gas recolectado comprende el estudio por separado de las dos fases que se encuentran dentro de la ampolla. El primer paso comprende la extracción y análisis de los gases no solubles que se encuentran en el espacio vacío de la ampolla. Una vez finalizada esta etapa, se realiza la extracción de la fase líquida para el análisis de los compuestos solubles y orgánicos (Vaselli y otros, 2006; Peralta, 2018). La determinación de la fase gaseosa se realizó mediante el uso de los cromatógrafos gaseosos Shimadzu 15^a (H₂, O₂, Ar, N₂, CH₄, CO, He y Ne) y Shimadzu 14^a (hidrocarburos y CO). La fase soluble se analiza por medio del titulador automático Metrohm 536 utilizando la titulación acidimétrica (CO₂), y del dispositivo Metrohm 761, para la aplicación de cromatografía iónica (HCl y H₂S).

- Cromatografía gaseosa: La cromatografía gaseosa es un método utilizado para separar sustancias químicas en función de sus diferentes comportamientos al interactuar con dos fases: una fase móvil y una fase estacionaria. En este proceso, la muestra es transportada por una corriente de gas inerte a alta temperatura, que generalmente son helio o neón. Esta corriente pasa por una columna cromatográfica que separa los componentes del ejemplar mediante un proceso llamado elución. La elución puede ocurrir a través de una partición (conocida como cromatografía gas-líquido, CGL), adsorción (cromatografía gas-sólido, CGS), o una combinación de ambas. La CGL, también conocida como cromatografía gaseosa, utiliza una fase estacionaria de moléculas líquidas inmovilizadas en una superficie sólida y es la variante más empleada. Finalmente, se requiere de un sistema de detección que pueda cuantificar cambios en alguna propiedad física del gas portador debido a la elución de los compuestos, lo que permite distinguir entre el gas portador y la sustancia eluida, resultando en una señal proporcional a la cantidad de sustancia que pasa a través de la columna.

- Titulación acidimétrica: Método analítico utilizado para determinar la concentración de una sustancia ácida en una muestra. En esta técnica, se agrega una solución de una base fuerte de concentración conocida (generalmente una solución de hidróxido de sodio) al analito (la sustancia ácida) hasta que se alcanza el punto de equivalencia, es decir, donde la cantidad de base agregada

es igual a la cantidad de ácido presente en la muestra. El proceso implica el uso de indicadores químicos o potenciómetros (pH-metros) para determinar el punto en el que la solución se vuelve neutra, es decir, cuando el pH alcanza un valor específico que indica que la reacción ácido-base ha llegado a su final. El punto final se detecta cuando el indicador cambia de color o cuando el potenciómetro registra un pH constante.

- Cromatografía iónica: Se utiliza para separar iones en una muestra en función de sus propiedades de carga. Funciona según el uso de una columna de intercambio iónico, donde los iones de la solución son retenidos por interacciones electrostáticas con los grupos funcionales cargados en la matriz de la columna. Luego, son liberados de forma secuencial mediante el lavado de la columna con una solución de elución que varía en concentración iónica y pH. Esto permite separar los iones en función de su tamaño y carga para así calcular las concentraciones de los iones a analizar.

5. RESULTADOS

El presente trabajo considera la información de 12 puntos de muestreo de trabajos anteriores en el CVNCh (Tabla 5.1) y la información recolectada en el marco de esta Memoria de Título perteneciente a 3 fuentes de agua termal y 4 fumarolas (Tabla 5.2).

5.1. Puntos de muestreo

W2-2023 (Fotografía 5.1): ubicado en el sector Olla del Mote. Corresponde a una fuente de agua termal que posee un fondo de color grisáceo. La zona circundante está caracterizada por el desarrollo de una alteración argílica avanzada, la precipitación de azufre nativo y nula vegetación.



Fotografía 5.1: Sector Olla del Mote. Punto de muestreo W2-2023. Vista en planta de la fuente termal. Se observa el azufre nativo y la alteración argílica avanzada.

W5-2023 (Fotografía 5.2): fuente termal ubicada al norte de Olla del Mote. Se le llamó “Fumarolas inferiores” debido a que hay presencia de fumarolas situadas a una topografía menor que las del punto de muestreo F7-2023, y se encuentra a pocos metros del punto F8-2023, que ocurren en el mismo sector. Existe el desarrollo de una fuerte argilización, con nula vegetación, probablemente debido a la precipitación de azufre alrededor de la fuente termal.



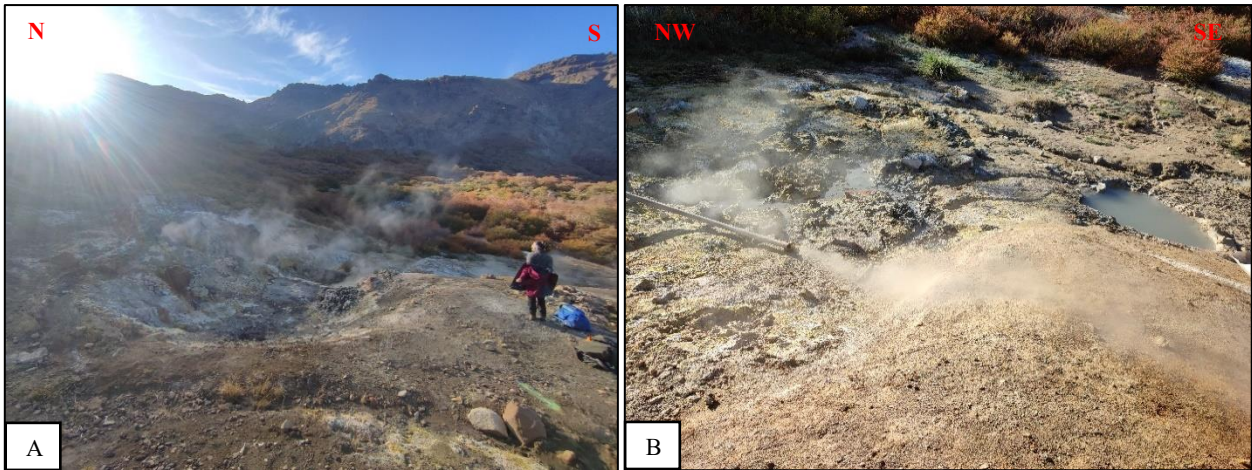
Fotografía 5.2: Sector “Fumarolas inferiores”. Punto de muestreo W5-2023. Fotografía de la fuente termal muestreada. Se observa el desarrollo de alteración argílica avanzada intensa y una abundante precipitación de azufre.

W6-2023 (Fotografía 5.3): se le asignó el nombre “Bajo sendero” ya que el punto se encuentra en la ladera norte del camino demarcado para llegar al hotel Alto Nevados. Al igual que el resto de las fuentes de agua, el fondo estaba compuesto de barro de color grisáceo, sin embargo, esta zona estaba provista de una notoria vegetación. Además, ocurre la emisión de gases a partir de *bubbling*.



Fotografía 5.3: Sector “Bajo sendero”. Punto de muestreo de W6-2023. Se observa gas emitido desde una *bubbling pool*.

F5-2023 (Fotografía 5.4): ubicado en el sector Olla del Mote. La zona posee varias fumarolas que penetran el suelo permeable y fuentes de agua con un notorio color grisáceo. El área afectada por la actividad geotermal permitió el desarrollo de alteración argílica avanzada e impidió el crecimiento de vegetación. Las aguas no fueron muestreadas por estar diluidas e intervenidas por tubos.



Fotografía 5.4: Sector Olla del Mote. Punto de muestreo F5-2023. (A) Fumarolas. (B) Fuentes termales. En ambas imágenes se observa la escasez de vegetación y el desarrollo de la alteración argílica avanzada.

F6-2023 (Fotografía 5.5): se encuentra en el sector Olla del Mote, a 35 m al noroeste del punto anterior. El punto presenta escasa vegetación alrededor, la cual se hace escasa al acercarse a la zona de emisión de gas, donde se desarrolla alteración argílica avanzada y una leve precipitación de azufre.



Fotografía 5.5: Sector Olla del Mote. Punto de muestreo F6-2023. Ocurrencia de alteración argílica avanzada y leve presencia de vegetación.

F7-2023 (Fotografía 5.6): localizado al norte de Olla del Mote. Se le asignó el nombre “Fumarola superior” debido a que es una fumarola situada en la parte alta de una ladera de gran pendiente. El punto se caracteriza por la precipitación de azufre nativo en el centro de emisión de la fumarola y por una zona circundante con presencia de derrubios de variados tamaños y una escasa vegetación.



Fotografía 5.6: Sector “Fumarolas superior”. Punto de muestreo F7-2023. En el suelo es posible observar la presencia de derrubios y la escasa vegetación.

F8-2023 (Fotografía 5.7): localizado al suroeste de F5-2023. Se le llamó “Fumarolas inferiores” porque se encuentran en un nivel topográfico inferior a F5-2023, y se encuentra en la base de una ladera de pendiente intermedia. El gas penetraba el suelo permeable, por lo que se tuvo que canalizar el flujo para obtener la muestra. La zona circundante poseía una elevada temperatura, caracterizada por el desarrollo de alteración argílica avanzada y estar desprovista de vegetación.



Fotografía 5.7: Sector “Fumarolas inferior”. Punto de muestreo F8-2023. Se observa la escasa vegetación y desarrollo de la alteración argílica avanzada.

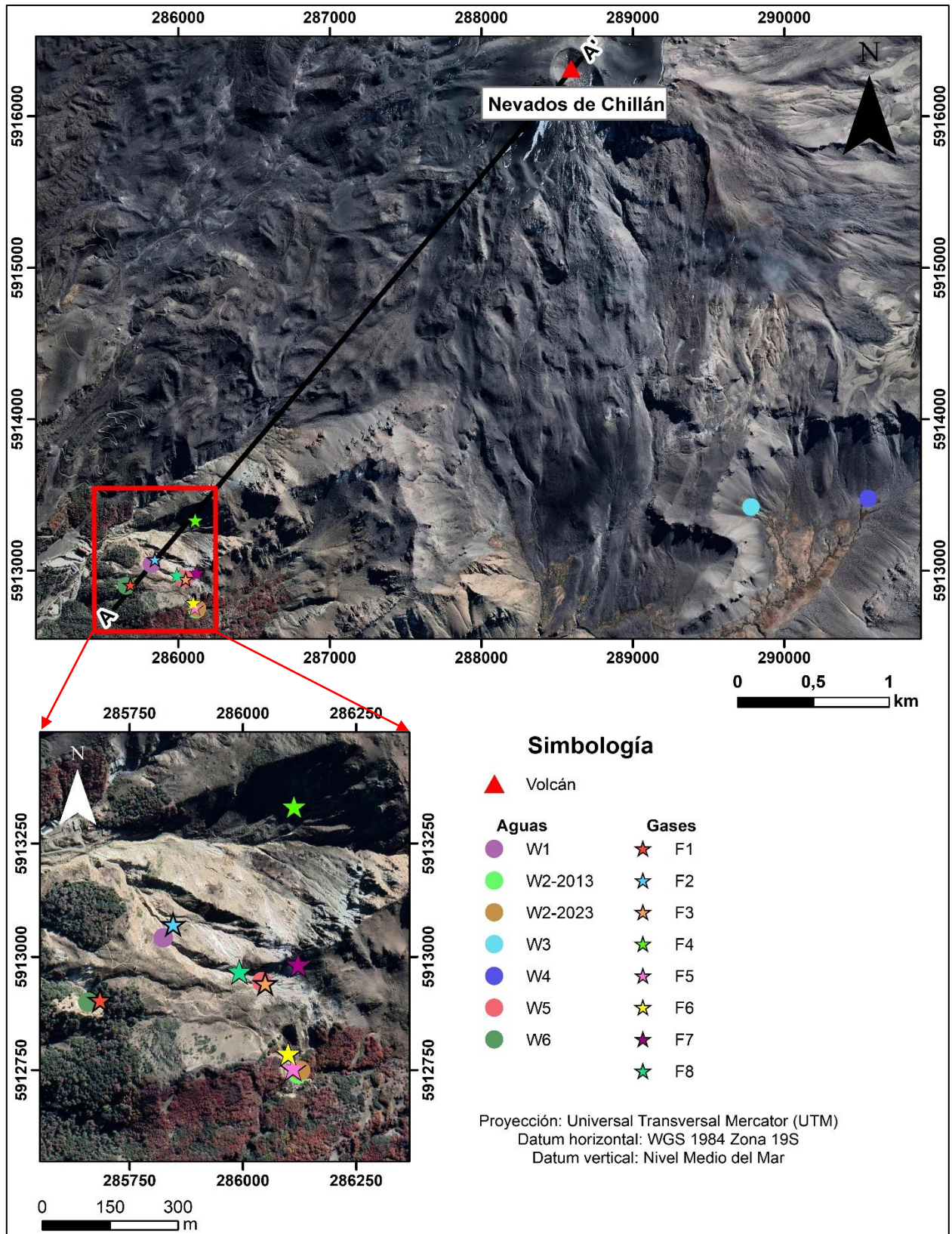


Figura 5.1: Distribución de los puntos de muestreo de aguas y gases en el área del volcán Nevados de Chillán.
 Se exhibe la traza de perfil A-A' utilizada para la elaboración del modelo conceptual.

Tabla 5.1: Información de puntos muestreados en años anteriores. (*) Datos no publicados.

ID	Año	Ubicación	Coordenada N	Coordenada E	Tipo de muestro	Referencia
W1	2013	“Roca Verde”	5913042	285824	Agua	Berrios, 2015
W2	2013	Olla del Mote	5912742	286122	Agua	Berrios, 2015
W3	2013	“Aguas Calientes 1”	5913421	289781	Agua	Berrios, 2015
W4	2013	“Aguas Calientes Piscina 1”	5913476	290554	Agua	Berrios, 2015
F1	2013	“Casa Roja”	5912905	285685	Gas	Berrios, 2015
F2	2013	“Tubos y Mallas”	5913072	285846	Gas	Berrios, 2015
F3	2013	“Quebrada Amarilla”	5912942	286049	Gas	Berrios, 2015
F4	2013	“Lengua de Nieve”	5913331	286113	Gas	Berrios, 2015
F1	2016	“Casa Roja”	5912905	285685	Gas	Universidad de Florencia*
F2	2016	“Tubos y Mallas”	5913072	285846	Gas	Universidad de Florencia*
F3	2016	“Quebrada Amarilla”	5912942	286049	Gas	Universidad de Florencia*
F1	2017	“Casa Roja”	5912905	285685	Gas	Universidad de Florencia*
F2	2017	“Tubos y Mallas”	5913072	285846	Gas	Universidad de Florencia*

Tabla 5.2: Información de puntos muestreados en el presente trabajo.

ID	Año	Ubicación	Coordenada N	Coordenada E	Tipo de muestreo
W2	2023	Olla del Mote	5912749	286127	Agua
W5	2023	“Fumarolas inferiores”	5912945	286042	Agua
W6	2023	“Bajo sendero”	5912900	285658	Agua
F5	2023	Olla del Mote	5912754	286111	Gas
F6	2023	Olla del Mote	5912786	286100	Gas
F7	2023	“Fumarolas superiores”	5912982	286122	Gas
F8	2023	Fumarolas inferiores	5912966	285992	Gas

5.2. Aguas

Los resultados obtenidos mediante los análisis realizados por el CEGA se muestran en las Tablas 5.3 y 5.4.

Para verificar la certeza de los resultados del análisis químico de las muestras se recurre al balance iónico (B.I.) de los constituyentes disueltos en las aguas. A pesar de que este procedimiento no es necesariamente válido en aguas “no potables” (Murray y Wade, 1996), se utiliza en aguas termales para corroborar la fiabilidad de los análisis. El balance iónico se define por la siguiente ecuación:

$$B.I. (\%) = 100 * \frac{\sum cationes - \sum aniones}{\sum cationes + \sum aniones} \quad (5.1)$$

Donde el balance iónico (B.I.) representa la diferencia, en porcentaje, entre la sumatoria de los cationes y la sumatoria de los aniones, en miliequivalentes por litro (mEq/l). Como el agua es un medio neutro sin carga eléctrica, los cationes deberían compensar a los aniones en la solución. Un error de $\pm 5\%$ se considera aceptable, sin embargo, para esta investigación se considera aceptable un error de $\pm 10\%$ debido a la poca cantidad de datos existentes del volcán Nevados de Chillán. En la Tabla 5.5 se muestran el balance iónico de las muestras de aguas utilizadas para este estudio. Estos errores no se atribuyen a la calidad de los análisis realizados por el CEGA.

Los puntos muestreados no reflejan un cambio en la temperatura superficial, variando normalmente entre los 76 y 93°C. La excepción corresponde al punto W3, donde la temperatura superficial fue de 63°C. El pH, a diferencia de la temperatura, si exhibe un cambio importante en los valores. Las aguas estudiadas el 2013 poseen un pH que varía entre ~ 7 y 8, es decir, corresponden a aguas neutras y alcalinas, siendo la excepción la fuente W2-2013, que posee un pH de 3,8 siendo la única fuente de agua ácida. En 2023 las fuentes termales poseen valores de pH bajo 4, reflejando condiciones más ácidas de las aguas del complejo volcánico. Las muestras que poseen un balance iónico dentro del rango aceptable son W1, W2-2013, W3, W4, W2-2023 y W5.

La composición geoquímica de las aguas superficiales muestra una dominancia de SO_4^{-2} por sobre el resto de los iones, con contenidos que varían entre los 224 a 688,18 mg/l. El HCO_3^- no pudo ser analizado en las muestras W2, W2-2023 y W5 debido al pH ácido de estas aguas, aun así, en el resto de los puntos corresponde al segundo anión con mayor abundancia, variando entre los 25,02 a 61,01 mg/l. El F^- y Cl^- poseen concentraciones que varían entre los 0,15 a 2,21 mg/l y 0,33 a 23,8

mg/l, respectivamente, siendo así los de menor abundancia. Cabe destacar que estos últimos dos aniones poseen concentraciones notoriamente altas en la zona más al este del área de estudio, específicamente en los puntos W3 y W4, siendo más de 10 (en el caso del F⁻) y 100 (en el caso del Cl⁻) veces mayor a las cantidades registradas en las otras fuentes de agua.

Respecto a los cationes, los más abundantes son el Na⁺ y Ca⁺², variando entre los 33,5 a 139,5 mg/l y 17,3 a 105,4 mg/l, respectivamente. El primero de estos cationes, el Na⁺, posee un comportamiento similar al de los aniones F⁻ y Cl⁻, ya que sus concentraciones más altas ocurren en los puntos situados más al este (W3 y W4). En cambio, el Ca⁺² exhibe una tendencia contraria, aumentando su abundancia en los puntos ubicados más al oeste (W1, W2-2013, W2-2023 y W5). El Mg⁺² varía entre 2,3 a 41,4 mg/l, y sigue la misma tendencia del Ca⁺². El resto de los cationes se encuentran ausentes o poseen concentraciones bajo el límite de detección de los análisis realizados.

El SiO₂ varía entre los 128 a 370 mg/l, y posee el mismo comportamiento que los cationes Ca⁺² y Mg⁺², es decir, su abundancia aumenta desde el este hacia el oeste.

En relación con la composición isotópica de las aguas (Tabla 5.6), solo existen datos para las muestras del 2013. El δ¹⁸O oscila entre los -12,7 y -6,18 ‰ vs *V-SMOW*, que pueden subdividirse en dos grupos, el primero tiene valores de -9,32 y -6,18 ‰ los cuales pertenecen a las aguas termales situadas más al oeste (W1 y W2-2013, respectivamente). El segundo se compone de los valores -12,7 y -11,74 ‰, correspondientes a las aguas localizadas hacia el sector este del área de estudio (W4 y W3, respectivamente). El δD varía entre los -51,9 y -86,5 ‰ vs *V-SMOW* y, al igual que pasa con los valores de δ¹⁸O, se pueden distinguir dos grupos. Las aguas ubicadas al oeste poseen valores de -68,2 y -51,9 ‰ (W1 y W2-2013, respectivamente). En cambio, las fuentes termales situadas al este exhiben valores de -86,5 y -84,7 ‰ (W4 y W3, respectivamente). Es posible reconocer una relación de proporcionalidad directa entre los valores δ¹⁸O y δD de las aguas del volcán Nevados de Chillán.

Tabla 5.3: Temperatura, pH y composición geoquímica de aniones (mg/l) de las aguas. b.l.d.: bajo límite de detección. n.a.: no analizado.

ID	Año	T(°C)	pH	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
W1	2013	76,1	7,3	0,26	0,43	521,3	25,02
W2	2013	93,5	3,8	0,15	0,33	399,8	n.a.
W3	2013	63,6	8	2,21	20	354	51,86
W4	2013	93,9	7,46	1,53	23,8	224	61,01
W2	2023	77,5	4,02	0,18	0,38	314,59	n.a.
W5	2023	93,1	3,28	b.l.d.	0,49	688,18	n.a.
W6	2023	92,3	2,54	b.l.d.	0,94	1885,43	n.a.

Tabla 5.4: Composición geoquímica de cationes y sílice (mg/l) de las aguas. b.l.d.: bajo límite de detección. n.a.: no analizado.

ID	Año	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	SiO ₂
W1	2013	56	21,5	105,4	33,1	n.a.	n.a.	n.a.	370
W2	2013	33,5	8,9	48,7	38,3	0,2	22,2	1,9	260
W3	2013	139,5	10,5	34,9	2,3	b.l.d.	b.l.d.	b.l.d.	144
W4	2013	103	9,3	17,3	3,4	b.l.d.	b.l.d.	b.l.d.	128
W2	2023	35,6	7,81	48,72	21,54	b.l.d.	4,07	0,83	259,3
W5	2023	66,25	24,42	92,74	41,4	b.l.d.	0,98	3,20	319,4
W6	2023	44,6	7,29	74,15	26,59	93,6	13,53	1,29	254,1

Tabla 5.5: Concentraciones en mEq/l de los constituyentes principales y balance iónico de las aguas. (*) Error fuera del rango aceptable ($\pm 10\%$).

ID	Año	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Balance iónico (%)
W1	2013	0,01	0,01	10,85	0,41	2,44	0,55	5,26	2,72	0,00	0,00	0,00	-1,44
W2	2013	0,01	0,01	8,32	0,00	1,46	0,23	2,43	3,15	0,02	1,19	0,07	1,23
W3	2013	0,12	0,56	7,37	0,85	6,07	0,27	1,74	0,19	0,00	0,00	0,00	-3,69
W4	2013	0,08	0,67	4,66	1,00	4,48	0,24	0,86	0,28	0,00	0,00	0,00	-4,52
W2	2023	0,01	0,01	6,55	0,00	1,55	0,20	2,43	1,77	0,00	0,22	0,03	-2,90
W5	2023	0,00	0,01	14,33	0,00	2,88	0,62	4,63	3,41	0,00	0,05	0,12	-10,11
W6	2023	0,00	0,03	39,26	0,00	1,94	0,19	3,70	2,19	10,41	6,10	0,05	-23,05*

Tabla 5.6: Composición isotópica para las distintas muestras de aguas.

ID	Año	$\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ (‰ vs V-SMOW)	$\delta\text{D-H}_2\text{O}$ (‰ vs V-SMOW)
W1	2013	-9,32	-68,2
W2	2013	-6,18	-51,9
W3	2013	-11,74	-84,7
W4	2013	-12,7	-86,5

5.3. Gases

Los resultados provistos por el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos y Rocas de la Universidad de Florencia están detallados en las Tablas 5.7 y 5.8.

Los gases poseen temperaturas entre los 90 y 95°C, muy cerca del punto de ebullición del agua. La especie gaseosa dominante corresponde al H₂O, cuya concentración es superior a los 900000 ppm en la mayoría de los gases. No obstante, es posible identificar una concentración significativamente menor en los datos del 2023, disminuyendo desde los ~980000-990000 ppm entre los años 2013-2017, hasta llegar a los ~890000-900000 ppm en el año en que se realizó esta investigación.

El CO₂ corresponde a la segunda especie más abundante en todas las fumarolas muestreadas a lo largo de los años. Existe un aumento significativo en la concentración relativa de este gas desde el 2013 hasta el 2023, yendo desde los 2000 a 4000 ppm hasta los ~82000-98000 ppm, respectivamente, lo que se traduce en un incremento de hasta 49 veces su concentración luego de 10 años.

El azufre total ($S_{\text{total}} = \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$) ocupa el tercer lugar en abundancia en todas las muestras gaseosas. En el año 2013, el contenido total de azufre varía entre los 384,3 y 803,6 ppm. Este intervalo se ve reducido en los años 2016 y 2017 (segunda investigación), donde los valores oscilan entre los ~313-487 ppm. En el año 2023 los valores varían entre los ~6730-9460 ppm, denotando un significativo aumento en la concentración relativa de azufre de casi 10 veces mayor a la registrada en las investigaciones anteriores.

H₂ y N₂ poseen concentraciones variables entre el 2013 y 2017, moviéndose principalmente entre los ~68-120 ppm y ~38-70 ppm, respectivamente. Para ambas especies existen concentraciones anómalas en F1 en el año 2013, siendo de 239,27 ppm para H₂, y de 489,36 ppm para N₂. Para esta última especie, en el mismo año también se identifica una cantidad significativa en F3, cuyo gas muestreado posee 243,38 ppm de N₂. Luego, nuevamente ambos gases poseen concentraciones anómalas, esta vez en F4, donde el H₂ y N₂ ocupan 184,31 y 605,54 ppm, según el orden dado. Por último, las dos especies exhiben un incremento significativo en la fase gaseosa muestreada el año 2023, donde las concentraciones oscilaron entre 782,6-1001 ppm para el H₂ y entre los 1078-1430 ppm para el N₂.

Los gases ácidos HCl y HF cuentan con concentraciones que oscilan entre los 1,49 a 9,99 ppm para el primero, y entre los 0,07 a 0,69 ppm para el segundo. No fue posible reconocer su cantidad para todas las fumarolas debido a que poseían una concentración inferior al límite de detección.

El O₂ varía notoriamente a lo largo de los años. En el año 2013, su concentración va, principalmente, desde los 0,48 a los 4,94 ppm, ocurriendo un valor anómalo de 66,56 ppm en F4. Entre 2016 y 2017 se registraron las concentraciones relativas más bajas de este gas, oscilando entre los 0,09 y 0,16 ppm. Finalmente, en el año 2023, se registraron los valores más altos, que se movieron entre los 10,23 y 27,44 ppm.

En cuanto a los gases nobles, solo fue posible obtener las concentraciones de He y Ar para todas las emisiones de gas. El Ne, en cambio, solo fue registrado durante la campaña del 2013. El He es una de las especies con menores concentraciones, variando entre los 0,003 y 0,020 ppm dentro del rango de años 2013-2017. En el año 2023 se observa un aumento en sus concentraciones, las cuales se movieron entre los 0,253 y 0,696 ppm, exhibiendo así un incremento de hasta 232 veces. El Ar posee tres intervalos de concentraciones, el primero de ellos se registra durante la campaña del 2023 y es 3,030-7,49 ppm, con la existencia de un valor singular de 0,620 ppm en F2. El segundo se identifica entre los años 2016-2017, donde los valores se mueven entre 0,376-0,826 ppm. Por último, el tercer intervalo apreciable pertenece a los datos del año 2023, donde los datos oscilan entre los 22,54 y 28,21 ppm, siendo así el que alberga los mayores valores en la concentración de Ar. El Ne, por su parte, solo se registró durante la campaña del 2013, con valores que se mueven entre los 0,05 y 0,15 ppm.

Respecto al CO, no existen datos en la campaña del 2013 debido a que sus concentraciones estaban bajo el límite de detección (Berríos, 2015). Durante 2016 y 2017, los valores de esta especie gaseosa varían entre 0,28 y 1,06 ppm. Años más tarde, durante el marco de este terreno, se tiene que las concentraciones del CO oscilan entre los 3,19 y 8,58 ppm, dejando en evidencia un incremento 10 veces mayor a los datos de las investigaciones previas.

Para los gases orgánicos metano (CH₄), etano (C₂H₆), etileno (C₂H₄), propano (C₃H₈), propeno (C₃H₆) y benceno (C₆H₆), solo se tiene registro completo para el primero de estos. Las concentraciones de esta especie, en el año 2013, oscilan entre los 0,18 y 0,68 ppm, principalmente, ocurriendo un valor anómalo de 23,93 ppm en F4. El resto de los gases no fueron analizados en las investigaciones realizadas en ese año (Berríos, 2015). En 2016 y 2017, la cantidad de metano

presente en el gas no varía mucho respecto a las concentraciones del 2013, moviéndose así entre los 0,15 a 0,39 ppm. Al mismo tiempo, el etano posee valores dentro del intervalo 0,0055-0,0098 ppm; el etileno varía entre 0,0005 y 0,0006 ppm; el propano entre 0,0008 y 0,0010 ppm; el propeno entre 0,0002 y 0,0005 ppm; y el benceno entre 0,0003 y 0,0008 ppm. En el año 2023, casi todos los gases orgánicos muestran un notorio incremento en las concentraciones, el metano oscila entre los 3,19 y 8,58 ppm; el etano entre los 0,0774 y 0,1430 ppm; el propano se mueve entre los valores de 0,0214 y 0,0495 ppm; el propeno entre los 0,0024 y 0,0052 ppm; y el benceno entre los 0,0335 y 0,0572, siendo el gas cuyo escalar fue el más grande (mayor a 100). La excepción al incremento corresponde al etileno, cuyas concentraciones no variaron mucho respecto a las obtenidas en la campaña anterior, oscilando entre 0,0003 y 0,0006 ppm, con un valor anómalo de 0,0092 ppm en F7.

La tabla 5.9 muestra los resultados isotópicos de los años anteriores. Los datos pertenecientes al año 2013 exhiben valores $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ (‰ vs *V-SMOW*) que oscilan entre los -15,29 y -10,51 ‰, el $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ (‰ vs *V-SMOW*) varía entre los -97,3 y -75,4 ‰. Las muestras del 2016 varían entre los -8,5 y -7,8 ‰ para el $\delta^{18}\text{O}$, denotando un aumento en la concentración del isótopo pesado del oxígeno, el δD , en cambio, oscila entre los -92,6 y -88,9 ‰, manteniéndose dentro del rango de los años anteriores. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD muestran una relación de proporcionalidad directa, al igual que pasaba con las aguas termales antes descritas.

Los valores de la razón $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ para las muestras del 2013 corresponden a 5,74 para la fumarola F2 y 3,5 para la fumarola F3. Para las muestras del 2016 los valores aumentan, presentando un valor de 155 para la fumarola F1 y de 278 para la fumarola F2, esta última refleja un aumento de casi 50 veces del valor registrado el 2013. La razón R/Ra también muestra un aumento en su valor, exhibiendo un valor de 3,4 para las fumarolas F2 y F3 en el año 2013 para luego aumentar a 5,55 y 4,37 en las fumarolas F1 y F3 del año 2016, respectivamente. Por último, los valores $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ (‰ vs *V-PDB*) para las muestras del 2013 son de -10,93 y -9,3 ‰ en las fumarolas F2 y F3, respectivamente, y de -9,6 ‰ para la fumarola F3 del 2016, variando levemente del dato de 2013.

Tabla 5.7: Temperatura y composición geoquímica de los gases (ppm). n.a.: no analizado.

ID	Año	T(°C)	H ₂ O	CO ₂	S _{total}	HCl	HF	He	Ar	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	Ne
F1	2013	93,6	994163	4286	803,6	9,99	0,61	0,010	6,340	239,27	1,43	489,36	0,62	n.a.	0,15
F2	2013	94,4	996668	2743	425,7	6,01	n.a.	0,003	0,620	112,88	4,94	37,95	0,18	n.a.	0,07
F3	2013	93	997116	2147	384,3	5,14	n.a.	0,010	3,030	99,97	0,48	243,38	0,28	n.a.	0,05
F4	2013	93,5	994911,13	3522,54	671,5	6,96	n.a.	0,01	7,49	184,31	66,56	605,54	23,93	n.a.	0,08
F1	2016	93,8	987000	12400	487,2	4,33	0,21	0,020	0,826	120,00	0,16	70,06	0,17	0,28	n.a.
F2	2016	93	992000	7600	313,3	1,98	0,07	0,010	0,466	77,83	0,12	48,31	0,21	0,31	n.a.
F3	2016	90,7	992100	7500	340,9	1,49	0,07	0,009	0,385	68,18	0,10	38,60	0,15	0,45	n.a.
F1	2017	95,1	989000	10500	435,1	2,11	0,10	0,013	0,552	123,42	0,14	49,76	0,39	1,06	n.a.
F2	2017	93,3	991600	7900	350,3	2,13	0,07	0,007	0,376	86,74	0,09	41,30	0,34	0,75	n.a.
F5	2023	95,2	907028	83111	7533,0	n.a.	n.a.	0,521	24,18	883,5	10,23	1395	10,23	4,74	n.a.
F6	2023	94,9	902043	87141	8820,0	n.a.	n.a.	0,696	22,54	852,6	27,44	1078	8,33	6,47	n.a.
F7	2023	94,9	890036	98010	6734,0	n.a.	n.a.	0,253	24,2	1001	16,5	1430	13,2	8,58	n.a.
F8	2023	95	909024	82117	9460,0	n.a.	n.a.	0,300	28,21	782,6	25,48	1274	11,83	3,19	n.a.

Tabla 5.8: Concentración relativa de los hidrocarburos gaseosos (ppm). n.a.: no analizado.

ID	Año	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₆ H ₆
F1	2013	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
F2	2013	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
F3	2013	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
F4	2013	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
F1	2016	0,0055	0,0005	0,0008	0,0002	0,0007
F2	2016	0,0079	0,0006	0,0010	0,0002	0,0008
F3	2016	0,0066	0,0005	0,0008	0,0002	0,0007
F1	2017	0,0098	0,0005	0,0008	0,0004	0,0005
F2	2017	0,0077	0,0006	0,0009	0,0005	0,0003
F5	2023	0,0846	0,0006	0,0214	0,0052	0,0335
F6	2023	0,1078	0,0005	0,0304	0,0050	0,0451
F7	2023	0,0774	0,0003	0,0309	0,0024	0,0428
F8	2023	0,1430	0,0092	0,0495	0,0048	0,0572

Tabla 5.9: Datos isotópicos de muestras de gases. n.a.: no analizado.

ID	Año	$\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ (‰ vs <i>V-SMOW</i>)	$\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ (‰ vs <i>V-SMOW</i>)	R/Ra	⁴ He/ ²⁰ Ne	$\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ (‰ vs <i>V-PDB</i>)
F1	2013	-15,29	-97,3	n.a.	n.a.	n.a.
F2	2013	-10,51	-75,4	3,40	5,74	-10,93
F3	2013	-11,39	-77,1	3,40	3,5	-9,30
F4	2013	-14,67	-96,1	n.a.	n.a.	n.a.
F1	2016	-8,1	-90,3	5,55	155	n.a.
F3	2016	-8,5	-92,6	4,37	278	-9,60
F4	2016	-7,8	-88,9	n.a.	n.a.	n.a.

6. DISCUSIÓN

6.1. Procesos que controlan la composición química e isotópica de las aguas

Según el diagrama binario $\delta D-H_2O$ vs $\delta^{18}O-H_2O$ (Figura 6.1), las aguas del volcán Nevados de Chillán datadas en la campaña de 2013 tienen un origen principalmente meteórico. La muestra W2-2013 posee un enriquecimiento en el isótopo pesado de oxígeno respecto de la *GMWL*, lo cual puede ser causado por procesos de interacción agua-roca (Taussi y otros, 2023) o por efectos de evaporación (Hare y otros, 2017).

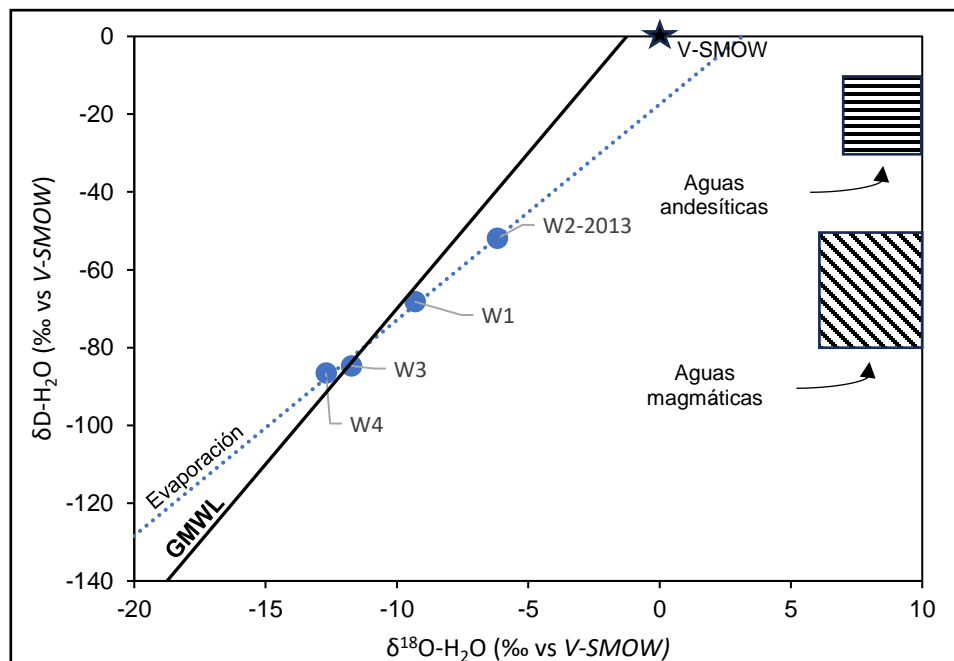


Figura 6.1: Diagrama binario $\delta D-H_2O$ vs $\delta^{18}O-H_2O$ (ambos en ‰ vs *V-SMOW*). Se muestran la línea *GMWL* (Craig, 1961). Los campos de aguas andesíticas y magmáticas (Taran y Zelenski, 2015) también son indicados.

En el diagrama ternario $Cl^-SO_4^{2-}HCO_3^-$ (Figura 6.2; Giggenbach y Goguel, 1989), que ilustra la proporción entre los tres aniones mayoritarios presentes en las aguas geotermales y permite relacionar esta proporción con el origen de los fluidos y/o procesos posteriores que suceden durante el ascenso de fluidos, muestra que todas las aguas están muy alejadas del campo de aguas maduras, y se caracterizan por una composición dominada por el SO_4^{2-} . Las aguas sulfatadas vapor calentadas son típicamente formadas por la condensación de gases sulfurados en los acuíferos someros (Giggenbach, 1988; Taussi y otros, 2023) en las zonas más altas del sistema geotermal. Sin embargo, existen diferencias en el pH de estas aguas, con los puntos W1, W3 y W4

caracterizados por ser aguas neutras cuyo pH se encuentra cercano a 7, siendo de 8 en el caso del punto W3. Los puntos W2-2013, W2-2023 y W5, en cambio, poseen pH ácido. Esto permite interpretar que, por un lado, las áreas donde se encuentran las aguas neutras a básicas poseen una notoria influencia hidrotermal, donde los gases volcánicos ácidos son disueltos y reducidos. Por el otro lado, las aguas más ácidas se verían afectadas por una importante actividad magmática, debido a un mayor aporte de gases volcánicos que acidifican al acuífero somero al ser diluidos. Esta actividad se ve apoyada también por la marcada ocurrencia de una alteración argílica avanzada en los puntos con menor pH.

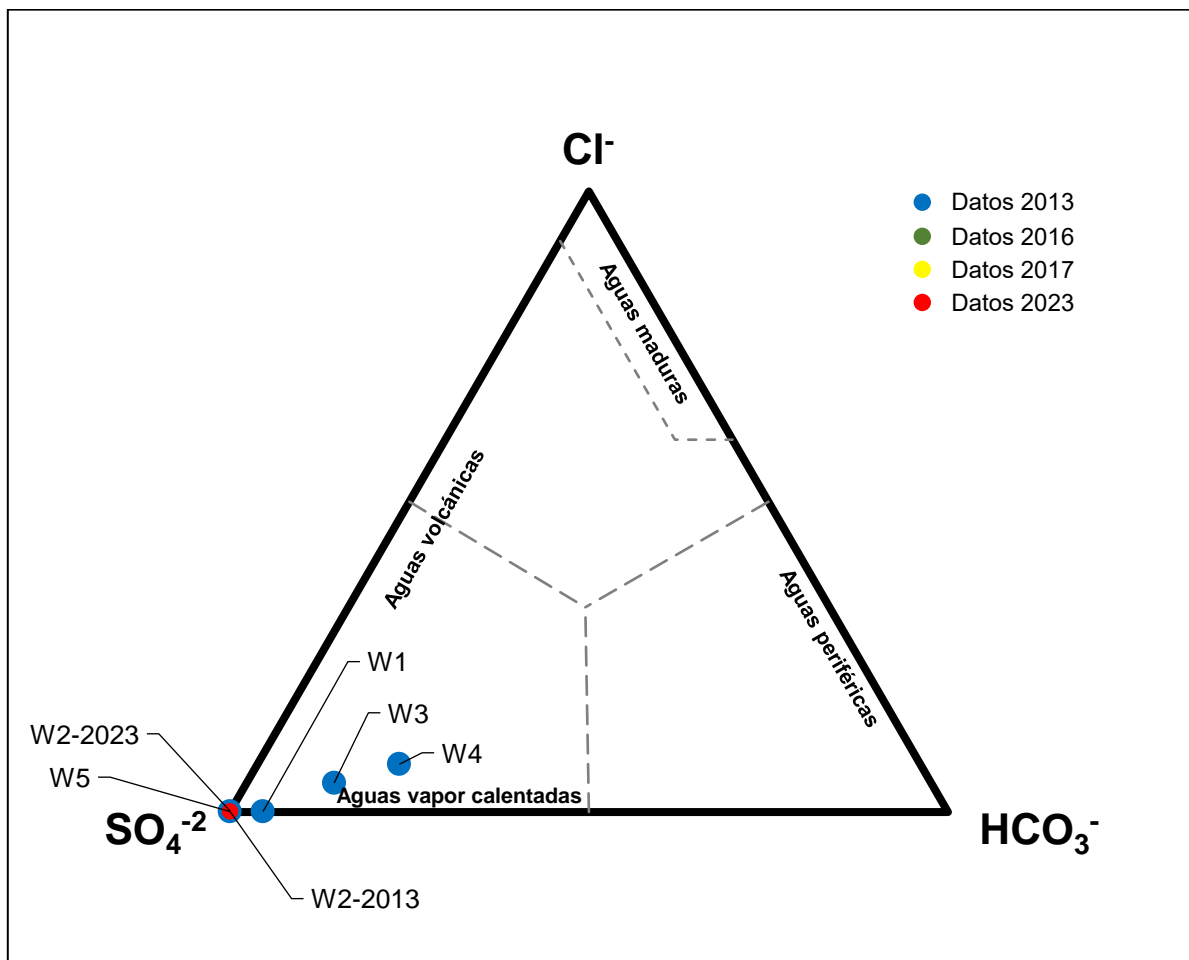


Figura 6.2: Diagrama ternario Cl⁻-SO₄⁻²-HCO₃⁻. Modificado de Giggenbach y Goguel, 1989.

Las concentraciones relativamente elevadas de HCO₃⁻ en los puntos W1, W3 y W4 son concordantes tanto con la neutralidad de estas aguas, debido a que este anión es el carbonato predominante en aguas con un pH mayor a 6, como con la mayor influencia hidrotermal. Este constituyente permite también interpretar que las aguas de estos puntos han sido parcialmente

afectadas por movimientos laterales, y/o por la interacción de fluidos enriquecidos en CO_2 con silicatos (Taussi y otros, 2023).

En el diagrama ternario $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Mg}^{+2}$ (Figura 6.3), utilizado para reconocer el estado en el que se encuentra el sistema respecto al equilibrio (Giggenbach y Goguel, 1989), la razón Na^+/K^+ para todas las aguas es menor a 15. Estos valores suelen ocurrir en aguas que alcanzan la superficie con rapidez, normalmente debido a la existencia de estructuras de ascenso, como fallas o fracturas, y zonas permeables (Nicholson, 1993). Además, todas las aguas muestreadas corresponden a aguas inmaduras. Esta clasificación indica el sistema no ha alcanzado el equilibrio con la roca hospedante, probablemente debido a la adición de cantidades significativas de agua subterránea poco profunda al sistema (Li y otros, 2022) y procesos de interacción agua-roca.

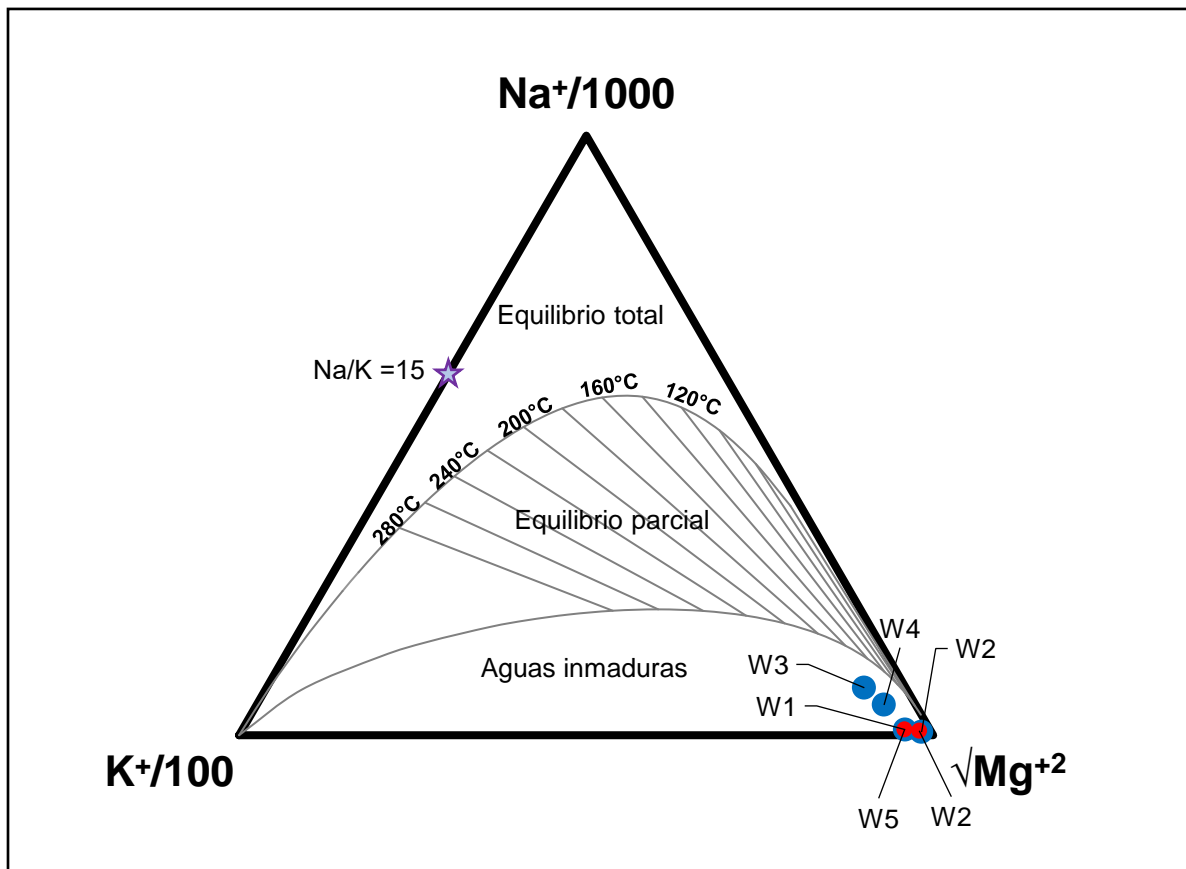


Figura 6.3: Diagrama ternario $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Mg}^{+2}$. Modificado de Giggenbach y Goguel (1989). Simbología en Figura 6.2.

6.2. Origen de los gases

El diagrama ternario N_2 -He-Ar (Figura 6.4), elaborado por Giggenbach y Goguel (1989), permite visualizar los cambios sobre cómo ha ido cambiando la naturaleza de la fuente de los componentes volátiles en el tiempo. Así, es posible reconocer que el sistema hidrotermal del Nevados de Chillán se ve dominado por una componente meteórica, con una menor participación de fluidos magmáticos, corticales y mantélicos. A simple vista, se pueden identificar cambios en las señales a lo largo de los años. La mayoría de las muestras del 2013 poseen una razón N_2/Ar cercano a 84, lo que significa que los fluidos poseen una fuerte señal atmosférica probablemente por filtraciones en las zonas superficiales del sistema. La excepción corresponde a la muestra F2, que posee una razón N_2/Ar menor al resto de muestras y cercano al estándar *ASW* ($N_2/Ar = 38$), asociada a una señal meteórica. Durante los años 2016 y 2017 existe un aumento en el aporte de He, lo que se asocia a la inyección de fluidos profundos. También existe un aumento en la razón N_2/Ar (>84), lo cual se asocia a una mayor componente magmática. En el presente año, los datos se ubican cerca del estándar *ASW*, reflejando que la fuente de los componentes se ha desplazado hacia una señal meteórica durante este año.

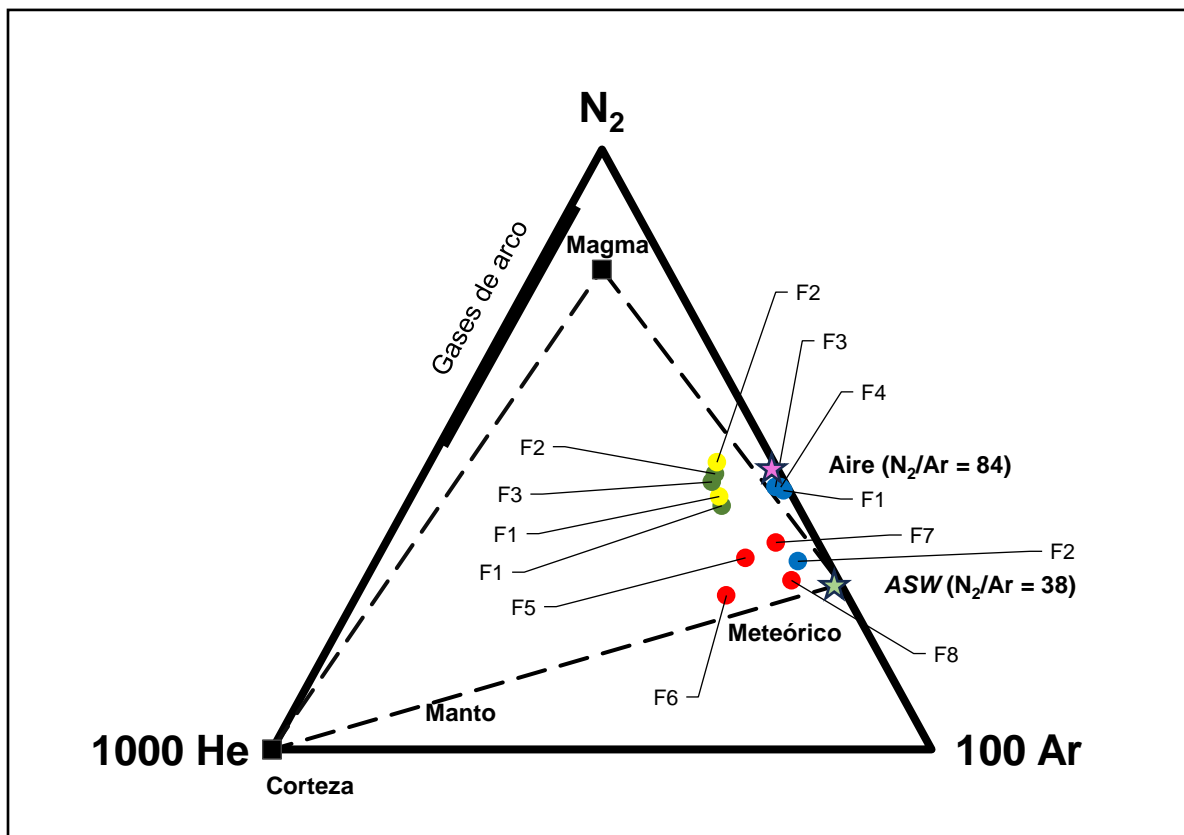


Figura 6.4: Diagrama ternario N_2 -He-Ar. Modificado de Giggenbach y Goguel (1989). Simbología en Figura 6.2.

El diagrama binario R/Ra vs ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ (Figura 6.5), utilizado para observar cambios en las proporciones entre las señales mantélica, meteórica y cortical de un sistema, exhibe las muestras F2 y F3 de 2013 y F1 y F3 de 2016. Los datos del 2013 poseen valores de R/Ra de 3,4 Ra (Tabla 5.9), lo que se puede interpretar como un aporte de material mantélico, ${}^3\text{He}$, diluido por la adición de componentes radiogénicos y/o atmosféricos, representado por ${}^4\text{He}$ (Taussi y otros, 2023). Las muestras F1 y F3 del 2016, en cambio, poseen valores de 5,55 y 4,37 Ra , respectivamente, reflejando un aumento en la señal mantélica debido a un mayor aporte de material profundo.

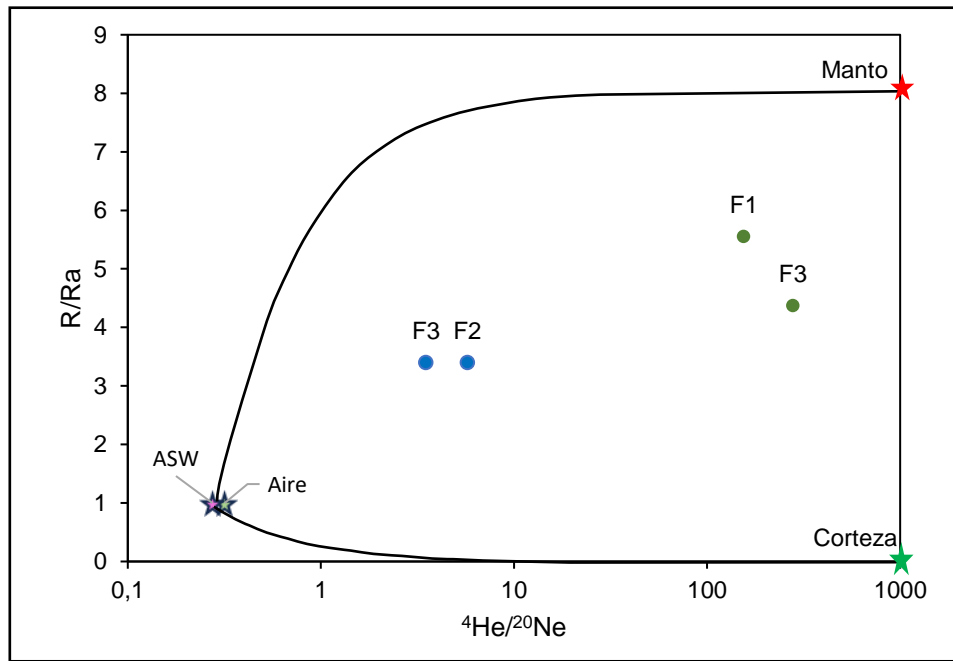


Figura 6.5: Diagrama binario R/Ra vs ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$. Modificado de Tardani y otros (2021). Se indican los miembros terminales de la corteza (Shaw y otros, 2003 en Tardani y otros, 2021), *ASW*, aire y manto (Tardani y otros, 2021). Simbología en Figura 6.2.

El origen del vapor (H_2O) en los datos del 2013 y 2016 puede ser interpretado a partir de la figura 6.6, donde la *GMWL* es ilustrada. Aquí se aprecia que las muestras del 2013 se hallan cercanas a la *GMWL*, lo que indicaría que durante este periodo el vapor de agua es aportado principalmente por recarga de aguas meteóricas que alcanzan el reservorio hidrotermal. Sin embargo, también se puede reconocer que el vapor de las fumarolas F1 y F4 muestran un empobrecimiento en isótopos pesados probablemente por procesos de ebullición de agua meteórica en zonas subsuperficiales, que daría origen al vapor de agua en estos puntos. En el año 2016, las muestras de gases un exhiben un enriquecimiento en el isótopo pesado ${}^{18}\text{O}$, posiblemente causado por interacción agua-roca y el

aumento de temperatura del sistema (Portugal y otros, 1994; Agosto y otros, 2013; Taussi y otros, 2023) o mezcla de agua subterránea con aguas de origen magmático (Tardani y otros, 2021).

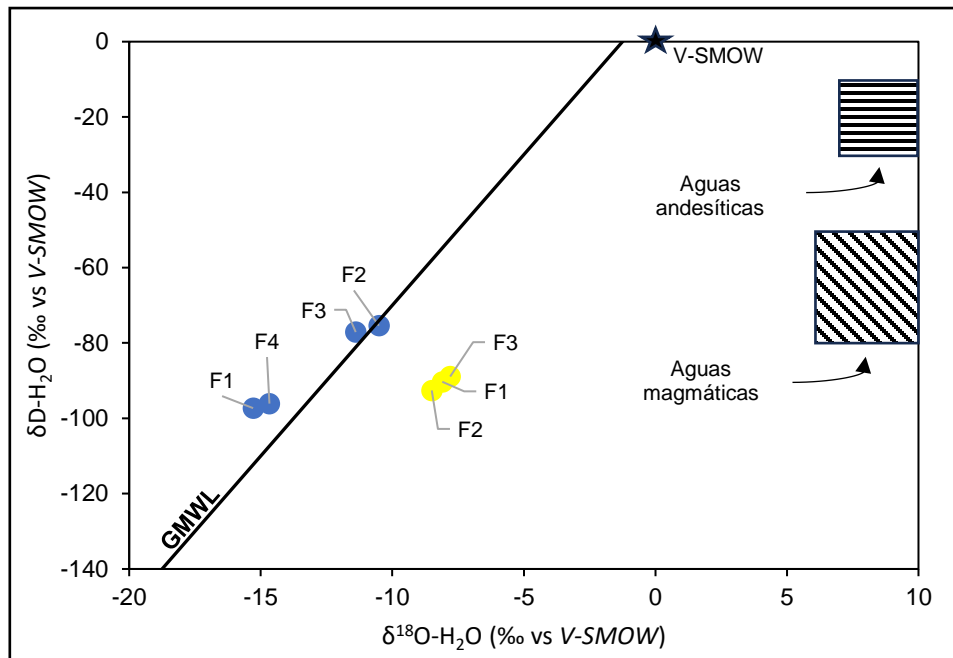


Figura 6.6: Diagrama binario $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ vs $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ (ambos en ‰ vs V-SMOW). Se muestran la línea *GMWL* (Craig, 1961). Los campos de aguas andesíticas y magmáticas (Taran y Zelenski, 2015) también son indicados. Simbología en Figura 6.2.

El CO_2 posee un origen que puede ser estudiado a partir de los diagramas binarios Rc/Ra vs $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ (Figura 6.7) y $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ vs $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ (Figura 6.8). En la primera de estas figuras los datos reflejan procesos de *mixing* manto-corteza y desgasificación magmática simultáneos, debido a un aumento en la concentración relativa de ${}^3\text{He}$. Al comparar los datos de la fumarola F3 en los años 2013 y 2016, se evidencia un aumento en ambas razones del diagrama. Esto se puede asociar a procesos de asimilación cortical a la vez que ocurre leve aporte de material mantélico.

De la Figura 6.8 se desprende que el *mixing* manto-corteza posee distintas componentes, debido a que el CO_2 puede ser aportado directamente desde el manto, desde sedimentos orgánicos o calizas. El problema que presenta este diagrama es que no es posible diferenciar el material calcáreo cortical del profundo, es decir, el que proviene de sedimentos marinos subductados (Aguilera, 2008). Queda en evidencia que el CO_2 del Nevados de Chillán entre los años 2013 y 2016 proviene de la mezcla de las contribuciones de material mantélico, sedimentos orgánicos y rocas calcáreas.

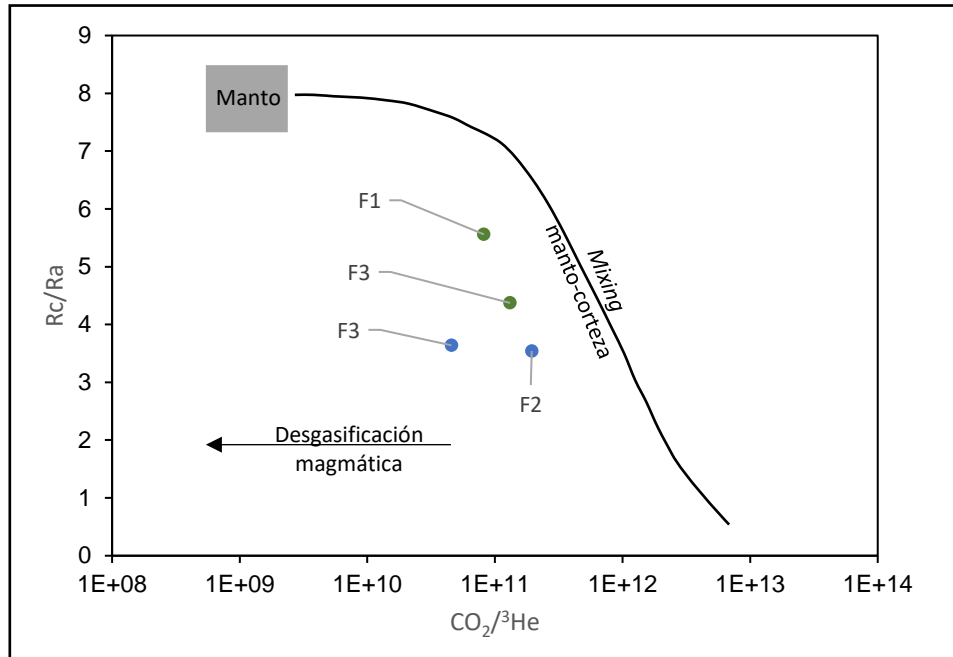


Figura 6.7: Diagrama binario R_c/R_a vs $CO_2/{}^3He$. Modificado de Taussi y otros (2023). Se indica la línea de *mixing* manto-corteza (Lages y otros, 2021). Simbología en Figura 6.2.

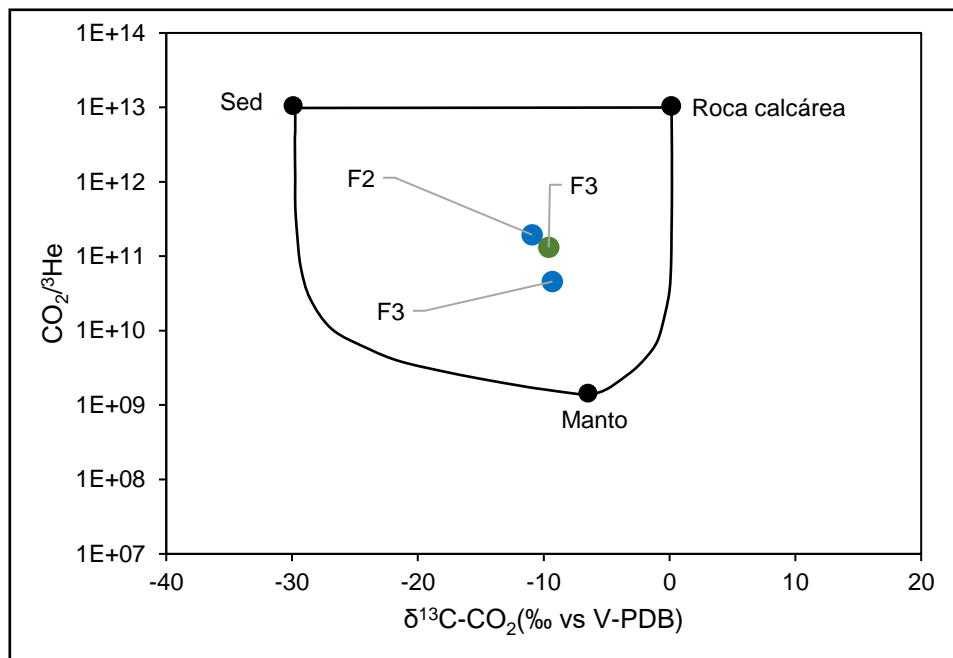


Figura 6.8: Diagrama binario $CO_2/{}^3He$ vs $\delta^{13}C-CO_2$ (‰ vs V-PDB). Modificado de Taussi y otros (2023). Se indican los miembros terminales manto, caliza y roca calcárea (Sano y Marty, 1995). Simbología en Figura 6.2.

Sano y Marty (1995) detallan que cuando el diagrama $CO_2/{}^3He$ vs $\delta^{13}C-CO_2$ (Figura 6.8) señala un

proceso de mezcla entre manto, sedimentos y roca calcárea, las siguientes ecuaciones pueden ser derivadas:

$$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Medido}} = (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{M}} \times \text{M} + (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{C}} \times \text{C} + (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{S}} + \text{S} \quad (6.1)$$

$$1/(^{12}\text{C}/^3\text{He})_{\text{Medido}} = 1/(^{12}\text{C}/^3\text{He})_{\text{M}} \times \text{M} + 1/(^{12}\text{C}/^3\text{He})_{\text{C}} \times \text{C} + 1/(^{12}\text{C}/^3\text{He})_{\text{S}} + \text{S} \quad (6.2)$$

$$1 = \text{M} + \text{C} + \text{S} \quad (6.3)$$

Donde los sufijos Medido, M, C y S se refieren a muestra medida, manto, material calcáreo y sedimento, respectivamente. Se debe tener en cuenta que $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{M}} = 1,1147 \times 10^{-2}$ ($= -6,5\%$), $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{C}} = 1,1220 \times 10^{-2}$ (0%), $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{S}} = 1,0883 \times 10^{-2}$ (-30%), $(^{12}\text{C}/^3\text{He})_{\text{M}} = 1,5 \times 10^9$, $(^{12}\text{C}/^3\text{He})_{\text{C}} = 1 \times 10^{13}$ y $(^{12}\text{C}/^3\text{He})_{\text{S}} = 1 \times 10^{13}$. Con esto, es posible saber el porcentaje de los tres componentes en la muestra. La razón $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ se obtiene de $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$, es decir, al despejar I en la ecuación (3.1). Los porcentajes de los componentes para los gases de este estudio se muestran en la Tabla 6.1:

Tabla 6.1: Proporción entre las distintas fuentes aportadoras de CO₂.

ID	Año	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	% Manto	% Calcáreo	% Sedimento
F2	2013	$1,1097 \times 10^{-2}$	0,8	63,0	36,2
F3	2013	$1,1116 \times 10^{-2}$	3,3	66,5	30,3
F3	2016	$1,1112 \times 10^{-2}$	1,1	67,2	31,7

Esto indicaría que el CO₂ emitido desde el sistema hidrotermal del Nevados de Chillán proviene principalmente de la disolución de rocas calcáreas y sedimento orgánico. A la fecha de este estudio, no se ha indicado la existencia de rocas calcáreas en el basamento del complejo volcánico, por lo tanto, el origen puede atribuirse al material calcáreo subductado en la placa de Nazca.

6.3. Geotermómetros

6.3.1. Geotermómetros acuosos

Los geotermómetros acuosos pueden clasificarse en dos grupos (Fournier, 1991):

- 1) Aquellos basados en la variación de la solubilidad de un mineral individual dependiente de la temperatura, como el geotermómetro de sílice.
- 2) Aquellos que se basan en la dependencia de la temperatura del intercambio catiónico que fija las razones de ciertos componentes disueltos, como los geotermómetros Na-K, K-Mg, Na-K-Mg.

6.3.1.1. Geotermómetro de sílice

Este geotermómetro se basa en la solubilidad del cuarzo y es utilizado ampliamente para estimar la temperatura subsuperficial de sistemas geotermales. El contenido de sílice en el agua de una fuente termal o subterránea puede correlacionarse con la última temperatura de equilibrio con el mineral silíceo (Fournier, 1977). La solubilidad de todos los minerales silíceos aumenta con el incremento en la temperatura (Marini, 2004).

La relación entre la concentración total de la sílice (SiO_2) disuelta en ppm, y la temperatura, $T(C^\circ)$, de las distintas fases minerales se expresan en las siguientes ecuaciones (Fournier, 1973, 1991 en Marini, 2004):

Para el cuarzo:

$$T(C^\circ) = \frac{1309}{5,19 - \log \text{SiO}_2} - 273,15 \quad (6.4)$$

Para el cuarzo con máxima pérdida de vapor:

$$T(C^\circ) = \frac{1522}{5,75 - \log \text{SiO}_2} - 273,15 \quad (6.5)$$

Para la calcedonia:

$$T(C^\circ) = \frac{1032}{4,69 - \log \text{SiO}_2} - 273,15 \quad (6.6)$$

Para la cristobalita α :

$$T(C^\circ) = \frac{1000}{4,78 - \log SiO_2} - 273,15 \quad (6.7)$$

Para la sílice amorfa:

$$T(C^\circ) = \frac{731}{4,52 - \log SiO_2} - 273,15 \quad (6.8)$$

La temperatura máxima para la aplicación de los geotermómetros de sílice tiende a ser cercano a los 250°C. Por sobre esta temperatura, la sílice se disuelve y precipita velozmente provocando que la concentración de sílice en solución no permanezca constante a medida que los fluidos son descargados en superficie (Nicholson, 1993).

El geotermómetro por utilizar se debe seleccionar según la fase mineral que este controlando la solubilidad de la sílice. A temperaturas superiores a los 180°C, el cuarzo es la fase mineral que controla la solubilidad. Entre los 120-180°C la calcedonia aparece junto con el cuarzo. La precipitación de una de estas fases depende del crecimiento de los cristales. La calcedonia es una variedad criptocristalina del cuarzo, por lo tanto, la temperatura, composición del fluido y tiempo de residencia van a controlar que la aparición de cada fase. Bajo los 120°C, la fase que controla la solubilidad es la cristobalita (Fournier, 1991).

Debido a que la sílice posee un comportamiento no volátil en sistemas con temperaturas menores a los 350°C. Un evento de pérdida de vapor puede provocar un aumento en la concentración de la sílice, causando que el geotermómetro arroje temperaturas aparentemente altas. La ecuación (6.5), para el cuarzo con máxima pérdida de vapor, se creó con el fin de corregir ese efecto. En el caso de mezcla de aguas termales con aguas meteóricas, se puede causar una disminución en la concentración de la sílice, lo que implica la subestimación de temperaturas en subsuperficie. Los efectos de ebullición y dilución pueden superponerse en los manantiales calientes, por lo que se recomienda usar todas las ecuaciones del geotermómetro (Fournier, 1991).

La confiabilidad de los geotermómetros de sílice se analiza junto a los efectos del pH, aumentando la certeza de los resultados en las aguas que presentan alta salinidad, altos contenidos de cloruros y altas temperaturas de descarga (Maureira, 2013).

Los resultados de las fórmulas geotermométricas se muestran en la Tabla 6.2:

Tabla 6.2: Temperaturas resultantes de la aplicación de los geotermómetros de sílice.

Id	Cuarzo	Máxima pérdida de vapor	Calcedonia	Cristobalita A	Sílice Amorfa	Promedio	Mediana
W1	226,13	205,20	213,23	178,97	101,38	205,88	209,21
W2	198,56	183,22	180,47	149,68	74,11	177,98	181,84
W3	158,63	150,61	134,49	108,29	36,38	138,01	142,55
W4	151,47	144,66	126,42	100,99	29,82	130,88	135,54
W2-2023	198,36	183,06	180,24	149,47	73,92	177,78	181,65
W5	319,40	214,25	195,78	199,02	166,28	89,51	193,83
W6	254,10	196,87	181,86	178,49	147,90	72,48	176,28

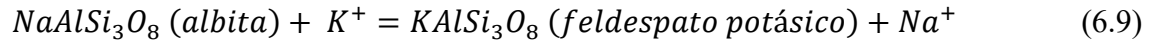
El dato que posee la mayor confiabilidad corresponde a W4, ya que posee los mayores valores de temperatura y concentración de cloruro respecto al resto de muestras. Además, los geotermómetros a considerar serán el de cuarzo, cuarzo con máxima pérdida de vapor, calcedonia y cristobalita a. Las temperaturas arrojadas por el geotermómetro de sílice amorfa se descartan debido a que arrojaron valores muy bajos, que incluso en algunos casos se hallan por debajo de las temperaturas de las aguas muestreadas. Con estas consideraciones, se estima que las temperaturas del reservorio varían entre los 100 y 220°C. Así, se considera que la fase que controla la solubilidad de la sílice es la calcedonia, que es la fase estable entre los 120 y 180°C, rango en el cual se distribuyen la mayoría de las temperaturas arrojadas por los geotermómetros. Sin embargo, se ha demostrado que bajo los 180°C la solubilidad de la sílice también puede estar controlada por el cuarzo, que puede existir o no junto a la calcedonia ya sea en un mismo u otro lugar del reservorio (Fournier, 1991).

6.3.1.2. Geotermómetros catiónicos

Geotermómetro Na-K: Este geotermómetro ha sido objeto de distintos análisis por variados autores, por lo cual, existen distintas expresiones para la razón Na^+/K^+ . Una de las principales ventajas de los geotermómetros Na-K es que no son afectados por la separación del vapor y están poco influenciados por procesos de mezcla, siempre que las concentraciones de Na^+ y K^+ del agua de dilución sean muy inferiores a las del líquido procedente del reservorio geotermal (Fournier, 1981 en Cioni y Marini, 2020). Los geotermómetros de Na-K son controlados por las reacciones

isocoulómbicas de intercambio iónico, independientemente de los minerales involucrados (Cioni y Marini, 2020).

Estos geotermómetros se basan principalmente en la reacción producida entre la albita y el feldespató potásico:



Cuya constante de equilibrio es:

$$K_{eq} = \frac{[KAlSi_3O_8][Na^+]}{[NaAlSi_3O_8][K^+]} \quad (6.10)$$

Los paréntesis cuadrados representan la actividad de la respectiva especie. Aquí se asumen ciertas simplificaciones usuales, como que la actividad de las especies sólidas y los coeficientes de actividad de las especies disueltas son iguales a uno, por lo que la actividad de las especies disueltas se puede aproximar por su concentración en solución. Por esto, la constante de equilibrio puede expresarse se reduce a:

$$K_{eq} = \frac{Na}{K} \quad (6.11)$$

A continuación, se describen algunas de las ecuaciones a usar en esta Memoria, recopiladas de Cioni y Marini (2020). Estas ecuaciones expresan la relación entre la razón Na/K en ppm, y la temperatura en Celsius, T(C°).

Ecuación de Truesdell, (1976):

$$T(C^\circ) = \frac{855,6}{0,8573 + \log\left(\frac{Na}{K}\right)} - 273,15 \quad (6.12)$$

Ecuación de Fournier, (1979):

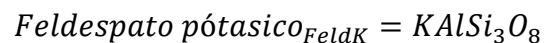
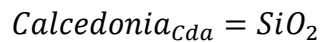
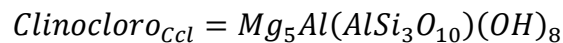
$$T(C^\circ) = \frac{1217}{1,483 + \log\left(\frac{Na}{K}\right)} - 273,15 \quad (6.13)$$

Ecuación de Giggenbach, (1988):

$$T(C^\circ) = \frac{1390}{1,75 + \log\left(\frac{Na}{K}\right)} - 273,15 \quad (6.14)$$

Geotermómetro K-Mg: Postulado por Giggenbach y otros (1983), siendo más detallada por Giggenbach (1988). Está basado en reacciones de intercambio donde participa el Mg^{+2} . El contenido de este elemento en aguas geotermales disminuye con el aumento en la temperatura, por lo tanto, aguas con elevadas cantidades de Mg^{+2} pueden haber experimentado procesos de equilibrio agua-roca a bajas temperaturas, probablemente en un entorno cercano a la superficie (Nicholson, 1993).

Según Giggenbach (1988), el comportamiento del Mg^{+2} en aguas geotérmicas equilibradas se describe mediante las reacciones:



$$0,8(Msc) + 0,2(Ccl) + 5,2(Cda) + 2K^+ + 2,8(FeldK) + 1,6H_2O + Mg^{2+} \quad (6.15)$$

En base a consideraciones similares a las aplicadas al geotermómetro Na-K, la constante de equilibrio de la ecuación (6.15) es:

$$K_{eq} = \frac{K}{\sqrt{Mg}} \quad (6.16)$$

Entonces, la ecuación del geotermómetro K/Mg derivada por Giggenbach, (1988):

$$T(C^\circ) = \frac{4410}{14 - \log\left(\frac{K^2}{Mg}\right)} - 273,15 \quad (6.17)$$

Donde $\frac{K^2}{Mg}$ relaciona las concentraciones de los respectivos elementos en ppm.

Este geotermómetro se puede utilizar en sistemas de baja entalpía que no han alcanzado el equilibrio con los feldespatos alcalinos, centrándose en el equilibrio con los minerales arcillosos portadores de K y Mg. Este geotermómetro es aplicable en sistemas con temperaturas dentro del intervalo 50-300°C, y su utiliza principalmente en sistemas donde no se ha alcanzado el equilibrio completo entre el fluido y todas las asociaciones minerales de la roca hospedante (Nicholson, 1993).

Geotermómetro Na-K-Mg: Giggenbach (1988) con la finalidad de aumentar la confiabilidad de los resultados arrojados por los geotermómetros de Na-K y K-Mg, propone combinarlos mediante un diagrama ternario para obtener un método para evaluar el grado de equilibrio agua-roca que ha alcanzado un sistema geotermal. Así, tomando las ecuaciones (6.14) y (6.17), Giggenbach crea el diagrama ternario Na-K-Mg (Figura 6.3) para la clasificación y cálculo de temperaturas para aguas totalmente equilibradas con la roca, parcialmente equilibradas e inmaduras. Para aquellas aguas que se ubiquen en este último campo, la aplicación de los geotermómetros de Na-K y K-Mg pierden confiabilidad y se debe tener precaución con los resultados, ya que este campo muestra el rango composicional que presentaría un fluido que conserva la composición de la roca caja.

Las temperaturas resultantes de la aplicación de los geotermómetros antes descritos se detallan en la Tabla 6.3:

Tabla 6.3: Temperaturas resultantes de la aplicación de los geotermómetros catiónicos.

ID	Año	Na/K (Truesdell, 1976)	Na/K (Fournier, 1979)	Na/K (Giggenbach, 1988)	K ² /Mg (Giggenbach, 1988)
W1	2013	422,50	367,80	368,66	69,91
W2	2013	344,87	318,01	324,53	49,11
W3	2013	173,97	193,78	210,60	84,82
W4	2013	192,55	208,38	224,28	77,00
W2	2023	310,98	295,06	303,90	52,36

El geotermómetro Na-K-Mg (Figura 6.3) utilizado en la sección de origen de las aguas muestra que todas las aguas analizadas no han alcanzado algún grado de equilibrio agua-roca. Por este

motivo, la aplicación de los geotermómetros catiónicos planteados resulta incierta, ya que las aguas inmaduras son las menos apropiadas para el uso de estos geotermómetros (Giggenbach, 1991).

6.3.2. Geotermómetros gaseosos

Previo a describir las ecuaciones de los geotermómetros gaseosos, es necesario hacer algunos alcances sobre las condiciones de oxido-reducción (redox), de un sistema geotermal. Tradicionalmente, la fugacidad de oxígeno (fO_2) ha sido la variable con la que se suelen describir las condiciones redox. Sin embargo, Giggenbach (1987) notó que en sistemas geotérmicos los valores de fO_2 son prácticamente indetectables bajo los 300°C, bajo cualquier técnica analítica. Así, Giggenbach propuso un nuevo indicador redox (R_H) medible analíticamente:

$$R_H = \log(r_H) = \log\left(\frac{fH_2}{fH_2O}\right) \quad (6.18)$$

Que en gases volcánicos de alta temperatura puede considerarse como:

$$R_H = \log\left(\frac{XH_2}{XH_2O}\right) \quad (6.19)$$

Donde X_i representa la fracción molar analítica del gas i . Este factor R_H se puede relacionar con fO_2 considerando la siguiente reacción:



Cuya constante de equilibrio es (Johnson y otros, 1992):

$$\log K = \log(fO_2) + 2R_H = 5,16 - \frac{25464}{T + 273} \quad (6.21)$$

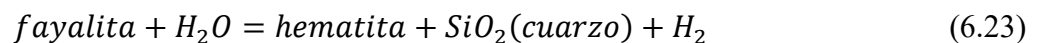
Con T en °C. La ecuación anterior se puede reformular como:

$$R_H = 2,58 - \frac{12732}{T + 273} - \frac{\log(fO_2)}{2} \quad (6.22)$$

Giggenbach (1987) estableció que el estado redox que domina la fase gaseosa en los sistemas geotérmicos maduros que están hospedados en rocas volcánicas (especialmente basaltos y

andesitas) se puede aproximar al de una roca con una razón de actividad $\text{FeO}/\text{FeO}_{1,5} = 1$. Utilizando fayalita (Fe_2SiO_4) y hematita (Fe_2O_3) como fases guías, Giggenbach obtuvo para R_H un valor de -2,8 casi independiente de la temperatura, válido para temperaturas inferiores a los 1000°C . Al aplicar este valor de $R_H = -2,8$, se obtiene $fO_2 = 10^{-38}$ bares a 250°C y $fO_2 = 10^{-57}$ bares a 100°C , lo que demuestra el poco sentido práctico de expresar el estado redox en términos de fO_2 (Sepúlveda y otros, 2007).

La dependencia de R_H para el *buffer* fayalita-hematita (FH) con respecto a la temperatura se deduce a partir de la siguiente reacción (Sepúlveda y otros, 2007):



La dependencia con respecto a la temperatura (entre los 100 y 350°C) se expresa como (Johnson y otros, 1992):

$$R_{H,FH} = -3,63 + \frac{592}{T + 273} \quad (6.24)$$

La mayoría de las ecuaciones de los geotermómetros gaseosos se basan en la termodinámica de las especies que se cree que alcanzan el equilibrio en los reservorios geotérmicos. Esta termodinámica se fundamenta en el cambio de energía libre de las reacciones químicas entre estas especies, que puede escribirse en términos de una constante de equilibrio dependiente de la temperatura para la reacción (Powell, 2000). Estrictamente hablando, las constantes de equilibrio para reacciones gaseosas se consideran en términos de fugacidad gaseosa, pero para las bajas presiones en sistemas geotérmicos, la mayoría de los coeficientes de fugacidad están cerca de la unidad y se pueden sustituir por simples presiones parciales para gases (Henley, Truesdell y Barton, 1984 en Powell, 2000).

Las temperaturas de los geotermómetros se calculan convirtiendo las relaciones gas/vapor de los análisis de gases en presiones parciales, suponiendo un comportamiento ideal de los gases, corregido para tener en cuenta la compresibilidad del vapor. La relación puede escribirse:

$$r_{\text{gas,vapor}} = -\frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{vapor}}} \cdot Z \quad (6.25)$$

Donde r_{gas} es la relación gas/vapor, P_i es la presión parcial del gas i , y z es el factor de compresibilidad del vapor. Varios autores simplifican las fórmulas geotermométricas al ignorar el factor de compresibilidad, pero esto puede causar errores en los resultados, particularmente a altas temperaturas (Powell, 2000).

La termodinámica de la reacción describe la presión del gas en el equilibrio, pero no da ninguna indicación sobre la velocidad ni la cinética de la reacción. En realidad, dado que las reacciones químicas tienden a ocurrir más rápido a temperaturas más altas, las concentraciones de gas para reacciones que alcanzan el equilibrio demasiado lento en un reservorio geotérmico podrían reflejar un equilibrio parcial o condiciones más calientes (y probablemente más profundas) que se mantuvieron en el tiempo. En otros casos, las reacciones pueden ocurrir muy rápido, lo que provoca que la reacción pueda reequilibrarse durante el tránsito entre el reservorio y la superficie, causando que el geotermómetro gaseoso arroje temperaturas más frías que las del reservorio (Powell, 2000).

La ebullición de los líquidos de un reservorio da lugar a una fase de gas separada, cuya composición puede determinarse en función de la temperatura de separación y de la composición del fluido del reservorio utilizando la siguiente relación (Sepúlveda y otros, 2007):

$$r_{V,f} = \frac{r_{L,i}B}{y(B-1) + 1} \quad (6.26)$$

Donde los subíndices L , V , i y f representan líquido, vapor, inicial y final, respectivamente, y es la fracción vapor, r es la relación molar y B es el coeficiente de distribución gaseoso ($\frac{r_L}{r_V}$; Giggenbach, 1980 en Sepúlveda y otros, 2007). La composición del líquido residual derivado del proceso de ebullición se puede saber mediante la siguiente expresión (Sepúlveda y otros, 2007):

$$r_{L,f} = \frac{r_{L,i}}{y(B-1) + 1} \quad (6.27)$$

Y para el caso de la condensación, se puede obtener de forma similar (Sepúlveda y otros, 2007):

$$r_{V,f} = \frac{r_{V,i}B}{B(1-x) + x} \quad (6.28)$$

Donde x representa la fracción de condensación.

Los geotermómetros utilizados corresponden a al H₂-Ar y CO₂-Ar, los cuales pueden ser agrupados para la utilización de una grilla geotermométrica. La elección de estos métodos geotermométricos se debe a que estas especies gaseosas no son afectadas por procesos externos al sistema geotermal, como condensación de fluidos atmosféricos, dilución de material orgánico, etc. La utilización completa del sistema H₂O-H₂-CO₂-CO-CH₄ definido por Chiodini y Marini (1998) no es adecuada para el sistema geotermal del Nevados de Chillán, ya que el H₂O, CO y CH₄ son parcialmente incorporados al sistema por procesos externos, como la precipitación de aguas meteóricas y nieve fundida, disolución de especies solubles, y disolución de rocas de origen no hidrotermal, respectivamente.

6.3.2.1. Geotermómetro H₂-Ar

El H₂ es el gas que reacciona más rápido a los cambios en la temperatura y condiciones redox (Giggenbach, 1987). El Ar, por su parte, es un gas químicamente inerte y es introducido casi exclusivamente por una componente meteórica, formando parte de las descargas de fluidos geotermales. Aun así, esta especie también puede provenir de vapores magmáticos, pero corresponde a una componente menor en términos de masa en este tipo de fluidos, lo que permite asumir que el efecto del argón magmático en fluidos hidrotermales es nulo, y solo es considerado como un gas de origen meteórico. Esta consideración convierte al argón en un buen “compañero” para ser combinado con el H₂, para así formar un geotermómetro confiable y generalmente aplicable (Giggenbach, y Goguel, 1989). La relación entre estas especies puede verse expresada en las siguientes ecuaciones:

$$\log \left(\frac{XH_2}{XAr} \right)_V = \log \left(\frac{r_{H_2,V}}{r_{Ar,V}} \right) \quad (6.29)$$

$$\log \left(\frac{XH_2}{XAr} \right)_L = \log \left(\frac{r_{H_2,L}}{r_{Ar,L}} \right) \quad (6.30)$$

El geotermómetro se establece utilizando el $R_H = -2,8$ y el *buffer* FH (Giggenbach, 1987). Así, considerando que el sistema geotermal del Nevados de Chillán corresponde a un sistema líquido dominado (Gallardo, 2020), como la mayoría de los sistemas geotermales (Giggenbach y Goguel,

1989), puede asumirse que el equilibrio entre los constituyentes gaseosos ocurre en forma disuelta, lo que determina que la ecuación a utilizar corresponde a la (6.30). El equilibrio del H₂ disuelto puede ser obtenido según la siguiente ecuación:

$$r_{H_2,L} = \frac{XH_2}{XH_2O * BH_2} = \frac{r_{H_2,V}}{BH_2} = \frac{r_H}{BH_2} = \frac{10^{-2,8}}{BH_2} \quad (6.31)$$

Donde BH_2 es el coeficiente de distribución vapor/líquido del H₂. La dependencia de la temperatura es dada por (Giggenbach, 1980):

$$\log BH_2 = 6,23 - 0,014T \quad (6.32)$$

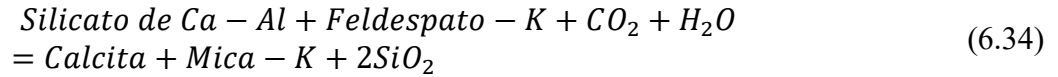
Siendo T la temperatura en °C. Utilizando un valor de $0,3 \times 10^{-6}$ para $r_{Ar,L}$ (Giggenbach y Goguel, 1989), que es típico de las aguas subterráneas saturadas en aire, y con todas las consideraciones previas, la dependencia con respecto a la temperatura de la relación H₂/Ar en el equilibrio de la fase líquida queda expresada como:

$$\log \left(\frac{XH_2}{XAr} \right)_L = R_H - \log BH_2 - \log r_{Ar,L} = -2,5 + 0,014T \quad (6.33)$$

El H₂ y Ar poseen solubilidades similares y muy bajas, lo que permite asumir que sufren una completa partición en las primeras etapas de la formación de vapor proveniente de una fase líquida originalmente en equilibrio y, por lo tanto, alcanzan la superficie en proporciones representativas de un ambiente más profundo (Giggenbach y Goguel, 1989). Los distintos valores analizados por Giggenbach y Goguel (1989) muestran que este geotermómetro funciona especialmente bien para aquellos sistemas de baja temperatura. Pero si el sistema ha sufrido pérdidas de Ar mediante pérdidas menores de vapor seguido de procesos de reequilibrio del H₂, el geotermómetro puede mostrar valores elevados y erróneos, incluso alcanzando valores mayores a los definidos para el equilibrio de vapor. Un comportamiento similar se ha observado en sistemas vapor dominados, donde se asume que el equilibrio se ha alcanzado en la fase vapor. En el caso de piscinas burbujeantes y descargas de fumarolas, los valores de temperatura suelen ser válidos y representativos de las condiciones del equilibrio de la fase líquida en profundidad.

6.3.2.2. Geotermómetro CO₂-Ar

El CO₂ ocurre en cantidades comparativamente más grandes que el H₂ en cualquier proceso de reequilibrio, lo que hace que este geotermómetro se “desajuste” más rápido que el geotermómetro antes descrito (Giggenbach y Goguel, 1989). Aquí, se asume que el CO₂ es fijado externamente por el equilibrio calcita-silicato de Ca-Al, que se expresa en la siguiente reacción (Sepúlveda y otros, 2007):



La dependencia de la temperatura de esta reacción univariante es dada por la expresión (Giggenbach, 1984):

$$\log(P_{\text{CO}_2}) = \log(f\text{CO}_2) = \log(X\text{CO}_2) = 0,0168T - 3,78 \quad (6.35)$$

También se derivan las ecuaciones que representan las razones molares de CO₂ en vapor y líquido, en función de las presiones parciales de este gas (Giggenbach y Goguel, 1989):

$$r_{\text{CO}_2,V} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6.36)$$

$$r_{\text{CO}_2,L} = \frac{r_{\text{CO}_2,V}}{B_{\text{CO}_2}} \quad (6.37)$$

Donde B_{CO_2} , coeficiente de distribución vapor/líquido del CO₂, posee una dependencia de la temperatura expresada por (Giggenbach, 1980):

$$\log(B_{\text{CO}_2}) = 4,7593 - 0,01092T \quad (6.38)$$

Se deben asumir condiciones de saturación, lo que trae consigo la siguiente expresión (Giggenbach, 1980):

$$\log(P_{\text{H}_2\text{O}}) = \log(X\text{H}_2\text{O}) = 5,51 - \frac{2048}{T + 273} \quad (6.39)$$

Así, las relaciones CO₂/Ar pueden ser expresadas como (Sepúlveda y otros, 2007):

$$\log\left(\frac{XCO_2}{XAr}\right)_V = \log\left(\frac{r_{CO_2,V}}{r_{Ar,V}}\right) = \log(P_{CO_2}) - \log(P_{H_2O}) - \log(r_{Ar,V}) \quad (6.40)$$

$$\log\left(\frac{XCO_2}{XAr}\right)_L = \log\left(\frac{r_{CO_2,L}}{r_{Ar,L}}\right) = \log(P_{CO_2}) - \log(P_{H_2O}) - \log(B_{CO_2}) - \log(r_{Ar,L}) \quad (6.41)$$

Al igual que en el geotermómetro H₂-Ar, se asume que el argón es principalmente fijado en una fase líquida por el equilibrio entre fluidos atmosféricos y meteóricos, es decir, con agua subterránea saturada en aire (Giggenbach y Goguel, 1989), con $R_H = -2,8$ controlado por el *buffer* FH. Así, el geotermómetro CO₂/Ar asociado al equilibrio de una fase líquida queda expresado de la siguiente forma:

$$\log\left(\frac{XCO_2}{XAr}\right)_L = 0,0277T - 7,53 + \frac{2048}{T + 273} \quad (6.42)$$

Debido a que las concentraciones relativas del CO₂ son generalmente muy altas en las descargas gaseosas, este geotermómetro no se utiliza por sí solo, ya que arrojaría una sobreestimación en las temperaturas resultantes.

6.3.2.3. Grilla H₂-Ar/CO₂-Ar

Al utilizar el argón como reemplazo del P_{H₂O}, los geotermómetros antes descritos pueden ser combinados en la grilla geotermométrica de gases CO₂/Ar-H₂/Ar (Giggenbach y Goguel, 1989). Esta grilla asume la presencia de material calcáreo para el geotermómetro de CO₂ y un R_H de -2,8 como estándar para el geotermómetro de H₂. La línea de equilibrio líquido representa el equilibrio para un gas dentro de un ambiente completamente acuoso, mientras que la línea de equilibrio de vapor representa el equilibrio de un gas en una fase vapor con una concentración de gas constante (Powell, 2000).

Las muestras que son graficadas sobre la línea de equilibrio líquido indican un equilibrio alternativo en condiciones de vapor, ya sea por la existencia de una “capa” de vapor o por una posible pérdida de argón, o por un R_H superior a -2,8. Las muestras situadas bajo esta línea pueden indicar un reequilibrio del hidrógeno a temperaturas más bajas, una ganancia de argón o un R_H inferior a -2,8.

La grilla (Figura 6.9) permite ingresar un valor de R_H distinto a -2,8 para poder reflejar condiciones de equilibrio en un estado redox distinto. La grilla queda expresada por las ecuaciones (6.29), (6.30), (6.40) y (6.41).

La grilla geotermométrica muestra las distintas temperaturas que ha tenido el reservorio entre los años 2013-2023. Los datos de las fumarolas F1, F3 y F4 no son considerados correctos debido a que muestran una temperatura muy baja para el reservorio geotermal ($\sim 125^\circ\text{C}$), siendo incluso cercanas a las temperaturas de las descargas ($\sim 95^\circ\text{C}$), lo que permite considerar que el sistema geotermal es somero, o que la componente hidrotermal del sistema es muy grande, lo que explicaría estas bajas temperaturas debido al aporte de argón proveniente de una posible contaminación atmosférica. El resto de los datos no muestra posibles indicios de contaminación atmosférica, y se adaptan de manera correcta al *buffer* FH (FeO/FeO_{1,5}; $R_H = -2,8$). Estos datos muestran la ocurrencia de dos fases (líquido y vapor) parcialmente equilibradas en el sistema, existiendo a temperaturas entre los ~ 180 - 255°C . Gracias a que la grilla utiliza el CO₂, una especie que no se ve significativamente afectada por procesos de reequilibrio durante el ascenso de fluidos hidrotermales (Giggenbach, 1991), los resultados obtenidos pueden ser utilizados para la evaluación de las temperaturas y condiciones redox del sistema hidrotermal profundo.

Al comparar las temperaturas obtenidas a partir de esta grilla (~ 180 - 255°C) con las resultantes de los geotermómetros de sílice (~ 100 - 225°C). Es posible que las temperaturas arrojadas por el geotermómetro de sílice sean causadas por la ausencia de un estado de equilibrio, por la precipitación de la sílice disuelta o por efectos de dilución durante el ascenso del fluido termal debido a la interacción con un acuífero somero relativamente frío (Joseph y otros, 2011).

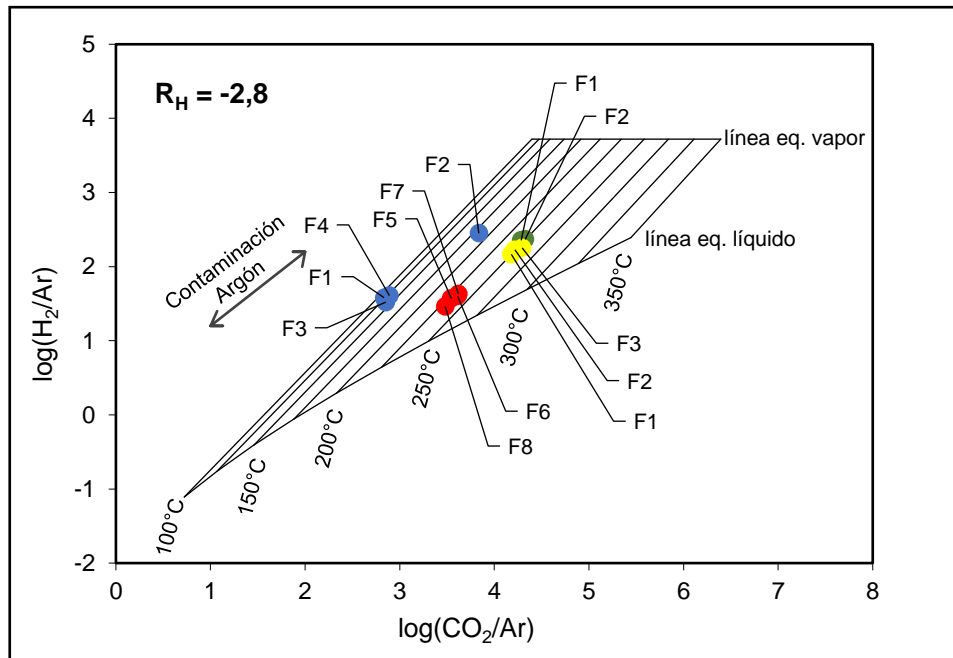


Figura 6.9: Grilla geotermométrica H₂/Ar-CO₂/Ar. Modificado de Giggenbach y Goguel (1989). Simbología en Figura 6.2.

6.4. Evolución del Complejo Volcánico Nevados de Chillán

Los datos geoquímicos existentes recopilados en esta investigación pueden utilizarse para establecer la evolución que ha tenido el Nevados de Chillán en el tiempo. Es importante tener en cuenta el periodo de actividad eruptiva que se desarrolló entre los años 2016 y 2022, específicamente en el cráter Nicanor, ya que esto puede dar un mejor entendimiento a lo que se explicará a continuación.

Las variaciones temporales en las razones entre especies gaseosas permiten identificar y evaluar las modificaciones que han ocurrido en el sistema hidrotermal del Nevados de Chillán, como la relación entre componente hidrotermal y magmática, cambios en el estado de oxidación, dinámica del magma en profundidad y cambios en la temperatura del reservorio geotermal. Las razones geoquímicas utilizadas son CH₄/CO₂, H₂/H₂O y H₂/Ar. La razón logarítmica CH₄/CO₂ (Figura 6.10) relaciona una especie reducida del carbono, representada por el metano, y una especie oxidada, que es representada por el dióxido de carbono. Con esto en cuenta, es correcto indicar que esta relación refleja fielmente los cambios en las componentes hidrotermal (ambiente reducido) y magmática (ambiente oxidado). En el periodo pre-eruptivo, la razón CH₄/CO₂ muestra valores cercanos a -4, con un valor máximo de -2,18. Hacia el 2016-2017, esta razón disminuye, lo que

representa un aumento en la componente magmática dentro del sistema reflejado debido a una mayor liberación de CO_2 , que generalmente suele ocurrir en las fases previas y tempranas una etapa eruptiva debido a la baja solubilidad de este gas dentro del magma. El orden de solubilidad de los gases indicativos de una componente magmática es $\text{CO}_2 < \text{SO}_2 < \text{HCl} < \text{HF}$ (Giggenbach, 1987), lo que se traduce en que en un proceso de desgasificación magmática típico el primer gas en ser liberado sea el CO_2 , finalizando con el HF. La razón aumenta en el año 2023, periodo post-eruptivo, lo que reflejaría el aumento del componente hidrotermal debido, posiblemente, a la formación de metano a partir del CO_2 sometido a condiciones reductoras.

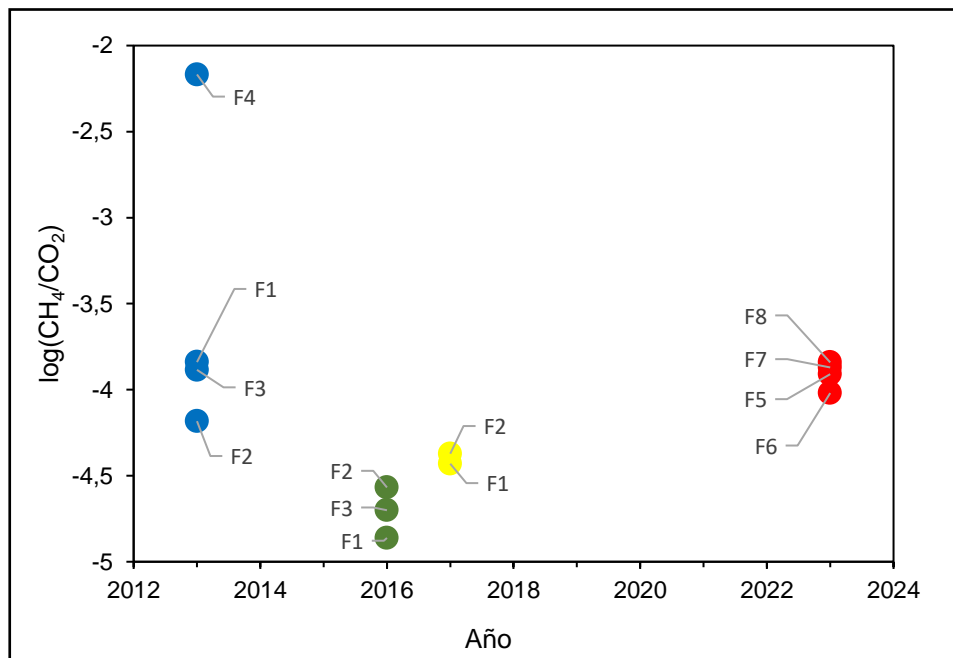


Figura 6.10: Diagrama binario $\log(\text{CH}_4/\text{CO}_2)$ vs Año. Simbología en Figura 6.2.

Como ya se mencionó en la sección de los geotermómetros gaseosos, la razón logarítmica $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ es útil para identificar cambios en el estado redox de un sistema hidrotermal. La Figura 6.11 muestra que desde el 2013 al 2017 el sistema ve modificado su estado redox hacia condiciones más oxidantes, lo cual es concordante con el paso del periodo pre-eruptivo al eruptivo. La actividad eruptiva trae consigo un pulso de calor, apreciable en la Figura 6.9, que debería provocar un aumento en las concentraciones de H_2 por la disociación del H_2O a altas temperaturas (Vaselli y otros, 2019), sin embargo, esto último no ocurre para el Nevados de Chillán. Considerando los análisis de δD y $\delta^{18}\text{O}$ del vapor de agua, se asocia que hay un aporte importante de agua de origen

magmático, la cual suele estar enriquecida en el isótopo pesado de oxígeno, siendo esta la explicación más lógica a la disminución en la razón H_2/H_2O a pesar del aumento en la temperatura del sistema durante el periodo eruptivo. Hacia el 2023 se observa un aumento en los valores de esta razón, indicando el paso hacia condiciones más reductoras en el sistema, producido por una importante disociación del H_2O magmático en H_2 .

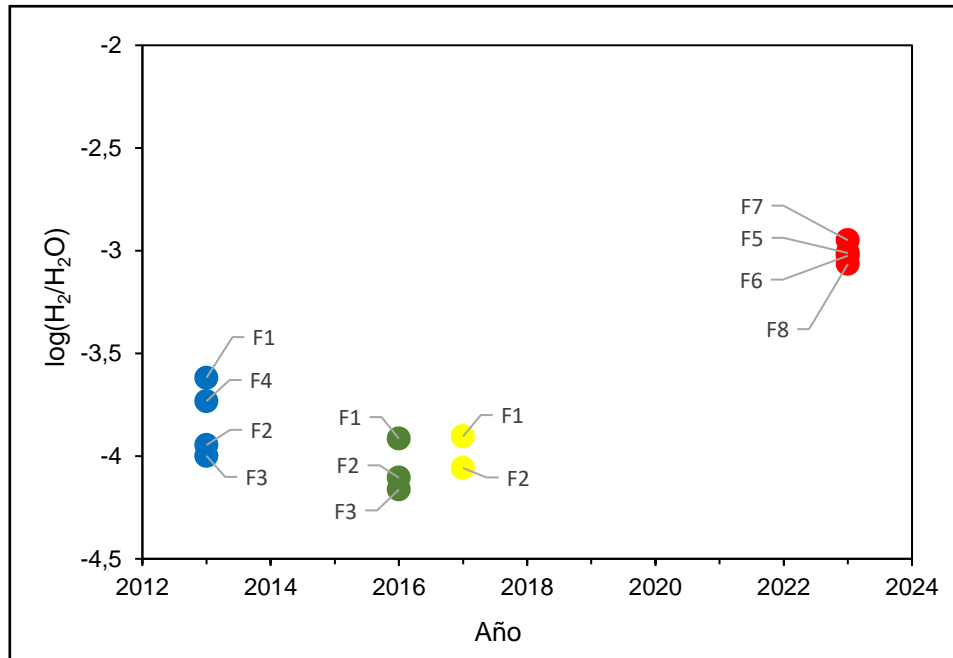


Figura 6.11: Diagrama binario $\log(H_2/H_2O)$ vs Año. Simbología en Figura 6.2.

La razón H_2/Ar es un indicador útil para identificar la penetración de aguas superficiales en el sistema hidrotermal gracias a que el argón es componente predominante del aire y de las aguas saturadas en aire, mientras que el H_2 representa la componente hidrotermal, debido a que esta especie gaseosa proviene principalmente de la disociación del H_2O favorecida por aumentos en la temperatura del sistema (Fischer y otros, 2015). Como se muestra en la figura 6.12, la razón H_2/Ar aumenta en el 2016-2017, concordante con el periodo en el que inicia la actividad eruptiva que trae consigo el aporte de agua magmática y un aumento en la temperatura, ambos beneficiando la disociación del agua y la obliteración parcial de la componente meteórica del sistema hidrotermal. La componente meteórica aumenta hacia el 2023 luego de terminado el proceso eruptivo causando una disminución en los valores de la razón H_2/Ar , volviendo así a los valores registrados en el año 2013, que puede interpretarse como una estabilización del sistema entre la componente hidrotermal

y meteórica. Los cambios en los valores de esta razón también parecen indicar una fuerte componente hidrotermal y meteórica existente en el volcán Nevados de Chillán.

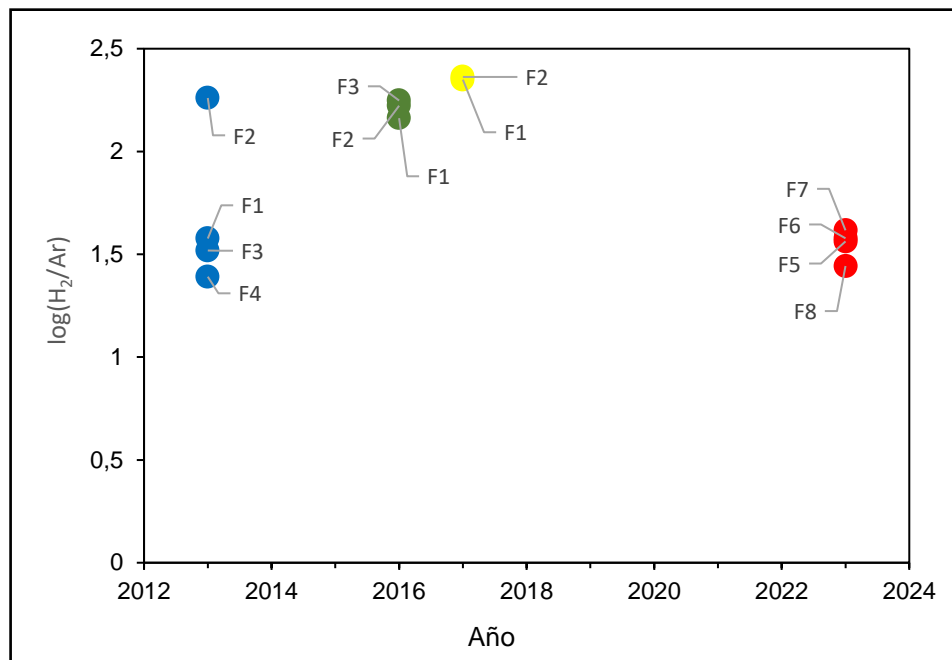


Figura 6.12: Diagrama binario log(H₂/Ar) vs Año. Simbología en Figura 6.2.

La Figura 6.13 resume los cambios identificados en el sistema geotermal del volcán Nevados de Chillán según las razones logarítmicas CH₄/CO₂ vs H₂/H₂O. Se observan tres grupos de datos, los cuales coinciden con las tres etapas registradas entre los años 2013-2023. El primer grupo corresponde a los datos del 2013, que pueden ser clasificados como un punto intermedio entre los dos restantes, mostrando la relación entre las componentes hidrotermal (CH₄ y H₂) y magmática (CO₂ y H₂O) durante la etapa pre-eruptiva. El segundo grupo está compuesto por los datos obtenidos entre los años 2016 y 2017, y muestran una disminución en la componente hidrotermal, causado por un aumento en las concentraciones relativas de CO₂ y H₂O, que son aportados, principalmente, por un magma en proceso de desgasificación asociado a una nueva etapa eruptiva. El último grupo está constituido por la información obtenida durante la campaña del presente informe, los cuales exhiben una importante recuperación de la componente hidrotermal en la etapa post-eruptiva, especialmente en la razón H₂/H₂O, la cual exhibe valores mayores a los del 2013, posiblemente a la disociación del H₂O magmático acumulado durante el periodo eruptivo.

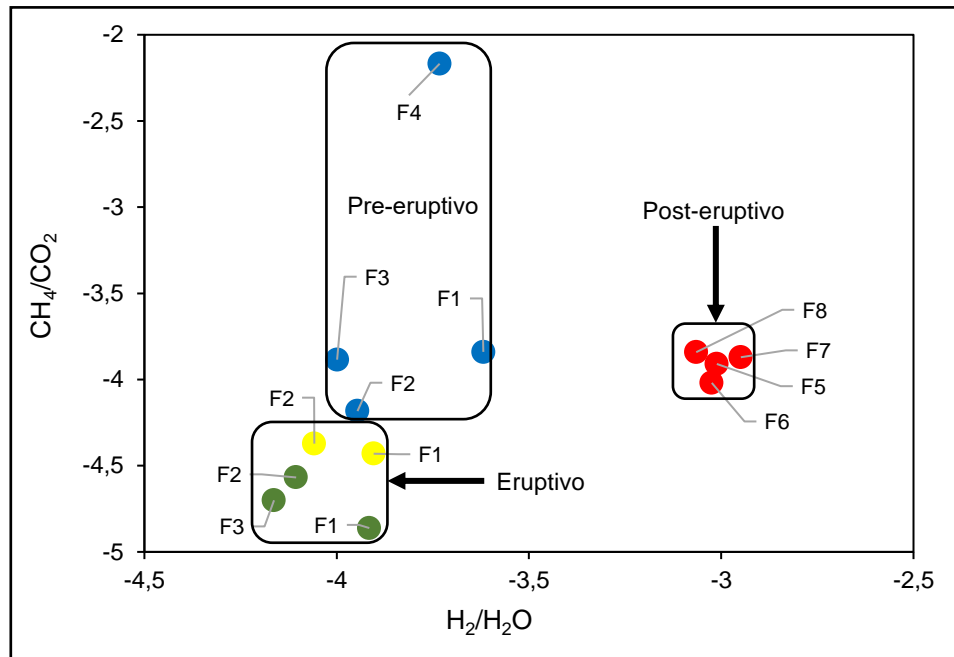


Figura 6.13: Diagrama binario $\log(\text{CH}_4/\text{CO}_2)$ vs $\log(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$. Simbología en Figura 6.2.

6.5. Modelo conceptual del sistema geotermal del Complejo Volcánico Nevados de Chillán

El modelo conceptual (Figura 6.14) propuesto se basa en las investigaciones realizadas por Berríos (2015), Gallardo (2020), Morata y otros (2023) y los resultados geoquímicos obtenidos en el marco de la presente Memoria de título. El sector en el que se enfoca corresponde a Olla del Mote debido a que aquí es donde se han centrado la mayoría de las investigaciones.

La fuente de calor del sistema hidrotermal corresponde al magma alimentador del volcán Nevados de Chillán (Berríos, 2015), el cual también aporta fluidos oxidados y ácidos. Estos fluidos circulan por el basamento del volcán hasta penetrar en un reservorio profundo a más de 700 m de profundidad que infrayace una capa de arcillas de 300 de espesor, aproximadamente, que actúa como una capa impermeable (Gallardo, 2020; Morata y otros, 2023) que separa el reservorio profundo de un acuífero hidrotermal sulfatado vapor calentado (Berríos, 2015; Gallardo, 2020; Morata y otros, 2023; figuras 6.2 y 6.9). Las rocas del basamento volcánico se encuentran brechizadas, y son afectadas por estructuras como fallas y fracturas de rumbo NW (Morata, 2023) lo que permite la interacción entre los dos cuerpos de agua a pesar de la existencia de la capa de arcillas. Estas condiciones favorecen el intercambio entre fluidos profundos y someros, como la infiltración de fluidos meteóricos hacia el reservorio profundo o el ascenso de gases hidrotermales

que posteriormente son condensados en el acuífero vapor calentado, aumentando la temperatura y la acidez de este.

El reservorio hidrotermal profundo posee, actualmente, temperaturas entre los 225-235°C, según la grilla geotermométrica H₂/Ar-CO₂/Ar (Figura 6.9), lo cual es consistente con los datos de 2008 de la perforación Nieblas-1 de 1000 m de longitud (Gallardo, 2020; Morata y otros, 2023) que logró registrar 200°C en su parte más profunda, lo que podría considerarse la temperatura de la parte más somera del reservorio hidrotermal. El acuífero vapor calentado, en cambio, posee temperaturas cercanas a los 100°C, lo cual se verifica con las mediciones realizadas en las fuentes termales.

Como se mencionó en la sección anterior, el complejo volcánico se halla actualmente en una etapa post-eruptiva, y las mediciones fueron realizadas 6 meses después del término de la erupción (Global Volcanism Program, 2023). Las variaciones en las concentraciones relativas de los gases permiten interpretar que el reservorio hidrotermal profundo debe ser de grandes dimensiones, debido al aumento (o recuperación) que ocurre con la componente hidrotermal, llegando a obliterar la componente magmática desarrollada durante el periodo eruptivo, como se ve en la figura 6.13, donde un gas de origen principalmente magmático como el CO₂, cuyas concentraciones son 10 veces mayores a las de 2016-2017, dan lugar a la formación de elevadas concentraciones de un gas hidrotermal como el CH₄, cuya concentración relativa es 100 veces mayor a las medidas a las del inicio del periodo eruptivo. Otra posible explicación a esto es el descenso gradual de la actividad eruptiva y, por lo tanto, de la actividad magmática. Sin embargo, no existen más mediciones que aquellas realizadas el 2016 y 2017, por ende, se desconocen los cambios ocurridos entre las componentes magmática e hidrotermal durante el periodo eruptivo, lo que atribuye cierta incertidumbre a esta interpretación.

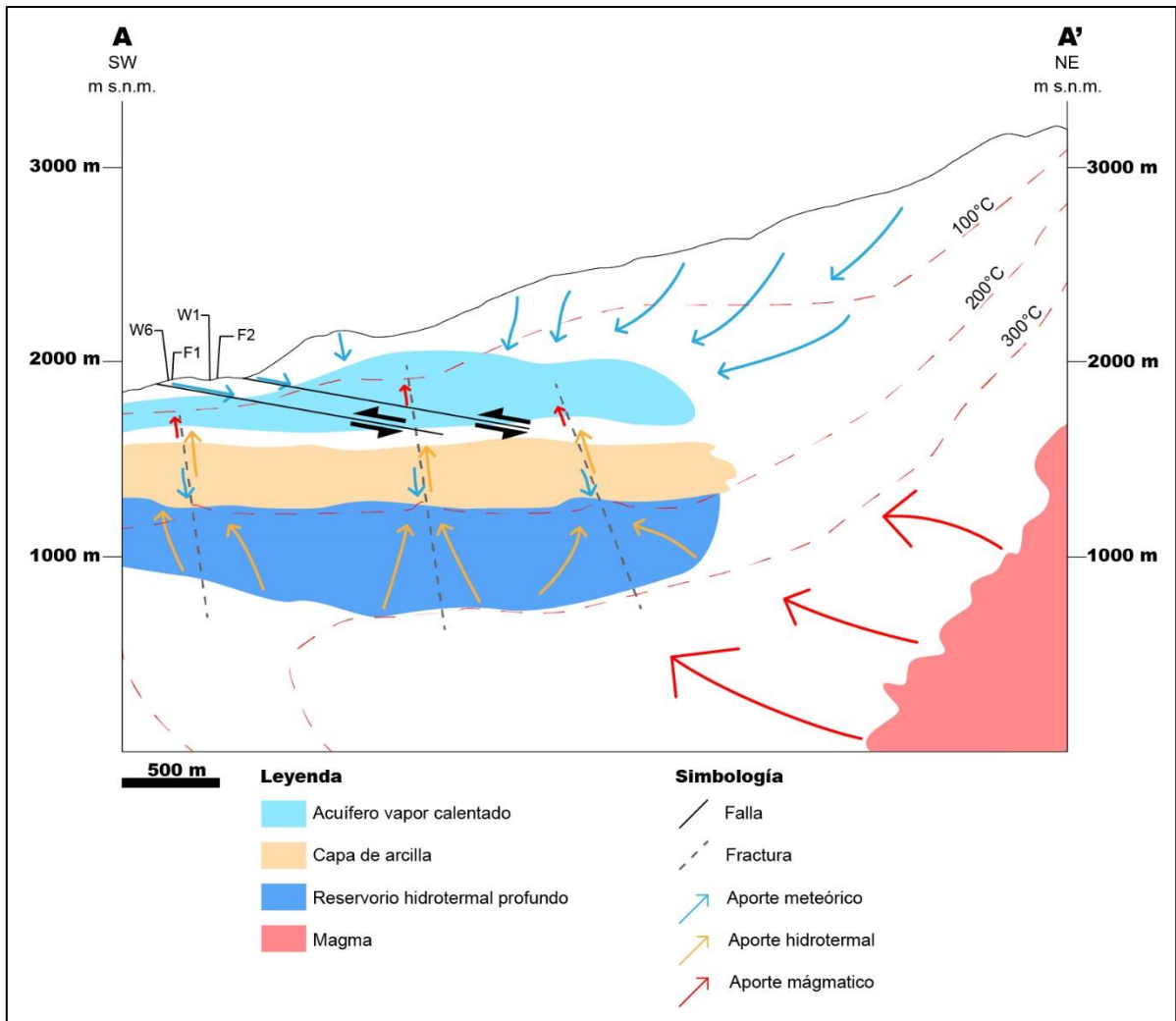


Figura 6.14: Modelo conceptual del sistema geotermal del Complejo Volcánico Nevados de Chillán.

7. CONCLUSIÓN

El CVNCh posee un complejo sistema geotermal que se encuentra dividido en un acuífero somero vapor calentado de composición sulfatada y un reservorio hidrotermal profundo, divididos por una capa impermeable compuesta por arcillas. El acuífero vapor calentado está constituido por agua meteórica infiltrada, revelado por los datos isotópicos de oxígeno y deuterio, y posee temperaturas superficiales cercanas a los 100 °C. La composición sulfatada de estas aguas se debe al ascenso de los gases profundos H₂S y SO₂ que acaban mezclándose en las aguas del acuífero siendo posteriormente diluidos y causando la acidificación de este. El estudio de los cationes disueltos en estas aguas revela que son principalmente aguas inmaduras, es decir, no han alcanzado un grado parcial o completo de equilibrio con las rocas y fluidos circundantes, lo que a su vez imposibilita la utilización de los geotermómetros ya que estos dependen de la existencia de un cierto grado de equilibrio en el sistema.

En cuanto al reservorio profundo, este está constituido por una fase líquida y gaseosa, tal como indican los resultados de los geotermómetros gaseosos. El reservorio subyace a la capa de arcilla y se conecta con el acuífero vapor calentado por estructuras permeables como fallas y fracturas. Estas estructuras permiten el intercambio entre fluidos superficiales y profundos, lo que forma las características de cada dominio. La perforación Nieblas-1 no logró alcanzar este reservorio y, por lo tanto, no hay información real de la fase líquida, como su composición o temperatura exacta. La fase gaseosa, en cambio, sí se ha podido registrar gracias a las emisiones ocurridas en fumarolas. Esta fase se constituye de gases hidrotermales y magmáticos, estos últimos provenientes del magma en profundidad que alimenta al volcán Nevados de Chillán. Las variaciones entre estos dos tipos de gases reflejan fielmente los cambios en las etapas de actividad volcánica ocurridas en el último ciclo eruptivo. Esta Memoria de Título aporta nueva información que corresponde a las etapas eruptiva (2016-2017) y post-eruptiva (2023). Las variaciones en las razones H₂/H₂O y CH₄/CO₂ muestran que, actualmente, el reservorio profundo se desplazó hacia condiciones más reductoras e hidrotermales, reduciendo notoriamente la señal magmática a seis meses del término de la actividad eruptiva. Esto indica la existencia de un gran reservorio hidrotermal profundo, que absorbe de manera rápida y efectiva la componente magmática.

La ausencia de información sobre isótopos estables recopilada en el marco de esta Memoria limita el poder realizar interpretaciones precisas sobre cambios en la señal isotópica del vapor de agua, el

aporte de material profundo y el origen de otras especies gaseosas, impidiendo realizar comparaciones significativas con periodos anteriores, como el año 2013, que carecía de actividad eruptiva similar al año 2023.

A pesar de esta limitación, se espera que los resultados de los isótopos estables de las muestras del 2023 reflejen un comportamiento similar al del 2013. En consecuencia, es probable que el vapor de agua exhiba una señal isotópica más cercana a las aguas meteóricas, con una leve influencia de aguas magmáticas. También se espera que el aporte de material profundo esté más vinculado a una componente cortical que mantélica.

Esta complicación en la espera de resultados puede resolverse si existieran la instrumentación requerida para el análisis de gases en Sudamérica, lo cual, por ejemplo, puede ayudar enormemente al monitoreo de los sistemas geotermales y la actividad volcánica en un país como Chile.

8. REFERENCIAS

- 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, Facultad de Ingeniería y Ciencias Geológicas (Inédito): 387 pp.
- AGUSTO, M.; TASSI, F.; CASELLI, A.; VASELLI, O.; ROUWET, D.; CAPACCIONI, B.; CALIRO, S.; CHIODINI, G. & DARRAH, T. 2013. Gas geochemistry of the magmatic-hydrothermal fluid reservoir in the Copahue–Caviahue Volcanic complex (Argentina). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. **257**: 44-56.
- ARNÓRSSON, S.; STEFÁNSSON, A. & BJARNASON, J. 2007. Fluid-fluid interactions in geothermal systems. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Vol. **65**: 259-312.
- BERRÍOS, C. 2015. Caracterización geoquímica de sistemas geotermales en zonas de transición: Volcanes Nevados de Chillán y Copahue. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Chile, Departamento de Geología (Inédito): 131 pp. Santiago.
- CAMPRUBÍ, A. 2003. Geoquímica de fluidos de los depósitos epitermales del sureste del Distrito de Temascaltepec, Estado de México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, Vol. **20**: 107-123.
- CHIODINI, G.; CIONI, R. & MARINI, L. 1993. Reactions governing the chemistry of crater fumaroles from Vulcano Island, Italy, and implications for volcanic surveillance. *Applied Geochemistry*. Vol. **8**: 357-371.
- CHIODINI, M. & MARINI, L. 1998. Hydrothermal gas equilibria: The H₂O-H₂-CO₂-CO-CH₄ system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **62**: 2673-2687.
- CIONI, R. & MARINI, L. 2020. A Thermodynamic Approach to Water Geothermometry. Springer Cham, Ed. **1**: 426 pp.
- CRAIG, H. 1963. The isotopic composition of water and carbon in the geothermal areas. Nuclear geology of geothermal areas (Tongiorgi, E. editor). Consiglio Nazionale delle Ricerche: 17-53, Pisa.
- D'AMORE, F. & PANICHI, C. 1985. Geochemistry in geothermal exploration. *Energy Research*. Vol. **9**: 277-298.
- DAVIDSON, J. & DE SILVA, S. 2000. Composite volcanoes. Encyclopedia of Volcanoes (Sigurdsson, H. editor). Academic Press: 1442 pp.
- FERRARA, G. & MAGRO, G. 1986. Rare gases systematics (He, Ne, Ar) as a tool in the study of Volcanic eruption precursors. *Periodico di Mineralogia*, Vol. **55**: 5-13.
- FISCHER, T. & CHIODINI, G. 2015. Volcanic, magmatic and hydrothermal gases. The Encyclopedia of Volcanoes (Sigurdsson, H. editor). Elsevier: 779-797.
- FOURNIER, R. & TRUESDELL, A. 1974. Geochemical indicator of subsurface temperature: Part 1, basic assumptions. *Journal of Research of the US Geological Survey*, Vol. **2**: 259-262.
- FOURNIER, R. 1977. Chemical Geothermometers and Mixing Models for Geothermal Systems. *Geothermics*, Vol. **5**: 41-50.
- FOURNIER, R. 1991. Water geothermometers applied to geothermal energy. Applications of geochemistry in geothermal reservoir development (D'Amore, F. editor). UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources: 37-69.
- GAJARDO, A. 1981. Hoja Concepción-Chillán, Región del Biobío. Instituto de Investigaciones Geológicas. *Mapas Geológicos Preliminares de Chile*. N° **4**: 36 pp.

- GALLARDO, R. 2020. Evolución hidrotermal del sistema geotermal Nevados de Chillán. Tesis para optar al Grado de Magíster en Ciencias mención Geología y al Título de Geólogo. Universidad de Chile, Departamento de Geología (Inédito): 98 pp.
- GIGGENBACH, W. & GOGUEL, R. 1989. Collection and Analysis of Geothermal and Volcanic Water and Gas Discharges. *DSIR Chemistry Division*, Rep. **2401**: 83 pp.
- GIGGENBACH, W. 1975. A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bulletin Volcanologique*, Vol. **39**: 132-145.
- GIGGENBACH, W. 1980. Geothermal gas equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **44**: 2021-2032.
- GIGGENBACH, W. 1984. Mass transfer in hydrothermal alteration systems – A conceptual approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **48**: 2693-2711.
- GIGGENBACH, W. 1987. Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry*, Vol. **2**: 143-161.
- GIGGENBACH, W. 1987. Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry*, Vol. **2**: 143-161.
- GIGGENBACH, W. 1988. Geothermal solute equilibria, derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **52**: 2749-2765.
- GIGGENBACH, W. 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. Applications of geochemistry in geothermal reservoir development (D'Amore, F. editor). UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources: 119-142. Roma.
- GIGGENBACH, W. 1996. Chemical Composition of Volcanic Gases. Monitoring and Mitigation of Volcano Hazards (Scarpa, R. & Tilling, R. editores). Springer: 221-256.
- GIGGENBACH, W.; GONFIANTINI, R. JANGI, B. & TRUESDELL, A. 1983. Isotopic and chemical composition of Parbati Valley geothermal discharges, North-West Himalaya, India. *Geothermics*, Vol. **12**: 199-222.
- GLOBAL VOLCANISM PROGRAM, 2023. Nevados de Chillán. Smithsonian Institution. Recopilado de <https://volcano.si.edu/volcano.cfm?vn=357070>.
- GONZÁLEZ, O & VERGARA, M. 1962. Reconocimiento geológico de la cordillera de Los Andes entre los paralelos 35° y 38° sur. Anales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Vol. **19**: 19-121.
- HARE, D.; BOUTT, D.; CLEMENTE, W.; HATCH, C.; DAVENPORT, G. & HACKMAN, A. 2017. Hydrogeological control on spatial patterns of groundwater discharge in peatlands. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*: 1-39.
- HAUSER, A. 1997. Catastro y caracterización de las fuentes de aguas minerales y termales de Chile. Servicio Nacional de Geología y Minería. Boletín **50**: 90 pp.
- HENLEY, R.; TRUESDELL, A.; BARTON, P & WHITNEY, J. 1984. Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. *Reviews in Economic Geology*. Vol. **1**: 267 pp.
- HOEFS, J. 2015. Stable isotope Geochemistry. Springer Cham, Ed. **7**: 389 pp.
- JACKSON, M. & JELLINEK, A. 2013. Major and trace element composition of the high $^3\text{He}/^4\text{He}$ mantle: Implications for the composition of a nonchondritic Earth. *Geochemistry geophysics geosystems*, Vol. **14**: 2954-2976.
- JOSEPH, E.; FOURNIER, N.; LINDAY, J. & FISCHER, T. 2011. Gas and water geochemistry of geothermal systems in Dominica, Lesser Antilles island arc. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. **206**: 1-14.
- LI, Q.; ZHAO, C.; WANG, Y.; ZHOU, Y. & RAN, H. 2022. Hydrogeochemistry of Hot Springs and the 2018 Mojiang M 5.9 Earthquake-Related Chemical Changes in the Simao Basin, China. *Frontiers in Earth Science*. Vol. **9**: 13 pp.

- MARINI, L. 2004. Geochemical techniques for the exploration and exploitation of geothermal energy. Università degli Studi di Genova, Dipartimento per Lo Studio Del Territorio e Delle Sue Risorse: 106 pp. Viareggio.
- MAUREIRA, G. 2013. Alteración hidrotermal y geoquímica de las aguas termales en el área de la concesión geotérmica Licancura III, I región de Tarapacá, Chile. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Chile, Departamento de Geología (Inédito): 125 pp. Santiago.
- MORATA, D.; GALLARDO, R.; MAZA, S.; ARANCIBIA, G.; LÓPEZ-CONTRERAS, C.; MURA, V.; CANNATELLI, C. & REICH, M. 2023. Hydrothermal Alteration in the Nevados de Chillán Geothermal System, Southern Andes: Multidisciplinary Analysis of a Fractured Reservoir. *Minerals*, Vol. **13**: 33 pp.
- MUÑOZ, J. & NIEMEYER, H. 1984. Hoja Laguna del Maule, Regiones del Maule y del Biobío. Servicio Nacional de Geología y Minería. *Carta Geológica de Chile*. N° **64**: 98 pp.
- MURRAY, K. & WADE, K. 1996. Checking anion-cation charge balance of water quality analysis: limitations of the traditional method for non-potable Waters. *Division Water Technology*, Vol. **22**: 27-32.
- NARANJO, J.; GILBERT, J. & SPARKS, R. 2008. Geología del Complejo Volcánico Nevados de Chillán, Región del Biobío. Servicio Nacional de Geología y Minería. *Carta Geológica de Chile*. N° **114**: 32 pp.
- NICHOLSON, K. 1993. Geothermal fluids: Chemistry and exploration techniques. Springer Berlin Heidelberg: 263 pp.
- NIEMEYER, H. & MUÑOZ, J. 1983. Geología de la hoja Laguna de la Laja, Región del Bío Bío. Servicio Nacional de Geología y Minería. *Carta Geológica de Chile*. N° **57**: 52 pp.
- NUTI, S. 1991. Isotopic techniques in geothermal studies. Applications of geochemistry in geothermal reservoir development (D'Amore, F. editor). UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources: 215-250. Roma.
- PERALTA, Y. 2018. Caracterización geoquímica y geológica de sistemas geotermales de la puna norte. Tesis para optar al Grado de Doctorado en Ciencias Geológicas. Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Inédito): 234 pp.
- PINEAU, F. & JAVOY, M. 1983. Carbon isotopes and concentrations in mid-oceanic ridge basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. **62**: 239-257.
- PORTUGAL, E.; VERMA, M.; BARRAGÁN, R. & MAÑÓN, A. 1994. Geoquímica isotópica de ^{13}C , D y ^{18}O de fluidos del sistema geotérmico Los Humeros, Puebla (México). *Geofísica Internacional*, Vol. **33**: 607-618.
- POWELL, T. 2000. A review of exploration gas geothermometry. Proceedings, Twenty-Fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University: 206-214.
- SANO, Y. & MARTY, B. 1995. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chemical Geology*. Vol. **119**: 265-274.
- SCHOELL, M. 1988. Multiple origins of methane in the Earth. *Chemical Geology*, Vol. **71**: 1-10. Amsterdam.
- SEPÚLVEDA, F.; LAHSEN, A. & POWELL, T. 2007. Gas geochemistry of the Cordón Caulle geothermal system, Southern Chile. *Geothermics*, Vol. **36**: 389-420.
- SERNAGEOMIN, 2023. Nuevo ranking de riesgo específico de volcanes activos de Chile. Recuperado de <https://rnvv.sernageomin.cl/que-es-ranking-de-riesgo/>.
- SERRANO, L. 1975. Prospección minera de la región cordillerana de la provincia de Bío-Bío. Instituto de Investigación Geológica (Inédito): 49 pp. Santiago.

- SUÁREZ, M. & EMPARÁN, C. 1997. Hoja Curacautín, Regiones de La Araucanía y del Biobío. Servicio Nacional de Geología y Minería. *Carta Geológica de Chile*. N° **71**: 105 pp.
- TARDANI, D.; ROULLEAU, E.; PINTI, D.L.; PÉREZ-FLORES, P.; DANIELE, L.; REICH, M.; SANCHEZ- ALFARO, P.; MORATA, D. & RICHARD, L. 2021. Structural control on shallow hydrogeochemical processes at Caviahue-Copahue Volcanic complex (CCVC), Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. **414**: 12 pp.
- TASSI, F.; AGUILERA, F.; DARRAH, T.; VASELLI, O.; CAPACCIONI, B.; POREDA, R. & DELAGADO-HUERTAS, A. 2010. Fluid geochemistry of hydrothermal systems in the Arica-Parinacota, Tarapaca and Antofagasta regions (northern Chile). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. **192**: 1-15.
- TAUSSI, M.; TARDANI, D.; TASSI, F.; GORINI, A.; AGUILERA, E.; CAPACCIONI, B. & RENZULLI, A. 2023. A conceptual model for the Tufiño-Chiles-Cerro Negro (TCCN) geothermal system (Ecuador-Colombia): New insights into geothermal exploration from chemical and isotopic composition of hydrothermal fluids. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. **249**: 17 pp.
- TORGERSEN, T.; LUPTON, J.; SHEPPARD, D. & GIGGENBACH, W. 1982. Helium isotope variations in the thermal areas of New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. **12**: 283-298.
- VASELLI, O.; TASSI, F.; FISCHER, T.; TARDANI, D.; FERNÁNDEZ, E.; DEL MAR MARTÍNEZ, M.; DE MOOR, M. & BINI, G. 2019. The last eighteen years (1998–2014) of fumarolic degassing at the poás Volcano (Costa Rica) and renewal activity. Poás Volcano: The Pulsing Heart of Central America Volcanic Zone (Tassi, F.; Vaselli, O. & Mora-Amador, R. editores). Springer International Publishing: 235–260.
- VASELLI, O.; TASSI, F.; MONTEGROSSI, G.; CAPACCIONI, B. & GIANNINI, L. 2006. Sampling and analysis of fumarolic gases. *Acta Vulcanologica*, Vol. **18**: 65–76.