



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Geología

Estudio de la emisión difusa de dióxido de carbono y cuantificación de la energía térmica liberada por la caldera del Cerro Galán, Puna Austral

Tesis presentada para optar al título de Doctora de la Universidad de Buenos Aires
área Ciencias Geológicas

Antonella Massenzio

Director de Tesis: Dr. Mariano Agusto

Co-Directora de Tesis: Dra. Agostina Chiodi

Consejero de Estudios: Dr. Héctor Ostera

Lugar de trabajo: Instituto de Estudios Andinos “Don Pablo Groeber” (IDEAN), Universidad de Buenos Aires (UBA)-Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Fecha de presentación: 13 de diciembre de 2024

Estudio de la emisión difusa de dióxido de carbono y cuantificación de la energía térmica liberada por la caldera del Cerro Galán, Puna Austral

Resumen

Los sistemas geotermales de alta temperatura, asociados al magmatismo del Neógeno-Holoceno en la Cordillera de los Andes, representan objetivos ideales para la exploración y, potencialmente, la generación de energía geotérmica. En particular, los sistemas geotermales vinculados a calderas suelen albergar grandes y duraderos reservorios de calor y fluidos. Un ejemplo prometedor en la Puna Austral es la caldera del Cerro Galán, como lo evidencian estudios geoquímicos previos. Esta tesis aplica nuevas herramientas de la geoquímica de fluidos para profundizar el conocimiento sobre el sistema geotermal que alberga esta caldera. El objetivo principal del trabajo fue estudiar la desgasificación difusa de dióxido de carbono en el suelo en las tres áreas termales de la caldera del Cerro Galán: La Colcha, Aguas Calientes y Piscinas Burbujeantes, para determinar el flujo y origen del gas y evaluar la cantidad de energía térmica liberada por el sistema. Durante dos campañas, realizadas en octubre de 2021 y noviembre de 2022, se tomaron 148 mediciones iniciales de flujo difuso de CO₂ y temperatura del suelo, además de llevar a cabo el primer estudio de la composición isotópica del carbono en el CO₂ del suelo. A partir de este estudio, se calculó el flujo térmico liberado por la caldera. También se analizaron muestras de suelo en los sitios hidrotermales para determinar su composición mineralógica. El estudio de la desgasificación difusa de CO₂ reveló que las emisiones se concentran en dos de las tres áreas termales: La Colcha y Aguas Calientes. Estas dos áreas emiten, en conjunto, ~200 kilogramos por día de CO₂ difuso a la atmósfera a través de un área de ~100.000 m². Las fuentes de CO₂ presentes en la caldera son de origen profundo y somero. El CO₂ profundo se asocia a fuentes volcánica-hidrotermales, la tasa de desgasificación difusa de CO₂ de origen profundo fue de 0,44 y 19,22 kilogramos por día para La Colcha y Aguas Calientes, respectivamente. Por otro lado, la degasificación difusa de CO₂ de origen somero se asocia a procesos bióticos (actividad microbiana). También sería importante el aporte de CO₂ a través de procesos abióticos como la disolución/precipitación de carbonatos. El flujo térmico liberado por la caldera, calculado a partir de las mediciones de temperatura del suelo, es de 1,58 W/m². Los resultados obtenidos en esta tesis amplían y complejizan el modelo conceptual geoquímico propuesto previamente para el sistema geotermal del Cerro Galán.

Palabras Clave: Altiplano-Puna, desgasificación difusa del suelo, fuentes de CO₂, flujo térmico, mineralización secundaria.

Study of the diffuse emission of carbon dioxide and quantification of the thermal energy released by the Cerro Galán caldera, southern Puna

Abstract

High-temperature geothermal systems associated with Neogene-Holocene magmatism in the Andean Cordillera represent ideal targets for exploration and, potentially, energy production. In particular, caldera-associated geothermal systems often contain large and long-lived heat and fluid reservoirs. A promising example in the southern Puna is the Cerro Galán caldera, as evidenced by previous geochemical studies. This thesis applies new fluid geochemistry tools to contribute to deepen knowledge about the geothermal system that hosts this caldera. The main objective of this work was to study the diffuse degassing of carbon dioxide from the soil in the three thermal areas of the Cerro Galán caldera: La Colcha, Aguas Calientes and Piscinas Burbujeantes. The aim was to determine the flux and origin of the diffuse CO₂ and evaluate the amount of thermal energy released by the system. During two field campaigns in October 2021 and November 2022, 148 initial measurements of diffuse CO₂ flux and soil temperature were made, together with the first study of the carbon isotopic composition of soil CO₂. From this study, the heat flux released by the caldera was calculated. In addition, soil samples from the hydrothermal sites were analysed to determine their mineralogical composition. The study of diffuse CO₂ degassing showed that the emission is concentrated in two of the three thermal areas: La Colcha and Aguas Calientes. Together, these two areas emit approximately 200 kg of diffuse CO₂ per day into the atmosphere over an area of ~100.000 m². The sources of CO₂ in the caldera include both deep and shallow origins. Deep CO₂ is associated with volcanic-hydrothermal sources, with diffuse degassing rate of 0,44 and 19,22 kilograms per day for La Colcha and Aguas Calientes, respectively. On the other hand, diffuse degassing of shallow CO₂ is associated with biotic processes (microbial activity). CO₂ input through abiotic processes such as carbonate dissolution/precipitation would also be important. The heat flux released by the caldera, calculated from soil temperature measurements, is 1,58 W/m². The results obtained in this work extend and make more complex the previously proposed geochemical conceptual model for the Cerro Galán geothermal system.

Keywords: Altiplano-Puna, diffuse soil degassing, CO₂ sources, thermal flux, secondary mineralisation.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero destacar el enorme privilegio y orgullo de haber sido parte de la educación pública, libre, gratuita y de calidad que ofrece mi país. Desde mis primeros niveles educativos hasta mi formación de grado en la Universidad Nacional de La Plata, y ahora al completar este doctorado en la Universidad de Buenos Aires, este camino no solo me ha permitido crecer como profesional, sino también como persona.

En este marco, no puedo dejar de expresar mi profunda preocupación por la crítica situación que enfrenta hoy en día la educación y la ciencia en Argentina. Es fundamental reconocer que los logros individuales como este no serían posibles sin el esfuerzo colectivo que sostiene estas instituciones. Confío en que este trabajo, junto con todos aquellos que hoy están en marcha, seguirá siendo una contribución para construir un futuro donde la educación y la ciencia sean pilares fundamentales, accesibles y valorados por toda la sociedad.

Finalmente, quiero expresar mi eterno agradecimiento hacia quienes hoy llevan la lucha al hombro frente al desfinanciamiento de la ciencia y la educación.

Quiero agradecer profundamente a mis directores Mariano Agusto y Agostina Chiodi por guiarme en todo el transcurso de mi doctorado y por la dedicación de corregir esta tesis. En especial a Mariano, agradecerle por haberme introducido al estudio de la geoquímica de fluidos volcánicos en el primer momento que expresé mi interés en la volcanología.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), mi gratitud por la beca doctoral otorgada, y a José Viramonte y Mariano Agusto por haber aceptado ser directores de dicha beca. Asimismo, agradezco a la Universidad de Buenos Aires y al Instituto de Estudios Andinos “Don Pablo Groeber” (IDEAN) por brindarme un lugar de trabajo donde desarrollar esta investigación.

Agradezco a Héctor Ostera por aconsejarme cada vez que lo necesité.

Extiendo mi agradecimiento al jurado de tesis, Dra. Eleonora Carol, Dra. Marcela Remesal y Dr. Iván Petrinovic por aceptar evaluar esta tesis y dedicar su tiempo y experiencia a su revisión.

A María Clara Lamberti, mi más profundo agradecimiento por haberme introducido al estudio de las emisiones difusas de dióxido de carbono del suelo. Su generosidad al compartir su experticia fue clave para que pudiera aprender las herramientas necesarias para llevar adelante esta tesis. Por su apoyo constante también, siempre le estaré muy agradecida.

Este trabajo doctoral fue financiado por el Proyecto PICT 2019-03171, dirigido por Agostina Chiodi, y parcialmente por el Proyecto UNESCO IGCP-70. Gracias a estos proyectos fue posible realizar el trabajo de campo en el Cerro Galán. Agradezco al Instituto de Bio y Geociencias del NOA (IBIGEO; CONICET-Universidad Nacional de Salta) por el apoyo logístico brindado para las tareas de campo. Un especial reconocimiento a Agostina Chiodi, Jesica Murray, Rubén Filipovich e Isaac Burgos, quienes me acompañaron, por su enorme conocimiento de la Puna, al trabajo de campo en el Galán y por el aprendizaje durante el mismo. Mi gratitud nuevamente a Clara, quien me acompañó siempre a las campañas realizadas.

Muchísimas gracias al grupo del ICES (International Center for Earth Sciences) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), en particular a Nicolás Núñez, Hernán Sánchez y Martín Gómez, por permitirme utilizar el banco de gases de la CNEA para la calibración del equipo utilizado en este trabajo, y también cada vez que lo requerí para otros proyectos.

Muchas gracias a Joaquín Salduondo, por su disposición inmediata para analizar las muestras de sales y precipitados del Galán en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC; CIC-UNLP). También agradezco a Walter Alfonzo y Gastón Goldmann, del Laboratorio de Análisis por Activación Neutrónica (LAAN) del Centro Atómico Bariloche (CNEA), quienes analizaron otra parte de las muestras para esta investigación.

Muchas gracias a Gladys Melián Rodríguez y Cecilia Amonte por su generosidad al brindarme los viales para poder realizar el muestreo de gases del suelo en el Galán.

A Franco Tassi, mi agradecimiento por permitir el análisis gratuito de las muestras de gas en la Universidad de Florencia, y a Gregorio Viti, por realizar esos análisis.

Muchas gracias a Marco Taussi por compartirme la información necesaria y clave para poder obtener el cálculo del potencial geotérmico del Cerro Galán.

Agradezco enormemente a mis compañerxs del GESVA (Grupo de Estudio y Seguimiento de Volcanes Activos) y a lxs que transitaron en algún momento el grupo, quienes han sido fundamentales en este proceso: Marian, Clara, Joaco, Laura, Fabri, Juanma, Pablo, Nico, Yaz, Sol y Dani, por compartir aprendizajes, charlas, almuerzos, mates, apoyo mutuo y muchísimas campañas.

A Lucas, infinitas gracias por hacer más llevadero mi último año de tesis con nuestro home office platense. Tu compañerismo y apoyo este año fueron esenciales.

A mi familia: mamá, papá y mis hermanas, gracias por su apoyo incondicional, su contención y su amor en cada paso que doy. Todo lo que logro es gracias a ustedes. A mis abuelxs, tíxs y primxs, gracias por comprender mis pocas visitas y estar siempre presentes.

A mis amigas: Caro, por ser sostén siempre y por bancarme en tu casa cuando no tenía depto; Andy, Meri, Eva, Jime, Sofi, Ro, Flor, por tanto cariño y confianza en mí, incluso más de la que yo misma me tengo.

Agradezco especialmente a Martín por ser mi compañero, por estar cada vez que lo necesito y alentarme en todo lo que me proponga. Y gracias por introducir a Merli a mi vida, su amor perruno fue muy importante y sostén durante este año.

Indice

Capítulo 1. Introducción.....	7
1.1. Naturaleza del trabajo	7
1.2. Objetivos	8
1.2.1. Hipótesis de trabajo.....	9
1.3. Ubicación y acceso al área de estudio.....	10
Capítulo 2. Marco Geológico.....	12
2.1. Marco regional de la caldera Cerro Galán	12
2.1.1. Cordillera de los Andes.....	12
2.1.2 Andes Centrales	14
2.1.3. Zona Volcánica Central: Altiplano-Puna	16
2.2 Puna Austral.....	19
2.2.1 Calderas de la Puna Austral	20
2.2.1.1 Geología de la caldera Cerro Galán	20
2.2.1.2 Sistema geotermal de la caldera del Cerro Galán	27
Capítulo 3. Marco Teórico	32
3.1. Sistemas geotermales relacionados a intrusión magmática	32
3.1.1. Sistemas geotermales relacionados a intrusiones magmáticas en la Puna.....	35
3.2. Desgasificación difusa de dióxido de carbono.....	37
3.2.1 Fuentes del carbono y del dióxido de carbono	39
3.2.1.1 Fuentes de CO ₂ del suelo y composición isotópica del δ ¹³ C-CO ₂ del suelo	43
3.2.1.1.1 Procesos de fraccionamiento del δ ¹³ C-CO ₂ del suelo	44
3.2.2 Flujo de CO ₂ del suelo	45
3.2.3 Aplicaciones del estudio de las emisiones difusas de CO ₂	46
Capítulo 4. Metodología	47
4.1. Medición del Flujo de dióxido de carbono difuso	47

4.2. Métodos empleados en el procesamiento de los datos de flujo de dióxido de carbono difuso	49
4.2.1. Geoestadísticos.....	49
4.2.1.1. Variograma.....	52
4.1.1.1. Estimación.....	56
4.1.1.1.1. Simulación estocástica	57
4.1.2. Método gráfico estadístico	58
4.2. Muestreo isotópico del gas del suelo para analizar el $\delta^{13}\text{C}$ -CO ₂	62
4.3. Medición de la desgasificación de CO ₂ en la caldera del Cerro Galán.....	63
4.4. Cálculo de la energía térmica liberada por la caldera Cerro Galán.....	68
4.5. Muestreo y análisis mineralógico.....	70
Capítulo 5. Resultados.....	72
5.1 Emisión difusa de dióxido de carbono	72
5.1.1 Mapeo de la emisión difusa de CO ₂ y temperatura del suelo	72
5.1.2 Estimación de la cantidad de CO ₂ liberado	79
5.1.3 Aplicación del método gráfico estadístico	79
5.1.4 Composición isotópica del carbono, $\delta^{13}\text{C} - \text{CO}_2$	82
5.2 Evaluación de la energía térmica liberada por la caldera.....	85
5.3 Mineralización secundaria asociada a los fluidos	87
Capítulo 6. Discusión	93
6.1 Emisión difusa de CO ₂ : el rol del acuífero.....	93
6.2 Origen del CO ₂ difuso.....	96
6.2.1. Modelo de mezcla entre las diferentes fuentes de CO ₂	97
6.2.2. Variabilidad de la concentración de CO ₂ y $\delta^{13}\text{C}$ -CO ₂ con la profundidad	101
6.3. Análisis de la estimación de energía térmica liberada por la caldera.....	105
Capítulo 7. Modelo conceptual geoquímico	108
Capítulo 8. Conclusiones	112
Bibliografía	114
Anexos.....	143

Capítulo 1. Introducción

1.1. Naturaleza del trabajo

La necesidad de mitigar la huella de carbono está impulsando una transición global hacia fuentes de energía limpia, en la cual las energías renovables, como la geotérmica, juegan un papel crucial en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (Gielen et al., 2019; Jolie et al., 2021). Sin embargo, a pesar de sus ventajas, la energía geotérmica representa una fracción menor en la matriz energética mundial, debido principalmente a los desafíos económicos que complican las fases iniciales de su exploración (Li et al., 2015; Krieger et al., 2022).

En Sudamérica, las anomalías geotérmicas de alta temperatura se concentran mayormente a lo largo de la Cordillera de los Andes, en estrecha vinculación con el volcanismo activo generado a partir de la interacción entre las placas de Nazca y Sudamericana (Aravena et al., 2016; Taussi et al., 2019). Desde los años 70 hasta la actualidad, el gran potencial de esta región para la generación de energía renovable ha quedado demostrado a través de diversas investigaciones (Bona y Coviello, 2016, y referencias afines). La exploración de nuevos sistemas geotérmicos, en particular para la generación de energía eléctrica, es esencial para diversificar la matriz energética. Dentro de este contexto, las calderas volcánicas se perfilan como objetivos ideales para la exploración geotérmica. Un ejemplo prometedor es la caldera del Cerro Galán, situada en la Zona Volcánica Central de los Andes, cuyo gran tamaño sugiere la presencia de un sistema geotérmico extenso y de larga duración (Chiodi et al., 2024).

Durante la exploración geotérmica se realizan estudios geológicos, estructurales, geoquímicos y geofísicos. La geoquímica de fluidos ofrece un conjunto de herramientas extremadamente útiles, entre las que se destacan el estudio de los fluidos mediante técnicas de muestreo directo de gases y aguas, la desgasificación difusa de dióxido de carbono (CO₂) en el suelo y los gradientes de temperatura del suelo. Dentro de estos métodos, el análisis de los gradientes de temperatura del suelo y el flujo de CO₂ en el suelo se presentan como técnicas prometedoras y representativas para medir el flujo de calor, siendo sus resultados beneficiosos para la localización de recursos geotérmicos. Numerosos autores han señalado que el uso de un solo método para el cálculo de la energía térmica liberada en un sistema puede ser limitado (Wang y Pang, 2023, y referencias afines), destacando la necesidad de una mayor precisión en los datos y de resultados más realistas mediante la combinación de múltiples métodos de flujo de calor.

El sistema geotermal del Cerro Galán (SGCG), ubicado en la Puna Austral en el Noroeste argentino entre las coordenadas $25^{\circ}49'S$ y $26^{\circ}7'S$ - $67^{\circ}5'W$ y $66^{\circ}51'W$, ha sido señalado como un prospecto prometedor que cuenta con estudios previos realizados por Chiodi (2015) y Chiodi et al. (2024), los cuales llevaron a cabo un exhaustivo análisis de la geoquímica que caracteriza a los fluidos de las manifestaciones puntuales como fumarolas y aguas termales y cálculo del flujo de calor o potencial geotérmico en la caldera mediante el método volumétrico. Para avanzar y profundizar la exploración del SGCG, en este trabajo se aborda por primera vez el estudio de la desgasificación difusa de CO₂ del suelo, una manifestación mucho más amplia pero imperceptible a la vista, a partir de la cual se aplica una nueva metodología para el cálculo del potencial geotérmico.

Como antecedente regional a este trabajo, los integrantes del proyecto marco en el cual se encuadra esta tesis, pertenecientes al GESVA (Grupo de Estudio y Seguimiento de Volcanes Activos, UBA-CONICET) e IBIGEO (Instituto de Bio y Geociencias, UNSa-CONICET), realizaron una primera investigación sobre la desgasificación difusa de CO₂ en el sistema geotermal de la caldera Cerro Blanco, ubicado a 80 km de la caldera Cerro Galán y lograron estimar un potencial geotérmico asociado al proceso de desgasificación difusa de CO₂ con un valor de 2,37 kJ/s (Lamberti et al., 2020a).

Con el objetivo de seguir explorando los sistemas geotermales asociados a calderas volcánicas en la región es que se decidió continuar con la investigación en el SGCG, un área de notable actividad geotermal que exhibe diversas manifestaciones superficiales agrupadas en tres áreas hidrotermales separadas por varios kilómetros entre sí. Las manifestaciones consisten en manantiales termales, piscinas burbujeantes con algunas bocas gaseosas, así como depósitos salinos y de travertinos.

1.2. Objetivos

La presente tesis doctoral se centra en el estudio de la emisión difusa de CO₂ en las tres áreas hidrotermales situadas en la caldera Cerro Galán, denominadas La Colcha, Aguas Calientes y Piscinas Burbujeantes del Galán. El objetivo principal es realizar la primera determinación del flujo total de dióxido de carbono emitido por los suelos en cada una de estas áreas, mediante un análisis exhaustivo que permita determinar el origen del gas y evaluar la cantidad de energía térmica liberada por el sistema.

Los objetivos específicos de esta tesis son:

- Generar mapas de las emisiones difusas de CO₂ y de la temperatura del suelo para determinar las estructuras de desgasificación difusa (EDD) y las anomalías de temperatura del suelo.

- Realizar un estudio de la composición isotópica del carbono del CO₂ ($\delta^{13}\text{C-CO}_2$) para caracterizar las distintas fuentes de este gas.
- Estimar la emisión total de CO₂ liberada a través de las EDD.
- Calcular la energía térmica liberada por el sistema geotermal.

Como objetivo adicional, se plantea identificar los minerales asociados a las manifestaciones fluidas de las tres áreas hidrotermales. Este estudio contribuirá al conocimiento del sistema geotermal y permitirá determinar si la emisión difusa de CO₂ está relacionada, y de qué manera, con la mineralización secundaria. Toda la información generada en esta investigación permitirá ampliar el modelo conceptual geoquímico propuesto por Chiodi (2015).

1.2.1. Hipótesis de trabajo

El interés por los sistemas geotérmicos en la Zona Volcánica de los Andes Centrales está en aumento. Las condiciones tectónicas y geotérmicas favorables propician la aparición de numerosos recursos aprovechables, como en el caso de Cerro Pabellón en Chile (enelgreenpower.com), y las pruebas de pozos productivos en Laguna Colorada, Bolivia (https://www.iirsa.org/proyectos/detalle_proyecto.aspx?h=929). En el noroeste argentino, ejemplos de zonas prometedoras para avanzar en la exploración geotérmica son los sistemas geotérmicos asociados a estructuras volcánicas y fallas, entre los que se pueden mencionar al Cerro Blanco, Socompa, Tuzgle, Tocomar, Cerro Galán, entre otros (por ej. Chiodi et al., 2019; Filipovich et al., 2022; Barcelona et al., 2023).

Las emisiones difusas de CO₂ calculadas hasta el momento en esta región volcánica muestran magnitudes bajas (Vn. Socompa, Raco, 2018; Cerro Pabellón, Taussi et al., 2019; Cordón de Inacaliri, Taussi et al., 2021; Cerro Blanco, Lamberti et al., 2021a) en comparación con otros sistemas geotermales del mundo e incluso al compararlas con otras zonas volcánicas de los Andes, como la Zona Volcánica Sur (Chiodini et al., 2015; Lamberti et al., 2021b). Sin embargo, una baja emisión de CO₂ no necesariamente indica un sistema geotermal pequeño o de bajo potencial, como lo demuestra Cerro Pabellón, un sistema geotermal ciego, es decir caracterizado por la ausencia de manifestaciones superficiales, pero que alberga la única planta de energía geotérmica en funcionamiento en Sudamérica, con una capacidad eléctrica de 81 MWe (Taussi et al., 2021).

En este sentido, la hipótesis de trabajo consiste en comprobar la similitud del Sistema Geotermal de Cerro Galán con los sistemas geotermales aledaños, en cuanto a la posible existencia de un sistema geotermal prometedor para la utilización del recurso. El cumplimiento de los objetivos planteados en la sección 1.2 permitirá definir la energía térmica mínima que libera el sistema y los resultados podrán complementarse con el trabajo realizado por Chiodi et al. (2024) para una evaluación

integral del potencial geotérmico de esta región.

1.3. Ubicación y acceso al área de estudio

La caldera del Cerro Galán (5.912 m s.n.m, 25°49'S y 26°7'S - 67°5'O y 66°51'O), se encuentra localizada en el sector occidental de la provincia de Catamarca, en el departamento de Antofagasta de la Sierra (Fig. 1.1), dentro del área natural protegida "Sitio RAMSAR Lagunas Altoandinas y Puneñas de Catamarca". El acceso a la caldera se realizó a través de una huella desde la ciudad de El Peñón, ubicada ~50 km al sur del borde austral de la caldera. Esta huella atraviesa de norte a sur a la caldera bordeándola por el sector occidental y confluye con la ruta provincial N° 43 en el Salar del Hombre Muerto. Para llegar al área termal 'La Colcha', se toma un desvío hacia el este desde la huella principal, siguiendo un camino secundario que recorre 2,5 km a lo largo del río 'La Colcha'. Mientras que, Piscinas Burbujeantes del Galán y Aguas Calientes se encuentran sobre el trazado principal de la huella.

El clima en el área de estudio es de tipo Continental Andino Intenso, con características cercanas al clima desértico. La región se distingue por recibir pocas precipitaciones líquidas; en su mayoría, las precipitaciones son en forma de nieve, ya que, a más de 6000 m sobre el nivel del mar, la zona alcanza la circulación atmosférica del Pacífico (Bianchi y Yáñez, 1992). Las nevadas ocurren entre junio y agosto, mientras que las granizadas son frecuentes de abril a octubre. Durante el breve verano, se registran lluvias que generalmente no superan los 100 mm. La temperatura media anual es de 5,3 °C, y la humedad relativa es extremadamente baja (Conhidro S.R.L., 2019).

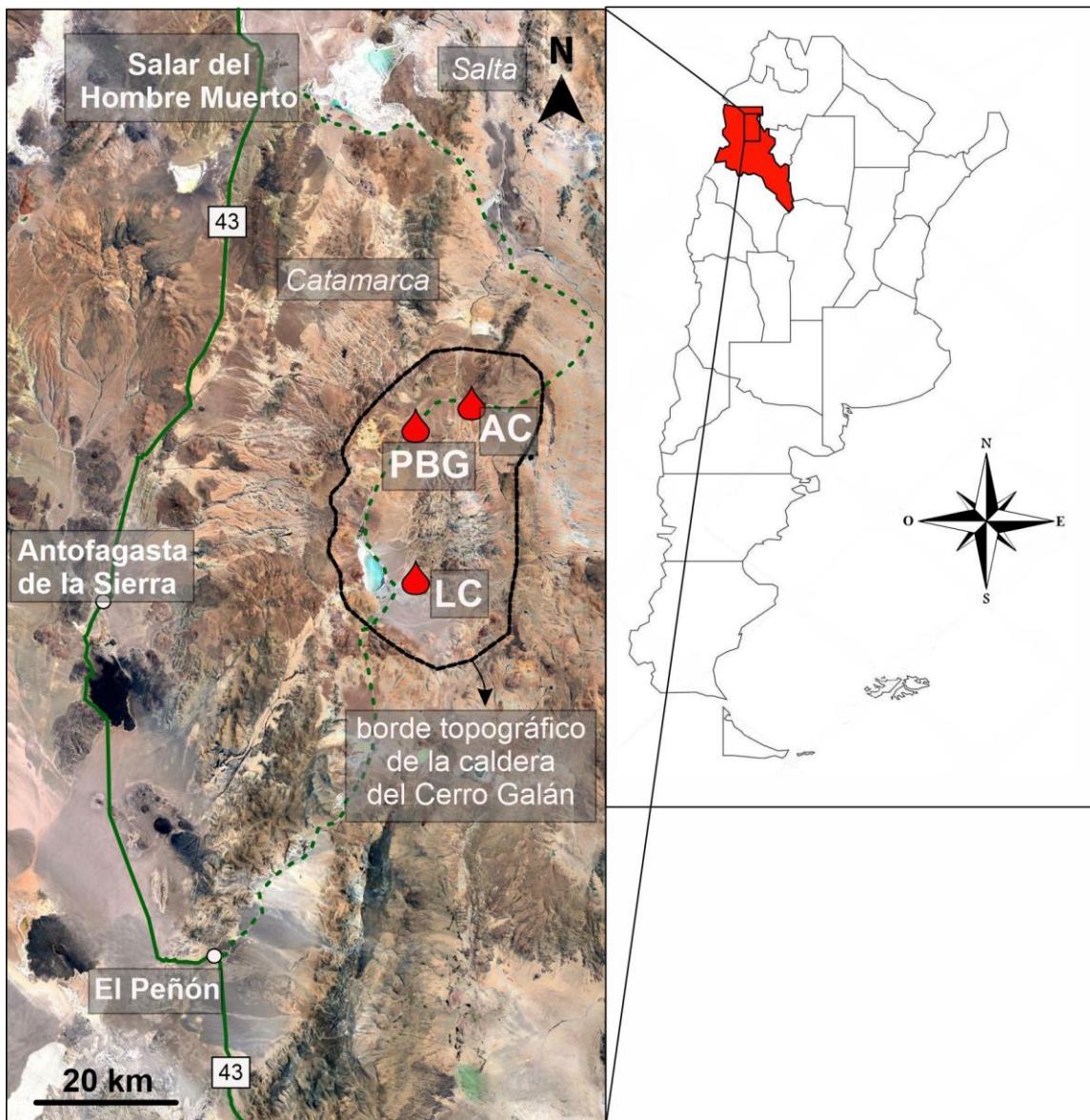


Figura 1.1. Imagen Google Earth del área de estudio en la cual se indican las diferentes huellas que permiten acceder a las manifestaciones geotermales del SGCG. LC: La Colcha, PBG: Piscinas Burbujeantes del Galán, AC: Aguas Calientes. Línea verde continua: ruta 43. Línea verde discontinua: huella que permite el acceso a la caldera Cerro Galán. A la derecha de la imagen se muestra la ubicación del área de estudio en el sector noroccidental de la provincia de Catamarca.

Capítulo 2. Marco Geológico

2.1. Marco regional de la caldera Cerro Galán

2.1.1. Cordillera de los Andes

La Cordillera de los Andes es una cadena montañosa que se extiende a lo largo del margen occidental de América del Sur, con una longitud de más de 7.500 km (Fig. 2.1; Stern, 2004). Su formación comenzó en el Jurásico y continúa hasta la actualidad, como resultado de la subducción de las placas oceánicas Nazca y Antártica bajo la placa sudamericana (Dewey and Bird, 1970; James, 1971b).

Basándose en elementos estructurales, Gansser (1973) dividió la cordillera en tres segmentos principales: los Andes Septentrionales o Andes Colombianos Venezolanos (12°N - 5°S), los Andes Centrales o Peruanos-Chilenos (5° - 33°S) y los Andes del Sur o Patagónicos (33° - 56°S). Posteriormente, mediante el estudio de la sismología y los mecanismos focales, Barazangi e Isacks (1976) y Pennington (1981) identificaron que, según la variación del ángulo de subducción con el que la Placa de Nazca se subducta, se pueden definir distintos segmentos. Estos segmentos se caracterizan principalmente por la presencia o ausencia de volcanismo. Los segmentos con bajo ángulo de subducción ($\sim 10^{\circ}$) no presentan volcanismo y se denominan segmentos de subducción subhorizontal: el de Bucaramanga, Peruano y Pampeano. En cambio, los segmentos de mayor ángulo de subducción (entre 20 y 30°) presentan volcanismo y se encuentran definidos en cuatro zonas: Zona Volcánica Norte (ZVN, 5°N - 2°S), la Zona Volcánica Central (ZVC, 14 - 27°S), la Zona Volcánica Sur (ZVS, 33 - 46°S) y la Zona Volcánica Austral (ZVA, 49 - 55°S). Estas zonas se encuentran separadas por los segmentos de subducción subhorizontal y el área de colisión de la dorsal de Chile.



Figura 2.1. Segmentos principales de la Cordillera de los Andes (modificado de Stern, 2004 y Petrinovic et al., 2021). Segmentos volcánicos. ZVN: Zona Volcánica Norte. ZVC: zona volcánica central. ZVA: Zona volcánica Austral. Segmentos no volcánicos o “gaps”. SSB: Subducción subhorizontal Bucaramanga. SSPe: Subducción Subhorizontal Peruviana. SSPa: Subducción Subhorizontal Pampeana. (DEM tomado de <http://srtm.csi.cgiar.org>).

2.1.2 Andes Centrales

En los Andes Centrales, la cordillera se caracteriza por un marcado cambio de rumbo. Al segmento de rumbo noroeste-sudeste en Perú se lo denomina Andes Centrales Norte, y al segmento de rumbo norte-sur en Argentina y Chile se lo denomina Andes Centrales Sur (Stern, 2004).

Los Andes Centrales Norte incluyen el segmento de subducción subhorizontal Peruano y el comienzo de la ZVC, mientras que los Andes Centrales Sur comprenden la mayor parte de la ZVC y el segmento de subducción subhorizontal Pampeano. La losa oceánica en el segmento de subducción subhorizontal Peruano inclina alrededor de 5° hacia el E y NE por muchos cientos de km (Barazangi e Isacks, 1976). La existencia de este segmento se explicaría por la flotabilidad combinada entre la placa continental y la dorsal asísmica de Nazca. Cerca de los 14°S hay una transición abrupta hacia una zona con mayor ángulo de subducción (30° hacia el E), la ZVC. Mientras que, la transición de esta zona volcánica al segmento de subducción subhorizontal pampeano es suave y sucede entre los 24 y $27,5^{\circ}\text{S}$ (Cahill y Isacks, 1992). Álvarez et al., 2015 y Bello-González et al., 2018 sugirieron que el efecto de flotación de las dorsales asísmicas de Copiapó y Taltal podría explicar el origen de tal configuración transicional, denominada Zona de Subducción Somera de la Puna Austral.

Las rocas metamórficas e ígneas paleoproterozoicas son el basamento más antiguo del arco andino y se ubican al sur de Perú, en los Andes Centrales Norte. También hay rocas similares en los Andes Centrales Sur (Bolivia y Chile), lo que sugiere que las mismas podrían estar presentes en gran parte de la ZVC (Stern, 2004).

Además de su segmentación lateral, los Andes muestran diferentes unidades morfo-estructurales paralelos al rumbo (Fig. 2.2). En los Andes Centrales Sur, estas unidades de rumbo N-S se denominan de oeste a este: (1) Cordillera de la Costa, (2) Valle Longitudinal, (3) Precordillera Chilena y Depresión Preandina, (4) Cordillera Occidental-Arco magmático, (4) Altiplano-Puna, (5) Cordillera Oriental, (6) Sierras Subandinas y Sistema de Santa Bárbara (Jordan et al., 1983, Amilibia et al., 2008). Estas unidades se distribuyen entre el margen de subducción actual y el antepaís. La Cordillera de la Costa, el Valle Longitudinal, la Precordillera Chilena y la Depresión Preandina corresponden a la región de antearco, mientras que el Altiplano-Puna, la Cordillera Oriental, las Sierras Subandinas y el Sistema de Santa Bárbara forman parte de la región del retroarco. Estas últimas unidades se desarrollaron en respuesta a la propagación de la deformación andina hacia el este durante el Cenozoico. La Cordillera Oriental, las Sierras Subandinas y el Sistema de Santa Bárbara están compuestas por fajas plegadas y corridas; la Cordillera Oriental y las Sierras Subandinas presentan deformación de piel fina, mientras que el Sistema de Santa Bárbara se caracteriza por una deformación de piel gruesa.

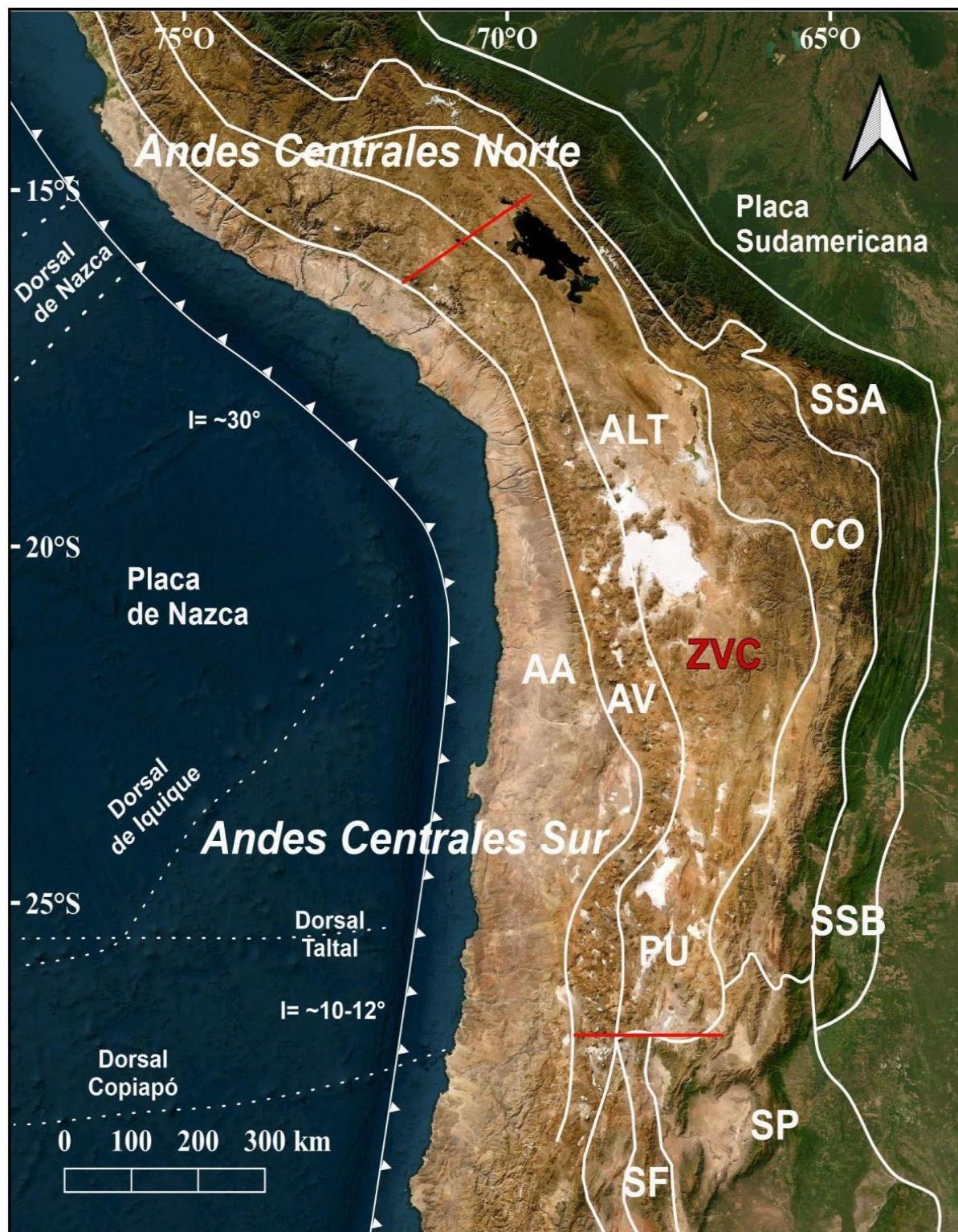


Figura 2.2. Imagen Esri satelital donde se ilustra los diferentes segmentos paralelos al rumbo de los Andes Centrales sur principalmente. ZVC: Zona Volcánica Central. AA: antearco, AV: Arco Volcánico o Cordillera Occidental. ALT: Altiplano. PU: Puna. CO: Cordillera Oriental. SSA: Sierras Subandinas. SSB: Sistema de Santa Bárbara. SF: Sistema de Famatina. SP: Sierras Pampeanas. I: ángulo de inclinación de la losa oceánica en subducción.

2.1.3. Zona Volcánica Central: Altiplano-Puna

La caldera Cerro Galán, se ubica en el *plateau* Andino dentro de los Andes Centrales. El *plateau* andino, denominado Altiplano-Puna (14°S a 27°S), es uno de los rasgos morfoestructurales más destacados de los Andes Centrales ((Isacks, 1988). Este *plateau* está asociado con un abundante magmatismo de arco Oligoceno tardío- Holoceno. Se encuentra al este del frente principal del arco volcánico actual, junto al cual conforma la ZVC (Stern, 2004). Únicamente es superado en altura y extensión por el *plateau* del Tíbet. La diferencia fundamental con este último radica en que el *plateau* andino no se forma debido a la colisión continental (Allmendinger et al., 1997).

Las dimensiones del *plateau* Altiplano-Puna abarcan ~1.800 km N-S y ~ 200 a 450 km O-E. El *plateau* se divide morfológicamente en Altiplano, con una elevación de ~3,7 km; y Puna, con una elevación de ~4,2 km (Barnes y Ehlers, 2009). Esta división se debe a variaciones significativas que incluyen diferencias locales en la historia geológica preandina, levantamiento andino, cantidad de acortamiento y magmatismo, topografía moderna y la geometría Wadati-Benioff (por ejemplo, Allmendinger et al., 1997; Cahill e Isacks, 1992; Kay y Coira, 2009; Oncken et al., 2006 y referencias afines). La subducción hacia el E, normal a oblicua, es el factor de primer orden que contribuye al engrosamiento de la corteza en esta región (Barnes y Ehlers, 2009); la cual genera espesores de 75 km debajo del Altiplano y 50-70 km por debajo de la Puna (Yuan et al., 2000; Liang et al., 2014). Estudios previos de James 1971a, Thorpe et al., 1981 y Reymer y Schubert 1984 habían propuesto que el magmatismo era el proceso principal que dio origen al *plateau*; sin embargo, otros autores resaltaron la importancia del acortamiento, el debilitamiento térmico, la extrusión y el adelgazamiento litosférico (Allmendinger et al., 1997; McQuarrie, 2002; Willett y Pope, 2004). Barnes y Ehlers, 2009 propusieron un modelo de levantamiento que sugiere un ascenso gradual y continuo del *plateau* desde el Eoceno (~40 Ma.). Este modelo también describe cómo la deformación se fue propagando hacia el este alcanzando las Sierras Subandinas, desde el Mioceno hasta la época actual. A pesar de los avances en el estudio, persisten controversias en cuanto a la historia del levantamiento superficial.

La Puna, el sector argentino del *plateau* Andino, se extiende desde los 22° a 27°S, abarcando las provincias de Jujuy, Salta y Catamarca en el NO de Argentina. Esta provincia geológica fue originariamente descripta como una unidad geológica por Brackebusch (1883), quien la denominó Puna de Atacama, nombre reemplazado simplemente por el de Puna por los investigadores que lo siguieron (Bonarelli, 1913-15; Keidel, 1927). Turner (1970, 1972) definió las características geológicas principales de la Puna. Esta provincia presenta límites bien definidos con la Cordillera Oriental al E y pasa transicionalmente a la Cordillera Frontal y Sistema de Famatina hacia el S. Su límite hacia el O corresponde a través de la frontera argentino-chilena con la Cordillera

Occidental (Ramos 1999) y al N continúa denominándose Altiplano boliviano-peruano.

Se compone de un basamento ígneo metamórfico Neoproterozoico-Cámbrico temprano, aflorando en Sierra de los Cobres como Fm. Puncoviscana y en Salar Centenario, Ratones Diablillos, Hombre Muerto y El Peñón como Complejo Pachamama (Viramonte et al., 1993). Durante el Ordovícido hubo magmatismo y sedimentación con desarrollo de dos fajas eruptivas: Oriental (Méndez et al., 1973) y Occidental (Palma et al., 1986). La sedimentación silúrica, representada por la Formación Salar del Rincón, se encuentra en discordancia angular sobre afloramientos reducidos de unidades ordovícicas. Por otra parte, los depósitos que abarcan desde el Mesozoico hasta el Eoceno se asocian a la evolución de la cuenca de rift del Grupo Salta. En el sector norte de la Puna, esta cuenca desarrolló un importante depocentro de sedimentación, reflejado en las unidades conocidas como Depósitos Antofagasta o Sey, y Tres Cruces.

La Puna se distingue por la presencia de importantes corrimientos de rumbo N-S a NE-SO, responsables de la formación de cordones montañosos constituidos por rocas ígneo-metamórficas de edad precámbrica a paleozoica tardía. Estas estructuras encierran cuencas endorreicas, donde se desarrollan salares recientes. Esta configuración morfológica se corresponde con un estilo de cuenca y sierras compresiva (*compressional basin and range*), característico de zonas de acortamiento cortical como respuesta a la tectónica compresiva andina (Quiroga et al., 2024). Esta configuración de la Puna se atribuye a la segmentación de la corteza superior en dominios romboédricos, lo que genera una topografía más irregular en comparación con el Altiplano (Riller y Oncken, 2003).

La segmentación también es inducida por una serie de lineamientos o fallas transorogénicas NO-SE, como el lineamiento de Lípez-Coranzulí, el lineamiento de Calama-Olacapato-Toro (COT), el lineamiento de Archibarca-Cerro Galán y el lineamiento de Culampajá-Farallón Negro (Fig. 2.3, Salfity et al., 1984). Estos lineamientos coinciden con centros volcánicos alineados NO-SE, los cuales se denominan cadenas volcánicas transversales (Viramonte et al., 1984). De acuerdo con Tibaldi et al. (2017), estos lineamientos marcan zonas de debilidad de la corteza superior generando las vías de ascenso del magma.

Al N y S del lineamiento El Toro (Mon, 1979) o lineamiento COT (Viramonte et al., 1984; Salfity et al., 1985; Ramos, 1999), la Puna se subdivide en dos sub-provincias geológicas con características singulares, la Puna Septentrional y la Puna Austral (Alonso, et al. 1984). El lineamiento COT es uno de los lineamientos que actualmente se considera tectónicamente activo (Bianchi et al., 2013). Este límite se encuentra aproximadamente a los 24° S (Petrinovic et al., 2017). Otros autores dividen a la Puna en tres regiones: Norte, Central y Sur según diferencias magmáticas y estructurales a partir del Mioceno-Plioceno que se deben a variaciones en la evolución de los frentes de las fajas plegadas en cada segmento (por ej. Seggiaro et al., 1999).

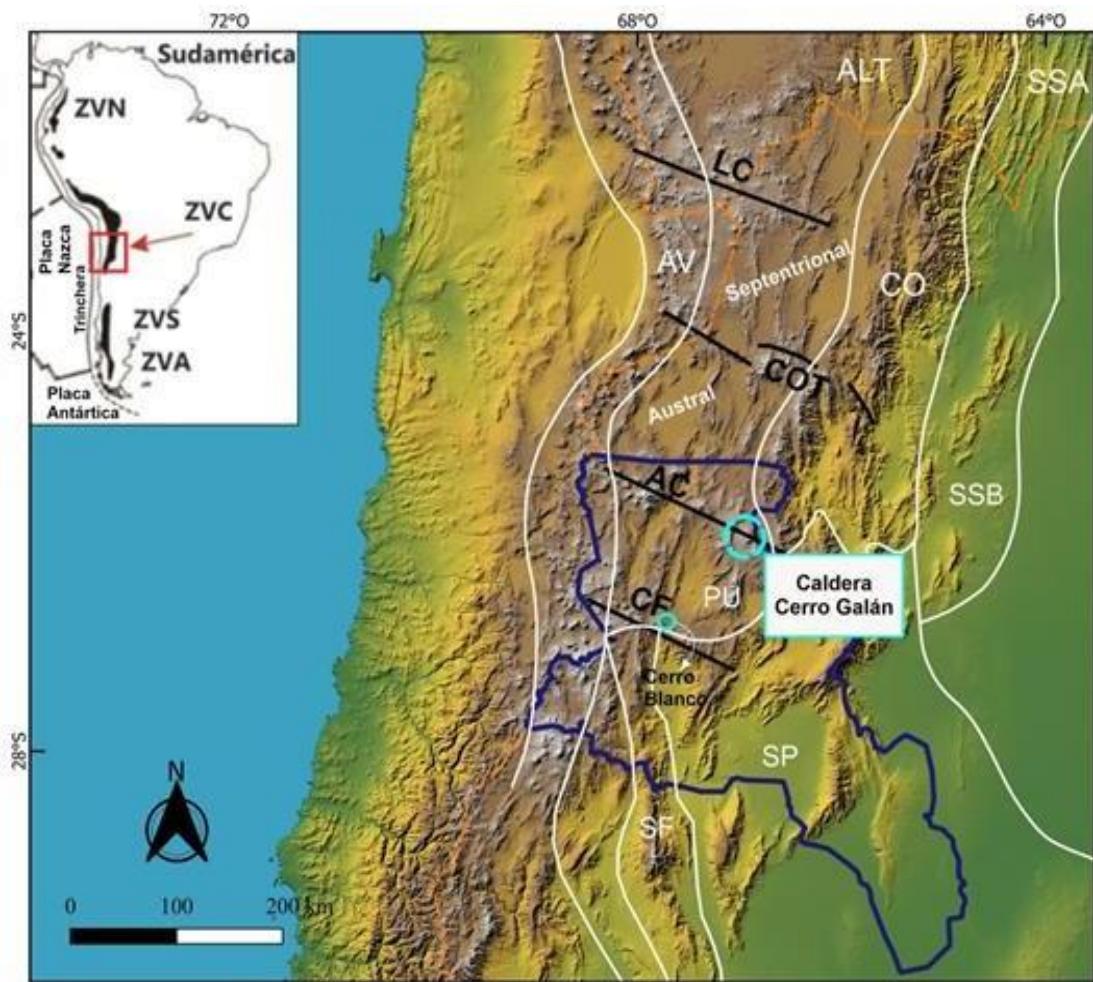


Figura. 2.3. Modelo de elevación digital regional que muestra la distribución espacial de las diferentes unidades morfo-estructurales y los lineamientos NO-SE que caracterizan el noroeste argentino. Además, se marca la ubicación del objeto de estudio de la tesis, la caldera Cerro Galán. ALT: Altiplano. PU: Puna. AV: arco volcánico. CO: Cordillera Oriental. SSA: Sierras Subandinas. SP: Sierras Pampeanas. SF: Sistema de Famatina. LC: lineamiento Lípez-Coranzulí. COT: lineamiento Calama-Olacapato-Toro. AC: lineamiento Archibarca-Cerro Galán. CF: lineamiento Culampajá-Farallón Negro. Línea naranja: límite argentino con Bolivia y Chile. Línea azul: Catamarca.

En cuanto al volcanismo cenozoico, las estructuras volcánicas que caracterizan a ambas subprovincias son (a) calderas de colapso con grandes volúmenes de ignimbritas asociados, (b) estratovolcanes con coladas andesíticas-dacíticas y domos de lava, (c) conos de escoria con coladas andesitas basálticas y (d) estructuras volcánicas menores como maares, anillos de tobas asociados a erupciones freáticas/freatomagnéticas (Petrinovic et al., 2017 y referencias afines). La mayoría de las ignimbritas se encuentran al N de los 25°S, dentro del Complejo Volcánico Altiplano-Puna (CVAP, de Silva, 1989), con un volumen estimado de $> 12.800 \text{ km}^3$ (Salisbury et al., 2011) y cubriendo un área de aproximadamente 70.000 km² (de Silva et al., 2006).

Las principales características que diferencian a la Puna Austral de la Puna Septentrional son (a) una litosfera continental más delgada (Whitman et al., 1992; Heit et al., 2007), (b) la placa de Nazca en subducción comienza a ser somera (por ej., Cahill e Isacks, 1992; Mulcahy et al. 2014) y (c) una historia sedimentaria, magmática y estructural distintiva (Coira et al., 1993; Kay et al., 1994; Allmendinger et al., 1997; Kay y Coira, 2009).

A partir de los 90's, se incrementó el interés y estudio de trabajos disciplinarios referidos a la evolución espacio-temporal del volcanismo Cenozoico en la Puna (Scheuber y Reutter, 1992; Coira et al., 1993; Allmendinger et al., 1997; Reutter et al., 2006; Trumbull et al., 2006; Kay and Coira, 2009; Goss y Kay, 2009; Guzmán et al., 2014; Petrinovic et al., 2017; Gianni et al., 2020; Báez et al., 2023). En la siguiente sección (2.2.) se resumen los aspectos o características más importantes de la evolución de la Puna Austral.

2.2 Puna Austral

La caldera del Cerro Galán se encuentra situada en la región de la Puna, entre los 24°S y 28°S, denominada Puna Austral (Fig. 2.3). La subducción en esta región se caracteriza por un área somera de 200 km de ancho situada a ~300 km de la fosa, a una profundidad de ~100-120 km y con una inclinación de 10-12° hacia el E (Gianni et al., 2020).

Trabajos regionales recientes analizaron la evolución tectónica y magmática cenozoica de la región (Gianni et al., 2020; Baez et al., 2023; Quiroga et al., 2024; entre otros). Aquí se presenta un resumen basado principalmente en el trabajo realizado por Báez et al. (2023).

Durante el Oligoceno superior-Mioceno inferior, en la Puna Austral, se desarrollaron (a) una zona de subducción relativamente somera entre los 24°S y 25,5°S, y (b) una zona de subducción empinada entre los 25,5°S y 28°S. Durante el Mioceno medio, el segmento relativamente somero experimentó un rápido retroceso o "roll back" de la losa, lo que provocó el desarrollo de la caldera Aguas Calientes. A partir del Mioceno medio, consolidándose en el Mioceno superior, el arco principal en el segmento entre 25,5°S y 28°S experimentó un notable ensanchamiento y una migración hacia el E. Además, se desarrolló una faja plegada y corrida de piel gruesa, alcanzando un espesor cortical y una elevación significativa (Giambiagi et al., 2016). Estas configuraciones del Mioceno concuerdan con un evento de somerización de la losa, generado por una flotabilidad positiva de la losa debido a la subducción de las dorsales de Copiapó y Taltal, en una posición relativamente fija con respecto al margen sudamericano (Báez et al., 2023). Posteriormente, durante el Plioceno-Cuaternario, se produjo un evento de "flare-up" ignimbítico (Complejo Volcánico Cerro Galán) y la generación de estructuras monogenéticas de composición máfica, como el volcán Carachipampa. Según Kay y Coira (2009), la generación de estas estructuras volcánicas estaría

asociada a procesos de delaminación de la litósfera y al "roll-back" de la losa como consecuencia de un aumento en el ángulo de subducción. Estos procesos generaron volúmenes más grandes de fundidos corticales y del manto desde el Plioceno hasta la actualidad. La continuidad del alto estado térmico en la región está corroborada por imágenes tomográficas, desde las cuales se interpreta la presencia de una zona de baja velocidad en la corteza denominada *Southern Puna Magma Body* (Whitman et al., 1992; Heit et al., 2007; Bianchi et al., 2013; Kay et al., 2014).

2.2.1 Calderas de la Puna Austral

Las calderas ubicadas en el sector que abarca los 21° hasta los 28° S en la ZVC de los Andes han extruido $> 13.000 \text{ km}^3$ de magma, a lo largo de un período que se extiende desde hace $\sim 17 \text{ Ma}$ hasta los ~ 5.000 años AP. Las erupciones generadas por el colapso de calderas son generalmente de alta explosividad (VEI 7-8), de composición dacítica a riodacítica, y generan principalmente ignimbritas como depósito piroclástico (Guzmán et al., 2017).

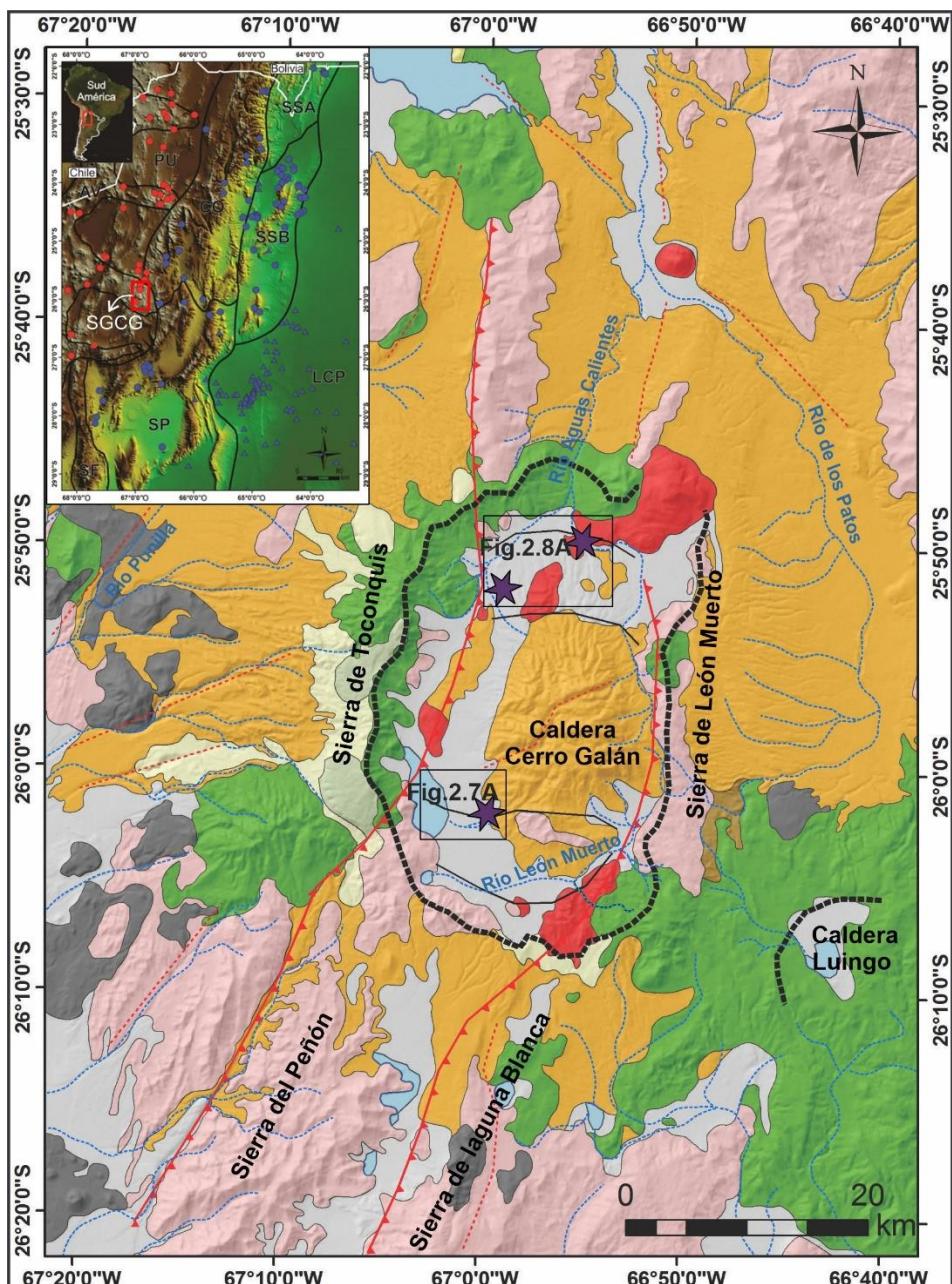
En la Puna Austral, encontramos tres calderas: Cerro Galán, Cerro Blanco y Luingo. Las ignimbritas del Cerro Blanco se caracterizan por su tamaño, que varía desde pequeño a mediano volumen ($< 50 \text{ km}^3$, volumen equivalente en roca densa, ERD), su composición riolítica y la escasez de cristales (Crystal-poor rhyolitic ignimbrites, sensu Huber et al., 2012). Estas características son compartidas con las calderas cercanas ubicadas en la Cordillera Occidental. La excepción son las ignimbritas asociadas a las calderas Galán y Luingo, que son de composición dacítica, ricas en cristales y de gran volumen ($> 100 \text{ km}^3$, volumen ERD), características similares a las de las ignimbritas del CVAP, situado a 200 km al N de estas calderas (Guzmán y Petrinovic, 2010; Cas et al., 2011). A continuación, se detalla la geología de la caldera Cerro Galán objeto de estudio de este trabajo.

2.2.1.1 Geología de la caldera Cerro Galán

ESTRATIGRAFÍA Y CARACTERÍSTICAS VOLCANOLOGICAS

Todo el sistema de la caldera del Cerro Galán es considerado una depresión volcano-tectónica, que alberga la caldera resurgente *sensu strictu* en su sector centro-oriental y manifestaciones superficiales de su sistema geotermal en el sector occidental (Fig. 2.4).

La supererupción responsable de la formación de la caldera tuvo lugar en el sistema magmático silícico conocido como Complejo Volcánico Cerro Galán (Wright et al., 2011). Este complejo, junto con el Complejo Volcánico Altiplano-Puna (de Silva et al., 1989), son los grandes exponentes de la Provincia Ignimbrita Neógena de los Andes Centrales (de Silva y Kay, 2018).



Referencias

Salar/Laguna	Ignimbrita Cueva Negra (Plioceno)	Lineamiento
Cuaternario indiferenciado	Grupo Toconquis (Mioceno sup. - Plioceno)	▲ Falla inversa
Basaltos plio/cuaternarios	Lavas Real grande (Mioceno sup.- Plioceno)	—— Borde topográfico de caldera
Actividad dómica post caldera (Pleistoceno)	Andesitas/Dacitas (Mioceno)	—— Borde estructural de caldera
Ignimbrita Cerro Galán (Pleistoceno)	Basamento ígneo-metamórfico (Paleozoico)	- - - Río
		★ Área termal

Figura 2.4. Mapa geológico regional del área de estudio (modificado de Sparks *et al.*, 1985; Hongn *et al.*, 2001; Folkes *et al.*, 2011a; Chiodi *et al.*, 2024). Margen Izquierdo Superior: Modelo de elevación digital donde se observa el contexto geotectónico regional de la caldera del Cerro Galán. SSB: Sistema de Santa Bárbara. SSA: Sistema Subandino. CO: Cordillera Oriental. PU: Puna. SP: Sierras Pampeanas. SF: Sistema de Famatina. LCP: Llanura Chaco-Pampeana. AV: Arco volcánico.

El Complejo Volcánico Cerro Galán fue alimentado por un sistema magmático transcrustal y de larga duración, caracterizado por una zona MASH profunda ubicada en la corteza inferior, que actuó como una “zona” de amortiguamiento entre la fuente mantélica y los reservorios en la corteza superior (Folkes et al., 2011b; Kay et al., 2011). Los fundidos extraídos de la zona MASH se detuvieron en la corteza media (~20 km), formando un gran cuerpo magmático que, de manera episódica, entregó fundidos más evolucionados a la corteza superior, donde fueron almacenados y formaron grandes reservorios tipo “mush” a poca profundidad (entre 10 y 5 km). Estos reservorios someros fueron movilizados de forma episódica desde los ~5,6 a 2 Ma produciendo la erupción de las ignimbritas ricas en cristales del complejo (Folkes et al., 2011b; Kay et al., 2011).

Las ignimbritas son de composición riodacíticas con un contenido de sílice del 68-71% y un volumen estimado de >1.000 km³ ERD (Folkes et al. 2011a). A continuación, se describen las ignimbritas que conforman la estratigrafía del sistema volcánico Cerro Galán, en base a los trabajos de Folkes et al. (2011a.).

Grupo Toconquis

Aceñolaza et al. (1976) definieron a este Grupo como Formación Toconquis, reclasificado como Grupo Toconquis por Folkes et al. (2011a). Comprende a la Ignimbrita Blanco, la Formación Merihuaca, la Ignimbrita Pitas, la Ignimbrita Real Grande y la Ignimbrita Vega.

- **Ignimbrita Blanco:** es la más antigua, la edad precisa aún está indefinida. Esta unidad alcanza un espesor máximo de siete metros, aunque la base no es visible. Es rica en pómez y cristales y está expuesta a 12 km del borde estructural occidental de la caldera (sección Río de las Pitas, Folkes et al, 2011a).
- **Formación Merihuaca:** se emplazó en concordancia con la Ignimbrita Blanco. Se divide en tres Miembros denominados Inferior, Medio y Superior; y las edades ⁴⁰Ar/³⁹Ar en biotita datan de 5,60±0,20 Ma, 5,56±0,15 Ma y 5,49±0,11 Ma, respectivamente. Las ignimbritas de la Formación son masivas, ricas en pómez y cristales y pobres en líticos. Además, se caracteriza por 45 m de espesor expuesto en la misma sección que la Ignimbrita Blanco (Folkes et al., 2011a).
- **Ignimbrita Pitas:** de acuerdo con dataciones ⁴⁰Ar/³⁹Ar en biotita, la edad es 4,84±0,04 Ma. Esta Ignimbrita es masiva, rica en pómez (30%) y pobre en líticos. El espesor es de 60 m y aflora en la sección Río de las Pitas y Rio Pirica, borde estructural occidental de la caldera.
- **Ignimbrita Real Grande:** presenta una edad ⁴⁰Ar/³⁹Ar en biotita de 4,68 ±0,07 Ma. Es la Ignimbrita con el mayor espesor dentro del Grupo, ~ 120 m en la sección Rio de las Pitas. Además, aflora en la sección Pirica y ~70 km del borde estructural N de la caldera. La

ignimbrita es masiva rica en pómez y cristales y pobre en líticos.

- **Ignimbrita Vega:** la edad de esta ignimbrita es de $4,51 \pm 0,11$ Ma. Si bien esta edad $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en biotita está dentro del error de la Ignimbrita Real Grande, ambas ignimbritas se diferencian por la polaridad magnética lo que indica un gap temporal en la deposición. La Ignimbrita Vega tiene un espesor de 2 a 3 m en la sección Río de las Pitas y es rica en pómez y líticos.

Formación Cueva Negra

Esta formación fue inicialmente considerada como correlativa con la Ignimbrita Real Grande por Sparks et al. (1985). No obstante, posteriormente fue redefinida como una formación independiente por Folkes et al. (2011a) debido a una nueva datación de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en biotita, que arrojó una edad de $3,77 \pm 0,08$. Esta ignimbrita se encuentra en los márgenes orientales de la caldera, llegando hasta el valle del Río de Los Patos. Se caracteriza por su abundancia de cristales y pómez, su escasez de líticos y su textura soldada. El espesor máximo de esta formación alcanza aproximadamente los 80 m en la zona del Río León Muerto.

Ignimbrita Cerro Galán

Esta unidad fue definida por Francis et al. (1983). Con una edad de ~2,08 millones de años, es la más joven y la más extensa de las ignimbritas, y está estrechamente relacionada con el colapso de la caldera (Folkes et al., 2011a). Esta ignimbrita es masiva, extremadamente rica en cristales, y pobre en pómez y líticos. Los espesores de la ignimbrita son delgados en las zonas proximales (~20 m en el Río de Las Pitas) y aumentan a distancias mayores, superando los 40 m a más de 40 km del borde estructural O de la caldera (Sparks et al., 1985). Su extensión máxima es hacia el N del Cerro Ratones, ~80 km del borde estructural N de la caldera, mientras que en el resto de las direcciones alcanza unos 40 km. El volumen estimado de esta ignimbrita es de ~630 km³ (Folkes et al., 2011a).

Actividad post caldera

La actividad post-climática consistió en el ascenso de magmas residuales situados a poca profundidad (<4 km), provocando el levantamiento del suelo de la caldera (domo resurgente) y dando lugar a erupciones que formaron domos de lava y depósitos de flujos de bloques y cenizas (Grocke et al., 2017). Es probable que el sistema alimentador transcrustal del Complejo Volcánico Cerro Galán siga activo, como demuestran (a) diversos estudios geofísicos que han cartografiado una gran zona de fusión parcial (~22.000 km³) en la corteza media denominada "cuerpo magmático Cerro Galán" (Bianchi et al., 2013; Calixto et al., 2013; Heit et al., 2014; Liang et al., 2014; Delph

et al., 2017; Ward et al., 2017), (b) los enjambres sísmicos de corta duración ocurridos el 25 de enero de 2009 bajo el domo resurgente de Galán (Mulcahy et al., 2014), y (c) la reevaluación del estado de actividad de Cerro Galán (Giordano y Caricchi, 2022).

Basamento

El basamento que subyace al sistema volcánico del Cerro Galán está compuesto por rocas plutónicas y metamórficas de grado bajo a alto, pertenecientes al Paleozoico inferior (Aceñolaza et al., 1976). Sobre este basamento se desarrolló un significativo volcanismo andesítico durante el Mioceno. Este volcanismo está representado por la Formación Tebenquicho (Hongn y Seggiano, 2001), y por el Complejo Volcánico Pucarilla-Cerro Galán (Guzmán y Petrinovic, 2010; Guzmán et al., 2011).

Análisis estructural

La caldera del Cerro Galán es una caldera resurgente con dimensiones de 27×16 km, una altura máxima de ~ 6.000 m s.n.m y su piso tiene un promedio de 4.600 m s.n.m. Francis y Baker (1978) fueron los primeros en identificar a esta caldera con dimensiones de 35×20 km, las cuales corresponden actualmente a su borde topográfico. Su formación se debe a una de las mayores "super erupciones" que originaron las grandes calderas a nivel mundial (Mason et al., 2004; Folkes et al., 2011a). Se encuentra en el margen sureste de uno de los lineamientos transversales NO-SE conocido como Archibarca-Cerro Galán (Viramonte et al. 1984, Salfity, 1985, Viramonte y Petrinovic 1990).

Según Sparks et al. (1985), Chernicoff et al. (2002) y Folkes et al. (2011a), la estructura volcánica está controlada por fallas regionales con orientación NNE-SSO; sin embargo, estos autores difieren en cuanto al tipo de colapso. Los primeros proponen que toda la depresión es el resultado del hundimiento de un bloque de caldera coherente, mientras que Folkes et al. (2011a) plantean un colapso tipo *trap-door controlado por fallas*. Específicamente, dos fallas regionales inversas NNE-SSO controlan el borde occidental y oriental de la caldera, y dos fallas E-O controlan los bordes norte y sur. Las fallas NNE-SSO corresponden a estructuras de primer orden vinculadas a la arquitectura tectónica regional de la Puna Austral, desarrollada en respuesta a la compresión andina durante el Cenozoico (Báez et al., 2023 y referencias allí citadas). Por su parte, las estructuras E-O, de segundo orden, generaron bloques individuales con subsidencia y resurgencia diferencial (*piecemeal*), delimitados por estructuras subverticales (Fig. 2.5).

Chiodi et al., 2024 realizaron un análisis de los lineamientos tectónicos en la caldera para evaluar áreas que muestran evidencia en superficie de la permeabilidad del reservorio geotermal utilizando

un modelo de elevación digital ALOS PALSAR. Identificaron 803 lineamientos con longitudes entre 200 y 18.000 m y observaron que un cambio en la curvatura de la distribución de las longitudes en 4.000 m define dos poblaciones: lineamientos largos (>4.000 m; n=91) y lineamientos cortos (<4.000 m; n=712). Los lineamientos largos tienen direcciones preferencialmente NNE-SSO y NO-SE, y estarían asociados con las estructuras tectónicas principales, mientras que los lineamientos cortos tienen direcciones NO principalmente, aunque están presentes en cualquier dirección. Estos últimos lineamientos se concentran en el domo resurgente y en los bordes de la caldera, como resultado del intenso fracturamiento producido durante el colapso de la misma (Fig. 2.6).

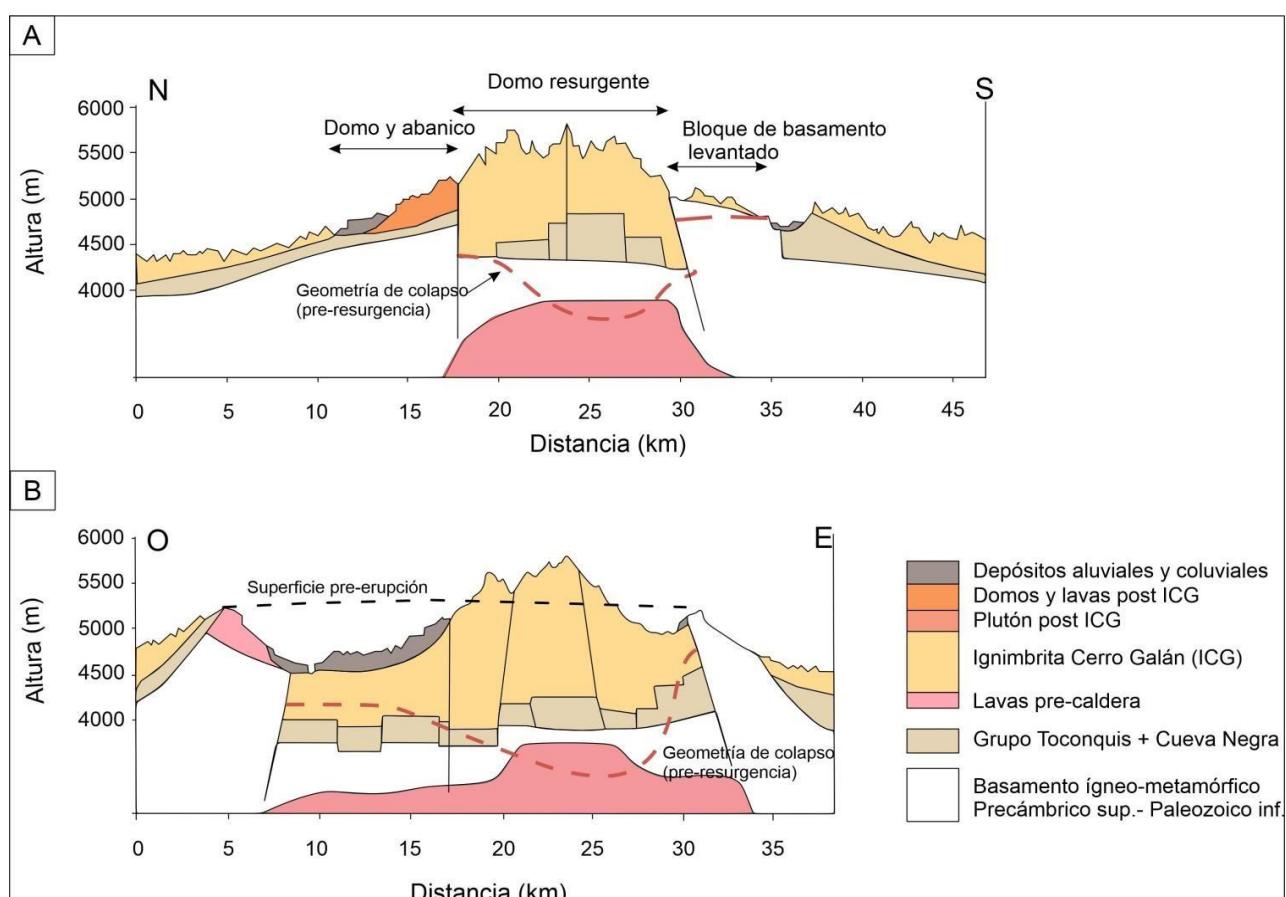


Figura 2.5. Perfiles geológicos A) N-S y B) E-O de la caldera Cerro Galán (Folkes et al., 2011a). Geometría del piso interpretada como bloques piecemeal. La geometría resurgente post colapso se compara con la geometría post colapso inmediata que se muestra en línea roja. Además, se muestra la ubicación aproximada de las fallas de borde de caldera principales.

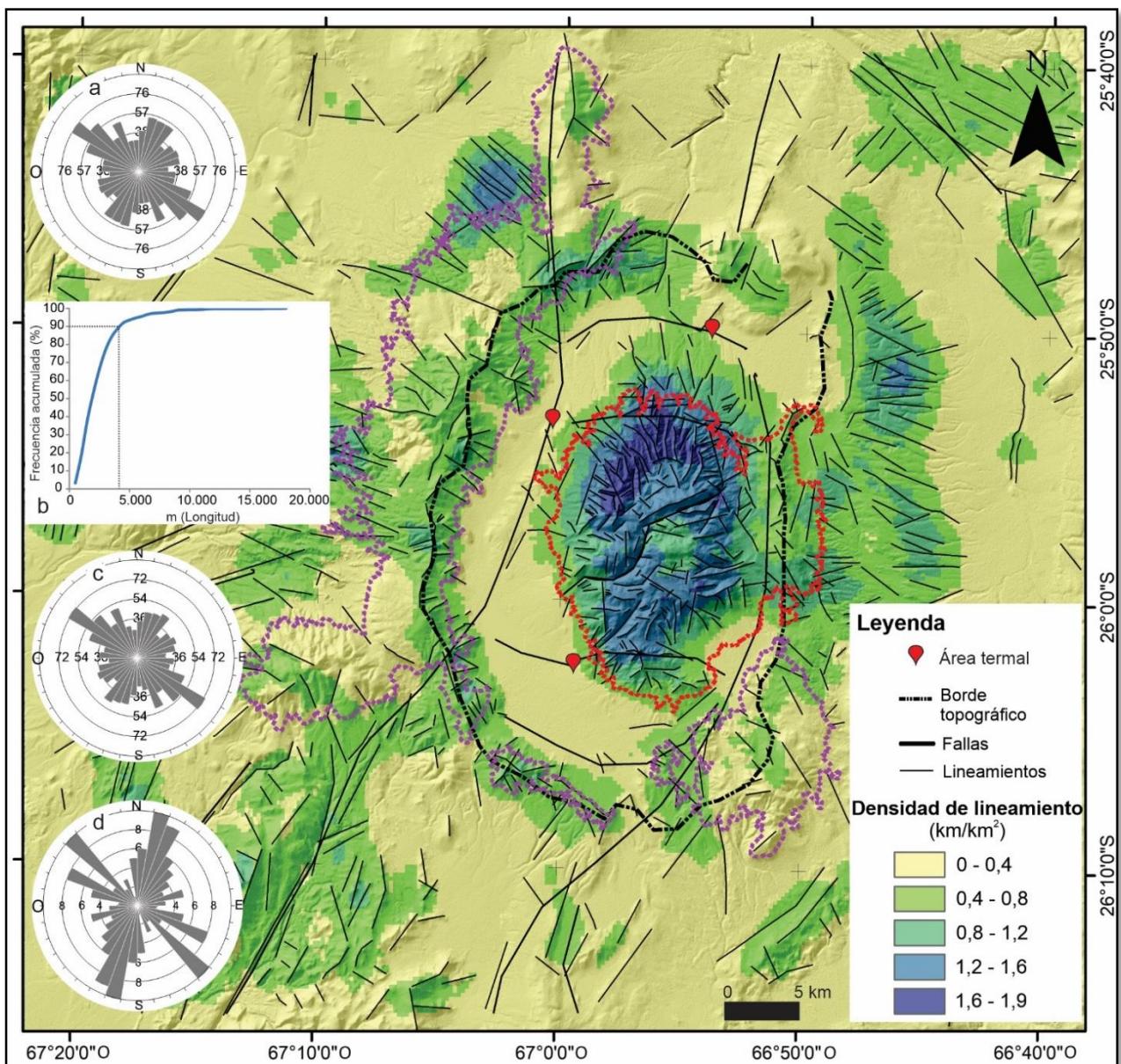


Figura 2.6. Mapa de lineamientos en el área de Cerro Galán que muestra las densidades de los lineamientos (Chiodi et al., 2024). (a) Diagrama de rosa que muestra la distribución de frecuencia de la orientación de los lineamientos identificados. (b) Distribución de frecuencia acumulada de la longitud de los lineamientos. La línea de puntos negra indica el cambio en la distribución a los 4000 m (90%). (c) Diagrama de rosa que muestra la distribución de frecuencia de la orientación para los lineamientos <4000 m. (d) Diagrama de rosa que muestra la distribución de frecuencia de la orientación para los lineamientos >4000 m. La línea de puntos violeta representa la curva de nivel de 4850 m, indicando el área principal de recarga del acuífero profundo. La línea de puntos roja representa la curva de nivel de 4850 m, indicando el área principal de recarga del acuífero somero.

2.2.1.2 Sistema geotermal de la caldera del Cerro Galán

El sistema geotermal alojado en esta caldera consiste en un reservorio hidrotermal principal clorurado sódico localizado en rocas del basamento pre-caldera con temperaturas de equilibrio que alcanzan hasta 187 °C en profundidad (basado en geotermómetros de cuarzo y K/Na). El depósito hidrotermal profundo, de origen meteórico, muestra evidencia de aportes de fluidos magmáticos, lo cual se refleja en las firmas isotópicas del CO₂ (-7,5 y -6,5‰ vs. V-PDB; Chiodi et al., 2024) y en la relación ³He/⁴He (0.96 R_a; Chiodi et al., 2024). Los valores de δ¹³C-CO₂ se encuentran en el límite inferior del rango típico para gases con origen en el manto (entre -5 y -8‰ vs. V-PDB; Javoy et al., 1986). Además, las relaciones ³He/⁴He son consistentes con las medidas en fluidos de la región de la ZVC, que varían entre 0,1 y 2,6 (Barry et al., 2022). Estas relaciones sugieren una mezcla entre fluidos de origen magmático y fluidos derivados de la corteza, favorecida por la presencia de una corteza anormalmente gruesa en la región de la Puna (55–60 km; Heit et al., 2014; Yuan et al., 2000; Lages et al., 2021). El sello del reservorio profundo se atribuye a los depósitos del Grupo Toconquis, la ignimbrita Cueva Negra y la parte inferior de la ignimbrita Cerro Galán. Las estructuras que permiten la recarga de aguas meteóricas y el ascenso de fluidos profundos a las fuentes termales desde el reservorio hidrotermal profundo son lineamientos mayores a 4.000 m asociados a las principales estructuras tectónicas de la región, reactivadas por el colapso de la caldera. Los lineamientos locales menores a 4000 m. presentes en la cima del domo permiten la recarga de agua meteórica y su circulación somera, resultando en la formación de aguas someras con composición bicarbonatadas sódicas (Chiodi et al., 2024). Durante su ascenso, los fluidos hidrotermales se mezclan en proporciones variables con estas aguas someras.

Las manifestaciones en superficie se encuentran en tres áreas hidrotermales, denominadas La Colcha, Aguas Calientes y Piscinas Burbujeantes (Fig. 1.1; UNSa 1982; Chiodi, 2015).

El área hidrotermal La Colcha (Fig. 1.1 y 2.7A) se sitúa en el borde sudoeste del domo resurgente y se caracteriza por manantiales termales que confluyen en un único río, el cual escurre hacia el oeste hasta desembocar en la laguna Diamante (Fig. 2.7B). La vertiente formada por los manantiales posee un caudal de ~288 m³/h. Los manantiales termales presentan una composición clorurada sódica con temperaturas entre 35 y 85 °C, pH levemente ácido a neutro (6,28 – 7,05) y conductividad eléctrica de ~5,30 mS/cm. Alrededor de estas surgentes hay un cráter de explosión freática y travertinos, lo que sugiere una actividad hidrotermal más intensa en el pasado (Chiodi et al., 2024). Los manantiales termales del sector sur son los que se caracterizan por temperaturas de hasta 85°C y presentan una significativa depositación de sales en los suelos (Fig. 2.7B, C). Las manifestaciones en superficie se encuentran en tres áreas hidrotermales, denominadas La Colcha, Aguas Calientes y Piscinas Burbujeantes (Fig. 1.1; UNSa 1982; Chiodi, 2015).

El área hidrotermal La Colcha (Fig. 1.1 y 2.7A) se sitúa en el borde sudoeste del domo resurgente y se caracteriza por manantiales termales que confluyen en un único río, el cual escurre hacia el oeste hasta desembocar en la laguna Diamante (Fig. 2.7B). La vertiente formada por los manantiales posee un caudal de $\sim 288 \text{ m}^3/\text{h}$. Los manantiales termales presentan una composición clorurada sódica con temperaturas entre 35 y 85 °C, pH levemente ácido a neutro (6,28 – 7,05) y conductividad eléctrica de $\sim 5,30 \text{ mS/cm}$. Alrededor de estas surgentes hay un cráter de explosión freática y travertinos, lo que sugiere una actividad hidrotermal más intensa en el pasado (Chiodi et al., 2024). Los manantiales termales del sector sur son los que se caracterizan por temperaturas de hasta 85°C y presentan una significativa depositación de sales en los suelos (Fig. 2.7B, C).

El área termal Aguas Calientes (Fig. 2.8A, B) se ubica en el borde estructural norte de la caldera y se reconocen dos sectores que presentan manantiales termales con características muy similares a las aguas termales de La Colcha. Las aguas son cloruradas (sulfatadas) sódicas, presentan temperaturas con un rango entre 25 y 65 °C, pH levemente ácido a neutro (6,41 – 7,11), conductividad eléctrica entre 2 y 3 mS/cm y también se depositan sales. En el sector ubicado al oeste (Fig. 2.8C), topográficamente más elevado ($\sim 4.493 \text{ m s.n.m}$) con respecto al otro sector, las vertientes son las de menor temperatura, de pH neutro, caudales bajos y conductividad eléctrica mayor ($\sim 3 \text{ mS/cm}$). El segundo sector se ubica dentro de la quebrada del río Aguas Calientes donde los manantiales tienen las mayores temperaturas, pH ligeramente ácido y menor conductividad eléctrica que los manantiales del primer sector (Fig. 2.8D). En los sectores topográficamente más altos, se identificaron depósitos de sínter silíceos y fragmentos de la ignimbrita Cerro Galán silicificados (Chiodi et al., 2024).

El área termal Piscinas Burbujeantes del Galán (Fig. 2.8A, E) se localiza en un borde estructural NO de la caldera y donde se reconocen numerosas piscinas burbujeantes, volcanes de arcillas y emisiones fumarólicas de bajo flujo. Las piscinas burbujeantes y las emisiones fumarólicas presentan temperaturas que alcanzan los 80 y 87,7°C, respectivamente. Las piscinas burbujeantes son de composición sulfatada sódica, pH ~ 4 , conductividad eléctrica $\sim 0,4 \text{ mS/cm}$ y también precipitan sales. En la Fig. 2.9 se muestran en detalle las manifestaciones superficiales de las tres áreas hidrotermales.

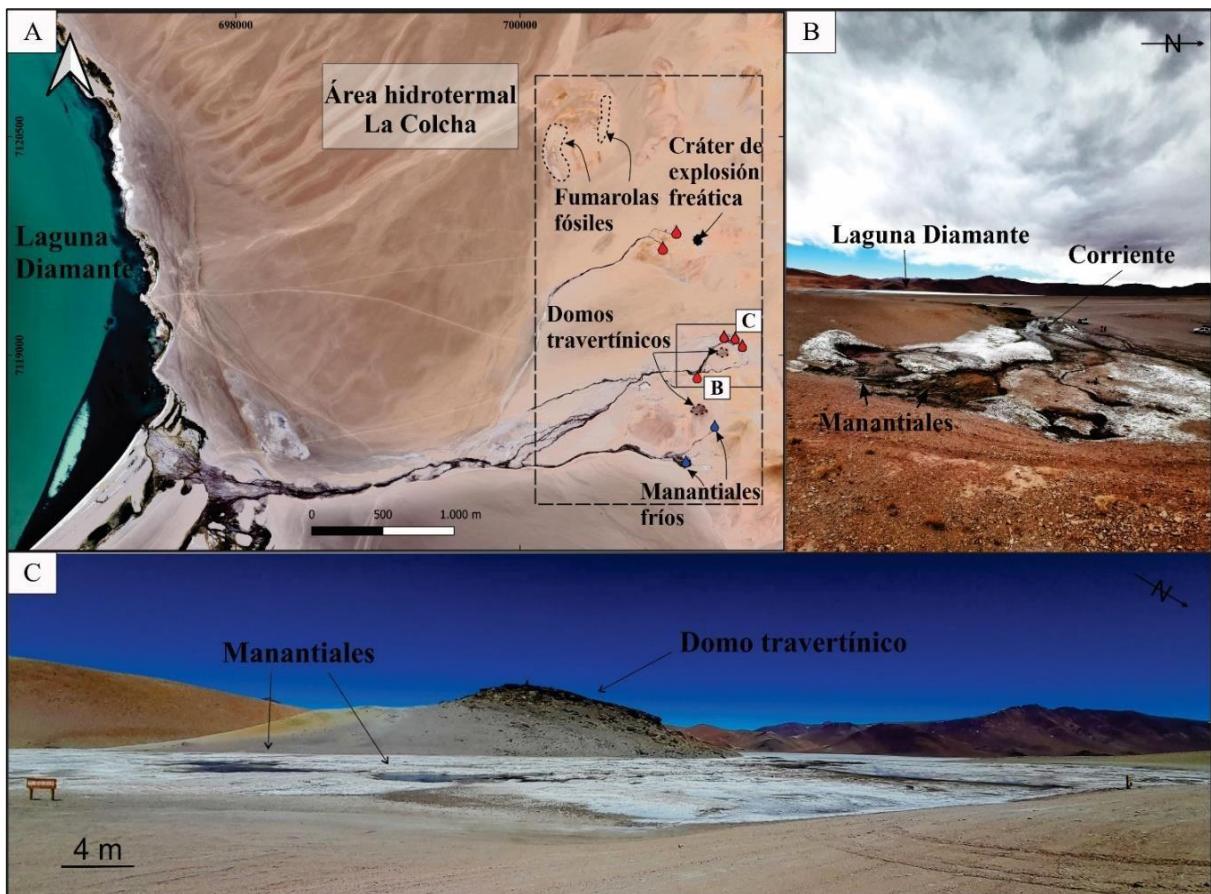


Figura 2.7. Área hidrotermal La Colcha. A) Ubicación del área dentro de la caldera con sus principales características. B y C) Sitios dentro del sector sur del área con manantiales de hasta 85°C. Estos sitios fueron seleccionados para el estudio de desgasificación difusa de CO₂.

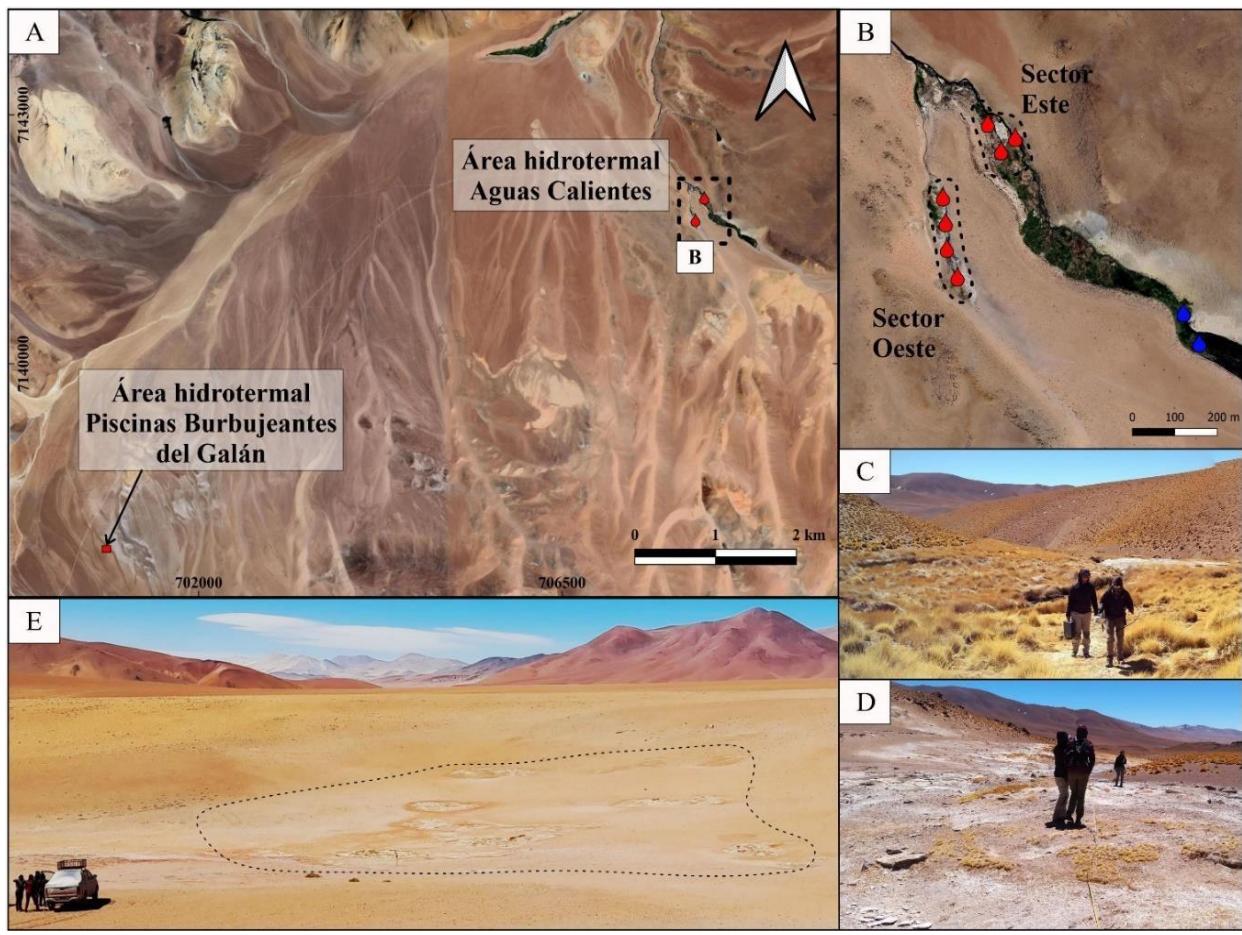


Figura 2.8. Áreas termales Aguas Calientes y Piscinas Burbujeantes del Galán. A) Ubicación de las áreas termales. B) Área termal Aguas Calientes donde se ubican las vertientes termales (en rojo) y las vertientes frías (en azul). C) Sector este y D) oeste del área termal Aguas Calientes donde brotan los manantiales termales. E) Área termal Piscinas Burbujeantes.

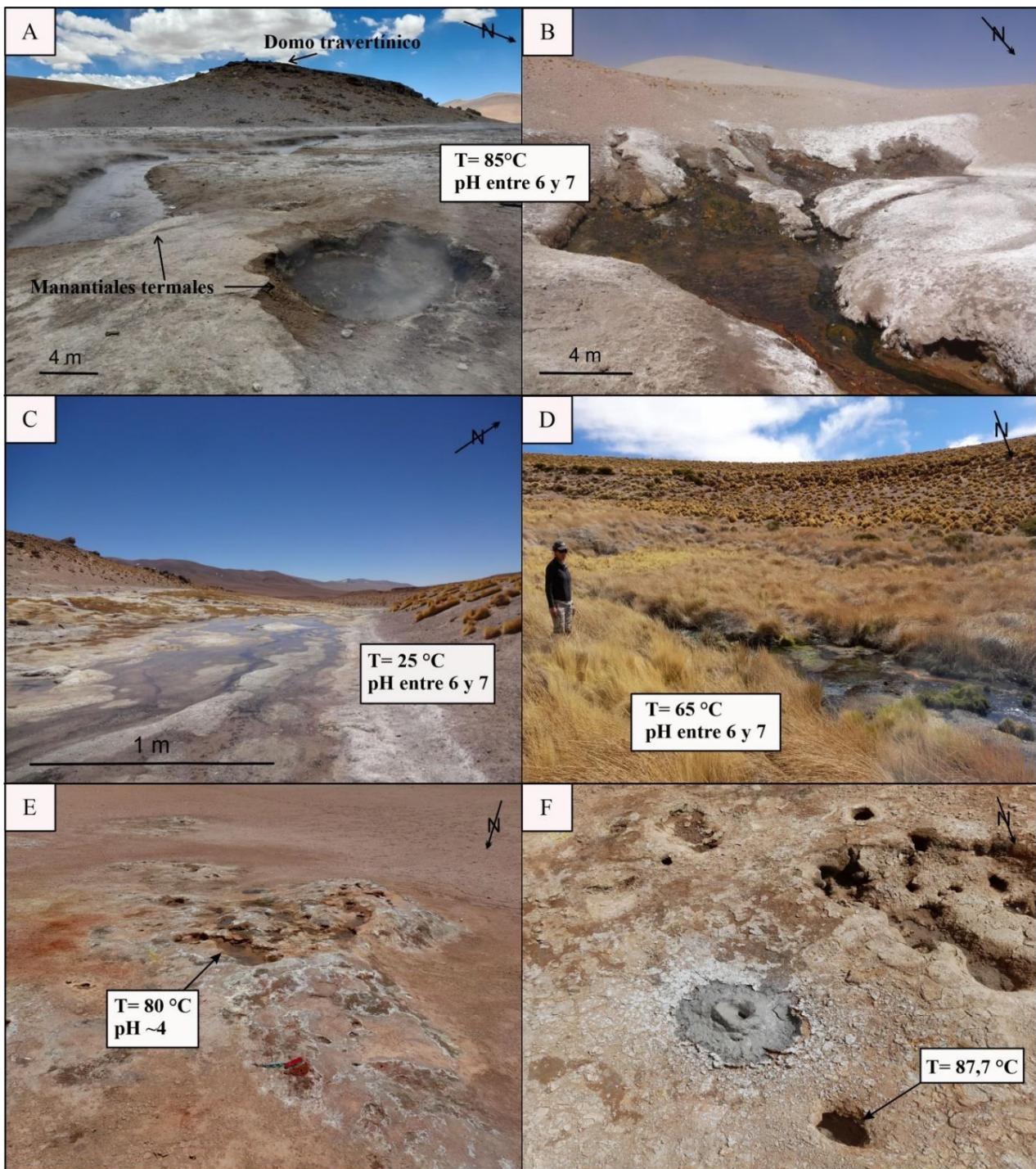


Figura 2.9. Vista en detalle de las manifestaciones termales de la caldera Cerro Galán. A y B) Manantiales termales del sector sur de La Colcha. C) Manantiales termales del sector oeste del área termal Aguas Calientes. D) Manantial termal en el sector este del área termal Aguas Calientes. E) Piscinas burbujeantes y suelo alterado en el área termal Piscinas Burbujeantes del Galán. F) Volcán de arcilla y bocas gaseosas con poco flujo.

Capítulo 3. Marco Teórico

3.1. Sistemas geotermales relacionados a intrusión magmática

Se considera *sistema geotermal* a toda configuración geológica localizada regionalmente donde parte del flujo de calor interno de la Tierra se transporta lo suficientemente cerca de la superficie terrestre por medio de agua caliente o vapor en circulación, lo que permite aprovecharla para su uso (Neuendorf et al., 2005; Williams et al., 2011). Además, existen sistemas geotermales que carecen de fluidos naturales para transferir el calor hacia la superficie. Estos sistemas, conocidos como de roca seca y caliente, dependen del desarrollo de nuevas tecnologías para aprovechar su energía (Wright et al., 1985).

Los *sistemas geotermales* son más frecuentes en regiones terrestres con alto flujo de calor y configuraciones estructurales que favorecen la circulación efectiva de fluidos a través de fracturas en la roca. El transporte de calor ocurre mediante los mecanismos de conducción y convección. Los sistemas geotermales con transporte de calor convectivo, situados en límites de placas tectónicas convergentes o divergentes como arcos volcánicos y rifts, se caracterizan por un gradiente geotérmico anómalo, es decir, mayor al promedio de 30°C/km (Moeck, 2014; Stimac et al., 2015; Sánchez-Alfaro et al., 2015). Estos sistemas convectivos son de alta temperatura según la clasificación basada en la temperatura del fluido del reservorio (Lee et al., 2000). En cambio, los sistemas geotermales dominados por conducción de calor se encuentran en lugares de tectónica de placa pasiva, con gradientes geotérmicos normales o ligeramente superiores. Estos sistemas conductivos son de media a baja temperatura. Además de la actividad tectónica, los sistemas convectivos se diferencian de los conductivos por las características de la fuente de calor: los sistemas de convección están asociados en su mayoría con *intrusiones magmáticas*, mientras que los de conducción están relacionados con la producción de calor radiogénico (Moeck, 2014).

Cuando el flujo de calor está relacionado con *intrusiones magmáticas*, el sistema geotermal es del tipo volcánico-hidrotermal. Estos sistemas se producen por la interacción entre un cuerpo magmático, fluidos meteóricos, fluidos calientes aportados por el magma, un reservorio permeable o reservorio geotérmico que contiene a los fluidos calientes, y una roca impermeable por encima del reservorio que actúa como sello (Goff y Janik, 2000; Sánchez-Alfaro et al., 2015). Las fallas actúan como vías preferentes para la migración ascendente y la eventual liberación de los fluidos de origen profundo hacia acuíferos someros o directamente a la atmósfera (Burton et al, 2013; Filipovich et al., 2022). Las expresiones superficiales hidrotermales pueden ser visibles, como manantiales

termales y fumarolas (Stimac et al., 2015), así como emisiones difusas no visibles a través de los suelos (Baubron et al., 1990).

Cada ambiente volcano-tectónico contribuye con características únicas al sistema geotérmico asociado. Muchos sistemas se encuentran en campos volcánicos complejos, con extensas historias geológicas y en una variedad de estructuras volcánicas, incluyendo grandes calderas (Stimac et al., 2015). Considerando el caso particular de los sistemas geotermales asociados a calderas, un modelo conceptual característico (Fig. 3.1) consiste en aguas meteóricas atrapadas en las rocas intracaldera, falladas y fracturadas, que son calentadas por el magma subyacente (usualmente ≥ 5 km de profundidad). Debido a su gran tamaño, las calderas alojan sistemas geotérmicos más grandes y de larga vida que aquellos presentes en estratovolcanes típicos. Ejemplos de estos sistemas de edad neógena-cuaternarias son Yellowstone (Estados Unidos; Fournier 1989), Taupo (Nueva Zelanda; Kissling y Weir, 2005) Long Valley (Estados Unidos; Blackwell, 1985), Valles (Estados Unidos; Goff y Grigsby, 1982; Goff y Janik, 2002).

En la mayoría de los sistemas volcánico-hidrotermales, el fluido predominante es líquido, principalmente agua contenida en fracturas y poros. En algunas zonas, el agua puede estar acompañada por vapor y gases, denominadas regiones bifásicas. Estos gases hidrotermales presentes provienen de la interacción entre los gases magmáticos con el acuífero. Los gases magmáticos consisten predominantemente de vapor de H_2O y, en segundo lugar, CO_2 , con cantidades menores de otros gases ácidos como SO_2 , H_2S , y halogenuros como HCl , HF . Aún en menor concentración, se encuentran los gases incondensables como el N_2 , Ar , O_2 , H_2 , CO , y gases nobles. Durante la interacción con el acuífero, el SO_2 y CO se reducen, dando lugar a la formación de H_2S y CH_4 , que se convierten (junto con el CO_2) en los gases diagnósticos y predominantes en las emisiones gaseosas hidrotermales. Debido a este proceso de reducción, no se encuentran presentes gases magmáticos de alta temperatura como el SO_2 y CO en las fumarolas hidrotermales (Giggenbach, 1993; Fischer y Chiodini, 2015).

Las aguas calientes del reservorio suelen emerger en la superficie como manantiales con composiciones de tipo clorurada sódica y pH neutro (Fig. 3.1), asociadas a estados de madurez, y con un alto contenido de CO_2 disuelto. Estos fluidos pueden ser modificados durante su flujo hacia la superficie por reacciones químicas con las rocas de caja (interacción agua-roca), por dilución con aguas subterráneas cercanas y/o por ebullición. En condiciones superficiales, estas aguas a menudo están sobresaturadas con sílice o carbonato, lo que puede dar lugar a la formación de depósitos de sínter o travertino, respectivamente (Stimac et al., 2015).

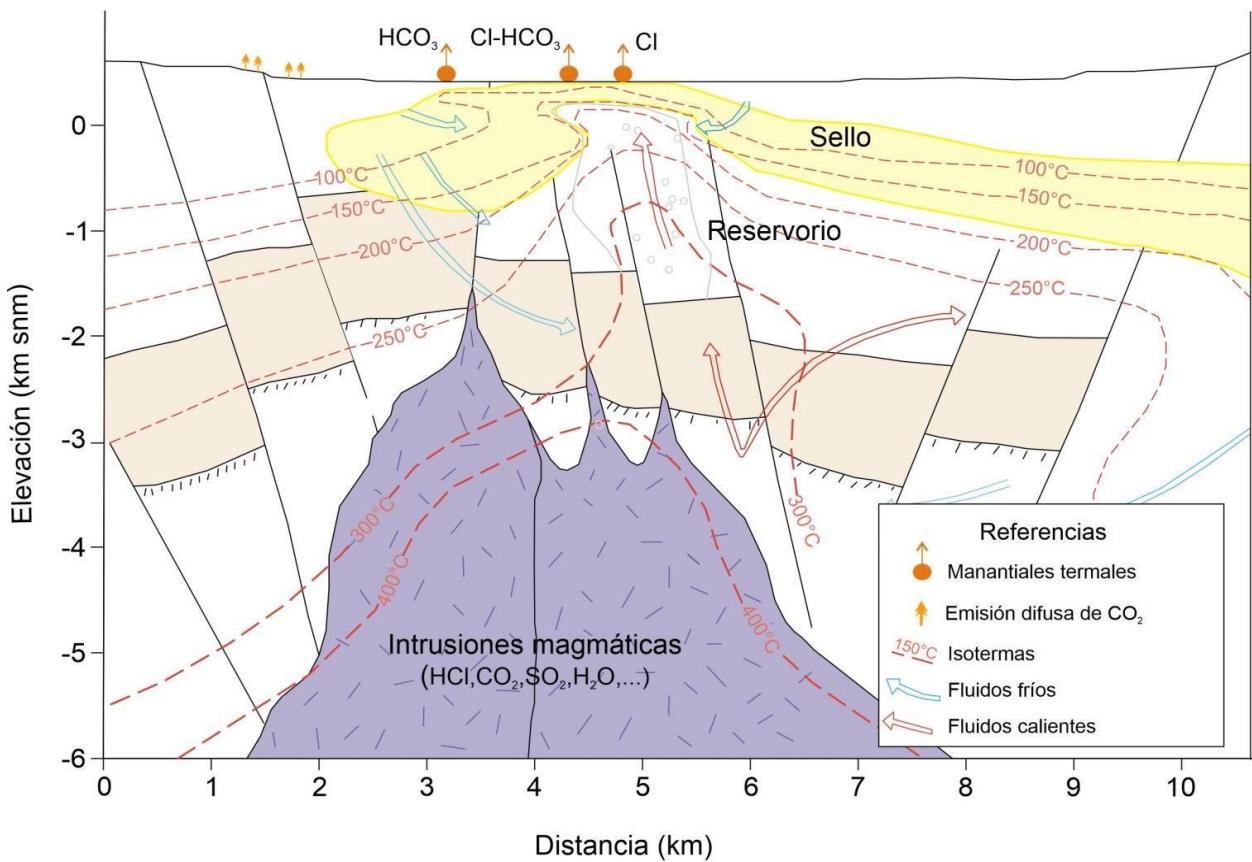


Figura 3.1. Esquema conceptual geoquímico de sistemas geotermales alojados dentro de calderas.

Modificado de Stimac et al., 2015.

Por otro lado, cuando las manifestaciones superficiales resultan ser ácidas (generalmente $\text{pH} < 4,5$) las composiciones suelen ser de tipo sulfatadas. Estas se producen cuando el vapor y los compuestos volátiles ascendentes condensan en aguas subterráneas cercanas a la superficie, y el H_2S se oxida para formar ácido sulfúrico. Los depósitos de azufre, sublimados ácidos y arcillas suelen encontrarse en las cercanías de manantiales sulfatados ácidos y fumarolas asociadas (Stimac et al., 2015).

Otras manifestaciones superficiales posibles incluyen las emisiones gaseosas propiamente dichas, a través de fumarolas hidrotermales, piscinas burbujeantes o 'bubbling pools', y emisiones difusas del suelo entre las que predomina el CO_2 . Por el contrario, las fumarolas volcánicas, con alto contenido en gases ácidos de origen magmático (SO_2 , HCl y HF) y con una temperatura de descarga superiores a los 100°C , no son comunes en este tipo de sistemas geotermales, sino que se encuentran más asociadas a los cráteres y flancos de los estratovolcanes activos (Fischer y Chiodini, 2015).

3.1.1. Sistemas geotermales relacionados a intrusiones magmáticas en la Puna.

Los reservorios geotermales que pueden ser explotados por su contenido energético se consideran recursos geotermales. Esta energía, conocida como geotérmica, es una fuente renovable, limpia y sostenible, que puede utilizarse tanto para la generación de energía eléctrica como para usos directos (Doveri et al., 2010). En general, los sistemas asociados a intrusiones magmáticas (alta temperatura) son los más eficientes en la producción de electricidad.

En Argentina, los recursos geotermales de alta temperatura más importantes se encuentran vinculados al magmatismo activo de la Cordillera de los Andes. Estos recursos se distribuyen a lo largo de la ZVS transicional y central, delimitados por los volcanes Maule-Payún Matrú-Domuyo-Copahue, y a lo largo de la ZVC, en la región de la Puna (Barcelona et al., 2017; Chiodi et al., 2020).

Estudios iniciados a partir de los años 70' alcanzaron el nivel de prefactibilidad en las áreas geotérmicas de Copahue, Domuyo (ZVS) y Tuzgle-Tocomar (ZVC). Posteriormente, el único sistema geotermal que llegó al grado de producción de energía fue Copahue (Pesce, 2010), con la instalación de una planta piloto de 0,67 MWe que operó entre 1988 y 1997 (Bona y Coviello, 2016). Según lo reportado por Pesce (2015) y Chiodi et al. (2020), Argentina cuenta actualmente con siete proyectos geotérmicos clasificados como "alta temperatura". Además de los proyectos históricos de Copahue, Domuyo y Tuzgle-Tocomar, figuran en la lista nuevas iniciativas como Los Despoblados (San Juan), Termas de Río Hondo (Santiago del Estero), Los Molles y Peteroa (Mendoza), aunque solo se ha alcanzado la exploración en superficie. En el noroeste argentino existen sistemas geotermales asociados al arco volcánico Neógeno-Holoceno dentro del ámbito de la Puna (Fig. 3.2). Pesce (1999) destacó la existencia de 12 áreas con estudios de reconocimiento: Cerro Granada (Aquater, 1979), Laguna Vilama (Aquater, 1979), Cerro Coyamboy (Aquater, 1979), Cerro Coranzuli (Aquater, 1979), Socompa (UNSa, 1982; Gallinski et al., 1987), Llulliallaco (UNSa, 1982), Archibarca (UNSa, 1982), Antofalla (UNSa, 1982), Cerro Galán (UNSa, 1982), Valle de Chaschuil (INGEOMA et al., 1984), Ojo del Salado (INGEOMA et al., 1984) y Laguna Verde (INGEOMA et al., 1984).

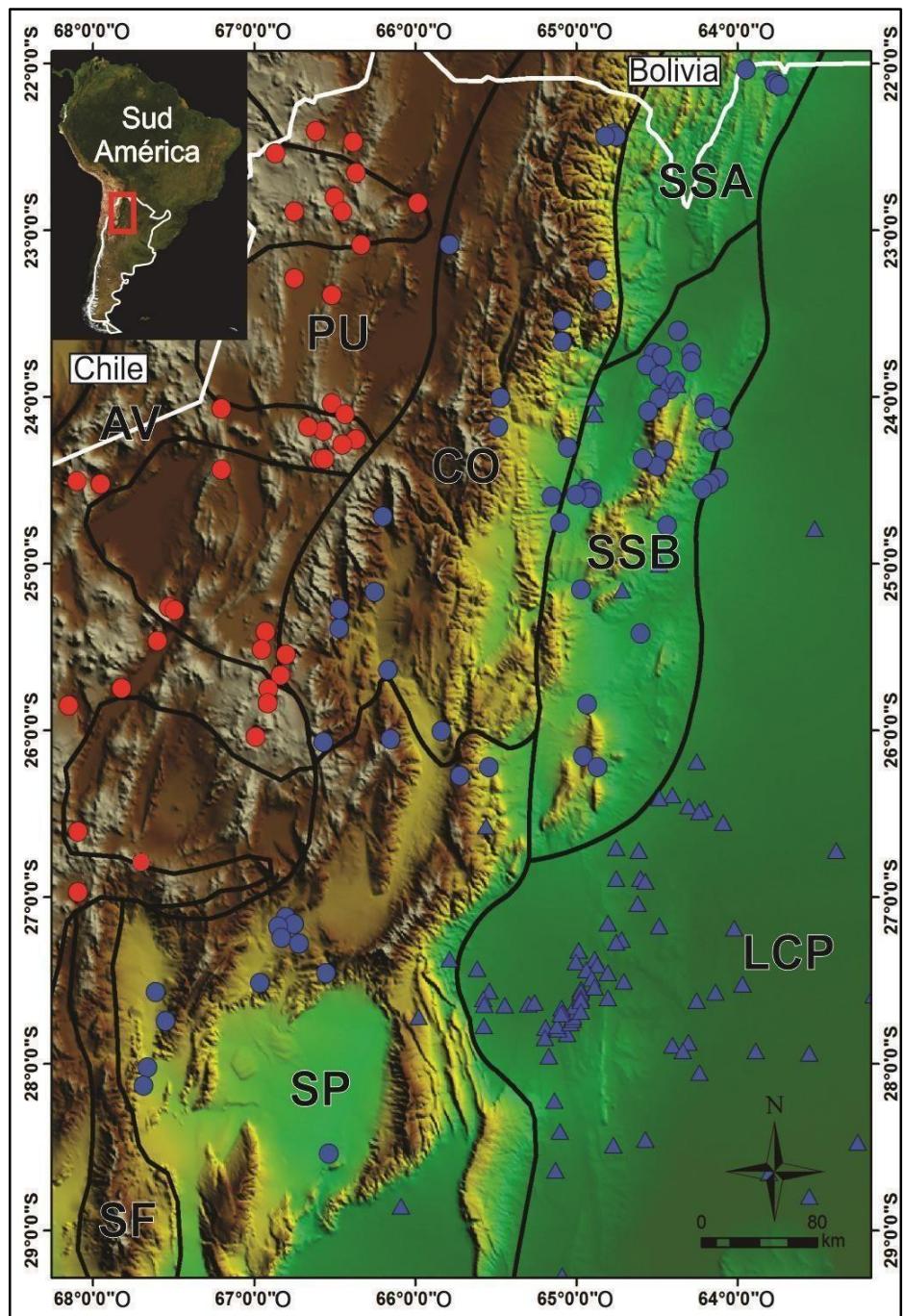


Figura 3.2. Modelo de elevación digital donde se observan las manifestaciones geotermales del noroeste argentino. Círculos rojos: sistemas geotermales asociados al arco volcánico Neógeno-Holoceno tomada de Chiodi (2015). Círculos y triángulos azules, manantiales termales y pozos respectivamente: manifestaciones geotermales relacionadas a circulación profunda de aguas meteóricas en áreas de gradiente geotérmico normal o ligeramente superior al normal. Localización de las manifestaciones geotermales tomadas de Pesce y Miranda (2003). SSB: Sistema de Santa Bárbara. SSA: Sistema Subandino. CO: Cordillera Oriental. PU: Puna. SP: Sierras Pampeanas. SF: Sistema de Famatina. LCP: Llanura Chaco-Pampeana. AV: Arco volcánico.

Los sistemas con mayor grado de exploración hasta el momento son Tuzgle, Tocomar y Cerro Blanco. En estos sistemas se han llevado a cabo estudios de exploración en superficie, abarcando aspectos geológicos, estructurales, geofísicos y geoquímicos, enfocados principalmente en estudios de prefactibilidad en los sistemas geotermales de Tuzgle y Tocomar (Aquater, 1981; Hidroproyectos, 1984; Panarello et al., 1990; Ferreti y Alonso, 1993; Coira, 1995; Aguilera, 2008; Filipovich et al., 2022; Ahumada et al., 2022). Cabe destacar los estudios estructurales recientes en el sistema geotermal Aguas Calientes (Seggiaro et al., 2021) y estudios geoquímicos en el Socompa (Raco, 2018).

En la Puna Austral, los estudios de exploración en las calderas Neógeno-Cuaternarias de Cerro Blanco y Cerro Galán son principalmente de tipo geoquímicos. En Cerro Blanco se definió la ocurrencia de un sistema geotérmico "ciego" controlada por la presencia de una eficiente capa sello, con un potencial geotérmico estimado de hasta 2,37 kJ/s (Chiodi et al., 2019; Lamberti et al., 2021a, Barcelona et al., 2023).

La etapa de exploración permite delimitar el modelo conceptual del sistema geotermal y evaluar su viabilidad económica. Dado que la mayoría de los sistemas geotermales del noroeste argentino cuentan únicamente con estudios de reconocimiento preliminares, son necesarios más estudios de exploración: geológicos, estructurales, geoquímicos, y geofísicos. En este sentido, la geoquímica de fluidos presenta un conjunto de herramientas extremadamente útiles. Entre estas herramientas se destaca el estudio de la desgasificación difusa de dióxido de carbono (CO₂) en el suelo y la evaluación de energía térmica liberada o potencial geotérmico, que ha sido el enfoque principal de este trabajo y para la investigación del sistema geotermal de la caldera Cerro Galán, contribuyendo a un mayor grado de conocimiento de los sistemas geotermales de alta entalpía de la Puna.

3.2. Desgasificación difusa de dióxido de carbono

La importancia de las emanaciones de dióxido de carbono se descubrió en volcanes activos mediante las investigaciones de Carbonnelle (1978), Carbonnelle y Zettwoog (1982), y Carbonnelle et al. (1985). Mediante perfiles horizontales en aeronave, mostraron que grandes cantidades de CO₂ (20-100 ppm más que el valor atmosférico promedio), junto con helio y radón, se liberaban desde los flancos del Monte Etna (Sicilia, Italia), además de la desgasificación desde sus cráteres. Allard et al. (1991) confirmaron el origen magmático de ese CO₂, con valores $\delta^{13}\text{C}$ de aproximadamente $-3,7 \pm 0,3\text{\textperthousand}$, similares a los del CO₂ de alta temperatura de los cráteres del volcán. Además, el He asociado al CO₂ tenía valores que muestran la naturaleza mantélica del gas: $^3\text{He}/^4\text{He}$ de 5-8R_a, corroborando el origen magmático.

El estudio de los gases del suelo no se restringió únicamente a volcanes en erupción como el Etna, sino que se amplió a volcanes en etapa de dormancia, ubicados en Italia (Vesubio, Vulcano, Solfatara), en las Antillas Menores (Soufrière de Guadalupe) y en Indonesia (Lamongan, Dieng). Los resultados mostraron que los volcanes pueden liberar grandes cantidades de CO₂ y otros gases hacia la atmósfera, tanto durante períodos eruptivos como de reposo. Y que esto no sólo ocurre de manera directa, a través de fumarolas y plumas volcánicas, sino también en forma de emanaciones difusas del suelo. Asimismo, diversas investigaciones demostraron que el estudio de estas emisiones puede servir como indicio de anomalías termales y/o fallas activas, siendo útil en el monitoreo volcánico (Baubron et al., 1991 y referencias afines).

Como se mencionó anteriormente, además del vapor de agua, el CO₂ es la principal especie gaseosa en los sistemas volcánicos-hidrotermales. Su solubilidad en los magmas es tan baja como la de los gases nobles. Esta baja solubilidad en los fundidos silicáticos, a una baja o moderada presión, y su comportamiento relativamente no reactivo, facilita su liberación temprana convirtiéndolo en un indicador eficaz de la desgasificación del magma subsuperficial. En consecuencia, las emanaciones difusas de gases del suelo volcánico consisten principalmente en CO₂, junto con H₂ y gases nobles (He, Ar, ²²²Rn), ocasionalmente diluidos con N₂ y O₂ atmosféricos (Baubron et al., 1991; Giggenbach, 1996; Fischer y Chiodini, 2015).

En numerosas regiones volcánicas, la desgasificación de CO₂ del suelo se correlaciona bien con la temperatura del suelo, lo que sugiere que esta emisión difusa se origina del ascenso de fluidos hidrotermales calientes hacia la superficie. Este ascenso ocurre a través de fracturas o rocas de alta permeabilidad denominadas *estructuras de desgasificación difusa* (EDD, Chiodini et al., 2001). Durante el ascenso, los fluidos llegan a la profundidad de despresurización y entran en ebullición. Durante este proceso, elementos como el azufre y el carbono se convierten en vapor, formando H₂S y CO₂, respectivamente. Mientras el H₂S reacciona rápidamente con las rocas y se introduce parcialmente en la estructura de minerales hidrotermales, el CO₂, a niveles someros, actúa principalmente como un gas inerte y se libera a través del suelo mediante la desgasificación difusa. Por otro lado, el vapor de agua condensa cercano a la superficie, al alcanzar aproximadamente los 100°C de temperatura, liberando energía térmica y calentando el suelo (Fig. 3.3; Fischer y Chiodini, 2015; Lamberti, 2019). El contexto de tectónica extensional, especialmente la presencia de fallas normales y de rumbo regionales y/o locales, proporciona un escenario óptimo para el ascenso del CO₂ hacia la superficie (Tamburello et al., 2018; Lamberti et al., 2019).

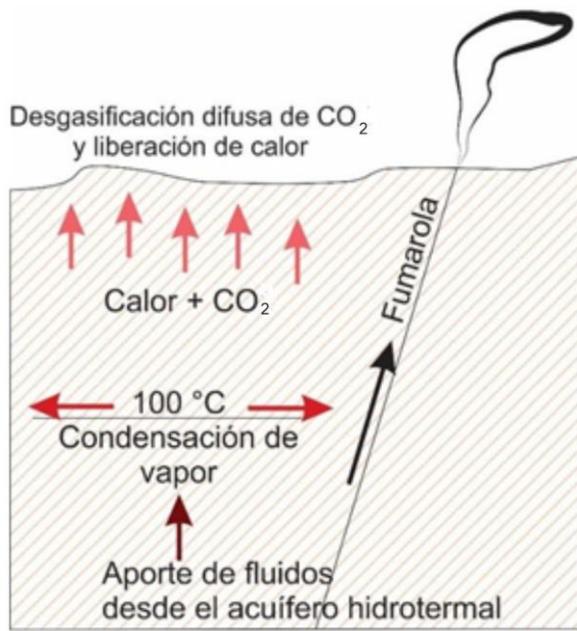


Figura 3.3. Esquema conceptual del ascenso de gases a través del suelo y a través de una fractura, para dar en cada caso lugar a la desgasificación difusa y a fumarolas, respectivamente. Tomado de Lamberti (2019).

3.2.1 Fuentes del carbono y del dióxido de carbono

El carbono (C) se encuentra en una amplia variedad de compuestos en la Tierra, desde compuestos orgánicos reducidos en la biosfera hasta compuestos inorgánicos oxidados como CO₂ y carbonatos (Hoeffs, 2009). El elemento C se presenta en la naturaleza en tres isótopos principales: el ¹²C, que representa el 98,93% y se utiliza como masa de referencia para la escala de peso atómico; el ¹³C, que constituye el 1,07% restante (Rosman y Taylor, 1998); y el ¹⁴C, con una composición <10⁻¹⁰% (Goh, 1991). Los dos primeros son isótopos estables, mientras que el ¹⁴C es inestable (se descompone radiactivamente).

Los isótopos de un elemento poseen las mismas propiedades químicas. Sin embargo, en la naturaleza se observan variaciones en las abundancias isotópicas que superan ampliamente la precisión de las mediciones habituales (Mook, 2002). Estas variaciones en las abundancias se describen mediante relaciones isotópicas:

$$R = \frac{\text{abundancia del isótopo en defecto}}{\text{abundancia del isótopo en exceso}} \quad [1]$$

La relación lleva un superíndice delante del símbolo de valor R, el cual se refiere al isótopo que está siendo considerado. Para el caso del C:

$$^{13}\text{R}(\text{CO}_2) = \frac{[^{13}\text{CO}_2]}{[^{12}\text{CO}_2]} \quad [2]$$

Si las mediciones son lo suficientemente precisas, como las obtenidas con los espectrómetros de masa, se pueden observar sutiles diferencias en el comportamiento tanto químico como físico de las moléculas isotópicas o compuestos isotópicos. Este fenómeno, que da lugar a tales diferencias isotópicas, se conoce como *fraccionamiento isotópico*. Esto puede ocurrir como un cambio en la composición isotópica mediante la transición de un componente de un estado a otro (agua líquida a vapor de agua o CO₂ disuelto en agua a CO₂ gaseoso), mediante su transformación en otro compuesto, como dióxido de carbono en carbono orgánico de las plantas, o incluso puede manifestarse como una diferencia en la composición isotópica entre dos componentes en equilibrio químico, bicarbonato disuelto y dióxido de carbono (Mook, 2002).

Las relaciones isotópicas no se describen con números absolutos, sino que es común expresarlas mediante diferencias relativas, los valores delta (δ). Este término indica la diferencia entre la relación isotópica medida en una muestra respecto a un valor estándar (Hoefs, 2009). En concreto, para los isótopos de C los δ son:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right) \text{muestra}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right) \text{PDB}} - 1 \right) \times 1000\% \quad [3]$$

El estándar más utilizado para los isótopos de carbono es conocido como "PDB", abreviatura de Belemnita de Peedee, una especie de belemnites del Cretácico que se encuentra en la Formación Peedee en Carolina del Sur y se fija en $\delta^{13}\text{C}$ 0‰ como punto cero de referencia (Craig, 1957). Este estándar, originalmente empleado por los investigadores estadounidenses para desarrollar la primera escala de paleotemperaturas ha quedado obsoleto. Por ello, ha sido reemplazado por el estándar V-PDB (Viena Pee Dee Belemnite), que es prácticamente idéntico al PDB y presenta una relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de 0,0111797. Todos los valores isotópicos de C en esta tesis se expresarán en relación con este estándar internacionalmente aceptado. En los arcos volcánicos, los isótopos de carbono del CO₂ suelen interpretarse como una mezcla de *fuentes magmáticas y aportes de subducción*.

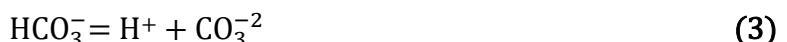
Las *fuentes magmáticas* presentan un $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ del manto que oscila entre -4 y -8‰ vs. V-PDB según diversos autores: -7 y -5‰ vs. V-PDB (Deines y Gold, 1973; Deines, 1989), -4 y -8‰ vs. V-PDB (Barnes et al., 1978), y -5 y -8‰ vs. V-PDB (Javoy et al., 1986). La composición isotópica del CO₂ fue hallada en gases volcánicos asociados a erupciones de las dorsales centro-

oceánicas, identificada en vesículas de basaltos tipo-MORB (Sano y Marty, 1995).

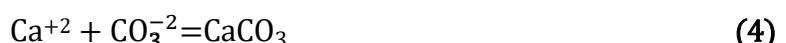
Durante el ascenso de los fundidos magmáticos, los volátiles se desgasifican y el carbono experimenta procesos de fraccionamiento isotópico (Hoefs, 2009). Estos procesos, denominados adicionales o procesos secundarios corticales (Barry et al., 2022), incluyen la impronta de la corteza (Mason et al., 2017; Karolytē et al., 2019), el fraccionamiento de fases (Ray et al., 2009; Barry et al., 2013), la disolución de gas y/o la precipitación de calcita (Ray et al., 2009; Newell et al., 2015; Barry et al., 2019), y la actividad microbiana (Glamoclija et al., 2004; Venturi et al., 2019). Los *aportes de subducción* son los dos principales reservorios de carbono en la Tierra: carbonatos sedimentarios y la materia orgánica. Estos reservorios se caracterizan por tener composiciones isotópicas diferentes debido a dos mecanismos de reacción distintos: reacciones de intercambio isotópico en equilibrio dentro del sistema de carbono inorgánico "CO₂ atmosférico - bicarbonato disuelto - carbonato sólido" y, por otro lado, efectos cinéticos isotópicos durante la fotosíntesis en el caso de la materia orgánica. Los carbonatos sedimentarios son isotópicamente pesados, con un valor medio de δ¹³C alrededor de 0‰ vs. V-PDB, mientras que la materia orgánica es isotópicamente ligera, con un valor medio de δ¹³C alrededor de -25‰ vs. V-PDB (Fig. 3.4; Hoefs, 2009).

Carbonatos sedimentarios

El sistema de carbonatos inorgánicos se compone de múltiples especies químicas vinculadas por una serie de equilibrios (reacciones 1, 2 y 3):



El carbonato CO₃²⁻ se puede combinar con cationes divalentes (Hoefs, 2009) para formar calcita y aragonita de acuerdo con la siguiente reacción (4):



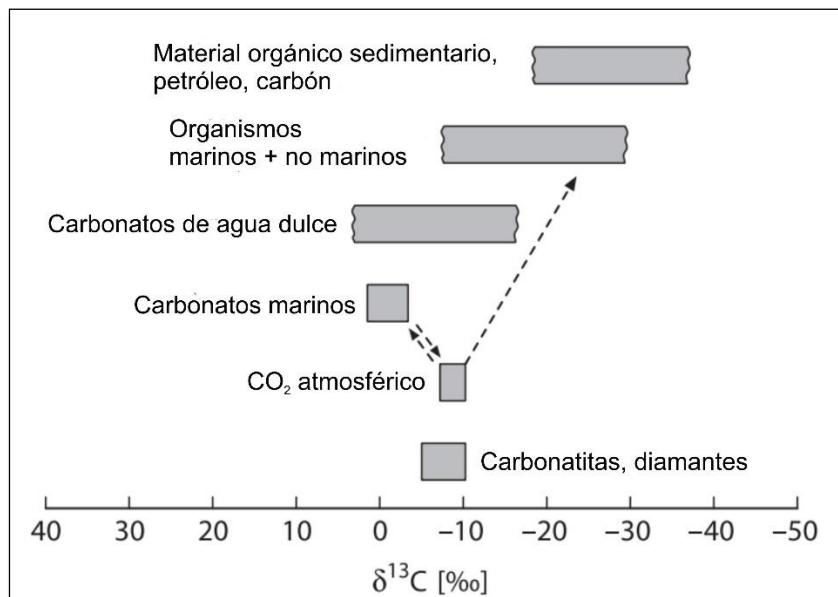


Figura 3.4. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ de los reservorios de carbono importantes (Hoefs, 2009).

La calcita comúnmente de origen marino, exhibe valores de $\delta^{13}\text{C}$ cercanos a +1‰ vs. V-PDB debido a que durante el proceso de precipitación se favorece la incorporación del isótopo más pesado de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) en su estructura. Este fenómeno influye en los valores $\delta^{13}\text{C}$ del bicarbonato disuelto en el agua, los cuales tienden a ser más livianos, es decir, más enriquecidos en el isótopo más liviano ($^{12}\delta\text{C}$), fluctuando típicamente entre -11 y -12‰ vs. V-PDB en entornos templados (Mook, 2002). Por otro lado, los carbonatos presentes en cuerpos de agua dulce suelen mostrar valores de $^{13}\delta$ en un rango más amplio, entre -6 y -12‰ vs. V-PDB debido a la contribución de materia orgánica. En regiones con lagos salinos, como el Altiplano Andino, especialmente en áreas geotermales activas, se han registrado valores de $\delta^{13}\text{C}$ más altos, alcanzando hasta +13‰ vs. V-PDB. Esta variación puede atribuirse a procesos abióticos como la evaporación y la desgasificación de CO₂ profundo (Valero Garcés et al., 1999).

Materia orgánica

La composición isotópica de la materia orgánica está influenciada por los efectos cinéticos durante la fotosíntesis, que favorecen la incorporación inicial del isótopo más liviano (Hoefs, 1997, Dawson et al., 2002). Este fraccionamiento se produce a través de tres vías fotosintéticas: C₃, descripta por el ciclo Calvin-Belson; C₄, descripta por el Ciclo de Hatch-Slack; y CAM, metabolismo de los ácidos de las Crasuláceas (O'Leary, 1981; Farquhar et al., 1989).

Las plantas que siguen la vía fotosintética C₃ presentan valores $^{13}\delta\text{C}$ entre -22 y -32‰ vs. V-PDB, con un promedio de -27‰ vs. V-PDB, y son predominantes en las zonas templadas y todas las

comunidades forestales. Por otro lado, las plantas C₄ discriminan menos el ¹³δC, oscilando entre -9 y -17‰ vs. V-PDB, con un promedio de -13‰ vs. V-PDB. Finalmente, algunas plantas CAM son capaces de alternar entre las vías fotosintéticas C₃ y C₄, lo que resulta en valores ¹³δC que van desde -10 a -28‰ vs. V-PDB. Las plantas C₄ y CAM son más comunes en ambientes áridos, semiáridos o salinos, donde la disponibilidad de agua limita la fotosíntesis (Ehleringer, 1991; Boutton, 1991b; Boutton, 1996). En cuanto a los microorganismos, muestran una amplia variabilidad en los valores de ¹³δC, que van desde -9 hasta -30‰ vs. V-PDB (Hoefs, 1997).

3.2.1.1 Fuentes de CO₂ del suelo y composición isotópica del δ¹³C-CO₂ del suelo

El CO₂ presente en el suelo proviene principalmente de fuentes biogénicas, volcánicas o hidrotermales. Las fuentes biogénicas se consideran someras o exógenas, mientras que las fuentes magmáticas o hidrotermales tienen un origen profundo. Además, el CO₂ a cualquier profundidad puede derivar de la mezcla de cualquiera de estas fuentes con el CO₂ atmosférico (Galimov, 1966). El CO₂ biogénico se genera a través de diversos procesos, incluyendo la respiración de las plantas, la descomposición de compuestos vegetales por los microorganismos del suelo, y la respiración de los propios microorganismos del suelo (Cerling, 1991; Amundson et al., 1998; Werth y Kuzyakov, 2010).

La composición isotópica del δ¹³C del dióxido de carbono emitido a través de los suelos en sistemas volcánico-hidrotermales es el resultado del aporte relativo entre estas diversas fuentes de CO₂. Los valores δ¹³C-CO₂ varían entre la composición de las fumarolas cratericas, que oscilan entre 0 y -8‰ vs. V-PDB (Deines y Gold, 1973; Barnes et al., 1978; Allard, 1983), y la composición biogénica, que varía entre -9 y -35‰ vs. V-PDB, teniendo en cuenta los fraccionamientos tanto de las plantas C₃, C₄ y CAM (Cheng, 1996).

Amundson et al. (1998) acuñaron el término "CO₂ respirado por el suelo" para referirse al CO₂ liberado desde la interfaz suelo-atmósfera. En sus investigaciones, consideraron que el transporte de este gas a través del suelo ocurre exclusivamente de manera difusiva, es decir, impulsado por un gradiente de concentración.

Sin embargo, en regiones volcánicas y geotermicas, el CO₂ del suelo puede ser liberado hacia la atmósfera también mediante el mecanismo de advección, donde el gas es transportado por una fase en movimiento (Evans et al., 2001; Camarda et al., 2007). Estos autores tuvieron en cuenta ambos mecanismos de transporte para estudiar y calcular la composición isotópica del CO₂ emitido a través del suelo, lo que permite identificar sus posibles fuentes.

Esta metodología implica la realización de perfiles del suelo y la toma de muestras a diversas profundidades, lo que requiere un conocimiento detallado de las propiedades del suelo, como su

porosidad, contenido de agua, temperatura, entre otras.

Mediante la metodología de perfiles del suelo se determinó que la composición isotópica del carbono en el CO₂ del suelo experimenta un fraccionamiento isotópico, lo que significa que los valores $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ pueden no reflejar con precisión la composición del carbono del CO₂ profundo. Este fraccionamiento es más pronunciado cerca de la superficie, lo que conlleva a que la composición isotópica del CO₂ a una determinada profundidad sea diferente también a la del CO₂ respirado por el suelo.

Para abordar esta problemática, Chiodini et al., (2008) implementaron otra metodología durante el estudio del origen del CO₂ difuso en los Campos Flegreos, Italia y ha resultado ser una herramienta válida en varias áreas de desgasificación (Viveiros et al., 2010; Parks et al., 2013; Lee et al., 2016; Hutchinson et al., 2016, Lamberti 2019, Lamberti et al., 2021b). Esta metodología consiste en medir el flujo de CO₂ difuso del suelo (es decir, la concentración del CO₂ liberado a la atmósfera) y, simultáneamente, tomar muestras del gas en el mismo punto para analizar su composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ -CO₂). Este enfoque se basa en la premisa de que el proceso de desgasificación difusa alcanza un estado estacionario, lo que significa que la composición isotópica del gas liberado a través del suelo refleja la composición de la mezcla de las fuentes biogénicas, abióticas y volcánicas-hidrotermales de CO₂.

3.2.1.1 Procesos de fraccionamiento del $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ del suelo

Varios estudios realizados tanto en zonas volcánicas-hidrotermales como no volcánicas han demostrado que los procesos químicos secundarios pueden fraccionar los isótopos del CO₂ durante su transferencia a la superficie.

Los estudios realizados en sitios no volcánicos, basados en modelos difusivos para el transporte de gases en el suelo, han demostrado que la composición isotópica del carbono en el CO₂ del suelo varía con la profundidad. Generalmente, la composición isotópica del carbono en el CO₂ del suelo cambia de valores atmosféricos en la superficie del suelo a valores más cercanos a las fuentes biológicas con el aumento de la profundidad (Amundson y Davidson, 1990; Amundson et al., 1998). Además, la concentración de CO₂ aumenta con la profundidad del suelo, desde niveles atmosféricos en la superficie hasta valores dependientes de la tasa de producción (Dorr y Munnich, 1980; Amundson y Davidson, 1990; Cerling et al., 1991; Amundson et al., 1998).

En entornos volcánico-hidrotermales, el gas del suelo no sólo se transporta por difusión, sino también por un gradiente de presión (Natale et al., 2000). En estos ambientes, el fraccionamiento isotópico del CO₂ se describió considerando tanto el transporte difusivo como el advectivo

(Capasso et al., 2001; Evans et al., 2001; Camarda et al., 2007; Federico et al., 2010). Camarda et al. (2007) y Federico et al. (2010) observaron el fraccionamiento de carbono en perfiles verticales tanto de la concentración de CO₂ como de la composición isotópica de carbono del CO₂ ($\delta^{13}\text{C}$ -CO₂). En general, a medida que la concentración de CO₂ aumentaba con la profundidad, el $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ mostraba una relación inversa, haciéndose progresivamente más negativo a profundidades mayores. Esta correlación negativa entre $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ y la concentración de CO₂ a diferentes profundidades se debe a que el CO₂ se enriquece progresivamente en ¹³C respecto a la fuente profunda a medida que asciende hacia la superficie, alcanzando el valor atmosférico característico sólo muy cerca de la atmósfera (<10 cm). Este enriquecimiento se produce porque los isótopos pesados se difunden más lentamente que los ligeros (Capasso et al., 2001).

3.2.2 Flujo de CO₂ del suelo

El flujo de CO₂ (ΦCO_2) del suelo se refiere al movimiento de este gas a través de un medio poroso, así como hacia otros sustratos o medios, como el aire. Como se mencionó anteriormente, el transporte del gas ocurre debido a la combinación de dos procesos: difusión y advección.

El flujo total de un gas (Φtot), en este caso CO₂, es la suma del flujo advectivo (Φa) y el flujo difusivo (Φd) cuando los gradientes de presión y concentración coexisten en un medio poroso:

$$\Phi\text{tot} = \Phi\text{d} + \Phi\text{a} \quad [4]$$

Si el transporte a través de un medio estacionario toma lugar mediante la difusión molecular, el flujo difusivo por unidad de área es proporcional al gradiente de concentración, $dC/d\lambda$ o C, expresado como la primera ley de Fick:

$$\Phi\text{d}: -vDC \quad [5]$$

v y D representan la porosidad del suelo y el coeficiente de difusión, respectivamente. El signo menos indica que las moléculas del gas se mueven desde puntos de alta concentración hacia puntos de baja concentración (o presión parcial). D depende del valor del coeficiente de difusión molecular (D_m , Campbell, 1985) el cual refleja la movilidad del gas que difunde en el fluido hospedante, dependiendo de varias propiedades del medio poroso:

$$D = \frac{D_m}{\tau} (n - H) \quad [6]$$

n es la porosidad total, H es el contenido volumétrico de humedad del suelo y τ el factor de tortuosidad (Millington y Quirk, 1961).

Dado que los poros del suelo pueden estar llenos de aire o de agua, es importante reconocer que la difusión es mucho más rápida para la fase gaseosa (Jones, 2000).

Por otro lado, la advección es el proceso donde la materia es transportada en respuesta a un gradiente de presión y se describe mediante la ley de Darcy, la cual destaca la relación entre la velocidad del gas y el gradiente de presión:

$$\Phi a = - \frac{k}{\mu} \nabla P \quad [7]$$

μ es la viscosidad del gas y k es la permeabilidad intrínseca, la cual está en función de las propiedades del suelo, tales como porosidad rellena de aire y tortuosidad.

3.2.3 Aplicaciones del estudio de las emisiones difusas de CO₂

Independientemente de los objetivos específicos y de los métodos de medición de la desgasificación difusa del suelo, pueden identificarse tres objetivos principales en cualquier investigación sobre este fenómeno:

- el mapeo de las zonas de desgasificación, es decir, la definición de las estructuras de desgasificación difusa (EDD).
- la determinación de las fuentes que alimentan al CO₂.
- la cuantificación de la cantidad de CO₂ liberado y la incertidumbre asociada.

Estos tres aspectos se comenzaron a esbozar con los estudios de Chiodini et al. (1998, 2001), Gerlach et al. (2001) y Rogie et al. (2001).

Posteriormente, estudios más recientes como el de Chiodini et al. (2007), Bini et al. (2019), Lamberti et al. 2021a, Taussi et al. (2021) entre otros, han evaluado el potencial de los sistemas geotérmicos a partir de las investigaciones en la temática.

La aplicación directa de las investigaciones de la desgasificación difusa de CO₂ se desarrolla principalmente en la prospección geotérmica (Fridriksson, 2009, Barberi et al., 2010, Jolie et al., 2015, Tarchini et al., 2018), monitoreo volcánico (Hernández et al., 2001; Viveiros et al., 2010; Inguaggiato et al., 2011; Werner et al., 2014; Liuzzo et al., 2015; Cardellini et al., 2017; Epiard et al., 2017; Lelli y Raco, 2017), y la estimación de la liberación de dióxido de carbono a escala global (Holloway et al., 2007; Chiodini et al., 2000, Fisher et al., 2019; Werner et al., 2019).

Capítulo 4. Metodología

4.1. Medición del Flujo de dióxido de carbono difuso

Los estudios de desgasificación difusa se enfocan en medir el flujo de CO₂ que sale del suelo. Para ello, se han desarrollado varios métodos aplicables en regiones volcánicas e hidrotermales. Los métodos indirectos se basan en medir la concentración de CO₂ en gases del suelo a distintas profundidades. Los métodos directos incluyen procedimientos dinámicos, como la concentración dinámica (Gurrieri y Valenza, 1988) y el método Eddy Covariance (Werner et al., 2000), así como procedimientos estáticos, como la solución alcalina (Cerling et al., 1991), la cal soda sólida (Cropper et al., 1985) y el método de la cámara de acumulación (Chiodini et al., 1998).

El método elegido en este trabajo para medir el flujo difuso de CO₂ (ΦCO₂) se basa en el principio de la cámara de acumulación (Fig. 4.1A). Este método, utilizado en ciencias agrarias para determinar la respiración del suelo, se modificó conforme al método de “medición en tiempo 0” y se adaptó a estudios volcánicos. El método de la cámara de acumulación, o cámara cerrada, consiste en medir la variación temporal de la concentración de CO₂ dentro de una cámara con el lado abierto orientado hacia el suelo (Chiodini et al., 1998). El incremento de la concentración de CO₂ es directamente proporcional al flujo de CO₂ (Tonani and Miele, 1991). El flujo de CO₂ desde el suelo, desde un tiempo 0, es una función de la derivada de la curva de la concentración de CO₂ con respecto al tiempo (dC/dt; Fig. 4.2B):

$$\Phi_{CO_2} = K \left(\frac{dC}{dt} \right) t \rightarrow 0 \quad [8]$$

la constante K es un factor de proporcionalidad que depende de las características del instrumental: relación volumen/superficie de la cámara, como también la presión barométrica (P, expresada en mBar) y temperatura del aire (T_k, expresada en grados Kelvin) dentro de la cámara de acumulación (West Systems, 2019).

$$K = \frac{86400 \times P \times V}{10^6 \times R \times T_k \times A} \quad [9]$$

donde R es la constante de los gases 0.814510 bar L K⁻¹ mol⁻¹, V es volumen neto de la cámara en m³ y A es el área neta de entrada de la cámara en m².

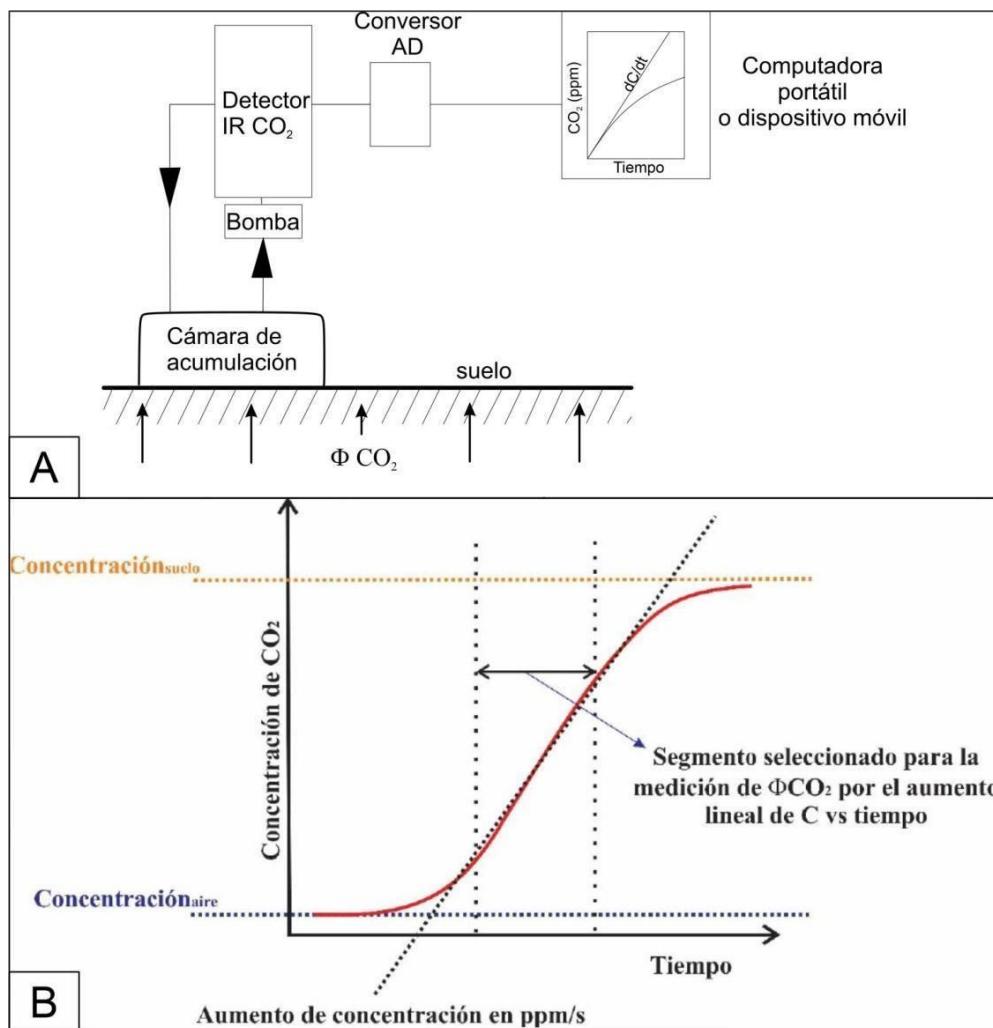


Figura 4.1. A) Esquema de la cámara de acumulación para la medición de flujos de CO₂ del suelo. El instrumento consiste de una cámara invertida, un sensor infrarrojo, un conversor analógico-digital (AD), y una computadora portátil o dispositivo móvil. El gas se extrae continuamente de la cámara a través de una línea neumática equipada con una pequeña bomba, se envía al espectrofotómetro IR y, a continuación, se reinyecta en la cámara. La señal que recibe el sensor es convertida por un conversor AD y es transmitida, finalmente, a una computadora portátil o dispositivo móvil (Fischer y Chiodini, 2015). B) La señal se observa como un gráfico de concentración de CO₂ vs tiempo. Se toma el valor de ΦCO_2 correspondiente al segmento de la curva que presenta un aumento lineal.

Para poder realizar la medición del flujo de CO₂, el gas del suelo es impulsado desde la cámara hacia un sensor infrarrojo y de regreso mediante una bomba (~1 L/min) (Fig. 14a; Chiodini et al., 2008). La señal medida por el sensor atraviesa el conversor analógico-digital y es transmitida vía Bluetooth a cualquier dispositivo móvil que tenga sistema operativo Windows, que permite la instalación del software *Flux Manager*. En el software, la señal se visualiza en tiempo real a través de un diagrama que muestra la concentración de CO₂ en función del tiempo. Cuando el flujo es

constante, la gráfica presentará una línea con pendiente positiva uniforme (Fig. 14B). La medición tendrá una duración aproximada de 1 a 3 minutos, y durante ese tiempo es necesario marcar dos líneas verticales tocando la pantalla, seleccionando un tramo en el que la pendiente permanezca estable. Esto permitirá obtener el valor del flujo en ppm/seg, que aparecerá en la parte superior de la pantalla (Jácome Paz y Delgado Granados, 2022).

El factor K debe multiplicar el flujo en ppm/seg para obtener mol/m² seg. Posteriormente se considera el peso molecular del gas para transformar a gramos por metros cuadrados por día (g m⁻² d⁻¹). Si el medidor de flujo utilizado es el desarrollado por West Systems, el factor K se obtiene desde una tabla de factor de corrección vs. temperatura y presión barométrica según el tipo de cámara utilizado (West Systems, 2019).

Muchas investigaciones sostienen que esta metodología no requiere asunciones ni correcciones basadas en las propiedades del suelo, y permite realizar mediciones directas y rápidas del flujo de CO₂ del suelo sin alterar significativamente el flujo natural, incluso en una amplia gama de valores de ese flujo.

4.2. Métodos empleados en el procesamiento de los datos de flujo de dióxido de carbono difuso

Los datos de flujo de CO₂ del suelo en la caldera Cerro Galán se procesaron mediante el método geoestadístico *simulación secuencial gaussiana* (*sGs*, sigla en inglés) y el *método gráfico estadístico* (*GSA* sigla en inglés, graphical statistical approach). El método *sGs* permite mapear el flujo de CO₂ y la temperatura del suelo, y calcular la cantidad de CO₂ liberado y la incertidumbre asociada. El método *GSA* permite inferir las fuentes que alimentan al CO₂. En primer lugar, se describe el método *sGs*, detallando previamente los conceptos básicos en los que se basa, y en segundo lugar se describe el *GSA*.

4.2.1. Geoestadísticos

En geología, muchos fenómenos se manifiestan en el espacio, por lo que es útil realizar mapas que representen su distribución espacial. Existen sectores dentro de un mapa donde se estiman valores de una variable que no han sido muestreados o medidos. Estas estimaciones se realizan utilizando interpolación lineal, entre otros métodos, basados en modelos probabilísticos. Estos métodos describen los fenómenos naturales entendiendo que estos se caracterizan por tener continuidad espacial (Isaaks y Srivastava, 1989). La rama de la estadística que caracteriza un fenómeno natural para luego realizar estimaciones y obtener medidas de incertidumbre sobre las

estimaciones realizadas es la Geoestadística (Alperín, 2013). Sus orígenes se encuentran en trabajos de Krige (1951) y Matheron (1962) quienes aplicaron la Teoría de las Variables Regionalizadas a los problemas de estimación en fenómenos naturales.

La Geoestadística estudia el comportamiento de las variables en el espacio conocidas como variables regionalizadas (Matheron 1962; Alperín, 2013). Según Deutsch y Journel (1998), en estadísticas predictivas, cualquier valor no muestrado (desconocido) de una variable regionalizada se caracteriza como una variable aleatoria Z que puede tomar diversos valores según una distribución de probabilidad (frecuencia). La distribución de probabilidad, suele depender de la ubicación; de ahí la notación $Z(u)$, siendo u el vector de coordenadas de localización.

La función de distribución acumulada (FDA) de una variable aleatoria continua $Z(u)$ se expresa como:

$$F(u; z) = \text{Prob}\{Z(u) \leq z\} \quad [10]$$

lo que representa la probabilidad de que el valor de $Z(u)$ sea menor o igual a un valor específico z .

Cuando la FDA se ajusta a un conjunto particular de datos, por ejemplo, un conjunto (n) que contiene n valores de datos vecinos $Z(ui)=z(ui)$, con $i=1, \dots, n$, se utiliza la notación "condicional a (n) ", y esto da lugar a la función de distribución acumulada condicional (FDAC):

$$F(u; z | (n)) = \text{Prob}\{Z(u) \leq z | (n)\} \quad [11]$$

En este contexto, la primera expresión [10] representa la incertidumbre sobre el valor no muestrado $Z(u)$ antes de considerar el conjunto de información (n) . La segunda expresión [11] describe la incertidumbre posterior, una vez que se ha incorporado la información del conjunto (n) . El propósito de cualquier método predictivo es justamente actualizar modelos de incertidumbre iniciales, como el de la expresión [10], para convertirlos en modelos más precisos, como el de la expresión [11]. En geoestadística, la información sobre un valor no medido, $z(u)$, se obtiene principalmente de los valores de las muestras en ubicaciones cercanas. Por ello, es fundamental modelar el grado de correlación o dependencia entre las variables aleatorias, para actualizar las FDAs previas en FDACs más precisas basadas en los datos disponibles.

Cuando asignamos una variable aleatoria a cada punto u dentro de un dominio espacial, y estas variables pueden estar relacionadas entre sí, obtenemos un conjunto de variables aleatorias distribuidas espacialmente, representado como $\{z(u), u \in \Omega\}$. Este conjunto es lo que llamamos una función aleatoria (Díaz Viera, 2002).

Una función aleatoria $Z(u)$ se define por el conjunto de todas sus funciones de distribución condicionales (FDC) para cualquier cantidad K de ubicaciones seleccionadas u_k , donde $k=1, \dots, K$.

Estas FDC describen la probabilidad conjunta de que los valores de $Z(u)$ en cada ubicación u_k sean menores o iguales a ciertos valores específicos z_k . Se expresa de la siguiente manera:

$$F(u_1, \dots, u_k; z_1, \dots, z_k) = \text{Prob} \{Z(u_1) \leq z_1, \dots, Z(u_k) \leq z_k\} \quad [12]$$

De la misma manera en que FDA de una variable aleatoria $Z(u)$ nos ayuda a modelar la incertidumbre sobre el valor en una ubicación específica, la FDA multivariante se utiliza para modelar la incertidumbre conjunta de los K valores $Z(u_1), \dots, Z(u_K)$ (Deutsch y Journel, 1998).

Una función aleatoria se considera estacionaria si su FDA multivariada es invariante bajo cualquier traslación de los vectores de coordenadas. Todos los pares de puntos (ubicaciones) donde se mide la variable aleatoria y que están separados por una distancia fija u tienen la misma función de distribución conjunta (Isaaks y Srivastava, 1989). En otras palabras, las características estadísticas del fenómeno, como la correlación o la distribución de los valores de la variable aleatoria, serán idénticas en cualquier par de ubicaciones que mantengan esa distancia. Esto sugiere que el proceso es predecible en esa escala espacial y que no hay cambios abruptos o variaciones significativas entre distintas áreas del dominio que se está estudiando. Entonces, decidir si una función es estacionaria nos permite calcular estadísticas importantes, como la FDA estacionaria o la covarianza estacionaria, a partir de los datos de las muestras. Estos cálculos se realizan usando histogramas acumulativos o covarianzas entre pares de datos separados por una distancia específica (Deutsch y Journel, 1998).

En este trabajo, se trabajará con dos fenómenos o variables regionalizadas: el flujo de CO_2 y la temperatura del suelo. Se utilizará un método geoestadístico basado en simulaciones estocásticas, siguiendo la metodología sugerida por Cardellini et al. (2003).

Antes de estimar y obtener los valores en zonas no muestreadas mediante simulación estocástica, es necesario realizar un análisis estructural de los datos. Para ello, se debe formular una hipótesis sobre cómo varía la variable en el espacio. Basándose en la hipótesis de estacionariedad, se construye un modelo matemático que refleja la correlación espacial. En este caso, se opta por modelar la semivarianza, que describe cómo cambia la variabilidad espacial en función de la distancia (Díaz Viera, 2002).

Inicialmente, la distribución del conjunto de datos (histograma) debe ser normal. Esto se debe a que los datos de flujo de CO_2 suelen presentar una asimetría positiva, por lo que es esencial transformar estos datos a una distribución normal estándar, con una media de 0 y una varianza de 1 (Cardellini et al., 2003; Alperín, 2013). Posteriormente, se calculan los estadísticos de la variable (media y varianza) de acuerdo al modelo de semivariograma de los datos normalizados. A continuación, se

detalla el modelo de semivariograma.

4.2.1.1. Variograma

El análisis estructural de una variable regionalizada implica estimar y modelar una función que refleje la correlación espacial. La función que cumple con este propósito y, además, satisface la condición de estacionariedad, es la semivarianza, también conocida como variograma (Díaz Viera, 2002).

El variograma es una herramienta estadística que describe cómo varían los valores en dos puntos a medida que aumenta la distancia entre ellos. Es un método sencillo para relacionar la incertidumbre con la distancia desde una observación, cuantificando la disimilitud de los valores de la variable en las posiciones x y $(x+h)$ (Delfiner y Chilès, 1999). La función de semivarianza para una distancia de separación permite establecer el variograma experimental con el siguiente cálculo:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2n} * \sum_{i=1}^n Z(x_i + h) - Z(x_i))^2 \quad [13]$$

donde $\gamma(h)$ es la función de semivarianza, $Z(x)$ es el valor de la variable en un sitio x , $Z(x + h)$ es otro valor de la variable a una distancia h de x , n es el número de pares $Z(x)$ y $Z(x + h)$ separados una distancia h . La distancia h es un vector, conocido como "lag" (Fig. 4.2A), que denota la separación en distancia y dirección de cualquier par de valores $Z(x)$ y $Z(x + h)$.

El gráfico típico del variograma representa la relación entre h en las abscisas y la semivarianza de todos los puntos distantes h en las ordenadas (Fig. 4.2B). Debido a que los muestreos pueden llegar a ser muy irregulares, se suele utilizar el promedio de la distancia de muestreo entre dos puntos vecinos como distancia o lag (Giraldo, 2002). El variograma experimental se define en la distancia h más/menos alguna distancia ($h \pm \Delta h$) y ángulo θ más/menos algún ángulo ($\theta \pm \Delta \theta$), de modo que el número de pares considerado en cada distancia y dirección sea suficiente para el cálculo del variograma (Fig.4.2C).

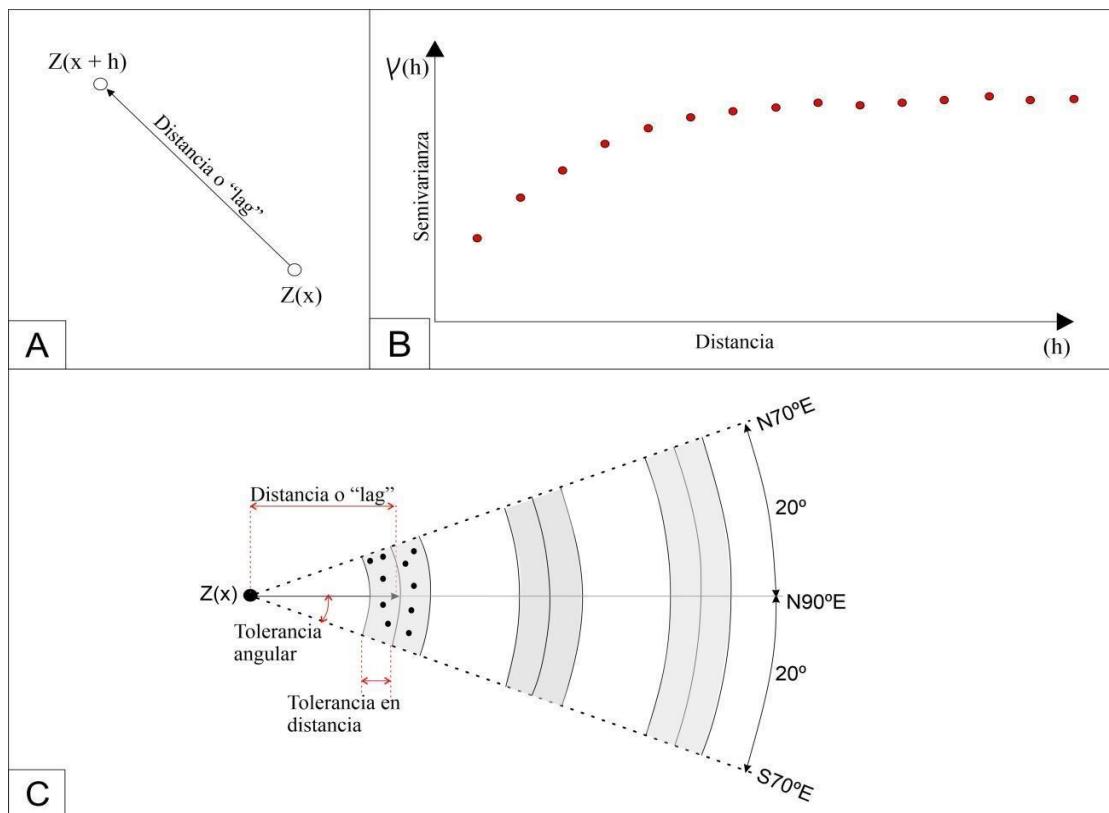


Figura 4.2. A) Vector de distancia h o "lag". B) Variograma Experimental. C) Tolerancia del vector de distancia. Construcción del variograma: Comienza en un valor (punto en el espacio) y compara el valor con todos aquellos que caen dentro de la tolerancia en distancia y angular.

Generalmente se utiliza una tolerancia en la distancia igual a la mitad del desplazamiento (módulo del vector h). El análisis de la continuidad espacial comienza con el cálculo de un variograma en el que solo se especifica una tolerancia de distancia. De este modo, todos los pares de datos separados por esa distancia se incluyen en el cálculo del variograma, sin considerar ninguna orientación específica, es decir, con una tolerancia angular de 360° . Por lo tanto, será relevante únicamente la magnitud del lag. Este tipo de variograma se conoce como omnidireccional (Alperín, 2013).

A medida que la distancia h o lag aumenta, el valor de la semivarianza correspondiente también incrementa, pero eventualmente se estabiliza y alcanza una meseta (conocida como "sill" en inglés), que teóricamente debe coincidir con la varianza a priori σ^2 de la muestra de la función aleatoria $Z(x)$. La meseta está compuesta por una porción correlacionada (C) más una componente aleatoria (CO) que corresponde al efecto pepita (Fig. 4.3).

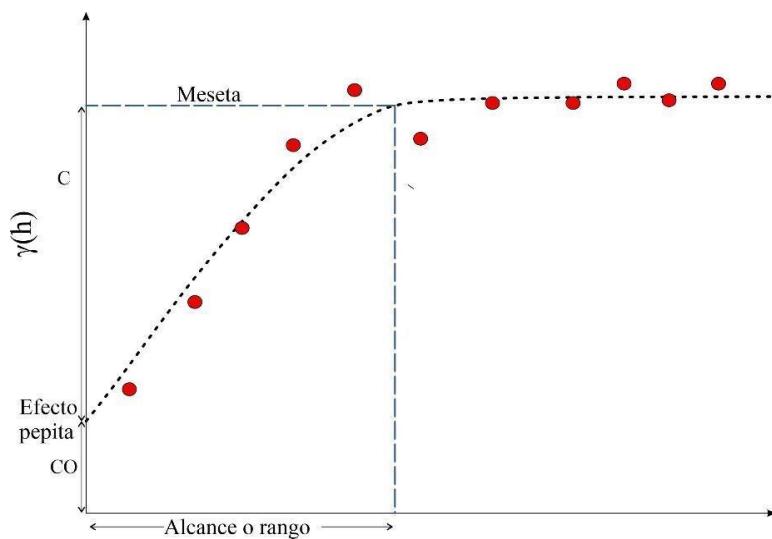


Figura 4.3. Partes de un variograma.

El valor del variograma a una distancia de separación cero es cero, ya que cada muestra es igual a sí misma. Sin embargo, en el variograma experimental suele haber una discontinuidad en el origen conocida como efecto pepita o "nugget effect". Este efecto representa la varianza "nugget" o microvarianza y ocurre principalmente debido a discontinuidades en la función aleatoria. En la práctica, su existencia se debe a la variación espacial que el variograma no puede explicar debido a la escala del muestreo.

El alcance del variograma, o rango de correlación, es la distancia a la cual los datos dejan de estar correlacionados espacialmente. Dos puntos separados por una distancia menor que el alcance están correlacionados, mientras que dos puntos separados por una distancia mayor son independientes. En el variograma, el alcance se define como la distancia a la que el semivariograma alcanza su valor máximo, marcando el límite de la dependencia espacial de la propiedad (Díaz Viera, 2002; Alperín, 2013).

Debido a que el variograma experimental se calcula para intervalos de distancia específicos, se ajustan modelos teóricos de variograma para generalizar la estructura de correlación espacial observada a cualquier distancia. Esto proporciona la base necesaria para las técnicas de estimación, práctica, su existencia se debe a la variación espacial que el variograma no puede explicar debido a la escala del muestreo.

El alcance del variograma, o rango de correlación, es la distancia a la cual los datos dejan de estar correlacionados espacialmente. Dos puntos separados por una distancia menor que el alcance están correlacionados, mientras que dos puntos separados por una distancia mayor son independientes. En el variograma, el alcance se define como la distancia a la que el semivariograma alcanza su valor

máximo, marcando el límite de la dependencia espacial de la propiedad (Díaz Viera, 2002; Alperín, 2013).

Debido a que el variograma experimental se calcula para intervalos de distancia específicos, se ajustan modelos teóricos de variograma para generalizar la estructura de correlación espacial observada a cualquier distancia. Esto proporciona la base necesaria para las técnicas de estimación, como el kriging y la simulación, que requieren conocer la estructura de correlación en todas las distancias posibles dentro de la región de estudio (Giraldo, 2002). Los modelos más utilizados son los de primer tipo, conocidos como modelos de transición, que alcanzan la meseta (Fig. 4.4): el esférico, exponencial y gaussiano (Mena, 2016). El modelo esférico probablemente es el más utilizado comúnmente, tiene un comportamiento lineal en distancias de separación cercanas al origen, pero se aplana a grandes distancias alcanzando la meseta. El modelo exponencial alcanza su meseta asintóticamente con el rango definido como la distancia a la cual el valor del variograma es 95% de la meseta. Como el modelo esférico, el modelo exponencial es lineal en las distancias cortas cercanas al origen, sin embargo, se eleva más abruptamente y luego se aplana más gradualmente. El modelo gaussiano es un modelo de transición frecuentemente usado para fenómenos extremadamente continuos. Se caracteriza por un comportamiento parabólico cerca del origen, lo que indica una alta correlación a distancias cortas. Al igual que el modelo exponencial, alcanza su meseta asintóticamente en el rango que define la distancia a la cual el valor del variograma alcanza el 95 % de la meseta. Es el único modelo de transición con un punto de inflexión en su forma (Díaz Viera, 2002).

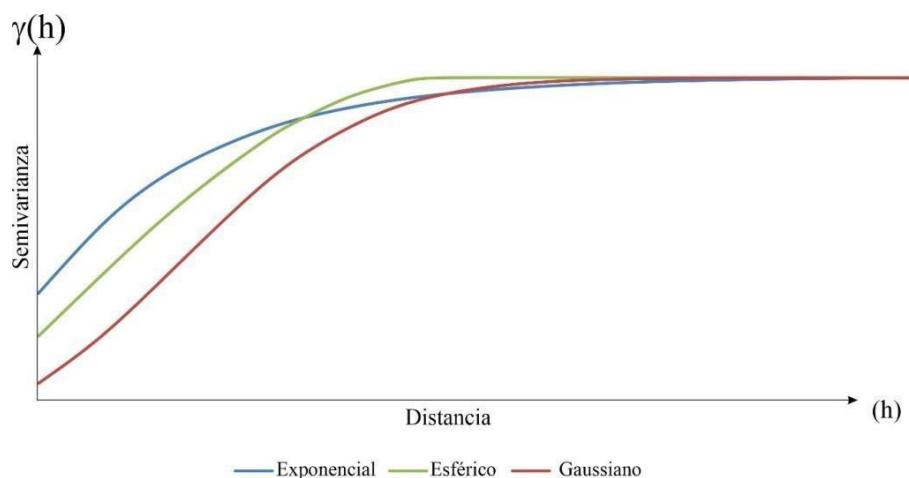


Figura 4.4. Esquema de los modelos de variograma más comúnmente utilizados.

4.1.1.1. Estimación

Como se mencionó en la sección 4.2.1., la Geoestadística permite la estimación de valores en ubicaciones no muestradas o no medidas de una variable en estudio. Dentro de los métodos de interpolación probabilísticos, el krigado -kriging, en inglés- es uno de los más populares (Goovaerts, 1999). Esta técnica se caracteriza por minimizar el error medio cuadrático de la predicción, proporcionando el mejor estimador lineal insesgado: es lineal porque la estimación se realiza mediante una combinación lineal ponderada de los datos disponibles, insesgado porque el error medio de la estimación se intenta igualar a cero, y mejor porque minimiza la varianza de los errores de estimación (Isaaks y Srivastava, 1989).

El proceso del krigado se basa en calcular los pesos que minimicen la varianza esperada del error. Estos pesos están condicionados a sumar uno, lo que garantiza el insesgado, asegurando que la varianza del predictor sea igual a la varianza de la variable (Rossi y Deutsch, 2014). La fórmula general es:

$$Z^*(x_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z_i \quad [14]$$

Donde $Z^*(x_0)$ es el valor estimado para la variable en una posición no medida, λ_i es el peso asignado al valor Z de la variable en la posición i , y Z_i es el valor de la variable medida en una posición i .

El krigado considera la variabilidad espacial de la variable estudiada y proporciona un error de estimación conocido como varianza de krigado, que depende de la posición y los parámetros del modelado del variograma experimental (Alperín, 2013).

Existen distintos tipos de krigado clasificados según el tipo de estimador, el soporte de la medición de los datos, o su parametrización. Los más comunes son el krigado puntual y el krigado en bloques, clasificados según el soporte de la medición de los datos, y el krigado simple y el krigado ordinario, que corresponden a tipos lineales no paramétricos (Díaz Viera, 2002).

El krigado obtiene una imagen suavizada del fenómeno, donde las estimaciones son medias móviles ponderadas de los valores de los datos originales. Por lo tanto, estas estimaciones exhiben menos variabilidad espacial que los datos originales (Deutsch y Journel, 1998). Teniendo en cuenta que un fenómeno espacial puede ser representado mediante una función aleatoria $Z(x)$, las desventajas del krigado se pueden saldar obteniendo innumerables realizaciones del fenómeno con las mismas características de continuidad espacial que los datos originales (Alperín, 2014). Estas realizaciones, llamadas simulaciones estocásticas, se explicarán a continuación.

4.1.1.1.1. Simulación estocástica

Las simulaciones estocásticas generan un conjunto de representaciones equiprobables de la distribución espacial de un atributo, en este caso, del flujo de CO₂ difuso o la temperatura del suelo. Es decir, obtienen escenarios diferentes de la variabilidad espacial de la variable en cuestión (Cardellini et al., 2003).

Los métodos de simulación más usados se reúnen bajo el nombre de simulación condicional, siendo el algoritmo de Simulación Secuencial Gaussiana el más utilizado. Las simulaciones condicionales se desarrollan en una grilla lo suficientemente detallada para incluir un número adecuado de nodos dentro del tamaño deseado que cubra el área de interés. En este contexto, se generan múltiples realizaciones para cada nodo, todas ellas equiprobables por diseño. Cada realización representa un modelo de incertidumbre y proporciona una función acumulada condicional, permitiendo así explorar la variabilidad espacial del fenómeno con precisión. La simulación se obtiene según la ecuación:

$$P^* \{Z(x_0) \leq z|(n)\} = F^*(x_0; z|(n)) \quad [15]$$

donde la probabilidad estimada (P*) de que la variable (Z) en una posición específica (x₀) sea menor o igual a un umbral condicionado a n datos (z|(n)) se determina mediante la función de distribución acumulada (F*) (Díaz Viera, 2002).

Simulación Secuencial Gaussiana

La Simulación Secuencial Gaussiana (SSG) opera considerando un atributo como la realización de una función aleatoria gaussiana multivariante estacionaria.

Como se mencionó al comienzo, en la sección de Geoestadística, cada conjunto de datos originales debe transformarse a una distribución normal estándar para poder realizar la simulación. Posteriormente, se define la función de distribución acumulada condicional Gaussiana en cada localización no muestreada utilizando krigado simple debido a que el modelo gaussiano asume que la media de la distribución de los datos es igual al valor estimado y que su varianza es igual a la varianza del krigado. La estimación mediante krigado se aplica usando un modelo de variograma construido con los datos normalizados.

El paso a paso de la simulación sería el siguiente: el algoritmo define un camino aleatorio que visita cada nodo de la grilla una vez. En el primer nodo, el algoritmo estima el valor de la media y la varianza de la función de distribución acumulada en ese punto mediante krigado simple. Luego, se

obtiene un número aleatorio para un valor de probabilidad en dicha distribución, y su correspondiente intersección con el valor de la variable representará el valor simulado (Fig. 4.5). Este valor se añade al conjunto de datos y se usa en la estimación de los valores en los siguientes nodos hasta completar toda la grilla. Finalmente, los valores simulados se transforman nuevamente a la unidad de los datos originales (Deutsch y Journel, 1998; Cardellini et al., 2003).

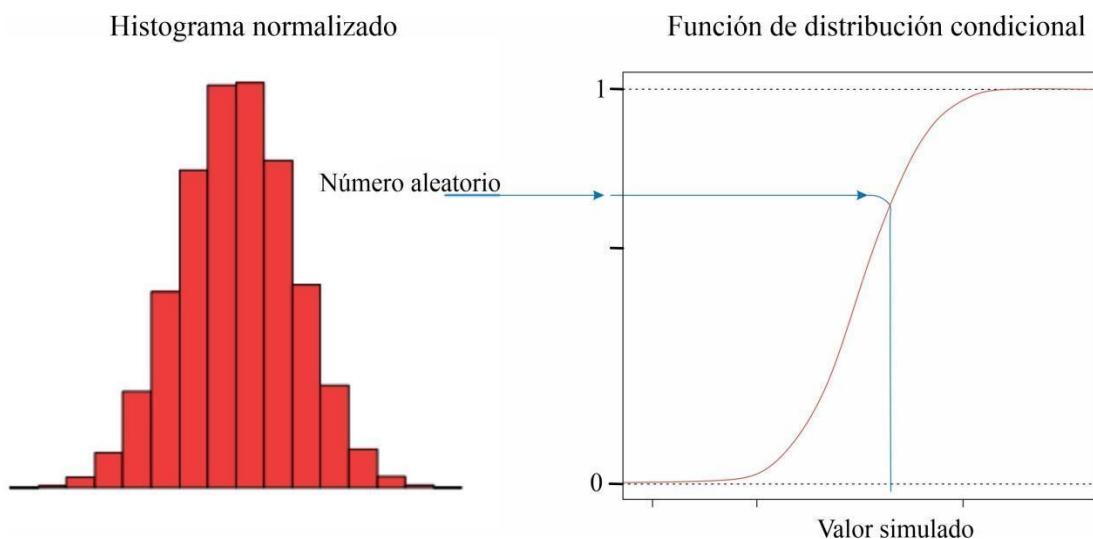


Figura 4.5. Estimación de la función condicional.

4.1.2. Método gráfico estadístico

Como se mencionó en el capítulo 3, el dióxido de carbono difuso que se libera a través de los suelos puede tener diversas fuentes/ procesos geoquímicos, incluyendo fuentes profundas, como la magmática e hidrotermal, y fuentes someras, como la biogénica. Este origen múltiple del gas resulta en una distribución bimodal o polimodal de los valores del flujo de CO₂, observable como una curva con uno o varios puntos de inflexión, respectivamente, en gráficos de probabilidad logarítmica.

La partición de cualquier distribución de datos en poblaciones individuales se puede realizar utilizando el método estadístico propuesto por Sinclair (1974). Este método, que consiste en seleccionar valores umbrales que definen valores anómalos y valores de fondo en datos geoquímicos mediante gráficos de probabilidad, fue aplicado por primera vez al flujo de CO₂ del suelo en áreas volcánicas y geotermales por Chiodini et al. (1998), quienes lo denominaron método gráfico estadístico (GSA, por sus siglas en inglés).

Un gráfico de probabilidad es un tipo especial de gráfico diseñado con una escala de ordenadas

aritmética y una escala de abscisas basada en la probabilidad (o porcentaje de frecuencia acumulada) que permite representar una distribución acumulativa normal (gaussiana) como una línea recta. En el caso del gráfico de probabilidad logarítmico-normal (log-normal), la escala de ordenadas es logarítmica en lugar de aritmética (Sinclair, 1974).

En un gráfico de probabilidad log-normal, los valores numéricos de una única distribución log-normal, organizados de la misma manera que se usarían para crear un histograma acumulativo, se trazan como una línea recta. Esto indica que la distribución de los datos consiste en una única población log-normal. Una curva con un punto de inflexión describe la distribución de dos poblaciones log-normales superpuestas, es decir, una distribución bimodal de los datos. Por otro lado, n poblaciones log-normales superpuestas resultarían en una curva caracterizada por $n - 1$ puntos de inflexión, lo que corresponde a una distribución polimodal de los datos (Sinclair, 1974). En distribuciones bimodales o polimodales, el punto de inflexión (o cambio de dirección en la curvatura), proporciona una estimación de las proporciones de las distintas poblaciones sólo si las mismas tienen distribuciones de densidad normal o log-normal y se representan en un gráfico de probabilidad adecuado (Harding, 1949).

Al procedimiento de separación de poblaciones individuales de una distribución polimodal, que consiste en dos o más poblaciones, se lo denomina partición (Sinclair, 1974). A modo de ejemplo de la metodología, se considera una distribución bimodal hipotética de valores de flujo difuso de dióxido de carbono con un punto de inflexión en el percentil acumulado 70 indicado en la Fig. 4.6 con un punto celeste. El punto de inflexión muestra la presencia de un 30% de una población con un valor medio más alto, que se denominará A, y un 70% de una población con un valor medio más bajo, que se denominará B.

En la Fig. 4.7, se observa el procedimiento de partición de la distribución bimodal de los valores de log ΦCO_2 . El dato de log ΦCO_2 más bajo (0,07) representa el 5% de los datos totales. Sin embargo, también representa el $(5/70 \times 100) = 7,14\%$ acumulado de la población B debido a que en este extremo del conjunto de datos no hay contribución efectiva de la población A. En consecuencia, un punto de la población B se define en 7,14% sobre el nivel de ordenada log ΦCO_2 0,07. De la misma manera, el dato de log ΦCO_2 0,2 representa el $(10/70 \times 100) = 14,29\%$ acumulado de la población B, obteniéndose un segundo punto correspondiente a la población B.

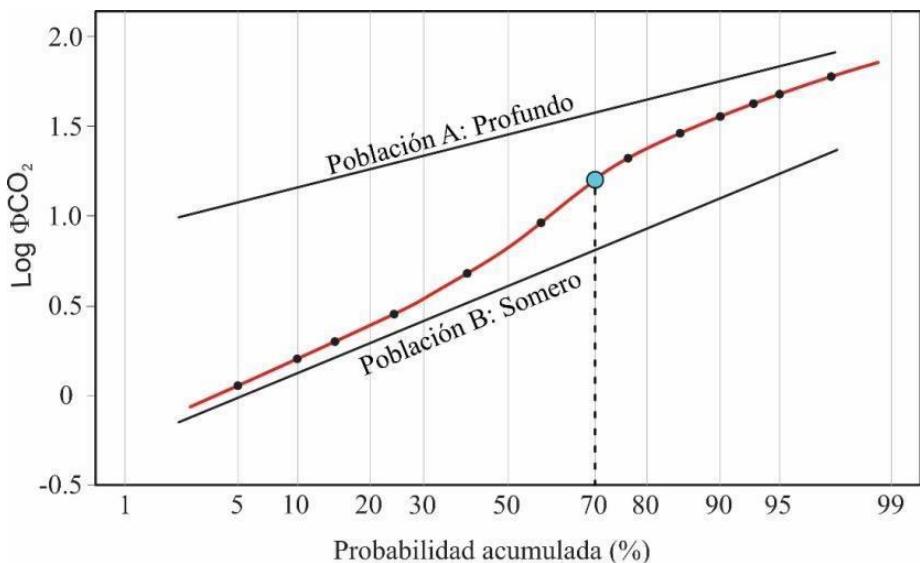


Figura 4.6. Distribución bimodal hipotética de una muestra de datos de flujo difuso de dióxido de carbono en un gráfico de probabilidad log-normal. El punto de inflexión indica que la distribución ajustada a los datos (línea roja) se debe a la combinación de una población log-normal con un valor de flujo medio alto (A), que representa el 30% de la muestra, y una población log-normal con un valor de flujo medio (B), que representa el 70%. Los puntos negros corresponden a los datos de flujo de CO_2 .

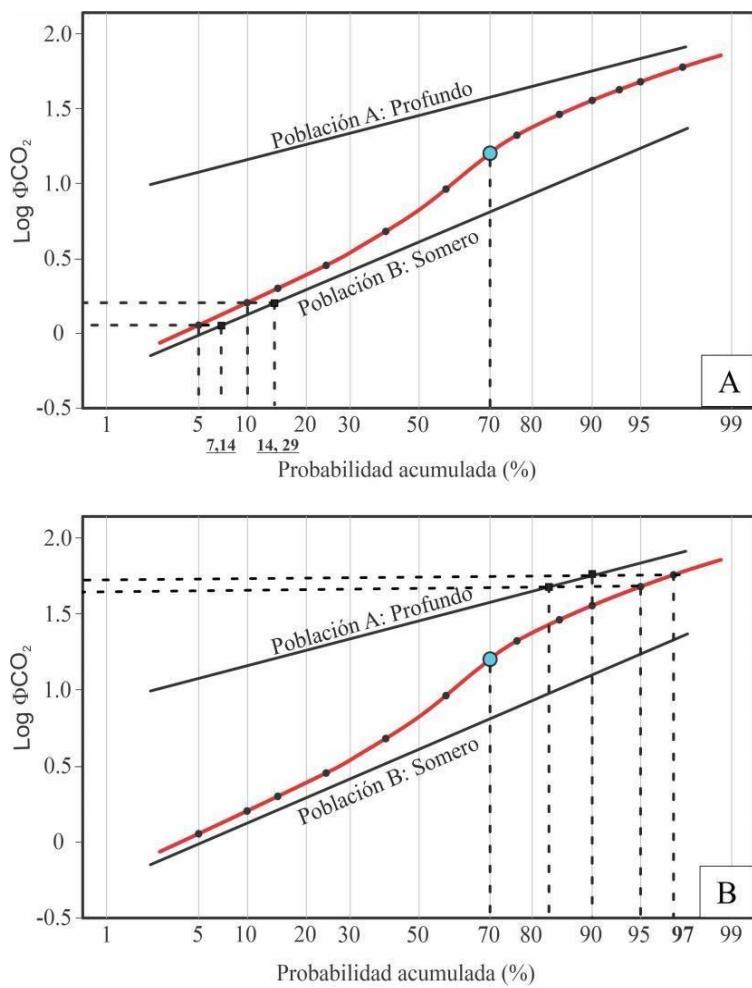


Figura 4.7. Partición de la distribución hipotética de una muestra de datos de flujo de dióxido de carbono difuso en un gráfico de probabilidad log-normal, según el método gráfico estadístico descrito por Sinclair (1974). A: Identificación de la población B. B: Identificación de la población A.

Este procedimiento se repite hasta que se obtienen los puntos suficientes para definir la población B mediante una línea recta o hasta que estos puntos comienzan a desviarse de un patrón lineal, lo que indica que la población A está presente en cantidades significativas.

La población A se obtiene de la misma manera, siempre que la escala de probabilidad se lea como valores complementarios, por ejemplo, 97% acumulativo se lee como $(100 - 97) = 3\%$ acumulativo. Por lo tanto, el dato de log ΦCO_2 1,75 que representa el 97% de los datos totales, representa el $(3/30 \times 100) = 10\%$ acumulado de la población A, que corresponde al 90% de los datos totales. Los puntos calculados para ambas poblaciones a modo de ejemplo se muestran con un cuadrado.

La validez del modelo de dos poblaciones puede comprobarse combinándolas en las proporciones 30% A y 70% B en varios niveles de ordenadas, mediante la relación $P_M = f_A P_A + f_B P_B$, donde P_M representa la probabilidad de la 'mezcla'; P_A y P_B son las probabilidades acumuladas de las poblaciones A y B, leídas del gráfico en un nivel de ordenadas específico, $f_A = 1 - f_B$ que es la proporción de la población A, y f_B es la proporción de la población B.

Además de obtener las proporciones de las poblaciones log-normales, se obtienen parámetros estadísticos como la media y la desviación estándar. La media geométrica de cada población se lee en el percentil 50 y el rango que corresponde al ± 1 desviación estándar de la media se determina en los percentiles 84 y 16.

Actualmente, se estiman la media aritmética y la desviación estándar desde los softwares utilizados para realizar este método. Los parámetros estadísticos calculados se refieren a los logaritmos de los valores, por lo tanto, la media del flujo del CO_2 (en $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y un intervalo de confianza del 90% ($\pm 1,645$ desviaciones estándar de la media) se calculan a través del estimador t de Sichel (David, 1977):

$$\text{estimador } t = e^x \gamma(V) \quad [16]$$

donde x es el valor medio del logaritmo y $\gamma(V)$ es el factor dado por la tabla A de Sichel (David, 1977). El intervalo de confianza del 90% se calcula según:

$$\text{Intervalo de confianza inferior} = \text{estimador } t \times \Psi_{0,05} \quad [17]$$

$$\text{Intervalo de confianza superior} = \text{estimador } t \times \Psi_{0,95} \quad [18]$$

donde $\Psi_{0,05}(V, n)$ y $\Psi_{0,95}(V, n)$ son los factores para la estimación del 90% de confianza de la media de una población log-normal, dados por la tabla B de Sichel (David, 1977).

En las mediciones del gas difuso de CO₂ del suelo, la presencia de dos o más poblaciones puede relacionarse con la existencia de múltiples fuentes geoquímicas que controlan la variable observada. En general, los valores de flujo de CO₂ bajos — hasta varias decenas de g m⁻² d⁻¹ — están asociados a una fuente de fondo (o background) somera, mientras que los valores de flujo de CO₂ altos — hasta 10³-10⁴ g m⁻² d⁻¹ — se consideran asociados a la fuente profunda, magmática-hidrotermal (Chiodini et al., 2008).

Las limitaciones de este método consisten en que asume que los datos de flujo siguen una distribución normal, aunque este puede no ser el caso y el proceso de partición de la distribución original puede tener más de una solución. Además, es importante tener en cuenta que la fiabilidad de los resultados obtenidos mediante esta metodología puede verse afectada por subjetividad que se introduce durante el proceso de partición (Sinclair 1974; Cardellini et al. 2003).

Los flujos de ambas fuentes pueden coexistir y ser del mismo orden de magnitud, lo que impide distinguir entre los flujos de CO₂ de origen profundo y el CO₂ somero (Chiodini et al., 2008). Por lo tanto, dadas las limitaciones del método y la posible coexistencia de los flujos de CO₂, es necesario realizar una caracterización precisa de las fuentes de CO₂, lo cual incluye determinar la composición isotópica del carbono, $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ del suelo.

4.2. Muestreo isotópico del gas del suelo para analizar el $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂

Como ya fue comentado en el capítulo 3 (sección 3.2.1.1.), Chiodini et al., 2008 presentaron una metodología para obtener el $\delta^{13}\text{C}$ del flujo de CO₂, es decir, del CO₂ que efectivamente pasa desde el suelo a la atmósfera. Aunque esta metodología es simple, práctica y representativa de las fuentes del flujo de CO₂, el ingreso de aire de manera natural o debido a perturbaciones durante la colocación de la cámara de acumulación en el suelo, puede diluir la señal de la fuente, especialmente si la investigación se lleva a cabo en un área con flujos de CO₂ bajos (Federico et al., 2010, Lamberti et al., 2021b). Debido a que hay registro de flujos de CO₂ de baja magnitud en otras zonas geotermales cercanas a la caldera Cerro Galán, como Cerro Pabellón, Cordón de Inacaliri (Taussi et al., 2019, 2021) y Cerro Blanco (Lamberti et al., 2021a), se decidió utilizar el método de los perfiles para analizar el $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ del suelo en la caldera Cerro Galán.

El método de perfiles empleado es similar a los desarrollados en los trabajos de Tassi et al. (2015) y Venturi et al. (2019), pero con modificaciones particulares para su adaptación y optimización en el área de estudio. Este método consiste en insertar un tubo de acero inoxidable a una determinada profundidad del suelo. Una vez insertado en el suelo, el tubo se conecta a un analizador de gas equipado con un detector infrarrojo y una bomba de bajo flujo, para una medición preliminar de las concentraciones de CO₂. Luego de bombear por unos minutos con el objetivo de remover el aire

que rellena la línea de muestreo, se recolecta el gas del suelo en un vial de vidrio (Labco Exetainer R). Esta maniobra se repite a las distintas profundidades establecidas en el perfil de medición. A continuación, se describe el procedimiento desarrollado en campo para este trabajo.

4.3. Medición de la desgasificación de CO₂ en la caldera del Cerro Galán

Mediante la evaluación de la información bibliográfica existente y el análisis de imágenes satelitales, se decidió realizar un mapeo de detalle del flujo de CO₂ y temperatura del suelo dentro de las tres áreas hidrotermales de la caldera: La Colcha, Aguas Calientes y Piscinas Burbujeantes del Galán, reconocidas por UNSa en 1982 y ampliamente estudiadas en su composición geoquímica por Chiodi, 2015 y Chiodi et al., 2024.

Durante la primera campaña, en octubre de 2021, se realizaron 148 mediciones de flujo de CO₂ y temperatura del suelo en las tres áreas hidrotermales.

Los flujos de CO₂ del suelo se midieron utilizando el método de la cámara de acumulación descrito por Chiodini et al. (1998), mediante un medidor de flujo portátil West Systems (Fig. 4.8), perteneciente al Grupo de Estudio y Seguimiento de Volcanes Activos (GESVA – Universidad de Buenos Aires). El medidor de flujo está equipado con un espectrómetro infrarrojo LICOR Li-820 que opera en el rango de 0 a 20.000 ppm de CO₂. La incertidumbre de las mediciones se estima en alrededor del 10% para los flujos de CO₂ entre 10 y 10.000 g m⁻² d⁻¹ (Chiodini et al. 1998), aunque puede ser mayor para flujos bajos (Evans et al. 2001; Carapezza y Granieri 2004). El espectrómetro se calibró en forma previa a la campaña en un banco de gases de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) de Argentina. Para ello, se introdujo en el sensor una concentración conocida de CO₂. La señal atraviesa el conversor AD y es transmitida vía Bluetooth a una computadora portátil con un programa diseñado para exhibir la señal recibida en un gráfico de concentración de CO₂ versus tiempo. Luego, a esa señal se la comparó con la señal registrada por el medidor de flujo en la aplicación que provee West Systems (ver sección 4.1). Además, durante las mediciones en el terreno, al equipo se le realizaron controles y calibraciones periódicas con bolsas Tedlar con concentraciones de 0 y 400 ppm de CO₂.

Simultáneamente con las mediciones del ΦCO_2 , se registró la temperatura del suelo a una profundidad de 10 cm. Para ello, se empleó un termómetro digital *Hanna HI-935005 N* con una precisión de $\pm 0,2$ °C y una termocupla metálica capaz de operar en el rango de -50 a 120 °C y con una resolución de 0,1 °C, enterrada a la profundidad descrita en cada punto de medición.



Figura 4.8. Fotografía del equipamiento para medir el CO₂ difuso y la temperatura del suelo.

En la Fig. 4.8 se muestra la metodología utilizada en el campo para realizar las mediciones de flujo de CO₂ y temperatura del suelo.

En el sector sur del área de La Colcha, se realizaron dos cuadrículas moderadamente regulares (de acuerdo con lo que permitía la topografía) alrededor de dos vertientes termales ubicadas, separadas entre sí por una distancia de ~300 m. (Fig. 4.9). Este sector se priorizó por presentar las vertientes termales más calientes. La primera cuadrícula se realizó en el subsitio denominado La Colcha 3 y la segunda en el subsitio denominado La Colcha 1, recolectando una medida cada 10 y 30 m., respectivamente.

En el área Aguas Calientes, realizamos una cuadrícula moderadamente regular con los puntos medidos en dos sectores con vertientes termales (Fig. 4.10), y por último se realizó una cuadrícula moderadamente regular en el área Piscinas Burbujeantes del Galán (Fig. 4.11). En cada área se recolectaron las medidas cada 15 m.

Durante la segunda campaña, en noviembre de 2022, se realizó un muestreo de gases del suelo, con el objetivo de obtener datos isotópicos para el estudio del origen del CO₂. Se recolectaron 27 muestras del gas del suelo por medio de 10 perfiles cada 10 cm de profundidad. Los perfiles se distribuyeron de la siguiente manera: 6 en La Colcha, 2 en Aguas Calientes y 2 en Piscinas Burbujeantes del Galán. Cada perfil se observa en las Figuras 4.9, 4.10, 4.11.

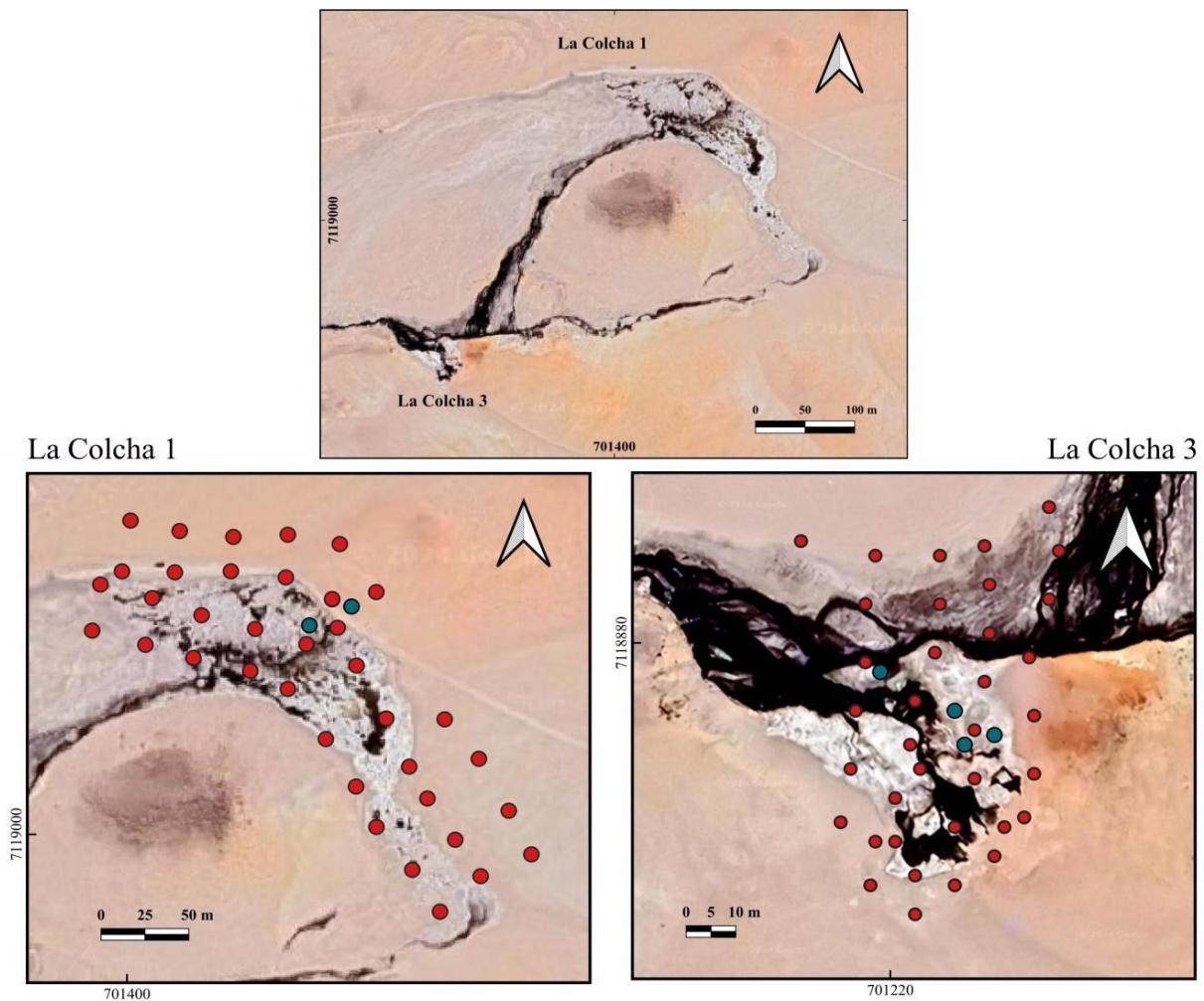


Figura 4.9. Puntos de medición de los mapas del flujo de CO₂ y temperatura del suelo en el sector sur del área hidrotermal de La Colcha, con color rojo. Puntos de muestreo del gas del suelo para el análisis isotópico del CO₂, con color azul.

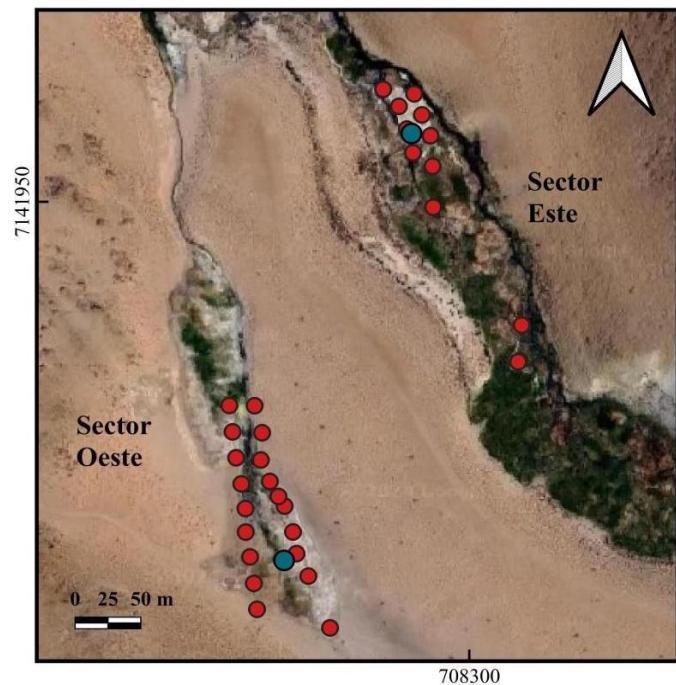


Figura 4.10. Puntos de medición de los mapas del flujo de CO₂ y temperatura del suelo en el área hidrotermal Aguas Calientes, con color rojo. Puntos de muestreo del gas del suelo para el análisis isotópico del CO₂, con color azul.

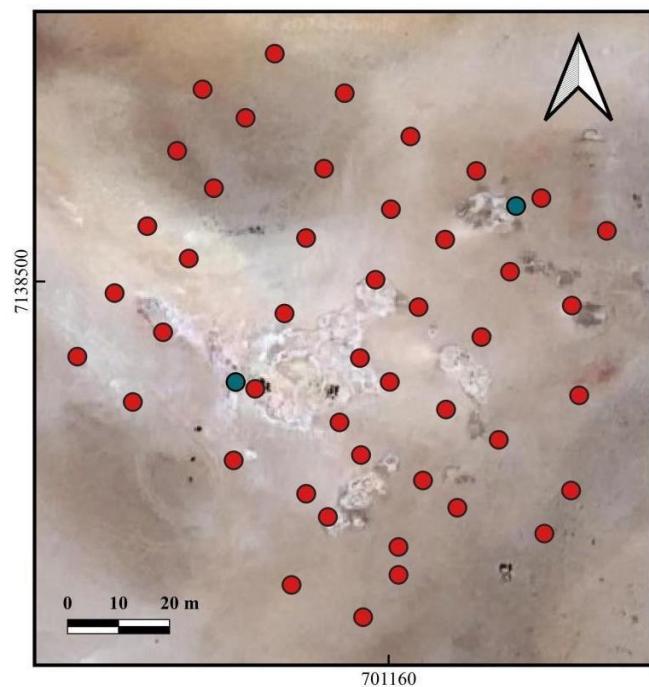


Figura 4.11. Puntos de medición de los mapas del flujo de CO₂ y temperatura del suelo en el área hidrotermal Piscinas Burbujeantes del Galán, con color rojo. Puntos de muestreo del gas del suelo para el análisis isotópico del CO₂, con color azul.

Las muestras de gas del suelo se tomaron introduciendo un tubo capilar de acero inoxidable (diámetro interior de 0,4 mm) entre 10 y 30-40 cm de profundidad (Fig. 4.12). El tubo se conectó, a través de una conexión de silicona, a (i) un analizador de gases Multigas equipado con un detector infrarrojo no dispersivo de CO₂ que opera en un rango de 0-5.000 ppm y con una bomba de flujo (1 L/min) construida por la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) de Argentina, y (ii) un vial de vidrio de 12 mL, equipado con un septo de goma perforable (*Labco Exetainer®*), para análisis químicos. El vial de vidrio estaba conectado a la salida del Multigas mediante una conexión de silicona que terminaba en una aguja, por lo tanto, la muestra de gas se transfería directamente desde el Multigas al vial. La composición isotópica del carbono en el CO₂ se analizó en el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos del Departamento de Ciencias de la Tierra en Florencia (Italia), mediante espectroscopía de absorción por decaimiento en cavidad (CRDS, por sus siglas en inglés) utilizando un analizador Picarro G2201-i (rango operativo: 380–2.000 ppm). La línea de entrada del instrumento estaba equipada con una trampa de Drierite y una trampa de cobre para eliminar el vapor de agua y el H₂S.

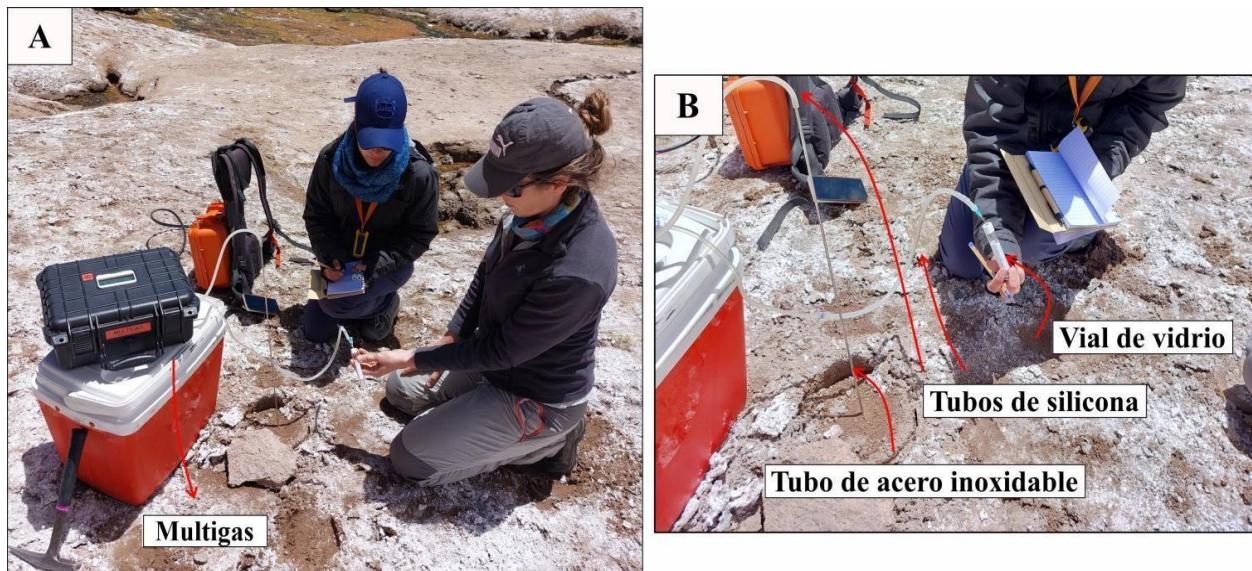


Figura 4.12. Fotografía del muestreo del gas del suelo para analizar la composición isotópica del carbono del CO₂.

4.4. Cálculo de la energía térmica liberada por la caldera Cerro Galán

La estimación de la liberación de energía térmica a través de los suelos se basa en que la mayor parte de la energía proviene del calor liberado por el vapor durante el proceso de condensación, el cual generalmente ocurre a profundidades someras. La presencia de manantiales termales y las anomalías de temperatura del suelo asociadas con las EDD confirman cualitativamente la existencia de tal proceso de condensación con liberación difusa de gases y energía térmica (Chiodini et al., 2005).

En particular, los flujos de CO₂ se utilizan para estimar el calor liberado mediante las EDD, asumiendo que los gradientes térmicos medidos en la parte superior de los suelos calientes son directamente proporcionales al calor total transportado por la desgasificación difusa, y que los fluidos de origen profundo que alimentan el proceso de desgasificación difusa tienen la misma composición que aquellos emitidos por las fumarolas (Chiodini et al., 2005).

En el caso de que las EDD no coincidieran con áreas fumarólicas no se puede utilizar el CO₂ como trazador del proceso de condensación. Sin embargo, dicho proceso se puede cuantificar por medio de la temperatura del suelo. Existen numerosos trabajos publicados con expresiones teóricas para estimar el flujo de calor a través de la temperatura del suelo superficial (por ej., Dawson, 1964; Olmsted y Ingebritsen, 1986; Sorey y Colvard, 1994; Fridriksson et al., 2006; Hochstein y Bromley, 2005; Chiodini et al., 2001, 2005, 2007, 2015; Hurwitz et al., 2012; Bloomberg et al., 2014; Harvey et al., 2015; Price et al., 2017; Bini et al., 2019).

El método propuesto por Dawson (1964; modificado por Sorey y Colvard, 1994) estima el flujo de calor total del suelo húmedo a través de correlaciones empíricas, considerando únicamente la temperatura del suelo superficial a una profundidad de 15 cm. Este autor midió las temperaturas superficiales del suelo con un calorímetro lleno de agua y las convirtió a valores de flujo de calor equivalente a través del desarrollo de funciones de ley de potencia.

La ecuación original de Dawson (1964) para estimar el flujo de calor en la superficie del suelo es la siguiente:

$$q = 5,2 \times 10^{-6} \cdot t_{15}^4 \quad [19]$$

donde q es el flujo de calor (W m⁻²) en la superficie del suelo, 5,2×10⁻⁶ es la constante empírica (en W m⁻² /°C⁴), y t₁₅ es la temperatura del suelo a 15 cm de profundidad (en °C).

El método fue inicialmente aplicado a temperaturas de superficie del suelo medidas en áreas térmicas específicas del campo geotérmico de Wairakei (Nueva Zelanda), y posteriormente extendido a diferentes ambientes como el Parque Nacional Volcánico Lassen (EE.UU.; Sorey y Colvard, 1994), el sistema volcánico Hengill (Islandia; Hernández et al., 2012), el volcán Teide

(España; Alonso et al., 2019), y el Cordón de Inacaliri (Chile; Taussi et al., 2021). Esta metodología será utilizada para calcular el flujo de calor superficial de la caldera Cerro Galán, equivalente a la energía térmica liberada.

La constante empírica en el método de Dawson (1964) resultó de estudios térmicos realizados en terrenos de baja altitud (~400 m sobre el nivel del mar) con punto de ebullición del agua en ~98,5 °C, pero luego fue ligeramente modificada por Sorey y Colvard (1994) utilizando una constante revisada de $6,7 \times 10^{-6}$ para tener en cuenta el cambio del punto de ebullición del agua con la altitud (~93 °C a 2.500 m s.n.m). El procedimiento para obtener el valor corregido no fue definido por Sorey y Colvard (1994), por lo tanto, se decidió realizar el procedimiento considerado por Taussi et al., 2021. Estos autores realizaron una correlación lineal entre las temperaturas del agua en ebullición con las altitudes conocidas para poder extraer el valor de la constante a la temperatura de ebullición y altura requeridas (85°C a 2.500 m s.n.m).

Para el caso específico de la caldera Cerro Galán, se aplicó esta metodología de correlación lineal utilizando datos conocidos hasta la fecha (Dawson, 1964; Sorey y Colvard, 1994; Taussi et al., 2021), lo que determinó una constante empírica de $8,31 \times 10^{-6}$ para las condiciones específicas de este estudio, punto de ebullición del agua de 87,7°C y altitud de 4.600 m s.n.m. Por lo tanto, la ecuación de Dawson modificada para calcular el flujo de calor de la caldera Cerro Galán es la siguiente:

$$q = 8,20 \times 10^{-6} \cdot t_{10}^4 \quad [20]$$

Además, se puede inferir el flujo de vapor asumiendo que el flujo de calor es el resultado de la suma del flujo conductivo, debido a la condensación subsuperficial de vapor que se moviliza hacia la superficie por conducción, y del flujo de vapor convectivo (Brombach et al., 2001; Werner et al., 2004; Hochstein y Bromley, 2005; Fridriksson et al., 2006; Rissmann et al., 2012; Harvey et al., 2017), con la siguiente ecuación:

$$F_{stm} = q_m \times a \times (H_{V,87,7^\circ C} - H_{L,10^\circ C})^{-1} \quad [21]$$

Donde F_{stm} es el flujo de vapor (kg s^{-1}), q_m es el flujo de calor promedio aritmético del suelo (convertido en $\text{kJ m}^{-2} \text{s}^{-1}$) derivado de la Ecuación [19], a es el área investigada (en m^2), $H_{V,87,7^\circ C}$ es la entalpía del vapor a 87,7°C (es decir, aproximadamente el punto de ebullición del agua a la altitud de la caldera de Cerro Galán), y $H_{L,10^\circ C}$ es la entalpía del agua líquida considerando una temperatura del agua superficial de ~10°C tomada de Tchilinguirian y Olivera, 2014 y Salmi et al., 2014 (2.655,91 kJ/kg y 41,99 kJ/kg , respectivamente; Koretsky, 2012).

4.5. Muestreo y análisis mineralógico

Adicionalmente para este trabajo, también se tomaron muestras de los precipitados que se encontraban alrededor de las manifestaciones superficiales en las tres áreas hidrotermales (Fig. 4.13). En La Colcha y Aguas Calientes, se recolectaron tres muestras de sales eflorescentes identificadas como SLC₁, SLC₂, SLC₃ y SAC₁, SAC₂ y SAC₃, respectivamente. En Piscinas Burbujeantes del Galán, se recolectaron cinco muestras identificadas como PPBG₁, PPBG₂, PPBG₃, PPBG₄ Y PPBG₅. Estos materiales se almacenaron en recipientes de plástico con tapa y se conservaron refrigerados hasta su análisis. El análisis mineralógico se realizó por difracción de rayos X (DRX). Las muestras se secaron primero al aire y después al horno a 60 °C y se molieron en un mortero. La determinación cualitativa de las fases minerales se realizó sobre polvos orientados al azar utilizando un difractómetro *Phillips-PW3710* (CuK α filtrado con Ni, 35 Kv, 40Ma, sin monocromador secundario) en los laboratorios del CETMIC (Gonnet, Argentina) y del Centro Atómico Nacional (CNEA Bariloche, Argentina). Las muestras se analizaron de 3°-70°2 θ , con una amplitud de paso de 0.04° durante dos segundos, dando un barrido de paso de 1°2 θ /min. La determinación de los minerales arcillosos se realizó sobre la fracción menor a 2 μ m en agregados orientados secados al aire (2°2 θ -32°2 θ), solvatados con etilenglicol (2°2 θ -30°2 θ) y calcinados a 550°C durante dos horas (3°2 θ -15°2 θ) utilizando un *Bruker D2 Phaser* y siguiendo la metodología de Moore y Reynolds (1989). Para la determinación cualitativa de las fases minerales se utilizaron los softwares *X'Pert Highscore Plus*, para patrones de roca total, y *OriginPro 8*, para preparados de arcilla orientada. La identificación de las fases minerales se basó en los picos de diagnóstico según Brown y Brindley (1980) y Moore y Reynolds (1989).

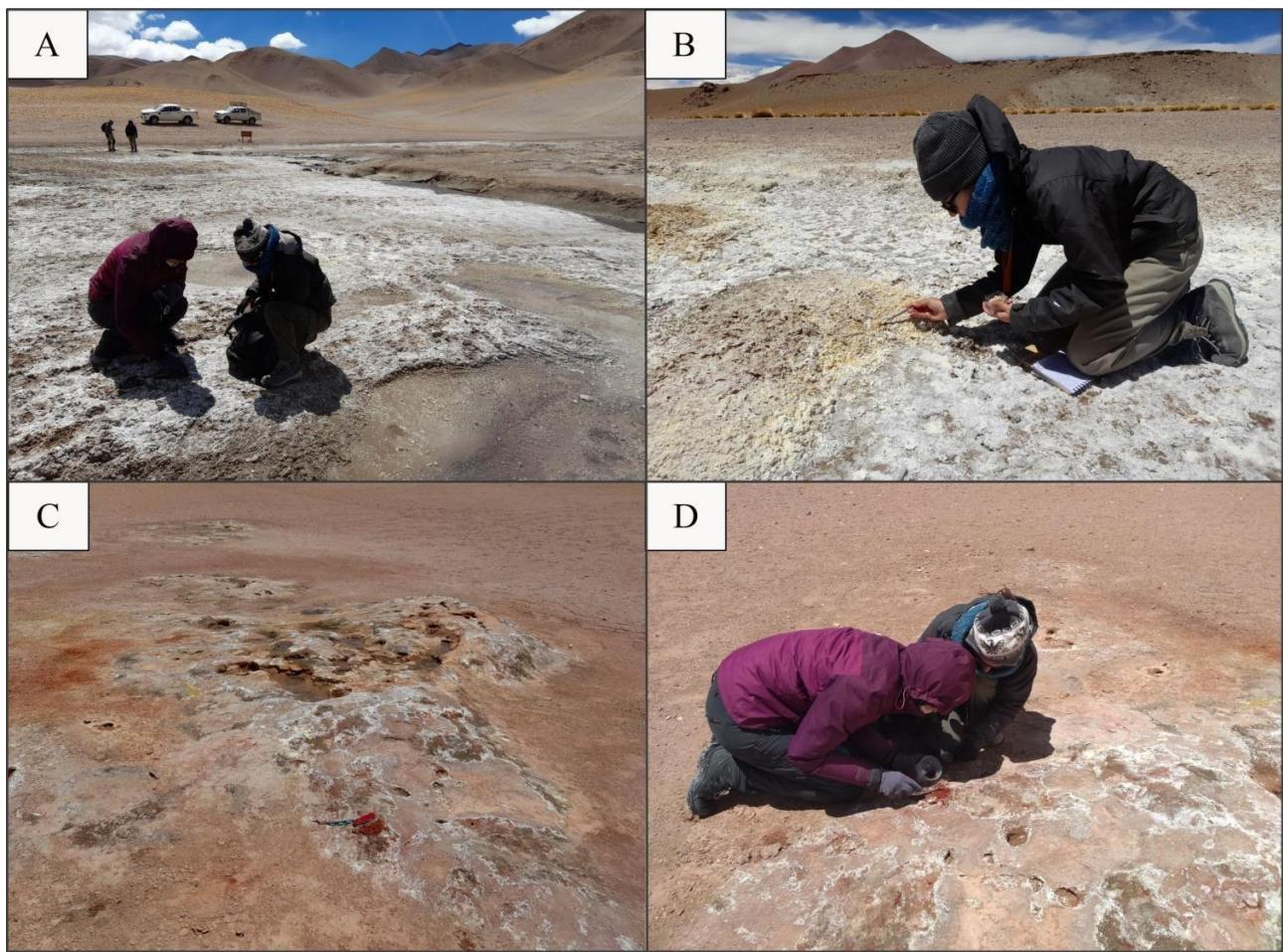


Figura 4.13. Precipitados alrededor de las manifestaciones hidrotermales. A) Sales eflorescentes en el área termal La Colcha. B) Sales eflorescentes en el área termal Aguas Calientes. C y D) Precipitados en el área termal Piscinas Burbujeantes del Galán.

Capítulo 5. Resultados

5.1 Emisión difusa de dióxido de carbono

En esta sección se informan los resultados del análisis estadístico y geoestadístico del CO₂ difuso de la caldera. Se presenta la distribución espacial de la emisión, la cantidad de CO₂ liberado en las tres áreas estudiadas y la cantidad de fuentes inferidas que alimentan dicha emisión. Además, se presentan los datos de la composición isotópica del carbono del CO₂ del suelo.

5.1.1 Mapeo de la emisión difusa de CO₂ y temperatura del suelo

Las áreas investigadas se caracterizaron por un rango de valores de flujo de CO₂ del suelo que varían entre 0 y 21,66 g m⁻² d⁻¹, medidos en los sitios de La Colcha y Aguas Calientes. En el sitio Piscinas Burbujeantes no se detectó flujo de CO₂ del suelo. En La Colcha, la temperatura del suelo varió entre -5,2 °C y 23,26 °C. En Aguas Calientes, la temperatura del suelo fluctuó entre -4,3 °C y 27,5 °C, mientras que en Piscinas Burbujeantes del Galán se registraron temperaturas del suelo entre 3,2 °C y 35 °C.

La Tabla 1 presenta las 148 mediciones de ΦCO_2 con su distribución en cada área estudiada, y junto a las principales medidas estadísticas. Además, en el anexo I se encuentra la tabla completa con las mediciones de ambos parámetros, ΦCO_2 y la temperatura del suelo.

Los mapas de flujo de CO₂ difuso y de temperatura del suelo se elaboraron aplicando el algoritmo SGS (explicado en la sección 4.2.1.2.1). Para esto, se realizaron la normalización y los variogramas experimentales de cada conjunto de datos (Tabla 2), ajustándolos a un modelo teórico. Los histogramas originales, los histogramas normalizados, los variogramas experimentales y los modelos de variograma de cada conjunto de datos se presentan en el anexo II.

En este estudio, se realizaron 200 simulaciones equiprobables y luego se apilaron estos 200 mapas para obtener un mapa final en el cual cada píxel representa el valor medio del flujo de CO₂ y/o de la temperatura del suelo, según corresponda. Utilizando los mapas de ΦCO_2 , e integrando los valores de flujo de cada píxel, se calculó la emisión total de CO₂. Los parámetros de las SGS de los mapas de CO₂ difuso y temperatura del suelo de cada sitio se presentan en el anexo III.

A continuación, se presentan los mapas resultantes para cada área hidrotermal. Además, en cada mapa de flujo de CO₂ se muestran los puntos de muestreo del gas del suelo con el objetivo de distinguir aquellos perfiles realizados fuera y dentro de las EDD. Esta distinción será útil para las discusiones posteriores.

Área termal	Cantidad de mediciones	Cantidad de cuadrículas	Tamaño de cuadrícula (m ²)	Promedio de flujo de CO ₂ (g m ⁻² d ⁻¹)	Flujo mínimo de CO ₂ (g m ⁻² d ⁻¹)	Flujo máximo de CO ₂ (g m ⁻² d ⁻¹)
La Colcha	73	1	19.044,6	0,41	<0,01	10,89
		2	3.036,13	2,39	<0,01	21,67
Aguas Calientes	30	1	54.520	3	0,18	13,28
Piscinas Burbujeantes del Galán	45	1	7.142,68	0,04	<0,01	0,89

Tabla 1. Parámetros principales de las tres áreas investigadas.

Sitio	Número de mediciones	Modelo de variograma, efecto pepita, meseta y rango (m)	Parámetros de la grilla: distancia o lag (m), n. celdas	Extensión (m ²)	Emisión de CO ₂ ± desviación estandar (kg/d)
La Colcha (LC1)	36	Esférico; 0,09;0,14; 145,6	1; 18.888	19.044,60	0,67 ± 0,07
La Colcha (LC3)	37	Esférico; 0,5; 0,35; 23	1; 4.169	4.301,95	10,46 ± 1,15
Aguas Calientes	30	Esférico; 0,09; 0,35; 63	2; 19.522	78.628,10	190,22 ± 20,92
Piscinas Burbujeantes del Galán	45	Esférico; 0,004; 0,019; 97,2	1; 3	3,06	—

Tabla 2. Parámetros relevantes de la aplicación Simulación Gaussiana Secuencial (SGS) utilizados para estimar la emisión de CO₂ total en las diferentes áreas termales.

➤ **Mapas de ΦCO_2 y temperatura del suelo en el área hidrotermal La Colcha.**

Las Figs. 5.1 y 5.2 presentan el mapa de ΦCO_2 difuso y de temperatura del suelo del sitio La Colcha 1, respectivamente; y las Figs. 5.3 y 5.4 presentan el mapa de ΦCO_2 difuso y de temperatura del suelo del sitio La Colcha 3, respectivamente. Ambos sitios exhiben estructuras de desgasificación difusa, la cual están asociadas con la ubicación de las fuentes termales. Además, se observó una correlación positiva entre la distribución espacial de las estructuras de desgasificación difusa de CO₂ y de la temperatura del suelo. En La Colcha 3, el coeficiente de correlación Pearson es 0,58.

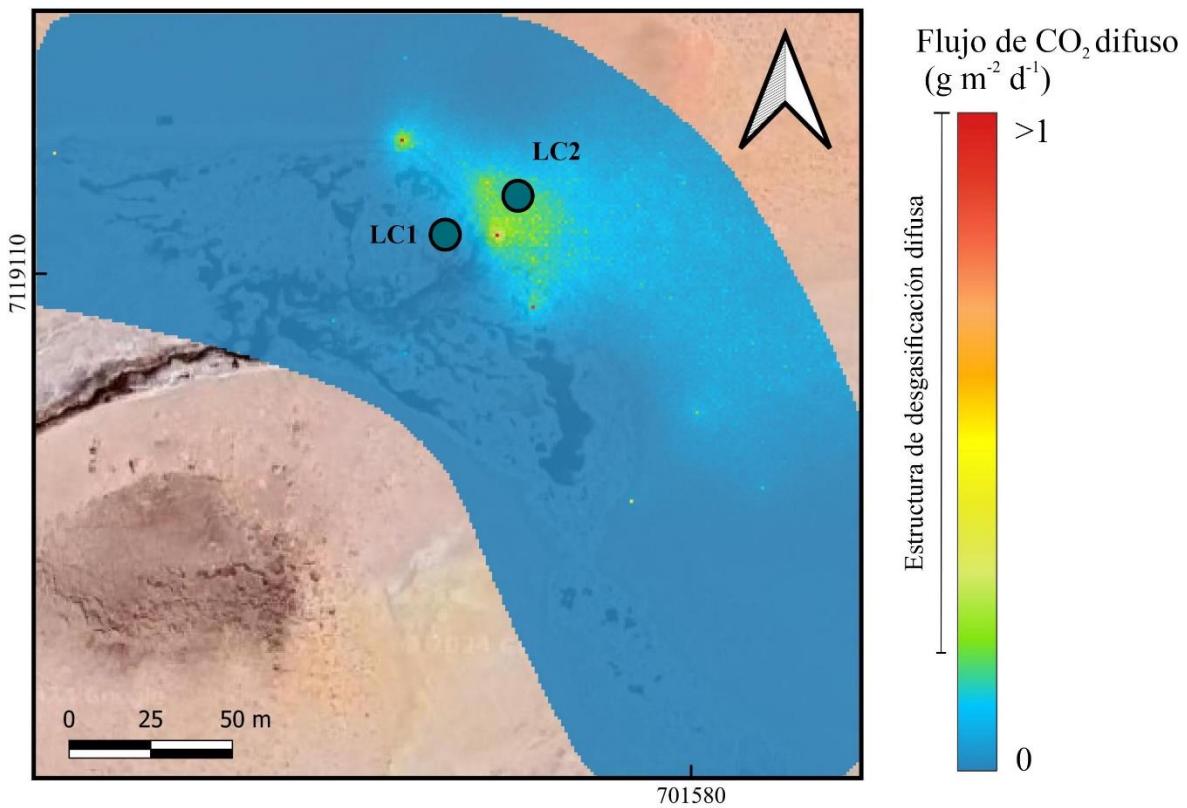


Figura 5.1. Mapa de flujo de CO_2 difuso del suelo en el sitio La Colcha 1. Se muestran también los puntos de muestreo del gas del suelo para el análisis isotópico del CO_2 , con color azul.

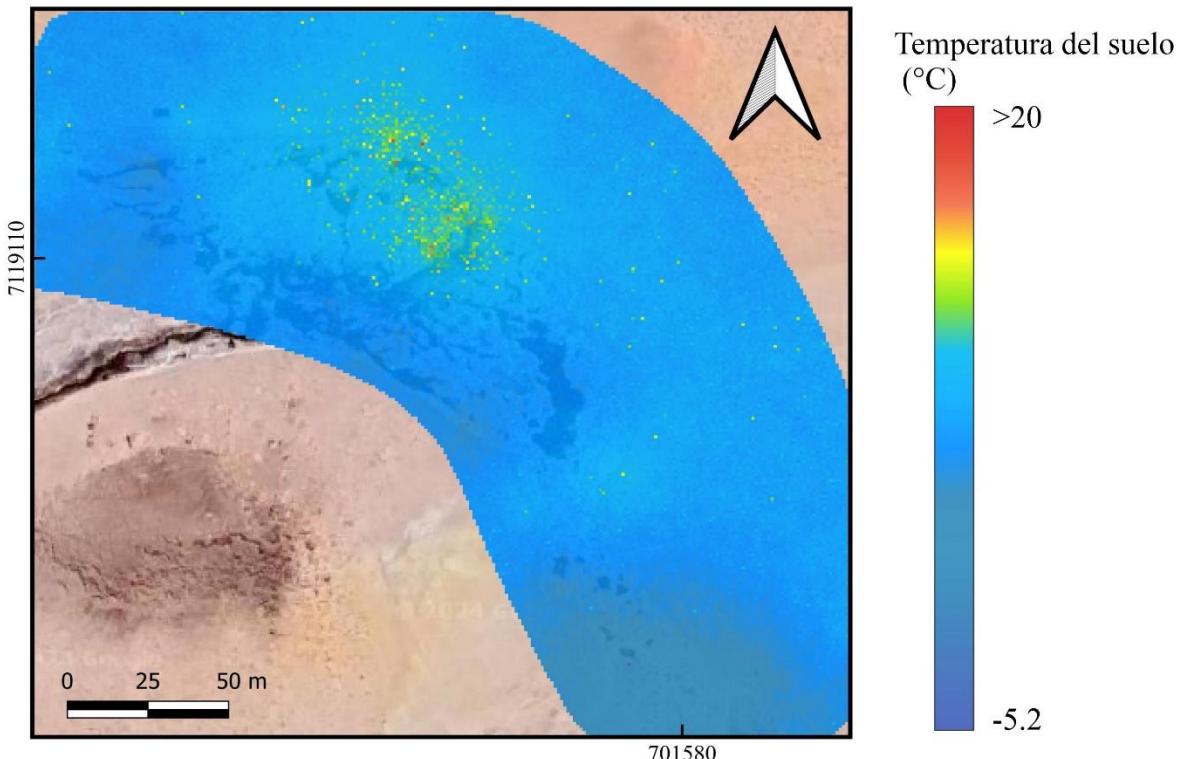


Figura 5.2. Mapa de temperatura del suelo en el área termal La Colcha 1.

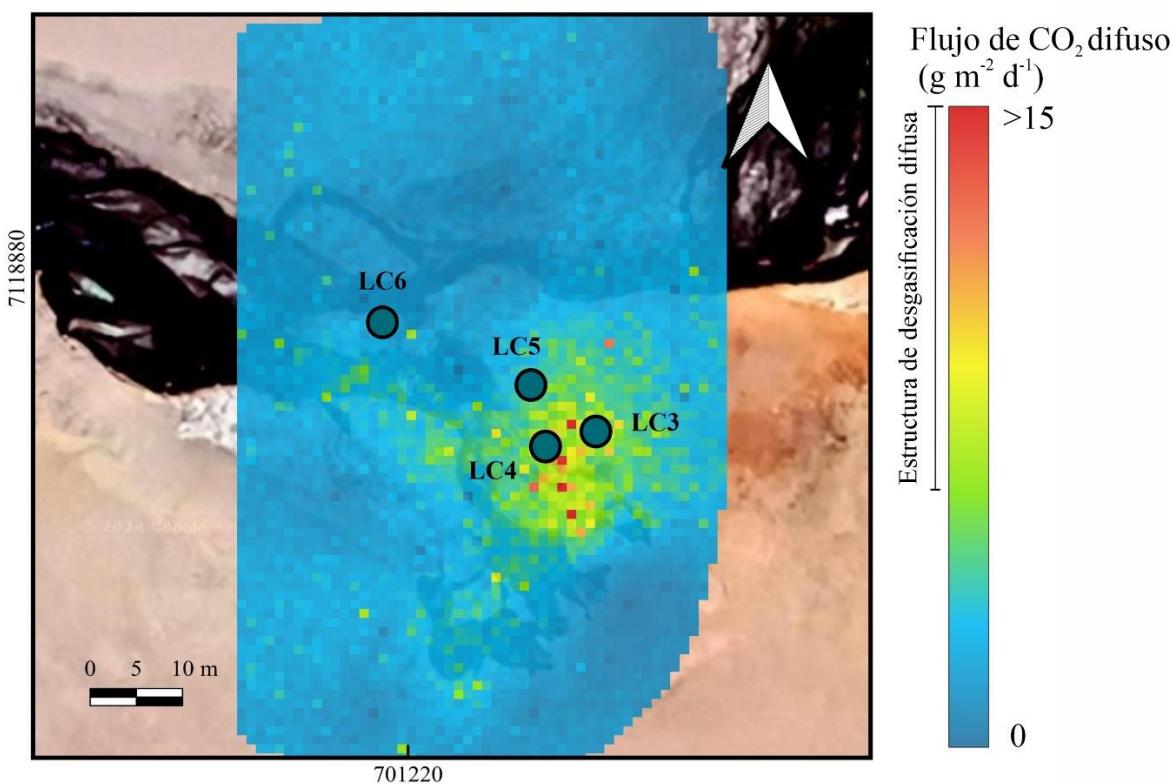


Figura 5.3. Mapa de flujo de CO_2 difuso del suelo en el área termal La Colcha 3. Se muestran también los puntos de muestreo del gas del suelo para el análisis isotópico del CO_2 , con color azul LC1-LC5.

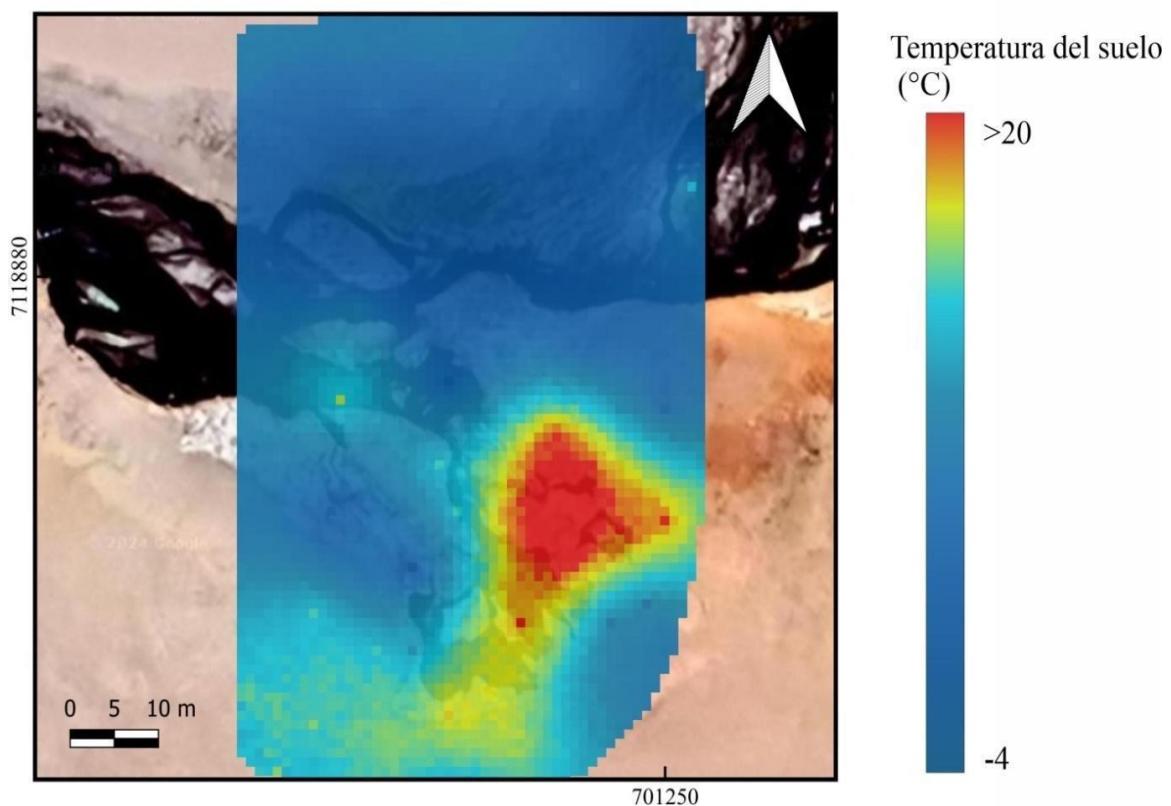


Figura 5.4. Mapa de temperatura del suelo en el área termal La Colcha 3.

➤ **Mapas de ΦCO_2 y temperatura del suelo en el área hidrotermal Aguas Calientes.**

Las Figuras 5.5 y 5.6 presentan el mapa de ΦCO_2 difuso y de temperatura del suelo del área hidrotermal Aguas Calientes. El mapa de ΦCO_2 muestra estructuras de desgasificación difusa asociadas a la corriente formada por los manantiales termales con temperaturas superiores a 65°C. No se logró mapear por completo las estructuras de desgasificación difusa del sitio Aguas Calientes debido a la imposibilidad de acceso al terreno.

Al igual que en el área de La Colcha, en Aguas Calientes se observa una correlación positiva entre la distribución espacial de las estructuras de desgasificación difusa de CO_2 y de la temperatura del suelo. En este caso, la correlación medida mediante el coeficiente de Pearson alcanza un valor de 0.7.

➤ **Mapas de ΦCO_2 y temperatura del suelo en el área hidrotermal Piscinas Burbujeantes del Galán.**

Las Figuras 5.7 y 5.8 presentan el mapa de ΦCO_2 difuso y de temperatura del suelo del área hidrotermal Piscinas Burbujeantes del Galán. Como se puede observar, no se detectó flujo de CO_2 , mientras que se identificó una anomalía térmica principal lineal, que presenta una dirección NE-SO, acompañada de una anomalía menor ubicada en el sector SE.

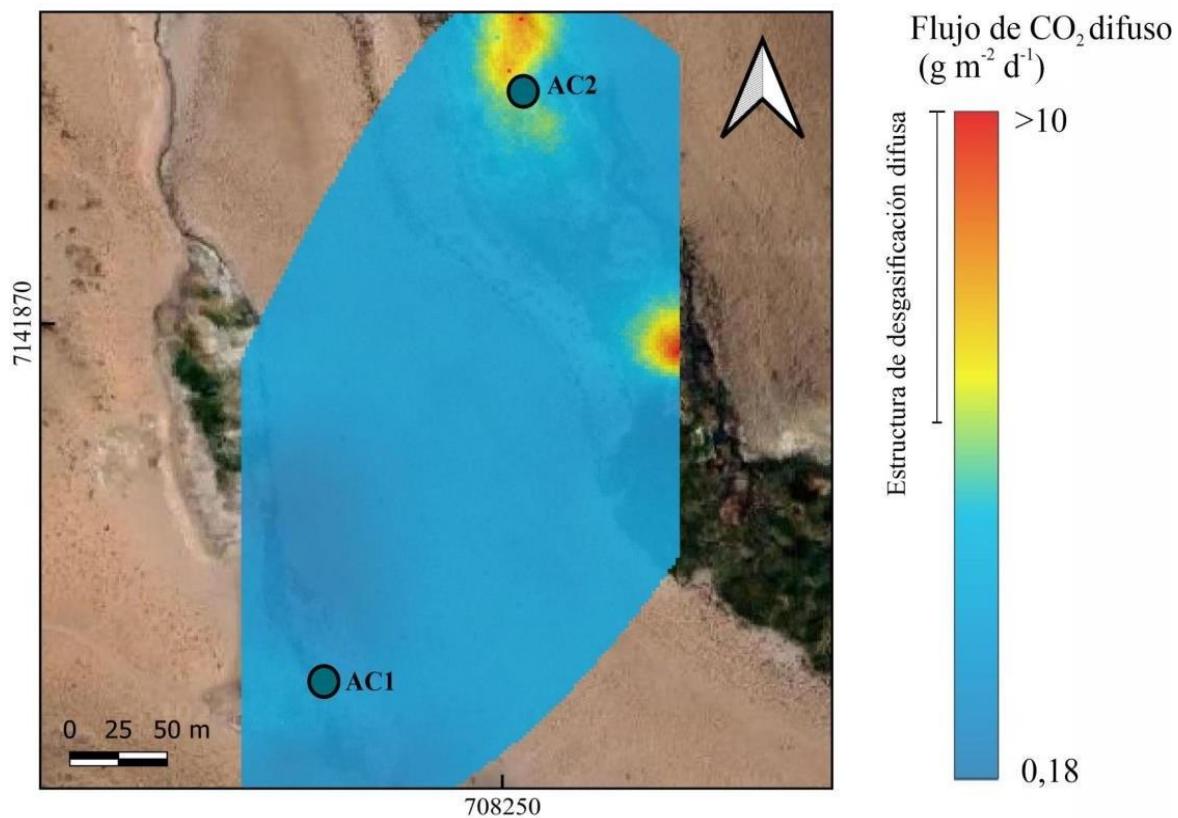


Figura 5.5. Mapa de flujo de CO_2 difuso del suelo en el área termal Aguas Calientes. Se muestran también los puntos de muestreo del gas del suelo para el análisis isotópico del CO_2 , con color azul AC1 y AC2.

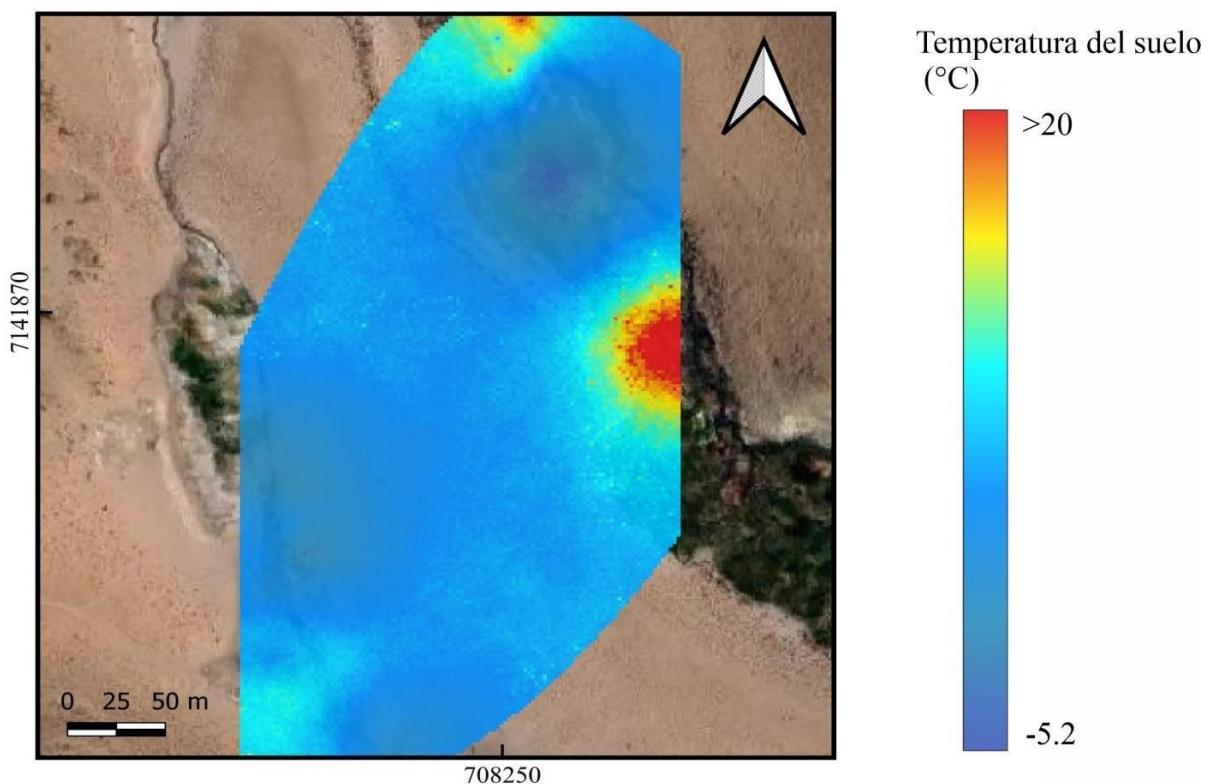


Figura 5.6. Mapa de temperatura del suelo en el área termal Aguas Calientes.

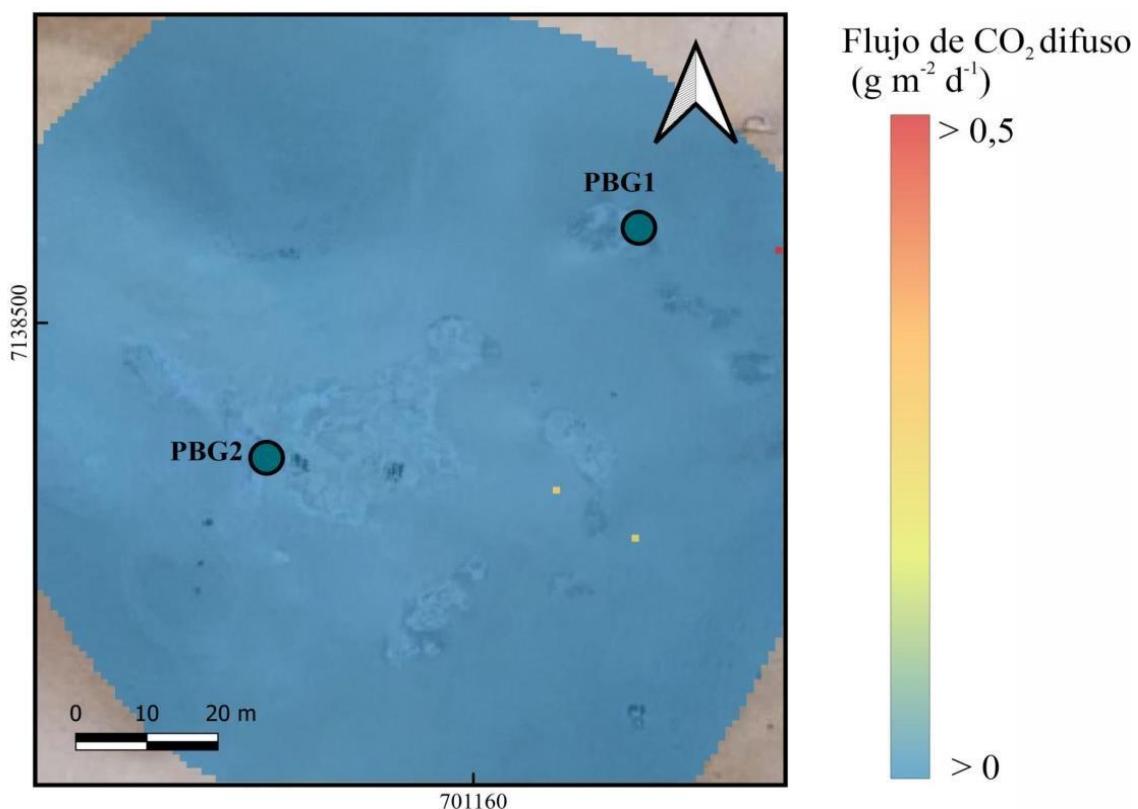


Figura 5.7. Mapa de flujo de CO_2 difuso del suelo en el área termal Piscinas Burbujeantes. Se muestran también los puntos de muestreo del gas del suelo para el análisis isotópico del CO_2 , con color azul PBG1 y PBG2.

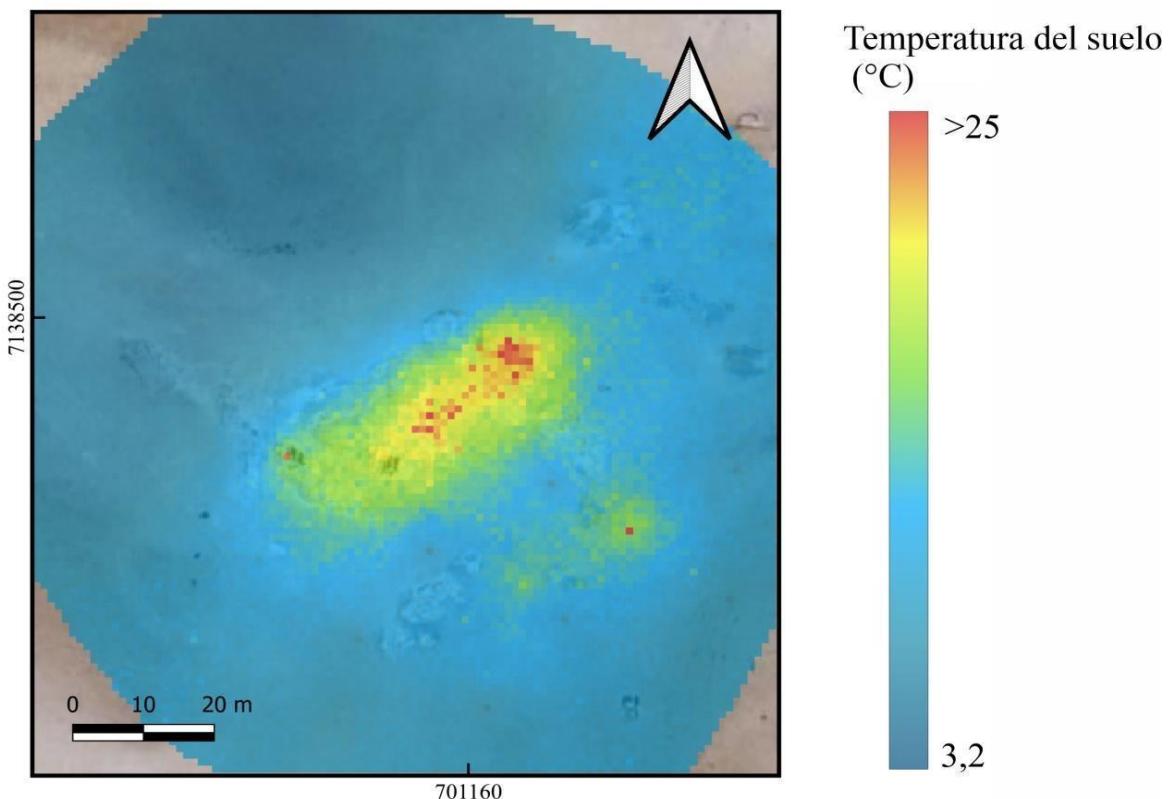


Figura 5.8. Mapa de temperatura del suelo en el área termal Piscinas Burbujeantes.

5.1.2 Estimación de la cantidad de CO₂ liberado

La elaboración de los mapas de flujo de CO₂ permitió identificar las estructuras de desgasificación difusa y su relación con las anomalías de temperatura. Estos mapas también permiten determinar la cantidad de CO₂ liberada por cada área termal. La Tabla 2 presenta esta información, mostrando los parámetros relevantes para la aplicación de la SGS y la estimación de la emisión total de CO₂ en cada área termal estudiada.

El área termal Aguas Calientes es la que presenta la mayor emisión de CO₂, liberando 190,22 kilogramos diarios a la atmósfera y el área termal La Colcha emite unos 11,13 kilogramos diarios a la atmósfera. De ambas áreas, se obtiene un total de 201,35 kg/día de CO₂ emitidos por la caldera. Para distinguir la emisión de CO₂ difuso de origen hidrotermal dentro de este total, es necesario determinar la proporción que corresponde a dicho origen. A continuación, se mostrarán los resultados del método gráfico estadístico el cual permite inferir las fuentes que alimentan el CO₂ difuso y la proporción de cada una (ver detalle de la metodología en sección 4.2.2.).

5.1.3 Aplicación del método gráfico estadístico

Se estudiaron los dos conjuntos de datos pertenecientes a las áreas de La Colcha y Aguas Calientes, los cuales arrojaron valores de flujo de CO₂ (Tabla 1). En este caso, a diferencia del mapeo, se decidió tratar en conjunto los datos de ambos sitios de La Colcha debido a que el programa utilizado para realizar el gráfico de probabilidad acumulada no tomaba los datos por separado.

La Fig. 5.9 presenta la distribución del logaritmo del flujo difuso de CO₂ de los conjuntos de datos de La Colcha y Aguas Calientes, respectivamente; representada con puntos negros. La distribución del log Φ_{CO_2} es polimodal tanto en La Colcha como en Aguas Calientes, y puede ser modelada mediante la combinación de tres y dos poblaciones log-normales, respectivamente. Estas poblaciones se indican con rectas de color celeste. La presencia de estas poblaciones log-normales infiere diversas fuentes de CO₂ alimentando las estructuras de desgasificación difusa halladas en ambas áreas termales. La distribución estadística teórica resultante de la combinación de las poblaciones individuales teóricas se representa por la curva discontinua roja.

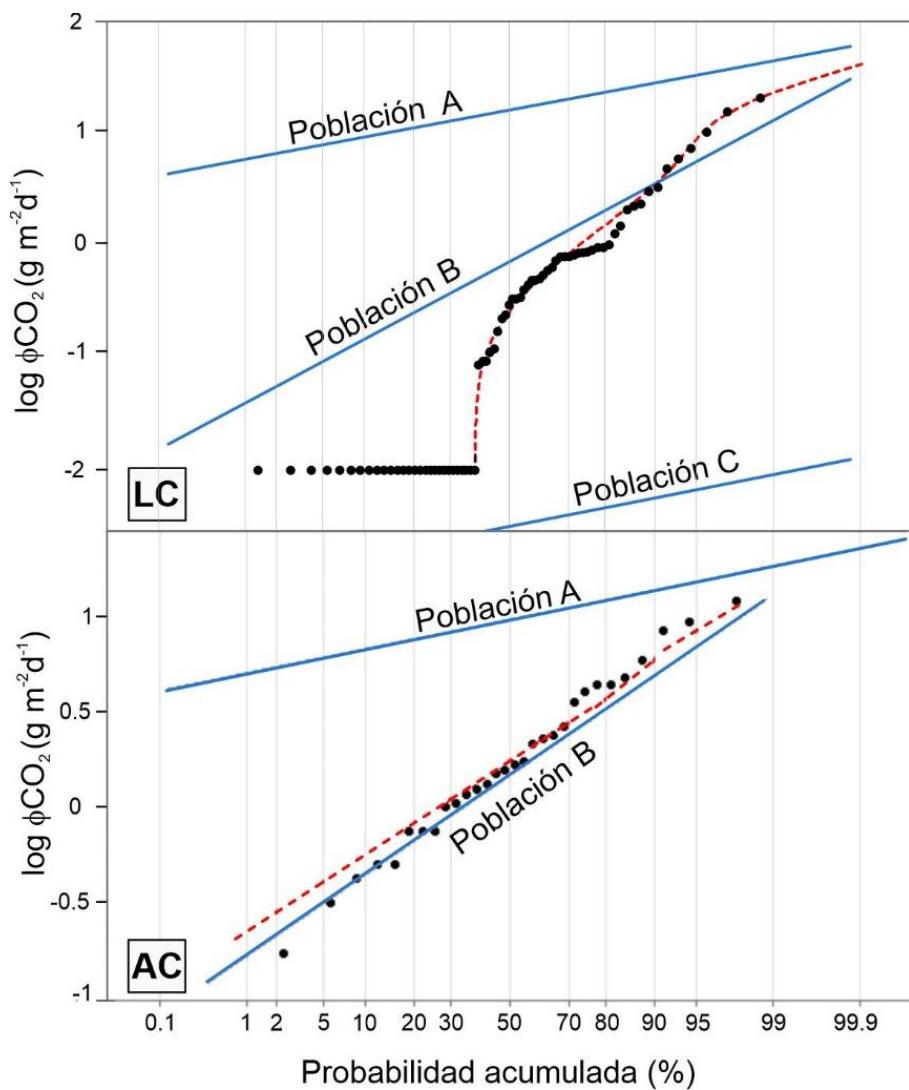


Figura 5.9. Gráfico de probabilidad log-normal con la distribución del logaritmo del flujo de CO_2 difuso de las áreas La Colcha (LC) y Aguas Calientes (AC).

La Tabla 3 muestra la proporción de cada población log-normal discriminada de la distribución original y los resultados de la media, en $10 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, y del intervalo de confianza del 90%, obtenidos con el estimador t de Sichel, como fue mencionado en el apartado 3.2.2.2.

Sitio	Población	Proporción (%)	Promedio de ΦCO_2 (g m ⁻² d ⁻¹)	Intervalo de confianza 90% (g m ⁻² d ⁻¹)	Emisión de CO_2 total (kg d ⁻¹)	Intervalo de confianza 90% (kg d ⁻¹)
La Colcha	A	4	18,63	(13,42-38,09)	21,44	(15,44-43,83)
	B	58	0,95	(0,78-1,25)	15,85	(13,01-20,89)
	C	38	<0,01	(0,0030-0,0043)	0,04	(0,03-0,05)
Total		100			37,33	(28,49-64,76)
Aguas Calientes	A	10	11,65	(7,99-20,28)	33,51	(22,98-58,34)
	B	90	1,93	(1,61-2,62)	50,03	(41,70-67,71)
	Total	100			83,54	(64,68-126,05)

Tabla 3. Parámetros estimados para las poblaciones log-normales particionadas de cada conjunto de datos correspondientes a La Colcha y Aguas Calientes. Se informa también el cálculo de la emisión total de CO_2 de cada sitio con su error, calculado como el intervalo de confianza del 90%, mediante el estimador t de Sichel.

Las poblaciones log-normales denominadas A en La Colcha y Aguas Calientes, incluyen los valores de flujos más altos del área con un valor medio de ΦCO_2 de 18,63 y 11,65 g m⁻²d⁻¹, respectivamente. Por otro lado, las poblaciones B de ambos sitios y la población C de La Colcha, comprenden los valores de flujo bajo. La población B y C de La Colcha presentan valores medios de ΦCO_2 de 0,95 y <0,01 g m⁻² d⁻¹, respectivamente, y la población B de Aguas Calientes presenta un valor medio de 1,93 g m⁻² d⁻¹. La interpretación de los valores de ΦCO_2 en bajos o altos se basó tomando en cuenta (a) las medias de flujo que caracterizan las diferentes poblaciones en Cerro Galán y (b) los valores de flujo de fondo reportados en otros sistemas geotérmicos ubicados en el sur de la zona volcánica central (~1 a 2 g m⁻² d⁻¹, Navarrete-Calvo, 2012; Raco, 2018; Taussi et al., 2019a, ~ 10 g m⁻² d⁻¹, Lamberti et al., 2020a).

En La Colcha, la mayor parte de la muestra, un 58%, corresponde a la población B, seguida de la población C con un 38%. Ambas poblaciones presentan valores medios con un intervalo de confianza del 90% más acotado que el de la población A, cuya proporción es del 4%. El amplio intervalo de confianza en la población A probablemente se deba a la escasa cantidad de datos que representan los valores altos de flujo de CO_2 .

En Aguas Calientes, la mayor parte de la muestra, el 90%, corresponde a la población B, mientras que el 10% restante corresponde a la población A. Esta última población presenta un valor medio con un intervalo de confianza del 90% mucho más amplio que el de la población B. Esto probablemente se deba, al igual que en La Colcha, a la menor proporción de datos que representan los valores altos de flujo de CO₂.

5.1.4 Composición isotópica del carbono, $\delta^{13}\text{C}$ – CO₂

De las 27 muestras de gas del suelo tomadas en los 10 perfiles, se obtuvo la concentración de CO₂ y la composición isotópica del carbono del CO₂ ($\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ vs. V-PDB) de los 3 sitios termales de la caldera Cerro Galán. Además, en cada punto de muestreo donde se realizó un perfil, se midió el flujo de CO₂ y la temperatura del suelo. El lugar donde se realizó cada perfil se puede observar en el apartado 4.4 del Capítulo Metodología y en el apartado 5.1.1 del Capítulo Resultados junto con los mapas de flujo de CO₂.

Los valores isotópicos $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂, la concentración de CO₂, el ΦCO_2 y la temperatura del suelo de cada perfil se presentan en la Tabla 4. De los datos obtenidos, se observa que la concentración de CO₂ del suelo osciló entre 370 y >5.000 ppm (punto de saturación del instrumento) y la composición isotópica del CO₂ del suelo se encuentra en el rango de -21,3‰ y -5,2‰.

Las muestras recolectadas en los perfiles realizados dentro de las EED tanto en La Colcha como en Aguas Calientes presentan concentraciones de CO₂ superiores a 5.000 ppm con composiciones isotópicas del carbono de -5,2‰ (LC4) y -6,5‰ vs. V-PDB (AC1), respectivamente ($\Delta = -1.3\text{\textperthousand}$, $\bar{x} = -5.83\text{\textperthousand}$ vs. V-PDB). En La Colcha también se obtuvo una muestra dentro de una EDD con concentraciones de CO₂ inferiores a 5.000 ppm, pero con valores isotópicos similares (-5,8‰ vs. V-PDB a 1000 ppm, LC5; Tabla 1).

Sitio termal	Nombre de muestra	Profundidad (cm)	ΦCO_2 (g m ⁻² d ⁻¹)	T _{suelo} (°C)	[CO ₂] (ppm)	$\delta^{13}\text{C-CO}_2$ vs. V-PDB
La Colcha (LC)	LC1_V1	10			400	-18,8
			2,50	25,5		
	LC1_V2	20			550	-19,6
	LC2_V1	10			600	-17,6
	LC2_V2	20	1,03	29,5	550	-17,8
	LC2_V3	30			700	-11,7
	LC3_V1	10			400	-19,7
	LC3_V3	30	9,06	23	600	-20,3
	LC3_V4	40			650	-13,2
	LC4_V1	10	35,27	22,5	>5.000	-5,2
	LC5_V1	10			1.000	-5,8
	LC5_V3	30	0,78	22,70	700	-9,8
	LC5_V4	40			600	-14,3
	LC6_V1	10			600	-15,7
	LC6_V2	20	0,95	24,10	650	-14,8
	LC6_V3	30			600	-15,1
	PBG1_V1	10	3,02	61,00	370	-21,3

Piscinas Burbujeantes (PBG)	PBG1_V2	20		700	-18,8	
	PBG1_V3	30		670	-15,4	
	PBG2_V1	10		710	-13,3	
	PBG2_V2	20	0,97	31,1	680	-14,6
	PBG2_V3	30		630	-18,8	
Aguas Calientes (AC)	AC1_V1	10		>5.000	-6,5	
	AC1_V2	20	4,39	26,00	370	-17,9
	AC1_V3	30		700	-13,1	
	AC2_V1	10		600	-17,6	
	AC2_V2	20	3,63	21,3	700	-15,6
	AC2_V3	30		700	-15,9	

Tabla 4. Valores de flujo de CO₂ (Φ CO₂), temperatura del suelo, concentración de CO₂ y composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ -CO₂) de las tres áreas termales de la caldera Cerro Galán. Los perfiles se diferencian mediante la sigla del área termal y el número correspondiente de perfil para esa área. Se detalla, además, la profundidad a la que fue tomada cada muestra.

La composición de los gases intersticiales del suelo a lo largo de los diez perfiles verticales se puede describir de la siguiente manera:

I. El perfil LC1 se caracterizó por concentraciones de CO₂ cercanas a la atmosférica (400 ppm), mostrando poca variación con la profundidad (400 a 550 ppm). Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ variaron entre -18,8 y -19,6‰ vs. V-PDB con la profundidad. En este perfil, particularmente, solo se pudieron tomar muestras hasta una profundidad de 20 cm debido a las características del suelo, que impidieron un muestreo más profundo.

II. Las concentraciones de CO₂ y los valores de $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ en los perfiles LC2, LC6 y AC2 Mostraron sólo pocas variaciones. En el perfil LC2, la concentración de CO₂ incrementó

ligeramente desde 600 a 700 ppm desde los 10 a 30 cm y los valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ fueron -17,6‰ a 10 cm, -17,8‰ a 20 cm y -11,4‰ a 30 cm. En el perfil LC6, la concentración de CO₂ fue de 600 ppm tanto a 10 cm como a 30 cm, mientras que aumentó a 650 ppm a 20 cm. Los valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ fueron -15,7‰ a 10 cm, -14,8‰ vs. V-PDB a 20 cm, y -15,1‰ vs. V-PDB a 30 cm. En el perfil AC2, la concentración de CO₂ fue de 600 ppm a 10 cm y de 700 ppm tanto a 20 cm como a 30 cm. Los valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ fueron -17,6‰ vs. V-PDB a 10 cm, -15,6‰ vs. V-PDB a 20 cm, y -15,9‰ vs. V-PDB a 30 cm.

III. Los perfiles LC3 y PBG1 evidenciaron una disminución en la concentración de CO₂ con la profundidad. Las concentraciones variaron desde alrededor de 370-400 ppm hasta 600-650 ppm. Los valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$, por su parte, mostraron un aumento progresivo con la profundidad: en LC3, de -19,7‰ vs. V-PDB a 10 cm a -13,2‰ vs. V-PDB a 30 cm y en PBG1, de -21,3‰ vs. V-PDB a 10 cm a -15,4‰ vs. V-PDB a 30 cm.

IV. Solo se pudo tomar una muestra a 10 cm en el sitio LC4, que mostró una concentración de >5000 ppm y un valor de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ de -5,2‰ (el más pesado). No fue posible realizar más muestreos debido a la saturación en agua del suelo.

V. En los perfiles LC5 y AC1, la concentración de CO₂ disminuye de más de 5.000/1.000 ppm a 600/700 ppm, mientras que en PBG2 la concentración mostró menos variación, disminuyendo solo de 710 a 630 ppm. El $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ en los perfiles LC5 y AC1 se vuelve más liviano, de -5,8 y -6,5‰ vs. V-PDB a ~ -14 y -13‰ vs. V-PDB, respectivamente. En PBG2, la variación es menor, de -13,3 a -18,8‰ vs. V-PDB.

5.2 Evaluación de la energía térmica liberada por la caldera

La estimación de la energía térmica liberada por los suelos de un área geotérmica puede realizarse mediante el proceso de desgasificación difusa de CO₂ o a través de la medición de la temperatura del suelo. Para calcular la energía térmica liberada mediante desgasificación difusa de CO₂, las EDD deben coincidir con áreas fumarólicas, como se mencionó en la sección 4.5 del capítulo de Metodología. En el caso del Cerro Galán, los resultados del estudio de desgasificación difusa de CO₂ en el área de Piscinas Burbujeantes, donde se encuentran bocas fumarólicas, indican la ausencia de EDD (Sección 5.1). Por lo tanto, se procedió a calcular la energía térmica liberada en los suelos de la caldera del Cerro Galán exclusivamente mediante las mediciones de temperatura del suelo.

Las mediciones de temperatura se realizaron a una profundidad ligeramente inferior de 10 cm, por lo que se espera que los valores de flujo de calor convertidos estén subestimados (Bloomberg et al., 2014). El flujo de calor superficial se calculó según la siguiente ecuación ([20], ver sección 4.5):

$$q = 8,20 \times 10^{-6} \cdot t_{10}^4$$

donde $8,20 \times 10^{-6}$ es una constante empírica revisada según la altura sobre el nivel del mar de la caldera (en $\text{W m}^{-2} / ^\circ\text{C}^4$, ver detalles en Capítulo Metodología) y t es la temperatura del suelo. Es decir, se calcula el q para cada medición de temperatura del suelo realizada en la caldera, en este caso 148. La media aritmética de las 148 mediciones se utilizó para el cálculo del flujo de calor (q_m), el cual resultó ser de $1,58 \times 10^{-3} \text{ kJ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (es decir, 1.58 W m^{-2}) con los valores mínimo y máximo que varían desde $3,43 \times 10^{-12}$ y $0,05 \text{ kJ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (es decir, $3,43 \times 10^{-9}$ a $51,52 \text{ W m}^{-2}$, respectivamente).

Como se explicó en el apartado 4.5, si se conoce el flujo de calor promedio se puede conocer el flujo de vapor mediante la siguiente ecuación ([21], ver sección 4.5):

$$F_{stm} = q_m \times a \times (H_{V,87,7^\circ\text{C}} - H_{L,10^\circ\text{C}})^{-1}$$

Donde F_{stm} es el flujo de vapor (kg s^{-1}), q_m es el flujo de calor promedio aritmético del suelo (en $\text{kJ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), a es el área investigada (en m^2), $H_{V,87,7^\circ\text{C}}$ es la entalpía del vapor a $87,7^\circ\text{C}$ (es decir, aproximadamente el punto de ebullición del agua a la altitud de la caldera de Cerro Galán), y $H_{L,10^\circ\text{C}}$ es la entalpía del agua líquida considerando una temperatura del agua superficial de $\sim 10^\circ\text{C}$ tomada de Tchilinguirian y Olivera, 2014 y Salminci et al., 2014 (2.655,91 kJ/kg y 41,99 kJ/kg , respectivamente; Koretsky, 2012). El área investigada utilizada para el cálculo es de 35.389 m^2 , un valor mucho menor al reportado previamente (Tabla 1). Esto se debe a que el área que sumó Aguas Calientes en el total, para esta metodología, fue menor que la utilizada para el mapa. En otras palabras, en el caso de Aguas Calientes, para realizar este cálculo no se trató toda el área como una cuadrícula uniforme con mediciones regulares, como se haría al crear un mapa. En cambio, se dividió el sitio en dos áreas específicas, cada una con sus propias mediciones, para evitar una sobreestimación en el cálculo del flujo de calor.

Por lo tanto, si realizamos el cálculo:

$$F_{stm} = (1,6 \times 10^{-3} \text{ kJ/m}^2 \text{ s} \times 35.389 \text{ m}^2) / (2.655,91 \text{ kJ/kg} - 41,99 \text{ kJ/kg})$$

$$F_{stm} = 0,0216 \text{ kg s}^{-1}$$

El flujo de masa de vapor (F_{stm}) es de $0,0216 \text{ kg s}^{-1}$, es decir, $1,87 \text{ t/día}$ de vapor. Este valor corresponde a una tasa total de flujo de calor de $\sim 0,06 \text{ MW} ((\text{qm}^* \text{a}) / 10^6)$ y un flujo de calor total (o potencial geotérmico) de $1,6 \text{ MW/km}^2$. En base a la cantidad total de vapor ($1,87 \text{ t/d}$) y la emisión de CO_2 de la caldera ($\sim 0,2 \text{ t/d}$), se calculó una relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ de 0,0108.

5.3 Mineralización secundaria asociada a los fluidos

Los tres sitios hidrotermales presentan formación de minerales asociados a las manifestaciones superficiales. El sitio de La Colcha se caracterizó por presentar sales blancas cerca o en contacto con el agua termal y sales negras en la parte más seca (Fig. 5.10A). Estas sales están compuestas principalmente por calcita y halita, pero también se han identificado arcillas y boratos, como bórax y tincalconita (Fig. 5.10B, Tabla 5). El sitio Aguas Calientes se caracteriza por presentar sales blancas y amarillentas (Fig. 5.11A). Las sales del sitio Aguas Calientes están compuestas principalmente por halita, sulfatos y boratos (Fig. 5.11B, Tabla 6).

El sitio termal de Piscinas Burbujeantes se caracteriza por suelos alterados de colores rojizos, amarillentos y grisáceos (Fig. 5.12A, B). Entre los minerales secundarios presentes se encuentran la caolinita, hematita, boehmita, pirita y varios sulfatos, como tschermigita, pickeringita y apjohnita (Fig. 5.12C, D). Además, los análisis de los minerales de arcilla revelaron también la presencia de esmectita e illita/montmorillonita (Anexo 3).

La mineralogía primaria consiste en plagioclasa, cuarzo y feldespato alcalinos en los tres sitios hidrotermales. Esto se infiere del hecho de que estos sitios están situados sobre abanicos aluviales aterrazados compuestos principalmente por la Ignimbrita Cerro Galán que contiene predominantemente plagioclasa, cuarzo y feldespatos (Folkes et al. 2011b). La mineralogía secundaria está relacionada con la química del agua que caracteriza a las manifestaciones (Chiodi et al., 2024).

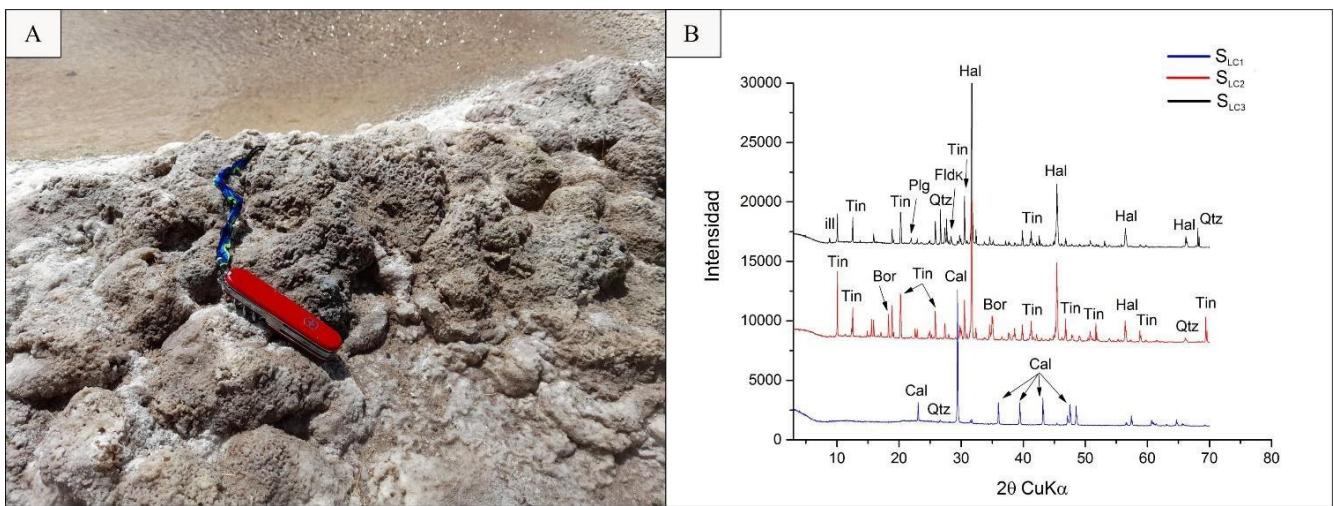


Figura 5.10. A) Vista en detalle de las sales del sitio La Colcha. B) Difractograma de rayos X de muestras de sales eflorescentes que precipitan en La Colcha. Illita (ill). Tincaleonita (Tin). Plagioclasa (Plg). Cuarzo (Qtz). Feldespato (Fldk). Halita (Hal). Bórax (Bor). Calcita (Cal).

Sitio		La Colcha		
Muestras	S _{LC1}	S _{LC2}	S _{LC3}	
Fase Mineral	Calcita (CaCO ₃)	Bórax (Na ₂ B ₄ O ₅ (OH) ₄ (H ₂ O) ₈)	Tincaleonita (Na ₂ B ₄ O ₇ · 5H ₂ O)	
	Halita (NaCl)	Halita (NaCl)	Halita (NaCl)	
	Cuarzo (SiO ₂)	Cuarzo (SiO ₂)	Cuarzo (SiO ₂)	
		Tincaleonita (Na ₂ B ₄ O ₇ · 5H ₂ O)	Feldespato K	
		Plagioclasa	Plagioclasa	
			Calcita (CaCO ₃)	
			Illita ((K, H ₃ O) Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂)	

Tabla 5. Mineralogía analizada por DRX de los precipitados asociados a los fluidos hidrotermales de La Colcha.

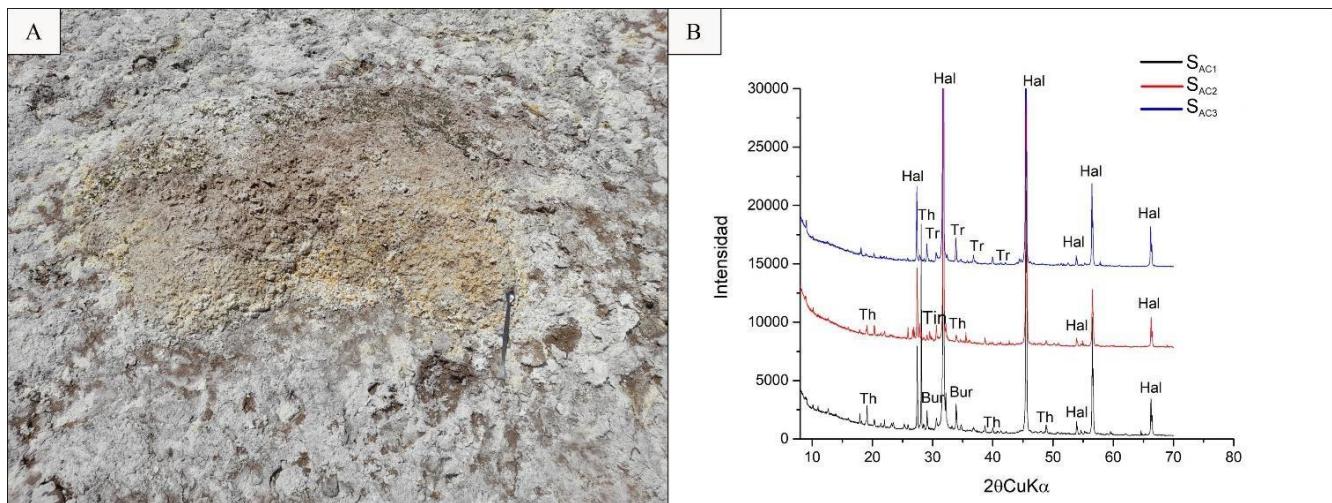


Figura 5.11. A) Vista en detalle de las sales del sitio Aguas Calientes. B) Difractograma de rayos X de muestras de sales eflorescentes que precipitan en Aguas Calientes. Halita (Hal), Burkeita (Bur), Thenardita (Th), Tincalconita (Tin), Trona (Tr).

Sitio	Aguas Calientes		
Muestras	S _{AC1}	S _{AC2}	S _{AC3}
Fase Mineral	Halita (NaCl)	Halita (NaCl)	Halita (NaCl)
	Tenardita (Na ₂ SO ₄)	Tenardita (Na ₂ SO ₄)	Plagioclasa
	Cuarzo (SiO ₂)	Cuarzo (SiO ₂)	
	Tincalconita (Na ₂ B ₄ O ₇ · 5H ₂ O)	Tincalconita (Na ₂ B ₄ O ₇ · 5H ₂ O)	Melanterita FeSO ₄ (H ₂ O) ₇
	Plagioclasa	Plagioclasa	Plagioclasa
	Burkeita (Na ₄ (SO ₄) _{1.39} (CO ₃) _{.61})	Zabuyelita (LiCO ₃)	Ferrinatrita Na ₃ (Fe(SO ₄) ₃) (H ₂ O) ₃
		Glauberita (Na ₂ Ca(SO ₄) ₂)	Trona Na ₃ H (CO ₃) ₂ · 2H ₂ O
		Feldespato	

Tabla 6. Mineralogía analizada por DRX de los precipitados asociados a los fluidos hidrotermales de Aguas Calientes

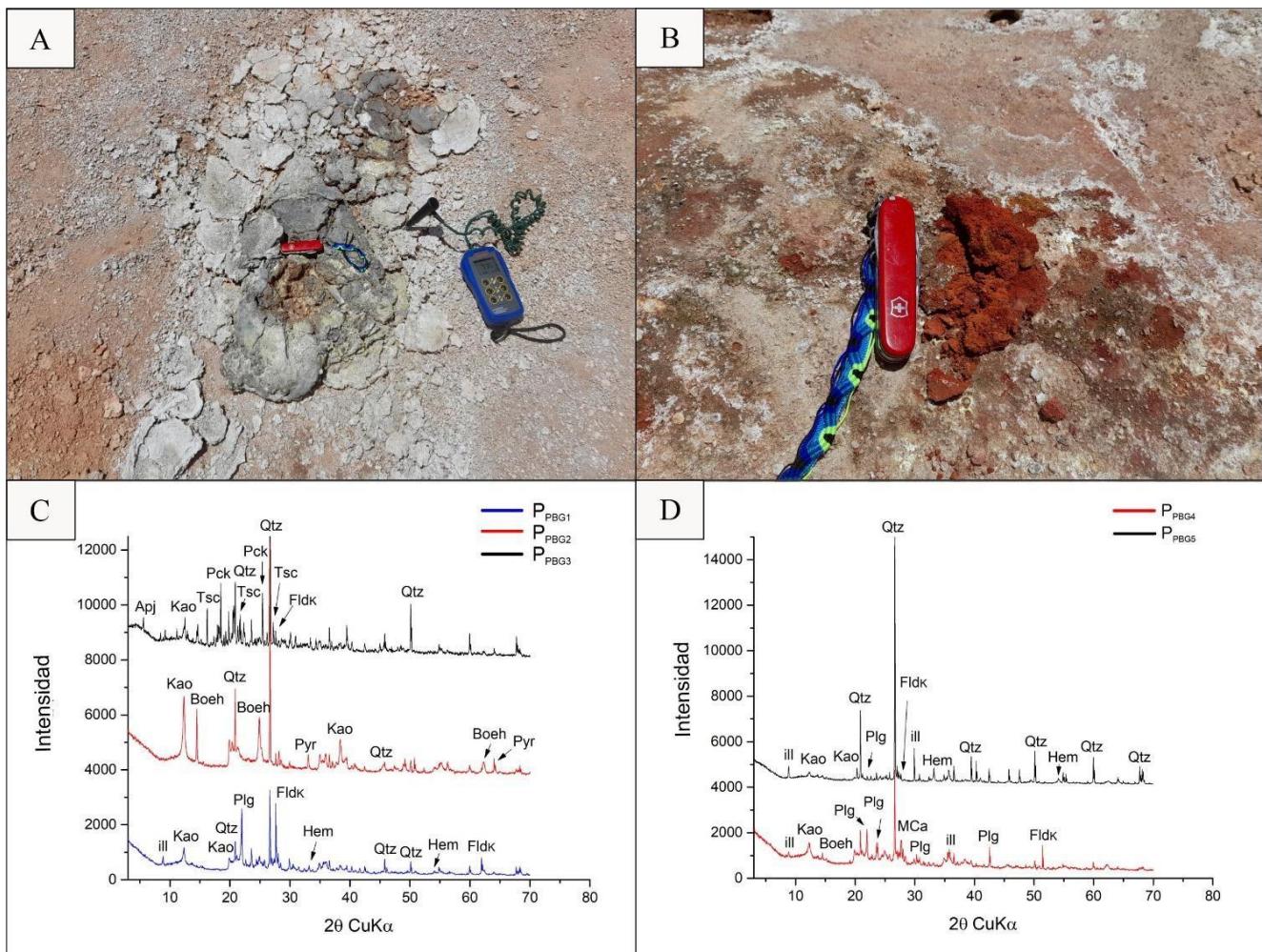


Figura 5.12. A y B) Vista en detalle de las sales del sitio Pisicinas Burbujeantes del Galán. C y D) Difractogramas de rayos x de las muestras colectadas en Piscinas Burbujeantes. Aphjonita (Apj). Caolinita (Kao). Tschermigita (Tsc). Pickeringita (Pck). Cuarzo (Qtz). Feldespato (Fldk). Bohemita (Boeh). Pirita (Pyr). Illita (Illi). Plagioclasa (Plg). Hematita (Hem).

Sitio	Piscinas Burbujeantes				
Muestras	P _{PBG1}	P _{PBG2}	P _{PBG3}	P _{PBG4}	P _{PBG5}
Fase mineral	Cuarzo (SiO ₂)	Cuarzo (SiO ₂)	Tschermigita (NH ₄) Al (SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₁₂	Cuarzo (SiO ₂)	Cuarzo (SiO ₂)
	Feldespato K	Boehmita (AlO(OH))	Pickeringita (MgAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O	Feldespato K	Hematita (Fe ₂ O ₃)
	Illita ((K, H ₃ O) Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂)	Pirita (FeS ₂)	Cuarzo (SiO ₂)	Plagioclasa	Caolinita (Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄)
	Hematita (Fe ₂ O ₃)	Caolinita (Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄)	Apjohnita (MnAl ₂ (SO ₄) ₄ (H ₂ O) ₂₂)	Illita ((K, H ₃ O) Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂)	Feldespato K
	Plagioclasa		Caolinita (Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄)	Caolinita (Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄)	Plagioclasa
	Caolinita (Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄)			Hematita (Fe ₂ O ₃)	
				Boehmita (AlO(OH))	

Tabla 7. Mineralogía analizada por DRX de los precipitados asociados a los fluidos hidrotermales de Piscinas Burbujeantes del Galán.

Capítulo 6. Discusión

6.1 Emisión difusa de CO₂: el rol del acuífero

A partir de este trabajo se determinó en el sistema geotérmico Cerro Galán una emisión total de 201,35 kg de CO₂ difuso al día, principalmente a través de dos áreas termales: La Colcha y Aguas Calientes. En particular, La Colcha emite 11,13 kg de CO₂ difuso por día, mientras que Aguas Calientes emite 190,22 kg diarios. El valor de la desgasificación difusa total de CO₂ en este sistema calderico (~200 kg/d) es comparable a los registrados en otras áreas volcánico-hidrotermales de la Zona Volcánica Central, como el Cerro Blanco (>180 kg/d, Lamberti et al., 2020a), Cerro Pabellón (>50 kg/d, Taussi et al., 2019) y Cordón de Inacaliri (530 kg/d, Taussi et al., 2021). Sin embargo, al comparar este valor con los descritos en áreas hidrotermales en la Zona Volcánica Sur (por ejemplo, volcán Copahue: 100 t/d, Lamberti, 2019; y volcán Peteroa: 6,5 t/d, Lamberti et al., 2021b) y con otras calderas de edad similar en el mundo (Long Valley 6 t/d, Rotorua 620 t/d, Werner y Cardellini 2006, Latera: ~500 t/d, Chiodini et al., 2007, Solfatara ~2.000 t/d, Chiodini et al., 2001), se observa una notable diferencia con un valor significativamente menor. Dentro de la emisión total, los valores de la proporción de CO₂ identificada como de origen profundo (hidrotermal) en los sitios de La Colcha y Aguas Calientes (0,44 kg/d y 19 kg/d), son similares a la emisión hidrotermal de la caldera Cerro Pabellón (~5 kg/d, Taussi et al., 2019) y Cerro Blanco (~23 kg/d, Lamberti et al., 2019a).

Los flujos de CO₂ que caracterizan la emisión difusa en la caldera Cerro Galán son bajos a moderados, y principalmente ocurren a una temperatura del suelo >20°C. La correlación positiva entre el ΦCO_2 y la temperatura del suelo (Fig. 5.3, 5.4, 5.5 y 5.6) indica que los fluidos hidrotermales ascienden a través de estructuras bien desarrolladas. Su expresión en superficie consiste de manantiales termales con caudales de entre 300 y 765 m³/h (Chiodi et al., 2024) y emisiones difusas de CO₂ de baja magnitud. Las estructuras están asociadas a fallas regionales NNE-SSO y E-O vinculadas al colapso y resurgencia de la caldera (Fig. 2.5).

Los fluidos hidrotermales en su ascenso interactúan con acuíferos someros de pH ligeramente ácido a neutro (Chiodi et al., 2024). En La Colcha y Aguas Calientes, es probable que la mayor parte, y en algunos sectores incluso la totalidad, del CO₂ se disuelva en estos acuíferos debido a la mayor solubilidad de este gas a valores de pH superior a 6,35 (Serrano-Ortiz et al., 2010). Por lo tanto, esta interacción explicaría la baja cantidad de CO₂ que se emite de manera difusa a través del suelo y su relación con las descargas termales. Puntualmente, en las cercanías de las fuentes termales la desgasificación es más intensa y está asociada a los manantiales termales. Esta desgasificación está

potenciada por la baja presión atmosférica de la Puna (Mors et al., 2022), y ligada a la influencia de la temperatura que regula la fugacidad del CO₂ conforme a la ley de Henry:

$$K_H = \frac{[CO_2(aq)]}{pCO_2} \quad [22]$$

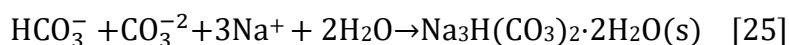
K_H, es un tipo de constante de equilibrio relacionada con la constante de equilibrio (H) de la siguiente manera (Stumm y Morgan, 1996):

$$K_H = \frac{H}{R T} \quad [23]$$

donde, en este caso H=[CO₂(aq)]/[CO₂(g)] (adimensional), R es la constante de los gases (0,082057 1 atm K⁻¹ mol⁻¹) y T es la temperatura (K).

A medida que aumenta la temperatura, la cantidad de CO₂ disuelto disminuye, lo que provoca su desorción (Shanhun et al., 2012). Esta pérdida o desgasificación de CO₂ puede incrementar el pH del agua termal, favoreciendo parcialmente la precipitación de carbonatos (Mors et al., 2022). Sin embargo, en La Colcha y Aguas Calientes, el pH de las aguas (entre 6 y 7) no es suficiente por sí solo para generar una sobresaturación significativa de carbonatos como la calcita.

Es el ambiente semiárido el que juega un papel crucial en este proceso (Serrano-Ortiz et al., 2010). La evaporación concentra las soluciones acuosas al eliminar agua pura, promoviendo la precipitación de calcita y trona dependiendo de la composición química local del agua y los niveles de sodio y calcio disponibles (Figs. 5.12 y 5.13, Tablas 5 y 6):



Por lo tanto, la precipitación de calcita y trona en estas áreas no depende exclusivamente de la desgasificación de CO₂, sino que se ve fuertemente influenciada por las condiciones ambientales particulares del entorno semiárido. La interacción entre desgasificación, evaporación y acumulación de bicarbonatos resulta esencial para el desarrollo de estos minerales.

La desgasificación difusa de CO₂ hacia la atmósfera también se produce directamente desde las vertientes termales (Chiodini et al., 1999). Estudiando diversas vertientes, D'Alessandro et al. (2020) definieron a este tipo de desgasificación difusa como una desgasificación "oculta". Esto es consistente con lo que ocurre en las vertientes termales del Cerro Galán, donde las emisiones de CO₂ desde el agua termal son incluso de mayor magnitud en comparación con las emisiones de CO₂ del suelo (Fig. 6.1).



Sitio	Flujo de CO ₂ (g. m ⁻² .d ⁻¹)
La Colcha	149.11
	1308.26
	315.64
	890.86
	419.99
	231.99
	212.15
	120.74
Aguas Calientes	96.59
	24.41
	39.96
	40.04

Figura 6.1. Medición de flujo de CO₂ en las surgentes termales de A) La Colcha y B) Aguas Calientes. En ambas fotografías se aprecia el dispositivo de color blanco diseñado para la medición de flujos de CO₂ a través del agua. A la derecha de las imágenes se pueden observar los datos de flujo de CO₂ obtenidos midiendo sobre las superficies de las vertientes y ríos termales. No fue posible medir en las Piscinas Burbujeantes del Galán debido al tamaño pequeño de las piscinas con respecto al dispositivo.

A diferencia de otras áreas termales, Piscinas Burbujeantes del Galán no emite CO₂ de manera difusa a través del suelo. Aquí, el CO₂ se encuentra en parte disuelto en el acuífero somero y otra parte se emite a través de las emisiones puntuales del sitio, es decir, en las bocas fumarólicas. La presencia de precipitados de sulfatos y óxidos de hierro (Figs. 4.13C, D y 5.15) genera costras en la superficie del suelo que rodea a las piscinas. Estas costras suelen obstruir los poros intra e interagregados disminuyendo significativamente la porosidad del suelo (Rincón et al., 2008; Castro Franco y Gómez Sánchez, 2015). Por lo tanto, esta capa superficial que reduce la permeabilidad del suelo podría afectar no solo la circulación del aire, sino también la difusión del CO₂, favoreciendo su retención subsuperficial y/o migración hacia áreas de mayor permeabilidad (emisiones fumarólicas).

Los sulfatos y óxidos de hierro pueden formarse a través de reacciones redox que involucran al azufre y al hierro, mediadas por bacterias oxidantes de los géneros *Acidithiobacillus thioxidans* y *Acidithiobacillus ferrooxidans*, respectivamente. Estos microorganismos, que se encuentran en ambientes ligeramente ácidos (pH <6) y con un rango de temperatura de entre 15 y 40 °C, crecen de manera autótrofa, es decir, en ausencia de carbono orgánico, fijando el CO₂ de la atmósfera para la síntesis de nuevo material celular (Ohmura et al., 2002; Cabrera Revuelta, 2005; Rawlings, 2005). Por lo tanto, estas bacterias también contribuyen al ciclo del carbono y se han detectado en Piscinas Burbujeantes del Galán (Raegan et al., 2023) y en otros ambientes geotermales de la cordillera,

como el Complejo Volcánico Caviahue-Copahue en Argentina (Urbieta et al., 2015; Willis Poratti, 2016).

En síntesis, considerando que la desgasificación de CO₂ en la superficie del suelo depende de la tasa de emisión desde la fuente del gas en profundidad y es sensible a la presencia de agua (Todesco y Giordano, 2010), se propone que la distribución y cantidad de la emisión difusa de CO₂ en el sistema geotermal Cerro Galán está controlada y parcialmente enmascarada por la interacción de los gases hidrotermales de origen profundo con acuíferos someros, y en menor medida por la acción de bacterias oxidantes autótrofas. Esto se interpreta a partir de: a) los volúmenes de fluidos involucrados, es decir, la baja contribución de fluidos magmáticos al acuífero hidrotermal en comparación con el agua meteórica (Chiodi et al., 2024) y b) los procesos secundarios tales como disolución, desorción, precipitación de calcita y otros carbonatos, y desgasificación difusa desde las vertientes- que se producen cercanos o sobre la superficie.

6.2 Origen del CO₂ difuso

El método gráfico estadístico realizado en La Colcha y Aguas Calientes sugiere que estas áreas hidrotermales están alimentadas por diversas fuentes de CO₂. La distribución del flujo de CO₂ se modeló mediante la combinación de tres poblaciones log-normales (A, B y C) en La Colcha y dos poblaciones log-normales (A y B) en Aguas Calientes (sección 4.2.1).

En ambos casos, las poblaciones de flujos altos (A) representan la fuente endógena, es decir, magmática-hidrotermal. Esta interpretación está sustentada por a) las características geológicas del área y el marco regional, b) la correlación entre la desgasificación y la temperatura del suelo en las áreas termales y c) el análisis isotópico del $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂, como se explica a continuación.

La Puna Austral se caracteriza por tener un espesor de corteza de >60 km (Stern, 2004; Heit et al., 2014) y por la presencia de sistemas magmáticos silílicos de larga duración, siendo la caldera del Cerro Galán un ejemplo clásico de este tipo (Mason et al., 2004). La génesis de los magmas silílicos suele implicar un aporte significativo de fusión parcial de la corteza (p.e. Caffe et al., 2002; Kay et al., 2011). De hecho, Kay et al. (2014) y diversos autores ya citados en la sección 2.2.1.1 sugieren una zona de baja velocidad en la corteza inferior bajo el Cerro Galán, posiblemente debido a una fusión parcial activa que puede explicarse por la delaminación del manto litosférico. El CO₂ emitido a través de esta caldera probablemente provenga de la cámara magmática asociada al Cerro Galán. Esta hipótesis es consistente con los resultados de los estudios isotópicos realizados en esta tesis (valores de -6,5, -5,8 y -5,2‰ vs. V-PDB; tabla 4), concordantes con la composición isotópica del $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ hidrotermal determinado en fumarolas de la región (-7,5 y -6,5‰ vs V-PDB; Chiodi

et al., 2024). Adicionalmente, la concordancia superficial entre la desgasificación del suelo y las anomalías de temperatura en La Colcha y Aguas Calientes (Figs. 5.1 a 5.6) evidencia un ascenso del CO₂ hidrotermal de origen profundo. Esta concordancia junto con los resultados del análisis estadístico demuestra que los fluidos hidrotermales ascienden específicamente en La Colcha 3 y en el sector este de Aguas Calientes, áreas de desgasificación con los valores de $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ dentro del rango hidrotermal.

Las poblaciones de flujo bajo (B y C) constituyen el ΦCO_2 de fondo de la caldera del Galán, y estarían relacionadas a procesos bióticos (explicados en la sección 3.2.1.1). En La Colcha, un área desprovista de vegetación, los procesos bióticos estarían dominados principalmente por la respiración microbiana, mientras que, en Aguas Calientes, además de este proceso, la actividad biológica puede estar influenciada por el tipo de vegetación predominante en esa área, como los pastizales altoandinos y las vegas (Carilla et al. 2018).

Adicionalmente, se debe tener en cuenta que en ambientes áridos suelen predominar los procesos abióticos por sobre los bióticos (Wang et al., 2020; Ma et al., 2013, 2015). Según estos autores, hay que considerar la disolución/precipitación de carbonatos, la adhesión superficial de CO₂ a partículas del suelo, la ventilación de cavidades subterráneas y los cambios en la solubilidad del CO₂ en las películas de agua, como procesos que modifican el flujo de CO₂.

6.2.1. Modelo de mezcla entre las diferentes fuentes de CO₂

En los suelos de zonas hidrotermales, el CO₂ liberado de una fuente profunda (hidrotermal) se mezcla con el CO₂ producido en el suelo en el ambiente somero (biogénico) y con el CO₂ atmosférico (Capasso et al., 2001; Di Martino et al., 2016; Di Martino et al., 2020). En este trabajo, se consideró la interacción entre las fuentes de aporte hidrotermal, biogénica y atmosférica para procesar el conjunto de datos de concentración de CO₂ y los valores $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$. El contenido de CO₂ y los valores $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ pueden utilizarse para distinguir y cuantificar las contribuciones de las distintas fuentes a las emisiones de dióxido de carbono a través de un modelo de mezcla de tres componentes (Fig. 6.2). Además, se realiza una comparación con las fuentes inferidas previamente a través del método gráfico estadístico.

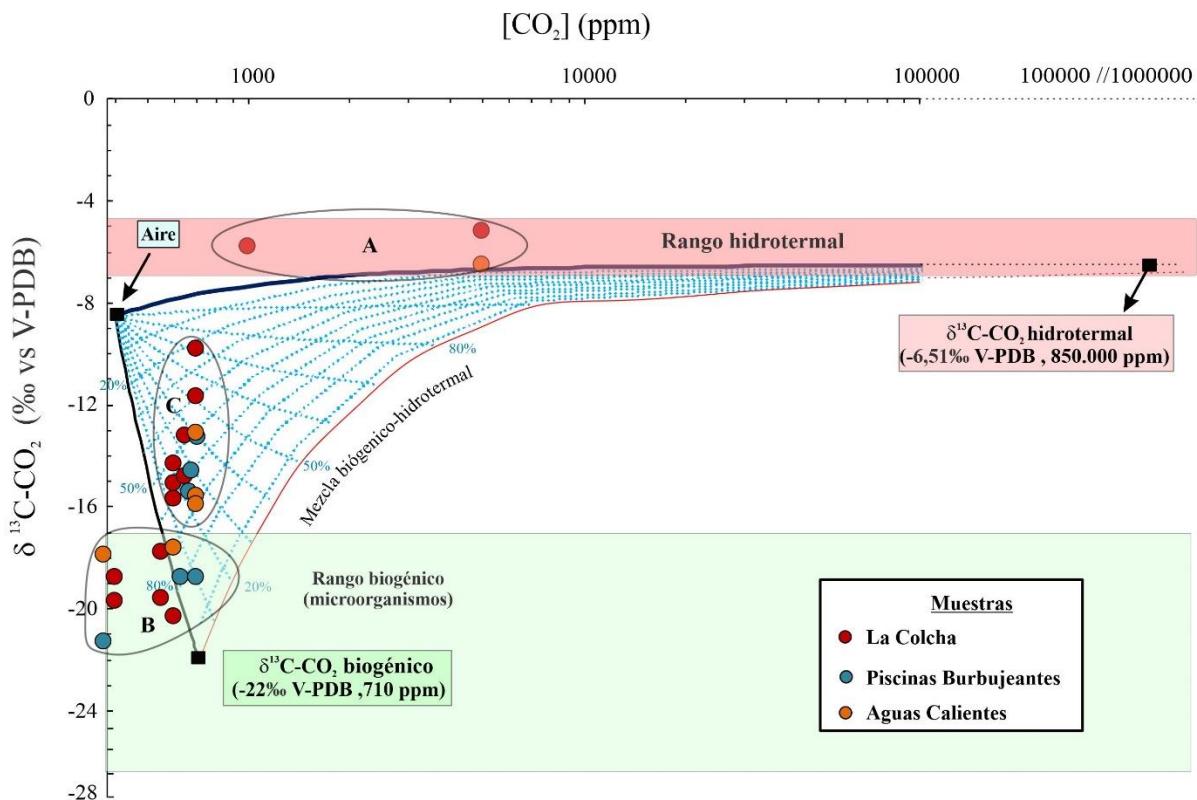


Figura 6.2. Gráfico de los valores de $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ en función de la concentración de CO_2 para las muestras de gas del suelo en la caldera. El CO_2 se origina a partir de un proceso de mezcla que involucra tres componentes (hidrotermal-atmósfera-biogénico). Las líneas negras y la línea roja sólidas representan las trayectorias de mezcla entre los tres valores de referencia. La línea roja (mezcla biogénico-hidrotermal) refleja la proporción de mezcla entre fuentes biogénica e hidrotermal, esta última con valor de referencia en $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ de $-6,51\text{\textperthousand}$ vs. V-PDB y concentración de CO_2 de 850,000 ppm. Las líneas celestes representan las curvas de mezcla a distintas proporciones de los 3 componentes. El grupo A incluye puntos de datos donde el CO_2 es predominantemente de origen hidrotermal. El grupo B incluye puntos de datos donde el CO_2 proviene principalmente de una fuente biogénica, y el grupo C incluye puntos de datos que se ubica dentro del campo de mezcla con aporte de las tres fuentes.

Para el modelo de mezcla de tres componentes aplicado, se seleccionaron los valores de referencia locales hidrotermal y biogénico de $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$:

- el valor de $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ de $-6.51\text{\textperthousand}$ vs. V-PDB fue definido como el valor de referencia hidrotermal, correspondiente al valor de los gases emitidos en las vertientes con burbujeo del área termal de La Colcha (Barry et al., 2022; Chiodi et al., 2024). Este valor fue seleccionado porque los fluidos de este sitio reflejan los valores del acuífero hidrotermal de aguas cloruradas sódicas (Chiodi et al., 2024). Además, en la Fig. 6.2 se define un rango isotópico hidrotermal ampliado, que contempla las composiciones fumarólicas obtenidas por Chiodi et al. (2024) y las obtenidas en esta tesis ($\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ $-7,5$ a $-5,2\text{\textperthousand}$ vs. V-PDB), para

representar la variabilidad natural observada en el sistema.

- El valor de referencia biogénico de $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ seleccionado es $-22\text{\textperthousand}$ vs. V-PDB. Este valor seleccionado se encuentra dentro del rango isotópico reportado para comunidades microbianas quimiolitoautótrofas ($-27,39$ a $-17,09\text{\textperthousand}$), como el observado en los depósitos hidrotermales de Solfatara (Glamoclija et al., 2004). Si bien estudios previos en la región de la Puna han reportado un valor promedio de $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ de $-25.4\text{\textperthousand}$ para fuentes biogénicas asociadas a vegetación (Samec et al., 2015), consistente con el rango típico de plantas C3 (-35 a $-20\text{\textperthousand}$) que predominan en ambientes templados y de alta altitud como los Andes Centrales (Tieszen, 1991; Dawson et al., 2002; Panarello y Fernández, 2002), en este caso se considera más representativa la señal isotópica asociada a la actividad microbiana. Esta elección se fundamenta en que la vegetación en la caldera se encuentra restringida principalmente a una de las tres áreas termales estudiadas, mientras que las evidencias de comunidades microbianas están presentes en todos los sitios hidrotermales. La presencia de este tipo de comunidades está respaldada por Raegan et al. (2023), quienes identificaron quimiolitoautótrofos en los tres sitios hidrotermales de la caldera. Estos microorganismos utilizan CO₂ para sintetizar materia orgánica, obteniendo energía a partir de reacciones redox que promueven la formación de biominerales como azufre elemental, sulfuros, sulfatos y óxidos/hidróxidos de hierro (Stetter, 1999; Glamoclija et al., 2004). Muchos de estos minerales también fueron identificados en las Piscinas Burbujeantes (ver sección 5.3), lo cual respalda la presencia de procesos microbianos similares. De manera relevante, Raegan et al. (2023) indicaron que estas comunidades microbianas sobreviven reciclando materia orgánica derivada de su propia necromasa. Este sustrato orgánico, que se acumula en el suelo, probablemente actúe como fuente del CO₂ biogénico detectado en las emisiones difusas del suelo. Adicionalmente, aunque existen diferencias mineralógicas entre Solfatara y Cerro Galán, la utilización de su firma isotópica se justifica por la similitud en los procesos microbianos subyacentes. En la caldera se ha identificado pirita, que coincide con los minerales hallados en Solfatara; sin embargo, otros minerales como óxidos de hierro (magnetita, Fe₃O₄) y sulfatos (barita, BaSO₄) no se encuentran en la caldera (ver sección 5.3). En su lugar, en Cerro Galán se forman eflorescencias extremadamente raras (tschermigita, pickeringita y apjohnita), producto de la combinación de la oxidación de sulfuros con altas tasas de evaporación (Fitzpatrick et al., 2009). Asimismo, la presencia de hematita (Fe₂O₃) en lugar de magnetita sugiere una menor evolución de los procesos de oxidación respecto a los observados en Solfatara. Estas diferencias reflejan condiciones ambientales particulares, pero no invalidan la comparación de las firmas isotópicas

microbianas, ya que responden a procesos redox similares. Por lo tanto, el valor de $-22\text{\textperthousand}$ representa adecuadamente la contribución biogénica en el contexto de CGC.

Excluyendo las concentraciones superiores a 1.000 ppm, las cuales se asocian a valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ indicativos de un origen hidrotermal, la mayor concentración de CO_2 medida en CBC (710 ppm) también se considera parte del valor de referencia de respiración del suelo (CO_2 biogénico). La selección de estos valores sigue los mismos criterios utilizados en estudios previos (Lucic et al., 2015; Di Martino et al., 2016, 2020).

- El valor de referencia atmosférico está definido por la concentración de CO_2 de 400 ppm y una composición isotópica de $\delta^{13}\text{C-CO}_2 = -8,5\text{\textperthousand}$ vs. V-PDB, de acuerdo a Pieber et al., 2021.

Los procesos abióticos como la precipitación de carbonatos y los cambios en la solubilidad del CO_2 en las películas de agua del suelo (Ma et al., 2015 y sus referencias), si bien actúan principalmente como modificadores del flujo de CO_2 , también podrían desprender CO_2 y contribuir con un CO_2 liviano residual a las fuentes someras en la caldera. Los suelos de La Colcha y Aguas Calientes presentan depósitos minerales significativos, principalmente de calcita y halita. En estos sitios, los depósitos de calcita probablemente representan una fuente de CO_2 , ya que el proceso de precipitación de carbonato libera CO_2 (ecuación 24) isotópicamente más liviano (Gilfillan et al., 2009; Serrano Ortiz et al., 2010). Junto con este proceso, debe considerarse también que los acuíferos someros en la caldera pueden aportar CO_2 de origen meteórico. Por lo tanto, dada la proximidad de los muestrados con las fuentes termales, es razonable no descartar la influencia de este tipo de procesos abióticos.

La concentración de CO_2 y los valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ de los valores de referencia hidrotermal, biogénico y atmosférico de la caldera se utilizaron para obtener las tres curvas de mezcla binarias mostradas en la Fig. 6.2. Las curvas definen las diferentes tendencias de mezcla entre las tres fuentes. Las muestras fueron tomadas en las tres áreas, cada muestra se distingue por el color elegido para cada área: rojo para La Colcha, naranja para Piscinas Burbujeantes del Galán y celeste para Aguas Calientes.

Los datos recolectados en la caldera muestran que el CO_2 en el suelo es producto de una mezcla de las tres fuentes en distintas proporciones. Los datos graficados (Fig. 6.2) muestran una dispersión que va desde una fuerte firma hidrotermal con valores relativamente altos de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$, hasta valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ empobrecidos, indicando una contribución predominante de la fuente biogénica, cuyo valor de referencia está caracterizado por el CO_2 isotópicamente más liviano.

Los datos se agruparon en tres categorías (Fig. 6.2). El grupo A presenta una mayor contribución de la fuente hidrotermal. Una de las tres muestras presenta una menor concentración de CO_2 (1.000 ppm), probablemente debido a una mayor mezcla con aire, lo que reduce las concentraciones de

aporte hidrotermal y se refleja en un mayor aporte de CO₂ atmosférico. Este grupo correspondería a las poblaciones log-normales de alto flujo A inferidas en La Colcha y Aguas Calientes, asociadas a una fuente profunda (hidrotermal). El grupo B está compuesto por puntos de datos en los que el CO₂ proviene principalmente de una fuente biogénica. Las concentraciones más bajas con estos valores isotópicos podrían estar asociadas a menores tasas de producción de CO₂ biogénico en ambientes extremadamente áridos, como lo sugieren estudios previos (Lucic et al., 2015). Este grupo correspondería a la población log-normal (de flujos bajos) B inferida en La Colcha y Aguas Calientes (ver sección 5.1.3). El grupo C incluye datos que se ubican dentro del campo de mezcla definido por los tres valores de referencia. Los valores obtenidos para las muestras de este grupo reflejan contribuciones significativas de los tres componentes. Esto puede interpretarse en términos de una mezcla de CO₂ de fuentes somera (biogénica) e hidrotermal, que es diluida por diferentes proporciones de aire. Por lo tanto, las contribuciones desde una fuente atmosférica pueden explicar la población log-normal C hallada en La Colcha (ver sección 5.1.3), caracterizada por flujos muy bajos como consecuencia de la dilución con aire.

6.2.2. Variabilidad de la concentración de CO₂ y $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ con la profundidad

Al examinar todos los perfiles en conjunto (Fig. 6.3 y 6.4), se observa que en algunos la concentración de CO₂ aumenta con la profundidad, acompañada de un enriquecimiento de $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂, lo que indica una correlación directa entre estos parámetros (p. e., LC2 y LC3, Fig. 6.3; PBG1, AC2, Fig. 6.4). Otros perfiles verticales de suelo (p. e., LC5, AC1 y PBG2) también muestran una correlación directa entre los parámetros concentración y $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂, pero en dirección opuesta: ya que con el incremento de la profundidad ambos parámetros disminuyen.

Ninguno de los perfiles muestra el patrón teórico de distribución para la concentración de CO₂ y los valores de $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ propuesto por Camarda et al., 2007 y Federico et al., 2010 (ver sección 3.2.1.1.1). En estos estudios previos, el valor de $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ de los gases de origen hidrotermal muestra un incremento en su valor, a medida que se acerca a la superficie. En contraste, nuestro estudio muestra valores más livianos de $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ de origen somero a profundidades de 40-30 cm, que aumentan a valores más cercanos a los típicos de la fuente hidrotermal en la superficie (10 cm) (LC5 y AC1, Fig. 6.3 y 6.4). Este hallazgo plantea interrogantes, ya que resulta contradictorio que los valores asociados a una fuente más profunda se manifiesten recién en posiciones más someras. Esta discrepancia se desvía significativamente de los patrones observados en estudios previos, lo que sugiere una contaminación por aire. Capasso et al. (2001) ya habían señalado que la baja permeabilidad del suelo puede favorecer la contaminación del aire en el dispositivo de muestreo,

provocando la dilución del CO₂. Teniendo en cuenta la dificultad para alcanzar profundidades superiores a 20 cm en varios sitios, es muy probable que éste fuera un factor limitante importante.

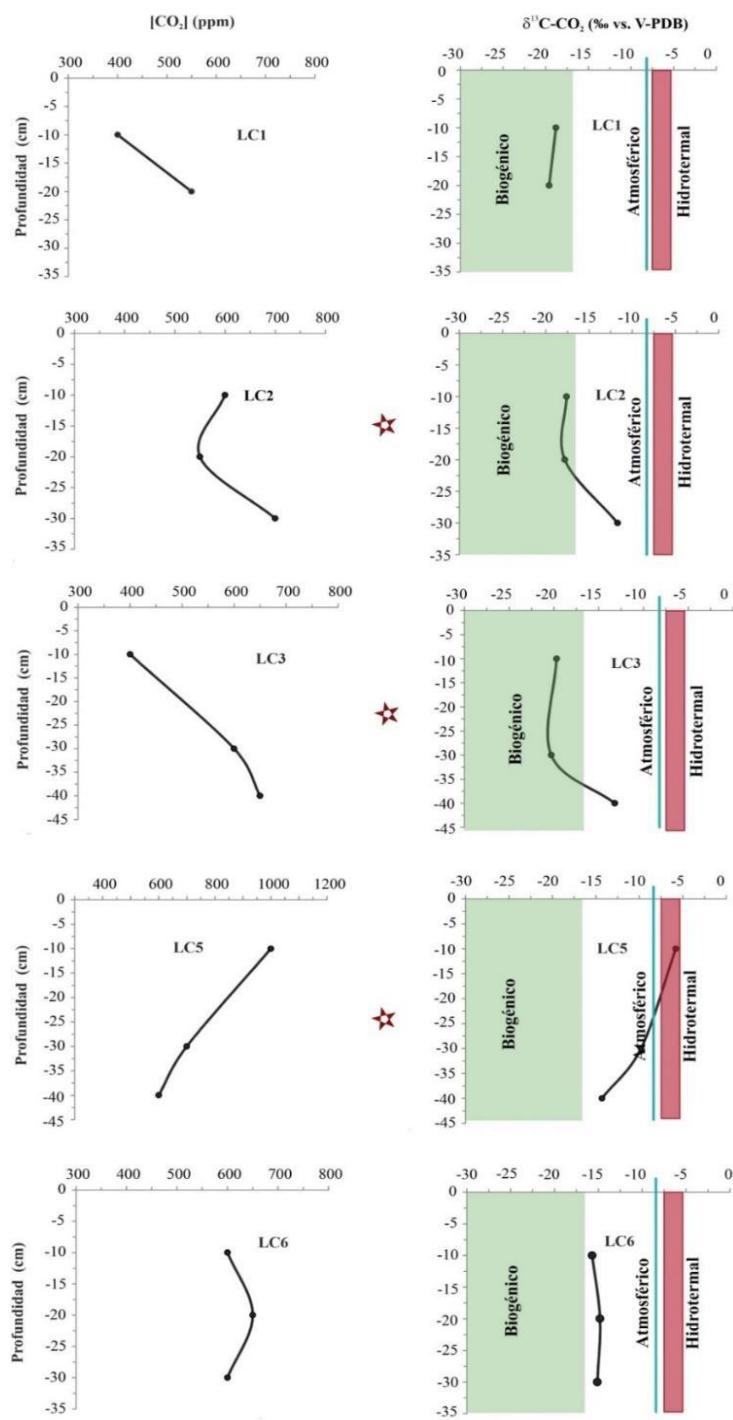


Figura 6.3. Perfiles en profundidad de concentración de CO₂ en el suelo y valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ en La Colcha. LC1: primer perfil de La Colcha 1. LC2: segundo perfil de La Colcha 1. LC3: primer perfil de La Colcha 3. LC5: tercer perfil de La Colcha 3. LC6: cuarto perfil de La Colcha 3. El recuadro sombreado en verde corresponde al rango de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ biogénico entre -35 y -17‰ vs. V-PDB. El azul claro corresponde al valor atmosférico, $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ -8,5‰ vs. V-PDB. El recuadro sombreado en rojo corresponde a los valores hidrotermales de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ que oscilan entre -7,5 y -5,2‰ vs. V-PDB. Las estrellas rojas marcan que los perfiles se realizaron sobre una estructura de desgasificación difusa. La información proporcionada por las referencias de color se detalla en esta sección.

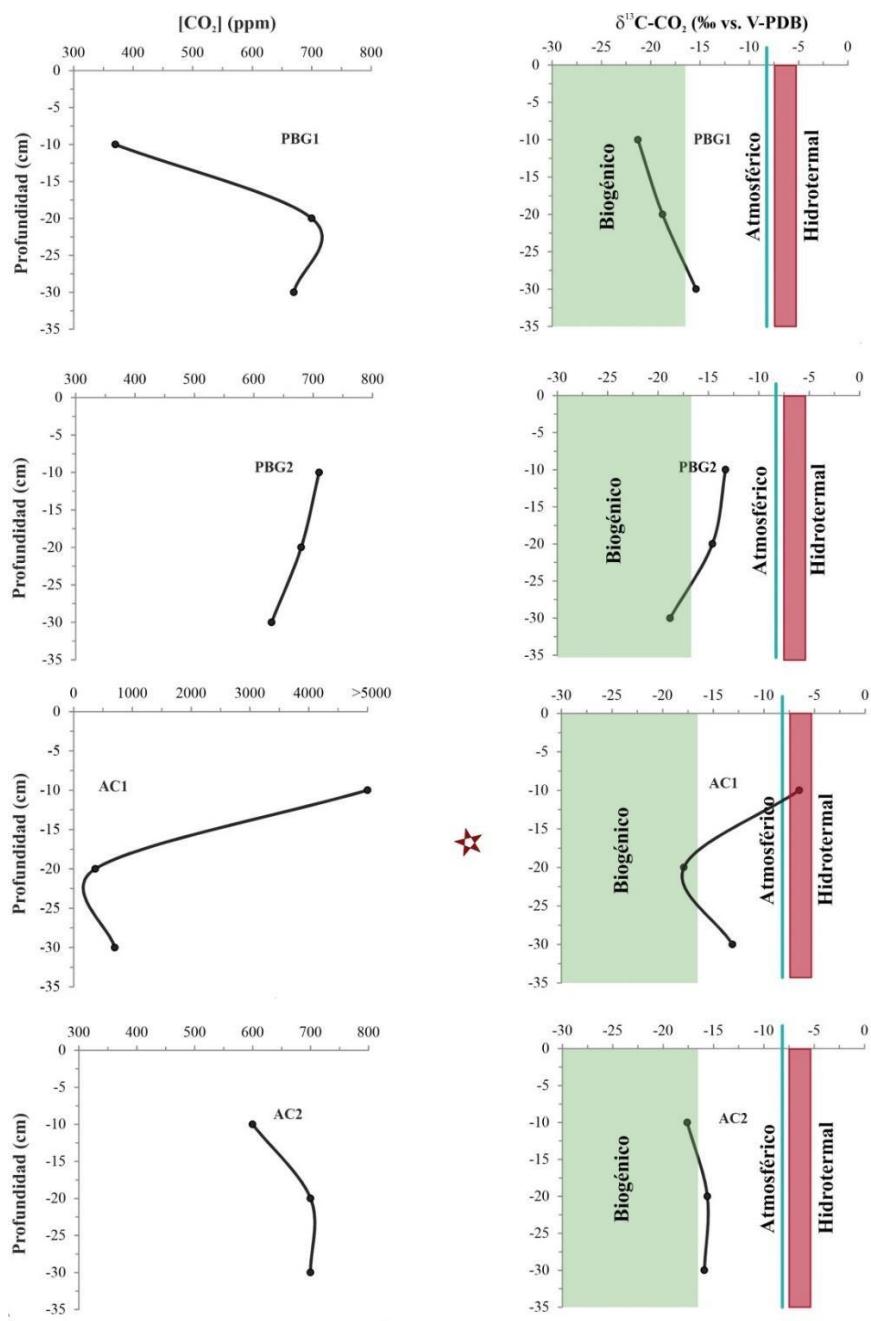


Figura 6.4. Perfiles en profundidad de la concentración de CO_2 en el suelo y valores de $\delta^{13}C\text{-CO}_2$ en Aguas Calientes y Piscinas Burbujeantes. PBG1: primer perfil de Piscinas Burbujeantes. PBG2: segundo perfil de Piscinas Burbujeantes. AC1: primer perfil de Aguas Calientes. AC2: segundo perfil de Aguas Calientes. El recuadro sombreado en verde corresponde al rango de $\delta^{13}C\text{-CO}_2$ biogénico entre -35 y -17‰ vs. V-PDB. El azul claro corresponde al valor atmosférico, $\delta^{13}C\text{-CO}_2$ -8,5‰ vs. V-PDB. El recuadro sombreado en rojo corresponde a los valores hidrotermales de $\delta^{13}C\text{-CO}_2$ que oscilan entre -7,5 y -5,2‰ vs. V-PDB. Las estrellas rojas marcan que los perfiles se realizaron sobre una estructura de desgasificación difusa. La información proporcionada por las referencias de color se detalla en esta sección.

6.3. Análisis de la estimación de energía térmica liberada por la caldera

Los sistemas geotermales suelen diferenciarse según la fase dominante del reservorio. Los sistemas con núcleo de vapor resultan de un magma desgasificado en profundidad, donde no existe un reservorio líquido profundo que filtre el CO₂ durante su ascenso (Harvey et al., 2015) (Fig. 6.3). Por lo tanto, estos sistemas se caracterizan por flujos de CO₂ y CO₂/H₂O con valores relativamente altos. Los sistemas dominados por vapor (por ej., Mud Volcano and Hot Spring Basin (HSB), Yellowstone) difieren de los sistemas con núcleo de vapor porque pueden tener un reservorio líquido neutro en profundidad (por debajo de la zona de vapor). En contraste, en los sistemas dominados por líquido, una mayor proporción del CO₂ en ascenso puede disolverse en el líquido del reservorio como bicarbonato o precipitar como calcita (Harvey et al., 2015). Esta característica, generalmente, produce flujos de CO₂ más bajos y relaciones CO₂/H₂O más bajas con respecto a los sistemas de núcleo de vapor y dominados por vapor (Fig. 6.3).

En la caldera Cerro Galán, la relación CO₂/H₂O (0,1070) calculada a partir del flujo de calor (ver sección 5.3) se sitúa entre los valores más bajos de los sistemas con núcleo de vapor y los más altos de los sistemas dominados por líquido (Fig. 6.3). Las relaciones CO₂/H₂O observadas en sistemas geotermales dominados por líquido en la Zona Volcánica Central (ZVC), como el Complejo Volcánico Cordón de Inacaliri (CVCI; 0,08; Taussi et al., 2021) y El Tatio (~0,11-0,16; Tassi et al., 2010), son comparables a la obtenida para la caldera del Galán (0,1070). Esta similitud, junto con las características de las manifestaciones superficiales, sugiere que el reservorio geotérmico de la caldera Cerro Galán podría corresponder a un sistema dominado por líquido (Fig. 6.5).

Para comparar la relación de CO₂/H₂O y el potencial geotérmico de la caldera Cerro Galán con el sistema geotermal Cerro Blanco, un sistema más cercano (Fig. 2.3), se aplicó la misma metodología utilizada en esta tesis a los datos de temperatura del suelo de Cerro Blanco obtenidos por Lamberti et al., 2020a. La caldera Cerro Blanco (CCB) se ubica a ~80 km al sudoeste de la caldera Cerro Galán (CCG), y ambas forman parte de la Puna Austral y con una altitud similar (~4.200 m s.n.m para CCB y ~4.600 m s.n.m para CCG).

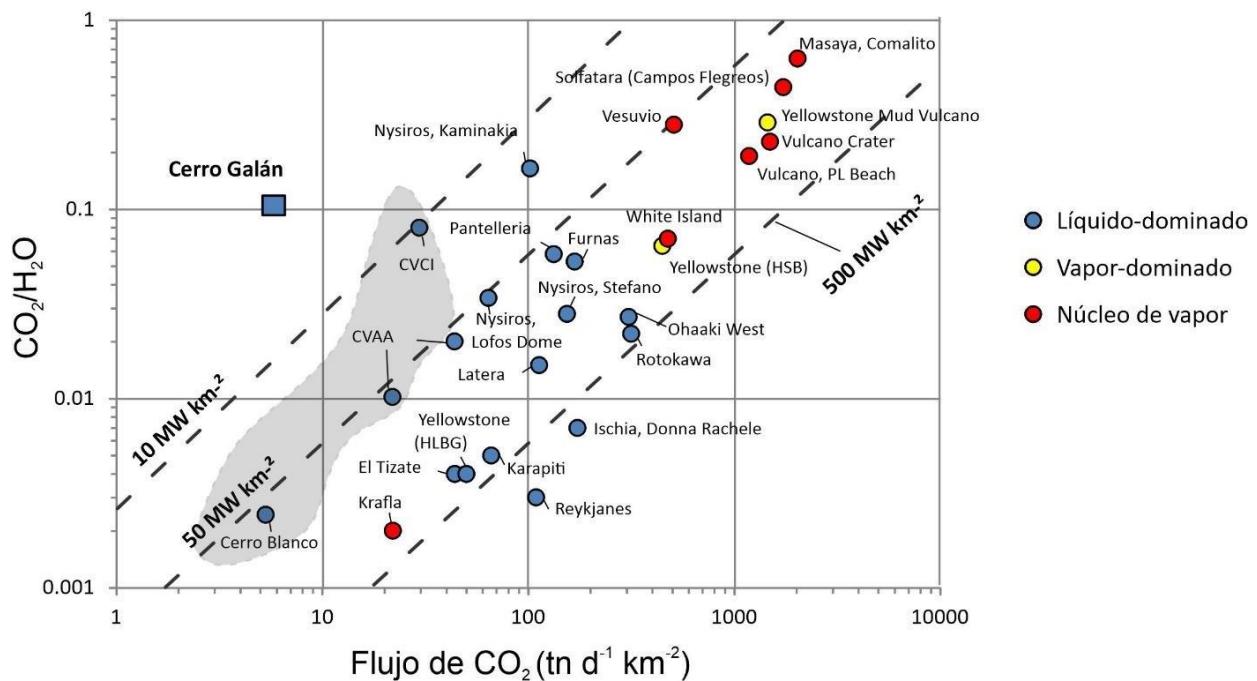


Figura 6.3. Diagrama CO_2/H_2O vs. Flujo de CO_2 para sistemas hidrotermales (datos de Harvey *et al.*, 2015 y Taussi *et al.*, 2021; referencias allí citadas). El área sombreada engloba los sistemas geotermales situados en la ZVC, CIVC: Complejo Volcánico Cordón de Inacaliri, CVAA: Complejo Volcánico Apacheta-Aguilucho. Cerro Galán muestra una emisión de CO_2 normalizada comparable con la del Cerro Blanco y una relación CO_2/H_2O más alta que la mayoría de los sistemas dominados por líquidos. Las líneas grises discontinuas representan las isolíneas de flujo de calor a 10, 50 y 500 $MW\ km^{-2}$ respectivamente.

El flujo de calor promedio resultante para CCB fue de $0,058\ kJ\ m^{-2}\ s^{-1}$ (es decir, $58,07\ W\ m^{-2}$) con valores mínimos y máximos entre $0,0034\ kJ\ m^{-2}\ s^{-1}$ y $0,9347\ kJ\ m^{-2}\ s^{-1}$ (es decir, entre $3,47$ y $934\ W\ m^{-2}$).

Al igual que en la CCG, el flujo de calor obtenido en la CCB se aplicó a la ecuación 21, sobre un área de $37.845,51\ m^2$ (muy similar a la aplicada en Cerro Galán), obteniendo un $H_{v,85^\circ C} = 2.652\ kJ$ y $H_{L,8^\circ C} = 33,6\ kJ/kg$ (la entalpía del agua líquida a $8^\circ C$ que es la temperatura ambiente registrada en Cerro Blanco por Lamberti *et al.*, 2021a). El flujo de masa de vapor es de $0,83\ kg/s$, es decir, $72,42\ t/d$ de vapor, que corresponde a una tasa de flujo de calor total de $\sim 2,2\ MW$ y a un flujo de calor total de $\sim 58\ MW/km^2$. En base al flujo total de vapor ($72,42\ t/d$) y la emisión de CO_2 de la caldera ($0,187\ t/d$, Lamberti *et al.*, 2020a), se calculó una relación CO_2/H_2O de $0,0026$.

De los resultados obtenidos para la CCG (sección 5.3), se puede observar que el flujo de calor total o potencial geotérmico de esta caldera, $1,58\ MW/km^2$, es aproximadamente 38 veces menor que el potencial geotérmico obtenido para la CCB, que es de $58\ MW/km^2$ (Fig. 6.3). Esta diferencia

probablemente esté relacionada con la mayor antigüedad de la CCG (edad Plio-Pleistoceno) en comparación con la CCB (edad Pleistoceno medio-Holoceno) y con su ubicación respecto al arco volcánico actual; la CCB se encuentra dentro del arco volcánico, mientras que la CCG está en el retro-arco.

Los resultados muestran una notable diferencia en las relaciones CO₂/H₂O entre ambas calderas; sin embargo, sus flujos de CO₂ son similares (Fig. 6.3). Debido a las bajas relaciones CO₂/H₂O y flujos similares a la CCG y sistemas aledaños, la CCB se considera un sistema dominado por líquido también.

Por el contrario, en base a la similitud con los sistemas dominados por líquido (Fig. 6.3) y a las características de las manifestaciones superficiales, se sugiere que el reservorio geotérmico de la caldera Cerro Galán podría ser del tipo dominado por líquido.

Chiodi et al., 2024 estimaron un potencial eléctrico para la caldera de Cerro Galán utilizando un enfoque probabilístico que incorpora simulaciones de Monte Carlo, el método volumétrico. Según este enfoque, el sistema geotermal Cerro Galán tiene una capacidad de producción de energía eléctrica estimada de 2,09 MWe y 10,85 MWe a niveles de confianza del 90% y 50%, respectivamente. El valor de potencia obtenido en esta tesis a partir del flujo de calor, 1,58 MW km⁻², se puede convertir en energía eléctrica asumiendo una eficiencia típica de conversión de energía de 0,1 de energía térmica a eléctrica (Harvey et al., 2015; Taussi et al., 2021). El valor de 1,58 MW equivale a 0,16 MW eléctricos por km². La extensión horizontal del reservorio del SGCG se estimó entre 288,25 km² y 475,91 km² y está comprendida dentro de las fallas correspondientes al colapso de la caldera (Chiodi et al., 2024). Por lo tanto, considerando esta extensión se estima una capacidad entre 46,12 y 76,15 MWe. Estos resultados indican que, al considerar únicamente la extensión del reservorio inferida hasta el momento, utilizando el método propuesto en esta tesis se tiende a sobreestimar el recurso utilizando el método propuesto en esta tesis en comparación con la técnica del método volumétrico. Este último método utilizado por Chiodi et al., 2024 utiliza otros parámetros y no únicamente el reservorio para determinar el potencial eléctrico.

Capítulo 7. Modelo conceptual geoquímico

En la Figura 7.1 se presenta el modelo conceptual geoquímico de la caldera Cerro Galán, basado en los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo y complementado con la información proporcionada por Chiodi et al. (2024).

En la parte inferior del esquema se representa un reservorio de "mush" cristalino (<4 km de profundidad; Folkes et al., 2011b; Mulcahy et al., 2014; Grocke et al., 2017), que formaría parte del sistema de alimentación transcrustal de la caldera. Todo el sistema alimentador es la fuente más probable de fluidos magmáticos que suministra a un acuífero hidrotermal de origen meteórico, relativamente profundo, con temperaturas de equilibrio que alcanzan los 187°C (según geotermómetros de cuarzo y K/Na; Chiodi et al., 2024).

El sello del acuífero profundo se atribuye a los depósitos del Grupo Toconquis, la ignimbrita Cueva Negra y la parte inferior de la ignimbrita Cerro Galán. Estas unidades probablemente presentan una baja permeabilidad primaria debido a la alteración en fase vapor y a la soldadura parcial de los depósitos.

Las estructuras que permiten la recarga de aguas meteóricas hacia el acuífero hidrotermal y el ascenso de fluidos profundos desde el mismo hasta las fuentes termales son los lineamientos de mayor longitud con orientaciones NNE-SSO y NO reactivados por el colapso de la caldera. El sector occidental de la caldera, donde existen grandes afloramientos del basamento precaldera, es probablemente la principal zona de recarga del acuífero profundo (Chiodi et al., 2024).

Los lineamientos locales presentes en la cima del domo y bordes de la caldera facilitan la recarga de agua meteórica y su circulación somera, lo que da lugar a la formación de acuíferos someros con composición bicarbonatada sódica. Durante su ascenso, los fluidos hidrotermales se mezclan en proporciones variables con estos acuíferos someros (Chiodi et al., 2024).

Las manifestaciones superficiales de los fluidos hidrotermales se distribuyen en el borde estructural occidental de la caldera, donde la extensión se focaliza como respuesta al proceso de resurgencia. En particular, el ascenso de estos fluidos ocurre en la intersección entre los márgenes estructurales de la caldera y las estructuras tectónicas orientadas NNE-SSO. Por el contrario, el proceso de resurgencia genera compresión y cierre de las estructuras en el borde oriental (Folkes et al., 2011a; Chiodi et al., 2024).

Los valores de R/Ra medidos en los gases de la caldera, que alcanzan hasta 0,96 (correspondientes a ~11% de helio primordial), la firma isotópica del CO₂ de los gases situada en el límite inferior del

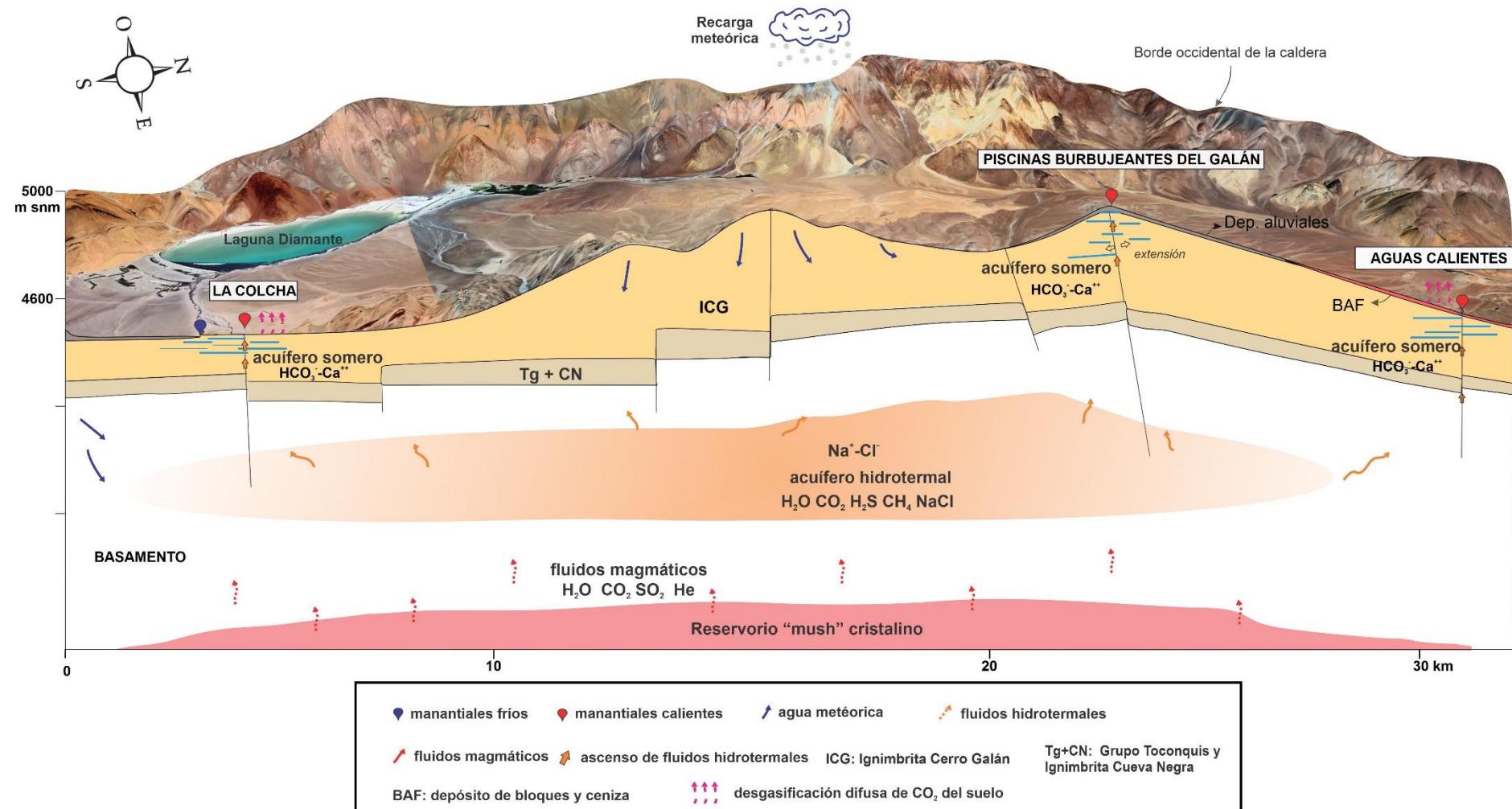
rango de gases de una fuente típica del manto (-5 a -8‰ vs. V-PDB; Javoy et al., 1986), la relación CO_2/He , que es tres órdenes de magnitud más alta que la de los gases liberados del manto (Chiodi et al., 2024), y la emisión de CO_2 difuso desde diversas fuentes (~200 kg/d), sugieren una mezcla entre fluidos magmáticos y fluidos derivados de la corteza. Este proceso es probablemente facilitado por la corteza anómalamente gruesa en la región de la Puna (55-60 km; Heit et al., 2014; Yuan et al., 2000; Lages et al., 2021).

En la Figura 7.2 se presentan perfiles de las tres áreas hidrotermales, donde se detallan las fuentes de CO_2 , la firma isotópica del carbono del CO_2 del suelo, la firma isotópica del carbono del CO_2 de los gases de las fuentes termales y la mineralización secundaria principal hallada en los suelos de las áreas hidrotermales: halita, boratos, óxidos y sulfuro de Fe y sulfatos.

En los tres perfiles se diferencian dos proveniencias del CO_2 :

- El CO_2 proveniente del acuífero hidrotermal (indicado en color naranja) presenta valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ de: -9,25‰ a -5,2‰ vs. V-PDB. En los perfiles se discrimina donde se determinaron las composiciones isotópicas, tanto desde las manifestaciones termales (CO_2 termal) como desde las emisiones del suelo (CO_2 del suelo).
- El CO_2 de origen somero (indicado en color verde) proviene de la actividad microbiana, presenta valores isotópicos que van desde -21,3 a -17,6 vs. V-PDB.
- El $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ atmosférico de: -8,5‰ vs. V-PDB está indicado en color gris.
- El CO_2 de mezcla (indicado en color azul) es la mezcla entre las tres fuentes (hidrotermal, biogénica y atmosférica) identificada a través del modelado de mezcla.

De esta manera, el modelo conceptual planteado integra todas las fuentes de CO_2 que contribuyen con la composición de las emisiones difusas del suelo identificadas en la caldera del Cerro Galán.



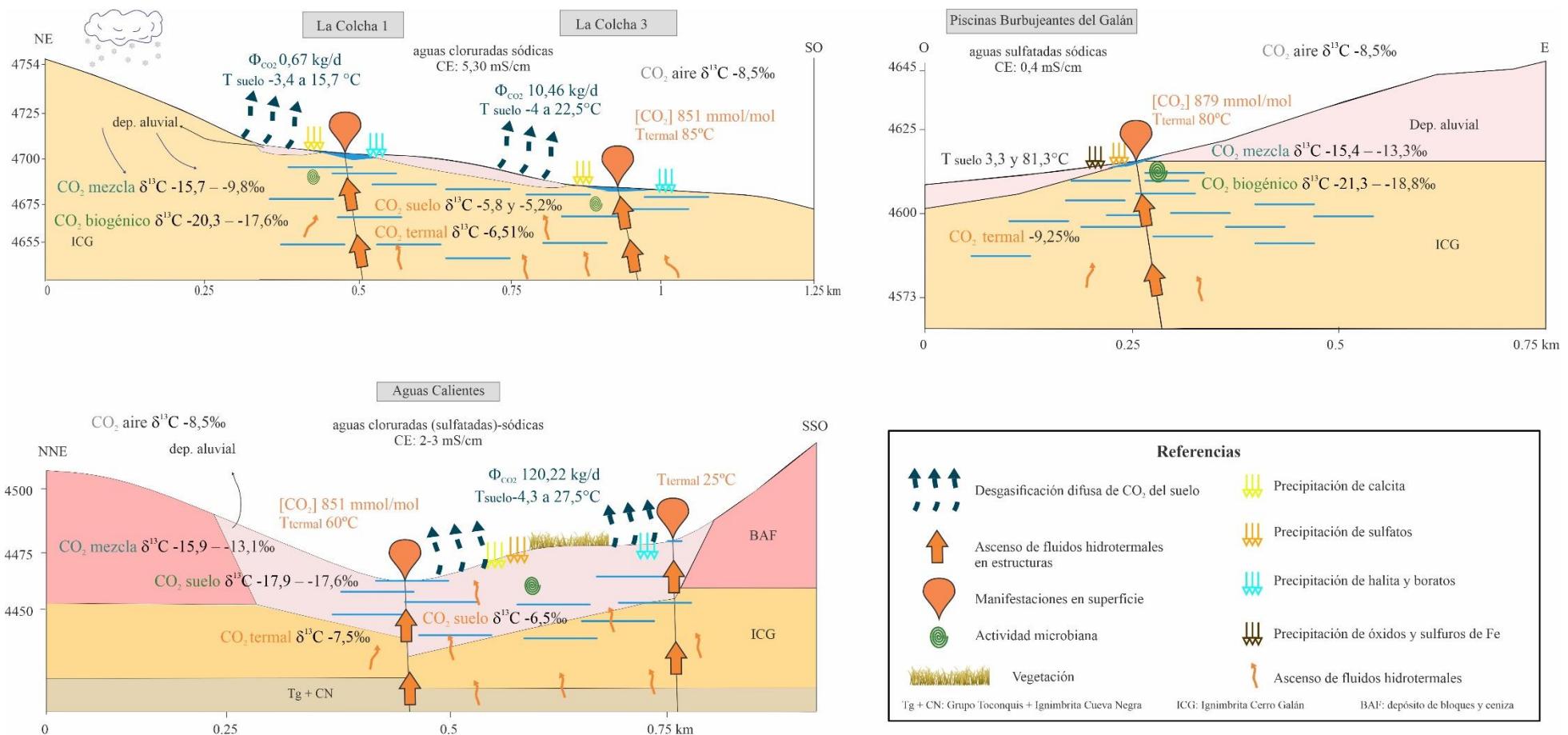


Figura 7.2. Perfiles de detalle de las tres áreas hidrotermales

Capítulo 8. Conclusiones

Los resultados y las discusiones desarrolladas en el estudio de las emisiones de CO₂ difusas del suelo de la caldera del Cerro Galán permiten establecer las siguientes conclusiones:

- La emisión difusa de CO₂ se encuentra presente en dos de las tres áreas hidrotermales estudiadas, específicamente en La Colcha y Aguas Calientes. Las anomalías de CO₂ difuso se presentan acompañadas de anomalías en la temperatura de los suelos. No hay emisión difusa de CO₂ en el área termal Piscinas Burbujeantes del Galán, sin embargo, presenta una anomalía de temperatura del suelo.
- En los sitios de desgasificación, La Colcha y Aguas Calientes, se identificaron estructuras de desgasificación difusa de CO₂ (EDD) que se localizan cerca o incluso directamente sobre los manantiales termales.
- Las áreas termales de La Colcha y Aguas Calientes emiten un total de 11,13 kg/día y 190,22 kg/días de CO₂ difuso, respectivamente. En conjunto, estas dos áreas liberan una emisión total difusa de CO₂ de aproximadamente 200 kg/día.
- La baja magnitud de la desgasificación difusa está relacionada a la interacción de los fluidos hidrotermales con acuíferos someros. La estrecha relación entre la distribución espacial de las anomalías de flujo de CO₂ y temperatura del suelo con los manantiales y los procesos de precipitación de calcita (que a largo plazo se comporta como un sumidero de CO₂) sumado a la disolución de CO₂ en acuíferos someros soportan esta hipótesis.
- Las emisiones difusas de CO₂ son alimentadas por distintas fuentes: una fuente profunda (hidrotermal), que aporta CO₂ de origen magmático e hidrotermal; una fuente somera la cual contribuye con un flujo de CO₂ generado por procesos bióticos y abióticos; y una fuente atmosférica que actúa a través de la dilución con aire.

Los procesos bióticos están vinculados a la actividad microbiana y los procesos abióticos corresponderían a cambios en la solubilidad del CO₂ disuelto en películas de agua y la precipitación de calcita.

- El análisis realizado a partir del modelado de mezcla entre estas 3 fuentes, basado en la concentración de CO₂ (ppm) y la relación isotópica $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ vs VPDB, permitió demostrar una contribución predominante de origen profundo (magmático-hidrotermal) en emisiones de las áreas termales de La Colcha y Aguas Calientes, mientras que en el área de Piscinas Burbujeantes se identificaron emisiones con un dominio de la fuente somera. En las tres áreas también se identificó un componente de mezcla entre las tres fuentes.
- La mineralización secundaria es consistente con la composición del agua de las manifestaciones termales superficiales. En las vertientes termales de La Colcha y Aguas Calientes— caracterizadas por aguas de composición clorurada sódica y pH 6,28-7,05— predominan la calcita y sales, caracterizadas por halita y boratos. Las manifestaciones termales en Piscinas Burbujeantes —caracterizadas por aguas de composición sulfatada sódica y pH ácido— presentan minerales como el cuarzo, sulfatos, óxidos y sulfuros de hierro, bohemita, y arcillas.
- El potencial geotérmico preliminar de la caldera Cerro Galán, calculado a partir de la temperatura de los suelos termales, es de $\sim 1,6 \text{ W/m}^2$.

El conocimiento obtenido en esta tesis contribuye de manera coherente al modelo conceptual geoquímico del sistema volcánico Cerro Galán. No obstante, este estudio plantea interrogantes adicionales, como la ausencia de desgasificación difusa en el área hidrotermal de Piscinas Burbujeantes del Galán. Para abordar este cuestionamiento, futuras investigaciones multidisciplinarias que incluyan estudios de las propiedades del suelo, hidrogeológicos, estructurales y geofísicos, serán esenciales.

Además, la no concordancia en la distribución de la concentración de CO₂ y $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ en el estudio de perfiles de desgasificación, con respecto a estudios previos en áreas geotermales, resalta la necesidad de seguir mejorando las técnicas de muestreo del gas del suelo en este tipo de sistemas geotermales con bajos flujos de CO₂.

Bibliografía

Aceñolaza, F., Toselli, A. y González, O., 1976. Geología de la región comprendida entre el salar del Hombre Muerto y Antofagasta de la Sierra, provincia de Catamarca. Revista de la Asociación Geológica Argentina 31 (2): 127-136.

Allmendinger, R., Jordan, T.E., Kay, S.M. e Isacks, B.L., 1997. The evolution of the Altiplano-Puna Plateau of the Central Andes. Annual Review Earth Planetary Sciences 25: 139-174.

Aguilera, F., 2008. Origen y naturaleza de los fluidos en los sistemas volcánicos, geotermiales y termales de baja entalpía de la Zona Volcánica Central (ZVC) entre los 17°43'S y 25°19'S. Tesis Doctoral, Universidad Católica del Norte, (inédito), 332p., Chile.

Ahumada, M. F., Guevara, L., Favetto, A., Filipovich, R., Chiodi, A., Viramonte, J. G., y Giordano, G., 2022. Electrical resistivity structure in the Tocomar geothermal system obtained from 3-D inversion of audio-magnetotelluric data (Central Puna, NW Argentina). *Geothermics*, 104, 102436.

Allard, P., 1983. The origin of hydrogen, carbon, sulphur, nitrogen and rare gases in volcanic exhalations: evidence from isotope geochemistry. En Tazieff, H.; Sabroux, J. (Eds.), Forecasting Volcanic Events. Elsevier, 337–386.

Allard, P., Carbonnelle, J., Dajlevic, D., Le Bronec, J., Morel, P., Robe, M.C., Maurenas, J.M., Faivre-Pierret, R., Martin, D. y Sabroux, J.C., 1991. Eruptive and diffuse emissions of CO₂ from Mount Etna. *Nature*, 351: 387-391.

Alonso, R., Viramonte, J. y Gutiérrez, R., 1984. Puna Austral. Bases para el subprovincialismo geológico de la Puna argentina. Noveno. Congr. Geol. Arg. SC Baril. Actas, 1, 43-63.

Alonso, M., Padron, E., Sumino, H., Hernandez, P.A., Melian, G.V., Asensio-Ramos, M., Rodríguez, F., Padilla, G., García-Merino, M., Amonte, C., Perez, N.M., 2019. Heat and Helium-3 Fluxes from Teide Volcano. Canary Islands, Spain. *Geofluids* vol. 2019, 12. <https://doi.org/10.1155/2019/3983864> article ID 3983864.

Alperin, M., 2013. Introducción al análisis estadístico de datos geológicos. Series: Libros de Cátedra.

Alvarez, O., Gimenez, M., Folguera, A., Spagnotto, S., Bustos, E., Baez, W. y Braitenberg, C., 2015. New evidence about the subduction of the Copiapó ridge beneath South America, and its connection with the Chilean-Pampean flat slab, tracked by satellite GOCE and EGM2008 models. *J. Geodyn.* 91, 65–88. <https://doi.org/10.1016/j.jog.2015.08.002>.

Amilibia, A., Sàbat, F., McClay, K. R., Muñoz, J. A., Roca, E. y Chong, G. 2008. The role of inherited tectono-sedimentary architecture in the development of the central Andean mountain belt: Insights from the Cordillera de Domeyko. *Journal of Structural Geology*, 30(12), 1520-1539.

Amundson, R. G., y Davidson, E. A., 1990. Carbon dioxide and nitrogenous gases in the soil atmosphere. *Journal of Geochemical Exploration*, 38(1-2), 13-41.

Amundson, R., Stern, L., Baisden, T. y Wang, Y. 1998. The isotopic composition of soil and soil respired CO₂. *Geoderma* 82: 83-114.

Aquater., 1979. Estudio del potencial geotérmico de la provincia de Jujuy, República Argentina. Secretaría de Estado de Minería (inédito), 129p., Jujuy.

Aquater., 1981. Exploración geotérmica del área de Cerro Tuzgle, Provincia de Jujuy, Secretaría de Estado de Minería (inédito), Jujuy.

Aravena, D., Muñoz, M., Morata, D., Lahsen, A., Parada, M.A. y Dobson, P., 2016. Assessment of high enthalpy geothermal resources and promising areas of Chile. *Geothermics* 59, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2015.09.001>.

Báez , W., Bustos, E., Chiodi, A., García , H . P. A., Álvarez, O., Simón, V. y Folguera, A., 2023. Reviewing the geodynamic impact of aseismic ridges subduction on the tectonic - magmatic evolution of the Southern Puna plateau. *J. S. Am. Earth Sci.* 104520. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2023.104520>.

Baranzangi, M. e Isacks, B.L., 1976. Spatial distribution of earthquakes and subduction of the Nazca plate beneath South America. *Geology* 4: 686-692.

Barberi, F., Carapezza, M., Ricci, T. y Tarchini, L., 2010. Carbon dioxide diffuse soil degassing: a precious tool for identifying productive geothermal reservoirs. <http://hdl.handle.net/2122/6836>.

Barcelona, H., Yagupsky, D. L., Wincour, D., Caselli, A. y Cristallini, E. O., 2017. Modelo geológico estructural 3D del sistema geotérmico Copahue. In: Grosse, P. (ed.) XX Congreso Geológico Argentino, 26-31.

Barcelona, H., Chiodi, A., Yagupsky, D., Peri, G., Winocur, D. y Kleiman, P. 2023. Resource assessment of the Cerro Blanco geothermal system. *Journal of South American Earth Sciences*, 123, 104247.

Barnes, I., Irwin, W. P. y White, D. E., 1978. Global distribution of carbon dioxide discharges, and major zones of seismicity (Vol. 78, No. 39). US Geological Survey, Water Resources Division.

Barnes, J. B., y Ehlers, T. A. 2009. End member models for Andean Plateau uplift. *Earth-Science Reviews*, 97(1-4), 105-132.

Barry, P. H., Hilton, D. R., Fischer, T. P., de Moor, J. M., Mangasini, F., y Ramirez, C., 2013. Helium and Carbon Isotope Systematics of Cold “Mazuku” CO₂ Vents and Hydrothermal Gases and Fluids from Rungwe Volcanic Province, Southern Tanzania. *Chem. Geol.* 339, 141–156. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.07.003.

Barry, P. H., Nakagawa, M., Giovannelli, D., Maarten de Moor, J., Schrenk, M. y Seltzer, A. M., 2019. Helium, Inorganic and Organic Carbon Isotopes of Fluids and Gases across the Costa Rica Convergent Margin. *Sci. Data* 6 (1), 284–288. doi:10.1038/s41597-019-0302-4.

Barry, P. H., De Moor, J. M., Chiodi, A., Aguilera, F., Hudak, M. R., Bekaert, D. V., Turner, S. J., Curtice, J., Seltzer, A. M., Jessen, G. L., Osses, E., Blamey, J. M., Amen’abar, M. J., Selci, M., Cascone, M., Bastianoni, A., Nakagawa, M., Filipovich, R., Bustos, E., Schrenk, M. O., Buongiorno, J., Ramírez, C. J., Rogers, T. J., Lloyd, K. G., Giovannelli, D., 2022. The helium and carbon isotope characteristics of the andean convergent margin. *Front. Earth Sci.* 10, 897267. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.897267>.

Baubron, J.C., Allard, P. y Toutain, J. P., 1990. Diffuse volcanic emissions of carbon dioxide from Vulcano Island, Italy. *Nature*, 344: 51-53.

Baubron, J. C., Allard, P., Sabroux, J. C., Tedesco, D., Toutaln, J. P., 1991. Soil gas emanations as precursory indicators of volcanic eruptions. *Journal of the Geological Society*, 148(3), 571-576.

Bello-Gonzalez, J.P., Contreras-Reyes, E., Arriagada, C., 2018. Predicted path for hotspot tracks off South America since Paleocene times: tectonic implications of ridge-trench collision along the Andean margin. *Gondwana Res.* 64, 216–234. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2018.07.008>.

Bianchi, A.R. y Yáñez, C.E., 1992. Las precipitaciones en el Noroeste Argentino. 2da edición. INTA, EEA Salta. 384 p.

Bianchi, M., Heit, B., Jakovlev, A., Yuan, X., Kay, S.M., Sandvol, E., Alonso, R.N., Coira, B., Brow, L., Kind, R. y Comte, D., 2013. Teleseismic tomography of the southern Puna plateau in Argentina and adjacent regions. *Tectonophysics* 586: 65-83.

Bini, G., Chiodini, G., Cardellini, C., Vougioukalakis, G. E. y Bachmann, O., 2019. Diffuse emission of CO₂ and convective heat release at Nisyros caldera (Greece). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 376, 44-53.

Blackwell, D. D., 1985. A transient model of the geothermal system of the Long Valley caldera, California. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 90(B13), 11229-11241.

Bloomberg, S., Werner, C., Rissmann, C., Mazot, A., Horton, T., Gravley, D., Kennedy, B. y Oze, C., 2014. Soil CO₂ emissions as a proxy for heat and mass flow assessment, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15, 4885-4904.
<https://doi.org/10.1002/2014GC005327>.

Bona, P., y Coviello, M., 2016. Valoración y gobernanza de los proyectos geotérmicos en América del Sur: una propuesta metodológica. Proyecto "Energías sustentables en América Latina y el Caribe (GER/14/003). Comisión económica para América Latina y el Caribe (CEPAL).

Bonarelli, G., 1913-15. Epirogenia y paleogeografía de Suramérica. *Physis* I (5, 1913):221-240, I(8,1915):499-522.

Boutton, T. W., 1991. Stable carbon isotope ratios of natural materials: 2. Atmospheric, terrestrial, marine, and freshwater environments. In *Carbon isotope techniques*.

Boutton, T. W., 1996. Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change. *Mass spectrometry of soils.*, 47-82.

Brackebusch, L., 1883. Estudio sobre la Formación Petrolífera de Jujuy. Academia Nacional de Ciencias, Boletín 5: 137-252, Córdoba.

Brombach, T., Hunziker, J.C., Chiodini, G., Cardellini, C. y Marini, L., 2001. Soil diffuse degassing and thermal energy fluxes from the southern Lakki plain, Nisyros (Greece). *Geophysical Research Letters* vol. 28 (1), 69-72. <https://doi.org/10.1029/2000GL008543>.

Brown, G., y Brindley, G. W., 1980. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification.

Burton, M. R., Sawyer, G. M. y Granieri, D., 2013. Deep carbon emissions from volcanoes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1), 323-354.

Cabrera Revuelta, G. 2005. Estudio de procesos para la solubilización y precipitación de iones metálicos contaminantes mediante bacterias azufre-oxidantes y sulfatoreductoras. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz.

Caffe, P.J., Trumbull, R.B., Coira, B.L. y Romer, R.L. 2002. Petrogenesis of early Neogene magmatism in the northern Puna; implications for magma genesis and crustal processes in the central andean plateau. *Journal of Petrology*. 43 (5), 907–942.

Cahill, T., y Isacks, B. L. 1992. Seismicity and shape of the subducted Nazca plate. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 97(B12), 17503-17529.

Calixto, F. J., Sandvol, E., Kay, S., Mulcahy, P., Heit, B., Yuan, X., Coira, B., Comte, D., Alvarado, P., 2013. Velocity structure beneath the southern Puna plateau: evidence for delamination. *G -cube d* 14 (10), 4292 –4305 . <https://doi.org/10.1029/92JB00493>

Camarda, M., De Gregorio, S., Favara, R. y Gurrieri, S., 2007. Evaluation of carbon isotope fractionation of soil CO₂ under an advective-diffusive regimen: A tool for computing the isotopic composition of unfractionated deep source. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 3016-3027.

Campbell G. S. 1985. *Soil Physics with Basic: Transport Models for Soil-plant Systems*. Elsevier, New York.

Capasso G., D'Alessandro W., Favara R., Inguaggiato S., y Parello F., 2001. Kinetic isotope fractionation of CO₂ carbon due to diffusion processes through the soil. *Water–Rock Interact.* 10, 1497–1499.

Carapezza, M.L. y Granieri, D., 2004. CO₂ soil flux at Vulcano (Italy): comparison between active and passive methods. *Appl. Geochem.* 19, 73–88.

Carbonelle, J. et al., 1978. *Comm. Energ. Atom. Rep.* No 2057, 23.Paris.

Carbonelle, J. y Zettwoog, P., 1982. Local and scattered emissions from active volcanoes: methodology and latest results on Etna and Stromboli. *Bull.* 55.

Carbonnelle, J., Dajlevic, D., Le Bronec, J., Morrel, P., Obert, J. C., y Zettwoog, P., 1985. Etna: Composantes sommitales et parietales des émissions de gaz carbonique. Bull. PIRPSEV-CNRS, 108, 1-21.

Cardellini, C., Chiodini, G. y Frondini, F., 2003. Application of stochastic simulation to CO₂ flux from soil: mapping and quantification of gas release. J. Geophys. Res. 108, 2425. <https://doi.org/10.1029/2002JB002165>.

Cardellini C., Chiodini G., Frondini F., Avino R., Bagnato E., Caliro S., Lelli M. y Rosiello A., 2017. Monitoring diffuse volcanic degassing during volcanic unrests: The case of Campi Flegrei (Italy). Sci. Rep., 7, 6757. doi: 10.1038/s41598-017-06941-2.

Carilla, J., Grau, A. y Cuello S., 2018. Vegetación de la Puna Argentina. Serie Conservación de la Naturaleza 2, Fundación Miguel Lillo. ISBN 978-950-668-02-9. Pág: 143-156.

Cas, R.A., Wright, H.M., Folkes, C.B., Lesti, C., Porreca, M., Giordano, G. y Viramonte, J.G., 2011. The flow dynamics of an extremely large volume pyroclastic flow, the 2.08-Ma Cerro Galan Ignimbrite, NW Argentina, and comparison with other flow types. Bulletin of Volcanology 73(10): 1583-1609.

Castro, H. y Gómez, M., 2015. Suelos sulfatados ácidos. El caso del valle alto del río Chicamocha Boyacá - Colombia. Tunja: Editorial UPTC.

Cerling, T. E., Solomon, D. K., Quade, J. A. Y. y Bowman, J. R., 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(11), 3403-3405.

Cheng, W. 1996. Measurement of rhizosphere respiration and organic matter decomposition using natural ¹³C. Plant and Soil 183, 263e268.

Chiodi, A. 2015. Caracterización geoquímica de sistemas geotérmicos en dos ambientes contrastados del Noroeste Argentino: Puna Austral y Sistema de Santa Bárbara. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Salta (Inédito), 229 pp. Salta.

Chiodi, A., Tassi, F., Báez, W., Filipovich, R., Bustos, E., Gloc Galli, M., Suzano, N., Ahumada, Ma.F., Viramonte, J.G., Giordano, G., Pecoraino, G. y Vaselli, O., 2019. Preliminary conceptual model of the Cerro Blanco caldera-hosted geothermal system (Southern Puna, Argentina): inferences from geochemical investigations. Journal of South American Earth Sciences 94, 102213.

Chiodi, A., L., Filipovich, R. E., Esteban, C., Pesce, A. H. y Stefanini, V. A., 2020. Geothermal country update of Argentina: 2015-2020. In *Proceedings World Geothermal Congress* (p. 1).

Chiodi, A., Báez, W., Tassi, F., Bustos, E., Filipovich, R., Murray, J., Rizzo, A. L., Vaselli, A. O., Giordano, G. y Viramonte, J. G., 2024. Fluid geochemistry of the Cerro Galán geothermal system (Southern Puna, Argentina): Implications for the geothermal potential of one of the youngest giant calderas in the Andes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 450, 108089. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2024.108089>.

Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., Raco, B. y Marini, L. 1998. Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry*. 13, 543–552.

Chiodini, G., Frondini, F., D., Kerrick, M., Rogie, J., Parello, F., Peruzzi, L. y Zanzari, A.R., 1999. Quantification of deep CO₂ fluxes from central Italy: Examples of carbon balance for regional aquifers and of soil diffuse degassing, *Chem. Geol.*, 159(1 – 4), 205 – 222.

Chiodini, G., Frondini, F., Cardellini, C., Parello, F., Peruzzi, L. 2000. Rate of diffuse carbon dioxide Earth degassing estimated from carbon balance of regional aquifers: The case of central Apennine, Italy. *Journal of Geophysical Research* 105: 8423-8434.

Chiodini, G., Frondini, F., Cardellini, C., Granieri, D., Marini, L. y Ventura, G., 2001. CO₂ degassing and energy release at Solfatara volcano, Campi Flegrei, Italy. *Journal of Geophysical Research* 106 (8): 213-221.

Chiodini, G., Granieri, D., Avino, R., Caliro, S., Costa, A., 2005. Carbon dioxide diffuse degassing and estimation of heat release from volcanic and hydrothermal systems. *J. Geophys. Res.* 110, B08204. <https://doi.org/10.1029/2004JB003542>.

Chiodini, G., Baldini, A., Barberi, F., Carapezza, M.L., Cardellini, C., Frondini, F., Granieri, D. y Ranaldi, M., 2007. Carbon dioxide degassing at Latera caldera (Italy): geothermal reservoir and evaluation of its potential energy. *Journal of Geophysical Research* 112, 17. <https://doi.org/10.1029/2006JB004896>. B12204

Chiodini G., Caliro S., Cardellini C., Avino R., Granieri D. y Schmidt A., 2008. Carbon isotopic composition of soil CO₂ efflux, a powerful method to discriminate different sources feeding soil CO₂ degassing in volcanic-hydrothermal areas. *Earth and Planetary Science Letters* 274 (3-4): 372-379

Chiodini, G., Cardellini, C., Lamberti, M.C., Agusto, M., Caselli, C., Liccioli, C., Tamburello, G., Tassi, F., Vaselli, O. y Caliro, S., 2015. Carbon dioxide diffuse emission and thermal energy release from hydrothermal systems at Copahue – Caviahue Volcanic Complex (Argentina). *J. Volcanol. Geoth. Res.* 304, 294–303. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.09.007>.

Coira, B., Kay, S. M. y Viramonte, J., 1993. Upper Cenozoic magmatic evolution of the Argentine Puna—A model for changing subduction geometry. *International Geology Review* 35(8): 677–720.

Coira, B. 1995. Cerro Tuzgle Geothermal Prospect, Jujuy, Argentina. *World Geothermal Congress*, 2:1161-1165, Florence, Italy.

Conhidro S.R.L., 2019. Estudio hidrogeológico Cuenca Río de los Patos - Salar del Hombre Muerto.

Craig, H. 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for massspectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim Cosmochim Acta* 12: 13

Cropper, W. P. Jr., Ewel, K. C. y Raich J. W., 1985. The measurement of soil CO₂ evolution in situ. *Pedobiologia* 28, 35-40.

D'Alessandro, W., Li Vigni L., Gagliano, A. L., Calabrese, S., Kyriakopoulos K. y Daskalopoulou, K., 2020. CO₂ release to the atmosphere from thermal springs of Sperchios Basin and northern Euboea (Greece): The contribution of —hidden— degassing. *Applied Geochemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104660>.

David, M. 1977. Geostatistical ore reserve estimation. Elservier Scientific Publishing Company, 364 p., Amsterdam.

Dawson, G.B., 1964. The nature and assessment of heat flow from hydrothermal areas. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 7, 155–171.

Dawson, T.E., Mambelli, S., Plamboeck, A.H., Templer, P.H., Tu, K.P., 2002. Stable isotopes in plant ecology. *Annual Review of Ecology & Systematics* 33, 507.

de Silva, S. L. 1989. Altiplano-Puna volcanic complex of the central Andes. *Geology*, 17(12), 1102-1106.

de Silva, S., Zandt, G., Trumbull, R. y Viramonte, J.G. 2006. Large-scale silicic volcanism-The result of thermal maturation of the crust. *Advances in Geosciences, Solid Earth (SE)* 1: 215.

de Silva, S.L., Kay, S.M., 2018. Turning up the heat: high-flux magmatism in the Central Andes. *Elements* 14 (4), 245–250. <https://doi.org/10.2138/gselements.14.4.245>.

Deines P. y Gold D.P., 1973. The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37: 1709–1733.

Deines, P. 1989. Stable Isotope Variations in Carbonatites. *Carbonatites: Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, 301-359.

Delfiner,P y Chiles, J-P 1999. *Geostatistics. Modeling Spatial Uncertainty*, John Willey & Sons, INC., New York, 1999.

Delph, J. R., Ward, K. M., Zandt, G., Ducea , M . N., Beck, S. L., 2017. Imaging a magma plumbing system from MASH zone to magma reservoir. *EPSL* 45 7, 31 3 –32 4 . <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.008>.

Deutsch, C.V. y Journel, A.G., 1998. *Geostatistical Software Library and User's Guide*, second ed. Oxford University Press, New York.

Dewey, J. y Bird, J. 1970. Mountain belts and the new global tectonics. *Journal of Geophysical Research* 75: 2625-2647.

Díaz Viera, M. A., 2002. *Geoestadística aplicada. Instituto de Geofísica, UNAM-Instituto de Geofísica y Astronomía, CITMA. Cuba.*

Di Martino, R.M.R., Capasso, G., Camarda, M., 2016. Spatial domain analysis of carbon dioxide from soils on Vulcano Island: implications for CO₂ output evaluation. *Chem. Geol.* 444, 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.09.037>.

Di Martino, R. M., Capasso, G., Camarda, M., De Gregorio, S. y Prano, V., 2020. Deep CO₂ release revealed by stable isotope and diffuse degassing surveys at Vulcano (Aeolian Islands) in 2015–2018. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 401, 106972.

Dorr, H. and Munnich, K.O., 1980. Carbon-14 and carbon-13 in soil CO₂. *Radiocarbon*, 22: 909-918.

Doveri, M., Lelli, M., Marini, L., Raco, B., 2010. Revision, calibration, and application of the volume method to evaluate the geothermal potential of some recent volcanic areas of Latium, Italy. *Geothermics*, 39(3), 260-269.

Ehleringer J. R., S. L. Phillips, W. S. F. Schuster y D. R. Sandquist., 1991. Differential utilization of summer rains by desert plants. *Oecologia* 88:430-434, <https://doi.org/10.1007/BF00317589>.

Epiard M., Avard G., Maarten de Moor J., Cruz M.M., Castillo G.B. y Bakkar H., 2017. Relationship between Diffuse CO₂ Degassing and Volcanic Activity. Case Study of the Poás, Irazú, and Turrialba Volcanoes, Costa Rica. *Front. Earth Sci.*, 5:71. doi:10.3389/feart.2017.00071.

Evans, W., Sorey, M., Kennedy, B., Stonestrom, D., Rogie, J. y Shuster, D., 2001. High CO₂ emissions through porous media: transport mechanisms and implications for flux measurement and fractionation. *Chemical Geology* 177: 15-29.

Farquhar G. D., J. R. Ehleringer y K. T. Hubick, 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 40:503-537, <https://doi.org/10.1146/annurev.pp.40.060189.002443>.

Federico, C., Corso, P.P., Fiordilino, E., Cardellini, C., Chiodini, G., Parello, F. y Pisciotta, A., 2010. CO₂ degassing at La Solfatara volcano (Phleorean Fields): processes affecting $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of soil CO₂. *Geochem. Cosmochim. Acta* 74, 3521–3538. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.010>.

Ferretti, J.I. y Alonso, R.N., 1993. Geoquímica del campo geotérmico Tocomar (Salta). 12° Congreso Geológico Argentino y 2° Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas 5: 311-316, Mendoza.

Filipovich, R., Báez, W., Groppelli, G., Ahumada, F., Aldega, L., Becchio, R., Berardi, G., Bigi, S., Caricchi, C., Chiodi, A., Corrado, S., De Astis, G., De Benedetti, A., Invernizzi, C., Norini, G., Soligo, M., Taviani, S., Viramonte, G. y Giordano, G., 2020. Geological map of the Tocomar basin (Puna Plateau, NW Argentina). Implication for the geothermal system investigation. *Energies*, 13(20), 5492.

Filipovich, R., Chiodi, A., Báez, W., Ahumada, M. F., Invernizzi, C., Taviani, S., Aldega, L., Tassi, F., Barrios, A., Corrado S, Groppelli, G., Norini, G., Bigi, S., Caricchi, C., De Benedetti, A., De Astis G., Becchio, R., Viramonte, J. G. y Giordano, G., 2022. Structural analysis and fluid

geochemistry as tools to assess the potential of the Tocomar geothermal system, Central Puna (Argentina). *Geothermics*, 98, 102297.

Fischer, T. P. y Chiodini, G., 2015. Volcanic, Magmatic and Hydrothermal Gases. En: Sigurdsson, H. (Ed.), *Encyclopedia of Volcanoes*. Academic Press.: 779–797.

Fischer, T.P., Arellano S., Carn S., Aiuppa A., Galle B., Allard P., Lopez T., Shinohara H., Kelly P., Werner C., Cardellini C., Chiodini G., 2019. The emissions of CO₂ and other volatiles from the world's subaerial volcanoes. *Sci. Rep.*, 9:18716. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54682-1>.

Fitzpatrick, R.W., Greathouse, G., Shand, P., Simpson S.L., Merry R.H. y Raven M.D., 2009. Acid Sulfate Soil Assessment in Finniss River, Currency Creek, Black Swamp and Goolwa Channel, South Australia. *CSIRO Land and Water Science Report 26/09*. CSIRO, Adelaide, 213 pp. <http://www.clw.csiro.au/publications/science/2009/sr26-09.pdf>.

Folkes, C., Wright, H., Cas, R., de Silva, S., Lesti, C. y Viramonte, J.G. 2011a. A re-appraisal of the stratigraphy and volcanology of the Cerro Galán volcanic system, NW Argentina. *Bulletin of Volcanology* 73 (10): 1427-1454.

Folkes, C. B., de Silva, S. L., Wright, H. M., y Cas, R. A., 2011. Geochemical homogeneity of a long-lived, large silicic system; evidence from the Cerro Galán caldera, NW Argentina. *Bulletin of Volcanology*, 73, 1455-1486.

Fournier, R. O., 1989. Geochemistry and dynamics of the Yellowstone National Park hydrothermal system. *Annual review of earth and planetary sciences*, 17(1), 13-53.

Francis, P. W. y Baker, M. C. W., 1978. Sources of two large ignimbrites in the Central Andes: some Landsat evidence. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 4 (1 – 2) , 81 –87 . [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(78\)90029-X](https://doi.org/10.1016/0377-0273(78)90029-X).

Francis, P., O'Callaghan, L., Kretschmar, G., Thorpe, R., Sparks, R., Page, R., de Barrio, R., Gillou y J., Gonzalez, O., 1983. The Cerro Galán ignimbrite. *Nature* 301: 51-53.

Fridriksson, T., Bjarni Reyr, K., Halldor, A., Eygerður, M., Snjólaug, O., Chiodini, G., 2006. CO₂ emissions and heat flow through soil, fumaroles, and steam heated mud pools at the Reykjanes geothermal area, SW Iceland. *Applied Geochemistry* 21 (9), 1551–91569. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.04.006>.

Fridriksson, T. 2009. Diffuse CO₂ degassing through soil and geothermal exploration. "Short Course on Surface Exploration for Geothermal Resources", Ahuachapan, El Salvador, 6 pp.

Galimov, E. M., 1966. Carbon isotopes of soil CO₂. *Geochemistry International*, 3, 889-897

Gallinski, M., Arias, J., Coira, B. y Fuertes, A., 1987. Reconocimiento geotérmico del área Socompa, provincia de Salta, República Argentina. *Revista del Instituto de Geología y Minería, Universidad Nacional de Jujuy* 7: 37-53.

Gansser, A. 1973. Facts and theories on the Andes. *Journal Geological Society of London* 129: 93-131.

Gerlach, T. M., Doukas, M. P., McGee, K. A. y Kessler, R., 2001. Soil efflux and total emission rates of magmatic CO₂ at the Horseshoe Lake tree kill, Mammoth Mountain, California, 1995- 1999. *Chem. Geol.*, 177, 1-2, 101-116

Giambiagi, L., Alvarez, P., y Spagnotto, S. 2016. Temporal variation of the stress field during the construction of the central Andes: Constrains from the volcanic arc region (22–26° S), Western Cordillera, Chile, during the last 20 Ma. *Tectonics*, 35(9), 2014-2033.

Gianni, G. M., García, H. P., Pesce, A., Lupari, M., González, M. y Giambiagi, L., 2020. Oligocene to present shallow subduction beneath the southern Puna plateau. *Tectonophysics*, 780, 228402.

Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M. D., Wagner, N., y Gorini, R., 2019. The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy strategy reviews*, 24, 38-50.

Giggenbach, W. F., 1993. Redox control of gas compositions in Philippine volcanic-hydrothermal systems. *Geothermics*, 22(5-6), 575-587.

Giggenbach, W.F., 1996. Chemical composition of volcanic gases. En Scarpa, R. y Tilling, R.I. (eds.) *Monitoring and mitigation of Volcano Hazards*. Springer-Verlag, 221p., Berlin, Heidelberg.

Gillfillan, S.M.V., Sherwood Lollar, B., Holland, G., Blagburn, D., Stevens, S., Schoell, M., Cassidy, M., Ding, Z., Lacrampe-Couloume, G., Ballentine, C.J., 2009. Solubility trapping in formation water as dominant CO₂ sink in natural gas fields. *Nature* 458.

Giraldo, R., 2002. *Introducción a la geoestadística: Teoría y aplicación*, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

Giordano G., Pinton A., Cianfarra P., Báez W., Chiodi A., Viramonte J.G., Norini G. y GropPELLI G., 2013. Structural control on geothermal circulation in the Cerro Tuzgle -Tocomar geothermal volcanic area (Puna plateau, Argentina). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 249: 77-94.

Giordano, G. y Caricchi, L., 2022. Determining the state of activity of transcrustal magmatic systems and their volcanoes. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 50, 23 1 –25 9 . <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-032320-084733>.

Glamoclija, M., Garrel, L., Berthon, J., López-García, P., 2004. Biosignatures and bacterial diversity in hydrothermal deposits of Solfatara crater, Italy. *Gomicrobiol. J.* 21 (8),529–541. <https://doi.org/10.1080/01490450490888235>.

Goff, F. y Grigsby, C. O., 1982. Valles caldera geothermal systems, New Mexico, USA. *Journal of Hydrology*, 56(1-2), 119-136.

Goff, F. y Janik, C.J., 2000. Geothermal systems. In: Sigurdsson H, editor. *Encyclopedia of volcanoes*: San Diego. San Diego, USA: Academic Press. p. 817–34.

Goff, F. y Janik, C. J. 2002. Gas geochemistry of the Valles caldera region, New Mexico and comparisons with gases at Yellowstone, Long Valley and other geothermal systems. *Journal of volcanology and geothermal research*, 116(3-4), 299-323.

Goh, K. M., 1991. Carbon dating. *Carbon isotope techniques*, 1(20,000), 125.

Goovaerts, P., 1999. Geostatistics in soil science: State-of-the-art and perspectives, *Geoderma*, 89(1 – 2), 1 – 45, 199.

Goss, A. R., & Kay, S. M., 2009. Extreme high field strength element (HFSE) depletion and near-chondritic Nb/Ta ratios in Central Andean adakite-like lavas (~ 28° S, ~ 68° W). *Earth and Planetary Science Letters*, 279(1-2), 97-109.

Grau, H. R., Babot, M. J., Izquierdo, A. E., Grau, A., 2018. La Puna argentina: naturaleza y cultura. Serie Conservación de la Naturaleza 2, Fundación Miguel Lillo. ISBN 978-950-668-02-9.

Grocke, S. B., Andrews, B. J., de Silva, S. L., 2017. Experimental and petrological constraints on long -term magma dynamics and post-climactic eruptions at the Cerro Galán caldera system, NW Argentina. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 34 7, 29 6 –31 1.

Güleç, N., y Hilton, D.R., 2016. Turkish geothermal fields as natural analogues of CO₂ storage sites: gas geochemistry and implications for CO₂ trapping mechanisms. *Geothermics* 64:96–110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geothermics.2016.04.008>.

Gurrieri, S. y Valenza, M., 1988. Gas transport in natural porous mediums: a method for measuring CO₂ flows from the ground in volcanic and geothermal areas. *Rend. Soc Ital. Mineral. Petrologia* 4, 1151-1158.

Guzmán S. y Petrinovic I. 2010. The Luingo caldera: The south-eastern most collapse caldera in the Altiplano–Puna plateau, NW Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 194: 174-188.

Guzmán, S., Petrinovic, I.A., Brod, J.A., Hongn, F.D., Seggiaro, R.E., Montero, C., Carniel, R., Dantas, E. y Sudo, M., 2011. Petrology of the Luingo caldera (SE margin of the Puna plateau): A middle Miocene window of the arc–back arc configuration. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 200 (3): 171-191.

Guzmán, S., Grosse, P., Montero-López, C., Hongn, F., Pilger, R., Petrinovic, I.A., Seggiaro, R. y Aramayo, A. 2014. Spatial-temporal distribution of explosive volcanism in the 25-28°S segment of the Andean central volcanic zone. *Tectonophysics* 636: 170-189.

Harding, J.P. 1949. The use of probability paper for the graphical analysis of polymodal frequency distributions. *Journal of the Marine Biological Association, United Kingdom*, 28: 141-153.

Harvey, M.C., Rowland, J.V., Chiodini, G., Rissmann, C., Bloomberg, S., Hernández, P.A., Mazot, A., Viveiros, F. y Werner, C., 2015. Heat flux from magmatic hydrothermal systems related to availability of fluid recharge. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 302, 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.07.003>.

Harvey, M.C., Rowland, J.V., Chiodini, G., Rissmann, C.F., Bloomberg, S., Fridriksson, T. y Oladottir, A.A., 2017. CO₂ flux geothermometer for geothermal exploration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 213, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.025>.

Heit, B., Sodoudi, F., Yuan, X., Bianchi, M. y Kind, R., 2007. An S receiver function analysis of the lithospheric structure in South America. *Geophysical Research Letters* 34 (14).

Heit, B., Bianchi, M., Yuan, X., Kay, S. M., Sandvol, E., Kumar, P., Kind, R., Alonso, R. N., Brown, L. D. y Comte, D., 2014. Structure of the crust and the lithosphere beneath the southern Puna plateau from teleseismic receiver functions. *Earth and Planetary Science Letters*, 385, 1-11.

Hernández P.A., Notsu K., Salazar J.M., Mori T., Natale G., Okada H., Virgili G., Shimoike Y., Sato M. y Pérez N.M., 2001. Carbon dioxide degassing by advective flow from Usu Volcano, Japan. *Science*, 292: 83-86.

Hernández, P.A., Pérez, N.M., Fridriksson, T., Jolie, E., Ilyinskaya, E., Tharhallsson, A., Þvarsson, G., Gíslason, G., Gunnarsson, I., Jonsson, B., Padron, E., Melian, G., Mori, T. y Notsu, K., 2012. Diffuse volcanic degassing and termal energy release from Hengill volcanic system, Iceland. *Bulletin of Volcanology* 74, 2435–2448. <https://doi.org/10.1007/s00445-012-0673-2>.

Hidroproyectos SETEC-CEPIC., 1984. Estudio de la segunda fase de Prefactibilidad geotérmica del área denominada Tuzgle, Departamento Susques (inédito), Jujuy.

Hochstein, M.P., Bromley, C.J., 2005. Measurement of heat flux from steaming grounds. *Geothermics* 34, 133–160. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2004.04.002>.

Hoefs, J. 1997. Stable isotope geochemistry (Vol. 201). Berlin: Springer.

Hoefs, J. 2009. Stable Isotope Geochemistry, 6th edn. Springer Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70708->.

Holloway, S., Pearce, J., Hards, V., Ohsumi, T. y Gale, J., 2007. Natural emissions of CO₂ from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. *Energy* 32 (7): 1194-1201.

Hongn, F. D., Seggiaro, R . E., Monardi, C. R., Alonso, R. N., Gonzalez, R. E., Igarzabal, A. P., Moya, F., 2001. Hoja Geológica 2566 -II I Cachi: Programa Nacional de Cartas Geológicas de la Repùblic a Argentina, Servicio Geológico o Minero Argentino. scale 1: 250,000. Instituto de Geología y Recursos Minerales. Boletín Nro 548.

Hutchison W., Biggs J., Mather T.A., Pyle D.M., Lewi E., Yirgu G., Caliro S., Chiodini G., Clor L.E., Fischer T.P., 2016. Causes of unrest at silicic calderas in the East African Rift: New constraints from InSAR and soil-gas chemistry at Aluto volcano, Ethiopia. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 17: 3008–3030. doi:10.1002/2016GC006395.

Hurwitz, S., Harris, R.N., Werner, C.A. y Murphy, F., 2012. Heat flow in vapor dominated areas of the Yellowstone Plateau Volcanic Field: Implications for the thermal budget of the Yellowstone Caldera. *Journal of Geophysical Research* 117. <https://doi.org/10.1029/2012JB009463> (B10207).

Inguaggiato S., Vita F., Rouwet D., Bobrowski N., Morici S., Sollami A. 2011. Geochemical evidence of the renewal of volcanic activity inferred from CO₂ soil and SO₂ plume fluxes: the 2007 Stromboli eruption (Italy). *Bull. Volcanol.*, 73:443-456.

INGEOMA, S.A., GEOMINES, S.A. y GEOCONSUL, S.A., 1984. Estudio de reconocimiento geotérmico de la zona de Tinogasta-Provincia de Catamarca y La Rioja, Gobierno de la provincia de Catamarca (inédito), Catamarca.

Isaaks, E. D. y R. M. Srivastava, 1989. *An Introduction to Applied Geostatistics*, 561 pp., Oxford Univ. Press, New York.

Isacks, B.L. 1988. Uplift of the central Andean plateau and bending of the Bolivian orocline. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 93 (B4): 3211-3231.

Jácome Paz, M. P., Delgado Granados, H., 2022. Uso del flujómetro de West System® y elaboración de mapas con Wingslib®. Ciudad de México, México, Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, Serie Infraestructura Científica y Desarrollo Tecnológico, 36 pp.

James, D. E. (1971a). Andean crustal and upper mantle structure. *Journal of Geophysical Research*, 76(14), 3246-3271.

James, D. E. (1971b). Plate tectonic model for the evolution of the Central Andes. *Geological Society of America Bulletin*, 82(12), 3325-3346.

Javoy, M., Pineau, F., Delorme, H., 1986. Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chem. Geol.* 57 (1 – 2), 41 –62. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(86\)90093-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90093-8).

Jolie, E., Klinkmueller, M. y Moeck, I., 2015. Diffuse degassing measurements in geothermal exploration of fault-controlled systems. *Proceedings World Geothermal Congress*, 7 p., Melbourne.

Jolie, E., Scott, S., Faulds, J., Chambefort, I., Axelsson, G., Gutiérrez-Negrín, L. C., Regenspurg, S., Ziegler, M., Ayling, B., Richter, A. y Zemedkun, M. T., 2021. Geological controls on geothermal resources for power generation. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2(5), 324-339.

Jones, H.G., 2000. Plants and Microclimate: A Quantitative Approach to Environmental Plant Physiology. Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, United States of America, p 428.

Jordan, T.E., Isacks, B., Ramos, V.A. Allmendinger, R.W., 1983. Mountain Building in the Central Andes. *Episodios* 3: 20-26.

Karolytè, R., Johnson, G., Györe, D., Serno, S., Flude, S., Stuart, F. M., et al., 2019. Tracing the Migration of Mantle CO₂ in Gas Fields and Mineral Water Springs in South-East Australia Using Noble Gas and Stable Isotopes. *Geochimica Cosmochimica Acta* 259, 109–128. doi:10.1016/j.gca.2019.06.002

Kay, S.M., Coira, B., Viramonte, J.G., 1994. Young mafic back arc volcanic rocks as indicators of continental lithospheric delamination beneath the Argentine Puna Plateau, Central Andes. *Journal of Geophysical Research* 99: 24323-24339.

Kay, S. M., y Coira, B. L. 2009. Shallowing and steepening subduction zones, continental lithospheric loss, magmatism, and crustal flow under the Central Andean Altiplano-Puna Plateau.

Kay, S.M., Coira, B., Worner, G., Kay, R.W., Singer, B.S., 2011. Geochemical, isotopic and single crystal 40Ar/39Ar age constraints on the evolution of the Cerro Galán Ignimbrites. *Bulletin of Volcanology*. 73, 1487–1511.

Kay, S. M., Mpodozis, C., Gardeweg, M., 2014. Magma sources and tectonic setting of Central Andean andesites (25.5–28° S) related to crustal thickening, forearc subduction erosion and delamination. *Geological Society, London, Special Publications*, 385(1), 303-334.

Keidel, J., 1927. Sobre las relaciones geológicas entre la Puna y la Cordillera Principal o Cordillera de Los Andes. *Academia Nacional de Ciencias, Boletín* 30: 295-307, Córdoba.

Kissling, W. M. y Weir, G. J., 2005. The spatial distribution of the geothermal fields in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 145(1-2), 136-150.

Koretsky, M. D. 2012. *Engineering and chemical thermodynamics*. John Wiley & Sons.

Krieger, M., Kure k, K. A. y Brommer, M., 2022. Global geothermal industry data collection: a systematic review *Geothermics* 104, 102457. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2022.102457>.

Krige, D.G., 1951. A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand. *J. of the Chem., Metal. and Mining Soc. of South Africa* 52 (6): 119–139.

Lages, J., Rizzo, A. L., Aiuppa, A., Robidoux, P., Aguilar, R., Apaza, F., 2021. Crustal controls on light noble gas isotope variability along the Andean volcanic arc. *Geochem. Perspect. Lett.* 19, 45–49. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2134>.

Lamberti, M. C., Vigide, N., Venturi, S., Agusto, M., Yagupsky, D., Winocur, D., Barcelona, H., Velez, M. L., Cardellini, C. y Tassi, F., 2019. Structural architecture releasing deep-sourced carbon dioxide diffuse degassing at the Caviahue–Copahue Volcanic Complex. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 374, 131-141.

Lamberti, M. C. 2019. Estudio de las emisiones difusas de dióxido de carbono en los complejos volcánicos Copahue –Caviahue y Planchón – Peteroa. Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires.

Lamberti, M. C., Chiodi, A., Agusto, M., Filipovich, R., Massenzio, A., Báez, W., Tassi, T. y Vaselli, O., 2021a. Carbon dioxide diffuse degassing as a tool for computing the thermal energy release at Cerro Blanco Geothermal System, Southern Puna (NW Argentina). *Journal of South American Earth Sciences* 105, 102833. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102833>.

Lamberti, M.C., Agusto, M., Llano, J., Nogués, V., Venturi, S., Vélez, Albite, J.M., Yiries, J., Chiodini, G., Cardellini, C., Tassi, F., García, S., Nuñez N., Sánchez, H. y Gómez, M., 2021b. Soil CO₂ flux baseline in Planchon – Peteroa volcanic complex, southern Andes, Argentina. *J. S. Am. Earth Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102930>.

Lee, K.C., 2000. Classification of geothermal resources by exergy. *Geothermics* 2001;30:431–42.

Lee H., Muirhead J.D., Fischer T.P., Ebinger C.J., Kattenhorn S.A., Sharp Z.D. y Kianji G., 2016. Massive and prolonged deep carbon emissions associated with continental rifting. *Nature Geosci.*, 5p. doi:10.1038/NGEO2622.

Lelli, M. y Raco, B. 2017. A reliable and effective methodology to monitor CO₂ flux from soil: the case of Lipari Island (Sicily, Italy). *Applied Geochemistry* 85, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.08.004.

Li, K., Bian, H., Liu, C., Zhang, D. y Yang, Y., 2015. Comparison of geothermal with solar and wind power generation systems. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 42, 1464 –1474. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.049>.

Liang, X., Sandvol, E., Kay, S., Heit, B., Yuan, X., Mulcahy, P., Chen, C., Brow, L., Comte, D. y Alvarado, P., 2014. Delamination of southern Puna lithosphere revealed by body wave attenuation tomography. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 119(1): 549-566.

Liuzzo M., Di Muro A., Giudice G., Michon L., Ferrazzini V., Gurrieri S., 2015. New evidence of CO₂ soil degassing anomalies on Piton de la Fournaise volcano and the link with volcano tectonic structures. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 16. doi:10.1002/2015GC006032.

Ma, J., Wang, Z., Stevenson, B., Zheng, X. y Li, Y., 2013. An inorganic CO₂ diffusion and dissolution process explains negative CO₂ fluxes in saline/alkaline soils. *Nature Scientific Reports*. 3, 2025. <https://doi.org/10.1038/srep02025>.

Ma, J., Li, Y. y Liu, R., 2015. The abiotic contribution to total CO₂ flux for soils in arid zone. *Biogeosciences Discussions*. 12 (14), 11217–11244.

Mason, B.G., Pyle, D.M, Oppenheimer, C., 2004. The size and frequency of the largest explosive eruptions on Earth. *Bull Volcanol* 66:735–748.

Mason, E., Edmonds, M. y Turchyn, A. V., 2017. Remobilization of Crustal Carbon May Dominate Volcanic Arc Emissions. *Science* 357 (6348), 290–294. doi:10.1126/science.aan5049.

Matheron, G. 1962. *Traité de géostatistique appliquée*. Tome I: Mémoires du Bureau de Recherches Géologiques et Minières. Pairs: Editions Technip, 14.

McQuarrie, N. 2002. Initial plate geometry, shortening variations, and evolution of the Bolivian orocline. *Geology*, 30(10), 867-870.

Mena, M. 2016. *La estadística como herramienta en Ciencias de la Tierra*. Akadia.

Millington R. J. y Quirk J. P., 1961. Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.* 57, 1200–1207.

Moeck, I.S. 2014. Catalog of geothermal play types based on geologic controls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 37, 867–882.

Mon, R. 1979. Esquema tectónico de los Andes del Norte Argentino. *Asociación Geológica Argentina Revista*: 53–60.

Mook, W. G. 2002. *Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico (Vol. 1)*. IGME.

Moore, D. M., y Reynolds, R. J. 1989. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (pp. 332-pp).

Mors, R. A., Gomez, F. J., Astini, R. A., Mlewski, E. C. y Gérard, E., 2022. Physico-chemical and biological controls in a travertine system in the high Andes of northwestern Argentina. *Sedimentary Geology*, 439, 106214.

Mulcahy, P., Chen, C., Kay, S. M., Brown, L. D., Isacks, B. L., Sandvol, E., Coira, B. L. 2014. Central Andean mantle and crustal seismicity beneath the southern Puna plateau and the northern margin of the Chilean-Pampean flat slab. *Tectonics*, 33(8), 1636-1658.

Natale G., Hernandez P., Mori T., y Notsu K., 2000. Pressure gradient measurements in volcanic diffuse gas emanations. *Geophys. Res. Lett.* 27, 3985–3987.

Neuendorf, K. E., Mehl, Jr. JP y Jackson, J.A., 2005. *Glossary of Geology*. 5th ed.. Alexandria VA: American Geosciences Institute.

Newell, D. L., Jessup, M. J., Hilton, D. R., Shaw, C. A., and Hughes, C. A., 2015. Mantle-Derived Helium in Hot Springs of the Cordillera Blanca, Peru: Implications for Mantle-To-Crust Fluid Transfer in a Flat-Slab Subduction Setting. *Chem. Geol.* 417, 200–209. doi:10.1016/j.chemgeo.2015.10.003.

Ohmura, N., Sasaki, K., Matsumoto, N., y Saiki, H., 2002. Anaerobic respiration using Fe³⁺, S⁰, and H₂ in the chemolithoautotrophic bacterium *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Bacteriology*, 184(8), 2081-2087.

O'Leary, M. H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20:553-567, [https://doi.org/10.1016/0031- 9422\(81\)85134-5](https://doi.org/10.1016/0031- 9422(81)85134-5).

Olmsted, F.H. y Ingebritsen, S.E., 1986. Shallow subsurface temperature surveys in the Basin and Range Province - II. Ground temperatures in the Upsal Hogback geothermal area, West-Central Nevada, U.S.A. *Geothermics* 15, 267–275. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(86\)90104-5](https://doi.org/10.1016/0375-6505(86)90104-5).

Oncken, O., Hindle, D., Kley, J., Elger, K., Victor, P. y Schemmann, K., 2006. Deformation of the central Andean upper plate system—Facts, fiction, and constraints for plateau models. *The Andes: Active Subduction Orogeny*, 3-27.

Panarello, H., Sierra, J. y Pedro, G., 1990. Flow patterns at the Tuzgle-Tocomar Geothermal system, Salta-Jujuy, Argentina. An isotopic and geochemical approach. En: *Estudios geotérmicos*

con técnicas isotópicas y geoquímicas en América Latina. Actas de una Reunión final de coordinación de investigaciones, San José, Costa Rica.

Parks, M. M., Caliro S., Chioldini G., Pyle D.M., Mather T.A., Berlo K., Edmonds M., Biggs J., Nomikou P. y Raptakis C., 2013. Distinguishing contributions to diffuse CO₂ emissions in volcanic areas from magmatic degassing and thermal decarbonation using soil gas ²²²Rn–δ¹³C systematics: Application to Santorini volcano, Greece. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 377-378:180-190.

Pennington, W. D. 1981. Subduction of the eastern Panama Basin and seismotectonics of northwestern South America. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 86(B11), 10753-10770.

Pesce, A. 1999. Geotermia. Relatorio del 14° Congreso Geológico Argentino: Geología del Noroeste Argentino. (Eds. González Bonorino, Omarini, R. y Viramonte, J.G.). Asociación Geológica Argentina. 286p.

Pesce, A. y Miranda, F., 2003. Catálogo de manifestaciones termales de la República Argentina. Región Noroeste, Volumen I. SEGEMAR, Buenos Aires, Argentina, 165 p.

Pesce, A.H. 2010. Argentina Country Update. *Proceedings World Geothermal Congress 2010*. 6 p. Bali, Indonesia.

Pesce, A. H. 2015. Argentina Country Update. *World Geothermal Congress 2015* 10, 24-29.

Petrinovic, I. A., Grosse, P., Guzmán, S. y Caffe, P. 2017. Evolución del volcanismo Cenozoico en la Puna Argentina. Relatorio Del XX Congreso Geológico Argentino, 469–483

Petrinovic, I. A., Hernando, I. R., y Guzman, S. R. 2021. Miocene to Recent collapse calderas of the southern and central volcanic zones of the Andes and their tectonic constraints. *International Journal of Earth Sciences*, 1-36.

Pieber, S. M., Tuzson, B., Steinbacher, M., & Emmenegger, L., 2021. Continuous measurement of stable CO₂ isotopes at Jungfraujoch, Switzerland.

Price, A.N., Lindsey, C.R. y Fairley, J.P., 2017. Interpretation of Ground Temperature Anomalies in Hydrothermal Discharge Areas. *Water Resources Research* 53. <https://doi.org/10.1002/2017WR021077>.

Raco, B. 2018. Socampa Geothermal Prospect Report on Fluid Geochemistry (Soil CO₂ Degassing). Servicio Geológico Minero Argentino, Institute of Geosciences and Earth Resource (IGG), National Research Council (CNR-Italy), p. 20.

Raegan, P., Rogers, T. J., Fullerton, K. M., Selci, M., Cascone, M., Stokes, M., H., Steen, A. D., de Moor, J. M., Chiodi, A., Stefánsson, A., Halldórsson, S.A., Ramirez, C. J., Jessen, G. L., Barry, P. H., Cordone, A., Giovannelli, D., Lloyd, K.G., 2023. Complex organic matter degradation by secondary consumers in chemolithoautotrophy-based subsurface geothermal ecosystems. PLoS ONE 18(8): e0281277. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0281277>.

Ramos, V. A., 1999. Las provincias geológicas del territorio argentino. Geología Argentina 29(3): 41–96.

Rawlings, D. E., 2005. Characteristics and adaptability of iron-and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. Microbial cell factories, 4, 1- 15.

Reutter, K. J., Charrier, R., Götze, H. J., Schurr, B., Wigger, P., Scheuber, E., Giese, P., Reuther, C., Schmidt, S., Rietbrock, A., Chong, G. y Belmonte-Pool, A., 2006. The Salar de Atacama Basin: a subsiding block within the western edge of the Altiplano-Puna Plateau. The Andes: Active Subduction Orogeny, 303-325.

Reymer A y Schubert G., 1984. Phanerozoic additions rates to the continental crust and crustal growth. Tectonics 3:63–77.

Riller, U. y Oncken, O., 2003. Growth of the central Andean Plateau by tectonic segmentation is controlled by the gradient in crustal shortening. Journal of Geology 111: 367-384.

Rincón, Á. H., Castro, H. E. y Gómez, M. I., 2008. Caracterización física de los suelos sulfatados ácidos del Distrito de Riego del Alto Chicamocha (Boyacá) y su aplicación al manejo. Agronomía Colombiana, 26(1), 134-145.

Rissmann, C., Christenson, B., Werner, C., Leybourne, M., Cole, J., Gravley, D., 2012. Surface heat flow and CO₂ emissions within the Ohaaki hydrothermal field, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. Applied Geochemistry 27, 223–239. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.10.006>.

- Rogers, G.F.C., Mayhew, Y.R., 1995. Thermodynamic and Transport Properties of Fluids. Blackwell Publishing Ltd, Oxford (UK). Rolleau, E., Bravo, F., Pinti, D.L., Barde-Cabusso.
- Rogie, J.D., Kerrick, D.M., Sorey, M.L., Chiodini, G. y Galloway, D.L., 2001. Dynamics of carbon dioxide emission at Mammoth Mountain, California, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 188 (3-4), 535-541.
- Rossi, M. E y Deutsch, C. V., 2014. *Mineral Resource Estimation*, Springer, New York, 2014.
- Rosman, J.R., Taylor, P. D., 1998. Isotopic compositions of the elements (technical report): commission on atomic weights and isotopic abundances. *Pure Appl Chem* 70: 217
- Salfity J., Gorustivih, S., Moya, M. y Amengual, R., 1984. Marco tectónico de la sedimentación y efusividad cenozoicas de la Puna Argentina. *IX Congreso Geológico Argentino. Actas I*: 505-515.
- Salfity, J. A. 1985. Lineamientos transversales al rumbo andino en el noroeste argentino. *IV Congreso Geológico Chileno, Actas 2*: 119-137, Antofagasta.
- Salisbury, M. J., Jicha, B. R., de Silva, S. L., Singer, B. S., Jiménez, N. C. y Ort, M. H., 2011. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ chronostratigraphy of Altiplano–Puna volcanic complex ignimbrites reveals the development of a major magmatic province. *Geological Society of America Bulletin* 123: 821-840.
- Salminci, P. M., Tchilinguirian, P., Lane, K. J., 2014. Bordos and boundaries: sustainable agriculture in the high altitude deserts of Northwest Argentina. *AD 85 0 –1532*.
- Sanchez-Alfaro, P., Sielfeld, G., Van Campen, B., Dobson, P., Fuentes, V., Reed, A., Palma-Behnke, R. y Morata, D., 2015. Geothermal barriers, policies and economics in Chile–Lessons for the Andes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1390-1401.
- Sano, Y. y Marty, B. 1995. Origin of carbon in fumarolic gases from island arcs. *Chemical Geology* 119: 265-274.
- Scheuber, E., y Reutter, K. J. (1992). Magmatic arc tectonics in the Central Andes between 21 and 25 S. *Tectonophysics*, 205(1-3), 127-140.
- Seggiaro, R. E., Hongn, F. D., 1999. Influencia tectónica en el volcanismo Cenozoico del noroeste argentino. *Acta geológica hispánica*, 34(2), 227-242.

Seggiaro, R. E., Carrizo, N., Apaza, F. D. y Molina, E. A., 2021. Modelo Estructural del Sistema Geotérmico Aguas Calientes entre Olacapato y San Antonio de los Cobres, Puna Salteña. <https://repositorio.segemar.gob.ar/handle/308849217/4115>.

Serrano-Ortiz, P., Roland, M., Sanchez-Moral, S., Janssens, I. A., Domingo, F., Goddérus, Y. y Kowalski, A. S., 2010. Hidden, abiotic CO₂ flows and gaseous reservoirs in the terrestrial carbon cycle: Review and perspectives. *Agricultural and Forest Meteorology*, 150(3), 321-329.

Shanhun, F. L., Almond, P. C., Clough, T. J., y Smith, C. M., 2012. Abiotic processes dominate CO₂ fluxes in Antarctic soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 53, 99-111.

Sinclair, A. J., 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs, *J. Geochem. Explor.*, 3, 129 – 149.

Sorey, M.L., y Colvard, E.M., 1994. Measurements of heat and mass flow from thermal areas in Lassen Volcanic National Park, California, 1984-93. Water-Resources Investigations Report 94-4180-A. <https://doi.org/10.3133/wri944180A>

Sparks, R., Francis, P., Hamer, R., Pankhurst, R., O'Callaghan, L., Thorpe, R. y Page, R., 1985. Ignimbrites of the Cerro Galán caldera, NW Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 24: 205-248.

Stern, C.R., 2004. Active Andean Volcanism: its geologic and tectonic setting. *Revista Geológica de Chile*, 31 (2): 161-206.

Stimac, J., Goff, F. y Goff, C., 2015. Intrusion-Related Geothermal Systems. En: Sigurdsson, H.(Ed.), *Encyclopedia of Volcanoes* (Second Edition). 799–822. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385938-9.00046-8>.

Stumm, W., y Morgan, J. J., 1996. Water chemistry. *Encyclopedia of Environmental science*, 3, 1142-1161.

Tamburello, G., Pondrelli, S., Chiodini, G., Rouwet, D., 2018. Global-scale control of extensional tectonics on CO₂ earth degassing. *Nat. Commun.*, 4608VL <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07087>.

Tarchini, L., Rinaldi, M., Carapezza, M., Di Giuseppe, M., Isaia, R., Lucchetti, C., Prinzi, E., D'Assisi Tramparulo, F., Trioano, A. y Vitale, S., 2018. Multidisciplinary studies of diffuse soil CO₂

flux, gas permeability, self-potential, soil temperature highlight the structural architecture of Fondi di Baia craters (Campi Flegrei caldera, Italy). *Geophysics* 61, doi: 10.4401/ag-7683.

Tassi, F., Aguilera, F., Darrah, T., Vaselli, O., Capaccioni, B., Poreda, R.J., Delgado Huertas, A., 2010. Fluid geochemistry of hydrothermal systems in the Arica-Parinacota, Tarapacá and Antofagasta regions (northern Chile). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 192, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2010.02.006>.

Taussi, M., Nisi, B., Pizarro, M., Morata, D., Veloso, E. A., Volpi, G., Vaselli, O. y Renzulli, A., 2019. Sealing capacity of clay-cap units above the Cerro Pabellón hidden geothermal system (northern Chile) derived by soil CO₂ flux and temperature measurements. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 384, 1-14.

Taussi, M., Nisi, B., Vaselli, O., Maza, S., Morata, D. y Renzulli, A., 2021. Soil CO₂ flux and temperature from a new geothermal area in the Cordón de Inacaliri Volcanic Complex (northern Chile). *Geothermics*, 89, 101961.

Tchilinguirian, P., y Olivera, D. E., 2014. Late Quaternary paleoenvironments, South Andean Puna (25° -27°S), Argentina. In: Oxford, U. K. (Ed.), Hunter -Gatherer s from a High -Elevation Desert: People of the Salt Puna (Northwest Argentina). Archaeopress, pp. 43 –69.

Tibaldi, A., Bonali, F. y Corazzato, C., 2017. Structural control on volcanoes and magma paths from local to orogeny-scale: The Central Andes case. *Tectonophysics* 699: 14-41.

Thorpe, R.S., Francis, P.W., Harmon, R.S. y Anonymous, 1981. Andean andesites and crustal growth. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A:Mathematical and Physical Sciences* 305 –320.

Todesco, M. y Giordano, G., 2010. Modelling of CO₂ circulation in the Colli Albani area. The Colli Albani Volcano, *Special Publications of IAVCEI*, 3, 311-329, Geological Society, London.

Tonani, F., y Miele, G., 1991. Methods for measuring flow of carbón dioxide through soils in the volcanic setting. Napoli '91. International Conference on Active Volcanoes and Risk Mitigation. Napoli. 27 August-1 September 1991. (abstract).

Trumbull, R. B., Riller, U., Oncken, O., Scheuber, E., Munier, K., Hongn, F. 2006. The time-space distribution of Cenozoic volcanism in the South-Central Andes: a new data compilation and some tectonic implications. *The Andes: active subduction orogeny*, 29-43.

Turner, J.C.M., 1970. The Andes of Northwestern Argentina. *Geologische Rundschau* 59(3): 1028-1063, Stuttgart.

Turner, J.C.M., 1972. Puna. En: Leanza, A.F. (Ed.), *Geología Regional Argentina*. Academia Nacional de Ciencias, Córdoba: 91-116.

UNSa., 1982. Exploración Geotérmica (Fase de Reconocimiento) en Puna Salteña y Cerro Galán – Salar de Antofalla (Catamarca). Proyecto de investigación de la Universidad Nacional de Salta (inédito), nómina de personal involucrado: Amengual, R., Arias, J., Fuertes, A., Gallinski, M., Moreno Espelta, C., Rivelli, F., Torres, R., Viera, O., Benavidez, A., Chalabe, E., Mendoza, R., Seggiaro, R., Suárez, O., Chocobar, J., Domínguez, R., Fernández, C., Soler, R., Tapia, V., Coira, B. y Fournier, R., Salta.

Urbíeta M.S, Willis Poratti G., Segretin A., Gonzalez Toril E., Giaveno A. y Donati E., 2015. Copahue geothermal system: a volcanic geothermal environment with rich prokaryotic biodiversity. *Microorganisms* 3, 344-363.

Valero-Garcés, B. L., Delgado-Huertas, A., Ratto, N., y Navas, A., 1999. Large ^{13}C enrichment in primary carbonates from Andean Altiplano lakes, northwest Argentina. *Earth and Planetary Science Letters*, 171(2), 253-266.

Vignoni, P. A., Jurikova, H., Schröder, B., Tjallingii, R., Córdoba, F. E., Lecomte, K. L., Pinkerneil, S., Grudzinska, I., Schleicher, A., Viotto, S. A., Santamans, C. D., Rae, J. W. B. Brauer,

A., 2024. On the origin and processes controlling the elemental and isotopic composition of carbonates in hypersaline Andean lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 366, 65-83.

Viramonte, J.G., Galliski, M.A., Araña Saavedra, V., Aparicio, A., García Cucho, L. y Martín Escorza, C., 1984. El finivulcanismo básico de la depresión de Arizaro, provincia de Salta (resumen), en 9º Congreso Geológico Argentino, Bariloche, Argentina: Buenos Aires, Asociación Geológica Argentina, 3, 234-251.

Viramonte, J.G. y Petrinovic, I.A., 1990. Calderas asociadas a megafracturas transcurrentes en los Andes Centrales del Sur. 11º Congreso Geológico Argentino, Actas 2: 369- 372, San Juan.

Viveiros, F., Cardellini, C., Ferreira, T., Caliro, S., Chiodini, G., Silva, C. 2010. Soil CO₂ emissions at Furnas volcano, São Miguel Island, Azores archipelago: Volcano monitoring perspectives, geomorphologic studies, and land use planning application. *Journal of Geophysical Research* 115, B12208, doi:10.1029/2010JB007555.

Wang, C., Wei, H., Liu, D., Luo, W., Hou, J., Cheng, W., Han, X., Bai, E., 2017. Depth profiles of soil carbon isotopes along a semi-arid grassland transect in northern China. *Plant and Soil*, 417, 43-52.

Wang, Z. Y., Xie, J. B., Wang, Y. G. y Li, Y., 2020. Biotic and abiotic contribution to diurnal soil CO₂ fluxes from saline/alkaline soils. *Scientific Reports*, 10(1), 5396. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62209-2>.

Wang, Y. y Pang, Z., 2023. Heat flux in volcanic and geothermal areas: Methods, principles, applications and future directions. *Gondwana Research*, 122, 260-278.

Ward, K. M., Delph, J. R., Zandt, G., Beck, S. L. y Ducea, M . N., 2017. Magmatic evolution of a Cordilleran flare-up and its role in the creation of silicic crust. *Sci. Rep.* 7 (1), 9047. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09015-5>.

Werner, C., Wyngaard, J. C. y Brantley, S. L., 2000. Eddy-correlation measurement of hydrothermal gases. *Geophysical Research Letters*, 27(18), 2925-2928.

Werner, C.A., Hochstein, M.P. y Bromley, C.J., 2004. CO₂-flux of steaming ground at Karapiti. th New Zealand Geothermal Workshop 2004 59–64.

Werner, C. y Cardellini, C., 2006. Comparison of carbon dioxide emissions with fluid upflow, chemistry, and geologic structures at the Rotorua geothermal system, New Zealand. *Geothermics*, 35(3), 221-238.

Werner C., Bergfeld D., Farrar C.D., Doukas M.P., Kelly P.J., Kern C., 2014. Decadal-scale variability of diffuse CO₂ emissions and seismicity revealed from long-term monitoring (1995-2013) at Mammoth Mountain, California, USA. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 289:51-63.

Werner C., Fischer T., Aiuppa A., Edmonds M., Cardellini C., Carn S., Chiodini G., Cottrell E., Burton M., Shinohara H., Allard P., 2019. Carbon dioxide emissions from subaerial volcanic regions. Two decades in review. *Deep Carbon: Past to Present*. Cambridge University Press.

Werth, M. y Kuzyakov, Y., 2010. ¹³C fractionation at the root–microorganisms–soil interface: a review and outlook for partitioning studies. *Soil Biology and Biochemistry*, 42(9), 1372-1384.

West Systems brochure, 2019. High resolution Methane and Carbon Dioxide diffuse flux meter. <https://www.westsystems.com/>, 4.

Whitman, D., Isacks, B. L., Chatelain, J. L., Chiu, J. M. y Perez, A., 1992. Attenuation of high-frequency seismic waves beneath the central Andean Plateau. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 97(B13), 19929-19947.

Willett, S. D. y Pope, D. C., 2004. Thermo-mechanical models of convergent orogenesis: thermal and rheologic dependence of crustal deformation. In *Rheology and deformation of the lithosphere at continental margins* (pp. 179-222). Columbia University Press.

Williams, C.F., Reed, M.J. y Anderson, A. F., 2011. Updating the classification of geothermal resources. In: *Proceedings 36th workshop on geothermal reservoir engineering*. Stanford, CA: Stanford University; January 31–February 2, 2011. SGP-TR-191.

Willis Poratti, G., 2016. Biorremediación de metales pesados por sulfidogénesis utilizando comunidades y microorganismos sulfato-reductores (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de La Plata).

Wright, P. M., Ward, S. H., Ross, H. P., y West, R. C., 1985. State-of-the-art geophysical exploration for geothermal resources. *Geophysics*, 50(12), 2666-2696.

Wright, H. M., Folkes , C. B., Cas, R. A., Cashman, K. V., 2011. Heterogeneous pumice populations in the 2.08 -Ma Cerro Galán Ignimbrite: implications for magma recharge and ascent

preceding a large -volume silicic eruption. Bull. Volcanol. 73, 1513–1533.
<https://doi.org/10.1007/s00445-011-0525-5>.

Yuan, X., Sobolev, S.V., Kind, R., Oncken, O., Bock G., Asch, G., Schurr, B., Graeber, F., Rudloff, A., Hanka, W., Wylegalla, K., Tibi, R. , Haberland, C., Rietbrock, A. , Giese, P. , Wigger, P., Röwer, P., Zandt, G., Beck, S., Wallace, T., Pardo, M. y Comte, D., 2000. Subduction and collision processes in the Central Andes constrained by converted seismic phases. Nature 408: 958-961.

Anexos

Anexo 1

Tabla completa con los puntos de mediciones del flujo de CO₂ y temperatura del suelo.

n	Fecha	Sitio	x	y	Flujo de CO ₂	T
			m	m	g/m ² /d	°C
1	6/10/2021	La Colcha 1	701602	7118976	0	-1.6
2	6/10/2021	La Colcha 1	701579	7118955	0	-3.2
3	6/10/2021	La Colcha 1	701563	7118979	0	-3.4
4	6/10/2021	La Colcha 1	701587	7118997	0	7.3
5	6/10/2021	La Colcha 1	701572	7119021	0	8.2
6	6/10/2021	La Colcha 1	701543	7119004	0	2.1
7	6/10/2021	La Colcha 1	701531	7119028	0	11.3
8	6/10/2021	La Colcha 1	701561	7119040	0.35	14.0
9	6/10/2021	La Colcha 1	701548	7119068	0	4.0
10	6/10/2021	La Colcha 1	701513	7119056	0	-1.0
11	6/10/2021	La Colcha 1	701492	7119085	0.09	2.9
12	6/10/2021	La Colcha 1	701470	7119095	0.09	4.4
13	6/10/2021	La Colcha 1	701438	7119103	0	8.7
14	6/10/2021	La Colcha 1	701411	7119111	0	6.0
15	6/10/2021	La Colcha 1	701380	7119119	0	6.6
16	6/10/2021	La Colcha 1	701385	7119146	0.30	10.9
17	6/10/2021	La Colcha 1	701415	7119138	0	1.5

18	6/10/2021	La Colcha 1	701443	7119128	0	10.3
19	6/10/2021	La Colcha 1	701473	7119190	0	9.5
20	6/10/2021	La Colcha 1	701502	7119111	0	15.7
21	6/10/2021	La Colcha 1	701531	7119099	0.96	8.9
22	6/10/2021	La Colcha 1	701520	7119121	1.57	13.3
23	6/10/2021	La Colcha 1	701517	7119137	0.57	12.4
24	6/10/2021	La Colcha 1	701491	7119150	10.89	14.0
25	6/10/2021	La Colcha 1	701459	7119154	0	13.0
26	6/10/2021	La Colcha 1	701427	7119153	0	12.0
27	6/10/2021	La Colcha 1	701397	7119154	0	7.4
28	6/10/2021	La Colcha 1	701402	7119183	0	7.4
29	6/10/2021	La Colcha 1	701430	7119177	0	6.7
30	6/10/2021	La Colcha 1	701460	7119174	0	7.9
31	6/10/2021	La Colcha 1	701492	7119175	0.09	10.2
32	6/10/2021	La Colcha 1	701521	7119169	0	6.7
33	6/10/2021	La Colcha 1	701542	7119141	0.12	7.4
34	6/10/2021	La Colcha 1	701581	7119067	0.18	8.9
35	6/10/2021	La Colcha 1	701601	7119044	0.13	8.3
36	6/10/2021	La Colcha 1	701618	7119014	0	8.5
37	6/10/2021	La Colcha 1	701631	7118988	0	10.4
38	3/10/2021	La Colcha 3	701243	7118842	0	7.3
39	3/10/2021	La Colcha 3	701225	7118832	6.16	17.2
40	3/10/2021	La Colcha 3	701226	7118854	0.88	13.6

41	5/10/2021	La Colcha 3	701252	7118908	0	-2.3
42	5/10/2021	La Colcha 3	701254	7118899	0	-3.6
43	5/10/2021	La Colcha 3	701252	7118889	0.82	12.5
44	5/10/2021	La Colcha 3	701248	7118877	0.99	4.2
45	5/10/2021	La Colcha 3	701249	7118865	1.05	5.2
46	5/10/2021	La Colcha 3	701249	7118853	2.16	20.6
47	5/10/2021	La Colcha 3	701247	7118844	0.34	6.9
48	5/10/2021	La Colcha 3	701241	7118836	0.50	10.0
49	5/10/2021	La Colcha 3	701233	7118830	0.41	16.0
50	5/10/2021	La Colcha 3	701225	7118824	0.46	10.3
51	5/10/2021	La Colcha 3	701216	7118830	0.34	14.1
52	5/10/2021	La Colcha 3	701217	7118839	0.84	13.7
53	5/10/2021	La Colcha 3	701221	7118848	0.82	1.8
54	5/10/2021	La Colcha 3	701224	7118859	7.66	13.6
55	5/10/2021	La Colcha 3	701225	7118868	0.52	3.7
56	5/10/2021	La Colcha 3	701229	7118878	0.50	-0.3
57	5/10/2021	La Colcha 3	701230	7118888	0.25	-2.3
58	5/10/2021	La Colcha 3	701230	7118898	0.62	5.8
59	5/10/2021	La Colcha 3	701239	7118900	0.99	6.7
60	5/10/2021	La Colcha 3	701240	7118892	0.9064	-1.2
61	5/10/2021	La Colcha 3	701240	7118882	0.89	2.3
62	5/10/2021	La Colcha 3	701239	7118872	3.41	4.9
63	5/10/2021	La Colcha 3	701237	7118862	16.23	22.1

64	5/10/2021	La Colcha 3	701237	7118852	21.66	22.5
65	5/10/2021	La Colcha 3	701233	7118842	2.32	20.3
66	5/10/2021	La Colcha 3	701221	7118839	3.15	10.3
67	5/10/2021	La Colcha 3	701210	7118843	2.43	13.9
68	5/10/2021	La Colcha 3	701212	7118854	0.23	1.5
69	5/10/2021	La Colcha 3	701213	7118866	5.01	15.8
70	5/10/2021	La Colcha 3	701215	7118876	0.76	8.5
71	5/10/2021	La Colcha 3	701215	7118888	0.65	-4.0
72	5/10/2021	La Colcha 3	701217	7118898	1.32	6.0
73	5/10/2021	La Colcha 3	701202	7118901	0.82	7.7
74	4/10/2021	Aguas Calientes	708194	7141620	0.54	0.3
75	4/10/2021	Aguas Calientes	708186	7141643	1.25	2.1
76	4/10/2021	Aguas Calientes	708178	7141660	2.50	5.9
77	4/10/2021	Aguas Calientes	708168	7141677	1.43	7.9
78	4/10/2021	Aguas Calientes	708166	7141694	1.07	4.1
79	4/10/2021	Aguas Calientes	708159	7141714	0.80	3.3
80	4/10/2021	Aguas Calientes	708148	7141733	0.33	-3.9
81	4/10/2021	Aguas Calientes	708141	7141750	0.80	4.4
82	4/10/2021	Aguas Calientes	708142	7141771	0.18	-0.7
83	4/10/2021	Aguas Calientes	708137	7141792	0.80	1.2
84	4/10/2021	Aguas Calientes	708117	7141792	1.70	-3.6
85	4/10/2021	Aguas Calientes	708120	7141772	0.45	-0.1
86	4/10/2021	Aguas Calientes	708122	7141752	1.61	1.9

87	4/10/2021	Aguas Calientes	708127	7141731	1.79	5.3
88	4/10/2021	Aguas Calientes	708130	7141712	1.34	1.5
89	4/10/2021	Aguas Calientes	708130	7141694	1.88	6.7
90	4/10/2021	Aguas Calientes	708133	7141675	2.59	3.9
91	4/10/2021	Aguas Calientes	708136	7141654	3.84	9.2
92	4/10/2021	Aguas Calientes	708138	7141634	0.54	9.0
93	4/10/2021	Aguas Calientes	708337	7141826	1.12	20.0
94	4/10/2021	Aguas Calientes	708340	7141854	13.28	27.5
95	4/10/2021	Aguas Calientes	708273	7141946	2.85	-4.3
96	4/10/2021	Aguas Calientes	708258	7141988	4.74	6.3
97	4/10/2021	Aguas Calientes	708252	7142006	9.31	18.0
98	4/10/2021	Aguas Calientes	708246	7142024	4.83	7.5
99	4/10/2021	Aguas Calientes	708234	7142037	4.40	16.4
100	4/10/2021	Aguas Calientes	708258	7142034	10.35	23.5
101	4/10/2021	Aguas Calientes	708264	7142017	6.47	15.7
102	4/10/2021	Aguas Calientes	708271	7142001	2.33	1.5
103	4/10/2021	Aguas Calientes	708272	7141978	5.17	0.7
104	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701162	7138442	0	6.7
105	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701173	7138455	0	7.7
106	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701182	7138468	0.20	27.8
107	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701196	7138495	0	8.2
108	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701203	7138510	0.89	8.9
109	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701190	7138517	0	11.7

110	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701184	7138502	0	9.2
111	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701178	7138489	0	9.2
112	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701171	7138475	0.25	7.2
113	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701167	7138460	0	15.9
114	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701162	7138447	0	12.5
115	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701155	7138433	0	8.1
116	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701141	7138440	0	7.0
117	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701148	7138453	0	11.0
118	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701154	7138465	0	7.1
119	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701160	7138480	0	15.5
120	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701166	7138495	0	35.0
121	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701171	7138508	0	7.4
122	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701177	7138522	0	13.3
123	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701164	7138529	0	4.6
124	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701161	7138514	0	6.7
125	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701158	7138500	0	8.2
126	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701154	7138485	0	31.9
127	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701150	7138472	0	16.5
128	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701144	7138452	0	7.2
129	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701130	7138464	0	9.4
130	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701134	7138479	0	23.5
131	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701140	7138494	0	8.2
132	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701143	7138509	0	4.8

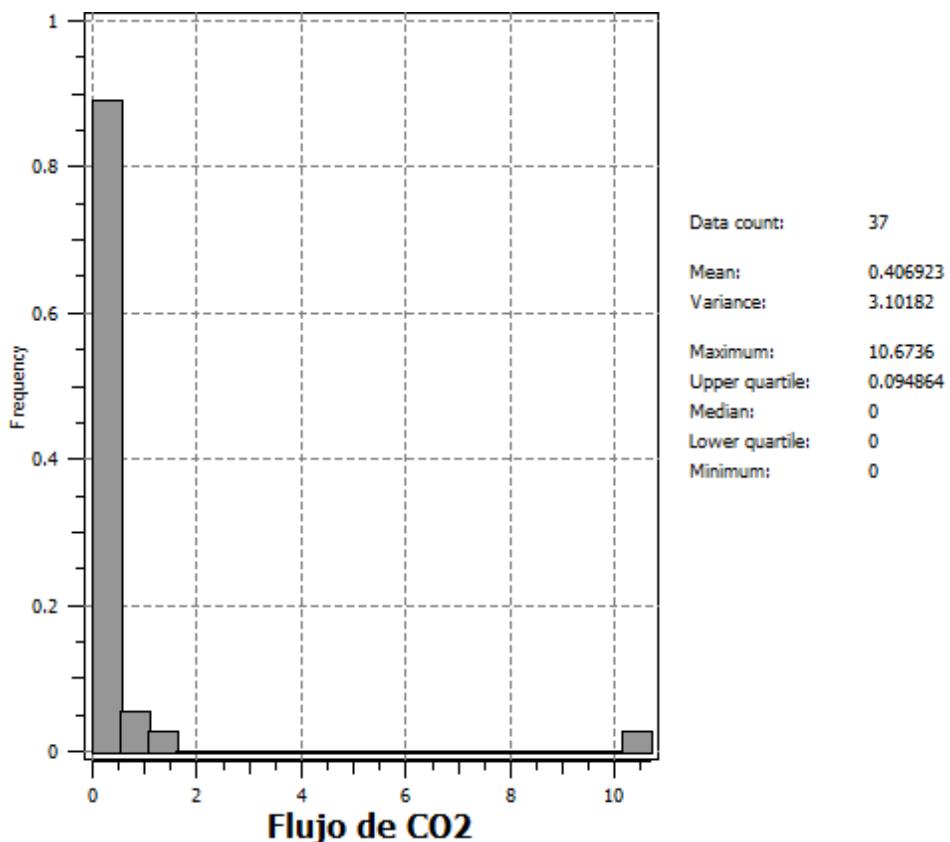
133	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701147	7138522	0	6.3
134	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701151	7138537	0	6.1
135	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701138	7138545	0	3.3
136	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701132	7138533	0	4.9
137	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701126	7138519	0	5.0
138	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701121	7138505	0	4.5
139	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701116	7138490	0	5.8
140	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701110	7138476	0	5.7
141	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701099	7138485	0	5.5
142	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701106	7138498	0	6.0
143	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701113	7138511	0	5.4
144	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701118	7138526	0	6.0
145	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701123	7138538	0	4.9
146	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701191	7138450	0	7.3
147	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701196	7138458	0	6.4
148	7/10/2021	Piscinas Burbujeantes	701197	7138477	0	7.3

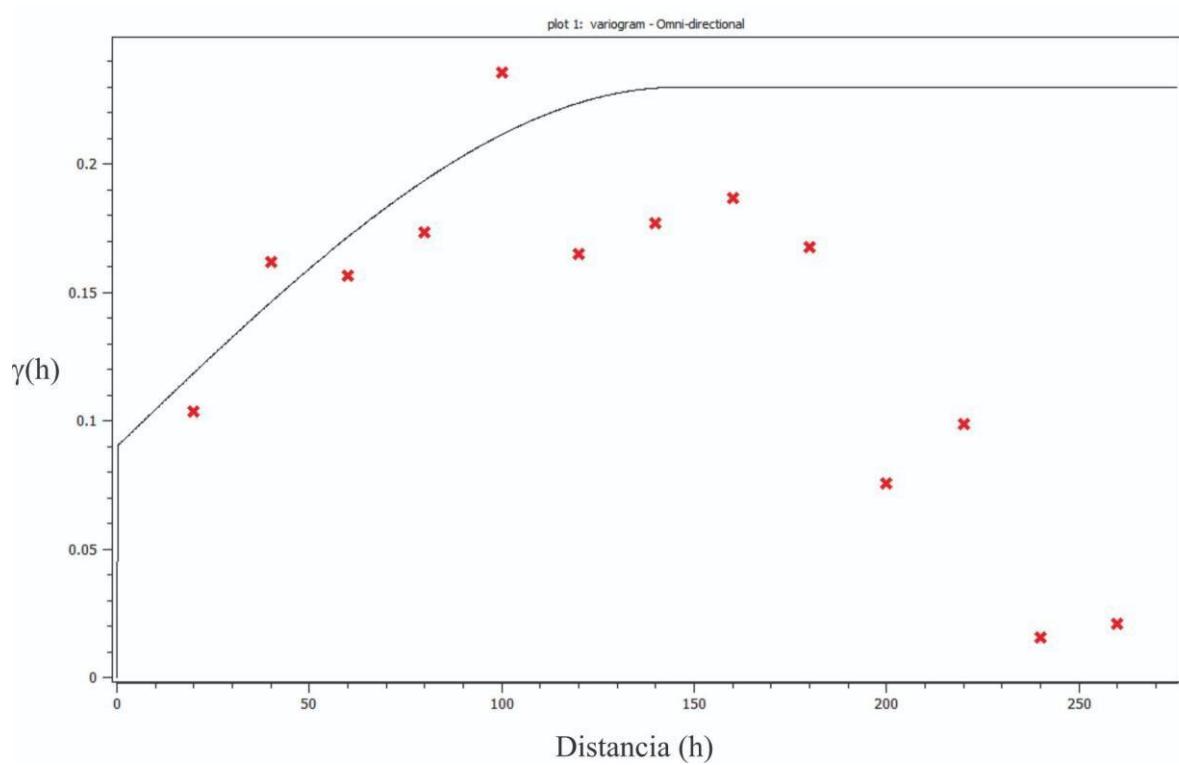
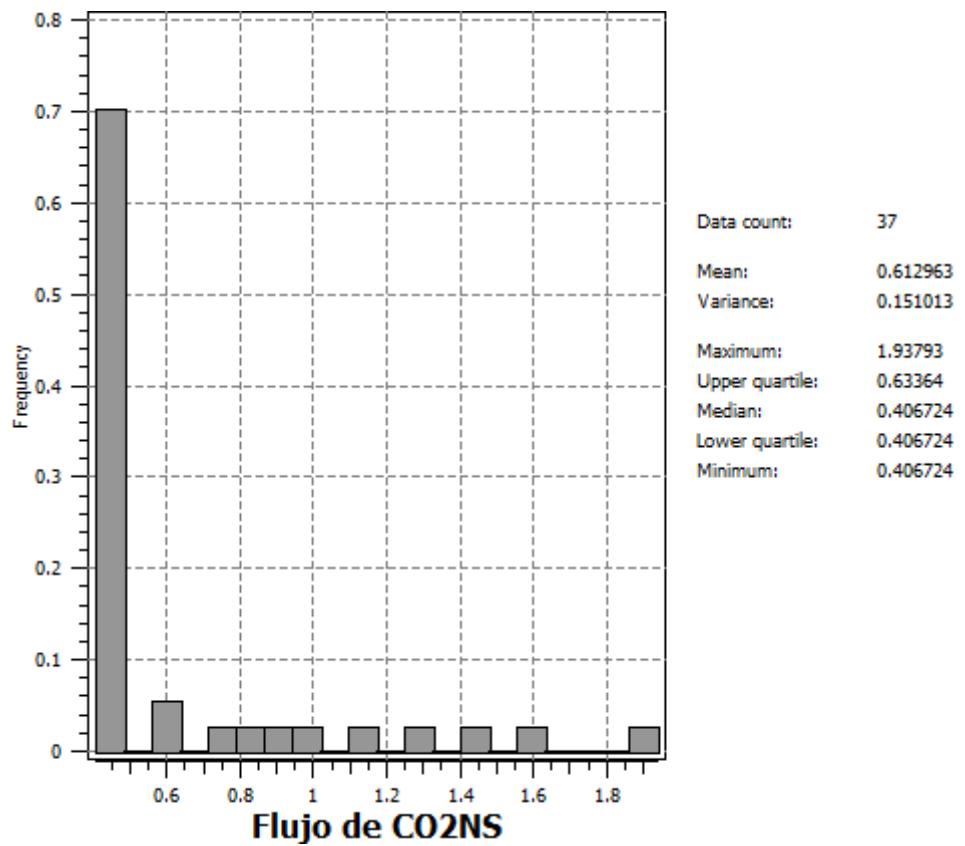
Anexo 2

Histogramas originales, histogramas normalizados, variogramas experimentales y modelos de variograma de cada conjunto de datos de las áreas hidrotermales de la caldera. En cada caso, el variograma experimental se observa con cruces rojas y el modelo de variograma, con una línea sólida negra.

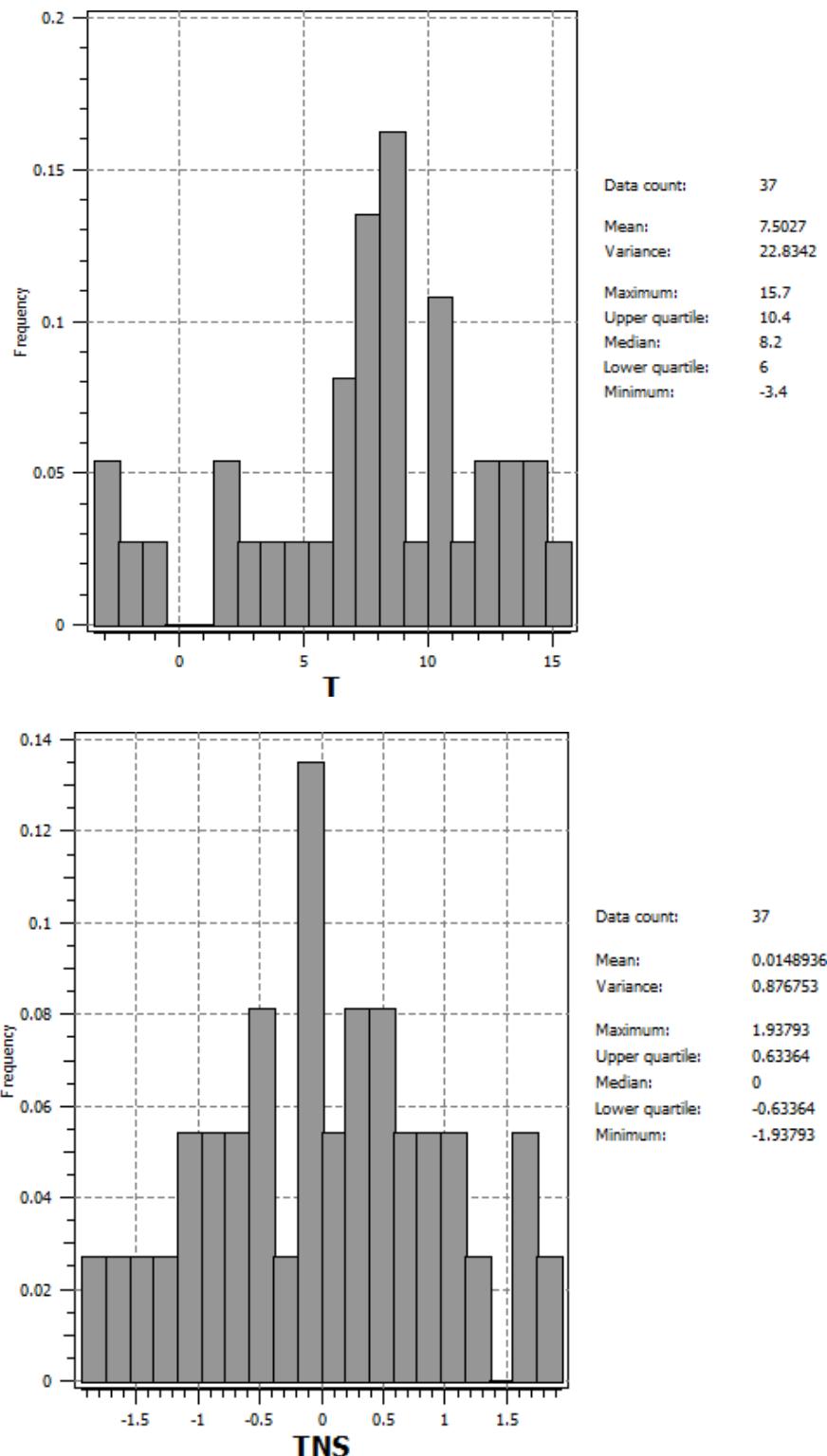
La Colcha

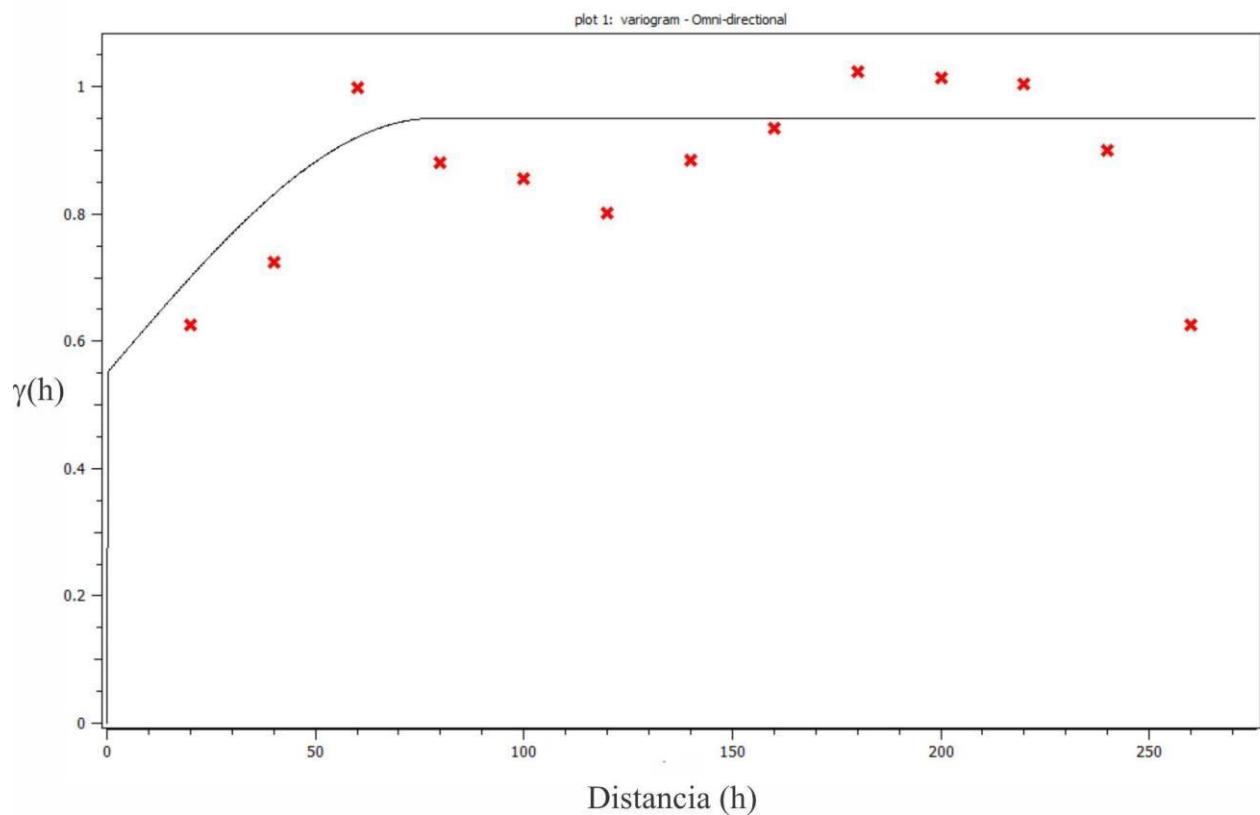
La Colcha 1-Flujo de CO₂



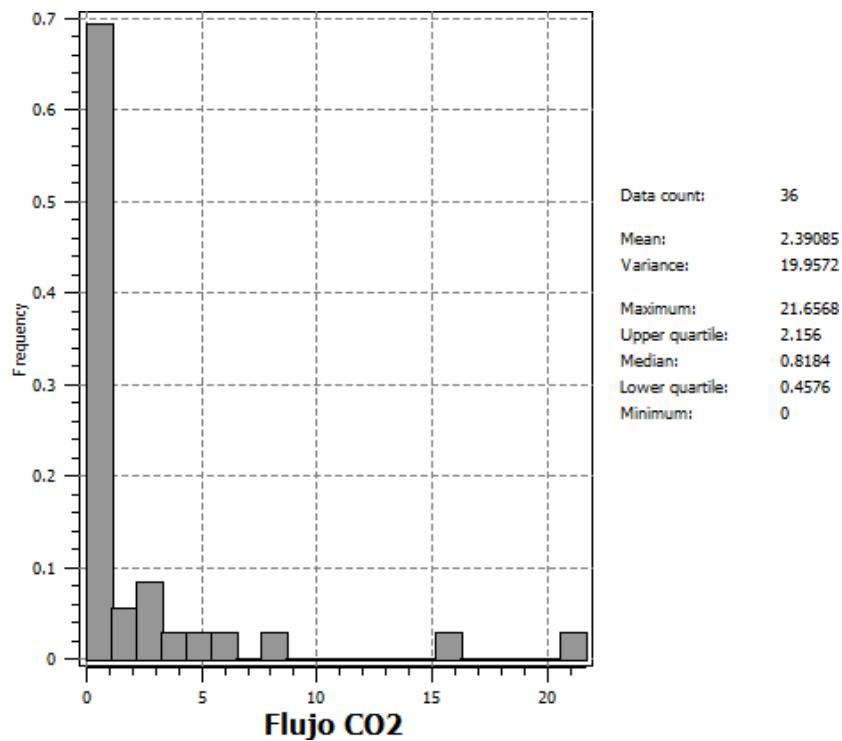


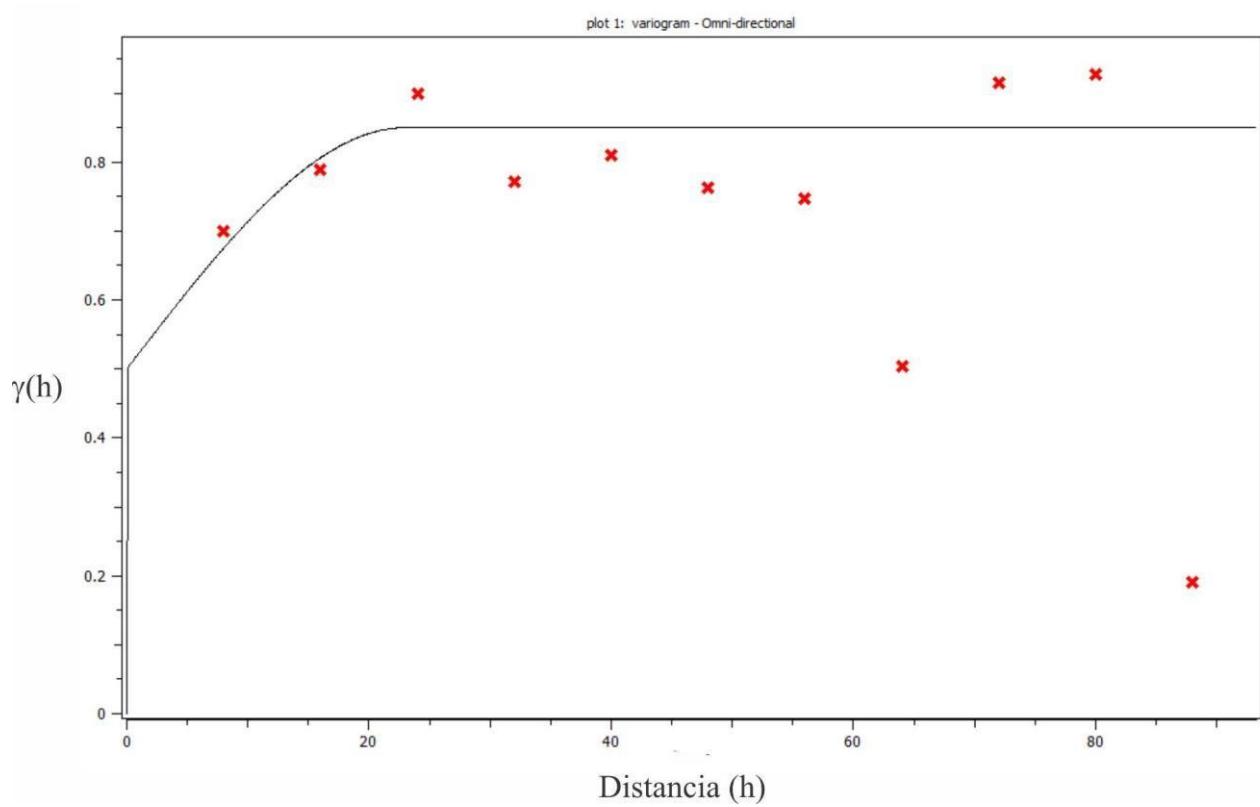
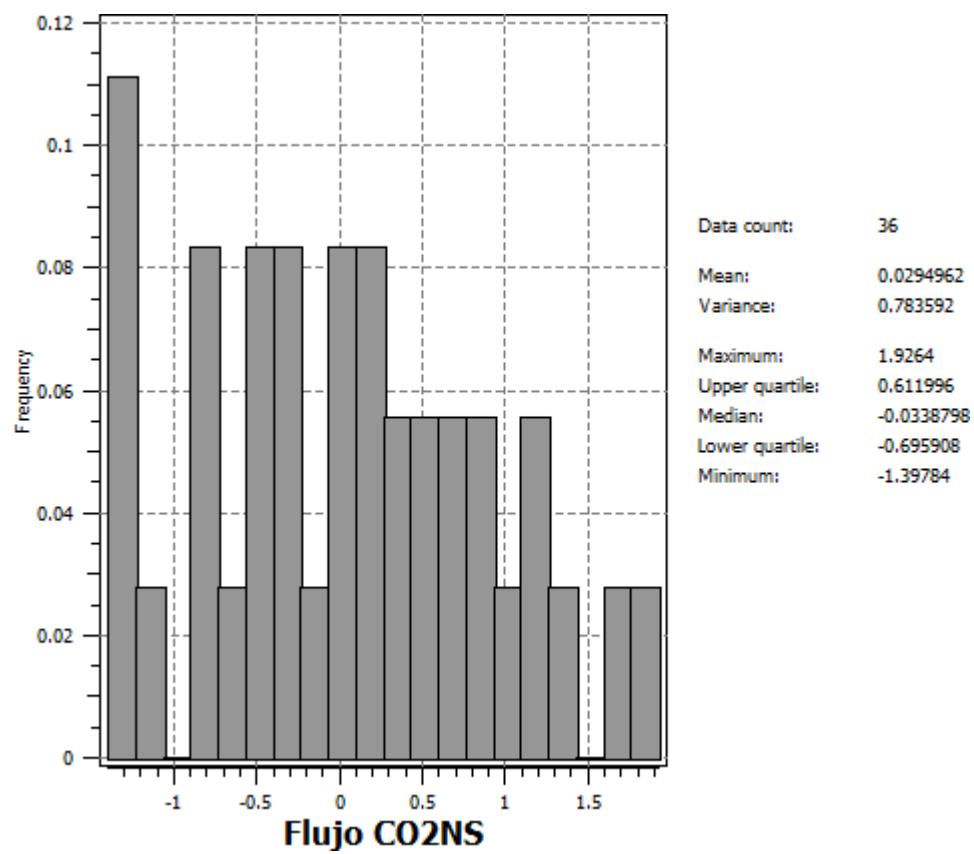
La Colcha 1-Temperatura del suelo



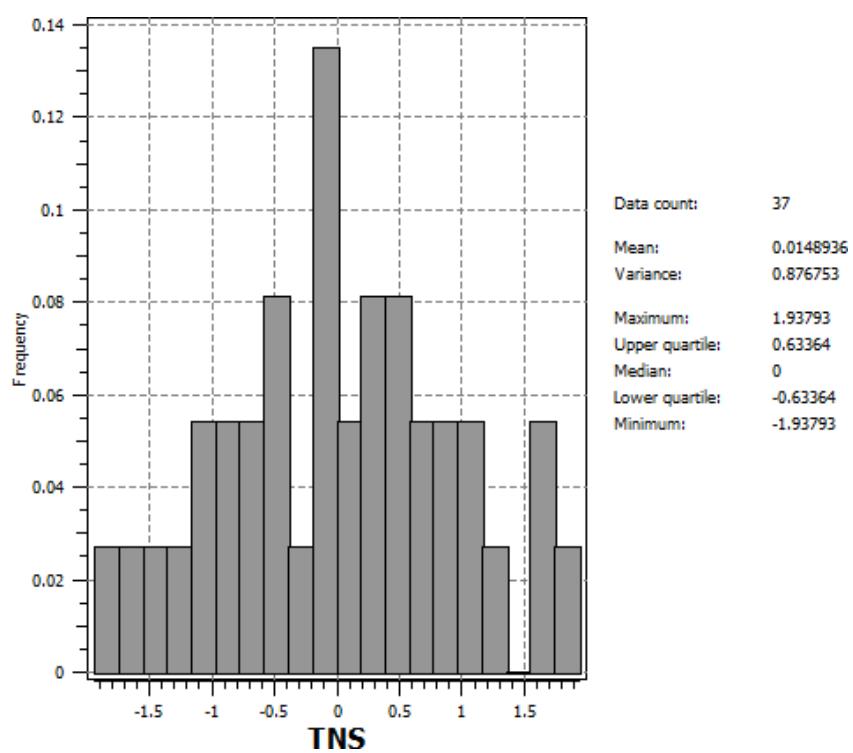
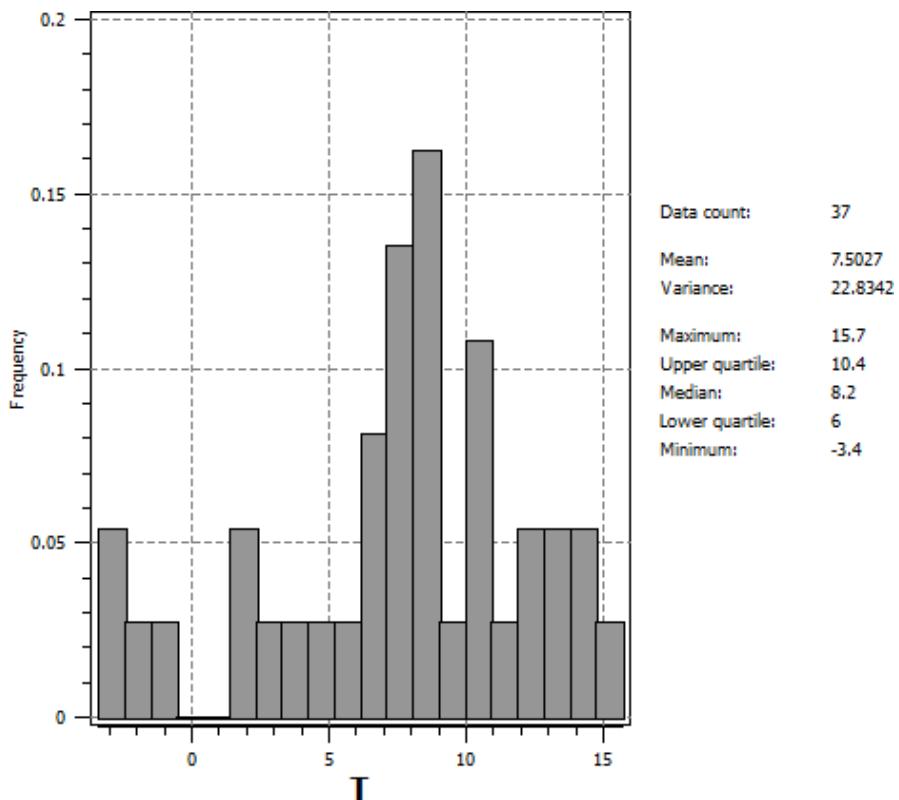


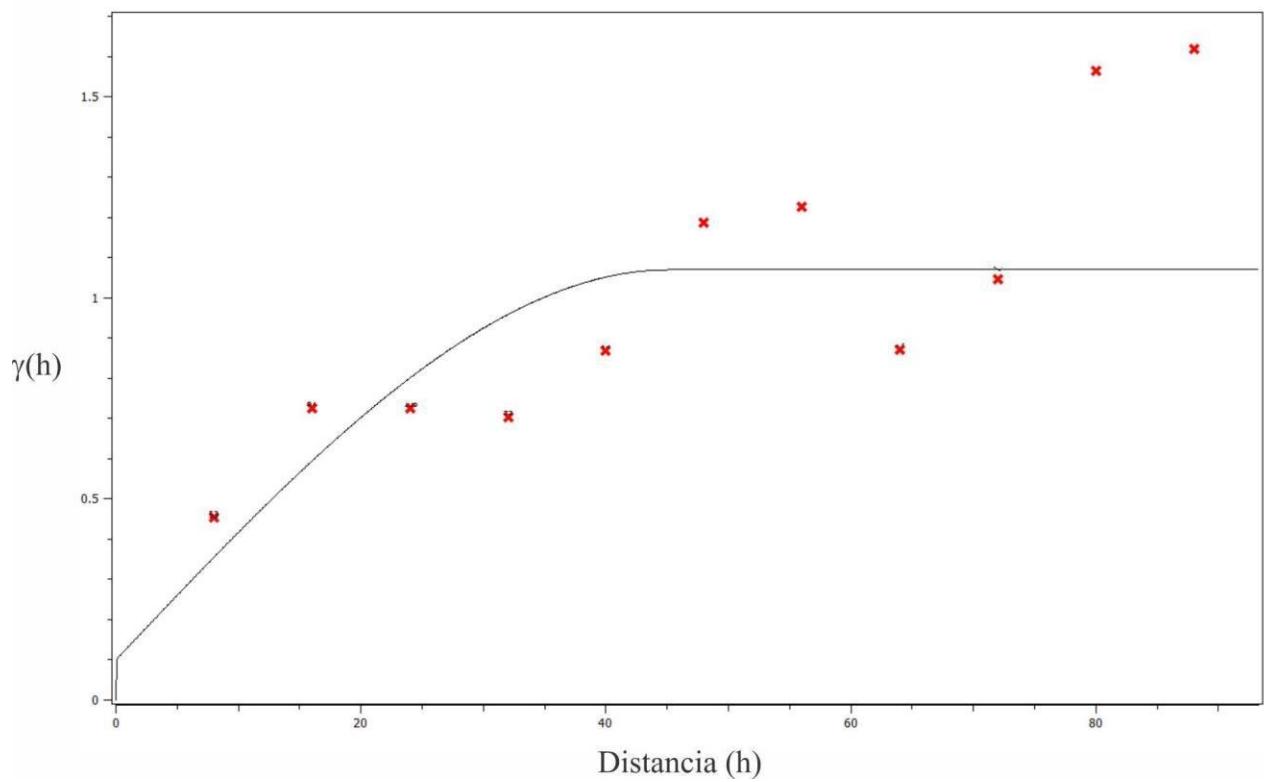
La Colcha 3-Flujo de CO₂



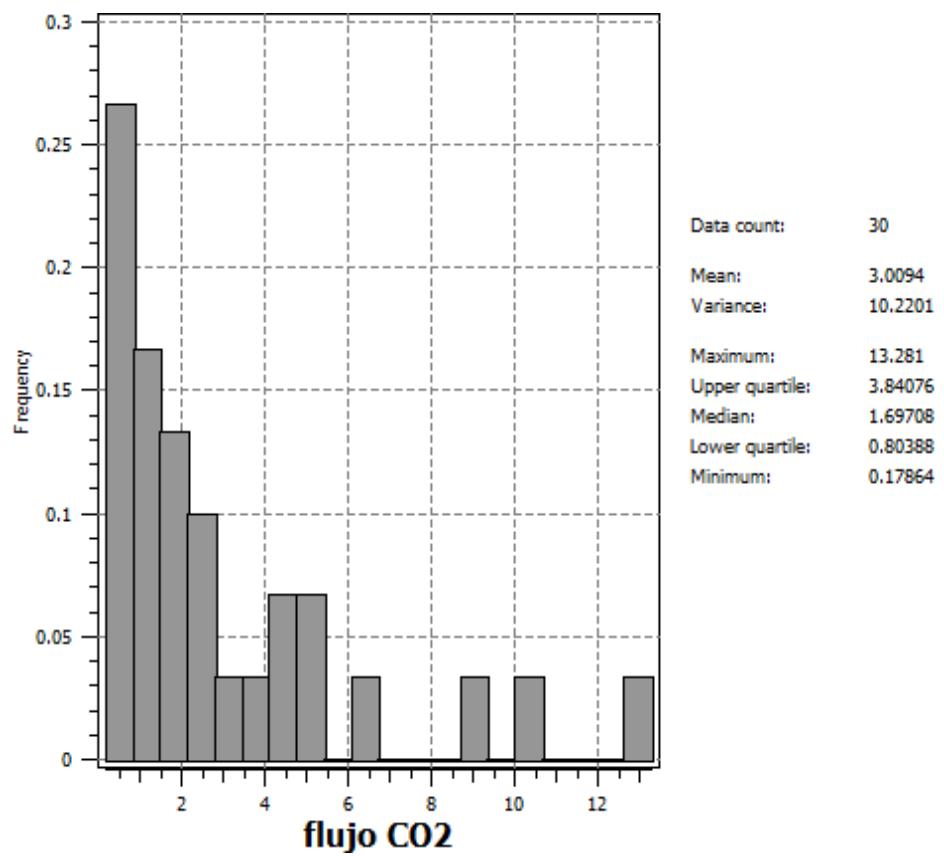


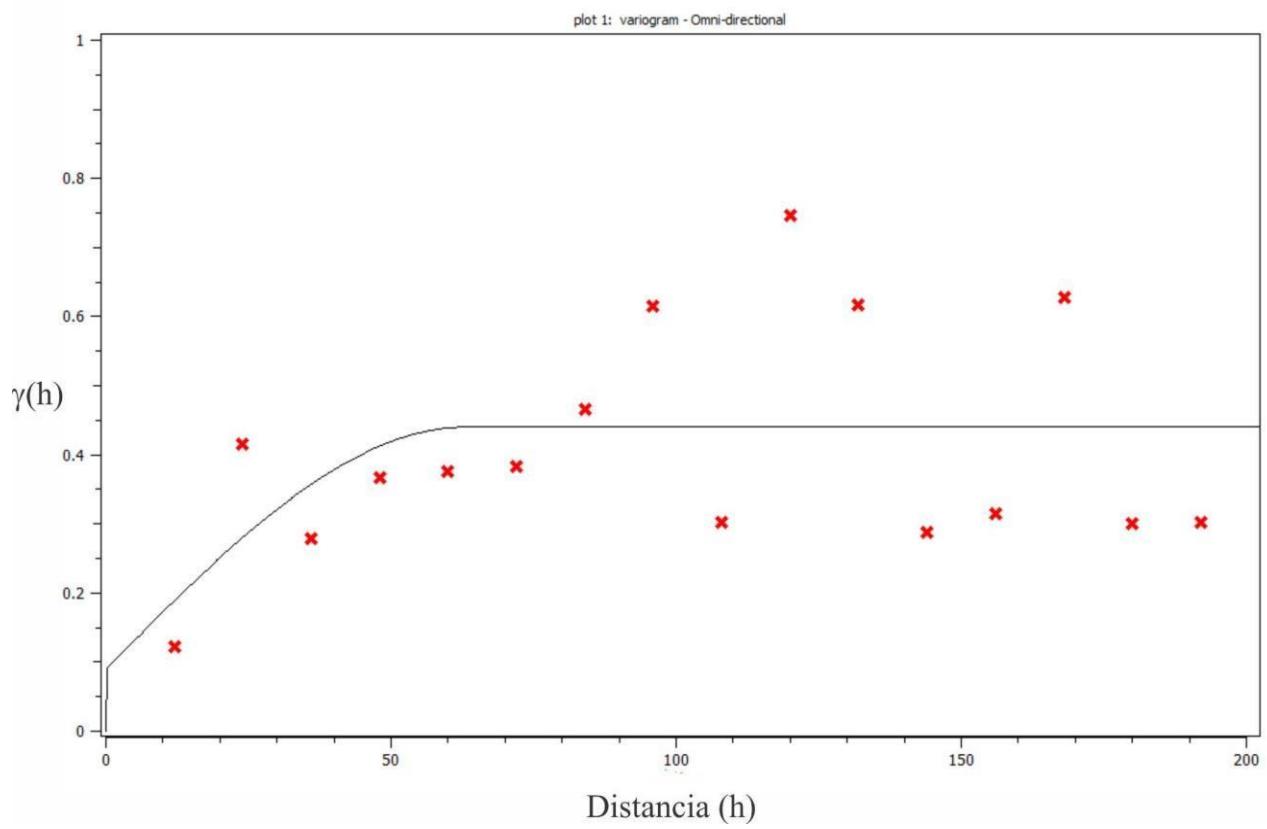
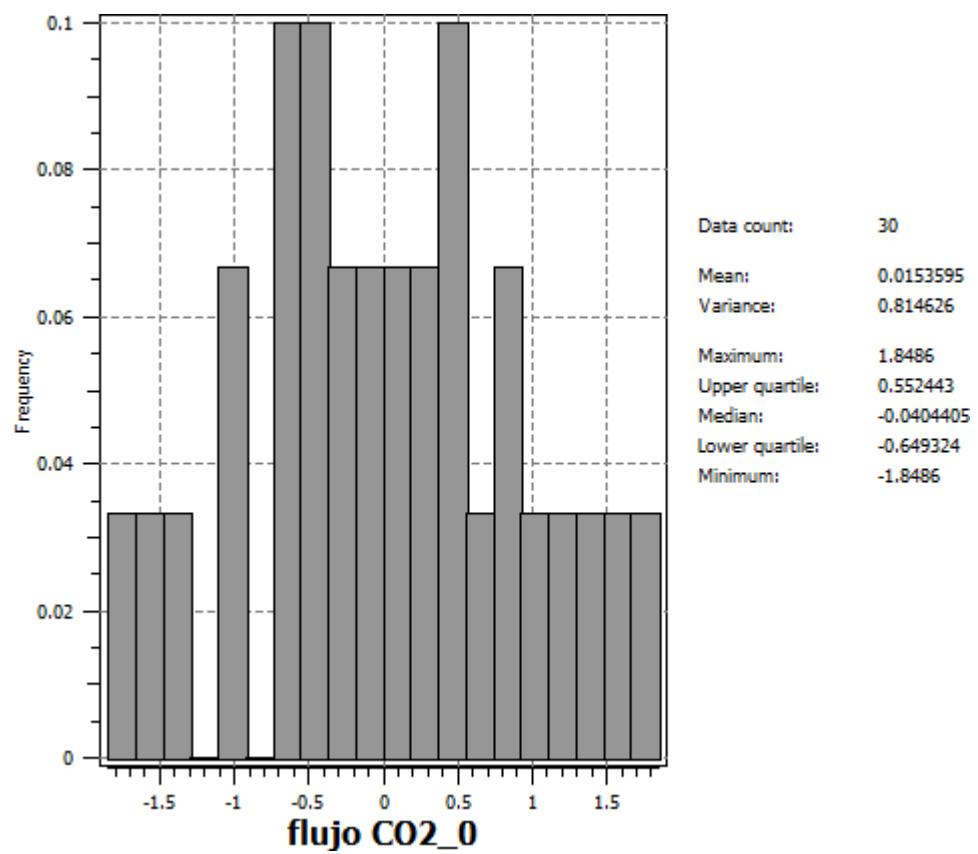
La Colcha 3-Temperatura del suelo



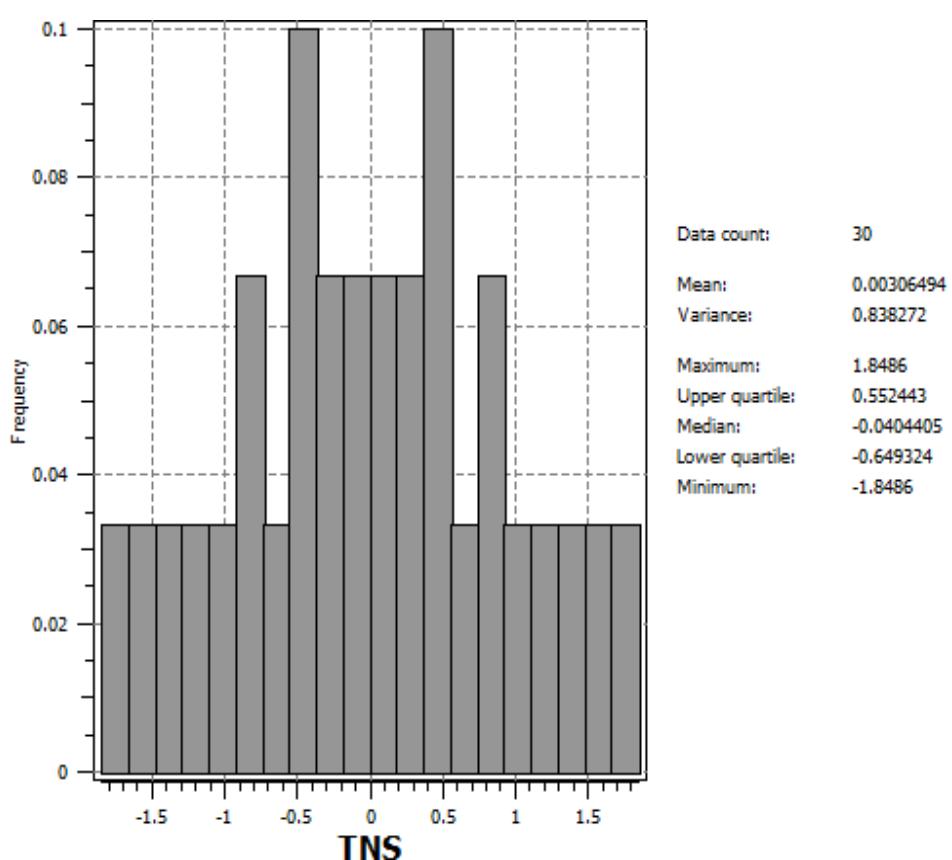
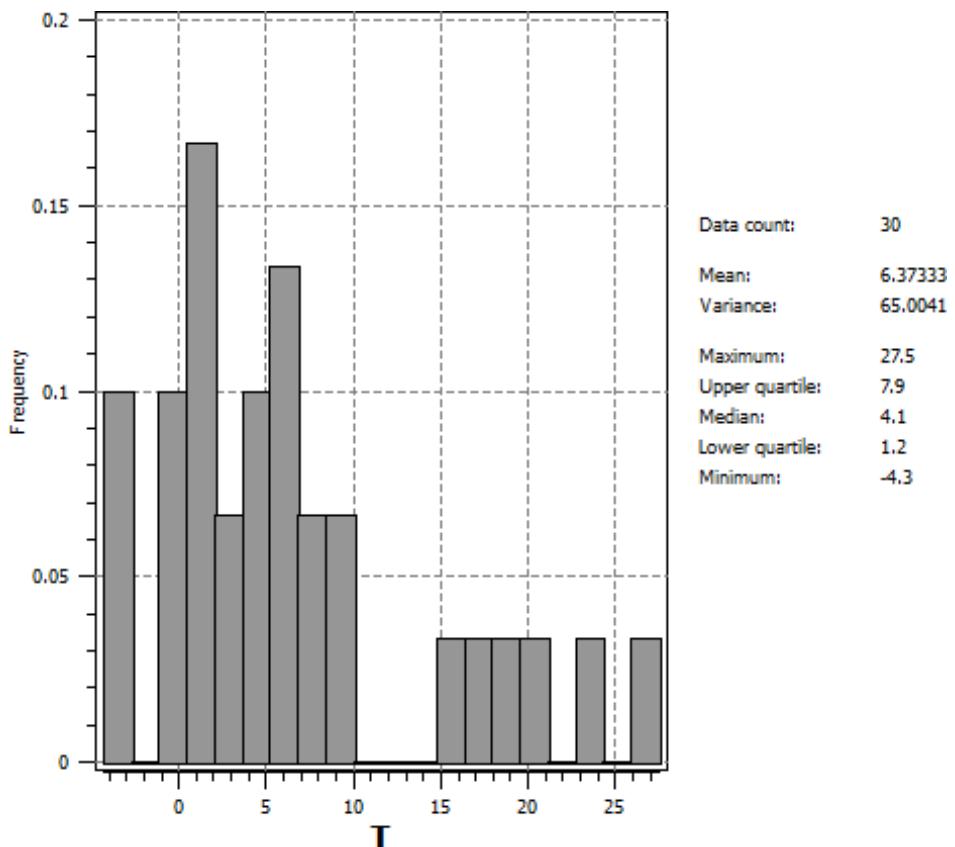


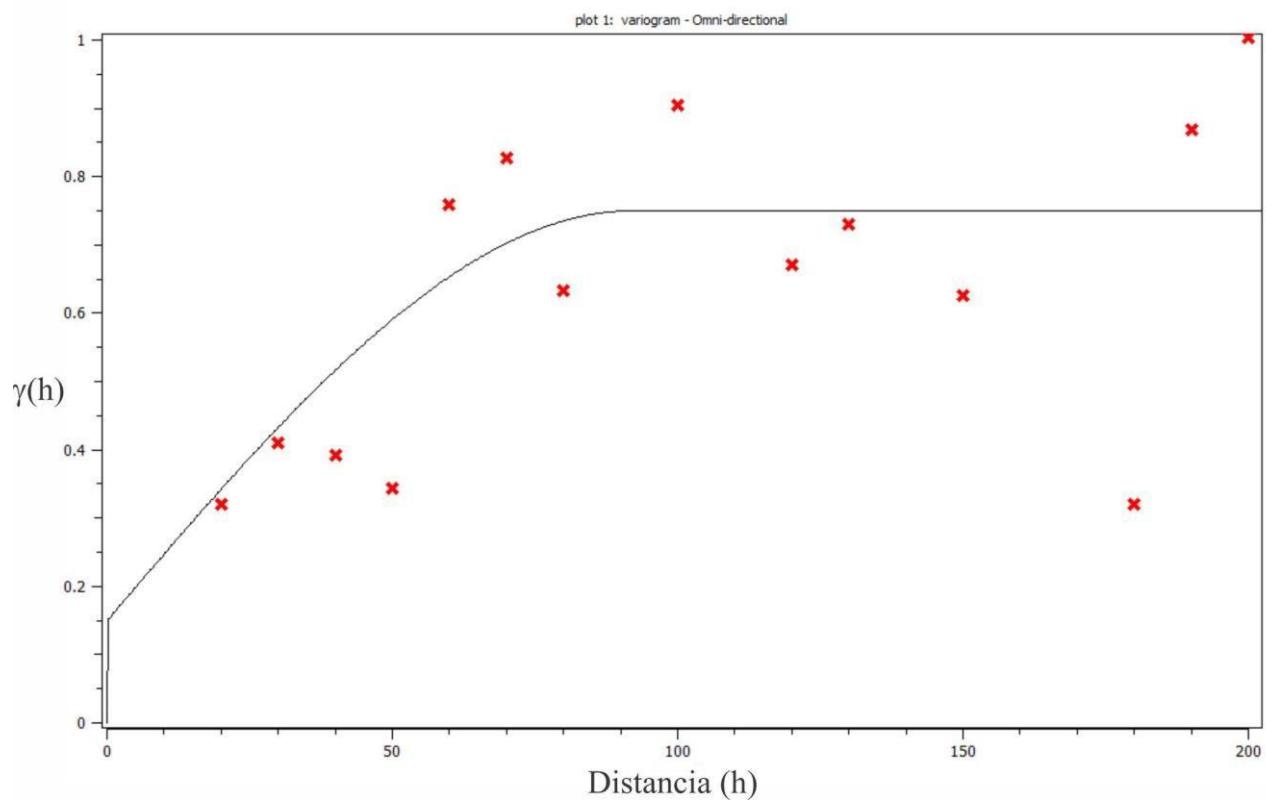
Aguas Calientes-Flujo de CO₂



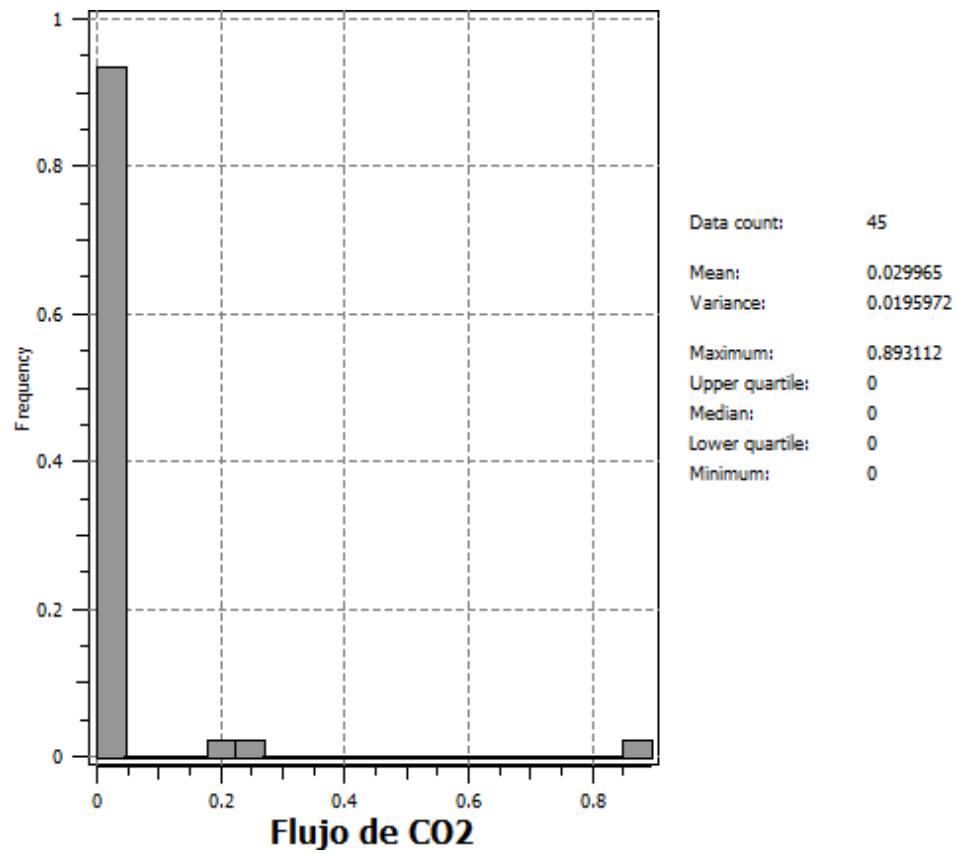


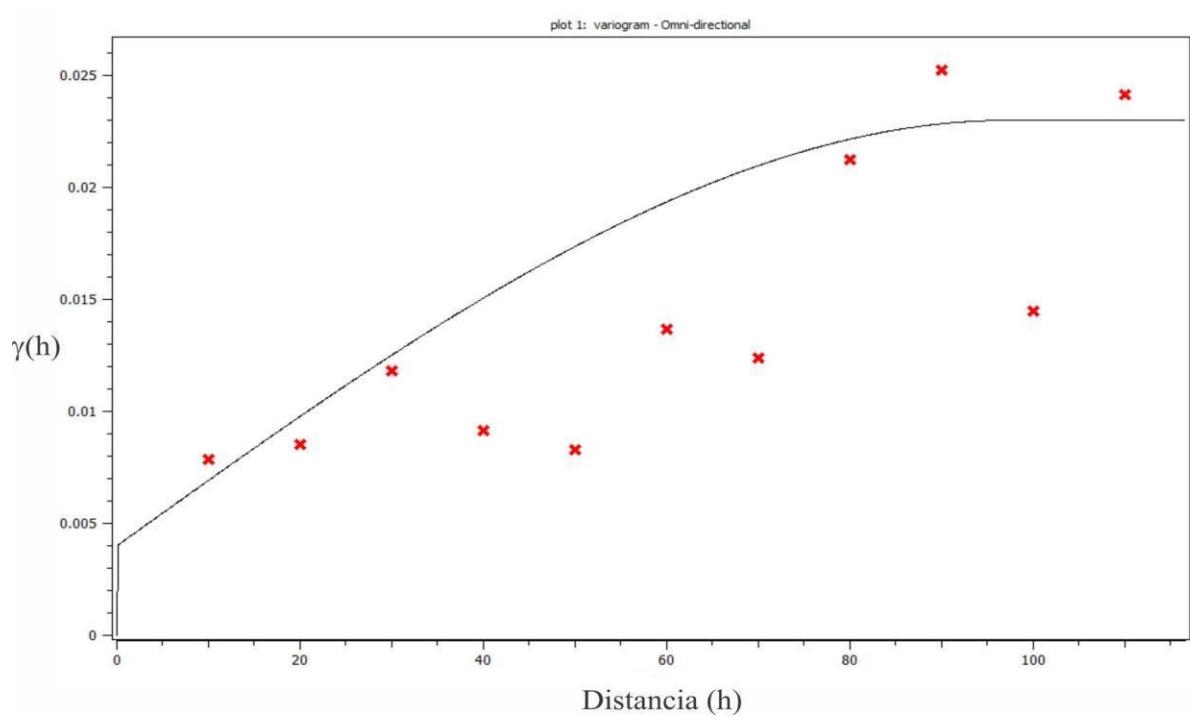
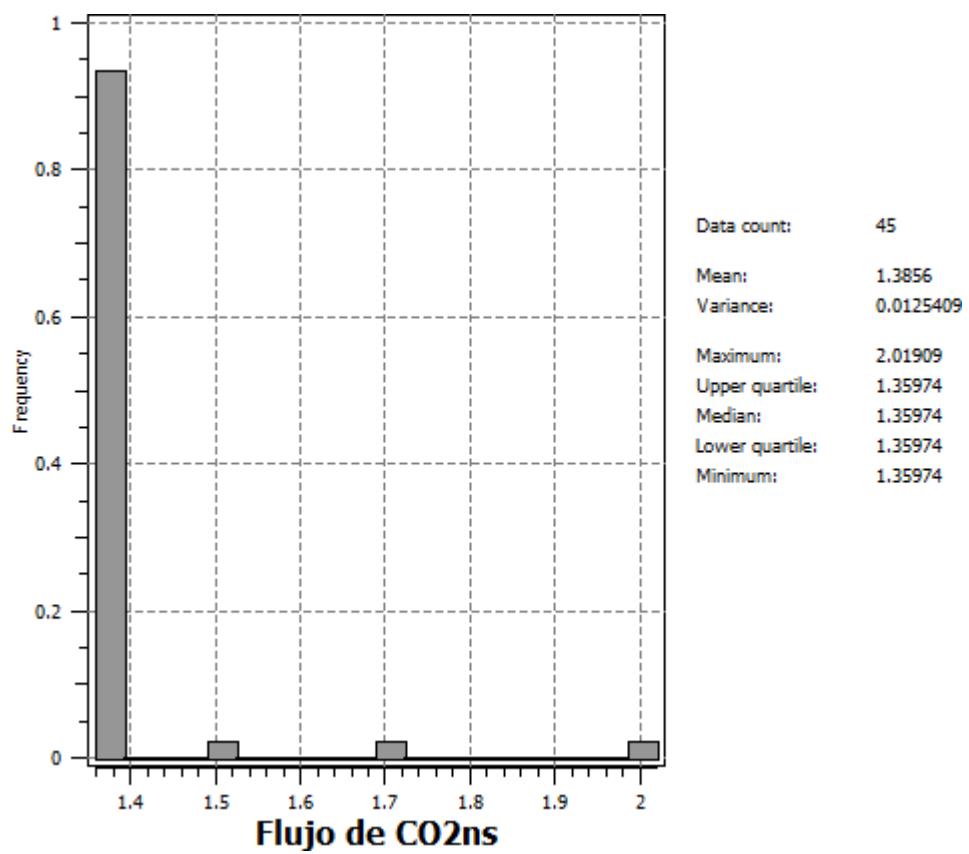
Aguas Calientes-Temperatura del suelo



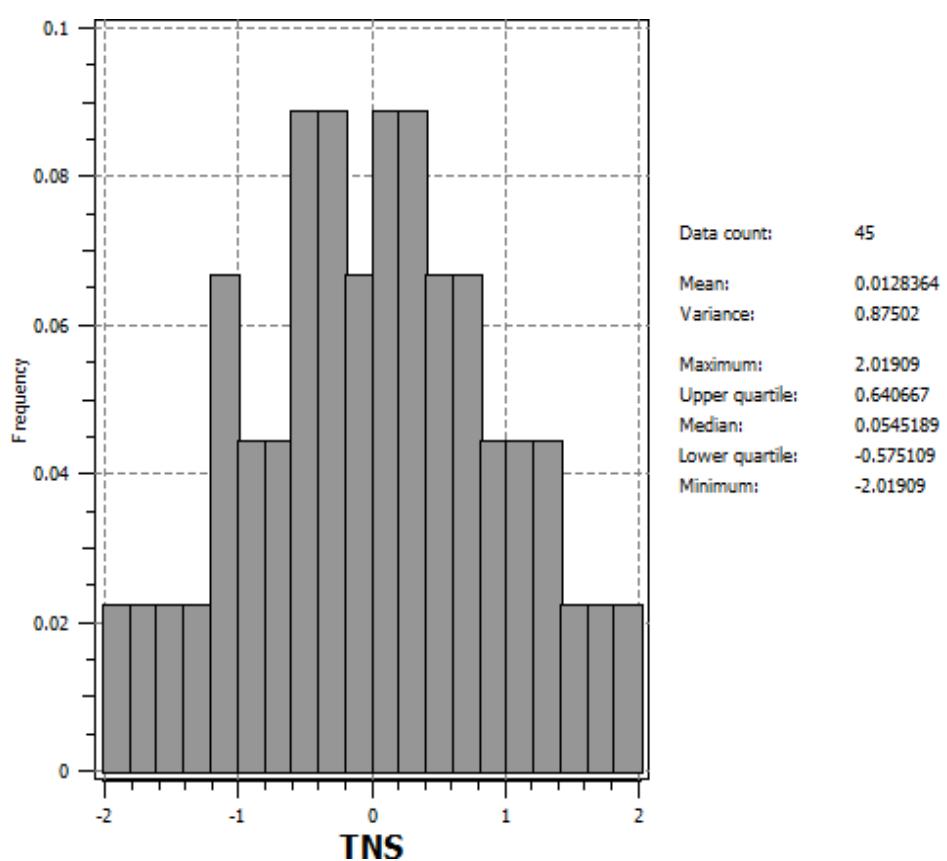
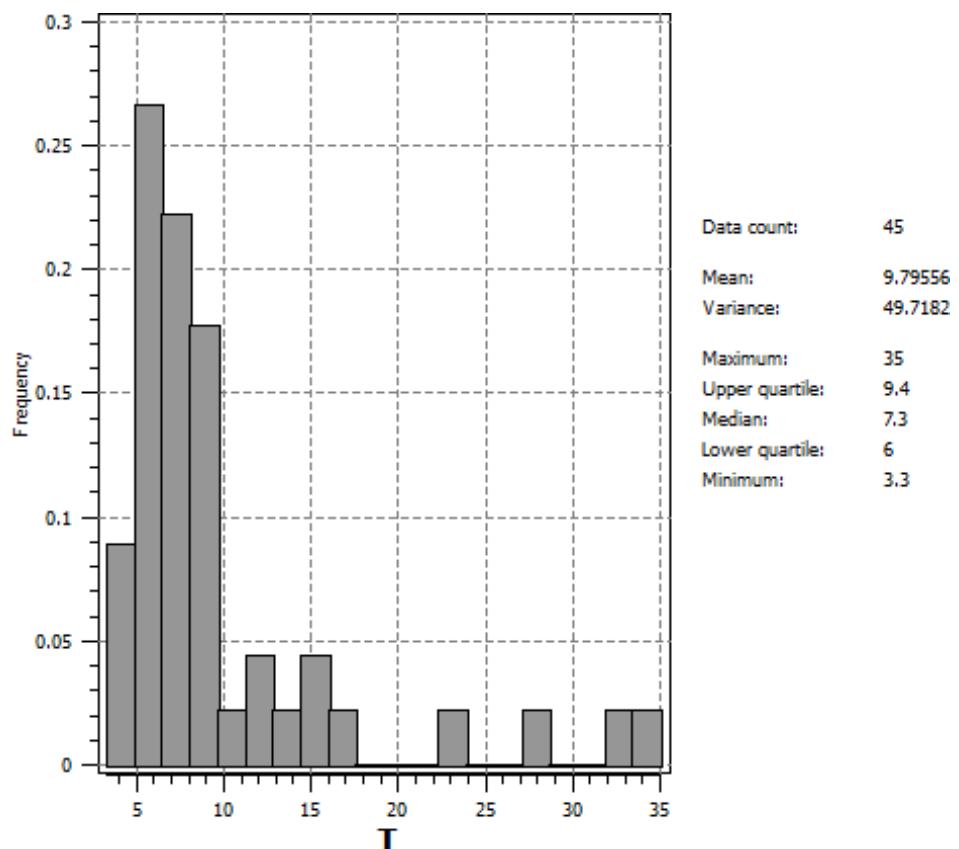


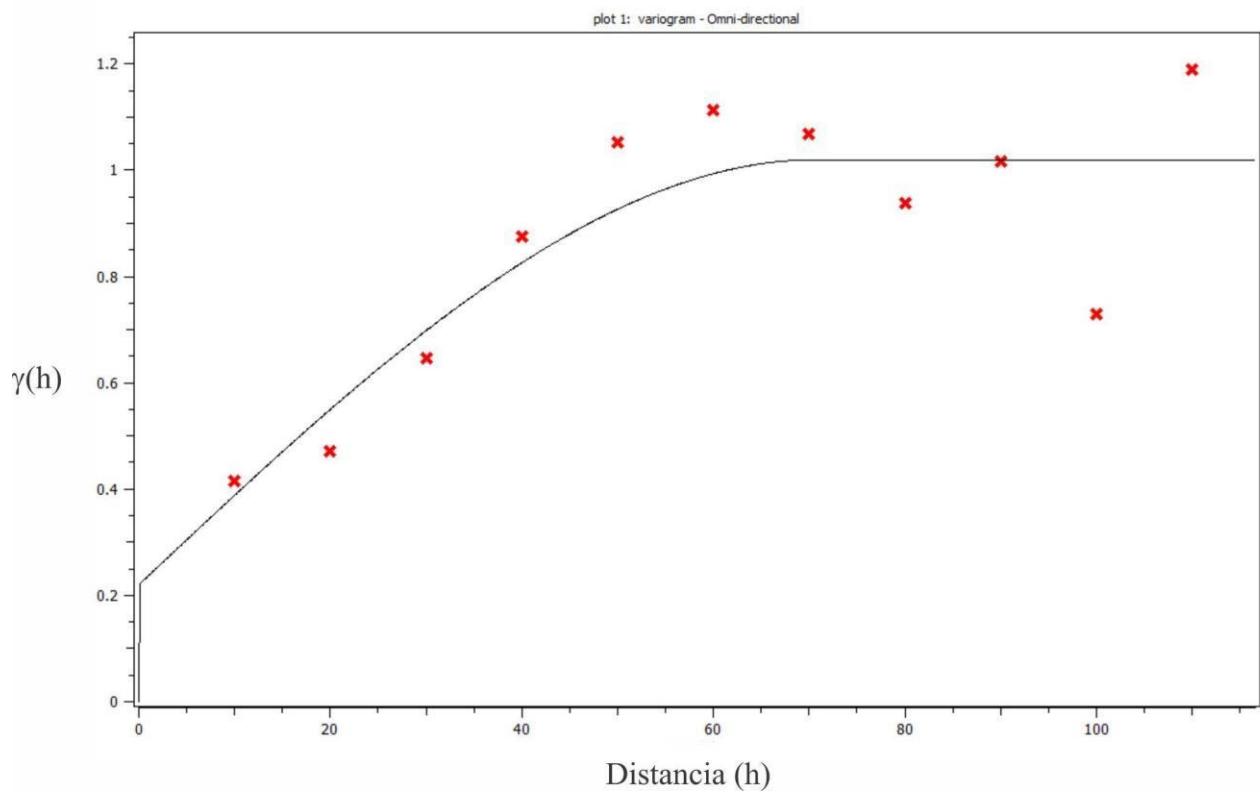
Piscinas Burbujeantes-Flujo de CO₂





Piscinas Burbujeantes-temperatura del suelo





Anexo 3

DRX de arcillas en Piscinas Burbujeantes del Galán

