TEFRAS EMITIDAS DURANTE LA FASE INICIAL HIDROMAG-MÁTICA (JULIO DE 2012) DEL CICLO ERUPTIVO 2012-ACTUAL (2016) DEL VOLCÁN COPAHUE (ANDES DEL SUR)

Romina DAGA^{1,2}, Alberto CASELLI^{2,3}, Sergio RIBEIRO GUEVARA¹ y Mariano AGUSTO^{2,4}

¹ Laboratorio de Análisis por Activación Neutrónica, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Bariloche.

³ Laboratorio de Estudio y Seguimiento de Volcanes Activos, Instituto de Investigación en Paleobiología y Geología, Universidad Nacional de Río Negro.

⁴ Grupo de Estudio y Seguimiento de Volcanes Activos, Instituto de Estudios Andinos Don Pablo Groeber, Departamento de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, CONICET.

RESUMEN

El volcán Copahue presenta un registro de erupciones históricas de limitada intensidad cuyo carácter ha sido analizado principalmente a partir de los eventos de las últimas décadas. Hacia fines del año 2011, comenzaron a observarse cambios significativos en diversos parámetros asociados a la actividad del volcán hasta que, luego de 12 años de quietud, en julio de 2012 comenzó un nuevo ciclo eruptivo. En este trabajo se presenta la caracterización de los productos piroclásticos emitidos durante el evento del día 19 de julio de 2012, el cual tuvo una dispersión limitada, pero resulta de importancia para la definición del carácter de la fase inicial del ciclo eruptivo. Una alta proporción de litoclastos y la presencia de vitroclastos juveniles primarios, los cuales son estudiados en detalle, permiten caracterizar el mecanismo eruptivo, consistente con una erupción hidromagmática. La particularidad de la tefra generada está dada por la presencia de azufre piroclástico. Si bien este tipo de partículas ha sido identificado en erupciones previas, su presencia resulta de importancia ya que refleja la existencia de azufre fundido por debajo del lago de cráter. La participación de este material precipitado permitiría inferir la influencia del mismo en el mecanismo eruptivo.

Palabras clave: Zona Volcánica Sur, Erupción hidromagmática, Productos piroclásticos, Azufre piroclástico

ABSTRACT

Tephras emitted during the initial hydromagmatic phase (July 2012) of the 2012-2016 eruptive cycle of the Copahue volcano (Andes del Sur)

Copahue volcano has a record of historical eruptions of low intensity which have mainly been characterized from the events observed in last decades. Significant changes in several parameters associated with the volcano activity were observed since the end of 2011. After 12 years of quiescence, on July 2012, the volcano started a new eruptive period. In this work, the characterization of the pyroclastic products emitted on 19th July 2012 is presented. Although the limited dispersion of the event, its study is central in the definition of the character of the initial phase of the eruptive cycle. A high proportion of lithics and the presence of juvenile first-cycled vitroclasts studied in detail allow us to characterize the eruptive mechanism, consistent with a phreatomagmatic eruption. A distinctive feature of the tephra is the presence of pyroclastic sulfur. Although these kinds of particles have been identified in previous eruptions, its presence is crucial revealing the existence of molten sulfur under the crater lake. The participation of this precipitated material allow us to infer its influence in the eruptive mechanism.

Keywords: Southern Volcanic Zone, hydromagmatic eruption, pyroclastic products, pyroclastic sulfur

INTRODUCCIÓN

El volcán Copahue (37º 51' S - 71º 11' O, 2.977 m s.n.m.) es un estratovolcán activo localizado en la Cordillera de los Andes, en el límite Argentina-Chile (Fig. 1) y forma parte de lo que se ha denominado Zona Volcánica Sur (33º - 46º S; Stern 2004). En su cumbre presenta nueve cráteres alineados en dirección aproximada N60°E, que habrían sido controlados por el régimen tectónico transpresivo regional predominante (Muñoz y Stern 1988, Cembrano y Moreno 1994, López-Escobar *et al.* 1995, Folguera y Ramos 2000, Bonali *et al.* 2016). El cráter ubicado en el extremo oriental ha sido el único activo en tiempos históricos, y en su interior, se encuentra un lago cratérico de carácter ácido que, junto a un conjunto de vertientes, constituyen la expresión superficial de un sistema hidrotermal bien desarrollado (Ouimette 2000, Varekamp *et al.* 2001, 2004, 2009, Agusto 2011). El edificio volcánico comenzó a construirse en el sector occidental de la caldera del Agrio hace 1,2 Ma (Muñoz y Stern 1988; Linares *et al.* 1999; Naranjo y Polanco 2004),

² Centro Científico Tecnológico, CONICET, Patagonia Norte.



Figura 1: Ubicación del volcán Copahue en el límite Argentina-Chile. El área sombreada corresponde a la reconstrucción de la dirección de dispersión del evento del 19 de Julio de 2012.

aunque estudios más recientes replantean estas edades e indican que las rocas más jóvenes del volcán Copahue tendrían menos de 120 Ka (Sruoga y Consoli 2011). Desde el punto de vista geoquímico, los magmas vinculados con la actividad del volcán Copahue corresponden a una serie calco-alcalina, de medio a alto potasio (Polanco 2003, Varekamp *et al.* 2006, 2016) y la mezcla de magmas debió haber jugado un rol importante en la evolución geoquímica del sistema (Polanco 2003). Los productos piroclásticos de la etapa post-glacial representan los términos más primitivos (Bermúdez *et al.* 2002). Según Polanco *et al.* (2000) el estilo eruptivo del volcán Copahue cambió, en el transcurso de su evolución, de dominantemente efusivo en el Pleistoceno a explosivo en el Holoceno. La actividad post-glacial incluye derrames lávicos, explosiones de origen freático y freatomagmático con emisión de material piroclástico, y lahares asociados. Polanco *et al.* (2000) y Polanco (2003) mencionan depósitos de caída y flujos piroclásticos para regiones distales, datados en el lapso 8.770 a 2.280 años AP, correspondientes a erupciones del Copahue de "índice de explosividad volcánica" 3.

El volcán Copahue presenta un registro de erupciones históricas donde las más recientes y mejor descriptas correspondían, hasta el año 2012, a los eventos de los años 1992 y 2000 (Delpino y Bermúdez 1993, Naranjo y Polanco 2004). En ambos eventos, definidos como erupciones de tipo freático-freatomagmático y freatomagmático-magmático, respectivamente, la particularidad correspondió a la identificación de azufre piroclástico (agregado cristalino de origen químico o por precipitación química) como parte del material emitido. En particular, a partir de la erupción de 1992, el volcán Copahue se transformó en uno de los pocos volcanes del mundo con registro de emisión de azufre de estas características (Delpino y Bermúdez 1993).

Después de un periodo de inactividad, hacia fines del año 2011, se observó un aumento en las emisiones de gas y vapor desde la superficie del lago cratérico (Agusto et al. 2012, 2013, Tassi et al. 2016), el paulatino descenso del nivel de agua y un incremento de la temperatura del mismo, de 30º a 60º C (Caselli et al. 2012, 2013, 2016). En julio de 2012, se produjeron una serie de manifestaciones (hidrotermales? hidromagmáticas?) con emisión de tefras el día 19 de julio que se caracterizaron, al igual que en erupciones anteriores, por la presencia de azufre piroclástico. Los autores del presente trabajo, consideran este evento como el inicio de un nuevo ciclo eruptivo que continuaría hasta octubre de 2016. Dicho evento, no ha sido previamente considerado como parte del actual ciclo eruptivo (Petrinovic et al. 2014). El presente trabajo se enfoca en la caracterización detallada del material piroclástico (vitroclastos, cristaloclastos, litoclastos y azufre piroclástico) emitido en esta primera fase, con el objeto de identificar los mecanismos involucrados y el carácter del evento, así como también la participación del azufre piroclástico, considerado como una particularidad del sistema.

CRONOLOGÍA ERUPTIVA HISTÓRICA

Desde mediados del siglo XVIII se tiene registro de al menos 13 erupciones freáticas-freatomagmáticas y magmáticas de baja magnitud del volcán Copahue: 1750, 1759, 1867, 1937, 1944, 1960, 1961, 1992, 1993, 1994, 1995, 2000 y 2012 (Delpino y Bermúdez 1993, Martini *et al.* 1997, Naranjo y Polanco 2004, Caselli *et al.* 2013, Petrinovic *et al.* 2014, Varekamp *et al.* 2016).

El estableciemiento permanente de la población en la localidad de Caviahue, recién a partir de la década del '80, hizo que se generara un mejor registro de las erupciones posteriores. El evento del año 1992, por ejemplo, fue el primero en documentarse y caracterizarse como una erupción con explosiones freáticas y freatomagmáticas (Delpino y Bermúdez 1993). De acuerdo a dichos autores, las explosiones fueron acompañadas por un intenso olor a azufre en toda el área y expulsión de material piroclástico, con dispersión principal en dirección NE y SE. El material caído en la localidad de Caviahue (10 km al este del volcán) fue de tamaño lapilli, consistente en fragmentos de rocas volcánicas diversas de colores negro, blanco y gris (66% volumen). El resto correspondió a material particulado rico en azufre de color gris verdoso, el cual poseía vesiculación y variadas formas (Delpino y Bermúdez 1993). También se identificaron lahares sobre el cauce del río Agrio. Sobre el lago cratérico, se observaron manchas de aspecto aceitoso de color pardo grisáceo (posible azufre), y un descenso del nivel de agua, mientras que la actividad fumarólica, continuaba con pulsos que elevaban nubes de vapor y gases hasta 100 m sobre el borde del cráter principal (Delpino y Bermúdez 1993). Dichos autores relatan que en el cráter, las aguas del lago se encontraban agitadas, con actividad fumarólica intensa, rítmica, y generación de columnas de vapor blanco.

Con anterioridad al año 2012, la erupción del año 2000 fue considerada como el mayor y más prolongado ciclo eruptivo dentro de las erupciones históricas del volcán Copahue (Naranjo y Polanco 2004). La misma comenzó el 1º de Julio y mostró actividad variable hasta fines de Octubre, momento en el que se restableció la actividad fumarólica normal del volcán (Naranjo y Polanco 2004). El registro más completo de esta erupción permitió documentar el primer y más intenso estadio que consistió en explosiones magmáticas y freatomagmáticas, lo que resultó en la evaporación del lago cratérico (Varekamp et al. 2001, 2009) con formación de una columna de hasta 2.000 m sobre el mismo, evección de bombas escoriáceas hasta 9 km por encima del cráter e incandescencia en su interior (Naranjo y Polanco 2004). Posterior a esto, la erupción continuó con un comportamiento variable pero con una columna que alcanzó los 3.000 m sobre el cráter, que disminuyó su intensidad a tipo estromboliano de baja magnitud, con algunas explosiones intercaladas (Bermúdez

et al. 2002, Naranjo y Polanco 2004). El material emitido estuvo conformado por polvo volcánico, partículas de azufre, bombas escoriáceas, fragmentos accesorios y, lo más abundante, cenizas juveniles y gases dispersados predominantemente en dirección NNE y ESE (Varekamp *et al.* 2001, Naranjo y Polanco 2004).

Con posterioridad al terremoto del Maule, ocurrido en Chile el 27 de Febrero de 2010 (Mw 8.8), se detectaron cambios significativos en la actividad sísmica del volcán Copahue, con incremento de señales de alta y baja frecuencia (Forte et al. 2012, Bengoa 2016). Pero es recién a fines del año 2011, cuando comenzaron a observarse una serie de parámetros anómalos en el seguimiento del volcán. Hubo un incremento en la tasa de emisión de gases desde el cráter del volcán con la aparición de una columna de vapor y gases ácidos que alcanzaban los 300 m de altura desde el cráter, acompañado de aumento de temperatura y acidez del lago cratérico (Agusto et al. 2013, Tamburello et al. 2015, Caselli et al. 2016, Agusto y Varekamp 2016). A partir de diciembre de 2011, se produce un progresivo incremento en las señales sísmicas volcano-tectónicas de alta frecuencia y comenzó a evidenciarse un proceso de inflación superficial, con centro en el noreste del edificio volcánico (Caselli et al. 2016). Estas señales fueron las evidencias del inicio de un proceso de desequilibrio del sistema volcánico (Caselli et al. 2012). Luego de 12 años de quietud, un nuevo ciclo eruptivo comenzó en el volcán Copahue en Julio de 2012, el cual se describe en las secciones siguientes.

METODOLOGÍA EMPLEADA

La descripción de los procesos fue basada en observaciones directas a partir de ascensos ocasionales al cráter, realizadas por los autores de este trabajo y pobladores de la localidad de Caviahue. El material analizado en el presente trabajo corresponde a la tefra emitida durante el evento del 19 de Julio de 2012. La columna generada por dicha erupción no fue observada directamente debido a las condiciones climáticas de ese momento, pero el evento fue identificado posteriormente por el depósito resultante. La muestra de material piroclástico fue tomada por personal de Defensa Civil de la localidad de Caviahue, quienes ascendieron el día 20 de Julio al cráter del volcán. La recolección del material se realizó en el borde del cráter (sitio conocido localmente como "el Vertedero"), el cual se diferenciaba claramente debido a que el material piroclástico se depositó sobre la nieve. La muestra de tefra obtenida de dicho evento fue remitida a los autores del presente trabajo, quienes realizaron las observaciones y caracterizaciones siguientes. La identificación de los componentes de la tefra se realizó bajo lupa binocular. La distribución granulométrica de la muestra de Julio de 2012 se efectuó mediante tamizado en seco a intervalos de 1\u03c6 y se determinó la abundancia de componentes por fracción granulométrica mediante conteo de partículas (300-500 partículas por fracción) bajo lupa binocular. Posteriormente, se realizó el análisis morfológico de detalle del material piroclástico mediante Microscopio Electrónico de Barrido Philips SEM 515 (Grupo de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche) bajo condiciones de voltaje de 10 kV; mediante análisis de Espectrometría Dispersiva de Energía (acoplado al microscopio electrónico de barrido, límite de detección 1%) se confirmó la composición de las partículas de azufre. La determinación cualitativa de las fases minerales presentes se realizó mediante difracción de rayos X, sobre muestras de polvo de roca total y partículas de azufre, en un difractómetro de rayos X Philips PW3719, entre 3 y 60 20 (Grupo de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche).

La composición geoquímica fue obtenida para el azufre piroclástico y los vitroclastos identificados, en muestras de entre 15 y 50 mg, separadas bajo lupa binocular. Las concentraciones elementales fueron determinadas mediante Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (Centro Atómico Bariloche); se obtuvieron los elementos mayoritarios Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, K, y Ti, los elementos de tierras raras La, Ce, Dy, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, y otros elementos trazas como Sb, As, Ba, Br, Cs, Zn, Co, Cr, Hf, Sc, Sr, Rb, Ta, Th, U, V, y Zr. Los errores analíticos difieren para cada elemento y muestra analizada ya que dependen de los parámetros nucleares de cada elemento, las condiciones de irradiación, y la composición de la muestra; dichos errores varían en la mayoría de los elementos de 4 a 12% y



Figura 2: Actividad sísmica y fotografías de las manifestaciones iniciales del primer pulso del ciclo eruptivo en desarrollo (a Octubre de 2016): a) Variación del número total de sismos mensuales durante el periodo Mayo-Diciembre de 2012 (Octubre sin información; datos Observatorio Vulcanológico de los Andes del Sur -OVDAS-) y detalle de número de sismos volcano-tectónicos para el mes de Julio (datos Instituto Nacional de Prevención Sísmica -INPRES-); la línea de color que acompaña a los meses representa el nivel de alerta del volcán Copahue establecido por el OVDAS (Verde-Naranja-Rojo-Naranja-Amarillo); b) Manifestación hidrotermal de pequeña escala (17/07/2012); c) Bloques con evidencia de azufre amarillo fundido y solidificado, expulsado desde el interior de los fragmentos arrojados del cráter durante el evento del 19/07/2012; d) Mantos de esferas de azufre en la superficie del lago (manchas amarillas señaladas mediante flechas blancas) de dimensiones variables; e) Fotografía de las esferas huecas (H) y masizas (M) recuperadas de la superficie de la laguna cratérica; f) Imágenes de microscopio electrónico de barrido de las esferas de azufre masizas.

aumenta para Sr, Br, Cr y Zr, hasta 20%. Para control de calidad analítica se analizaron, junto con las muestras, Materiales de Referencia Certificados (*NIST Buffalo River Sediment y IAEA Lake Sediment SL1*), los cuales mostraron buen acuerdo con los valores certificados. Además, se realizó la caracterización geoquímica de productos piroclásticos (vitroclastos) correspondientes a la erupción del año 2000, recolectado en el momento de la erupción en la localidad de Caviahue y brindado a los autores de este trabajo para su utilización.

FASE INICIAL DEL CICLO ERUPTIVO (JULIO DE 2012)

El número de eventos sísmicos totales mensuales para el volcán Copahue (Reportes de Actividad Volcánica Región del Bio-Bio, Observatorio Volcanológico de Los Andes del Sur) muestra una tendencia en aumento desde el mes de Mayo de 2012 (Fig. 2a). El día 12 de Julio de 2012 comienza a percibirse un aumento de eventos volcano-tectónicos y de largo periodo, y tremores de baja frecuencia (datos proporcionados por el Instituto Nacional de Prevención Sísmica) (Fig. 2a). En un ascenso al cráter el día 17 de Julio de 2012 se observó un evento extraordinario con respecto al comportamiento previo del sistema, semejante a una manifestación surtseyana de pequeña escala; explosiones arrojaron agua, gas y lodo del fondo del lago, la cual se elevó aproximadamente a más de 10 m de altura (Fig. 2b) (Caselli et al. 2013). Sobre la superficie del lago se generó en forma pulsatoria una expansión de gas y vapor en forma radial (oleada basal?), la que posteriormente se determinó como abertura de la chimenea volcánica. El material arrojado no tuvo dispersión por lo cual no pudieron determinarse los componentes presentes. Estas manifestaciones continuaron hasta que, el 19 de Julio de 2012, en medio de una tormenta, ocurrió una erupción (hidrotermal-hidromagmática?) con emisión de material piroclástico. No fue posible la observación de la altura de la columna por falta de visibilidad, pero la misma generó una pequeña pluma, de aproximadamente 18 km de longitud, que se dirigió en dirección E-SE (Fig. 1). Si bien dicha erupción no fue observada desde Caviahue, hubo testimonios de observación de caída de material por parte de habitantes de la localidad y vehículos que transitaban hacia Caviahue por la ruta 26 en Cajón Chico (Fig. 1). Estos eventos del 17 y 19 de Julio de 2012 coinciden con un incremento de sismos relacionados a la dinámica de fluidos en el interior del edificio volcánico, de largo periodo (LP) y tremor (Tr), de acuerdo al reporte de actividad volcánica del Observatorio Volcanológico de Los Andes del Sur (RAV N. 10, Región del Bio-Bio).

Debido a la falta de visibilidad durante el día 19 de Julio los productos emitidos se describieron de acuerdo a los depósitos que se identificaron posteriormente. Escasos bloques de lavas vesiculares, de hasta 20 cm de diámetro, la mayoría con presencia azufre fundido y enfriado de color amarillo (Fig. 2c), fueron proyectados balísticamente aproximadamente hasta 200 m del borde del cráter, junto a material tamaño ceniza gruesa y lapilli descriptos a continuación. Durante este periodo se registró un marcado descenso del nivel de agua del lago cratérico, pero sin llegar a su desaparición.

Por otra parte, durante los años previos se venía observando sobre la superficie del lago la presencia de mantos flotantes de azufre, de dimensiones variables (Fig. 2d), incluso con posterioridad al evento del 19 de Julio de 2012. Estos mantos flotantes estaban constituidos por pequeñas esferas de azufre macizas o huecas de color amarillo, con tamaños variados hasta 2 mm de diámetro (Fig. 2e, f). Con posterioridad al 19 de Julio de 2012 y hasta el pulso principal del 22 de Diciembre del mismo año (Fig. 2a), se registró un intenso burbujeo (1-2 m de altura) en el sector sudoeste del lago cratérico, a intervalos de 1 a 3 minutos, en los cuales se desprendían plumas verticales de vapor y gas que alcanzaban los 200-300 m de altura (Caselli *et al.* 2016).

CARACTERÍSTICAS DE LAS TEFRAS ARROJADAS EN JU-LIO DE 2012

Análisis composicional y granulométrico La muestra obtenida de la erupción del 19

de Julio de 2012 en el borde del cráter del volcán corresponde a ceniza gruesa con distribución unimodal (Fig. 3a). El 97% de la muestra corresponde a la fracción ceniza gruesa (63-2000 µm) y está compuesta por proporciones similares de i) vitroclastos (21%) y ii) partículas de azufre (23%), y abundantes iii) litoclastos (volcánicos y silíceos) (37%) y iv) cristaloclastos (19%). Estas proporciones varían en cada fracción granulométrica (Fig. 3b). La fracción lapilli (2000-4000 µm) corresponde a menos del 1% de la muestra y está representada principalmente por litoclastos silíceos y, en menor medida, vitroclastos altamente vesiculares y partículas de azufre. Las fracciones siguientes (1000-2000, 500-1000, 250-500 µm) están compuestas mayoritariamente por partículas de azufre, las cuales disminuyen marcadamente en las granulometrías más finas. Por el contrario, los vitroclastos, litoclastos volcánicos y cristaloclastos incre-



Figura 3: Características granulométricas y composicionales de la tefra correspondiente a la erupción del 19 de Julio de 2012 del volcán Copahue: a) Distribución de tamaño de grano; b) Proporciones relativas de los distintos componentes identificados con el tamaño de grano (fueron analizadas las principales fracciones granulométricas que conforman la muestra); a la derecha del gráfico se muestran los porcentajes para la fracción total de ceniza gruesa (2000-63 μm); entre 300-500 partículas por fracción fueron contadas para estas determinaciones; c) Diagrama de composición mayoritaria mediante espectrometría dispersiva de energía de las partículas de azufre; d) Difractograma de partículas de azufre piroclástico (COS) y de muestra de roca total (COT) de la tefra emitida por el volcán Copahue en Julio de 2012 (las líneas verticales azules corresponden al patrón de referencia de azufre elemental de los programas de identificación de minerales en difractogramas); Tr: tridimita, Q: cuarzo, Pl: plagioclasa.

mentan su proporción con la disminución del tamaño de grano (Fig. 3b).

La coloración general de la muestra está dada por la abundancia de partículas de azufre. La composición de estas partículas se corroboró mediante el análisis semi-cuantitativo por espectrometría dispersiva de energía donde se observa el pico correspondiente al azufre (Fig. 3c), y mediante difracción de rayos X, cuyo difractograma muestra una total concordancia con los patrones de referencia de azufre elemental de los programas de análisis de datos de difracción de rayos X (COS, Fig. 3d). El predominio de estas partículas se observa al comparar el análisis de difracción de rayos X de una muestra de azufre (COS, Fig. 3d) con la muestra de roca total (COT, Fig. 3d), en la cual la mineralogía principal corresponde al azufre. La presencia del material vítreo está representada en el diagrama de difracción de rayos X, en el cual se observa, aproximadamente entre 18° y 36° 20, la separación de los dos difractogramas correspondiente típicamente a la presencia de material amorfo en la muestra (Fig. 3d). Por otra parte, el pico localizado aproximadamente a 21° 20 no se corresponde con el azufre (Fig. 3d), y si bien no puede realizarse una separación de todos los picos para su correcta interpretación, puede corresponder a alguna fase cristalina de sílice (en particular tridimita), la cual forma parte de los fragmentos (silíceos) blancos, abundantes en la muestra, identificados como productos de alteración hidrotermal del sistema (Petrinovic et al. 2014, Baez 2015). La identificación de otros minerales mediante difracción de rayos X, se ve dificultada por la abundancia de picos generados por el azufre, que enmascaran otras fases cristalinas presentes en baja proporción. La presencia de plagioclasa, por ejemplo, aportaría a los picos de alrededor de 22°, 23°, 28° 20, los cuales no pueden distinguirse del azufre.

Descripción morfológica

Vitroclastos: El porcentaje de estas partículas es variable entre 5-30% según la fracción granulométrica (Fig. 3b). Se identificaron diferentes tipos de vitroclastos, dados principalmente por la variación de tamaño y forma de las vesículas (Fig. 4):

i) Trizas tipo pumíceas: Poseen color marrón y brillo vítreo, con texturas vesiculares y fluidales (Fig. 4a, b). Las partículas



Figura 4: Vitroclastos correspondientes a la tefra del volcán Copahue del 19 de Julio de 2012: a-b) Fotografías bajo lupa binocular de diferentes morfologías de trizas vítreas de color marrón y brillo vítreo; c-h) Imágenes de microscopio electrónico de barrido de triza vítrea con moderada vesicularidad, triza fluidal con vesículas elongadas y algunas tortuosas, trizas con bordes en forma de Y, y trizas tipo bloque con aristas definidas y de baja vesicularidad, respectivamente.

de textura vesicular poseen formas subredondeadas a muy irregulares, según la variación de tamaño y forma de las vesículas dominantes. Poseen, en general, un grado de vesicularidad moderado a alto con dominio de vesículas esféricas a subesféricas



Figura 5: Imágenes de microscopio electrónico de barrido donde se muestran detalles de la superficie de los vitroclastos: a) Superficie escalonada donde se observa un nivel de vesicualción menor y rasgos incipientes de agujeros redondeados (detalle de Fig. 4c); b) Superficie con agujeros de corrosión redondeados dispersos (detalle de Fig. 4e); c-d) Superficie escalonada y con agujeros dispersos (detalle de Fig. 4g); en d) se observa que estos agujeros redondeados empiezan a perder su forma al coalescer; e-f) estado avanzado de los agujeros redondeados como rasgos avanzados de corrosión superficial o *pitting* (detalle de Fig. 4h).

de tamaños variables entre unos pocos micrómetros hasta unos pocos milímetros (Fig. 4c). Las formas más irregulares están generadas por la presencia de vesículas de formas tortuosas, formadas por la coalescencia de burbujas. El análisis detallado permite observar superficies vítreas escalonadas y con pequeños huecos esféricos dispersos (posible evidencia de otro nivel de vesiculación y/o corrosión superficial incipiente o pitting), y presencia de partículas finas adheridas (Fig. 5a). Los vitroclastos con texturas fluidales poseen formas irregulares y elongadas, generadas por el dominio de vesículas alargadas en una dirección, como tubos, con un grado de vesicularidad

moderado a alto. La coalescencia de este tipo de vesículas genera formas más complejas, tortuosas. Los bordes de las partículas en algunos casos están representados por aristas rectas, y forman ángulos que le otorgan formas de bloques a dichos fragmentos (Fig. 4d).

ii) Trizas planares, curvadas o con forma de Y: son de color marrón, generalmente masizas, translúcidas y con brillo vítreo. Poseen formas irregulares, algunas con formas o bordes en forma de "Y" o "X" (Fig. 4e, f), otras como láminas o formas aplanadas y formas curvas como medialunas. En algunos casos, las trizas poseen superficies con relieves suaves (*smooth surfaces*) y pequeños huecos esféricos dispersos (Fig. 5b).

iii) Trizas macizas, como bloques: poseen color marrón oscuro y morfologías de bloque o piramidales (Fig. 4g, h). En fracciones granulométricas más pequeñas estas partículas muestran coloraciones más claras y son translúcidas cuando se observan trizas pequeñas. Son fragmentos de formas irregulares, con aristas bien marcadas y superficies de fracturas concoidales o curviplanares. En detalle, las superficies muestran rasgos escalonados y niveles de vesiculación menor (Fig. 5c, d), como también rasgos de corrosión incipiente a moderado (Fig. 5e, f).

Partículas de azufre: Como rasgo particular de esta tefra, las partículas de azufre, de coloración gris-verdosa son abundantes en la muestra total, dominan en las fracciones mayores a 500 µm, y alcanzan hasta 3-4 mm los tamaños mayores (Figs. 3b y 6). Poseen morfología globular, con presencia de vesículas en su interior, formas elongadas en algunos casos, así como "gotas" deformadas en otros; algunas son esferas casi perfectas con interiores vesiculares (Figs. 6 y 7). También se puede observar una ligera diferencia de coloración entre estas partículas, entre verde amarillento y verde ligeramente más oscuro (Fig. 6). Las formas de estas partículas parecen mostrar que han sido expulsadas como partículas en estado fundido. La observación de detalle de las superficies de estas partículas permite observar que están formadas por numerosos cristales de pequeño tamaño, de alrededor de decenas de micrones, posiblemente como producto del rápido enfriamiento (Fig. 7).

Litoclastos: Estos fragmentos forman casi el 40% de la muestra de tefra y se diferencian en proporciones similares:

i) Líticos accesorios: Fragmentos principalmente de origen volcánico con diverso grado de alteración, de color grisáceo a negro, formas irregulares o como bloques (Fig. 8a). Representan alrededor del 20% de la muestra, dentro de los cuales se destacan los fragmentos escoriáceos (20% de los líticos accesorios) por poseer un aspecto fresco y con bajo grado de alteración (las características geoquímicas los diferencian de los vitroclastos juveniles por su carácter



Figura 6: Partículas de azufre piroclástico de la erupción del 19 de Julio del 2012 recolectadas en el borde del cráter del volcán Copahue, fotografías bajo lupa binocular: a) Partículas de azufre separadas del resto del material emitido donde se observan las diferentes coloraciones entre verde amarillentas y verde grisáceas; b-d) Mayor detalle de las mismas partículas donde se observan claramente las formas irregulares y la vesicularidad interna de los fragmentos, con formas como gotas y esféricas en algunos casos, formas semejantes a partículas emitidas en estado fundido.

más evolucionado, por lo cual se consideran fragmentos accesorios). Se encuentran en proporción relativamente baja con respecto a las partículas de azufre y vitroclastos. Presentan un grado de vesicularidad moderado a bajo, con dominio de vesículas esféricas de tamaños variables (Fig. 8b, c). Las cavidades de estos fragmentos se encuentran comúnmente rellenas del material blanco.

ii) Fragmentos silíceos blancos: Son comunes en la muestra y corresponden a fragmentos irregulares a subredondeados de color blanco, aspecto pulverulento y frágil, fácilmente disgregable en algunos casos (Fig. 8d, e, f). El análisis composicional demuestra que corresponde a Si con bajas proporciones de Al y S (Fig. 8f). Material de aspecto similar se encuentra como relleno de las vesículas de vitroclastos y líticos accesorios escoriáceos. En algunos casos se observa una morfología vesicular remanente, por lo que podrían corresponder a fragmentos volcánicos fuertemente

alterados a compuestos de sílice criptocristalina dentro del sistema hidrotermal del complejo (Petrinovic *et al.* 2014, Baez 2015).

Cristaloclastos: Estos componentes también son abundantes en la muestra, principalmente en las fracciones más finas y corresponden mayormente a fragmentos de cristales félsicos (plagioclasa), de color blanquecino, en algunos casos translúcidos. En baja proporción se identifican cristales máficos (piroxeno). Si bien no se identificaron cristales euhedrales (o en muy baja proporción), en algunos casos los fragmentos de cristales se encuentran en contacto con el material vítreo de similar coloración a las partículas de vidrio descriptas.

Geoquímica

Mediante análisis geoquímico se compararon los vitroclastos de la tefra en estudio con el mismo tipo de partículas de la erupción del año 2000. Los litoclastos escoriáceos también se analizaron por separado debido a los rasgos morfológicos observados, los cuales fueron comparados con similares productos de la erupción del 2000 (Cuadro 1). Dichos productos mostraron una composición similar, con excepción de la muestra de fragmentos escoriáceos (CoE) de Julio de 2012, lo cual fundamentó el posible carácter accesorio de dichas partículas, pudiendo corresponder a un material lítico más antiguo acarreado durante la erupción (Cuadro 1).

El material vítreo emitido en Julio de 2012 tiene una composición traquiandesítica basáltica, similar a los productos del año 2000 y dentro del rango composicional del volcán Copahue (Naranjo y Polanco 2004, Varekamp *et al.* 2016). El diagrama de concentraciones de elementos incompatibles normalizados al manto primitivo (McDonough y Sun 1995) muestra el comportamiento característico de magmas relacionados a subducción, con un enriquecimiento en elementos móviles LIL



Figura 7: Partículas de azufre piroclástico correspondiente a la erupción del 19 de Julio del 2012 del volcán Copahue, imágenes de microscopio electrónico de barrido: a) Partícula esférica; b) Partícula semiesféricas; c-d) Partícula resultante de la coalescencia de partículas esféricas y semiesféricas, con irregularidades en la superficie y detalle donde se observa la superficie de la partícula y se aprecian los pequeños cristales que la conforman; e-f) Partículas altamente irregulares con bordes suaves, formadas por la unión de fragmentos más pequeños aún durante un estado plástico/semi-fundido; g-h) partícula irregular con detalle de la superficie donde se observan los pequeños cristales, en forma similar a (d).

(large ion lithopile) e incompatibles Ba, Rb, Cs, K, Th y U, y empobrecimiento en Ta, Sr y Ti, en concordancia con productos de los años 1995 y 2000 (Varekamp *et al.* 2016) (Fig. 9). En el patrón multielemento extendido se observa también el enriquecimiento de LREE con respecto a HREE y la característica anomalía de Eu (Fig. 9). El análisis por espectrometría dispersiva de energía de las partículas de azufre demostró que están conformadas por 97-99% de azufre, con presencia de Si y Fe como componentes restantes (Fig. 3c). Por otra parte, para obtener mayor información sobre su composición elemental, las partículas de azufre de diferente coloración fueron separadas y analizadas para la determinación de elementos traza. Fue posible observar la diferencia entre las partículas verde amarillentas (muestra CoS1, Cuadro 2) y las más oscuras (muestras CoS2 y CoS3, Cuadro 2). Mientras las primeras poseen un 98,5% de azufre, las segundas no superan el 83,8%, por lo cual la diferencia de coloración puede estar determinada por la presencia de impurezas en estas últimas (Cuadro 2). Los elementos As, Se, Cu y Co se encuentran como los elementos trazas más importantes.

DISCUSIÓN SOBRE EL ORIGEN DE LOS PIROCLASTOS

La identificación y caracterización de los componentes de la tefra emitida durante la erupción del 19 de Julio de 2012 aporta información sobre el mecanismo eruptivo y los procesos que ocurren en el cráter, vinculado al sistema hidrotermal presente. En general, las tefras están compuestas por tres tipos de componentes principales, que son el producto de la fragmentación: vitroclastos, litoclastos y cristaloclastos. En el volcán Copahue, como en otros escasos ejemplos, también son eyectados productos de precipitación química como el azufre, el cual debido a su fragmentación explosiva, recibe el nombre de piroclasto.

Componentes magmáticos juveniles

En volcanes con sistemas hidrotermales activos como el Copahue suelen ocurrir frecuentemente eventos explosivos aislados. Generalmente, ocurren como eyecciones de carácter hidrotermal o hidromagmático, generadas por alteraciones de las condiciones de equilibrio de un sistema sobresaturado el cual libera presiones.

El carácter hidrotermal (explosiones freáticas resultantes de la liberación térmica de vapor y gases) o hidromagmático (resultantes de la interacción explosiva entre un magma en ascenso y agua externa) no siempre



Figura 8: Litoclastos escoriáceos y silícicos blancos correspondientes a una muestra de la tefra emitida por el volcán Copahue el 19 de Julio de 2012: a) Fotografía bajo lupa binocular de los fragmentos escoriáceos volcánicos de color negro, se observan las vesículas rellenas de un material arcilloso disgregable de color blanco; b-c) Imágenes de microscopio electrónico de barrido de dichas partículas donde se observan las formas irregulares, los bordes cóncavos generados por paredes de vesículas y superficies suaves a irregulares; d-e) Fotografía bajo lupa binocular e imagen de microscopio electrónico de barrido de los fragmentos blancos; f) detalle de (e) donde se observa la superficie de las partículas blancas, y el diagrama de composición por espectrometría dispersiva de energía con más de 90% de Si y contenidos menores de Al y S.

es fácilmente discernible, y las evidencias de los mecanismos eruptivos pueden ser buscadas en los depósitos resultantes. Una elevada proporción de componentes líticos, como aquí se mencionó, y una baja proporción de componentes juveniles es consistente con productos de erupciones hidromagmáticas (Houghton y Smith 1993). Si bien en la mayoría de los casos de estudio, el desafío está en la identificación de rasgos hidrotermales en las partículas generadas, en el presente caso estos rasgos son claramente observables: (i) partículas irregulares en forma de bloque o piramidales poco vesiculadas resultado de procesos de fragmentación en el magma en contacto con un fluido sobrecalentado (Wohletz 1983, Büttner et al. 1999), (ii) superficies escalonadas formadas por fracturamiento muy fino del fundido al enfriarse (Büttner et al. 1999), (iii) corrosión química de la superficie resultado de la interacción del vidrio con fluidos hidrotermales corrosivos después del proceso de fragmentación (Dellino et al. 2001), como

es en el caso del volcán Copahue (Varekamp et al. 2009, Agusto et al. 2013), y (iv) partículas finas adheridas mediante fuerzas electrostáticas que sugieren la presencia de agua líquida durante la depositación (Dellino et al. 2001). La detallada descripción realizada en el presente trabajo permitió identificar partículas vítreas de diferentes grados de vesicularidad, con formas irregulares y contornos definidos por paredes de burbujas, las cuales son además, diagnósticas de procesos de fragmentación magmática explosiva. Las mismas poseen rasgos incipientes de corrosión superficial o pitting sobre la superficie de las partículas, lo que evidencia el contacto de estas partículas vítreas calientes con fluidos hidrotermales ácidos.

Una cuestión que se debe dilucidar es el carácter juvenil "primario" (*first-cycle juvenile clasts*) o juvenil "reciclado" (*recycled juvenile clasts*) de los componentes vítreos identificados: mientras los primeros derivan del magma en el momento de la erupción, los segundos fueron fragmentados y eyectados en erupciones previas, caen en el conducto, y son nuevamente eyectados (Houghton y Smith 1993). El carácter "reciclado" de material más antiguo o de fragmentación hidrotermal de partículas vítreas en este tipo de erupciones fue confirmado en estudios recientes de la erupción del año 2012 del Monte Tongariro, Nueva Zelanda, cuyos autores sostienen que la sola identificación de material juvenil fresco en el material emitido no es concluyente en cuanto a la participación de magma, y se debe correlacionar el material con el existente en los alrededores (Pardo et al. 2014). En el volcán Copahue, las condiciones extremas reinantes en el sistema hidrotermal generarían condiciones de alteración muy fuertes (Ouimette 2000, Varekamp et al. 2001, 2004, Fazio et al. 2008, Agusto et al. 2013, Tamburello et al. 2015), en contraste con partículas con incipiente desarrollo de corrosión química superficial identificadas en este trabajo.

Por otra parte, la presencia de abundantes fragmentos de cristales podría derivar, jun-

Muestra		Copahue 2012			Copahue 2000	
Conc.	CoV1	CoV2	CoE	Co2V1	Co2V2	Co2E
Si0 ₂ *	~54	~54	~67	~51	~54	~53
Al ₂ O ₃	15,1	15,0	12,1	15,6	16,2	14,1
Ti0 ₂	1,61	1,47	1,76	1,75	1,70	1,50
Fe ₂ O ₃	11,04	10,99	7,32	11,88	10,38	11,55
MnO	0,173	0,169	0,112	0,191	0,167	0,188
MgO	4,43	4,84	1,99	6,13	4,78	5,68
CaO	6,97	6,27	4,19	6,07	6,25	7,33
Na ₂ 0	3,81	3,69	1,65	3,84	3,92	3,52
K ₂ 0	2,87	2,81	2,08	2,83	2,55	2,41
P ₂ O ₅	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sc	26,73 ± 0,90	27,75 ± 0,90	21,15 ±0,74	26,3 ± 1,4	25,20 ± 0,79	35,4 ± 1,2
V	261 ± 14	237 ± 13	198 ± 10	251 ±14	239 ±239	272 ±14
Cr	71,3 ± 5,4	41,9 ±3,3	26,7 ± 2,4	$44,3 \pm 3,5$	46,1 ± 3,5	103,7 ± 7,9
Со	32,0 ± 1,6	33,8 ± 1,7	20,1 ± 1,0	39,5 ± 2,0	30,4 ± 1,5	36,2 ± 1,8
Zn	111,1 ± 9,2	115 ± 10	88,3 ± 8,3	131 ± 11	110,6 ± 9,2	113,0 ± 9,2
Rb	91,7 ± 8,1	86,0 ± 7,2	90,4 ± 7,4	$78,6 \pm 6,5$	78,0 ± 6,0	76,2 ± 6,1
Sr	403 ± 51	362 ± 44	273 ± 44	375 ± 56	394 ± 40	430 ± 63
Cs	4,02 ± 0,32	3,81 ± 0,31	4,30 ± 0,34	3,90 ± 0,34	3,79 ± 0,28	3,67 ± 0,30
Ва	475 ± 50	524 ± 57	467 ± 51	468 ± 48	508 ± 51	445 ± 47
Zr	365 ± 63	362 ± 63	428 ± 71	373 ± 91	362 ± 57	371 ± 82
Hf	7,93 ± 0,57	7,50 ± 0,53	$8,50 \pm 0,59$	7,44 ± 0,53	7,48 ± 0,53	7,50 ± 0,54
Та	$0,659 \pm 0,050$	0,627 ± 0,049	0,740 ± 0,077	$0,645 \pm 0,054$	$0,654 \pm 0,058$	0,596 ± 0,073
Th	11,83 ± 0,65	11,18 ± 0,61	11,30 ± 0,84	11,22 ± 0,83	11,48 ± 0,61	10,57 ± 0,57
Sb	0,305 ± 0,071	$0,269 \pm 0,066$	1,66 ± 0,23	$0,240 \pm 0,083$	0,319 ± 0,063	$0,260 \pm 0,074$
As	6,09 ± 0,92	5,87 ± 0,92	18,1 ± 1,5	5,5 ± 1,5	$5,52 \pm 0,55$	4,49 ± 0,55
Se	-	-	9,3 ± 1,1	-	-	-
Br	$3,08 \pm 0,53$	$2,06 \pm 0,53$	9,06 ± 0,83	2,67 ± 0,72	1,94 ± 0,32	2,07 ± 0,26
U	3,36 ± 0,31	$2,99 \pm 0,30$	2,92 ± 0,27	3,89 ± 0,31	3,33 ± 0,32	2,82 ± 0,27
La	36,2 ± 1,2	34,0 ± 1,1	32,2 ± 1,0	32,6 ± 1,4	34,16 ± 0,90	33,1 ± 1,1
Се	88,0 ± 5,3	81,6 ± 4,9	$79,5 \pm 6,6$	81,7 ± 6,8	83,3 ± 5,0	81,3 ± 4,9
Nd	42,3 ± 4,1	37,6 ± 3,3	38,0 ± 3,4	$38,8 \pm 3,5$	38,6 ± 3,3	38,6 ± 3,3
Sm	$8,48 \pm 0,56$	$8,05 \pm 0,55$	7,43 ± 0,50	7,92 ± 0,72	8,14 ± 0,49	8,23 ± 0,54
Eu	1,670 ± 0,091	1,597 ± 0,091	1,372 ± 0,083	1,606 ± 0,091	1,641 ± 0,091	1,63 ± 0,11
Tb	$1,039 \pm 0,079$	1,022 ± 0,075	0,965 ± 0.081	1,078 ± 0,085	1,058 ± 0,075	1,100 ± 0,089
Dy	7,44 ± 0,71	6,61 ± 0,68	$6,34 \pm 0,67$	$6,84 \pm 0,69$	6,92 ± 0,74	7,89 ± 0,94
Yb	$3,78\pm0,34$	$3,55 \pm 0,36$	$3,32 \pm 0,30$	3,48 ± 0,41	3,61 ± 0,34	3,78 ± 0,37
Lu	$0,581 \pm 0,054$	0,520 ± 0,048	0,461 ± 0,045	$0,499 \pm 0,048$	$0,529 \pm 0,049$	$0,469 \pm 0,040$

CUADRO 1: Concentraciones de elementos mayoritarios y trazas en material piroclástico de las erupciones de Julio de 2012 y 2000.

CoV1, CoV2, Co2V1 y Co2V2: partículas vítreas; CoE y Co2E: fragmentos escoriáceos. Óxidos en %; elementos traza en µg g-1. *Estimado por diferencia.



Figura 9: Diagrama multielemento normalizado a manto primitivo (McDonough y Sun 1995) donde se presenta la composición de vitroclastos y escorias de las tefras generadas durante las erupciones del año 2000 y Julio de 2012. Datos de 1995-2000* de Varekamp *et al.* (2016).

tos con los fragmentos líticos accesorios, de la fragmentación de la roca de caja correspondiente a rocas volcánicas previas del mismo volcán durante la explosión hidrotermal. Sin embargo, la presencia de fragmentos de cristales con bordes de material vítreo, sería indicativo además, de la fragmentación de un magma porfírico durante el proceso explosivo (McPhie *et al.* 1993).

Azufre piroclástico

Si bien la presencia de azufre piroclástico en erupciones del volcán Copahue ha sido descripta previamente durante la erupción del año 1992 (Delpino y Bermúdez 1993) y mencionada durante la erupción del año 2000 (Delpino y Bermúdez 2002, Naranjo y Polanco 2004), la identificación de estos productos en la fase inicial de un nuevo ciclo eruptivo es de interés debido a la particularidad del fenómeno que le da origen. Aunque muchos volcanes tienen evidencia de azufre elemental en fumarolas, son muy escasos aquellos en los que se han reportado presencia de coladas de azufre fundido, como los de Siretoko-Iosan (Watanabe 1940) y el volcán Lastarria (Naranjo 1985). En otros casos, en particular en lagos cratércios ácidos, se deduce la existencia de "charcas" de azufre fundido subacuático, debido a la presencia de "manchas o mantos" de azufre en la superficie del agua. Esto se evidencia en los volcanes Kusatsu-Shirane (Japón), Volcán Azufre (Galápagos), Mauna Loa (Hawaii), Momotombo (Nicaragua), Ruapehu (Nueva Zelanda), Kawah Ijen (Indonesia) y Poás (Costa Rica) (Banfield 1954, Skinner 1970, Colony y Nordlie 1973, Francis et al. 1980,

CUADRO 2: Composición de las partículas de azufre piroclástico emitidas durante la erupción de Julio de 2012 del volcán Copahue.

Concentr.	CoS1	CoS2	CoS3
S	$98,5 \pm 3,5$	81,6 ± 2,7	83,8 ± 2,6
AI	$0,0813 \pm 0,0035$	0,143 ± 0,062	0,1172 ± 0,0051
Fe	$0,896 \pm 0,060$	1,81 ± 0,11	$1,484 \pm 0,085$
Mg	$0,0088 \pm 0,0027$	$0,0127 \pm 0,0041$	$0,0180 \pm 0,0030$
Mn	$0,000540 \pm 0,000028$	$0,000897 \pm 0,000047$	$0,000989 \pm 0,000051$
Ti	0,0182 ± 0,0019	$0,0228 \pm 0,0022$	$0,0267 \pm 0,0023$
Na	0,0191 ± 0,0014	0,0312 ± 0,0022	0,0338 ± 0,0023
CI	$0,0651 \pm 0,0045$	$0,0674 \pm 0,0046$	$0,0656 \pm 0,0048$
As	44,7 ± 2,9	$54,5 \pm 3,6$	50,7 ± 3,2
Se	171 ± 12	166 ± 10	176 ± 10
Cu	37,4 ± 7,8	$53,3 \pm 8,8$	66 ± 11
Со	7,01 ± 0,35	$13,84 \pm 0,49$	11,43 ± 0,39
Cr	-	2,71 ± 0,74	1,41 ± 0,44
Sc	$0,0743 \pm 0,0041$	$0,2376 \pm 0,0090$	0,2169 ± 0,0080
V	2,06 ± 0,22	$3,95\pm0,34$	$3,37 \pm 0,29$
Zn	-	-	2,4 ± 1,2
Hf	-	0,136 ± 0,042	0,181 ± 0,039
Th	-	$0,095 \pm 0,036$	0,091 ± 0,035
Sb	0,164 ± 0,025	$0,320 \pm 0,045$	$0,349 \pm 0,046$
Br	$0,62 \pm 0,22$	0,77 ± 0,21	1,19 ± 0,23
La	$0,152 \pm 0,026$	0,266 ± 0,031	$0,309 \pm 0,035$
Dy	$0,0262 \pm 0,0061$	0,0410 ± 0,0075	$0,0645 \pm 0,0092$

CoS1: fragmentos verde amarillentos; CoS2 y CoS3: fragmentos verde grisáceos. S hasta Cl en %; As hasta Dy en µg g-1.

Greeley *et al.* 1984, Oppenheimer y Stevenson 1989, Oppenheimer 1992, Delmelle y Bernard 1994). El registro de azufre piroclástico eyectado durante la erupción del 19 de Julio de 2012 del volcán Copahue evidencia nuevamente la presencia de azufre líquido asociado al sistema volcánico-hidrotermal.

Los materiales con presencia de azufre emitidos por el volcán Copahue en Julio de 2012, son principalmente de dos tipos: los irregulares de color verde oscuro y las incrustaciones de color amarillo en bloques líticos alterados o bloques semi-consolidados del sedimento del fondo del lago. Aquí se analiza de manera detallada el azufre de formas irregulares, semejante al "azufre piroclástico", también de coloración verde oscuro y marcadamente vesicular, emitido durante explosiones freáticas en el volcán Poás en Noviembre de 1976 (Bennett y Raccichini 1978). El origen del mismo se debe a que gotas de azufre fundido (con formas irregulares) removidas del azufre disponible en el sistema, son acumuladas alrededor de las fumarolas subacuáticas. La coloración de las partículas de azufre varían entre grisáceas, verdosas, amarillentas, y sus combinaciones (Francis et al. 1980, Oppenheimer y Stevenson 1989, Oppenheimer 1992). Debido a que el color del azufre puro enfriado depende de la historia de las temperaturas de formación y enfriamiento del fundido, Oppenheimer (1992) sostuvo que las diferencias observadas en azufre recolectado en el volcán Poás durante la erupción de 1990, podrían reflejar diferentes temperaturas del material fundido y/o efectos del enfriamiento subácueo versus subaéreo, sumado a la posibilidad de presencia de impurezas inorgánicas y orgánicas (Meyer 1976).

Esto se observa claramente al comparar que las ligeras diferencias de coloración observadas en el azufre piroclástico del volcán Copahue también se corresponde con diferencias en el contenido de azufre y otros elementos como Fe y Al, adquiridos posiblemente por incorporación de material del fondo del lago, que pueden actuar como impurezas o contaminantes. Por otra parte, Oppenheimer y Stevenson (1989), confirmaron la pureza del azufre enfriado rápidamente, aunque con cantidades significantes de trazas de Se y As. Los análisis aquí presentados confirman y cuantifican esos elementos trazas, ya que si bien el azufre grisáceo y el verde amarillento varían entre 82-98% de pureza respectivamente (comparable a la oscilación entre 80% y 92% para similares componentes reportados por Delpino y Bermúdez, 1993), ambos poseen concentraciones entre 47-58 µg g-1 de As y 177-188 µg g-1 de Se (aproximadamente 50 y 1500 veces más, respectivamente, que el promedio en corteza terrestre).

Los bloques con incrustaciones de azufre amarillo que arrojó el volcán Copahue (Fig. 2c) son semejantes a los descriptos por Francis et al. (1980), observados en la erupción del volcán Poas (Costa Rica) en Septiembre de 1978. Su origen se debe a la acumulación de azufre fundido que se introduce en fracturas de las rocas alteradas o poros en bloques de sedimentos del fondo del lago antes de la erupción, que al ser eyectados, lo expulsan fuera durante el trayecto hasta impactar en el suelo. En contraste con el azufre piroclástico de color verde amarillento, el azufre incrustado en los bloques eyectados por el volcán, es llamativamente amarillo. De acuerdo a Francis et al. (1980), la diferencia en color puede representar una diferencia en la temperatura de formación o velocidad de enfriamiento. El azufre amarillo alfa y beta, funde en rangos de 112,8 - 115,1 °C y 114,6 - 119,6 °C, respectivamente (Meyer 1976). Con incremento de la temperatura el azufre pasa a naranja (133 °C), rojo-anaranjado (161 °C), rojo (171 °C) y castaño-negro (221 °C) antes de alcanzar el punto de ebullición a los 444,6 °C (Meyer 1976, Pieri et al. 1984). Por tal motivo, mientras el azufre amarillo en los bloques no superaría en gran medida el punto de fusión (110 - 119 °C), el azufre piroclástico de coloración oscura podría haber alcanzado temperaturas hasta 200 °C. Por otra parte, la morfología y tamaño de grano de los fragmentos indican cierto grado de viscosidad, que según Francis et al. (1980), son sorprendentemente similares a aquellos de escorias basálticas verdaderas formadas a partir de líquidos con viscosidades entre 10,3 y 10,4 Pa s.

La existencia de azufre líquido en el sistema fue previamente inferida a partir de la existencia de esférulas de azufre observadas frecuentemente en la superficie del lago cratérico, en los meses previos a la fase inicial de la erupción (Fig. 2), como también después a la misma. Dichas partículas se identificaron como mantos flotantes sobre la

superficie del lago (Fig. 2d), lo que indicaba altas concentraciones de estos compuestos en el sistema hidrotermal. Estos compuestos podrían estar presentes como "charcas" de azufre fundido (molten sulphur pools) subacuático, como describen Bennett y Raccichini (1978) para el volcán Póas, mientras que Francis et al. (1980) consideran que es más probable que el azufre líquido esté acumulado en fisuras y poros en el conducto volcánico debajo de las fumarolas activas. En el mismo volcán, Oppenheimer y Stevenson (1989) observaron pequeños lagos de azufre fundido y conos de azufre piroclástico después de la desaparición del cuerpo de agua. Según Takano et al. (1994), con fumarolas que descargan en el lago cratérico con temperaturas entre 119 y 150 °C, el azufre elemental permanece como encharcamientos de azufre fundido en el fondo del lago. Las fumarolas subacuáticas emiten gases de azufre (SO₂ y H₂S) que al atravesar el encharcamiento de azufre fundido, transporta burbujas recubiertas del mismo, dando lugar a las esférulas huecas amarillas de azufre sobre la superficie del lago (Giggenbach 1974, Takano et al. 1994).

Fase inicial hidromagmática e interacción con el azufre del sistema

Posteriormente a la erupción aquí descripta, en el mes de Diciembre de 2012, tuvo lugar una importante fase explosiva del volcán Copahue (Fig. 2a) que fue definida como una erupción que evolucionó desde tipo hidromagmática hacia claramente magmática (Petrinovic et al. 2014, Caselli et al. 2016). A partir de las descripciones obtenidas del material piroclástico emitido el 19 de Julio de 2012 y las observaciones realizadas durante los meses previos, se puede caracterizar la erupción de Julio, como un evento de carácter hidromagmático (freatomagmático-surtseyano). Dicha erupción sería resultado del contacto de un magma que ya se encontraba en ascenso (antes de la erupción de Diciembre de 2012) con el sistema hidrotermal existente, lo que da lugar a una violenta explosión que incorporó importante cantidad de partículas de la roca de caja que aloja el sistema hidrotermal superficial. Si bien los datos aquí presentados corresponden a un único sitio de muestreo, representan información valiosa ya que la reducida dispersión de los productos durante esta erupción y las condiciones climáticas

no permitieron la preservación del material. Por otra parte, la identificación de azufre piroclástico entre los materiales emitidos, representa una particularidad del volcán Copahue como resultado de la interacción del complejo sistema volcánico-hidrotermal. La participación de un magma en ascenso genera un aumento de la temperatura de las fumarolas en el conducto volcánico relleno con depósitos de lodos ricos en azufre. Esta perturbación térmica genera convección y frecuentes plumas de lodo dentro del lago cratérico, lo cual se observa en la superficie del lago como grandes borbotones (Fig. 2b). Las gotas de azufre removidas (de formas irregulares) son acumuladas alrededor de las fumarolas subacuáticas, y mantos de esférulas amarillas son observadas frecuentemente en la superficie del lago (Fig. 2d), lo que permite plantear como hipótesis preliminar un modelo similar al de Takano *et al.* (1994) para el volcán Copahue, lo que deberá evaluarse a futuro a partir del análisis del ciclo eruptivo completo. La erupción final expulsa el lodo del lago y restos del azufre fundido que junto con material juvenil identificado, evidencia, en el caso de la erupción del día 19 de Julio de 2012, la ocurrencia de un evento de carácter hidromagmático y marca el inicio de un nuevo ciclo eruptivo que se continúa hasta el momento de la presentación de este trabajo (Octubre de 2016) con abundantes emisiones gaseosas, frecuente emisión de material piroclástico y variaciones en el nivel del lago cratérico.

Es difícil calificar los eventos previos al 19 de Julio de 2012 debido a la imposibilidad de conseguir material arrojado, pero a partir de las observaciones fotográficas y videos obtenidos, se podría tratar de explosiones hidrotermales (de tipo surtseyanas, si hubiese involucrado material juvenil), por inyección de vapor y gases calientes en el lago cratérico, como marcador del incremento de temperaturas del sistema por un magma en ascenso. Es posible que el azufre juegue un rol fundamental en el sistema magmático-hidrotermal, teniendo en cuenta el cambio de viscosidad que experimenta con la temperatura. A 159,4 °C el azufre líquido se somete a un repentino incremento de la viscosidad de aproximadamente ~10⁻² a ~10² Pa s, transformando un flujo de baja viscosidad y rápido movimiento, en un flujo de alta viscosidad y movimiento lento (Harris et al. 2000). Al existir estas acumulaciones

de azufre fundido en las fumarolas subacuáticas, el incremento de temperatura asociado al ascenso de un magma podría generar sellos o cortezas de azufre por aumento de la viscosidad (Takano *et al.* 1994), lo que a partir de un cierto umbral de presión generaría una erupción similar a la del día 19 de Julio. Otra hipótesis que se propone, es que el aumento de temperatura por encima de los 250 °C disminuya nuevamente la viscosidad del azufre (Meyer 1976) y se genere la descompresión del sistema.

CONCLUSIONES

La erupción del 19 Julio del 2012 descripta en el presente trabajo resultaría ser el evento inicial de un nuevo ciclo eruptivo del volcán Copahue, el cual continuó con más fases eruptivas en Diciembre del mismo año, y continúa hasta el momento de envío del presente trabajo, con emisiones gaseosas variables, frecuente emisión piroclástica, fluctuaciones en el nivel del lago cratérico, entre otras. Las características de la muestra de tefra analizada, con elevada participación de fragmentos vítreos juveniles (no reciclados), permiten definir al mecanismo eruptivo del evento como un proceso hidromagmático (en lugar de freático o hidrotermal); posiblemente podría ser caracterizado como surtseyano debido a la ocurrencia en el lago cratérico. La presencia de fragmentos vítreos juveniles que indican la participación de un magma en ascenso en el proceso eruptivo permite no sólo determinar el mecanismo del evento, sino que resulta clave en el análisis del peligro volcánico. En un sistema volcánico activo es crucial saber que el magma ya ha comenzado a ascender a la superficie, para el análisis de posibles fases eruptivas futuras y alertar a las comunidades sobre el inicio de un nuevo ciclo eruptivo. La sismicidad ocurrida con posterioridad al evento, la continuidad de pequeños eventos freáticos detectados en el lago cratérico, la disminución del volumen de agua que indica un aumento del flujo térmico y el proceso de inflación que sufría el edificio volcánico, permitieron prever la posibilidad de una nueva fase eruptiva y el consecuente riesgo que representa para las poblaciones cercanas. Por otra parte, la identificación de azufre piroclástico destaca la particularidad del sistema volcánico-hidrotermal del volcán Copahue, uno de los pocos ejemplos en el

mundo con este tipo de emisiones. La génesis de dicho material podría estar vinculada a la presencia de "charcas" de azufre fundido en las zonas de fumarolas por debajo del lago cratérico o acumulado en fisuras y poros en el conducto volcánico, precipitado ante reacciones químicas de los gases fumarólicos ricos en compuestos de azufre. Este fenómeno no es común en los Andes, donde el azufre elemental se evidencia principalmente en fumarolas, pero parece representar un factor fundamental en el comportamiento eruptivo del volcán Copahue, ya que puede actuar como sello o generar taponamientos momentáneos del sistema en respuesta a cambios de temperatura del complejo volcánico-hidrotermal. Como en otros casos en el mundo, la existencia de un lago cratérico ácido, vinculado a altas emisiones de dióxido de azufre, entre otros gases, sería un factor importante en el control de las condiciones del estado del azufre, facilitando su precipitación, fusión y acumulación en zonas de fumarolas subacuáticas.

AGRADECIMIENTOS

Es necesario destacar aquí el apoyo brindado por la Municipalidad de Caviahue-Copahue y en especial al Técnico Adrián Arias, Director de Defensa Civil Caviahue-Copahue. También agradecemos a Nicolás Sieburger por el material fotográfico del cráter, y a la comunidad de Caviahue, quienes colaboraron en todo momento. En el aspecto estrictamente técnico, nuestro agradecimiento al personal del Grupo de Caracterización de Materiales (Centro Atómico Bariloche) por su apoyo y asistencia en análisis de microscopio electrónico de barrido y difracción de rayos X, y al grupo de operación del reactor RA-6 (Centro Atómico Bariloche) por su asistencia en el análisis de muestras. Agradecemos también las valiosas correcciones de los revisores Dr. J.A. Naranjo y Dr. I. Petrinovic, quienes realizaron aportes muy constructivos que mejoraron la calidad de la versión final. El trabajo se ha podido realizar con ayuda de los proyectos PI-UNRN 2013, PI-UNRN 2014 y PICT 2012-280.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

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., Tassi, F., Caselli, A., Vaselli, O. y dos Santos Afonso, M. 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. 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-Hydrotermal System and applications for volcanic surveillance. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A.T. (eds) Copahue Volcano. Active volcanoes of the world. Book Series. Springer-Verlag: 199-238, Heidelberg.
- Baez, A. 2015. Estudio de los depósitos post-glaciarios del volcán Copahue: Análisis de la peligrosidad. Trabajo Final de Licenciatura, Universidad Nacional de Río Negro (inédita), 75 p., General Roca.
- Banfield, A.F. 1954. Volcanic deposits of elemental sulphur. Canadian Mining and Metallurgical Bulletin 47: 769-775.
- Bengoa, C. 2016. Estudio de la sismicidad volcano-tectónica del volcán Copahue, Cordillera Neuquina-Argentina, 2003-2010. Evidencias de reactivación del sistema. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires (inédita), 284 p., Buenos Aires.
- Bennett, F.D. y Raccichini, S.M. 1978. Subaqueous sulphur lake in Volcán Poáis. Nature 271: 342-344.
- Bermúdez, A., Delpino, D. y 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. 15° Congreso Geológico Argentino, Actas: 377-382, El Calafate.
- Bonali, F.L., Corazzato, C., Bellotti, F. y Groppelli, G. 2016. Active tectonics and its interactions with Copahue volcano. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A.T. (eds) Copahue Volcano. Active volcanoes of the world. Book Series. Springer-Verlag: 23-45, Heidelberg.
- Büttner, R., Dellino, P. y Zimanowski, B. 1999. Identifying magma-water interaction from the

surface features of ash particles. Nature 401: 688-690.

- Caselli, A.T., Agusto, M., Capaccioni, B., Tassi, F., Chiodini, G. y Tardani, D. 2012. Aumento térmico y composicional de las aguas cratéricas del Volcán Copahue registradas durante el año 2012 (Neuquén, Argentina). 13° Congreso Geológico Chileno, Actas: 441-442, Antofagasta.
- Caselli, A.T., Vélez, M.L., Agusto, M., Forte, P., Albite, J.M. y Daga, R. 2013. Erupción del Volcán Copahue (Argentina): Evolución, Productos e Impacto Social y Ambiental. Foro Internacional Peligros Geológicos, Volcanes, sismos y movimientos en masa. Libro de Resúmenes: 104-109, Arequipa.
- Caselli, A.T., Agusto, M., Velez, M.L., Forte, P., Bengoa, C., Daga, R., Albite, J.M. y Capaccioni, B. 2016. The 2012 eruption. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A.T. (eds) Copahue Volcano. Active volcanoes of the world. Book Series. Springer-Verlag: 61-77, Heidelberg.
- Cembrano, J. y Moreno, H. 1994. Geometría y naturaleza contrastante del volcanismo cuaternario entre los 38°S y 46°S: ¿Dominios compresionales y tensionales en un régimen transcurrente? 7° Congreso Geológico Chileno, Actas 1: 240-244, Concepción.
- Colony, W.E. y Nordlie, B.E. 1973. Liquid sulfur at Volcán Azufre, Galápagos Islands. Economic Geology 68: 371-380.
- Dellino, P., Isaia, R., La Volpe, L. y Orsi, G. 2001. Statistical analysis of textural data from complex pyroclastic sequences: implications for fragmentation processes of the Agnano-Monte Spina Tephra (4.1 ka), Phlegraean Fields, southern Italy. Bulletin of Volcanology 63: 443-461.
- Delmelle, P. y Bernard, A. 1994. Geochemistry, mineralogy, and chemical modeling of the acid cráter lake of Kawah Ijen Volcano, Indonesia. Geochimica et Cosmochimica Acta 58: 2445-2460.
- Delpino, D. y Bermúdez, A. 1993. La actividad del Volcán Copahue durante 1992. Erupción con emisiones de Azufre piroclástico. Provincia del Neuquén - Argentina. 12° Congreso Geológico Argentino y 2° Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas 4: 292-301.
- Delpino, D. y Bermúdez, A. 2002. La erupción del volcán Copahue del año 2000. Impacto social y al medio natural. Provincia del Neuquén. Argentina. 13º Congreso Geológico Argentino, Actas: 365-370, Buenos Aires.
- Fazio, A.M., Agusto, M., Farías, S.S. y Caselli, A.T. 2008. Evaluación de posibles fases minerales

en equilibrio en el sistema volcánico Copahue (Neuquén) y su vinculación con parámetros químicos. 17º Congreso Geológico Argentino, Actas: 1343-1344, Jujuy.

- Folguera, A. y Ramos, V.A. 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: 229-244.
- Forte, P., Bengoa, C. y Caselli, A.T. 2012. Análisis preliminar de la actividad sísmica del complejo volcánico Copahue-Caviahue mediante técnicas de array. 13° Congreso Geológico Chileno, Actas: 568-570, Antofagasta.
- Francis, P.W., Thorpe, R.S. y Brown, G.C. 1980. Pyroclastic sulphur eruption at Poás volcano, Costa Rica. Nature 283: 754-756.
- Giggenbach, W. 1974. The chemistry of Crater Lake, Mt. Ruapehu (New Zealand) during and after the 1971 active period. New Zealand Journal of Science 17: 33-45.
- Greeley, R., Theilig, E. y Christensen, P. 1984. The Mauna Loa sulfur flow as an analog to secondary sulfur flows (?) on Io. Icarus 60: 189-199.
- Harris, A., Sherman, S., y Wright, R. 2000. Discovery of self-combusting volcanic sulfur flows. Geology 28: 415-418.
- Houghton, B.F. y Smith, R.T. 1993. Recycling of magmatic clasts during explosive eruptions: estimating the true juvenile content of phreatomagmatic volcanic deposits. Bulletin of Volcanology 55: 414-420.
- Linares, E., Ostera, H.A. y Mas, L. 1999. Cronología Potasio-Argón del complejo efusivo Copahue-Caviahue, Provincia de Neuquén. Revista de la Asociación Geológica Argentina 54: 240-247.
- López-Escobar, L., Parada, M., Hickey-Vargas, R., Frey, F., Kempton, P. y Moreno, H. 1995. Calbuco Volcano and minor eruptive centers distributed along the Liquiñe-Ofqui Fault Zone, Chile (41°-42°S): contrasting origin of andesitic and basaltic magma in the Southern Volcanic Zone of the Andes. Contributions to Mineralogy and Petrology 119: 345-361.
- Martini, M., Bermúdez, A., Delpino, D. y Giannini, L. 1997. The thermal manifestations of Copahue volcano area, Neuquén. 8° Congreso Geologico Chileno, Actas 1: 352-356, Antofagasta.
- McDonough, W.F. y Sun, S. 1995. The composition of the Earth. Chemical Geology 120: 223-253.
- Mc Phie, J., Doyle, M. y Allen, R. 1993. En: A. Jones (Ed.) Volcanic Textures: A Guide to the Interpretation of Textures in Volcanic Rocks.

Centre for Ore Deposit and Exploration Studies, 198 p., Tasmania.

- Meyer, B. 1976. Elemental sulfur. Chemical Reviews 76: 367-388.
- 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 American Earth Sciences 1: 147-161.
- Naranjo, J. 1985. Sulphur flows at Lastarria volcano in the North Chilean Andes. Nature 313: 778-780.
- Naranjo, J. y Polanco, E. 2004. The 2000 AD eruption of Copahue Volcano, Southern Andes. Revista Geológica de Chile 31: 279-292.
- Oppenheimer, C. 1992. Sulphur eruptions at Volcán Poás, Costa Rica. Journal of Volcanology and Geothermal Research 49: 1-21.
- Oppenheimer, C. y Stevenson, D. 1989. Liquid sulphur lakes at Poás volcano. Nature 342: 790-793.
- Ouimette, A.P. 2000. Hydrothermal processes at an active volcano, Copahue, Argentina. Tesis de Maestría, Universidad de Wesleyan (inédita), 220 p., Middletown, Estados Unidos.
- Pardo, N., Cronin, S.J., Németh, K., Brenna, M., Schipper, C.I., Breard, E., White, J.D., Procter, J., Stewart, B., Agustín-Flores, J., Moebis, A., Zernack, A., Kereszturi, G., Lube, G., Auer, A., Neall, V. y Wallace, C. 2014. Perils in distinguishing phreatic from phreatomagmatic ash; insights into the eruption mechanisms of the 6 August 2012 Mt. Tongariro eruption, New Zealand. Journal of Volcanology and Geothermal Research 286: 397-414. http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2014.05.001.
- Petrinovic, I.A., Villarosa, G., DÉlia, L., Guzmán, S.P., Páez, G.N., Oues, V., Manzoni, C., Delménico, A., Balbis, C., Carniel, R. y Hernando, I.R. 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.

- Pieri, D.C., Baloga, S.M., Nelson, R.M. y Sagan, C. 1984. Sulfur flows of Ra Patera, Io: Icarus 60: 685-700.
- Polanco, E. 2003. Evolución del volcán Copahue (37°45'S), Andes del Sur. Tesis de Maestría, Instituto de Geofísica, Universidad Autónoma de México (inédita), 90 p., México.
- Polanco, E., Naranjo, J.A., Young, S. y Moreno, H. 2000. Volcanismo Explosivo Holoceno en la cuenca del alto Bio-Bio, Andes del Sur (37 45'-38 30' S). 9° Congreso Geológico Chileno, Actas 2: 59-61, Puerto Varas.
- Skinner, B.J. 1970. A sulfur lava flow on Mauna Loa. Pacific Science 24: 144-145.
- Sruoga, P. y Consoli, V. 2011. Volcán Copahue. En: Leanza, H., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J. y Vallés, J. (eds) Geología y Recursos Naturales de la provincia del Neuquén. Relatorio del 18° Congreso Geológico Argentino: 609-616, Buenos Aires.
- Stern, C. 2004. Active Andean volcanism: its geologic and tectonic setting. Revista Geológica de Chile 31: 161-206.
- Takano, B., Saitoh, H. y Takano, E. 1994. Geochemical implications of subaqueous molten sulfur at Yugama cráter lake, Kusatsu-Shirane volcano, Japan. Geochemical Journal 28: 199-216.
- Tamburello, G., Agusto, M., Caselli, A., Tassi, F., Vaselli, O., Calabrese, S., Rouwet, D., Capaccioni, B., Cardellini, C., Chiodini, G., Di Napoli, R., Liccioli, C., Bitetto, M., Brusca, L., Bellomo, S. y Aiuppa, A. 2015. Intense magmatic degassing through the lake of Copahue volcano, 2013–2014, Journal of Geophysical Research. Solid Earth 120: 6071-6084. http:// dx.doi.org/10.1002/2015JB012160.
- Tassi, F., Agusto, M., Vaselli, O. y Chiodini, G. 2016. Geochemistry of the Magmatic-Hydrothermal Fluid Reservoir of Copahue Volcano (Argentina): Insights from the Chemical and Isotopic Fentures of Fumarolic Discharges. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A.T. (eds) Copahue Volcano. Active volcanoes of the world. Book Series. Springer-Verlag, 119-140, Heidelberg.

- Varekamp, J.C., Ouimette, A., Hermán, S., Bermúdez, A. y Delpino, D. 2001. Hydrothermal element fluxes from Copahue, Argentina: a "beehive" volcano in turmoil. Geology 29: 1059-1062.
- Varekamp, J.C., Ouimette, A.P. y Kreulen, R. 2004. The Magmato System at Copahue Volcano, Argentina. En: Wanty, R.B., Seal II, R.B. (eds.) Water-Rock Interaction 11. Bakema Publishers: 215-218, Leiden.
- Varekamp, J.C., Maarten de Moor, J., Merrill, M., Colvin, A., Goss, A., Vroon, P. y 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: a tectonic and magmatic view from the Andes to the Neuquen Basin (35°–39°S lat): The Geological Society of America Special Paper 407: 317-342.
- Varekamp, J.C., Ouimette, A.P., Herman, S.W., Flynn, K.S., Bermudez, A. y Delpino, D. 2009. Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina. Applied Geochemistry 24: 208-20.
- Varekamp, J.C., Zareski, J.E., Camfield, L.M. y Todd, E. 2016. Copahue Volcano and Its Regional Magmatic Setting. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A.T. (eds) Copahue Volcano. Active volcanoes of the world. Book Series, Springer-Verlag: 81-117, Heidelberg.
- Watanabe, T. 1940. Eruptions of molten sulphur from the Siretoko-Iôsan volcano, Hokkaidô, Japan. Japanese Journal of Geology and Geography 17: 289-310.
- Wohletz, K.H. 1983. Mechanisms of hydrovolcanic pyroclast formation: grain-size, scanning electron microscopy, and experimental studies. Journal of Volcanology and Geothermal Research 17: 31-63.

Recibido: 3 de mayo de 2016 Aceptado: 21 de diciembre de 2016