



# Procesos hidrogeoquímicos vinculados a un ambiente volcánico activo: el caso del sistema río Agrio-volcán Copahue

Joaquín LLANO<sup>1,2</sup>, Mariano AGUSTO<sup>1,2</sup>, M. Alcira TRINELLI<sup>1,3</sup>, Ana TUFO<sup>4</sup>, Sebastián GARCÍA<sup>5</sup>, Gabriela VELÁSQUEZ<sup>6</sup>, Claudia BUCAREY-PARRA<sup>6</sup>, Antonio DELGADO HUERTAS<sup>7</sup> y Vanesa LITVAK<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Buenos Aires.

<sup>2</sup>Instituto de Estudios Andinos "Don Pablo Groeber" (IDEAN), Universidad de Buenos Aires – CONICET, Buenos Aires.

<sup>3</sup>Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), CONICET, Buenos Aires.

<sup>4</sup>Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA-CONICET), Universidad Nacional de San Martín, San Martín.

<sup>5</sup>Observatorio Argentino de Vigilancia Volcánica (OAVV), Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR).

<sup>6</sup>Observatorio Volcanológico de los Andes del Sur (OVDAS), SERNAGEOMIN – Temuco, Chile.

<sup>7</sup>Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-UGR, Granada, España.

E-mail: joaquinllano28@gmail.com

Editor: Pablo Caffè

Recibido: 30 de octubre de 2019

Aceptado: 10 de febrero de 2020

## RESUMEN

El presente trabajo fue desarrollado en el Complejo volcánico Copahue-Caviahue en la provincia de Neuquén, Argentina. El objetivo principal es analizar el proceso de dilución de las aguas ácidas del sistema volcánico hídrico por el ingreso al mismo de las aguas de deshielo y la posterior precipitación de hidroxisulfatos de hierro y aluminio, schwertmannita y basaluminita, respectivamente, cuando se alcanzan ciertos valores de pH. Estos minerales son típicamente encontrados en ambientes de alta acidez, ya sea vinculados a volcanes activos o a drenaje ácido de minas o rocas. Para ambos minerales, han sido previamente definidas constantes de solubilidad, pero en ambientes específicamente de drenaje ácido de minas. Sin embargo, dadas las características que presentan estos sistemas naturales, las constantes pueden variar significativamente según el pH, las condiciones redox y las concentraciones iónicas del sistema analizado. En este trabajo, se definieron, por primera vez constantes de solubilidad para ambientes vinculados a un volcán activo (volcán Copahue). Para ello se obtuvo un  $\log(K_{ps})$  para la schwertmannita de  $17.7 \pm 1.29$  y de  $21.40 \pm 2.04$  para la basaluminita, utilizando la variación de las actividades de hierro (III) y aluminio, respectivamente, en función del pH. A su vez, a partir del promedio del producto de la actividad iónica en función del pH, se obtuvieron  $\log(K_{ps})$  para la schwertmannita de  $17.64 \pm 3.42$  y de  $23.95 \pm 1.26$  para la basaluminita..

**Palabras clave:** Geoquímica de aguas, Complejo volcánico, Schwertmannita, Basaluminita.

## ABSTRACT

*Hydrogeochemical processes related to an active volcanic environment: the case of the Agrio river-Copahue volcano system.*  
The present work was developed in the Copahue-Caviahue volcanic Complex in the Neuquén province, Argentina. The main goal is to analyze the dilution process of the hydric volcanic system acidic waters due to the income of melted waters and the posterior precipitation of iron and aluminum hydroxisulfates, schwertmannite and basaluminite, respectively, when certain pH values are reached. These minerals are typically found in highly acidic environments, either related to active volcanoes or to acid mine or rocks drainage

systems. For both minerals, solubility constants have been previously defined, but specifically in mine drainage environments. Nevertheless, because of the characteristics that these natural systems have, the solubility constants can vary significantly according to pH, redox conditions and ionic concentrations of the analyzed system. In this work, solubility constants for an active volcanic environment (Copahue volcano) are defined for the first time. For that, we have obtained a  $\log(K_{ps})$  for the schwertmannite of  $17.7 \pm 1.29$  and  $21.40 \pm 2.04$  for the basaluminite, using iron (III) and aluminum activity variation, respectively, according to pH. Meanwhile, from the ionic activity product average depending on pH, the  $\log(K_{ps})$  obtained for the schwertmannite was  $17.64 \pm 3.42$  and the basaluminite was  $23.95 \pm 1.26$ .

**Keywords:** Water geochemistry, Volcanic Complex, Schwertmannite, Basaluminite.

## INTRODUCCIÓN

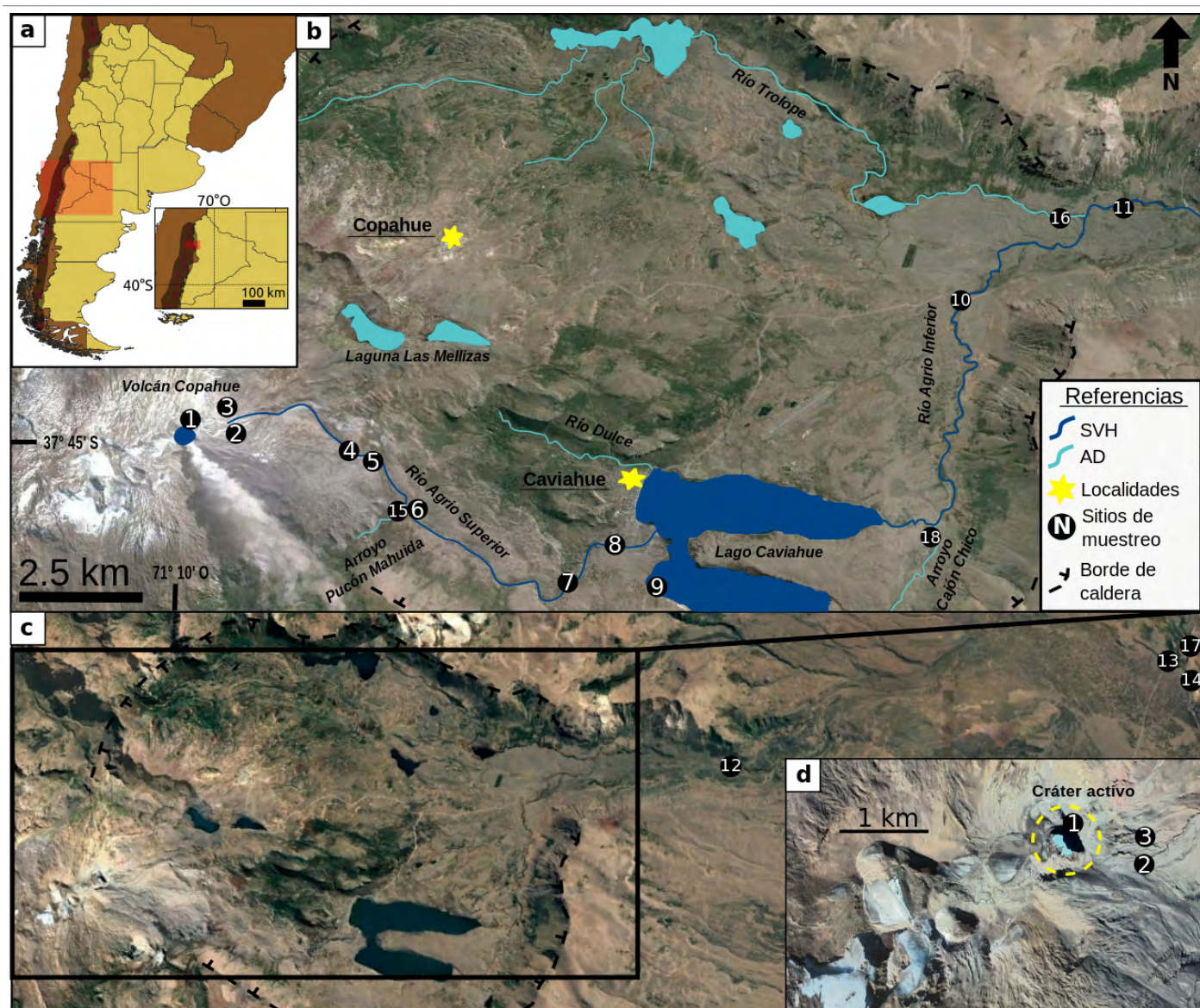
El estudio de los volcanes activos en la Argentina es de vital importancia en todas sus facetas, tanto desde un punto de vista geológico como sociológico y/o político. Esto se debe al gran impacto que generan las erupciones de los mismos sobre diferentes ámbitos de la sociedad. Investigaciones desde un punto de vista geológico involucran un gran número de temáticas, áreas y técnicas de estudio. Sin embargo, son escasas las realizadas sobre la geoquímica de los fluidos en este tipo de ambientes en Argentina. La mayoría de ellas han estado enfocadas en el volcán Copahue (Fig. 1) ( $37^{\circ} 51' S - 71^{\circ} 10' O$ , 2965 m s.n.m.) debido a varios factores como su recurrente actividad en las últimas décadas, su fácil acceso y la posibilidad que esto brinda para aplicar distintas técnicas de estudio (Mas et al. 1996, Panarello 2002, Parker et al. 2008, Agosto et al. 2013, Tassi et al. 2017, Agosto y Velez 2017, Daga et al. 2017, Lamberti et al. 2019, entre otros). Gran parte de los investigadores se han concentrado particularmente en las aguas del Complejo volcánico Copahue-Caviahue. En el trabajo realizado por Agosto y Varekamp (2016) se compilan y sintetizan las investigaciones realizadas sobre las aguas dentro de la caldera Caviahue o del Agrio, mayormente abocadas a la laguna cratérica del volcán y las aguas del lago Caviahue. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de datos, no se ha profundizado el análisis en algunos sectores del sistema hídrico analizado, como es el río Agrio inferior, el cual nace del lago Caviahue, y en determinados procesos que se desarrollan en el mismo. Dos de dichos procesos son la dilución de las aguas ácidas que nacen desde la cima del volcán y la precipitación de minerales que tiñen de naranja y blanco las rocas del cauce del río Agrio inferior.

En otros ambientes de Argentina y del mundo con aguas ácidas y altas concentraciones iónicas, se han identificado procesos semejantes, tanto vinculados a volcanes activos (Delmelle y Bernard 2000, Kawano y Tomita 2001, Palmer et al. 2011, Ohsawa et al. 2014), como a drenaje ácido de

minas y de rocas (Theobald Jr. et al. 1962, Nordstrom y Ball 1986, 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). En las aguas del Complejo volcánico Copahue-Caviahue, el constante ingreso de aguas neutras al río principal produce una dilución que afecta de diferente manera a los iones mayoritarios. En particular, el hierro y el aluminio tienden a precipitar como los minerales secundarios schwertmannita y basaluminite, respectivamente. El presente trabajo se enfoca en caracterizar el comportamiento de los principales iones a lo largo del sistema y, a su vez, en definir valores locales para las constantes de solubilidad de los precipitados encontrados en el área de trabajo. Si bien se han calculado constantes de solubilidad para estos minerales en otros ambientes naturales (Adams y Rawajifh 1977, Nordstrom y Ball 1986, Bigham et al. 1996, Sánchez-España et al. 2011), esta es la primera vez que se realiza en aguas vinculadas a volcanes activos. De esta manera, se espera contribuir al conocimiento que se tiene sobre los procesos que se desarrollan en el sistema hidrogeoquímico del Complejo volcánico Copahue-Caviahue, caracterizando el comportamiento de parámetros fisicoquímicos, como el pH y la conductividad, y de los distintos iones mayoritarios.

## MARCO GEOLÓGICO

A lo largo del territorio sudamericano se han definido cuatro segmentos con zonas volcánicas activas, encontrándose tres de ellas en el límite argentino-chileno (Stern 2004). El presente trabajo se encuentra comprendido en la zona volcánica sur entre las latitudes  $33^{\circ} S$  y  $46^{\circ} S$ , particularmente en el segmento transicional con la zona volcánica sur central. El Complejo volcánico Copahue-Caviahue (Fig. 1) se ubi-



**Figura 1.** a) Ubicación regional del área de estudio; b-c) Ubicación del Complejo volcánico Copahue-Caviahue y distribución de las aguas del sistema volcánico hídrico y aguas de deshielo. Se indican los sitios de muestreo en el interior de la caldera Caviahue/del Agrio; d) Se muestra el área de los cráteres del volcán Copahue indicando el cráter activo actual. Abreviaturas: AD: aguas de deshielo; SVH: sistema volcánico hídrico.

ca aproximadamente a 30 km al este del frente de avance del actual arco volcánico, sobre el antiguo frente volcánico del Plioceno-Pleistoceno temprano (Folguera y Ramos 2000, Melnik et al. 2006). La caldera del Agrio forma parte del Complejo volcánico Copahue-Caviahue, siendo su rasgo más distintivo la presencia del volcán Copahue, un estratovolcán poligenético andesítico a basalto-andesítico activo con una elongación N 40 ° E y una edad de formación de aproximadamente 1.2 Ma (Linares et al. 1999). Presenta 9 cráteres orientados con la misma elongación general, siendo el más activo en la actualidad el ubicado en el extremo este (Fig. 1). Las erupciones, de características freáticas a freatomagmáticas, han sido constantes en los últimos 250

años (Naranjo y Polanco 2004). Los últimos ciclos eruptivos se han desarrollado en el cráter más oriental en los años 1992, 2000 y desde 2012 a la actualidad (Delpino y Bermúdez 1993 y 2002, Forte 2013, Petrinovic et al. 2014, Agosto y Velez 2017). La actividad eruptiva del volcán afecta de manera directa e indirecta a las composiciones químicas de las aguas subsuperficiales ubicadas en el Complejo volcánico Copahue-Caviahue. Esto queda evidenciado en los últimos ciclos eruptivos, ya que ante un aumento de la actividad del volcán se ha registrado un descenso en el pH y un aumento de las concentraciones de los elementos (e.g.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) presentes en las aguas del sistema (Agosto y Varekamp 2016, Agosto y Vélez 2017).

## Sistemas hídricos del Complejo volcánico Copahue-Caviahue

Las aguas presentes dentro de la caldera del Agrio se manifiestan de diferentes formas, ya sea como lagos, lagunas de menor magnitud, ríos de gran caudal, arroyos efímeros de deshielo o charcos de pequeñas dimensiones (Fig. 1), con un amplio rango de valores de pH, temperatura, conductividad, entre otros parámetros fisicoquímicos (Varekamp et al. 2009). En función de dichos parámetros y de la composición química, estos cuerpos de agua han sido clasificados por Augusto (2011) en 3 grupos distintos. En el primero, se encuentran las aguas del sistema volcánico hídrico, las cuales son aguas de mezcla directamente vinculadas en sus nacientes a la emanación de gases ácidos del edificio volcánico (Agusto 2011, Augusto y Varekamp 2016). Característicamente, estas aguas poseen un pH menor a tres y altas conductividades, las cuales responden a la alta disponibilidad de iones en solución como producto de las reacciones desarrolladas entre el cuerpo de agua y los gases y rocas por donde estos fluidos circulan (Agusto y Varekamp 2016). Por un lado, los gases de origen magmático ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ) se solubilizan, dismutan y disocian produciendo los aniones principales del sistema ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) (Agusto 2011). La acidez de estas aguas favorece el escape a atmósfera del  $\text{CO}_2$  y los consecuentes bajos valores del anión  $\text{HCO}_3^-$ . Por otro lado, los cationes mayoritarios ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) y los elementos traza ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ , etc.) son transportados en solución a partir de la interacción del agua con la roca de caja (Agusto 2011). Este proceso de disolución es favorecido, principalmente en la cabecera del sistema, por la alta acidez y temperatura de la fase líquida. Otro grupo de aguas del área de estudio son las aguas calentadas por vapor, ubicadas aledañas a la zona geotermal de la localidad de Copahue donde el acuífero existente en profundidad funciona como filtro selectivo de algunos gases del sistema ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ) por presentar estos una alta constante de acidez (Panarello 2002, Augusto 2011), disociándose completamente en profundidad. Por lo tanto, estas aguas en superficie presentan un pH ácido a neutro, altas conductividades y concentraciones elevadas de iones, pero se diferencian de las aguas del sistema volcánico hídrico por presentar muy bajas concentraciones de los iones cloruros y fluoruros en solución (Agusto 2011). El tercer grupo de aguas del sistema son las aguas de deshielo, de composiciones similares a aguas de precipitaciones con un pH entre 6-8 y bajas conductividades. Su origen se debe mayormente al derretimiento de las grandes capas de nieve acumuladas durante el invierno (Agusto 2011, Augusto y Varekamp 2016).

El presente estudio se basó principalmente en el sistema

río Agrio superior-lago Caviahue-río Agrio inferior, el cual pertenece a las aguas del sistema volcánico hídrico (Agusto et al. 2012) con procesos de mezcla con las aguas de deshielo (Fig. 1). Dependiendo del comportamiento y de la actividad del volcán, en su cima puede o no desarrollarse una laguna cratérica (sitio N° 1, Fig.1) de alta temperatura y pH ácido. El sistema hidrotermal alojado en el interior del edificio volcánico y por debajo de la laguna del cráter, alimenta dos vertientes (sitios N° 2 y 3, Fig.1) que emanan desde el flanco este y que se unen aguas abajo para dar nacimiento al río Agrio superior (sitios N° 4, 5, 6, 7 y 8, Fig. 1). Dicho río escurre desde el flanco del volcán por 18 km aproximadamente hasta desembocar en el lago Caviahue (sitio N° 9, Fig. 1), que presenta temperatura ambiente y un pH de 2 - 3. El único efluente del lago se ubica en el brazo norte y es el río Agrio inferior (sitios N° 10, 11, 12, 13 y 14, Fig. 1), el cual continúa aguas abajo hasta la confluencia con el río Ñorquin (sitio N° 17, Fig. 1) y el río Loncopue por fuera de la caldera del Agrio. A lo largo de todo el recorrido del río Agrio es constante el ingreso de aguas de deshielo al sistema. Las mismas se presentan como afluentes permanentes, arroyo Pucón Mahuida (sitio N° 15, Fig. 1), río Dulce, río Trolope (sitio N° 16, Fig. 1), arroyo Cajón Chico (sitio N° 18, Fig. 1), o como afluentes efímeros desarrollados durante los meses de deshielo.

## METODOLOGÍA

### Muestreo y análisis químicos

Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron datos fisicoquímicos y de composiciones iónicas (Cuadro 1) obtenidos durante las campañas y muestreos realizados por el grupo de trabajo entre los años 2014 y 2018, y datos inéditos de  $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de campañas entre los años 2012 y 2015 (Cuadro 2). Esta información se evaluó en conjunto con la existente en la bibliografía para el área de estudio, correspondiente a muestras tomadas entre los años 1997 y 2015 (Gammons et al. 2005, Augusto et al. 2012, Alexander 2014, Augusto y Varekamp 2016, Rodríguez et al. 2016). Por lo tanto, en todas las figuras fueron graficados los datos nuevos aportados en este trabajo en conjunto con los datos disponibles en bibliografía.

En las últimas dos campañas realizadas en los meses de febrero y marzo de los años 2017 y 2018, se determinaron en campo los parámetros fisicoquímicos de temperatura, pH y conductividad en los 17 puntos de muestreo (Fig. 1) utilizando un equipo portátil HANNA HI 991301. Se colectaron muestras de agua en botellas plásticas de 250 ml para los análisis de aniones mayoritarios ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ). Para los análisis

**Cuadro 1.** Composición química de las muestras tomadas durante las campañas 2017 y 2018.

Nº Sitio	Muestra	Fecha	T (°C)	pH	SC	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Na	K	Ca	Mg	Fe	Si	Al
1	Lago Cratérico (Frio)	27/02/2018	8	3.57	280	n.d.	62	18	n.a.	2.2	12	8.8	7.2	4.7	2.1	3.2
2	Vertiente Sur (1)	14/02/2017	19.4	2.95	n.a.	n.d.	1613	491	71	85	9.0	190	310	89	n.a.	112
2	Vertiente Sur (1)	27/02/2018	32	1.97	>20000	n.d.	10926	5964	n.a.	564	55	679	1756	1036	156	716
3	Vertiente Norte (2)	14/02/2017	19.1	1.83	n.a.	n.d.	4043	1982	177	240	9.0	670	545	320	n.a.	288
3	Vertiente Norte (2)	27/02/2018	27	2.01	17000	n.d.	6526	3333	n.a.	324	90	598	967	760	74	572
4	RAS (Alto)	12/02/2017	19.1	2.72	2500	n.d.	1721	660	41	140	18	255	240	83	n.a.	106
5	RAS (Estación Ski)	12/02/2017	22.1	3.02	n.a.	n.d.	1874	681	35	145	18	300	300	84	n.a.	89
5	RAS (Estación Ski)	02/03/2018	17	2.04	17500	n.d.	6735	3496	n.a.	368	40	552	1125	834	112	528
6	RAS (Abajo PM)	12/02/2017	15.6	3.75	n.a.	n.d.	666	227	8.4	48	9.8	106	105	16	n.a.	22
7	RAS (Estación sísmica)	12/02/2017	22.7	3.25	n.a.	n.d.	1874	681	35	145	18	300	300	84	n.a.	89
8	RAS (Puente)	12/02/2017	22.7	3.27	n.a.	n.d.	535	178	7.1	40	8.8	83	84	6.7	n.a.	16
8	RAS (Puente)	28/02/2018	20	2.82	3170	n.d.	1699	790	n.a.	94	11	166	285	189	49	192
9	Lago Caviahue	12/02/2017	22.7	2.30	n.a.	n.d.	253	76	4.7	14	5.0	25	23	13	n.a.	18
9	Lago Caviahue	28/02/2018	20	3.11	870	n.d.	215	67	n.a.	13	3.9	25	22	7.0	16	14
10	RAI (Puente)	17/02/2017	14	2.80	402	n.d.	202	61	n.a.	12	4.6	19	16	1.5	15	13
10	RAI (Puente)	26/02/2018	21	2.87	670	n.d.	183	56	n.a.	12	3.6	21	19	2.1	n.a.	7.3
11	Salto del Agrio	17/02/2017	11	6.45	129	n.a.	53	17	0.73	7.3	3.1	12	8.3	0.054	9.33	0.038
11	Salto del Agrio	26/02/2018	20	3.77	320	n.d.	100	29	n.a.	8.0	2.5	15	12	0.67	12	18
12	Puerta Trolope	17/02/2017	16	5.15	189	n.d.	70	21	0.76	11	4.7	15	9.7	0.029	14	0.47
12	Puerta Trolope	26/02/2018	20	4.27	350	n.d.	93	29	n.a.	7.6	2.4	14	10	0.10	n.a.	6.5
13	RAI (Arriba RÑ)	17/02/2017	14	7.00	166	10	77	23	0.81	9.5	4.9	24	12	0.030	21	0.11
14	RAI (Abajo RÑ)	17/02/2017	16	7.60	156	23	67	20	0.75	11	4.3	26	13	0.033	21	0.13
15	Arroyo Pucón Mahuida	12/02/2017	10.6	5.51	n.a.	n.d.	264	77	1.9	21	6.4	51	48	0.20	n.a.	1.4
15	Arroyo Pucón Mahuida	02/03/2018	13	5.94	800	83	312	9	2.8	22	6.1	58	55	0.37	22	1.7
16	Río Trolope	17/02/2017	11	7.40	95	31	12	4.5	0.18	4.9	1.9	7.5	5.1	0.12	5.6	0.010
16	Río Trolope	26/02/2018	25	6.11	90	29	7.5	2.1	0.12	2.8	0.8	5.7	3.1	0.071	n.a.	0.009
17	Río Ñorquín	17/02/2017	18	8.60	200	119	28	9.8	0.41	15	3.5	31	14	0.031	20	0.021

Sitios 1 a 14 son aguas del sistema volcánico hídrico. Sitios 15 a 17 son aguas de deshielo. Las concentraciones están en ppm y las conductividades en uS/cm). Abreviaturas: n.a.: no analizado; n.d.: no detectado; PM: arroyo Pucón Mahuida; RAI: río Agrio inferior; RAS: río Agrio superior; RÑ: río Ñorquín; SC: conductividades.

**Cuadro 1.** Relaciones isotópicas de  $\delta D$  y  $\delta^{18}O$  para muestras tomadas durante los años 2012 y 2015.

Nº Sitio	Muestra	Fecha	$\delta D$ VSMOW	$\delta^{18}O$ VSMOW
8	RAS (Puente)	24/11/2012	-85.00	-11.47
8	RAS (Puente)	29/01/2013	-78.17	-10.55
8	RAS (Puente)	10/03/2014	-78.53	-10.27
8	RAS (Puente)	08/03/2015	-77.40	-10.12
8	RAS (Puente)	29/12/2015	-80.80	-11.16
9	Lago Caviahue	29/12/2012	-73.42	-9.04
9	Lago Caviahue	14/03/2014	-74.69	-9.54
9	Lago Caviahue	14/03/2014	-73.14	-9.15
9	Lago Caviahue	08/03/2015	-76.75	-9.17
10	RAI (Puente)	14/03/2014	-77.38	-9.86
11	Salto del Agrio	15/03/2014	-78.10	-9.59
11	Salto del Agrio	15/03/2014	-75.68	-9.51
12	Puerta Trolope	15/03/2014	-74.94	-9.58
13	RAI (Arriba RÑ)	15/03/2014	-80.72	-10.43
16	Río Trolope	15/03/2014	-74.23	-8.93
18	Arroyo Cajón Chico	14/03/2014	-82.34	-10.28

Sitios 8 a 13 son aguas del sistema volcánico hídrico. Sitios 16 y 18 son aguas de deshielo. Abreviaturas: RAI: río Agrio inferior; RAS: río Agrio superior; RÑ: río Ñorquín.

de cationes mayoritarios ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe_{tot}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si$ ) se colectaron las muestras en botellas plásticas de 150 ml previamente filtrados *in situ* con una bomba de filtrado manual con filtros de 0,20  $\mu m$  de diámetro de poro. Cuando la muestra presentó temperaturas mayores a 40 ° C se realizaron diluciones 1 : 10 en una botella extra para el análisis de  $SiO_2$  evitando de esta manera la posible precipitación del compuesto. Las muestras para análisis de cationes se acidificaron con ácido  $HNO_3$  Suprapur hasta pH menor a 2. Las muestras para análisis de isótopos fueron tomadas en botellas de 20 ml de vidrio color caramelo. El primer sólido analizado por DRX fue tomado en el sitio de muestreo Puerta Trolope (sitio N° 12, Fig. 1) en las campañas 2014 y 2017, si bien este precipitado se reconoce en gran parte del lecho del río principal luego del salto del Agrio (sitio N° 11, Fig. 1), este fue el sitio más accesible para la toma de muestra. El segundo precipitado analizado fue tomado sobre el río Agrio inferior luego de la convergencia con el río Ñorquín (sitio N° 14, Fig. 1).

Los análisis químicos de las muestras fueron realizados

en los laboratorios del Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR) y en los laboratorios del Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN) de Chile. Los análisis isotópicos fueron desarrollados en los laboratorios de la Universidad de Granada (UGR). Los sólidos fueron analizados en los laboratorios del Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE) de Buenos Aires. Los análisis de aniones fueron desarrollados a partir del método 4110 B del *Standard Methods 23<sup>rd</sup> Edition* utilizando un cromatógrafo iónico Methrom 850 Professional IC y una columna Metrosep A Supp 5. Para los análisis de cationes fue utilizado un ICP-OES Optima 5300 DV. Perkin Elmer, siguiendo el método 3120 B del *Standard Methods 23<sup>rd</sup> Edition*. Los análisis de isótopos se obtuvieron mediante el uso de un espectrómetro de masa Finningan Delta Plus XL. Los sólidos fueron molidos, secados y tamizados por una malla N ° 200 para ser analizados mediante difracción de rayos X utilizando un difractor Siemens D5000 y un tubo Cu-K $\alpha$ . 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  $2\theta$  igual a  $10^\circ$  a  $70^\circ$ , con escalonado de  $0.02^\circ$  y un tiempo de conteo de dos 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. De esta manera, a partir de los resultados obtenidos en la difracción de rayos X de los sólidos, se estudiaron los procesos de precipitación de los sólidos que se encuentran depositados sobre el cauce del río Agrío inferior.

### Modelado geoquímico

En función de los datos obtenidos 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. Luego, fueron utilizadas solamente las actividades de las especies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}^+$  con el objetivo de estudiar en detalle la precipitación de especies de hierro y aluminio en el sistema volcánico hídrico. Otros estudios de precipitados del sistema y sus índices de saturación correspondiente ya han sido desarrollados por diversos autores (Mas et al. 1996, Gaviria Reyes et al. 2016, Rodríguez et al. 2016).

Para el cálculo realizado por el programa se asumieron a las soluciones en equilibrio con  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$  atmosférico, ya que todas las aguas se encuentran en condiciones de movimiento y no estancadas, facilitando de esta manera la mezcla con el aire. También se consideró que todo el hierro presente se encuentra como  $\text{Fe}^{3+}$  (Parker et al. 2008) dadas las condiciones oxidantes de las aguas (Llano 2016), tomando como valor estándar un potencial eléctrico de 12 que equivale a Eh cercanos a 700 mv medidos por Gammons et al. (2005) y Rodríguez et al. (2016).

Han sido utilizados dos métodos diferentes para el cálculo de las constantes de solubilidad, según lo propuesto por Sánchez-España et al. (2011). El primero de los métodos se basa en el gráfico de logaritmo de la actividad del ión estudiado en función del pH. Esta metodología utiliza la aplicación de logaritmo a la fórmula de Kps del mineral, el cual indica la solubilidad de dicho sólido y depende de las concentraciones de los iones que lo componen, requiriendo el valor de la ordenada al origen de la recta en la que se ubican las muestras utilizadas para calcular la constante de solubilidad. El segundo método se realiza a partir del gráfico del producto de la actividad iónica (IAP) en función del pH. Para el caso del mineral de hierro existe una coincidencia general acerca del pH al cual

se desarrolla la precipitación del mismo (pH 3). En cambio, para el mineral de aluminio este valor de pH presenta menor definición, por lo que en general se toma una ventana de valores que van desde un pH 4 a 5. Este trabajo se basó en lo propuesto por Bigham y Nordstrom (2000) de un pH 4 como punto de inicio de la precipitación del mineral de aluminio.

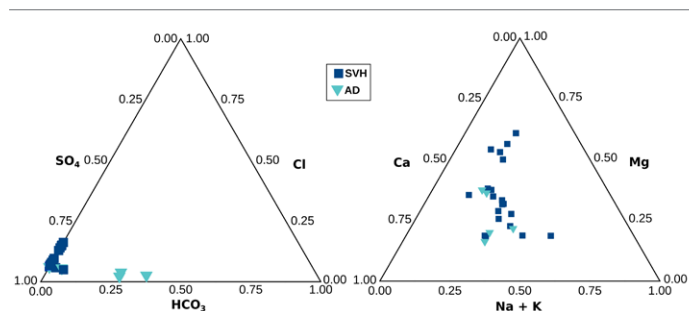
## RESULTADOS

En el cuadro 1 se presentan los resultados obtenidos en los análisis químicos de las muestras tomadas durante las campañas realizadas y a qué grupo de aguas se corresponden según la clasificación de Augusto (2011). Se reconoce que las aguas del sistema volcánico hídrico son ácidas, mientras que las aguas de deshielo son neutras. A su vez, las vertientes y los sectores aguas arriba del río Agrío presentan las conductividades más altas ( $> 20000 - 3000 \text{ uS/cm}$ ) y las mayores concentraciones iónicas ( $11000 - 30 \text{ ppm}$ ). En contraposición, los sitios aguas abajo de este mismo sistema presentan conductividades más bajas ( $800 - 130 \text{ uS/cm}$ ) y concentraciones de los elementos considerablemente menores ( $300 - 0.01 \text{ ppm}$ ).

### Caracterización geoquímica e isotópica

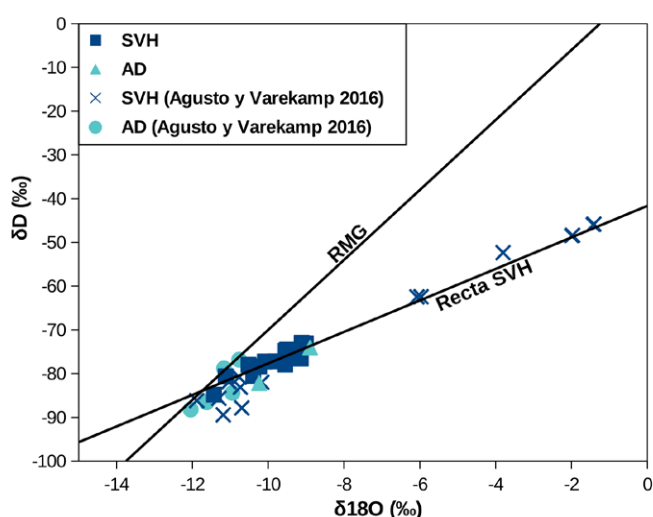
La caracterización geoquímica de las muestras tomadas durante el periodo 2017-2018 (Fig. 2) se ajusta a la clasificación propuesta por Augusto (2011). En el diagrama ternario de la figura 2 se reconocen a las aguas del sistema volcánico hídrico como sulfatadas-cloruradas y sin presentar un catión mayoritario predominante, mientras que las aguas de deshielo se presentan bicarbonatadas, a excepción del arroyo Pucón Mahuida que se clasifica como sulfatado, sin un catión predominante por sobre el resto.

En el cuadro 2 se presentan los resultados de los análisis de isótopos estables de  $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en muestras de aguas del sistema volcánico hídrico y aguas de deshielo, realizados en-



**Figura 2.** Diagramas ternarios para clasificación de las aguas por especies mayoritarias. Abreviaturas: AD: aguas de deshielo; SVH: sistema volcánico hídrico.

tre los años 2012 y 2015. Estas muestras fueron tomadas en el sector inferior del sistema volcánico hídrico con el objetivo de estudiar el efecto de dilución del sistema en dicho sector. Estas aguas no se ubican sobre la recta meteórica global, sino que lo hacen sobre una recta que responde a una tendencia característica del sistema (Agusto y Varekamp 2016) como se observa en la figura 3. En esta se puede reconocer a las aguas de la cabecera del sistema volcánico hídrico ubicándose en el extremo con mayores valores en las relaciones isotópicas, mientras que en el extremo con relaciones más bajas se ubican las aguas de deshielo, con un importante solapamiento con las aguas del sector inferior del sistema volcánico hídrico.

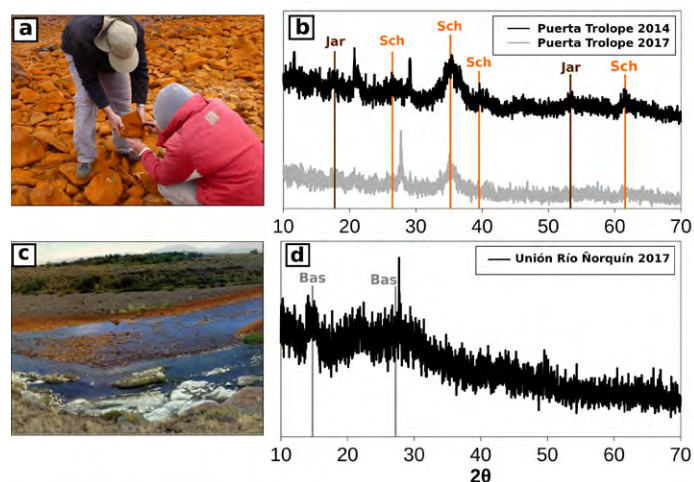


**Figura 3.** Diagramas de relaciones isotópicas  $\delta D$  vs  $\delta^{18}O$ . Abreviaturas: AD: aguas de deshielo; RMG: recta meteórica global; SVH: sistema volcánico hídrico.

## Precipitados en el sistema

El mineral muestreado en la Puerta Trolope (sitio N° 12; Fig. 1) es de color naranja y se presenta como una pátina cubriendo a las rocas del cauce (Fig. 4a). En los difractogramas realizados (Fig. 4b) se reconocen patrones muy similares entre las dos muestras y a su vez a los espectros descritos para la schwertmannita por diversos autores (Bigham et al. 1996, Yu et al. 1999, Regensburg 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  $26.18^\circ$ ,  $35.29^\circ$ ,  $39.70^\circ$  y  $61.48^\circ$  indican que el precipitado es schwertmannita, con presencia de jarosita en los picos de los ángulos de  $17.45^\circ$  y  $53.35^\circ$ . Esto va en consonancia con lo observado por otros autores que trabajaron en el área (Alexander 2014, Rodríguez et al. 2016). El precipitado mues-

treado en el sitio N° 14 (Fig. 1) es de un color blanquecino que se distribuye sobre una parte del lecho del río (Fig. 4c). El difractograma se refleja en la figura 4d, donde se sugieren picos en los ángulos  $14.50^\circ$  y  $27.70^\circ$  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 amorfos, considerándose preliminares los resultados presentados.



**Figura 4.** a) Fotografía de la toma de muestras de sólidos en el sitio N° 12 (Puerta Trolope); b) Patrones de difractogramas de rayos X (DRX) de la muestra sólida tomada en el sitio N° 12 (Puerta Trolope); c) Fotografía del sitio de muestreo N° 14 (confluencia del río Agrio inferior con el río Ñorquín) y sólido blanquecino muestreado; d) Patrón de DRX de la muestra sólida tomada en el sitio N° 14 (confluencia del río Agrio inferior con el río Ñorquín). Abreviaturas: Bas: basaluminita; Jar: jarosita; Sch: schwertmannita.

## DISCUSIÓN

### Proceso de dilución

Observando los resultados químicos del cuadro 1 y la figura 3, se reconoce una dilución constante desde las nacientes del sistema hacia sectores aguas abajo, consistente con lo indicado en estudios previos (Gammons et al. 2005, Varekamp et al. 2009, Agusto et al. 2012, Alexander 2014, Agusto y Varekamp 2016, Rodríguez et al. 2016). Esta dilución se desarrolla por el continuo ingreso de aguas de deshielo, con pH cercanos a la neutralidad, conductividades menores a  $100 \mu S/cm$  y concentraciones bajas de iones mayoritarios. Esto queda evidenciado también en que las aguas más ácidas y calientes que presentan mayores valores en las relaciones  $\delta^{18}O$  que las aguas frías y neutras, identificándose un proceso de dilución desde las aguas de las cabeceras del sistema hacia aguas abajo (Fig. 3). A su vez, la tendencia observada



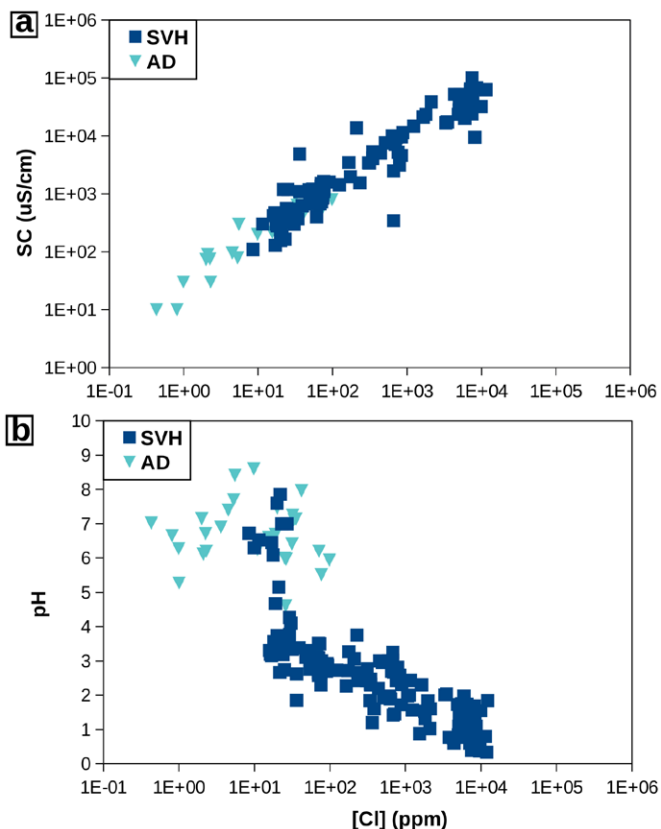
en los datos isotópicos está definida por factores como la interacción con la roca de caja y el sustrato, y por procesos de evaporación que favorecen el enriquecimiento en  $\delta^{18}\text{O}$  en el sistema (Agusto y Varekamp 2016). En la figura 5 se observan la conductividad y el pH en el sistema en función de la concentración de cloruros (especie con comportamiento conservativo). Dado que la concentración del ion cloruro sufre el proceso de dilución a lo largo del sistema hídrico, a medida que la distancia a las cabeceras del sistema aumenta, los valores de concentración disminuyen (Gammons et al. 2005, Agusto y Varekamp 2016). En la figura 5a se reconoce un descenso en la conductividad de las aguas, tendiendo los valores a las conductividades de las aguas de deshielo, producto del continuo ingreso de las mismas al río principal. Los valores de pH (Fig. 5b) aumentan a medida que el sistema escurre aguas abajo, produciéndose un aumento muy marcado a valores de pH neutro en sitios de muestreo con concentraciones de cloruros cercanas a 50 ppm.

Los otros dos aniones mayoritarios presentes en estas aguas ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ), vinculados a los gases emanados desde el

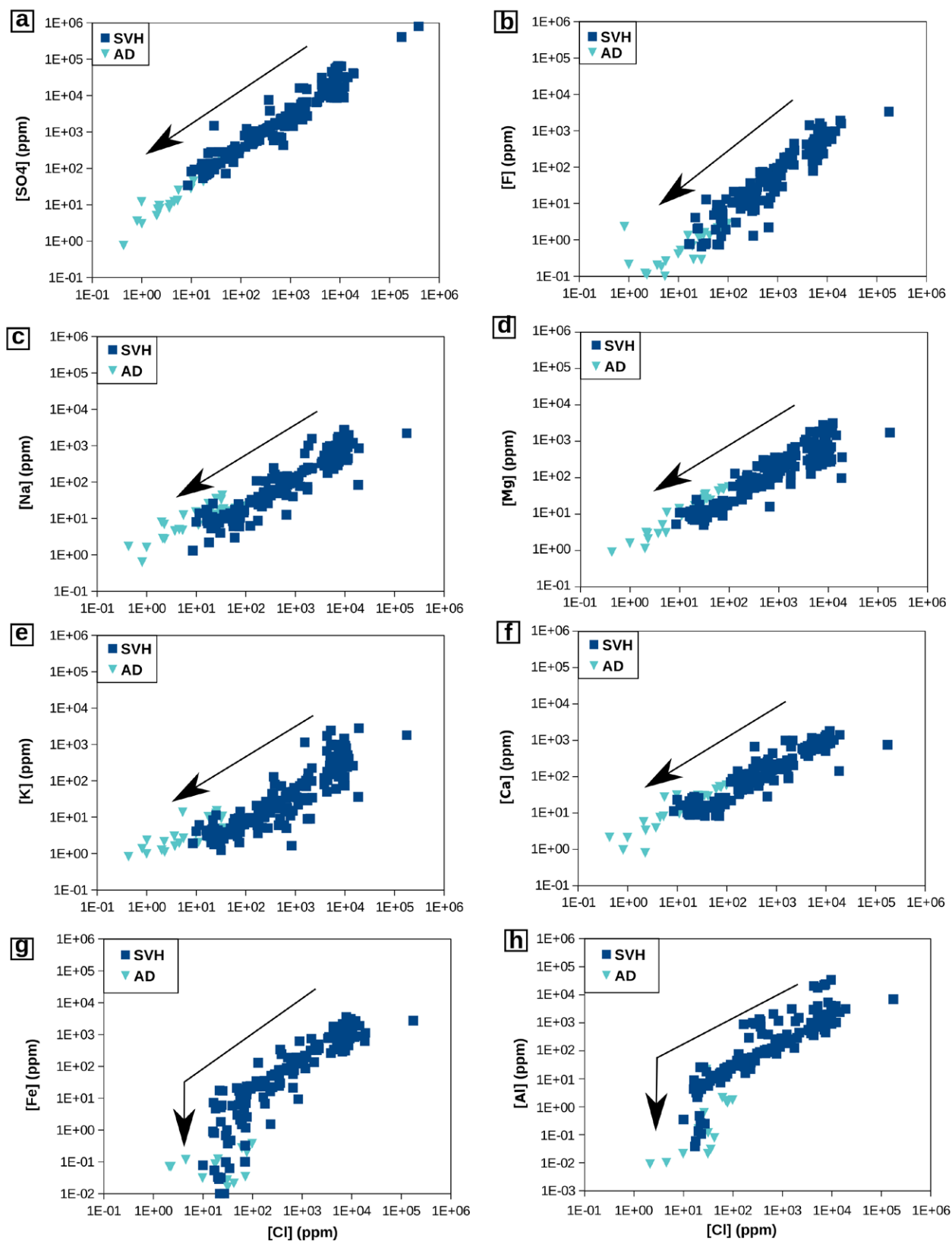
sistema magmático profundo (Agusto et al. 2012), disminuyen sus concentraciones en el sistema volcánico hídrico de manera similar a la del  $\text{Cl}^-$  (Figs. 6a y b). Por lo tanto, ambos iones se comportan de manera conservativa y su variación de concentración solo se debe a procesos de dilución. El sulfato presenta una buena correlación con el cloruro a lo largo de todo el sistema estudiado ( $R^2 = 0.989$ ) (Fig. 6a), tanto en las aguas del sistema volcánico hídrico como en las aguas de deshielo. El otro anión mayoritario en este sistema, el flúor, no es un ion común en aguas naturales y sobre todo en aguas de deshielo (Gammons et al. 2005). En la figura 6b se reconoce a las aguas de deshielo con concentraciones cercanas a 1 ppm, en este caso vinculadas a las caídas de cenizas que interaccionan con los cuerpos de agua, las nieves y los glaciares presentes en el ambiente. Este anión sin embargo, presenta altas concentraciones en las aguas del sistema volcánico hídrico superior y también disminuyen las mismas a medida que se produce el ingreso de aguas de deshielo al río principal.

En los diagramas de las concentraciones de cationes mayoritarios ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) en función de la concentración de cloruros (Figs. 6c, d, e y f) se reconoce una correlación similar a la de los aniones, ya que la disminución en sus concentraciones se correlaciona con la del  $\text{Cl}^-$ . Sin embargo, los valores de correlación son bastante menores al compararse con el sulfato ( $R^2_{\text{Na}} = 0.471$ ,  $R^2_{\text{K}} = 0.458$ ,  $R^2_{\text{Mg}} = 0.381$ ,  $R^2_{\text{Ca}} = 0.330$ ). Esto se puede deber a la incorporación de cationes durante el trayecto del sistema hídrico, debido a los procesos de interacción agua-rocas circundantes (Gammons et al. 2005, Agusto y Varekamp 2016, Rodríguez et al. 2016). Esto último estaría favorecido tanto por las aguas del sistema volcánico hídrico que son ácidas y calientes en las nacientes del sistema, como por el ataque de las aguas de deshielo que se encuentran subsaturadas en los cationes mayoritarios con posibilidades de disolver la roca de caja e incorporar elementos a la solución (Alexander 2014, Gaviria Reyes et al. 2016, Rodríguez et al. 2016).

En el estudio de los iones hierro y aluminio (Figs. 6g y h) se reconoce un comportamiento distinto al del resto de los cationes anteriormente indicados. En el caso del hierro se observa una correlación lineal en gran parte de las aguas del sistema volcánico hídrico, es decir se comporta de una manera conservativa en este sector del sistema. Pero en las muestras con concentraciones de cloruro menores a 100 ppm, es decir las más afectadas por las aguas de deshielo, se observa un descenso abrupto de las concentraciones de hierro. Este comportamiento se interpreta como un proceso de precipitación de minerales que contienen al hierro como



**Figura 5.** a) Conductividad versus concentración de cloruro; b) pH versus concentración de cloruro. Se observa un descenso en las conductividades y ascenso del pH a menores concentraciones de cloruros. Los datos utilizados son inéditos y de bibliografía (Gammons et al. 2005, Agusto et al. 2012, Alexander 2014, Agusto y Varekamp 2016, Rodríguez et al. 2016).



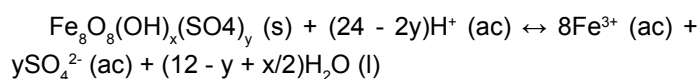
**Figura 6.** Concentraciones de distintos iones versus concentración de cloruro: a) sulfato; b) fluoruro; c) Versus sodio; d) magnesio; e) potasio; f) calcio; g) hierro; h) aluminio. Las flechas indican la tendencia de las muestras en los procesos de dilución y de precipitación. Abreviaturas: AD: aguas de deshielo; SVH: sistema volcánico hídrico. Los datos utilizados son inéditos y de bibliografía (Gammons et al. 2005, Augusto et al. 2012, Alexander 2014, Augusto y Varekamp 2016, Rodríguez et al. 2016).

catión principal cuando se alcanzan valores de pH cercanos a 3 (Gammons et al. 2005, Alexander 2014, Agosto y Varekamp 2016, Rodríguez et al. 2016). De igual manera que el hierro, el aluminio exhibe una disminución abrupta en sus concentraciones a contenidos de cloruros similares. Sin embargo, el proceso de precipitación que involucra al aluminio se desarrolla algunos kilómetros aguas abajo de la del hierro, cuando se alcanzan valores de pH cercanos a 4.5 (Gammons et al. 2005, Agosto y Varekamp 2016).

## Procesos de precipitación

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). Su precipitación se desarrolla en aguas ácidas según la siguiente ecuación de equilibrio definida por Bigham et al. (1996):

Ecuación 1



Donde  $8 - x = 2y$ ,  $1 < y < 1.75$ . Para este trabajo se ha tomado un valor de  $y = 1.6$ ,  $x = 4.8$ , partiendo de los análisis químicos realizados por Rodríguez et al. (2016). Por lo tanto, el Kps del mineral es el siguiente:

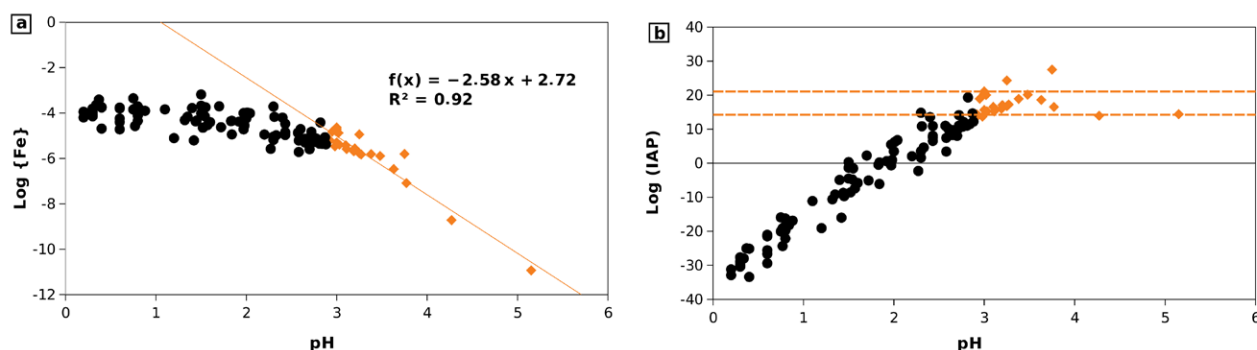
$$\text{Ecuación 2} \quad Kp_{Sch} = \frac{\{\text{Fe}^{3+}\}^8 \{\text{SO}_4^{2-}\}^{1.6}}{\{\text{H}^+\}^{20.8}}$$

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  $18.0 \pm 2.5$ .

En la figura 7a se observan dos grupos de datos que se asocian a dos rectas con distintas pendientes y ordenadas al origen. Las muestras que tienen un pH menor a 2.9 se asocian a una recta vinculada al proceso de dilución que se desarrolla en el sistema donde el hierro se comporta de manera conservativa, o también vinculada a la precipitación de jarosita (Bigham y Nordstrom 2000). Por su lado, las muestras que poseen un pH mayor a 2.9 se asocian a una recta vinculada a la precipitación de la schwertmannita, con  $\log\{\text{Fe}^{3+}\} = 2.72 - 2.58 \cdot \text{pH}$ . Dicha recta es muy similar a la obtenida por Bigham et al. (1996) con  $\log\{\text{Fe}^{3+}\} = 2.67 - 2.60 \cdot \text{pH}$  y por Sánchez-España et al. (2011) con  $\log\{\text{Fe}^{3+}\} = 2.80 - 2.60 \cdot \text{pH}$ . Para el cálculo de la constante de solubilidad es necesario utilizar un valor constante de  $\log\{\text{SO}_4^{2-}\}$ ; en este trabajo se consideró el valor de  $-2.88$ . Si bien este valor es ligeramente menor al tomado por Bigham et al. (1996) y Sánchez-España et al. (2011), es el obtenido por el promedio de las muestras con pH mayores a 2.9. De esta manera, se aplica logaritmo a la ecuación 2 y se calcula la constante a partir de la ordenada al origen (2.72) de la recta en la que se ubican los datos, obteniendo un valor del  $\log(Kps) = 17.17 \pm 1.29$ .

Utilizando el segundo método propuesto para el cálculo de las constantes, a partir de la figura 7b, se obtiene un valor promedio para las muestras con pH mayor a 2.9 de  $\log(IAP) = 17.64 \pm 3.42$ .

Por lo tanto, los dos  $\log(Kps)$  obtenidos para la schwertmannita son muy similares, pero con errores en torno al 10 y 20 % respectivamente. A pesar de ser menores a los sugeridos en la bibliografía, ambos valores se encuentran dentro del error de los obtenidos por Bigham et al. (1996) ( $\log(Kps) = 18$

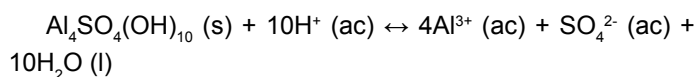


**Figura 7.** a) Actividad del hierro (III) versus pH; b) Producto de la actividad iónica (IAP) de la schwertmannita versus pH. Círculos negros: muestras que no desarrollan precipitación de schwertmannita; Rombos naranjas: muestras que desarrollan precipitación de schwertmannita. Los datos utilizados son inéditos y de bibliografía (Gammons et al. 2005, Agosto et al. 2012, Alexander 2014, Agosto y Varekamp 2016, Rodríguez et al. 2016).

± 2.5) y Sánchez-España et al. (2011) ( $\log(Kps) = 18.8 \pm 1.7$ ;  $18.8 \pm 3.5$ ). En cambio, 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 (2001) ( $\log(Kps) = 7.06 \pm 0.09$ ). Vale la pena remarcar que las diferencias entre los  $\log(Kps)$  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.

En el caso del aluminio son diversos los minerales propuestos como precipitados en este tipo de ambientes con aguas ácidas, desde la jurbanita ( $AlSO_4(OH) \cdot H_2O$ ), la basaluminita ( $Al_4(SO_4)(OH)_{10}$ ), la hidrobasaluminita ( $Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 12-36H_2O$ ), hasta el hidróxido de aluminio amorfo ( $Al(OH)_3$ ). 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. Definida de manera preliminar a partir del difractograma del mineral de aluminio, la basaluminita que precipita en el río Agrío Inferior presentaría la siguiente ecuación de equilibrio y correspondiente Kps:

Ecuación 3



Ecuación 4 
$$Kps_{Bas} = \frac{\{Al^{3+}\}^4 \{SO_4^{2-}\}}{\{H^+\}^{10}}$$

El proceso de precipitación del aluminio 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  $\log(Kps)$  para dicho precipitado. Los que se utilizan co-

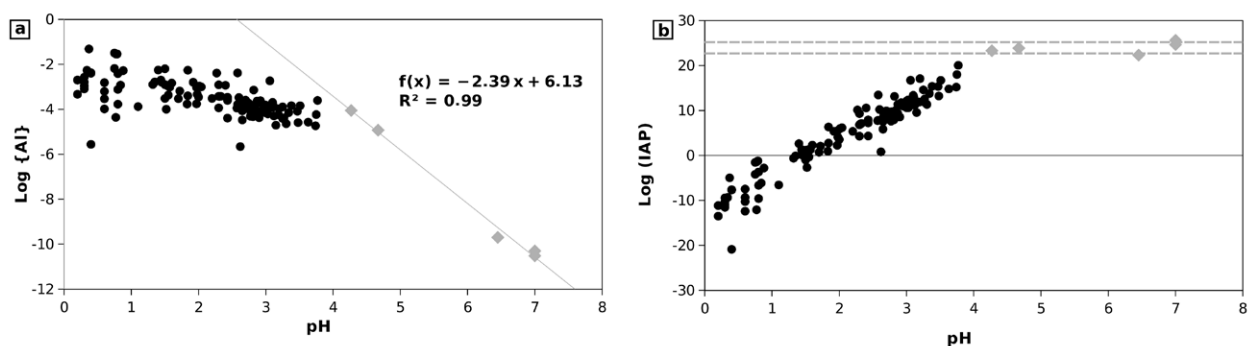
múnmente son el de Adams y Rawajifh (1977) y recientemente el de Sánchez-España et al. (2011).

En la figura 8a se reconoce un marcado quiebre en las actividades del aluminio cuando se supera el umbral de pH de 4 - 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  $\log\{Al^{3+}\} = 6.13 - 2.39 \text{ pH}$ , 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 actividad del ion sulfato utilizado para el cálculo es de - 3.23, tomado del promedio de las actividades de las muestras en las que se desarrolla la precipitación. De esta manera, se obtiene un  $\log(Kps) = 21.39 \pm 2.05$ .

En la figura 8b se presentan los valores de  $\log(IAP)$  de la basaluminita en función del pH y se obtiene un promedio de  $\log(IAP) = 23.95 \pm 1.26$  para las muestras con pH mayor a 4.

Los valores obtenidos son levemente diferentes y se superponen en los rangos de error de cada uno. Solamente el calculado a partir de los promedios de los  $\log(IAP)$  es similar a los presentados por Adams y Rawajifh (1977) de 21.7-24.1 solapándose en los rangos de error a los publicados por Sánchez-España et al. (2011) de  $23.9 \pm 0.7$  y  $23.0 \pm 2.7$ .

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 algunos autores, pueden estar relacionadas a varios factores. Uno de ellos es la composición química de los minerales, en particular en el caso de la schwertmannita. Aquí la relación en las concentraciones de hierro y azufre determina la estequiometría del mineral, por ende un cambio en la misma altera el cálculo del  $\log(Kps)$ . En este trabajo no se han realizado análisis químicos del precipitado y se ha tomado una estequiometría dentro de las



**Figura 8.** a) Actividad del aluminio versus pH; b) Producto de la actividad iónica (IAP) de la basaluminita versus pH. (Círculos negros: muestras que no desarrollan precipitación de basaluminita; rombos grises: muestras que desarrollan precipitación de basaluminita). Los datos utilizados son inéditos y de bibliografía (Gammons et al. 2005, Agosto et al. 2012, Alexander 2014, Agosto y Varekamp 2016, Rodríguez et al. 2016).

posibles a partir de los análisis químicos de estudios previos (Alexander 2014, 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 ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) o el cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) formando parte en concentraciones importantes en la estructura de la schwertmannita, el  $\log(K_{ps})$  puede disminuir considerablemente hasta un valor de 16. Este proceso puede desarrollarse en este sistema ya que las concentraciones de arsénico en la schwertmannita que precipita en el sistema volcánico hídrico 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. A su vez, la actividad del ion sulfato utilizada para el cálculo de  $\log(K_{ps})$  puede agregar una variación en los resultados obtenidos. Como se demostró, el mismo 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.

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 ( $11.37 \pm 1.37$ ).

Por último, 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 a la hora de calcular la constante de precipitación de la schwertmannita el número de datos utilizados es significativo, 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 limitado debido a que muy pocas muestras presentan un pH mayor a 4 dentro de la caldera del Agrio.

## CONCLUSIONES

Las aguas del sector superior del sistema volcánico hídrico poseen una carga iónica muy elevada debido a la interacción de las mismas con los gases ácidos provenientes del cuerpo magmático profundo y emitidos a través del actual edificio volcánico. A su vez, estas aguas ácidas y calientes interaccionan con la roca de caja enriqueciéndose en cationes.

En su recorrido desde las nacientes hacia aguas abajo por el río principal se produce un continuo ingreso de aguas de deshielo, generando una dilución de las condiciones observadas en la cabecera del sistema. Este efecto se observa tanto en los parámetros fisicoquímicos, en las relaciones de los isótopos estables como en las concentraciones de los iones mayoritarios. De esta manera, el aumento continuo del pH provoca la precipitación de minerales de hierro y aluminio cuando se alcanza un pH de 3 y 4 respectivamente.

Los precipitados fueron identificados como schwertmannita y, preliminarmente, basaluminita y se calcularon sus constantes de solubilidad mediante dos métodos diferentes. En el caso de la schwertmannita, los  $\log(K_{ps})$  son de  $17.17 \pm 1.29$  obtenido a partir de las actividades del ion hierro (III) y de  $17.64 \pm 3.42$  a partir del promedio de los productos de actividad iónica. En el caso de la basaluminita los  $\log(K_{ps})$  obtenidos son de  $21.40 \pm 2.04$  a partir de las actividades iónicas del ion aluminio y de  $23.95 \pm 1.26$  a partir del promedio de los  $\log(IAP)$ , siendo ligeramente diferentes entre ellas.

Por lo tanto, los resultados logrados son coherentes con los sugeridos en la bibliografía para ambientes ácidos con altas concentraciones iónicas, pero definidos por primera vez para un ambiente de volcanismo activo. De esta manera, se definen valores locales de las constantes para el sistema hídrico vinculado al volcán Copahue, siendo acordes y aplicables para el análisis del sistema río Agrio en cuanto a la solubilidad de las especies analizadas. A su vez, el modelo aquí propuesto puede ser aplicado a otros sistemas, permitiendo evaluar el impacto del volcanismo activo en los procesos de precipitación mineral en los sistemas hídricos aledaños. De cualquier manera, cabe destacar que incluso para este caso de estudio el modelo puede ser mejorado y ajustado tomando en cuenta los factores analizados previamente, haciendo especial énfasis en la posibilidad de medición del potencial eléctrico *in situ* y la toma de mayor cantidad de muestras por encima de pH 4.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por los proyectos UBACyT 20020150200230BA, UBACyT 20020170200221BA, PICT-2015-3110, PICT-2016-2624 y Proyecto de Unidad Ejecutora (IDEAN) 22920160100051. Los editores agradecen la revisión realizada por Felipe Aguilera y un revisor anónimo.

## REFERENCIAS

Adams, F. y Rawajfih, Z. 1977. Basaluminite and alunite: a possible cau-

- se of sulfate retention by acid soils. *Soil Science Society of America Journal* 41: 686-692.
- 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), 270 p., Buenos Aires.
- Agusto, M., Caselli, A., Tassi, F., Dos Santos Afonso, M. y Vaselli, O. 2012. Seguimiento geoquímico de las aguas ácidas del sistema volcánico 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., Cairo, S., Chiodini, G. y 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. y Varekamp, J. 2016. The Copahue Volcanic-Hydrothermal System and Applications for Volcanic Surveillance. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A. (eds.), *Copahue Volcano, Active Volcanoes of the world Book Series*. Springer, 199-238, Berlin-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.
- Alexander, E. 2014. Aqueous geochemistry of an active magmatic-hydrothermal system: Copahue Volcano, Río Agrio and Lake Caviahue, Neuquén, Argentina. Tesis de licenciatura, Wesleyan University (inédita), 111 p., Middletown, Connecticut.
- Bigham, J.M. y Nordstrom, D.K. 2000. Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. En: Alpers, C.N, Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (eds), *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. *Mineralogy and Geochemistry* 40: 351-403, Chantilly.
- Bigham, J.M, Schwertmann, U., Traina, S., Winland, R. y Wolf, M. 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 2111-2121.
- Caraballo, M., Rimstidt, D., Macías, F., Nieto, J.M. y Hochella Jr., M. 2013. Metastability, nanocrystallinity and pseudo-solid solution effects on the understanding of schwertmannite solubility. *Chemical Geology* 360-361: 22-31.
- Daga, R., Caselli, A., Ribeiro Guevara, S. y Agusto, 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.
- Delmelle, P. y Bernard, A. 2000. Volcanic Lakes. En: Sigurdsson, H. (ed.), *Encyclopedia of Volcanoes*: 877-896, Academic Press, California.
- Delpino, D. y Bermúdez, A. 1993. La actividad del volcán Copahue durante 1992. Erupción con emisión de azufre piroclástico. Provincia de Neuquén. 12° Congreso Geológico Argentino, Actas 4: 292-301, Mendoza.
- Delpino, D. y Bermúdez, A. 2002. La erupción del volcán Copahue del año 2000. Impacto social y al medio natural. Provincia del Neuquén, Argentina. 15° Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 365-370, El Calafate.
- Folguera, A. y Ramos, V. 2000. Control estructural del volcán Copahue (38°S-71°O): implicancias tectónicas para el arco volcánico cuaternario (36°S-39°S). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 55: 229-244.
- Forte, P. 2013. Geología del flanco oriental del volcán Copahue, provincia de Neuquén. Tesis de Licenciatura, Universidad de Buenos Aires (inédita), 138 p., Buenos Aires.
- Galván, F., Murray, J., Chiodi, A., Pereyra, R. y 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., Pedrozo, F., Varekamp, J., Nelson, B.J., Shope, C. y Baffico, G. 2005. Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina. *Chemical Geology* 222: 249-267.
- Gaviria Reyes, M.A., Agusto, M., Trinelli, M.A., Caselli, A., dos Santos Afonso, M. y Calabrese, S. 2016. Estudio hidrogeoquímico de las áreas termales del complejo volcánico Copahue-Caviahue. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 73: 256-269.
- Jönsson, J., Persson, P., Sjöberg, S y Lövgren, L. 2005. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulfate release and surface properties. *Applied Geochemistry* 20: 179-191.
- Kawano, M. y Tomita, K. 2001. Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. *American Mineralogist* 86: 1156-1165.
- Kirschbaum, A., Murray, J., Arnosio, M., Tonda, R. y 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.
- Lamberti, M.C., Vígide, N., Venturi, S., Agusto, M., Yagupsky, D., Winocur, D., Barcelona, H., Velez, M.L., Cardellini, C. y Tassi, F. 2019. Structural architecture releasing deep-sourced carbon dioxide diffuse degassing at the Caviahue-Copahue Volcanic Complex. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 374: 131-141.
- Lecomte, K., Maza, S., Sarmiento, A. y Depetris, P. 2017. Geochemical behavior of an acid drainage system: the case of the Amarillo River, Famatina (La Rioja, Argentina). *Environmental Science and Pollution Research* 24: 1630-1647.
- Linares, E., Ostera, H. y Mas, L. 1999. Cronología K-Ar del Complejo Efusivo Copahue-Caviahue, Provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 54: 240-247.
- Llano, J. 2016. Hidrogeoquímica de las aguas ácidas el río Agrio inferior,

- provincia de Neuquén. Tesis de Licenciatura, Universidad de Buenos Aires (inédita), 113 p., Buenos Aires.
- Mas, G.R., Mas, L.C. y Bengochea, L. 1996. Alteración ácido-sulfática en el Campo Geotérmico Copahue, Provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 51: 78-86.
- Maza, S.N., Collo, G., Astini, R.A., Nieto, F. y 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.
- Melnick, D., Folguera, A. y Ramos, V. 2006. Structural control on arc volcanism: The Caviahue-Copahue complex, Central to Patagonian Andes transition (38°S). *Journal of South American Earth Science* 22: 66-88.
- Murray, J., Kirschbaum, A., Dold, B., Guimaraes, E.M. y Pannunzio Miner, E. 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: 477-502.
- Naranjo, J. y Polanco, E. 2004. The 2000 AD eruption of Copahue Volcano, Southern Andes. *Revista Geológica de Chile* 31: 279-292.
- Nordstrom, D.K. y Ball, J.W. 1986. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. *Science* 232: 54-56.
- Ohsawa, S., Sugimori, K., Yamauchi, H., Koeda, T., Inaba, H., Kataoka, Y. y Kagiyama, T. 2014. Brownish discoloration of the summit crater lake of Mt. Shinmoe-dake, Kirichima Volcano, Japan: volcanic-microbial coupled origin. *Bulletin of Volcanology* 76: 809-819.
- Palmer, S., van Hinsberg, V., McKenzie, J. y 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: 1802-1810.
- Panarello, H. 2002. Características isotópicas y termodinámicas de reservorio del campo geotérmico Copahue-Caviahue, provincia de Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 57: 182-194.
- Parker, S., Gammons, C., Pedrozo, F. y Wood, S. 2008. Diel changes in metal concentrations in a geogenically acidic river: Río Agrio, Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 178: 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.
- Petrinovic, I., Villarosa, G., D'Elia, L., Guzman, S., Paez, G., Outes, V., Manzoni, C., Delmenico, A., Balbis, C., Carniel, R. y Hernando, I. 2014. 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: 161-173.
- Regenspurg, S. y Peiffer, S. 2005. Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry* 20: 1226-1239.
- Regenspurg, S., Brand, A. y Peiffer, S. 2004. Formation and stability of schwertmannite in acidic pit lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 1185-1197.
- Rodríguez, A., Varekamp, J., van Bergen, M., Kading, T., Oonk, P., Gammons, C. y 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. y Caselli, A. (eds.), *Copahue Volcano, Active Volcanoes of the world Book Series*. Springer: 141-172, Berlin-Heidelberg.
- Sánchez-España, J., Yusta, I. y Diez-Ercilla, M. 2011. Schwertmannite 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.
- Stern, C.R. 2004. Active Andean volcanism: its geologic and tectonic setting. *Revista Geológica de Chile* 31: 161-206.
- Tassi, F., Agosto, M., Lambertini, C., Caselli, A., Pecoraino, G., Caponi, C., Szentiványi, J., Venturi, S. y 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): 1-14.
- Theobald Jr., P.K., Lakin, H. y Hawkins, D. 1962. 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: 121-132.
- Varekamp, J., Ouimeete, A., Herman, S., Flynn, K., Bermúdez, A. y Delpino, D. 2009. Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina. *Applied Geochemistry* 24: 208-220.
- Yu, J., Heo, B., Choi, I. y Chang, H. 1999. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 3407-3416.