



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Geología

Estudio hidrogeoquímico de las aguas superficiales del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la
Universidad de Buenos Aires, en el área Ciencias Geológicas

Joaquin Llano

Director de tesis: Dr. Mariano R. Agosto.
Codirector de tesis: Dr. Walter D'Alessandro.
Consejera de estudios: Dra. Vanesa Litvak

Lugar de trabajo: Instituto de Estudios Andinos “Don Pablo Groeber” (IDEAN). Universidad de Buenos Aires (UBA) – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
Int. Güiraldes 2160, Ciudad Universitaria – Pabellón II. C1428EGA, CABA, Argentina.

Buenos Aires, 2023

Estudio hidrogeoquímico de las aguas superficiales del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue

Resumen

La presente tesis doctoral busca aportar al conocimiento de la geoquímica de las aguas presentes en el complejo volcánico Copahue-Caviahue. El sistema magmático profundo que alimenta al complejo volcánico tiene como principales expresiones superficiales al volcán Copahue y a las zonas geotermales aledañas al mismo. La mayoría de los estudios geoquímicos llevados a cabo en este sistema han estado enfocados a la variación de los componentes mayoritarios. El objetivo de este trabajo fue investigar el comportamiento de los elementos traza y determinar los procesos que controlan su composición, buscando de esta manera mejorar el modelo propuesto de funcionamiento del sistema estudiado al incorporar elementos que no han sido tomados en cuenta previamente. A su vez, la variación en las concentraciones de ciertos elementos traza pueden servir de indicadores precursores de procesos eruptivos.

Para el desarrollo de este trabajo se realizaron campañas de muestreo durante los meses de febrero y marzo entre los años 2017 y 2020, donde se midieron parámetros de campo (temperatura, pH y conductividad) y se tomaron muestras de aguas para análisis químicos de laboratorio de elementos mayoritarios, traza y tierras raras y precipitados.

Las aguas del sistema fueron divididas en tres grupos: i) aguas pertenecientes al sistema volcánico-hidrotermal, ii) aguas calentadas por vapor, y iii) aguas de deshielo. Las primeras, son aguas sulfato-cloruradas y con relaciones catiónicas intermedias que nacen en el sistema hidrotermal ubicado en la cima del volcán Copahue. Las aguas calentadas por vapor son aquellas vinculadas a las zonas geotermales aledañas a la localidad de Copahue. Estas aguas son ácidas sulfatadas con bajos contenidos de Mg. Por último, las aguas de deshielo, que son aquellas originadas por el derretimiento de nieve acumulada durante el invierno y las lluvias, de composiciones sulfatadas a sulfato-bicarbonatadas y bicarbonatadas con relaciones catiónicas intermedias.

El sistema volcánico-hidrotermal nace en la cima del volcán Copahue y hasta su salida del complejo volcánico escurre a través del río troncal del sistema, el río Agrio. En todo su trayecto, este curso aumenta desde valores de pH ácidos hasta neutros y disminuye constantemente su conductividad y las concentraciones de los componentes químicos. Este cambio se debe al ingreso constante de cursos de aguas de deshielo al río troncal, trayendo aparejado la precipitación de hidroxisulfatos de Fe y Al en el sistema. Para estos precipitados fueron calculados los $\log(K_{ps})$ por primera vez para un sistema volcánico activo en Argentina.

El análisis detallado del comportamiento de los elementos traza y los elementos de tierras raras permitió determinar que el principal origen está vinculado al proceso de interacción agua-roca, donde son lixiviados de la roca para pasar a solución. Sin embargo, se reconoció que los elementos As, Cd, Tl, Sb, B y Te, posiblemente Pb y Se, ingresan a las aguas del sistema volcánico-hidrotermal no solo por lixiviación, sino también como aerosoles a partir de los gases magmáticos emitidos desde el área cratérica. En cambio, en las aguas calentadas por vapor la incorporación a través de los gases magmáticos solo se reconoció para el B y Cd. Para el caso de los elementos As, Cr y V, posiblemente el Pb y U, se determinó que sus contenidos responden a procesos de precipitación o co-precipitación en conjunto con los hidroxisulfatos de Fe y Al a lo largo del curso troncal del sistema volcánico-hidrotermal. Este último proceso también involucra a los elementos de tierras raras.

A partir del estudio geoquímico realizado se aportó a expandir y complejizar el modelo conceptual volcanológico definido por otros autores para el complejo volcánico Copahue-Caviahue, incorporando por primera vez a los elementos traza y elementos de tierras raras a dicho modelo conceptual.

Palabras claves: Volcán Copahue; Hidrogeoquímica; Elementos traza; Fluidos magmáticos-hidrotermales; Aguas ácidas.

Hydrogeochemistry study of the Copahue-Caviahue Volcanic Complex superficial waters

Abstract

This thesis aims to contribute to the knowledge of the waters geochemistry of the Copahue-Caviahue volcanic complex. The deep magmatic system that feeds the volcanic complex has as the main superficial features the Copahue volcano and the geothermal zones close to it. Most of the geochemical studies that were made in this system were focus on the variation of the major components. The goal of this work was to investigate the trace elements behavior and to determine the processes that control they composition, trying to improve the proposed functioning model of the study system when the elements that have not been previously taken into account are incorporated. Likewise, the concentration variation of some trace elements can function of precursors of eruptive processes.

To develop this work sampling campaigns were made during February and March between the years 2017 to 2020, where field parameters were measured (temperature, pH and conductivity) and water samples were taken for chemistry laboratory analysis of main cations, main anions, trace and rare earth elements and precipitates.

The system waters were divided in three groups: i) waters belonging to the volcanic-hydrological system, ii) steam heated waters, and iii) melting waters. The first ones, are sulfate-chlorated with intermediate cations relations and have its headwaters in the hydrothermal system located in the top of the Copahue volcano. The steam heated waters are those related to the geothermal zones located near Copahue town. These waters are sulfated acidic waters with low Mg contents. At last, the melting waters, those originated by rain and snow melting accumulated during the winter season, with sulfated to sulfate-bicarbonated to bicarbonated compositions with intermediate cations relations.

The volcanic-hydrological system rise in the Copahue volcano summit and from here to its exit of the volcanic complex drains the system stem river, the Agrio river. In all of its path, this course raises its pH from acidic to neutral values and constantly decreases its conductivity and the chemical components concentrations. This change is dew to the constant income to the main river of melting waters, which develops the precipitation of Fe and Al hydroxisulfates. For these precipitates were calculated the $\log(K_{ps})$ for the first rime in an active volcanic system in Argentina.

The detailed analysis of the trace and rare earth elements behavior allowed to identify that the main origin is related to the water-rock iteration process, where are lixiviated from the rock to enter the

solution. Nevertheless, it was recognized that the elements As, Cd, Tl, Sb, B and Te, possibly Pb and Se, enters the volcanic-hydrological system waters not only by this process, but also as aerosols from the magmatic gases deeply emitted from the crater area. Instead, in the steam heated waters this is only seen for the B and Cd. While the As, Cr and V, possibly Pb and U, it was described that their contents respond to a precipitating or co-precipitate process ensemble with the Fe and Al hydroxysulfates along the main river of the volcanic-hydrological system. This last process also involves the rare earth elements.

From this geochemical study it was expanded and become more complex the volcanological conceptual model defined by others authors for the Copahue-Caviahue volcanic complex, incorporating for the first time the trace and rare earth element to the model.

Key words: Copahue volcano; Hydrogeochemistry; Trace elements; Magmatic-hydrothermal fluids; Acidic waters

Índice

1 Introducción.....	3
1.1 Tema de investigación.....	3
1.2 Objetivos.....	4
1.3 Ubicación del área de estudio.....	4
1.4 Estructura de la tesis.....	5
2 Geología general.....	7
2.1 Marco geológico regional.....	7
2.2 Geología del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue.....	9
2.3 Estratigrafía regional y local.....	9
2.3.1 Formación Cura Mallín.....	10
2.3.2 Formación Hualcupén.....	10
2.3.3 Formación Las Mellizas.....	11
2.3.4 Riscos Bayos.....	11
2.3.5 Formación Trolope.....	12
2.3.6 Domo Cerro Bayo.....	12
2.3.7 Domo Pucón Mahuida.....	12
2.3.8 Secuencia volcánica Copahue.....	12
2.4 Erupciones históricas del volcán Copahue.....	13
2.5 Estructura.....	14
2.6 Sistema magmático-hidrotermal.....	15
2.6.1 Aguas del sistema volcánico-hidrotermal.....	18
2.6.2 Aguas de deshielo.....	23
2.6.3 Aguas calentadas por vapor.....	25
2.6.4 Arroyo Colorado y ríos Lomin y Ñorquin.....	28
3 Marco teórico.....	31
3.1 Los sistemas hidrotermales.....	31
3.2 Manifestaciones fluidas en los sistemas volcánico-hidrotermales.....	31
3.3 Evolución de los fluidos en los sistemas volcánico-hidrotermales.....	33
3.4 Origen y relaciones de los gases CO ₂ , SO ₂ , HCl y HF.....	35
3.5 Movilidad y conservación de los componentes acuosos.....	37
3.6 Interacción agua-roca.....	38
3.7 Composición de la fase líquida en las manifestaciones.....	38
3.8 Aniones.....	40
3.9 Cationes.....	41
3.10 Elementos traza.....	42
3.11 Elementos de tierras raras.....	43
4 Metodología de muestreo y análisis.....	45
4.1 Introducción.....	45
4.2 Muestreo de campo.....	45
4.3 Análisis químicos en laboratorio.....	50
4.4 Modelado geoquímico.....	51
4.5 Sistematización de datos bibliográficos.....	51
4.6 Análisis estadísticos.....	52
4.6.1 Componentes principales.....	52
4.6.2 Procesamiento de datos para análisis estadísticos.....	53
5 Resultados.....	55
5.1 Resultados parámetros fisicoquímicos y elementos mayoritarios.....	55
5.1.1 Aguas del sistema volcánico-hidrotermal.....	57
5.1.2 Aguas de deshielo.....	61

5.1.3 Aguas calentadas por vapor.....	62
5.1.4 Arroyo Colorado y ríos Lomin y Ñorquin.....	64
5.2 Relaciones composicionales.....	65
5.3 Resultados elementos traza.....	69
5.3.1 Aguas del sistema volcánico-hidrotermal.....	70
5.3.2 Aguas de deshielo.....	70
5.3.3 Aguas calentadas por vapor.....	71
5.4 Resultados de elementos de tierras raras.....	71
5.5 Precipitados en el sistema volcánico-hidrotermal.....	72
6 Discusión.....	75
6.1 Clasificación del arroyo Colorado y los ríos Lomin y Ñorquin.....	75
6.2 Procesos de dilución y precipitación.....	79
6.3 Cálculo de constantes de productos de solubilidad.....	85
6.4 Características del sistema a partir de elementos traza conservativos.....	91
6.5 Procesos vinculados a los elementos traza.....	92
6.5.1 Elementos muy móviles.....	92
6.5.2 Elementos relativamente móviles.....	95
6.5.3 Elementos inmóviles.....	97
6.5.4 Elementos que ingresan al sistema a través de los gases magmáticos.....	99
6.6 Comportamiento de los elementos traza a lo largo del río Agrio.....	101
6.7 Elementos de tierras raras.....	104
6.8 Elementos de tierras raras a lo largo del río Agrio.....	109
6.9 Análisis de componentes principales.....	111
6.10 Caso de estudio 1: Iones mayoritarios.....	111
6.10.1 Correlación de variables.....	111
6.10.2 Componentes principales.....	112
6.11 Caso de estudio 2: Elementos traza.....	115
6.11.1 Correlación de variables.....	115
6.11.2 Análisis de componentes principales.....	115
7 Modelo conceptual hidro-geoquímico del CVCC.....	118
8 Conclusiones.....	122
9 Bibliografía.....	125
10 Anexos.....	147

1 Introducción

1.1 Tema de investigación

Al igual que otros sistemas naturales, entender el funcionamiento de un sistema volcánico activo es de suma complejidad. La necesidad de analizar múltiples variables, sumado a que la información se obtiene mayormente de manera indirecta sobre un sistema que puede presentarse sumamente dinámico en el transcurso del tiempo, incrementa el desafío para su comprensión. A partir de esta situación, diversas temáticas se abordan para buscar entender el sistema desde los distintos componentes en su conjunto. En Argentina, el desarrollo de la investigación sobre volcanes activos es menor a comparación con otras ramas de investigación geológica. Por esta razón, aún continúan siendo muchos los volcanes activos en el país en los que no se han desarrollado investigaciones científicas suficientes como para establecer líneas de base, patrones de comportamiento y evaluaciones de peligrosidad que permitan estimar el potencial riesgo que implican. Particularmente, el volcán Copahue (provincia de Neuquén) es uno de los volcanes con actividad eruptiva más frecuente del país. Por esta razón, en conjunto con su fácil acceso y la ubicación de población estable cercana al mismo, el complejo volcánico Copahue Caviahue (CVCC) es uno de los más estudiados en la Argentina, desarrollándose numerosas investigaciones de diversas temáticas científicas, entre las que se incluyen a la geoquímica de fluidos. El complejo se caracteriza por el desarrollo de un sistema volcánico-hidrotermal con emisión de gases y aguas termales, sin embargo, pocos han sido los trabajos que se han enfocado en el estudio de los elementos traza en las aguas del sistema. Estos últimos complementan la información que otorgan los iones mayoritarios al sistema, permitiendo también identificar procesos particulares del comportamiento del sistema. De esta manera, la principal motivación para el desarrollo de esta tesis de doctorado fue profundizar en el estudio de los procesos que controlan los distintos componentes de la fase líquida, para su incorporación al modelo geoquímico conceptual y contribuir a la interpretación general del comportamiento del sistema.

1.2 Objetivos

El objetivo principal de esta tesis de doctorado es estudiar a las distintas aguas presentes en el CVCC, con la finalidad de clasificarlas, caracterizarlas y comprender los procesos que se desarrollan en y entre las mismas.

Como objetivos específicos se destacan:

- Evaluar la vinculación entre los diferentes procesos desarrollados y los cambios composicionales en las aguas.
- Establecer el aporte de los gases magmáticos a la composición de las especies mayoritarios y traza en las aguas.
- Integrar los resultados obtenidos para contribuir un modelo geoquímico conceptual y a la interpretación del sistema volcánico en estudio.

1.3 Ubicación del área de estudio

El complejo volcánico Copahue-Caivahue se encuentra ubicado en el NO de la provincia de Neuquén, en el departamento de Ñorquin, formando parte del Parque Provincial Copahue. Este complejo presenta una gran depresión denominada caldera del Agrio o caldera de Cavihue, de 21 km de largo por 15 km de ancho aproximadamente, con una profundidad variable entre los 400 a los 700 m. El sector más bajo del complejo se ubica a los 1500 m s.n.m. El clima de la zona es típicamente cordillerano de la Patagonia, con temperaturas medias anuales de 7° C y con precipitaciones que pueden superar los 2000 mm anuales, producidos principalmente como nieve desde abril a octubre con una predominancia del viento desde el O.

Dentro de esta depresión se ubican dos localidades: i) Cavihue ubicada 6 km al E de la cima del volcán, la cual presenta población estable durante todo el año, ii) Copahue ubicada a 9 km al NE de la cima del volcán, la cual tiene una población netamente relacionada con el turismo y las termas durante los meses de primavera y verano.

Formando parte del complejo volcánico, se encuentra el volcán Copahue (37° 45' S, 71° 11' O), un estratovolcán que ha presentado al menos tres ciclos eruptivos en los últimos 30 años, comenzando el ciclo actual en el año 2016. De esta manera, el estudio de la geoquímica de aguas realizado en este trabajo de tesis se enmarca dentro del actual ciclo eruptivo del volcán Copahue.

En la cima del volcán Copahue se ubica un lago cratérico, el cual es alimentado por un acuífero hidrotermal ubicado por debajo de él. Desde este acuífero nacen dos vertientes hacia el este del volcán que se unen para dar origen al río Agrio superior. El mismo escurre hacia el E del complejo

volcánico desembocando en el lago Cavihue. En el brazo norte este lago tiene como único efluente al río Agrio inferior, que escurre hacia el NE hasta salir del complejo volcánico. A lo largo de todo este sistema son numerosos los cursos fluviales permanentes y efímeros que confluyen en el sistema troncal mencionado. A su vez, en la zona aledaña a la localidad de Copahue se ubican distintas zonas termales explotadas económicamente para turismo y recreación.

1.4 Estructura de la tesis

Con el fin de facilitar la presentación y la lectura de este trabajo de tesis, la misma fue dividida en ocho capítulos.

El primer capítulo consiste en introducir la temática investigada, así como los objetivos principales de la misma y la ubicación de la zona de estudio, a modo de contextualizar el estudio desarrollado en este trabajo.

El segundo capítulo busca enmarcar regionalmente al trabajo y describir en detalle la geología de la zona, la historia eruptiva del volcán Copahue, la estructura geológica del área y al sistema volcánico-hidrotermal estudiado.

El capítulo tercero desarrolla el marco teórico sobre el cual se basó este trabajo, buscando así sentar las bases para una mejor comprensión del mismo.

El cuarto capítulo aborda la metodología utilizada, tanto durante el trabajo de campo como en los laboratorios donde se analizaron las muestras tomadas. A su vez, se incorpora la descripción de como se realizó el modelado geoquímico, la sistematización de los datos bibliográficos y el desarrollo de los análisis estadísticos multivariantes.

El capítulo quinto presenta los datos obtenidos, tanto de los parámetros fisicoquímicos recolectados en campo como los resultados de los análisis de laboratorio de los elementos mayoritarios, elementos traza y de tierras raras. Toda esta información es utilizada para la evaluación y caracterización de las muestras en función de una primera clasificación composicional de las mismas.

El sexto capítulo aborda a modo de discusión, los procesos de dilución y precipitación, calculando a su vez constantes de productos de solubilidad para precipitados. Luego se evaluó en detalle el comportamiento de los elementos traza y de tierras raras en los distintos tipos de aguas del área de estudio. Por último, se desarrollan análisis de componentes principales para corroborar las propuestas debatidas previamente. En el capítulo siguiente, el séptimo, se presenta el modelo

conceptual propuesto, donde se detallan los diferentes procesos estudiados y el comportamiento de los distintos componentes del sistema.

A modo de síntesis, las conclusiones del trabajo son detalladas en el capítulo octavo. En los anexos se presentan las tablas con el detalle de los datos que se utilizaron para el desarrollo de la tesis.

2 Geología general

2.1 Marco geológico regional

La cordillera de los Andes se extiende por más de 7500 km sobre el flanco este de la placa Sudamericana, en la cual se reconocen sectores discretos donde se desarrolla vulcanismo activo. Se han definido cuatro segmentos de zonas volcánicas para la región, los cuales han sido denominados: Zona Volcánica Norte entre las latitudes 2° N y 5° S, Zona Volcánica Central entre las latitudes 14° S y 27° S, Zona Volcánica Sur entre las latitudes 33° S y 46° S y Zona Volcánica Austral entre las latitudes 49° S y 55° S (figura 2.1; Mpodozis y Ramos, 1989; Stern, 2004). Esta segmentación está directamente vinculada a la geometría de la subducción de la placa de Nazca por debajo de la placa Sudamericana, siendo factores principales para el desarrollo de magmatismo el ángulo de subducción, la edad de la corteza oceánica subductada, la presencia de dorsales oceánicas sísmicas y asísmicas, entre otros. Estas zonas volcánicas presentan distintos espesores corticales, siendo la de mayor espesor la zona volcánica central con valores que varían entre 60-70 km. Este espesor decrece tanto hacia el norte como hacia el sur (James, 1971; Stern, 2004; Somoza y Ghidella, 2005).

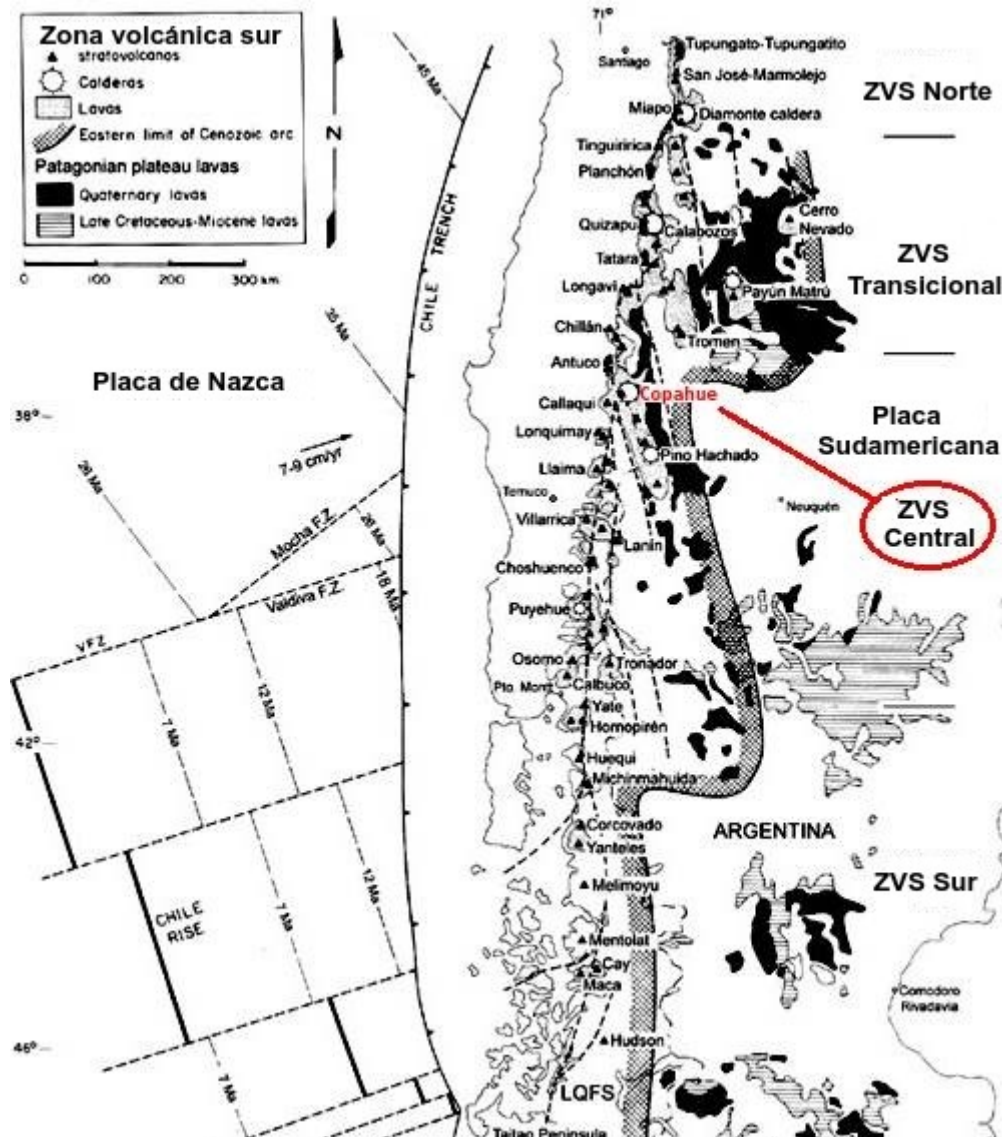


Figura 2.1: Mapa esquemático de la Zona Volcánica Sur y la división en sus distintos segmentos: Norte, Transicional, Central y Sur. Tomado y modificado de Stern (2004).

El área de estudio se encuentra comprendida en la Zona Volcánica Sur (ZVS; figura 2.1), en la cual se diferencian 4 subsegmentos o provincias a partir de características geoquímicas, petrográficas y estructurales (Lopez-Escobar et al., 1993). La ZVS sector norte (33° a $34,5^{\circ}$ S), se caracteriza por un predominio de lineamientos N-S y rocas de composición predominantemente andesíticas y dacíticas. La ZVS sector transicional entre las latitudes $34,5^{\circ}$ S y 37° S, se caracteriza por rocas de composiciones basálticas a riolíticas. La ZVS sector central, entre las latitudes 37° S y $41,5^{\circ}$ S, presenta rocas predominantemente basálticas y basandesíticas. Mientras que la ZVS sector sur,

entre las latitudes 41,5° S y 46° S, presenta dos tipos de lavas: andesitas - dacitas “normales” y andesitas - dacitas “mixtas” (Stern, 2004; Hickey-Vargas et al., 2016).

2.2 Geología del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue

El Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (CVCC) se encuentra formando parte del lineamiento Callaqui-Copahue-Mandolegüe dentro de la ZVS sector transicional. Dicho complejo se ubica sobre el antiguo frente volcánico Plioceno a Pleistoceno temprano, a aproximadamente 30 km al este del actual arco volcánico Holoceno (Melnick et al., 2006; Sruoga y Consoli, 2011). El complejo aloja un importante sistema volcánico-magmático-hidrotermal compuesto por el edificio del volcán Copahue y las manifestaciones hidrotermales aledañas.

El volcán Copahue es un estratovolcán andesítico a basalto-andesítico activo con una elongación N40°E y un origen de formación de aproximadamente 1,2 Ma (Linares et al., 1999). En su cima se localizan nueve cráteres orientados con la misma elongación general, siendo el más activo en la actualidad el ubicado en el extremo este. Las erupciones en los últimos 250 años han sido característicamente freáticas a freatomagmáticas (Naranjo y Polanco, 2004). Los últimos ciclos eruptivos se han desarrollado en el cráter más oriental en los años 1992, 2000 y 2012-a la actualidad (Delpino y Bermudez, 1993, 2002; Forte, 2013; Petrinovic et al., 2014a; Caselli et al., 2016a, 2016b; Daga et al, 2017; Baez et al., 2020).

2.3 Estratigrafía regional y local

En este trabajo de tesis se trabajó con la secuencia estratigráfica propuesta por Pesce (1989) y Linares et al. (1999) y la posterior complementación hecha por Melnick et al. (2006) y Albite (2020), además de realizar comparaciones con el trabajo de Sruoga y Consoli (2011).

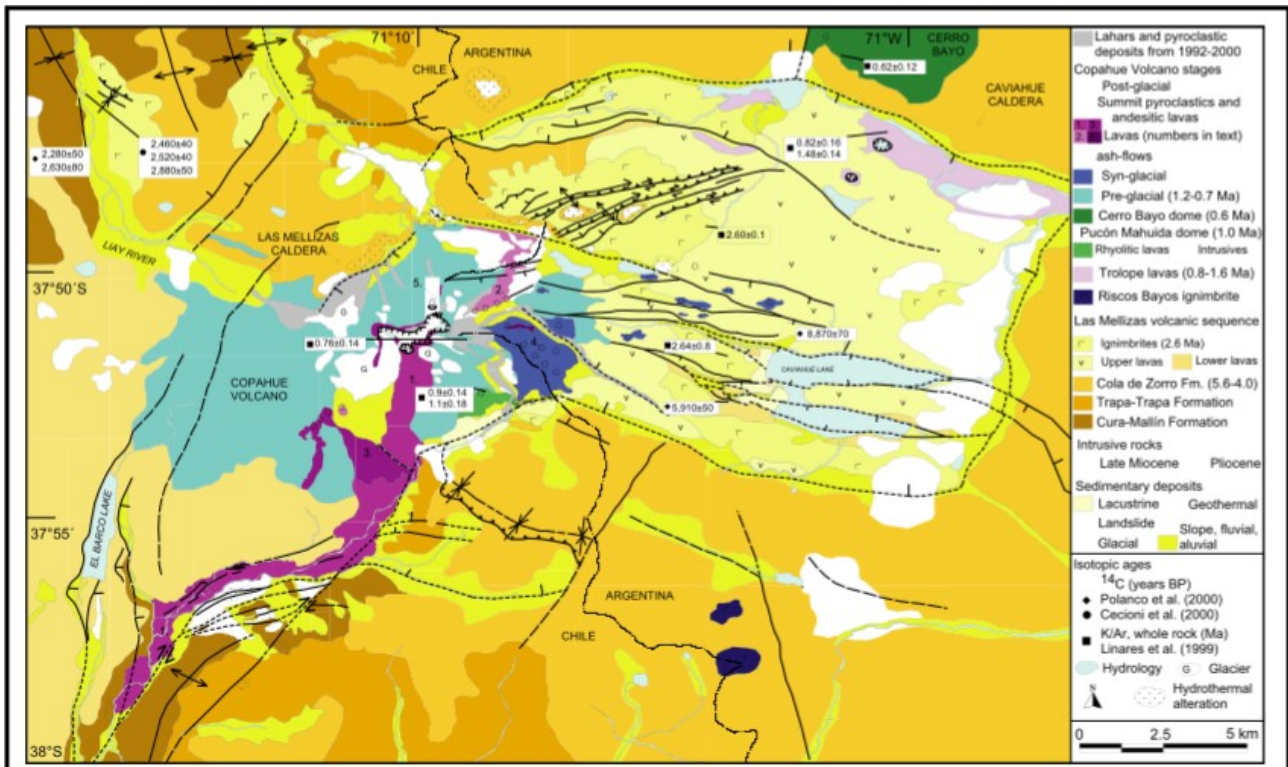


Figura 2.2: Mapa geológico del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue. Tomado de Melnick et al. (2006).

2.3.1 Formación Cura Mallín

Definida por Gonzalez-Ferrán y Vergara (1962) es la unidad más antigua de la región con una edad Oligocena superior a Miocena inferior que aflora al O de la zona de estudio (figura 2.2). Consiste de una secuencia sedimentaria en la parte inferior (Miembro Malla-Malla) y coladas andesíticas en el sector superior (Miembro Río Queuco) con un espesor máximo de 4000 m (Niemeyer y Muñoz Bravo, 1983). Esta unidad ha sido interpretada como una cuenca de intra-arco desarrollada en el Mioceno Temprano.

2.3.2 Formación Hualcupén

Definida por Pesce (1989) bajo esta denominación, aunque previamente ha sido descrita en territorio chileno como formación Cola de Zorro (Gonzalez-Ferrán y Vergara, 1962). Consiste de dos secuencias: en la parte inferior brechas y conglomerados, mientras que la sección superior consiste principalmente de lavas masivas con disposición subhorizontal (Albite, 2020). Los espesores varían desde 100 hasta 1000 m. Las mismas son las unidades de la etapa pre-caldera conformando el basamento y las paredes de toda la caldera del Agrio (figura 2.2). Según dataciones K/Ar este vulcanismo tuvo una edad de emplazamiento Pliocena superior (Linares et al., 1999). A

partir de observaciones regionales se propuso un régimen tectónico extensional durante el depósito de la formación descripta (Folguera et al., 2003).

2.3.3 *Formación Las Mellizas*

Descripta y definida por Pesce (1989) como intercalaciones de lavas de composiciones andesíticas a basálticas, rocas piroclásticas y aglomerados volcánicos de diferente potencia. Los afloramientos se reconocen tanto en el interior como en el exterior de la caldera. Por fuera de la caldera del Agrio se presentan de manera discordante sobre la formación Hualcupén, mientras que en el interior de la caldera las rocas afloran hacia el O del volcán (figura 2.2; Albite, 2020; Hernando et al., 2021, 2022).

Melnick et al. (2006) propusieron una subdivisión volcanoestratigráfica que cuenta con tres litofacies:

- Lavas inferiores: composicionalmente son lavas basálticas a andesíticas con una marcada disyunción columnar, donde se incorporan algunos depósitos sedimentarios de origen aluvial con presencia de bloques volcánicos. En el sector chileno los afloramientos son más importantes en cuanto a tamaño que en el lado argentino. En particular, dentro de la caldera del Agrio afloran de manera mucho más acotada en las inmediaciones de la localidad de Caviahue (figura 2.2).
- Ignimbritas: de composición andesítica a dacítica distribuidas a lo largo de toda la caldera, (figura 2.2) alcanzando un espesor máximo de 200 m en el centro de la misma y disminuyendo el mismo hacia los bordes. Las mismas se desarrollaron a partir de una pequeña columna eruptiva y su posterior colapso (Hernando et al., 2022).
- Lavas superiores: poseen composiciones predominantemente andesíticas y un lajamiento característico, con un espesor bastante homogéneo de 200 m aproximadamente. Se encuentran por encima de las ignimbritas y cubiertas por los flujos de lava del volcán Copahue (figura 2.2).

2.3.4 *Riscos Bayos*

Depósitos piroclásticos pleistocenos que corresponden a ignimbritas de composición mayormente riolítica (Muñoz y Stern, 1988). Expuestos en la pared externa SE de la caldera con espesores de hasta 200 m presentándose como rellenos de valle masivo (Melnick et al., 2006). Se los puede dividir en cuatro unidades según el color y la presencia y tipo de fragmentos pumíceos que presenten (Varekamp et al., 2006). Las edades son de $1,1 \pm 0,5$ Ma (Muñoz y Stern, 1988) y de $2,05 \pm 0,05$ Ma (Linares et al., 1999). Por lo que, observando estos resultados, se proponen dos

interpretaciones sobre su origen: a) un colapso inicial de la caldera de Cavihue (Muñoz y Stern, 1988; Pesce, 1989); b) depósitos desarrollados durante etapas post colapso de la caldera (Melnick et al., 2006).

2.3.5 *Formación Trolope*

Descrita originalmente por Pesce (1989). Son lavas andesíticas y brechas intercaladas de hasta 200 m de espesor que afloran hacia el sector NE de la caldera (figura 2.2). Los afloramientos son masivos y de color negro o gris oscuro, representando un vulcanismo efusivo circunscripto a la zona norte de la caldera del Agrio siendo erupciones con contacto con hielo (Albite et al., 2019). Las edades radimétricas han otorgado valores de $1,4 \pm 0,3$ Ma (Linares et al., 1999).

2.3.6 *Domo Cerro Bayo*

Es un cuerpo dómico de composición dacítica a riolítica con un tamaño de 20 km² y una altura de 1300 m por encima del borde de la caldera (Pesce, 1989). El emplazamiento se ubica en el borde norte de la misma intersectando estructuras de orientación NNE (figura 2.2), y se lo interpretó como una serie de coladas dómicas riolíticas que se derramaron hacia el norte (Albite, 2020). Las edades son de $0,62 \pm 0,05$ Ma según método K/Ar (Linares et al., 1999).

2.3.7 *Domo Pucón Mahuida*

Tiene una edad pleistocena y se encuentra ubicado sobre el flanco SE del volcán Copahue (figura 2.2), donde se reconocen dos litofacies, una de lavas de composición riolítica y otra compuesta por intrusivos subvolcánicos de composición riolítica. Las edades K/Ar dan $0,9 \pm 0,14$ Ma (Linares et al., 1999).

2.3.8 *Secuencia volcánica Copahue*

Todos estos depósitos se ubican sobre la zona O de la caldera del Agrio por encima de la secuencia volcánica Las Mellizas (figura 2.2), denominadas como formación por Delpino y Bermudez (1993) al agrupar los productos originado por el volcán Copahue.

La clasificación que se toma en este trabajo es la propuesta por Melnick et al. (2006) dividiendo a la formación en torno a la temporalidad con respecto a la última glaciación en: i) secuencia pre-glaciaria que consiste en lavas basales y flujos piroclásticos donde se reconocen evidencias de erosión glaciaria (Albite et al., 2019) ii) secuencia sin-glaciaria la cual agrupa a las lavas con

características texturales y estructurales que impliquen erupción por debajo de una cubierta de hielo (Albite et al., 2019; Sruoga et al., 2021); iii) secuencia post-glaciaria compuesta por lavas y flujos piroclásticos sin evidencias de erosión glaciaria que sobreyacen los estadios formadores (Albite et al., 2019; Baez et al., 2020; Sruoga et al., 2021).

2.4 Erupciones históricas del volcán Copahue

Se han hecho dataciones de flujos piroclásticos mediante el método Carbono-14 en el flanco SE del volcán, obteniendo valores de 2280 ± 50 años y 2880 ± 50 años (Cecioni et al., 2000; Polanco et al., 2000). En dataciones más recientes se obtuvieron edades para flujos piroclásticos de 1963-1964 AD y 1976 AD (Petrinovic et al., 2014b). Las erupciones en períodos históricos han sido característicamente de tipo freáticas a freatomagmáticas, en ocasiones con evolución hacia un tipo estromboliano (Caselli et al., 2016a). Dichas características están directamente vinculadas a la presencia de un acuífero ubicado en el sector superior del volcán, donde la relación agua-magma será el factor que determine la intensidad y el estilo eruptivo que se produzca, influyendo por lo tanto en el tipo de depósito que se desarrolle (Koyaguchi y Woods, 1996). Las erupciones registradas desde 1992 a la fecha presentan una primera fase de vaporización de la laguna cratérica, en menor o mayor medida, y posteriores explosiones freáticas debido al sobrecalentamiento del sistema hidrotermal subterráneo por el ascenso del magma a superficie (Caselli et al., 2016a). Luego de la total evaporación de la laguna el sistema evoluciona desde una erupción freatomagmática a una de tipo stromboliano. Esta evolución pudo identificarse con mucha claridad en los eventos del 2000 y durante el ciclo eruptivo iniciado en el 2012 (Forte, 2013; Caselli et al., 2016b).

Las erupciones de los años 1992 y 2000 han sido muy bien detalladas (Delpino y Bermudez, 1993; Bermudez et al., 2002; Ibañez et al., 2008), con depósitos principalmente de caída, lahares, bombas juveniles y clastos alterados. El ciclo eruptivo que comenzó en el año 2012, y continúa hasta la fecha (Agusto y Varekamp, 2016; Tassi et al., 2017; Hantusch et al., 2021; OAVV-SEGEMAR, 2021), se caracterizó por un primer pulso de erupciones freáticas, arrojando bombas de composición andesítica a basáltica (Caselli et al., 2016b).

2.5 Estructura

Geográficamente, la caldera del Agrio tiene forma elipsoidal con una orientación NO-SE de 20 km de longitud. El sector E se encuentra cubierto por los depósitos de la actividad actual del volcán

Copahue, por lo que no se reconoce claramente el margen este. A su vez, se registra hundimiento marcado hacia el sector E, donde se reconocen diferencias topográficas de hasta 500 m (González Díaz, 2005).

La caldera del Agrio fue descrita en principio como una depresión de origen glaciario (Groeber, 1921), pero Gonzalez-Ferrán (1995) la asocia con un origen de tipo volcánico. Mientras que otros autores (Melnick et al., 2006) la interpretan como una cuenca de intra-arco extensional de pull-apart, que acomoda la interacción entre los esfuerzos producidos por el sistema transcurrente. Sin embargo, otros autores (Pesce, 1989; Delpino y Bermudez, 1993; Linares et al., 1999) le otorgan un origen como consecuencia del colapso de la caldera volcánica, asociado a la erupción que habría originado las ignimbritas de Riscos Bayos. En trabajos más recientes, Vigide (2021) y Vigide et al. (2022) le asignan un origen volcanotectónico.

La principal falla presente dentro de la caldera del Agrio pertenece a la estructura tipo cola de caballo que se desarrolla en la región de estudio y pertenece a la zona de falla Liquiñe-Ofqui, la cual es de tipo normal y estuvo activa durante el Mioceno tardío (Melnick et al., 2006; Bonali et al., 2016). Esta posee evidencia de actividad neotectónica en escarpas de lavas holocenas del volcán Copahue (Rojas Vera et al., 2009b; Montenegro et al., 2021; Vigide, 2021). Otras de las estructuras importantes dentro de la caldera son los grábenes de Trolope y Caviahue, asociados al último pulso de extensión de la caldera, así como la estructura en flor positiva de Chanco-Có (Melnick et al., 2006; Velez et al., 2011). Los mencionados grábenes se desarrollan en dirección E-O de manera paralela a los esfuerzos locales (Bonali et al., 2016; Vigide, 2021; Vigide et al., 2022). De esta manera, se interpreta que la caldera del agrio es de tipo volcanotectónico con origen durante el Plioceno a Pleistoceno superior, con zonas de debilidad estructural NO-SE de edad miocena, las cuales han controlado el hundimiento de la depresión (Melnick et al., 2006; Vigide, 2021).

2.6 Sistema magmático-hidrotermal

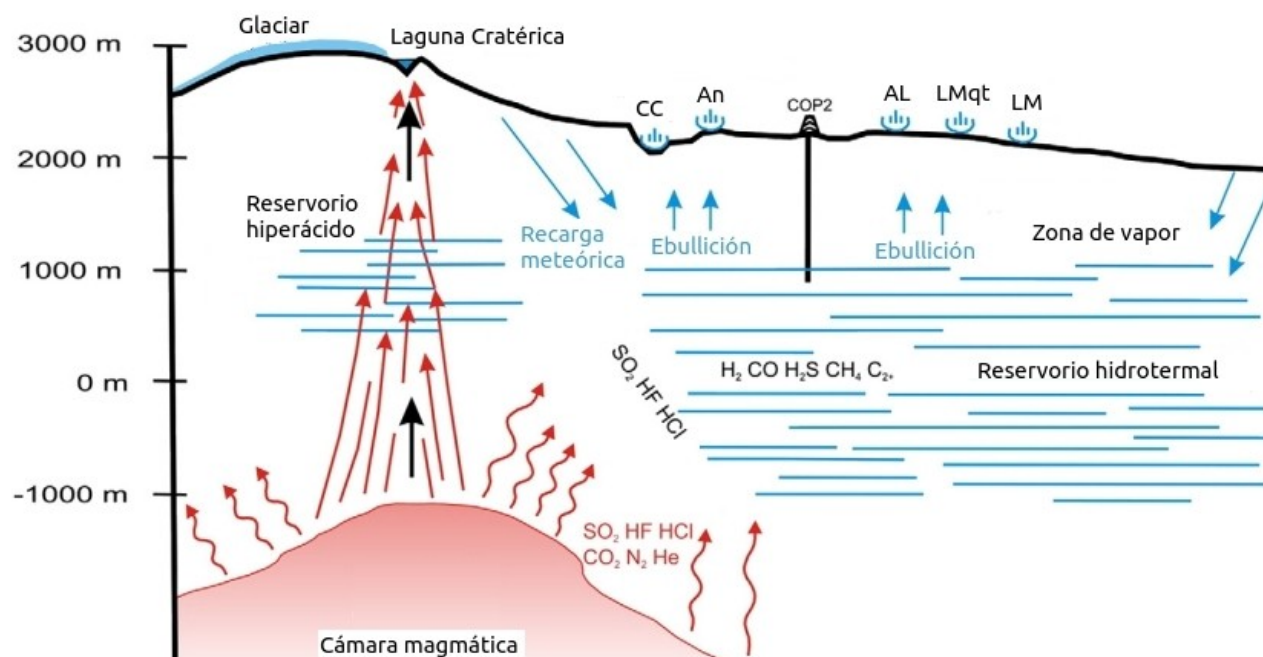


Figura 2.3: Sistema magmático-hidrotermal. CC: Chanco-Có; An: Anfiteatro; AL: Agua del Limón; Lmqt: Las Maquinitas; LM: Las Máquinas. Tomado y modificado de Agosto et al. (2013).

Debido a características particulares de la zona de estudio, como su fácil acceso, la frecuente actividad volcánica en las últimas décadas y la variabilidad en posibilidades de técnicas de estudio, el número de trabajos desarrollados vinculados al volcán Copahue y sus alrededores ha ido en aumento en las últimas décadas. Esto se nota especialmente en la alta producción de trabajos vinculados a la geoquímica tanto de las rocas, de las aguas como de los gases (Mas et al., 1996; Varekamp et al., 2001; Panarello, 2002; Parker et al., 2008; Chiacchiarini et al., 2010; Pedrozo et al., 2010; Agosto et al., 2013; Chiodini et al., 2015; Tamburello et al., 2015; Cabrera et al., 2016, 2020; Roulleau et al., 2016, 2017, 2018; Tassi et al., 2016, 2017; Lamberti et al., 2019; Candela-Becerra et al., 2020; Barcelona et al., 2021; Paez et al., 2021; Suárez-Herrera et al., 2021; etc). De esta manera, se cuenta con información y datos tanto de las manifestaciones volcánicas, como del sistema hídrico presente en el área. Este último consiste de diferentes cuerpos de aguas, como ríos permanentes o efímeros, lagos de gran tamaño a lagunas de menor escala, pequeñas piletas burbujeantes estables o efímeras.

Los distintos cuerpos de agua presentan mayor o menor influencia del sistema magmático-hidrotermal, presentando características particulares (figura 2.3). Los que presentan una relación

directa con el mismo, debido a la emanación de gases magmáticos profundos, nacen en la cima del volcán Copahue. Allí se ubica una laguna cratérica (2700 m s.n.m.) de radio variable a través del tiempo, dependiendo esto de la actividad del volcán y de las precipitaciones de la zona (Agusto et al., 2012; Candela-Becerra et al., 2020). Por debajo de la laguna se ubica un acuífero hidrotermal, que alimenta también las dos vertientes termales ácidas que emergen hacia el flanco E del volcán. La ubicación de las mismas también depende de la actividad del volcán y del manto de nieve presente. Estas vertientes confluyen 500 metros aguas abajo conformando al río Agrio superior, el cual escurre desde el flanco E del volcán por aproximadamente 18 km hasta desembocar en el lago Caviahue. Dependiendo de las rocas y la geografía de la zona que atraviere, este cauce toma un rumbo O-E, luego se direcciona NO-SE para luego retomar la dirección inicial y alcanzar su nivel de base transitorio (figura 2.4). Como único efluente del lago Caviahue se presenta el río Agrio inferior, el cual nace del brazo N del lago y escurre hacia el E hasta salir de la caldera del Agrio en el sector NE.

Otro grupo de aguas que se relacionan directamente con el sistema magmático-hidrotermal son las aguas termales ubicadas aledañas a la localidad de Copahue. Debido a la variedad de características que presentan las aguas, este trabajo tomará la clasificación propuesta por Agusto (2011) basada en las concentraciones de iones mayoritarios, la cual distingue tres grupos de aguas de la caldera del Agrio (figura 2.4): i) aguas del sistema volcánico-hidrotermal; ii) aguas de deshielo; iii) aguas calentadas por vapor.

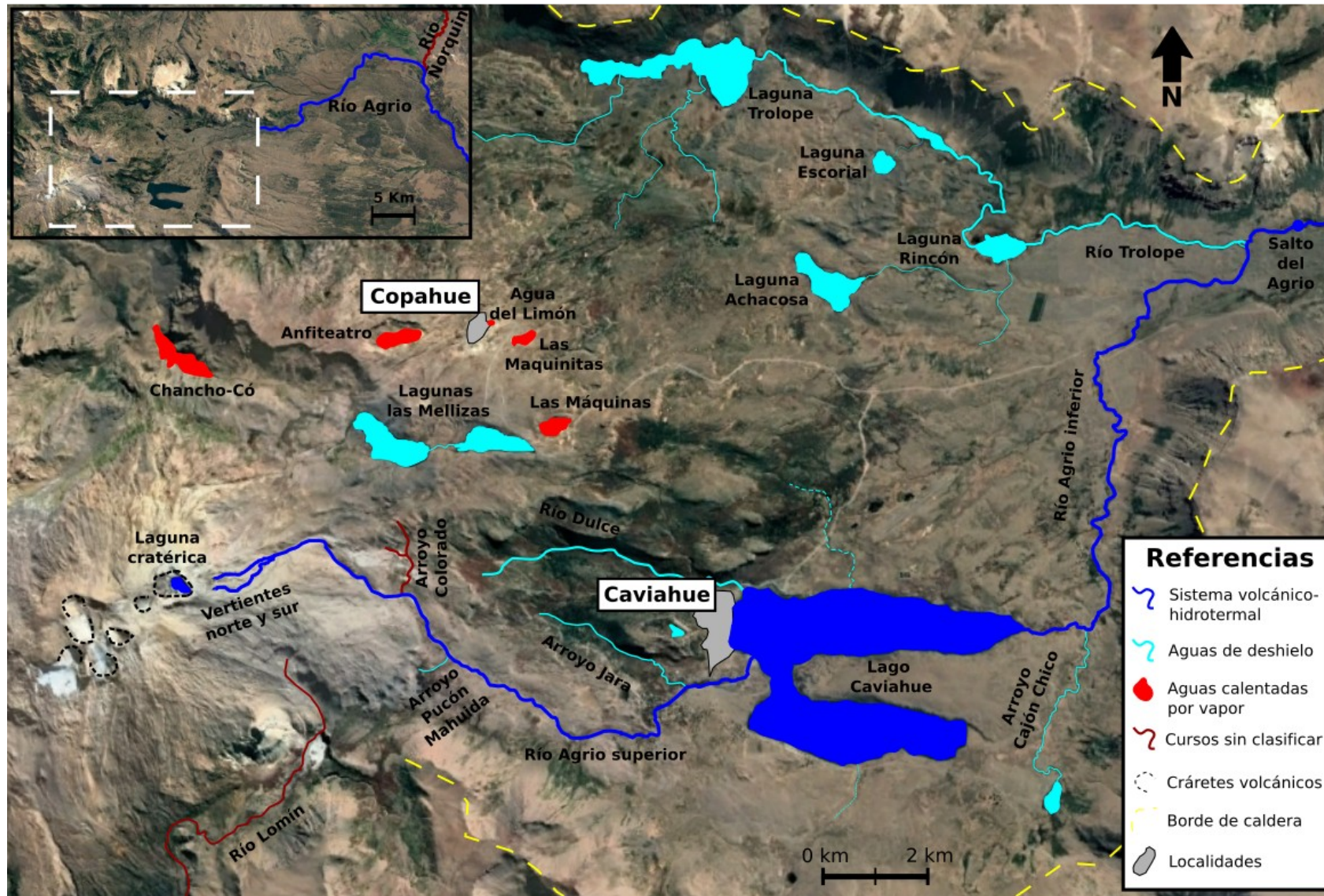


Figura 2.4: Mapa del sistema hídrico de la caldera del Agrio. Se indican los 3 grupos distintos de aguas clasificadas por Agosto (2011).

2.6.1 Aguas del sistema volcánico-hidrotermal

Directamente vinculadas en sus nacientes a la emanación de gases ácidos del cuerpo magmático, las aguas del sistema volcánico-hidrotermal (SVH) son sulfatadas-cloruradas con un pH ácido (<3) y conductividades eléctricas (CE) de 1 a 100 mS/cm (Agusto et al., 2012; Szentiványi, 2018). La presencia de los iones mayoritarios se produce por las reacciones desarrolladas entre el cuerpo de agua, los gases y la roca hospedante. Los gases magmáticos ácidos (CO_2 , SO_2 , HCl , HF) se solubilizan y disocian produciendo los aniones principales del sistema (SO_4^{2-} , Cl^- , F^-), sin estar presente en solución el anión HCO_3^- por ser aguas con valores de pH inferiores a 4,5. En cambio, los cationes mayoritarios (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), los elementos traza y elementos de tierras raras son llevados a solución a partir de la interacción del agua con la roca de caja. Este proceso se encuentra favorecido por la alta acidez y temperatura de las aguas. Sin embargo, se ha demostrado que algunos elementos traza pueden ser aportados al sistema por los gases magmáticos (Calabrese et al., 2011; Llano et al., 2022).

La laguna cratérica mencionada previamente, es de alta temperatura ($30^\circ - 80^\circ \text{C}$) y pH ácido (0 - 1,7). El color característico es gris verdoso y presenta un aspecto turbio (figura 2.5), donde sobre la superficie se reconocen planchas de azufre nativo que se suelen depositar en las orillas. La laguna, dependiendo del comportamiento y de la actividad del volcán, puede no estar presente durante algún tiempo (Agusto et al., 2016; Tassi et al., 2017; Candela-Becerra et al., 2020). Por lo tanto, la geomorfología del cráter se modifican tanto por la actividad del volcán como por las condiciones climáticas que afectan a la misma.



Figura 2.5: Laguna cratérica.

Desde el acuífero ácido y caliente que conforma el sistema hidrotermal que se encuentra por debajo de la laguna cratérica, emanan hacia el flanco E dos vertientes (figura 2.6a). De manera muy similar a la laguna del cráter, estas vertientes presentan pH ácido (0,2 - 2,4) y altas temperaturas (25° - 80° C; Agosto et al., 2012; Szentiványi 2018). El río Agrio superior también es de pH ácido (1,4 - 2,8), pero este es frío (Agusto et al., 2012; Agosto y Varekamp, 2016; figuras 2.6b y 2.6c). A lo largo de este curso son numerosos los ingresos de otros cauces menores, mayoritariamente de carácter efímero, desde las zonas más elevadas del terreno. Esto genera un cambio en las características químicas del sistema en su recorrido (Agusto et al., 2012; Llano et al., 2020).

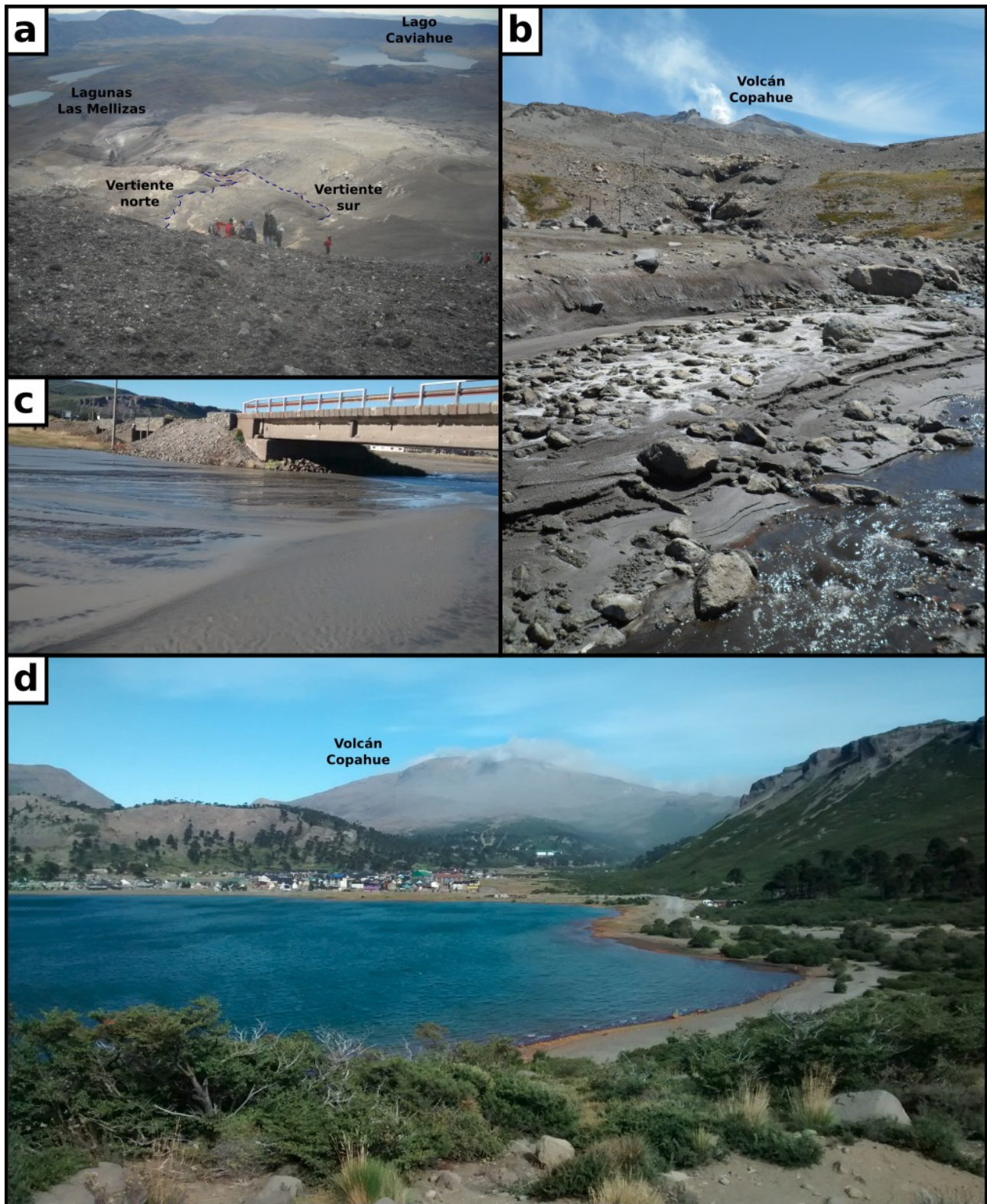


Figura 2.6: a) Fotografía desde la cima del volcán hacia el este donde se reconocen las nacientes de las vertientes sur y norte; b) Fotografía donde se reconoce el río Agrio superior y el volcán Copahue; c) Río Agrio superior en el puente previo a la desembocadura en el lago Caviahue; d) Fotografía del lago Caviahue donde se reconoce a la localidad de Caviahue y al volcán Copahue por detrás.

El lago Caviahue (figura 2.6a y 2.6d) posee forma de herradura (figura 2.4), debido a estructuras geológicas previamente descritas (Melnick et al., 2006; Bonali et al., 2016; Vigide, 2021), donde ambos brazos se ubican con rumbo E-O. Las dimensiones areales totales varían de 3,5 a 5 km de largo y 1 km de ancho, con una superficie cercana a los 9,2 km² y alrededor de 90 m de profundidad (Rapacioli 1985). El mismo se presenta estratificado durante el verano con temperaturas máximas de 18° C en la superficie y una termoclina ubicada aproximadamente a 35 m de profundidad, mientras que por debajo de esta las temperaturas son de 5° a 9° C, en cambio durante los meses de otoño-invierno las aguas del lago no presentan estratificación alguna (Varekamp, 2008). Este lago conserva un pH bajo (2 - 3,2) como el resto del sistema, pero si bien Varekamp et al. (2009) describen un cambio de composición en el lago Caviahue con respecto al resto de las aguas del SVH, los resultados obtenidos por Agosto (2011) indican las mismas relaciones en torno a los iones mayoritarios. Por otro lado, se ha calculado que el tiempo de residencia del agua aportada por los cauces (río Agrio superior y río Dulce) que desembocan en este cuerpo de agua es de 2,6 y 3,5 años, según Rapacioli (1985) y Varekamp (2008) respectivamente.

El río Agrio inferior es el único efluente del lago Caviahue, naciendo en el brazo N del mismo. Este cauce escurre hacia el E de la caldera hasta toparse con la pared ubicada en dicho sector, desviando su trayectoria hacia el N por 6 km, para luego volver a desviarse hacia el E y unirse al río Trolope de similar caudal (figuras 2.4 y 2.7a). Luego de dicha confluencia se desarrolla una cascada, conocida como “Salto del Agrio” (figuras 2.7b y 2.7c), generada a partir de una continua erosión retrocedente producida por una onda de rejuvenecimiento y un nivel de base transitorio que desarrolla el río al formarse sobre un sustrato duro como son las lavas de la formación Trolope (González Díaz, 2005). Luego, el río principal se encauza en lo que se conoce como la “Puerta de Trolope”, un valle glaciario desarrollado en la última glaciación Pliocena a Pleistocena (figura 2.7d). Por lo que este sector es una de las salidas del sistema hidrológico por fuera de la caldera del Agrio, continuando aguas abajo hasta la confluencia con el río Ñorquin y el río Loncopue. El pH del río Agrio inferior es ácido en sus nacientes (2,7 - 2,9) y va aumentando aguas abajo a partir del ingreso de aguas neutras al sistema, hasta alcanzar valores de neutralidad previo a la confluencia con el río Ñorquin (figura 2.7e; Agosto et al., 2012; Llano, 2016).

Como se mencionó previamente, el SVH en su totalidad sufre el ingreso de las aguas de deshielo al sistema, las cuales se presentan como afluentes permanentes o efímeros desarrollados durante los meses de deshielo. Este aporte de aguas de deshielo genera un aumento del pH y un descenso de similares magnitudes en la CE y en las concentraciones iónicas de las aguas. Dicho aumento de pH viene acompañado con precipitaciones de hidroxisulfatos de hierro de tonalidad naranja (schwertmannita) y aluminio de tonalidad blancuzca (basaluminita) cuando se supera un valor de

pH de 3 y 4,5, respectivamente (Gammons et al., 2005; Varekamp et al., 2009; Agosto y Varekamp, 2016; Llano, 2016; Llano et al., 2020). El pH del sistema depende principalmente de la actividad del volcán, ya que a mayor emisión de gases, menor es el pH del sistema (Agosto et al., 2012; Agosto y Varekamp, 2016), y del ingreso de aguas neutras al río troncal que favorezcan un proceso de dilución (Agosto et al., 2012; Llano, 2016; Llano et al., 2020). Por lo tanto, dependiendo de la ubicación del sistema donde se alcancen los valores de pH mencionados, se desarrollarán los precipitados de hidroxisulfatos. De esta manera, el punto exacto de este proceso ha variado en los últimos 20 años (Alexander, 2014), observándose la precipitación de schwertmannita tanto en el lago Caviahue, en las nacientes del río Agrio inferior como en el Salto del Agrio.

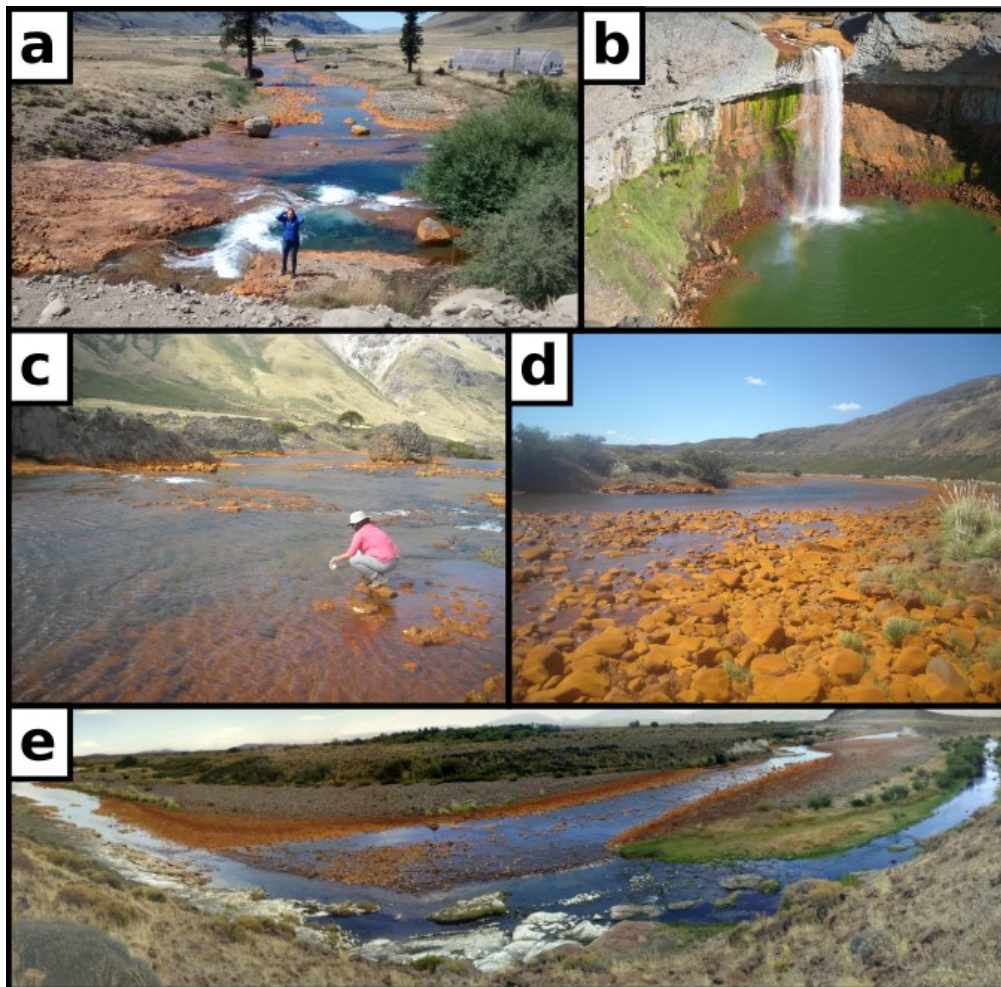


Figura 2.7: a) Fotografía del río Agrio inferior en el valle de Trollope; b) Fotografía del Salto del Agrio; c) Toma de muestras en el sitio Salto del Agrio previo a la cascada; d) Fotografía de la Puerta de Trollope; e) Confluencia del río Agrio inferior con el río Ñorquin.

2.6.2 Aguas de deshielo

Las aguas de deshielo (AD), como su nombre lo indica, tienen su origen a partir del derretimiento de grandes capas de nieve acumulada durante el período otoño-invierno. Estas aguas se pueden presentar como lagunas de gran tamaño, ríos y arroyos permanentes o como arroyos menores de carácter efímero desarrollados durante los meses de deshielo. Son aguas frías, llegando a congelarse las estancadas durante los meses de invierno, presentan pH neutro (6 - 8), bajas CE (<1 mS/cm) y muy bajas concentraciones de iones mayoritarios, características típicas de aguas meteóricas (Gammons et al., 2005; Varekamp, 2008; Agosto et al., 2012; Gaviria Reyes et al., 2016; Rodríguez et al., 2016; Llano, 2016). La composición de estas aguas varía desde aguas sulfatadas-cloruradas a sulfatadas-bicarbonatadas hasta bicarbonatadas estrictamente, pero en cuanto a composición catiónica no se reconoce ningún ión mayoritario predominante. Estas aguas representan el *endmember* meteórico de la región, que al interaccionar con los gases magmáticos-hidrotermales ácidos dan origen a los otros dos grupos de aguas presentes en el sistema (Agosto, 2011; Agosto y Varekamp, 2016).

El sitio más representativo de las AD son las lagunas las Mellizas (figura 2.8a), ubicadas a 1,5 kilómetros de la localidad de Copahue proveen de agua potable a dicha localidad y al pueblo de Caviahue. Son dos lagunas de orientación E-O con una longitud máxima de 1,3 y 1,4 km, donde su pequeña desembocadura alimenta de agua a la zona geotermal de las Máquinas. Como lagunas de menor importancia caben mencionar las lagunas Trolope, Anchorena, Escorial y Rincón ubicadas hacia el norte de la caldera del Agrio, la laguna Escondida aledaña a la localidad de Caviahue de mucha menor distribución areal y la laguna Cajón Chico ubicada hacia el sureste de la caldera (figura 2.4).

Dentro de este grupo de aguas es necesario discriminar entre los ríos de regímenes permanentes con importante aporte de caudal y aquellos correspondientes a arroyos de mucho menor caudal. En el primer grupo podemos mencionar a dos ríos: el río Trolope y el río Dulce. El primero (figura 2.8c) es un cauce ubicado en todo el sector N de la caldera, el cual nace desde la laguna homónima tomando una dirección NO-SE, pasando por la laguna Rincón para luego tomar una dirección O-E hasta confluir con un caudal similar al río Agrio inferior previo al Salto del Agrio (figura 2.4). Por otro lado, el río Dulce posee un trayecto de casi 4 km naciendo desde la cascada escondida en el valle ubicado en el borde N de la localidad de Caviahue, y desembocando en el brazo N del lago principal desde el O (figura 2.4). Este cauce es importante ya que es el único afluente de AD permanente del lago Caviahue.

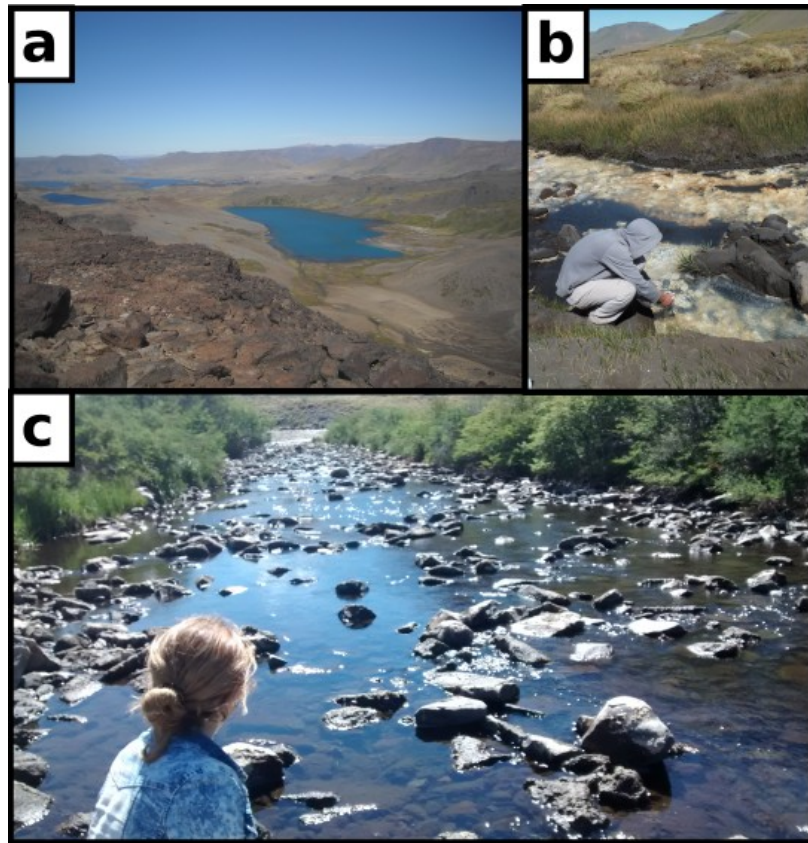


Figura 2.8: a) Fotografía de las lagunas las Mellizas; b) toma de muestras en el arroyo Pucón Mahuida; c) Vista del río Trolope.

A su vez, no dejan de ser importantes los arroyos de menor caudal de regímenes permanentes dentro de la zona de estudio. El arroyo Pucón Mahuida se ubica hacia el SE de la caldera en la zona aledaña al domo de igual nombre y posee un recorrido de 600 m aproximadamente hasta desembocar en el río Agrio superior (figura 2.4 y 2.8b). Este cauce se encuentra completamente teñido de precipitaciones blancas, descritas como caolinita, solamente reconocidas en este cauce en el área de trabajo y de manera posterior a la erupción del año 2000 (Kringel et al., 2006). A su vez, es el único de las AD que presenta un pH levemente ácido (5,5 - 6,2), mayores CE y mayores concentraciones iónicas (Agusto, 2011; Szentiványi, 2018; Llano et al., 2020). Por su parte, el arroyo Jara escurre por un trayecto de aproximadamente 3 km hasta la confluencia con el río Agrio superior previo a su desembocadura en el lago Caviahue. Mientras que el arroyo Cajón Chico nace desde la laguna homónima con una dirección del cauce S-NE hasta confluir con el río Agrio inferior a 1 km desde la naciente de este.

2.6.3 Aguas calentadas por vapor

Ubicadas hacia el sector noroeste de la caldera del Agrio, las aguas calentadas por vapor (ACV) están vinculadas al sistema geotermal presente en la zona de estudio (Groeber y Corti, 1920), que

consiste de dos acuíferos profundos caracterizados mediante técnicas geoquímicas, geofísicas y de información de pozo (JICA, 1992; Mamaní et al., 2000; Panarello, 2002; Lundgren et al., 2017; Barcelona et al., 2021). El más somero ubicado a aproximadamente 800-1000 metros y el más profundo a más de 1400 metros. Las temperaturas de equilibrio en el reservorio, determinadas mediante geotermómetros químicos e isotópicas van desde 200° hasta 300° C en distintos niveles (JICA, 1992; Panarello, 2002; Agosto et al., 2013; Tassi et al., 2016; Barcelona et al., 2019a).

Estas áreas geotermales se caracterizan por su forma en herradura relacionadas a rasgos geomorfológicos particulares en zonas deprimidas tipo cubetas, como consecuencia de la erosión diferencial por la intensa alteración hidrotermal ácida que actúa en ellas (Lamberti, 2019). Dichos sectores están estrechamente vinculados con las estructuras de fallamiento del área, reconociéndose numerosas fallas, predominando las de dirección ONO-ESE que actúan como pasaje para los fluidos de origen profundo (Barcelona et al., 2019b; Lamberti et al., 2019). En esta zona un acuífero en profundidad que constituye un reservorio geotermal dominado por vapor (Panarello, 2002) funciona como filtro de gases magmáticos ácidos como HCl y HF, entre otros, por presentar estos una alta constante de acidez y disociarse completamente (Agosto, 2011). De esta manera, los iones Cl^- y F^- presentan muy bajas concentraciones en este grupo de aguas. Por lo tanto, los gases predominantes en superficie en estas zonas son CO_2 y H_2S . Particularmente, el segundo se origina a partir de la reducción del gas magmático SO_2 que no se reconoce en estas emanaciones. La circulación en profundidad de las aguas que alimentan estos sistemas ha sido definida como una circulación compleja, con porcentajes variables de mezcla entre aguas meteóricas y aguas más antiguas presentes en el sistema y con tiempos de circulación mayores a 70 años (Muñoz Lopez, 2017; Tardani et al., 2021).

Se reconocen aguas que son composicionalmente similares a las aguas del SVH, las propiamente aguas calentadas por vapor, que presentan un pH ácido (<3), altas CE (>2 mS/cm), altas temperaturas (30° - 90° C) y concentraciones elevadas de iones mayoritarios, aunque diferenciadas por tener muy bajas concentraciones de los iones Cl^- y F^- en solución (Agosto, 2011; Gaviria Reyes et al., 2016). Otro grupo de aguas asociadas a las aguas calentadas por vapor presentan también temperaturas altas (25° - 60° C) pero bajas CE (< 1 mS/cm) y pH neutro (6 - 7,5), así como bajas concentraciones iónicas (Agosto, 2011; Tardani et al., 2021). Por lo tanto, las zonas termales serán descritas y tratadas por separado.

El área termal de Las Maquinitas se encuentra emplazada a 500 m al este de la villa de Copahue, siendo esta el área geotermal de menores dimensiones, involucrando a dos pequeñas depresiones a diferentes altitudes alineadas según la dirección de fallamiento principal NE-SO (figuras 2.9a y 2.9b; Vigide, 2021). El sector superior del sitio no presenta casi actividad en la actualidad, solo

algunas emisiones menores y esporádicas, pero con una intensa alteración ácida y emisión de CO₂ de manera difusa (Lamberti et al., 2019). En el sitio ubicado a menor altitud se reconoce una alta actividad geotermal con manifestaciones de fumarolas con temperaturas que oscilan entre 130° y 160° C (Agusto et al., 2013; Roulleau et al., 2016; Tassi et al., 2016), piletas burbujeantes de temperaturas que llegan a los 90° C y conos de barro. La alteración hidrotermal que se reconoce vincula a especies de sílice, caolinita y alunita (Mas et al., 1996).

La zona termal de Las Máquinas se ubica a 2 km hacia el SE de la localidad de Copahue, la misma consiste de un área de 0,2 km² con una amplia presencia de manifestaciones geotermales orientadas con una dirección preferencial NO-SE (figura 2.9c). Dichas manifestaciones consisten de numerosas fumarolas con temperaturas menores a los 100° C (Agusto et al., 2013; Roulleau et al., 2016; Tassi et al., 2016) y pocas piletas burbujeantes de decenas de cm de diámetro. En el sector centro-norte se reconoce una laguna ácida y caliente (30° - 60° C) de 5000 m² en la cual se han tomado las muestras de agua históricamente. Los minerales de alteración más reconocidos en el área son alunita, sílice en diferentes versiones y caolinita (Mas et al., 1996).

Dentro de la localidad de Copahue se reconocen distintas zonas termales. El sitio de muestreo históricamente analizado por el grupo de trabajo es el de Agua del Limón, ubicado hacia el sector E de la villa (figura 2.9d). En esta zona de muestreo se reconocen fumarolas de pequeño tamaño y pequeñas piletas burbujeantes ácidas que alcanzan los 60° C (figura 2.9d). La alteración hidrotermal que se reconoce también involucra alunita, caolinita y jarosita (Mas et al., 1996).

A 750 m hacia el O de la localidad de Copahue se ubica la zona geotermal de Anfiteatro, la cual consiste de una depresión morfoestructural de orientación E-O, 1 km de longitud y una superficie total de 0,5 km² (figura 2.9e; Lamberti et al., 2019; Vigide, 2021). La actividad hidrotermal que presenta es mucho menor con respecto a las otras áreas anteriormente descriptas, de todas maneras se reconocen manifestaciones constantes de fumarolas con temperaturas entre los 86° y 93° C (Agusto et al., 2013; Roulleau et al., 2016; Tassi et al., 2016) y piletas burbujeantes. Los minerales de alteración que se reconocen en esta zona son especies de sílice como cuarzo, tridimita y cristobalita, así como caolinita y alunita (Mas et al., 1996). Esta zona geográfica ha sido definida como una zona de recarga para todo el sistema geotermal (Muñoz Lopez, 2017; Tardani et al., 2021).



Figura 2.9: a) y b) Sitio de muestreo Las Maquinitas, c) Sitio de muestreo Las Máquinas; d) Sitio de muestreo Agua del Limón; e) Toma de muestras en el sitio Anfiteatro; f) Termas de la localidad de Copahue donde se indica la laguna sulfurosa.

Las manifestaciones termales de mayor tamaño que son explotadas turísticamente dentro del complejo de termas de la localidad de Copahue (figuras 2.9f, 2.10a y 2.10b) y pueden ser divididas en dos grupos. El primer grupo que corresponde a las aguas de pH ácido (1,8 - 3,8), altas CE (1,2 - 4,9 mS/cm) y de composición sulfatadas, involucra a las lagunas del Chanco, la laguna Sulfurosa y la laguna Verde (Agusto, 2011). A su vez, estas aguas son las de mayor desarrollo espacial, encontrándose en contacto directo con los gases magmáticos-hidrotermales ácidos emitidos desde el acuífero profundo. El segundo grupo de aguas dentro del complejo de termas son las aguas de pH neutro (6 - 7,5), bajas CE (< 1 mS/cm) y de composición bicarbonatadas a bicarbonatadas-sulfatadas debido a la interacción entre estas aguas y el CO_2 emitido desde la zona hidrotermal profunda (Agusto, 2011; Tardani et al., 2021). Estas aguas tienen una distribución areal más restringida, ubicándose en la franja sur del complejo termal (figuras 2.10a y 2.10b). Las mismas

corresponden a Agua Sulfurosa, Agua Ferruginosa, Agua del Mate, Agua del Vichy y las lagunas de los Callos y de las Algas.



Figura 2.10: a) Ubicación de las termas dentro de la localidad de Copahue; b) Termas explotadas por el ente de termas dentro de la localidad de Copahue.

La restante zona geotermal reconocida dentro de la caldera del Agrio se encuentra en territorio chileno sobre la ladera N del volcán. Chancho-Có se ubica sobre un conjunto de fallas de gran escala con rumbo ONO-ESE (Melnick et al., 2006). Las manifestaciones que se reconocen incluyen fumarolas de temperaturas menores a 100° C (Agusto et al., 2013; Rouelleau et al., 2016; Tassi et al., 2016), piletas burbujeantes y piletas de fango que alcanzan temperaturas entre 50° y 98° C (Agusto, 2011; Gaviria Reyes et al., 2016), es decir muy cerca del punto de ebullición. La mineralogía de alteración es similar a la encontrada en las otras áreas termales (Mas et al., 1996). A su vez, esta zona ha sido también definida como una zona de recarga para todo el sistema hidrotermal (Muñoz Lopez, 2017; Tardani et al., 2021)

2.6.4 Arroyo Colorado y ríos Lomin y Ñorquin

Si bien la clasificación desarrollada por Agusto (2011) incluye a casi todas las aguas dentro de la zona de estudio, hay al menos dos cauces de relativa importancia dentro de la misma que no han

sido incorporados a la clasificación propuesta, y un tercero ubicado por fuera de la caldera del complejo volcánico. Por lo tanto, en este trabajo de tesis analizaremos a los mismos desde un punto de vista geoquímico y los clasificaremos, para lo cual es necesario introducirlos.

El primer cauce es el arroyo Colorado (figuras 2.4 y 2.11a), ubicadas sus nacientes a 3,5 kilómetros al E de la laguna cratérica, confluye con el río Agrio superior 750 m aguas arriba de la confluencia con el arroyo Pucón Mahuida, pero a diferencia de este último, el arroyo Colorado escurre desde el N hacia el S. El nombre de este río proviene de los precipitados color marrón oscuro que se reconocen en su lecho, descriptos como hidróxidos de hierro (Rodríguez et al., 2016). Algunos autores lo han muestreado y realizado análisis químicos (Kringel et al., 2016; Rodríguez et al., 2016), y han medido pH de 3,5 y 3,6, CE de 0,89 y 2,69 mS/cm, mientras que su composición indica que son aguas sulfato-cloruradas sin una concentración de catión prioritario. Es decir, su composición es muy similar a la de las aguas del SVH, como también su pH y CE.

El otro cauce dentro de la caldera del Agrio que no había sido caracterizado y clasificado hasta el momento es el río Lomin. Este nace del lado chileno a 1,5 kilómetros hacia el sureste de la cima del volcán (figura 2.4 y 2.11b), con vertiente hacia el océano Pacífico, ubicándose por sobre lo que es la falla Lomin (Melnick et al., 2006). Este cauce es de gran relevancia debido a que se ubica muy cerca del centro emisor del volcán, por donde se ha encauzado muchas veces material emitido desde el mismo (Petrinovic et al., 2014b; Balbis et al., 2016; Caselli et al., 2016a; Baez et al., 2020). A su vez, ha sido únicamente descripto desde un punto de vista geoquímico por Naranjo y Polanco (2004), quienes han medido pH neutro (7,31 - 8,25), CE bajas (0,13 - 0,17 mS/cm) y concentraciones iónicas muy bajas previo a la erupción del año 2000. Sin embargo, posteriormente a esta erupción, estas aguas mostraron un cambio sustancial en su composición, reduciendo su pH (3,58), aumentando su CE (0,96 mS/cm) y aumentando sus concentraciones iónicas, en particular las de SO_4^{2-} y F^- (Naranjo y Polanco, 2004). Sin embargo, los autores no han descripto el sitio de muestreo específicamente, por lo que no se sabe si las muestras han sido tomadas en sus nacientes o varios kilómetros aguas abajo de estas. De todas maneras, la información que aportaron los mismos es sumamente relevante y da un indicio del origen y comportamiento que tiene este cauce.

El último cuerpo de agua de este grupo es el río Ñorquin, el cual se ubica a 25 km hacia el E por fuera de la caldera del Agrio, por lo que estrictamente no pertenece al sistema hídrico del CVCC pero toma relevancia ya que es el primer cauce de gran magnitud que se mezcla con el río Agrio inferior por fuera de la caldera. Este río escurre desde el N y posee un caudal similar al río con el que se mezcla (figuras 2.4 y 2.11c). Ha sido descripto en la bibliografía (Varekamp et al., 2009; Augusto et al., 2012; Augusto y Varekamp, 2016; Llano, 2016; Rodríguez et al., 2016) pero hasta el

momento solo se habían tomado dos muestras (Gammons et al., 2005; Alexander, 2014) donde se han medido pH de 6,4 y 8,4, CE de 0,2 y 0,3 mS/cm y composiciones bicarbonatadas cálcicas.

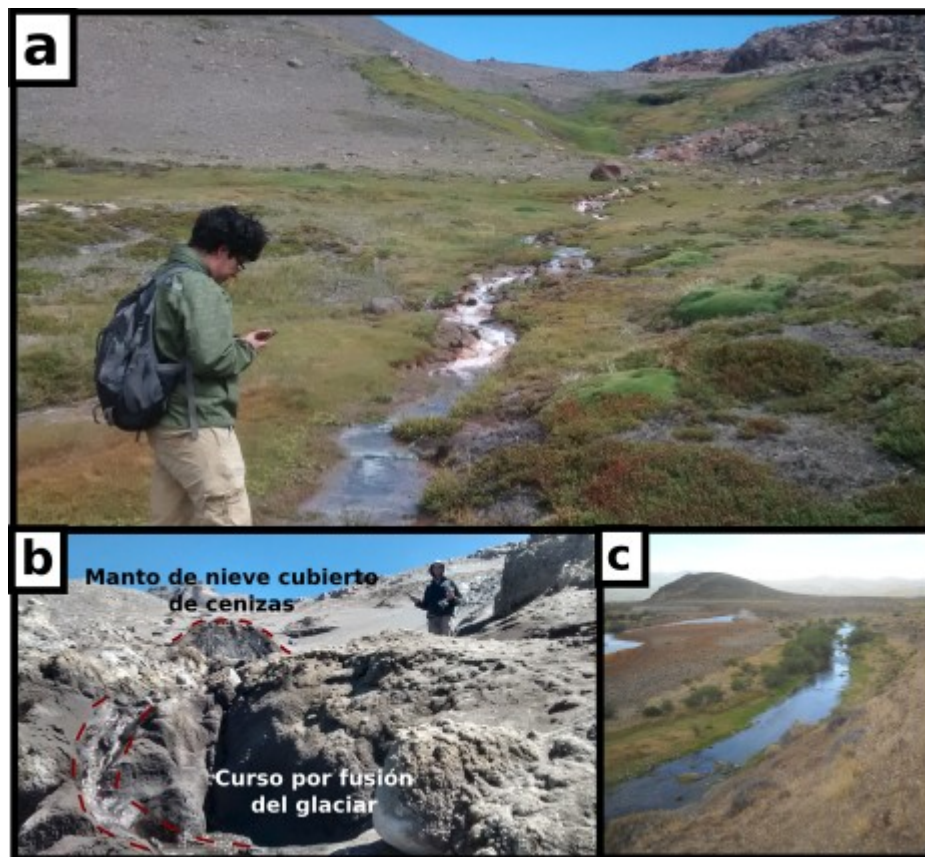


Figura 2.11: a) Vista hacia el noroeste del cauce del arroyo Colorado; b) Fotografía de la naciente del río Lomin, donde se indica un cuerpo de nieve cubierto que da origen al cauce; c) Vista hacia el norte del río Ñorquin.

3 Marco teórico

3.1 Los sistemas hidrotermales

Diversos procesos presentes y operados desde el manto, la corteza y la hidrósfera desarrollan lo que se conoce como sistemas hidrotermales (figura 3.1; Giggembach, 1980; Árnorsson, 1985; Delmelle y Stix, 2000; Fischer y Chiodini, 2015). Estos sistemas están alimentados por una fuente de calor profunda, generalmente magma, que calienta a las aguas subterráneas y/o superficiales, redistribuyendo energía y materia a partir de la circulación de los fluidos sub-superficiales. A diferencia de sistemas de aguas subterráneas comunes, los sistemas hidrotermales cuentan con la particularidad de presentar rocas hospedantes de mayor temperatura que lo habitual y profundidades relativas mayores en las aguas circulantes (Goff y Janik, 2000). Manifestaciones superficiales que pueden estar presentes en estos sistemas son piscinas de aguas calientes, vertientes de aguas calientes, emanaciones gaseosas puntuales y/o difusas, etc.

La presencia de sistemas hidrotermales es más frecuente en regiones de flujo de calor elevado y de una configuración tectónica que favorezca la circulación de fluidos (Böðvarsson, 1961; White et al., 1971; Goff y Janik, 2000). Por lo tanto, estas zonas suelen ubicarse a lo largo de los límites activos de placas o en su defecto cercanas a puntos calientes. Sin embargo, las fuentes termales pueden existir también en zonas no volcánicas donde el aumento de temperatura de las aguas se produce simplemente por un gradiente termal más elevado en profundidad (Ellis y Mahon, 1977). De todas maneras, en este trabajo de tesis se trabajará en torno a los sistemas hidrotermales vinculados a ambientes volcánicos.

3.2 Manifestaciones fluidas en los sistemas volcánico-hidrotermales

En un sistema volcánico activo se desarrolla un ascenso de fluidos magmáticos que comúnmente se mezclan con otros fluidos, estos de carácter meteórico, infiltrados a profundidades someras subsuperficiales (figura 3.1). De esta manera, se desarrolla un sistema hidrotermal cuyas aguas presentan mayor temperatura que las aguas meteóricas y con una impronta geoquímica de tipo magmática. En particular, el desarrollado en el interior de un edificio volcánico se denomina sistema volcánico-hidrotermal (Hochstein y Browne, 2000), mientras que en algunas áreas geotermales, puede no estar involucrado un edificio volcánico por lo que se lo denomina

magmático-hidrotermal. Vale la pena remarcar que estas dos definiciones suelen ser usadas indistintamente (Varekamp et al., 2000).

Los sistemas volcánico-hidrotermales están asociados a estratovolcanes o calderas volcánicas recientes, presentando manifestaciones superficiales relacionadas con la emisión de fluidos hidrotermales, como gases y aguas (figura 3.1; Hochstein y Browne, 2000). Estas manifestaciones suelen estar zonadas espacialmente con respecto al centro volcánico de emisión, por lo que es común encontrar en el centro una laguna cratérica ácida y caliente, fumarolas a su alrededor, vertientes ácidas y calientes vinculadas a la intersección entre la capa freática y la superficie, vertientes termales neutras, etc. (Giggenbach y Corrales Soto, 1992).

La mayoría de los gases magmáticos, dentro de los cuales se incluye al vapor de agua, se condensan a profundidades cercanas a la superficie favorecidas por la interacción con aguas meteóricas infiltradas, otorgando acidez y temperatura a las mismas. Si estas alcanzan la superficie se pueden desarrollar lagunas cratéricas o vertientes hacia los flancos del edificio volcánico (figura 3.1; Henley y Ellis, 1983; Arnórsson, 2000). Estas aguas acidificadas, generalmente con valores de pH menor a 2 y alta temperatura, producen un intenso lixiviado en la roca de caja. Y a medida que estas aguas escurren aguas abajo, las mismas se van neutralizando debido a la progresiva interacción fluido-roca. Dichas vertientes pueden presentarse como arroyos y pequeños cursos o pueden ser de mayor magnitud como ríos con gran caudal. Las fumarolas, manifestaciones gaseosas puntuales de descargas a altas velocidades, por su parte están asociadas con sistemas volcánicos-hidrotermales y suelen estar compuestas por gases magmáticos ácidos muy agresivos químicamente (SO_2 , HCl , HF , etc.; Goff y Janik, 2000). Las temperaturas de estas manifestaciones pueden superar los 100°C si el componente principal es de tipo magmático (por ejemplo enriquecido en SO_2), o suelen ser menores a esta temperatura si el componente principal es de tipo hidrotermal (por ejemplo enriquecido en H_2S). Alrededor de las fumarolas suelen encontrarse depósitos de minerales de alteración (alunita, jarosita, sílice, entre otros), siendo el proceso de alteración muy agresivo y destructivo (Arnórsson, 2000). Las piletas burbujeantes son acumulaciones de agua que reciben una emisión de gas magmático/hidrotermal, de ahí el nombre que las definen (Arnórsson, 2000). Las mismas pueden ser muy pequeñas o presentar m de diámetros y suelen estar calentadas por la misma emisión de vapor. El burbujeo que presenten estas aguas puede ser desde bajo a muy intenso y pueden alcanzar temperaturas cercanas al punto de ebullición.

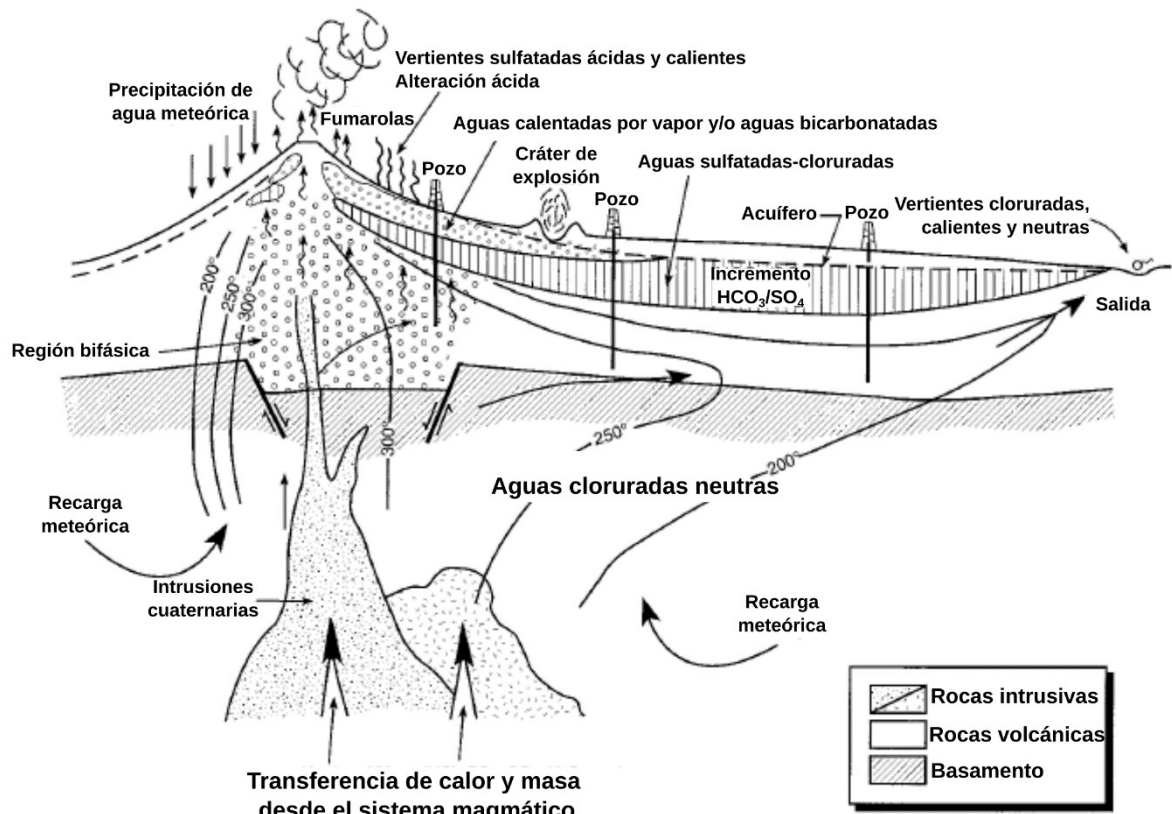


Figura 3.1: Representación conceptual de un sistema volcánico-hidrotermal. Tomado y modificado de Goff y Janik (2000).

3.3 Evolución de los fluidos en los sistemas volcánico-hidrotermales

Durante el tiempo en el que un aparato volcánico está en reposo, la mayor parte de la actividad se debe a la circulación de los gases a través de fracturas, mezclándose con aguas meteóricas y desarrollando de esta manera acuíferos geotérmicos, fumarolas, piletas burbujeantes, etc. (White, 1971; Giggenbach, 1996; Rouwet et al., 2017). Las características físico-químicas de las emisiones, tanto gaseosas como de las aguas, son el resultado de las interacciones (gas-líquido, gas-sólido, líquido-sólido) que se desarrollan entre los componentes magmáticos y los hidrológicos (Carroll y Holloway, 1994). La relación agua-roca o fluido-roca es el factor principal que gobierna los diferentes procesos que se desarrollan en el ambiente, por lo que el estudio de las manifestaciones fluidas de los ambientes volcánicos permite caracterizar al sistema en su conjunto. Por ende, se puede describir de manera general al sistema en un estado de reposo o tranquilidad, pero además se puede utilizar la información como base para un estudio de monitoreo volcánico, ya que cuando se produce un cambio en la actividad del volcán, esto suele estar acompañado por perturbaciones en los sistemas hidrotermales por la variación de la composición de los fluidos en ascenso

(Giggenbach y Glover, 1975). Si bien este trabajo de tesis no tiene como orientación principal el reconocimiento de cambios composicionales derivados de variaciones en la actividad del volcán, este análisis no puede ser excluido de algunas partes del trabajo para entender el funcionamiento del sistema hídrico en su conjunto.

En los cuerpos magmáticos profundos, las especies gaseosas disueltas en el fundido presentan bajas solubilidades, las cuales disminuyen con un descenso de la presión, por lo que es continua la exsolución de los gases escapando del sistema profundo y llegando a superficie a través de las fracturas de las rocas (Ármannsson et al., 1982; Giggenbach, 1996). Dichos gases pueden ser inertes o reactivos, dependiendo su comportamiento con el medio circundante (Giggenbach, 1980; Alvarez et al., 1994). Los primeros, en su mayoría gases nobles, suelen llegar a la atmósfera sin haber interactuado casi con otros componentes del sistema (Mazor, 1977). En cambio, los gases reactivos, como SO_2 , CO_2 , etc., tienden a equilibrarse en todo momento con otros componentes del ambiente en el que se encuentran, cambiando su composición de origen (Allard, 1983; Giggenbach, 1996). De esta manera, la composición de los gases en superficie dependerá de la solubilidad y de la reactividad de las especies, ya que siempre se desarrollan procesos que afectan a los mismos en su trayectoria hasta la superficie. Estos procesos involucran desde el enfriamiento de los gases, el cambio en la presión del sistema, el cambio en el potencial redox y en la acidez del medio, la interacción con rocas de diferentes composiciones, la velocidad de ascenso del flujo, etc. Esto es solo una muestra que las condiciones de equilibrio en un sistema magmático-hidrotermal son difíciles de cumplir, aunque se podría considerar al mismo como en un estado estacionario (Carroll y Holloway, 1994).

Las condiciones y composiciones de los gases que llegan a superficie afectarán a las composiciones de las aguas subsuperficiales y superficiales que interactúen con ellos, así como a la roca de caja. Dicha roca se va a ver modificada químicamente por los procesos actuantes, siendo factores muy importantes para este cambio la relación agua-roca y el tiempo de residencia de los fluidos en el sistema (Árnórsson, 1985). Como todo sistema tiende al equilibrio, el grado de proximidad a este dependerá de la velocidad de las reacciones involucradas, con una mayor probabilidad a aumentar con el ascenso de la temperatura. Donde un fluido acuoso es un medio muy adecuado para la transferencia de temperatura y para el desarrollo de las reacciones, por lo que su proporción volumétrica es importante para evaluar estos procesos. En cambio, el tiempo de residencia de los fluidos en el sistema da cuenta del grado de permeabilidad de las rocas y de la recarga de aguas meteóricas al sistema.

Las aguas geotermales son aguas meteóricas, por lo que las reacciones de estas con las rocas comienzan desde el momento en el que se desarrolla la infiltración. A medida que estas aguas incrementan su temperatura y acidez, su contacto con la roca caliente y otros fluidos genera un aumento en las velocidades de las reacciones químicas. De esta manera, en un principio las aguas poseen bajas concentraciones iónicas tendiendo a disolver la roca de caja por encontrarse subsaturada en especies sólidas, buscando alcanzar al nuevo equilibrio. Como los minerales que conforman la roca (minerales primarios) generalmente son más inestables en ambientes someros porque se desarrollaron en condiciones de mayor temperatura y presión, la disolución de estos por el agua va a estar favorecida. Luego, las aguas van alcanzando concentraciones iónicas altas que favorecen la precipitación de minerales secundarios que son menos solubles que los primarios. Con suficiente tiempo, la mineralogía de la roca puede resultar completamente modificada, pudiendo ser algunos minerales disueltos de la roca por el agua que ingresa al sistema o extraídos por el agua que sale del sistema. Esto afecta no solo a los elementos mayoritarios, sino a todos los presentes en el sistema. Ese proceso de interacción agua-roca en sistemas acuíferos, es un típico ejemplo de un cambio químico irreversible. Aún así, en ciertas partes de este sistema el equilibrio local puede estar cerca de alcanzarse, o al menos algunos componentes pueden alcanzarlo. Es decir, que prevalecen los equilibrios locales parciales (Arnórsson, 2000).

3.4 Origen y relaciones de los gases CO₂, SO₂, HCl y HF

La desgasificación de un magma implica el desarrollo de vesículas con una posterior separación de la fase gas hacia la superficie, por lo que los mismos comienzan con la formación de una fase libre de volátiles y con la exsolución de burbujas desde el fundido. De esta manera, la exsolución de los volátiles se encuentra directamente relacionada a la solubilidad de estos contenidos en el fundido, dependiendo al mismo tiempo de otros factores como la presión, temperatura, composición del magma, etc. (Fournier, 1977; Allard, 1983; Carroll y Holloway, 1994; Giggembach, 1996).

Si bien la composición de los gases de origen magmático está fuertemente controlada por efectos de la presión y solubilidad de las especies gaseosas, su composición está fuertemente relacionada también con la composición del magma que los origina.

En un gas de origen magmático el CO₂ se presenta como el constituyente más abundante, luego del vapor de agua, debido a su muy baja solubilidad. El origen de este componente en los magmas se puede deber a una fuente primitiva, a un aporte de carbonatos marinos en la subducción de la placa oceánica o de carbono orgánico en los sedimentos (Hoefs, 1978; Rouwet et al., 2017).

Cuantitativamente, los gases que poseen azufre como constituyente principal representan una proporción alta en el contenido de un gas magmático. Estos pueden presentarse en la forma oxidada del azufre (SO_2) cuando proviene directamente del magma parental o en la forma reducida (H_2S) una vez que el gas interaccione con otros agentes del medio como un acuífero (Giggenbach, 1987). Al ser ambos gases sumamente reactivos, el azufre se puede presentar en diferentes estados de oxidación con la capacidad de controlar las condiciones redox del sistema (Giggenbach, 1987).

Los gases halógenos son típicamente muy reactivos, siendo los más importantes dentro de este grupo el HCl y el HF. La solubilidad de estos gases en el magma depende tanto de la presión como de la composición del fundido, por lo que la relación de los mismos en el gas magmático es compleja de analizar (Ruaya y Seward, 1987; Truesdell et al., 1989; Aiuppa et al., 2002).

Es importante remarcar que hay diferencias en torno a la solubilidad de las especies gaseosas emanadas desde un magma. De esta manera, cuando un magma se desgasifica, las especies más insolubles son liberadas primero, teniendo el siguiente orden los gases ácidos reactivos: $\text{CO}_2 < \text{SO}_2 < \text{HCl} < \text{HF}$, el CO_2 es el primer gas magmático en exsolverse y el HF el último (Giggenbach, 1987; Carroll y Holloway, 1994).

Como se mencionó previamente, el CO_2 es la especie gaseosa más abundante en un sistema magmático luego del vapor de agua, independientemente de la temperatura a la que se encuentren las manifestaciones gaseosas en la superficie. A su vez, es importante remarcar que el CO_2 desgasifica a mayor profundidad que el resto de los gases reactivos, por lo que a menudo abarca un área mayor de emisión en la superficie. De esta manera, comparando con otros gases como el SO_2 , HCl y HF, las áreas de emisión de estos últimos son cada vez más restringidas debido a que estos gases son exsueles del magma a profundidades menores (figura 3.2; Rouwet et al., 2017).

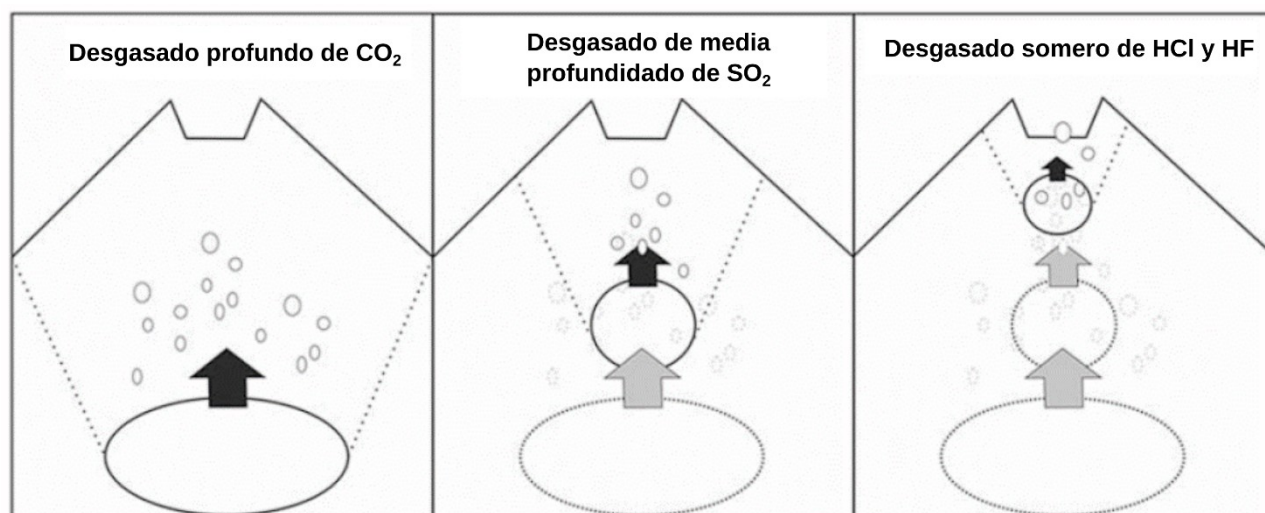


Figura 3.2: Representación areal del desgasado del magma a partir de las diferentes solubilidades de los gases. Tomado y modificado de Rouwet et al. (2017).

3.5 Movilidad y conservación de los componentes acuosos

El término movilidad se refiere a la capacidad que tiene un elemento de pasar de una fase sólida (roca) a un fluido, dependiendo de múltiples factores incluidos el potencial redox, el pH, la temperatura, etc. (Baes y Mesmer, 1976; Stumm y Morgan, 1996). La movilidad se expresa en la relación de concentraciones que presenta ese elemento entre el fluido y la roca (Giggembach, 1991; Arnórsson, 2000). Un componente que tenga una concentración alta en el fluido con respecto a la roca se denomina móvil, mientras que en el caso inverso se lo denomina inmóvil. Por otro lado, se denomina conservativo a un componente que no reacciona o es inerte a las reacciones comunes que suceden en un sistema natural. En cambio, los componentes reactivos o no conservativos, como su nombre lo indica, tienden a reaccionar y equilibrarse con los demás constituyentes del sistema. De todas maneras, definiciones como las mencionadas son relativas según el ambiente geológico que estemos analizando, ya que tanto la temperatura como la composición química de la roca y el agua son factores de suma importancia. Tanto los componentes reactivos como los inertes otorgan valiosa y diferente información sobre el sistema. Ejemplos de componentes conservativos son el cloruro y el litio, mientras que un elemento reactivo es el hierro.

En los sistemas geotermales en particular, algunos componentes tienden a ser exclusivamente conservativos por la baja probabilidad de precipitar como minerales secundarios, como el boro y el bromuro (Henley y Ellis, 1983; Giggembach, 1991; Arnórsson, 2000). En cambio, los elementos no conservativos tienden a precipitar como ciertos minerales secundarios dependiendo de la

composición de la roca, del agua infiltrada, de los gases magmáticos, de las condiciones fisicoquímicas, etc. (Henley y Ellis, 1983; Arnórsson, 2000).

3.6 Interacción agua-roca

En todo acuífero profundo, subsuperficial o curso superficial, el agua fluye a través o en contacto con un cuerpo de roca. Durante el mismo, independientemente de su velocidad, el agua reaccionará químicamente con la roca, generando cambios en el sistema. Estos cambios se van desarrollando en pos de un nuevo estado de equilibrio (Henley y Ellis, 1983; Lister, 1983; Arnórsson, 2000; Nicholson, 2012). El proceso de intercambio de temperatura, composición química, condiciones redox, etc., se denomina interacción agua-roca. Durante este proceso el agua va tomando temperatura de la roca de caja en un sistema geotermal y disolviendo a la misma. Durante dicho proceso se desarrolla una transferencia composicional desde la roca hacia el fluido. Mientras que la respuesta química y textural de la roca frente a la interacción con las aguas es un cambio en su composición denominado alteración química, particularmente en las condiciones de la zona de estudio a este proceso se lo denomina alteración hidrotermal. Esta ocurre a través de transformaciones de fases, crecimiento de nuevos minerales, disolución y precipitación y reacciones de intercambio iónico (Henley y Ellis, 1983; Arnórsson, 2000).

Dichos procesos se ven favorecidos en condiciones de altas temperaturas, algo muy común en sistemas hidrotermales, ya que la temperatura es catalizadora de muchas reacciones geoquímicas. A su vez, un bajo pH también favorece el proceso de interacción agua-roca, ya que los protones disponibles reemplazan a los cationes presentes en los minerales de las rocas. De esta manera, es evidente que en la zonas de estudio donde se presentan estas condiciones se reconocerá en campo una gran alteración hidrotermal (Arnórsson, 2000; Nicholson, 2012).

3.7 Composición de la fase líquida en las manifestaciones

Para un estudio geoquímico en cualquier ambiente hídrico es necesaria la distinción entre los dos grupos más importantes de las especies iónicas, los aniones y los cationes. Desarrollar de manera separada el análisis de estos componentes ayuda a ordenar el estudio del sistema y de las características que este posee en general, ya que luego se realizará el análisis de estos grupos en conjunto (Ellis y Mahon, 1977; Giggenbach, 1988).

En los ambientes geotermales, se puede considerar, a grandes rasgos, que los aniones mayoritarios Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- son derivados mayormente de los gases de origen magmático. En cambio, los cationes mayoritarios, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , tienen su origen en la roca de caja que aloja al sistema hidrotermal (Henley y Ellis, 1983). También es esperable encontrar altas concentraciones en solución de especies no ionizadas como SiO_2 , de la cual la solubilidad se incrementa rápidamente con la temperatura.

Es común encontrar en bibliografía una división en cuatro tipos principales de aguas en sistemas geotermales ubicados aledaños a volcanes activos (Ellis y Mahon, 1964; Arnórsson et al., 1982):

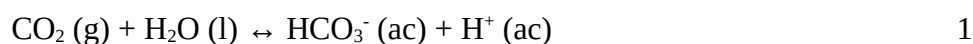
- a) Aguas neutras alcalino cloruradas que son característicamente aguas maduras de origen profundo, con altos contenidos de sodio y potasio e incluso de calcio.
- b) Aguas ácidas sulfatadas que absorben gases ácidos magmáticos de azufre, donde la interacción se produce tanto en profundidad como en aguas subsuperficiales. Estas aguas presentan altas concentraciones de cationes debido a la fuerte interacción con la roca de caja por el ataque ácido hacia la misma.
- c) Aguas neutras alcalinas bicarbonatadas, cuyo origen se debe a la condensación de gases en aguas subterráneas. El catión principal suele ser sodio, aunque no es menor la presencia de calcio y magnesio en la composición.
- d) Aguas ácidas sulfato-cloruradas, donde se da el aporte de gases magmáticos de manera directa sin la intervención de un acuífero de manera más profunda. Si bien es similar al grupo b), estas aguas cuentan con concentraciones elevadas de haluros. Los cationes presentan concentraciones similares debido al fuerte ataque a la roca de caja.

La composición química de la fase líquida no estará solo determinada por los aportes tanto de los gases y de la roca de caja, sino también por los procesos secundarios que se desarrollen en el sistema, como la precipitación de nuevos minerales más estables en estas condiciones físicoquímicas (Seward, 1974; Henley y Ellis, 1983). Dichos procesos están delimitados por la composición química del agua en cuestión, así como de la temperatura y acidez de la misma. El ingreso de gases magmáticos y la disolución de la roca de caja generan un aumento en las concentraciones de los iones en las aguas, mientras que la precipitación de minerales secundarios produce el efecto contrario. De esta manera, las concentraciones relativas de las aguas a comparación de la roca de caja difieren de manera significativa, siendo un factor fundamental la reactividad de las especies en solución (Henley y Ellis, 1983).

Es importante remarcar que el agua meteórica que recarga al sistema posee una composición química particular que depende de su interacción con el medio durante la infiltración.

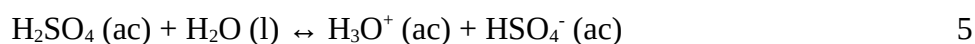
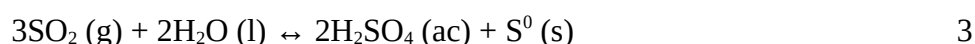
3.8 Aniones

Los tres aniones principales utilizados para el estudio geoquímico de cualquier sistema son Cl^- , HCO_3^- y SO_4^{2-} . Sin embargo, no son los únicos utilizados ya que dependiendo del sistema otros pueden tomar importancia como el F^- para ambientes volcánicos o NO_3^- para estudios biológicos. En particular, en los ambientes hidrotermales el origen de los aniones se debe principalmente al desgasado de los magmas profundos y la interacción con los cuerpos de agua (Giggenbach, 1997; Arnórsson, 2000). El HCO_3^- proviene principalmente del gas CO_2 , generado por la siguiente reacción:



Por lo que en aguas con pH menor a 4,5 la presencia de este ión es despreciable. Sin embargo, no es menor el aporte que puede haber de HCO_3^- por la presencia de calizas en la roca de caja.

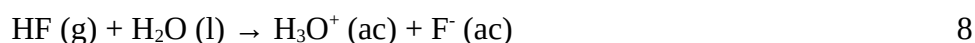
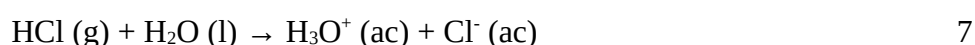
Por otro lado, el sulfato tiene su origen a partir de los gases SO_2 y H_2S según las reacciones:



El azufre desarrolla de esta manera un proceso de dismutación donde se oxida y reduce en una misma reacción. El ácido sulfúrico que se genera pierde sus protones (reacciones 5 y 6) acidificando al sistema en su conjunto y formando sulfato en solución. Por esta razón, la interacción del gas SO_2 con el sistema desarrolla aguas típicamente ácidas. Es importante remarcar que las cenizas

volcánicas son un aporte importante de azufre a las aguas en ambientes vinculados a volcanes activos, sobre todo en aquellas en las que no hay un contacto directo con la emanación de los gases ácidos.

Los aniones de los haluros como Cl^- y F^- se originan por la interacción de los gases HCl y HF con las aguas. Estos compuestos presentan una constante de disociación muy alta, por lo que la pérdida del protón en la reacción es irreversible, de esta manera también aportan a la alta acidez que presentan los cuerpos de agua que interactúan con estos gases. Esto se observa en las reacciones 7 y 8:



Así como con el azufre, el flúor es un componente importante de la ceniza volcánica por lo que no es menor el aporte que realizan las mismas a las aguas de ambientes vinculados a volcanes activos. Analizando la reactividad de los aniones descriptos se reconocen diferentes comportamientos. Por un lado el sulfato es levemente reactivo, ya que participa en la precipitación de minerales secundarios (alunita, jarosita, etc.) en aguas ácidas. Por otro lado, un comportamiento similar presenta el bicarbonato, ya que el mismo puede participar en la precipitación de minerales de carbonatos como calcita. En cambio el cloro, una vez solubilizado, es un ión altamente conservativo ya que no participa en reacciones secundarias una vez incorporado a la fase líquida, sobre todo en ambientes geotermales, por lo cual es un indicador del grado de madurez que posee el sistema (Giggembach, 1991).

Las relaciones entre estos iones dan mucha información sobre las características y origen de las aguas analizadas, por lo que es frecuente su utilización para la clasificación de las aguas en estudio como se ha mencionado previamente.

3.9 Cationes

Los utilizados comúnmente para la clasificación de aguas son el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , aunque otros elementos como el Fe y Al pueden dar mucha información del sistema estudiado. La presencia de estos elementos en las aguas se debe mayormente a la interacción de las mismas con la roca de caja, siendo en ambientes geotermales esta interacción muy fuerte debido a la temperatura y la posible

acidez de las aguas. Estos elementos son muy reactivos por lo que sirven para indicar el grado de equilibrio alcanzado en el sistema (Arnórsson, 2000).

El ataque de las aguas a la roca de caja trae aparejado un reemplazo del protón por los cationes mayoritarios en la roca hospedante, lo que desarrolla una tendencia hacia la neutralización de las aguas y un aumento en las concentraciones iónicas de las mismas, funcionando los minerales en contacto con el agua como base relativa.

Las relaciones catiónicas sirven para la clasificación de las aguas, así como para indicar el grado de madurez del sistema, ya que hay leves diferencias entre la reactividad de estos compuestos. Por ejemplo, puede reconocerse que las aguas ácidas sulfatadas y/o sulfatadas-cloruradas tienden a estar enriquecidas en Mg^{2+} con respecto a Na^+ y K^+ . Mientras que las aguas cloruradas asociadas a sistemas maduros tienden a estar enriquecidas en Na^+ (Giggenbach, 1997). Esto se debe a que, de igual manera que los aniones, las relaciones entre estos elementos se ven alteradas por procesos de precipitación de minerales secundarios, que dependen de las composiciones originales y de las variables físico-químicas de las aguas.

3.10 Elementos traza

El proceso principal que involucra la presencia de elementos traza en las aguas naturales es la interacción agua-roca. Es decir, el proceso de incorporación de estos al sistema acuoso se desarrolla de la misma manera que con los cationes mayoritarios, pero a menores relaciones debido a su menor concentración en la roca de caja. Sin embargo, en ambientes volcánicos no es menor el aporte que puede haber desde los gases volcánicos hacia el agua, sobre todo en elementos como el As, B, Bi, Cd, Se y Tl (Lepel et al., 1978; Smith et al., 1987; Symonds et al., 1992; Aiuppa et al., 2003a; Calabrese et al., 2011; Pokrovski et al., 2013). De esta manera, un análisis recurrente es la comparación entre la química de las aguas con la de roca de caja del sistema para entender los distintos procesos que se desarrollan en donde se involucran a estos elementos.

Un proceso muy común que se da en las aguas, que afecta mayormente a los elementos traza, es la generación de complejos. Estos se desarrollan a partir de la interacción entre el ión con elementos o compuestos de igual carga o distinta o con átomos específicos de moléculas que tengan disponibilidad para complejar el ión. Generalmente, los mismos se desarrollan de manera más efectiva entre el polo positivo del elemento traza y sectores de las moléculas o iones electronegativos. Es importante remarcar que el estudio de los elementos traza está fuertemente influenciado por la generación de complejos.

De esta manera, según su movilidad en el agua y con respecto a la roca circundante, los cationes mayoritarios, minoritarios y elementos traza pueden ser separados en 4 grupos (Baes y Mesmer, 1976; Stumm y Morgan, 1996; Aiuppa et al., 2000a, 2000b, 2005):

- i) los elementos alcalinos y alcalinos térreos (Na, K, Ca, Mg, Li, Ba, Be, Cs, Rb, Sr) son iones sumamente móviles debido a su tendencia de formar cationes con una configuración electrónica similar a la de los gases inertes en solución. Debido a su baja polarización, estos iones tienden a permanecer en solución como iones libres, ya que se presentan con una mayor atracción hacia el agua u otros ligandos inorgánicos;
- ii) los elementos que forman oxi e hidroxianiones (As, Bi, Mo, Se, Tl, U) debido a su alta tendencia a formar este tipo de complejos en sus estados de valencia más altos (V, VI). Su alto potencial iónico y poder polarizante deriva en el ión O^{2-} como único ligando, que forma aniones sumamente solubles;
- iii) los elementos intermedios o de transición interna (Fe, Mn, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, Te, V, Zn) tienden a formar hidroxicomplejos durante el proceso de hidrólisis, favorecido por el decrecimiento del radio iónico y el aumento de la carga. A su vez, debido a la correlación que existe entre el primer producto derivado de la hidrólisis de estos elementos y la solubilidad de sus correspondientes óxidos e hidróxidos, la movilidad de los mismos se ve limitada debido a la formación de compuestos insolubles. Y al tener estos elementos de transición distintos estados de oxidación, las condiciones redox juegan un rol importante para determinar la movilidad de dichos iones en solución, donde un estado reducido puede ser más soluble que un estado oxidado, y viceversa;
- iv) los elementos inmóviles (Al, Hf, Ta, Th, Ti, Y, Zr) que son difícilmente removibles de la roca de caja o que tienden a formar y precipitar como minerales secundarios debido a la baja solubilidad de sus hidroxiones.

3.11 Elementos de tierras raras

La presencia de estos elementos en las aguas tiene el mismo origen que el resto de los iones de carga positiva, es decir a través de la interacción agua-roca. En particular estos elementos tienen un comportamiento típicamente inmóvil, por lo que la variación de los mismos en las aguas se puede deber a cuatro factores principales (Michard, 1989; Lewis et al., 1997; Lewis et al., 1998; Gimeno Serrano et al., 2000; Moller, 2002):

- i) la intensidad de la interacción agua-roca, que define las concentraciones de estos elementos en los fluidos, ya que la abundancia y distribución de las mismas en la roca fuente otorgarán la impronta principal al fluido;
- ii) la posible formación de complejos en las aguas, donde los mismos juegan un rol esencial como catalizadores de la disolución de la roca de caja, lo cual depende casi exclusivamente de la naturaleza del fluido circulante. Algunos de los complejos más importantes de aguas naturales (como oxidrilos y carbonatos) no están presentes en aguas ácidas, pero si tienen una gran importancia en estas aguas los aniones sulfatos, cloruros, fluoruros, fosfatos, etc.;
- iii) la estabilidad y naturaleza de minerales secundarios con respecto a la temperatura y química del fluido y la posible incorporación de las tierras raras a los mismos una vez que se forman en el fluido;
- iv) la posible adsorción de las tierras raras sobre superficies de minerales secundarios que precipitan en el sistema.

4 Metodología de muestreo y análisis

4.1 Introducción

En cualquier muestreo de campo y la posterior determinación de la composición química de las aguas, sean estas termales o hídricas sin contacto directo con el sistema volcánico-hidrotermal, es fundamental poder analizar en laboratorio exactamente lo muestreado en campo. Es decir, utilizar una metodología que permita capturar la muestra de manera tal que, al ser analizada posteriormente en laboratorio, se pueda reproducir la composición exacta en el sitio donde se tomó la misma al momento del muestreo. Para cumplir este objetivo, es preciso utilizar una metodología que no contamine la muestra. Pero además se requiere mantener a las especies constituyentes de la muestra en condiciones necesarias para que mediante las distintas metodologías de análisis puedan ser identificadas y cuantificadas. Lo que implica específicamente dividir el muestreo del agua en distintas técnicas y recipientes de acuerdo con los posteriores requerimientos analíticos. Esto incluye además la posible separación y transformación de algunas especies para evitar el desarrollo de reacciones posteriores al muestreo, que alterarían la determinación de la composición original. De esta manera, se detalla la forma en la que se llevaron a cabo los muestreos de las aguas en campo y una descripción completa de las metodologías utilizadas en los laboratorios, donde fueron realizados los análisis para determinar las composiciones químicas para el desarrollo del presente trabajo.

4.2 Muestreo de campo

Las técnicas de muestreo utilizadas durante las campañas realizadas para al presente trabajo corresponden a las técnicas convencionales que se desarrollan en cualquier trabajo de geoquímica de agua (APHA, 1995; Armannsson y Olafsson, 2009).

La técnica utilizada para el muestreo de las aguas fue la misma para todos los tipos de aguas presentes en la zona de estudio, variando únicamente la forma de almacenamiento de las muestras de acuerdo al grupo de constituyentes que se busca analizar.

Los puntos de muestreo involucrados en este trabajo consisten tanto de las vertientes termales y las aguas burbujeantes de las zonas termales, como de los ríos, arroyos, lagos y lagunas de la zona de estudio.

Previo a la toma de muestras estrictamente, es necesaria la medición *in situ* de los parámetros fisicoquímicos en las aguas. Son varios los parámetros que pueden ser medidos que otorgan información sobre las características de las aguas que se están midiendo, y que permiten hacer un rápido control y seguimiento de las mismas. Estos parámetros son el pH, la conductividad eléctrica (CE), la temperatura, el oxígeno disuelto, el potencial eléctrico, entre otros. Particularmente en este trabajo nos centraremos en los tres primeros, ya que fueron los únicos medidos sistemáticamente en todas las campañas de muestreo llevadas a cabo. El instrumento que se utilizó para estas mediciones es un equipo multiparamétrico marca HANNA modelo HI191 991301 (figura 4.1a).



Figura 4.1: a) Equipo multiparamétrico para análisis de parámetros fisicoquímicos; b) Botella plástica de 250 ml para análisis de aniones mayoritarios; c) Conjunto de botellas plásticas de 100 ml para análisis de cationes mayoritarios.

Una función de acidez implica medir la capacidad termodinámica de aceptación o donación de protones (H^+). En particular, la escala de pH es la función de acidez más utilizada e ideal para soluciones acuosas diluidas. Por lo tanto, el pH se define según la siguiente ecuación:

$$pH = -\log\{H^+\}$$

La medición *in situ* de pH es de suma importancia para cualquier trabajo de geoquímica de aguas. El grado de acidez de las mismas permite inferir posibles reacciones que se están llevando a cabo en

el sistema estudiado, sobre todo en un sistema vinculado a un volcán activo. Un pH ácido promueve una mayor interacción agua-roca, por lo cual es muy probable que aguas con pH bajo tengan altas concentraciones iónicas (Stumm y Morgan, 1996). A su vez, muchos procesos de precipitación de minerales pueden estar favorecidos o inhibidos según el valor de pH del agua (Stumm y Morgan, 1996).

La temperatura, un parámetro físico que expresa cuan caliente o frío se encuentra un objeto (específicamente agua en este trabajo; Schroeder, 1999; Wilde, 2006), fue medida a través del termómetro incorporado en el multiparamétrico mencionado previamente. En las aguas del sistema este parámetro se ve afectado principalmente por la interacción de dichas aguas con los gases calientes emanados desde la cámara magmática. Si bien la exposición al sol o a rocas calientes pueden elevar la temperatura de estas aguas, en el sistema estudiado todas las aguas con temperaturas mayores a la temperatura ambiente se encuentran vinculadas directa o indirectamente con los gases del sistema magmático profundo. A su vez, la temperatura afecta a los procesos que se desarrollan en las aguas estudiadas, ya que la misma puede funcionar como catalizadora o inhibidora de ciertas reacciones químicas según la temperatura a la que se encuentre el líquido. A su vez, la interacción agua-roca también se ve favorecida por altas temperaturas, promoviendo la disolución de la roca de caja.

La CE es la capacidad, en este caso del agua, de transmitir la electricidad a través de ella. Esta capacidad está directamente vinculada con la cantidad de iones disueltos que el agua posee, por lo que a mayor CE mayor será el número de iones disueltos. De la misma manera que el pH y la temperatura, la CE medida *in situ* permite inferir características del punto muestreado, ya que se espera que aguas con altas CE tengan altas concentraciones iónicas, mientras que aguas con bajas CE posean una baja concentración iónica.

Una vez medidos los parámetros físicoquímicos en campo, se desarrolla la toma de muestras propiamente dicha. Teniendo como objetivo la realización de un muestreo consistente, se busca evitar la contaminación del agua muestreada y se utiliza una jeringa para extraer el agua, desechando las veces que sea necesario la recarga de la jeringa para efectuar un efectivo enjuague de la misma. O en su defecto, recoger directamente la muestra de agua desde el lugar de muestreo, lavando los recipientes al menos tres veces y rellenándolos completamente, evitando dejar espacios con aire. El recipiente donde se colecta la muestra varía de acuerdo con el tipo de análisis a realizar en el laboratorio, por lo cual, por cada sitio muestreado deben ser obtenidas al menos 3 muestras, que corresponden a:

- a) Muestras en botellas plásticas de 250 ml con contratapa para el análisis de aniones mayoritarios (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- ; figura 4.1b).
- b) Muestras en botellas plásticas de 100 ml con contratapa para el análisis de cationes mayoritarios (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ; figura 4.1c).
- c) Muestras en botellas plásticas de 50 ml con contratapa para el análisis de cationes minoritarios, elementos traza y tierras raras.

Es importante considerar que todas las muestras recolectadas en los envases deben ser llenadas hasta el máximo de su capacidad, es decir, totalmente ausentes de aire, para evitar la contaminación con aire.

En el caso de la toma de muestras b) y c), es necesaria una filtración *in situ* de las aguas tomadas. Para este trabajo se utilizaron filtros de 0,45 μm de diámetro de poro, pudiéndose desarrollar el mismo de dos maneras. Por un lado, a través de la utilización de jeringas con filtros descartables o portafiltros reutilizables de 25 mm (figura 4.2a), o a través de la utilización de una bomba de vacío manual conectada a una torre de filtración con filtros descartables de 47 mm (figura 4.2b y 4.2c; (Arnórsson et al., 2006). La finalidad de la filtración es remover todos los sólidos que pueden tanto obstruir algunos instrumentos de laboratorio durante el análisis de agua, como evitar la adsorción de iones sobre la superficie de los mismos (Stumm y Morgan, 1996) que puedan modificar las concentraciones reportadas por los análisis químicos.

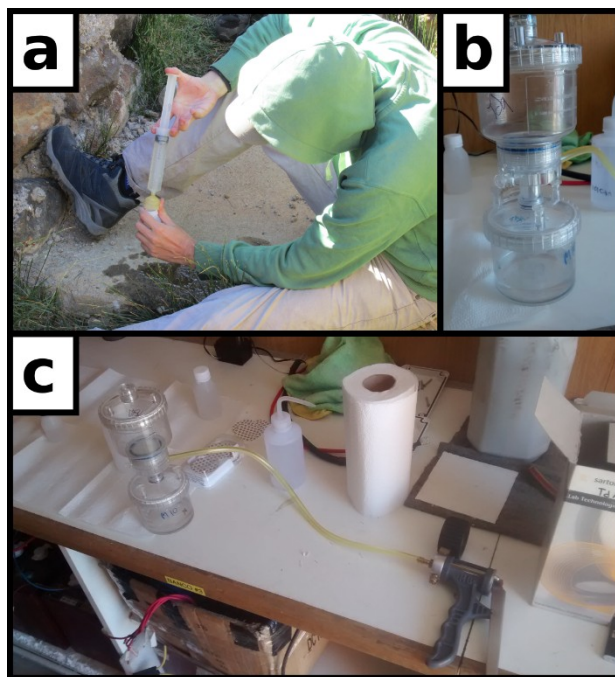


Figura 4.2: a) Filtración de muestras a través de jeringas con filtros descartables de 25 mm; b) y c) Equipo para filtrar con torre de filtración, filtros de 47 mm y bomba de vacío manual.

A su vez, estas muestras filtradas cuando presentan pH superior a 3 deben ser acidificadas con ácido HNO_3 *Suprapur* concentrado de alta pureza. La acidificación tiene por objetivo preservar los cationes contenidos en las aguas a fin de evitar la adsorción de estos sobre las paredes de los envases, evitando la subestimación de sus concentraciones durante el análisis de laboratorio. Por lo que, los protones aportados mediante la acidificación de la muestra reemplazan a los elementos de carga positiva que se adsorben sobre la superficie del envase que poseen carga negativa.

Para las aguas que presentan una temperatura mayor a 40°C es necesario tomar una muestra aparte para analizar el Si, realizando una dilución 1:5 en una botella plástica de 50 ml. Esto es necesario debido a que este compuesto tiende a precipitar a temperaturas menores a la mencionada una vez refrigerada la muestra para su conservación. De esta forma, la dilución evita la saturación y precipitación de SiO_2 cuando las muestras se enfrían, lo que subestimaría el contenido del mismo en los análisis de laboratorio.

Para este trabajo, también fueron muestreados precipitados sólidos que se encontraban sobre el lecho de algunos sitios de muestreo para análisis de rayos X. El primer sólido tomado es de color naranja y fue encontrado en gran parte del sistema hídrico principal (lago Caviahue-río Argio inferior) durante la mayoría de las campañas realizadas (figura 4.3a). El segundo sólido muestreado

de color blanco también pudo ser reconocido sobre el lecho del río Agrio inferior, pero en zonas mucho más acotadas que el primer sólido (figura 4.3b).

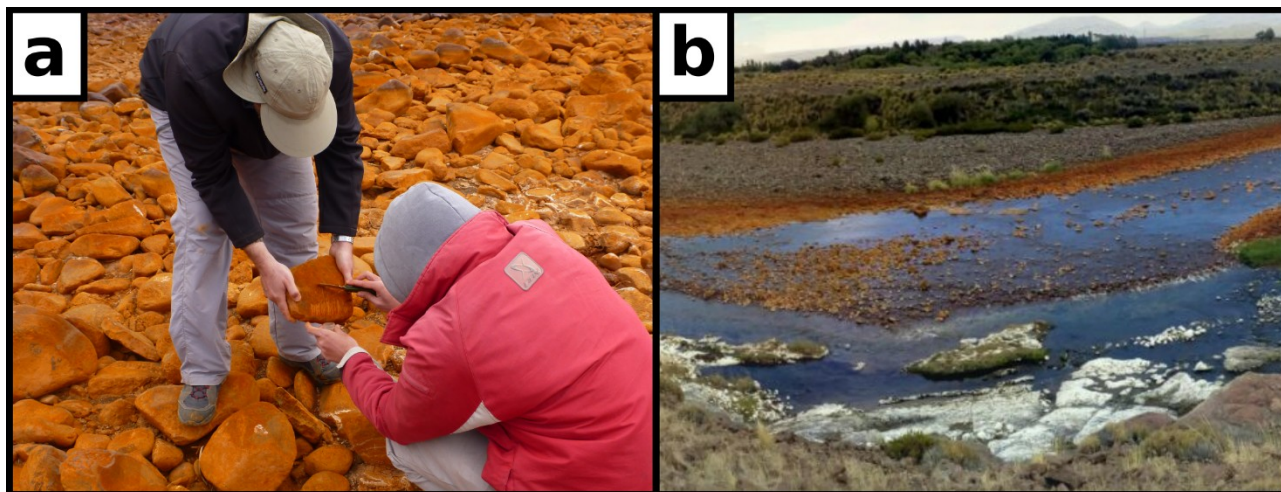


Figura 4.3: a) Toma de muestras de precipitados de color naranja en la Puerta de Trolope de 2017; b) Unión del río Agrio inferior y río Ñorquin donde se muestreo el precipitado de color blanco en 2017.

4.3 Análisis químicos en laboratorio

Los análisis para cuantificar la composición química de las muestras tomadas fueron realizados en diferentes laboratorios según la variable a analizar.

En los laboratorios del Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR) fueron analizados los aniones mayoritarios y cationes mayoritarios de todas las campañas. A su vez, en estos laboratorios también se analizaron los elementos traza y tierras raras en las campañas de 2019 y 2020. Mientras que estos mismos componentes, para las muestras de las campañas 2017 y 2018, fueron analizados en laboratorios de la Università degli Studi di Palermo (Italia).

En los laboratorios del SEGEMAR, para analizar los aniones mayoritarios fue utilizado el método 4110 B del Standard Methods 23rd Edition utilizando un cromatógrafo iónico Methrom 850 Professional IC y una columna Metrosep A Supp 5. En el caso de los cationes mayoritarios, elementos traza y tierras raras fue utilizado un ICP-OES Optima 5300 DV. Perkin Elmer, siguiendo el método 3120 B del Standard Methods 23rd Edition. Mientras que para estos mismos iones en los laboratorios de Italia fue utilizado un ICP-MS usando un equipo Agilent 7500ce. En ambos lugares de medición, las calibraciones para los análisis fueron preparadas diariamente utilizando diluciones de soluciones estándares de marca Merck con ácido nítrico ultrapuro de 0.14 mol/L.

Los análisis de sólidos fueron realizados en laboratorios del Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE) de la Universidad de Buenos Aires. Para esto los sólidos fueron molidos, secados y tamizados por una malla N.º 200 para ser analizados mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro Siemens D5000 y un tubo Cu-K α . Durante la preparación de las muestras se utilizó un porta-muestra que favorece la orientación aleatoria de los cristales, disminuyendo así las fuentes de errores sobre la medición. Los patrones PRDX fueron medidos en el rango de 2θ igual a 10° a 70° , con escalonado de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 2 segundos por escalonado. Se utilizó un voltaje de 40 kV y un amperaje de 30 mA. Los datos fueron analizados mediante el software de procesamiento de patrones de difracción de rayos X JADE.

4.4 Modelado geoquímico

En función de los datos de concentraciones iónicas obtenidas para las muestras de aguas, se calcularon las actividades iónicas de los elementos en solución mediante el *software* PHREEQC versión 3.1.4 (Parkhurst y Appelo, 2013) utilizando la base de datos Minteq.dat para cada muestra tomada en campo y de bibliografía encontrada para el sistema hidrológico del CVCC.

La finalidad de este cálculo estuvo dirigida para la obtención de valores de Kps de los minerales precipitados en el sistema. Para el cálculo realizado por el programa se asumieron a las soluciones en equilibrio con O₂ y CO₂ atmosférico, ya que todas las aguas se encuentran en condiciones de movimiento y no estancadas, facilitando de esta manera la mezcla con el aire. Debido a las condiciones oxidantes de las aguas (Gammons et al., 2005; Rodríguez et al., 2015; Llano, 2016) se consideró que casi todo el hierro presente se encuentra como Fe³⁺, algo demostrado por Parker et al. (2008). En otras regiones también se ha reconocido que en condiciones de pH muy ácido el Fe tiende a estar en su estado de oxidación más alto (Stumm y Morgan, 1996; Delmelle et al., 2000). A su vez, se tomó como valor estándar un potencial eléctrico de 12 que equivale a valores de Eh cercanos a 700 mv medidos por otros autores (Gammons et al., 2005; Kringel et al., 2006; Rodríguez et al., 2016).

4.5 Sistematización de datos bibliográficos

Como se ha mencionado previamente, la literatura disponible sobre estudios de las aguas presentes en el CVCC es extensa. Dicha literatura incluye temáticas tan diversas como: estudios realizados en torno al posible desarrollo de monitoreo volcánico con las aguas del sistema (Agusto et al., 2012; Agusto y Varekamp, 2016); estudio descriptivos sobre el SVH de manera general (Gammons et al.,

2005; Kringel et al., 2006; Pedrozo et al., 2008; Varekamp, 2008, 2015; Varekamp et al., 2009; Agosto et al., 2012; Llano et al., 2022a); estudios sobre los precipitados en el SVH (Rodríguez et al., 2016; Llano et al., 2020); estudios sobre diversos parámetros fisicoquímicos en el sistema (Parker et al., 2008; Cabrera et al., 2016; Temporetti et al., 2019); análisis sobre algunos elementos traza específicos (Farnfield et al., 2012; Cabrera et al., 2020); estudios sobre las zonas geotermales (JICA, 1992; Panarello, 2002; Gaviria Reyes et al., 2016; Tardani et al., 2019); organismos biológicos en las aguas (Chiacchiarini et al., 2010; Giaveno et al., 2013; Urbietta et al., 2015); peloides en las ACV (Vela et al., 2018); tesis de licenciatura y doctorales (Agosto, 2011; Alexander, 2014; Llano, 2016; Muñoz López, 2017; Szentiványi, 2018); etc.

Así, queda evidenciado que el estudio de las aguas del CVCC es de sumo interés dentro de la comunidad científica argentina e internacional. Es por esto que más de 400 muestras de los distintos grupos de aguas del sistema estudiado están disponibles en la bibliografía. Claro está que no todas los análisis se presentan con la misma cantidad de parámetros y especies analizadas, presentándose la mayoría con resultados acotados. De esta manera, partiendo de los análisis desarrollados específicamente para esta tesis doctoral, los datos bibliográficos fueron sistematizados y utilizados, en donde fuera posible, para los diversos análisis e interpretaciones desarrolladas.

4.6 Análisis estadísticos

La cantidad de datos disponibles en la zona de estudio permite realizar un análisis estadístico de componentes principales (PC por su siglas en inglés), con el objetivo de poder trabajar y analizar un número menor de variables que la totalidad de los iones mayoritarios y elementos traza.

4.6.1 Componentes principales

La finalidad de un análisis de componentes principales es reducir la cantidad de factores o variables analizadas a un pequeño grupo de componentes (nuevas variables) que no están correlacionados y que explican, a su vez, gran parte de la variabilidad de los datos (Reimann et al., 2002). De esta manera, se reduce la dimensionalidad del conjunto de datos utilizados para el análisis.

Este tipo de análisis desarrolla un nuevo sistema de coordenadas para la distribución de un conjunto de datos analizados, donde la varianza más grande de dicho conjunto es definida como el primer PC principal. Luego se continúa con la segunda varianza más grande transformándose en el segundo componente principal, continuando hasta definir tantos componentes principales como variables originales. La particularidad con este análisis, es que los primeros componentes principales, es decir los que presentan la varianza más grande, pueden explicar gran parte de la varianza total del

sistema, otorgando la posibilidad de utilizar solamente algunos componentes, reduciendo un sistema de muchas variables a solamente algunas pocas que pueden ser trabajadas en gráficos bivariantes.

El resultado de un análisis de componentes principales se divide de la siguiente manera:

- *Loadings*: es el peso que tiene cada variable en cada componente analizado, es decir la importancia que tiene cada antigua variable dentro de los nuevos componentes principales. Por lo tanto, cada variable analizada cuenta con un valor de *loading* para cada componente principal.

- *Score*: es el valor específico obtenido de cada componente en cada observación u objeto analizado. Es decir, la importancia de cada componente principal para cada una de las muestras estudiadas. Por lo tanto, cada muestra cuenta con un valor de *score* para cada componente principal.

De todas maneras, si bien es necesario un cuidado particular a la hora de la utilización y la interpretación de la información otorgada por la estadística multivariable (Reimann et al., 2002), la finalidad de este estudio es el aporte a corroborar o refutar las propuestas de clasificación y procesos presentes en el sistema, realizadas por autores que han trabajado en la zona de estudio. Este tipo de trabajos ya ha sido utilizado para el estudio de geoquímica de aguas en otros sistemas investigados (Giammanco et al., 1998; Adams et al., 2001; Reghunath et al., 2002; Jalali, 2010; Crespo et al., 2017).

El *software* utilizado para el análisis estadístico fue RStudio versión 1.2.1335 (2009-2019), con sus respectivas bases de datos convencionales.

4.6.2 *Procesamiento de datos para análisis estadísticos*

Previo a la aplicación del método de componentes principales, fueron analizados con detenimiento los datos que se utilizaron para la investigación. En ambientes naturales pocas veces se observa una distribución normal de los datos, menos aún cuando se trabaja con concentraciones iónicas, donde dichas distribuciones suelen ser más bien asimétricas con una cola hacia la derecha (Reimann et al., 2008). Lo recomendable para análisis estadísticos es que los datos tengan una distribución lo más normal posible, por lo que las transformaciones de los mismos es una metodología muy usada. Si bien hay diferentes tipos de transformaciones, una de las más utilizadas es la transformación logarítmica de los datos, normalizando la distribución (Cloutier et al., 2008). Luego de dicha transformación es necesario escalar los datos, realizándose comúnmente un autoescalado de los mismos. Esto es restar cada dato por la media del conjunto de dicha variable y luego dividirlos por su desviación estándar con la finalidad de centrarlos en torno a 0 y que tengan valores entre -3 y +3 para la gran mayoría de los datos. De esta manera, todas las variables tienen el mismo peso para el análisis estadístico, sin encontrarse este influenciado por las variables que presentan los valores

absolutos más grandes. Un cuidado específico se debe tomar si el conjunto de datos cuenta con *outliers*, ya que estos pueden traer problemas durante análisis estadísticos multivariantes por aumentar el peso de ciertos factores poco representativos. Los *outliers* pueden ser borrados de la tabla de datos, aunque esto no es recomendable, o se puede trabajar con ellos pero tomando ciertas precauciones para relativizar su peso (Reimann et al., 2002). Mayormente una transformación logarítmica ayuda a evitar el problema de los *outliers*. Vale la pena remarcar que dentro de los datos analizados son comunes algunas muestras con concentraciones altas de todas las variables en las aguas de las zonas directamente vinculadas a los gases magmáticos, sobre todo durante períodos de alta actividad volcánica como los años 2000 y 2012 (Agusto y Varekamp, 2016). Por lo que no tomar en cuenta los valores altos que podrían considerarse *outliers* generaría un sesgo a la hora de analizar los principales procesos que se desarrollan en el sistema estudiado. De cualquier manera, en este trabajo una transformación logarítmica fue suficiente para evitar las desviaciones que dichos valores altos hayan podido generar.

Una vez autoescalados los datos se realizó el cálculo de los componentes principales y luego fue aplicada una rotación *varimax* buscando una simplicidad a la hora de la interpretación de los *loadings* y los *scores*. A partir de este punto, los componentes principales que presenten una varianza mayor a 1, es decir que puedan servir para explicar al menos una variable del sistema por si solos, son tomados en cuenta para el análisis, mientras que el resto de los componentes principales no son utilizados.

Luego del tratamiento previo de los datos, se realizaron análisis de componentes principales, siendo estos análisis comúnmente utilizados en estudios de geoquímica de aguas de ambientes naturales (Reimann et al., 2008). Si bien es necesario un cuidado particular a la hora de la utilización y la interpretación de la información otorgada por la estadística multivariante (Reimann et al., 2002), la finalidad de este estudio es el aporte a la corroboración o refutación de las propuestas de clasificación y procesos realizadas previamente en este trabajo.

5 Resultados

5.1 Resultados parámetros fisicoquímicos y elementos mayoritarios

En las 4 campañas de trabajo de campo desarrolladas durante los meses de febrero y marzo entre los años 2017-2020, se han tomado un total de 72 muestras. La ubicación de los sitios de muestreo se presenta en la figura 5.1 y las mediciones de campo y resultados químicos de laboratorio son presentados en la tabla 1 (Capítulo anexos). Las aguas muestreadas han sido clasificadas a partir de la propuesta de Augusto (2011) según lo mencionado en el capítulo 2. Se han tomado 36 muestras de aguas del sistema volcánico-hidrotermal (SVH), 20 muestras de las aguas calentadas por vapor (ACV) y 11 muestras de las aguas de deshielo (AD). Mientras que las restantes 6 muestras pertenecen a aguas aún no clasificadas dentro del complejo volcánico estudiado.

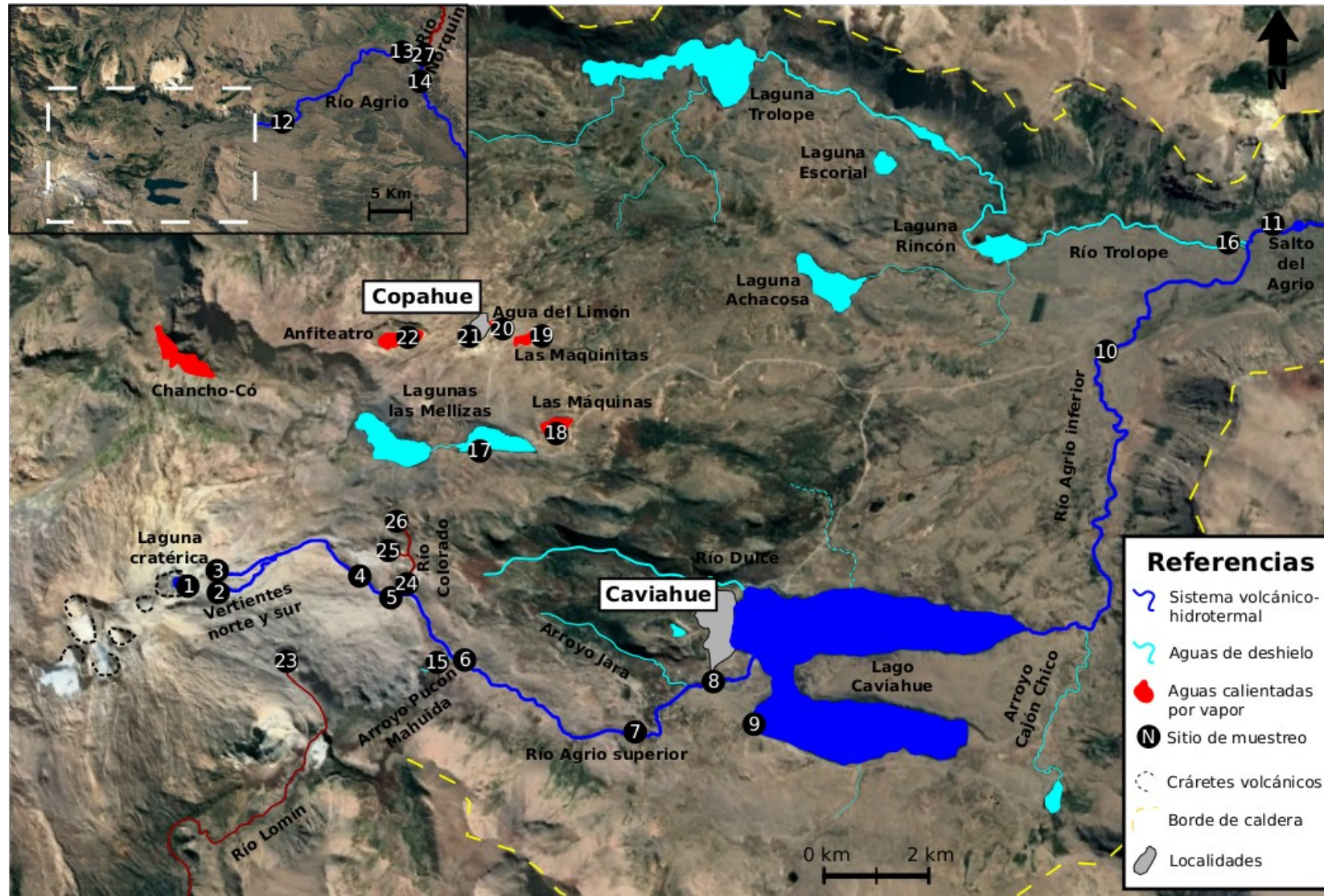


Figura 5.1: Ubicación geográfica de los sitios de muestreo del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue.

5.1.1 Aguas del sistema volcánico-hidrotermal

Durante el año 2017 el volcán Copahue desarrollaba emisión de columnas de cenizas de baja escala de manera intermitente, donde un cono de escoria reemplazaba a la laguna cratérica (figura 5.2a; Agosto y Velez, 2017; Baez et al., 2020). Esta situación impidió la toma de muestras de la laguna para la campaña de marzo de 2017. Para el año 2018, si bien todavía existía de maneja residual el cono de escoria, se presenciaban dos lagunas dentro del cráter (figura 5.2b) separadas una de la otra por el material eyectado correspondiente al mismo período eruptivo. La laguna aledaña al cono de escoria presentaba emanación de gases de manera similar a los últimos 20 años (Agusto et al., 2012; Agosto y Varekamp, 2016) y una temperatura medida por encima de los 50° C. La segunda laguna, la única que pudo ser muestreada en esa campaña, tenía una temperatura de 8° C, pH levemente ácido (3,6) y CE de 0,28 mS/cm. Para la campaña de marzo del 2019, el material que separaba ambas lagunas había sido erosionado, observándose la laguna cratérica reconstituida a como existió en la última década (figura 5.2c; Agosto y Varekamp, 2016; Agosto y Velez 2017), continuando esta situación para los años 2020 en adelante. Ya en los años 2019 y 2020, con la laguna reconstituida (sitio 1), las aguas muestreadas presentaban valores de temperaturas de 42° y 52° C, pH de 1,4 y 0,7 y CE de 54,1 mS/cm. La laguna cratérica fría presentó concentraciones iónicas de SO_4^{2-} de 62 mg/L, Cl^- de 18 mg/L, F^- de 2,3 mg/L, Na^+ de 2,2 mg/L, K^+ de 1,2 mg/L, Ca^{2+} de 8,8 mg/L y Mg^{2+} de 7,2 mg/L. Y para la muestra del 2019, la laguna cratérica indicó concentraciones aniónicas de SO_4^{2-} de 5029 mg/L, Cl^- de 5240 mg/L, F^- de 373 mg/L para el año 2019. Mientras que las concentraciones de los cationes mayoritarios fueron de Na^+ de 98 y 199 mg/L, K^+ de 9 y 34 mg/L, Ca^{2+} de 413 y 482 mg/L, Mg^{2+} 755 y 552 mg/L, para los años 2019 y 2020 respectivamente.

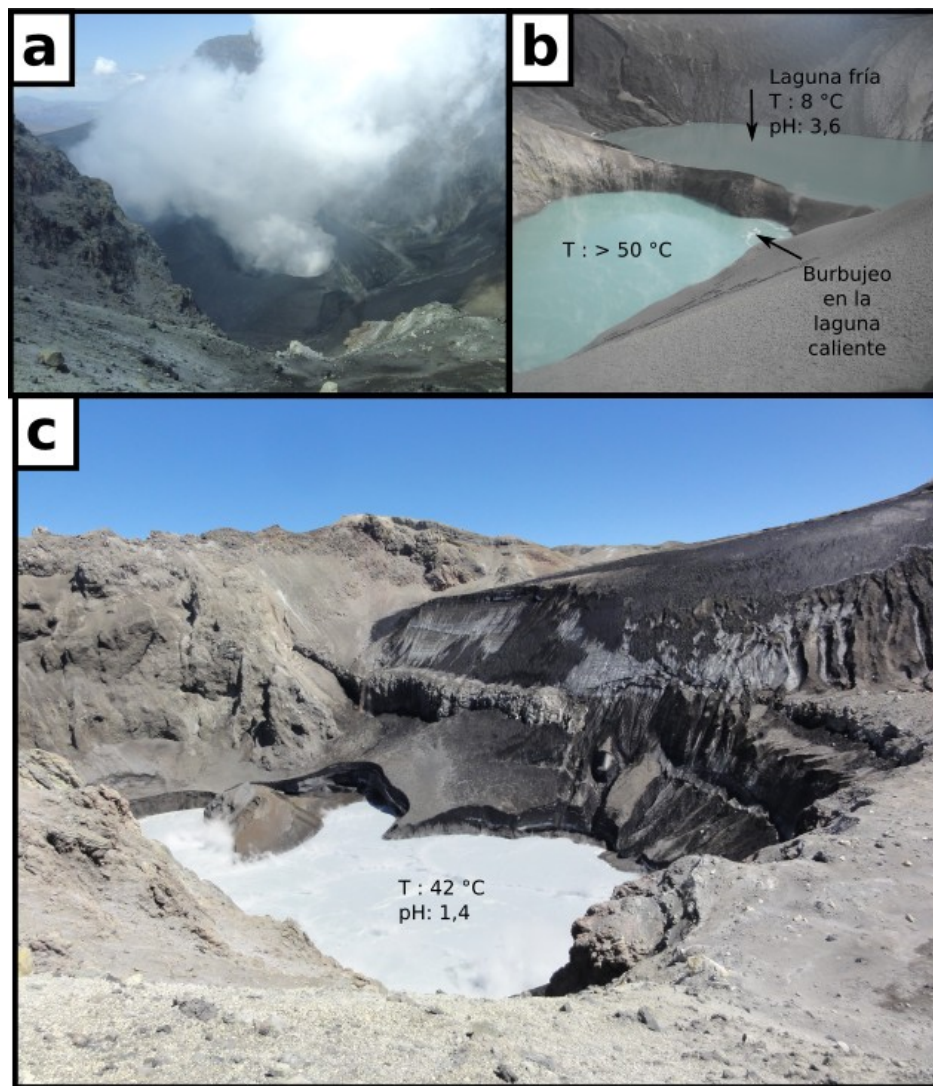


Figura 5.2: a) Zona cratérica del volcán con el cono de escoria en la campaña de 2017, b) lagunas cratéricas caliente y fría en la campaña de 2018 y c) laguna cratérica unificada en la campaña de 2019.

Como se ha mencionado previamente, desde el margen E de la cima del volcán emergen dos vertientes ácidas y calientes, las cuales fueron denominadas vertiente sur (sitio 2) y vertiente norte (sitio 3). Estas vertientes han sido muestreadas en todas las campañas realizadas, midiéndose en campo para la vertiente sur temperaturas de 19° a 32° C, pH de 2,0 a 2,9 y CE de 18,3 a más de 20 mS/cm (la saturación del instrumento se da a 20 mS/cm). Mientras que en la vertiente norte se han registrado temperaturas de 19° a 36° C, pH de 1,8 a 2,0 y CE de 16,4 a 19,3 mS/cm. Es importante remarcar que no siempre se pudo acceder a las nacientes de estas vertientes, ya que la geomorfología del lugar está constantemente afectada por la actividad volcánica y los mantos de nieve, imposibilitando el acceso al área en algunas ocasiones. De esta manera, las temperaturas

medidas no representan los valores a los cuales estas vertientes salen a superficie, ya que fueron muestreadas a decenas de metros de este punto geográfico. A su vez, las composiciones químicas indican concentraciones muy elevadas para todos los iones mayoritarios en ambas vertientes. Para la vertiente sur los aniones presentan valores para el SO_4^{2-} entre 1613 y 10926 mg/L, Cl^- entre 491 y 5964 mg/L y F^- entre 71 y 196 mg/L. Mientras que para los cationes las concentraciones varían para el Na^+ de 85 a 564 mg/L, K^+ de 9 a 108 mg/L, Ca^{2+} de 190 a 790 mg/L y Mg^{2+} de 310 a 2195 mg/L. Para el caso de la vertiente norte los resultados son similares tanto para aniones como cationes con concentraciones de SO_4^{2-} de 4043 a 6526 mg/L, Cl^- de 1982 a 3333 mg/L, F^- de 177 a 300 mg/L, Na^+ de 203 a 379 mg/L, K^+ de 9 a 90 mg/L, Ca^{2+} de 561 a 754 mg/L y Mg^{2+} de 545 a 1174 mg/L.

La confluencia aguas abajo entre las dos vertientes conforma el río Agrio superior, en este punto las aguas ya presentan temperatura ambiente. El río Agrio superior fue muestreado en varios sitios a lo largo de su cauce (sitios 4, 5, 6, 7 y 8) hasta desembocar en el lago Caviahue. A lo largo del trayecto de este río se desarrolla el ingreso de cursos correspondientes a las aguas de deshielo, produciendo un ligero cambio en su composición y parámetros fisicoquímicos desde su nacimiento hasta el último punto de muestreo. Sin embargo, estos valores varían año a año según la actividad del volcán (Agusto et al., 2012; Agusto y Velez, 2017) y según las precipitaciones desarrolladas durante todo el año, en especial durante el invierno. De esta manera, el pH medido en las diferentes campañas de muestreo y a lo largo del recorrido del mismo ha variado desde 2,0 a 3,7, mientras que sus CE tomaron valores de 2,5 a 17,5 mS/cm. A su vez, esta gran amplitud de valores obtenidos en los parámetros fisicoquímicos, a excepción de la temperatura ($15^\circ - 22^\circ \text{C}$), se vio reflejada en los contenidos iónicos, con concentraciones que varían para SO_4^{2-} de 535 a 6735 mg/L, Cl^- de 178 a 3496 mg/L, F^- de 7,1 a 82 mg/L, Na^+ de 40 a 368 mg/L, K^+ de 5 a 40 mg/L, Ca^{2+} de 83 a 552 mg/L y Mg^{2+} de 84 a 1125 mg/L.

El río Agrio superior desemboca en el lago Caviahue (sitio 9), donde el muestreo en este cuerpo de agua ha sido realizado en el margen O del brazo S. Este sitio es el que presenta menos cambios composicionales a lo largo de los años. Sin embargo, de marzo de 2017 a marzo de 2018 se ha observado una variación física en el lago. Previamente a la campaña de marzo de 2018, la coloración del lago era de un azul oscuro y en los márgenes no se reconocían precipitados (figura 5.3a). Pero a partir de este año, la coloración del lago se hizo más turquesa y se reconocen precipitados de minerales de color naranja descriptos como schwertmannita, un hidroxisulfato de Fe (Alexander, 2014; Llano et al., 2020) en los márgenes del lago (figura 5.3b), manteniéndose estas condiciones por los siguientes años. A su vez, el lago siempre ha presentado temperatura ambiente

(14° - 22° C), pero ha variado su pH de 2,3 a 3,1 y sus CE de 0,85 a 0,87 mS/cm. Este aumento de pH del año 2017 (2,3) al año 2018 (3,1) es el factor principal que determina la precipitación de schwertmannita en el lago (Gammons et al., 2005; Agosto y Varekamp, 2016; Llano et al., 2020). De similar manera con sus parámetros fisicoquímicos, el lago mantuvo sus concentraciones iónicas relativamente constantes a lo largo de los últimos años, con concentraciones de SO_4^{2-} de 215 a 357 mg/L, Cl^- de 67 a 79 mg/L, F^- de 4,7 a 5,3 mg/L, Na^+ de 10 a 14 mg/L, K^+ de 3,2 a 5 mg/L, Ca^{2+} de 23 a 25 mg/L y Mg^{2+} de 22 a 28 mg/L.

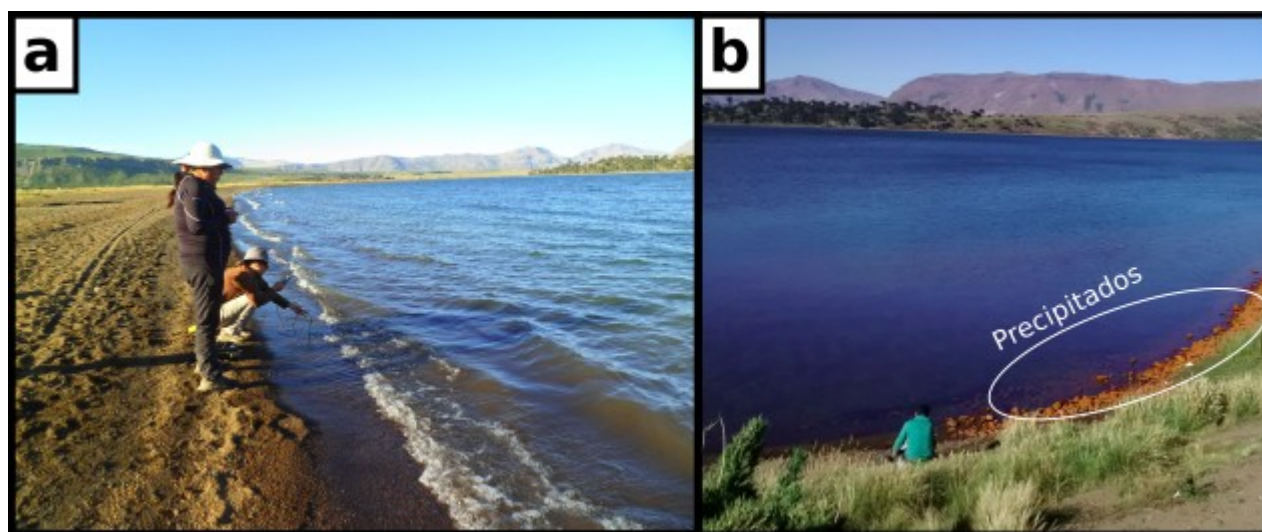


Figura 5.3: a) Muestreo del lago Cavihue en la campaña de 2017 donde no se reconoce precipitados de color naranja. b) Muestreo del lago Cavihue en la campaña de 2019 donde se reconoce la precipitación de sólidos de color naranja en los márgenes.

Desde el extremo E del brazo N del lago nace el único efluente de este cuerpo de agua, el río Agrio inferior (sitios 10, 11, 12, 13 y 14), el cual recorre aproximadamente 42 km desde su nacimiento hasta la confluencia con el río Ñorquin por fuera de la caldera del Agrio (figura 5.1). Posterior a esta confluencia, el río principal ya ha perdido sus características ácidas comportándose más bien como un cauce no vinculado a un volcán activo. El río Agrio inferior es frío (11° - 21° C), puede variar su pH desde 2,8 a 7,0 y sus CE desde 0,13 a 0,78 mS/cm. Debido a su gran recorrido, la variación de las concentraciones iónicas es amplia con valores de SO_4^{2-} de 53 a 291 mg/L, Cl^- de 17 a 61 mg/L, F^- de 0,73 a 4,20 mg/L, Na^+ de 7,3 a 33 mg/L, K^+ de 1,5 a 4,9 mg/L, Ca^{2+} de 12 a 48 mg/L y Mg^{2+} de 8,3 a 23 mg/L, y en su tramo más alejado de las nacientes ya presenta concentraciones detectables de HCO_3^- de 10 a 23 mg/L.

Por lo tanto, las aguas del SVH son característicamente ácidas con CE relativamente altas, además, en sus nacientes las mismas son calientes pero rápidamente se enfrían a temperaturas ambiente. El constante ingreso de aguas de deshielo, tanto al río Agrio en sus dos tramos como al lago Caviahue, produce una dilución del sistema desarrollando aguas abajo un aumento de pH, un descenso de las CE y una disminución de las concentraciones iónicas.

5.1.2 Aguas de deshielo

Son aguas originadas principalmente por el derretimiento de la nieve acumulada durante el período otoño-invierno, aunque también tienen un aporte menor a partir de las precipitaciones en los meses más cálidos. Por lo que, como se ha mencionado previamente, estas son aguas frías que presentan característicamente pH neutro y bajas CE. En las campañas llevadas a cabo para este trabajo se han tomado muestras para análisis de distintas aguas de deshielo, algunos cuerpos han sido muestreados en todas las campañas, mientras que otros de manera intermitente.

El arroyo Pucón Mahuida (sitio 15) fue muestreado solamente en las campañas de 2017 y 2018, donde se midieron temperaturas de 10° y 13° C, pH de 5,5 y 5,9 y CE de 0,80 mS/cm en el año 2018. Las concentraciones iónicas son para el HCO_3^- de 83 mg/L, de SO_4^{2-} de 264 y 312 mg/L, Cl^- de 77 y 98 mg/L, F^- de 1,9 y 2,8 mg/L, Na^+ de 21 y 22 mg/L, K^+ de 6,4 y 6,1 mg/L, Ca^{2+} de 51 y 58 mg/L y Mg^{2+} de 48 y 55 mg/L.

El río Trolope (sitio 16) presentó temperaturas de 11° a 25° C y se midieron valores de pH de 6,1 a 7,4 y CE de 0,08 a 0,09 mS/cm. Las concentraciones iónicas obtenidas son de HCO_3^- de 23 a 31 mg/L, SO_4^{2-} de 7,5 a 15 mg/L, Cl^- de 2,1 a 4,5 mg/L, F^- de 0,12 a 0,34 mg/L, Na^+ de 2,8 a 9 mg/L, K^+ de 0,8 a 1,9 mg/L, Ca^{2+} de 5,7 a 7,7 mg/L y Mg^{2+} de 3,1 a 5,1 mg/L.

Las lagunas Las Mellizas (sitio 17) han presentado temperaturas entre 13° y 18° C, pH entre 6,3 a 7,9 y CE entre 0,49 a 0,58 mS/cm. Mientras que su composición química reflejó valores de HCO_3^- de 11 a 14 mg/L, SO_4^{2-} de 155 a 250 mg/L, Cl^- de 42 a 45 mg/L, F^- de 1,3 a 1,7 mg/L, Na^+ de 16 a 20 mg/L, K^+ de 1,3 a 5 mg/L, Ca^{2+} de 29 a 37 mg/L y Mg^{2+} de 24 a 33 mg/L.

También fue muestreado el glaciar que da origen al río Iomin. El mismo es ácido (pH 4,8), muy poco conductivo (0,03 mS/cm), evidentemente frío (2° C) y con concentraciones iónicas de SO_4^{2-} de 12 mg/L, Cl^- de 0,7 mg/L, F^- de 0,09 mg/L, Na^+ de 1,1 mg/L, K^+ de 0,9 mg/L, Ca^{2+} de 4,6 mg/L y Mg^{2+} de 1,3 mg/L.

Cabe remarcar que algunos cuerpos de agua de régimen permanente dentro de la caldera del Agrio no han sido muestreados durante las campañas de trabajo, estas aguas son el río Dulce, la laguna

Escondida, el arroyo Jara y el arroyo Cajón Chico. Sin embargo, en otros trabajos ya han sido estudiados y descritos estos cuerpos, reconociéndose una composición química comparable al resto de las AD (Gammons et al., 2005; Agosto et al., 2012; Llano, 2016; Rodríguez et al., 2016; Szentiványi, 2018).

5.1.3 Aguas calentadas por vapor

Para el análisis de resultados de este grupo es necesario diferenciar a las distintas aguas que han sido muestreadas durante las campañas.

A lo largo de la última década, el grupo de trabajo ha puesto mayor interés a las aguas termales ácidas por sobre las aguas termales neutras de la zona termal (capítulo 2; Agosto, 2011; Gaviria Reyes et al., 2016). Por lo que en este trabajo se ha decidido continuar con esa línea de investigación muestreando de manera sistemática algunas aguas de este grupo en cada campaña realizada. Estos sitios de muestreo corresponden a las aguas ácidas de las zonas termales de Las Máquinas, Las Maquinitas y, dentro del área termal de Copahue, Agua del Limón (figura 5.1), por lo tanto estas zonas han sido muestreadas en todas las campañas realizadas. Sin embargo, en la campaña de 2018 se ha tomado una muestra de un cuerpo de agua de la zona de Anfiteatro donde se reconocía un burbujeo continuo. Además, durante la campaña de febrero y marzo de 2019 se han muestreado casi todas las aguas pertenecientes al complejo de termas de la localidad de Copahue (figuras 5.4a y 5.4b). Por lo tanto, abordaremos en dos grupos separados los resultados obtenidos para este conjunto de aguas. En primera instancia indicaremos los resultados de Las Máquinas, Las Maquinitas y Agua del Limón, y luego describiremos los resultados de las aguas dentro del complejo termal de la localidad de Copahue.

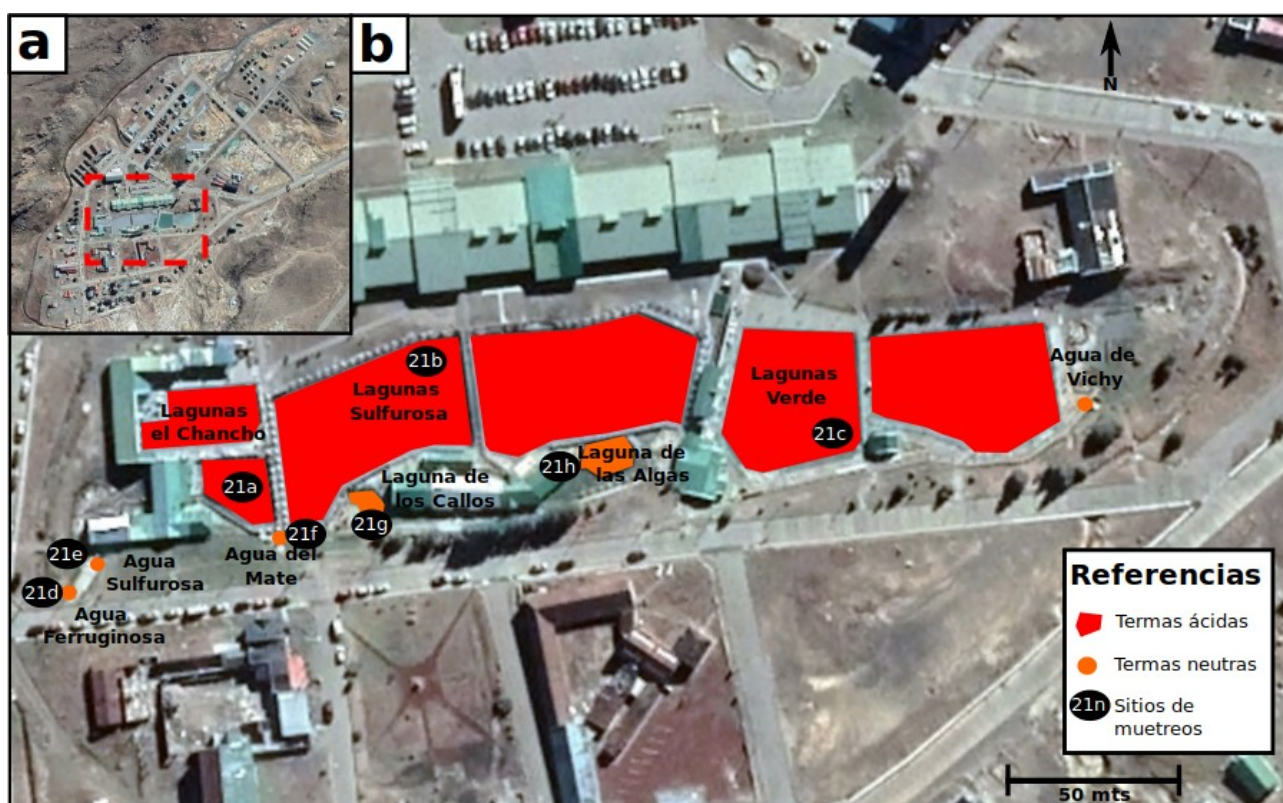


Figura 5.4: a) Ubicación de las piletas muestreadas dentro de la localidad de Copahue. b) Distribución del número de sitio y ubicación de las aguas muestreadas.

Los resultados de los parámetros fisicoquímicos medidos en la laguna de Las Máquinas (sitio 18) indican que la temperatura varió entre los 37° y 53° C, el pH de 1,5 a 2,2 y las CE de 2,4 a 4,8 mS/cm. Los iones presentan concentraciones de SO_4^{2-} de 795 a 1722 mg/L, Cl^- de 25 a 33 mg/L, F^- de 1,5 a 1,6 mg/L, Na^+ de 12 a 22 mg/L, K^+ de 4 a 6,8 mg/L, Ca^{2+} de 28 a 36 mg/L y Mg^{2+} de 16 a 34 mg/L.

En la zona de Las Maquinitas (sitio 19), el muestreo ha sido desarrollado en la pileta burbujeante más caliente del área termal, ubicada siempre en el mismo sitio geográfico. La temperatura osciló entre los 55° y 82° C, el pH entre 1,8 a 1,9 y las CE entre 4,6 y 8,0 mS/cm. Mientras que las concentraciones iónicas variaron para SO_4^{2-} de 1785 a 6757 mg/L, Cl^- de 0,1 a 16 mg/L, F^- de 1,2 a 2,1 mg/L, Na^+ de 17 a 26 mg/L, K^+ de 14 a 31 mg/L, Ca^{2+} de 15 a 58 mg/L y Mg^{2+} de 4,6 a 38 mg/L. Para el caso de la muestra de Agua del Limón (sitio 20), los parámetros fisicoquímicos medidos indican temperaturas de 42° a 73° C, pH de 1,7 a 2,0 y CE de 3,7 a 4,7 mS/cm. Los resultados químicos de laboratorio indicaron concentraciones iónicas de SO_4^{2-} de 1364 a 2196 mg/L, Cl^- de 9,2

a 11 mg/L, F^- de 0,01 a 0,49 mg/L, Na^+ de 4,6 a 24 mg/L, K^+ de 5 a 14 mg/L, Ca^{2+} de 14 a 22 mg/L y Mg^{2+} de 2,3 a 6,2 mg/L.

Por lo tanto, se reconoce que las aguas de estas tres áreas termales presentan pH muy ácido, altas CE y, sobre todo, altas temperaturas. A su vez, presentan concentraciones de SO_4^{2-} muy altas.

Las aguas ubicadas dentro del complejo de termas de la localidad de Copahue (figuras 5.4a y 5.4b), han sido muestreadas solamente durante el mes de marzo de 2019. Dentro de estas se reconocen dos grupos distintivos de aguas (Agusto, 2011). El primer grupo incluye a aguas ácidas, calientes y muy conductivas, similares a las aguas calentadas por vapor previamente descriptas, mientras que el segundo grupo son aguas de pH neutro, bajas CE y temperaturas altas. Las pertenecientes al primer grupo son las lagunas del Chancho (sitio 21a), la laguna Sulfurosa (sitio 21b) y la laguna Verde (sitio 21c). Estas presentaron temperaturas entre los 29° y 52° C, pH entre 2,5 y 3,1 y CE que variaron de 0,80 a 2,3 mS/cm. Mientras que sus concentraciones iónicas indicaron valores que varían de SO_4^{2-} de 1077 a 1098 mg/L, Cl^- de 4,4 a 13 mg/L, F^- de <l.d. a 0,35 mg/L, Na^+ de 6,9 a 22 mg/L, K^+ de 6,3 a 13 mg/L, Ca^{2+} de 17 a 38 mg/L y Mg^{2+} de 2,1 a 8,1 mg/L. El segundo grupo de aguas dentro de las termas de Copahue incluye a las termas Agua Ferruginosa (sitio 21d), Agua Sulfurosa (sitio 21e), Agua del Mate (sitio 21f), la laguna de los Callos (sitio 21g) y la laguna de las Algas (sitio 21h). En estas termas han sido medidas temperaturas de 35° a 60° C, pH de 5,8 a 7,2 y CE de 0,35 a 0,90 mS/cm. Mientras que los resultados químicos mostraron concentraciones para HCO_3^- de 24 a 389, SO_4^{2-} de 1,5 a 255 mg/L, Cl^- de 2,6 a 21 mg/L, F^- de 0,16 a 0,32 mg/L, Na^+ de 24 a 46 mg/L, K^+ de 14 a 27 mg/L, Ca^{2+} de 34 a 59 mg/L y Mg^{2+} de 7,6 a 30 mg/L.

Como último sitio estudiado perteneciente a las aguas calentadas por vapor se presenta la muestra Anfiteatro (sitio 22). La misma fue tomada en marzo de 2018 por única vez y se midieron en campo una temperatura de 27° C, pH de 6,2 y CE de 0,19 mS/cm. Y en laboratorio se obtuvieron concentraciones de HCO_3^- de 33 mg/L, SO_4^{2-} de 21 mg/L, Cl^- de 0,1 mg/L, F^- de 0,1 mg/L, Na^+ de 7 mg/L, K^+ de 1,2 mg/L, Ca^{2+} de 12 mg/L y Mg^{2+} de 4,9 mg/L.

5.1.4 Arroyo Colorado y ríos Lomin y Ñorquin

Si bien la clasificación propuesta por Agusto (2011) abarca la mayoría de las aguas dentro y en los alrededores de la caldera del Agrio, y fue tomada como base para este trabajo, hay un grupo de aguas que no han sido clasificadas dentro de ninguno de los grupos descriptos. Particularmente en este trabajo abordaremos tres casos concretos.

El cauce más importante que no ha sido clasificado aún es el río Lomin (sitio 23), ubicado hacia el SE de la laguna cratérica y con desembocadura hacia el océano Pacífico. El mismo fue muestreado en su nacimiento en febrero de 2020, midiéndose una temperatura de 4° C y pH de 3,3. Los resultados de laboratorio indican concentraciones de SO_4^{2-} de 596 mg/L, Cl^- de 228 mg/L, F^- de 33 mg/L, Na^+ de 28 mg/L, K^+ de 25 mg/L, Ca^{2+} de 87 mg/L y Mg^{2+} de 107 mg/L.

El río Colorado (sitios 24, 25 y 26) tiene un recorrido de aproximadamente 1,5 km desde su nacimiento, desembocando en el río Agrio superior. Si bien es uno de los cauces presentes dentro de la caldera del Agrio que no ha sido considerado por Augusto (2011), este río ha sido descrito y analizado por otros autores previamente (Kringel et al., 2006; Rodríguez et al., 2016). Se han tomado muestras de sus vertientes en la campaña de 2019 y de la zona previa a la confluencia con el río Agrio superior en las campañas de 2017 y 2018. Este curso presenta variación en sus parámetros fisicoquímicos a lo largo del cauce con temperaturas entre 15° y 26° C, pH de 3,2 a 4,2 y CE de 1,8 a 3,5 mS/cm. Mientras que sus concentraciones iónicas son para SO_4^{2-} de 747 a 2581 mg/L, Cl^- de 192 a 837 mg/L, F^- de 8,7 a 14 mg/L, Na^+ de 39 a 200 mg/L, K^+ de 12 a 37 mg/L, Ca^{2+} de 128 a 425 mg/L y Mg^{2+} de 125 a 480 mg/L.

Por último, el río Ñorquin (sitio 27) se ubica por fuera de la caldera del Agrio y su red de drenaje, como se ha mencionado previamente, proviene desde una cuenca al N de la zona de estudio. El mismo fue muestreado únicamente en la campaña de 2017 y sus parámetros fisicoquímicos medidos en campo indican temperatura de 18° C, pH de 8,6 y CE de 0,2 mS/cm. Los resultados de laboratorio indican concentraciones de HCO_3^- de 119 mg/L, SO_4^{2-} de 28 mg/L, Cl^- de 9,8 mg/L, F^- de 0,4 mg/L, Na^+ de 15 mg/L, K^+ de 3,5 mg/L, Ca^{2+} de 31 mg/L y Mg^{2+} de 14 mg/L.

5.2 Relaciones composicionales

A partir de los resultados químicos obtenidos es necesario clasificar las muestras tomadas durante este trabajo y comprobar si se condice con la propuesta de clasificación de Augusto (2011) y, a su vez, clasificar a los cuerpos de agua que aún no han sido descritos dentro de ningún grupo.

En la figura 5.5 se presentan las relaciones de los aniones dentro de los distintos grupos de aguas. Se reconoce que las aguas del SVH son sulfato-cloruradas. Esta composición se debe a la interacción que existe entre estas aguas y los gases magmáticos ácidos. Como se ha mencionado previamente, los distintos gases se solubilizan, dismutan y disocian al interaccionar con las aguas. Los gases que contienen azufre, tanto SO_2 como H_2S presentes en las fumarolas del cráter (Tassi et al., 2016), aportan el contenido de sulfato en el cuerpo de agua. A su vez, la disociación de los gases

HCl y HF aportan los iones cloruros y fluoruros respectivamente, como también los protones necesarios para acidificar el sistema. Por su parte, el CO₂, el otro gas ácido magmático de relevancia y con altas concentraciones en las fumarolas del cráter (Tassi et al., 2016), está inhibido para su solubilización y el aporte de iones HCO₃⁻ a la solución debido a la alta acidez del sistema, como se ha mencionado previamente. Es importante remarcar que esta composición reconocida en las nacientes del SVH no cambia aguas abajo, ya que solamente las concentraciones indican una dilución de las mismas pero no un cambio en las relaciones composicionales significativo (Agusto et al., 2012, Szentiványi, 2018). Pero si se reconoce una mínima variación entre las relaciones de SO₄²⁻/Cl⁻, acercándose más hacia el vértice de sulfato aguas abajo (Llano et al., 2022a).

Por su parte, las AD presentan composiciones sulfato-cloruradas, sulfato-bicarbonatadas y bicarbonatadas. Esta variación composicional indica una tendencia desde las muestras no afectadas por el proceso volcánico (bicarbonatadas), hacia muestras sulfatadas a sulfato-bicarbonatadas cuya composición se debe a la posible interacción con gases emitidos desde la pluma volcánica. La muestra que más evidencia esta situación es la laguna cratérica fría muestreada en 2018, sin reconocerse emanación de gases magmáticos ácidos en su base dada la ausencia de burbujeo y su baja temperatura, pero influenciada por la presencia de los gases en el aire emitidos aledañamente. Esta interacción desarrolla un pH ácido pero una CE baja. Otro ejemplo es el arroyo Pucón Mahuida, ya que este presenta una composición sulfato-clorurada dada su ubicación hacia el SE de la cima del volcán, orientación predominante para los vientos que movilizan la pluma de gas. Este cuerpo de agua está influenciado por la posible interacción con gases, evidenciado por su pH más ácido que el resto de las AD y las concentraciones de F⁻ por encima de 2 mg/L. Por último, el manto de nieve que da origen al río Lomin se presenta cubierto por capas de cenizas emitidas posiblemente durante el actual ciclo eruptivo (2012-2020). Este presenta pH ácido y composición sulfato-clorurada. Por su parte, algo similar sucede con las lagunas las Mellizas con una composición sulfato-clorurada, pero con valores de pH neutros y concentraciones de F⁻ menores a 1,5 mg/L. Por último, el río Trolope presenta una composición bicarbonatada al no interaccionar prácticamente con el gas emitido desde el centro volcánico, por lo que podría pensarse que es una de las aguas más representativas de la composición estrictamente de deshielo.

Las aguas de la zonas termales se dividen en dos grupos distintos, por un lado las aguas calentadas por vapor, ácidas y muy conductivas, y por otro las termas neutras y levemente conductivas (Agusto, 2011). Para ambos grupos la interacción con gases HCl y HF es nula debido a que estos gases se quedan en solución totalmente disociados en el acuífero hidrotermal profundo debido a su

alta constante de disociación (Panarello, 2002; Agosto, 2011). Por lo tanto, las aguas ácidas presentan composiciones sulfatadas estrictamente, ya que la interacción es únicamente con los gases CO_2 y H_2S , debido a la reducción del SO_2 en el acuífero profundo (Agusto et al., 2013). Como se ha mencionado, al ser aguas ácidas no se identifica el ión HCO_3^- en estas aguas (ver capítulo 3), por lo que su composición se debe estrictamente a la interacción con el H_2S . En cambio, las aguas neutras de este grupo presentan composiciones bicarbonatadas a bicarbonatadas-sulfatadas, ya que su interacción se da exclusivamente con el gas CO_2 , proveniente tanto de manera directa desde el sistema hidrotermal (Agusto, 2011) como de forma difusa a través del suelo (Lamberti et al., 2019). Por su parte, el río Colorado es sulfato-clorurado, con relaciones muy similares a las aguas del SVH, lo cual también es identificable en sus parámetros fisicoquímicos. A su vez, el río Lomin también presenta composiciones sulfato-cloruradas. Mientras que el río Ñorquin es bicarbonatado, por lo que su composición iónica se debe mayormente a la interacción entre las aguas y el CO_2 atmosférico o a la presencia de carbonatos en sus nacientes.

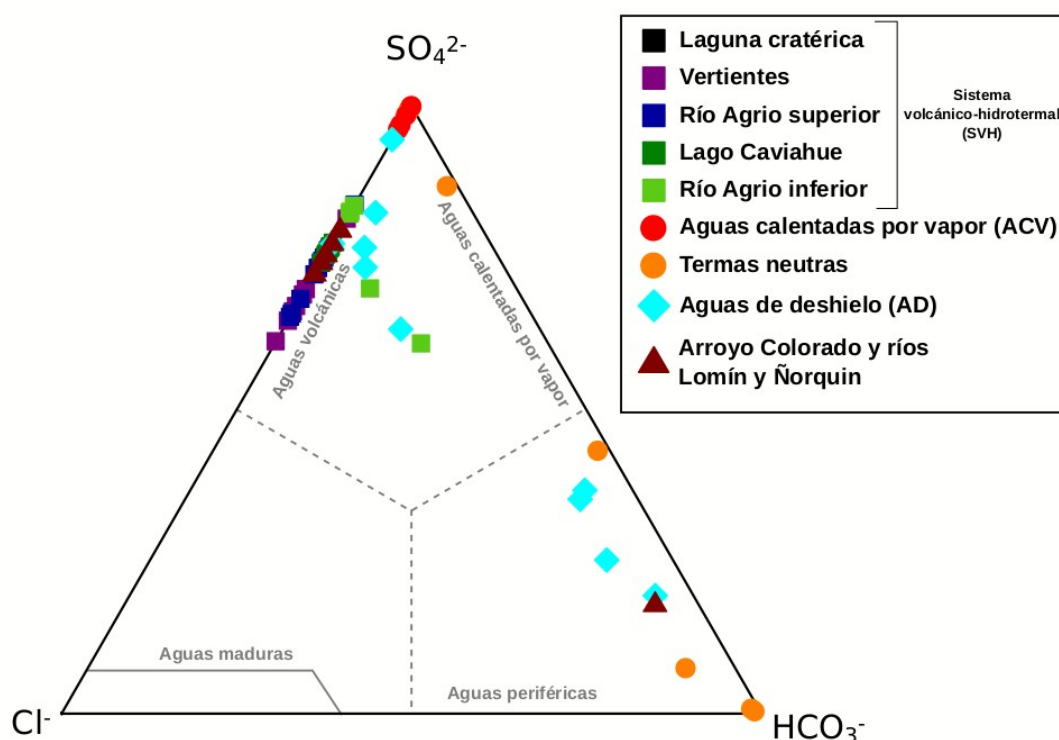


Figura 5.5: Diagrama ternario de composiciones aniónicas.

La distribución de las muestras en el diagrama ternario de clasificación de cationes mayoritarios (figura 5.6) es mucho más heterogéneo que en el caso de los aniones mayoritarios.

El rasgo principal a nivel general de las aguas del SVH es la ausencia de un catión predominante, ubicándose la nube de datos principalmente en el sector central del diagrama, es decir con relaciones similares o intermedias de los cationes. Las muestras de las nacientes (laguna cratérica y vertientes) se encuentran levemente enriquecidas en Mg^{2+} debido a la interacción de las mismas con el material fresco emitido de manera recurrente desde el cuerpo magmático que ha alimentado el reciente ciclo eruptivo.

Si bien algunas muestras se ubican cercanas a la composición de la roca de caja (Albite, 2020), la mayoría se encuentran relativamente empobrecidos en Ca^{2+} con respecto a dicha roca, posiblemente controlado por la precipitación de minerales secundarios que involucren al Ca^{2+} como catión principal (Gammons et al., 2005).

Las AD se ubican en el diagrama ternario de cationes (figura 5.6) muy cerca de las aguas del lago Caviahue y río Agrio inferior, presentando relaciones intermedias entre los cationes.

Los dos grupos de las ACV presentan bajas relaciones de Mg^{2+} y se ubican hacia el eje Ca^{2+} - Na^{+} + K^{+} . Esto se debe a que, a diferencia de lo que sucede en las nacientes del SVH, la roca o material con el que interaccionan las aguas de esta zona no se renueva con cada nuevo evento eruptivo. De esta manera, el empobrecimiento se reconoce solo en el caso del Mg^{2+} porque este elemento no participa en la precipitación de ningún mineral y es lavado por fuera del sistema en estas condiciones de temperatura y acidez (Varekamp et al., 2009; Gaviria Reyes et al., 2016). En cambio, los otros tres cationes mayoritarios forman parte de precipitados que quedan en el sistema interaccionando con las aguas, redisolviendo dichos minerales y pasando de nuevo a fase acuosa ante un cambio en las condiciones del sistema. Es decir, se encuentran en estado de equilibrio, formando parte el Ca^{2+} , Na^{+} y K^{+} de la alunita $((K,Na)Al_3(SO_4)_2(OH)_6)$, anhidrita y yeso $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ y jarosita $((K,Na)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6)$ entre los más destacados (Mas et al., 1996; Vallés et al., 2004; Agosto 2011).

Por último, los ríos Lomin y Colorado presentan composiciones muy similares a las aguas del SVH. En cambio, el río Ñorquin presenta menores valores relativos de Mg^{2+} , asemejando sus relaciones catiónicas a las de las AD.

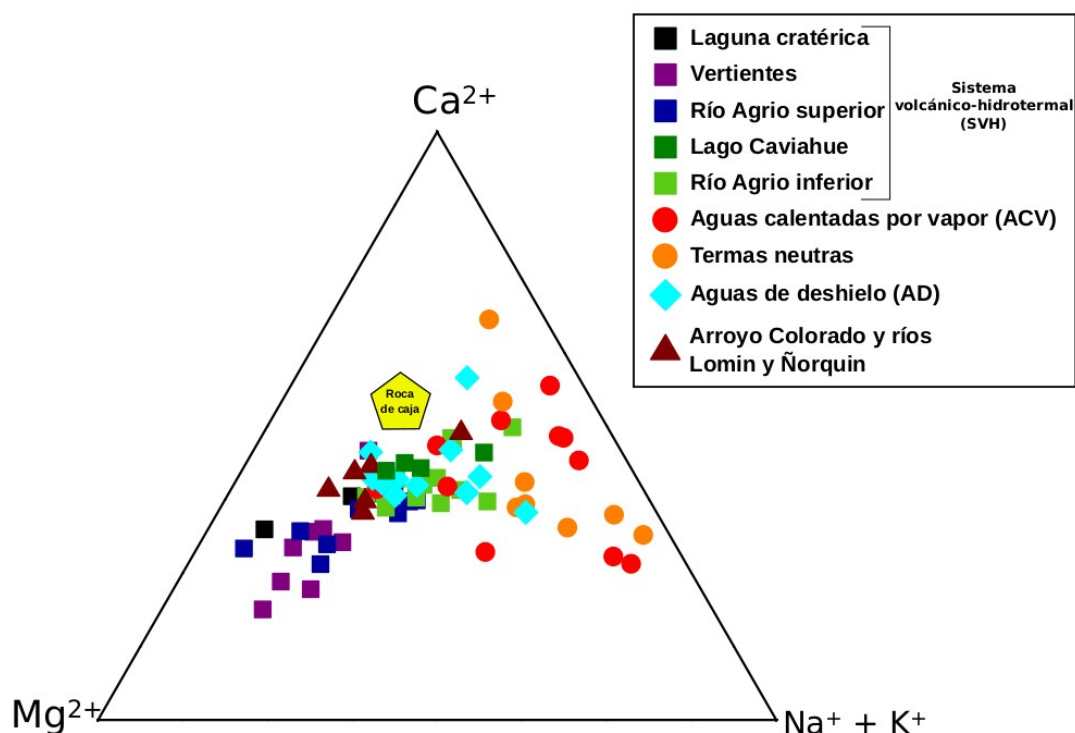


Figura 5.6: Diagrama ternario de composiciones catiónicas.

5.3 Resultados elementos traza

Si bien para este trabajo el número de análisis químicos de elementos traza y elementos de tierras raras (REE por sus siglas en inglés de *Rare Earth Elements*) es mucho menor al que se realizó para iones mayoritarios, el total de datos obtenidos y de elementos analizados es sumamente significativo (tablas 2 y 3, anexos). A su vez, la base de datos tomada de otros autores en la zona de trabajo aumenta considerablemente el número total de datos con los que se cuenta para las evaluaciones realizadas en este trabajo. Dichos resultados de elementos traza se presentan en la figura 5.7 donde se dividen a las muestras según su grupo.

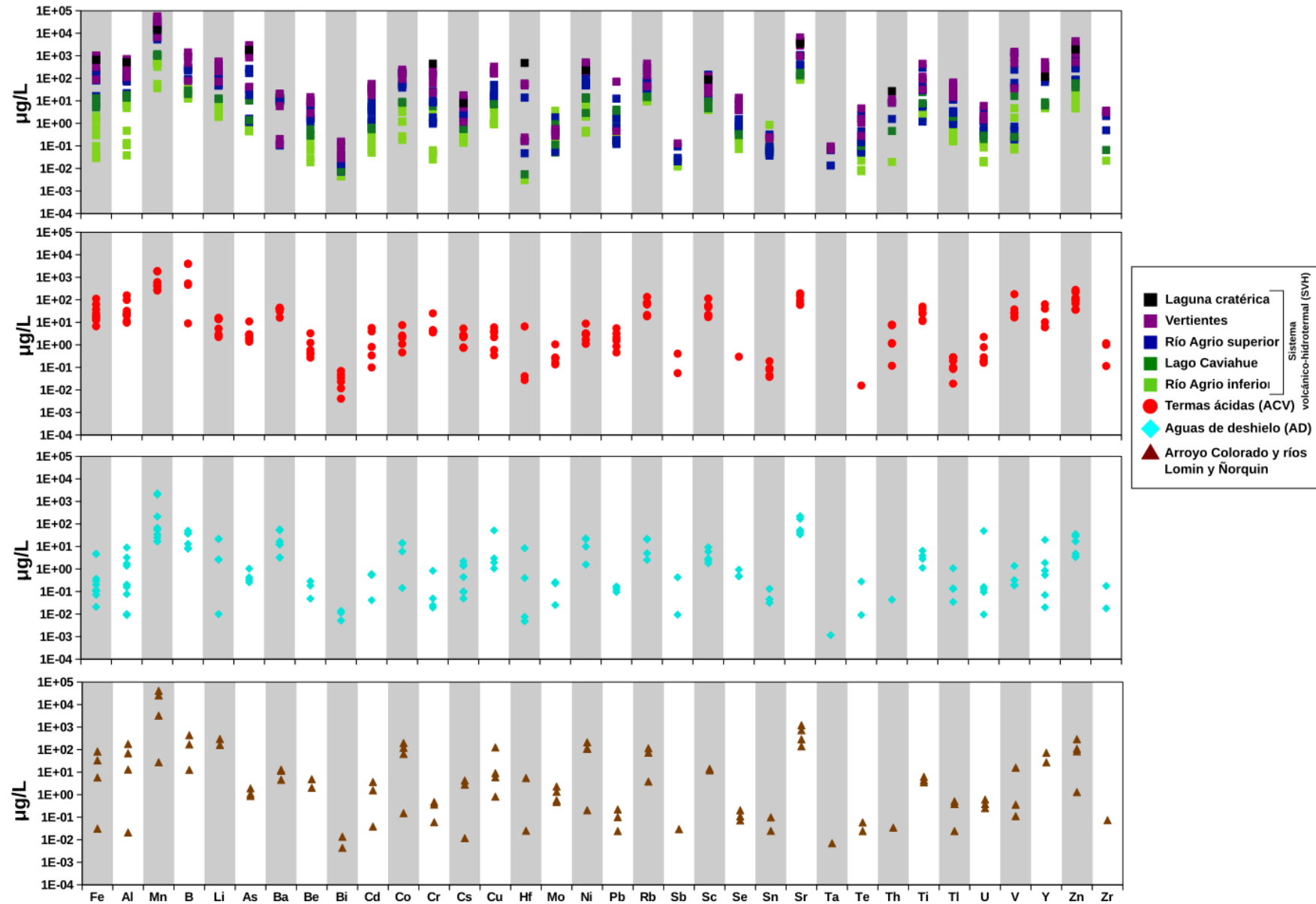


Figura 5.7: Concentraciones de elementos traza por muestra en $\mu\text{g/L}$, excepto para Fe y Al que se presentan en mg/L .

5.3.1 Aguas del sistema volcánico-hidrotermal

Dentro de las aguas del sistema volcánico-hidrotermal se puede realizar una subdivisión en torno a la parte alta del sistema, que incluye a los sitios de muestreo desde la laguna cratérica y vertientes (sitios 1, 2 y 3) hasta el río Agrio superior (sitio 8), y la parte baja del sistema, desde el lago Caviahue (sitio 9) hasta la confluencia entre el río Agrio inferior y el río Ñorquin (sitios 13 y 14). Esta subdivisión se basa en las concentraciones que presentan los elementos traza en estos sectores del sistema.

Dentro del sector alto del sistema río Agrio, los elementos As, B, Co, Cu, Li, Mn, Ni, Rb, Sr, Ti, Y y Zn presentan concentraciones que varían de 1 a 60000 µg/L (figura 5.7). Los elementos que varían sus concentraciones de 0,5 a 1500 µg/L son Ba, Be, Cd, Cr, Cs, Tl, U y V (figura 5.7). Por último, los elementos que presentan concentraciones desde <0,001 a 15 µg/L son Bi, Hf, Mo, Pb, Se, Sn, Ta, Te, Th y Zr (figura 5.7).

Para el sector medio a bajo del sistema río Agrio-lago Caviahue, las concentraciones van desde 0,1 a 1100 µg/L para As, B, Ba, Co, Cu, Li, Mn, Ni, Rb, Sr, Ti, Y y Zn (figura 5.7). Los elementos Be, Cd, Cr, Cs, Pb, Tl, U y V presentan concentraciones que van desde 0,02 a 17 µg/L (figura 5.7). Mientras que los elementos que presentan concentraciones de <0,001 a 3,6 µg/L son Bi, Hf, Mo, Se, Sn, Ta, Te, Th y Zr (figura 5.7).

5.3.2 Aguas de deshielo

Dentro de las aguas de deshielo, la muestra que presentó mayores concentraciones de elementos traza ha sido el arroyo Pucón Mahuida. Sin embargo, se puede reconocer que todos los sitios de muestreo AD (sitios 15, 16 y 17) presentan concentraciones de elementos traza relativamente similares. El B, Ba, Co, Li, Mn, Ni, Rb, Sr, Ti, Y y Zn presentan concentraciones que varían de 0,2 a 2300 µg/L (figura 5.7). Los elementos que presentan concentraciones de 0,01 a 16 µg/L son As, Be, Cd, Cs, Cu, Pb, Tl, U y V (figura 5.7). Mientras que los elementos que presentan concentraciones de <0,001 a 0,5 µg/L son Bi, Cr, Hf, Mo, Se, Sn, Ta, Te, Th y Zr (figura 5.7).

5.3.3 Aguas calentadas por vapor

Dentro de las aguas calentadas por vapor (ACV) se reconocen valores de concentraciones similares a las del sector superior del SVH, sin embargo se destacan algunas diferencias. Los elementos As, B, Ba, Cr, Li, Mn, Ni, Rb, Sr, Ti, V, Y y Zn presentan concentraciones que varían de 1,1 a 4000 µg/L (figura 5.7). Los elementos Be, Cd, Co, Cs, Cu, Mo, Pb, Th, U y Zr poseen concentraciones

desde los 0,1 a 7,5 $\mu\text{g/L}$ (figura 5.7). Y por último, los elementos cuyas concentraciones varían desde $<0,001$ a 0,3 $\mu\text{g/L}$ son Bi, Hf, Se, Sn, Ta, Te y Tl (figura 5.7).

5.4 Resultados de elementos de tierras raras

Como se mencionó en la descripción del marco teórico (capítulo 3), el contenido de REE en las aguas proviene casi exclusivamente de la interacción agua-roca. Dicho contenido está influenciado por las características del fluido circulante, por lo que un fluido de altas temperaturas y pH ácido tenderá a disolver más fácilmente la roca de caja y de esta manera presentar concentraciones más elevadas de dichos elementos. Esto se reconoce en el sistema estudiado con una distribución composicional similar a lo observado para los restantes elementos mayoritarios y traza, donde las aguas del sector superior del SVH y las ACV poseen concentraciones de REE mucho mayores comparadas con las muestras del sector medio e inferior del SVH y que las AD.

Los sitios pertenecientes al sector superior del SVH (sitios 2, 3, 7 y 8) presentan concentraciones de ΣREE que van desde los 36 a 2000 $\mu\text{g/L}$. El lago Caviahue (sitio 9) y el río Agrio inferior (sitio 10) presentan concentraciones menores, desde 19 a 39 $\mu\text{g/L}$. Las ACV (sitios 18, 19 y 20) poseen concentraciones de ΣREE de 24 a 195 $\mu\text{g/L}$. En el arroyo Pucón Mahuida se midieron concentraciones de 68 $\mu\text{g/L}$, mientras que en el arroyo Colorado de 205 $\mu\text{g/L}$.

De dichos resultados se reconocen algunos aspectos ya identificados y mencionados en los elementos mayoritarios y traza. Las muestras que tienen los valores de pH más ácidos presentan las mayores concentraciones de ΣREE (figura 5.8a), algo que ya se ha descrito en otros sistemas estudiados (Michard, 1989; Lewis et al., 1997; Inguaggiato et al., 2015; Llano et al., 2022b). A su vez, se reconoce una correlación positiva entre las concentraciones de Al y Fe y las de las ΣREE (figura 5.8b), algo también reconocido en otros ambientes hidrotermales (Lewis et al., 1997; Inguaggiato et al., 2015).

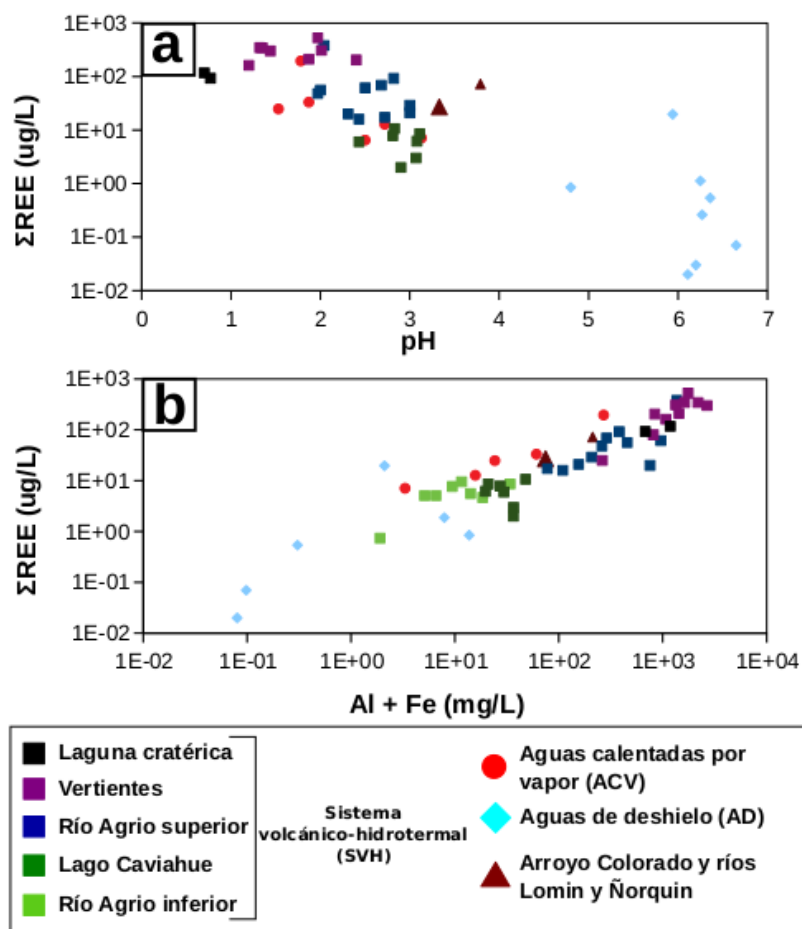


Figura 5.8: Concentraciones de elementos de tierras raras vs a) pH y b) concentraciones de Al y Fe.

5.5 Precipitados en el sistema volcánico-hidrotermal

En las aguas termales aledañas a la localidad de Copahue, Mas et al. (1997) y Gaviria Reyes et al. (2016) han descrito con detalle los precipitados observados y han calculado índices de saturación de los mismos, ya mencionados en la descripción de la zona de estudio (Capítulo 2).

Para el caso particular de los precipitados de las aguas del SVH y las AD vinculados al sistema principal, los autores que han trabajado con mayor detalle han sido Kringel et al. (2006) y Rodríguez et al. (2016). Los primeros han descrito en detalle los precipitados de los cauces vinculados a arroyos tributarios del sistema troncal, como el Pucón Mahuida. Mientras que los segundos han enfocado su trabajo con mayor detalle a los minerales presentes en los cauces de gran parte del sector superior a medio del SVH, con especial énfasis en los sulfatos. A su vez, Alexander (2014) y Cabrera et al. (2016) han aportado información al estudio de los precipitados con menor detalle pero apuntando a calcular valores de índices de saturación obtenidos para solo algunas especies minerales, similar al trabajo de Rodríguez et al. (2016).

Sin embargo, si bien la mayoría de los autores que han trabajado en el área han descrito la precipitación de hidroxisulfatos de Fe y Al en el sector medio e inferior del sistema, ninguno ha explorado en detalle estos precipitados. Por esta razón, se han tomado muestras de sólidos para análisis de rayos X en los sitios de muestreo 12 y 14. En el primero se recolectaron precipitados del sólido naranja descrito por otros autores previamente como schwertmannita (Alexander, 2014; Llano, 2016; Rodríguez et al., 2016), mientras que en el segundo sitio fueron muestreados precipitados blanquecinos asociados a hidroxisulfatos de Al (Gammons et al., 2005; Varekamp et al., 2009).

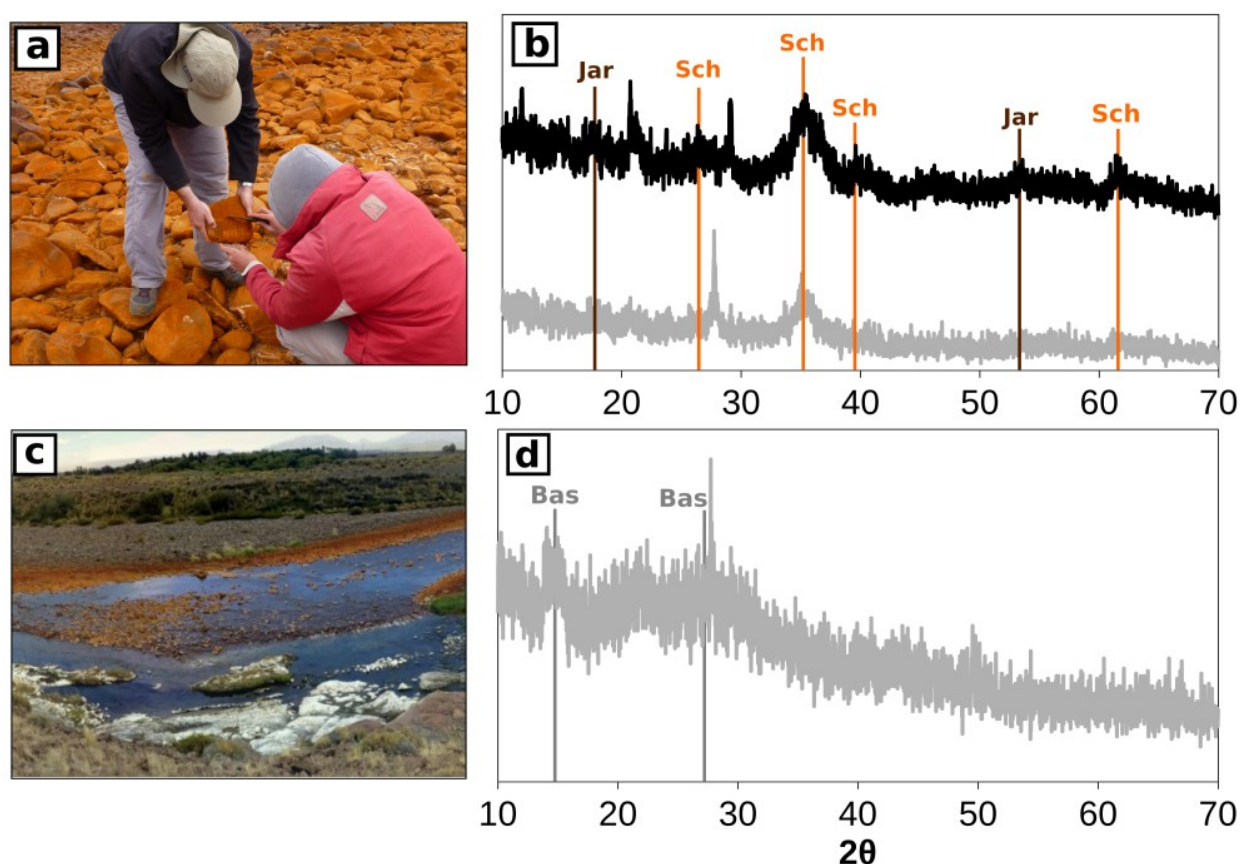


Figura 5.9: a) Fotografía de la toma de muestra del precipitado naranja para análisis de rayos x en el sitio Puerta de Trolope (sitio12), b) difractograma de los sólidos analizados indicando los picos más representativos de la schwertmannita y de la jarosita (línea negra es de la muestra tomada por Llano (2016) y la gris la muestra tomada para este trabajo), c) Fotografía del sector del río Agrio inferior posterior a la confluencia con el río Ñorquin (sitio 14) donde se muestreo el precipitado blanquecino para análisis de rayos x, d) difractograma del sólido analizado indicando los picos más representativos de la basaluminita.

El mineral muestreado en la Puerta Trolope (sitio 12) es de color naranja y se presenta como una pátina cubriendo a las rocas del cauce (figura 5.9a). En los difractogramas realizados (figura 5.9b) se reconocen patrones muy similares entre la muestra de 2017 y la presentada por Llano (2016) y a los descritos por diversos autores en otras regiones (Bigham et al., 1996; Yu et al., 1999; Regenspurg y Peiffer, 2005; Caraballo et al., 2013). En general, este mineral suele presentar un ruido muy fuerte en los difractogramas debido a su baja cristalinidad (Sánchez-España et al., 2011). Los picos señalados en $26,2^\circ$, $35,3^\circ$, $39,7^\circ$ y $61,5^\circ$ indican que el precipitado es schwertmannita, con presencia de jarosita en los picos de los ángulos de $17,4^\circ$ y $53,3^\circ$.

La schwertmannita es un hidroxisulfato de hierro, muy común en ambientes con cuerpos de aguas vinculados a drenaje ácido de minas o de rocas (Bigham et al., 1996; Yu et al., 1999; Bigham y Nordstrom, 2000; Regenspurg et al., 2004; Jönsson et al., 2005; Regenspurg y Peiffer, 2005; Sánchez-España et al., 2011; Kirschbaum et al., 2012; Sánchez-España et al., 2012; Maza et al., 2014; Murray et al., 2014; Lecomte et al., 2017; Galván et al., 2018) y a sistemas vinculados a volcanes activos (Delmelle y Bernard, 2000; Kawano y Tomita, 2001; Palmer et al., 2011; Ohsawa et al., 2014). El precipitado muestreado en el sitio 14 es de un color blanquecino que se distribuye sobre una parte del lecho del río (figura 5.9c). El difractograma se refleja en la figura 5.9d, donde se sugieren picos en los ángulos $14,5^\circ$ y $27,7^\circ$ característicos de la basaluminita. Es necesario remarcar que el ruido en la medición es muy importante y no se reconocen picos representativos a grados altos, aunque estos dos rasgos son característicos de los hidroxisulfatos de aluminio amorfo (Sánchez-España et al., 2011). De todas maneras, se consideran preliminares los resultados presentados y se proponen que más análisis al respecto deberían hacerse para confirmar esta propuesta.

En el caso del Al son diversos los minerales propuestos como precipitados en este tipo de ambientes de aguas ácidas, desde la jurbanita ($\text{AlSO}_4(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$), la basaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$), la hidrobasaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 12\text{-}36\text{H}_2\text{O}$), hasta el hidróxido de aluminio amorfo ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Particularmente Sánchez-España et al. (2011) han detectado que el mineral que precipita generalmente es la hidrobasaluminita que se deshidrata y transforma en basaluminita, conformando una serie continua y difusa entre ambos minerales.

6 Discusión

6.1 Clasificación del arroyo Colorado y los ríos Lomin y Ñorquin

A partir de los resultados obtenidos, se puede sumar a la clasificación de las aguas del sistema hecha por Augusto (2011) a los cursos que hasta el momento no habían sido considerados en ningún trabajo previo: el río Lomin y el arroyo Colorado. En el caso del río Ñorquin, se ubica al menos unos 30 km del borde E de la caldera del Agrio y con cabeceras identificadas como externas al sistema.

Como se ha mencionado antes, el río Lomin, a diferencia del río Agrio, nace desde el derretimiento de un manto de nieve acumulado hacia la pared SE del volcán Copahue. Dicha acumulación se encuentra cubierta en gran parte por los depósitos actuales del volcán, en su mayor medida cenizas y lapilli. La lixiviación de este material sólido otorga las características particulares a la vertiente del río Lomin (Naranjo y Polanco, 2004), a diferencia de lo que sucede con el río Agrio donde las características principales del curso están vinculadas al sistema hidrotermal ácido y caliente que alimenta a las vertientes (sitios 2 y 3). De esta manera, tanto las características fisicoquímicas que presenta el río Lomin ($\text{pH} = 3,3$ y $T = 4^\circ \text{C}$) como su composición sulfato-clorurada con relaciones intermedias de cationes (figura 5.6), indican que podría pertenecer tanto a las aguas del sistema volcánico-hidrotermal como a las aguas de deshielo. Sin embargo, debido a que este curso nace a partir de la fusión de nieve y no se reconoce interacción directa alguna con los gases emitidos desde el cuerpo magmático, se propone clasificarlo como agua de deshielo, más parecido a lo que podría ser el arroyo Pucón Mahuida.

Por otra parte, el arroyo Colorado presenta una situación distinta a la del río Lomin. El arroyo Colorado se ubica hacia el E del volcán Copahue, alejado unos 3,5 km de la laguna cratérica. Este confluye con el río Agrio superior con un caudal mucho menor al del río principal. Previo a la confluencia, el arroyo Colorado presenta un pH levemente mayor y CE menores ($\text{pH} = 3,2 - 3,8$; $\text{CE} = 3,3 \text{ mS/cm}$) que el río Agrio superior previo a la unión (sitio 5; $\text{pH} = 2,0 - 3,0$; $\text{CE} = 17,5 \text{ mS/cm}$). En las nacientes del río Colorado (Sitios 25 y 26) tanto los parámetros fisicoquímicos como las composiciones son similares a los del río Agrio superior (tabla 1, anexos). Estas composiciones son sulfato-cloruradas con relaciones intermedias de cationes (figura 5.6), presentando también concentraciones de elementos traza parecidos a las muestras del río Agrio superior (tabla 2, anexos), excepto para la muestra del 2018 que presenta concentraciones absolutas de los elementos bastante mayores que el río Colorado, debido posiblemente a la mayor actividad

volcánica del Copahue. Por su parte, las concentraciones de REE son muy parecidas para ambos cursos. De esta manera, el arroyo descripto podría ser clasificado como un cuerpo de agua perteneciente al SVH. Para esto, en la campaña del año 2019 se recorrió el curso entero del arroyo Colorado, muestreando sus nacientes, observando y distinguiendo el origen de sus aguas. Además, se ha desarrollado a través de un modelo de elevación digital y herramientas de sistemas de información geográfica la delimitación de la cuenca hídrica local del río Agrio superior en ese sector (figura 6.1a).

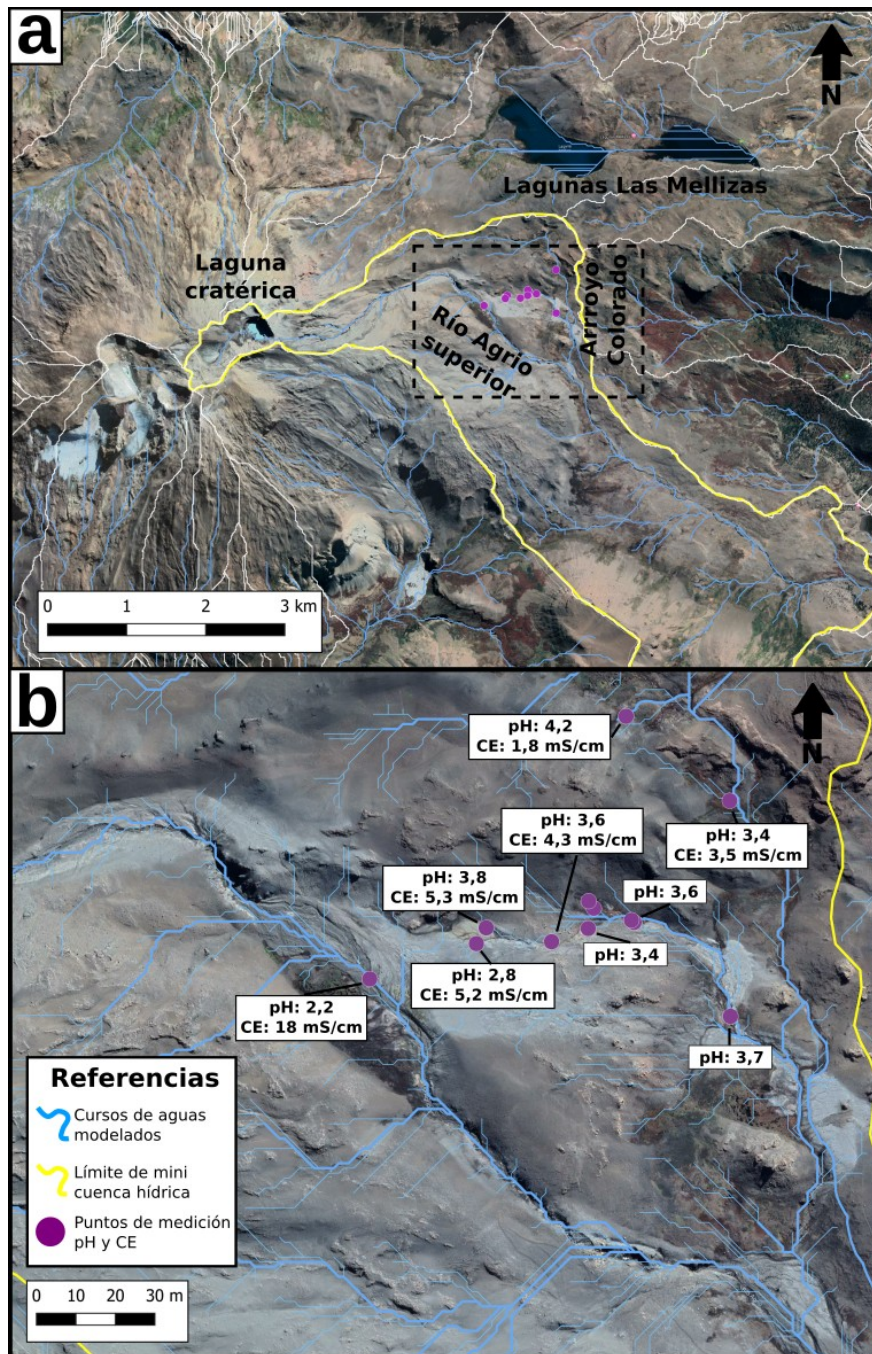


Figura 6.1: a) Zona aledaña al volcán Copahue donde se unen el río Agrio superior con el arroyo Colorado. b) Zona de detalle en el sector previo a la unión entre los cursos, indicando pH y CE de diferentes cursos de pequeño caudal. Para ambas imágenes se identifican los cursos efímeros superficiales principales y la delimitación de la cuenca local del río Agrio superior.

Durante el recorrido por el área investigada y remarcada en la figura 6.1b, se reconoció que una parte del arroyo Colorado nace desde un sector oriental del sitio donde el río Agrio superior cambia la dirección de su curso de E-O hacia el S. Este sector del terreno consiste de un depósito de flujo piroclástico de color gris y muy permeable (figura 6.2a; Forte, 2013; Petrinovic et al., 2014b; Baez

et al., 2020), donde se midieron el pH y las CE de diferentes cursos que brotaban y se infiltraban subsuperficialmente en el terreno (figura 6.2b), el cual presenta características muy porosas. El pH de estos cursos pequeños es ácido a levemente ácido (2,8 - 5,0) y sus CE de medias a altas (1,8 - 6,5 mS/cm), es decir con parámetros fisicoquímicos muy similares al del río Agrio superior pero con niveles importantes de dilución.

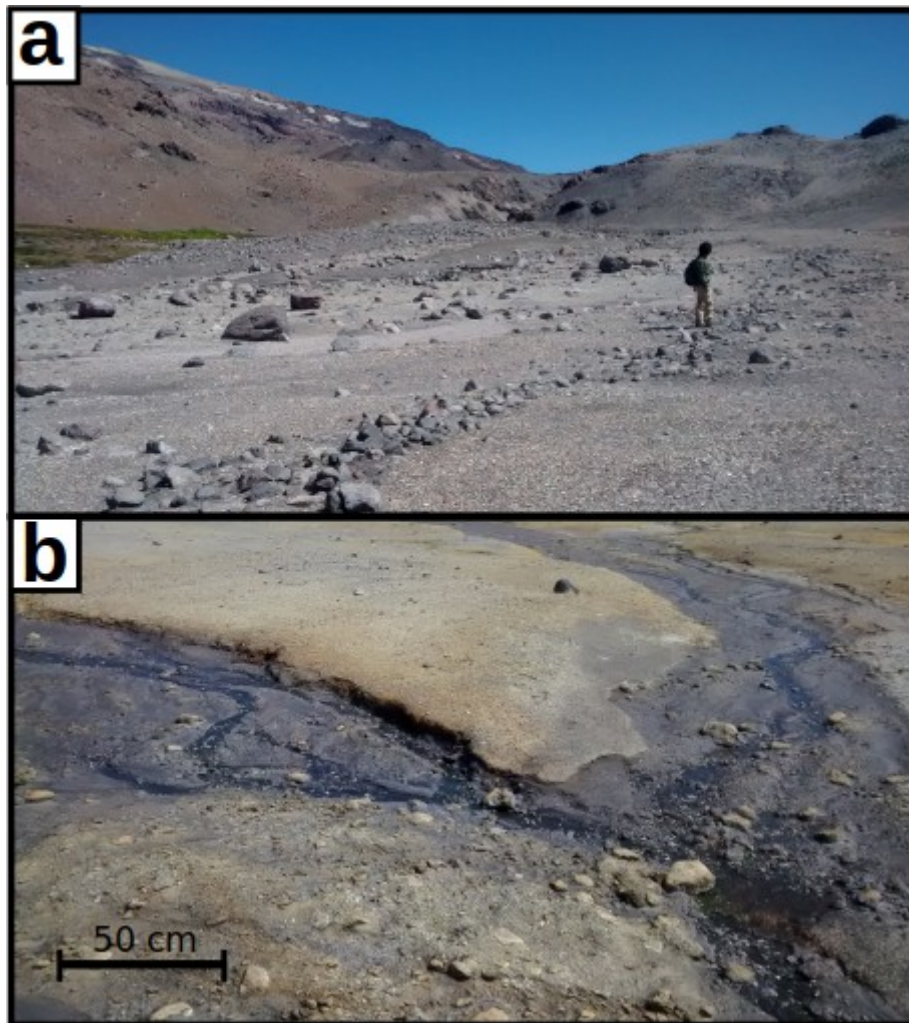


Figura 6.2: a) Depósitos piroclásticos donde se midieron el pH y las CE de los cursos de pequeño caudal. b) Fotografía en detalle de los cursos de bajo caudal y su infiltración.

De esta manera, se propone que el arroyo Colorado nace a partir de un proceso de mezcla entre la infiltración de una parte del río Agrio superior en estos depósitos piroclásticos permeables, con una proporción significativa de aguas de deshielo (figura 6.3).

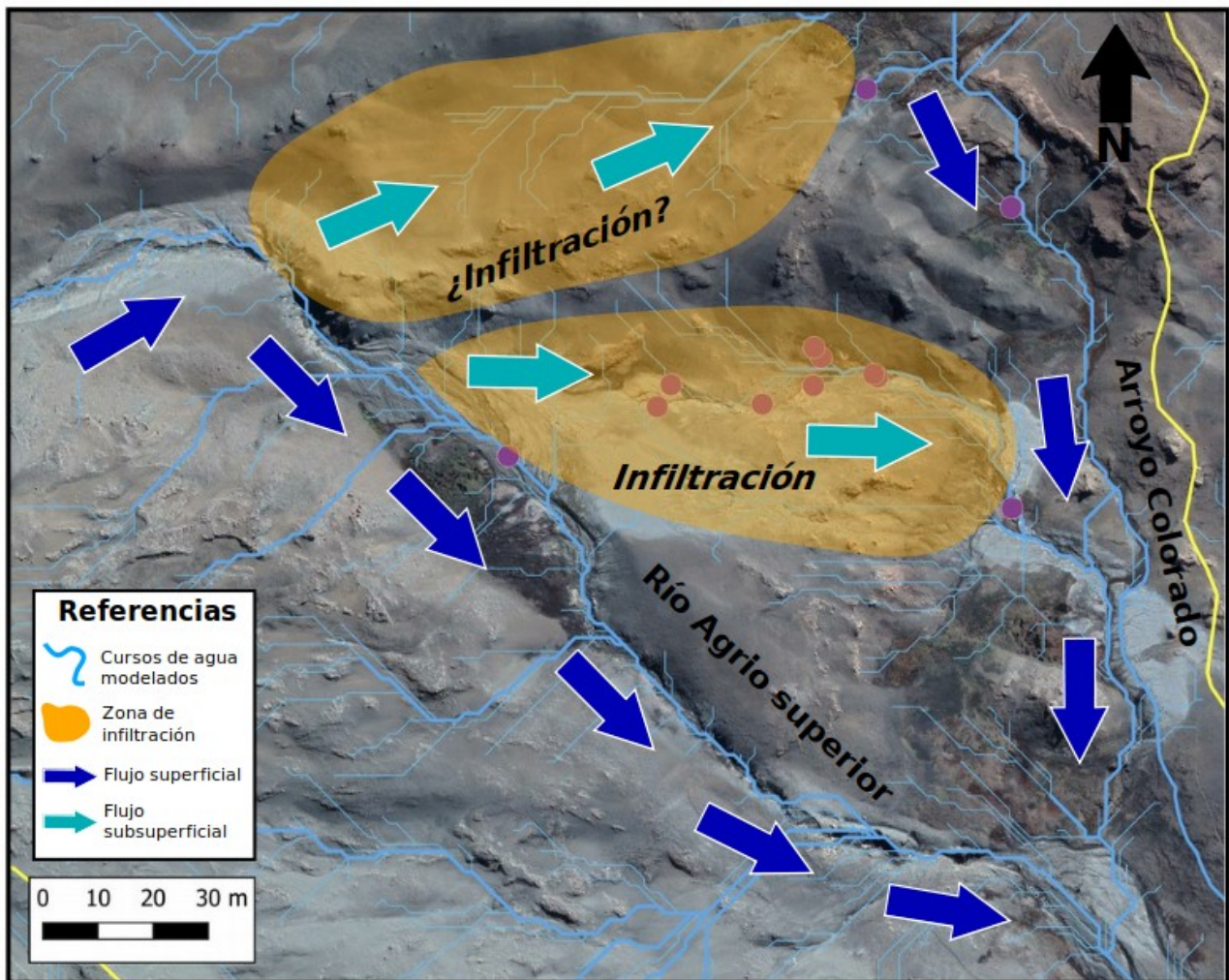


Figura 6.3: Modelo propuesto del nacimiento del arroyo Colorado a partir de la infiltración de parte del río Agrio superior en los depósitos piroclásticos con un grado de mezcla con aguas de deshielo.

6.2 Procesos de dilución y precipitación

Los resultados de campo y los análisis químicos evidencian un cambio continuo en las condiciones del sistema aguas abajo, tanto en los parámetros fisicoquímicos como en las concentraciones de sus componentes.

Para estudiar la evolución cada parámetro fisicoquímico e ión por separado, se graficaron en función de la concentración de Cl^- . El ión Cl^- es conservativo por lo cual no participa de ningún proceso secundario una vez que se encuentra en solución (Baes y Mesmer, 1976; Stumm y Morgan, 1996). De esta manera, permite identificar un comportamiento conservativo en el parámetro o ión estudiado, mientras que un cambio de tendencia podría indicar otro proceso actuante en el sistema. Como proceso dominante se reconoce que el ingreso de AD al sistema principal del SVH produce

una dilución en las aguas del río troncal. Por lo tanto, a medida que los sitios de muestreos se alejan de las nacientes del sistema, las concentraciones iónicas van disminuyendo.

En las figuras 6.4a y 6.4b se representan el pH y la CE respectivamente en función de la concentración de Cl del SVH y las AD en los distintos sitios de muestreos.

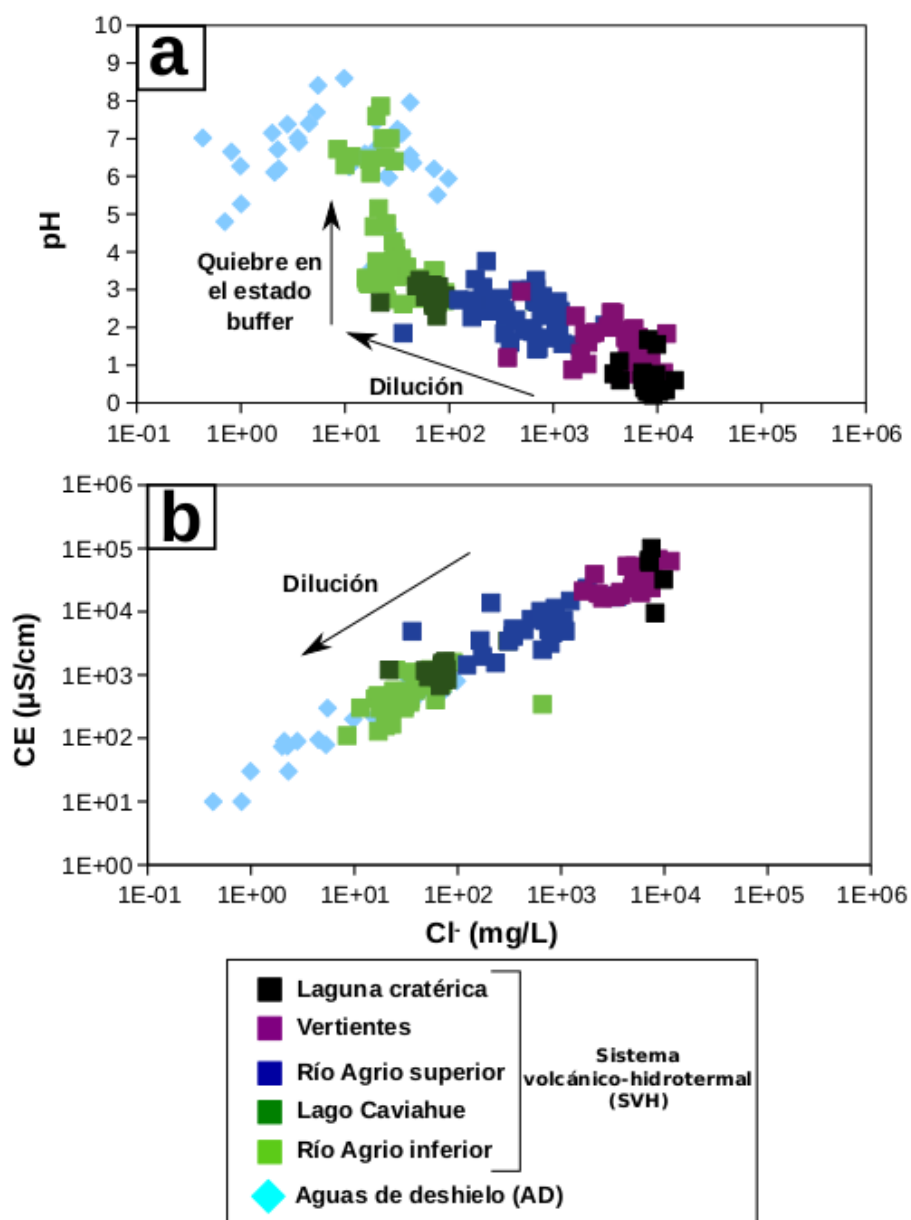


Figura 6.4: a) pH y b) CE vs concentraciones de Cl⁻ para las muestras del SVH y las AD.

Se reconoce que el pH aumenta en función de la concentración de Cl⁻ a lo largo del sistema. En los sitios aguas arriba del SVH (laguna cratéica, vertientes y río Agrio superior) se reconoce una variación de pH de 0 a 3 aproximadamente, aumentando leve pero continuamente con el ingreso de

las AD al sistema, las cuales presentan un pH entre 5 y 8. Si bien se observa un aumento continuo en el pH, también se reconoce un salto importante en el mismo desde valores de 3 a 7 en una ventana de concentraciones de Cl^- entre los 10 a 50 mg/L. Esto se debe en parte a que el ingreso de las AD del sistema se hace de mayor volumen hacia el sector NE de la caldera, tanto por la unión con el río Trolope como por el ingreso de cursos menores desde la ladera dentro de la Puerta de Trolope (figura 2.4). A su vez, el pH presenta un cambio en el proceso buffer del sistema (Llano, 2016; Llano et al., 2022a) que será desarrollado con mayor detalle más adelante.

En cambio, en la variación de la CE a lo largo del SVH se reconoce un descenso de las mismas aguas abajo, con una correlación muy alta con las concentraciones de Cl^- . Esto es esperable ya que la CE, como se describió previamente, depende de la concentración iónica del agua, por lo que a menores concentraciones iónicas menores CE como se observa en los resultados generales de las muestras (tabla 1, anexos).

En la figura 6.5a se observa la concentración del ión SO_4^{2-} en función de las concentraciones de Cl^- en las aguas del SVH y las AD, reconociéndose una correlación directa entre ambos iones a lo largo del sistema. Por lo tanto, se podría indicar que el SO_4^{2-} tiene un comportamiento similar al del Cl^- , algo que se debate en profundidad más adelante. A su vez, se observa una significativa correlación entre el F^- y el Cl^- (figura 6.5b). Es importante remarcar que en las AD la concentración de F^- es en su mayoría inferior a 1 mg/L, excepto en aquellas en las que se reconoce interacción con emisiones provenientes del volcán, como se ha mencionado previamente (ver 5.2).

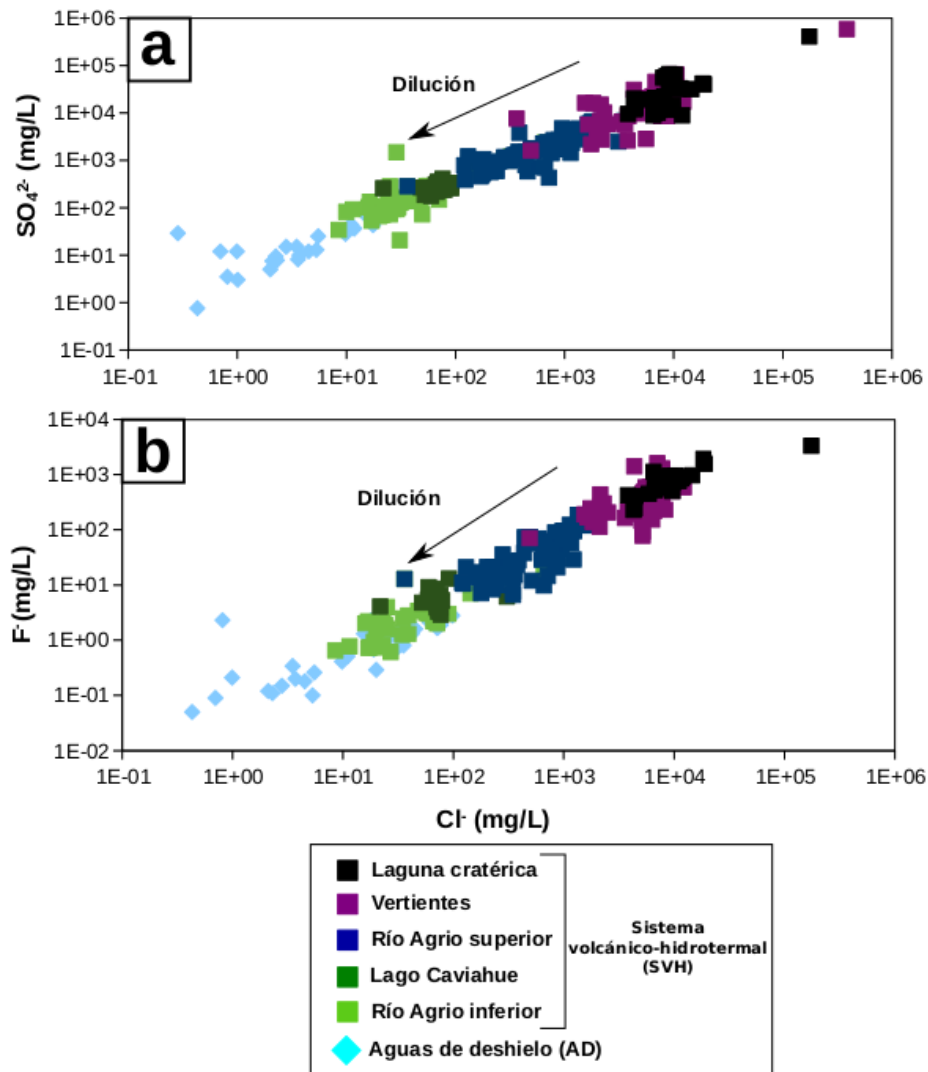


Figura 6.5: Concentraciones de a) SO_4^{2-} y de b) F^- vs concentraciones de Cl^- para las muestras del SVH y las AD.

Para los cationes mayoritarios se reconoce una tendencia general similar a la de los aniones donde se observa una correlación positiva entre los mismos y la concentración de Cl^- (figura 6.6). En el caso del K^+ (figura 6.6b) se identifica una mayor dispersión de la tendencia en las muestras correspondientes a las nacientes del SVH, posiblemente debido a variaciones en los contenidos de K^+ a partir de la precipitación o redisolución de alunita y/o jarosita en ese sector del sistema (Varekamp, 2015; Agosto y Varekamp, 2016).

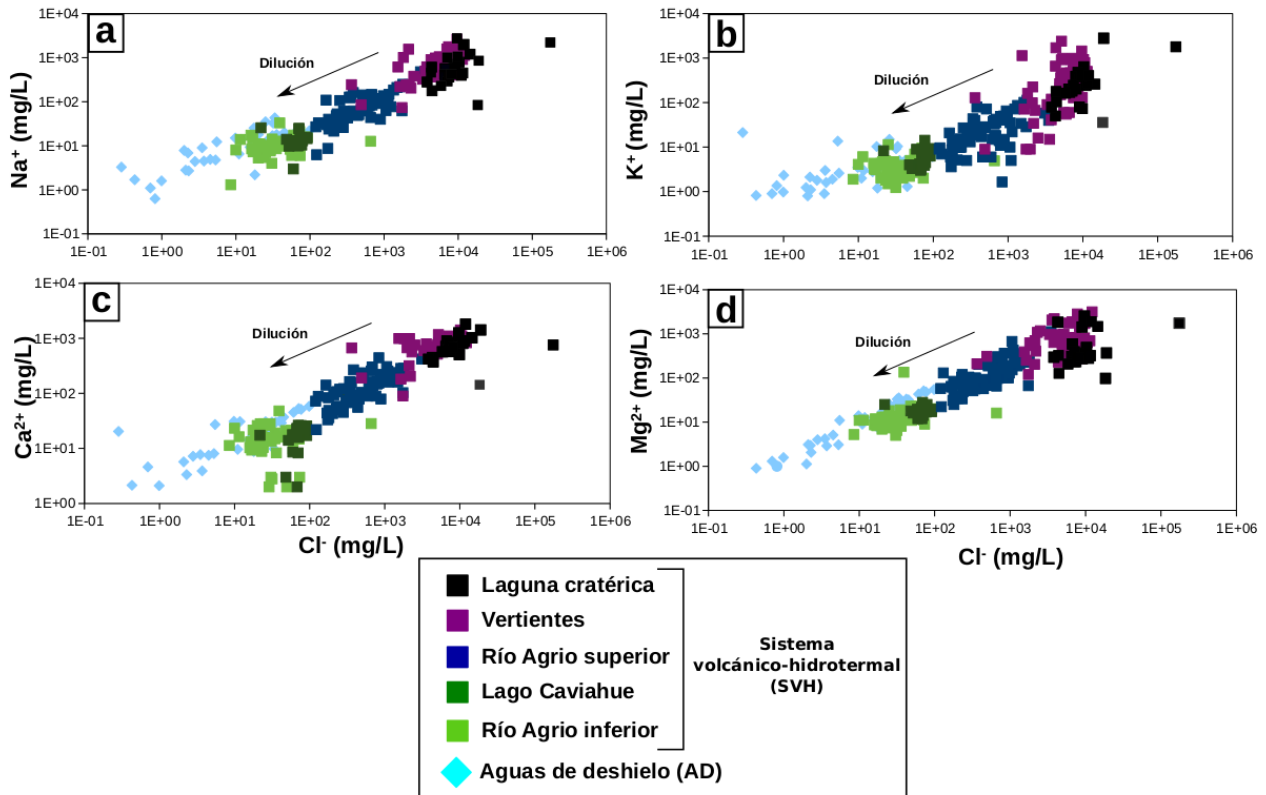


Figura 6.6: Concentraciones de a) Na⁺, b) K⁺, c) Ca²⁺ y d) Mg²⁺ vs concentraciones de Cl⁻ para las muestras del SVH y las AD.

En las figuras 6.7a y 6.7b se presentan las concentraciones de Fe y Al respectivamente, en función de las concentraciones de Cl⁻. Estos dos elementos fueron analizados aparte porque sus curvas muestran un comportamiento marcadamente distinto al resto de los cationes antes mencionados.

En el caso del Fe se observa una tendencia con un comportamiento conservativo hasta que las muestras alcanzan valores de concentraciones de Cl⁻ cercanos a 100 mg/L, donde posteriormente se reconoce una caída abrupta de las concentraciones de Fe por debajo de 10 mg/L hasta valores de 0,01 mg/L. Este quiebre en la tendencia general es reconocido como un proceso de precipitación que involucra al Fe como ión principal del material precipitado (Sanchez-España et al., 2011). También se reconoce que las concentraciones de Fe en las AD son menores a 1 mg/L, debido a la precipitación de este elemento como hidróxido en condiciones de pH neutro (Stumm y Morgan, 1996).

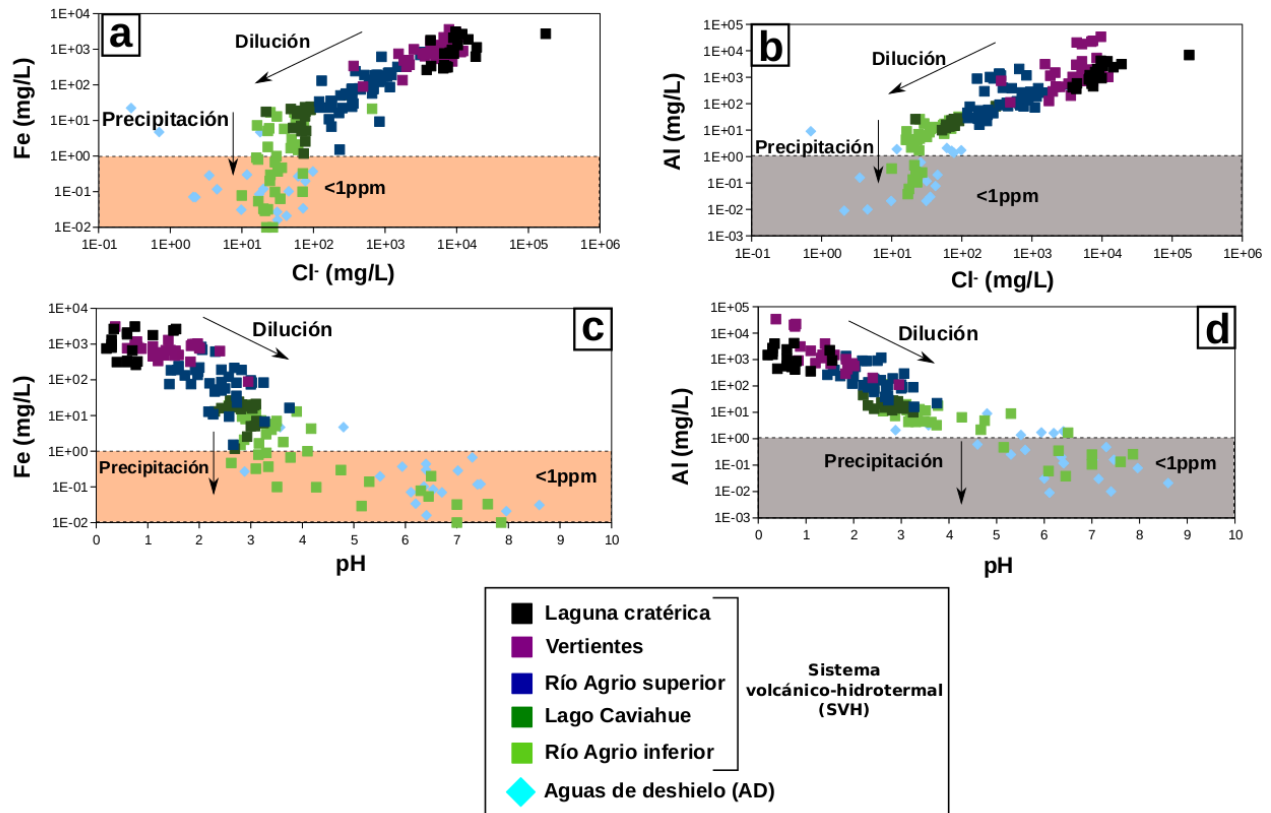


Figura 6.7: Concentraciones de a) Fe y b) Al vs concentraciones de Cl⁻ para las muestras del SVH y las AD. Y concentraciones de c) Fe y d) Al vs pH para los mismos grupos de muestras.

En la figura 6.7b se observa un comportamiento del Al similar al del Fe, pero con algunas diferencias particulares. En principio cabe remarcar que existen puntos con contenidos mucho más altos que la tendencia general en algunas muestras de la parte superior del SVH, debido a la posible disolución de alunita precipitada en el sistema, aumentando las concentraciones del Al en estas aguas. A su vez, se observa un comportamiento relativamente conservativo por parte del Al hasta alcanzar concentraciones de Cl⁻ de 20 mg/L aproximadamente. Es decir que, a diferencia del Fe, tanto en el lago Caviahue como en otras muestras correspondientes a los sitios inmediatamente posteriores del río Agrio inferior (tabla 1), el Al se comporta relativamente como un ión conservativo. Sin embargo, posterior a este punto se presenta el mismo quiebre abrupto en la tendencia, de manera muy similar al Fe, teniendo también como causa la precipitación de minerales que involucran al Al como catión principal (Sanchez-España et al., 2011).

Para analizar el comportamiento diferencial de estos dos iones, se graficaron sus concentraciones en función del pH para determinar el valor al cual se producen dichas precipitaciones.

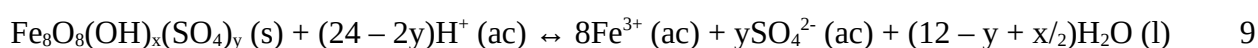
En la figura 6.7c se observa que el quiebre pronunciado de las concentraciones de Fe se da a un pH entre 2,5 y 3,5. Diversos autores en el sistema de estudio han descrito al proceso mencionado como precipitación de hidróxidos o hidroxisulfatos de hierro (Gammons et al., 2005; Parker et al., 2008; Varekamp et al., 2009; Farnfield et al., 2012; Agosto y Varekamp, 2016; Llano, 2016), pero solo algunos (Alexander, 2014; Rodríguez et al., 2016) han reconocido mediante análisis químicos que el mineral de Fe que precipita en el sistema estudiado es schwertmannita.

Por otro lado, en la figura 6.7d no se reconoce específicamente a que pH se desarrolla el quiebre de la tendencia que indica la precipitación del mineral de Al. Esto se debe a que dicha precipitación se produce a menores concentraciones de Cl^- que en el caso del Fe, es decir a sitios más alejados a las nacientes, por lo que en estos sitios la concentración de Al se ubica cercana a 1 mg/L, sin identificarse claramente el punto justo de cambio de comportamiento. De todas maneras, se puede definir una ventana de pH 4 a 5 como el valor más probable para la precipitación del hidroxisulfato de Al en ambientes ácidos (Theobald et al., 1963; Biggam y Nordstrom, 2000; Sanchez-España et al., 2011).

De esta manera, en este sistema se propone que la precipitación de hidroxisulfatos de Fe (schwertmannita) y Al (basaluminita) ocurriría a pH de 3 y 4 a 5 respectivamente.

6.3 Cálculo de constantes de productos de solubilidad

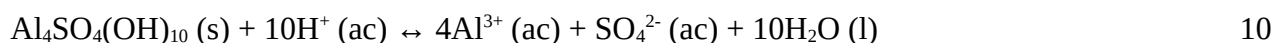
La precipitación de la shwertmannita se desarrolla en aguas ácidas según la siguiente reacción de equilibrio definida por Biggam et al. (1996):



Donde $8-x=2y$; $1 < y < 1,75$.

La variabilidad estequiométrica de este mineral es muy amplia, por lo cual es lógico que los análisis químicos obtenidos por otros autores indiquen diferentes valores de x e y , como también diferentes relaciones de Fe/S con promedios que van entre 5 y 9. Para este trabajo se ha tomado un valor de $y = 1,6$ y $x = 4,8$, de acuerdo con los valores obtenidos por Rodríguez et al. (2016) de composiciones químicas y relaciones Fe/S.

La basaluminita que precipita en el río Agrio Inferior presentaría la siguiente ecuación de equilibrio:



La constante de producto de solubilidad (Kps) indica el valor de concentración de reactivos que se debe superar para que se pueda obtener un precipitado como producto (Stumm y Morgan, 1996). La misma se define mediante la siguiente reacción genérica:



$$\text{Kps} = [\text{A}^{3+}]^2 * [\text{B}^{2-}]^3 \quad 12$$

Donde A y B son cualquier elemento químico que formen un precipitado.

Esta constante, que es un valor fijo a cierta presión y temperatura, es utilizada en los cálculos de índices de saturación al compararse la misma con las concentraciones o actividades reales que tienen los iones en la solución analizada. A este segundo valor se lo denomina producto de actividad iónica (IAP, por sus siglas en inglés) y depende exclusivamente de las concentraciones o actividades de los iones. En los siguientes casos de estudio se utilizaron las actividades resultantes del modelado geoquímico descrito en la metodología (capítulo 4), aplicado a todas las muestras disponibles del complejo volcánico.

De esta manera, el Kps de la schwertmannita responde a la siguiente ecuación:

$$\text{Kps}_{\text{Sch}} = (\{\text{Fe}^{3+}\}^8 \{\text{SO}_4^{2-}\}^{1,6}) / (\{\text{H}^+\}^{20,8}) \quad 13$$

Pocos autores han definido un valor de log(Kps) para el proceso de precipitación de la schwertmannita (Bigham et al., 1996; Yu et al., 1999; Kawano y Tomita, 2001; Sánchez-España et al., 2011), utilizándose mayormente en la bibliografía el definido por Bigham et al. (1996) de $18,0 \pm 2,5$. Por lo que en este trabajo se buscó definir un valor local para el sistema hídrico del complejo volcánico Copahue-Caviahue.

De esta manera, si se aplica logaritmo a la ecuación 13 de Kps y se despeja la actividad del Fe, se obtiene la ecuación:

$$8\log\{\text{Fe}^{3+}\} = \log \text{Kps}_{\text{Sch}} - 1,6\log\{\text{SO}_4^{2-}\} - 20,8\text{pH} \quad 14$$

Por lo tanto, siguiendo la ecuación 14 y graficando las actividades del Fe obtenidas para todas las muestras en función del pH se obtiene una recta con $\log(K_{ps})$ como ordenada al origen, tomando a la actividad de SO_4^{2-} como constante.

En la figura 6.8a se observan dos grupos de datos con distintas tendencias que generan dos rectas con distintas pendientes y ordenadas al origen. Las muestras que tienen un pH menor a 3 se asocian a una tendencia vinculada al proceso de dilución que se desarrolla en el sistema donde el Fe se comporta de manera conservativa, aunque también podría desarrollarse precipitación de jarosita en menor medida (Bigham y Nordstrom, 2000). Por su lado, las muestras que poseen un pH mayor a 3 presentan una tendencia distinta vinculada a la precipitación de la schwertmannita, estableciendo una recta con $\log\{Fe^{3+}\} = 2,75 - 2,52 \text{ pH}$. Dicha recta es muy similar a la obtenida por Bigham et al. (1996) con $\log\{Fe^{3+}\} = 2,67 - 2,60 \text{ pH}$ y por Sánchez-España et al. (2011) con $\log\{Fe^{3+}\} = 2,80 - 2,60 \text{ pH}$. Para el cálculo de la constante de solubilidad es necesario utilizar un valor constante de $\log\{SO_4^{2-}\}$, utilizándose en este trabajo el valor de -3,02. Si bien este valor es ligeramente menor al tomado por Bigham et al. (1996) y Sánchez-España et al. (2011), se lo considera más adecuado para este sistema ya que corresponde al promedio de las muestras con pH mayores a 3. De esta manera, se calcula la constante del producto de solubilidad a partir de la ordenada al origen ($y = 2,75$) de la recta en la que se ubican los datos, obteniendo un valor del $\log(K_{ps_{Sch}}) = 16,7 \pm 2,8$.

Otra forma de obtener un valor de K_{ps} es a través del promedio de los valores de IAP dentro del umbral de precipitación, reconocida donde la pendiente de las muestras se quiebra al graficar IAP en función del pH (figura 6.8b), claramente este quiebre se da a pH 3 en el caso de la schwertmannita. Así, se obtiene un valor promedio para las muestras con pH mayor a 3 de $\log(IAP_{Sch}) = 18,3 \pm 2,2$.

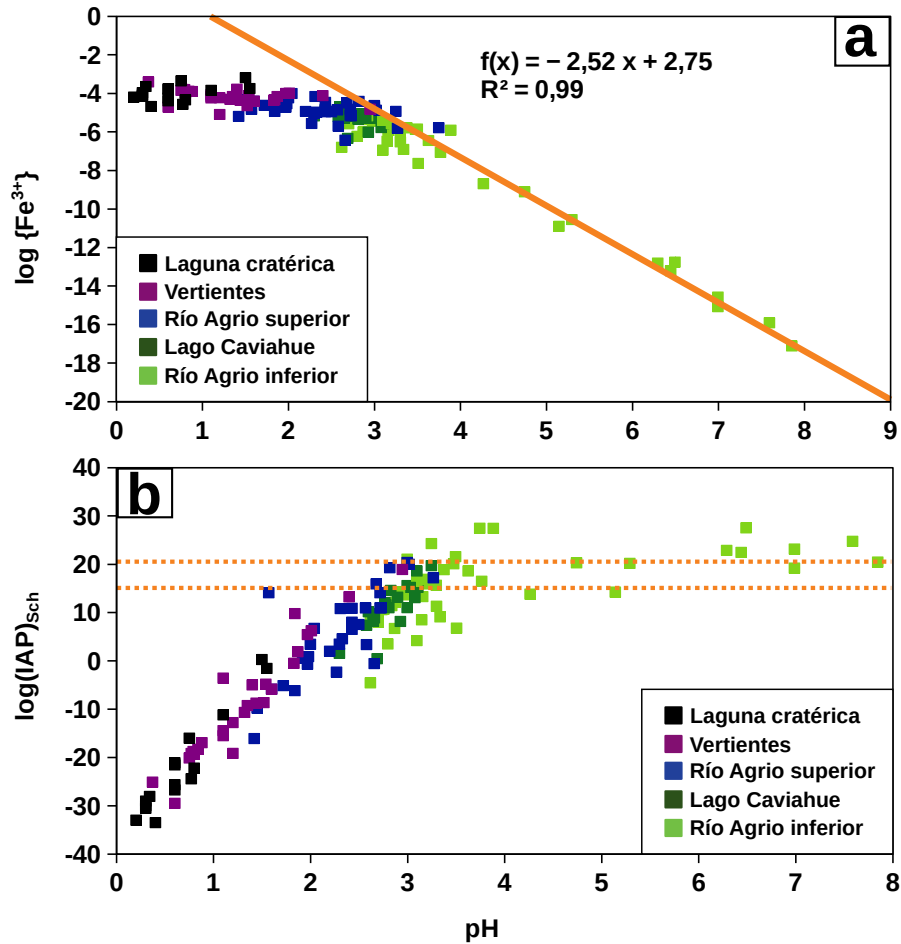


Figura 6.8: a) $\log\{\text{Fe}^{3+}\}$ y b) IAP de la schwertmannita vs pH en las muestras del SVH.

Por lo tanto, los dos $\log(Kps_{Sch})$ obtenidos se ubican dentro del rango de error de ambos, con errores en torno al 16 y 12 % respectivamente. A su vez, ambos valores se encuentran dentro del error de los obtenidos por Bigham et al. (1996) ($\log(Kps) = 18 \pm 2,5$) y Sánchez-España et al. (2011) ($\log(Kps) = 18,8 \pm 1,7$ y $18,8 \pm 3,5$). Por otro lado, los valores de $\log(Kps)$ presentados en este trabajo se encuentran muy alejados de los obtenidos por Yu et al. (1999) ($\log(Kps) = 10,5 \pm 2,5$) y Kawano y Tomita (1999) ($\log(Kps) = 7,06 \pm 0,09$). Vale la pena remarcar que las diferencias entre los $\log(Kps_{Sch})$ definidos por los distintos autores evidencian la complejidad del trabajo con un mineral como la schwertmannita con las características de una estequiometría variable y una baja estructura cristalina.

Para el caso de estudio de la basaluminita, su Kps se define según la ecuación siguiente:

$$Kps_{Bas} = (\{Al^{3+}\}^4\{SO_4^{2-}\})/\{H^+\}^{10}$$

15

El proceso de precipitación del Al fue estudiado por diversos autores (Adams y Rawajifh, 1977; Nordstrom y Ball, 1986; Bigham y Nordstrom, 2000; Delmelle y Bernard, 2000; Sánchez-España et al., 2011), pero solo algunos han definido un valor de $\log(K_{ps})$ para dicho precipitado. Los valores que se utilizan comúnmente son el de Adams y Rawajifh (1977) y recientemente el de Sánchez-España et al. (2011).

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del Fe, se aplica logaritmo a la ecuación 15 y se la reordena para obtener la siguiente ecuación de la recta:

$$4\log\{Al^{3+}\} = \log(K_{ps_{Bas}}) - \log\{SO_4^{2-}\} - 10pH \quad 16$$

De esta manera, al graficar las actividades del Al en función del pH se puede obtener un valor de K_{ps} desde la ordenada al origen.

En la figura 6.9a se reconoce un marcado quiebre en las actividades del Al cuando se supera el umbral de pH de 4 a 4,5. A valores de pH menores a 4, el comportamiento que presenta el ion es de tipo conservativo con una leve disminución debida al proceso de dilución antes analizado. Los valores de actividad por encima de pH 4 se ubican sobre una recta de $\log\{Al^{3+}\} = 6,73 - 2,52 \text{ pH}$, muy similar a la presentada por Sánchez-España et al. (2011) de $\log\{Al^{3+}\} = 6,30 - 2,40 \text{ pH}$. En este caso el valor de $\log\{SO_4^{2-}\}$ utilizado para el cálculo es de -3,25, tomado del promedio de las actividades de las muestras en las que se desarrolla la precipitación. De esta manera, se obtiene un $\log(K_{ps_{Bas}}) = 23,6 \pm 3,3$.

En la figura 6.9b se presentan los valores de $\log(IAP)$ de la basaluminita en función del pH y se obtiene un promedio de $\log(IAP_{Bas}) = 23,4 \pm 2,6$ para las muestras con pH mayor a 4.

Los valores obtenidos son muy similares entre si y se encuentran dentro del rango de los presentados por Adams y Rawajfih (1977) de 21,7-24,1 y muy parecidos a los publicados por Sánchez-España et al. (2011) de $23,9 \pm 0,7$ y $23,0 \pm 2,7$.

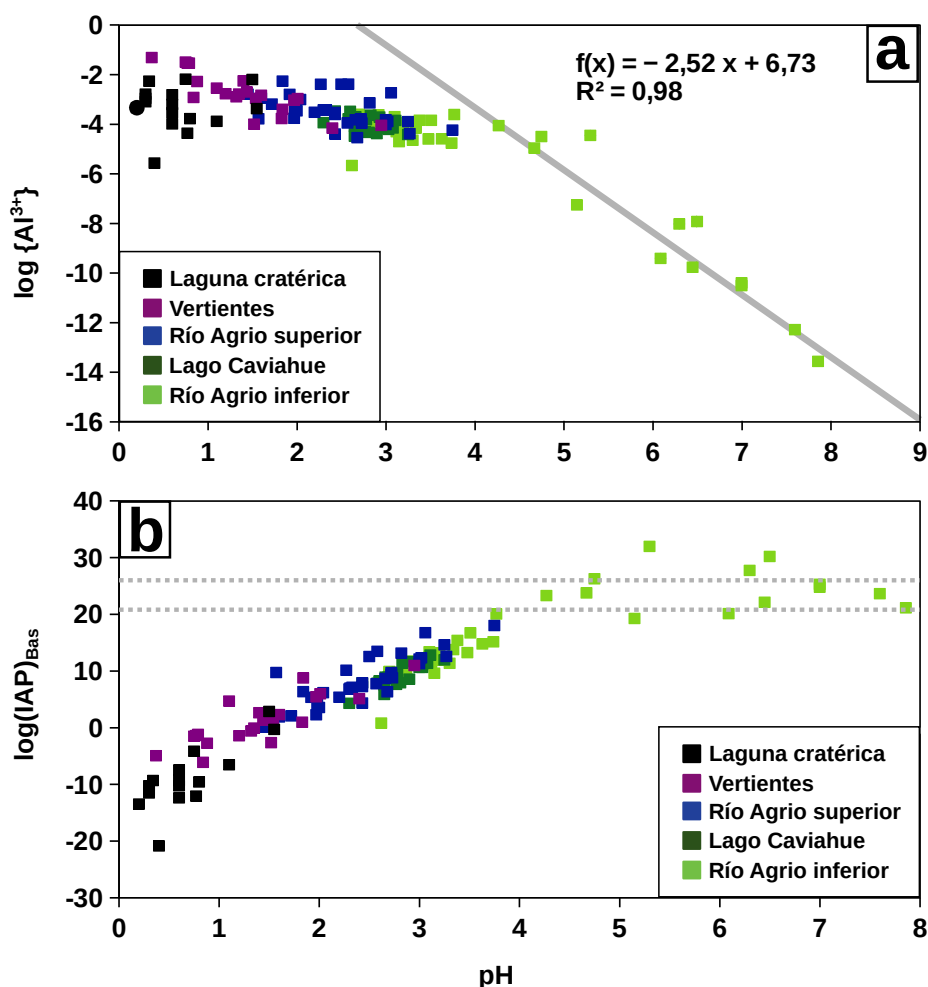


Figura 6.9: a) $\log\{Al^{3+}\}$ y b) IAP de la basaluminita vs pH en las muestras del SVH.

Si bien se calcularon valores similares a los propuestos en la bibliografía para ambos minerales, las diferencias más significativas que se presentan en el $\log(Kps)$ de la schwertmannita, y en menor medida en el de la basaluminita, con respecto a los obtenidos por otros autores, pueden estar relacionadas a varios factores. Entre los factores más importantes está la composición química misma de los minerales, en particular en el caso de la schwertmannita. Aquí la relación en las concentraciones de Fe y SO_4^{2-} determina la estequiometría del mineral, por ende, un cambio en la misma altera el cálculo del $\log(Kps)$. En este trabajo las relaciones estequiométricas tomadas están basadas en los análisis químicos de Rodríguez et al. (2016).

A su vez, la pureza del precipitado puede afectar el análisis desarrollado para el producto de solubilidad. Tal como lo analizaron Regenspurg y Peiffer (2005), al estar presente otro anión como el arseniato (AsO_4^{3-}) o el cromato (CrO_4^{2-}) formando parte en concentraciones importantes en la estructura de la schwertmannita, el valor del $\log(Kps_{Sch})$ puede disminuir considerablemente hasta

un valor de 16. Este proceso puede desarrollarse en el sistema ya que las concentraciones de As en la schwertmannita que precipita en el SVH son cercanas a los 1000 ppm (Alexander, 2014; Rodríguez et al., 2016). Un análisis similar podría ser aplicado para el caso de la basaluminita para los mismos elementos traza. De todas maneras, más adelante se aborda el rol de los elementos traza en este sistema.

Es también importante tener en cuenta la relevancia de considerar constante la actividad del ion SO_4^{2-} utilizada para el cálculo de $\log(K_{ps})$, ya que esta puede generar variaciones en los resultados obtenidos. Como se demostró, la actividad del anión en un sistema natural no es constante, a diferencia de lo que podría suceder en un análisis de laboratorio; sin embargo, considerarlo constante para este análisis es una aproximación válida. A su vez, Palmer et al. (2011) demostraron que a pesar de participar en la precipitación de hidroxisulfatos, el ión sulfato se comporta de una manera conservativa debido a su alta concentración en este tipo de sistemas.

Otro factor importante es el modelado geoquímico para el cálculo de actividades de los iones, ya que varían los resultados que se obtienen al utilizar diferentes bases de datos y diversos valores estimados de potencial eléctrico. Como lo demostraron Caraballo et al. (2013), la precipitación de la schwertmannita se puede desarrollar a diferentes valores de pH ($3,02 \pm 0,56$) y de potencial eléctrico ($11,37 \pm 1,37$).

Un factor sumamente importante es la cantidad de muestras disponibles para los cálculos, ya que una mayor cantidad de datos ayuda a ajustar mejor la recta donde se ubican los mismos. Si bien se utilizó un número de datos significativos para calcular la constante de precipitación de la schwertmannita, sería más eficiente contar con un mayor número de muestras, sobre todo con un pH mayor a 4. En este sentido, para el cálculo de la basaluminita el número de muestras con el que se contaba era un poco más limitado debido a que muy pocas muestras presentan un pH mayor a 4 dentro de la caldera del Agrio.

Por último, es importante remarcar la posibilidad de coprecipitación que se da entre la schwertmannita y la basaluminita, algo ya estudiado y descrito en otros sistemas naturales (Sánchez-España et al., 2016a).

6.4 Características del sistema a partir de elementos traza conservativos

Algunos elementos traza tienen un comportamiento conservativo, lo cual permite obtener información sobre las características del sistema geotermal. Así, es necesario comparar las relaciones de algunos de ellos en diagramas ternarios propuestos por Giggembach (1991). Dentro de estos elementos conservativos podemos mencionar al Li, Rb y Cs.

En la figura 6.10, se presenta el diagrama ternario de Rb, Li y Cs, el cual contribuye a la identificación de procesos actuantes en el sistema que involucren las precipitaciones de minerales secundarios. En el caso de las aguas del complejo volcánico-hidrotermal estudiado, tanto del SVH como de las ACV, las mismas se ubican muy cerca del vértice indicando altos valores relativos de Rb. Esto implica como proceso dominante la disolución de la roca de caja, en este caso basaltos. Esto es típico para aguas sulfatadas-cloruradas ácidas, sumamente inmaduras para un sistema geotermal (Giggembach, 1991; Wragge et al., 2017). Mientras que aguas maduras característicamente neutras de sistemas geotermales pueden sufrir procesos de precipitación de minerales como zeolitas, lo cual no se ha reconocido en la zona de estudio.

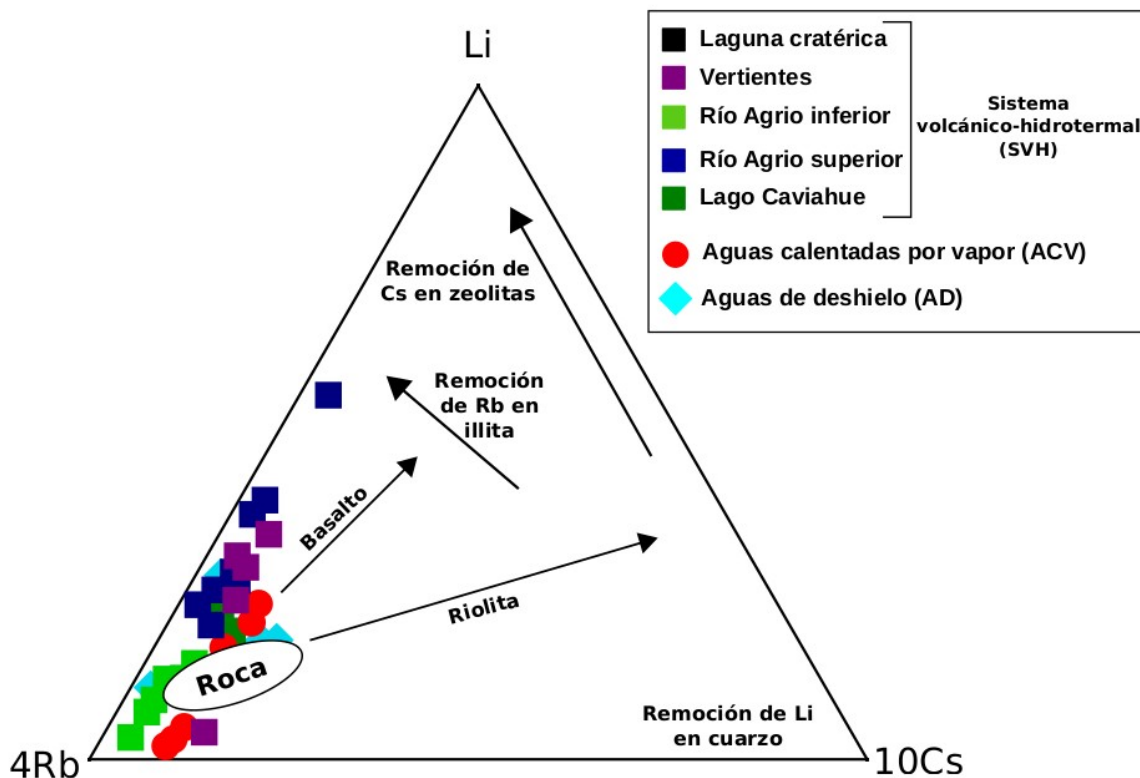


Figura 6.10: Diagrama ternario de Rb, Li y Cs en todas las muestras del sistema.

6.5 Procesos vinculados a los elementos traza

Como se describió en la sección de marco teórico (capítulo 3), los cationes mayoritarios y elementos traza pueden ser clasificados según su movilidad en las aguas naturales. De esta manera, es necesario profundizar y describir en detalle las características que presenta cada elemento en los distintos grupos de agua, tomando los análisis químicos presentes en la bibliografía de la zona de estudio para complementar los datos obtenidos en este trabajo.

En el presente apartado, se ha clasificado a los elementos analizados a partir de su movilidad en las aguas del sistema estudiado en su conjunto en función de la interacción agua-roca. Como elemento referencia para los análisis se utiliza al catión Na^+ en los diagramas binarios debido a su gran movilidad y comportamiento conservativo (Stumm y Morgan, 1996), tanto en las aguas del SVH como en las ACV (Agusto, 2011; Llano et al., 2020). En el sistema de estudio el Cl^- y el Na^+ tienen una alta correlatividad ($R^2 = 0,82$) por dicho comportamiento conservativo. A su vez, dentro del gráfico binario se plotea una recta de relación de cada elemento con respecto al Na^+ en la roca de caja, utilizando la muestra NV-30 de la formación Las Mellizas de Roulleau et al. (2018) para algunos elementos, y la muestra de corteza superior de Wedepohl (1995) para los elementos restantes. De esta manera, se han reconocido cuatro grupos de elementos definidos según su movilidad y su origen en las aguas, siendo necesario remarcar que a los elementos móviles se los ha dividido en dos grupos distintos. El primer grupo, denominado elementos altamente móviles, corresponde a elementos móviles que se ubican muy cercanos a la recta de relación x/Na de la roca (donde x refiere a cada elemento). El segundo grupo corresponde a elementos denominados medianamente móviles, los cuales se ubican ligeramente apartados de la recta de relación x/Na de la roca en comparación con los elementos del primer grupo. El tercer grupo son elementos considerados inmóviles. Mientras que el último grupo corresponde a elementos que ingresan al sistema no solo a través de la disolución de la roca de caja, sino también a través de los gases magmáticos.

6.5.1 Elementos altamente móviles

Estos elementos presentan en el sistema relaciones de concentraciones con respecto al Na^+ muy similares a la roca de caja, es decir, estos elementos son tomados de manera preferencial de la roca con una movilidad muy alta. En este grupo se incluyen a los elementos Al , Ca^{2+} , Fe , K^+ , Mg^{2+} , Mn , Ni y Zn .

Las concentraciones de K^+ (figura 6.11a) se ubican mayormente sobre la línea correspondiente a la relación en roca de caja para todos los grupos de aguas, pero con una tendencia de menores concentraciones de K^+ debido a la precipitación de jarosita y alunita en el sistema (Gammons et al., 2005; Varekamp, 2015; Agosto y Varekamp, 2016).

El Ca^{2+} (figura 6.11b) presenta una tendencia que se ubica levemente por debajo de la línea de roca de caja, pero más apartada aún en los sitios de muestreo de aguas de las nacientes del SVH. Esto se debe a la precipitación en ese sector del sistema de yeso y anhidrita, lo cual puede suceder también en las ACV (Gammons et al., 2005; Varekamp, 2008; Varekamp, 2015; Agosto y Varekamp, 2016).

En el caso del Mg^{2+} (figura 6.11c), es clara la ubicación por debajo de la relación de la roca de las muestras de las ACV, debido a que este elemento es lavado del sistema, ya que tampoco participa en la precipitación de minerales secundarios que le permitieran quedar retenidos en el medio (Gammons et al., 2005; Agosto, 2011; Gaviria Reyes et al., 2016). En cambio, en el sector superior del SVH la reinyección de material fresco magmático proporciona Mg^{2+} que pasa rápidamente a solución, manteniendo los valores de esta relación muy similares a los de la roca de caja (Gammons et al., 2005; Agosto, 2011).

Para el Fe y el Al se reconoce que las relaciones con respecto al Na^+ son similares a las de estos elementos con respecto al Na^+ en la roca, sin una variación importante en las nacientes del SVH en sus composiciones, a pesar de la precipitación de jarosita y alunita. Sin embargo, ambos elementos presentan menores concentraciones en las ACV posiblemente por la precipitación de estos últimos minerales (Mas et al., 1997) y la nula reincorporación de estos elementos en el sistema desde material magmático fresco (Gammons et al., 2005; Gaviria Reyes et al., 2016). A su vez, ambos elementos presentan un quiebre a concentraciones bajas de Na^+ en las muestras del SVH debido al proceso de precipitación de schwertmannita y basaluminita.

Por su parte, las concentraciones de Mn (figura 6.11f) del SVH se ubican sobre la recta de relaciones con el Na^+ de la roca, lo que indica una movilidad relativamente alta de este elemento en el sistema estudiado. Pero también se han reconocido relaciones elevadas con respecto a otros elementos en muestras tomadas luego de eventos eruptivos, mientras que en períodos no eruptivos dichas relaciones tienden a bajar (Varekamp et al., 2009). A su vez, se ha demostrado que algunas muestras de las AD presentan relaciones nada despreciables de Mn con respecto a las aguas del SVH (Kringel et al., 2006). En las ACV, las concentraciones de Mn se ubican por debajo de la relación de la roca de caja, es decir que en las aguas termales la movilidad es menor porque ya ha sido tomado este elemento y removido del sistema como en el caso del Mg^{2+} . En el caso del Ni

(figura 6.11g), este es un elemento con movilidad relativamente alta (Stumm y Morgan, 1996; Varekamp et al., 2009) por lo que sus relaciones son similares a las de la roca de caja. Pero al mismo tiempo presenta una dispersión mucho mayor, de similar manera al Mn, porque en períodos posteruptivos este suele incorporarse a la fase líquida por disolución de olivina fresca aportada durante el período eruptivo (Varekamp et al., 2009). Lo que, a su vez, justifica su baja relación en las ACV. Por último, las relaciones del Zn (figura 6.11h) se ubican sobre la línea de relaciones de roca tanto para las aguas del SVH como para las ACV, indicando el alto grado de movilidad del elemento. Si bien este puede ser aportado por los gases magmáticos (Varekamp et al., 2009), en el sistema estudiado no ha sido reconocido dicho comportamiento. Algo a remarcar es que las concentraciones en las AD para el Mn, Ni y Zn se ubican muy por debajo de la recta de relación de dichos elementos con respecto al Na en la roca, indicando una posible precipitación de hidróxidos en estas aguas neutras, especialmente para el Mn.

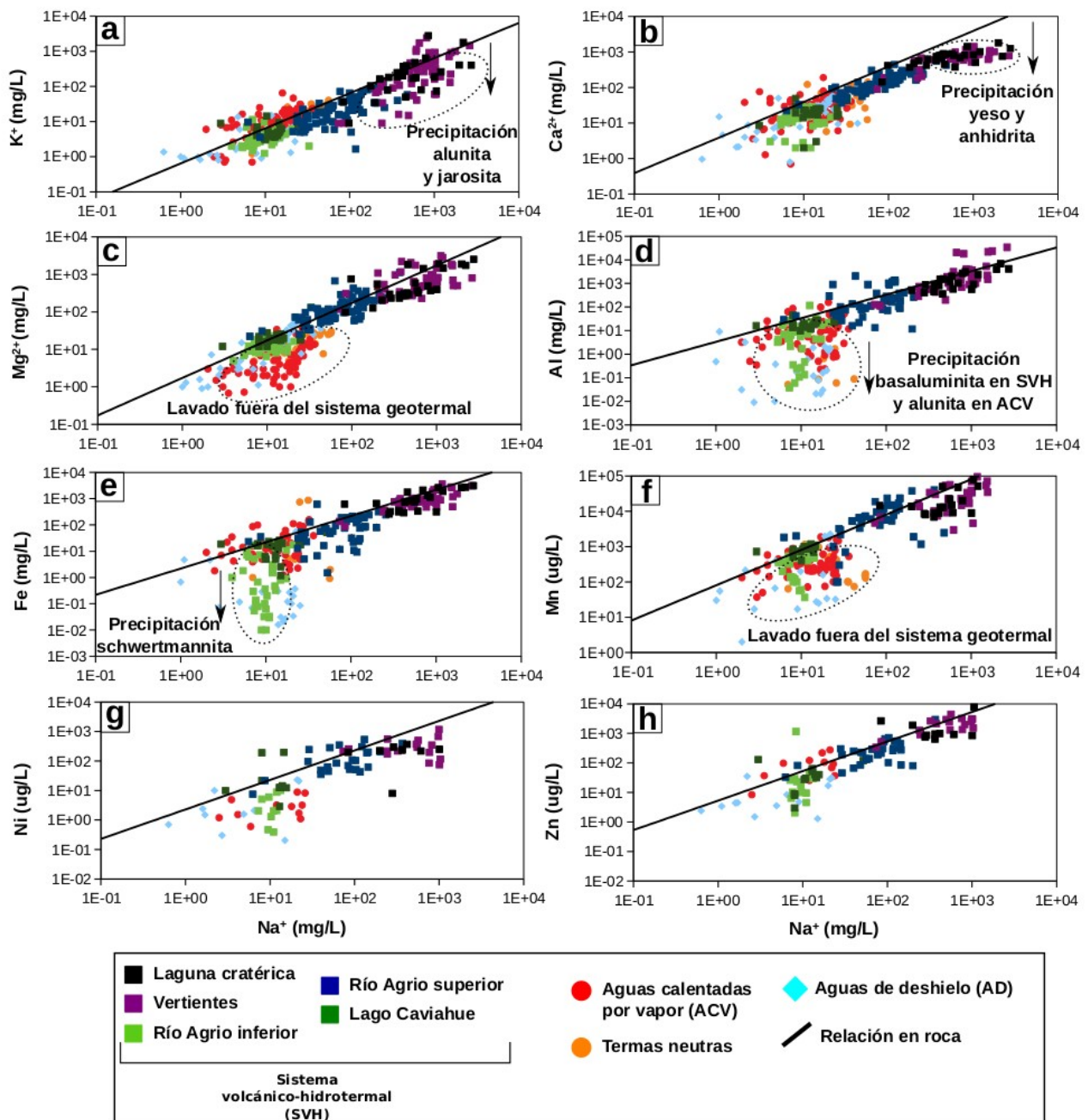


Figura 6.11: Concentraciones de a) K⁺, b) Ca²⁺, c) Mg²⁺, d) Al, e) Fe, f) Mn, g) Ni y h) Zn vs concentraciones de Na⁺ para todas las muestras de aguas del sistema.

6.5.2 Elementos medianamente móviles

En este grupo se incluyen a los elementos cuyas concentraciones en las aguas se ubican por debajo de la recta que indica la relación elemento/Na⁺ de la roca, pero no pueden ser considerados elementos inmóviles. Estos corresponden a los elementos Be, Co, Cr, Cs, Rb, Sr, U, V e Y.

Estos elementos presentan un comportamiento relativamente similar entre ellos, sin ser lo suficientemente móviles en el sistema como para presentar relaciones con respecto al Na^+ similares a la roca de caja, pero tampoco llegan a tener un comportamiento inmóvil. El Rb y Sr (figuras 6.12a y 6.12b) suelen estar enriquecidos en muestras posteriores a procesos eruptivos (Varekamp et al., 2009), es decir que pueden presentar concentraciones mayores durante un ciclo eruptivo como el actual, sin embargo, esto no se reconoce. Algo similar sucede con el Cr y Co (figuras 6.12c y 6.12d) a partir de la incorporación de los mismos a través de la disolución de olivina, pero al mismo tiempo el Co puede precipitar como óxidos o sulfuros presentando una menor movilidad en períodos no eruptivos (Varekamp et al., 2009). Por otro lado, los elementos Be, Cs, V, Y, U y Th (figuras 6.12e a 6.12i) presentan todos un comportamiento mucho más parecido entre ellos, donde no se reconocen procesos secundarios que los afecten. Los dos últimos suelen estar sumamente correlacionados, con una movilidad relativamente alta para el sistema tanto para las aguas del SVH como para las ACV (Varekamp et al., 2009). En cambio, el Cs suele estar mayormente enriquecido en las aguas ácido sulfatadas de zonas geotermales (Wrage et al., 2017), esto es reconocido en el sistema con relaciones más cercanas a la línea de roca en las ACV que en las aguas del SVH. Si bien la concentración de V es elevada en las cenizas emitidas por el volcán Copahue y suele correlacionarse muy bien con el As en ambientes volcánicos (Farnfield et al., 2012), este elemento se comporta como un elemento levemente móvil en el sistema estudiado a diferencia del As. Además, el V en conjunto con el Cr presentan un quiebre aguas abajo del sistema similar al del Fe y Al, pero este proceso va a ser analizado con más detalle más adelante.

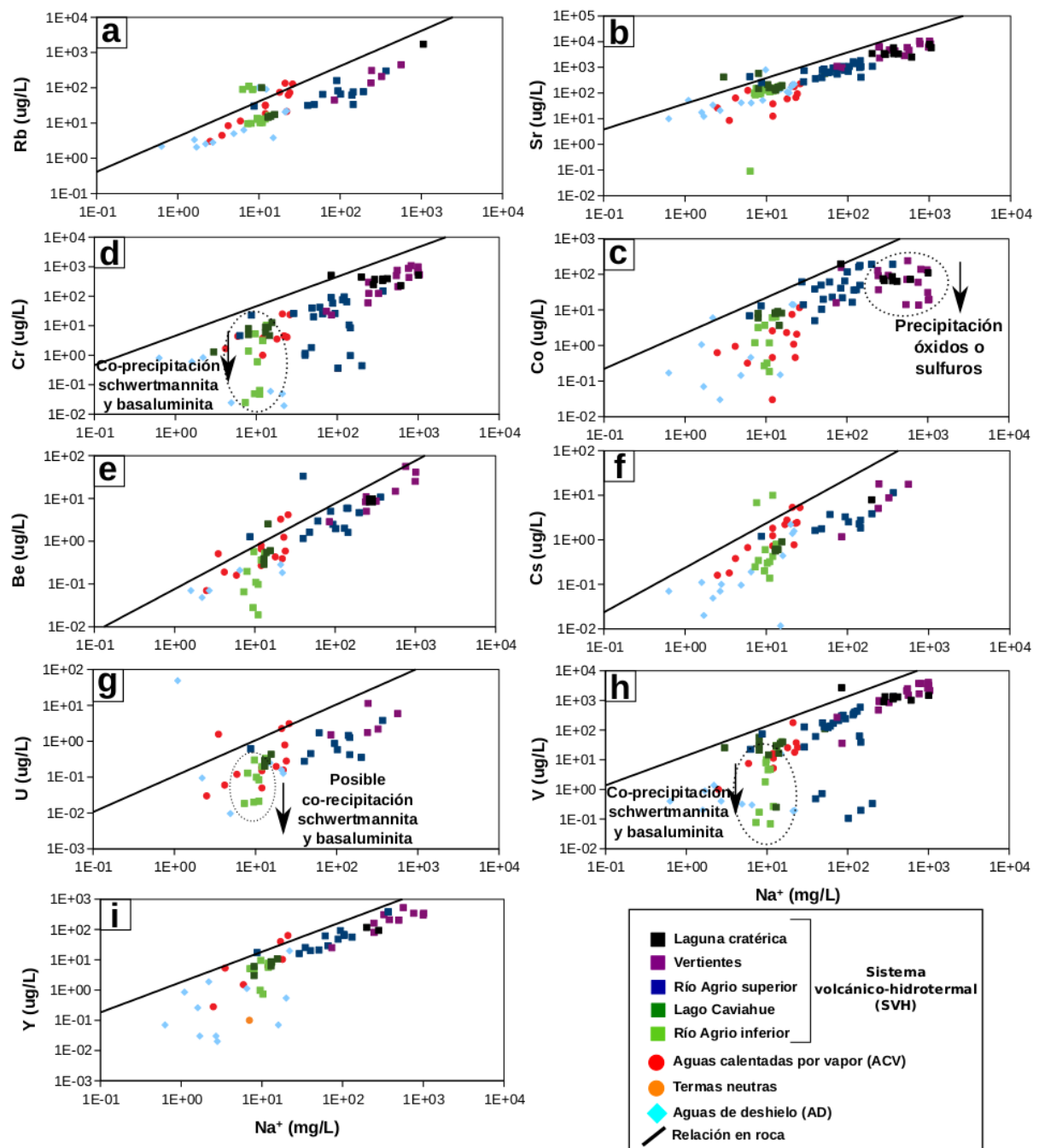


Figura 6.12: Concentraciones de a) Rb, b) Sr, c) Cr, d) Co, e) Be, f) Cs, g) U, h) V y i) Y vs concentraciones de Na^+ para todas las muestras de aguas del sistema.

6.5.3 Elementos inmóviles

Este grupo consiste de aquellos elementos que tienen preferencia a quedar retenidos en la roca de caja durante la interacción agua-roca, o al pasar a la fase líquida tienden a precipitar rápidamente

como minerales secundarios. En este sistema, tienen un comportamiento como elementos inmóviles el Ba, Bi, Cu, Hf, Mo, Sn, Ta, Ti y Zr.

Estos elementos presentan relaciones muy bajas con respecto al Na^+ para las aguas del sistema estudiado, alejándose mucho de la recta de relación de la roca de caja. Por esta misma razón, muchos de los elementos presentan una cantidad de muestras pequeñas ya que mayormente en las mediciones los mismos pueden tener concentraciones por debajo del límite de detección. El Ba presenta relaciones muy bajas (figura 6.13a), sobre todo para las muestras de las nacientes del SVH, ya que aquí se desarrolla la precipitación de baritina (Gammons et al., 2005; Kringel et al., 2006; Varekamp et al., 2009), aunque dicho proceso también es reconocido en aguas sulfatadas ácidas de zonas geotermales (Wrage et al., 2017). En el caso del Mo, Cu y Sn (figuras 6.13b, 6.13c y 6.13d) estos se alejan mucho de la recta de relación de roca, tendiendo a precipitar como sulfuros u óxidos como casiterita (SnO_2) o molibdenita (MoS_2) (Gammons et al., 2005; Varekamp et al., 2009). Los elementos característicamente inmóviles, Bi, Ti, Ta (no graficado), Zr y Hf (figuras 6.13e a 6.13i) tienden a quedarse retenidos en la roca de caja mayormente (Gammons et al., 2005; Varekamp et al., 2009).

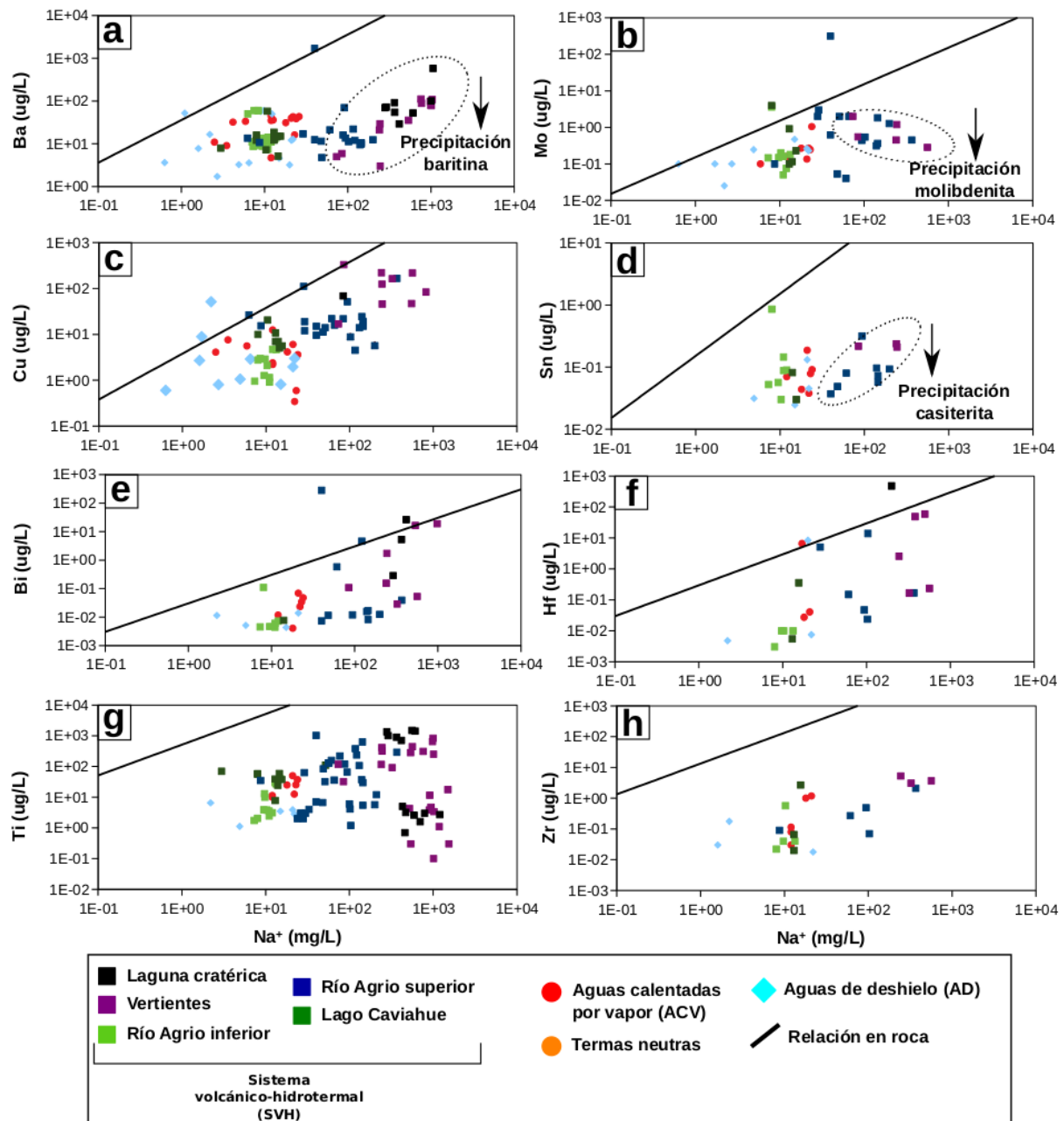


Figura 6.13: Concentraciones de a) Ba, b) Mo, c) Cu, d) Sn, e) Bi, f) Hf, g) Ti y h) Zr vs concentraciones de Na^+ para todas las muestras de aguas del sistema.

6.5.4 Elementos que ingresan al sistema a través de los gases magmáticos

Este grupo está compuesto por los elementos donde se reconoce que el ingreso a la fase acuosa no se produce solamente por la interacción agua-roca, sino que también a partir del aporte de los gases magmáticos profundos.

Al ser el volcán Copahue el eje principal de estudio en la zona de trabajo y ser, a su vez, un volcán activo, el aporte que pueda hacer el mismo a las aguas del sistema es de suma relevancia. De esta

manera, los elementos que ingresan al sistema a través de los gases magmáticos poseen un interés particular ya que pueden llegar a ser utilizados como precursores eruptivos en futuros trabajos de monitoreo geoquímico. Ya se ha descrito el ingreso de volátiles a la fase acuosa que conforman aniones una vez solubilizados (capítulo 3). De similar manera, los gases magmáticos aportan elementos en menores concentraciones a través de la fase vapor o aerosol (Lepel et al., 1978; Smith et al., 1987; Symonds et al., 1992; Aiuppa et al., 2003a, 2003b; Taran et al., 2008; Calabrese et al., 2011; Kaasalainen y Stefánsson, 2012; Pokrovski et al., 2013; Kalacheva et al., 2015; Varekamp, 2015). En el sistema estudiado, estos elementos son el As, B, Cd, Pb, Sb, Se, Te y Tl.

En las figuras 6.14a a 6.14f se observa que las muestras del SVH para las relaciones de As, B, Cd, Te, Tl y Sb respectivamente, se ubican muy por encima de la recta de relación de estos elementos con respecto al Na^+ en la roca de caja. Esto se debe al ingreso al sistema de dichos elementos a través de los gases magmáticos que arriban a superficie. En el caso del Pb y Se (figura 6.14g y 6.14f), si bien son elementos que suelen ingresar al sistema a través de los gases (Delmelle y Bernard, 1994; Calabrese et al., 2011; Varekamp, 2015), las muestras presentan valores muy similares a los de la roca de caja, a diferencia del resto de los elementos que se encuentran enriquecidos. Sin embargo, para algunas de las muestras de las nacientes del SVH las concentraciones de estos elementos se ubican levemente por encima de dicha recta de relaciones, indicando el posible ingreso al sistema a través de los gases magmáticos. Para el Pb, Varekamp et al. (2009) han reconocido que en muestras tomadas posteriormente a eventos eruptivos, las relaciones de este elemento con respecto a otros elementos conservativos aumenta considerablemente.

Por otro lado, este ingreso al sistema de los elementos a través de los gases magmáticos no es reconocido en las ACV, a excepción del B y Cd, y posiblemente el Se. Esto se debe a que elementos como As, Tl y Sb quedan retenidos en el acuífero profundo sin lograr llegar a las aguas superficiales, posiblemente por precipitaciones de sulfuros que contengan estos elementos (Farnfield et al., 2012; Wrage et al., 2017). En el caso del B y el Cd, estos elementos efectivamente llegan a las aguas superficiales de las ACV a través de los gases, siendo muy altas las concentraciones de B en estas aguas debido a la separación de fases del gas en ascenso (Wrage et al., 2017).

Por otro lado, el As también presenta un quiebre en su línea de tendencia a través del SVH en las aguas del lago Caviahue y del río Agrio inferior vinculado a la precipitación de los hidroxisulfatos

ya descriptos. La similitud en el comportamiento del Pb sugiere que sus contenidos podrían estar vinculados a dicho proceso.

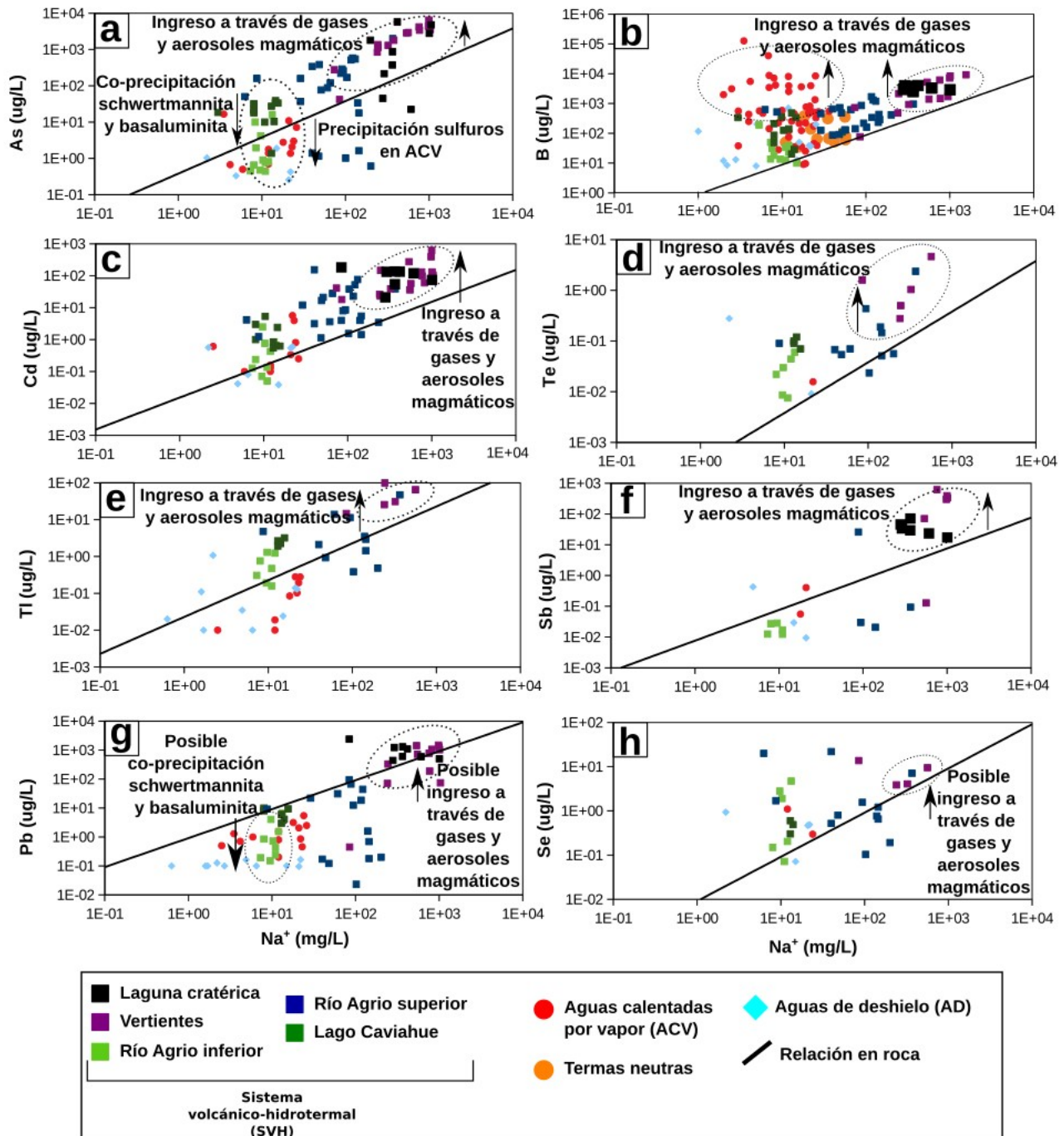


Figura 6.14: Concentraciones de a) As, b) B, c) Cd, d) Te, e) Tl, f) Sb, g) Pb y h) Se vs concentraciones de Na^+ para todas las muestras de aguas del sistema.

6.6 Comportamiento de los elementos traza a lo largo del río Agrio

Al igual que con los iones mayoritarios, al analizar los elementos traza se pueden reconocer dos grupos de elementos según su comportamiento a lo largo del río troncal. Por un lado, los elementos conservativos que no participan en ningún proceso secundario y acusan solamente la dilución de sus concentraciones debido al ingreso de las AD. Y por otro, los elementos que participan directa o indirectamente en la precipitación de los hidroxisulfatos descritos anteriormente.

El comportamiento a lo largo del río Agrio de muchos de los elementos se asocia principalmente al proceso de dilución en el sistema analizado, este es el caso para B, Ba, Bi, Be, Cd, Co, Cs, Cu, Hf, Li, Mn, Mo, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, Zn y Zr. Para estos elementos se reconoce un tren de dilución desde las concentraciones mayores (sitios en las nacientes o aguas arribas del sistema) hacia las muestras que poseen concentraciones significativamente menores (sitios aguas abajo del sistema). Dichas tendencias son prácticamente lineales y en ellas no se reconocen desviaciones significativas, con excepción de algunas muestras aisladas que presentan concentraciones mayores o menores pero que no afectan la distribución general. Es necesario remarcar que las muestras graficadas corresponden a datos desde el año 1997 hasta el 2020, por lo que una variación vinculada a distintos procesos a lo largo del tiempo, sobre todo al comportamiento del volcán, es esperada. Si bien en otros sistemas estudiados de similares características al del CVCC, se ha reconocido que elementos como Mn, Co, Y y Cd pueden formar parte de precipitados de hidroxisulfatos (Palmer et al., 2011), esto no ha sido detectado en los análisis químicos realizados en precipitados de schwertmannita en el sistema de estudio (Alexander, 2014; Rodríguez et al., 2016). Por lo tanto, podemos considerar que el comportamiento de este grupo de elementos es de tipo conservativo, como ya lo han descrito otros autores para algunos de estos elementos en el río Agrio (Gammons et al., 2005; Varekamp, 2008; Alexander, 2014) y para otros sistemas de aguas ácidas de otras regiones donde se desarrollan procesos de dilución similares (Delmelle y Bernard, 2000; Fukushi et al., 2003; Acero et al., 2006; Sanchez-España et al., 2006, 2016b).

Particularmente, algunos elementos, en los que se incluyen Cr, V y As (figuras 6.12d, 6.124h y 6.14a), tienen un comportamiento conservativo en sectores altos y medios del sistema estudiado. Sin embargo, en muestras del lago Caviahue y del río Agrio inferior las concentraciones de estos elementos caen abruptamente quebrando la tendencia de dilución reconocida. Por lo tanto, estos elementos poseen un comportamiento asimilable al que presentan el Fe y Al, que indica que pueden participar en el proceso de precipitación de los hidroxisulfatos analizados previamente.

Diversos autores han trabajado con la vinculación que existe en sistemas de aguas ácidas entre los precipitados de hidroxisulfatos de Fe y Al y elementos traza que formarían parte de dichos precipitados, tanto en el sistema hídrico del CVCC (Farnfield et al., 2012; Alexander, 2014; Rodríguez et al., 2016) como en otros sistemas de aguas ácidas de Argentina y del resto del mundo (Delmelle y Bernard, 2000; Carlson et al., 2002; Fukushi et al., 2003; Jönsson et al., 2005; Regenspurg y Peiffer, 2005; Acero et al., 2006; Sanchez-España et al., 2006, 2016b; Palmer et al., 2011; Antelo et al., 2012; Klug et al., 2016; Lecomte et al., 2016; Galván et al., 2018; Wanner et al., 2018; etc).

Tanto la schwertmannita como la basaluminita al ser precipitados con un muy pobre desarrollo de estructura cristalina (capítulo 5), tienden a presentar una alta superficie específica favoreciendo notablemente la adsorción de elementos y moléculas sobre la superficie de los precipitados (Sánchez-España et al., 2011). A su vez, es importante remarcar la diferencia que existe entre el comportamiento del As y V con el del Cr, ya que la correlación que existe entre los dos primeros es sumamente alta en la zona de estudio ($R^2 = 0,99$; Farnfield et al., 2012). De esta manera, en los precipitados de schwertmannita se reconoce un contenido muy elevado de As y V, y mucho menor para el Cr (Alexander, 2014; Rodríguez et al., 2016). Por lo que se podría considerar que el Cr no forma parte de la precipitación de la schwertmannita en el sistema hídrico del CVCC, a pesar de que en otros sistemas ácidos del mundo este elemento ha sido reconocido formando parte de la estructura interna de este mineral (Regenspurg y Peiffer, 2005). Aún así, es necesario explicar la caída abrupta de las concentraciones de Cr en el sistema de estudio. Particularmente, el precipitado de Al presente en el sistema no ha sido analizado químicamente, por lo cual no hay información sobre los contenidos de elementos traza en los mismos. Sin embargo, en otras regiones se ha reconocido que estos tres elementos (As, Cr y V) pueden estar tanto adsorbidos sobre la superficie de los precipitados como formando parte de la estructura interna de los hidroxisulfatos de Al (Sánchez-España et al., 2006, 2016b; Wanner et al., 2018). Por tal motivo, es importante evaluar el comportamiento de estos elementos con respecto a los hidroxisulfatos que precipitan en el sistema. Estos elementos tienden a formar oxoaniones con cargas negativas elevadas (AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} y CrO_4^{2-}), favoreciendo así la atracción eléctrica con la alta superficie específica de los precipitados. Por lo tanto, se pueden desarrollar dos procesos distintos que involucren a estos elementos, por un lado la adsorción sobre la superficie de los minerales y por otro la absorción de estos oxoaniones en la estructura interna de los precipitados. Tanto el As como el V al formar oxoaniones trivalentes tienden a estar favorecidos para la adsorción por sobre la del Cr (oxoanión divalente), sobre todo en

soluciones ácidas ya que la competencia con otros complejos como OH^- es mucho menor (Bigham y Nordstrom, 2000; Mathur y Dzombak, 2006; Antelo et al., 2012). Lo mismo sucede con el P y la formación de su oxoanión PO_4^{3-} (Alexander, 2014; Rodríguez et al., 2016; Temporetti et al., 2019). Sin embargo, justamente el Cr al formar un oxoanión divalente similar al SO_4^{2-} tiende mayormente a formar parte de la estructura interna de estos minerales, reemplazando al anión principal de la estructura de una manera más sencilla que en el caso de los otros dos oxoaniones donde el reemplazo implica cambios y reacciones de mayor magnitud (Antelo et al., 2012). Por lo tanto, todos los autores que han estudiado estos procesos coinciden en que estos elementos se encuentran adsorbidos sobre la superficie de la schwertmannita y la basaluminita, pero con una preferencia del As y V por sobre el Cr (Bigham y Nordstrom, 2000; Carlson et al., 2002; Fukushi et al., 2003; Jönsson et al., 2005; Regenspurg y Peiffer, 2005; Mathur y Dzombak, 2006; Ajouyed et al., 2010; Antelo et al., 2012; Klug et al., 2016; Sánchez-España et al., 2016b; Wanner et al., 2018). Solamente algunos autores han propuesto que los mismos forman parte de la estructura interna de los precipitados, con un intercambio por el SO_4^{2-} , mayor en el caso del Cr (Fukushi et al., 2003; Regenspurg y Peiffer, 2005; Antelo et al., 2012; Sánchez-España et al., 2016a).

Por último, los elementos U y Pb (figuras 6.12g y 6.14g) presentan una tendencia mezclada entre una mera dilución y una precipitación en conjunto con los hidroxisulfatos, ya que en los mismos se reconoce un menor quiebre que en el caso del As, Cr y V. A su vez, el comportamiento de estos elementos ha sido brevemente analizado en otras regiones, encontrándose diferentes resultados. Para el caso del Pb, en bibliografía se ha reconocido tanto un comportamiento conservativo (Delmelle y Bernard, 2000; Acero et al., 2012), como también de adsorción sobre los precipitados (Deely y Sheppard, 1996; Sánchez-España et al., 2006, 2016a, 2016b; Palmer et al., 2011) e incluso un comportamiento difícil de predecir o difuso (Varekamp, 2008). En cambio, el U suele presentar un comportamiento más similar al As o V, ya que tiende a formar especies con cargas negativas que lo atraen eléctricamente a las superficies de los metales con cargas positivas. Pero en este caso no son oxoaniones, sino más bien complejos donde se vinculan el oxígeno con otros aniones como SO_4^{2-} ($\text{UO}_2(\text{SO}_4)^2$; Gammons et al., 2003; Sánchez-España et al., 2016b). De esta manera, este elemento presenta una tendencia a ser adsorbido sobre la superficie de los precipitados que se desarrollan en el sistema, lo que explica el quiebre en sus concentraciones a lo largo del SVH.

6.7 Elementos de tierras raras

La distribución de las concentraciones que estos elementos suelen presentar es de tipo aserrado, por lo que una normalización de las muestras es necesaria, realizada a partir de las concentraciones de las REE en condritas, utilizándose en este caso la concentración de la analizada y publicada por McDonough y Sun (1995). En el gráfico de normalización de las muestras de aguas se sumaron las muestras de roca de caja NV-30 (Rouilleau et al., 2018) y de cenizas de la erupción del 2012 (Daga et al., 2017).

En la figura 6.15 se presentan las concentraciones de REE de las muestras del SVH, AD, ACV y del arroyo Colorado. La roca de caja NV-30 de la formación Las Mellizas (Rouilleau et al., 2018) indica enriquecimiento comparada con la condrita y en particular con mayores valores de las REE livianas por sobre las REE pesadas. Un patrón muy similar se reconoce en las cenizas emitidas durante el período eruptivo de 2012 (Daga et al., 2017), con concentraciones levemente mayores. Por su parte, las muestras de aguas presentan valores empobrecidos respecto de la condrita, aunque la mayoría de las muestras respetan el patrón observado en las muestras sólidas, con algunas leves diferencias que se describirán más adelante.

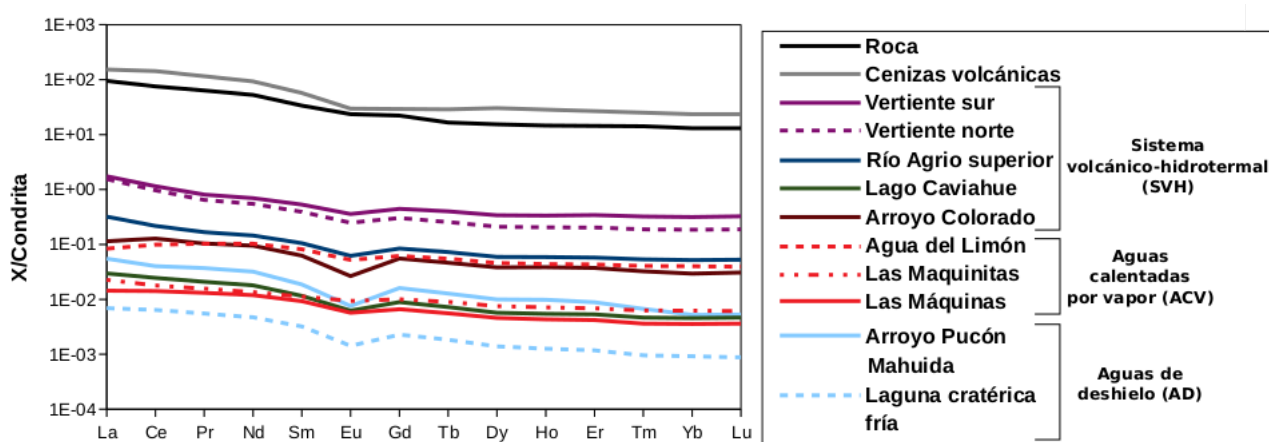


Figura 6.15: Concentraciones de elementos de tierras raras de muestras de aguas, roca y ceniza normalizadas por la concentración en condrita (McDonough y Sun, 1995).

Además, se normalizaron las concentraciones de las muestras de aguas por las concentraciones de la roca de caja NV-30, de esta manera se pueden analizar los procesos que se desarrollan en el sistema más detalladamente. En este tipo de análisis, un patrón plano nos indicaría que no se ha desarrollado fraccionamiento en las REE de la solución, mientras que algún cambio tanto en la pendiente o en las relaciones expuestas nos da indicios de diferentes procesos que puedan suceder en el ambiente

(Lewis et al., 1998; Taran et al., 2008). Sin embargo, para evaluar estos patrones es necesario tener en cuenta el rol que cumplen los agente complejantes en las aguas naturales, en particular en las aguas ácidas y calientes de ambientes hidrotermales.

A partir de los resultados de los iones mayoritarios se describió que las aguas estudiadas poseen altas concentraciones de los aniones SO_4^{2-} , Cl^- y F^- . De esta manera, la especiación de las REE indica que estos aniones son los principales compuestos que desarrollan complejos con las mismas, así como hay un grado importante de presencia de iones libres. En sistemas naturales muy ácidos y con altos contenidos de SO_4^{2-} , típico de ambientes volcánicos o de drenaje ácido de minas o rocas, este anión es el principal complejante de las REE ($\approx 70\%$), mientras que la parte restante ($\approx 30\%$) se encuentra como ión libre (Wood, 1990; Lewis et al., 1998; Gammons et al., 2003, 2005). Sin embargo, en ambientes de mucha acidez los aniones Cl^- y F^- no pueden ser despreciados en la especiación de las REE, siendo en ambientes de baja temperatura el Cl^- un complejante importante (Wood, 1990; Peiffer et al., 2011; Kalacheva et al., 2021), mientras que a mayores temperaturas el F^- puede mejorar su participación en los complejos presentes en aguas ácidas (Wood, 2003). Sin embargo, esto último ha sido relativizado en aguas con un contenido muy alto de Al, como es el caso de las aguas del SVH, lo que genera que el no tan abundante F^- del sistema se complejice casi completamente con este catión (Gimeno Serrano et al., 2000; Gammons et al., 2005).

El patrón obtenido a partir de la normalización por la roca de caja en sistemas hidrotermales puede dar un indicio importante de que aniones están formando los complejos en las aguas estudiadas. Un patrón plano es típicamente complejizado principalmente por SO_4^{2-} , mientras que patrones con relaciones bajas de LREE tienen al Cl^- con mayor presencia como complejizante, en cambio un patrón empobrecido en HREE al F^- (Michard, 1989; Wood, 1990; Lewis et al., 1997; Shakeri et al., 2015). Por su parte, Inguaggiato et al. (2015) propusieron que patrones empobrecidos en LREE indican que el complejante principal es el SO_4^{2-} , mientras que en patrones típicamente planos a este complejante se le suma el Cl^- . Sin embargo, esto es algo que ha sido relativizado por algunos autores que plantean que la complejización de las REE no es suficiente para el fraccionamiento de las mismas con respecto a la roca de caja, por lo que su comportamiento depende casi exclusivamente de procesos secundarios que se dan una vez que las REE se encuentran en solución (Gammons et al., 2003; Taran et al., 2008; Varekamp et al., 2009).

De esta manera, es necesario describir concretamente los patrones reconocidos para los distintos grupos de aguas.

En la figura 6.16a se identifica en primer lugar que todas las muestras de aguas analizadas se encuentran empobrecidas en REE respecto a la roca de caja. Las aguas de la laguna cratérica tomada de Gammons et al. (2005), ambas vertientes y el río Agrio superior (sitio 7) tienen patrones muy similares. Estos son relativamente planos con valores menores en las REE livianas, indicando que la composición en estas muestras se debe exclusivamente a la interacción agua-roca, disolviendo a la misma sin preferencia alguna por minerales en particular. El leve fraccionamiento en las REE livianas se debe a procesos de precipitación de minerales secundarios como jarosita, alunita y anhidrita o yeso, algo ya identificado en otros ambientes volcánicos donde se reconocen aguas sulfato-cloruradas de similares características (Varekamp et al., 2009; Inguaggiato et al., 2015, 2017, 2020; Varekamp, 2015; Kalacheva et al., 2017).

Las AD, tanto el arroyo Pucón Mahuida, la laguna cratérica fría y el arroyo Colorado, presentan un patrón plano con una anomalía negativa de Eu (0,43, 0,52 y 0,44, respectivamente) a diferencia de las aguas del sector superior del SVH ($\text{Eu}/\text{Eu}^* \sim 0,7$). Esto indica que si bien hay un bajo fraccionamiento con respecto al patrón otorgado por la roca de caja, el Eu se comporta de diferente manera en este grupo de aguas. Esto se puede deber a dos posibles razones: por un lado, a que a bajas temperaturas y a pH neutro, el ataque del fluido hacia la roca se concentra mayormente sobre minerales que son más fácilmente disueltos, como es el caso de los minerales de la pasta volcánica o el vidrio volcánico con bajo contenido en Eu, mientras que minerales con altos contenidos de Eu como la plagioclasa son difícilmente disueltos y alterados (Moller, 2002; Shakeri et al., 2015). Por otro lado, el Eu puede ser adsorbido en la precipitación de hidróxidos de Fe cuando se alcanza un pH de 3 (Wood, 2003; Shakeri et al., 2015), algo que podría ayudar a explicar la anomalía negativa reconocida en el arroyo Colorado, ya que en su lecho se reconocen dichos precipitados (Rodríguez et al., 2016). Sin embargo, esta anomalía negativa en el arroyo Colorado también puede explicarse a partir del gran aporte de AD que tiene este cauce. Esto sucede también en las aguas del sector medio e inferior del SVH, ya que se reconoce un descenso en las relaciones de todas las REE en las muestras del río Agrio superior (sitio 8), el lago Caviahue y el río Agrio inferior (sitio 10), haciéndose cada vez más pronunciado la anomalía negativa de Eu, pasando de $\sim 0,7$ para el sector superior del sistema a valores de 0,5 en el río Agrio inferior, indicando así un aporte importante de las AD.

Por otro lado, las ACV (figura 6.16b) presentan patrones en los que se reconocen similitudes y diferencias comparados con los otros grupos de aguas. En estas aguas, en primer lugar, se reconoce un claro empobrecimiento respecto a la roca normalizadora. Además, se observa un patrón similar

para las tres muestras con una tendencia general de un patrón plano para las REE pesadas y con valores relativos levemente menores en las REE livianas, que es más pronunciado en las muestras de Las Maquinitas y Agua del Limón que en Las Máquinas. Dicho patrón ya ha sido reconocido en la zona de estudio, siendo mucho más empinado el quiebre en las REE livianas para la muestra de Las Maquinitas (Gaviria Reyes et al., 2016). Este fraccionamiento se debe a una precipitación en el sistema de minerales secundarios como jarosita y alunita, al igual que en otros sistemas hidrotermales donde se encuentra aguas ácidas sulfatadas (Inguaggiato et al., 2017). En rocas donde se presenta una alteración alunítica avanzada a argílica se han observado patrones empobrecidos de REE livianas (Inguaggiato et al., 2015), habiendo sido descriptas estas alteraciones en la zona de estudio (Mas et al., 1997). A su vez, se ha reconocido que con el transcurso del tiempo la concentración de las REE livianas desciende por su participación en procesos secundarios (Varekamp, 2015). Es decir, que las mismas han sido removidas de la roca de caja en eventos previos de interacción agua-roca, por lo que si no hay inyección de material fresco que pueda renovar las concentraciones de REE, las mismas se encontrarán siempre deprimidas en las REE livianas (Varekamp et al., 2009; Gaviria Reyes et al., 2016).

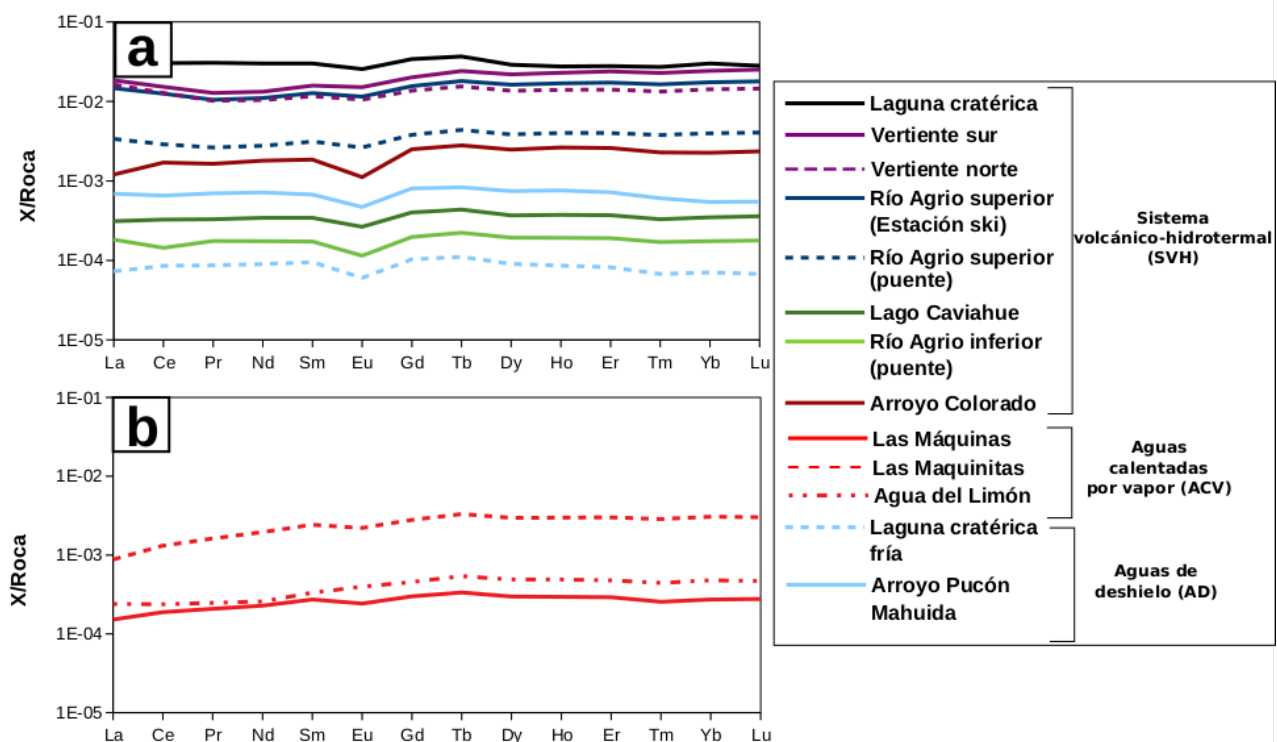


Figura 6.16: Concentraciones de las aguas del a) sistema volcánico-hidrotermal (SVH) y aguas de deshielo (AD) y b) aguas calentadas por vapor (ACV) normalizadas por la concentración en la roca de caja.

6.8 Elementos de tierras raras a lo largo del río Agrio

Al graficar la sumatoria de las concentraciones de las REE en función de la concentración de Na^+ para las muestras tomadas durante este trabajo y los datos de bibliografía, se reconoce que las mismas tienen un comportamiento similar a los elementos traza relativamente móviles (figura 6.17). Esto se debe a que, si bien las REE han sido descritas como elementos inmóviles, las mismas no tienden a formar parte de minerales secundarios en proporciones significativas. Esto a su vez se reconoce en que las muestras de las ACV se ubican más alejadas de la línea de relación con la roca de caja en comparación con las aguas del SVH, debido al mayor fraccionamiento en las REE livianas, como se mencionó previamente. Este comportamiento de relativa movilidad también se reconoce a lo largo del SVH, observándose solamente un proceso de dilución por sobre las concentraciones de las REE. Sin embargo, dicho comportamiento es alterado aguas abajo, de similar manera a lo que sucede con elementos como As, Cr y V, e incluso Pb y U.

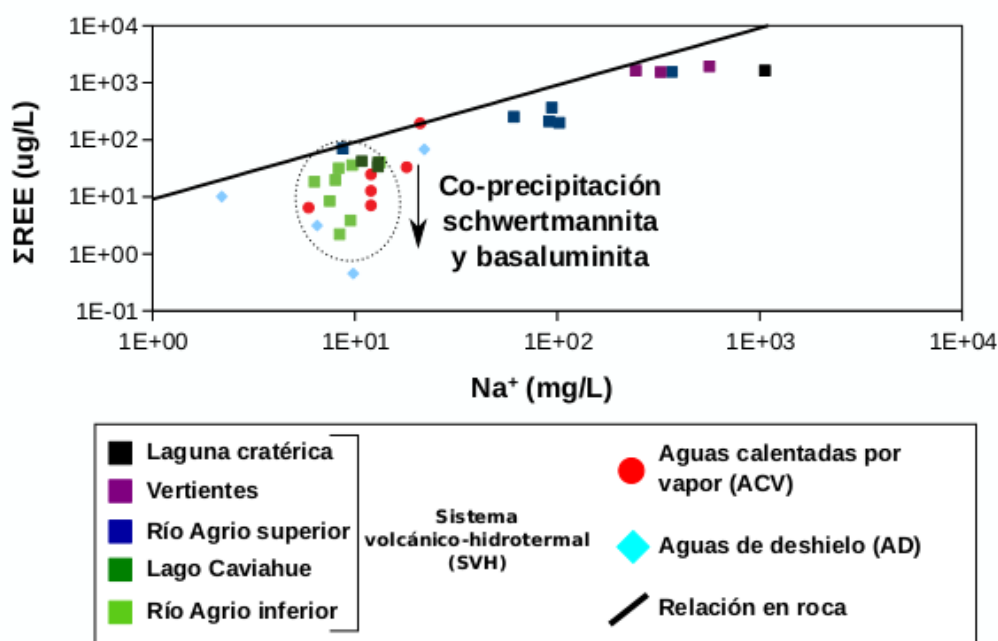


Figura 6.17: Concentración de las REE vs concentraciones de a) Na^+ para todas las muestras del sistema.

El descenso en las concentraciones de REE en sistemas donde se desarrolla un proceso de dilución continua ha sido reconocido en otras regiones, pero se consideraba que las mismas eran adsorbidas en coloides del sistema que se formaban a pH neutro (Lewis et al., 1997; Verplanck et al., 2004). Sin embargo, en ambientes ácidos con concentraciones elevadas de SO_4^{2-} donde se desarrollan precipitaciones de hidroxisulfatos, el comportamiento de las REE es diferente. Se ha descrito que

las REE tienen un comportamiento conservativo hasta pH de 4,7 a 5,5, dependiendo del autor (Verplanck et al., 2004; Gammons et al., 2005; Wood et al., 2006). Por lo tanto, se podría considerar que la precipitación de la schwertmannita no afecta a las REE y que es la basaluminita quien toma las mismas ya sea adsorbiendo o absorbiéndolas, ya que el proceso opera en la ventana de pH a la cual se desarrolla la precipitación de este mineral (Bigham y Nordstrom, 2000; Sanchez-España et al., 2011). Esto ha sido propuesto por diferentes autores (Gammons et al., 2005; Wood et al., 2006; Lozano et al., 2019, 2020), sin embargo otros han indicado que en estos sistemas la principal variable que afecta la disponibilidad de REE para ser tomadas es el pH y no el tipo de hidroxisulfato que precipita (Verplanck et al., 2004; Palmer et al., 2011).

Las REE poseen estados de oxidación +3, es decir que como iones libres tienen una alta tendencia a ser atraídas electronegativamente. En particular, en el sistema estudiado, aguas abajo del río Agrio la complejización de las REE disminuye, teniendo mayor participación los iones libres en la especiación (Gammons et al., 2005). Sin embargo, estos elementos se pueden encontrar complejados con el SO_4^{2-} , formando un complejo monovalente (LnSO_4^+ , siendo Ln cualquier REE), lo cual favorece la adsorción de dicho complejo sobre la superficie hidroxilo del mineral precipitado, reemplazando a los posibles protones que se ubican en esa situación (Moller, 2002; Lozano et al., 2020). Por esta razón, este proceso es tan dependiente del pH, a diferencia de lo que ocurre en el caso de los elementos traza cuando forman moléculas o complejos electrónicamente negativos, sin competir con los protones del fluido.

A su vez, se ha reconocido que este proceso no afecta por igual a todas las REE. Se ha demostrado que estos elementos presentan mayor afinidad a radios iónicos menores, es decir forman una serie que va desde los números atómicos menores a los mayores, desde La hasta Lu (Lozano et al., 2020). Donde mayor es la tendencia de las REE pesadas por sobre las livianas a ser removidas de la solución una vez que las mismas comienzan a interaccionar con los precipitados de hidroxisulfatos (Gammons et al., 2003, 2005; Wood et al., 2006; Lozano et al., 2019).

De esta manera, se considera que las REE son adsorbidas por parte de los hidroxisulfatos que precipitan en el SVH a un pH entre 4,7 y 5,5, con mayor participación de las REE pesadas por sobre las REE livianas. Sin embargo, es necesario profundizar el análisis en varios aspectos para reconocer algunas cuestiones que complementen el proceso descrito. Por un lado, realizar análisis químicos de REE para los precipitados, tanto en la schwertmannita como en la basaluminita, para identificar un patrón específico de estos minerales. Así se podría definir sobre cual de los dos hay mayor tendencia de adsorberse por parte de las REE en el sistema de estudio y, a su vez, reconocer

específicamente que REE tiene mayor afinidad. Es necesario también realizar un mayor número de análisis de las REE en las muestras de agua, sobre todo en muestras con pH mayor a 4, buscando reconocer el valor aproximado al cual comienzan a comportarse de manera no conservativa en el río Agrio.

6.9 Análisis de componentes principales

Para corroborar la propuesta de los procesos geoquímicos que se desarrollan en el sistema se realizó un análisis de componentes principales (PC, por su sigla en inglés) con la finalidad de reducir el número de variables a analizar. El análisis final se llevó a cabo sobre la rotación aplicada a los componentes principales obtenidos y sobre los *scores* de las muestras tomadas.

Previo al análisis de componentes principales se estableció un cálculo de agrupamiento de las muestras seleccionadas para reconocer si la clasificación tomada de Agosto (2011) es compatible con un cálculo de estadística multivariable, pudiendo corroborar de esta manera esta división. Este agrupamiento separa en diferentes *clusters* o grupos a las muestras según los datos de las variables utilizadas. Para ambos casos el número de grupos utilizados fue 3 según lo recomendado por el programa, aunque hubo metodologías de aplicación que sugirieron la separación de las muestras en 4 grupos distintos. Esto se puede deber a los procesos de mezcla que se desarrollan en el sector bajo del río Agrio inferior. A su vez, muestras que pertenecen a un mismo grupo según la clasificación tomada de Agosto (2011), fueron separados en distintos grupos a la hora del cálculo de *clusters*. De esta manera, estas pocas muestras han sido retiradas del análisis de componentes principales desarrollado a continuación. El resultado de este análisis de *clusters* pudo dividir fehacientemente a las muestras según la clasificación tomada en este trabajo, de acuerdo a lo sugerido y establecido por Agosto (2011).

Una vez corroborada la clasificación propuesta, se han realizado dos análisis de componentes principales utilizando diferentes variables, y por ende una diferente cantidad de muestras para cada análisis.

En el caso de estudio 1 se han utilizado como variables a los aniones SO_4^{2-} , Cl^- y F^- , y a los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe y Al, en conjunto con el pH. En este análisis el total de las muestras utilizadas han sido 146, de las cuales 110 son del SVH, 24 de las ACV y 12 de las AD.

En el caso de estudio 2, se ha utilizado esta herramienta para analizar las relaciones entre los cationes mayoritarios y algunos elementos traza que cuentan con suficiente cantidad de datos como para realizar este análisis, siendo estos elementos Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr,

Mn, Ni, Sr, V y Zn. La cantidad de muestras utilizadas para este análisis son 47, de las cuales 36 son aguas del SVH, 7 son ACV y 4 AD.

En ambos casos, la totalidad de muestras empleadas para desarrollar la evaluación es bastante menor a los más de 450 análisis de aguas que existen en el CVCC, debido a que no todas las muestras publicadas contaban con los análisis completos necesarios para el estudio llevado a cabo.

6.10 Caso de estudio 1: Iones mayoritarios

6.10.1 Correlación de variables

En la tabla 6.1 se presenta la matriz de correlación de las variables para todas las muestras seleccionadas en el análisis de componentes principales de iones mayoritarios. Lo que se observa es una relativa correlación general para la mayoría de las variables con algunas excepciones. Por un lado, el pH presenta una correlación negativa con todos los demás elementos debido a la representación de sus valores (Capítulo 3), pero ningún valor se ubica por debajo de $R = -0,6$. El SO_4^{2-} presenta buena correlación en general con las otras variables, pero ningún valor supera un $R = 0,8$, presentando los mayores valores para Cl^- ($R = 0,78$) y F^- ($R = 0,71$). Estos dos aniones a su vez presentan alta correlación entre ellos ($R = 0,87$) debido a que son halogenuros y con un origen magmático en común, pero también presentan buena correlación con el Na^+ , Ca^{2+} y Fe, teniendo $R > 0,8$ estos cationes entre ellos. Por su parte, el Al no presenta buena correlación con ningún ión a excepción del K^+ ($R = 0,81$), mientras que este último elemento presenta una correlación significativa con el Ca^{2+} .

Así, la alta correlación del Cl^- y F^- se debe a su origen en común, sin embargo, las correlaciones descienden levemente con el sulfato por la muy baja concentración de estos halogenuros en las ACV. Por otro lado, como se mencionó previamente, la presencia de los cationes en las aguas está directamente vinculada al ataque de las aguas ácidas y calientes sobre la roca de caja. Es decir, que la baja correlación entre algunos cationes podría indicar algún proceso secundario que se desarrolle en el sistema, donde se vincule a estos elementos como la disolución de minerales que tengan estos elementos en común o algún proceso de segundo orden de precipitación de minerales secundarios.

	pH	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe	Al
pH	1,000									
SO ₄ ²⁻	-0,517	1,000								
Cl ⁻	-0,583	0,784	1,000							
F ⁻	-0,536	0,711	0,871	1,000						
Na ⁺	-0,498	0,533	0,828	0,718	1,000					
K ⁺	-0,407	0,482	0,520	0,529	0,580	1,000				
Ca ²⁺	-0,592	0,666	0,859	0,779	0,847	0,624	1,000			
Mg ²⁺	-0,408	0,451	0,746	0,619	0,786	0,285	0,733	1,000		
Fe	-0,470	0,600	0,837	0,738	0,874	0,503	0,749	0,888	1,000	
Al	-0,302	0,242	0,420	0,492	0,605	0,816	0,467	0,231	0,477	1,000

Tabla 6.1: Coeficientes de correlación para los elementos mayoritarios y pH para el caso de estudio 1.

6.10.2 Componentes principales

Los *loadings* de los componentes principales se muestran en la tabla 5 (anexos) en conjunto con las varianzas y la varianza acumulada del análisis.

Observando las varianzas de los PC se reconoce que hasta el PC cuatro inclusive, tienen una varianza mayor a 1, por lo que se tomarán los primeros cuatro componentes como significativos para el análisis, que explican hasta el 90,8 % de la varianza total del sistema, un valor sumamente alto para análisis de ambientes naturales. Por este motivo, el resto de los componentes han sido descartados para las interpretaciones.

En la tabla 5 (anexos) se presentan los *loadings* de las variables para los 4 componentes principales tomados para el análisis. Estos *loadings* han sido plotados en dos gráficos bivariantes de PC1 vs PC2 y PC3 vs PC4 en las figuras 6.18a y 6.18c, respectivamente. A su vez, los *scores* de las muestras analizadas han sido representados en diagramas bivariantes comparando los mismos componentes que en las variables (figuras 6.18b y 6.18d). El PC1 explica el 40,9 % de la varianza total y presenta altos valores (negativos) para el Cl⁻, F⁻, Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺, al estar vinculado este componente a la alta movilidad de dichos iones dentro del sistema y su posible comportamiento conservativo. Por un lado, los cationes son fácilmente tomados de la roca de caja sin participar en la precipitación de ningún mineral secundario en el sistema, aunque esto podría ser relativizado para el Ca²⁺ ya que se ha reconocido la posible precipitación de yeso y/o anhidrita en la laguna cratélica del volcán. Por otro lado, el Cl⁻ y F⁻ son aportados por los gases magmáticos ácidos en las aguas del SVH. De esta manera, se observa que las aguas del SVH presentan *scores* muy negativos (figura 6.18b) en sintonía con las variables, mientras que las ACV se ubican en el extremo opuesto. Esto se

da, como se ha mencionado previamente, porque los cationes vinculados al PC1 son lavados y transportados fuera del sistema de las ACV, sobre todo el Mg^{2+} , mientras que el Cl^- y F^- proveniente de los gases magmáticos son retenidos casi en su totalidad en el acuífero profundo (Agusto, 2011; Gaviria Reyes et al., 2016). El PC2 explica el 22,7 % de la varianza y presenta valores altos (positivos) para el Fe, Al, SO_4^{2-} y, en menor medida, K^+ y (negativos) para el pH. Por lo que este componente se relaciona con la variación del pH en el sistema y precipitación de minerales. Esto se reconoce en la figura 6.18b, donde se diferencian las muestras de las nacientes del SVH con valores muy ácidos de pH y altas concentraciones de SO_4^{2-} , Fe y Al, mientras que aguas abajo del SVH y las AD presentan pH más elevados e incluso cercanos a la neutralidad con muy bajas concentraciones de Fe y Al, debido a la precipitación de hidróxidos e hidroxisulfatos que contienen estos elementos. El PC3 explica el 16,1 % de la varianza del sistema y posee un alto *loading* (negativo) para el pH (figura 6.18c), por lo que este componente está relacionado a la acidez o a la neutralidad de las muestras del sistema, siendo más afectadas las muestras más ácidas (figura 6.18d). Por último, el PC4 que explica el 11,1 % de la varianza total del sistema presenta un alto *loading* (positivo) para el K^+ vinculado a la precipitación de jarosita y alunita en los sectores de las nacientes del SVH y en menor medida en las ACV. Como se observa en la figura 6.18d, las muestras con *scores* negativos en este componente indican la precipitación de jarosita y alunita, es decir bajas concentraciones de K^+ . Este componente no afecta tanto al Fe y Al ya que la variabilidad en el sistema de estos elementos está mejor explicada por el PC2.

Vale la pena remarcar que la comparación de los *scores* para cada componente, en especial en la figura 6.18b donde los componentes principales explican el 63,6 % de la varianza, indica una clara separación entre las muestras de los distintos grupos de aguas descriptos del sistema. Por lo tanto, la aplicación de este método estadístico corrobora la clasificación propuesta por Agusto (2011) y tomada en este trabajo.

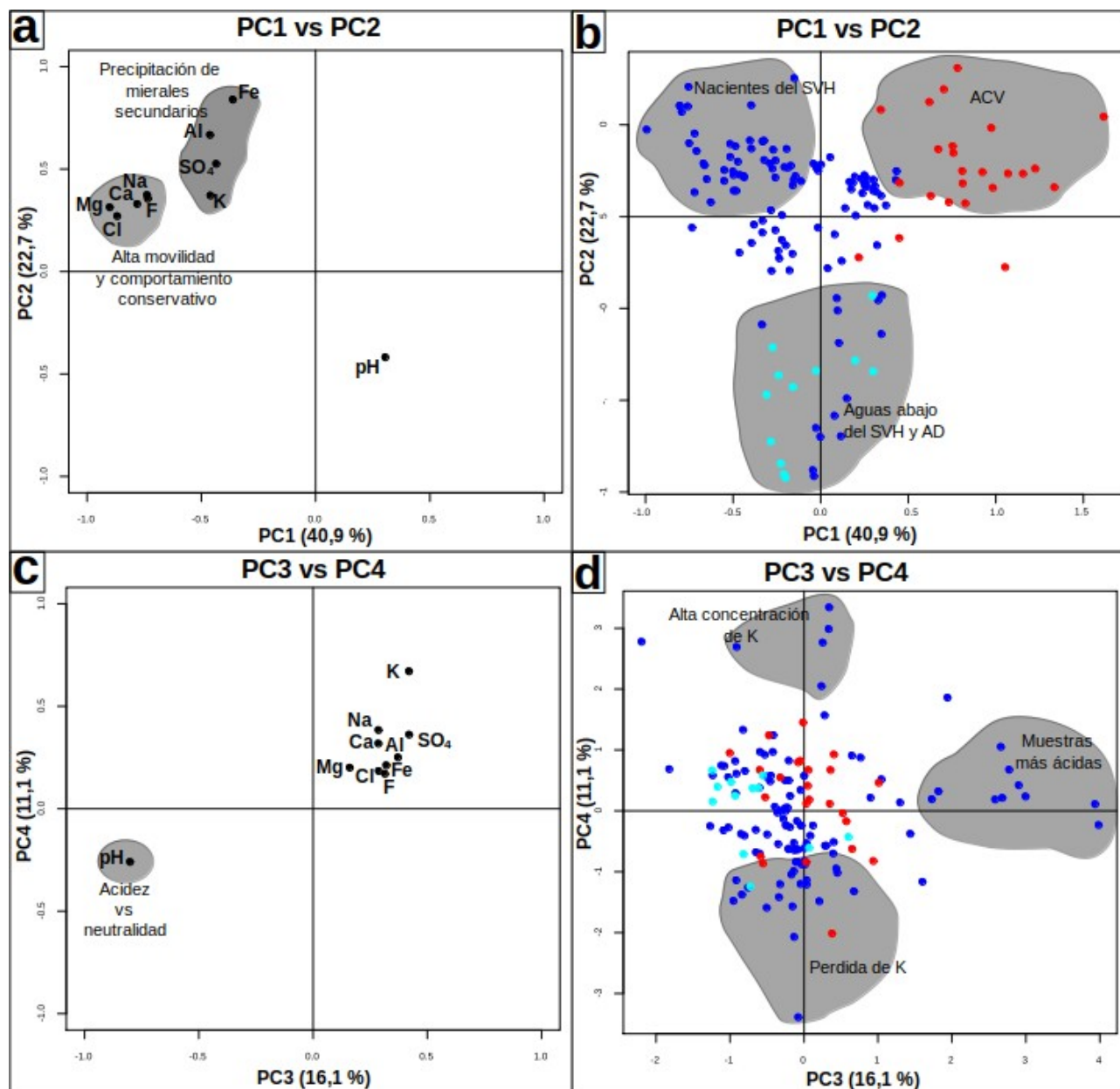


Figura 6.18: Ploteo de a) *loadings* y b) *scores* para los componentes principales 1 y 2 del caso de estudio 1. Ploteo de c) *loadings* y d) *scores* para los componentes principales 3 y 4 del caso de estudio 1.

6.11 Caso de estudio 2: Elementos traza

6.11.1 Correlación de variables

En la tabla 6.2 se presenta la matriz de correlación de las variables para todas las muestras seleccionadas en el análisis de componentes principales de elementos traza. En estos resultados se observan valores de correlaciones más distribuidos que en el caso de estudio 1. Hay dos grupos de elementos que presentan correlaciones positivas muy altas ($R > 0,8$), por un lado Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , As, Sr, V y Cr, donde también se incluyen al Fe, Al y Cd; y por otro, un grupo conformado por el Mg^{2+} ,

Mn y Zn. Por otro lado, hay elementos que presentan bajas correlaciones en general con casi todos los elementos, como lo son el Ba, Ni y Co.

6.11.2 *Análisis de componentes principales*

Los *loadings* de los componentes principales se muestran en la tabla 7 (anexos) en conjunto con las varianzas y la varianza acumulada del análisis.

Los valores de las varianzas mayores a 1 corresponden a los primeros 4 PC, que explican hasta el 91,5 % de la varianza total del sistema. Para el PC1 (32,6 % de la varianza) los *loadings* más significativos son de los elementos V, Cr, As, Fe, Al y Zn (figura 6.19a), donde dicho componente puede estar vinculado a la alta concentración de estos elementos en las cabeceras del SVH y a la muy baja concentración en las aguas abajo del SVH y las AD. Si bien las altas concentraciones en las nacientes del SVH se da en todos los elementos presentes en el sistema, la muy baja concentración de este grupo de elementos se acentúa aguas abajo del SVH y en las AD (figura 6.19b) por la precipitación de los hidroxisulfatos de Fe y Al que adsorben/absorben al As, Cr y V. Sin embargo, este proceso no ha sido identificado en el caso del Zn. El PC2, que explica el 29,3 % de la varianza, presenta altos *loadings* (negativos) para Co, Ni, Mn y Mg (figura 6.19a), indicando así que el proceso que representa este componente es el lavado de estos elementos por fuera del sistema. Esto se evidencia también por la ubicación de las muestras de las ACV, ya que sus *scores* indican correlaciones negativas con las concentraciones de estos elementos (figura 6.19b).

La explicación del 22,5 % de la varianza la otorga el PC3, el cual presenta *loadings* altos (negativos) para el K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr y Mg^{2+} (figura 6.19d), los cuales son elementos alcalinos y alcalinos térreos que suelen presentar una alta movilidad en este sistema ya que no participan en procesos secundarios, a excepción del ya mencionado Ca^{2+} . Los *scores* de las muestras de las nacientes del SVH son los más representativos de este componente principal (figura 6.19d). Por último, el PC4 (6,8 % de la varianza) presenta solo un elemento con alto valor de *loading* que corresponde al Ba. Por lo tanto, este componente está vinculado a la precipitación de baritina en las nacientes del SVH.

De esta manera, se reconoce que para ambos casos de estudio la aplicación de análisis de componentes principales en el sistema corrobora las propuestas tanto de procesos desarrollados en el sistema, como la clasificación hecha por Augusto (2011), para las aguas estudiadas del CVCC.

	Na⁺	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺	Fe	Al	Mn	As	Ba	Cd	Co	Cr	Ni	Sr	V	Zn
Na⁺	1,000															
K⁺	0,860	1,000														
Ca²⁺	0,917	0,798	1,000													
Mg²⁺	0,736	0,553	0,798	1,000												
Fe	0,758	0,634	0,815	0,944	1,000											
Al	0,891	0,843	0,805	787	0,794	1,000										
Mn	0,651	0,408	0,754	0,923	0,833	0,614	1,000									
As	0,932	0,780	0,800	0,786	0,784	0,957	0,615	1,000								
Ba	0,718	0,844	0,583	0,226	0,327	0,645	0,059	0,615	1,000							
Cd	0,687	0,621	0,520	0,619	0,530	0,851	0,418	0,822	0,460	1,000						
Co	0,324	0,194	0,566	0,632	0,528	0,221	0,755	0,192	-0,083	0,033	1,000					
Cr	0,915	0,917	0,780	0,643	0,672	0,960	0,451	0,932	0,799	0,803	0,116	1,000				
Ni	0,599	0,464	0,554	0,771	0,656	0,704	0,637	0,686	0,175	0,845	0,429	0,586	1,000			
Sr	0,937	0,872	0,935	0,692	0,775	0,863	0,561	0,867	0,729	0,566	0,310	0,881	0,475	1,000		
V	0,910	0,867	0,808	0,737	0,772	0,985	0,568	0,961	0,699	0,797	0,173	0,975	0,621	0,894	1,000	
Za	0,775	0,625	0,810	0,936	0,967	0,838	0,830	0,836	0,336	0,565	0,476	0,715	0,623	0,788	0,828	1,000

Tabla 6.2: Coeficientes de correlación para los elementos mayoritarios y elementos traza para el caso de estudio 2.

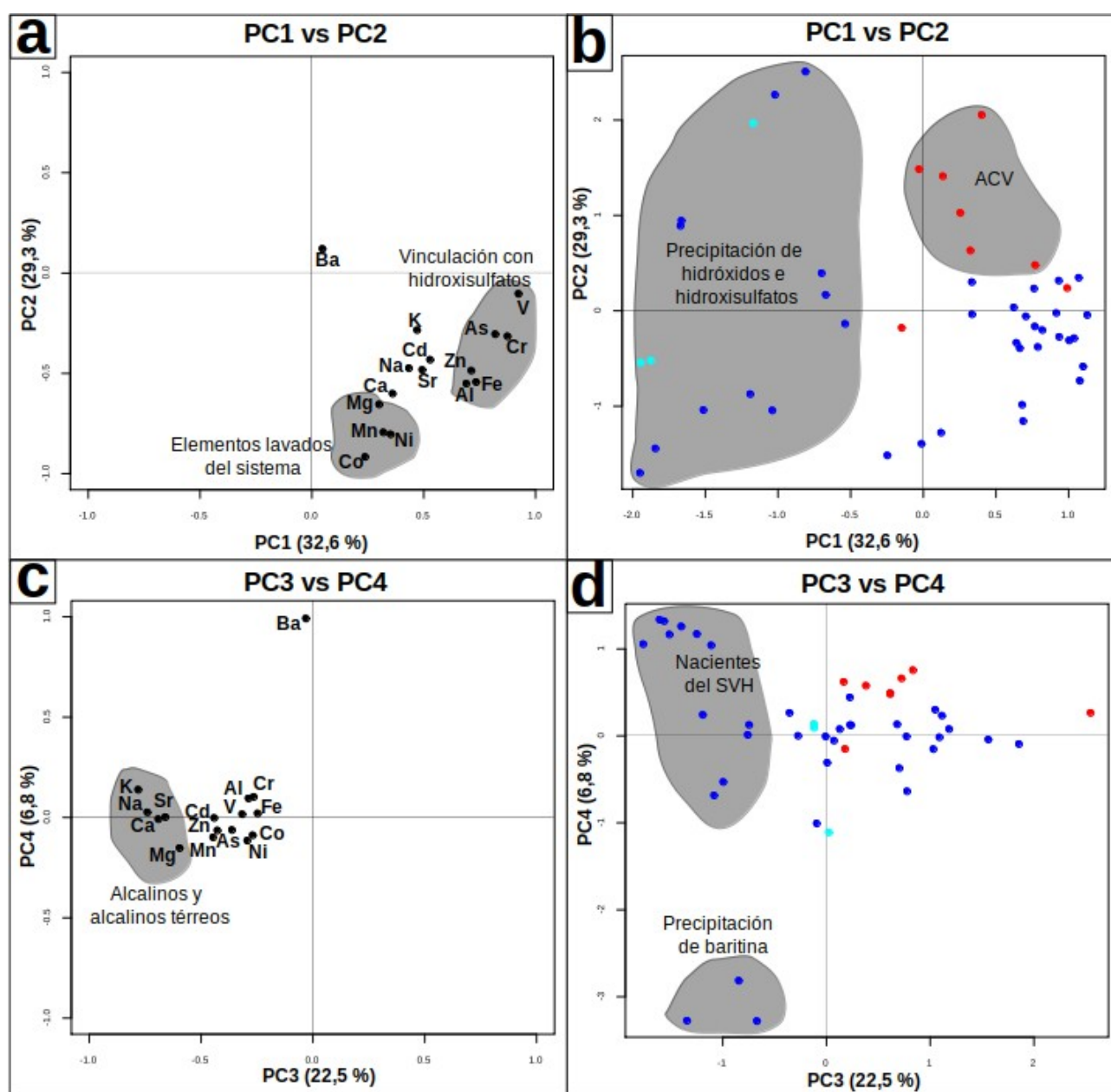


Figura 6.19: Ploteo de a) *loadings* y b) *scores* para los componentes principales 1 y 2 para el caso de estudio 2. Ploteo de c) *loadings* y d) *scores* para los componentes principales 3 y 4 para el caso de estudio 2.

7 Modelo conceptual hidro-geoquímico del CVCC

En la figura 7.1 se presenta el modelo geoquímico propuesto para el comportamiento de las aguas superficiales. El mismo está basado en aquellos modelos presentados previamente por otros autores (Agusto, 2011; Agusto y Varekamp, 2016; Tardani et al., 2021), y al cual se incorporan los diferentes procesos determinados en este trabajo de tesis.

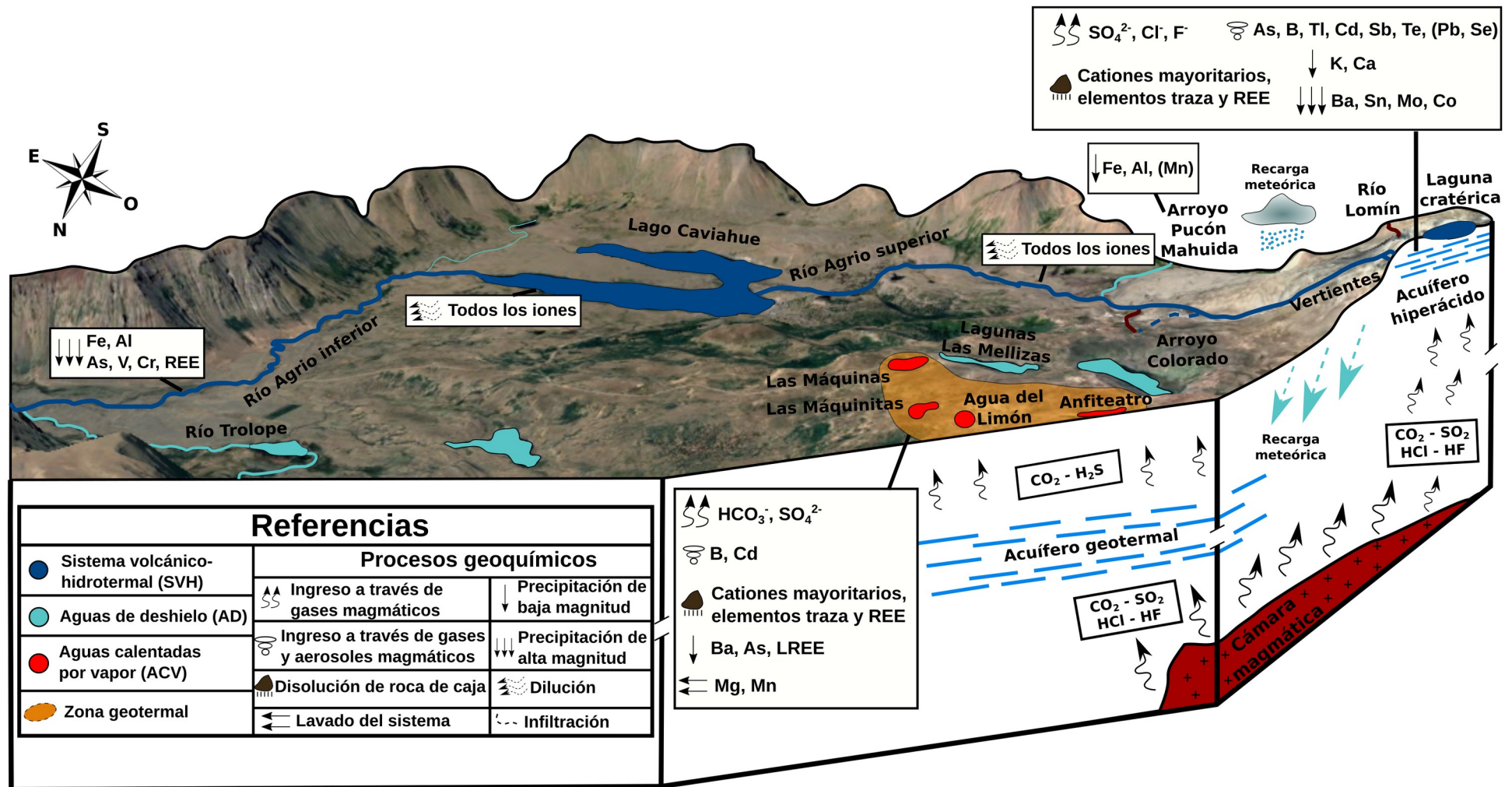


Figura 7.1: Modelo conceptual geoquímico de las aguas superficiales del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue.

En el modelo presentado se pueden destacar cuatro zonas de interés:

- *La cabecera del sistema volcánico-hidrotermal.* Aquí se desarrollan los principales procesos vinculados a la alimentación magmática directa, los cuales controlan el acuífero hiperácido hidrotermal que se desarrolla en el interior del edificio volcánico y su afectación en las aguas superficiales. La constante emisión de los gases volcánicos transforma a las aguas de deshielo generadas por las precipitaciones y el derretimiento del glaciar en aguas ácidas, calientes y muy conductivas, donde los principales aniones (SO_4^{2-} , Cl^- , F^- y Br^-) son incorporados al sistema a partir de la composición de los gases de origen magmático profundo. Las altas temperaturas y acidez de estas aguas favorecen la interacción agua-roca incorporando cationes mayoritarios, elementos traza y tierras raras al sistema. A su vez, los gases magmáticos aportan al sistema a los elementos B, As, Cd, Tl, Sb, Se y Te, posiblemente Pb, en forma de gases y aerosoles. Mientras que los elementos K^+ , Ca^{2+} , Ba, Sn y Mo tienden a precipitar como minerales secundarios.

- *El Arroyo Colorado, río Lomin y arroyo Pucón Mahuida.* En el sector superior del sistema volcánico-hidrotermal, pero geográficamente por debajo de las cabeceras, el río Agrío superior se infiltra en un depósito antiguo de un flujo piroclástico para emerger por fuera de este dando origen al arroyo Colorado. Este curso cambia levemente la composición de sus aguas con respecto al río que le dio origen, pero aún así puede ser reconocido como parte del SVH. Por su parte, el río Lomin es un curso que nace a partir del derretimiento de un manto de nieve cubierto en la ladera SE del volcán, por lo tanto, se lo clasifica como un AD, interactuando con depósitos de cenizas acumulados sobre la ladera. Esta interacción otorga las características principales que presenta el curso (pH ácido y composiciones sulfato-cloruradas). Por último, el arroyo Pucón Mahuida es un curso de deshielo que recibe regularmente aportes de cenizas emitidas por el volcán Copahue, lo que le otorga una impronta composicional característica (pH levemente ácido, relativa alta CE y composición sulfato-bicarbonatada). A su vez, en este curso se desarrolla la precipitación de hidróxidos de Fe, Al y posiblemente Mn.

- *Sector lago Caviahue-río Agrío inferior.* El constante ingreso de cursos de deshielo a las aguas del SVH trae aparejado un efecto de dilución en las aguas del sistema troncal. Esto genera un aumento del pH y una baja en las CE y concentraciones absolutas de los iones, desarrollando la precipitación de hidroxisulfatos de Fe y Al cuando se supera un umbral de pH de 3 y 4 a 5, respectivamente.

Estos precipitados adsorben o co-precipitan con As, V y Cr, lo cual genera un descenso abrupto en sus concentraciones. A su vez, cuando el sistema supera un pH de 4,7 a 5,5 los elementos de tierras raras son adsorbidos por los mismos precipitados.

- Áreas *geotermales*. En este sector del complejo volcánico, los gases emitidos desde el cuerpo magmático profundo interactúan con las aguas meteóricas que recargan al sistema, calentándolas e incorporando a su vez a los iones SO_4^{2-} y HCO_3^- . Esto otorga la composición distintiva de las ACV que se generan particularmente en esta zona del complejo volcánico. Los aniones Cl^- y F^- quedan retenidos en el acuífero que conforma el reservorio geotermal debido a su alta constante de disociación. Las altas temperaturas de las aguas, y la acidez de algunas de ellas, favorecen la interacción agua-roca pasando a solución a los cationes, elementos traza y tierras raras. El Mg^{2+} y el Mn se encuentran particularmente empobrecidos porque son lavados y transportados fuera del sistema debido a su comportamiento conservativo. A diferencia de lo que sucede en las nacientes del SVH, en este sector del complejo ya no se desarrollan eventos eruptivos que pudieran proveer material magmático fresco. Por lo tanto, el material que es lavado de la roca, si no se deposita como mineral secundario (como es el caso de los elementos conservativos) se pierde en el sistema. Otra diferencia composicional significativa con respecto a las SVH, es que el B y el Cd son los únicos dentro del grupo de elementos traza que son incorporados por las aguas superficiales de las ACV desde los gases magmáticos, ya que los restantes quedan retenidos en el acuífero geotermal.

8 Conclusiones

A partir de los resultados y las discusiones abordadas se arribó a las siguientes conclusiones:

- Las aguas del sistema estudiado se clasificaron en tres grupos: i) aguas del sistema volcánico-hidrotermal, relacionadas directamente con la emanación de gases ácidos emitidos desde el cuerpo magmático profundo. Las mismas presentan en sus nacientes altas temperaturas, muy bajo pH, altas CE y altas concentraciones de iones. Mientras que a medida que estas aguas se alejan de la cima del volcán, se enfrían, disminuyen su acidez y las CE y concentraciones descienden considerablemente. Son aguas sulfato-cloruradas con relaciones catiónicas intermedias. A este grupo pertenecen las muestras de la laguna cratérica, las vertientes, el río Agrio superior, el lago Caviahue y el río Agrio inferior; ii) aguas calentadas por vapor vinculadas a las zonas geotermales aledañas a la localidad de Copahue. Estas aguas son calientes, ácidas y con altas CE, siendo sulfatadas con bajo contenido de Mg^{2+} . A este grupo pertenecen las muestras de Las Máquinas, Las Maquinitas, Agua del Limón, la laguna del Chanco, la laguna Sulfurosa y la laguna Verde. Aledañas a las aguas calentadas por vapor, se presenta un grupo que corresponde a aguas calientes, neutras y con bajas CE, de composición bicarbonatada con bajo contenido de Mg^{2+} . A este grupo corresponden las muestras de Agua Ferruginosa, Agua Sulfurosa, Agua del Mate, la laguna de los Callos y la laguna de las Algas; iii) por último, las aguas de deshielo, originadas por las lluvias y el derretimiento de la nieve acumulada durante el invierno, varían su composición entre sulfato-cloruradas, sulfato-bicarbonatadas y bicarbonatadas, todas con relaciones catiónicas intermedias. Estas aguas son frías, con pH neutro a levemente ácido y bajas CE. Las mismas se ubican en diferentes sitios del complejo volcánico y corresponden a las muestras de la laguna cratérica fría, el arroyo Pucón Mahuida, las lagunas las Mellizas, el río Trolope, la muestra del Anfiteatro y al manto de nieve del Lomin.

- En las cabeceras del sistema volcánico-hidrotermal, a partir de los gases volcánicos emitidos desde el sistema magmático profundo se produce la incorporación a las aguas de B, As, Cd, Tl, Sb, Se y Te, posiblemente también de Pb. Sin embargo, esto no sucede en las aguas calentadas por vapor, donde los únicos elementos reconocidos con este comportamiento son el B y el Cd. Esto se debe a la permanencia del resto de los elementos mencionados en el sistema hidrotermal profundo que conforma el reservorio geotérmico, algunos precipitando como sulfuros como es el caso del As.

También en las cabeceras del sistema volcánico-hidrotermal se desarrolla la precipitación de minerales secundarios (alunita, jarosita, yeso, anhidrita, baritina y otros óxidos y sulfuros), disminuyendo levemente las concentraciones de K^+ y Ca^{2+} , y significativamente las de Co, Ba, Mo y Sn. Mientras que en las aguas calentadas por vapor, el menor contenido de Mg^{2+} y Mn se debe a su comportamiento conservativo y su lavado por fuera del sistema.

- La muestra del arroyo Colorado se clasifica como parte de las aguas del sistema volcánico-hidrotermal debido a su composición sulfato-clorurada y a las características de circulación e infiltración que lo alimentan. Este cauce se origina a partir de la infiltración del río Agrio superior en un antiguo depósito piroclástico permeable, emergiendo el nuevo curso decenas de metros hacia el E en diferentes puntos, los cuales se unen y confluyen nuevamente en el río Agrio superior. El otro curso de relevancia que pudo ser clasificado a partir de este trabajo es el río Lomin, definido como parte de las aguas de deshielo, el cual nace a partir del derretimiento de un manto de nieve cubierto por depósitos de cenizas en la ladera sureste del volcán. El mismo es de composición sulfato-clorurada con relaciones catiónicas intermedias.

- El sistema río Agrio-lago Caviahue presenta un proceso de dilución a partir del ingreso de cursos efímeros y permanentes de aguas de deshielo. Esta dilución genera disminución en la CE y un aumento del pH, como también un descenso en las concentraciones iónicas en solución. Esto afecta de manera similar a todos los iones, pero el Fe y el Al sufren un descenso abrupto de sus concentraciones cuando el pH supera los valores de 3 y 4 - 5, respectivamente. Esto se debe a la precipitación de hidroxisulfatos de Fe (schwertmannita) y Al (basaluminita). Para ambos minerales fueron calculados los $\log(Kps)$ obteniendo los siguientes resultados: $\log(Kps_{Sch})$ de $16,7 \pm 2,8$ y de $18,3 \pm 2,2$; y $\log(Kps_{Bas})$ de $23,6 \pm 3,3$ y de $23,3 \pm 2,6$.

- En conjunto con la precipitación de los hidroxisulfatos de Fe y Al en el sistema río Agrio-lago Caviahue, se desarrolla el descenso abrupto en las concentraciones de As, Cr y V. Estos elementos tienden a co-precipitar con los minerales mencionados, posiblemente a partir de dos procesos. Por un lado, los mismos pueden ser adsorbidos como oxianiones por los precipitados, siendo más probable este proceso para el As y el V. Pero, por otro lado, estos oxianiones pueden reemplazar al ión sulfato dentro de la estructura química de los sólidos, siendo el Cr más propenso a formar parte de este proceso. Para el caso del U y el Pb se observa un comportamiento similar al de los

elementos antes mencionados, pero aún se debe estudiar con mayor detalle su participación en el proceso de precipitación.

- Se reconoce una relación directa entre pH y concentración de los elementos de tierras raras, siendo a menor pH mayor la concentración de los mismos. En las muestras de las cabeceras del sistema volcánico-hidrotermal, los patrones de REE normalizados por la roca de caja son planos, es decir que no se observa un fraccionamiento. Mientras que, en el caso de las aguas calentadas por vapor, los patrones se presentan empobrecidos en las REE livianas, por adsorción de las mismas sobre precipitados de alunita. A lo largo del sistema río Agrio-lago Cavihue, las REE presentan un comportamiento conservativo hasta que las concentraciones disminuyen abruptamente como en el caso del Fe, Al, As, V y Cr, siendo adsorbidas por los hidroxisulfatos en mayor medida las REE pesadas por sobre las livianas. Sin embargo, la participación en los precipitados no se debe tanto a su afinidad con los mismos, como sucede con el As, V y Cr, sino a la menor disponibilidad de protones con el aumento del pH, los cuales disputan con las REE la adsorción sobre los precipitados.

- A partir de dos estudios de análisis de componentes principales, el primero de ellos utilizando a los iones mayoritarios en conjunto con el pH, mientras que el segundo utilizando cationes mayoritarios y elementos traza, se complementa la propuesta de los procesos actuantes en el sistema.

- Finalmente, se desarrolla un modelo geoquímico parcial de funcionamiento del sistema basado en los procesos descritos en este trabajo de tesis, incrementando significativamente la definición sobre la línea de base composicional y contribuyendo de esta manera al conocimiento sobre el comportamiento de este sistema volcánico activo.

9 Bibliografía

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C., Nieto, J.M. 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(16): 4130-4139.
- Adams, F. y Rawajfih, Z. 1977. Basaluminite and alunite: a possible cause of sulfate retention by acid soils. *Soil Science Society of America Journal* 41: 686-692.
- Adams, S., Titus, R., Pietersen, K., Tredoux, G., Harris, C. 2001. Hydrochemical characteristics of aquifers near Sutherland in the Western Karoo, South Africa. *Journal of hydrology* 241(1-2): 91-103.
- Agusto, M. 2011. Estudio geoquímico de los fluidos volcánicos e hidrotermales del Complejo Volcánico Copahue - Caviahue y su aplicación para tareas de seguimiento. Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires (inédita), 294 p., Buenos Aires.
- Agusto, M., Caselli, A., Tassi, F., dos Santos Afonso, M., Vaselli, O. 2012. Seguimiento geoquímico de las aguas ácidas del sistema volcán Copahue-Río Agrio: Posible aplicación para la identificación de precursores eruptivos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 69: 481-495.
- Agusto, M., Tassi, F., Caselli, A., Vaselli, O., Rouwet, D., Capaccioni, B., Caliro, S., Chiodini, G., Darrah, T. 2013. Gas geochemistry of the magmatic-hydrothermal fluid reservoir in the Copahue-Caviahue Volcanic Complex (Argentina). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 257: 44-56.
- Agusto, M., Caselli, A., Daga, R., Varekamp, J., Trinelli, A., dos Santos Afonso, M., Guevara, S.R. 2016. The crater lake of Copahue volcano (Argentina): geochemical and thermal changes between 1995 and 2015. *Geological Society London Special Publications* 1: 107-130.
- Agusto, M. y Varekamp, J. 2016. The Copahue Volcanic-Hydrothermal System and Applications for Volcanic Surveillance. En: Tassi, F., Vaselli, O., Caselli, A. (eds.) *Copahue, Active volcanoes of the world*. Springer Verlag-Berlin: 199-238, Heidelberg.
- Agusto, M. y Velez, L. 2017. Avances en el conocimiento del sistema volcánico-hidrotermal del Copahue: a 100 años del trabajo pionero de don Pablo Groeber. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 74(1): 109-124.

- Aiuppa, A., Allard, P., D'Alessandro, W., Michel, A., Parello, F., Treuil, M., Valenza, M. 2000a. Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering at Mt. Etna volcano (Sicily). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 1827-1841.
- Aiuppa, A., Dongarrà, G., Capasso, G., Allard, P. 2000b. Trace elements in the thermal waters of Vulcano Island. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 98: 189-207.
- Aiuppa, A., Federico, C., Paonita, A., Pecoraino, G., Valenza, M. 2002. S, Cl and F degassing as an indicator of volcanic dynamics: The 2001 eruption of Mount Etna. *Geophysical Research Letters* 29(11): 54.1-54.4.
- Aiuppa, A., Bellomo, S., Brusca, L., D'Alessandro, W., Federico, C. 2003a. Natural and anthropogenic factors affecting groundwater quality of an active volcano (Mt. Etna, Italy). *Applied Geochemistry* 18(6): 863-882.
- Aiuppa, A., D'Alessandro, W., Federico, C., Palumbo, B., Valenza, M. 2003b. The aquatic geochemistry of arsenic in volcanic groundwaters from southern Italy. *Applied Geochemistry* 18(9): 1283-1296.
- Aiuppa, A., Federico, C., Allard, P., Gurrieri, S., Valenza, M. 2005. Trace metal modeling of groundwater-gas-rock interactions in a volcanic aquifer: Mount Vesuvius, Southern Italy. *Chemical Geology* 216(3-4): 289-311.
- Ajouyed, O., Hurel, C., Ammari, M., Allal, L.B., Marmier, N. 2010. Sorption of Cr (VI) onto natural iron and aluminum (oxy) hydroxides: effects of pH, ionic strength and initial concentration. *Journal of Hazardous Materials* 174(1-3): 616-622.
- Albite, J.M. 2020. Geología y análisis petrológico evolutivo del Complejo Volcánico Caviahue Copahue (CVCC), provincia de Neuquén, Argentina. Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires (inédita), 322 p., Buenos Aires.
- Albite, J.M., Vigide, N.C., Caselli, A. 2019. Caracterización de eventos glaciovolcánicos en el Complejo volcánico Caviahue-Copahue y en la Formación Hualcupén, provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 76(3): 183-189.
- Alexander, E.W. 2014. Aqueous geochemistry of an active magmato-hydrothermal system: Copahue Volcano, Río Agrio, and Lake Caviahue, Neuquén, Argentina. Tesis de licenciatura, Wesleyan University (inédita), 96 p., Middleton, Connecticut.

- Allard, P. 1983. The origin of hydrogen, carbon, sulphur, nitrogen and rare gases in volcanic exhalations: evidence from isotope geochemistry. *Forecasting volcanic events*: 337-386.
- Alvarez, J., Corti, H. R., Fernández-Prini, R., Japas, M. L. 1994. Distribution of solutes between coexisting steam and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(13): 2789-2798.
- Antelo, J., Fiol, S., Gondar, D., López, R., Arce, F. 2012. Comparison of arsenate, chromate and molybdate binding on schwertmannite: Surface adsorption vs anion-exchange. *Journal of Colloid and Interface Science* 386(1): 338-343.
- APHA (American Public Health Association). 1995. WPCF, Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Aramendia, B., Turienzo, M., Peralta, F., Lebinson, F., Sánchez, N. 2019. Las estructuras tectónicas andinas en las nacientes del arroyo Taquimilán (37°35'S), faja plegada y corrida del Agrio, Cuenca Neuquina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 76(4): 340-351.
- Ármannsson, H., Gíslason, G., Hauksson, T. 1982. Magmatic gases in well fluids aid the mapping of flow pattern in a geothermal system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 167-177.
- Ármannsson, H., y Ólafsson, M. 2009. Geothermal sampling and analysis. United Nations University, Geothermal Training Programme.
- Arnórsson, S. 1985. The use of mixing models and chemical geothermometers for estimating underground temperatures in geothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 23: 299-335.
- Arnórsson, S. 2000. Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and uses. En: International Atomic Energy Agency (ed), 12p., Vienna.
- Árnórsson, S., Sigurdsson, S., Svavarsson, H. 1982. The chemistry of geothermal waters in Iceland. I. Calculation of aqueous speciation from 0° to 370°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 1513-1532.
- Arnórsson, S., Bjarnason, J.Ö., Giroud, N., Gunnarsson, I., Stefánsson, A. 2006. Sampling and analysis of geothermal fluids. *Geofluids* 6(3): 203-216.
- Baes C.F. y Mesmer R.E. 1976. Hydrolysis of cations. Wiley-Interscience, New York.

- Báez, A., Báez, W., Caselli, A.T., Martini, M.A., Sommer, C. 2020. The glaciovolcanic evolution of the Copahue volcano, Andean Southern Volcanic Zone, Argentina-Chile. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 396: 106866.
- Balbis, C., Petrinovic, I.A., Guzmán, S. 2016. A contribution to the hazards assessment at Copahue volcano (Argentina-Chile) by facies analysis of a recent pyroclastic density current deposit. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 327: 288-298.
- Barcelona, H., Yagupsky, D., Agosto, M. 2019a. The layered model of the Copahue geothermal reservoir, Argentina. *Geothermal Energy* 7(1): 1-22.
- Barcelona, H., Yagupsky, D., Vigide, N., Senger, M. 2019b. Structural model and slip-dilation tendency analysis at the Copahue Geothermal System: Inferences on the reservoir geometry. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 375: 18-31.
- Barcelona, H., Senger, M., Yagupsky, D. 2021. Resource assessment of the Copahue geothermal field. *Geothermics* 90: 101987.
- Bermúdez, A., Delpino, D., López Escobar, L. 2002. Caracterización geoquímica de lavas y piroclastos holocenos del volcán Copahue, incluyendo los originados en la erupción del año 2000. Comparación con otros volcanes de la Zona Volcánica Sur de los Andes. XV Congreso Geológico Argentino, Calafate. Actas 1: 377-382.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., Wolf, M. 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(12): 2111-2121.
- Bigham, J.M. y Nordstrom, D.K. 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 40(1): 351-403.
- Bödvarsson, G. 1961. Physical characteristics of natural heat resources in Iceland. *Jökull* 11:29-38.
- Bonali, F., Corazzato, C., Bellotti, F., Groppelli, G. 2016. Active tectonics and its interactions with Copahue volcano. En: Tassi, F., Vaselli, O., Caselli, A. (eds.) *Copahue, Active volcanoes of the world*. Springer Verlag-Berlin: 23-45, Heidelberg.
- Cabrera, J.M., Diaz, M.M., Schultz, S., Temporetti, P, Pedrozo, F. 2016. Iron buffer system in the water column and partitioning in the sediments of the naturally acidic Lake Cavihue, Neuquén, Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 318: 19-26.

- Cabrera, J.M., Temporetti, P.F., Pedrozo, F.L. 2020. Trace metal partitioning and potential mobility in the naturally acidic sediment of Lake Caviahue, Neuquén, Argentina. *Andean Geology* 47(1): 46-60.
- Calabrese, S., Aiuppa, A., Allard, P., Bagnato, E., Bellomo, S., Brusca, L., D'Alessandro, W., Parello, F. 2011. Atmospheric sources and sinks of volcanogenic elements in a basaltic volcano (Etna, Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75(23): 7401-7425.
- Candela-Becerra, L.J., Toyos, G., Suárez-Herrera, C.A., Castro-Godoy, S., Agosto, M. 2020. Thermal evolution of the Crater Lake of Copahue Volcano with ASTER during the last quiescence period between 2000 and 2012 eruptions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 392: 106752.
- Caraballo, M., Rimstidt, D., Macías, F., Nieto, J.M., Hochella Jr, M. 2013. Metastability, nanocrystallinity and pseudo-solid solution effects on the understanding of schwertmannite solubility. *Chemical Geology* 360-361: 22-31.
- Carlson, L., Bigham, J.M., Schwertmann, U., Kyek, A., Wagner, F. 2002. Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. *Environmental Science & Technology* 36(8): 1712-1719.
- Carroll, M.R. y Holloway, J.R. 1994. Volatiles in magmas (Vol. 30). Mineralogical Society of America Washington, DC, United States.
- Caselli, A., Agosto, M., Velez, M.L., Forte, P., Bengoa, C., Daga, R., Capaccioni, B. 2016a. The 2012 eruption. En: Tassi, F., Vaselli, O., Caselli, A. (eds.) *Copahue, Active volcanoes of the world*. Springer Verlag-Berlin: 61-77, Heidelberg.
- Caselli, A. T., Velez, M. L., Agosto, M., Liccioli, C., Vaselli, O. 2016. Prehistoric to historic volcanic activity at Copahue volcano. En: Tassi, F., Vaselli, O., Caselli, A. (eds.) *Copahue, Active volcanoes of the world*. Springer Verlag-Berlin: 49-59, Heidelberg.
- Cecioni, A., Alfaro, G., Pincheira, M., Pineda, V., Arce, M., Cares, R., Reyes, M., Valenzuela, G., Melnick, D. 2000. Elaboración de mapas zonificados de peligrosidad volcánica. INGENDESA S.A. (Inédito), 250p., Universidad de Concepción.
- Chiacchiarini, P., Lavalle, L., Giaveno, A., Donati, E. 2010. First assessment of acidophilic microorganisms from geothermal Copahue-Caviahue system. *Hydrometallurgy* 104 (3-4): 334-341.

- Chiodini, G., Cardellini, C., Lamberti, M.C., Agosto, M., Caselli, C., Liccioli, C., Tamburello, G., Tassi, F., Vaselli, O., 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.
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., Savard, M.M. 2008. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology* 353(3-4): 294-313.
- Crespo, S., Aranibar, J., Gomez, L., Schwikowski, M., Bruetsch, S., Cara, L., Villalba, R. 2017. Ionic and stable isotope chemistry as indicators of water sources to the Upper Mendoza River basin, Central Andes of Argentina. *Hydrological sciences journal* 62(4): 588-605.
- Daga, R., Caselli, A., Ribeiro Guevara, S., Agosto, M. 2017. Tefras emitidas durante la fase inicial hidromagmática (julio de 2012) del ciclo eruptivo 2012-actual (2016) del volcán Copahue (Andes del sur). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 74(2): 191-206.
- Deely, J.M. y Sheppard, D.S. 1996. Whangaehu River, New Zealand: geochemistry of a river discharging from an active crater lake. *Applied geochemistry* 11(3): 447-460.
- Delmelle, P., Bernard, A., Kusakabe, M., Fischer, T.P., Takano, B. 2000. Geochemistry of the magmatic-hydrothermal system of Kawah Ijen volcano, East Java, Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 97(1-4): 31-53.
- Delmelle, P. y Bernard, A., 1994. Geochemistry, mineralogy, and chemical modeling of the acid crater lake of Kawah Ijen Volcano, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (11): 2445-2460.
- Delmelle, P. y Bernard A. 2000. Downstream composition changes of acidic volcanic waters discharged into the Banyupahit stream, Ijen caldera, Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 97(1): 55-75.
- Delmelle, P. y Stix, J. 2000. Volcanic gases. En: Sigurdsson H (Ed) *Encyclopedia of Volcanoes*. Academic Press: 803-815. San Diego.
- Delpino, D. y Bermudez, A. 1993. La actividad del volcán Copahue durante 1992. Erupción con emisiones de azufre piroclástico. Provincia de Neuquen, Argentina. XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas 4: 292-301.

- Delpino, D. y M. Bermúdez, A. 2002. La erupción del volcán Copahue del año 2000. Impacto social y al medio natural. Provincia del Neuquén. Argentina. XV Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 365-370.
- Ellis, A. y Mahon, W. 1964. Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28(8): 1323-1357.
- Ellis, A. y Mahon, W. 1977. Chemistry and geothermal systems. En: Press A (Ed), New York.
- Farnfield, H.R., Marcilla, A.L., Ward, N.I. 2012. Arsenic speciation and trace element analysis of the volcanic río Agrio and the geothermal waters of Copahue, Argentina. *Science of the Total Environment* 433: 371-378.
- Fischer, T.P. y Chiodini, G. 2015. Volcanic, Magmatic and Hydrothermal Gases. En: *The Encyclopedia of Volcanoes*, 779-797, Academic Press, Elsevier.
- Folguera, A., Ramos, V.A., Melnick, D. 2003. Recurrencia en el desarrollo de cuencas de intraarco: colapso de estructuras orogénicas, Cordillera Neuquina (37°30"S). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 58: 3-19.
- Folguera, A. y Ramos, V., 2000. Control Estructural del volcán Copahue (38°S-71°O): Implicancias tectónicas para el Arco Volcánico Cuaternario (36-39°S). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 55(3): 229-244.
- Forte, P. 2013. Geología del flanco oriental del volcán Copahue, provincia de Neuquén. Tesis de Licenciatura, Universidad de Buenos Aires (inédita), 138p., Buenos Aires.
- Fournier, R. 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics* 5: 41-50.
- Fukushi, K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H., Ikeda, H. 2003. A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. *Applied Geochemistry* 18(8): 1267-1278.
- Galván, F., Murray, J., Chiodi, A., Pereyra, R., Kirschbaum, A. 2018. Drenaje ácido natural en la caldera Negra Muerta y su influencia en las nacientes del río Calchaquí, provincia de Salta, NO Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 75: 80-94.

- Gammons, C.H., Wood, S.A., Jonas, J.P., Madison, J.P. 2003. Geochemistry of the rare-earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit lake, Butte, Montana. *Chemical Geology* 198(3-4): 269-288.
- Gammoms, C.H., Wood, S.A., Pedrozo, F., Varekamp, J.C., Nelson, B., Shope, C.L., Baffico, G. 2005. Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina. *Chemical Geology* 222: 249-267.
- García Morabito, E. y Folguera, A. 2005. El alto de Copahue-Pino Hachado y la fosa de Loncopué: un comportamiento tectónico episódico, Andes neuquinos (37°-39° S). *Revista Asociación Geológica Argentina* 60 (4): 742-761.
- Gaviria Reyes, M.A., Agosto, M., Trinelli, M.A., Caselli, A.T., dos Santos Afonso, M., Calabrese, S. 2016. Estudios hidrogeoquímico de las áreas termales del Complejo Volcánico Copahue Caviahue. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 73(2): 259-269.
- Giammanco, S., Ottaviani, M., Valenza, M., Veschetti, E., Principio, E., Giammanco, G., Pignato, S. 1998. Major and trace elements geochemistry in the ground waters of a volcanic area: Mount Etna (Sicily, Italy). *Water Research* 32(1): 19-30.
- Giaveno, M.A., Urbieto, M.S., Ulloa, J.R., González Toril, E., Donati, E.R. 2013. Physiologic versatility and growth flexibility as the main characteristics of a novel thermoacidophilic *Acidianus* strain isolated from Copahue geothermal area in Argentina. *Microbial ecology* 65(2): 336-346.
- Giggenbach, W.F. 1980. Geothermal gas equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 2021-2032.
- Giggenbach, W.F. 1987. Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry* 2: 143-161.
- Giggenbach, W.F. 1988. Geothermal solute equilibria, derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 2749-2765.
- Giggenbach, W.F., 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. En: *Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*. UNITAR, New York, pp 253-273.
- Giggenbach, W.F. 1996. Chemical composition of volcanic gases. En: Scarpa R, Tilling, R., eds (ed) *Monitoring and mitigation of Volcano Hazard*. Springer Verlag-Berlin: 222-256, Berlin.

- Giggenbach, W.F. 1997. Relative importance of thermodynamic and kinetic processes in governing the chemical and isotopic composition of carbon gases in high-heatflow sedimentary basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 3763-3785.
- Giggenbach, W.F. y Corrales Soto, R. 1992. Isotopic and chemical composition of water and steam discharges from volcanic-magmatic-hydrothermal systems of the Guanacaste geothermal province, Costa Rica. *Applied Geochemistry* 7: 309-332.
- Giggenbach, W.F. y Glover, R. 1975. The use of chemical indicators in the surveillance of volcanic activity affecting the crater lake on Mount Puapehu, New Zealand. *Bulletin Volcanologique* 39: 70-81.
- Gimeno Serrano, M., Sanz, L., Nordstrom, D.K. 2000. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum. *Chemical Geology* 165(3-4): 167-180.
- Goff, F. y Janik, C.J. 2000. Geothermal systems. *Encyclopedia of volcanoes* 2000: 817-834.
- González Díaz, E. 2005. Geomorfología de la región del volcán Copahue y sus adyacencias (centrooeste del Neuquén). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 60(1): 72-87.
- González-Ferrán, O. 1995. Volcanes de Chile. Instituto Geográfico Militar. Santiago, 639 p.
- González-Ferrán, O. y Vergara, M. 1962. Reconocimiento geológico de la Cordillera de los Andes entre los paralelos 35° y 38° latitud sur. Universidad de Chile, Instituto de Geología, Publicación 24, 119 p.
- Groeber, P. 1921. La región de Copahue y su glaciación diluvial. *Revista de la Sociedad Argentina de Estudios Geográficos* 1(3): 92-110.
- Groeber, P. y Corti, H. 1920. Estudio geológico de las termas de Copahue. Estudio químico preliminar de las muestras de aguas recogidas en el terreno. Dirección General de Minas, Serie F, Informes Preliminares y Comunicaciones, Boletín 3: 1-20.
- Hantusch, M., Melchor, I., Caselli, A.T., Pereira da Silva, S. 2021. Actividad sísmica precursora de las fases eruptivas de junio y julio de 2020 del volcán Copahue. *Frontiers in Earth Science* 9: 578437.
- Henley, R.W. y Ellis, A.J. 1983. Geothermal Systems Ancient and Modern: A Geochemical Review. *Earth Science Reviews* 19: 1-50.

- Hernando, I., Bucher, J., del Papa, C., Eisermann, J.O., Göllner, P., Guzmán, S., Balbis, C., Petrinovic, I. 2021. Unraveling the timing of the Caviahue depression, Andean Southern Volcanic Zone: insights from the sedimentary infill. *International Journal of Earth Sciences* 110(7): 2541-2558.
- Hernando, I., Petrinovic, I., Guzmán, S., Calvo, L., Bucher, J., Balbis, C. 2022. Emplacement and eruptive style of high-grade ignimbrites from fissure vents: The Las Mellizas Ignimbrite, Caviahue-Copahue volcanic complex, southern Andes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 427: 107571.
- Hickey-Vargas, R., Holbik, S., Tormey, D., Frey, F. A., Roa, H. 2016. Basaltic rocks from the Andean Southern Volcanic Zone: Insights from the comparison of along-strike and small-scale geochemical variations and their sources. *Lithos* 258: 115-132.
- Hochstein, M.P. y Browne, P.R. 2000. Surface manifestations of geothermal systems with volcanic heat sources. *Encyclopedia of volcanoes*, 835-855.
- Hoefs, J. 1978. Some peculiarities in the carbon isotope composition of “juvenile carbon”. *Stable isotopes in the earth sciences*. DSIR Bull. 220, 181-184.
- Ibañez, J.M., Del Pezzo, E., Bengoa, C., Caselli, A.T., Badi, G., Almendros, J. 2008. Volcanic tremor and local earthquakes at Copahue volcanic complex, southern Andes, Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 174: 284-294.
- Inguaggiato, C., Censi, P., Zuddas, P., Londono, J.M., Chacon, Z., Alzate, D., Brusca, L., D’Alessandro, W. 2015. Geochemistry of REE, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: The Nevado del Ruiz volcano-hydrothermal system (Colombia). *Chemical Geology* 417: 125-133.
- Inguaggiato, C., Burbano, V., Rouwet, D., Garzón, G. 2017. Geochemical processes assessed by Rare Earth Elements fractionation at “Laguna Verde” acidic-sulphate crater lake (Azufra volcano, Colombia). *Applied Geochemistry* 79: 65-74.
- Inguaggiato, C., García, M., Maldonado, L., Peiffer, L., Pappaterra, S., Brusca, L. 2020. Precipitation of secondary minerals in acid sulphate-chloride waters traced by major, minor and rare earth elements in waters: the case of Puracé volcano (Colombia). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 407: 10710.

- Irastorza, A., Turienzo, M.M., Peralta, M.F., Irastorza, M., Zavala, C.A., Sánchez, N. P. 2019. La estructura del frente de deformación de la faja plegada y corrida del Agrio a los 38° 20'S, Cuenca Neuquina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 76(3): 213-228.
- Jalali, M. 2010. Application of multivariate analysis to study water chemistry of groundwater in a semi-arid aquifer, Malayer, western Iran. *Desalination and Water Treatment* 19(1-3): 307-317.
- James, D.E. 1971. Andean crust and upper mantle structure. *Journal of Geophysical Research* 76: 3246-3271.
- JICA - EPEN (Japan International Cooperation Agency - Ente provincial de Energía del Neuquén). 1992. The feasibility study on the Northern Neuquén Geothermal Development Project. Ente Provincial de Energía de la Provincia del Neuquén (inédito), 89 p., Neuquén.
- Jönsson, J., Persson, P., Sjöberg, S., Lövgren, L. 2005. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties. *Applied geochemistry* 20: 179-191.
- Kaasalainen, H. y Stefánsson, A. 2012. The chemistry of trace elements in surface geothermal waters and steam, Iceland. *Chemical Geology* 330: 60-85.
- Kalacheva, E., Taran, Y., Kotenko, T. 2015. Geochemistry and solute fluxes of volcano-hydrothermal systems of Shishkotan, Kuril Islands. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 296: 40-54.
- Kalacheva, E., Taran, Y., Voloshina, E., Inguaggiato, S. 2017. Hydrothermal system and acid lakes of Golovnin caldera, Kunashir, Kuril Islands: Geochemistry, solute fluxes and heat output. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 346: 10-20.
- Kalacheva, E., Taran, Y., Kotenko, T., Voloshina, E. 2021. The Geochemistry of Acid Thermal Waters on Urup Island, Kuril Islands. *Journal of Volcanology and Seismology* 15(5): 349-363.
- Kawano, M. y Tomita, K. 2001. Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. *American Mineralogist* 86(10): 1156-1165.
- Kirschbaum, A., Murray, J., Arnosio, M., Tonda, R., Cacciabue, L. 2012. Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: Aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 29: 248-264.

- Klug, M.A., Janneck, E., Reichel, S., Peiffer, S. 2016. Treatment of chromate (VI) and vanadate (V) polluted wastewaters using schwertmannite adsorbents. En: Proceedings IMWA 2016. Presented at the Mining Meets Water-Conflicts and Solutions (p. 3).
- Koyaguchi, T. y Woods, A. 1996. On the formation of eruption columns following explosive mixing of magma and surface-water. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 101(B3): 5561-5574.
- Kringel, R., Pedrozo, F.L., Temporetti, P., Woelfl, S., Schimmele, M., Mages, M., Geller, W. 2006. The hydrochemistry of the acidic catchment area draining Volcan Copahue/Patagonia: before and after the eruption. Informe técnico (Inédito), 32 p.
- 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 (inédita), 162 p., Buenos Aires.
- Lamberti, M.C., Vigide, N., Venturi, S., Agosto, M., Winocur, D., Barcelona, H., Velez, M.L., Cardellini, C., 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.
- Lecomte, K.L., Maza, S.N., Collo, G., Sarmiento, A.M., Depetris, P.J. 2017. Geochemical behavior of an acid drainage system: the case of the Amarillo River, Famatina (La Rioja, Argentina). *Environmental Science and Pollution Research* 24(2): 1630-1647.
- Lepel, E., Stefansson, K., Zoller, W. 1978. Enrichment of volatile elements in the atmosphere by volcanic activity – Augustine Volcano. *Journal of Geophysics Researchs* 83: 6213-6220.
- Lewis, A.J., Palmer, M.R., Sturchio, N.C., Kemp, A.J. 1997. The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(4): 695-706.
- Lewis, A.J., Komninou, A., Yardley, B., Palmer, M.R. 1998. Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(4): 657-663.
- Linares, E., Ostera, H.A., Mas, L.C. 1999. Cronología K-Ar del Complejo Efusivo Copahue-Caviahue, Provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 54(3): 240-247.

- Lister, CR. 1983. The basic physics of water penetration into hot rock. Hydrothermal processes at Seafloor Spreading Ridges. Rona, P., Bostrom, K., Laubier, L., Smith, L.K. (Eds), Plenum Presss, p. 141-168.
- Llano, J. 2016. Hidrogeoquímica de las aguas ácidas el río Agrio inferior, provincia de Neuquén. Tesis de Licenciatura, Universidad de Buenos Aires (inédita), 120p., Buenos Aires.
- Llano, J., Agosto, M., Trinelli, M.A., Tufo, A., García, S., Velásquez, G., Bucarey-Parra, C., Delgado Huertas, A., Litvak, V. 2020. Procesos hidrogeoquímicos vinculados a un ambiente volcánico activo: el caso del sistema río Agrio-Volcán Copahue. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 77(4): 490-504.
- Llano, J., Lamberti, M.C., Sierra, D., Agosto, M. 2022. Hydrogeochemistry of an Acid River and Lake Related to an Active Volcano. The Case of Study: Agrio River-Copahue Volcano in Patagonia, Argentina. En: Iandran Torres, A., Campodonico, V (Eds) *Environmental Assessment of Patagonia's Water Resources*. Springer: 75-94, Tuscaloosa.
- Llano, J., Nogués, V., Agosto, M., Lamberti, M.C., Sierra, D., García, S., Carbajal, F., Calabrese, S., D'Alessandro, W. 2022. Geoquímica de las aguas vinculadas al Complejo Volcánico Planchón-Peteroa, Mendoza-Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 79(3): en prensa.
- López-Escobar, L., Killian, R., Kempton, P., Tagiri, M. 1993. Petrography and geochemistry of Quaternary rocks from the Southern Volcanic Zone between 41°30' and 46°00' S, Chile. *Revista Geológica de Chile* 20(1): 35-55.
- Lozano, A., Ayora, C., Fernandez-Martinez, A. 2019. Sorption of rare earth elements onto basaluminite: the role of sulfate and pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 258: 50-62.
- Lozano, A., Ayora, C., Fernández-Martínez, A. 2020. Sorption of rare earth elements on schwertmannite and their mobility in acid mine drainage treatments. *Applied Geochemistry* 113: 104499.
- Lundgren, P., Nikkhoo, M., Samsonov, S.V., Milillo, P., Gil-Cruz, F., Lazo, J. 2017. Source model for the Copahue volcano magma plumbing system constrained by InSAR surface deformation observations. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 122(7): 5729-5747.
- Mamaní, M.J., Borzotta, E., Venencia, J.E., Maidana, A., Moyano, C.E., Castiglione, B. 2000. Electric structure of the Copahue Volcano (Neuquén Province, Argentina), from magnetotelluric soundings: 1D and 2D modellings. *Journal of South American Earth Sciences* 13(1-2): 147-156.

- Mas, G.R., Mas, L.C., Bengochea, L. 1996. Alteración ácido-sulfática en el Campo Geotérmico Copahue, Provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 51(1): 78-86.
- Mathur, S.S. y Dzombak, D.A. 2006. Surface complexation modeling: goethite. *Surface Complexation Modelling. Interface Science and Technology* 11: 443-468.
- Maza, S.N., Collo, G., Astini, R.A., Nieto, F., Nieto, J.M. 2014. Holocene ochreous lacustrine sediments within the Famatina Belt, NW Argentina: A natural case for fossil damming of an acid drainage system. *Journal of South American Earth Sciences* 52: 149-165.
- Mazor, E. 1977. Geothermal tracing with atmospheric and radiogenic noble gases. *Geothermics* 5(1-4): 21-36..
- McDonough, W.F. y Sun, S.S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical geology* 120(3-4): 223-253.
- Melnick, D., Folguera, A., Ramos, V.A. 2006. Structural control on arc volcanism: The Copahue-Agrio complex, South-Central Andes (37°50'S). *Journal of South American Earth Sciences* 22: 66-88.
- Michard, A. 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53(3): 745-750.
- Möller, P. 2002. Rare earth elements and yttrium in geothermal fluids. *Water science and technology library* 40: 97-125.
- Montenegro, V.M., Spagnotto, S., Legrand, D., Caselli, A.T. 2021. Seismic evidence of the active regional tectonic faults and the Copahue volcano, at Cavihue Caldera, Argentina. *Bulletin of Volcanology* 83(4): 1-16.
- Mpodozis, C. y Ramos, V. 1990. The andes of Chile and Argentina. En: Ericksen, G.E., Cañas Pinochet, M.T., Reinemud, J.A. (Eds) *Geology of the Andes and its relation to Hydrocarbon and Mineral Resources*. Circumpacific Council for Energy and Mineral Resources, Earth Sciences Series 11: 59-90, Houston.
- Muñoz López, C.E. 2017. Edades y procesos hidrogeoquímicos de las aguas termales del volcán Copahue, Neuquén, Argentina. Tesis de Licenciatura, Universidad de Chile (inérita), 74p., Santiago de Chile.

- Muñoz, J. y Araneda, M. 2000. Extensión cortical en el Oligoceno Mioceno entre los 39° y los 42° Sur, Región de Los Lagos, Chile: Antecedentes geológicos y geofísicos. IX Congreso Geológico Chileno, Actas 2: 609-612.
- Muñoz, J.B. y Stern, C.R. 1988. The Quaternary volcanic belt of the southern continental margin of South America: Transverse structural and petrochemical variations across the segment between 38°S and 39°S. *Journal of South America Earth Sciences* 1(2): 147-161.
- Murray, J., Kirschbaum, A., Dold, B., Guimaraes, E.M., Miner, E.P. 2014. Jarosite versus soluble iron-sulfate formation and their role in acid mine drainage formation at the Pan de Azúcar mine tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina. *Minerals* 4(2): 477-502.
- Naranjo, J.A. y Polanco, E. 2004. The 2000 AD eruption of Copahue Volcano, Southern Andes. *Revista Geológica de Chile* 31(2): 279-292.
- Nicholson, K. 2012. *Geothermal fluids: Chemistry and exploration techniques*. Springer Science & Business Media.
- Niemeyer, R.H. y Muñoz, J.B. 1983. Hoja Laguna La Laja. Región del Bio-Bio. Carta Geológica de Chile. Servicio Nacional de Geología y Minería. Santiago, Chile.
- Nordstrom, D.K. y Ball, J.W. 1986. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. *Science* 232(4746): 54-56.
- OAVV-SEGEMAR, Observatorio Argentino de Vigilancia Volcánica - Servicio Geológico Minero Argentino. 2021. Reporte de Actividad Volcanica del CV Copahue-Caviahue, 2 julio 2021. Disponible en: https://oavv.segemar.gob.ar/show_reporte.php?id=2&m=7&a=2021
- Ohsawa, S., Sugimori, K., Yamauchi, H., Koeda, T., Inaba, H., Kataoka, Y., Kagiya, T. 2014. Bownish discoloration of the summit crater lake of Mt. Shinmoe-dake, Kirichima Volcano, Japan: volcanic-microbial coupled origin. *Bulletin of Volcanology* 76: 809-819.
- Paez, P.A., Cogliati, M.G., Caselli, A.T., Monasterio, A.M. 2021. An analysis of volcanic SO₂ and ash emissions from Copahue volcano. *Journal of South American Earth Sciences* 110: 103365.
- Palmer, S.C., Van Hinsberg, V.J., McKenzie, J.M., Yee, S. 2011. Characterization of acid river dilution and associated trace element behavior through hydrogeochemical modeling: A case study of the Banyu Pahit River in East Java, Indonesia. *Applied Geochemistry* 26(11): 1802-1810.

- Panarello, H.O. 2002. Características isotópicas y termodinámicas de reservorio del campo geotérmico Copahue-Caviahue, provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 57(2): 182-194.
- Parker, S.R., Gammons, C.H., Pedrozo, F.L., Wood, S.A. 2008. Diel changes in metal concentrations in a geogenically acidic river: Rio Agrio, Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 178(2): 213-223.
- Parkhurst, D. y Appelo, C. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6, 497 p., Denver.
- Pechuan, S.N., Godoy, L.B., Nacif, S., Álvarez, O., Correa-Otto, S., Giménez, M. 2020. Análisis geofísico de la región del volcán Copahue y zonas aledañas. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 77(2): 207-219.
- Pedrozo, F.L., Díaz, M.M., Temporetti, P.F., Baffico, G.D., Beamud, S.G. 2010. Características limnológicas de un sistema ácido: río Agrio-Lago Caviahue, Provincia del Neuquén, Argentina. *Ecología Austral* 20(2): 173-184.
- Peiffer, L., Taran, Y., Lounejeva, E., Solís-Pichardo, G., Rouwet, D., Bernard-Romero, R. (2011). Tracing thermal aquifers of El Chichón volcano-hydrothermal system (México) with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Ca/Sr and REE. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 205(3-4): 55-66.
- Pesce, A. 1989. Evolución volcano-tectónica del complejo efusivo Copahue-Caviahue y su modelo geotérmico preliminar. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 44(1-4): 307-327.
- Petrinovic, I., Villarosa, G., D'elía, L., Guzman, S., Páez, G., Outes, V., Manzoni, C., Dalménico, A., Balbis, C., Carniel, R., Hernando, I. 2014a. La erupción del 22 de diciembre de 2012 del volcán Copahue, Neuquén, Argentina: caracterización del ciclo eruptivo y sus productos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 71(2): 161-173.
- Petrinovic, I., Páez, G., Balbis, C., Guzmán, S., Villarosa, G., Carniel, R. 2014b. Depósito de corriente piroclástica reciente (1963-64 AD?-1976 AD?) del volcán Copahue (I): evidencias geológicas de campo y edad radiocarbónica. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 71(1): 139-142.
- Pokrovski, G., Borisova, A., Bychkov, A. 2013. Speciation and transport of metals and metalloids in geological vapors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 76(1): 165-218.

- Polanco, E., Naranjo, J.A., Young, S., Moreno, H., 2000. Volcanismo explosivo Holoceno en la Cuenca del alto Bio-Bio, Andes del Sur (37°45"-38°30"S). IX Congreso Geológico Chileno, Puerto Varas, Chile. Actas 2: 59-61.
- Ramos, V., 1978. Neuquen Structure. VII Congreso Geológico Argentino, Neuquén. pp. 99-119.
- Ramos, V.A. y Kay, S.M. 2006. Overview of the tectonic evolution of the southern Central Andes of Mendoza and Neuquen (35° - 39°S): En: Kay, S.M y Ramos, V.A (Eds). Evolution of the Andean Margin: a tectonic and magmatic view from the Andes to the Neuquen basin (35° - 39°S). Geological Society of America: Special Paper 407, 1-17.
- Ramos, V.A. y Folguera, A. 1999. The Andes of Neuquen (36°S – 38°S): Evidence of Cenozoic transtension along the arc. IV Geodynamic Symposium, Actas, pp. 606-609.
- Rapacioli, R. 1985. Lago Caviahue y su cuenca. Informe técnico (Inédito), EPAS (Ente Provincial de Agua y Saneamiento), provincia de Neuquén, pp. 1-72.
- Regenspurg, S., Brand, A., Peiffer, S. 2004. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(6): 1185-1197.
- Regenspurg, S. y Peiffer, S. 2005. Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry* 20: 1226-1239.
- Reghunath, R., Murthy, T.S., Raghavan, B.R. 2002. The utility of multivariate statistical techniques in hydrogeochemical studies: an example from Karnataka, India. *Water research* 36(10): 2437-2442.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G. 2002. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Applied geochemistry* 17(3): 185-206.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R., Dutter, R. 2008. Statistical data analysis explained. *Applied Environmental Statistics with R*. Wiley, Chichester, UK. 343 pp
- Rodríguez, A., Varekamp, J.C., van Bergen, M.J., Kading, T.J., Oonk, P., Gammons, C., Gilmore, M. 2016. Acid Rivers and Lakes at Caviahue-Copahue Volcano as Potential Terrestrial Analogues for Aqueous Paleo-Environments on Mars. En: Tassi, F., Vaselli, O., Caselli, A. (eds.) Copahue, Active volcanoes of the world. Springer Verlag-Berlin: 141-172, Heidelberg.
- Rojas Vera, E., Forguera, A., Ramos, V.A., 2009a. Estratigrafía del sector central de la fosa de Loncopué. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 65(2): 400-412.

- Rojas Vera, E., Folguera, A., Spagnuolo, M., Gimenez, M., Ruiz, F., Martinez, P., Ramos, V.A., 2009b. La Neotectónica del arco volcánico a la latitud del volcán Copahue (38°S), Andes de Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 65(1): 204-214.
- Rouilleau, E., Tardani, D., Sano, Y., Takahata, N., Vinet, N., Bravo, F., Muñoz, C., Sanchez, J. 2016. New insight from noble gas and stable isotopes of geothermal/hydrothermal fluids at Caviahue-Copahue Volcanic Complex: boiling steam separation and water-rock interaction at shallow depth. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 328: 70-83.
- Rouilleau, E., Bravo, F., Pinti, D., Barde-Cabusson, S., Pizarro, M., Tardani, D., Muñoz, C., Sanchez, J., Sano, Y., Takahata, N., de la Cal, F., Esteban, C., Morata, D. 2017. Structural controls on fluid circulation at the Caviahue-Copahue Volcanic Complex (CCVC) geothermal área (Chile-Argentina), revealed by soil CO₂ and temperatura, self-potential, and helium isotopes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 341: 104-118.
- Rouilleau, E., Tardani, D., Vlastelic, I., Vinet, N., Sanchez, J., Sano, Y., Takahata, N. 2018. Multi-element isotopic evolution of magmatic rocks from Caviahue-Copahue Volcanic Complex (Chile-Argentina): involvement of mature slab recycled materials. *Chemical Geology* 476: 370-388.
- Rouwet, D., Hidalgo, S., Joseph, E.P., González-Ilama, G. 2017. Fluid geochemistry and volcanic unrest: Dissolving the haze in time and space. En: Gottsmann, J. (Ed) *Volcanic Unrest*. Springer: 221-237. Berlin-Heidelberg.
- Ruaya, J.R. y Sewart, T.M. 1987. The ion pair constant and other thermodynamic properties of HCl up to 350 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51: 121-130.
- Sánchez-España, J., Pamo, E.L., Pastor, E.S., Andrés, J.R., Rubí, J.M. 2006. The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters, Iberian Pyrite Belt. *Aquatic Geochemistry* 12(3): 269-298.
- Sánchez-España, J., Yusta, I., Díez-Ercilla, M. 2011. Schwermannite and hydrobasaluminite: a re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes. *Applied Geochemistry* 26: 1752-1774.
- Sanchez-España, J., Yusta, I. y López, G.A. 2012. Schwertmannite to jarosite conversion in the water column of an acidic mine pit lake. *Mineralogical Magazine* 76: 2659-2682.

- Sánchez-España, J., Yusta, I., Burgos, W.D. 2016a. Geochemistry of dissolved aluminum at low pH: Hydrobasaluminite formation and interaction with trace metals, silica and microbial cells under anoxic conditions. *Chemical Geology* 441: 124-137.
- Sánchez-España, J., Yusta, I., Gray, J., Burgos, W.D. 2016b. Geochemistry of dissolved aluminum at low pH: Extent and significance of Al-Fe (III) coprecipitation below pH 4.0. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 175: 128-149.
- Seward, T.M. 1974. Equilibrium and oxidation potential in geothermal waters at Broadlands, New Zealand. *American Journal of Sciences* 274: 190-192.
- Shakeri, A., Ghoreyshinia, S., Mehrabi, B., Delavari, M. 2015. Rare earth elements geochemistry in springs from Taftan geothermal area SE Iran. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 304: 49-61.
- Schroeder, D.V. 1999. An introduction to thermal physics. AAPT Addison Wesley Longman, San Francisco.
- Smith, C.L., Ficklin, W.H., Thompson, J.M. 1987. Concentrations of arsenic, antimony, and boron in steam and steam condensate at the Geysers, California. *Journal of volcanology and geothermal research* 32(4): 329-341.
- Somoza, R. y Ghidella, M.E. 2005. Convergencia en el margen occidental de América del Sur durante el Cenozoico: subducción de las placas de Nazca, Farallón y Aluk. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 60(4): 797-809.
- Sruoga, P., Yamin, M., Corvalan, M., Kaufman, J., Elissondo, M., Olivera Craig, V., Badi, G., García, S. 2021. Late Pleistocene subglacial fissure-related volcanism at Cavihue-Copahue Volcanic Complex (37° 51' S, 71° 05' W), South Volcanic Zone. *Journal of South American Earth Sciences* 110: 103309.
- Sruoga, P. y Consoli, V. 2011. Volcán Copahue. Relatorio XVIII Congreso Geológico Argentino, 613-620, Neuquén.
- Stern, C. 2004. Active Andean volcanism: Its geologic and tectonic setting: *Revista Geológica de Chile* 31: 161-206.
- Stumm W. y Morgan J. 1996. Aquatic Chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters. John Wiley & Sons, Inc., New York.

- Suárez-Herrera, C.A., Toyos, G., Candela-Becerra, L.J., Agosto, M. 2021. Analysis of thermal anomalies at Copahue Volcano between October 2011 and the December 2012 eruption with MODIS. *Journal of South American Earth Sciences* 110: 103310.
- Symonds, R., Reed, M., Rose, W. 1992. Origin, speciation, and fluxes of trace element gases at Augustine volcano, Alaska – insights into magma degassing and fumarolic processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 633-657.
- Szentiványi, J. 2018. Geología del sector NE del volcán Copahue y geoquímica de los fluidos volcánicos asociados. Tesis de Licenciatura, Universidad de Buenos Aires (inérita), 125p., Buenos Aires.
- Tamburello, G., Agosto, M., Caselli, A., Tassi, F., Vaselli, O., Calabrese, S., Rouwet, D., Capaccioni, B., Di Napoli, R., Cardellini, C., Chiodini, G., Bitetto, M., Brusca, L., Bellomo, S., Aiuppa, A. 2015. Intense magmatic degassing through the lake of Copahue volcano, 2013–2014. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 120(9): 6071-6084.
- Taran, Y., Rouwet, D., Inguaggiato, S., Aiuppa, A. 2008. Major and trace element geochemistry of neutral and acidic thermal springs at El Chichón volcano, Mexico: implications for monitoring of the volcanic activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 178(2): 224-236.
- Tardani, D., Roulleau, E., Pinti, D.L., Pérez-Flóres, P., Daniele, L., Reich, M., Sanchez-Alfaro, P., Morata, D., Richard, L. 2021. Structural control on shallow hydrogeochemical processes at Cavihue-Copahue Volcanic Complex (CCVC), Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 414: 107228.
- Tassi, F., Agosto, M., Vaselli, O., Chiodini, G. 2016. Geochemistry of the magmatic-hydrothermal fluid reservoir of Copahue volcano (Argentina): insights from the chemical and isotopic features of fumarolic discharges. En: Tassi, F., Vaselli, O., Caselli, A. (Eds) *Copahue, Active volcanoes of the world*. Springer Verlag-Berlin: 119-133, Heidelberg.
- Tassi, F., Agosto, M., Lamberti, C., Caselli, A., Pecoraino, G., Caponi, C., Szentiványi, J., Venturi, S., Vaselli, O. 2017. The 2012 - 2016 eruptive cycle at Copahue volcano (Argentina) versus the peripheral gas manifestations: hints from the chemical and isotopic features of fumarolic fluids. *Bulletin of Volcanology* 79 (10): 69-83.

- Temporetti, P., Beamud, G., Nichela, D., Baffico, G., Pedrozo, F. 2019. The effect of pH on phosphorus sorbed from sediments in a river with a natural pH gradient. *Chemosphere* 228: 287-299.
- Theobald, P.K., Lakin, H.W., Hawkins, D.B. 1963. The precipitation of aluminum, iron and manganese at the junction of Deer Creek with the Snake River in Summit County, Colorado. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27(2): 121-132.
- Truesdell, A., Haizlip, J.R., Ármannsson, H., D'Amore, F. 1989. Origina and transport of chloride in superheated steam. *Geothermics* 18: 295-304.
- Urbieto, M.S., González-Toril, E., Bazán, Á., Giaveno, M.A., Donati, E. 2015. Comparison of the microbial communities of hot springs waters and the microbial biofilms in the acidic geothermal area of Copahue (Neuquén, Argentina). *Extremophiles* 19(2): 437-450.
- Vallés, J., Baschini, M., Pettinati, G., García, N. 2004. Characterization of Muds and Waters of the Copahue Geothermal Field, Neuquen province, Patagonia, Argentina. *ICAM-Brasil*, vol 1, 507-510.
- Varekamp, J.C. 2008. The volcanic acidification of glacial Lake Caviahue, Province of Neuquen, Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 178(2): 184-196.
- Varekamp, J.C. 2015. The chemical composition and evolution of volcanic lakes. En: Rouwet, D., Christenson, B., Tassi, F., Vandemeulebrouck, J. (Eds) *Volcanic lakes. Advances in volcanology*. Springer: 93-123. Berlin.
- Varekamp, J.C., Pasternack, G., Rowe, G., 2000. Volcanic lake sistematics. II Geochemical constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 97:161-179
- Varekamp, J.C., Ouimette, A., Hermán, S., Bermúdez, A., Delpino, D. 2001. Hydrothermal element fluxes from Copahue, Argentina: A "beehive" volcano in turmoil. *Geology* 29 (11): 1059-1062.
- Varekamp, J.C, Maarten de Moor, J., Merrill, M., Colvin, A., Goss, A., Vroon, P., Hilton, D. 2006. Geochemistry and isotopic characteristics of Caviahue-Copahue volcanic complex, Province of Neuquen, Argentina. En: Kay, S. y Ramos, A. (Eds.) *Evolution of an Andean margin*. Geological Society of America Special Paper 407: 317-342.
- Varekamp, J.C., Ouimette, A.P., Herman, S.W., Flynn, K.S., Bermudez, A., Delpino, D., 2009. Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina. *Applied Geochemistry* 24: 208-220.

- Vela, M.L., Chavero, A., Cerda, V.C., Zugarramurdi, A., García, F., Gurnik, N., .Pettinari, G., Roca-Jalil, E., Soria, C., Giaveno, A., Baschini, M. 2018. Health Applications of Naturally Aged Medicinal Mud. *Boletín de la Sociedad Española de Hidrología Médica* 1: 151-152.
- Vélez, M.L., Euillades, P., Caselli, A., Blanco, M., Martínez Díaz, J. 2011. Deformation of Copahue volcano: inversion of InSar data using a genetic algorithm. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 202:117-126.
- Vergara, M., Muñoz, J., 1982. La Formación Cola de Zorro en la Alta cordillera Andina Chilena (36°-39°S), sus características petrográficas y petrológicas: Una revisión. *Revista de la Asociación Geológica de Chile* 17: 31-46.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., Kimball, B.A. 2004. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Applied Geochemistry* 19(8): 1339-1354.
- Vigide, N. 2021. Aplicación de modelos análogos para el análisis de la evolución de sistemas volcánicos andinos. Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires (inédita), 184 p., Buenos Aires.
- Vigide, N., Yagupsky, D., Barcelona, H., Agosto, M., Caselli, A. 2022. Understanding the Cavihue-Copahue volcanic complex through kinematic solutions, paleotensors and analogue modelling. *Journal of South American Earth Sciences* 121: 104136.
- Wanner, C., Pöthig, R., Carrero, S., Fernandez-Martinez, A., Jäger, C., Furrer, G. 2018. Natural occurrence of nanocrystalline Al-hydroxysulfates: insights on formation, Al solubility control and as retention. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 238: 252-269.
- Wedepohl, K.H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et cosmochimica Acta* 59(7): 1217-1232.
- White, D., Muffler, L.J., Truesdell, A. 1971. Vapor-dominated hydrothermal systems compared with hot-water systems. *Economic Geology* 66: 75-97.
- Wilde, F. 2006. Temperature 6.1. USGS Field Manual. Retrieved from http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/6.1_ver2.pdf.
- Wood, S.A. 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology* 82: 159-186.

- Wood, S.A. 2003. The geochemistry of rare earth elements and yttrium in geothermal waters, in *Volcanic, Geothermal, and Ore-Forming Fluids: Rulers and Witnesses of Processes within the Earth*, Society of Economic Geologists Special Publication 10: 133-158.
- Wood, S.A., Gammons, C.H., Parker, S.R. 2006. The behavior of rare earth elements in naturally and anthropogenically acidified waters. *Journal of Alloys and Compounds* 418(1–2): 161-165.
- Wrage, J., Tardani, D., Reich, M., Daniele, L., Arancibia, G., Cembrano, J., Sánchez-Alfaro, P., Morata, D., Pérez-Moreno, R. 2017. Geochemistry of thermal waters in the Southern Volcanic Zone, Chile - Implications for structural controls on geothermal fluid composition. *Chemical Geology* 466: 545-561.
- Yu, J.Y., Heo, B., Choi, I.K., Cho, J.P., Chang, H.W. 1999. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica acta* 63(19): 3407-3416.
- Zamora Valcarce, G., Zapata, T., Ramos, V., Rodriguez, F., Bernardo, L. 2009. Evolución del frente andino en Neuquén. *Revista Asociación Geológica Argentina* 65(1): 192-203.

10 Anexos

Sitio	N°	Fecha	T	pH	CE	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe	Si	Al	Mn
Aguas del sistema volcánico-hidrotermal																	
Laguna craterica	1	24/02/2019	42	1,4	>20000	n.d.	5029	5240	373	98,0	9,00	413	755	n.a.	137	n.a.	n.a.
		23/02/2020	52	0,7	54100	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	199	34,0	482	552	660	n.a.	520	13,8
Vertiente sur	2	14/02/2017	19	2,9	n.a.	n.d.	1613	491	71,0	85,0	9,00	190	310	89,0	n.a.	112	6,78
		27/02/2018	32	2,0	20000	n.d.	10926	5964	n.a.	564	55,0	679	1756	1036	n.a.	716	56,3
		24/02/2019	30	2,4	18730	n.d.	8558	3848	196	387	108	621	2195	n.a.	158	n.a.	n.a.
		23/02/2020	28	2,4	18300	n.d.	5672	3585	165	497	15,0	790	2062	636	n.a.	200	53,6
Vertiente norte	3	14/02/2017	19	1,8	n.a.	n.d.	4043	1982	177	240	9,00	670	545	320	n.a.	288	16,8
		27/02/2018	27	2,0	17000	n.d.	6526	3333	n.a.	324	90,0	598	967	760	n.a.	572	33,9
		24/02/2019	34	1,8	19340	n.d.	10141	2302	300	203	67,0	561	1083	n.a.	108	n.a.	n.a.
		23/02/2020	36	1,8	16400	n.d.	5836	2517	207	379	16,0	754	1174	997	n.a.	434	30,3
Río Agrio superior (alto)	4	12/02/2017	19	2,7	2500	n.d.	1721	660	41,0	140	18,0	255	240	82,9	n.a.	105	16,9
Río Agrio superior (estación ski)	5	12/02/2017	22	3,0	n.a.	n.d.	1874	681	35,0	145	18,0	300	300	83,6	n.a.	88,8	23,3
		02/03/2018	17	2,0	17500	n.d.	6735	3496	n.a.	368	40,0	552	1125	834	n.a.	528	39,7
Río Agrio superior (abajo arroyo Pucón Mahuida)	6	12/02/2017	15	3,7	n.a.	n.d.	666	227	8,40	48,0	9,80	106	105	16,3	n.a.	22,1	6,68
Río Agrio superior (estación sísmica)	7	12/02/2017	23	3,2	n.a.	n.d.	1874	681	35,0	145	18,0	300	300	83,6	n.a.	88,8	23,3
Río agrio superior (puente)	8	12/02/2017	23	3,2	n.a.	n.d.	535	178	7,10	40,0	8,80	83,0	84,0	6,73	n.a.	16,1	5,32
		28/02/2018	20	2,8	3170	n.d.	1699	790	n.a.	94,0	11,0	166	285	189	n.a.	192	12,0
		23/02/2019	19	2,6	7450	n.d.	3047	1060	82,0	63,0	10,0	306	671	n.a.	94,4	n.a.	n.a.
		22/02/2020	15	2,7	4960	n.d.	2071	1101	59,0	104	5,00	254	428	215	n.a.	72,4	14,9
Lago Caviahue	9	12/02/2017	23	2,3	n.a.	n.d.	253	76,0	4,70	14,0	5,00	25,0	23,0	13,0	n.a.	18,1	1,05

		28/02/2018	20	3,1	870	n.d.	215	67,0	n.a.	13,0	3,90	23,0	22,0	7,00	n.a.	13,9	1,00
		23/02/2019	19	3,1	89	n.d.	357	69,0	5,10	10,0	3,20	23,0	28,0	n.a.	20,6	n.a.	n.a.
		22/02/2020	14	3,1	850	n.d.	238	79,0	5,30	13,0	4,50	23,0	25,0	5,07	n.a.	14,6	1,18
Río Agrío inferior (puente)	10	17/02/2017	14	2,8	403	n.d.	202	61,0	n.a.	12,0	4,60	19,0	16,0	1,49	15,4	12,8	0,69
		26/02/2018	21	2,8	670	n.d.	183	56,0	n.a.	12,0	3,60	21,0	19,0	2,09	n.a.	7,32	0,87
		23/02/2019	18	3,3	780	n.d.	291	57,0	4,20	8,70	2,70	21,0	23,0	n.a.	19,6	n.a.	n.a.
		22/02/2020	13	3,1	n.a.	n.d.	148	48,0	3,40	12,0	2,20	21,0	23,0	1,66	n.a.	12,5	1,05
Río Agrío inferior (Salto del Agrío)	11	17/02/2017	11	6,4	129	n.a.	53,0	17,0	0,73	7,30	3,10	12,0	8,30	0,054	9,30	0,038	0,32
		26/02/2018	20	3,7	320	n.d.	100	29,0	n.a.	8,00	2,50	15,0	12,0	0,67	n.a.	17,8	0,46
		23/02/2019	18	3,6	570	n.d.	185	39,0	2,80	33,0	2,00	48,0	13,5	n.a.	23,8	n.a.	n.a.
		22/02/2020	17	4,7	n.a.	n.d.	72,0	25,0	1,60	7,10	1,50	15,0	13,0	0,30	n.a.	4,81	0,53
Río Agrío inferior (Puerta Trollope)	12	17/02/2017	16	5,1	189	n.d.	70,0	21,0	0,76	11,0	4,70	15,0	9,70	0,029	13,5	0,47	0,43
		28/02/2018	20	4,2	350	n.d.	93,0	29,0	n.a.	7,60	2,40	14,0	10,0	0,10	n.a.	6,46	0,46
		23/02/2019	18	3,8	420	n.d.	163	35,0	2,50	8,60	2,70	19,0	19,0	n.a.	19,2	n.a.	n.a.
Río Agrío inferior (arriba río Ñorquin)	13	17/02/2017	14	7,0	166	10,0	77,0	23,0	0,81	9,50	4,90	24,0	12,0	0,032	21,0	0,11	0,056
Río Agrío inferior (abajo río Ñorquin)	14	17/02/2017	16	7,6	156	23,0	67,0	20,0	0,75	11,0	4,30	26,0	13,0	0,033	20,5	0,13	0,036
Aguas calentadas por vapor																	
Las Máquinas	18	13/02/2017	46	1,9	n.a.	n.d.	825	33,0	1,60	22,0	6,80	36,0	26,0	6,70	n.a.	9,66	0,25
		26/02/2018	53	1,5	2430	n.d.	795	25,0	n.d.	12,0	4,00	28,0	16,0	12,8	34,1	11,4	0,27
		25/02/2019	37	2,2	3840	n.d.	1722	27,0	1,50	13,0	5,60	34,0	34,0	n.a.	61,2	n.a.	n.a.
Las Maquinitas	19	13/02/2017	82	1,9	n.a.	n.d.	1785	0,1	2,10	23,0	14,0	15,0	4,60	16,8	n.a.	32,4	0,41
		26/02/2018	63	1,8	4650	n.d.	4458	n.d.	n.d.	21,0	18,0	58,0	5,00	112	173	158	1,82
		25/02/2019	55	1,9	8050	n.d.	6757	16,0	1,30	26,0	31,0	38,0	38,0	n.a.	243	n.a.	n.a.
		24/02/2020	70	1,9	4950	n.d.	4674	13,0	1,20	17,0	19,0	54,0	16,0	62,0	n.a.	98,7	1,87
Agua del Limón	20	15/02/2017	61	1,7	n.a.	n.d.	1364	9,20	n.d.	24,0	14,0	17,0	6,20	24,1	n.a.	20,3	0,52

		26/02/2018	73	1,9	3770	n.d.	1512	n.d.	n.d.	18,0	6,40	22,0	3,50	36,9	107	24,0	0,61
		25/02/2019	45	2,0	4750	n.d.	2196	11,0	0,010	4,60	8,10	14,0	2,30	n.a.	134	n.a.	n.a.
		24/02/2020	42	1,9	n.a.	n.d.	1466	1,10	0,49	12,7	5,00	19,0	2,90	18,0	n.a.	21,7	0,40
Laguna del Chanco	21a	28/02/2019	37	3,1	800	n.d.	1098	4,40	n.d.	22,0	13,0	17,0	2,10	n.a.	48,1	n.a.	n.a.
Laguna Sulfurosa	21b	01/03/2019	52	2,9	1260	n.d.	1077	13,0	n.d.	12,0	7,90	33,0	8,10	n.a.	97,2	n.a.	n.a.
Laguna Verde	21c	28/02/2019	30	2,5	2300	n.d.	1088	4,70	0,35	6,90	6,30	38,0	4,60	n.a.	136	n.a.	n.a.
Agua Ferruginosa	21d	01/03/2019	54	6,4	900	389	1,50	3,00	0,22	45,0	27,0	59,0	30,0	n.a.	94,9	n.a.	n.a.
Agua Sulfurosa	21e	28/02/2019	60	7,2	700	253	22,0	21,0	0,16	32,0	20,0	43,0	24,0	n.a.	103	n.a.	n.a.
Agua del Mate	21f	28/02/2019	55	6,7	600	242	1,90	2,60	0,24	35,0	20,0	34,0	15,0	n.a.	142	n.a.	n.a.
Laguna de los Callos	21g	28/02/2019	35	6,1	500	24,0	178	3,10	0,21	24,0	14,0	36,0	15,0	n.a.	104	n.a.	n.a.
Laguna de las Algas	21h	01/03/2019	39	5,9	750	n.a.	255	3,20	0,32	46,0	23,0	41,0	7,60	n.a.	166	n.a.	n.a.
Anfiteatro	22	28/02/2018	27	6,2	190	33,0	21,0	n.d.	0,1	7,00	1,20	12,0	4,90	1,00	n.a.	0,10	0,064
Aguas de deshielo																	
Laguna cratérica fría	1	27/02/2018	8	3,5	280	n.d.	62,0	18,0	2,30	2,20	1,20	8,80	7,20	4,67	n.a.	3,23	0,21
Arroyo Pucón Mahuida	15	12/07/2017	11	5,5	n.a.	n.a.	264	77,0	1,90	21,0	6,40	51,0	48,0	0,20	n.a.	1,38	2,01
		02/03/2018	13	5,9	800	83,0	312	98,0	2,80	22,0	6,10	58,0	55,0	0,37	n.a.	1,73	2,24
Laguna Las Mellizas	17	26/02/2018	14	7,9	490	14,0	155	42,0	1,30	16,0	3,70	29,0	24,0	0,021	n.a.	0,077	0,025
		25/02/2019	18	6,5	500	11,0	250	42,0	1,70	17,0	5,00	34,0	33,0	n.a.	22,9	n.d.	n.a.
		24/02/2020	13	6,3	580	12,0	188	45,0	1,60	20,0	1,30	37,0	32,0	0,10	n.a.	0,20	0,034
Río Trolope	16	16/02/2017	11	7,4	95,0	31,0	12,0	4,50	0,18	4,90	1,90	7,50	5,10	0,12	5,60	0,010	0,066
		26/02/2018	25	6,1	90,0	29,0	7,50	2,10	0,12	2,80	0,80	5,70	3,10	0,071	n.a.	0,009	0,017
		25/02/2019	19	7,4	90,0	23,0	15,0	2,80	0,15	4,40	1,80	7,20	4,00	n.a.	5,61	n.d.	n.a.
		22/02/2020	20	7,0	82,0	24,0	15,0	3,50	0,34	9,00	0,90	7,70	4,20	0,29	n.a.	0,16	0,017
Glaciar Lomin	23	28/02/2020	2	4,8	35,0	n.d.	12,0	0,70	0,09	1,10	0,90	4,60	1,30	4,71	n.a.	8,99	0,055

Arroyo Colorado y ríos Lomin y Ñorquin																	
Vertiente río Lomin	23	28/02/2020	4	3,3	n.a.	n.d.	596	228	33,0	28,0	25,0	87,0	107	5,77	n.a.	68,6	3,22
Arroyo Colorado	24	12/02/2017	26	3,2	n.a.	n.d.	2581	837	14,0	200	37,0	425	480	82,0	n.a.	13,0	40,3
		02/03/2018	19	3,8	3310	n.d.	1226	427	n.a.	102	24,0	291	257	33,2	n.a.	179	25,4
	25	25/02/2019	15	4,2	1780	n.d.	747	192	10,0	39,0	12,0	128	125	n.a.	36,5	n.a.	n.a.
	26	28/02/2019	17	3,4	3530	n.d.	1538	450	8,70	74,0	19,0	253	300	n.a.	45,3	n.a.	n.a.
Río Ñorquin	27	17/02/2017	18	8,6	200	28,0	28,0	9,80	0,41	15,0	3,50	31,0	14,0	0,031	20,1	0,021	0,027

Tabla 1: Resultados de parámetros de campo y análisis químicos de laboratorio para los iones mayoritarios. T es temperatura expresada en °C, CE es conductividad eléctrica expresada en $\mu\text{S}/\text{cm}$. Las concentraciones de los iones están expresadas en mg/L . n.d. es no detectado, n.a. es no analizado.

Sitio	Nº	Fecha	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Hf	Li	Mo	Ni	Pb	Rb
Aguas del sistema volcánico-hidrotermal																		
Laguna cratérica	1	24/02/2019	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.	n.a.
		23/02/2020	1802	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	447	7,90	n.a.	480	n.a.	n.a.	226	n.a.	n.a.
Vertiente sur	2	14/02/2017	42,3	76,6	5,88	2,85	0,11	17,9	156	23,1	1,17	331	n.a.	71,1	0,55	256	0,45	45,0
		27/02/2018	2923	1411	0,20	14,7	0,053	56,7	242	212	17,7	219	0,23	554	0,28	505	n.d.	448
		24/02/2019	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.	n.a.
		23/02/2020	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	59,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Vertiente norte	3	14/02/2017	846	481	21,0	8,27	0,15	26,4	129	59,8	5,10	221	n.a.	208	0,45	216	71,2	137
		27/02/2018	1298	929	0,12	8,65	0029	39,0	93,8	124	8,81	164	0,17	378	n.d.	218	n.d.	210
		24/02/2019	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.	n.a.
		23/02/2020	1800	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	49,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Río Agrio superior (alto)	4	12/02/2017	33,9	234	9,49	5,91	0,016	4,00	161	10,6	2,28	24,4	n.a.	154	0,31	187	1,60	61,9
Río Agrio superior (estación ski)	5	12/02/2017	17,9	287	9,83	5,89	0,017	5,43	178	8,48	2,76	19,1	n.d.	196	0,36	201	0,69	75,9
		02/03/2018	2009	954	0,10	10,8	0,039	38,5	193	151	11,4	167	0,17	417	0,45	398	n.d.	301
Río Agrio superior (abajo arroyo Pucón Mahuida)	6	12/02/2017	1,15	91,5	11,5	1,62	0,012	1,14	50,1	1,82	1,77	11,2	n.a.	58,5	0,053	62,6	0,12	33,4
Río Agrio superior (estación sísmica)	7	12/02/2017	1,62	287	10,5	1,61	0,008	1,43	49,6	0,97	1,85	15,1	n.a.	196	1,83	62,1	0,18	33,7
Río agrio superior (puente)	8	12/02/2017	1,40	87,5	12,4	1,16	0,007	3,14	38,8	1,15	1,62	9,55	n.a.	47,3	0,62	49,0	0,17	31,8
		28/02/2018	260	219	13,5	2,49	0,012	8,49	65,4	26,0	3,28	51,5	0,047	112	0,44	108	12,6	81,5
		23/02/2019	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.	n.a.
		22/02/2020	170	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	38,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	14,0	n.a.	n.a.	51,0	n.a.	n.a.
Lago Caviahue	9	12/02/2017	10,4	28,8	14,4	0,55	0,008	0,64	9,05	8,85	0,61	7,04	n.a.	12,6	0,11	14,3	4,09	15,5
		28/02/2018	1,38	20,2	18,7	0,29	n.d.	0,55	8,29	5,82	0,56	7,00	0,005	12,1	0,92	12,5	2,97	14,7
		23/02/2019	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.	n.a.

		22/02/2020	n.a.	n.a.	13,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2,90	n.a.	n.a.
Río Agrio inferior (puente)	10	17/02/2017	0,81	23,5	12,7	0,36	0,007	0,43	6,09	3,13	0,42	4,73	n.a.	9,05	0,076	8,83	1,55	12,9
		26/02/2018	n.a.	38,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	10,0	n.a.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
		23/02/2019	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.	n.a.
		22/02/2020	n.a.	n.a.	11,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2,10	n.a.	n.a.
Río Agrio inferior (Salto del Agrio)	11	17/02/2017	0,45	13,7	8,58	0,065	0,005	0,13	1,19	0,025	0,25	0,95	n.a.	4,48	0,15	2,04	0,19	9,58
		26/02/2018	0,66	18,0	10,5	0,20	0,11	0,24	3,20	1,39	0,34	2,77	0,003	5,90	3,61	5,09	0,85	8,77
		23/02/2019	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.	n.a.
		22/02/2020	n.a.	n.a.	11,0	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.
Río Agrio inferior (Puerta Trollope)	12	17/02/2017	0,44	33,7	14,1	0,10	0,006	0,14	1,19	0,047	0,32	1,15	n.a.	5,49	0,050	2,03	0,43	13,0
		28/02/2018	n.a.	31,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	6,80	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
		23/02/2019	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Río Agrio inferior (arriba río Ñorquin)	13	17/02/2017	0,48	13,6	8,73	0,028	0,005	0,070	0,27	0,049	0,20	1,27	n.a.	2,38	n.d.	0,47	0,15	13,6
Río Agrio inferior (abajo río Ñorquin)	14	17/02/2017	0,77	12,7	7,44	0,019	0,004	0,050	0,18	0,065	0,14	0,91	n.a.	1,92	0,16	0,39	0,24	10,2
Aguas calentadas por vapor																		
Las Máquinas	18	13/02/2017	1,37	3954	42,9	0,39	0,023	5,66	1,09	4,53	0,77	0,34	n.a.	13,8	0,27	1,71	0,86	21,2
		26/02/2018	1,77	3925	44,7	0,27	0,012	0,10	2,59	3,78	0,73	2,20	n.d.	14,1	0,16	3,24	1,56	18,5
		25/02/2019	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.	n.a.
Las Maquinitas	19	13/02/2017	2,07	532	16,1	1,24	0,034	3,95	0,46	4,32	2,35	0,59	n.a.	2,90	0,25	1,10	0,46	61,8
		26/02/2018	10,9	457	39,6	3,28	0,069	0,34	7,50	25,1	5,36	6,04	0,041	15,9	0,14	8,80	2,07	134
		25/02/2019	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.	n.a.
		24/02/2020	n.a.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2,20	n.a.	6,60	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Agua del Limón	20	15/02/2017	2,98	n.d.	38,6	0,59	0,048	0,81	2,09	4,11	2,44	3,61	n.a.	2,24	1,05	3,18	5,45	72,7
		26/02/2018	2,77	n.a.	31,1	0,43	0,004	n.d.	2,31	3,54	2,78	4,15	0,027	5,29	0,27	2,87	3,15	74,1

		25/02/2019	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.	n.a.	
		24/02/2020	n.a.	n.a.	36,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
Aguas de deshielo																			
Laguna cratérica fría	1	27/02/2018	2,63	8,44	16,5	0,048	0,011	0,56	6,01	0,84	0,049	51,5	0,005	2,63	0,025	9,93	0,13	2,54	
Arroyo Pucón Mahuida	15	12/07/2017	21,8	38,6	12,1	0,28	0,014	0,54	14,3	0,049	1,38	1,96	n.a.	21,8	0,26	22,9	0,10	20,6	
		02/03/2018	21,5	37,0	12,7	0,18	n.d.	0,59	14,0	0,019	1,57	2,99	0,008	21,5	0,23	21,0	0,16	21,9	
Laguna Las Mellizas	17	26/02/2018	n.d.	50,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,44	n.a.	0,40	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
		25/02/2019	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.	n.a.	
		24/02/2020	0,01	n.d.	3,20	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2,20	n.a.	8,40	0,010	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Río Trollope	16	16/02/2017	2,67	7,98	3,24	n.a.	0,005	0,041	0,14	0,024	0,10	1,05	n.a.	2,67	0,25	1,58	0,16	4,98	
		26/02/2018	n.d.	13,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,10	n.a.	n.d.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
		25/02/2019	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.	n.a.	n.a.
		22/02/2020	n.d.	n.d.	57,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Nieve Lomin	23	28/02/2020	n.d.	n.d.	52,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
Arroyo Colorado y ríos Lomin y Ñorquin																			
Vertiente río Lomin	23	28/02/2020	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	64,0	n.a.	n.a.	125	5,50	n.a.	2,30	107	n.a.	n.a.	
Arroyo Colorado	24	12/02/2017	295	435	12,9	4,88	0,014	3,67	196	0,47	4,23	5,89	n.a.	295	1,33	211	0,22	114	
		02/03/2018	160	169	11,5	2,01	n.d.	1,55	120	0,36	2,79	9,03	0,025	160	0,56	110	0,024	72,8	
	25	25/02/2019	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.	n.a.	
	26	28/02/2019	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.	n.a.	
Río Ñorquin	27	17/02/2017	n.d.	12,5	4,58	n.a.	0,004	0,038	0,15	0,060	0,012	0,81	n.a.	n.d.	0,47	0,20	0,10	3,81	
Sitio	Nº	Fecha		Sb	Sc	Se	Sn	Sr	Ta	Te	Th	Ti	Tl	U	V	Y	Zn	Zr	
Aguas del sistema volcánico-hidrotermal																			
Laguna cratérica	1	23/02/2020		n.a.	88,0	n.a.	n.a.	3441	n.a.	n.a.	27,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	117	1896	n.a.	

Vertiente sur	2	14/02/2017	n.a.	n.a.	13,7	0,22	973	n.a.	1,60	n.a.	32,0	14,8	1,51	36,1	n.a.	524	n.a.
		27/02/2018	0,13	23,0	9,47	n.d.	4666	0,095	4,64	11,6	444	65,2	5,92	1498	525	4440	3,67
		23/02/2020	n.a.	38,0	n.a.	n.a.	2855	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	204	2962	n.a.
Vertiente norte	3	14/02/2017	n.a.	n.a.	3,87	0,24	6559	n.a.	0,28	n.a.	117	25,6	1,75	474	n.a.	1259	n.a.
		27/02/2018	n.d.	122	4,07	n.d.	4753	0,069	1,04	8,37	91,9	30,9	2,20	850	307	2636	3,08
		23/02/2020	n.a.	38,0	n.a.	n.a.	4395	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	210	2143	n.a.
Río Agrio superior (alto)	4	12/02/2017	0,021	n.a.	0,77	0,10	981	n.a.	0,19	n.a.	37,4	3,51	1,45	63,0	n.a.	337	n.a.
Río Agrio superior (estación ski)	5	12/02/2017	n.a.	n.a.	1,22	0,057	1048	n.a.	0,15	n.a.	29,8	2,95	1,27	39,4	n.a.	275	n.a.
		02/03/2018	0,094	144	7,10	n.d.	3927	0,065	2,37	8,26	291	47,4	3,81	1309	380	2948	2,11
Río Agrio superior (abajo arroyo Pucón Mahuida)	6	12/02/2017	n.a.	n.a.	0,80	0,049	403	n.a.	0,054	n.a.	6,68	0,93	0,45	0,72	n.a.	85,7	n.a.
Río Agrio superior (estación sísmica)	7	12/02/2017	n.a.	n.a.	0,65	0,073	413	n.a.	0,051	n.a.	5,48	1,43	0,42	0,20	n.a.	85,9	n.a.
Río agrio superior (puente)	8	12/02/2017	n.a.	n.a.	0,52	0,037	362	n.a.	0,068	n.a.	7,00	2,11	0,28	0,48	n.a.	66,9	n.a.
		28/02/2018	0,030	42,0	1,57	0,32	1006	0,014	0,44	1,57	66,0	11,4	0,87	241	91,9	655	0,49
		22/02/2020	n.a.	14,0	n.a.	n.a.	1072	n.a.	n.a.	n.a.	1,20	n.a.	n.a.	n.a.	69,0	719	n.a.
Lago Caviahue	9	12/02/2017	n.a.	n.a.	0,49	0,081	174	n.a.	0,12	n.a.	24,3	2,24	0,28	16,5	n.a.	39,6	n.a.
		28/02/2018	n.d.	9,40	0,30	n.d.	149	n.d.	0,10	0,46	7,82	1,93	0,20	0,25	8,56	51,1	0,066
		22/02/2020	n.a.	4,70	n.a.	n.a.	135	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	6,20	60,0	n.a.
Río Agrio inferior (puente)	10	17/02/2017	n.d.	n.a.	0,20	0,090	127	n.a.	0,044	n.a.	3,13	1,24	0,20	0,27	n.a.	32,4	n.a.
		26/02/2018	n.a.	8,40	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.	n.a.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	7,70	n.a.	n.a.
		22/02/2020	n.a.	5,00	n.a.	n.a.	118	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5,60	44,0	n.a.
Río Agrio inferior (Salto del Agrio)	11	17/02/2017	0,012	n.a.	n.d.	0,052	85,4	n.a.	n.d.	n.a.	1,75	0,31	0,018	0,077	n.a.	6,40	n.a.
		26/02/2018	0,027	5,90	0,15	0,86	91,5	n.d.	0,022	0,020	2,05	0,76	0,13	0,17	4,67	29,6	0,022
		22/02/2020	n.a.	3,90	n.a.	n.a.	99,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5,10	26,0	n.a.
Río Agrio inferior	12	17/02/2017	0,012	n.a.	n.d.	0,088	111	n.a.	0,008	n.a.	2,43	0,47	0,021	0,069	n.a.	9,50	n.a.

(Puerta Trollope)		28/02/2018	n.a.	5,70	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.	n.a.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5,10	n.a.	n.a.
Río Agrio inferior (arriba río Ñorquin)	13	17/02/2017	0,028	n.a.	n.d.	0,057	178	n.a.	0,009	n.a.	3,90	0,19	0,020	1,80	n.a.	16,4	n.a.
Río Agrio inferior (abajo río Ñorquin)	14	17/02/2017	0,017	n.a.	0,072	0,15	148	n.a.	n.d.	n.a.	3,55	0,16	0,085	4,74	n.a.	4,56	n.a.
Aguas calentadas por vapor																	
Las Máquinas	18	13/02/2017	n.a.	n.a.	n.d.	0,038	178	n.a.	0,016	n.a.	12,6	0,10	0,16	17,9	n.a.	68,4	n.a.
		26/02/2018	n.d.	17,0	n.d.	n.d.	146	n.d.	n.d.	0,12	11,3	0,019	0,19	16,4	6,21	121	0,11
Las Maquinitas	19	13/02/2017	n.a.	n.a.	n.a.	0,078	67,1	n.a.	n.a.	n.a.	25,4	0,19	0,79	37,5	n.a.	92,4	n.a.
		26/02/2018	0,40	114	n.d.	0,19	195	n.d.	n.d.	7,90	50,1	0,28	2,26	178	63,3	276	1,18
		24/02/2020	n.a.	46,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	7,40	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	40,0	220	n.a.
Agua del Limón	20	15/02/2017	n.a.	n.a.	0,30	0,091	93,4	n.a.	n.d.	n.a.	37,3	0,28	0,28	26,1	n.a.	37,0	n.a.
		26/02/2018	0,056	55,0	n.d.	0,044	59,3	n.d.	n.d.	1,13	25,0	0,085	0,20	25,5	10,3	106	1,01
		24/02/2020	n.a.	22,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	6,10	36,0	n.a.
Aguas de deshielo																	
Laguna cratérica fría	1	27/02/2018	n.d.	1,80	0,93	n.d.	34,0	n.d.	0,28	0,043	6,52	1,08	0,095	1,38	1,87	35,1	0,18
Arroyo Pucón Mahuida	15	12/07/2017	0,01	n.a.	0,47	0,13	219	n.a.	0,009	n.a.	3,89	0,14	0,16	0,19	n.a.	28,4	n.a.
		02/03/2018	n.d.	9,20	0,49	0,045	217	0,001	n.d.	n.d.	2,83	0,13	0,13	0,19	19,7	30,9	0,018
Laguna Las Mellizas	17	26/02/2018	n.a.	5,90	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.	n.a.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,070	n.a.	n.a.
		24/02/2020	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	167	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,54	17,0	n.a.
Río Trollope	16	16/02/2017	0,43	n.a.	n.a.	0,031	41,7	n.a.	n.a.	n.a.	1,12	0,035	0,010	0,32	n.a.	3,56	n.a.
		26/02/2018	n.a.	2,40	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.	n.a.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,020	n.a.	n.a.
		22/02/2020	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	52,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	4,80	n.a.
Glaciar Lomin	23	28/02/2020	n.a.	2,90	n.a.	n.a.	52,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	49,0	n.a.	0,85	3,40	n.a.
Arroyo Colorado y ríos Lomin y Ñorquin																	
Vertiente río Lomin	23	28/02/2020	n.a.	12,0	n.a.	n.a.	287	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	27,0	289	n.a.

Arroyo Colorado	24	12/02/2017	n.a.	n.a.	0,20	0,10	1203	n.a.	0,058	n.a.	6,21	0,50	0,38	0,36	n.a.	83,6	n.a.
		02/03/2018	n.d.	14,0	0,11	n.d.	716	0,007	0,024	0,034	4,43	0,38	0,60	0,11	71,9	108	0,073
Río Ñorquin	27	17/02/2017	0,029	n.a.	0,071	0,025	139	n.a.	n.a.	n.a.	3,51	0,024	0,25	15,8	n.a.	1,29	n.a.

Tabla 2: Resultados de análisis químicos de laboratorio para los elementos traza. Las concentraciones de los iones están expresadas en µg/L. n.d. es no detectado, n.a. es no analizado.

Sitio	N°	Fecha	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Aguas del sistema volcánico-hidrotermal																
Laguna cratérica	1	23/02/2020	64,0	148	15,0	126	28,0	6,50	28,0	4,90	23,0	n.a.	13,0	n.a.	14,0	n.a.
Vertiente sur	2	27/02/2018	414	705	75,2	318	78,9	20,1	88,5	14,5	83,4	18,4	54,9	7,97	50,9	8,03
		23/02/2020	105	180	16,0	156	40,0	9,00	42,0	7,90	39,0	n.a.	23,0	n.a.	22,0	n.a.
Vertiente norte	3	27/02/2018	366	591	60,0	250	58,0	14,0	60,2	9,23	51,8	11,2	32,5	4,65	29,8	4,63
		23/02/2020	147	235	22,0	193	47,0	11,0	47,0	8,60	41,0	n.a.	24,0	n.a.	24,0	n.a.
Río Agrio superior (estación ski)	5	02/03/2018	330	577	61,8	265	63,6	15,2	68,7	10,9	61,5	13,5	39,7	5,72	36,6	5,71
Río Agrio superior (puente)	8	28/02/2018	75,8	133	15,5	66,3	15,6	3,50	16,7	2,62	14,6	3,21	9,19	1,32	8,35	1,30
		22/02/2020	36,0	67,0	6,50	57,0	14,0	3,00	15,0	2,60	13,0	n.a.	n.a.	1,20	7,40	n.a.
Lago Caviahue	9	28/02/2018	7,02	15,1	1,93	8,21	1,71	0,35	1,77	0,26	1,40	0,30	0,85	0,11	0,73	0,11
		22/02/2020	2,90	6,30	0,63	5,40	1,20	n.a.	1,30	n.a.	n.a.	n.a.	0,60	n.a.	n.a.	n.a.
Río Agrio inferior (puente)	10	26/02/2018	49,0	8,00	1,50	7,00	1,30	0,31	1,60	n.d.	n.d.	n.d.	0,71	n.d.	n.d.	n.d.
		22/02/2020	2,60	5,60	0,57	4,80	1,10	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,54	n.a.	n.a.	n.a.
Río Agrio inferior (Salto del Agrio)	11	26/02/2018	4,11	6,65	1,03	4,19	0,86	0,15	0,87	0,13	0,73	0,15	0,44	0,060	0,37	0,057
		22/02/2020	3,10	4,40	0,54	4,20	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Río Agrio inferior (Puerta de Trollope)	12	28/02/2018	14,0	4,80	0,99	4,30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Aguas calentadas por vapor																
Las Máquinas	18	26/02/2018	3,42	8,70	1,22	5,46	1,36	0,32	1,32	0,20	1,13	0,24	0,67	0,67	0,57	0,089
Las Maquinitas	19	26/02/2018	19,8	60,7	9,54	46,9	12,1	2,93	12,3	1,98	11,3	2,39	6,91	6,91	6,45	0,96
		24/02/2020	7,10	28,0	2,80	27,0	7,70	1,82	7,30	1,50	7,70	n.a.	4,60	4,60	4,90	n.a.
Agua del Limón	20	26/02/2018	5,38	11,0	1,46	6,19	1,66	0,53	2,00	0,32	1,85	0,39	1,10	1,10	1,01	0,15
		24/02/2020	2,40	6,30	0,65	5,40	1,30	0,40	1,30	n.a.	n.a.	n.a.	0,70	0,70	n.a.	n.a.
Aguas de deshielo																
Laguna cratérica fría	1	27/02/2018	1,64	3,95	0,51	2,16	0,47	0,080	0,45	0,07	0,34	0,069	0,19	0,19	0,15	0,022
Arroyo Pucón Mahuida	15	02/03/2018	13,0	24,6	3,45	14,6	2,77	0,42	3,19	0,46	2,46	0,53	1,41	1,41	0,84	0,13
Laguna Las Mellizas	17	26/02/2018	0,090	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Río Trolope	16	26/02/2018	0,080	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aguas no clasificadas del sistema																
Vertiente río Lomin	23	28/02/2020	n.a.	34,0	3,30	30,0	7,40	1,30	6,70	1,20	5,60	n.a.	3,40	3,40	3,10	11,0
Arroyo Colorado	24	02/03/2018	27,1	78,5	9,64	43,2	9,26	1,49	11,0	1,68	9,40	2,11	5,97	5,97	4,74	0,75

Tabla 3: Resultados de análisis químicos de laboratorio para los elementos de tierras raras. Las concentraciones de los iones están expresadas en µg/L. n.d. es no detectado, n.a. es no analizado.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10
Loadings	4,092	2,267	1,607	1,106	0,351	0,259	0,142	0,074	0,068	0,033
Varianza proporcional (%)	40,9	22,7	16,1	11,1	3,5	2,6	1,4	0,7	0,7	0,3
Varianza acumulada (%)	40,9	63,6	79,7	90,8	94,3	96,9	98,3	99,0	99,7	100

Tabla 4: Loadings y peso de las varianzas según componente principal para el caso de estudio 1.

	PC1	PC2	PC3	PC4
pH			-0,801	
SO₄²⁻		0,525		
Cl⁻	-0,868			
F⁻	-0,734			
Na⁺	-0,737			
K⁺				0,670
Ca²⁺	-0,780			
Mg²⁺	-0,900			
Fe		0,839		
Al		0,666		

Tabla 5: Loadings de cada variable según cada componente principal para el caso de estudio 1.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10	PC11	PC12	PC13	PC14	PC15	PC16
Loadings	5,261	4,691	3,602	1,085	0,573	0,173	0,128	0,111	0,097	0,061	0,051	0,050	0,041	0,035	0,028	0,015
Varianza proporcional (%)	32,9	29,3	22,5	6,8	3,6	1,1	0,8	0,7	0,6	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1
Varianza acumulada (%)	32,9	62,2	84,7	91,5	95,1	96,2	97,0	97,7	98,3	98,7	99,0	99,3	99,6	99,8	99,9	100

Tabla 6: Loadings y peso de las varianzas según componente principal para el caso de estudio 2.

	PC1	PC2	PC3	PC4
Na ⁺			-0,740	
K ⁺			-0,781	
Ca ²⁺			-0,691	
Mg ²⁺		-0,655	-0,596	
Fe	0,735			
Al	0,691			
Mn		-0,794		
As	0,820			
Ba				0,991
Cd				
Co		-0,917		
Cr	0,875			
Ni		-0,804		
Sr			-0,659	
V	0,924			
Za	0,713			

Tabla 7: Loadings de cada variable según cada componente principal para el caso de estudio 2.