



# Geoquímica de Metales Preciosos y Metaloides en Depósitos de Sínter Silíceo en el Campo Geotérmico de Puchuldiza.

**Camilo Sánchez-Yáñez\*, Martin Reich, Mathieu Leisen, Diego Morata y Fernando Barra**

*Departamento de Geología y Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA), Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Chile*

\* email: [casanche@ing.uchile.cl](mailto:casanche@ing.uchile.cl)

**Resumen.** Los depósitos de sínter silíceo son rocas sedimentarias químicas ricas en sílice formadas por precipitación a partir de fluidos hidrotermales. Se asocian comúnmente a actividad geotermal y a mineralización epitermal de oro. A pesar de su importancia como marcadores en superficies de sistemas de alta entalpía y como vectores de mineralización aurífera, el contenido y especiación de metales (ej. Au, Hg) y metaloides (ej. As, Sb) en estos depósitos no se ha constreñido adecuadamente. En particular, se desconoce la relación entre el grado de cristalinidad o “madurez” de la sílice y la presencia/concentración de determinadas especies de metales y metaloides. En este estudio, se reportan observaciones mineralógicas por difracción de rayos X y análisis de elementos traza (LA-ICP-MS) en depósitos de sínter silíceo del campo geotérmico de Puchuldiza, en el Altiplano (4200 m s.n.m.), Región de Tarapacá. Se identifica mayoritariamente ópalo A, al igual que en El Tatio. Además, se reconoce que el Au y el Hg se ligan a fases maduras, mientras que el As tiende a asociarse a las fases inmaduras. Se sugiere preliminarmente un importante impacto de la morfología y grado de cristalinidad de la sílice en la captura de metales y metaloides en sistemas geotermiales.

**Palabras Claves:** Sínter silíceo, Puchuldiza, campo geotermal, metales.

## 1. Introducción

Los depósitos de sínter silíceo se consideran expresiones superficiales de reservorios geotermiales profundos (Rodgers et al., 2004; Lynne et al., 2008). Además, las anomalías químicas en paleo-sínter han sido relevantes en la exploración de depósitos epitermales de oro y plata (Parker and Nicholson, 1990; Guido et al., 2002). Es por esto, que el estudio geoquímico de depósitos de sínter asociados a sistemas geotérmicos activos, a lo largo del mundo provee información relevante sobre los mecanismos de incorporación y transporte de metales en fluidos hidrotermales saturados y sobresaturados en sílice.

La formación de sínter está controlada por la precipitación de sílice debido a sobre enfriamiento del fluido, factores ambientales como evaporación, cambios de pH, y la

concentración iónica en solución (Rodgers et al.; 2004, Lynne et al., 2007; Tobler and Benning, 2013; Nicolau et al., 2014). En el sínter, la sílice adopta diversos grados cristalinicos asociados a fases silíceas, que incluyen fases inmaduras como ópalo A, ópalo CT, y otras maduras como ópalo C y cuarzo micro cristalino (Lynne et al., 2007). Estos grados variables de orden atómico generan morfologías que son características de cada fase (Rodgers et al., 2004; Lynne et al., 2007).

Los estudios geoquímicos en sínter han mostrado contenidos variables de Au, Ti, B, Tl, Hg, Ag, As y Sb (Ichikuni and Kobayashi, 1969; Ichikuni, 1970; McKenzie et al., 2001; Guido et al., 2002), los que podrían estar ligados a las morfologías desarrolladas (Rodgers et al., 2004). Sin embargo, las concentraciones químicas de metales asociadas a cada fase han sido pobremente estudiadas.

En este estudio se investigan las características geoquímicas, morfológicas y estructurales de depósito de sínter silíceo de Puchuldiza, y se discuten sus similitudes y diferencias con el sínter de El Tatio, previamente reportadas en Nicolau et al., (2014).

## 2. Zona de estudio

El campo geotérmico de Puchuldiza se encuentra en la región de Tarapacá, norte de Chile, a 4200 m s.n.m y cubre un área de ~5 km<sup>2</sup>. La geología de la zona se enmarca en una depresión volcano-tectónica (Lahsen et al., 2005), con rocas sedimentarias continentales de edad cretácica, sobreyacidas por secuencias del Mioceno a Plioceno de lavas andesíticas a dacíticas, junto a depósitos de ceniza (Lahsen, 1970; Lahsen et al., 2005). Además, se han reconocido depósitos aluviales, glaciales (Lahsen, 1970), y una importante alteración en el área, dominada por asociaciones minerales de baja sulfuración del tipo adularia-sericitita (Montenegro et al., 2008). La tectónica del sector está controlada por un sistema de fallas inversas NW-SE y uno de fallas normales y de rumbo NNE-SSW (Tassi et al., 2010), en cuya intersección se encuentran las expresiones geotermiales (Montenegro et al., 2008; Ortiz et al., 2008; Tassi et al., 2010).

### 3. Metodología

Se obtuvieron 35 muestras de sínter, asociadas tanto a fuentes termales como a paleo-sínter. Además, se muestrearon 9 fuentes de agua termal en manantiales y piscinas burbujeantes asociadas a los depósitos de sínter activos. El análisis morfológico de las muestras de sínter se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que la química ligada a cada fase morfológica se determinó mediante espectrometría de masas por plasma inductivamente acoplado, utilizando ablación láser (LA-ICP-MS). Ambos análisis se realizaron en los laboratorios de CEGA del Departamento de Geología de la Universidad de Chile. El contenido mineralógico, al igual que el grado de madurez del sínter, se realizó mediante difracción de rayos X (XRD) en el Departamento de Física de la Universidad de Chile. El grado de madurez cristalográfica que define las fases silíceas, se determinó según el valor del ancho medio del peak de difracción (FWHM) (Smith, 1998, Rodgers et al., 2004). Adicionalmente, se determinó el contenido de cationes/aniones mayores y metales traza en agua mediante una combinación de espectrofotometría por absorción atómica (AAS), cromatografía iónica (IC) y HR-ICP-MS.

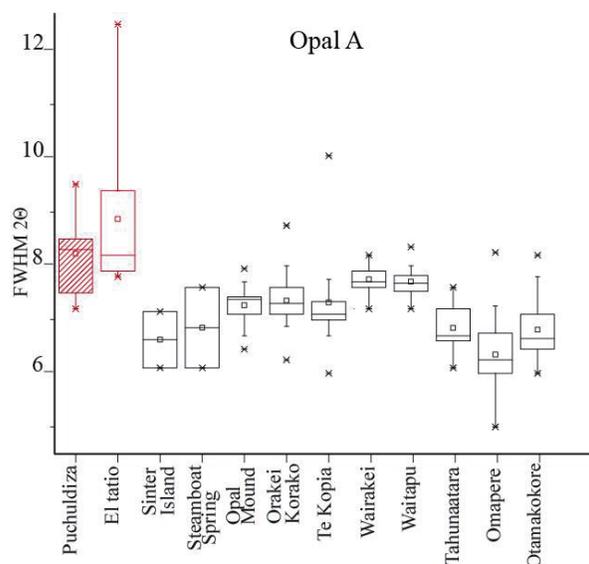
### 4. Resultados

#### 4.1 Morfología de las fases del sínter silíceo

Las fases silíceas reconocidas en el sínter de Puchuldiza corresponden a ópalo A, ópalo CT, ópalo C y cuarzo micro-cristalino. Esta secuencia de fases se ha reconocido tanto en muestras de depósitos de paleo-sínter como en muestras de sínter neo-formadas. Los valores de FWHM para las fases amorfas de ópalo A son similares a los reportados para los sínter de El Tatio (Nicolau et al., 2014), los que en su conjunto representan los mayores rangos publicados en la literatura para fases inmaduras de sílice a nivel mundial (Figura 1), anomalía que se presenta sólo en esta fase.

El ópalo A constituye la fase más abundante en el sínter de Puchuldiza y se caracteriza por morfologías de micro-esferas de 2 a 15  $\mu\text{m}$  de diámetro, de superficies lisas dispuestas como agregados o concatenadas, lo que genera una alta porosidad en la roca. Además, se distinguen minerales accesorios como rejalgar (AsS) y oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), junto a restos orgánicos microscópicos. Por otra parte, las fases ópalo CT y ópalo C se caracterizan por la coexistencia de micro-esferas de 10 a 25  $\mu\text{m}$  de diámetro con superficies rugosas, por la presencia de partículas silíceas de menor tamaño junto a esferas con superficies hojosas. Finalmente, las fases más maduras se caracterizan por la presencia de cinabrio (HgS) y la yuxtaposición de ópalo C y micro-cristales de cuarzo de 10 a 30  $\mu\text{m}$ , sin dirección preferente de crecimiento. Los minerales accesorios comunes a todas las fases de sílice,

independientemente de su grado de orden estructural, son estibnita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), halita (NaCl) y azufre nativo (S).

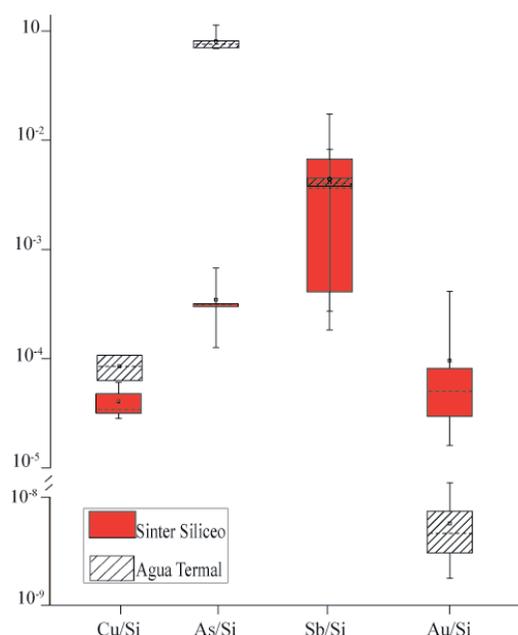


**Figura 1.** Variaciones en el valor de FWHM para diferentes depósitos de sínter silíceo a nivel mundial. En rojo se destacan los sínter emplazados en el Altiplano de Chile (Rodgers et al., 2004; Lynne et al., 2008; Nicolau et al., 2014).

#### 4.2 Geoquímica de metales en el sínter y las aguas termales

La química de las muestras de sínter estudiadas está dominada por la sílice, alcanzando más del 90 % en peso. Además, el análisis mediante LA-ICP-MS en muestras de ópalo C-cuarzo revela contenidos significativos de metales y metaloides. Se detectan concentraciones de Au 5-180 ppm, As 50-250 ppm, Ag 20-500 ppm y Sb 100- 5000 ppm. En la Figura 2 se muestran las concentraciones elementales normalizadas respecto a la cantidad de  $\text{SiO}_2$  presente.

Por otra parte, las aguas termales asociadas a los sínter de ópalo A, ópalo C y cuarzo son de tipo alcalino clorurado, con temperaturas que varían entre 55° y 86°C. Su química se caracteriza por concentraciones de  $\text{SiO}_2$  de 220 – 400 mg/l, mientras que la concentración de metales disueltos es de 0.5-0.9 ppm para Sb, 10-13 ppm para As, 0.05-0.1 ppm para Hg, 6.94-18.4 ppb para el Cu y 0.4-1.8 ppt para Au.



**Figura 2.** Química de la fase ópalo C-cuarzo y agua termal, normalizadas por la concentración de sílice medida en cada muestra determinadas por ICP-MS.

## 5. Discusión

En el sinter de Puchuldiza se desarrolla toda la secuencia diagenética descrita para este tipo de depósitos (Lynne et al., 2008), desde las fases más amorfas de ópalo A hasta las más cristalinas de cuarzo. Esto complementa lo propuesto previamente para el sinter de El Tatio donde se reporta mayoritariamente ópalo A (Fernandez-Turiel et al., 2005; Nicolau et al., 2014). Las variables ambientales características del Altiplano chileno, tales como las altas tasas de evaporación, las fuertes oscilaciones térmicas diarias, y eventualmente la depresión del punto de ebullición sobre los 4000 m s.n.m. gatillarían una rápida precipitación de sílice a partir del fluido hidrotermal en superficie (Nicolau et al., 2014). Estas condiciones promoverían la aglomeración de coloides de sílice en las etapas iniciales de formación de sinter (Rodgers et al., 2004; Tobler et al., 2009), desarrollando fases inmaduras. Además, la interacción y aglomeración de coloides de sílice sería influenciada positivamente por las superficies de las morfologías previamente formadas.

Las partículas coloidales presentan una alta área superficial (Barnard and Guo, 2012), lo que favorece una fuerte adsorción a superficies sólidas (Kretzschmar and Schafer, 2005). Esto gatilla nucleación heterogénea, modificando los grados de polimerización de monómeros de SiO<sub>2</sub>. Además, considerando ciertas especies en solución como Na y K, se facilitaría la formación de fases maduras (Okamoto et al., 2010), a pesar de que la primera fase en precipitar correspondería a ópalo A (Lynne et al., 2007; Orange et al., 2013; Rodgers et al., 2004).

En términos de la geoquímica de metales traza en Puchuldiza, se destaca el enriquecimiento relativo en Au y en Sb de la fase ópalo C-cuarzo del sinter, respecto de las concentraciones en las aguas termales (Figura 2). La incorporación de estos elementos en fases de sinter ha sido documentada previamente en la literatura (Saunders, 1990; McKenzie et al., 2001), y estudios recientes proponen que estos metales son incorporados mediante mecanismos de adsorción a partículas coloidales de SiO<sub>2</sub> formando coloides de sílice enriquecidos, donde el Au y Sb se encontrarían encapsulados (Kretzschmar and Schafer, 2005).

Por otra parte, tanto el As como el Cu, se encuentran empobrecidos en esta fase de sinter respecto de los contenidos en las aguas de Puchuldiza. El As, en especial la especie As (III) se adsorbe preferentemente a superficies minerales de oxi-hidróxidos de Fe (Landrum et al., 2009; McKenzie et al., 2001). El relativo empobrecimiento de As en el sinter de Puchuldiza estaría relacionado con la baja ocurrencia de oxi-hidróxidos de Fe, o por un eventual encapsulamiento de éstos en la matriz silícea del sinter debido a las altas tasas de precipitación (Rodgers et al., 2004), lo que inhibiría su adsorción. Esto marca una diferencia respecto del sinter del Tatio, donde el As es abundante y ocurre especiado junto al B en el mineral cahntita (Ca<sub>2</sub>B(OH)<sub>4</sub>(AsO<sub>4</sub>)), probablemente relacionado a un grado mayor de influjo de vapor magmático. Finalmente, el empobrecimiento relativo de Cu en el sinter, se asocia, preliminarmente, al carácter poco compatible del Cu a ser adsorbido a la sílice, lo que hace que éste se mantenga preferentemente en el fluido.

## 6. Conclusiones

En el depósito de sinter de Puchuldiza se desarrollan todas las fases de sílice desde las variedades más inmaduras hasta las que presentan el mayor grado de orden estructural. Sin embargo, la fase inmadura de ópalo A es la mayoritaria al igual que en el sinter de El Tatio, lo que se explicaría por la rápida precipitación de sílice producto de las condiciones climáticas en el Altiplano chileno.

Los datos presentados en este reporte sugieren, de manera preliminar, que la morfología y el grado de cristalinidad de la sílice en el sinter silíceo tendrían un impacto apreciable en la captura de ciertos metales y metaloides en sistemas geotermales. El enriquecimiento o empobrecimiento relativo de metales en el sinter silíceo estaría relacionado a procesos de adsorción selectiva a superficies coloidales de sílice y/u otras fases minerales que presenten alta área superficial (ej. oxi-hidróxidos de Fe). Esto tendría un importante impacto en la especiación y transporte de metales en sistemas geotermales someros.

## Agradecimientos

Este trabajo, realizado en el marco del Proyecto Fondap-Conicyt 15090013 “Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA)” y del Proyecto Fondecyt 1130030, junto al proyecto Fondecyt EQM120098, es una contribución al Núcleo Milenio Trazadores de Metales en Zonas de Subducción (NMTM) NC130065.

## Referencias

- Barnard, A., Guo, H., 2012. *Nature's Nanostructures*. Pan Stanford Pte. Ltd., Singapore.
- Fernandez-Turiel, J.L., Garcia-Valles, M., Gimeno-Torrente, D Saavedra-Alonso, J., Martinez-Manent, S., 2005. The hot spring and geyser sinters of El Tatio, Northern Chile. *Sediment. Geol.* 180, 125–147.
- Guido, D., de Barrio, R., Schalamuk, I., 2002. La Marciana Jurassic sinter: implications for exploration for epithermal precious-metal deposits in Deseado Massif, southern Patagonia, Argentina. *Trans. Inst. Min. Metall. (Section B Appl. Earth Sci.)* 111, 106–113.
- Ichikuni, M., 1970. Incorporation of Siliceous and Iron into Siliceous Sinters. *Chem. Geol.* 6, 273–279.
- Ichikuni, M., Kobayashi, S., 1969. Titanium and Aluminium in Siliceous Sinters. *Chem. Geol.* 5, 131–137.
- Kretzschmar, R., Schafer, T., 2005. Metal Retention and Transport on Colloidal Particles in the Environment. *Elements* 1, 205–210.
- Lahsen, A., 1970. Informe preliminar sobre la geología de Puchuldiza. CORFO- Comité Geotérmico, Estudio para el Desarrollo Geotérmico en el norte de Chile.
- Lahsen, A., Sepúlveda, F., Rojas, J., Palacios, C., 2005. Present Status of Geothermal Exploration in Chile, in: *World Geothermal Congress 2005*. pp. 24–29.
- Landrum, J.T., Bennett, P.C., Engel, a. S., Alsina, M. a., Pastén, P. a., Milliken, K., 2009. Partitioning geochemistry of arsenic and antimony, El Tatio Geyser Field, Chile. *Appl. Geochemistry* 24, 664–676.
- Lynne, B.Y., Campbell, K. a., James, B.J., Browne, P.R.J., Moore, J., 2007. Tracking crystallinity in siliceous hot-spring deposits. *Am. J. Sci.* 307, 612–641.
- Lynne, B.Y., Campbell, K. a., Moore, J., Browne, P.R.L., 2008. Origin and evolution of the Steamboat Springs siliceous sinter deposit, Nevada, U.S.A. *Sediment. Geol.* 210, 111–131.
- McKenzie, E.J., Brown, K.L., Cady, S.L., Campbell, K. a., 2001. Trace metal chemistry and silicification of microorganisms in geothermal sinter, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Geothermics* 30, 483–502.
- Montenegro, C., Katja, D., Lahsen, A., Parada, M., 2008. Actualización de los antecedentes geoquímicos y geofísicos del campo geotérmico de Puchuldiza y su comparación con el área de exploración geotérmica de Guanacota, región de Tarapaca. Memoria de Título. Departamento de geología, Universidad de Chile.
- Nicolau, C., Reich, M., Lynne, B., 2014. Physico-chemical and environmental controls on siliceous sinter formation at the high-altitude El Tatio geothermal field, Chile. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 282, 60–76.
- Okamoto, A., Saishu, H., Hirano, N., Tsuchiya, N., 2010. Mineralogical and textural variation of silica minerals in hydrothermal flow-through experiments: Implications for quartz vein formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3692–3706.
- Orange, F., Lalonde, S. V., Konhauser, K.O., 2013. Experimental simulation of evaporation-driven silica sinter formation and microbial silicification in hot spring systems. *Astrobiology* 13, 163–76.
- Ortiz, M., Achurra, L., Cortés, R., Fonseca, A., Silva, C., Vivallos, J., 2008. Exploración Geológica para el fomento de la energía geotérmica.
- Parker, R.J., Nicholson, K., 1990. Arsenic in geothermal sinters: determination and implications for mineral exploration. 12th NZ Geotherm. Work. 35–39.
- Rodgers, K. a., Browne, P.R.L., Buddle, T.F., Cook, K.L., Greatrex, R. a., Hampton, W. a., Herdianita, N.R., Holland, G.R., Lynne, B.Y., Martin, R., Newton, Z., Pastars, D., Sannazarro, K.L., Teece, C.I. a., 2004. Silica phases in sinters and residues from geothermal fields of New Zealand. *Earth-Science Rev.* 66, 1–61.
- Saunders, J. a., 1990. Colloidal transport of gold and silica in epithermal precious-metal systems: evidence from the Sleeper deposit, Nevada. *Geology* 18, 757–760.
- Smith, D.K., 1998. Nomenclature of the Silica Minerals and Bibliography. *Power Diff.* 13, 2–19.
- Tassi, F., Aguilera, F., Darrah, T., Vaselli, O., Capaccioni, B., Poreda, R.J., Delgado Huertas, a., 2010. Fluid geochemistry of hydrothermal systems in the Arica-Parinacota, Tarapac?? and Antofagasta regions (northern Chile). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 192, 1–15.
- Tobler, D.J., Benning, L.G., 2013. In situ and time resolved nucleation and growth of silica nanoparticles forming under simulated geothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 114, 156–168.
- Tobler, D.J., Shaw, S., Benning, L.G., 2009. Quantification of initial steps of nucleation and growth of silica nanoparticles: An in-situ SAXS and DLS study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5377–5393.