



Desgasificación difusa de dióxido de carbono y mineralización secundaria en los suelos del sistema geotermal Cerro Galán (Catamarca, Puna Austral)

Antonella MASSENZIO^{1,2}, Agostina CHIODI³, María Clara LAMBERTI^{1,2}, Jesica MURRAY³, Rubén FILIPOVICH³, Joaquín SALDUONDO⁴, Mariano AGUSTO^{1,2}, José VIRAMONTE³

¹ Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Ciencias Geológicas. Grupo de Estudio y Seguimiento de Volcanes Activos. Buenos Aires, Argentina.

² CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Estudios Andinos “Don Pablo Groeber” (IDEAN). Buenos Aires, Argentina.

³ Instituto de Bio y Geociencias del Noroeste Argentino (IBIGEO, CONICET-UNSa), Salta, Argentina.

⁴ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC-CIC-CONICET), C. C. 49, Manuel B, Gonnet, B1897ZCA, ARGENTINA

E-mail: massenzio.antonella@gmail.com

Editor: Ricardo A. Astini

Recibido: 26 de Septiembre de 2023

Aceptado: 15 de Febrero de 2024

RESUMEN

El Cerro Galán, ubicado en la Puna Austral, es una caldera formada durante una supererupción en el Pleistoceno-Holoceno. Se caracteriza por un volcanismo silíceo que podría albergar un sistema geotérmico de alto potencial. Sin embargo, este sistema ha sido relativamente poco explorado. El objetivo principal del trabajo es contribuir al entendimiento del sistema geotérmico y aportar nuevos datos al modelo geoquímico conceptual. En el trabajo se presenta el primer estudio de la desgasificación difusa de CO₂, la temperatura y la mineralización secundaria del suelo de las tres áreas hidrotermales de la caldera Cerro Galán: La Colcha, Aguas Calientes y Piscinas Burbujeantes. Se tomaron 148 mediciones de flujo de CO₂ y de temperatura del suelo. Además, se recolectaron ocho muestras de precipitados y arcillas de alteración en los sitios La Colcha y Piscinas Burbujeantes. Los valores de flujo de CO₂ oscilaron entre 0 y 21.66 g/m²/d y los de temperatura, entre -5.2 y 35 °C. Se identificaron estructuras de desgasificación difusa en La Colcha y Aguas Calientes en relación espacial con las vertientes termales. La tasa de desgasificación difusa de CO₂ hidrotermal fue de 19.46 kg/día. Proponemos dos fuentes de CO₂: un acuífero hidrotermal y producto de respiración de los suelos. La mineralización secundaria se caracterizó por la presencia de calcita, sales, arcillas, óxidos y sulfuros de hierro. El conjunto de nuestros resultados sugiere una interacción significativa de los fluidos hidrotermales con acuíferos someros durante su ascenso hacia la superficie.

Palabras clave: Altiplano-Puna, desgasificación difusa del suelo, flujo de CO₂ del suelo, fuentes de CO₂, mineralogía hidrotermal.

ABSTRACT

Carbon dioxide diffuse degassing and secondary mineralization in the soils of the Cerro Galán geothermal system (Catamarca, Puna Austral).

Cerro Galán, located in the Puna Austral, is a relatively unexplored caldera formed during a Pleistocene-Holocene supereruption of silicic volcanism, and can host a high-potential geothermal system. The main objective of this paper is to contribute to the understanding of the geothermal system and to add new data to the geochemical conceptual model. The paper presents the first study of diffuse CO₂ degassing, temperature and secondary mineralization of the three hydrothermal areas of the Cerro Galán caldera: La Colcha, Aguas Calientes and Piscinas Burbujeantes. A total of 148 CO₂ flux and soil temperature measurements were made. In addition, eight samples of precipitates and alteration clays were collected at the La Colcha and Piscinas Burbujeantes sites. CO₂ flux values ranged from 0 to 21.66 g/m²/d and temperature values from -5.2 to 35 °C. Diffuse degassing structures were identified at La Colcha and Aguas Calientes in spatial relation to the thermal springs. The diffuse degassing rate of hydrothermal CO₂ was 19.46 kg/day. We propose

two sources for CO₂: from a hydrothermal aquifer and from soil respiration. The secondary mineralization was characterised by the presence of calcite, salts, clays, oxides and iron sulphides. Taken together, our results suggest a significant interaction of hydrothermal fluids with shallow aquifers during their ascent to the surface.

Keywords: Altiplano-Puna, soil diffuse degassing, CO₂ soil flux, CO₂ sources, hydrothermal mineralogy.

INTRODUCCIÓN

Los sistemas geotérmicos son más prevalentes en regiones de la Tierra que tienen un flujo de calor elevado y configuraciones estructurales que respaldan una eficaz circulación de fluidos a través de redes de fracturas (Stimac et al. 2015). Cuando el flujo de calor está relacionado con intrusiones magmáticas, el sistema geotermal desarrollado es producto de la interacción entre: a) un cuerpo magmático, que actúa como fuente de calor; b) fluidos meteóricos; c) fluidos calientes, aportados por el magma; d) un reservorio permeable o reservorio geotérmico que contiene a los fluidos calientes, y e) una roca impermeable por encima del reservorio llamada sello (Moeck 2014, Sánchez-Alfaro et al. 2015, Stimac 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 (Chiodini et al. 1998).

Las emisiones difusas del suelo consisten principalmente de dióxido de carbono (CO₂). Este gas es la especie más abundante en los fluidos volcánicos después del vapor de agua (Mahon et al. 1980, Braubon et al. 1991, Delmelle y Stix, 1999) y, como no es condensable en condiciones normales de presión y temperatura en la superficie, se libera de manera gaseosa hacia la atmósfera (Chiodini et al. 1998, Fisher y Chiodini, 2015). En muchas áreas volcánicas existe una correlación entre la emisión difusa de CO₂ y la temperatura del suelo, lo que sugiere que la emisión es producto del ascenso de fluidos volcánicos y/o hidrotermales. Esta correlación ocurre porque el vapor de agua, que asciende junto con el CO₂ y otros gases, tiende a condensar cerca de la superficie liberando energía térmica que calienta el suelo (Chiodini et al. 2001, 2005, 2015).

Las áreas específicas donde se produce la desgasificación difusa del CO₂ de origen volcánico-hidrotermal se conocen como "estructuras de desgasificación difusa" (Chiodini et al. 2001). Estas áreas pueden estar relacionadas con estruc-

turas tectónicas, tales como fallas y fracturas (Cardellini et al. 2003, Werner y Cardellini, 2006, Lamberti et al. 2019) y se identifican mediante la técnica de medición en simultáneo del flujo de CO₂ y la temperatura del suelo. Esta metodología se ha revelado como una herramienta geoquímica invaluable para la prospección geotérmica de recursos de alta entalpía y la comprensión de los balances globales de CO₂ durante las últimas tres décadas. Además, es utilizada para la vigilancia volcánica en sistemas volcánicos activos (Chiodini et al. 1998, Harvey et al. 2011, Fisher et al. 2019, Bini et al. 2020).

En la Zona Volcánica Central de los Andes, los sistemas geotermales relacionados a intrusiones ígneas están vinculados al volcanismo neógeno-cuaternario (Chiodini et al. 2019). Ejemplos de centros volcánicos inactivos o con actividad reciente (McCoy-West et al. 2011), que hospedan sistemas geotermales con alto potencial son Cerro Pabellón en Chile o Laguna Colorada en Bolivia (Scandiffio y Álvarez 1992, Tausi et al. 2019). En Argentina, los sistemas geotermales de altas temperaturas se ubican en la Puna, y algunos ejemplos son los sistemas vinculados a los volcanes Tuzgle, Tocomar y Socompa (Chiodini et al. 2021, Hutter 2021). Las calderas de edad pleistocena a holocena, caracterizadas por un volcanismo silíceo, suelen hospedar sistemas geotermales de gran potencial y ser regiones de emisiones difusas, debido a que la liberación de los gases tiene lugar a través de fallas y fracturas de baja permeabilidad (Stelling et al. 2016, Werner et al. 2019). Sin embargo, a pesar de su inherente potencial geotérmico, las calderas neógeno-cuaternarias ubicadas en la Puna se encuentran poco exploradas. En la Puna Austral, ejemplos de esta situación son las calderas Cerro Blanco y Cerro Galán. Estudios geoquímicos realizados en la caldera de Cerro Blanco por Chiodini et al. (2019) y Lamberti et al. (2020) analizaron emisiones fumarólicas y difusas de CO₂ que evidencian la presencia de un sistema geotérmico "ciego", debido a una capa sello eficiente. Dadas las incipientes investigaciones realizadas hasta la fecha en el sistema geotermal Cerro Galán (Chiodini 2015, Conde Serra 2016, Chiodini et al. 2021), nuestro objetivo es ampliar el alcance de los estudios de exploración geoquímica y geotérmica en esta región. En este contexto, presentamos los resultados del primer estudio sobre la desgasificación difusa de CO₂, temperatura del suelo

y mineralización secundaria en los tres sitios termales que se encuentran en la caldera del Galán: La Colcha, Piscinas Burbujeantes y Aguas Calientes. Este estudio proporciona información relevante sobre: a) las estructuras de desgasificación difusa, b) la tasa de emisión de CO₂ hidrotermal de esta gran caldera, c) los orígenes del CO₂ difuso emitido en las áreas termales y d) la mineralogía asociada a las manifestaciones fluidas de La Colcha y Piscinas Burbujeantes.

MARCO GEOLÓGICO

El sistema volcánico Cerro Galán (25°49' S y 26°7' S, 67°5' O y 66°51' O) se ubica en la Puna Austral o Salto-Catamarcaña (Alonso et al. 1984), dentro de la Zona Volcánica Central definida por Stern 2004 (Fig.1). Este sistema volcánico forma parte del volcanismo silícico relacionado a calderas que se desarrolló durante el Mioceno hasta aproximadamente

5000 años antes del presente en el Plateau Altiplano-Puna (Isacks 1988, Allmendinger et al. 1997). El volcanismo se vincula a zonas de fallas regionales reactivadas con orientaciones N-S, NE-SO y lineamientos transversales de rumbo NO-SE (Viramonte et al. 1984, Salfity et al. 1984, Riller et al. 2001, Guzmán et al. 2014, Tibaldi et al. 2017). En particular, el sistema volcánico Cerro Galán 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). El volcanismo silícico experimentó erupciones que generaron grandes volúmenes de ignimbritas riodacíticas ricas en cristales (>1000 km³, Equivalente de Roca Densa, Folkes et al. 2011), similares a las generadas por las calderas del Complejo Volcánico Altiplano-Puna (de Silva 1989), que se encuentra a 200 km al norte de la caldera Cerro Galán. En la actualidad, se registran nueve ignimbritas vinculadas a la actividad de la caldera durante el Plioceno-Pleistoceno (Folkes et al. 2011a, Guzmán et

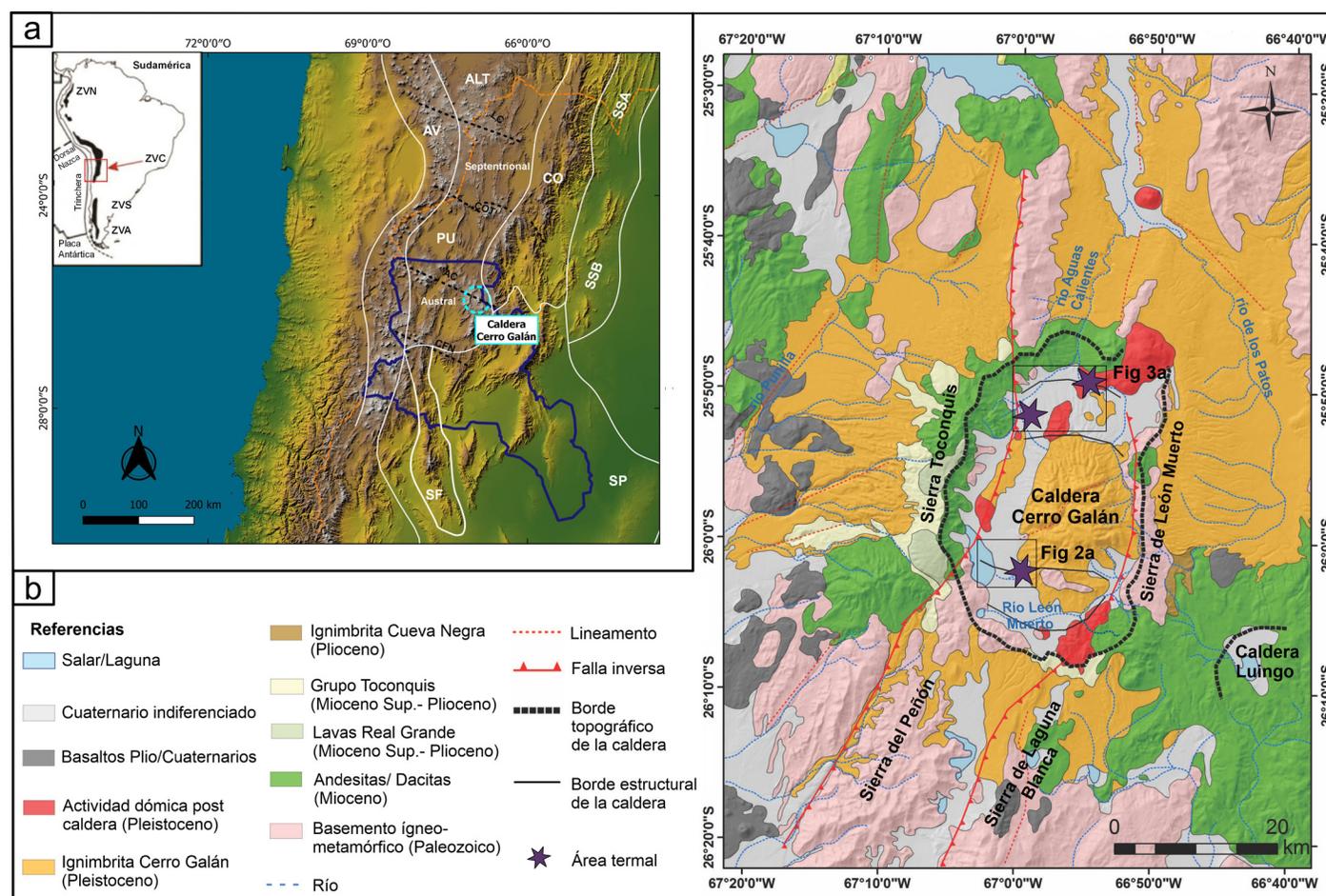


Figura 1: a) Modelo de elevación digital donde se observa la ubicación de la caldera Cerro Galán junto con la delimitación de las provincias geológicas del Noroeste argentino, arco volcánico, lineamientos NO-SE (líneas discontinuas negras) y la provincia de Catamarca (línea azul). ALT: Altiplano. PU: Puna. AV: arco volcánico. SF: Sistema de Famatina. SP: Sierras Pampeanas. SSB: sistema de Santa Bárbara. SSA: Sierras Subandinas. CO: Cordillera Oriental. Izq. sup.: Ubicación de la Zona Volcánica Central (ZVC) en el marco geodinámico de Sudamérica (Stern 2004). ZVN: Zona Volcánica Norte. ZVS: Zona Volcánica Sur. ZVA: Zona Volcánica Austral. b) Mapa geológico de la caldera Cerro Galán tomado de Chiodi 2015.

al. 2017). Estas incluyen el Grupo Toconquis (Aceñolaza et al. 1976), que comprende la Ignimbrita Blanco, las Ignimbritas de la Formación Merihuaca (miembros inferior, medio y superior), la Ignimbrita Pitas, la Ignimbrita Real Grande y la Ignimbrita Vega (Folkes et al. 2011a); la Ignimbrita Cueva Negra; y la Ignimbrita Cerro Galán (Francis et al. 1983), que posee un volumen de 630 km³ y se extiende hasta 80 km al norte de la caldera (Folkes et al. 2011a). Esta última, con una edad de aproximadamente 2.08 millones de años, es la más joven y la más grande de las ignimbritas y está estrechamente relacionada con el colapso de la caldera (Folkes et al. 2011a). La caldera del Cerro Galán es una caldera resurgente con dimensiones de 27 × 16 km, una altura máxima de ~6000 m s.n.m y su piso tiene un promedio de 4600 m s.n.m. 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). La estructura volcánica es de tipo *trap-door*, con una zona de colapso interna controlada por fallas regionales (Sparks et al. 1985, Folkes et al. 2011a). Específicamente, dos fallas regionales inversas NNE-SSO controlan los bordes occidental y oriental de la caldera y dos fallas E-O controlan los bordes norte y sur. La actividad post-caldera está representada por el domo central resurgente de 1400m de altura sobre el piso de la caldera que se compone principalmente de la Ignimbrita Cerro Galán. Además, se encuentran depósitos de flujo de bloques y ceniza, depósitos de oleadas piroclásticas e ignimbritas delgadas distribuidos en toda la caldera (Folkes et al. 2011a). También se han reconocido domos y criptodomas emplazados en el sector occidental del domo resurgente (Chiodi 2015, Grocke et al. 2017). Es importante destacar que 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. Este volcanismo está representado por la Formación Tebenquicho, como señalaron Hongn y Seggiaro (2001), y por el Complejo volcánico Pucarilla-Cerro Galán, según lo documentado por Guzmán y Petrinovic (2010) y Guzmán et al. (2011).

Sistema Geotermal Cerro Galán

Chiodi (2015) propuso un modelo conceptual del sistema geotermal Cerro Galán basado en datos geoquímicos e isotópicos de las emisiones fluidas de la región. Según este modelo, el sistema se alimenta de un reservorio hidrotermal situado en las rocas del basamento pre-caldera. Este reservorio se caracteriza por una composición clorurada sódica y su temperatura, calculada por geotermómetro de sílice, es de 162 °C. La autora postula que la alteración hidrotermal de

las rocas del Grupo Toconquis, la Ignimbrita Cueva Negra y la parte inferior de la Ignimbrita Cerro Galán actúan probablemente como la capa sello del sistema hidrotermal. Estas rocas desempeñan un papel importante al limitar la circulación de los fluidos hidrotermales. La composición isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}$ y δD ; Chiodi 2015) indica que la recarga del reservorio geotermal sería de origen meteórico, evidenciado también por altas concentraciones en gases atmosféricos disueltos (O_2 , Ar y Ne entre 137 y 158 mmol/mol; 14 y 16 mmol/mol; y 0,0075 y 0,0083 mmol/mol; en LC y AC1 respectivamente). Adicionalmente, sobre la base de los valores isotópicos del He y el carbono en CO_2 , Chiodi (2015) sugiere que el reservorio geotermal tendría un aporte de aproximadamente 12% de fluidos de origen magmático.

Dentro de la caldera Cerro Galán se reconocen tres áreas con manifestaciones termales superficiales denominadas La Colcha, Aguas Calientes y Piscinas Burbujeantes (UNSa 1982, Chiodi 2015, Fig. 1). El área termal La Colcha (Fig. 2) se ubica 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. 2a, Chiodi 2015). Las aguas termales presentan una composición clorurada sódica con temperaturas entre 35 y 85 °C y pH levemente ácido a neutro (6.28 - 7.05). Además, estas vertientes generan depósitos de sales y travertinos (Fig. 2b, c y d, Chiodi 2015).

En el borde topográfico norte de la caldera y asociada a una falla de rumbo NO-SE se localiza el área termal Aguas Calientes (Fig. 3a), donde se reconocen manantiales termales con características muy similares a las aguas termales de La Colcha. Las aguas son cloruradas sódicas, presentan temperaturas con un rango entre 25 y 65 °C, pH levemente ácido a neutro (6.41 - 7.11) y también se depositan sales (Fig. 3b y c, Chiodi 2015).

Sobre el sector NO de la caldera se encuentra el área termal Piscinas Burbujeantes (Fig. 3a), donde se reconocen volcanes de arcillas con numerosas piscinas burbujeantes y emisiones fumarólicas de bajo flujo (Fig. 3d y e). Estas manifestaciones termales presentan temperaturas que alcanzan ~99 °C. Las piscinas burbujeantes son de composición sulfatada sódica, pH ~4 y también depositan sales (Chiodi 2015).

METODOLOGÍAS

Mediciones de flujo de CO_2 y temperatura del suelo

Realizamos un total de 148 mediciones de flujo de CO_2 (ΦCO_2) y temperatura del suelo en las tres áreas termales

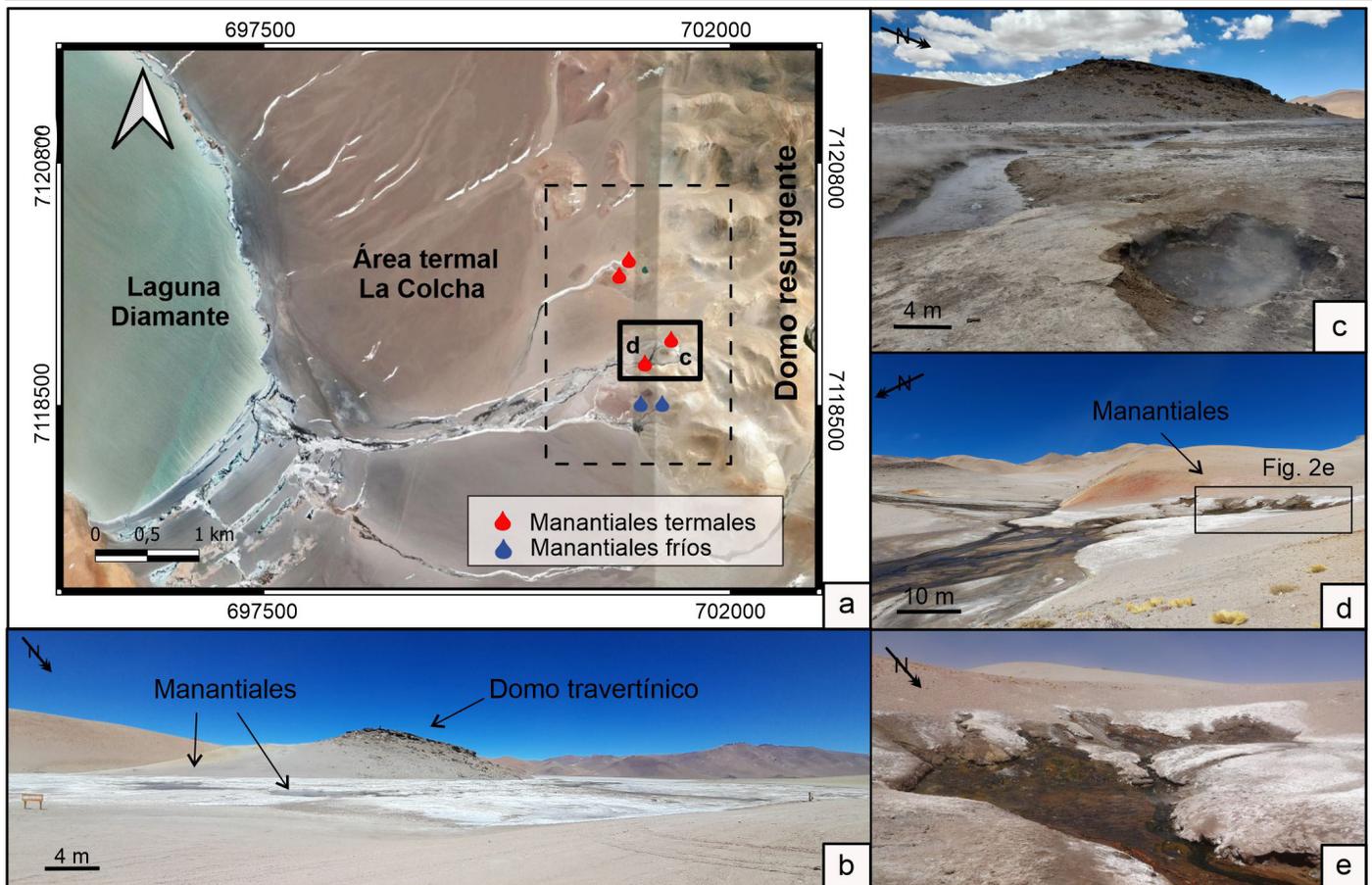


Figura 2: Área termal La Colcha. a) Ubicación y manifestaciones termales principales. b y c) Sitio dentro del área donde brotan manantiales termales con temperaturas $\sim 85^{\circ}\text{C}$. d y e) Otro sitio termal dentro de La Colcha donde brotan manantiales con las mismas temperaturas ($\sim 85^{\circ}\text{C}$). En ambos sitios se observan depósitos de sales.

descritas anteriormente (Fig. 4). El área total investigada fue de $29.223,41 \text{ m}^2$. En el área de La Colcha, realizamos dos grillas alrededor de dos vertientes termales, separadas entre sí por una distancia de $\sim 300 \text{ m}$. (Fig. 4a). En el área termal Piscinas Burbujeantes generamos una grilla alrededor de las bocas fumarólicas y piscinas burbujeadas (Fig. 4b). Por otro lado, en Aguas Calientes, realizamos una grilla alrededor de las vertientes termales (Fig. 4c). Medimos los flujos de CO_2 del suelo utilizando el método de la cámara de acumulación descrito por Chiodini et al. (1998), mediante un medidor de flujo portátil West Systems (Fig. 4d), 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 CO_2 . La incertidumbre de las mediciones se estima en alrededor del 10% para los flujos de CO_2 entre 10 y $10.000 \text{ g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ (Chiodini et al. 1998), aunque puede ser mayor para flujos bajos (Evans et al. 2001, Carapezza y Granieri 2004). El instrumento se calibró previamente en forma previa a la campaña en la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) de Argentina. Además, durante las

mediciones en el terreno, el equipo se mantuvo calibrado con bolsas Tedlar de 0 y 400 ppm . Simultáneamente con las mediciones del ΦCO_2 , se registró la temperatura del suelo a una profundidad de 10 cm . Para ello, empleamos un termómetro digital Hanna HI-935005 N con una precisión de $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 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 (Cuadro Complementario).

Procesamiento estadístico y geoestadístico de los datos de flujo de CO_2 y temperatura de suelo

Realizamos un análisis estadístico de los valores de flujo de CO_2 del suelo utilizando el método gráfico estadístico introducido por Chiodini et al. (1998). Este método permite identificar distintas fuentes de CO_2 difuso del suelo, tales como biogénicas, abióticas del suelo, y fuentes profundas, magmáticas o hidrotermales. El método gráfico estadístico supone que los flujos difusos alimentados por diversas fuentes de CO_2 exhiben distribuciones curvas con n puntos de inflexión

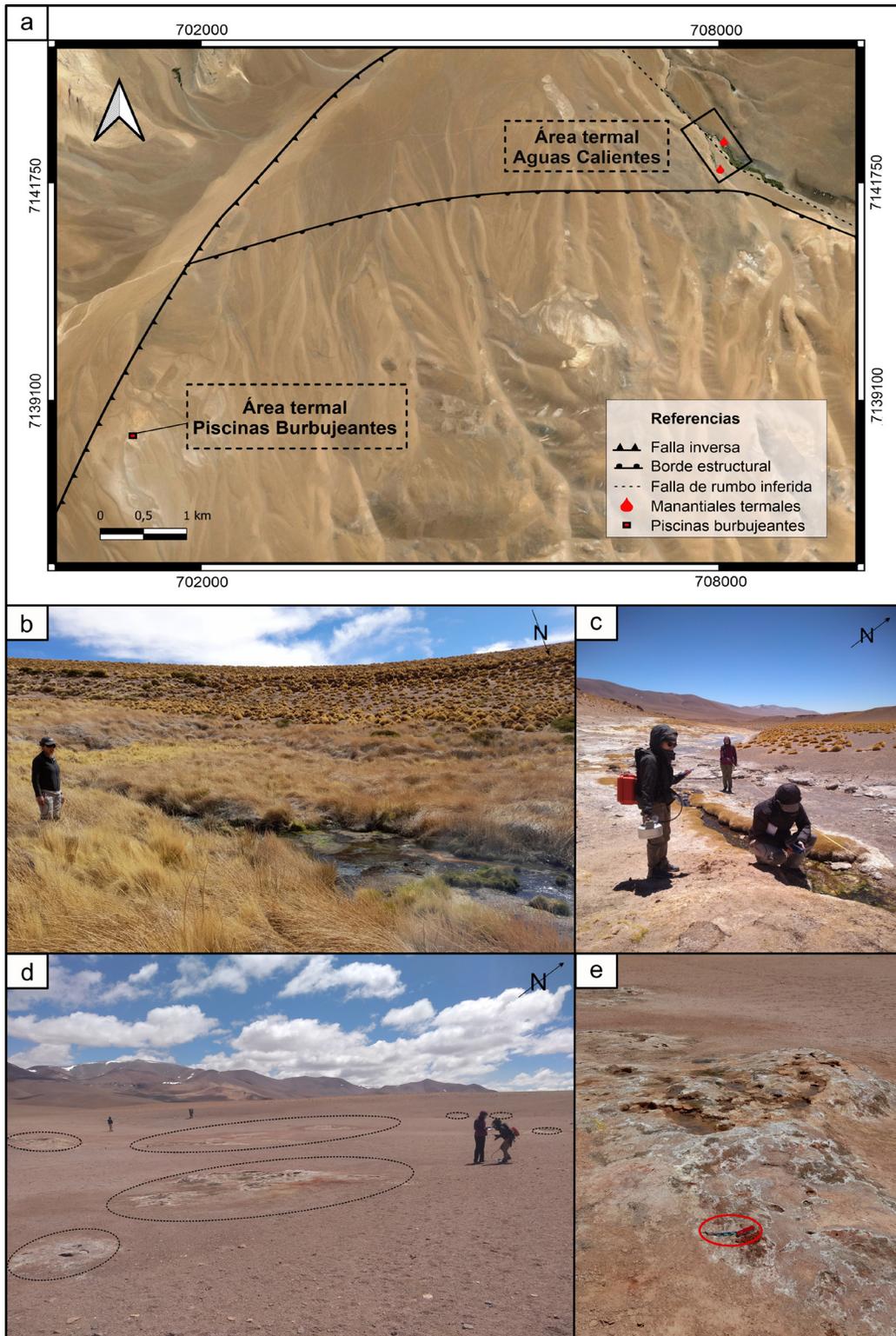


Figura 3: Áreas termales Aguas Calientes y Piscinas Burbujeantes. a) Ubicación de las áreas termales y estructuras principales. b y c) sectores del área termal Aguas Calientes donde brotan los manantiales termales. d) área termal Piscinas Burbujeantes. Los círculos negros muestran la ubicación de las piscinas y bocas fumarólicas. e) Vista en detalle de las piscinas burbujeantes y las zonas mineralizadas. Se señala con una elipse roja una cortaplumas como referencia de escala.

cuando los datos de $\log \Phi\text{CO}_2$ son graficados en un diagrama de probabilidad logarítmica. Este método consiste en modelar la distribución original mediante la combinación de $n+1$ poblaciones log-normales individuales. Cada una de estas poblaciones log-normales representa una fuente de CO_2 . El método gráfico estadístico permite estimar el valor medio y la

desviación estándar de cada población log-normal, es decir, de cada fuente de CO_2 y su proporción dentro de la muestra, mediante el procedimiento gráfico de Sinclair (Sinclair 1974). Debido a que este procedimiento arroja los resultados de la media y la desviación estándar como los logaritmos de ΦCO_2 para obtener el valor medio del ΦCO_2 y su intervalo central

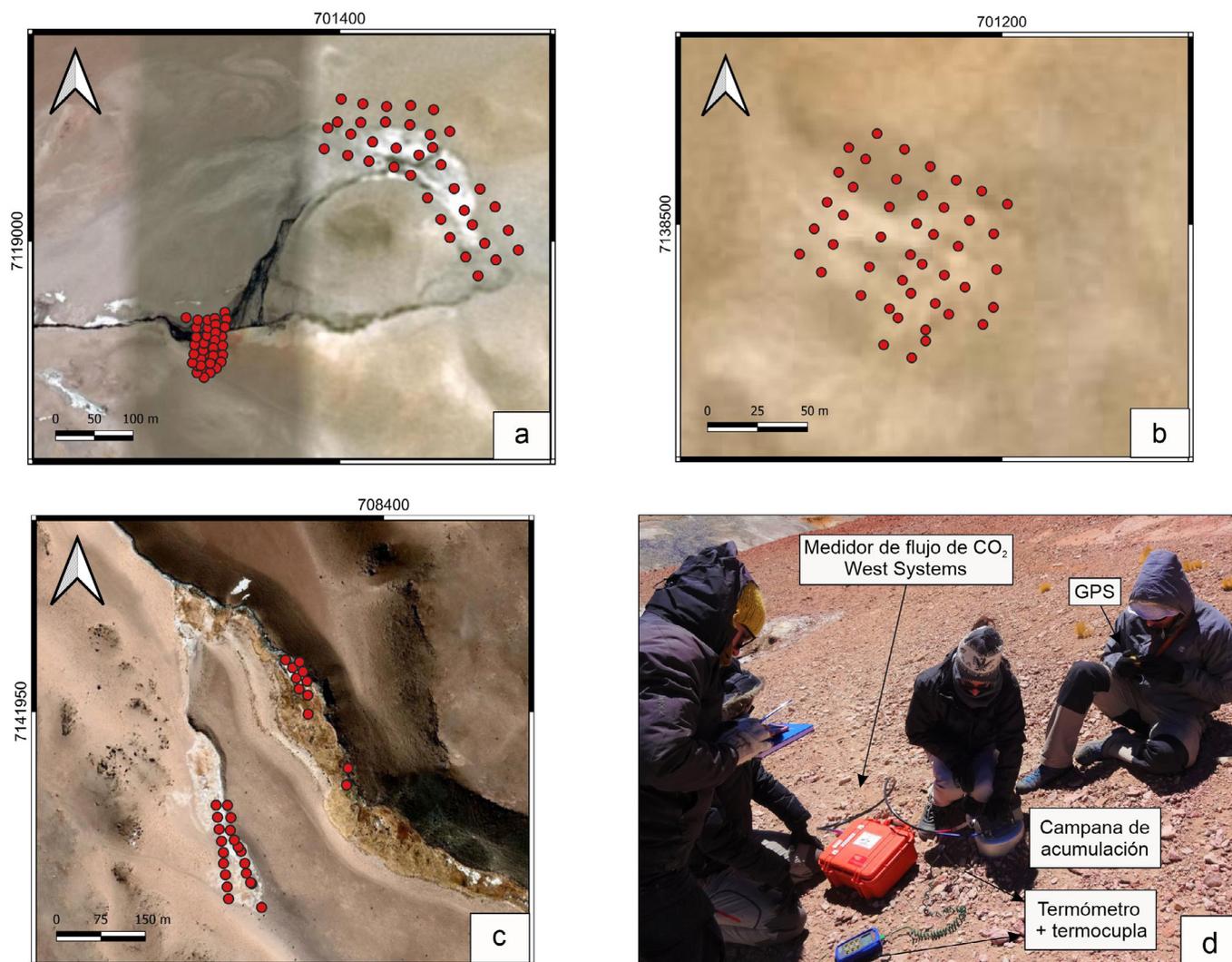


Figura 4: Las tres áreas termales estudiadas de la caldera Cerro Galán. a: La Colcha, b: Aguas Calientes y, c: Piscinas Burbujeantes. Los puntos rojos señalan la ubicación de las mediciones de flujo de CO₂ y temperatura del suelo. d: imagen que muestra la toma de datos de flujo de CO₂ y temperatura del suelo.

del 90%, se aplica el estimador t de Sichel (David 1977). Además, el método gráfico estadístico también se utiliza para estimar la emisión total de CO₂ en la zona relevada.

Esta técnica presenta las siguientes limitaciones: 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 (Sinclair 1974, Cardellini et al. 2003). 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, y este método no considera la distribución espacial de las mediciones (Cardellini et al. 2003).

Empleamos el algoritmo de simulación Gaussiana secuencial, implementado a través del programa *sgsim* (Deutsch y Journel 1998, Cardellini et al. 2003) para mapear el ΦCO_2 y la

temperatura del suelo, así como para cuantificar la emisión de CO₂. El primer paso de esta metodología consiste en calcular los variogramas experimentales de los datos normalizados para cada conjunto de datos, tanto de ΦCO_2 como de temperatura del suelo. Si los variogramas experimentales muestran correlación espacial (presentando un rango y una meseta), se los modela definiendo un rango, una meseta y un efecto pepita (Deutsch y Journel, 1998). Una vez confirmada la correlación espacial de los datos, se procede a aplicar la simulación Gaussiana secuencial. Este algoritmo simula las variables en ubicaciones no muestreadas mediante el muestreo aleatorio de una función de distribución acumulativa gaussiana condicional, definida en función de los datos originales y de los datos previamente simulados dentro de su entorno cercano. El resultado de la simulación es un conjunto de realizaciones equiprobables de la distribución espacial del atributo (ΦCO_2

o temperatura del suelo en este estudio), que reproduce las características estadísticas y espaciales de los datos de la muestra, como su histograma y modelo del variograma. En este estudio, realizamos 200 simulaciones equiprobables y luego apilamos estos 200 mapas para obtener un mapa final en el cual cada píxel representa el valor medio del flujo de CO_2 o de la temperatura del suelo. Integrando los valores de flujo de cada píxel, utilizamos los mapas de ΦCO_2 para calcular la emisión total de CO_2 .

Muestreo y análisis mineralógico

Llevamos a cabo el muestreo de minerales asociados a las manifestaciones superficiales en las áreas de La Colcha y Piscinas Burbujeantes. En La Colcha, se recolectaron tres muestras de sales eflorescentes, identificadas como LC1, LC2 y LC3. En cuanto al área de Piscinas Burbujeantes, se recolectaron cinco precipitados, etiquetados como PBG1 a PBG5. 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 Phillips-PW3710 (CuK α filtrado con Ni, 35 Kv, 40Ma, sin monocromador secundario) en los laboratorios CETMIC (Gonnet, 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 μm 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 programas 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).

RESULTADOS

Desgasificación de CO_2 del suelo

Las áreas investigadas se caracterizaron por un rango de valores de flujo de CO_2 del suelo que varían entre 0 y 21.66 $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$, medidos en los sitios La Colcha y Aguas Calientes. En el sitio Piscinas Burbujeantes no se detectó flujo de CO_2 . En el Cuadro 1 se detalla la cantidad de las mediciones de ΦCO_2 y temperatura del suelo en cada área junto con las medidas estadísticas principales. La distribución de $\log \Phi\text{CO}_2$ 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. En la Figura 5, se presentan los diagramas de probabilidad logarítmica de cada conjunto de datos de los dos sitios con flujo, representados por puntos negros, las poblaciones log-normales particionadas (indicadas por líneas rectas celestes), y la distribución estadística teórica resultante de la combinación de las poblaciones individuales teóricas (representada por la curva discontinua roja). Calculamos la proporción, la media y la desviación estándar para cada población, y los resultados se informan en el Cuadro 2. En La Colcha y Aguas Calientes, se identificaron las poblaciones A, que incluyen los valores que aquí denominamos de flujo alto, con un valor medio de ΦCO_2 de 18.63 y 11.65 $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente. Por otro lado, las poblaciones B de ambos sitios y la población C de La Colcha, comprenden los valores a los que nos referimos como valores de flujo bajo con valores medios de ΦCO_2 de 0.95 y <0.01 $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en La Colcha y 1.93 $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en Aguas Calientes. 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 $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$, Navarrete-Calvo 2012, Raco 2018, Taussi et al. 2019a, ~ 10 $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$, Lamberti et al. 2020). Como se mencionó en la sección de la Metodología, el mapeo del ΦCO_2 y el cálculo de la emisión total del gas se realizó utilizando el algoritmo de la sGs. Los principales parámetros utilizados en la aplicación de la sGs se presentan

Cuadro 1. Parámetros principales de las tres áreas investigadas.

| Área termal | Cantidad de mediciones | Cantidad de grillas | Tamaño de grilla (m^2) | Promedio de flujo de CO_2 ($\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$) | Flujo mínimo de CO_2 ($\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$) | Flujo máximo de CO_2 ($\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$) |
|-----------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------------|---|--|--|
| La Colcha | 73 | Grilla 1 | 19044,6 | 0,41 | <0,01 | 10,89 |
| | | Grilla 2 | 3036,13 | 2,39 | <0,01 | 21,67 |
| Aguas Calientes | 30 | Grilla 1 | 54520 | 3 | 0,18 | 13,28 |
| Piscinas Burbujeantes | 45 | Grilla 1 | 7142,68 | 0,04 | <0,01 | 0,89 |

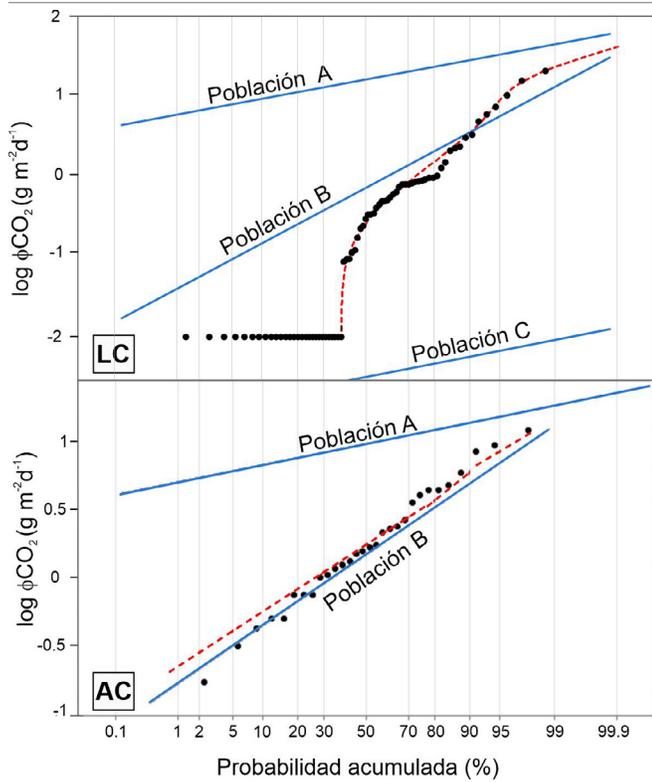


Figura 5: Gráfico de probabilidad log-normal con la distribución del logaritmo del flujo de CO₂ difuso de los sitios La Colcha (LC) y Aguas Calientes (AC).

en el Cuadro 3, y los mapas de ΦCO_2 obtenidos se muestran en la figura 6. En todas las áreas estudiadas, se observaron estructuras de desgasificación difusa, con excepción de Piscinas Burbujeantes, donde la desgasificación difusa del suelo está prácticamente ausente. Al analizar los dos mapas realizados en La Colcha, se observa que ambos sitios (Grilla 1 y 2, Fig. 6) exhiben una única estructura de desgasificación difusa, la cual está asociada con la ubicación de las fuentes termales señaladas con estrellas naranjas en la figura 6.

En 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 logramos mapear las estructuras de desgasificación difusa del sitio Aguas Calientes por completo debido a la imposibilidad de acceso al terreno. La emisión de CO₂ calculada mediante la simulación Gaussiana secuencial es: $0.67 \pm 0.07 \text{ kg d}^{-1}$ para La Colcha (Grilla 1), $10.46 \pm 1.15 \text{ kg d}^{-1}$ para La Colcha (Grilla 2) y $190.22 \pm 20.92 \text{ kg d}^{-1}$ para Aguas Calientes. Con el objetivo de calcular la emisión de origen hidrotermal de estos sitios, consideramos la proporción de sus poblaciones de "flujo alto" (4% para La Colcha y 10% para Aguas Calientes, según se indica en el Cuadro 2). Así, estimamos que la producción de origen hidrotermal de CO₂ es de 0.44 kg d^{-1} en La Colcha y 19.02 kg d^{-1} en Aguas Calientes.

Distribución de la temperatura del suelo

En la Figura 7 se presentan los mapas de temperatura del suelo de los tres sitios termales. Los parámetros principales utilizados en la aplicación de la simulación Gaussiana secuencial se detallan en el Cuadro 4. En La Colcha, se observó una variación de temperatura del suelo que osciló entre -5.2 °C y 23.26 °C. En Aguas Calientes, la temperatura del suelo fluctuó en el rango de -1.66 °C a 27.5 °C, mientras que en Piscinas Burbujeantes se registraron temperaturas del suelo que variaron desde 3.2 °C hasta los 35 °C. En La Colcha y Aguas Calientes se observa 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 Pearson es 0.58 entre el ΦCO_2 y la temperatura del suelo, mientras que en Aguas Calientes, esta correlación alcanza un valor de 0.7. En Piscinas Burbujeantes, se identifica una anomalía térmica principal lineal, que presenta una dirección NE-SO, acompañada de una anomalía menor ubicada en el sector SE.

Mineralización secundaria asociada a los fluidos

Los tres sitios hidrotermales presentan formación de mi-

Cuadro 2. 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 CO₂ de cada sitio con su error, calculado como el intervalo de confianza del 90%, mediante el estimador t de Sichel.

| 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 | | 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) |

nerales asociados a las manifestaciones superficiales (Fig. 8 y 9). El sitio de La Colcha se caracteriza por presentar sales blancas cerca o en contacto con el agua termal y sales negras en la parte más seca (Fig. 8a y b). Estas sales están compuestas principalmente por calcita y halita, pero también se han identificado arcillas y boratos, como bórax y tincalconita (Fig. 9a, Cuadro 5). El sitio termal de Piscinas Burbujeantes se caracteriza por suelos alterados de colores rojizos, amarillentos y grisáceos (Fig. 8d,e y f). Entre los minerales secundarios presentes se encuentran la caolinita, hematita, boehmita, pirita y varios sulfatos, como tschermigita, pickeeringita y apjohnita (Fig. 9b y c, Cuadro 6). Además, los análisis de los minerales de arcilla revelaron también la presencia de esmectita e illita/montmorillonita. La mineralogía primaria consiste en plagioclasa, cuarzo y feldespato potásico tanto en La Colcha como en Piscinas Burbujeantes. Esto se infiere del

Cuadro 3. Parámetros relevantes de la aplicación Simulación Gaussiana Secuencial utilizados para estimar la emisión de CO₂ total en las diferentes áreas termales.

| Sitio | Modelo de variograma, efecto pepita, meseta y rango (m) | Parámetros de la grilla: distancia o lag (m), n. celdas |
|-----------------------|---|---|
| La Colcha (Grilla1) | Esférico; 0.09;0.14; 145.6 | 1; 18888 |
| La Colcha (Grilla2) | Esférico; 0.5; 0.35; 23 | 1; 4169 |
| Aguas Calientes | Esférico; 0.09; 0.35; 63 | 2; 19522 |
| Piscinas Burbujeantes | Esférico; 0.004; 0.019; 97.2 | 1; 3 |

hecho de que estos sitios hidrotermales están situados sobre abanicos aluviales aterrizados compuestos principalmente

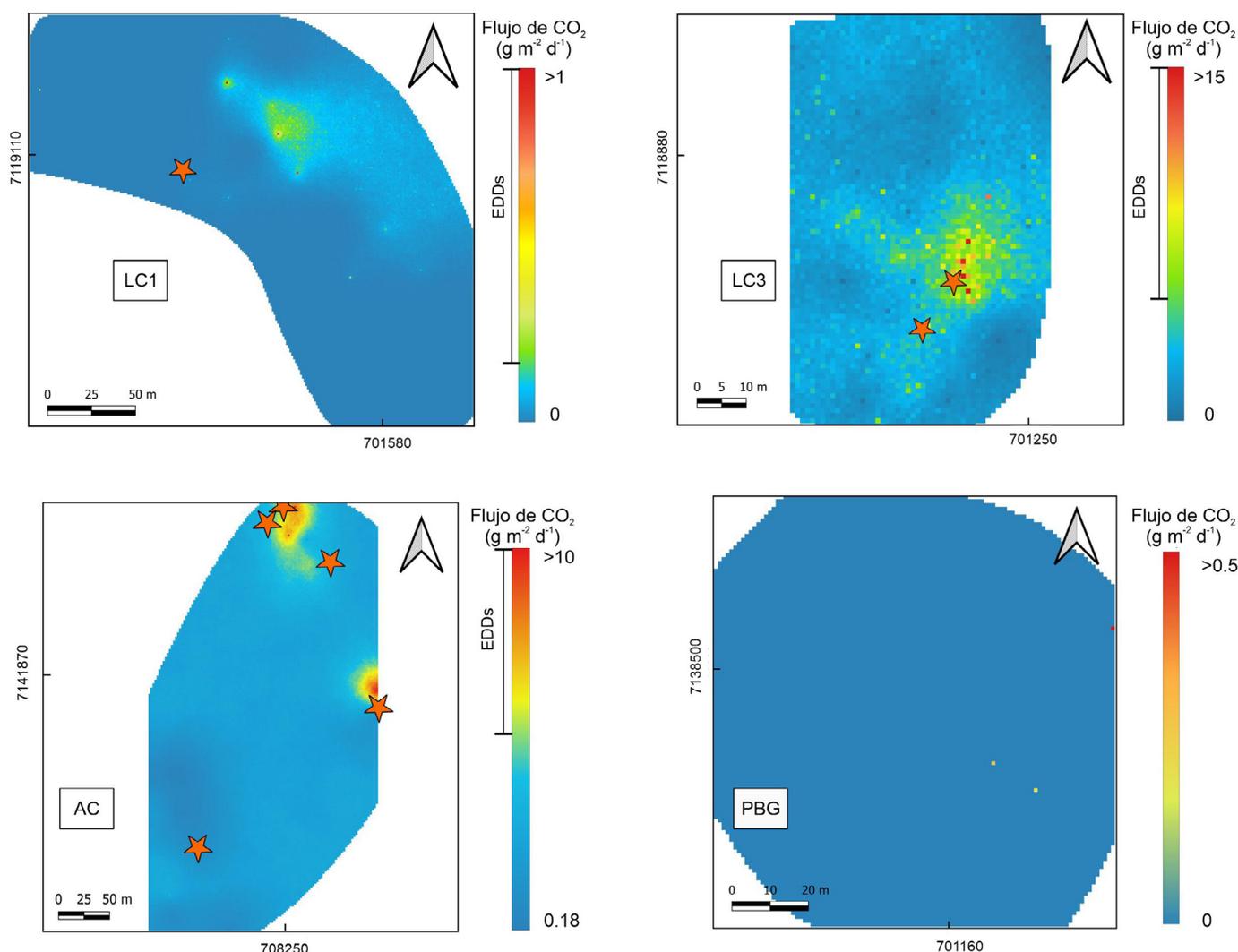


Figura 6: Mapas de flujo de CO₂ difuso de los sitios La Colcha (LC1: Grilla 1 y LC3: Grilla 3), Aguas Calientes (AC) y Piscinas Burbujeantes (PBG). Las estrellas naranjas indican los manantiales termales. Las coordenadas de los mapas están expresadas en metros, UTM – WGS84, 19S. EDD: estructuras de desgasificación difusa.

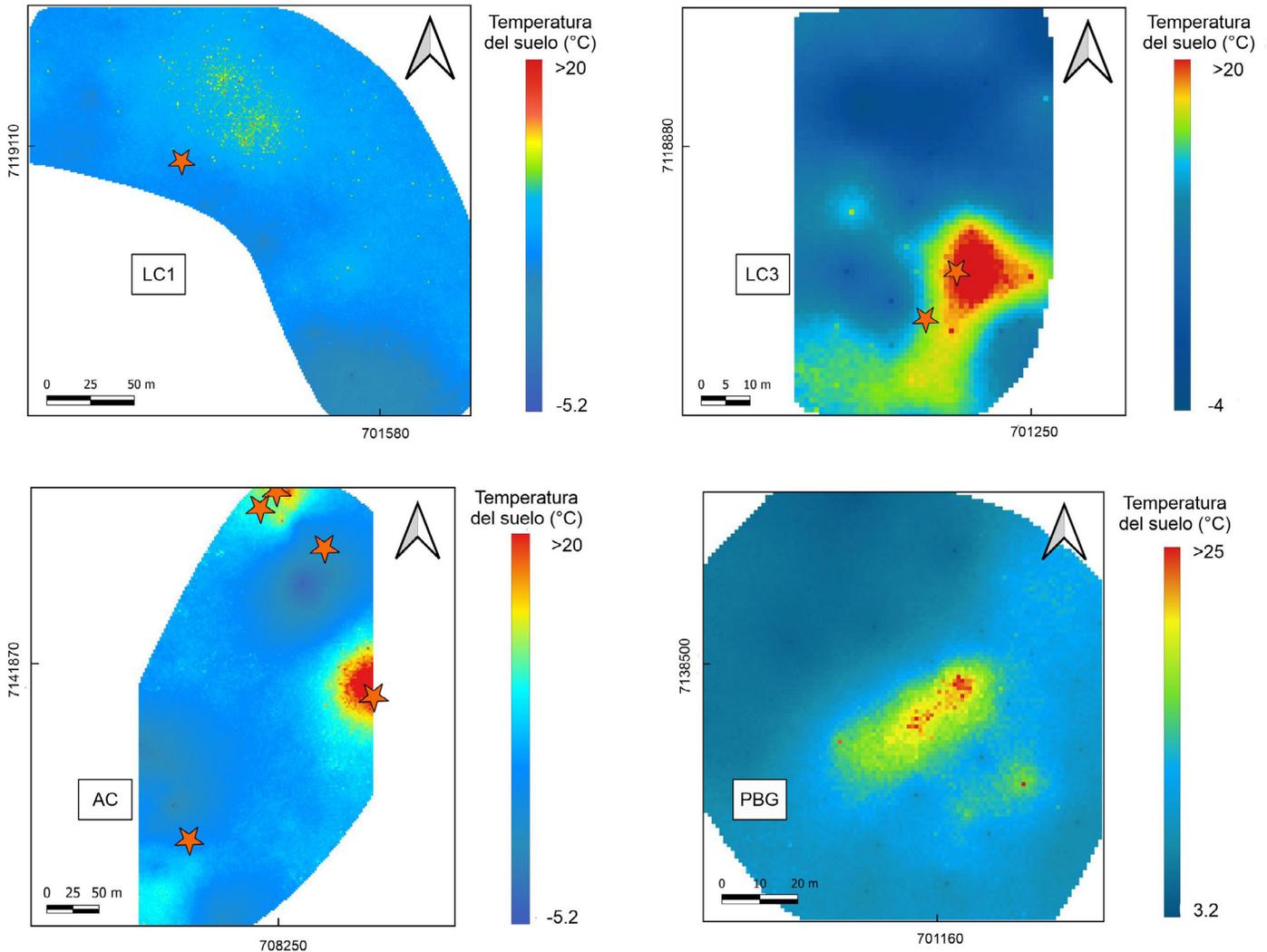


Figura 7: Mapas de temperatura del suelo de los sitios La Colcha (LC1: Grilla 1 y LC3: Grilla 3), Aguas Calientes (AC) y Piscinas Burbujeantes (PBG). Las estrellas naranjas indican los manantiales termales. Las coordenadas de los mapas están expresadas en metros, UTM – WGS84, 19S.

por la Ignimbrita Cerro Galán que contiene predominantemente plagioclasa, cuarzo y feldespatos (Folkes et al. 2011b).

Cuadro 4. Parámetros relevantes de la aplicación Simulación Gaussiana Secuencial utilizados para estimar la temperatura del suelo de las diferentes áreas termales

| Sitio | Modelo de variograma, efecto pepita, meseta y rango (m) | Parámetros de la grilla: distancia o lag (m), n. celdas |
|-----------------------|---|---|
| La Colcha (Grilla1) | Esférico; 0.5; 0.42; 115 | 1; 36184 |
| La Colcha (Grilla2) | Esférico; 0.1; 0.97; 47.12 | 1; 4389 |
| Aguas Calientes | Esférico; 0.15; 0.6; 92 | 2; 18810 |
| Piscinas Burbujeantes | Esférico; 0.22; 0.8; 70.8 | 1; 10692 |

DISCUSIÓN

Fuentes de CO₂

Detectamos desgasificación anómala de CO₂ del suelo en dos de los tres sitios termales estudiados en la caldera Cerro Galán: La Colcha y Aguas Calientes. Modelamos la distribución del flujo de CO₂ mediante la combinación de tres poblaciones lognormales (A, B y C) en La Colcha y dos poblaciones lognormales (A y B) en Aguas Calientes (Cuadro 2, Fig 5). Las poblaciones de flujos altos (A) representan la fuente endógena, es decir, magmática-hidrotermal. Esta interpretación se desprende de: a) el marco regional y b) la correlación entre la desgasificación y la temperatura del suelo en las áreas termales. La Puna Austral se caracteriza por tener un espesor de corteza de ~60 a >70 km (Stern 2004, Heit et al. 2014) y por la presencia de sistemas magmáticos silíceos de larga duración, siendo la caldera del Cerro Galán un ejemplo clásico



Figura 8: a y b) Sales eflorescentes en el área termal La Colcha. La imagen a) muestra un panorama general de las sales eflorescentes que precipitan en el área termal La Colcha, mientras que la b), muestra en detalle de las sales y calcita. c y d) Sales y precipitados en el área termal Piscinas Burbujeantes. La imagen c) exhibe a los precipitados grises y sales amarillentas compuestas de sulfuros de hierro, sulfatos principalmente, mientras que la imagen d) muestra un detalle del precipitado rojizo característico de óxidos de hierro.

de este tipo (Mason et al. 2004). La génesis de los magmas silíceos suele implicar un aporte significativo de fusión parcial

de la corteza (p.e. Caffè et al. 2002, Kay et al. 2011). De hecho, Kay et al. (2014) sugieren una zona de baja velocidad en

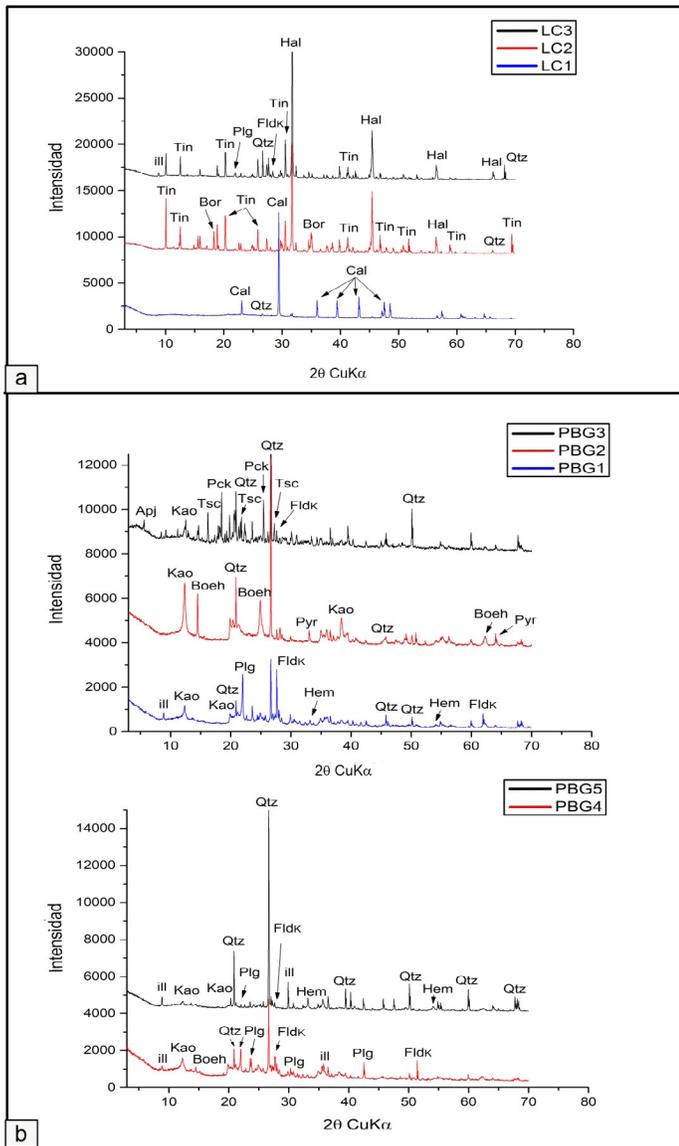


Figura 9: a) Difractograma de rayos X de muestras de sales eflorescentes que precipitan en La Colcha. Illita (Ill). Tincalconita (Tin). Plagioclase (Plg). Cuarzo (Qtz). Feldspato (Fldk). Halita (Hal). Bórax (Bor). Calcita (Cal). b) Difractogramas de rayos x de las muestras colectadas en Piscinas Burbujeantes. Arriba: muestras PBG1 a PBG3. Abajo: muestras PBG4 Y PBG5. Aphjonita (Apj). Caolinita (Kao). Tschermigita (Tsc). Pickeringita (Pck). Cuarzo (Qtz). Feldspato (Fldk). Bohemita (Boeh). Piritita (Pyr). Illita (Ill). Plagioclase (Plg). Hematita (Hem).

la corteza inferior bajo el Cerro Galán, posiblemente debido a una fusión parcial activa que puede explicarse por la delaminación del manto litosférico. Es probable que, en primera instancia, el origen del CO₂ emitido a través de esta caldera provenga de la cámara magmática asociada al Cerro Galán. Esta hipótesis sería consistente con el estudio de Chiodi (2015), que en base a la composición isotópica de la fase gaseosa de manifestaciones superficiales, sugiere un aporte hidrotermal de CO₂ y He. Adicionalmente, la concordancia entre la desgasificación del suelo y las anomalías de temperatura en La

Colcha y Aguas Calientes (Fig. 6 y 7) evidencian un ascenso del CO₂ hidrotermal de origen profundo.

Las poblaciones de flujo bajo (B y C) constituyen el ΦCO₂ de fondo de la caldera del Galán, probablemente relacionadas a procesos bióticos y/o abióticos. La actividad biológica en condiciones desérticas extremas, como en la Puna Austral, está dominada por comunidades microbianas dominadas por cianobacterias en refugios minerales y rocosos. Estos microorganismos son la biota superficial dominante (Warren-Rhodes et al. 2019). Como reportaron Pérez et al. (2021), la Puna Andina constituye un gran reservorio de Ecosistemas Microbianos Andinos (EMAs) incluyendo biopelículas, tapetes microbianos, microbialitas y endoevaporitas.

En La Colcha, un área desprovista de vegetación, los procesos bióticos pueden estar 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 (Fig. 3b), como los pastizales altoandinos y las vegas (Carilla et al. 2018). Además, en un ambiente árido como el de esta caldera, la contribución abiótica de ΦCO₂ puede ser relevante (Ball et al. 2009, Ma et al. 2015). Por otro lado, el flujo abiótico de CO₂ puede originarse a través de procesos como la disolución 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 del suelo (Wang et al. 2020, Ma et al. 2013, 2015, y referencias en los mismos). Cabe mencionar que para obtener una caracterización precisa de las fuentes de CO₂, se requiere determinar la composición isotópica de carbono, δ¹³C-CO₂ del suelo.

Emisión difusa de CO₂: el rol del acuífero

La emisión difusa total de CO₂ liberada por el sistema geo-

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

| Sitio | | La Colcha | | |
|--------------|------------------------------|--|--|--|
| Muestras | LC1 | LC2 | LC3 | |
| | Calcita (CaCO ₃) | Bórax (Na ₂ B ₄ O ₅ (OH) ₄ (H ₂ O) ₈) | Tincalconita (Na ₂ B ₄ O ₇ · 5H ₂ O) | |
| | Halita (NaCl) | Halita (NaCl) | Halita (NaCl) | |
| | Cuarzo (SiO ₂) | Cuarzo (SiO ₂) | Cuarzo (SiO ₂) | |
| Fase Mineral | | Tincalconita (Na ₂ B ₄ O ₇ · 5H ₂ O) | Feldspato K | |
| | | Plagioclase | Plagioclase | |
| | | | Calcita (CaCO ₃) | |
| | | | Illita ((K, H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂) | |

Cuadro 6. Mineralogía analizada por DRX de los precipitados asociados a los fluidos hidrotermales de Piscinas Burbujeantes.

| Sitio | Piscinas Burbujeantes | | | | |
|--------------|--|---|--|--|---|
| Muestras | PBG1 | PBG2 | PBG3 | PBG4 | PBG5 |
| | 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) |
| Fase mineral | 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))) | |

térmico Cerro Galán, es de 201.35 kg d⁻¹ (emitida a través de las áreas termales relevadas: 29223.41 m²). Particularmente, las áreas termales de La Colcha y Aguas Calientes emiten un total de 11.13 kg d⁻¹ y 190 kg d⁻¹ de CO₂ difuso, respectivamente. Sin embargo, estos valores calculados mediante el algoritmo de la simulación Gaussiana secuencial no son comparables con los obtenidos mediante el método gráfico estadístico (Cuadro 2). Esta discrepancia puede atribuirse a las limitaciones del método gráfico estadístico, mencionadas en la sección Metodologías.

El valor de la desgasificación difusa total de CO₂ obtenida en este sistema calderico (~200kg/d), es similar a los valores obtenidos en áreas volcánica-hidrotermales de la Zona Volcánica Central, como el Cerro Blanco (>180 kg/d, Lamberti et al. 2020), Cerro Pabellón (>50 kg/d, Taussi et al. 2019) y Cordón de Inacaliri (530 kg/d, Taussi et al. 2021). Sin embargo, al contrastar el valor con los descriptos en la Zona Volcánica Sur (por ejemplo, volcán Copahue: 100 t/d, Lamberti 2019 y volcán Peteroa: 6.5 t/d, Lamberti et al. 2021) y con otras calderas de edad similar en el mundo (Long Valley 6 t/d, Rotorua 620 t/d, Wener y Cardellini 2006, Latera: ~500 t/d, Chiodini et al. 2007, Solfatarra ~2000 t/d, Chiodini et al. 2001), se observa una notable diferencia, siendo el valor obtenido significativamente menor. Los valores de la emisión total que son de origen hidrotermal para los sitios termales de La Colcha y Aguas Calientes (0.44 kg/d y 19 kg/d), son similares a la emisión hidrotermal de la caldera Cerro Blanco (~23 kg/d) y Cerro Pabellón (~5 kg/d).

Recapitulando nuestros principales hallazgos, los flujos de CO₂ que caracterizan la emisión difusa en la caldera son moderados a bajos, y principalmente ocurren a una temperatura del suelo <20 °C. La correlación positiva entre el ΦCO₂ y la temperatura del suelo (Fig. 6 y 7) 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 500 m³/h, (Chiodi 2015) 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.

Los fluidos hidrotermales en su ascenso interactúan con acuíferos someros de pH ligeramente ácido a neutro (Chiodi 2015). En La Colcha y Aguas Calientes, es probable que la mayor parte o incluso la totalidad del CO₂ se disuelva en estos acuíferos debido al aumento de la solubilidad de este gas en pH >6.35 (Serrano-Ortiz et al. 2010). Por lo tanto, esta interacción explicaría la baja magnitud del CO₂ que alcanza a emitirse de manera difusa a través del suelo y su relación con las descargas termales (Fig. 6 y 7).

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 (pCO₂ = KH[CO₂(aq)]). A medida que la temperatura aumenta, la cantidad de CO₂ disuelto disminuye, lo que provoca su desorción (Shanhun et al. 2012). Además, la desgasificación del CO₂ cambia el equilibrio carbonato (CO₃⁻²)-bicarbonato (HCO₃⁻), lo que resulta en un aumento del pH y de la [CO₃⁻²] en las aguas termales. Dada la abundancia de iones calcio (Ca⁺²), este cambio en el equilibrio favorece la precipitación de CaCO₃ (Mors et al. 2022, Shiraishi et al. 2022). Esta precipitación se evidencia en las áreas termales de La Colcha por la presencia de calcita (Fig. 9a) y se infiere en Aguas Calientes por la similitud de la composición del agua y la alteración del suelo.

La desgasificación difusa de CO₂ hacia la atmósfera tam-



| 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 |
| | 96.59 |
| Aguas Calientes | 24.41 |
| | 39.96 |
| | 40.04 |

Figura 10: 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.

bién se produce directamente desde las vertientes termales (Chiodini et al. 1999). Estudiando diversas vertientes griegas, D'Alessandro et al. (2020) definieron a este tipo de desgasificación difusa como una desgasificación "oculta". En lo que respecta a las vertientes termales del Cerro Galán, las emisiones de CO₂ desde el agua termal son incluso de mayor magnitud en comparación con las emisiones de CO₂ del suelo (Fig. 10).

A diferencia de las otras áreas termales, Piscinas Burbujeantes 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 por medio de las emisiones puntuales de este sitio, es decir, las fumarolas. La presencia de precipitados de sulfatos y la precipitación de óxidos de hierro generan costras en la superficie del suelo que rodea a las piscinas (Fig. 3e). Estas costras suelen obstruir los poros intra e interagregados, lo que limita 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 la circulación del aire y la difusión del CO₂, haciendo que quede retenido en el suelo.

Los sulfatos y óxidos de hierro pueden formarse a través de reacciones redox que involucran al azufre y al hierro por parte de bacterias oxidantes de los géneros *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Acidithiobacillus ferrooxidans*, respectivamente. Estos microorganismos, que se encuentran en ambientes ácidos (pH <6) y con un rango de temperatura que puede oscilar

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 ya se han detectado en otros ambientes geotermales de la cordillera, como el Complejo Volcánico Caviahue-Copahue en Argentina (Urbieta et al. 2015, Poratti 2016). Aunque se infiere la posibilidad de la existencia de estos microorganismos por lo expuesto anteriormente, son necesarios estudios de las aguas y sedimentos para confirmar su presencia en el área termal de Piscinas Burbujeantes. En síntesis, por lo discutido previamente y considerando que la desgasificación de CO₂ en la superficie depende de la tasa de la fuente de gas en profundidad y es sensible a la presencia de agua (Todesco y Giordano, 2010), proponemos que la distribución y cantidad de la emisión difusa de CO₂ en el sistema geotermal Cerro Galán está alimentada por una fuente hidrotermal profunda, que es controlada y enmascarada por la interacción de los fluidos termales con acuíferos someros. 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 2015) y b) los procesos secundarios- disolución, desorción, precipitación de calcita y desgasificación difusa desde las vertientes- que se producen cercanos o sobre la superficie.

CONCLUSIONES

Este estudio presenta los primeros datos sobre la desgasificación difusa de CO₂ y la mineralización secundaria en los suelos del sistema geotermal Cerro Galán, enriqueciendo así el modelo conceptual geoquímico propuesto por Chiodi (2015). La emisión difusa de CO₂ se ha detectado en dos de las tres áreas hidrotermales estudiadas, específicamente en La Colcha y Aguas Calientes. En ambos sitios, se observan estructuras de desgasificación difusa de CO₂ que se localizan cerca o incluso directamente sobre los manantiales termales. En conjunto, estas dos áreas liberan una emisión total difusa de CO₂ de aproximadamente 200 kg/día.

Las fuentes que alimentan esta desgasificación son tanto la hidrotermal como la respiración del suelo. La presencia de la primera se respalda mediante la correlación positiva entre las estructuras de desgasificación difusa y las anomalías de temperatura del suelo. En cuanto a la respiración del suelo, esta está relacionada con procesos bióticos y abióticos. En La Colcha, los procesos bióticos están vinculados a la actividad microbiana, mientras que en Aguas Calientes también está involucrada la vegetación. En términos de procesos abióticos, el cambio en la solubilidad del CO₂ disuelto en películas de agua parece ser el predominante. Se pudo determinar que la descarga total de CO₂ de origen hidrotermal asociada al proceso de desgasificación difusa es de 0.44 para La Colcha y 19.02 kg/d para Aguas Calientes.

Los resultados obtenidos sugieren, en una primera aproximación, que 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 relacionados a esos fluidos contribuyen a esta sugerencia. Además, esta interpretación se alinea con la del modelo conceptual geoquímico, el cual establece que los fluidos hidrotermales en ascenso se mezclan con el acuífero poco profundo de composición HCO₃⁻-Ca²⁺. Por otro lado, la baja magnitud de la desgasificación difusa de CO₂ también es concordante con el bajo aporte de fluidos magmáticos a los fluidos meteóricos en el acuífero profundo según el modelo.

La mineralización secundaria es consistente con la composición del agua de las manifestaciones termales superficiales. En las vertientes termales de La Colcha —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.

De esta manera, los resultados obtenidos contribuyen 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. Para abordar este cuestionamiento, futuras investigaciones multidisciplinarias que incluyan estudios de las propiedades del suelo, hidrogeológicas, estructurales y geofísicas, serán esenciales. Estos estudios permitirán definir con mayor precisión los procesos que actúan en los suelos de la caldera, y detallarán aún más el modelo conceptual geoquímico.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado mediante el Proyecto PICT 2019-03171 Directora: Agustina Chiodi, y parcialmente por el Proyecto UNESCO IGCP-70. Agradecemos al IBIGEO (CONICET-UNSa) por el apoyo logístico brindado para desarrollar las tareas de campo.

REFERENCIAS

- 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. y Isacks, B.L. 1997. The evolution of the Altiplano- Puna Plateau of the Central Andes. *Annual Review Earth Planetary Sciences* 25: 139-174.
- Alonso, R., Viramonte, J.G. y Gutiérrez, R. 1984. Puna Austral – Bases para el subprovincialismo geológico de la Puna Argentina. 9º Congreso Geológico Argentino, Actas 1: 43-63, San Carlos de Bariloche.
- Ball, B. A., Virginia, R. A., Barrett, J. E., Parsons, A. N. y Wall, D. H. 2009. Interactions between physical and biotic factors influence CO₂ flux in Antarctic dry valley soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(7), 1510-1517.
- Baubron J. C., Mathieu R. y Miele G. 1991. Measurement of gas flows from soils in volcanic areas: the accumulation method. Napoli '91. International Conference on Active Volcanoes and Risk Mitigation. Napoli. 27 August±1 September 1991. (abstract).
- Bergfeld, D., Evans, W. C., Howle, J. F., y Farrar, C. D. 2006. Carbon dioxide emissions from vegetation-kill zones around the resurgent dome of Long Valley Caldera, eastern California, USA, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 152(1–2), 140–156, doi:10.1016/j.jvolgeores.2005.11.003
- Bini, G., Chiodini, G., Lucchetti, C., Moschini, P., Caliro, S., Mollo, S., Selva, J., Tuccimei, P., Galli, G. y Bachmann, O. 2020. Deep versus shallow sources of CO₂ and Rn from a multi-parametric approach: the

- case of the Nisyros caldera (Aegean Arc, Greece). *Scientific reports*, 10(1), 13782.
- Brown, G. T. 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.
- Carapezza, M.L. y Granieri, D. 2004. CO₂ soil flux at Vulcano (Italy): comparison between active and passive methods. *Applied Geochemistry*. 19, 73–88.
- Cardellini, C., Chiodini, G. y Frondini, F. 2003. Application of stochastic simulation to CO₂ flux from soil: mapping and quantification of gas release. *Journal of Geophysical Research. Res.* 108, 2425. <https://doi.org/10.1029/2002JB002165>.
- 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.
- Castro, H. y Gómez, M. 2015. Suelos sulfatados ácidos. El caso del valle alto del río Chicamocha Boyacá - Colombia. Tunja: Editorial UPTC.
- 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., Glok 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., Filipovich, R., Esteban, C., Pesce, A. y Stefanini, V. 2021. Geothermal Country update of Argentina: 2015-2020. *Proceedings World Geothermal Congress 2020+1*. Reykjavik, Iceland, April - October 2021.
- 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., Granieri, D., Marini, L. y Ventura, G. 2001. CO₂ degassing and energy release at Solfatara volcano, Campi Flegrei, Italy, *Journal of Geophysical Research. Res.*, 106(B8), 16,213 – 16,221, 2001.
- Chiodini, G., Granieri, D., Avino, R., Caliro, S., Costa, A. y Werner, C. 2005. Carbon dioxide diffuse degassing and estimation of heat release from volcanic and hydrothermal systems. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 110, B08204. <http://dx.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. *J. Geophys. Res.* 112, B12204 17pp. <https://doi.org/10.1029/2006JB004896> (2007).
- Chiodini, G., Cardellini, C., Lamberti, M. C., Agosto, M., Caselli, A., 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). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 304, 294-303.
- Conde serra, A., 2016. Misión de Enfoque y Validación Geotérmica Caldera Cerro Blanco y Caldera Cerro Galán, Dpto. de Antofagasta de la Sierra, Catamarca. Proyecto Geotérmico NOA I. Reporte. 20 p. Buenos Aires.
- 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*. Elsevier Science, New York (384pp).
- de Silva, S. L. 1989. «Altiplano-Puna volcanic complex of the central Andes». *Geology* 17(12): 1102 1106.
- Delmelle, P. y Stix, J. 1999: Volcanic gases. In Sigurdsson, H., Houghton, B., Rymer, H., Stix, J., and McNutt, S. (eds.), *Encyclopedia of Volcanoes*. Academic Press, 803–816.
- Deutsch, C.V. y Journel, A.G. 1998. *Geostatistical Software Library and User's Guide*, second ed. Oxford University Press, New York.
- Emmerich, W.E. 2003. Carbon dioxide fluxes in a semiarid environment with high carbonate soils. *Agricultural and Forest Meteorology* 116, 91–102.
- Evans, W. C., Sorey, M. L., Kennedy, B. M., Stonestrom, D. A., Rogie, J. D. y Shuster, D. L. 2001. High CO₂ emissions through porous media: transport mechanisms and implications for flux measurement and fractionation. *Chemical Geology*, 177(1-2), 15-29.
- Filipovich, R., Chiodi, A., Báez, W., Ahumada, M. F., Invernizzi, C., Tavianini, 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. y Chiodini, G. 2019. The emissions of CO₂ and other volatiles from the world's subaerial volcanoes. *Scientific Reports, Nature*. 9, 18716. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54682-1>.
- 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., Wright, H. M. y Cas, R. A. F. 2011b. Geochemical homogeneity of a long-lived large silicic system: evidence from Cerro Galan Caldera, NW Argentina. In: Cas RAF, Cashman K (eds) *The Cerro Galan Ignimbrite and Caldera: characteristics and origins of a very large volume ignimbrite and its magma system*. *Bull Volcanol*. doi:10.1007/s00445-011-0511-y.
- Francis, P., O'Callaghan, L., Kretschmar, G., Thorpe, R., Sparks, R., Page, R., de Barrio, R., Gillou, J. y Gonzalez, O. 1983. The Cerro Galán ignimbrite. *Nature* 301: 51-53.
- Grocke, S. B., Andrews, B. J. y de Silva, S. L. 2017. Experimental and petrological constraints on long-term magma dynamics and post-climatic eruptions at the Cerro Galán caldera system, NW Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 347, 296-311.
- Guzmán, S. y Petrinovic, I.A. 2010. The Luingo caldera: The south-eastermost collapse caldera in the Altiplano–Puna plateau, NW Argentina. *Journal of volcanology and Geothermal Research* 194 (4): 174-188.
- Guzmán, S., Petrinovic, I., Brod, A., Hongn, F., Seggiaro, R., 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: 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.
- Guzmán, S., Grosse, P., Martí, J., Petrinovic, I.A. y Seggiaro, R. 2017. Calderas cenozoicas argentinas de la Zona Volcánica Central de los Andes – procesos eruptivos y dinámica: una revisión. En: Muruaga, C.M. y Grosse, P. (Eds.), *Ciencias de la Tierra y Recursos Naturales del NOA. Relatorio del XX Congreso Geológico Argentino*, San Miguel de Tucumán: 518-547.
- Harvey, M.C., White, P.J., MacKenzie, K.M. y Lovelock, B.G. 2011. Results from a Soil CO₂ Flux and Shallow Temperature Survey at the San Jacinto–Tizate Geothermal Power Project, Nicaragua. *Proceedings, New Zealand Geothermal Workshop*, November 2011. Auckland, New Zealand.
- Heit, B., Bianchi, M., Yuan, X., Kay, S.M., Sandvol, E., Kumar, P., Kind, R., Alonso, R., Brown, L. y Comte, D. 2014. Structure of the crust and the lithosphere beneath the southern Puna plateau from teleseismic receiver functions. *Earth Planet Sciences. Lett.* 385, 1–11.
- Hongn, F y Seggiaro, R. 2001. Hoja Geológica 2566-III. Cachi. Boletín 248. Programa Nacional de Cartas Geológicas. 1:250.000. SEGEMAR.
- Huttrer, W. G. 2021. *Geothermal Power Generation in the World 2015-2020 Update Report*. *Proceedings World Geothermal Congress 2020+1*. Reykjavik, Iceland, April - October 2021.
- 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.
- Kay, S.M., Coira, B., Worner, G., Kay, R.W. y 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., Heit, B., Calixto, F., Mulcahy, P., Liang, X. y Coira, B. 2014. Seismic and magmatic evidence for lithospheric delamination and the shape of the seismic zone in the puna austral region. 19° Congreso Geológico Argentino. Córdoba, Argentina.
- 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., Vigide, N., Venturi, S., Agosto, M., Yagupsky, D., Winocur, D., Barcelona, H., Vélez, 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., Chiodi, A., Agosto, M., Filipovich, R., Massenzio, A., Báez, W, Tassi, T. y Vaselli, O. 2020. 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>.
- 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.
- McCoy-West, A., Milicich, S., Robinson, T., Bignall, G. y Harvey, C. C. 2011. Geothermal resources in the Pacific Islands: The potential of power generation to benefit indigenous communities. In: *Proceedings of the 36th workshop on geothermal reservoir engineering*. Stanford, California; Stanford University. January 31–February 2: SGP-TR-191.
- Mahon W. A. J., McDowell G. D. y Finlayson J. B. 1980. Carbon dioxide: its role in geothermal systems. *New Zealand Journal of Science* 23, 133±148.
- Mason B.G., Pyle D.M. y Oppenheimer C. 2004. The size and frequency of the largest explosive eruptions on Earth. *Bulletin of Volcanology*

- 66:735–748.
- Moeck, I.S. 2014. Catalog of geothermal play types based on geologic controls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 867–882.
- Moore, D.M. y Reynolds, R.C. 1989. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford, pp. 187–196.
- 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.
- Navarrete-Calvo, A.A. 2012. Origen y comportamiento del CO₂ difuso del suelo en los sistemas geotérmicos de Juncalito (68°55'50"-68°38'20"W y 26°25'-26°31'30"S, Region ´ de Atacama) y Colpitas (69°29'30"-69°23'30"W y 17°50'30"-18°S, Region de Arica y Parinacota), Chile. Dissertation, Bachelor's Degree Thesis. Universidad de Chile. Chile, Santiago.
- Ohmura, N., Sasaki, K., Matsumoto, N. y Saiki, H. 2002. Anaerobic respiration using Fe³⁺, SO₄²⁻ and H₂ in the chemolithoautotrophic bacterium *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Bacteriology*, 184(8), 2081-2087.
- Perez, M. F., Saona, L. A., Farías, M. E., Poehlein, A., Meinhardt, F., Daniel, R. y Dib, J. R. 2021. Assessment of the plasmidome of an extremophilic microbial community from the Diamante Lake, Argentina. *Scientific Reports*, 11(1), 21459.
- Raco, B. 2018. Socompa 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.
- 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.
- Riller, U., Petrinovic, I., Ramelow, J., Strecker, M. y Oncken, O. 2001. Late Cenozoic tectonism, collapse caldera and plateau formation in the central Andes. *Earth and Planetary Science Letters* 188: 299-311.
- 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.
- Salfity J., Gorustivih, S., Moya, M. y Amengual, R. 1984. Marco tectónico de la sedimentación y efusividad cenozoicas de la Puna Argentina. 9° Congreso Geológico Argentino. Actas I: 505-515.
- Salfity, J. 1985. Lineamientos transversales al rumbo andino en el noroeste argentino. 4° Congreso Geológico Chileno, Actas 2: 119-137, Antofagasta.
- Scandiffio, G. y Alvarez, M. 1992. Geochemical report on the Laguna Colorada geothermal area, Bolivia (No. IAEA-TECDOC--641).
- Serrano-Ortiz, P., Roland, M., Sanchez-Moral, S., Janssens, I. A., Domingo, F., Goddérís, 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.
- Shiraishi, F., Hanzawa, Y., Nakamura, Y., Eno, Y., Morikawa, A., de Mattos, R. F., Asada, J., Cury, L. F., Bahniuk, A. M. 2022. Abiotic and biotic processes controlling travertine deposition: Insights from eight hot springs in Japan. *Sedimentology*, 69(2), 592-623.
- Sinclair, A.J. 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration*. 3, 129–149.
- Sparks, R. S. J., Francis, P. W., Hamer, R. D., Pankhurst, R. J., O'callaghan, L. O., Thorpe, R. S. y Page, R. 1985. Ignimbrites of the cerro Galan caldera, NW Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 24(3-4), 205-248.
- Stelling, P., Shevenell, L., Hinz, N., Coolbaugh, M., Melosh, G. y Cumming, W. 2016. Geothermal systems in volcanic arcs: Volcanic characteristics and surface manifestations as indicators of geothermal potential and favorability worldwide. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 324, 57-72.
- Stern, C.R. 2004. Active Andean volcanism: its geologic and tectonic setting. *Revista Geológica 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>.
- Taussi, M., Nisi, B., Pizarro, M., Morata, D., Veloso, E.A, Volpi, G., Veselli, O. y Renzulli, A. 2019a. 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*. Res. 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.
- 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.
- 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.
- UNSa. 1982. Exploración Geotérmica en la Puna Salteña y Cerro Galán – Salar de Antofalla, (Fase de reconocimiento). Universidad Nacional de Salta (inédito), Salta.
- Urbieta 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.
- 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. 9° Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 234-251, Bariloche.

- Viramonte, J.G. y Petrinovic, I.A. 1990. Calderas asociadas a megafra-
cturas transcurrentes en los Andes Centrales del Sur. 11° Congreso
Geológico Argentino, Actas 2: 369- 372, San Juan.
- Wang, Z. Y., Xie, J. B., Wang, Y. G. y Li, Y. 2020. Biotic and abiotic con-
tribution to diurnal soil CO₂ fluxes from saline/alkaline soils. *Scientific
Reports*, 10(1), 5396. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62209-2>
- Warren-Rhodes, K.A., Lee, K.C., Archer, S.D.J., Cabrol, N., Ng-Boyle, L.,
Wettergreen, D., Zacny, Kris. y Pointing, S.B. 2019. Subsurface micro-
bial habitats in an extreme desert mars-analog environment. *Frontiers
in microbiology*. 10, 69.
- Werner, C. y Cardellini, C., 2006. Comparison of carbon dioxide emis-
sions with fluid upflow, chemistry, and geologic structures at the Ro-
torua geothermal system, New Zealand. *Geothermics*, 35(3), 221-238.
- Werner, C., Fischer, T. P., Aiuppa, A., Edmonds, M., Cardellini, C., Carn,
S., Chiodini, G., Cottrell, E., Burton, M., Shinohara, H. y Allard, P.
2019. Carbon dioxide emissions from subaerial volcanic regions. In
Deep carbon past to present. Cambridge University Press.
- West Systems brochure, 2019. High resolution Methane and Carbon
Dioxide diffuse flux meter. <https://www.westsystems.com/>, 4.