

MODELO CONCEPTUAL PRELIMINAR DEL SISTEMA GEOTERMAL EL SAUCE (SALTA) A PARTIR DE ESTUDIOS DE GEOQUÍMICA DE FLUIDOS

Agostina L. CHIODI¹, Walter A. BÁEZ¹, Rubén E. FILIPOVICH¹, Ma. Florencia AHUMADA¹ y José G. VIRAMONTE¹

¹ Instituto de Investigaciones en Energía No Convencional, UNSa, CONICET, Unidad de Recursos Geológicos y Geotérmicos. A4400FVY, Salta. E-mail: agoch18@hotmail.com

RESUMEN

Si bien en el noroeste argentino existen numerosos sitios de interés para la explotación del recurso geotérmico, la mayoría de ellos sólo cuenta con estudios de reconocimiento. En esta contribución se presentan los resultados del estudio geoquímico de los fluidos relacionados al sistema geotermal El Sauce utilizados para construir un modelo conceptual preliminar, donde se describe el origen de los compuestos y las condiciones de P-T de los fluidos dentro del reservorio. La caracterización geoquímica se realizó mediante el muestreo directo de aguas y gases, y el posterior análisis de su composición química e isotópica. El reservorio geotermal, alojado en la Formación Yacoraite, adquiere una composición HCO_3^- - Na^+ por interacción agua-roca, favorecida por el aporte de CO_2 cortical. Los gases atmosféricos disueltos en las aguas meteóricas que recargan el acuífero dominan la composición de la fase gaseosa. El acuífero profundo se mezcla con acuíferos salinos de composición Cl^- (SO_4^{2-})- Na^+ (ubicados dentro del Subgrupo Metán) en su ascenso a superficie a través de las estructuras. Finalmente, el agua termal sufrirá procesos de mezcla y enfriamiento con acuíferos superficiales fríos de composición HCO_3^- - $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ y baja salinidad existentes dentro de depósitos cuaternarios. Considerando que el reservorio geotermal está a ~2,6 km de profundidad, el agua podría alcanzar la temperatura estimada mediante geotermómetros (~106 °C) en un gradiente geotérmico normal ~33 °C/km. Esto último sumado a la isotopía de los gases permite desestimar la hipótesis propuesta en trabajos previos que asignaba un origen magmático tanto para los gases como para la anomalía de calor.

Palabras clave: *Geoquímica de agua y gases, Reservorio geotermal, Circulación profunda, Recurso geotérmico, Noroeste argentino*

ABSTRACT

Preliminary conceptual model of the El Sauce geothermal system (Salta) from fluid geochemistry investigations

There are numerous interesting sites for the exploitation of the geothermal resource in the northern Argentina; however, most of them only have reconnaissance studies. The present contribution reports the chemical and isotopic composition of thermal fluids from the El Sauce geothermal system used to construct a preliminary conceptual model describing the compounds source regions and the P-T condition of the fluid within the reservoir. The geochemical characterization of the fluid phase was carried out by direct sampling of waters and gases, and subsequent analysis of their chemical and isotopic composition. The geothermal reservoir, hosted within Yacoraite Formation, acquires a HCO_3^- - Na^+ composition by water-rock interaction, likely favored by crustal CO_2 contribution. The gas phase associated with the hot springs is dominated by atmospheric gases dissolved in meteoric water recharging the geothermal aquifer. The deep geothermal reservoir mixes with saline Na^+ - Cl^- (SO_4^{2-})-aquifers (located within the Metán Subgroup) during the uprising through the structures. Finally, the thermal waters are subject to mixing and cooling processes with the shallow cold HCO_3^- - $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ -aquifers with low salinity contents present within quaternary deposits. Considering that geothermal reservoir is ~2.6 km depth, recharging meteoric water can reach the cation-geothermometer temperature (~106 °C) in a normal geothermal gradient (~33 °C/km). The latter together with the gas isotopic signature allows to reject the hypothesis proposed in previous studies that assigned a magmatic origin for both gas and heat anomaly.

Keywords: *Gas-water geochemistry, Geothermal reservoir, Deep circulation, Geothermal resource, Northern Argentina*

INTRODUCCIÓN

A nivel global y durante las últimas décadas el aprovechamiento de la energía geotérmica ha tenido un importante desarrollo como respuesta al incremento de la demanda energética así como al progre-

sivo encarecimiento de los combustibles fósiles y al impacto medioambiental asociado a su explotación. Si bien dentro del territorio argentino existen numerosos sitios de interés para la explotación del recurso geotérmico, actualmente solo se

utiliza para usos directos (Pesce y Miranda 2003). Particularmente, en el noroeste argentino existen sistemas geotermales asociados al arco volcánico Neógeno-Holoceno dentro del ámbito de la Puna y por otro lado, hacia el este, existen áreas

INTRODUCCIÓN

A nivel global y durante las últimas décadas el aprovechamiento de la energía geotérmica ha tenido un importante desarrollo como respuesta al incremento de la demanda energética así como al progresivo encarecimiento de los combustibles fósiles y al impacto medioambiental asociado a su explotación. Si bien dentro del territorio argentino existen numerosos sitios de interés para la explotación del recurso geotérmico, actualmente solo se utiliza para usos directos (Pesce y Miranda 2003). Particularmente, en el noroeste argentino existen sistemas geotermales asociados al arco volcánico Neógeno-Holoceno dentro del ámbito de la Puna y por otro lado, hacia el este, existen áreas con emisiones de fluidos geotermales alineadas en sentido N-S a lo largo de la Cordillera Oriental, Sierras Subandinas y Sierras Pampeanas, relacionadas a circulación profunda de aguas meteóricas en áreas de gradiente geotérmico normal o ligeramente superior al normal (Pesce y Miranda 2003 y referencias allí citadas, Chiodi 2015). Sin embargo, la gran mayoría de los sistemas geotermales del noroeste argentino sólo cuenta con estudios de reconocimiento preliminares siendo necesarios estudios actualizados y multidisciplinarios que contemplen la utilización de diferentes técnicas (hidrogeología, geología estructural, geoquímica de fluidos, etc.) que permitan generar modelos conceptuales detallados de los mismos. Esta información posibilitaría la re-evaluación del potencial económico de los sistemas geotermales de la región, atendiendo al desarrollo de nuevas tecnologías que permiten el aprovechamiento energético de prospectos geotérmicos anteriormente descartados y/o la optimización del uso directo de los mismos. En este sentido, el estudio de la geoquímica de los fluidos relacionados a sistemas geotermales constituye una valiosa herramienta durante las etapas de reconocimiento y pre factibilidad brindando información sobre los procesos y condiciones en profundidad que no pueden ser obtenidos mediante otras técnicas (e.g. geofísica, geología).

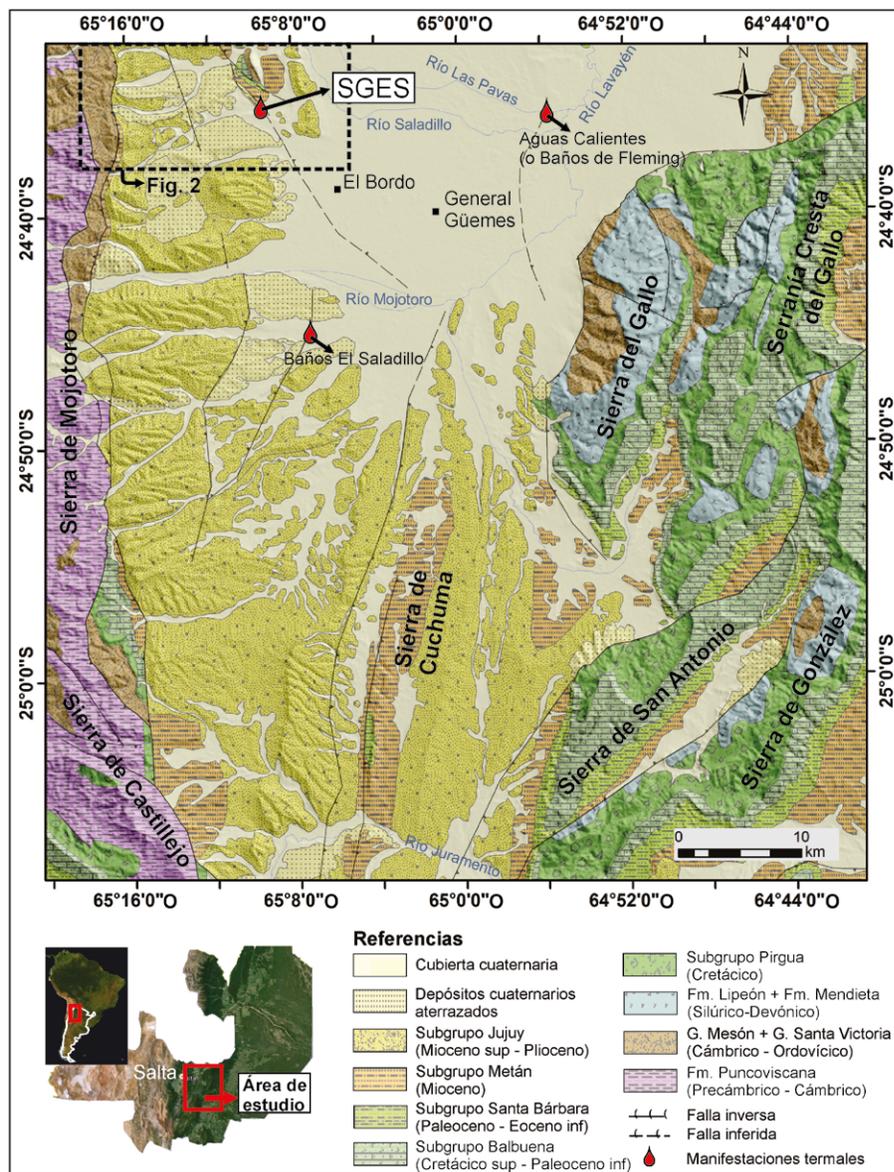


Figura 1: Mapa de ubicación del área del estudio y mapa geológico regional donde se indica la ubicación del Sistema geotermal El Sauce (SGES; modificado de Sánchez 2011). Con el recuadro en línea de puntos se indica la posición del mapa geológico de detalle de la figura 2.

El sistema geotermal El Sauce (24°35', 674'S-65°9,035'O) se localiza en el borde occidental del valle de Güemes, provincia de Salta, en una zona de transición entre las provincias geológicas Sistema de Santa Bárbara y Cordillera Oriental (Fig. 1). Son escasos los antecedentes relacionados al estudio de este sistema geotermal (Ruiz Huidobro 1968, Moreno Espelta *et al.* 1978, Dib Ashur 1998, Rueda 2010), trabajos en los que se presenta la geoquímica del agua de los manantiales termales y se asigna un origen magmático tanto para el calentamiento de las

aguas como para el CO₂, relacionado con el emplazamiento de un plutón en profundidad. Sin embargo, los estudios previos carecen de análisis geoquímicos de la fase gaseosa relacionada a los manantiales termales que permitan confirmar o desestimar esta hipótesis. En este sentido, se presentan en esta contribución los primeros datos químicos e isotópicos de la fase gaseosa asociada a los manantiales termales del sistema geotermal El Sauce, sumados a nuevos datos geoquímicos de la fase líquida. El objetivo principal consiste en investigar el origen de los com-

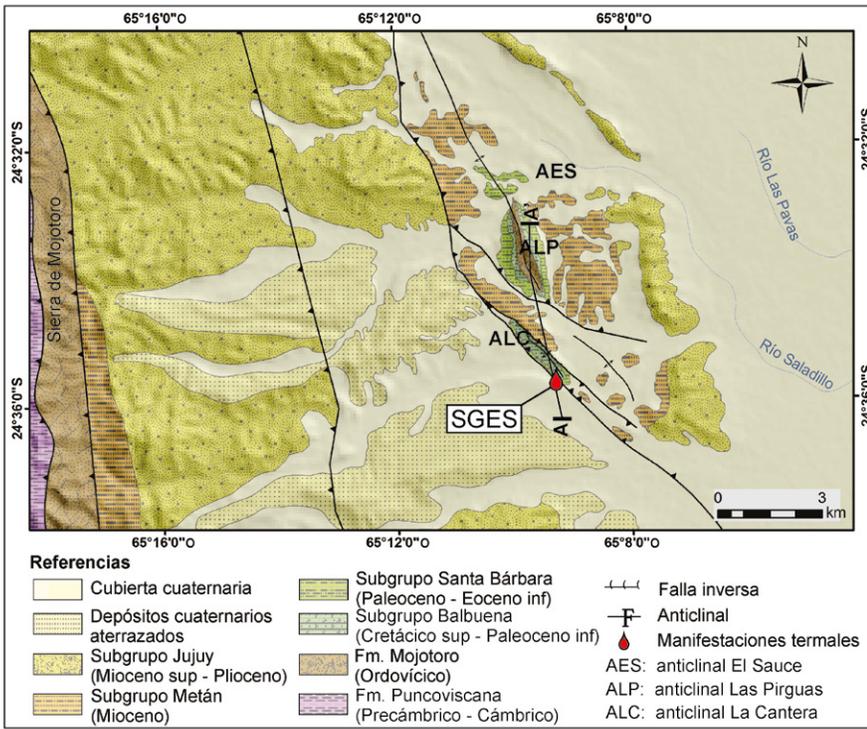


Figura 2: Mapa geológico del área del sistema geotermal El Sauce (SGES, modificado de Moreno Espelta *et al.* 1978 y Pearson *et al.* 2013). Se indica la orientación del perfil esquemático A-A' de la Fig. 11. AES: anticlinal El Sauce. ALC: anticlinal La Canteras. ALP: anticlinal Las Pírguas.

puestos que conforman las fases fluidas e investigar las condiciones físico-químicas de los fluidos dentro del reservorio geotermal a fin de proveer información valiosa para la futura evaluación del potencial geotérmico del área. Finalmente, se plantea un nuevo modelo conceptual preliminar del sistema geotermal El Sauce a partir de los resultados obtenidos del estudio geoquímico de los fluidos y de la revisión de la geología-estructura del área. La cuantificación y evaluación del recurso energético disponible requiere de estudios geofísicos, estructurales detallados, etc., complementarios que permitan definir de manera más acabada el modelo conceptual del mismo.

MARCO GEOLÓGICO

El sistema geotermal El Sauce (Fig. 1) se ubica en una zona transicional entre la sierra de Mojotoro correspondiente a la provincia geológica Cordillera Oriental (Turner y Mon 1979) y las sierras del Gallo y San Antonio pertenecientes a la pro-

vincia geológica Sistema de Santa Bárbara (Rolleri 1976, Kley y Monaldi 2002). En la zona de estudio el límite este de la Cordillera Oriental está dado por un sistema de fallas inversas de alto ángulo con rumbo general N-S, cuyos planos buzcan hacia el oeste elevando la Sierra de Castillejo y el braquianticlinal de la Sierra de Mojotoro (Fig. 1). Hacia el este las fallas inversas de rumbo NE-SO y buzamiento hacia el SE, elevan las sierras del Gallo y San Antonio (Fig. 1), y constituyen fallas cretácicas reactivadas durante la compresión andina (Kley y Monaldi 2002). El SGES se ubica en el extremo SE de un anticlinal asimétrico volcado hacia el oeste, formado por un corrimiento de igual vergencia (Pearson *et al.* 2013) denominado en este trabajo anticlinal El Sauce. Esta estructura principal está segmentada por estructuras menores (Moreno Espelta *et al.* 1978) que dan lugar a dos anticlinales secundarios (Fig. 2): anticlinal La Canteras y anticlinal Las Pírguas. El anticlinal Las Pírguas ha sido interpretado como un anticlinal asimétrico con el pla-

no axial inclinando hacia el E y elevado como consecuencia de una falla inversa ubicada en su flanco occidental, mientras que el anticlinal La Canteras ha sido interpretado como parte del ala occidental del anticlinal Las Pírguas, que ha sido elevado y desplazado al SE por la falla que lo intercepta (Moreno Espelta *et al.* 1978). La secuencia estratigráfica (Fig. 2) en el área del sistema geotermal El Sauce fue descrita en detalle por Moreno Espelta *et al.* (1978). La misma comienza con el basamento formado por rocas meta-sedimentarias de bajo grado (Formación Puncoviscana, Precámbrico - Cámbrico; Turner 1960), seguido por las sedimentitas de edad ordovícica de la Formación Mojotoro (Grupo Santa Victoria; Harrington 1957, Ruiz Huidobro y González Bonorino 1953). La Formación Mojotoro aflora en el núcleo del anticlinal Las Pírguas y está compuesta principalmente por cuarcitas, areniscas cuarzosas y limolitas. La sucesión estratigráfica continúa con las areniscas calcáreas y calizas de la Formación Yacoraita (Subgrupo Balbuena, Cretácico; Turner 1959), aflorantes en el anticlinal La Canteras y anticlinal Las Pírguas, seguida por las Formaciones Mealla y Maíz Gordo pertenecientes al Subgrupo Santa Bárbara (Paleoceno - Eoceno Inferior; Moreno 1970) en facies típicas de borde de cuenca. La Formación Mealla está formada principalmente por limolitas y areniscas calcáreas con intercalaciones de niveles conglomerádicos. La Formación Maíz Gordo está compuesta principalmente por pelitas y margas con intercalaciones de calizas estromatolíticas y ocasionalmente yeso. La sucesión finaliza con los depósitos sin-orogénicos de la cuenca de antepaís del Grupo Orán (Mioceno-Pleistoceno; Gebhard *et al.* 1974), formado por los subgrupos Metán y Jujuy. El Subgrupo Metán (Mioceno Medio-Superior; Galli *et al.* 1996), está compuesto por areniscas, limolitas y arcilitas, con importantes niveles de yeso y calizas oolíticas arenosas. El Subgrupo Jujuy (Mioceno Superior-Plioceno; Galli *et al.* 1996), está formado principalmente por areniscas y conglomerados, con algunos niveles de arcilitas.

CUADRO 1: Determinaciones de campo en los manantiales termales del sistema geotermal El Sauce.

ID	Tipo	Latitud	Longitud	Altitud	Fecha	T	pH	CE	Alcalinidad	C
ES01	manantial	24,5945	65,1505	814	Ago-2013	35,0	6,70	15,18	645	~40
ES02	manantial	24,5939	65,1510	817	Ago-2013	33,8	6,83	15,01	690	~1
ES03	manantial	24,5936	65,1513	820	Ago-2013	32,8	7,37	14,85	690	~1
ES04	manantial	24,5933	65,1514	820	Ago-2013	34,3	7,25	14,82	720	~2
I*	manantial	s.r.	s.r.	s.r.	Set-1976	31,7	7,10	12,80	886	~0,19
II*	manantial	s.r.	s.r.	s.r.	Set-1976	35,0	7,0	12,80	823	~1,55
III*	manantial	s.r.	s.r.	s.r.	Set-1976	35,2	7,30	12,80	823	~0,57
IV*	manantial	s.r.	s.r.	s.r.	Set-1976	36,0	7,20	12,80	854	~0,89
Baño*	manantial	24,5945	65,1505	814	Set-1976	39,0	7,35	12,80	870	~23

Temperatura de emisión (T) expresada en [°C], conductividad eléctrica (CE) expresada en [mS/cm], alcalinidad expresada en [mg/L de CaCO₃], caudal (C) expresado en [m³/h], s.r.: sin reportar. *tomado de Moreno Espelta *et al.* (1978).

Cubren en discordancia a las sedimentitas del Grupo Orán los depósitos cuaternarios principalmente aluviales originados desde el Pleistoceno (luego de la fase diastrófica Diaguita) hasta la actualidad, a los cuales se asocian niveles de origen químico (travertinos de la Formación El Sauce, Moreno Espelta *et al.* 1978) generados a partir de los fluidos termales del Sistema Geotermal El Sauce.

Características hidrogeológicas del sistema geotermal El Sauce

En el área termal de El Sauce existen numerosos manantiales termales que emanan en la porción SE del anticlinal La Cantera a través de fracturas en el Subgrupo Santa Bárbara (Fig. 2). Los manantiales termales identificados como ES01, ES02, ES03 y ES04 (Figs. 3a, b, c, d, e, f) son los que poseen mayores caudales (hasta 40 m³/h: Cuadro 1), tienen temperaturas de hasta 35°C (Cuadro 1) y gas burbujeante como fase gaseosa asociada (Fig. 3b). Todas las fuentes termales tienen sales y depósitos travertínicos asociados (Figs. 3c, d, e). Los manantiales ES01, ES02, ES03 y ES04 son captados en piletas para su aprovechamiento con fines balneoterapéuticos. Grandes depósitos travertínicos en los anticlinales La Cantera y La Pirgua (Fig. 3a) evidencian en el pasado una actividad hidrotermal de mayor envergadura (Moreno Espelta *et al.* 1978). Trabajos previos han puesto de manifiesto la homogeneidad química del agua de los manantiales termales siendo de tipo Cl⁻(SO₄²⁻)-Na⁺, con eleva-

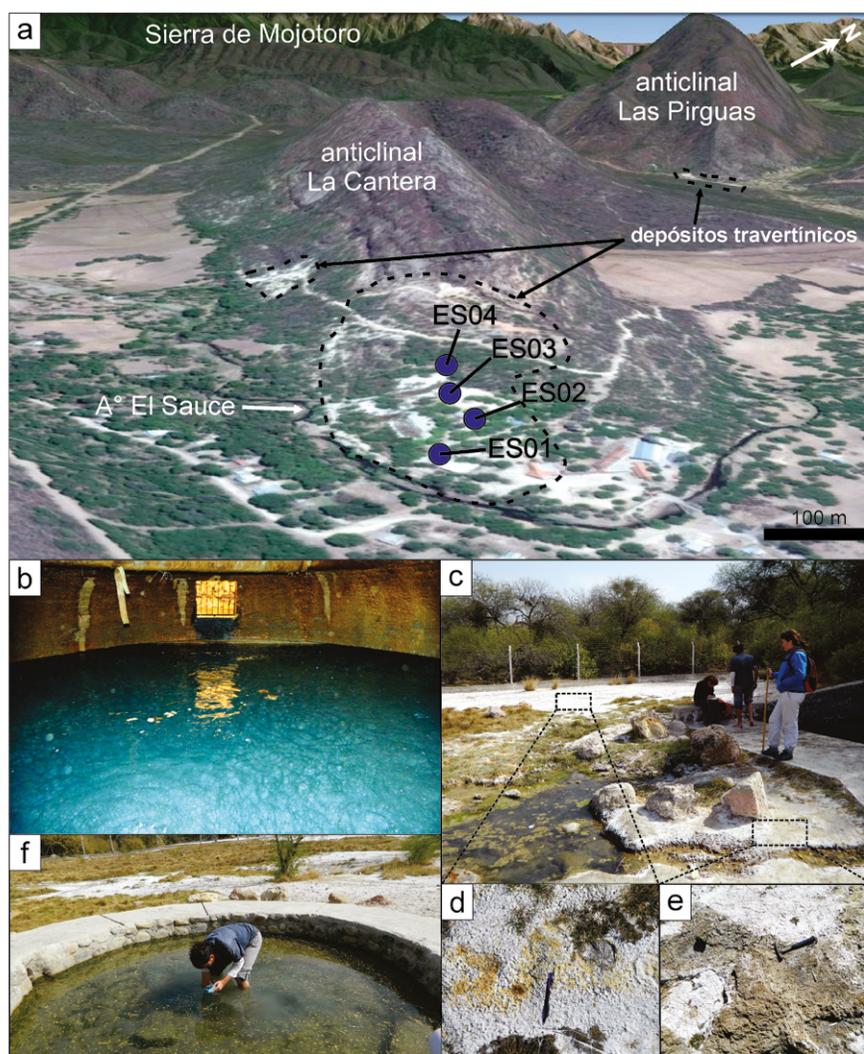


Figura 3: a) Imagen *Google Earth 3D* donde se indica la posición de los cuatro manantiales termales de mayor envergadura del SGES y de los depósitos travertínicos respecto del anticlinal La Cantera y del anticlinal Las Pirguas; b) Vista de detalle de la cámara de captación de la fuente termal ES01. Nótese el burbujeo que genera la fase gaseosa asociada al manantial termal; c) Pileta de captación de la fuente termal ES03. Nótese la deposición de sales (c, d) y travertinos (c, e) en superficie; f) Pileta de captación de la fuente termal ES04. Nótese la deposición de sales en superficie.

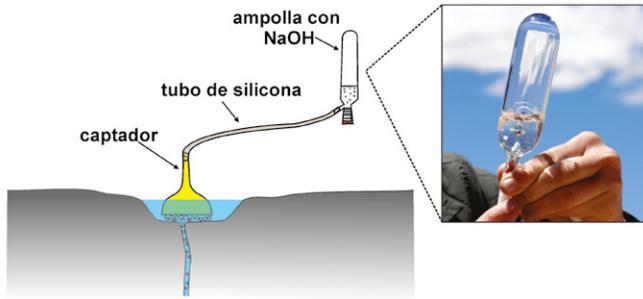


Figura 4: Dibujo esquemático y fotografía de la línea de muestreo utilizada para el muestreo de la fase gaseosa libre asociada a los manantiales termales. Nótese en la fotografía el burbujeo generado por el ingreso de gases en la ampolla durante el muestreo.

da salinidad (CE hasta 12,8 mS/cm), generada como consecuencia del paso del agua termal a través de la Formación Anta caracterizada por su elevado contenido en halita y la presencia de capas, venas y nódulos de yeso (Moreno Espelta *et al.* 1978). Moreno Espelta *et al.* (1978) proponen como área de recarga del sistema geotermal la Sierra de Mojotoro (hacia el oeste del área de estudio; Fig. 2) y como basamento hidrogeológico a las sedimentitas ordovícicas de la Formación Mojotoro. La presencia en superficie de los travertinos de la Formación El Sauce sugiere la ocurrencia de procesos de disolución de calcita en profundidad, posiblemente en las formaciones Yacoraité y Maíz Gordo (Moreno Espelta *et al.* 1978).

METODOLOGÍAS DE MUESTREO Y ANÁLISIS

En los manantiales termales se determinaron in situ los valores de temperatura (°C), pH, conductividad (mS/cm), alcalinidad (analizada mediante titulación con HCl 0,03 N y los reactivos indicadores fenolftaleína y azul de bromofenol) y sílice disuelta (utilizando un test kit de campo que consiste en una adaptación del método del azul de heteropoli). Las muestras de la fase líquida así como de la fase gaseosa se recolectaron del manantial termal designado como ES01. Dos alícuotas de agua, una acidificada con HCl concentrado de alta pureza, fueron filtradas (0,45 μm tamaño de poro) y almacenadas en botellas de polietileno de alta densidad para análisis de elementos mayoritarios. Una alícuota de agua fue colectada en una botella de vidrio oscuro para análisis isotópico de $^2\text{H}/^1\text{H}$ y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Los cationes

(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) y aniones (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^-) fueron determinados mediante cromatografía iónica (CI: *Metrohm 861* y *Metrohm 761*, respectivamente) en el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos y Rocas de la Universidad de Florencia, Italia. El análisis de las especies carbonáticas (CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-}) se realizó por titulación con un titulador automático *Basic Titrino Metrohm 794*. Los errores analíticos son $\leq 5\%$. Las relaciones $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y $^2\text{H}/^1\text{H}$ (expresadas como $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ y $\delta^2\text{H}\text{-H}_2\text{O}$ ‰ V-SMOW, respectivamente) se determinaron mediante espectroscopía láser con un equipo *Los Gatos Research inc. (OA-ICOS: Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy; Lis et al. 2008)*, en el Laboratorio de Isótopos Estables del Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS, CONICET-UBA). Las incertidumbres son $\pm 0,3\%$ para $\delta^{18}\text{O}$ y $\pm 1,0\%$ para $\delta^2\text{H}$.

La muestra de gases libres fue colectada utilizando una ampolla de vidrio tipo *pyrex* de 60 ml de capacidad con una boca de salida cerrada mediante una válvula Thorion o Rotafllo, pre evacuada y rellena con 20 ml de solución alcalina 4 N NaOH (Giggenbach y Goguel 1989, Vasselli *et al.* 2006). La línea de muestreo para este tipo de manifestación hidrotermal consiste en un captador + tubo de silicona + ampolla (Fig. 4). Se inserta el captador directamente por encima de la zona con burbujeo y, al momento de iniciar el muestreo, debe estar semi o totalmente sumergido en el líquido. Para evitar el ingreso de aire atmosférico a la ampolla y la consecuente contaminación de la muestra, se debe asegurar que haya cantidad suficiente de gas dentro del embudo y el tubo de silicona antes de colocar la ampolla, y que du-

rante el muestreo el captador permanezca sumergido en el líquido. Los gases inorgánicos (N_2 , O_2 , H_2 , Ar y He) contenidos en el espacio libre de la ampolla fueron analizados mediante cromatografía gaseosa (CG: *Shimadzu 15A*). El CO_2 y el H_2S contenidos en la solución alcalina fueron analizados como CO_3^{2-} (mediante titulación acidimétrica con 0,5 N HCl) y como SO_4^{2-} (mediante cromatografía iónica, CI, luego de oxidación con H_2O_2), respectivamente. Los hidrocarburos livianos, incluyendo el CH_4 , fueron analizados mediante cromatografía gaseosa (CG: *Shimadzu 14A*). Los errores analíticos para los análisis de titulación acidimétrica, CG y CI son $< 5\%$. Las relaciones $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ del CO_2 (expresadas como $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ ‰ vs. V-PDB) fueron determinadas utilizando un espectrómetro de masa *Finningan 250 Delta S* de doble inyección luego de la extracción y purificación del CO_2 según los procedimientos de Evans *et al.* (1998) y Vasselli *et al.* (2006). El error analítico es de $\pm 0,05$ ‰ y la reproducibilidad de los valores de δ para el C es de $\pm 0,1$ ‰.

RESULTADOS

Composición química e isotópica de las aguas

Los parámetros físico-químicos de los manantiales termales y la composición química e isotópica de la muestra de agua determinados en este trabajo se presentan en los cuadros 1 y 2, junto con la información disponible en la bibliografía a modo comparativo. La temperatura de los manantiales termales varía desde 32,8 °C (ES03) a 35 °C (ES01). Se desconoce si existe una variación estacional de temperatura en los mismos. Los valores de pH varían de ligeramente ácidos a ligeramente alcalinos en el rango de 6,70 (ES01) y 7,37 (ES03). Las 4 vertientes termales presentan salinidad elevada con valores de conductividad eléctrica de hasta 15,18 mS/cm (ES01). Los caudales estimados de las vertientes ES02, ES03 y ES04 varían entre ~ 1 y ~ 2 m^3/h , mientras que la vertiente ES01 tiene un caudal significativamente mayor de ~ 40 m^3/h . La muestra de agua correspondiente al ma-

CUADRO 2: Composición química e isotópica de la fase líquida y de la fase gaseosa de los manantiales termales del sistema geotermal El Sauce.

ID	Fecha	T	pH	STD	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Li ⁺	SiO ₂	δ ¹⁸ O-H ₂ O	δD-H ₂ O
ES01	08/13	35	6,70	10349	787	1,58	3806	0,85	2142	126	24,3	3497	74,2	2,75	5,43	24	-6,7	-42
ES02	08/13	33,8	6,83	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
ES03	08/13	32,8	7,37	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
ES04	08/13	34,3	7,25	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
I*	09/76	31,7	7,10	9025	1080	n.a.	2910	9,7	1801	118,24	22,37	3020	63,7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
II*	09/76	35,0	7,0	8734	1003	n.a.	2850	3,2	1711	101	29,06	2977	60	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
III*	09/76	35,2	7,30	8959	1003	n.a.	2925	9,5	1801	116,63	21,52	3020	61,9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
IV*	09/76	36,0	7,20	9033	1041	n.a.	2950	4,9	1765	116,63	21,52	3072	61,9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Baño*	09/76	39,0	7,35	9324	1061	n.a.	3000	2	1801	115,23	24,2	3223	63,7	n.a.	n.a.	34	n.a.	n.a.

Temperatura de emisión (T) expresada en [°C], Sólidos Totales Disueltos (STD) expresados en [mg/L], Concentraciones de solutos expresadas en [mg/L], concentraciones de gases expresadas en [mmol/mol], δ¹⁸O y δD expresados como (‰ vs. V-SMOW), δ¹³C-CO₂ expresado como (‰ vs. V-PDB), n.a.: no analizado, n.d.: no detectado. *tomado de Moreno Espelta *et al.* (1978).

manantial ES01 se clasifica como Cl⁻(SO₄²⁻)-Na⁺(Fig. 5, cuadro 2) siendo consistente con los resultados presentados en trabajos previos (Moreno Espelta *et al.* 1978). La especie dominante es el Cl⁻ (3806 mg/L) seguido en abundancia por SO₄²⁻ (2142 mg/L) y menores concentraciones de HCO₃⁻ (645 mg/L). Las concentraciones de NO₃⁻ y F⁻ son bajas con valores de 0,85 mg/L y 1,58 mg/L respectivamente, mientras que el Br⁻ está ausente o bien por debajo del límite de detección. Respecto a los cationes, el Na⁺ es la especie que se presenta en mayor concentración (3497 mg/L), seguida por Ca²⁺ (126 mg/L), K⁺ (74,20 mg/L) y Mg²⁺ (24,3 mg/L). Tanto el NH₄⁺ como el Li⁺ se presentan en altas concentraciones relativas con valores de 2,75 mg/L y 5,43 mg/L respectivamente, mientras que el contenido en sílice disuelta es bajo de 24 mg/L. Los valores δ¹⁸O-H₂O y δ²H-H₂O obtenidos son -6,7‰ vs. V-SMOW y -42‰ vs. V-SMOW, respectivamente (Cuadro 2).

Composición química e isotópica de los gases

La composición química e isotópica de las muestras de gases se detalla en la Cuadro 2 (concentraciones expresadas en mmol/mol). La fase gaseosa está dominada por N₂ (796 mmol/mol) seguida en abundancia por CO₂ (184 mmol/mol). El He se presenta en muy bajas concentraciones (0,0009 mmol/mol) y tanto el H₂S como el H₂ y el CO están ausentes o bien se encuentran por debajo del límite de detec-

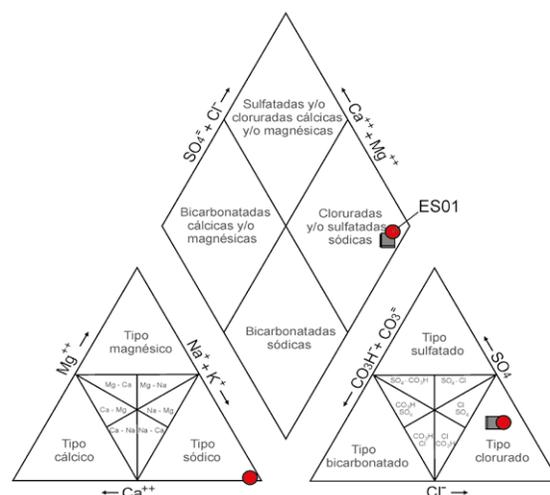


Figura 5: Diagrama de Piper de clasificación de aguas para el manantial ES01 del SGES. Concentraciones expresadas en meq/L. Se indican las composiciones de los manantiales presentados en la literatura (Moreno Espelta *et al.* 1978) a modo comparativo. Círculo: muestra de agua del SGES, Cuadrados: muestras de agua de la literatura.

ción. Los gases atmosféricos se presentan en altas concentraciones (O₂, Ar y Ne 1,26 mmol/mol; 19 mmol/mol y 0,01 mmol/mol, respectivamente). Respecto a los gases orgánicos, se analizaron junto con el CH₄ otras 8 especies de hidrocarburos livianos pertenecientes a los grupos alcanos (etano, propano, i-butano, n-butano, i-pentano y n-pentano), alquenos (i-butenos) y aromáticos (benceno). La única especie presente es el CH₄ (0,015 mmol/mol), mientras que las demás especies están ausentes o bien por debajo del límite de detección. El valor de δ¹³C-CO₂ es de -13,2‰ vs. V-PDB (Cuadro 2).

DISCUSIÓN

Procesos que controlan la composición química de las aguas

Las características químicas adquiridas

por el agua termal del SGES son consecuencia de los procesos de interacción agua-roca, entre los cuales la disolución de halita y yeso (minerales presentes en las evaporitas de la Formación Anta; *eg.* Galli y Hernández 1999), parece controlar la química del agua. El valor de la relación Na⁺/Cl⁻ de 1,41 (Fig. 6a) sugiere que además de la disolución de halita (Na⁺/Cl⁻ = 1), el exceso de Na podría deberse a lixiviación de Na-feldespatos y/o sus productos de alteración, *eg.* illita, dentro de la roca reservorio. Por otro lado, el valor de la relación SO₄²⁻/(Ca²⁺+Mg²⁺) = 5,38 (Fig. 6b) posiblemente esté relacionado con la contribución de SO₄²⁻ a partir de la oxidación del H₂S, lo que sería consistente con la alta concentración relativa de NH₄⁺ (2,75 mg/L) sugiriendo significativas concentraciones de materia orgánica en profundidad. Por otro lado, el valor de

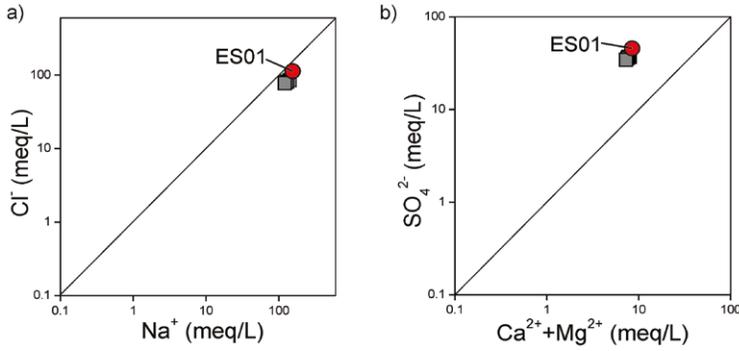


Figura 6: a) Diagrama binario Cl^- vs. Na^+ para el manantial termal ES01 del SGES. Se indica la línea estequiométrica Na^+-Cl^- . b) Diagrama binario SO_4^{2-} vs. $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ para el manantial termal ES01 del SGES. Concentraciones expresadas en meq/L. Se indican las composiciones de los manantiales presentados en la literatura (Moreno Espelta *et al.* 1978) a modo comparativo. Simbología como en Fig. 5.

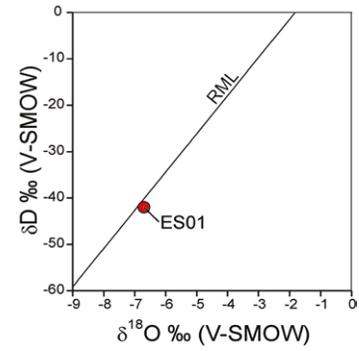


Figura 7: Diagrama binario δD vs. $\delta^{18}\text{O}$ para el manantial termal ES01 del SGES. Se indica la recta meteórica local ($\text{RML} = \delta^2\text{H}\text{‰} = (8,25 \pm 0,18) \delta^{18}\text{O}\text{‰} + (15,08 \pm 0,96)$; Dapeña y Panarello 2011).

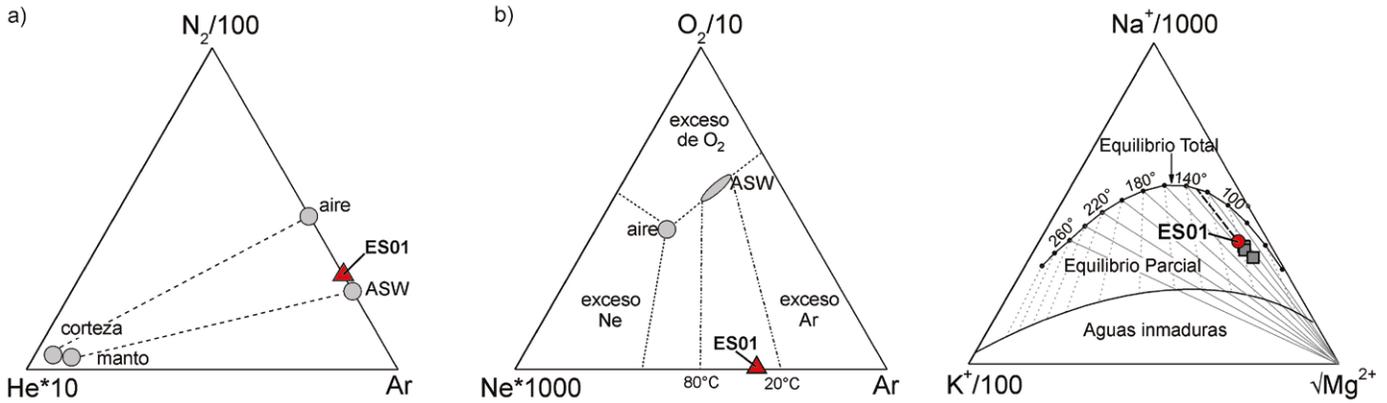


Figura 8: a) Diagrama ternario $\text{Ar}-\text{N}_2/100-10*\text{He}$ (Giggenbach *et al.* 1983, Giggenbach 1991, Giggenbach 1996) para la muestra de gases libres ES01 del SGES. Se indican las composiciones para el manto, la corteza y las relaciones N_2/Ar del aire (84) y las aguas saturadas en aire (34; ASW por sus siglas en inglés); b) Diagrama ternario $\text{Ar}-\text{O}_2/10-\text{Ne}*1000$ (Tassi *et al.* 2005) para la muestra de gases libres ES01 del SGES. Se indican los campos correspondientes al aire y aguas saturadas en aire (ASW).

Figura 9: Diagrama triangular $\text{Na}/1000-\text{K}/100-\sqrt{\text{Mg}}$ (Giggenbach 1998) para la muestra del manantial termal ES01 del SGES. Se indican las curvas de equilibrio total y equilibrio parcial, y las composiciones de los manantiales presentados en la literatura (Moreno Espelta *et al.* 1978) a modo comparativo. Simbología como en Fig. 5.

la relación $\text{Ca}^{2+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ de 0,75 indica también disolución de rocas carbonáticas en profundidad, proceso favorecido por la presencia de CO_2 (Cuadro 2). En este sentido, la existencia de importantes bancos travertínicos superficiales, depositados como consecuencia de la exsolución del CO_2 , constituiría una evidencia de la ocurrencia del proceso de disolución en profundidad. Los valores isotópicos ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$; Fig. 7) de la muestra ES01 se grafican adyacentes a la recta meteórica local (RML) propuesta para la provincia de Salta por Dapeña y Panarello (2011) indicando un origen meteórico para el agua que recarga el acuífero termal.

Geoquímica de gases

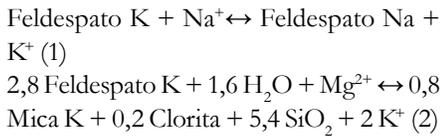
El bajo valor relativo de la relación N_2/Ar (42) (Fig. 8a) es consistente con los deter-

minados para las aguas saturadas en aire (ASW: 38-42 a temperaturas entre 20 y 70 °C), excluyendo la presencia de N_2 a partir de una fuente extra atmosférica, tal como actividad microbiana y/o procesos termogénicos. El aire disuelto en las aguas meteóricas que recargan el acuífero geotermal es la principal fuente del N_2 , Ar y Ne (Fig. 8b). Por otro lado, el análisis de la figura 8b permite desechar la posibilidad de contaminación con aire durante el muestreo. El fuerte empobrecimiento en oxígeno que presenta la muestra ES01 se debe posiblemente a su consumo durante las interacciones fluido-roca y reacciones redox entre las especies gaseosas. Dentro de la composición de la fase gaseosa el CO_2 representa el principal compuesto de origen no atmosférico, el cual de acuerdo al bajo valor de la composición

isotópica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} -13,2\text{‰}$) tendría un origen cortical, generado a partir de la contribución de las dos posibles fuentes: calizas (con valores de $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ en el rango de -2‰ a $+2\text{‰}$; Rollinson 1993) y materia orgánica (con valores por debajo de los -20‰ ; Hoefs 2008). El elevado contenido de NH_4^+ en la fase líquida y la presencia de CH_4 y CO_2 en las muestras de gases, serían consistentes con la ocurrencia del proceso de reducción de materia orgánica en profundidad. Estos resultados permiten desestimar el origen magmático para los gases presentes en el sistema geotermal El Sauce como sugerían trabajos previos (Ruiz Huidobro 1968, Moreno Espelta *et al.* 1978, Rueda 2010).

Geotermometría

En el diagrama ternario Na/1000-K/100-√Mg (Fig. 9) de Giggenbach (1988) se puede observar que la muestra correspondiente al manantial termal ES01 es adecuada para la aplicación del geotermómetro Na-K-Mg por su bajo contenido relativo en Mg (24,3 mg/L; Cuadro 2), el cual es compatible con un líquido geotermal maduro. El geotermómetro Na-K-Mg se basa en la dependencia de la temperatura de dos reacciones:



Las ecuaciones (1) y (2) representan la asociación mineral correspondiente al equilibrio completo después de la recristalización isoquímica de una roca cortical promedio. La dependencia teórica de la temperatura de ambas reacciones corresponde a:

$$T \text{ (}^\circ\text{C)} = \{1390/[1,75 - \log(\text{Na}/\text{K})]\} - 273,15 \quad (3)$$

$$T \text{ (}^\circ\text{C)} = \{4410/[14,0 - \log(\text{K}2/\text{Mg})]\} - 273,15 \quad (4)$$

La intersección de cada isoterma Na-K y K-Mg corresponde a la composición del agua en equilibrio con la asociación mineralógica que controla ambos geotermómetros y delinea la llamada curva de equilibrio total. En la figura 9 se indican también los campos de equilibrio parcial (donde caen las muestras de agua del sistema geotermal El Sauce y aguas inmaduras. La aplicación de forma individual de ambas ecuaciones lleva frecuentemente a diferencias significativas en las temperaturas de equilibrio calculadas debido a las diferentes velocidades de reajuste (cinética o velocidad) de ambas reacciones a los cambios en el ambiente durante el ascenso de los fluidos. La relación K/Na responde más lentamente a los cambios (cinética lenta), por lo tanto, representa las condiciones presentes en profundidad y otorga temperaturas más altas (Giggenbach 1988, 1991). La relación K/Mg respon-

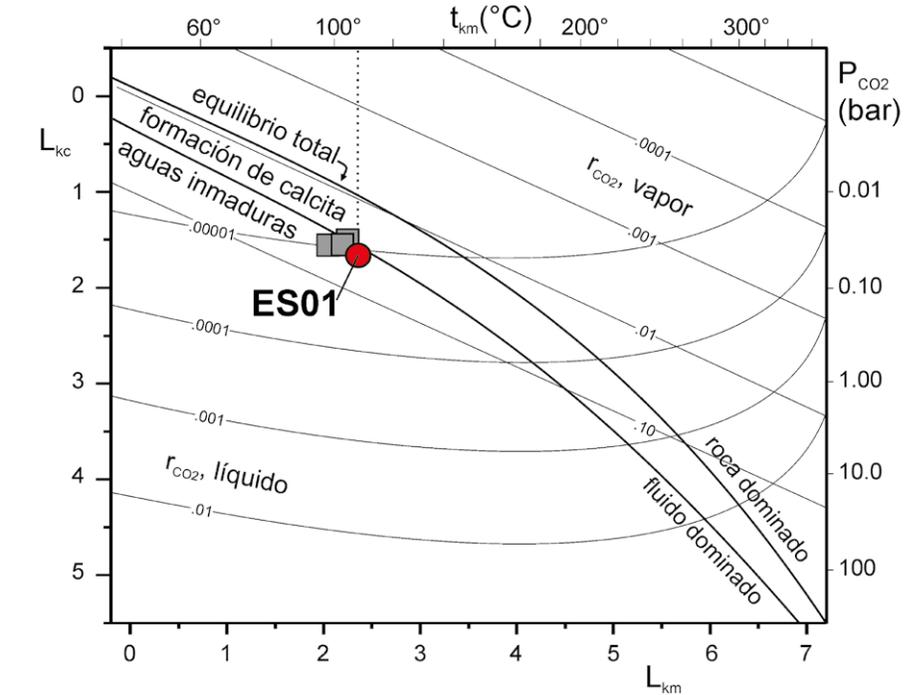


Figura 10: Evaluación de K-Ca- P_{CO_2} y temperatura K-Mg para el manantial termal ES01 del SGES. Se indican las composiciones de los manantiales presentados en la literatura (Moreno Espelta *et al.* 1978) a modo comparativo. Simbología como en figura 5.

de rápidamente a los cambios (cinética veloz), por lo tanto, representa condiciones más superficiales y usualmente otorga temperaturas más bajas (Giggenbach 1988, 1991). La temperatura calculada en base al par Na-K es de 133 °C y en base al par K-Mg es de 106 °C, siendo similares a los valores de temperatura calculados utilizando los datos bibliográficos disponibles los que varían en un rango acotado entre 129 °C y 133 °C, y entre 97 °C y 102 °C respectivamente (Cuadro 3). Por otro lado, si se considera que uno de los reservorios geotermales principales del sistema geotermal El Sauce (lo que se discutirá más adelante) está constituido por una arenisca carbonática (Formación Yacoraité), la intervención de calcita en el equilibrio, además de los K-Na-feldespatos, debe tenerse en consideración. En este sentido, el geoindicador K-Mg-Ca (Fig. 10) entrega condiciones PCO_2 -T del último equilibrio agua-roca determinado por la coexistencia de calcita, Ca-Al-silicatos, K-feldespatos y K-mica (Giggenbach 1984). Como se observa en la figura 10 la muestra ES01 cae ligeramente por debajo de la línea que representa el equilibrio

total con la asociación mineral indicada, correspondiendo a un fluido inmaduro, el cual tiene un mayor contenido en CO_2 que el correspondiente al equilibrio total, siendo por lo tanto aun reactivo con respecto al metasomatismo de hidrógeno (hidrólisis intensa). El valor de temperatura estimado mediante este geoindicador es de ~106 °C (T_{km}).

Finalmente y en relación al geotermómetro de la sílice, las temperaturas estimadas en base a las distintas especies minerales se presentan en el cuadro 3. La temperatura estimada con el geotermómetro de la calcedonia (apropiadas para temperaturas de reservorio <180 °C; Fournier 1973) resulta en un valor muy bajo de 39 °C (temperatura de surgencia de los manantiales 35 °C), mientras que si se considera el equilibrio con el cuarzo sería de 70 °C. En ambos casos las temperaturas calculadas son inferiores a las estimadas mediante geotermometría cationica. Una explicación posible podría constituir la ocurrencia de precipitación subsuperficial de sílice por descenso de temperatura debido a una mezcla entre las aguas termales profundas y acuífe-

CUADRO 3: Estimaciones geotermométricas.

ID	T _{surg.}	T Na/K*	T K ² /Mg**	T Cuarzo*** sin pérdida de vapor	T Cuarzo*** con max. pérdida de vapor	T Calcedonia***	T Cristobalita α***	T Sílice amorfa***	T hot springs*'
ES01	35	133	106	70	75	39	21	-40	42
I	31,7	133	102	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
II	35	130	97	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
III	35,2	131	102	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
IV	36	130	102	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Baño	39	129	101	85	88	54	35	-29	58

Temperaturas de surgencia (T_{surg.}) y temperaturas geotermométricas expresadas en [°C]. Ecuaciones geotermométricas utilizadas: *Giggenbach *et al.* (1983), **Giggenbach (1986), ***Fournier (1973), *'Giggenbach (1991). n.d.: no determinada.

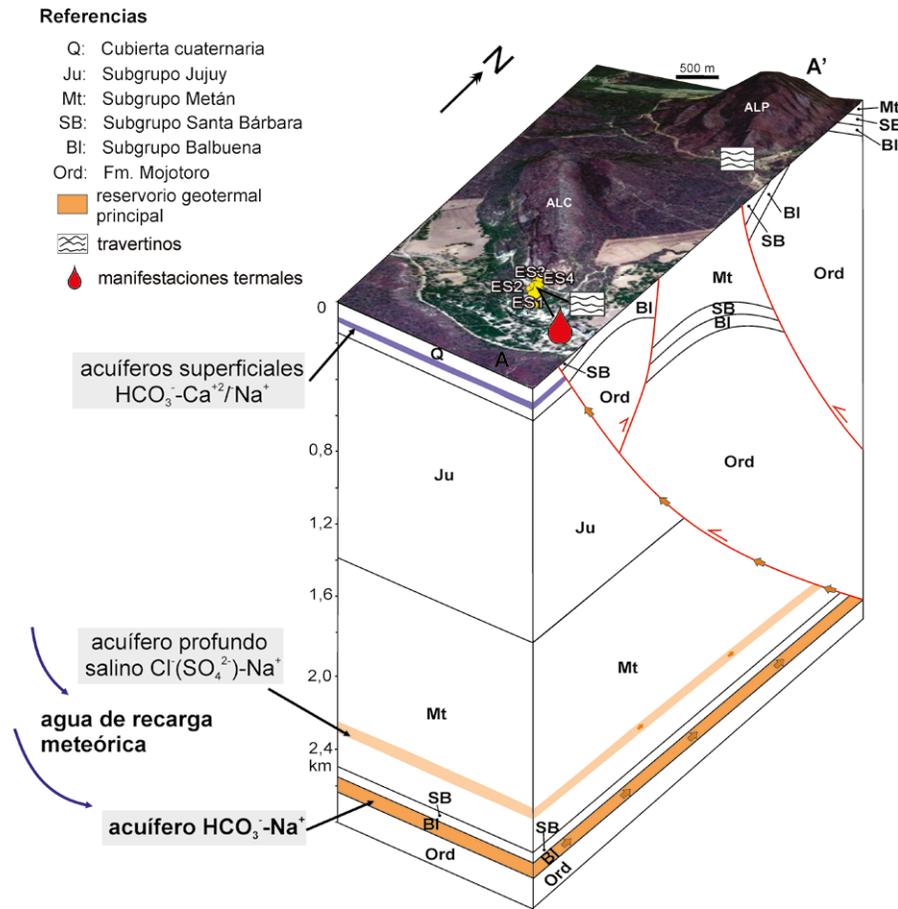


Figura 11: Modelo conceptual preliminar del sistema geotermal El Sauce. La orientación del perfil esquemático A-A' se muestra en la figura 2.

ros más superficiales fríos, lo cual se discutirá en detalle en el siguiente apartado.

Modelo conceptual preliminar del sistema geotermal El Sauce

Se propone para el área del sistema geotermal El Sauce la existencia de múltiples niveles acuíferos: un acuífero geotermal profundo, posiblemente de composición HCO₃⁻-Na⁺, que se mezcla con acuíferos

salinos de composición Cl⁻(SO₄²⁻)-Na⁺ en su ascenso a superficie a través de las estructuras. El reservorio geotermal principal lo constituiría la Formación Yacoraité (Subgrupo Balbuena) que en este sector está conformada principalmente por areniscas calcáreas debido a su posición marginal respecto a la cuenca cretácica. La composición química del agua sugiere la disolución de calcita en profundidad, fa-

vorecida por la presencia de CO₂, lo que sumado a la existencia de importantes bancos travertínicos superficiales en los alrededores de la zona de emergencia de las termas (Moreno Espelta *et al.* 1978), sería consistente con un acuífero geotermal dentro de dicha formación. El Subgrupo Santa Bárbara conformado por fangolitas y areniscas finas (Marquillas *et al.* 2005) actuaría como sello del acuífero geotermal profundo. Los acuíferos de composición Cl⁻(SO₄²⁻)-Na⁺ estarían localizados dentro del Subgrupo Metán donde adquieren elevada salinidad por disolución de rocas evaporíticas ampliamente presentes en la Formación Anta (Subgrupo Metán) y posiblemente también serían de carácter termal por encontrarse a gran profundidad. La existencia de una perforación profunda en la Central Térmica Güemes que explota un acuífero surgente pone de manifiesto la existencia de reservorios de aguas subterráneas dentro de las sedimentitas terciarias en zonas cercanas al sistema geotermal El Sauce (Dib Ashur 1998). Los valores isotópicos del agua (δ¹⁸O y δ²H) indican que la recarga del acuífero geotermal se produce a partir de aguas de origen meteórico, localizándose las áreas de recarga probablemente en las serranías hacia el S y SE del área del sistema geotermal El Sauce donde existen amplios afloramientos tanto del Subgrupo Metán como del Subgrupo Balbuena. Si bien en su ascenso a superficie los fluidos geotermales sufren enfriamiento por conducción, los bajos contenidos en sílice disuelta junto con las bajas temperaturas de emisión de los manantiales termales (en relación a las estimadas para el reservorio) sugieren además un proceso de mezcla y enfriamiento posiblemente con

los acuíferos superficiales fríos de composición HCO_3^- - Ca^{2+} / Na^+ y baja salinidad existentes dentro de los depósitos cuaternarios en el área de El Sauce (Dib Ashur 1998, García *et al.* 2008, Sánchez 2011). Este proceso de mezcla con los acuíferos superficiales de baja salinidad no modifica el carácter hidroquímico adquirido por las aguas de circulación profunda. En la figura 11 se propone un modelo conceptual preliminar para el sistema geotermal El Sauce. Los gases de origen atmosférico disueltos en las aguas meteóricas que recargan el acuífero geotermal profundo dominan la composición de la fase gaseosa asociada a los manantiales termales. Por otro lado, al acuífero profundo recibiría el aporte de CO_2 superficial proveniente de las dos fuentes corticales posibles: materia orgánica y calizas (como lo evidencia su isotopía). Estos resultados permiten por un lado, desestimar el aporte de gases de origen magmático al acuífero geotermal que proponen trabajos previos (Ruiz Huidobro 1968, Moreno Espelta *et al.* 1978, Rueda 2010) y por otro, diferenciar al sistema geotermal El Sauce de otros sistemas geotermales ubicados también en el sistema subandino (Sistema de Santa Bárbara), *e.g.* sistema geotermal Rosario de la Frontera, en el cual el acuífero geotermal profundo recibe pequeñas contribuciones de gases con señal isotópica mantélica (CO_2 y He) probablemente debido a su localización sobre una zona de atenuamiento litosférico remanente de la extensión cretácica (Chiodi 2015, Chiodi *et al.* 2015). Por otro lado, si se considera que el reservorio propuesto alcanza profundidades de $\sim 2,6$ km debajo del sector de emergencia de las termas, el agua meteórica de recarga podría alcanzar la temperatura estimada con los geotermómetros catiónicos (~ 106 °C) en un área de gradiente geotérmico normal ~ 33 °C/km. El origen del termalismo en el área de El Sauce asociado a un gradiente geotérmico normal contrasta con las propuestas de trabajos previos (Ruiz Huidobro 1968, Moreno Espelta *et al.* 1978, Rueda 2010) donde se asignaba un origen magmático para el calentamiento de las aguas, relacionado con el emplazamiento de un plu-

tón en la depresión estructural que media entre los cerros La Cantera y Las Pirguas.

CONCLUSIONES

En el área de El Sauce se infiere la existencia, a partir de la composición química e isotópica de los manantiales termales, de un acuífero geotermal profundo con temperaturas de ~ 106 °C y posiblemente composición HCO_3^- - Na^+ que se mezcla con acuíferos salinos de composición Cl^- (SO_4^{2-})- Na^+ (ubicados dentro del Subgrupo Metán) en su ascenso a superficie a través de las estructuras. El acuífero geotermal profundo alojado en las areniscas calcáreas de la Formación Yacoraité (Subgrupo Balbuena) tendría su recarga en las precipitaciones locales y se encontraría sellado por las fangolitas y areniscas finas presentes en el Subgrupo Santa Bárbara. Durante la etapa final de ascenso a superficie el agua termal sufriría procesos de mezcla y enfriamiento con acuíferos superficiales fríos de composición HCO_3^- - Ca^{2+} / Na^+ y baja salinidad existentes dentro de los depósitos cuaternarios en el área de El Sauce. Si se considera que el reservorio propuesto alcanza profundidades de $\sim 2,6$ km debajo del sector de emergencia de las termas, el agua meteórica de recarga alcanzaría la temperatura estimada con los geotermómetros catiónicos (~ 106 °C) por circulación profunda en un área de gradiente geotérmico normal ~ 33 °C/km. En este sentido, un gradiente geotérmico normal junto con la isotopía de los gases permiten desestimar el origen magmático tanto para los gases como para la anomalía de calor que proponen trabajos previos (Ruiz Huidobro 1968, Moreno Espelta *et al.* 1978, Rueda 2010). Finalmente, la cuantificación y evaluación del recurso geotérmico disponible en el sistema geotermal El Sauce requiere de estudios geofísicos, hidrogeológicos, estructurales, etc., complementarios que permitan definir de manera más acabada el modelo conceptual propuesto.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado parcialmen-

te por el Proyecto MAE: *Sviluppo sostenibile dei sistema geotermici associati ai sistema vulcanici della Puna nelle province di Salta*. Director: Dr. Giordano Guido. Ministero degli Affari Esteri. Periodo: 2014-2016. Agustina Chiodi agradece a CONICET por las becas otorgadas que permitieron desarrollar su tesis doctoral de la cual forman parte los resultados presentados en esta contribución. Se agradece muy especialmente al Dr. Franco Tassi y al Dr. Orlando Vaselli por las determinaciones analíticas realizadas en el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos y Rocas de la Universidad de Florencia, Italia. Los autores desean expresar su agradecimiento también al INENCO-CONICET por el apoyo logístico brindado para desarrollar las tareas de campo y a la Dra. Emilce Bustos y al Dr. Nestor Suzaño por su ayuda durante las mismas. Se agradece al revisor Abel Pesce y al revisor anónimo por los comentarios y correcciones sugeridas que sirvieron para mejorar el trabajo.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- 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 (inédita), 197 p., Salta.
- Chiodi, A., Tassi, F., Báez, W., Maffucci, R., Invernizzi, C., Giordano, G., Corrado, S., Biccocchi, G., Vaselli, O., Viramonte, J.G. y Pierantoni, P.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.
- Dapeña, C. y Panarello, H. 2011. Composición isotópica de las precipitaciones en el Noroeste Argentino. 7° Congreso Argentino de Hidrogeología y 5° Seminario Hispano-Latinoamericano Sobre Temas Actuales de la Hidrología Subterránea, Actas: 385-392, Salta.
- Dib Ashur, P. 1998. Hidrogeología regional del cono aluvial del río Mojotoro. Balance hidrogeológico de la zona franca de Gral. Güemes. Provincia de Salta. Tesis Profesional, Universidad Nacional de Salta (inédita), 78 p., Salta.

- Evans, W.C., White, L.D. y Rapp, J.B. 1998. Geochemistry of some gases in hydrothermal fluids from the southern Juan de Fuca ridge. *Journal of Geophysical Research* 15: 305-313.
- Fournier, R.O. 1973. Silica in thermal waters. Laboratory and field investigations. *International Symposium on Hydrogeochemistry and Biochemistry*, Actas 1: 132-139, Tokyo.
- Galli, C. y Hernández, R. 1999. Evolución de la Cuenca de Antepaís desde la zona de la Cumbre Calchaquí hasta la Sierra de Santa Bárbara, Eoceno inferior-Mioceno medio, provincia de Salta, Argentina. *Acta Geológica Hispánica* 34: 167-184.
- Galli, C., Hernández, R. y Reynolds, J. 1996. Análisis paleoambiental y ubicación geocronológica del Subgrupo Metán (Grupo Orán, Neógeno) en el río Piedras, Departamento Metán, Salta, Argentina. *Boletín de Informaciones Petroleras*, Tercera Serie 12, 46: 98-107.
- García, R., Rocha Fasola, M.V. y Moya Ruiz, F.A. 2008. Los Recursos Hídricos Subterráneos del Sector Valles Intermontanos de la Provincia de Jujuy. 17° Congreso Geológico Argentino, Actas 4: 556-561, San Salvador de Jujuy.
- Gebhard, J., Guidice, A. y Gascon Oliver, J. 1974. Geología de la comarca entre el Río Juramento y Arroyo las Tortugas, provincias de Salta y Jujuy. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 29: 359-375.
- Giggenbach, W. 1984. Mass transfer in hydrothermal alteration systems-A conceptual approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 2693-2711.
- Giggenbach, W. 1986. Graphical techniques for the evaluation of water/rock equilibration conditions by use of Na, K, Mg and Ca contents of discharge waters. 8° Geothermal Workshop, Actas 37-44, Nueva Zelanda.
- Giggenbach, W. 1988. Geothermal solute equilibria, derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 2749-2765.
- Giggenbach, W. 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. En *Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*, UNITAR, 253-273, Nueva York.
- Giggenbach, W. 1996. Chemical composition of volcanic gases. En: Scarpa, R. y Tilling, R. (eds.) *Monitoring and mitigation of Volcano Hazards*. Springer-Verlag, 222-256, Berlin.
- Giggenbach, W. y Goguel, R. 1989. Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges, unpublished report. Chemistry Division, Department of Scientific and Industrial Research, Petone, 81 p., Nueva Zelanda.
- Giggenbach, W., Gonfiantini, R., Jangi, B.L. y Truesdell, A.H. 1983. Isotopic and chemical composition of Parbati Valley geothermal discharge. Northwest Himalaya. India. *Geothermics* 12: 199-222.
- Harrington, H.J. 1957. Ordovician Formation of Argentina. En: Harrington, H.J. y Leanza, A.F. (eds) *Ordovician Trilobites of Argentina*. Department of Geology, University of Kansas, Special Publication, 1: 1-59, Lawrence.
- Hoefs, J. 2008. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 285 p., Berlin.
- Kley, J. y Monaldi, C. 2002. Tectonic inversion in the Santa Barbara System of the central Andean foreland thrust belt, northwestern Argentina. *Tectonics* 21: 1111-1118.
- Lis, G., Wassenaar, L. y Hendry, M. 2008. High-precision laser spectroscopy D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements of microliter natural water samples. *Analytical Chemistry* 80: 287-293.
- Marquillas, R., Del Papa, C. y Sabino, I.F. 2005. Sedimentary aspects and paleoenvironmental evolution of a rift basin: Salta Group (Cretaceous-Paleogene), northwestern Argentina. *International Journal of Earth Sciences* 94: 94-113.
- Moreno, J. 1970. Estratigrafía y paleogeografía del Cretácico superior en la cuenca del noroeste argentino, con especial mención de los Subgrupos Balbuena y Santa Bárbara. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 24: 9-44.
- Moreno Espelta, C., Arias, J. y Chávez, A. 1978. Geología del área termal de El Sauce, Departamento Gral. Güemes, Provincia de Salta, República Argentina. *Revista del Instituto de Ciencias Geológicas, Universidad Nacional de Jujuy* 3: 97-118.
- Pearson, D.M., Kapp, P., DeCelles, P.G., Reiners, P.W., Gehrels, G.E., Ducea, M.N. y Pullen, A. 2013. Influence of pre-Andean crustal structure on Cenozoic thrust belt kinematics and shortening magnitude: Northwestern Argentina. *Geosphere* 9: 1766-1782.
- Pesce, A. y Miranda, F. 2003. Catálogo de manifestaciones termales de la República Argentina. Región Noroeste, Volumen I. SEGE-MAR, 165 p., Buenos Aires.
- Rolleri, E.O. 1976. Sistema de Santa Bárbara, una nueva provincia geológica argentina. 6° Congreso Geológico Argentino, Actas 1: 239-255, Bahía Blanca.
- Rollinson, H. 1993. *Using Geochemical Data*. Longman, 352 p., Londres.
- Rueda, R. 2010. Aguas termales en el paraje El Sauce presunto origen geológico y su influencia en la población (Provincia de Salta). Tesis de Grado, Universidad Nacional de Salta (inédita), 65 p., Salta.
- Ruiz Huidobro, O. 1968. Descripción geológica de la Hoja 7c, Salta, provincias de Salta y Jujuy. *Boletín del Instituto Nacional de Geología y Minería*, 109 p., Buenos Aires.
- Ruiz Huidobro, O. y González Bonorino, F. 1953. La estructura de la Sierra de Mojotoro y la utilidad de *Cruziana* como indicador estructural. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 8: 214-219.
- Sánchez, F.J. 2011. Geología de la Depresión entre los ríos Las Pavas y Juramento, Dptos. Capital y Gral. Güemes, Salta. Tesis Profesional, Universidad Nacional de Salta (inédita), 74 p., Salta.
- Tassi, F., Martínez, C., Vaselli, O., Capaccioni, B. y Viramonte, J.G. 2005. The light hydrocarbons as new geoindicators of equilibrium temperatures and redox conditions of geothermal fields: evidence from El Tatio (northern Chile). *Applied Geochemistry* 20: 2049-2062.
- Turner, J. 1959. Estratigrafía del cordón de Escaya y de la Sierra de Rinconada (Jujuy). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 13: 15-39.
- Turner, J. 1960. Estratigrafía de la Sierra de Santa Victoria y adyacencias. *Boletín de la Academia Nacional de Ciencias de Córdoba* 41: 163-196.
- Turner, J. y Mon, R. 1979. Cordillera Oriental. En: Turner, J. (ed.) 2° Simposio Geología Regional Argentina, Academia Nacional de Ciencias, 57-93, Córdoba.
- Vaselli, O., Tassi, F., Montegrossi, G., Capaccioni, B. y Giannini, L. 2006. Sampling and analysis of volcanic gases. *Acta Vulcanologica* 18: 65-76.

Recibido: 4 de junio, 2015

Aceptado: 9 de noviembre, 2015