



Caracterización geoquímica del área termal Tai Pichín, sierra de Cuniputo, provincia de Córdoba

Isaac E. BURGOS¹, Agostina L. CHIODI¹, Jesica MURRAY¹, Roberto D. MARTINO²

¹ Instituto de Bio y Geociencias del NOA (IBIGEO, UNSa-CONICET), Av. 9 de Julio 14, A4405BBA Salta, Argentina.

E-mail: isaacburgoscn@gmail.com

² Centro de investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA, UNC-CONICET), Av. Vélez Sarsfield 1699, X5016GCB Córdoba, Argentina.

Editor: Ricardo A. Astini

Recibido: 05 de Julio de 2023

Aceptado: 27 de Marzo de 2024

RESUMEN

Este estudio presenta los resultados del análisis geoquímico e isotópico del manantial termal Tai Pichín y cursos de aguas superficiales cercanos. El objetivo de este trabajo es proporcionar una mejor caracterización de los fluidos e integrar los datos en un modelo conceptual preliminar para el sistema geotérmico. El manantial Tai Pichín se encuentra en la sierra de Cuniputo, provincia de Córdoba, en el centro de Argentina, y tiene una temperatura de 21 °C. El fluido hidrotermal tiene una composición $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ y tiene una temperatura estimada de 87 °C en profundidad. Este fluido está alojado en el basamento del Complejo Metamórfico La Falda, y las principales estructuras en la zona controlarían su ascenso. Los datos isotópicos del agua ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) sugieren una recarga meteórica local, siendo la sierra de Cuniputo la principal área de recarga. Sin embargo, se sugiere un circuito de circulación más extenso que incluye al granito Capilla del Monte como zona de recarga. El agua meteórica podría alcanzar profundidades de ~2 km, adquiriendo las temperaturas estimadas en una zona de gradiente normal, estableciendo así una posible fuente de calor vinculada a la circulación profunda de fluidos a través de las estructuras. No obstante, también se propone la existencia de un circuito de circulación más superficial, donde el agua alcanza altas temperaturas debido al calor radiogénico asociado al granito Capilla del Monte.

Palabras clave: geoquímica de aguas, manantial termal, producción de calor radiogénico.

ABSTRACT

Geochemical characterization of the Tai Pichín thermal area, Cuniputo Range, province of Córdoba.

This study presents the results of the geochemical and isotopic analysis of the Tai Pichín thermal spring and nearby surface water courses. The objective of this work is to provide a better characterization of the fluids and to integrate the data into a preliminary conceptual model for the geothermal system. The Tai Pichín thermal spring is situated in the Cuniputo range, Córdoba province, central Argentina and it has a temperature of 21 °C. The hydrothermal fluid has a $\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$ composition and an estimated temperature of 87 °C at depth. This fluid is hosted in the basement of La Falda Metamorphic Complex, and the main structures in the area would control its ascent. The isotopic data of water ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$) suggest local meteoric recharge, being the Cuniputo range the main recharge area. However, a more extensive circulation pathway, that includes the Capilla del Monte granite as a recharge zone is suggested. Meteoric water could reach depths of ~2 km, acquiring the estimated temperatures in a normal gradient area, thus establishing a possible heat source linked to the deep circulation of fluids through the structures. However, the existence of a shallower circulation circuit, where water attains high temperatures due to radiogenic heat associated with the Capilla del Monte granite is also proposed.

Keywords: Water geochemistry, Thermal spring, Radiogenic heat production.

INTRODUCCIÓN

Las características geológicas de Argentina hacen de éste, un escenario favorable para la presencia de diversas manifestaciones termales distribuidas en diferentes zonas del territorio nacional (Conde Serra y Johanis 2021). La existencia de cuerpos magmáticos situados en niveles superiores de la corteza, en la región occidental del país, Zonas Volcánicas Central y Sur de los Andes, generan áreas térmicamente anómalas con un alto potencial geotérmico, para la generación de energía eléctrica (Chiodi et al. 2020). Por otro lado, hacia el centro y este del país (región extra Andina), extensas regiones asociadas a cuencas sedimentarias con circulación profunda de aguas meteóricas, otorgan a la Argentina numerosos sitios de interés para la explotación del recurso geotérmico de baja y media entalpía (p. ej. Chiodi et al. 2020,

2023 y referencias allí, Conde Serra y Johanis 2021). Bona y Coviello (2016) estimaron un potencial geotérmico de 490 – 2010 MWe; sin embargo, en la actualidad, sólo se emplea para usos directos (p. ej. Pesce y Miranda 2003, Chiodi et al. 2023). Dentro de estos, la balneología es el tipo de uso más común y su utilización se remonta a fines del siglo XIX (p. ej. Hotel Termas Spa Rosario de la Frontera, Salta). En las últimas décadas, el conocimiento y aprovechamiento del recurso geotérmico para uso directo creció notoriamente, especialmente en la región centro y este de Argentina con la construcción de complejos termales como, p. ej. Wanda y 2 de mayo (Misiones) o Mar Chiquita (Córdoba) (Chiodi et al. 2020 y referencias allí). Cabe mencionar también, el notable incremento en la instalación y uso de bombas de calor, especialmente en zonas desconectadas de la red de gas natural (Chiodi et al. 2023).

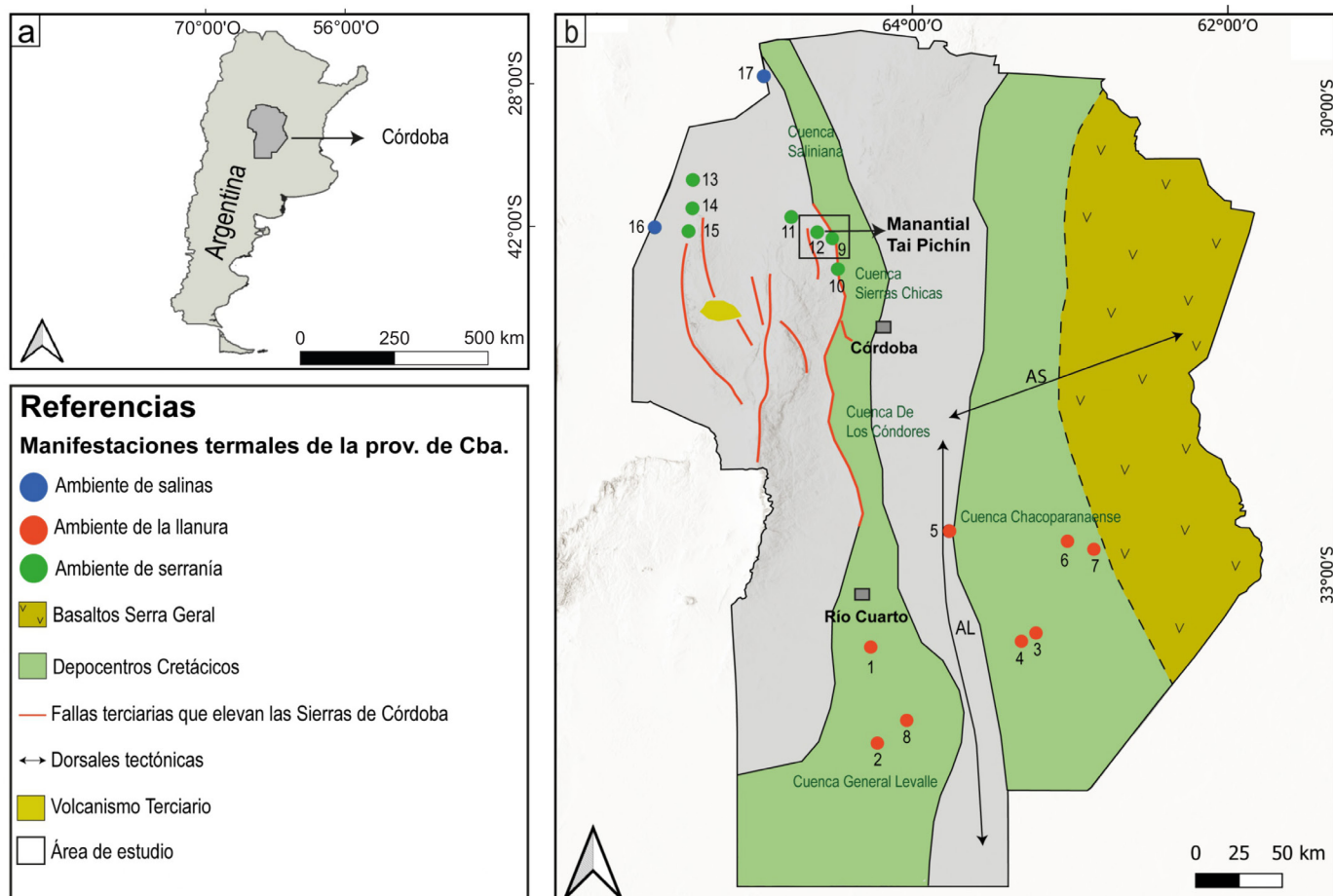


Figura 1: (a) Mapa de la República Argentina resaltando la provincia de Córdoba. (b) Localización de las manifestaciones hidrotermales de la provincia de Córdoba en función de su ambiente geotectónico y su relación con los depocentros cretácicos, y estructuras y volcanismo andino. Ubicación de las manifestaciones hidrotermales tomadas de Chiodi et al. (2014). Límites de los depocentros cretácicos tomados de Ramos (1999) y Chebli et al. (1999). Localización del volcanismo terciario tomado de Arnosio (1995) y Olsacher (1960). Principales estructuras terciarias tomadas de Martino (2003). Basaltos de Serra Geral: No aflorantes. AL: Alto de Laboulaye, AS: Alto de Saira. Manifestaciones termales: 1 (Surgente de San Basilio), 2 (Surgente de Gral. Soler), 3 (Surgente de Barreto), 4 (Surgente de Anciola), 5 (Perforación Nro. 1 en Gral. Deheza), 6 (2° perforación en Idiázabal), 7 (2° perforación en Ordoñez), 8 (Perforación Nro. 5 en Gral. Levalle), 9 (Perforación en Uritorco), 10 (Perforación en Villa Giardino), 11 (Perforación Nro. 1 en Cruz del Eje), 12 (Manantial Tai Pichín), 13 (Surgente de El Quicho), 14 (Serrezuela), 15 (Piedrita Blanca), 16 (El Chacho) y 17 (Perforación Nro. 1 en Salinas Grandes).

química del agua, no se cuenta al presente con una caracterización completa de los fluidos ni con trabajos que conceptualicen el sistema geotermal. En este sentido, en esta contribución se presentan nuevos datos químicos e isotópicos de muestras de aguas tanto del manantial Tai Pichín como de cursos de agua superficiales del área a fin de: caracterizar las condiciones fisicoquímicas de los fluidos en profundidad, reconocer los procesos de interacción agua – roca y determinar el origen de los fluidos. Se presentan también análisis estructurales y litológicos destinados a establecer los diferentes circuitos de circulación existentes a fin de generar un modelo conceptual preliminar del sistema geotermal.

MARCO GEOLÓGICO

Las Sierras Pampeanas de Córdoba constituyen el grupo más oriental de la provincia geológica de Sierras Pampeanas Orientales y están constituidas por una serie de cordones montañosos orientados norte – sur, limitados por fallas inversas vergentes al oeste y separados por sedimentos intermontanos cenozoicos (paleógeno – neógenos y cuaternarios) (Guereschi y Martino 2014, Martino et al. 2020). La litología está compuesta principalmente por un basamento metamórfico polideformado (Martino y Guereschi 2014), donde abundan las migmatitas y en menor proporción, gneises, anfibolitas, mármoles, esquistos y filitas con intercalaciones de rocas máficas – ultramáficas parcialmente serpentinizadas (Neoproterozoico – Cámbrico). Este conjunto polimetamórfico está intruido por granitoides cámbricos, ordovícicos y devónico – carboníferos (Martino et al. 2020), entre los que se

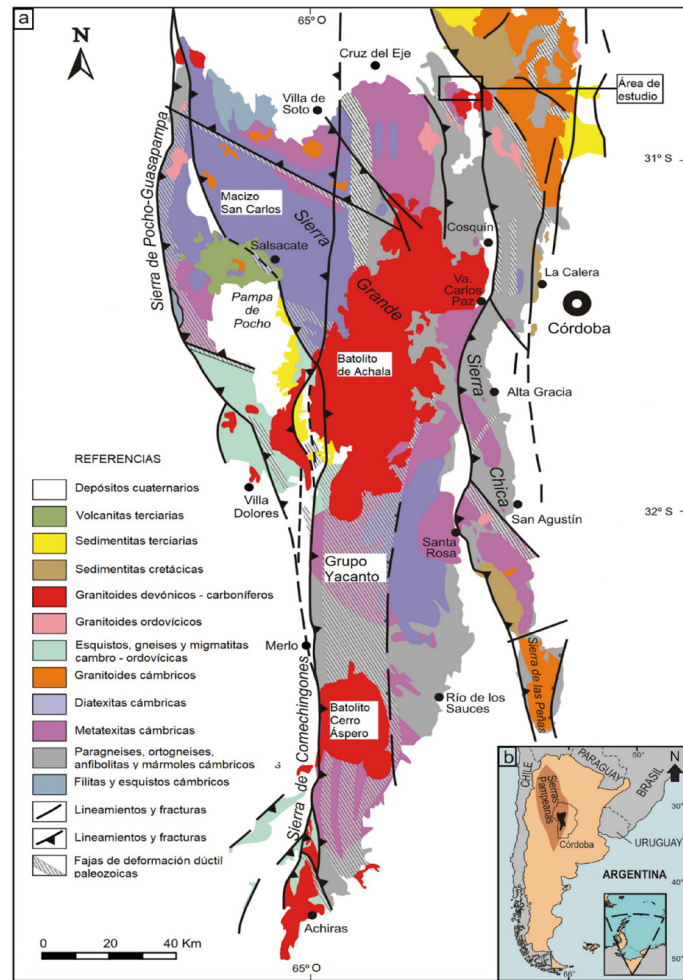


Figura 2: (a) Mapa geológico de las Sierras Pampeanas de Córdoba (Modificado de Guereschi y Martino 2014) mostrando la localización del área de estudio en el margen occidental de la Sierra Chica. (b) Localización de las Sierras Pampeanas en Argentina.

En la provincia de Córdoba existen 17 manifestaciones hidrotermales distribuidas en tres ambientes geotectónicos principales (Chiodi et al. 2014): hacia el sudeste, en el ambiente de llanura, y hacia el noroeste, en el ambiente de serranías y salinas (Fig. 1). La caracterización de los sitios geotermales, tanto desde el punto de vista de la geología como de la geoquímica de fluidos, es fundamental, para contar con información que permita generar modelos conceptuales de los sistemas geotermales y evaluar su potencial, ya sea para usos directos como para la eventual generación de energía eléctrica. El área de estudio se localiza sobre la sierra de Cuniputo, provincia de Córdoba, donde existe en superficie un único manantial termal denominado Tai Pichín (30°47'51" S – 64°36'9" O), con una temperatura relativamente constante durante todo el año, entre 21 y 23 °C, pH = 6.54, de composición bicarbonatada sódica – cálcica – ferruginosa (Sussini et al. 1938, Pastore y Methol 1953, Pesce y Miranda 2000).

Si bien existen escasos antecedentes relacionados con la

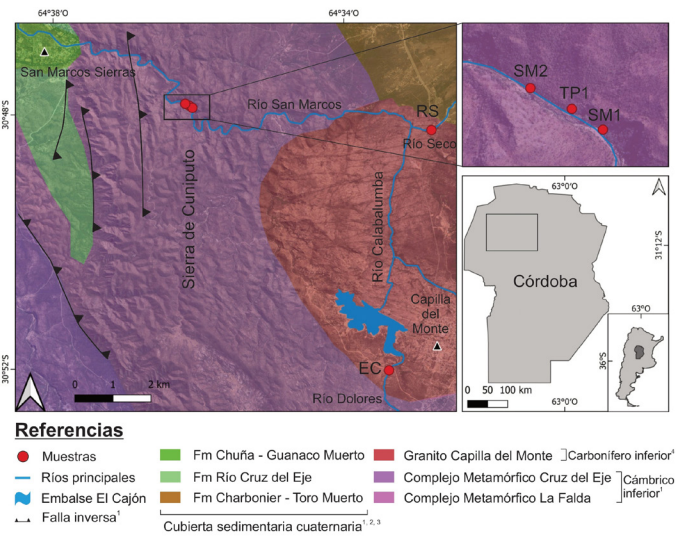


Figura 3: Mapa geológico del área de estudio en donde se muestra la ubicación de los sitios muestreados. En referencia: 1Candiani et al. (2001), 2Carignano (1997), 3Massabie et al. (2003) y 4Dahlquist et al. (2016).



Figura 4: (a) Manantial Tai Pichín. Se observa una coloración rojiza producto de las algas circundantes. (b) Gneis foliado con la presencia de lentes de material cuarzo – feldespático. (c) Afloramiento de travertino en las cercanías del manantial Tai Pichín en el lugar por donde drena al río San Marcos [Tamaño de la maza = 30 cm].

destacan, por su extensión, los batolitos de Achala y de Cerro Áspero (Fig. 2; Guerreschi y Martino 2014).

Localmente, el área de estudio (Fig. 3) forma parte del complejo metamórfico La Falda (Lyons et al. 1997) correspondiente al Cámbrico inferior (Candiani et al. 2001). Esta unidad metamórfica se encuentra afectada por la zona de cizalla Cuniputo de cinemática inversa y componente siniestral (Bellone y Murra 2014). El granito Capilla del Monte se encuentra emplazado de manera discordante en este complejo metamórfico (Murra y Baldo 1996, Lyons et al. 1997, Candiani et al. 2001). El intrusivo de forma ovoidal y una superficie aproximada de 80 km² (Lira y Sfragulla et al. 2014), está compuesto por monzogranitos biotíticos porfíricos de color rosado y leucogranitos muscovíticos rosados y blancos (Martino et al. 2020). Dahlquist et al. (2016) asignaron una edad U-Pb y Rb-Sr de 336 ± 3 y 337 ± 2 Ma por lo que pertenecen al evento magmático del Carbonífero temprano (Rapela et al. 1998).

En la región, la secuencia sedimentaria, compuesta principalmente por las Formaciones Chuña – Guanaco Muerto, Río Cruz del Eje y Charbonier – Toro Muerto, se superponen de manera discordante a las rocas cristalinas (García et al.

2012), formando diferentes niveles de depósitos cuaternarios de origen fluvial y eólico (Carignano 1997, Candiani et al. 2001, Massabie et al. 2003).

ÁREA TERMAL TAI PICHÍN

El manantial Tai Pichín, único en la región, está ubicado en la sierra de Cuniputo (30°47'51"S – 64°36'9"O), sobre el margen norte del río San Marcos, a 5 km aproximadamente de la localidad de San Marcos Sierras (Fig. 3). Se caracteriza por brotar desde el basamento gnéisico intensamente fracturado formando una piscina (Fig. 4a) de aproximadamente 90 cm de profundidad y un diámetro de ~2 m, donde se observa desgasificación puntual intensa. La roca aledaña al manantial termal está compuesta por gneis muscovítico – biotítico de grano medio, con lentes de granito cuarzo – feldespáticos de diferentes dimensiones (Fig. 4b). La orientación de la foliación del gneis en la zona del manantial es de N320°/90°, mientras que, la fracturación corresponde a un diaclasado orientado N260°/90°, de espaciamiento centimétrico, que localmente

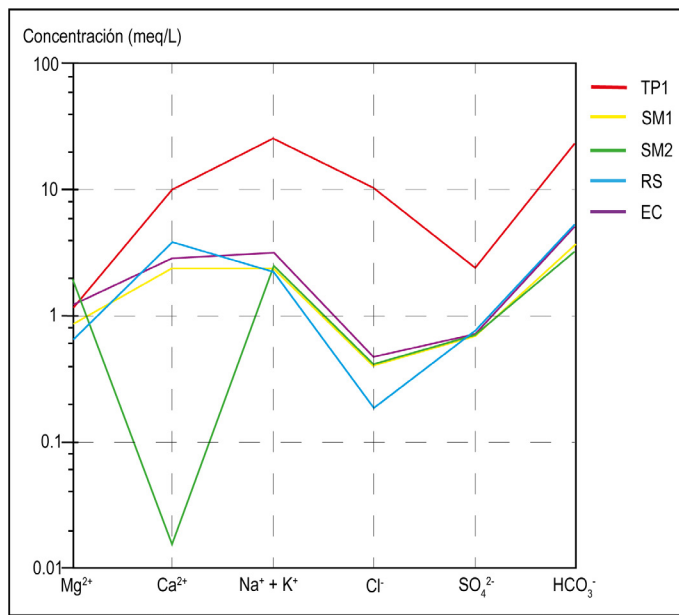


Figura 5: Diagrama de Schöeller – Berkloff para las muestras analizadas

cuenca hidrográficas de montaña y durante la época seca (desde marzo a septiembre) los caudales bases corresponden principalmente a aportes de agua almacenada en fracturas y coluviones (García et al. 2012). En base a la temperatura de surgencia reportada y a las características climáticas de la región, se utiliza la clasificación propuesta por Pesce y Miranda (2000) en la cual los autores definen al manantial Tai Pichín como hipotermal.

METODOLOGÍA DE MUESTREO Y ANÁLISIS

Se recolectaron cinco muestras de agua: una proveniente de un manantial termal (TP1), y cuatro provenientes de cauces superficiales (Fig. 3): río San Marcos aguas arriba del manantial termal (SM1), río San Marcos aguas abajo del manantial termal (SM2), río Seco (RS) y río Dolores en la entrada al embalse El Cajón (EC). El muestreo se realizó en el mes de abril de 2021. Se midieron en campo los siguientes parámetros físico – químicos: temperatura de agua, pH, conductividad eléctrica (CE) y sólidos totales disueltos (STD) utilizando un instrumento portátil multiparamétrico (Hanna HI 991301; precisión: 0.01 pH, 1µS/cm y 1 mg/L respectivamente). La alcalinidad y la sílice disuelta se analizaron *in situ*, la primera por titulación con los reactivos indicadores fenolftaleína y azul de bromofenol, y la segunda utilizando un fotómetro de campo marca Hanna HI 96717, mediante una adaptación del método de azul de heteropoli. Se recolectaron 5 muestras de agua para el análisis de elementos mayoritarios y 4 para el análisis de elementos trazas. En todos los casos se filtraron con filtro de 0.45 µm de tamaño de poro en botellas de polietileno de alta densidad. En el caso de las muestras para análisis de trazas se adicionaron 0.6 mL de HNO₃ puro. Para el análisis de las relaciones isotópicas ²H/¹H y ¹⁸O/¹⁶O se tomaron 4 muestras en botellas de vidrio oscuro de 60 ml sin cámara de aire. Las determinaciones físico – químicas y las coordenadas de los sitios de muestreo se detallan en el Cuadro 1.

Los cationes (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ y Li⁺) y los aniones (Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻, Br y F⁻) fueron determinados mediante cromatografía iónica (Eco IC Metrohm; calibrado con estándares TraceCERT®) en el Laboratorio de Geoquímica de Aguas perteneciente al IBIGEO – CONICET de la Universidad Nacional de Salta (UNSa). La determinación de elementos minoritarios y trazas se realizó en el laboratorio químico del Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR, Buenos Aires). La determinación se llevó a cabo siguiendo el método 3125 del Standard Methods, 23rd Edition y la validación usando materiales de referencia certificados.

Referencias

Bicarbonatadas sódicas

- 1 ▲ Manantial Tai Pichín
- 2 ● Perforación en Uritorco (Córdoba)¹
- 3 ● Baños grandes de Villa VII (Catamarca)^{2,3}
- 4 ● Los Nacimientos (Catamarca)^{2,3}
- 5 ● Termas Rosario de La Frontera (Salta)⁴
- 6 ● Termas Chajari (Entre Ríos)⁵
- 7 ● Termas de Concordia (Entre Ríos)⁶
- 8 ● Termas de Villavicencio (Mendoza)⁷

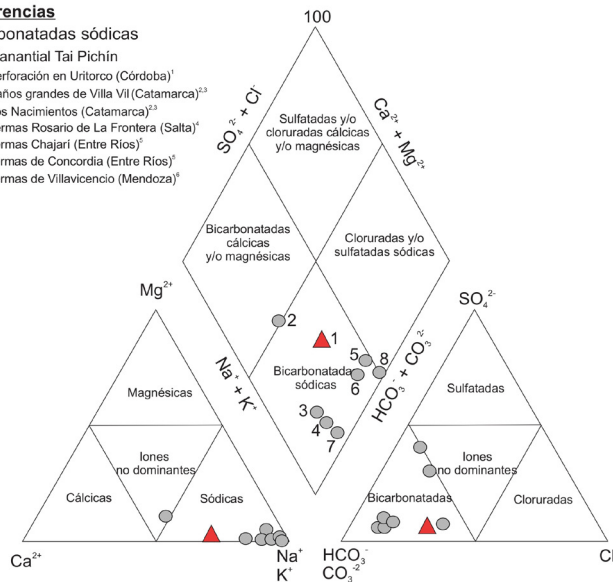


Figura 6: Diagrama de Piper representando la composición del manantial Tai Pichín y su comparación con otras manifestaciones de la República Argentina. En referencia: ¹Chiodi et al. (2014), ²Carrizo (2013), ³Tálamo et al. (2017), ⁴Chiodi et al. (2015), ⁵Armijo et al. (2008), ⁶Llano et al. (2022).

desarrolla un clivaje de fractura. En el sector se reconocen depósitos de travertino ubicados en las cercanías del manantial, alcanzando incluso la ribera del río San Marcos (Fig. 4c).

El clima en el área es montañoso subhúmedo a semiárido (Capitanelli 1979), con una temperatura media anual de 19.9 °C (Grimaldi y Trillo 2018). Las precipitaciones son irregulares y se concentran en la estación estival (García et al. 2012) siendo el promedio anual de 500 mm (Grimaldi y Trillo 2018). La escorrentía refleja el régimen de lluvias estacionales de las

Cuadro 1: Determinaciones físico – químicas en las muestras de agua

ID	Tipo	Latitud	Longitud	T	pH	CE	Alc. Total	STD	SiO ₂
TP1	Manantial termal	30°47'51"S	64°36'9"O	21.8	6.15	7105	1170	3509	67
SM1	Agua superficial	30°47'53"S	64°36'6"O	21.74	8.75	998	195	499	34
SM2	Agua superficial	30°47'49"S	64°36'13"O	21.49	8.95	1007	177	504	n.a.
RS	Agua superficial	30°48'15"S	64°32'9"O	19.02	6.89	1236	270	647	38
EC	Agua superficial	30°52'13"S	64°32'51"O	17.54	8.31	1210	270	603	30

Temperatura de emisión (T) expresada en [°C], pH, conductividad eléctrica (CE) expresada en [μ S/cm], sólidos totales disueltos (STD) expresados en [mg/L], alcalinidad total expresadas en [mg/L de CaCO₃], sílice expresada en [mg/L]. n.a.: no analizado.

Las relaciones isotópicas ¹⁸O/¹⁶O y ²H/¹H (expresadas como $\delta^{18}\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ y $\delta^2\text{H} - \text{H}_2\text{O}$ ‰ vs. V – SMOW, respectivamente) se determinaron mediante un espectrómetro de anillo de cavidad (CRDS, L2120-i, Picarro, USA) unido a un módulo de vaporizador (A0211 *high – precision vaporizer*) y un módulo de autoanalizador (A0325), en el Laboratorio del Grupo de Estudios Ambientales, IMASL (CONICET – Universidad Nacional de San Luis), San Luis, Argentina. Las incertidumbres son <0.1 ‰ y <0.5 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$, respectivamente. Los resultados de la composición química de iones mayoritarios e isotópica y los resultados correspondientes a los elementos minoritarios y trazas se presentan en el Cuadro 2 y 3, respectivamente.

La especiación y el cálculo de los índices de saturación (IS = log [IAP/Ksp]; donde IAP: Producto de actividad iónica y Ksp: constante del producto de solubilidad, Nordstrom y Campbell 2014) fueron calculados mediante el software Phreeqc 3.0 (Parkhurst y Appelo 2013) usando la base de datos Phreeqc.dat. Los resultados obtenidos se presentan en el Cuadro 4. Los índices de saturación mineral de las fases sólidas indican estados de sub saturación IS < 0 (disolución) y sobresaturación IS > 0 (precipitación) para el agua con respecto a la fase mineral, mientras que IS = 0 indica que la solución está en equilibrio (Nordstrom y Campbell 2014).

RESULTADOS

Composición química e isotópica de las aguas

Los cuadros 1 y 2 muestran las características físico – químicas de las muestras recolectadas, así como su composición química e isotópica.

La temperatura del manantial termal (TP1) es de 21.8 °C, mientras que para los cauces superficiales los valores varían entre 19.02 °C (RS) y 21.74 °C (SM1). Las mediciones en cauces superficiales se realizaron en diferentes momentos del día y las variaciones de temperatura podrían estar influenciadas por este factor. El agua del manantial termal presenta un valor de pH cercano a neutro (6.15), por el contrario, en los cauces superficiales los valores de pH son ligeramente alcalinos (en promedio 8.2). La muestra TP1 tiene un alto valor de CE (7105 μ S/cm) y STD (3509 mg/L), a diferencia de los cauces superficiales en donde los valores de CE y STD varían desde 998 μ S/cm (SM1) a 1236 μ S/cm (RS) y 499 mg/L (SM1) a 647 mg/L (RS), respectivamente. La alcalinidad total, expresada como mg/L de CaCO₃ es de 1170 mg/L en la muestra TP1 y varía desde 177 mg/L (SM2) y 270 mg/L (RS y EC) en los cauces superficiales. La muestra de agua del manantial termal TP1 se clasifica como HCO₃⁻ - Na⁺, mientras que las muestras correspondientes a las aguas superficiales son de tipo HCO₃⁻ - Ca²⁺/Na⁺, excepto por SM2 (tomada luego del aporte del manantial termal) que tiene una composición

Cuadro 2: Composición química de elementos mayoritarios e isótopos en las muestras de agua.

ID	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	$\delta^{18}\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	$\delta^2\text{H} - \text{H}_2\text{O}$
TP1	1401.3	4.03	369.98	13.06	10.37	114.9	n.d.	205.5	13.43	579.56	24.45	1.48	-6.09	-33.62
SM1	225.7	2.12	14.13	1.78	5.93	33.49	1.89	48.71	10.63	50.48	5.93	<0.001	-4.81	-25.54
SM2	198.9	2.13	14.48	1.81	5.82	33.68	1.85	0.29	24.75	51.26	9.2	<0.001	n.a.	n.a.
RS	323.7	3.56	6.55	2.37	3.85	36.58	n.d.	78.01	7.62	47.25	4.88	<0.001	-6.31	-33.11
EC	323.8	1.25	16.52	2.33	2.04	34.18	n.d.	56.93	14.3	69.58	7.15	<0.001	-6.02	-31.59

Concentración de solutos expresada en [mg/L], $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ expresados como (‰ vs. V-SMOW), n.d.: no determinado. n.a.: no analizado.

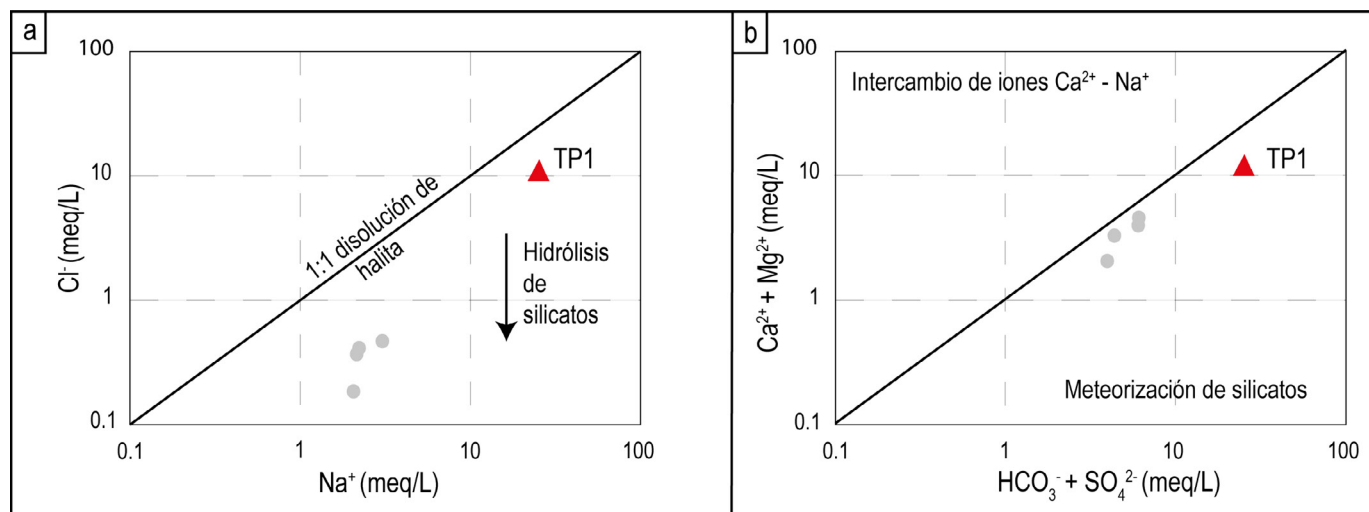


Figura 7: (a) Diagrama binario Cl⁻ vs. Na⁺ para el manantial Tai Pichín y los cauces superficiales (SM1 – SM2 – EC – RS). Se indica la línea estequiométrica Na⁺-Cl⁻. (b) Diagrama binario (HCO₃⁻+SO₄²⁻) vs. (Ca²⁺+Mg²⁺) para el manantial Tai Pichín y los cauces superficiales (SM1 – SM2 – EC – RS). Se indica la línea estequiométrica (HCO₃⁻+SO₄²⁻) vs. (Ca²⁺+Mg²⁺). Concentraciones expresadas en meq/L.

HCO₃⁻ - Na⁺.

El catión dominante en el agua del manantial termal es el Na⁺ con una concentración de 579.56 mg/L, seguido en abundancia por el Ca²⁺ (205.5 mg/L), K⁺ (24.45 mg/L) y Mg²⁺ (13.43 mg/L), respectivamente. El Li⁺ se presenta con un valor de 1.48 mg/L, mientras que el contenido de sílice disuelta es de 67 mg/L. Entre los aniones, el de mayor concentración es el HCO₃⁻ con un valor de 1401.3 mg/L, seguido por el Cl⁻, SO₄³⁻, Br⁻, NO₃⁻ y, por último, el F⁻. En el agua de los cauces superficiales, el catión dominante es el Ca²⁺ con una concentración de 78.01 mg/L (RS), seguido por el Na⁺ (69.58 mg/L; EC), y menores concentraciones de Mg²⁺ y K⁺. Por otro lado, el HCO₃⁻ domina en los aniones con una concentración de 323.8 mg/L (EC), seguido por el SO₄²⁻ (36.58 mg/L; RS), Cl⁻ (16.52 mg/L; EC), NO₃⁻ (5.93 mg/L; SM1), F⁻ (3.56 mg/L; RS) y, por último, el Br⁻ (2.37 mg/L; RS). Los valores de sílice disuelta varían entre 38 mg/L (RS) y 30 mg/L (EC).

Con respecto a los elementos traza (Cuadro 3), en el manantial el elemento que se encuentra en mayor concentración es el Fe (4349 µg/L), seguido por el Mn (770 µg/L), B (329

µg/L), Ba (49 µg/L), Be y Al (16 µg/L), As (12 µg/L), Mo (8.3 µg/L), Zn (6.7 µg/L), Ni (4.9 µg/L), Cu (2.9 µg/L), Se (2.7 µg/L), V (0.59 µg/L). Elementos como el Sb, Co, Cd, Cr y Pb se encuentran debajo del límite de cuantificación del equipo. Por otro lado, en las muestras correspondientes a las aguas superficiales, el elemento que domina es el Ba (240 µg/L; RS), seguido por el B (220 µg/L; EC). Los siguen en abundancia el Mn (58 µg/L; RS), Fe (41 µg/L; SM1), Mo (14 µg/L; EC), V (10 µg/L; RS), Al (7.9 µg/L; EC), Zn (7.8 µg/L; RS), Cu (4 µg/L; RS), As (3.1 µg/L; SM1), Ni (1.2 µg/L; RS) y Cr (0.25 µg/L; RS y EC). Mientras que los elementos que se encuentran bajo el límite de cuantificación del equipo son: Se, Sb, Be, Co, Cd, Cr (en SM1), y Pb.

La composición isotópica de las muestras de los caudales superficiales expresados como δ¹⁸O – H₂O y δ²H – H₂O ‰ vs. V – SMOW varía entre -4.81 y 6.31 ‰, y -25.54 y -33.11 ‰, respectivamente. En el caso del manantial termal corresponde a valores de -6.09 δ¹⁸O y -33.62 δ²H ‰ vs V – SMOW.

Cuadro 3: Concentración de elementos minoritarios y trazas y valores de la composición promedio de los ríos del mundo (Valores promedio en ríos del mundo; Gaillardet et al. 2003).

ID	Al	Sb	As	Ba	B	Be	Cd	Co	Zn	Cu	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	V
TP1	16	<0.5	12	49	329	16	<0.4	<0.5	6.7	2.9	<0.25	4349	770	8.3	4.9	<0.16	2.7	0.59
SM1	6.3	<0.5	3.1	49	160	<0.5	<0.4	<0.5	5.1	1.9	<0.25	41	5.8	3.7	1	<0.16	<0.51	5.2
RS	4.5	<0.5	2.1	240	166	<0.5	<0.4	<0.5	7.8	4	0.25	28	58	4.5	1.2	<0.16	<0.51	10
EC	7.9	<0.5	2.8	34	220	<0.5	<0.4	<0.5	4.5	1.7	0.25	22	4.5	14	1	<0.16	<0.51	6.1
Valores globales promedio en los ríos del mundo	32	0.07	0.62	23	10.2	0.0089	0.08	0.148	0.6	1.48	0.7	66	34	0.42	0.801	0.079	0.07	0.71

Concentración expresada en [µg/L].

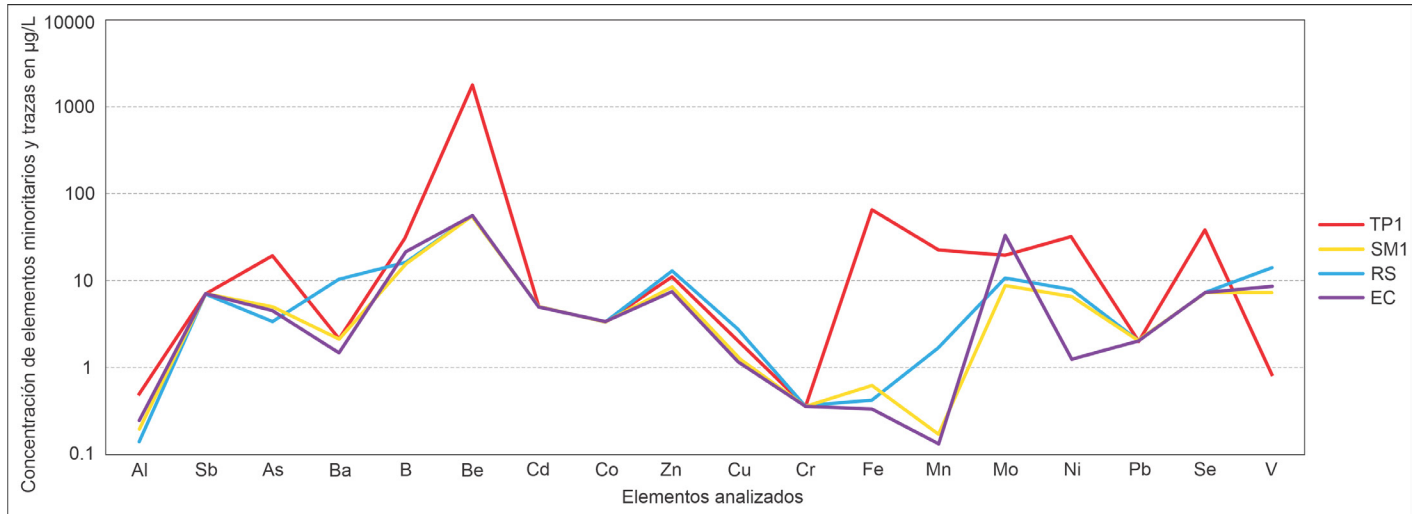


Figura 8: Diagrama de concentraciones de elementos minoritarios y trazas normalizados al promedio mundial del agua de ríos (Gaillardet et al. 2003).

DISCUSIÓN

Procesos que controlan la composición química del agua

Elementos mayoritarios

La composición bicarbonatada mixta de las aguas de los cauces superficiales estudiados, con pH ligeramente alcalino es consistente con las características hidroquímicas de los ríos de montaña de las Sierras de Córdoba (Lecomte et al. 2011). Mientras que, aguas abajo del manantial termal TP1 (bicarbonatado sódico), el río San Marcos (SM2) adquiere un mayor contenido en el ion Na^+ cambiando su composición a bicarbonatada sódica debido al aporte del manantial. Si bien, los ríos estudiados presentan similitudes con los descriptos por Lecomte et al. (2011), se observa que todos presentan mayores valores de STD (promedio alrededor de 560 mg/L). Una mayor salinidad, así como una mayor alcalinidad de los ríos podría explicarse por una significativa recepción tanto de aguas de escorrentía como de aguas subterráneas provenientes de fracturas, lo que favorece las reacciones de disolución/hidrólisis de los minerales (Lecomte et al. 2011).

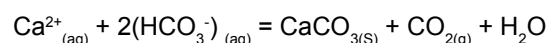
En el diagrama de Schöeller (Fig. 5) es posible observar que todas las muestras correspondientes a las aguas de cauces superficiales (SM1 – SM2 – RS – EC) tienen pendientes similares en sus componentes, excepto en el caso del Ca^{2+} en la muestra SM2.

Antes del aporte del manantial (SM1), el curso del río San Marcos presenta una concentración de Ca^{2+} de 48.71 mg/L, mientras que, luego del manantial (SM2) disminuye a un valor de 0.29 mg/L. Esta deficiencia de Ca^{2+} observada en SM2 podría explicarse por la influencia del manantial y la mezcla

con aguas ricas en CO_2 que favorecen la precipitación de carbonato de calcio, proceso evidenciado por la presencia de travertino en la margen del río San Marcos.

El manantial termal (TP1) posee un patrón diferente con respecto a las demás muestras, con concentraciones más altas de todos los elementos del diagrama, principalmente para el Cl, siendo éste un anión abundante en las aguas de origen termal (Giggenbach 1991). Este tipo de aguas bicarbonatadas sódicas asociadas a manantiales termales como el de Tai Pichín ya han sido previamente identificadas en otras manifestaciones termales de la zona, como en la perforación Cerro Uritorco (Pesce 2005, Chiodi 2009, Chiodi et al. 2011, 2014) y otras manifestaciones termales presentes en el país (p. ej. Los Nacimientos; Catamarca, Termas de Rosario de la Frontera; Salta, Termas Chajarí; Entre Ríos; Fig. 6).

En cuanto a la fase gaseosa del manantial termal, el modelado geoquímico demuestra que el CO_2 está en equilibrio (Cuadro 4) con el agua del manantial termal (TP1), siendo consistente con la presencia de depósitos travertínicos en los alrededores del área de surgencia. La presencia de travertino según Wang et al. (2015) ocurre como consecuencia de tres tipos de procesos: el físico – químico, físicos y biológicos. El primero es el más importante e incluye las tres fases que componen el sistema carbonato: sólido (carbonato), líquido (agua) y gas (CO_2) y está representado por la siguiente reacción:



La química de las muestras de agua se examinó mediante el uso de diferentes diagramas binarios con el fin de identificar los procesos de interacción agua - roca que gobiernan la composición del agua. Elango y Kannan (2007) describen que diferentes procesos químicos, generalmente, ocurren du-

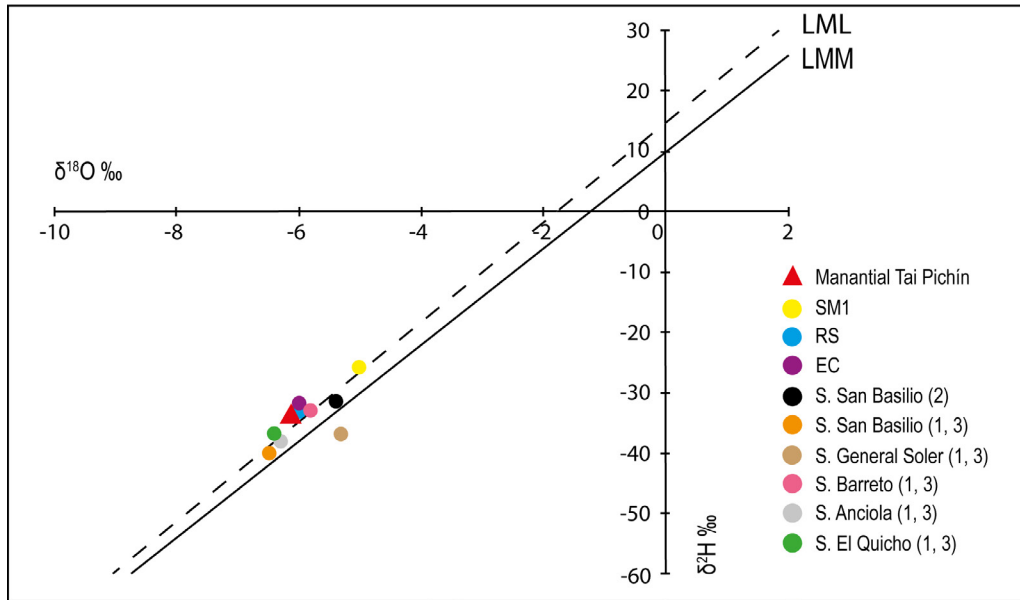


Figura 9: (a) Diagrama binario $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$ ‰ para las muestras analizadas comparadas con los isótopos estables existentes para las demás manifestaciones de la provincia de Córdoba. Se indica la Línea Meteórica Mundial (LMM; Craig 1961) y Línea Meteórica Local (LML; Cabrera et al. 2013). En referencia: ¹Chiodi (2009), ²Cabrera et al. (2010) y ³Chiodi et al. (2011).

rante la interacción agua - roca, incluyendo disolución/precipitación, oxidación/reducción y procesos de intercambio iónico. Según la composición química inicial del agua, las formaciones geológicas y el tiempo de residencia, estas reacciones químicas varían con frecuencia tanto en el espacio como en el tiempo.

Analizando la relación molar Na^+/Cl^- (>1) (Fig. 7a) se observa que las muestras pertenecientes a aguas superficiales, así como la muestra del manantial termal (TP1), se encuentran desplazadas de la línea 1:1 hacia concentraciones mayores de Na^+ . La relación $\text{Na}^+/\text{Cl}^- \sim 1$ generalmente implica procesos de disolución de la halita, mientras que una concentración más alta de sodio que de cloro se interpreta típicamente como sodio liberado por la meteorización de silicatos (Meybeck 1987). Por otro lado, el Cl^- es un ion conservativo por excelencia a través del ciclo hidrológico y se suele utilizar como referencia en cuanto al aporte atmosférico en muchos sistemas hídricos, siempre que no existan sales cloruradas en la zona (Petelet-Giraud y Negrel 2007), por lo que el Cl^- podría tener como fuente principal el ingreso atmosférico a través de la recarga de lluvia (Meybeck 1983, Sarin et al. 1989, Négrely y Roy 1998). No obstante, el proceso de mezcla con aguas con menor contenido de Cl^- no puede descartarse.

Según Elango et al. (2003) la meteorización de silicatos es predominante si los iones bicarbonato y sulfato superan al calcio y al magnesio. Esto se observa en el diagrama $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ (Fig. 7b), en donde todas las muestras están situadas debajo de la línea de proporción 1:1, este comportamiento, sumado a la alta concentración de sodio, es consistente con la mineralogía de la roca huésped y se podría explicar por lixiviación de silicatos calco sódicos (p. ej.

plagioclasas sódicas y sus productos de alteración) que se encuentran dentro de las rocas del basamento cristalino (p. ej. Massabie 1982, Candiani et al. 2001).

Elementos traza

Las muestras pertenecientes a cauces de aguas superficiales presentan un patrón similar ligeramente enriquecido con respecto al promedio mundial de aguas superficiales (Fig. 8, Gaillardet et al. 2003). Mientras que, el manantial termal presenta enriquecimientos de entre 1 y 3 órdenes de magnitud en Be, Fe, Se, Ni, Mn, Mo, B, As y Zn, asociados a procesos de interacción agua - roca. Durante la circulación profunda, la temperatura adquirida por el agua le confiere mayor capacidad de lixiviación de las rocas por las que circula (p. ej. Khaska et al. 2015, Stefánsson et al. 2019). En el caso del Be podría tener una fuente de lixiviación de las fases más cuarzosas del basamento asociado a pegmatitas que contienen muscovita, biotita, berilo, triplita y apatita (Dahlquist et al. 2016). En tanto que el Fe, Ni, Mn, Mo, As y Zn podrían estar asociados a la lixiviación de filosilicatos ricos en Fe y con trazas de metales como la biotita y óxidos, abundantes en el basamento metamórfico y granítico.

Para el caso particular del flúor, se observó que todos los ríos presentan contenidos de F^- (Cuadro 2) consistentes con los determinados por García et al. (2012). Estos autores determinaron que la presencia de F^- disuelto en las aguas naturales es mayormente de origen geogénico y se origina por la meteorización de minerales portadores de flúor, principalmente biotitas y apatitas, que componen la litología dominante de la región. Además, en el manantial se observó una alta concentración en F^- . Esta misma está asociada al prolongado

Cuadro 4: Índices de saturación determinados con el software PHREEQC para las muestras de agua recolectadas

Muestra	Aragonita		Calcita	Dolomita
	CO ₂ (g)	CaCO ₃	CaCO ₃	CaMg (CO ₃) ₂
TP1	0.00	-0.21	-0.07	-0.99
SM1	-3.39	1.13	1.28	2.24
SM2	-3.65	-0.95	-0.81	0.66
RS	-1.35	-0.35	-0.2	-1.1
EC	-2.79	0.88	1.02	1.77

Concentración expresada en [µg/L].

tiempo de residencia y, por lo tanto, a una mayor interacción agua - roca favorecida por la circulación del fluido a través de las fracturas.

Lecomte et al. (2009) señalan que la geoquímica de elementos disueltos en los ríos de montaña de las Sierras Pampeanas de Córdoba, además de estar afectadas por las características climáticas y litológicas, también están indirectamente controlada por la geomorfología dominante (tamaño de la cuenca, pendiente y densidad de drenaje), la cual afecta el tiempo de residencia del agua en el reservorio y, por lo tanto, la extensión del contacto roca - agua.

Composición isotópica de los fluidos

En la figura 9 se observa que los valores isotópicos (Cuadro 2) de las muestras analizadas se ubican próximos tanto a la Línea Meteorica Mundial (LMM; $\delta^2\text{H} \text{‰} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10 \text{‰}$) definida por Craig (1961) como a la Línea Meteorica Local (LML; $\delta^2\text{H} \text{‰} = 8.24 \pm 0.22 * \delta^{18}\text{O} + 14.58 \pm 1.21 \text{‰}$) definida por Cabrera et al. (2013) para un amplio sector de la llanura cordobesa, indicando un origen meteórico para las muestras analizadas. El manantial Tai Pichín (TP1) presenta una composición isotópica similar a las muestras tomadas para cauces superficiales lo que indicaría que la recarga del agua del manantial termal es local, a partir de las precipitaciones.

Con el objetivo de integrar la información isotópica generada para el manantial Tai Pichín, los resultados obtenidos fueron comparados con los existentes para las demás aguas termales de la provincia de Córdoba (Chiodi 2009, Cabrera et al. 2010, Chiodi et al. 2011). Se puede observar que el manantial Tai Pichín (Fig. 9) tiene una isotopía muy similar a la de las restantes manifestaciones hidrotermales descriptas para la provincia (Chiodi et al. 2014), tanto en el ambiente de llanura, como en el ambiente de serranía y de salinas. No se observa en ningún caso enriquecimiento en $\delta^{18}\text{O}$ por intercambio isotópico con la roca de caja a elevadas temperaturas (>150 °C; Truesdell y Hulston 1980).

Geotermometría

Geotermómetros catiónicos

Con el objetivo de estimar la temperatura en profundidad del agua del manantial TP1, se aplicó el geotermómetro Na-K-Mg de Giggenbach (1988). Este método permite clasificar las aguas según su equilibrio con la roca circundante, indicando en este caso, una falta de equilibrio químico con la roca de caja (Fig. 10a). Aunque las temperaturas calculadas sugieren una falta de equilibrio o bien mezcla durante el ascenso con fluidos superficiales fríos (Giggenbach 1988), la proximidad al campo de equilibrio parcial indica que estas estimaciones podrían ser orientativas. Las temperaturas estimadas mediante los pares K/Na y K/Mg fueron de 172 °C y 84 °C, respectivamente (Cuadro 5). La relación K/Na, que responde más lentamente a los cambios (cinética lenta), representa las condiciones presentes en profundidad y otorga temperaturas más altas (Giggenbach 1988, 1991). Por otro lado, la relación K/Mg, que responde más rápidamente a los cambios (cinética veloz), representa condiciones más superficiales y generalmente otorga temperaturas más bajas (Giggenbach 1988; 1991). Se obtiene una temperatura ~170

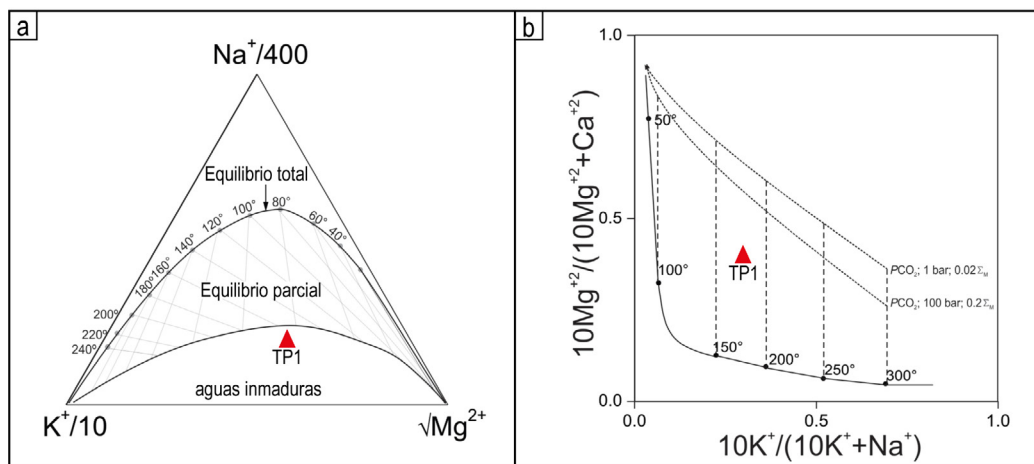


Figura 10: (a) Diagrama triangular Na/400-K/100-√Mg para la muestra del manantial Tai Pichín (TP1), se indican las curvas de equilibrio total y equilibrio parcial. (b) Diagrama binario 10 x Mg²⁺ / (10 * Mg²⁺ + Ca²⁺) vs. 10 * K⁺ + Na⁺.

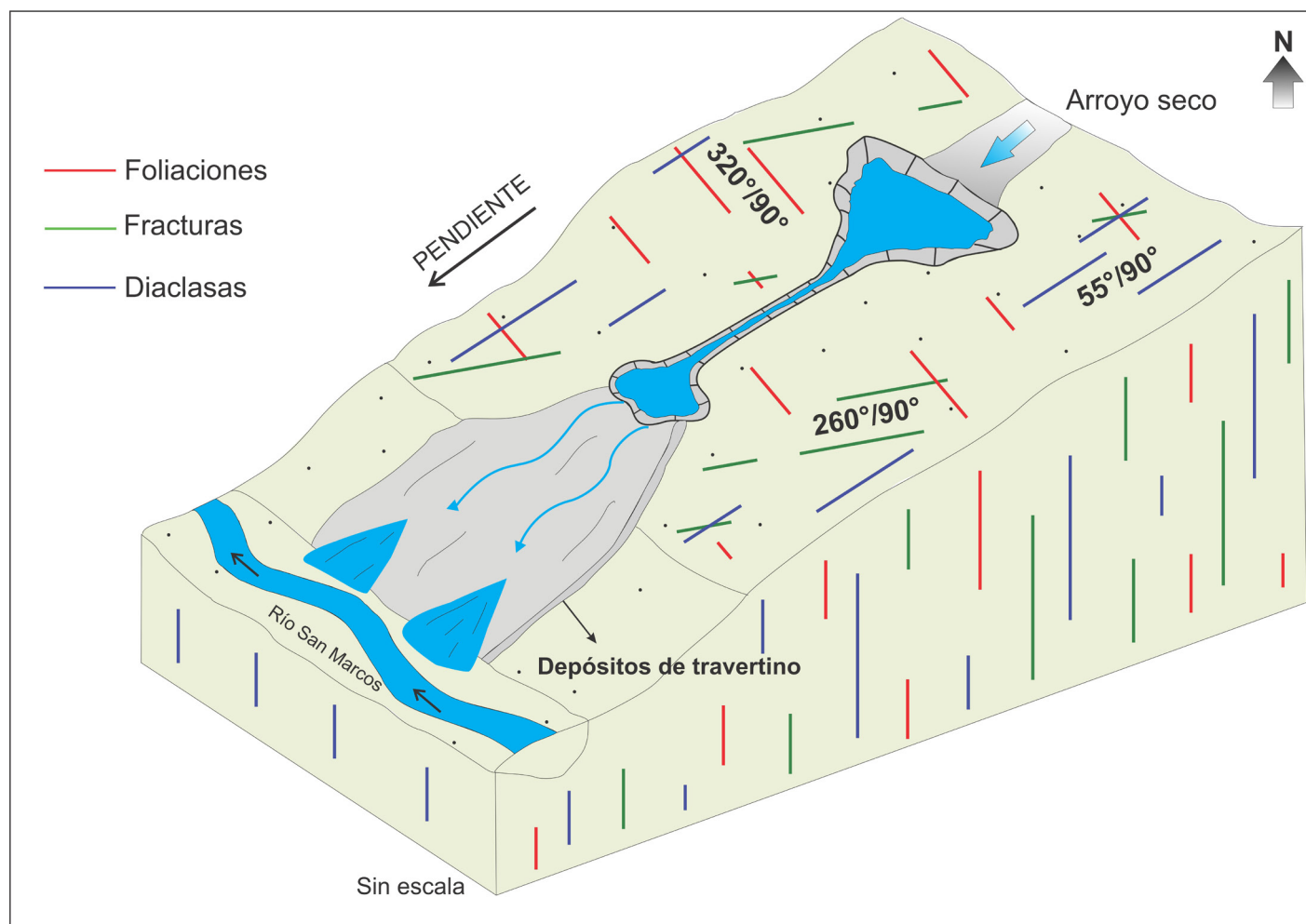


Figura 11: Modelo esquemático de las estructuras reconocidas en el área del manantial

°C, similar al calculado con el par K/Na cuando se aplica el diagrama binario $10 * Mg^{2+} / (10 * Mg^{2+} / Ca^{2+})$ vs. $10 * K^+ / (10 * K^+ + Na^+)$ (Giggenbach 1988; Fig. 10b). Sin embargo, es importante señalar que estas estimaciones de temperatura deben tomarse con precaución debido a la falta de equilibrio con la roca de caja.

Geotermómetros de sílice

En el cuadro 5 se presentan las estimaciones de temperatura utilizando los geotermómetros de sílice propuestos por Fournier (1973). Estos geotermómetros se basan en la variación de la solubilidad de la sílice con la temperatura (Fournier 1991). A temperaturas >200 °C, el cuarzo es la fase principal

que controla la solubilidad de la sílice, a temperaturas más bajas con su forma microcristalina, la calcedonia y, por último, a temperaturas <120 °C, la cristobalita es la fase comúnmente considerada (Fournier 1991). La temperatura obtenida con el geotermómetro de calcedonia fue de 87 °C, coincidiendo con el rango de temperatura mínimo obtenido por el par K/Mg (84 °C). Es fundamental destacar que estas estimaciones deben interpretarse con precaución, ya que podrían verse afectadas por procesos de precipitación a medida que el fluido asciende y se enfría. El geotermómetro de la calcedonia proporciona una estimación valiosa, sugiriendo que el rango de temperatura mínima del agua en profundidad estaría alrededor de 87 °C.

Cuadro 5: Estimaciones geotermométricas

ID	T _{Na/K} (Giggenbach 1988)	T _{K2/Mg} (Giggenbach 1988)	Cuarzo sin pérdida de vapor (Fournier 1973)	Cuarzo con pérdida de vapor (Fournier 1973)	Calcedonia (Fournier 1973)	α - Cristobalita (Fournier 1973)	Sílice amorfa (Fournier 1973)
TP1	172	84	116	115	87	65	-2

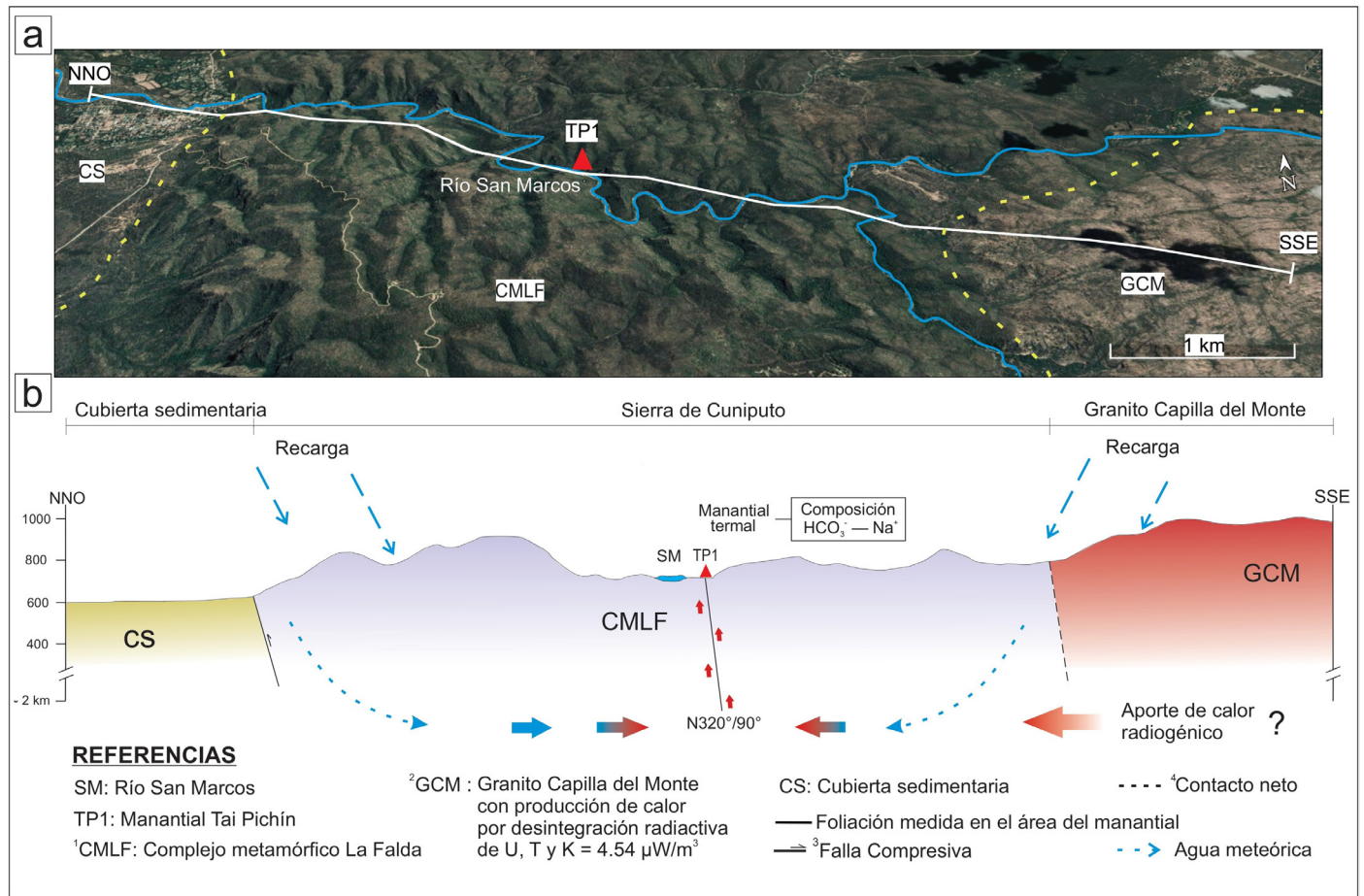


Figura 12: Modelo conceptual preliminar propuesto para el sistema geotermal del área Tai Pichín. En referencia: ¹ Lyons et al. (1997); ² Pleitavino et al. (2021); ³ Massabie (2003) y ⁴ Massabie (1982).

Localización del manantial Tai Pichín y su relación con la tectónica

En la República Argentina los sistemas geotermales de altas temperaturas (>230 °C; Sanyal 2005) están localizados en el sector oeste asociados con el arco magmático Neógeno – Cuaternario. Mientras que, hacia el este, en la región extra andina, los sistemas geotermales son de baja temperatura (<150 °C; Sanyal 2005) y están asociados a la circulación profunda de aguas meteoricas (Pesce y Miranda 2003, Chiodi et al. 2020). En la provincia de Córdoba, el carácter termal de las aguas subterráneas podría estar asociado a dos eventos tectónicos diferentes: la extensión cretácica y la compresión andina (Chiodi et al. 2014). Dado a que varias de las manifestaciones de la provincia están ubicadas espacialmente sobre depocentros cretácicos (p. ej. Cuenca de Gral. Levalle, Cuenca Chacoparanaense, entre otras; Fig. 1) diferentes autores han relacionado la presencia de una ligera anomalía térmica en el subsuelo de la llanura cordobesa con el adelgazamiento cortical producto de la extensión cretácica (Bonorino 1988, Lema 1999, Cabrera et al. 2010, Chiodi et al. 2011).

Para el caso de las manifestaciones ubicadas en el am-

biente de llanura, Chiodi et al. (2014) proponen dos hipótesis para explicar su origen: la primera relacionada directamente a los depocentros cretácicos, vinculada a gradientes ligeramente anómalos producto del adelgazamiento cortical o bien, a la circulación profunda de los fluidos a través de estructuras y sedimentos cretácicos en un área de gradiente normal. La segunda, estaría relacionada a la descarga de los acuíferos profundos pertenecientes al Sistema Termal Paranaense.

Para las manifestaciones ubicadas en las Sierras de Córdoba, Chiodi et al. (2014) sugieren circulación profunda de los fluidos a través de estructuras compresivas andinas en áreas de gradiente geotérmico normal o anómalo posiblemente vinculado a la actividad Neógena. Las manifestaciones localizadas dentro de este ambiente, están principalmente relacionadas a estructuras como la falla de la Sierra de Pocho (El Quicho; 13 en Fig. 1, Serrezuela; 14 en Fig. 1 y Piedrita Blanca; 15 en Fig. 1) y la falla de la Sierra Chica (perforación en Villa Giardino; 10 en Fig. 1). Para el caso particular de la manifestación Tai Pichín, Pleitavino et al. (2021) sugieren una relación entre el manantial y las estructuras vinculadas a la actividad Neógena reconocidas por Massabie (1987) y Massabie et al. (2003).

Para el área termal Tai Pichín debido a la foliación, el fracturamiento y el diaclasado en tres direcciones (N320°/90°, N55°/90 y N260°/90, respectivamente) el ascenso del agua se produciría subverticalmente, controlado por las estructuras reconocidas alrededor del manantial (Fig. 11). En este sentido, el fracturamiento y las diaclasas serían las estructuras de mayor permeabilidad. La presencia de fallas, fracturas y diaclasas que generan porosidad y permeabilidad secundaria son fundamentales para el flujo e infiltración de aguas meteóricas, al mismo tiempo que permiten el ascenso de fluidos calentados en profundidad (Cinti et al. 2009).

En cuanto a la fuente de calor, la hipótesis de una posible relación entre la concentración de elementos radioactivos de las principales intrusiones graníticas en las sierras de Córdoba y la localización de las manifestaciones fue propuesta por diversos autores para explicar el calentamiento de agua profunda (p. ej. Cabrera et al. 2010, Chiodi et al. 2011, Pleitavino et al. 2021). El plutón Capilla del Monte fue definido por Pleitavino et al. (2021) como un granito con una producción de calor marginal (*marginal heat production*; MHP). Ante esto y debido a que el manantial se encuentra próximo a la intrusión no se descarta la posibilidad de una relación entre los lineamientos oblicuos reactivados durante la neotectónica Andina y la presencia del plutón Capilla del Monte como potencial fuente de calor debido a su alto contenido de elementos radioactivos (Pleitavino et al. 2021 y referencias allí).

Modelo conceptual preliminar del área geotermal Tai Pichín

Basado en los datos geoquímicos y estructurales disponibles, se propone el siguiente modelo conceptual preliminar (Fig. 12): un fluido de composición $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ con temperaturas de al menos 84 - 87 °C en profundidad (basado en el geotermómetro de la calcedonia y el par K/Mg), alojado en el basamento metamórfico fracturado del Complejo Metamórfico La Falda (Lyons et al. 1997). Los valores isotópicos del agua ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) indican que la recarga del acuífero hidrotermal se produce a partir de aguas de origen meteórico. La sierra de Cuniputo constituye la principal zona potencial de recarga, donde las precipitaciones locales se infiltran y alimentan al manantial termal. No obstante, debido a la elevada CE relativa de la muestra del manantial termal (7105 $\mu\text{S}/\text{cm}$), al alto contenido en F y a la temperatura estimada para el agua en profundidad (84 - 87 °C) podría sugerirse un circuito de circulación más extenso, incluyendo como área de recarga también a la zona donde aflora el granito Capilla del Monte. El agua de las precipitaciones se infiltra a través de las fracturas del granito, desciende y aumenta su temperatura causando que el fluido modifique su densidad y migre posteriormente

por la foliación de las rocas metamórficas hasta finalmente ascender por el basamento fracturado, convirtiéndose así, en una vía de ascenso para el fluido. El ascenso hacia la superficie se produciría de manera subvertical, controlado por la foliación, el fracturamiento y el diaclasado en tres direcciones: N320°/90°, N55° y N260°/90° respectivamente; siendo las dos últimas las estructuras de mayor permeabilidad.

Considerando un gradiente geotérmico promedio (30 °C/Km) y la temperatura estimada por los geotermómetros de 84 - 87 °C, el agua termal debería alcanzar profundidades de ~2 km debajo del sector de surgencia de las termas. Sin embargo, debido al aporte calórico del granito Capilla del Monte (4.54 $\mu\text{W}/\text{m}^3$; Pleitavino et al. 2021), el gradiente local podría ser mayor permitiendo al agua alcanzar las temperaturas estimadas por los geotermómetros a menor profundidad.

CONCLUSIONES

En el área del manantial Tai Pichín, los fluidos de composición $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ tienen una temperatura de surgencia de 21.8 °C y una temperatura mínima de 87 °C en profundidad, acorde a los valores arrojados por el geotermómetro de la calcedonia. La composición isotópica del manantial termal indica un origen meteórico para el agua, principalmente a partir de las precipitaciones locales. El agua ascendería a la superficie de manera subvertical, controlado por la foliación de la roca y por la combinación de fracturas y un intenso diaclasado.

Considerando un gradiente geotérmico promedio (30 °C/km) y una profundidad de 2 km o menor, se podrían establecer dos posibles fuentes de calor para el manantial Tai Pichín. Una vinculada con la circulación profunda de fluidos a través de las estructuras, o bien, un circuito de circulación más superficial, en donde el agua adquiere elevada temperatura debido al calor radiogénico asociado al granito Capilla del Monte (4.54 $\mu\text{W}/\text{m}^3$; Pleitavino et al. 2021). Finalmente, el manantial Tai Pichín requiere de estudios hidrogeológicos, estructurales, etc., complementarios que permitan definir de manera más precisa el modelo conceptual propuesto.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado parcialmente mediante proyectos: PICT 2019-03171 y CIUNSA Tipo A, N° 2713, Directora: Dra. Chiodi Agustina, Proyecto Foncyt PICT 2016-0746, Director: Dr. Martino Roberto y Proyecto UNESCO IGCP-707, Directora Dra. Murray Jesica.

REFERENCIAS

- Armijo, F., de Michele, D., Giacomino, M., Belderrain, A., Corvillo, I. y Maraver, F. 2008. Análisis de las aguas minerales de la provincia de Entre Ríos, Argentina. *El termalismo argentino*, 4, 55-84.
- Arnosio, J. M. 1995. Secuencias piroclásticas del Complejo Volcánico de Pocho, provincia de Córdoba. Trabajo Final, Universidad Nacional de Córdoba (inédito), 102 p. Córdoba.
- Bellone, D. y Murra, J. 2014. Cartografía y petrología del basamento ígneo-metamórfico del norte de la sierra de Cuniputo, provincia de Córdoba. 19° Congreso Geológico Argentino. Actas: T8-03.
- Beltramone, C. A. 2004. Caracterización morfoestructural del piedemonte occidental de las sierras Chica y de Pajarillo-Copacabana entre La Cumbre y Las Lajas, provincia de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 59(3): 423-432.
- Bonorino, A. G. 1988. Geohidrología del sistema hidrotermal profundo de la región de Bahía Blanca. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur (inédita), 420 p. Bahía Blanca.
- Bona, P. y Coviello, M. 2016. Valoración y gobernanza de los proyectos geotérmicos en América del Sur. Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL).
- Cabrera, A., Blarasin, M. y Matteoda, E. 2010. Análisis hidrodinámico, geoquímico e isotópico de base para la evaluación de sistemas hidrotermales de baja temperatura en la llanura cordobesa (Argentina). *Boletín Geológico y Minero* 12 (4) 387-400.
- Cabrera, A., Blarasin, M., Dapeña, C. y Maldonado, L. 2013. Composición físico-química e isotópica de precipitaciones del Sur de Córdoba. En VIII Congreso Argentino de Hidrogeología y VI Seminario Latinoamericano sobre Temas Actuales de la Hidrología Subterránea (La Plata, 17 a 20 de septiembre de 2013). Págs. 35-42.
- Candiani, J. C., Stuart-Smith, P., Lyons, P., Carignano, C., Miró, R. y López, H. 2001. Hoja Geológica 3166-II. Cruz del Eje, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino, *Boletín* 249: 1-77, Buenos Aires.
- Capitanelli, R. 1979. Clima. En J. B. Vázquez, R. A. Miatello, y M. E. Roqué (Eds.), *Geografía Física de la Provincia de Córdoba* (págs. 47-138). Editorial Boldt. Córdoba.
- Carignano, C. 1997. Caracterización y evolución de los ambientes geomorfológicos extraserranos del noroeste de la Provincia de Córdoba, durante el Cuaternario Superior. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba, (inédita), 207 p., Córdoba.
- Carrizo, N. 2013. Estudio, caracterización y relación de las aguas termales del departamento Belén y Andalgalá, provincia de Catamarca. Tesis de Grado, Universidad Nacional de Catamarca (inédita), 157 p., Catamarca.
- Chebli, G., Mozetic, M., Rosello, E. y Buhler, M. 1999. Cuencas sedimentarias de la llanura Chacopampeana. En Caminos R. (Ed.) *Geología Argentina*, SEGEMAR, Anales 29(20) 627-644. Buenos Aires
- Chiodi, A. L. 2009. Tectónica extensional cretácica y manifestaciones hidrotermales en la provincia de Córdoba. Trabajo Final, Universidad Nacional de Córdoba (inédita), 90 p., Córdoba.
- Chiodi, A., Martino, R., Fernández, G. y Formica, S. 2011. Manifestaciones hidrotermales en la provincia de Córdoba: caracterización geoquímica e isotópica y su relación con la tectónica. 7° Congreso Argentino de Hidrología y V Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de la Hidrología Subterránea, 3-10. Salta.
- Chiodi, A. L., Martino, R. D., Báez, W. A., Formica, S. y Fernández, G. 2014. Recursos geotérmicos. En: Martino, R. y Guerreschi, A. (eds.). *Geología y Recursos Naturales de la Provincia de Córdoba*. Asociación Geológica Argentina, 1179-1188, Córdoba.
- Chiodi, A. L., Tassi, F., Báez, W., Maffucci, R., Invernizzi, C., Giordano, G., Corrado, S., Bicocchini, G., Vaselli, O., Viramonte, J. y Pierantoni, P. 2015. New geochemical and isotopic insights to evaluate the geothermal resource of the hydrothermal system of Rosario de la Frontera (Salta, northern Argentina). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 295: 16-25
- Chiodi, A. L., Filipovich, R. E., Esteban, C. E., Pesce, A. H. y Stefanini, V. A. 2020. Geothermal Country updates of Argentina: 2015 – 2020. World Geothermal Congress, Actas ID 1516, Reykjavik, Iceland.
- Chiodi, A. L., Luna, F., Simon, V., Báez, W y Berteau, E. 2023. Evaluación preliminar del potencial geotérmico del área El Galpón (Salta, Noroeste argentino) determinado a través de estudios de geoquímica de fluidos y el método del volumen. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*.
- Cinti, D., Pizzino, L., Voltattorni, N., Quattrocchi, F y Walia, V. 2009. Geochemistry of thermal waters along fault segments in the Beas and Parvati valley (north – west Himalaya, Himachal Pradesh) and in the Sohna town (Haryana), India. *Geochemical Journal*, vol. 43, no 2, p. 65-76.
- Conde Serra, A. y Johannis, P. 2021. Geotermia en Argentina: Estado, Áreas de interés Potencial. 22p. Buenos Aires, Servicio Geológico Minero Argentino. Instituto de Geología y Recursos Minerales.
- Craig, H. 1961. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133(3467): 1833-1834.
- Dahlquist, J. A., Pankhurst, R. J., Rapela, C. W., Basei, M. A., Alasino, P. H., Saavedra, J., Baldo, E. G., Murra, J. A. y da Costa Campos Neto, M. 2016. The Capilla del Monte pluton, Sierras de Córdoba, Argentina: the easternmost Early Carboniferous magmatism in the pre-Andean SW Gondwana margin. *International Journal of Earth Sciences* 105, 1287-1305.
- Elango, L., Kannan, R. y Senthil Kumar, M. 2003. Major ion chemistry and identification of hydrogeochemical processes of groundwater in a part of Kancheepuram district, Tamil Nadu, India. *Environ. Geosci.* 10(4), 157-166.
- Elango, L. y Kannan, R. 2007. Rock - water interaction and its control on chemical composition of groundwater. *Development in Environmental Science* 5, 229-243.
- Fournier, R. O. 1973. Silica in thermal waters. Laboratory and field investi-

- gations. En: International Symposium on Hydro geochemistry and Biochemistry, Tokyo, vol. 1. Pp. 132 – 139.
- Fournier, R. O. 1991. Water geothermometers applied to geothermal energy. En: D. D'Amore (ed), Application of Geochemistry on Geothermal Reservoir development. UNITAR-UNDP, 37-69, Roma.
- Gaillardet, J., Viers, J. y Dupré, B. 2003. Trace elements in river Waters. *Treatise on Geochemistry*, 5, 605.
- García, M. G., Lecomte, K. L., Stupar, Y., Formica, S. M., Barrionuevo, M., Vesco, M., Gallará, R. y Ponce, R. 2012. Geochemistry and health aspects of F-rich mountainous streams and groundwaters from Sierras Pampeanas de Córdoba, Argentina. *Environ Earth Sci* 65: 535-545.
- Giggenbach, W. F. 1984. Mass transfer in hydrothermal alteration systems-A conceptual approach. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 48 2693-2711.
- Giggenbach, W. F. 1988. Geothermal solute equilibria derivation of Na-K-Mg-Ca ge indicators. *Geochemica et cosmochimica. Acta* 52(12) 2749-2765.
- Giggenbach, W. F. 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. En Application of geochemistry in geothermal reservoir development. UNITAR, 253-273.
- Grimaldi, P. A y Trillo, C. 2018. Prácticas y usos tradicionales de “cerco” y “monte” por los criollos de San Marcos Sierras (Córdoba, Argentina). *Bonplandia*, 81 – 97.
- Guereschi, A. y Martino, R. 2014. Las migmatitas de las Sierras de Córdoba. En: Martino, R. y Guerreschi, A. (eds.), *Geología y Recursos Naturales de la Provincia de Córdoba*. Asociación Geológica Argentina, 67-94, Córdoba.
- Khaska, M., La Salle, C., Videau, G., Flinois, J., Frape, S., Verdoux, P. y Aster Team. 2015. Deep water circulation at the northern Pyrenean thrust: implication of high temperature water-rock interaction process on the mineralization of major spring water in an overthrust area. *Chemical Geology*, 419, 114-131.
- Lecomte, K. L., García, M. G., Formica, S. M. y Depetris, P. J. 2009. Influence of geomorphological variables on mountainous stream water chemistry (Sierras Pampeanas de Córdoba, Argentina). *Geomorphology* 110 195-202.
- Lecomte, K. L., García, M. G., Fórmica, S. M. y Depetris, P. J. 2011. Hidroquímica de los ríos de montaña (Sierras de Córdoba, Argentina): Elementos mayoritarios disueltos. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* 18(1): 43-62.
- Lema, M. 1999. Estudio Hidrogeoquímico de la Hoja 3363-25-2. La Brianza. Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Río Cuarto (inédita), 110 p., Córdoba.
- Lira, R. y Sfragulla, J. 2014. El magmatismo devónico-carbonífero: el batolito de Achala y plutones menores al norte del cerro Champaquí. En: Martino, R. y Guerreschi, A. (eds.), *Geología y Recursos Naturales de la Provincia de Córdoba*. Asociación Geológica Argentina, 293-347, Córdoba.
- Llano, J., Nogués, V., Mariano, A., Lamberti, C., Sierra Vaca, D., Sebastián G., Carbajal, F., Calabrese, S. y D'alessandro W. 2022. Geoquímica de las aguas vinculadas al Complejo Volcánico Planchón – Peteroa, Mendoza-Argentina. *Asociación Geológica Argentina*, 79; 3; 7-2022; 1-42.
- Lyons, P., Skirrow, R. G. y Stuart-Smith, P. G. 1997. Geology and Metallogeny of the Sierras Septentrionales de Córdoba. 1:250.000 map sheet, Province of Córdoba. Geoscientific mapping of The Sierras Pampeanas Argentine-Australian Cooperative Project. *Servicio Geológico Minero Argentino. Anales* 27:1-131.
- Martino, R. D. 2003. Las fajas de deformación dúctil de las Sierras Pampeanas de Córdoba: Una reseña general. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 58(4): 549-571.
- Martino, R. y Guerreschi, A. 2014. La estructura neoproterozoica-paleozoica inferior del complejo metamórfico de las Sierras Pampeanas de Córdoba. En Martino, R. y Guerreschi, A. (eds.), *Geología y Recursos Naturales de la Provincia de Córdoba*. Asociación Geológica Argentina, 95-128, Córdoba.
- Martino, R. D., Guerreschi, A. B., Carignano, C. A., Sfragulla, J. A. y Bonalumi, A. A. 2020. Mapa Geológico de la Provincia de Córdoba. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino. Serie Publicación N° 176, 82 pp. Buenos Aires.
- Massabie, A. C. 1982. Geología de los alrededores de Capilla del Monte y San Marcos, provincia de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 37(2): 153-173.
- Massabie, A. C. 1987. Neotectónica y sismicidad en la región de las Sierras Pampeanas Orientales, Sierra de Córdoba, Argentina. 10 Congreso Geológico Argentino, p. 271-274.
- Massabie, A. C., Sanguinetti, A., Lo Forte, G. y Cegarra, M. 2003. La actividad neotectónica en la sierra Baja de San Marcos – Cruz del Eje, flanco occidental de las Sierras Pampeanas Orientales. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 58(4): 653-663.
- Meybeck, M. 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. *IAHS Publ.* 141, 173 – 192.
- Meybeck, M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science* 287, 401 - 428.
- Murra, J. y Baldo, E. 1996. El Granito de Capilla del Monte y su encajonante ígneo-metamórfico, Sierras Pampeanas de Córdoba. XIII, Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos. *Actas III*: 499-505.
- Négre, Ph., Roy, S. 1998. Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium and major element study. *Applied Geochemistry* 13 (8), 941 – 952.
- Nordstrom, D. K. y Campbell, K. M. 2014. Modeling Low-Temperature Geochemical Processes. In: Holland, H. D. and Turekian, K. K (eds.). *Treatise on Geochemistry*, Second Edition, vol 7, pp. 27-68. Oxford: Elsevier
- Olsacher, J. 1960. Descripción geológica de la hoja 20H, Los Gigantes, provincia de Córdoba. *Dirección Nacional de Geología y Minas*, Vol.

90. Buenos Aires.
- Parkhurst, D. L y Appelo, C. A. J. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch – reaction, one – dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p.
- Pastore, F. y Methol, E. J. 1953. Descripción geológica de la Hoja 19i, Capilla del Monte. Dirección Nacional de Minería, Boletín 79: 1-65, Buenos Aires.
- Pesce, A y Miranda, F. 2000. Catálogo de manifestaciones termales de la República Argentina. Volumen II – Región Noreste, Centro y Sur. SEGEMAR, 159 p. Buenos Aires.
- Pesce, A. y Miranda, F. 2003. Catálogo de manifestaciones termales de la República Argentina. Volumen I – Región Noroeste. SEGEMAR, 165 p., Buenos Aires.
- Pesce, A. H. 2005. Argentina Country Update. Proceedings World Geothermal Congress 2005. 12 p. Antalya, Turkey.
- Petelet-Giraud, E. y Negrel, P. 2007. Geochemical flood deconvolution in a Mediterranean catchment (Hérault, France) by Sr Isotopes, major and trace elements. *Journal of Hydrology* 337: 224-241.
- Pleitavino, M., Carro Pérez, M. E., García Aráoz, E. y Cioccale, M. A. 2021. Radiogenic heat production in granitoids from the Sierras de Córdoba, Argentina. *Geothermal Energy*. 9:16 <https://doi.org/10.1186/s40517-021-00198-9>
- Ramos, V. 1999. Evolución tectónica de la Argentina. En Caminos, R. (ed.) *Geología Argentina*, SEGEMAR, Anales 29: 715-759. Buenos Aires.
- Rapela, C. W., Pankhurst, R. J., Casquet, C., Baldo, E., Saavedra, J., Galindo, C. y Fanning, C. M. 1998. The Pampean Orogeny of the southern proto-Andes: Cambrian continental collision in the Sierras de Córdoba. In: Pankhurst R. J, Rapela, C. W (eds.) *The Proto-Andean margin of Gondwana*. Geological Society of London Special Publication 142, p., 181-217.
- Sanyal, S. K. 2005. Classification of geothermal systems – a possible scheme. Proc. 30th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford.
- Sarin, M. M., Krishnaswami, S., Dilli, K., Somayajulu, B. L. y Moore, W. S. 1989. Major ion chemistry of the Ganga-Brahmaputra River system: weathering processes and fluxes to the Bay of Bengal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 997 – 1009.
- Stefánsson, A., Arnósson, S., Sveinbjörnsdóttir, A., Heinemaier, J. y Kristmannsdóttir, H. 2019. Isotope (δD , $\delta^{18}O$, $3H$, $\delta^{13}C$, $14C$) and chemical (B, Cl). Constrains on water origin, mixing, water – rock interaction and age of low-temperature geothermal water. *Applied Geochemistry*, 108, 104380.
- Sussini, M., Herrero Ducloux, E., Brandán, R., Isnardi, H., Galmarini, A., Castillo, M. y Pastore, F. 1938. Aguas Minerales de la República Argentina. Volumen 4 – Provincia de Córdoba. Comisión Nacional de Climatología y Aguas Minerales. Buenos Aires.
- Talamo, E., Segura, L. y Vilches, F. 2017. Manifestaciones hidrotermales de la provincia de Catamarca. Relatorio del XX Congreso Geológico Argentino, Tucumán.
- Truesdell, A. H. y Hulston, J. R. 1980. Isotopic evidence on environments of geothermal systems. *Handbook of Environmental isotope geochemistry*. Vol. 1.
- Wang, X., Zhou, X., Zhao, J., Zheng, Y., Song, C., Long, M. y Chen, T. 2015. Hydrochemical evolution and reaction simulation of travertine deposition of the Lianchangping hot spring in Yunnan, China, *Quaternary International*.