

SEGUIMIENTO GEOQUÍMICO DE LAS AGUAS ÁCIDAS DEL SISTEMA VOLCÁN COPAHUE-RÍO AGRIO: POSIBLE APLICACIÓN PARA LA IDENTIFICACIÓN DE PRECURSORES ERUPTIVOS

Mariano AGUSTO¹, Alberto CASELLI¹, Franco TASSI², María DOS SANTOS AFONSO³ y Orlando VASELLI²

¹ GESVA, Dpto. Cs. Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. Buenos Aires. E-mail: magusto@gl.fcen.uba.ar

² Department of Earth Sciences, University of Florence, Florencia, Italia.

³ INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. Buenos Aires.

RESUMEN

El sistema magmático hidrotermal desarrollado en el Complejo Volcánico Caviahue Copahue (CVCC) se encuentra caracterizado por una laguna caliente y ácida alojada en el cráter activo del edificio del volcán Copahue, dos vertientes ácidas calientes que surgen del flanco este del volcán y que aguas abajo se unen para formar el río Agrío, y una serie de áreas con manifestaciones hidrotermales aledañas al edificio volcánico. En el presente trabajo se dan a conocer nuevos datos correspondientes al muestreo realizado entre los años 2003-2009, con el objeto de caracterizar los distintos tipos de aguas de la región y analizar variaciones temporales para identificar anomalías que puedan ser utilizadas en futuros trabajos de vigilancia volcánica. De acuerdo con las características de las distintas manifestaciones en fase líquida presentes en el área del complejo volcánico, se definieron subsistemas según: aguas del sistema volcánico-hidroológico (SVH); aguas calentadas por vapor (ACV); y aguas de deshielo (AD) neutras. A partir del seguimiento geoquímico realizado en el sistema volcánico-hidroológico se identificó un patrón de comportamiento estacional en las concentraciones del río Agrío superior, sensiblemente afectado durante el periodo de anomalía térmica (AT) registrado en el cráter a mediados del año 2004 por un marcado descenso de la temperatura. Este evento fue atribuido a una obturación del sistema de fracturas que alimenta la laguna cratérica por procesos de sobresaturación y precipitación, como consecuencia del arribo de fluidos profundos hiperconcentrados. Se considera que este mecanismo sería el responsable de los eventos freáticos del volcán durante la década del 90.

Palabras clave: *Volcanología, geoquímica de fluidos, monitoreo, riesgo volcánico.*

ABSTRACT

Geochemical surveillance of acidic waters from Copahue Volcano-Río Agrío System: possible application for identifying eruptive precursors.

The magmatic hydrothermal system developed at the Caviahue Copahue Volcanic Complex (CCVC) is characterized by an acidic hot lake located on the active crater of the Copahue volcano, two acid hot springs seep out from the eastern flank of the edifice that merge downstream to form the Agrío river and several hydrothermal manifestations nearby the volcanic edifice. This work present new information corresponding to samples obtained between 2003-2009 in order to characterize the different type of waters of this region and analyze temporal variation allowing the identification of anomalies that could be used for future monitoring works. According the characteristic of the different manifestations of the liquid phase present in the area of this volcanic complex, different subsystems were defined: waters from the Volcanic-Hydrologic System; Steam Heated waters; and Snow Melt waters. From the geochemical monitoring a seasonal behavior pattern was identify in upper Agrío river concentrations, sensible affected during the thermal anomaly period (AT) registered at the crater lake at mid-year 2004 showing a sharp decrease in temperature. This event was attributed to an obstruction of the fracture system that feed the crater lake due to an oversaturation and precipitation as a consequence of the arrival of hyper-concentrated deep fluids. This mechanism is considered to be responsible of the phreatic events occurred during the 90's.

Keywords: *Volcanology, geochemistry of fluids, monitoring, volcanic risk.*

INTRODUCCIÓN

En sistemas volcánicos activos, la realización de extensos y detallados trabajos

de investigación geoquímica de las descargas fluidas (aguas y gases) es el punto de partida previo al desarrollo de cualquier seguimiento geoquímico involu-

crado en un programa de monitoreo. Las variaciones composicionales y de las características físico-químicas dependientes del tiempo son la base de un correcto

seguimiento geoquímico periódico, más aún, cuando el pronóstico de eventos eruptivos continua siendo un gran desafío. Esto se debe en gran medida a que el comportamiento natural de la mayoría de los volcanes activos permanece aún desconocido, debido fundamentalmente a la ausencia de trabajos de estudio y seguimiento con alta frecuencia de muestreo a largo término (Menyailov 1975, Gigenbach 1987 y 1996, Martini *et al.* 1991, Tassi *et al.* 2005). Actualmente, a pesar de la gran cantidad de volcanes a lo largo de la cordillera de los Andes, pocos son los volcanes activos andinos que están siendo observados por nuestro país (ninguno monitoreado en forma sistematizada y en tiempo real), y la mayoría de ellos no han sido estudiados desde el punto de vista geoquímico.

A partir del ciclo eruptivo que comenzó en el volcán Copahue durante la década del 90, y en particular desde la más importante del año 2000, algunos grupos de investigación se dedicaron al estudio de los productos volcánicos (Delpino y Bermúdez 2002, Naranjo y Polanco 2004), pero no al análisis y seguimiento de las señales de actividad volcánica del sistema (sismología, geoquímica, deformación, etc.). En este sentido, desde el año 2004 se está estudiando el comportamiento geoquímico de las manifestaciones de fluidos magmáticos-hidrotermales (gases fumarólicos y aguas termales) de este sistema volcánico. Son escasos los antecedentes relacionados a este tema específico en el país y en especial en este sistema volcánico, entre los que se destacan JICA (1992), Martini *et al.* (1997), Panarello (2002) y Mas *et al.* (2000), en todos los casos aplicados al estudio geotérmico del área. Con respecto a la geoquímica del sistema hidrotermal asociado al edificio volcánico, Varekamp *et al.* (2001) realizaron estudios geoquímicos del ambiente volcánico hidrotermal para una caracterización pos eruptiva, pero nuevamente sin una aplicación tendiente al análisis y seguimiento de señales que indiquen reactivaciones del sistema volcánico. Sin embargo, en un importante trabajo de muestreo anual entre los años 1997 y

2004 (Varekamp *et al.* 2009) se observaron cambios composicionales en las descargas termales del edificio volcánico, en especial durante la erupción del año 2000 con aumentos en las concentraciones de determinadas especies. Los autores atribuyen este incremento a un rejuvenecimiento del sistema por arribo de nuevos fluidos de origen magmático.

En el presente trabajo se dan a conocer nuevos datos correspondientes al estudio y seguimiento geoquímico realizado a las descargas fluidas del sistema volcánico e hidrológico asociado, entre los años 2003 y 2009. El objeto de este trabajo es obtener una detallada caracterización de las distintas manifestaciones acuosas del sistema, analizar las variaciones temporales de las concentraciones y propiedades físico-químicas y así contribuir con el establecimiento de una línea de base. La mayor frecuencia de muestreo permitió identificar variaciones estacionales en las composiciones del sistema volcánico hidrotermal asociado al río Agrio, e identificar anomalías que pueden ser utilizadas en futuros trabajos de monitoreo y vigilancia volcánica.

MARCO GEOLÓGICO

El Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (CVCC), que conforma la denominada "Caldera del Agrio" (38°S - 71°O), en la zona de transición entre los Andes Centrales y los Andes Patagónicos (Folguera y Ramos 2000, Melnick *et al.* 2006), se ubica dentro de la Zona Volcánica Sur (SVZ: 33,3° a los 46°S). Este complejo presenta la particularidad de alojar un importante sistema volcánico-magmático-hidrotermal, objeto de estudio de este trabajo, compuesto por el edificio del volcán Copahue (37,9°S - 71,2°O, 2977 m s. n. m.) y las áreas geotermales que se encuentran dentro de la caldera (Fig. 1). La secuencia volcanoestratigráfica y estructuramiento del área de estudio ha sido planteada y revisada por distintos autores (Pesce 1989, Linares *et al.* 1999, Rojas Vera *et al.* 2009, Sruoga y Consoli 2011, entre otros). Particularmente, la estratigrafía y mineralogía de alteración involucrada en

el reservorio geotérmico y en las áreas geotermales han sido estudiadas en detalle por JICA (1992), Mas (1993), Mas *et al.* (1996) y Vallés *et al.* (2004).

El volcán Copahue es un estratovolcán poligenético andesítico a basáltico-andesítico activo de 8 por 22 km en su base (Polanco 2003), ubicado en el sector occidental de la caldera. Según Linares *et al.* (1999) el actual edificio volcánico comenzó a construirse hace 1,2 Ma., sin embargo de acuerdo, con recientes edades presentadas por Sruoga y Consoli (2011) este se habría desarrollado en los últimos 0,12 Ma., y es aún motivo de controversia. El volcán presenta en la cima nueve cráteres orientados en dirección OSO-ENE, de los cuales el ubicado en el extremo ENE es el más activo en la actualidad. Durante los últimos 250 años este volcán ha experimentado al menos 12 erupciones de baja magnitud freáticas y freatomagmáticas (Martini *et al.* 1997, Naranjo y Polanco 2004). El último ciclo eruptivo se desarrolló desde el cráter más oriental durante la década del 90, donde las erupciones de julio-agosto de 1992 y septiembre de 1995 fueron dominadas por una componente freática caracterizada por la emisión de azufre piroclástico, mientras que la más importante se desarrolló entre julio y octubre del 2000 de características freatomagmáticas involucrando fundamentalmente material juvenil (Delpino y Bermúdez 1993 y 2002, GVN 2000 a, b). Los productos eruptivos afectaron principalmente a las localidades de Copahue y Caviahue, ubicadas a 5 km al noreste y 9 km al este del edificio volcánico respectivamente (Fig. 1).

El sistema volcánico-magmático-hidrotermal

Como se mencionó anteriormente, el Complejo Volcánico Copahue-Caviahue aloja un importante sistema volcánico-magmático-hidrotermal, cuyas manifestaciones superficiales son el edificio del volcán Copahue y las áreas geotermales que se encuentran dentro de la caldera (Fig. 1). Para una mejor identificación de las aguas de la región, se las definió en subsistemas de acuerdo con rasgos de

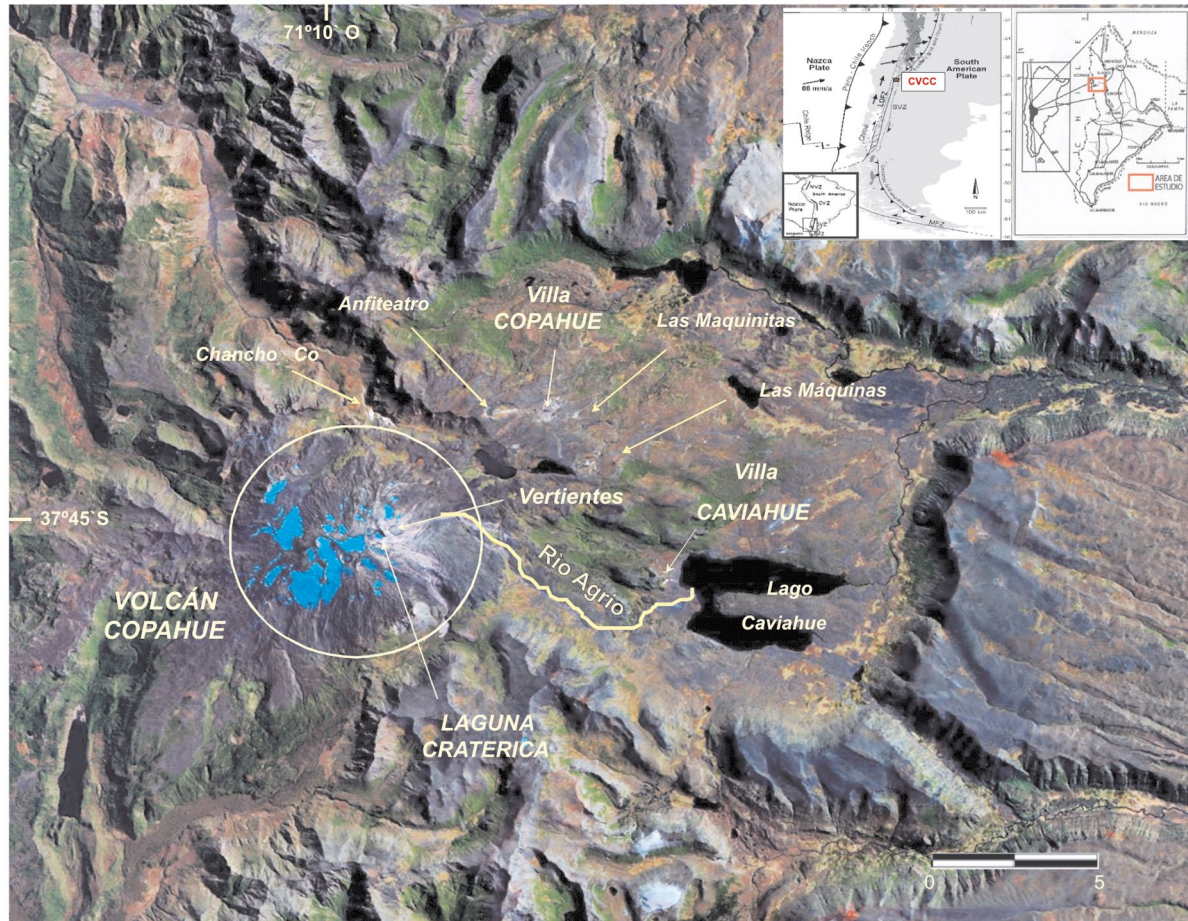


Figura 1: Ubicación del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (CVCC) y principales manifestaciones, volcán Copahue (laguna cratérica y vertientes) y áreas geotermales (Chanco-Co, Anfiteatro, Copahue, Las Maquinitas y Las Máquinas).

asociación superficiales (Agusto 2011), según:

a) Aguas pertenecientes al sistema volcánico-hidroológico (SVH) que involucran la laguna Cratérica (Cr) alojada en el cráter activo del volcán, las Vertientes (V1 y V2) que emanan del flanco externo este del edificio volcánico, el río Agrio superior que se forma a partir de la confluencia de las vertientes, el lago Caviahue que recibe las aguas del río Agrio superior, y el río Agrio inferior que es el único efluente del lago Caviahue (Fig. 2).

b) Aguas pertenecientes a las distintas áreas geotermales denominadas como aguas calentadas por vapor (ACV) de las áreas Las Máquinas, Las Maquinitas, Termas de Copahue, Anfiteatro y Chanco-Co (Fig.1), correspondientes a aguas termales en su mayoría asociadas a aguas burbujeantes (“boiling, bubbling y mud pools”).

c) Aguas pertenecientes a los cursos y

cuerpos de aguas que no presentan ninguna relación con el sistema volcánico o las áreas geotermales, cuyo origen es principalmente la fusión del manto de nieve acumulado durante la etapa invernal y precipitaciones en general (nieve y lluvia), denominadas como aguas de deshielo (AD) y que involucran a las lagunas Las Mellizas, el arroyo Pucón Mahuida, el río Dulce, el río Hualcupén y el río Trolope (Fig. 2).

Las aguas del sistema volcánico-hidroológico son la expresión superficial del ambiente volcánico hidrotermal que se desarrolla por debajo del cráter, en el interior del edificio volcánico. El volcán Copahue presenta en su cráter activo una laguna ácida termal. La laguna cratérica del volcán Copahue (Cr) es una salmuera ácida, con valores de pH inferiores a 1, y temperaturas que habitualmente varían entre 21 y 54° C (Mange 1978, Varekamp

et al. 2001, Caselli *et al.* 2005, Agusto *et al.* 2010). La superficie de la laguna cratérica se encuentra a una altitud relativamente estable de 2700 m s. n. m. y presenta un diámetro aproximado de 250 metros, mientras que su profundidad permanece desconocida. El aspecto habitual de las aguas de la laguna cratérica es turbio y de color gris-verdoso, con permanente emisión de vapores ácidos. Sobre la superficie del agua es común observar flotando planchas de azufre nativo de color amarillo, que luego se depositan sobre las orillas. Desde el flanco oriental del edificio volcánico, emanan dos vertientes ácidas calientes y estrechamente relacionadas con el sistema volcánico hidrotermal (Fig. 2). Las aguas de las vertientes también presentan condiciones de altas temperaturas y acidez, con valores de pH que oscilan entre 1 y 2, y temperaturas de entre 50 y 80° C (Varekamp *et al.* 2001 y

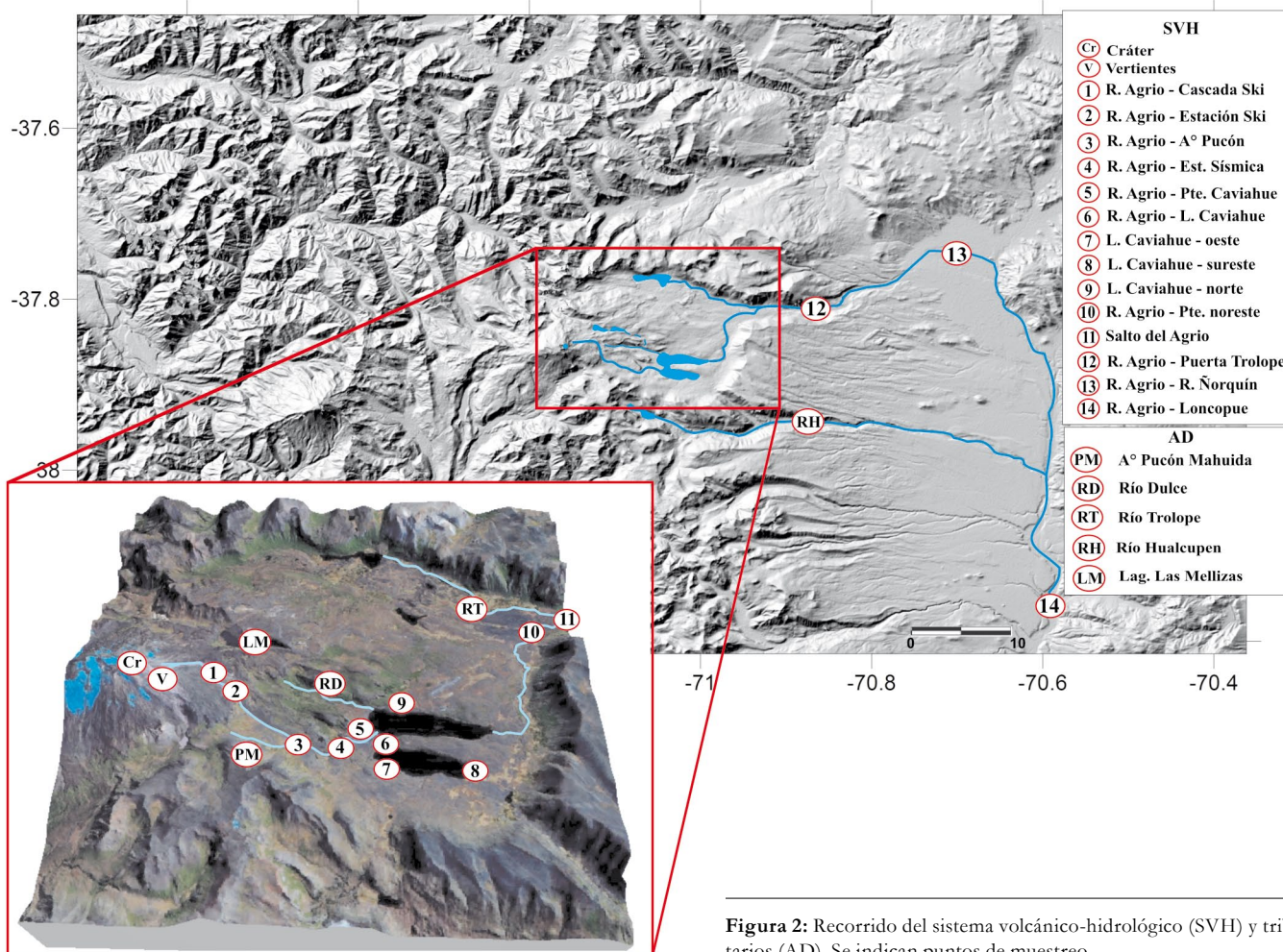


Figura 2: Recorrido del sistema volcánico-hidrológico (SVH) y tributarios (AD). Se indican puntos de muestreo.

2009, Caselli *et al.* 2005). Las dos vertientes se encuentran separadas por 200 m aproximadamente con diferentes altitudes, a 2590 msnm la localizada al sur (V1) y a 2545 m s.n.m. la ubicada hacia el norte (V2). Las vertientes confluyen aproximadamente unos 500 metros aguas abajo para formar las nacientes del río Agrio superior, y cuya composición química afecta al sistema hidrológico (pasando por el lago Caviahue y el río Agrio inferior) hasta la localidad de Loncopué 80 km aguas abajo (Tassi *et al.* 2007, Varekamp *et al.* 2009, Agosto *et al.* 2010).

METODOLOGÍAS DE ANÁLISIS Y MUESTREO

Mediante mediciones de campo se determinaron temperatura, pH y conductividad-TDS de los distintos puntos de

muestreo. Las muestras fueron colectadas en botellas plásticas por duplicado para análisis de aniones (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^- , Br^- , B , SiO_2), cationes y elementos trazas (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe_{tot} , Mn_{tot} , Li^+ , Al^{3+} , NH_4^+). Para el caso en que el agua muestreada presentaba un pH superior a 3, la botella para análisis de cationes y elementos trazas fue acidificada con 0,15 ml de HNO_3 concentrado de alta pureza. Los análisis de las muestras fueron realizados mediante técnicas de espectrometría de absorción atómica (AAS: Perkin-Elmer Analyst 100), cromatografía iónica (IC: Metrohm 761) y espectrometría molecular (MS: Hach 2010), en los laboratorios del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Florencia (Italia); INQUIMAE de la Universidad de Buenos Aires y de la CNEA, para la

determinación de elementos mayoritarios y trazas en aguas.

RESULTADOS

En el cuadro 1 se presentan los puntos muestreados con los respectivos valores de campo (temperatura, pH, conductividad específica SC) y la composición de las aguas analizadas. Como se mencionó anteriormente, en las aguas del sistema volcánico-hidrológico se encuentran las condiciones más extremas de la región, en particular en las cabeceras del sistema, en el cráter y vertientes. La composición química en Cr (pH 0,3-0,8 y temperatura de hasta 42°C) está caracterizada por altas concentraciones de SO_4^{2-} , Cl^- , F^- y Br^- (valores de hasta 33000, 11500, 850 y 25 mg/l), similares a las presentes en V1 y V2 con valo-

res de pH menores a 1,8 y temperaturas máximas de 81° C. Al igual que con los aniones, las aguas del sistema volcánico-hidrologico presentan las mayores concentraciones de elementos formadores de roca de la región (EFR: Na, K, Ca, Mg, Fe, Si, Al) (Cuadro 1). El río Agrio superior, desde su fuente en la confluencia de las vertientes hasta el ingreso al lago Caviahue, muestra un importante descenso en la salinidad (conductividad eléctrica, SC, de 284 a 1,05 mS/cm), y por lo tanto en sus concentraciones, debido al ingreso de varios tributarios menores provenientes de aguas de deshielo, mientras que el incremento de pH va solo desde 1,5 a 2,7 (Cuadro 2). El lago Caviahue, que también recibe aguas de deshielo, como por ejemplo el río Dulce (pH=6,65 y SC=0,01 mS/cm), presenta rasgos físicos y químicos homogéneos (pH=3,12, SC=1,06 mS/cm) incluso a diferentes profundidades (Gammons *et al.* 2005, Tassi *et al.* 2007). El río Agrio inferior es progresivamente diluido desde su salida del lago Caviahue (SC=1,05 mS/cm) por sus principales tributarios, los ríos Trolope, Ñorquín y Hualcupen, aunque sus valores de pH se mantienen constantes (3,48 a 3,74) hasta la confluencia con el río Ñorquín, 40 km aguas abajo del lago Caviahue aproximadamente. A partir de este punto el pH comienza a aumentar en forma mucho más sensible y en la localidad de Loncopué presenta un valor de 6,72 (Fig. 3) indicando condiciones de neutralidad (Agusto *et al.* 2010).

Como se desprende del cuadro 1, en mayo del 2004 el agua de la laguna del cráter registró una anomalía térmica, descendiendo la misma a 13,5° C, cuando su valor habitual se encuentra por encima de los 30° C (Caselli *et al.* 2005). La misma se presentaba generalmente de color gris verdoso, con gran turbidez, con bandas y aureolas de azufre en la superficie. En julio del mismo año, la laguna se congeló (80% de la superficie) y tomó un color turquesa, hecho que ocurrió por primera vez según los pobladores de Caviahue y que no se registra con anterioridad en antecedentes científicos (Caselli *et al.* 2005, Agusto *et al.* 2010). Al mes siguiente,

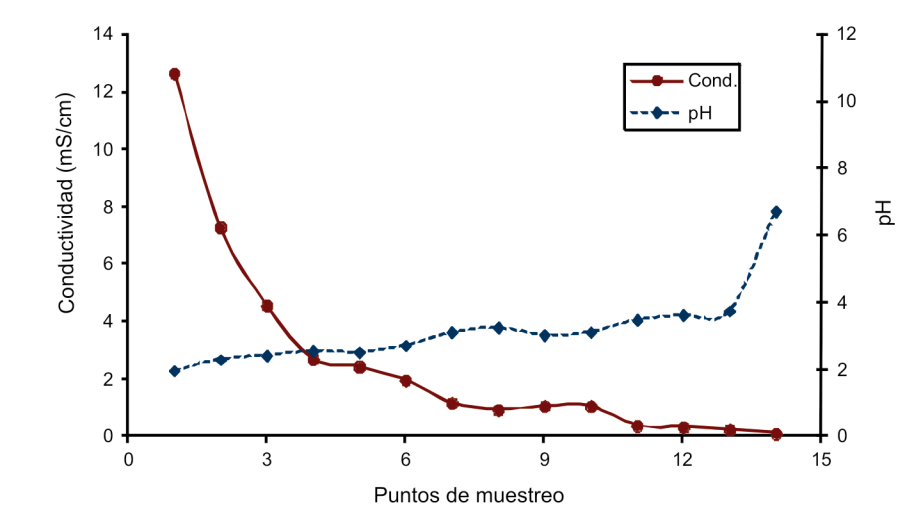


Figure 3: Variación espacial de la conductividad y el pH en el recorrido del sistema volcánico-hidrologico (SVH) en el tramo río Agrio superior-lago Caviahue-río Agrio inferior hasta la localidad de Loncopué. Referencia de puntos de muestreo en figura 2 y cuadro 2.

te, agosto 2004, el lago estaba congelado en un 40% de su superficie y nuevamente presentaba su color gris verdoso habitual, con abundantes manchas amarillas de azufre. Hacia fines del mismo año el cráter recuperó su aspecto y temperatura habitual, que hasta el 2010 se mantienen (Fig. 4). Simultáneamente, durante este período de anomalía térmica (AT) en la laguna del cráter, las vertientes mantuvieron temperaturas relativamente altas sin acusar el marcado descenso de temperatura del cráter del edificio volcánico.

DISCUSIÓN

Las aguas pertenecientes al sistema volcánico-hidrologico están relacionados a un ambiente volcánico-hidrotermal subcratérico, que actúa como un condensador directo de la permanente emisión de fluidos provenientes del ambiente magmático que alimenta la actividad del volcán Copahue, y que son efectivamente trasladados al río Agrio a través de las vertientes (Varekamp *et al.* 2001 y 2009, Caselli *et al.* 2005, Tassi *et al.* 2007 y Agusto *et al.* 2010).

Como se mencionó anteriormente, en mayo del 2004 el agua de la laguna del cráter registró una anomalía térmica (AT), llegando a un congelamiento superficial durante los meses de julio y agosto, mientras que las temperaturas de las vertien-

tes se mantuvieron relativamente altas. El descenso en la temperatura y congelamiento de la laguna cratérica no estuvo relacionado con condiciones ambientales, ya que las condiciones climáticas de la zona durante el período de AT se mantuvieron dentro de los valores habituales para la época y la región (AICRNN, 2007). Por lo tanto, este descenso de la temperatura de las aguas del cráter, indica que se habría producido una significativa disminución (parcial o total?) del flujo térmico que alimenta la laguna cratérica, señalando un comportamiento anómalo del sistema volcánico-hidrotermal que se desarrolla en el interior del edificio volcánico.

En la figura 5 se puede observar las variaciones composicionales de las aguas de los miembros del sistema volcánico-hidrologico más directamente involucrados con el edificio volcánico (laguna Cratérica, Vertientes y río Agrio superior). En el gráfico se muestran las variaciones de salinidad, considerada como la sumatoria de las concentraciones de los aniones y cationes mayoritarios (SO_4^{2-} , Cl^- , F^- y Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} respectivamente) en mg/l, durante todo el período de muestreo, señalándose el intervalo AT. En la figura 5 se puede reconocer para una de las vertientes (V1) y la laguna Cratérica (Cr) los valores más bajos de salinidad antes y durante el intervalo AT,

CUADRO 1: Temperaturas de emisión (° C), valores de pH y conductividad (SC, mS/cm) y composición química de las distintas aguas de la región.

Punto de Muestreo	Fecha	T °C	pH	SC	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Cl ⁻	F ⁻	Br ⁻	Na	K	Ca	Mg	Fe	Si	Al
Laguna Cráter	05/05/04	13,8	0,8	n.a	n.a	9590	3805	423	n.a	280	79	419	296	262	n.a	416
	20/08/04	0?	0,6	n.a	n.a	11915	4385	249	n.a	609	178	375	324	337	41	585
	13/04/05	n.a	n.a	n.a	n.a	8875	6498	1134	n.a	417	201	715	311	292	64	817
	13/06/05	42	n.a	n.a	n.a	9903	6668	768	n.a	366	188	745	282	355	84	914
	15/09/05	31,6	0,8	60500	n.a	10127	7164	864	n.a	290	181	636	232	327	101	878
	06/12/05	32,7	0,4	101500	n.a	17134	7486	932	n.a	364	246	570	232	313	64	451
	08/04/06	33	0,6	65200	n.a	17326	7135	568	13	1006	186	834	397	314	61	566
	29/01/07	39	1,7	9500	n.a	22476	8145	625	16	422	202	689	293	n.a	n.a	n.a
	30/11/07	n.a	n.a	n.a	n.a	32016	11012	766	24	399	242	802	276	n.a	n.a	n.a
	11/12/07	n.a	n.a	n.a	n.a	33003	11552	851	23	448	275	898	321	n.a	n.a	n.a
14/03/08	n.a	n.a	n.a	n.a	18980	5874	450	7	227	163	565	207	n.a	n.a	n.a	
Vertiente 1	25/02/04	n.a	n.a	n.a	n.a	2746	2192	287	n.a	245	34	203	405	367	n.a	443
	15/01/04	n.a	n.a	n.a	n.a	2190	1747	246	n.a	73	9	89	120	135	n.a	126
	05/05/04	81	1,6	n.a	n.a	14995	2140	441	n.a	1562	225	989	703	495	n.d	1492
	13/04/05	62	1,4	n.a	n.a	11988	7026	524	n.a	759	263	735	814	672	49	1510
	08/04/06	68,3	0,8	28400	n.a	12236	5025	419	n.a	950	262	516	814	765	39	911
	29/01/07	n.a	n.a	n.a	n.a	14587	4929	406	n.a	981	214	589	599	n.a	n.a	n.a
	31/05/07	n.a	n.a	n.a	n.a	20050	7107	357	14	1035	322	803	819	n.a	n.a	n.a
	30/11/07	n.a	n.a	n.a	n.a	19643	5798	290	8	792	377	736	602	n.a	n.a	n.a
	11/12/07	n.a	n.a	n.a	n.a	20687	6211	314	10	851	416	800	599	n.a	n.a	n.a
	15/12/07	n.a	n.a	n.a	n.a	20887	6280	294	11	828	403	762	583	n.a	n.a	n.a
	05/01/08	n.a	n.a	n.a	n.a	21651	6477	309	10	893	446	794	601	n.a	n.a	n.a
	12/01/08	64,8	1,7	33500	n.a	21538	6558	306	15	787	445	755	572	n.a	n.a	n.a
	12/02/08	n.a	n.a	n.a	n.a	25703	7804	307	16	1006	537	735	677	n.a	n.a	n.a
	02/03/08	n.a	n.a	n.a	n.a	25757	7651	326	14	1011	525	748	722	n.a	n.a	n.a
	11/03/08	n.a	n.a	n.a	n.a	26084	7424	317	12	1028	535	741	823	n.a	n.a	n.a
	07/12/08	n.a	n.a	n.a	n.a	18748	5065	146	60	587	359	764	462	n.a	n.a	n.a
	09/12/08	n.a	n.a	n.a	n.a	19218	5182	78	60	616	380	791	475	n.a	n.a	n.a
02/01/09	n.a	n.a	n.a	n.a	21905	6326	153	63	706	430	742	495	n.a	n.a	n.a	
22/01/09	60	0,8	32200	n.a	22700	6598	221	63	753	456	738	511	n.a	n.a	n.a	
Vertiente 2	05/05/04	52	1,3	n.a	n.a	16260	1825	139	n.a	1010	161	985	628	485	n.a	1140,86
	20/08/04	70	1,4	n.a	n.a	20590	8283	232	n.a	997	211	720	1469	678	n.a	1991
	13/04/05	44,5	1,5	n.a	n.a	9700	5341	375	n.a	537	171	670	622	653	40	1123
	08/04/06	38,4	1,5	23800	n.a	18085	7468	604	n.a	769	129	587	588	480	27	689
	29/01/07	20	2,3	21200	n.a	5701	1641	169	n.a	219	72	181	252	n.a	n.a	n.a
	12/01/08	45,8	1,7	23700	n.a	15158	4901	272	12	630	267	634	474	n.a	n.a	n.a
	22/01/09	23,9	1,0	39000	n.a	6688	2113	114	55	232	99	318	204	n.a	n.a	n.a
Río Agrío Inferior	06/11/03	7,8	2,4	1560	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	29	5	47	48	n.d	27	102
	15/01/04	n.a	3	n.a	n.a	585	457	57	n.a	51	6	79	93	74	n.a	81
	25/01/04	n.a	3	n.a	n.a	737	594	70	n.a	66	6	89	120	96	n.a	111
	24/02/04	n.a	2	n.a	n.a	1438	1135	123	n.a	131	22	160	247	219	n.a	236
	05/05/04	5,5	2	n.a	n.a	1604	614	57	n.a	88	15	161	152	137	n.d	123
	20/08/04	0,4	2,3	n.a	n.a	1720	890	30	n.a	40	15	79	103	617	n.a	136
	12/11/04	7,4	2,4	n.a	n.a	598	238	15	1,3	29	10	58	49	50	n.a	59
	13/04/05	12,1	2	n.a	n.a	1977	1067	70	n.a	122	35	166	153	170	23	230
	15/09/05	0,8	2,2	5100	n.a	799	437	38	n.a	49	17	56	59	79	16	106
	06/12/05	12,5	2,7	1438	n.a	391	123	11	n.a	6	10	22	22	23	9	29
	08/04/06	7,3	2,6	9685	n.a	2255	834	90	n.a	116	41	153	108	121	17	164
	14/11/06	4	2,7	1975	n.a	490	174	14	0,3	9	4	33	31	36	n.a	42
	29/01/07	17,3	2,8	3420	n.a	983	312	23	n.a	54	13	68	62	n.a	n.a	n.a
	12/11/07	30	2,5	5370	n.a	1109	344	25	0,6	53	19	69	56	n.a	n.a	n.a
19/11/07	n.a	n.a	n.a	n.a	994	303	26	0,5	51	18	71	56	n.a	n.a	n.a	
28/11/07	n.a	n.a	n.a	n.a	692	202	21	0,3	32	12	43	34	n.a	n.a	n.a	
27/12/07	n.a	n.a	n.a	n.a	1303	388	28	0,6	62	24	82	67	n.a	n.a	n.a	

CUADRO 1: Continuación.

Punto de Muestreo	Fecha	T °C	pH	SC	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Cl ⁻	F ⁻	Br ⁻	Na	K	Ca	Mg	Fe	Si	Al
Río Agrio Inferior	13/01/08	22,5	2,7	7200	n.a	2342	696	58	1,3	103	42	137	104	n.a	n.a	n.a
	27/01/08	n.a	n.a	n.a	n.a	2229	655	54	1,2	99	39	128	101	n.a	n.a	n.a
	10/02/08	n.a	n.a	n.a	n.a	2711	791	59	1,5	116	49	147	116	n.a	n.a	n.a
	19/02/08	n.a	n.a	n.a	n.a	3463	979	96	2,0	137	60	168	130	n.a	n.a	n.a
	02/03/08	n.a	n.a	n.a	n.a	4496	1239	95	2,5	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
	16/03/08	15,7	1,5	23760	n.a	6656	1794	176	6,7	250	114	285	240	n.a	n.a	n.a
	30/04/08	n.a	n.a	n.a	n.a	4670	1342	186	2,4	184	86	236	201	n.a	n.a	n.a
	04/05/08	n.a	n.a	n.a	n.a	5840	1637	127	4,2	218	101	283	227	n.a	n.a	n.a
	24/06/08	n.a	n.a	n.a	n.a	1513	443	73	0,8	55	26	92	57	n.a	n.a	n.a
	20/07/08	n.a	n.a	n.a	n.a	6266	1744	121	3,2	62	29	103	67	n.a	n.a	n.a
	27/07/08	n.a	n.a	n.a	n.a	1752	493	74	0,9	64	29	104	69	n.a	n.a	n.a
	08/08/08	n.a	n.a	n.a	n.a	844	232	21	0,4	31	15	53	34	n.a	n.a	n.a
	26/08/08	n.a	n.a	n.a	n.a	1790	496	73	1,0	62	27	102	68	n.a	n.a	n.a
	09/09/08	n.a	n.a	n.a	n.a	863	232	21	0,4	31	14	51	34	n.a	n.a	n.a
	23/09/08	n.a	n.a	n.a	n.a	861	229	21	0,4	32	15	53	35	n.a	n.a	n.a
	30/09/08	n.a	n.a	n.a	n.a	861	230	21	0,4	31	15	53	35	n.a	n.a	n.a
	07/10/08	n.a	n.a	n.a	n.a	874	231	21	0,4	31	14	52	34	n.a	n.a	n.a
29/12/08	n.a	n.a	n.a	n.a	1138	321	17	3,6	43	19	73	52	n.a	n.a	n.a	
17/01/09	16,9	1,9	10140	n.a	2271	633	29	4,2	80	37	130	97	n.a	n.a	n.a	
Lago Caviahue	06/11/03	15	2,2	980	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	8	4	19	12	n.d	24	45
	05/05/04	10,9	2,4	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	8	7	49	22	16	n.d	14
	20/08/04	5	2,9	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.d	6	15	18	20	n.a	17
	12/11/04	9	3,1	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	8	5	30	16	19	n.a	17
	13/04/05	12,1	2,8	n.a	n.a	260	91	13,1	n.a	15	9	17	17	24	13	22
	15/09/05	6,1	2,9	1050	n.a	178	60	9,2	n.a	3	9	9	12	19	13	16
	06/12/05	8,5	2,7	1344	n.a	305	70	8,6	n.a	n.d	7	8	14	18	7	15
	08/04/06	12,1	3,0	1205	n.a	326	77	5,2	0,1	10	14	23	17	18	8	15
	14/11/06	8,6	2,8	1110	n.a	225	59	5,5	n.a	13	4	18	20	15	n.a	12
	14/11/06	SE10,1	3,3	930	n.a	186	52	4,8	n.a	10	3	14	16	6	n.a	10
	14/11/06	N 6,5	3,0	1060	n.a	229	65	5,8	n.a	12	4	18	19	16	n.a	14
	07/02/07	11,5	3,1	n.a	n.a	314	66	6,1	n.a	12	4	18	20	n.a	n.a	n.a
	12/11/07	8,6	2,8	1110	n.a	317	76	5,0	0,1	13	4	19	18	n.a	n.a	n.a
	17/01/09	15,4	2,9	1260	n.a	277	76	3,9	1,6	14	5	20	18	n.a	n.a	n.a
Río Dulce	06/11/03	5	6	18,3	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	2	n.d	4	1	n.d	9	0,03
	05/05/04	4,8	6,4	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.d	4	19	3	n.d	n.d	n.d
	20/08/04	1,2	6,4	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.d	3	11	2	0,44	n.a	0,12
	12/11/04	5,4	7,3	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	1	1	15	1	0,67	n.a	0,48
	13/04/05	11,5	6,5	n.a	n.a	42,9	17,5	n.d	n.a	25,3	10,3	9,4	8	0	12	n.d
	15/09/05	4,2	6,9	n.a	n.a	8,2	3,6	n.d	n.a	n.d	3	n.d	n.d	n.d	10	n.d
	06/12/05	6,5	5,3	0	n.a	3,0	1,0	n.d	n.a	n.d	2,3	n.d	n.d	n.d	3	n.d
	08/04/06	8,3	7,7	78,8	n.a	13	5,3	0,1	0,03	4,8	13,6	8,1	3	n.d	7	n.d
	14/11/06	4	6,7	10	8,5	3,5	0,8	2,3	n.a	0,6	1,4	1	0,1	n.a	n.a	n.a
	17/01/09	19,2	6,6	215	n.a	65,1	15,5	1,3	0,10	9,3	2,8	14,4	10,8	n.a	n.a	n.a
RA - Puente noreste	14/11/06	10,2	3,1	1050	n.a	218	60	5,2	0,06	11	3,6	16,8	18,3	16,7	n.a	12
RA - Salto del Agrio	14/11/06	12	3,5	380	n.a	85	23	2,1	0,05	7,3	2	10,6	8,8	5,1	n.a	4,5
RA - Puerta de Trollope	14/11/06	12,6	3,6	330	n.a	83	23	1,9	0,02	5,4	1,8	8,9	7,4	1,8	n.a	4,3
RA - Puente Río Ñorquin	14/11/06	12,8	3,7	240	n.a	73	20	1,6	0,03	5,3	2	12,8	6,9	n.a	n.a	3,3
RA - Loncopue	14/11/06	14,2	6,7	110	13,4	34	8,5	0,65	0,01	1,3	1,9	11,3	5,3	n.a	n.a	n.a
Lagunas Las Mellizas	14/11/06	1	6,3	290	6,8	44	11	0,51	0,02	6,5	2	9,6	9	n.a	n.a	n.a
Río Hualcupen	14/11/06	11,5	7,0	10	15,1	0,8	0,4	0,05	0,00	1,7	0,8	2,1	0,9	n.a	n.a	n.a
Arroyo Pucón Mahuida	14/11/06	4,7	6,3	30	3,7	12	1,0	0,21	n.d	1,6	1,0	2,1	1,6	n.a	n.a	n.a
Río Trollope	14/11/06	11	6,2	30	16,8	7,8	2,3	0,11	0,00	2,7	1,1	3,3	2,1	n.a	n.a	n.a

Concentraciones expresadas en mg/l. n.d: no detectado, n.a: no analizado.



Figura 4: Cráter activo del volcán Copahué, donde se observa la evolución de la laguna cratérica durante los años 2004-2005 que involucra el periodo AT (mayo-agosto 2004).

respectivamente, y posteriormente indicar una tendencia de ascenso. Contrariamente, la otra vertiente (V2) presenta los mayores valores de salinidad de todo el periodo de muestreo durante el intervalo AT. Esto sugiere que existiría una mayor asociación entre Cr y V1, y que ambos se habrían afectado de manera más sensible a la disminución de flujo de alimentación. El aumento simultáneo en la salinidad de V2, asociado a las altas temperaturas que mantuvieron las vertientes en el intervalo AT, indica que no habría habido una caída del flujo profundo que alimenta al sistema en general, ya que de ser así también se debería haber acusado en V2. Es probable que los bajos valores en Cr y V1 se hayan debido a un descenso en la permeabilidad en los conductos someros que alimentan estas manifestaciones (Fig. 6). Esta obstrucción parcial (o total?) de los conductos daría lugar a la disminución en el flujo de ingreso que alimenta a la laguna cratérica y a la vertiente V1 (sin que necesariamente sean los mismos), con los consecuentes bajos valores de salinidad y el descenso de la temperatura en la laguna cratérica como consecuencia de la mayor exposición a las condiciones climáticas imperantes en la zona. Por otro lado, los

altos valores de salinidad en V2 indican que durante el intervalo AT, el flujo de descarga volcánico-hidrotermal se habría canalizado a través del sistema de fracturas que alimenta a V2.

Con respecto al río Agrio, podemos identificar para una primera etapa del muestreo una oscilación entre valores relativamente constantes, y una segunda etapa con valores de salinidad marcadamente superiores en concordancia con los aumentos registrados en Cr y V1 (Fig. 5). Esto indica que aunque ambas vertientes dan nacimiento y alimentan al río Agrio, sus variaciones composicionales estarían controladas principalmente por V1. Cabe destacar que durante la primera etapa del río Agrio presenta un patrón de comportamiento relativamente constante alterado durante el intervalo AT.

En la evolución temporal de las especies catiónicas de elementos formadores de roca (EFR) y aniónicas más importantes del río Agrio (Fig. 7), se reconoce un comportamiento general que se ajusta a un patrón marcadamente estacional, controlado por descensos en las concentraciones por efecto de dilución en los periodos de altas precipitaciones y deshielo, y valores máximos durante los periodos

de bajas precipitaciones. Sin embargo, se identifica un comportamiento anómalo para algunas especies durante el intervalo AT, donde se observa particularmente al K, Mg y Al modificando el patrón estacional (Fig. 7a), con valores relativamente mayores a los esperados para la etapa del año de altas precipitaciones (AICR-NN, 2007). El mismo comportamiento se observa en la variación temporal de las principales especies aniónicas, donde se reconoce un significativo aumento en los valores de SO_4 y Cl durante el intervalo AT (Fig. 7b).

El aumento relativo de las concentraciones de Mg durante el intervalo AT (Fig. 7a), de la misma forma que lo hiciera durante el periodo eruptivo del 2000 (Varekamp *et al.* 2004), estarían asociados y responderían a fluidos enriquecidos por la interacción con ambientes magmáticos relativamente jóvenes ricos en olivinas y piroxenos. Esto es consistente con la composición basáltica andesítica del edificio del volcán Copahué y en particular con el material juvenil eyectado en la erupción del 2000, de características máficas, con altos contenidos de olivinas, clinopiroxenos y plagiocasa (Delpino y Bermúdez 2002, Varekamp *et al.* 2006). De manera

similar al Mg, las concentraciones de Al y K presentan un incremento durante el intervalo AT (Fig. 7a) al igual que sucediera para el periodo eruptivo del 2000 (Varekamp *et al.* 2004). El incremento en estas especies se debería a los altos contenidos en la mineralogía involucrada en el proceso de interacción agua-roca, consistente con los altos contenidos de K en las rocas de la región y plagioclasas, andesina y labradorita, para el caso del Al (Mas *et al.* 1996, Vallés *et al.* 2004, Varekamp *et al.* 2006). Las concentraciones de los restantes cationes (Na, Ca y Fe) estarían controladas por la precipitación de minerales secundarios dentro del sistema, como por ejemplo alunita $[(K,Na)Al_3(SO_4)_2(OH)]$, anhidrita y yeso $[CaSO_4 \cdot 2H_2O]$ y jarosita $[(K,Na)Fe_3(SO_4)_2(OH)]$ entre los más importantes.

En la figura 7b, se puede identificar durante el intervalo AT un aumento relativo de los valores aniónicos respecto a los esperados para el periodo de deshielo en el río Agrio superior; ésto se observa principalmente en las concentraciones de SO_4 , seguido por Cl y en menor medida en F. Ésto es consistente con lo observado anteriormente, con un flujo anómalo de fluidos ácidos hiperconcentrados de origen profundo, y del mismo modo con el aumento en las concentraciones de especies catiónicas liberadas por el incremento de la interacción agua-roca en el sistema profundo y en el interior del edificio volcánico.

En la figura 8 se analizan temporalmente las relaciones de los grupos iónicos con respecto al SO_4 y Cl. En la figura 8a se identifica un pico negativo durante el intervalo AT para todos los miembros del sistema volcánico-hidroológico (SVH), indicando un aumento relativo de SO_4 con respecto al resto de los aniones en las aguas de todo el sistema. Luego del intervalo se producen picos positivos y posteriormente se estabiliza todo el sistema en valores de la relación que oscilan entre 1,3 y 1,4. Los picos positivos posteriores al intervalo indican un aumento relativo de los restantes aniones significativos (Cl y F). Esta alternancia de picos señala que durante el momento de la anomalía del

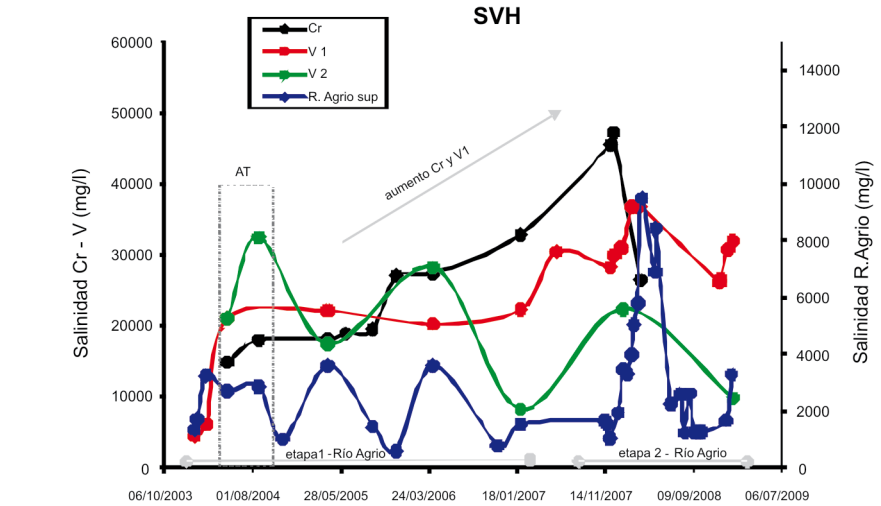


Figure 5: Variación temporal de la salinidad de las aguas en los distintos miembros que constituyen el sistema volcánico-hidroológico (SVH) (Cr, V1, V2 y río Agrio). Se señala periodo AT.

CUADRO 2: Sitios de muestreo y parámetros medidos in situ (temperatura ($^{\circ}C$), pH y conductividad (SC en mS/cm)) en el río Agrio.

Punto de muestreo	Localidad	T $^{\circ}C$	pH	SC (mS/cm)
Cr	Laguna del Cráter - vn. Copahue	39	1,7	9,5
V	Vertientes (V1 y V2)	20	2,3	21,2
1	Río Agrio - Cascada Estación Ski	3,8	1,9	12,64
2	Río Agrio - Estación Ski	3,7	2,3	7,28
3	Río Agrio - confluencia Pucón	5,8	2,4	4,56
PM	Arroyo Pucón Mahuida (tributario)	4,7	6,3	0,03
4	Río Agrio - Estación Sísmica	2,7	2,6	2,70
5	Río Agrio - puente Caviahue	4,2	2,6	2,43
6	Río Agrio - ingreso a lago Caviahue	4,0	2,7	1,97
LM	Lagunas Las Mellizas	1	6,1	0,29
RD	Río Dulce (tributario)	4,0	6,7	0,01
7	Lago Caviahue - costa oeste	9,3	3,1	1,17
8	Lago Caviahue - costa sureste	10,1	3,3	0,93
9	Lago Caviahue - costa norte	6,5	3,0	1,06
10	Río Agrio - Puente noreste	10,2	3,1	1,05
RT	Río Trolope (tributario)	11,0	6,2	0,03
11	Río Agrio - Salto del Agrio	12,0	3,5	0,38
12	Río Agrio - Puerta de Trolope	12,6	3,6	0,33
13	Río Agrio - confluencia río Ñorquín	12,8	3,7	0,24
RH	Río Hualcupén	11,5	7,0	0,01
14	Río Agrio - localidad de Loncopué	14,2	6,7	0,11

Las mediciones fueron desde sus nacientes hasta la localidad del Loncopué. El muestreo fue realizado durante una jornada en el término de 5 horas en noviembre de 2006.

sistema, se produce inicialmente un enriquecimiento SO_4 y posteriormente en Cl y F.

El ordenamiento de enriquecimientos de las especies de origen magmático (aniones), es coherente con el orden de desgasado de estas especies desde un fun-

dido, como así también desde un fluido desgasificado en ascenso (Martini 1993, Giggensbach 1996), y ha sido identificado en otros ambientes volcánicos como un indicador de inyección de magma fresco en el sistema (Martini 1993, Stix y Gaonac'h 2000). En este sentido, du-

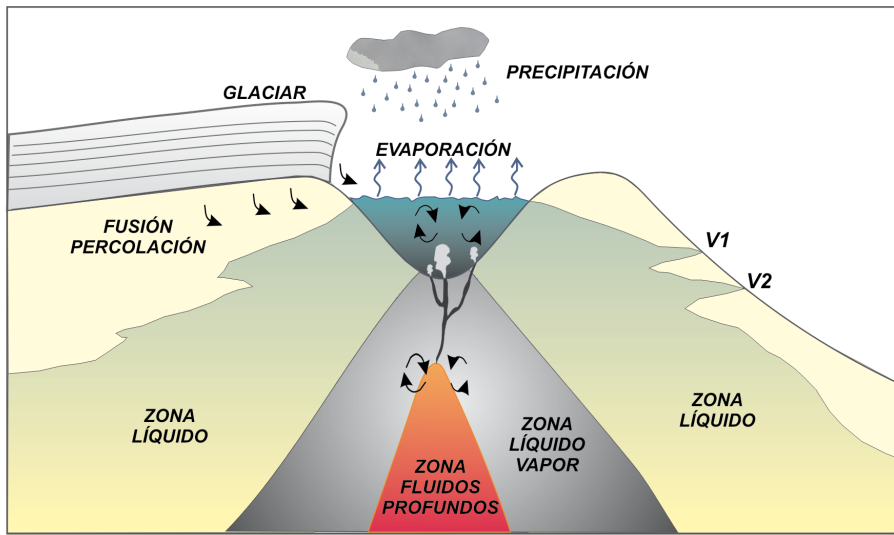


Figura 6: Esquema del ambiente volcánico-hidrotermal que se desarrolla en el interior del edificio del volcán Copahue, que involucra las manifestaciones superficiales de la laguna del Cráter y las Vertientes.

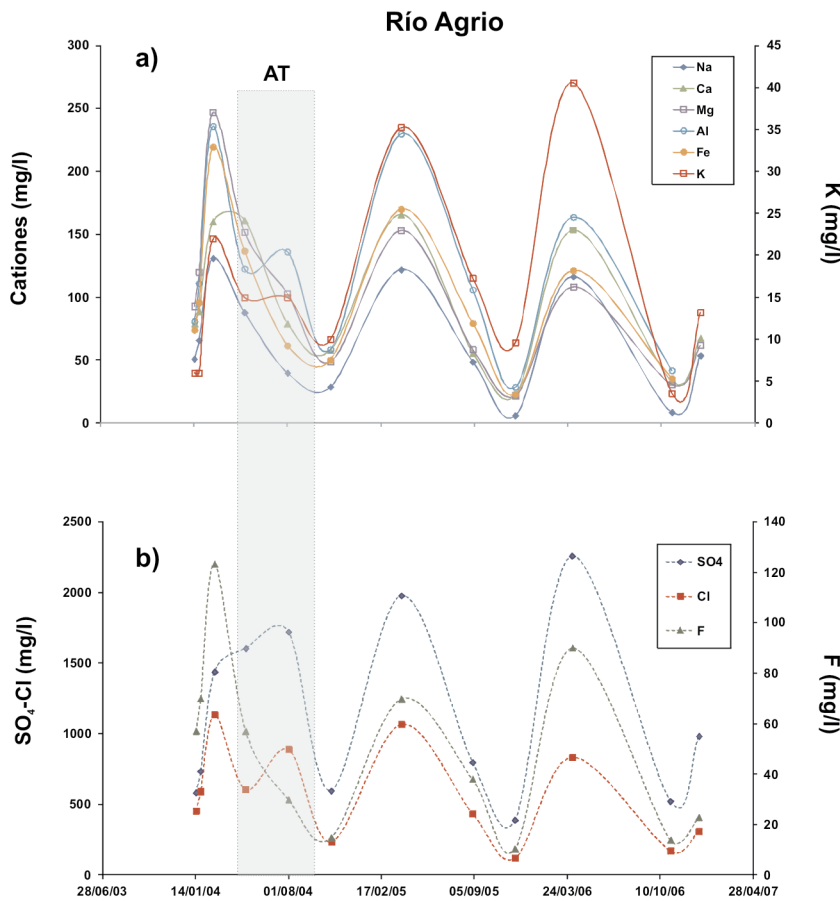


Figure 7: Variaciones temporales en las concentraciones (mg/l) en el río Agrio de: a) Cationes mayoritarios (elementos formadores de roca, EFR). b) Aniones mayoritarios. Se señala período AT.

rante la última y más importante erupción ocurrida en el volcán Copahue en el año 2000, se registró durante el período

eruptivo un aumento en la relación salinidad/Cl asociado fundamentalmente a un marcado incremento en los valores re-

lativos de SO₄ respecto al Cl (Varekamp *et al.* 2009). Con posterioridad al período eruptivo, los valores relativos tanto de Cl como F aumentaron paulatinamente con respecto al SO₄, consistente con el tren de desgasado del nuevo magma inyectado en el sistema. Sin embargo, durante el año 2004 la relación volvió a invertirse en conjunto con un aumento de la salinidad. De esta manera, se sugiere que el comportamiento anómalo del sistema durante el intervalo AT, junto con el incremento en la concentración de SO₄, habría estado asociado a una perturbación del ambiente volcánico-hidrotermal somero, alojado en el interior del edificio volcánico, probablemente en respuesta al ascenso de un flujo de origen profundo, consistentemente con lo observado en la composición de las aguas del período eruptivo del año 2000.

En la figura 8b se observan altos valores de la relación catión/SO₄ previamente a la anomalía y un marcado descenso durante el intervalo AT, tendiendo a estabilizarse hacia el final del período de muestreo. Ésto indica la existencia de una concentración relativamente elevada de los ERF disponibles en solución con respecto al SO₄ antes de la anomalía, como consecuencia del lixiviado de roca primaria, mientras que durante el intervalo AT se produce un descenso relativo de estos valores como consecuencia del marcado aumento en SO₄ para este período. Este tipo de variaciones en estos sistemas están asociados a procesos de saturación y precipitación de minerales secundarios, que involucran tanto al material lixiviado como al proveniente de ambientes profundos.

El arribo al ambiente hidrotermal somero de soluciones hiperconcentradas (salmueras) y ácidas provenientes del ambiente profundo, favorecen el ataque y liberación de elementos desde la roca primaria y la consecuente precipitación de especies minerales secundarias, de acuerdo con las especies en solución disponibles y los cambios en las condiciones del ambiente (presión, temperatura, pH, etc). Varekamp *et al.* (2004) señalaron que el estado de saturación de los fluidos del sis-

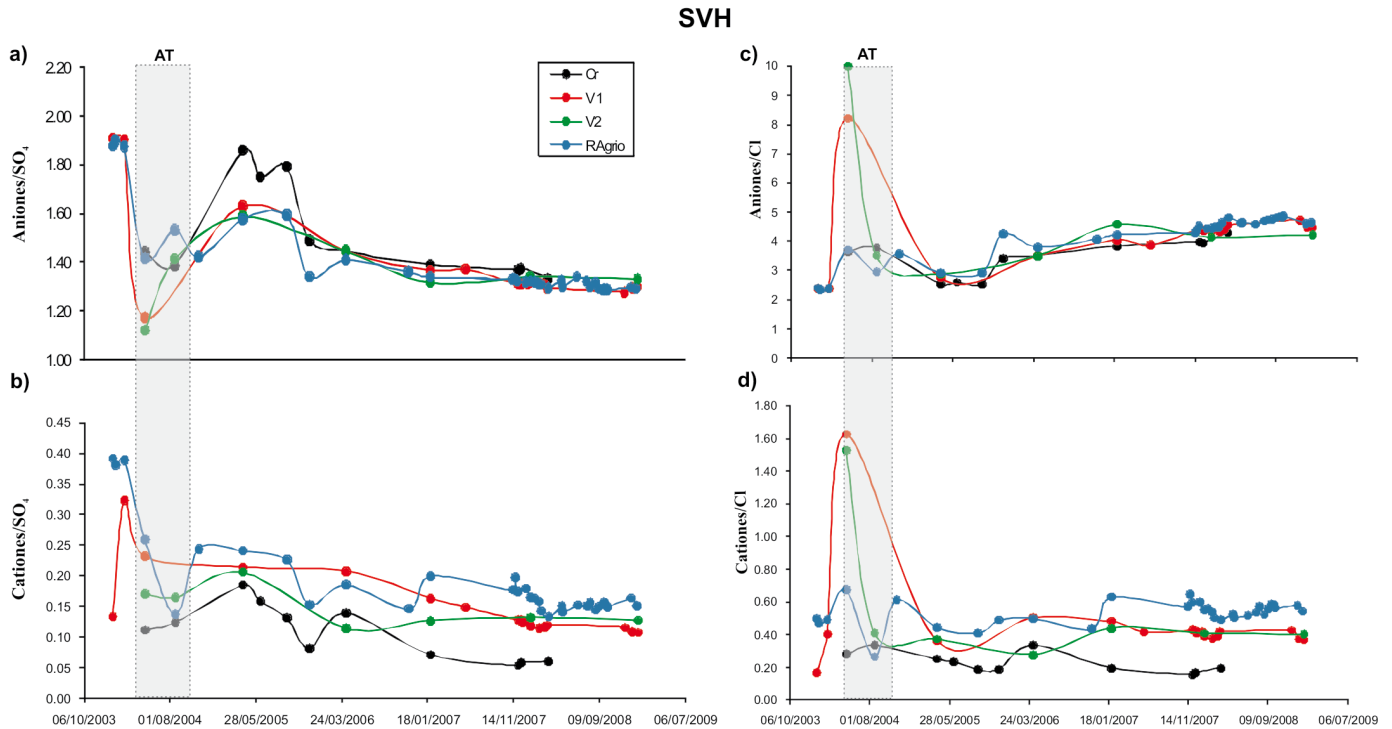


Figura 8: Variaciones temporales en las relaciones para los distintos miembros del sistema volcánico-hidroológico (Cr, V1, V2 y río Agrio): a) Aniones/ SO_4 , b) Cationes/ SO_4 , c) Aniones/Cl, d) Cationes/Cl. Se señala periodo AT.

tema se volvió mucho más complejo durante el período eruptivo, con un mayor número de especies saturadas fundamentalmente de azufre y sílice. De manera similar, para el período AT se determinó que las aguas del cráter presentaban en agosto de 2004 sobresaturación en yeso, cuarzo, cristobalita y sílice amorfa; mientras que en las condiciones normales en abril de 2005 solamente se evidenciaba sobresaturación en cuarzo y cristobalita (Fazio *et al.* 2008).

El aumento de S en el sistema, junto con el incremento de las especies saturadas durante el intervalo AT, permiten suponer que la caída en el flujo de ingreso de alimentación a la laguna, que llevó a los bajos valores de salinidad y enfriamiento del cráter, estarían asociados a un descenso en la permeabilidad en la parte superior del sistema volcánico-hidrotermal, como consecuencia del marcado aumento en la precipitación de fases minerales secundarias en el sistema de microfracturas que conforman el conducto (Fig. 6). Este marcado aumento en las concentraciones de SO_4 y en el estado de sobresa-

turación del sistema, como se mencionó anteriormente, estaría asociado al arribo de un flujo ácido hiperconcentrado de origen profundo al ambiente volcánico-hidrotermal somero, de manera consistente con lo observado con el orden de desgasado identificado en la figura 8a.

La siguiente especie abundante de origen magmático después del SO_4 es el Cl. La observación detallada de las variaciones en las especies iónicas con respecto al Cl, muestra valores relativamente estables de las relaciones aniones/Cl y cationes/Cl (Fig. 8c y 8d) para todos los miembros del sistema volcánico-hidroológico, con excepción del intervalo AT que presenta pronunciados picos positivos particularmente en las aguas correspondientes a las vertientes.

Los altos valores en la relación aniones/Cl durante el intervalo AT (Fig. 8c) responden fundamentalmente al importante aumento en las concentraciones de SO_4 para el período de la anomalía. Los bajos valores inmediatamente posteriores al intervalo están relacionados al aumento en las concentraciones de Cl, de acuerdo con

el tren de desgasado anteriormente mencionado. Posteriormente, aunque los valores de salinidad aumentaron de manera notable (Fig. 5), la relación aniones/Cl se mantuvo relativamente constante con un leve y paulatino aumento hacia el final del período de muestreo. Ésto indica que el aumento de la salinidad hacia el final del período se produce en forma proporcional entre estas especies; mientras que durante el intervalo AT, el desproporcionado aumento en SO_4 respecto a los restantes aniones indica la participación de un flujo de origen profundo enriquecido en especies de azufre.

Por otro lado, los altos valores de la relación cationes/Cl durante el intervalo AT (Fig. 8d), indica la alta disponibilidad en solución de cationes (especies de elementos formadores de roca, EFR) en las aguas del sistema, como se ha mencionado anteriormente (Fig. 7a), y consistente con la sobresaturación mineral identificada para el sistema durante el período de la anomalía.

De esta forma, la variación de las especies iónicas con respecto al Cl durante el in-

tervalo AT, es consistente con la hipótesis del ingreso de fluidos de origen profundo en el ambiente volcánico-hidrotermal somero y el aumento en la saturación mineral en el sistema de fracturas que alimenta la parte superior del sistema, favoreciendo la obturación del mismo.

Durante la obturación de las microfracturas del sistema de alimentación, disminuiría el efecto convectivo en la laguna cratérica evitando la homogenización térmica y composicional, situación que tendería a generar una incipiente estratificación, con una parte inferior más caliente (en contacto con el disminuido flujo hidrotermal) y una parte superior más fría (expuesta a las bajas temperaturas ambientales). En condiciones de rigurosidad habituales del invierno cordillerano, podría dar lugar a un congelamiento superficial como el señalado anteriormente para el intervalo AT. Los efectos combinados de una menor remoción del material de fondo por disminución del flujo, y la baja temperatura en la capa superior, resultan en un descenso de solubilidad y material en suspensión (Delmelle y Bernard 2000), evidenciado por los bajos valores de salinidad registrados y las variaciones de color descritas anteriormente para la laguna cratérica en el intervalo AT. La caída de la permeabilidad por obstrucción de microfracturas, resultaría en un paulatino aumento de la presión, que alcanzando determinado valor produciría una descompresión, liberando los conductos y reestableciendo las condiciones de desgasado. La normalización del desgasado restablecería el mecanismo convectivo logrando nuevamente la homogenización térmica y composicional, y de esta manera llevaría a la laguna cratérica a su aspecto habitual.

De acuerdo con las variaciones temporales registradas para las distintas especies químicas y respectivas relaciones en el sistema volcánico-hidroológico se considera que las relaciones SO_4/Cl , Mg/Cl y Mg/SO_4 pueden ser adecuados indicadores de perturbaciones (precursores) en el ambiente volcánico-hidrotermal. En la figura 9 se puede identificar una mejor correlación de anomalías durante el in-

tervalo AT entre las relaciones SO_4/Cl y Mg/Cl , mientras que la relación Mg/SO_4 presenta una anomalía que parece anticiparse al intervalo AT.

La aplicación de la relación SO_4/Cl parece ser más efectiva en las vertientes que en el cráter y río Agrio, mientras que la relación Mg/Cl se hace notable también en el cráter, y la relación Mg/SO_4 anticipa la anomalía claramente en el río Agrio y vertientes. Un aumento en la relación SO_4/Cl fue observado también en el sistema durante el evento eruptivo del año 2000. El incremento en la relación SO_4/Cl puede relacionarse a un proceso intrusivo de magma joven en el sistema o al desgasado de un fluido profundo en ascenso, respondiendo al tren de desgasado ya señalado, debido a la menor solubilidad de las especies de S (SO_2 y H_2S) con respecto al HCl tanto en magmas como acuíferos (Martini 1993, Giggenbach, 1996). La relación Mg/Cl mostró un marcado aumento durante la erupción del 2000 también, particularmente en las aguas del río Agrio. La relación Mg/Cl es un difundido parámetro de aplicación en el seguimiento geoquímico de volcanes activos. Asumiendo que el Cl proviene únicamente del gas magmático HCl y que el Mg es liberado por los procesos de interacción agua-roca, un incremento en la relación sugiere inyección de magma fresco en el sistema y el posterior descenso indica el subsiguiente desgasado del HCl. Sin embargo, esta relación indica también perturbaciones menores del ambiente volcánico-hidrotermal sin que necesariamente hubiera ocurrido una inyección magmática (Christenson y Wood 1993, Giggenbach 1997, Arnórsson 2000, Delmelle y Bernard 2000).

CONCLUSIONES

El sistema magmático hidrotermal desarrollado en el Complejo Volcánico Cavahue Copahue (CVCC) se encuentra caracterizado por una laguna caliente y ácida alojada en el cráter activo del edificio del volcán Copahue, dos vertientes ácidas calientes que surgen del flanco oriental del volcán y que aguas abajo se

unen para formar el río Agrio, y una serie de áreas con manifestaciones hidrotermales aledañas al edificio volcánico. Las distintas aguas de la región se definieron en subsistemas según: aguas del sistema volcánico-hidroológico (SVH); aguas calentadas por vapor (ACV) pertenecientes a las áreas geotermales; y aguas de deshielo (AD).

Las aguas del sistema volcánico-hidroológico son más sensibles a los cambios en las características del flujo alimentador del volcán, en respuesta a perturbaciones del ambiente magmático. Estos cambios se reconocen a partir de las variaciones en las características fisicoquímicas de las aguas superficiales del edificio volcánico, y son efectivamente trasladadas al río Agrio a través de las vertientes. A partir del seguimiento geoquímico realizado en el sistema volcánico-hidroológico se identificó un patrón de comportamiento estacional en la variación de concentraciones de elementos formadores de roca y aniones mayoritarios en las aguas del río Agrio, controlado por los efectos de dilución en los periodos de deshielo. Este patrón es sensiblemente afectado durante el periodo de anomalía térmica (AT) registrado en el cráter a mediados del año 2004, con un marcado descenso de la temperatura llegando a congelarse la superficie del lago en un 80%.

El patrón de estacionalidad del río Agrio es afectado durante el periodo AT con valores mayores a los esperados para Mg, Al y K, pero principalmente por altos valores de SO_4 y Cl. Esto sugeriría una posible inyección de fluidos ricos en azufre y cloro en el sistema subsuperficial del cráter, que interactuando con las rocas de caja libera grandes cantidades de elementos formadores de roca. Los elementos liberados son parcialmente descargados por las vertientes hacia el río Agrio, mientras que en el sistema de fracturas que alimenta el lago cratérico se acumulan formando minerales secundarios por sobresaturación. Esta acumulación habría dado lugar a la formación de un sello (parcial o total?), afectando temporalmente el sistema de fracturas de la chimenea, a través de la cual ascienden los fluidos profun-

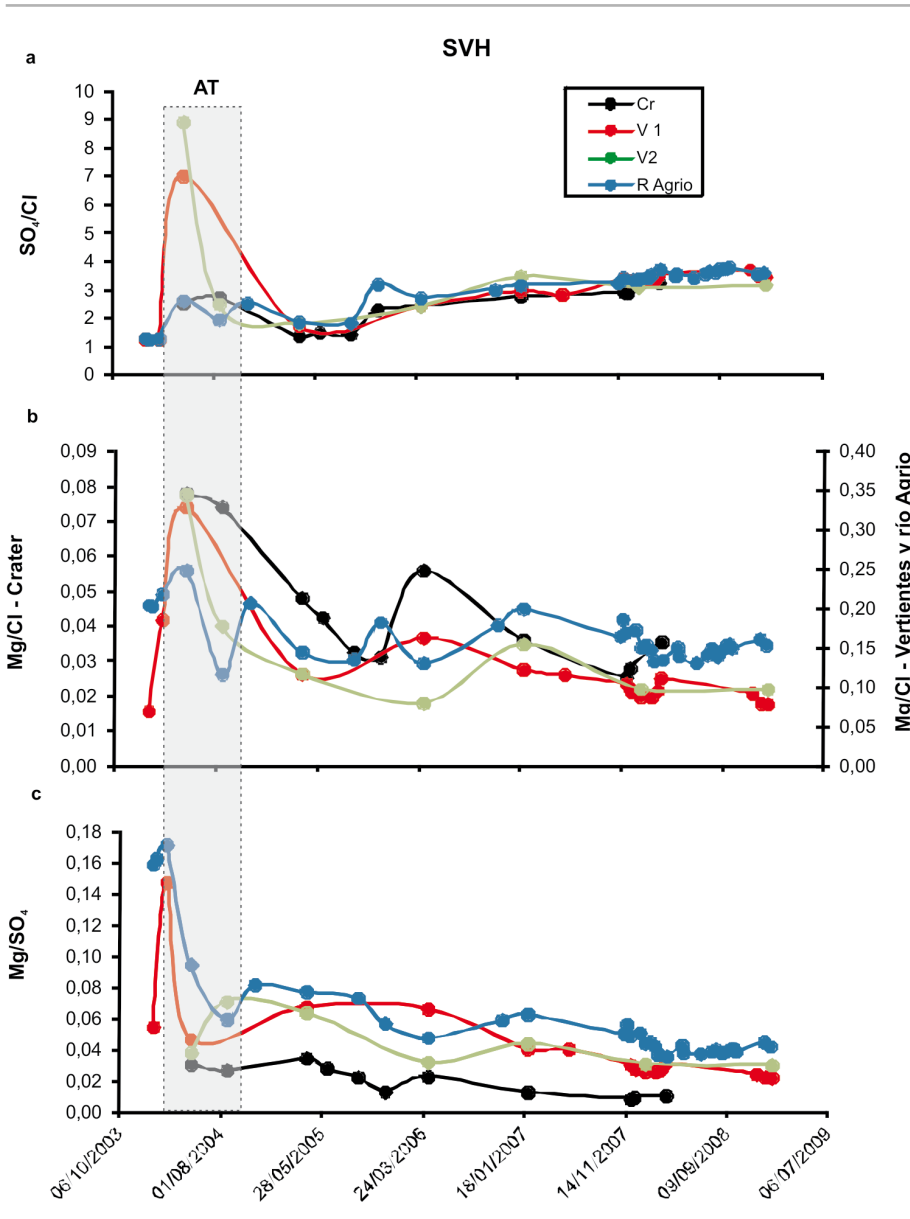


Figura 9: Variaciones temporales en las relaciones para los distintos miembros del sistema volcánico-hidrologico (Cr, V1, V2 y río Agrio): a) SO_4/Cl . b) Mg/Cl . c) Mg/SO_4 . Se señala periodo AT.

dos que alimentan el cráter, con el consecuente descenso de la temperatura observado en la superficie.

De acuerdo con las observaciones realizadas en el presente trabajo, se considera que la anomalía (AT) registrada durante el año 2004 responde a un pulso de fluidos profundos hiperconcentrados más que a un fenómeno de intrusión magmática, ya que un *input* magmático implicaría una energía de flujo que difícilmente hubiera sido contenida por una obturación de minerales secundarios. Se considera que el proceso de descen-

so de la permeabilidad de la parte superior del sistema, por una obstrucción del sistema de fracturas (efecto sello), sería el que controle los eventos eruptivos freáticos del aparato volcánico. Cuando la acumulación de presión del sistema volcánico-hidrotermal somero alcanza determinado valor crítico, el proceso de descompresión se produciría de manera violenta dando lugar a eventos eruptivos de tipo freáticos como los registrados durante la década del 90. Esta hipótesis es consistente con la composición del material piroclástico arrojado por el volcán

durante las erupciones freáticas de 1992 al 1995, cuyo material estaba compuesto principalmente por azufre y sílice secundaria (Delpino y Bermúdez 1993 y 1995). De esta manera, la anomalía registrada en el año 2004 podría explicar la causa de los eventos eruptivos freáticos de 1992 y 1995, y guardaría mayor relación con dichos eventos que con el evento eruptivo freato-magmático del año 2000.

Si bien las vertientes y la laguna del cráter presentan características mucho menos dependientes de la estacionalidad y registran cambios del sistema, el río Agrio es un sitio altamente indicado (punto de muestreo 5, río Agrio-puente Caviahue, ver fig. 2 y cuadro 2) para la toma de muestras en un trabajo de seguimiento y/o monitoreo, debido a su accesibilidad durante todo el año y su estrecha relación con las aguas provenientes del edificio volcánico. Este río alcanza la localidad de Caviahue en un trayecto relativamente corto desde su nacimiento, en las vertientes ácidas del volcán (8 km aproximadamente), es fácilmente accesible durante todo el año y sus aguas acarrean información composicional desde el volcán que solo ha sido diluida sin modificaciones significativas. De esta manera, se pueden obtener muestras de aguas con la frecuencia que se considere necesaria, y obtener composiciones provenientes del edificio volcánico a partir de las principales especies (mayoritarias) con relativa rapidez. La conducta estacional le confiere al río Agrio un patrón de comportamiento predecible, a partir del cual observar rápidamente si se produjera una variación significativa en el sistema volcánico que lo alimenta, y a partir de ello afinar la vigilancia en el edificio volcánico. Esta situación ha sido particularmente notable con la interferencia del intervalo AT en la etapa de comportamiento más regular del río Agrio durante todo el periodo de muestreo (Fig. 5 y 7). De esta manera, se sugiere que el monitoreo periódico de la composición química y parámetros como pH, conductividad y temperatura del río Agrio, asociado al lago cratérico y vertientes, será de gran utilidad en la determinación de perturbaciones del sistema

volcánico-hidrotermal y para identificar posibles precursores de una futura actividad volcánica. Asimismo, y de acuerdo con las variaciones temporales en el sistema volcánico-hidrologico, se considera que las relaciones SO_4/Cl , Mg/Cl y Mg/SO_4 pueden ser adecuados indicadores de perturbaciones en el ambiente volcánico-hidrotermal, y se considera que deben ser seguidos ante la posibilidad de que puedan ser utilizados como precursores.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el permanente apoyo brindado por parte de EPRO-TEN, en especial a la Dra. Ana Monasterio. Se agradece también la ayudada brindada en campo por parte de Rubén "Caniche" Vargas y Christian Días. Este trabajo fue financiado mediante los proyectos de investigación UBACyT X040 y 20020100100172.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Agusto M., Tassi F., Caselli A. y Vaselli O. 2010. Compositional Changes of Magmatic-Hydrothermal Fluids Related to Anomalous Temperatures at Copahue Crater Lake (Argentina). 6° International Conference Cities on Volcanoes (CoV6), Abstract: 79, Tenerife.
- 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), 291 p., Buenos Aires.
- AICRNN. Autoridad Interjurisdiccional de Cuencas Río Negro y Neuquén 2007. Datos meteorológicos de la región de Caviahue entre los años 2003 y 2007. Cipolletti, Río Negro, (inédito), 5 p., Cipolletti.
- Arnórsson, S. 2000. Isotopic and Chemical Techniques en International Atomic Energy Agency (ed.), Geothermal Exploration, Development and Use. Sampling Methods, Data Handling, Interpretation, Vienna, 351 p.
- Caselli, A. T., Agosto, M. y Fazio, A. 2005. Cambios térmicos y geoquímicos del lago cratérico del volcán Copahue (Neuquén): posibles variaciones cíclicas del sistema volcánico. 16° Congreso Geológico Argentino, Actas 1:751-756, La Plata.
- Christenson, B. y Wood, C. 1993. Evolution of a vent-hosted hydrothermal system beneath Ruapehu Crater Lake, New Zealand. *Bulletin of Volcanology* 55: 547-565.
- 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 emisiones de azufre piroclástico. Provincia de Neuquén-Argentina. 12° Congreso Geológico Argentino y 2° Congreso de Exploración de hidrocarburos, Actas 4: 292-301, Mendoza.
- Delpino, D. y Bermúdez, A. 1995. Eruptions of pyroclastic sulphur at crater lake of Copahue Volcano, Argentina. *International Union of Geodesy and Geophysics*. 21° General Assembly, Abstracts: 128, Colorado.
- Delpino, D. H. 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, Calafate.
- Fazio, A. M., Agosto, 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. 17° Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 1343-1344, Jujuy.
- Folguera, A. y Ramos, V. 2000. Control estructural del volcán Copahue (38°S-71°O): implicancias tectónicas para el arco volcánico Cuaternario (36°-39°S). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 55: 229-244.
- Gammoms, C. H., Wood, S. A., Pedrozo, F., Varekamp, J. C., Nelson, B., Shope, C. L. y Baffico, G. 2005. Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina. *Chemical Geology* 222: 249-267.
- Giggenbach, W. F. 1987. Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry* 2: 143-161.
- Giggenbach, W. F. 1996. Chemical composition of volcanic gases. En Scarpa R y Tilling, R., (eds.) *Monitoring and mitigation of Volcano Hazard*: 222-256. Springer-Verlag, Berlin.
- Giggenbach, W. F. 1997. Relative importance of thermodynamic and kinetic processes in governing the chemical and isotopic composition of carbon gases in high-heatflow sedimentary basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 3763-3785.
- GVN 2000a. *Bulletin of the Global Volcanism Network*. Volcanic Activity Reports 25(6): 10-14.
- GVN 2000b. *Bulletin of the Global Volcanism Network*. Volcanic Activity Reports 25(9): 1-3.
- JICA-EPEN (Japan International Cooperation Agency) 1992. The feasibility study on the Northern Neuquén Geothermal Development Project. Ente Provincial de Energía de la Provincia del Neuquén, (inédito), 89 p., Neuquén.
- Linares, E., Osters, H. A. y Mas, L. C. 1999. Cronología K-Ar del Complejo Efusivo Copahue-Caviahue, Provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 54: 240-247.
- Mange, J. 1978. La laguna del cráter del volcán Copahue (Provincia del Neuquén). Dinámica de su mineralización y relaciones con otras manifestaciones geotérmicas locales. 8° Congreso Geológico Argentino, Actas 2: 151-175, Neuquén.
- Martini, M. 1993. Gases Volcánicos. En Martí, J. y Araña, V. (eds.): *La volcanología actual*, 387-444. Nuevas Tendencias. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. España.
- Martini, M., Giannini, L., Buccianti, A., Prati, F., Cellini Legittimo, P., Iozzelli, P. y Capaccioni, B. 1991. 1980-1990: ten years of geochemical investigation at Phlegrean Fields (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 48:161-171.
- Martini, M., Bermúdez, A., Delpino, D. y Giannini, L. 1997. The thermal manifestations of Copahue volcano area. Neuquén, Argentina. 8° Congreso Geológico Chileno, Actas 1:352-356, Antofagasta.
- Mas, L. C. 1993. El Campo Geotérmico Copahue: Los minerales de alteración y las inclusiones fluidas como indicadores de los parámetros físico-químicos del sistema. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, (inédita), 199 p., Bahía Blanca.
- 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.
- Mas, L. C., Mas, G. R. y Bengochea, L. 2000.

- Heatflow of Copahue geothermal field, its relation with tectonic scheme. Proceedings of World Geothermal Congress: 1419-1424, Tohoku.
- Melnick, D., Folguera, A. y Ramos, V.A. 2006. Structural control on arc volcanism: The Copahue-Agrío complex, South-Central Andes (37°50'S). *Journal of South American Earth Sciences* 22: 66-88.
- Menyailov, I. A. 1975. Prediction of eruptions using changes in composition of volcanic gases. *Bulletin of Volcanology* 39: 112-125.
- Naranjo J. A. y Polanco, E. 2004. The 2000 AD eruption of Copahue Volcano, Southern Andes. *Revista Geológica de Chile* 31: 279-292.
- Panarello, H. O. 2002. Características isotópicas y termodinámicas de reservorio del campo geotérmico Copahue-Caviahue, provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 57: 182-194.
- Pesce, A. 1989. Evolución volcánico-tectónica del complejo efusivo Copahue-Caviahue y su modelo geotérmico preliminar. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 44: 307-327.
- Polanco, E. 2003. Evolución del volcán Copahue (37° 45' S), Andes del Sur. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, (inédita), 90 p., México.
- Rojas Vera, E., Folguera, A., Spagnuolo, M., Gimenez, M., Ruiz, F., Martínez, P. y Ramos, V. A. 2009. La Neotectónica del arco volcánico a la latitud del volcán Copahue (38°S), Andes de Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 65: 204-214.
- Sruoga, P. y Consoli V.C. 2011. Volcán Copahue. En Leanza, H., Arregui, C., Carbone, O., Danielli J. y Vallés, J. (eds.): *Geología y Recursos Naturales de la provincia del Neuquén. Relatorio del 18° Congreso Geológico Argentino: 609-616*, Buenos Aires.
- Stix, J. y Gaonac'h, H., 2000. Gas, Plume, and Thermal Monitoring. En Sigurdsson, H. (ed.) *Encyclopedia of Volcanoes: 1141-1163*. Academic Press, California.
- Tassi, F., Vaselli, O., Capaccioni, B., Giolit, C., Duarte, E., Fernandez, E., Minissale, A. y Magro, G. 2005. The hydrothermal-volcanic system of Rincon de la Vieja volcano (Costa Rica): a combined (inorganic and organic) geochemical approach to understanding the origin of the fluid discharges and its possible application to volcanic surveillance. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 148: 315-333.
- Tassi, F., Caselli A., Vaselli, O., Agosto, M. y Capecchiacci, F., 2007. Downstream composition of acidic volcanic waters discharged from Copahue crater lake (Argentina): the chemical evolution of Rio Agrío watershed. *Federazione Italiana della Scienze della Terra. Actas: 123-124*. Italia
- Vallés, J., Baschini, M., Pettinati, G. y García, N. 2004. Characterization of Muds and Waters of the Copahue Geothermal Field, Neuquen province, Patagonia, Argentina. *ICAM-Brazil*, 1: 507-510.
- Varekamp, J., Ouimette, A., Hermán, S., Bermúdez, A., Delpino, D. 2001. Hydrothermal element fluxes from Copahue, Argentina: A "beehive" volcano in turmoil. *Geology* 29: 1059-1062.
- Varekamp, J.C., Ouimette, A. y Kreulen, R. 2004. The magmato-hydrothermal system of Copahue volcano, Argentina. *Proceedings 11° International Conference on Water-Rock Interaction 1: 215-218*, Balkema Publishers, 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)*: 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: 208-220.

Recibido: 11 de septiembre, 2011.

Aceptado: 30 de julio, 2012.