

1 **Procesos hidrogeoquímicos vinculados a un ambiente volcánico activo: el**
2 **caso del sistema río Agrio-Volcán Copahue**

3
4 Joaquín LLANO^{1, 2}, Mariano AGUSTO^{1, 2}, M. Alcira TRINELLI^{1, 3}, Ana TUFO⁴, Sebastián
5 GARCÍA⁵, Gabriela VELÁSQUEZ⁶, Claudia BUCAREY-PARRA⁶, Antonio DELGADO
6 HUERTAS⁷, Vanesa LITVAK^{1, 2}

7
8 ¹Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Buenos Aires.

9 ²Instituto de Estudios Andinos “Don Pablo Groeber” (IDEAN), Universidad de Buenos Aires –
10 CONICET, Buenos Aires.

11 ³Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), CONICET, Buenos Aires.

12 ⁴Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA-CONICET), Universidad Nacional de
13 San Martín, San Martín.

14 ⁵Observatorio Argentino de Vigilancia Volcánica (OAVV), Servicio Geológico Minero
15 Argentino (SEGEMAR).

16 ⁶Observatorio Volcanológico de los Andes del Sur (OVDAS), SERNAGEOMIN – Temuco,
17 Chile.

18 ⁷Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-UGR, Granada, España.

19
20 Autor principal: Joaquín Llano, joaquinllano28@gmail.com

21
22 Número total de páginas: 36

23 Número total de figuras: 8

24 Número total de cuadros: 2

25 RESUMEN

26

27 El presente trabajo fue desarrollado en el Complejo Volcánico Copahue-Caviahue en la
28 provincia de Neuquén. El objetivo principal es analizar el proceso de dilución de las aguas
29 ácidas del sistema volcánico hídrico por el ingreso al mismo de las aguas de deshielo y la
30 posterior precipitación de hidroxisulfatos de hierro y aluminio, schwertmannita y basaluminita
31 respectivamente, cuando se alcanzan ciertos valores de pH. Estos minerales son típicamente
32 encontrados en ambientes de alta acidez, ya sea vinculados a volcanes activos o a drenaje ácido
33 de minas o rocas. Para ambos minerales, han sido previamente definidas constantes de
34 solubilidad, pero en ambientes específicamente de drenaje ácido de minas. Sin embargo, dadas
35 las características que presentan estos sistemas naturales, las constantes pueden variar
36 significativamente según el pH, las condiciones redox y las concentraciones iónicas del sistema
37 analizado. En este trabajo, se definieron, por primera vez constantes de solubilidad para
38 ambientes vinculados a un volcán activo (volcán Copahue). Para ello se obtuvo un $\log(K_{ps})$
39 para la schwertmannita de $17,7 \pm 1,29$ y de $21,40 \pm 2,04$ para la basaluminita, utilizando la
40 variación de las actividades de hierro (III) y aluminio, respectivamente, en función del pH. A
41 su vez, a partir del promedio del producto de la actividad iónica en función del pH, se obtuvieron
42 $\log(K_{ps})$ para la schwertmannita de $17,64 \pm 3,42$ y de $23,95 \pm 1,26$ para la basaluminita.

43

44 **Palabras claves:** Geoquímica de aguas, Complejo Volcánico, Schwertmannita, Basaluminita.

45

46 ABSTRACT

47 Hydrogeochemistry processes related to an active volcanic environment: the case of the Agrio
48 river-Copahue volcano system.

49 The present work was developed in the Copahue-Caviahue Volcanic Complex in the Neuquén
50 province. The main goal is to analyze the dilution process of the hydric volcanic system acidic
51 waters due to the income of melted waters and the posterior precipitation of iron and aluminum
52 hydroxysulfates, schwertmannite and basaluminite respectively, when certain pH values are
53 reached. These minerals are typically found in high acidic environments, either related to active
54 volcanoes or to acid mine or rocks drainage systems. For both minerals, solubility constants
55 have been previously defined, but specifically in mine drainage environments. Nevertheless,
56 because of the characteristics that these natural systems have, the solubility constants can vary
57 significantly according to pH, redox conditions and ionic concentrations of the analyzed system.
58 In this work, solubility constants for an active volcanic environment (Copahue Volcano) are
59 defined for the first time. For that, we have obtained a $\log(K_{ps})$ for the schwertmannite of $17,7$
60 $\pm 1,29$ and of $21,40 \pm 2,04$ for the basaluminite, using iron (III) and aluminum activity variation,
61 respectively, according to pH. At the same time, through the ionic activity product, averaged
62 according to pH, $\log(K_{ps})$ for the schwertmannite of $17,64 \pm 3,42$ and of $23,95 \pm 1,26$ for the
63 basaluminite were obtained.

64

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

66 INTRODUCCIÓN

67

68 El estudio de los volcanes activos en la República Argentina es de vital importancia en todas
69 sus facetas, tanto desde un punto de vista geológico como sociológico y/o político. Esto se debe
70 al gran impacto que generan las erupciones de los mismos sobre diferentes ámbitos de la
71 sociedad. Investigaciones desde un punto de vista geológico involucran un gran número de
72 temáticas, áreas y técnicas de estudio. Sin embargo, son escasas las realizadas sobre la
73 geoquímica de los fluidos en este tipo de ambientes en Argentina. La mayoría de ellas han
74 estado enfocadas en el volcán Copahue (Fig. 1) ($37^{\circ}51'S - 71^{\circ}10'O$; 2965 m.s.n.m.) debido a
75 varios factores como su recurrente actividad en las últimas décadas, su fácil acceso y la
76 posibilidad que esto brinda para aplicar distintas técnicas de estudio (Mas et al. 1996, Panarello
77 2002, Parker et al. 2008, Agosto et al. 2013, Tassi et al. 2016, Agosto y Velez 2017, Daga et al.
78 2017, Lamberti et al. 2019, entre otros). Gran parte de los investigadores se han concentrado
79 particularmente en las aguas del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (CVCC). En el trabajo
80 realizado por Agosto y Varekamp (2016) se compilan y sintetizan las investigaciones realizadas
81 sobre las aguas dentro de la Caldera Caviahue o del Agrio, mayormente abocadas a la laguna
82 cratérica del volcán y las aguas del lago Caviahue. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de
83 datos, no se ha profundizado el análisis en algunos sectores del sistema hídrico analizado, como
84 es el río Agrio inferior, el cual nace del lago Caviahue, y en determinados procesos que se
85 desarrollan en el mismo. Dos de dichos procesos son la dilución de las aguas ácidas que nacen
86 desde la cima del volcán y la precipitación de minerales que tiñen de naranja y blanco las rocas
87 del cauce del río Agrio inferior.

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

91 ácido de minas y de rocas (Theobald Jr. et al. 1962, Nordstrom y Ball 1986, Bigham et al. 1996,
92 Yu et al. 1999, Bigham y Nordstrom 2000, Regenspurg et al. 2004, Jönsson et al. 2005,
93 Regenspurg y Peiffer 2005, Sánchez-España et al. 2011, Kirschbaum et al. 2012, Sánchez-
94 España et al. 2012, Maza et al. 2014, Murray et al. 2014, Lecomte et al. 2017, Galván et al.
95 2018). En las aguas del CVCC, el constante ingreso de aguas neutras al río principal produce
96 una dilución que afecta de diferente manera a los distintos iones mayoritarios. En particular, el
97 hierro y el aluminio tienden a precipitar como minerales secundarios, schwertmannita y
98 basaluminita respectivamente. El presente trabajo se enfoca en caracterizar el comportamiento
99 de los principales iones a lo largo del sistema y, a su vez, en definir valores locales para las
100 constantes de solubilidad de los precipitados encontrados en el área de trabajo. Si bien se han
101 calculado constantes de solubilidad para estos minerales en otros ambientes naturales (Adams
102 y Rawajifh 1977, Nordstrom y Ball 1986, Bigham et al. 1996, Sánchez-España et al. 2011), esta
103 es la primera vez que se realiza en aguas vinculadas a volcanes activos. De esta manera, se
104 espera contribuir al conocimiento que se tiene sobre los procesos que se desarrollan en el
105 sistema hidrogeoquímico del CVCC, caracterizando el comportamiento de parámetros
106 fisicoquímicos, como el pH y la conductividad, y de los distintos iones mayoritarios.

107

108 **MARCO GEOLOGICO**

109

110 A lo largo del territorio sudamericano se han definido cuatro segmentos con zonas volcánicas
111 activas, encontrándose tres de ellas en el límite argentino-chileno (Stern 2004). El presente
112 trabajo se encuentra comprendido en la zona volcánica sur entre las latitudes 33°S y 46°S,
113 particularmente en el segmento transicional con la zona volcánica sur central. El CVCC (Fig.
114 1) se ubica aproximadamente a 30 km al este del frente de avance del actual arco volcánico,
115 sobre el antiguo frente volcánico del Plioceno-Pleistoceno temprano (Folguera y Ramos 2000,

116 Melnik et al. 2006). La caldera del Agrio forma parte del CVCC, siendo su rasgo más distintivo
117 la presencia del volcán Copahue, un estratovolcán poligenético andesítico a basalto-andesítico
118 activo con una elongación N40°E y una edad de formación de aproximadamente 1,2 Ma
119 (Linares et al. 1999). Presenta 9 cráteres orientados con la misma elongación general, siendo el
120 más activo en la actualidad el ubicado en el extremo este (Fig. 1). Las erupciones, de
121 características freáticas a freatomagmáticas, han sido constantes en los últimos 250 años
122 (Naranjo y Polanco 2004). Los últimos ciclos eruptivos se han desarrollado en el cráter más
123 oriental en los años 1992, 2000 y desde 2012 a la actualidad (Delpino y Bermudez 1993 y 2002,
124 Forte 2013, Petrinovic et al. 2014, Agosto y Velez 2017). La actividad eruptiva del volcán afecta
125 de manera directa e indirecta a las composiciones químicas de las aguas subsuperficiales
126 ubicadas en el CVCC. Esto queda evidenciado en los últimos ciclos eruptivos, ya que ante un
127 aumento de la actividad del volcán se ha registrado un descenso en el pH y un aumento de las
128 concentraciones de los elementos (e.g., SO_4^{2-} , Cl^- , Al^{3+}) presentes en las aguas del sistema
129 (Agosto y Varekamp 2016, Agosto y Velez 2017).

130

131 **Sistemas hídricos del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue**

132 Las aguas presentes dentro de la caldera del Agrio se manifiestan de diferentes formas, ya sea
133 como lagos, lagunas de menor magnitud, ríos de gran caudal, arroyos efímeros de deshielo o
134 charcos de pequeñas dimensiones (Fig. 1), con un amplio rango de valores de pH, temperatura,
135 conductividad, entre otros parámetros fisicoquímicos (Varekamp et al. 2009). En función de
136 dichos parámetros y de la composición química, estos cuerpos de agua han sido clasificados
137 por Agosto (2011) en 3 grupos distintos. En el primero se encuentran las aguas del sistema
138 volcánico hídrico (SVH), las cuales son aguas de mezcla directamente vinculadas en sus
139 nacientes a la emanación de gases ácidos del edificio volcánico (Agosto 2011, Agosto y
140 Varekamp 2016). Característicamente, estas aguas poseen un pH menor a 3 y altas

141 conductividades, las cuales responden a la alta disponibilidad de iones en solución como
142 producto de las reacciones desarrolladas entre el cuerpo de agua y los gases y rocas por donde
143 estos fluidos circulan (Agusto y Varekamp 2016). Por un lado, los gases de origen magmático
144 (CO_2 , SO_2 , HCl , HF) se solubilizan, dismutan y disocian produciendo los aniones principales
145 del sistema (SO_4^{2-} , Cl^- , F^-) (Agusto 2011). La acidez de estas aguas favorece el escape a
146 atmósfera del CO_2 y los consecuentes bajos valores del anión HCO_3^- . Por otro lado, los cationes
147 mayoritarios (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) y los elementos traza (Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , B^{3+} , etc.) son
148 transportados en solución a partir de la interacción del agua con la roca de caja (Agusto 2011).
149 Este proceso de disolución es favorecido, principalmente en la cabecera del sistema, por la alta
150 acidez y temperatura de la fase líquida. Otro grupo de aguas del área de estudio son las aguas
151 calentadas por vapor, ubicadas aledañas a la zona geotermal de la localidad de Copahue donde
152 el acuífero existente en profundidad funciona como filtro selectivo de algunos gases del sistema
153 (HCl , HF) por presentar estos una alta constante de acidez (Panarello 2002, Agusto 2011),
154 disociándose completamente en profundidad. Por lo tanto, estas aguas en superficie presentan
155 un pH ácido a neutro, altas conductividades y concentraciones elevadas de iones, pero se
156 diferencian de las aguas del SVH por presentar muy bajas concentraciones de los iones cloruros
157 y fluoruros en solución (Agusto 2011). El tercer grupo de aguas del sistema son las aguas de
158 deshielo (AD), de composiciones similares a aguas de precipitaciones con un pH entre 6-8 y
159 bajas conductividades. Su origen se debe mayormente al derretimiento de las grandes capas de
160 nieve acumuladas durante el invierno (Agusto 2011, Agusto y Varekamp 2016).

161 El presente estudio se basó principalmente en el sistema río Agrio superior-lago Caviahue-río
162 Agrio inferior, el cual pertenece a las aguas del SVH (Agusto et al. 2012) con procesos de
163 mezcla con las AD (Fig. 1). Dependiendo del comportamiento y de la actividad del volcán, en
164 su cima puede o no desarrollarse una laguna cratérica (Sitio N° 1) de alta temperatura y pH
165 ácido. El sistema hidrotermal alojado en el interior del edificio volcánico y por debajo de la

166 laguna del cráter, alimenta dos vertientes (sitios N° 2 y 3) que emanan desde el flanco este y
167 que se unen aguas abajo para dar nacimiento al río Agrio superior (sitios N° 4, 5, 6, 7 y 8).
168 Dicho río escurre desde el flanco del volcán por 18 km aproximadamente hasta desembocar en
169 el lago Caviahue (sitio N° 9), que presenta temperatura ambiente y un pH de 2-3. El único
170 efluente del lago se ubica en el brazo norte y es el río Agrio inferior (sitios N° 10, 11, 12, 13 y
171 14), el cual continúa aguas abajo hasta la confluencia con el río Ñorquin (sitio N° 17) y el río
172 Loncopue por fuera de la caldera del Agrio. A lo largo de todo el recorrido del río Agrio es
173 constante el ingreso de AD al sistema. Las mismas se presentan como afluentes permanentes,
174 arroyo Pucón Mahuida (sitio N° 15), río Dulce, río Trolope (sitio N° 16), arroyo Cajón Chico
175 (sitio N° 18), o como afluentes efímeros desarrollados durante los meses de deshielo.

176

177 **METODOLOGÍA**

178

179 **Muestreo y análisis químicos**

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

188 En las últimas dos campañas realizadas en los meses de febrero y marzo de los años 2017 y
189 2018 se determinaron en campo los parámetros fisicoquímicos de temperatura, pH y
190 conductividad en los 17 puntos de muestreo (Fig. 1) utilizando un equipo portátil HANNA HI

191 991301. Se colectaron muestras de agua en botellas plásticas de 250 ml para los análisis de
192 aniones mayoritarios (SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , F^-). Para los análisis de cationes mayoritarios (Na^+ ,
193 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe_{tot} , Al^{3+} , Si) se colectaron las muestras en botellas plásticas de 150 ml
194 previamente filtrados *in situ* con una bomba de filtrado manual con filtros de 0,20 μm de
195 diámetro de poro. Cuando la muestra presentó temperaturas mayores a 40°C se realizaron
196 diluciones 1:10 en una botella extra para el análisis de SiO_2 evitando de esta manera la posible
197 precipitación del compuesto. Las muestras para análisis de cationes se acidificaron con ácido
198 HNO_3 Suprapur hasta pH menor a 2. Las muestras para análisis de isótopos fueron tomadas en
199 botellas de 20 ml de vidrio color caramelo. El primer sólido analizado por DRX fue tomado en
200 el sitio de muestreo Puerta Trolupe (sitio N° 12) en las campañas 2014 y 2017, si bien este
201 precipitado se reconoce en gran parte del lecho del río principal luego del Salto del Agrio (sitio
202 N° 11), este fue el sitio más accesible para la toma de muestra. El segundo precipitado analizado
203 fue tomado sobre el río Agrio inferior luego de la convergencia con el río Ñorquín (sitio N° 14).
204 Los análisis químicos de las muestras fueron realizados en los laboratorios del Servicio
205 Geológico Minero Argentino (SEGEMAR) y en los laboratorios del Servicio Nacional de
206 Geología y Minería (SERNAGEOMIN) de Chile. Los análisis isotópicos fueron desarrollados
207 en los laboratorios de la Universidad de Granada (UGR). Los sólidos fueron analizados en los
208 laboratorios del Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía
209 (INQUIMAE) de Buenos Aires. Los análisis de aniones fueron desarrollados a partir del método
210 4110 B del *Standard Methods 23rd Edition* utilizando un cromatógrafo iónico Methrom 850
211 Professional IC y una columna Metrosep A Supp 5. Para los análisis de cationes fue utilizado
212 un ICP-OES Optima 5300 DV. Perkin Elmer, siguiendo el método 3120 B del *Standard*
213 *Methods 23rd Edition*. Los análisis de isótopos se obtuvieron mediante el uso de un
214 espectrómetro de masa Finningan Delta Plus XL. Los sólidos fueron molidos, secados y
215 tamizados por una malla N° 200 para ser analizados mediante difracción de rayos X utilizando

216 un difractor Siemens D5000 y un tubo Cu-K α . Durante la preparación de las muestras se
217 utilizó un porta-muestra que favorece la orientación aleatoria de los cristales, disminuyendo así
218 las fuentes de errores sobre la medición. Los patrones PRDX fueron medidos en el rango de 2θ
219 igual a 10° a 70° , con escalonado de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 2 segundos por escalonado.
220 Se utilizó un voltaje de 40 kV y un amperaje de 30 mA. Los datos fueron analizados mediante
221 el *software* de procesamiento de patrones de difracción de rayos X JADE. De esta manera, a
222 partir de los resultados obtenidos en la difracción de rayos X de los sólidos, se estudiaron los
223 procesos de precipitación de los sólidos que se encuentran depositados sobre el cauce del río
224 Agrio inferior.

225

226 **Modelado geoquímico**

227 En función de los datos obtenidos se calcularon las actividades iónicas de los elementos en
228 solución mediante el *software* PHREEQC versión 3.1.4 (Parkhurst y Appelo 2013) utilizando
229 la base de datos *Minteq.dat* para cada muestra tomada en campo y de bibliografía. Luego, fueron
230 utilizadas solamente las actividades de las especies Fe³⁺, Al³⁺, SO₄²⁻ y H⁺ con el objetivo de
231 estudiar en detalle la precipitación de especies de hierro y aluminio en el SVH. Otros estudios
232 de precipitados del sistema y sus índices de saturación correspondiente ya han sido
233 desarrollados por diversos autores (Mas et al. 1996, Gaviria Reyes et al. 2016, Rodríguez et al.
234 2016).

235 Para el cálculo realizado por el programa se asumieron a las soluciones en equilibrio con O₂ y
236 CO₂ atmosférico, ya que todas las aguas se encuentran en condiciones de movimiento y no
237 estancadas, facilitando de esta manera la mezcla con el aire. También se consideró que todo el
238 hierro presente se encuentra como Fe³⁺ (Parker et al. 2008) dadas las condiciones oxidantes de
239 las aguas (Llano 2016), tomando como valor estándar un potencial eléctrico de 12 que equivale
240 a Eh cercanos a 700 mv medidos por Gammons et al. (2005) y Rodríguez et al. (2016).

241 Han sido utilizados dos métodos diferentes para el cálculo de las constantes de solubilidad,
242 según lo propuesto por Sánchez-España et al. (2011). El primero de los métodos se basa en el
243 gráfico de logaritmo de la actividad del ión estudiado en función del pH. Esta metodología
244 utiliza la aplicación de logaritmo a la fórmula de K_{ps} del mineral, el cual indica la solubilidad
245 de dicho sólido y depende de las concentraciones de los iones que lo componen, requiriendo el
246 valor de la ordenada al origen de la recta en la que se ubican las muestras utilizadas para calcular
247 la constante de solubilidad. El segundo método se realiza a partir del gráfico del producto de la
248 actividad iónica (IAP) en función del pH. Para el caso del mineral de hierro existe una
249 coincidencia general acerca del pH al cual se desarrolla la precipitación del mismo (pH 3). En
250 cambio, para el mineral de aluminio este valor de pH presenta menor definición, por lo que en
251 general se toma una ventana de valores que van desde un pH 4 a 5. Este trabajo se basó en lo
252 propuesto por Bigham y Nordstrom (2000) de un pH 4 como punto de inicio de la precipitación
253 del mineral de aluminio.

254

255 **RESULTADOS**

256

257 En el cuadro 1 se presentan los resultados obtenidos en los análisis químicos de las muestras
258 tomadas durante las campañas realizadas y a qué grupo de aguas se corresponden según la
259 clasificación de Augusto (2011). Se reconoce que las aguas del SVH son ácidas, mientras que
260 las AD son neutras. A su vez, las vertientes y los sectores aguas arriba del río Agrio presentan
261 las conductividades más altas ($>20000 - 3000$ uS/cm) y las mayores concentraciones iónicas
262 ($11000 - 30$ ppm). En contraposición, los sitios aguas abajo de este mismo sistema presentan
263 conductividades más bajas ($800 - 130$ uS/cm) y concentraciones de los elementos
264 considerablemente menores ($300 - 0,01$ ppm).

265

266 **Caracterización geoquímica e isotópica**

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

273 En el cuadro 2 se presentan los resultados de los análisis de isótopos estables de δD y $\delta^{18}O$ en
274 muestras de aguas del SVH y AD, realizados entre los años 2012 y 2015. Estas muestras fueron
275 tomadas en el sector inferior del SVH con el objetivo de estudiar el efecto de dilución del
276 sistema en dicho sector. Estas aguas no se ubican sobre la recta meteórica global, sino que lo
277 hacen sobre una recta que responde a una tendencia característica del sistema (Agusto y
278 Varekamp 2016) como se observa en la figura 3. En esta se puede reconocer a las aguas de la
279 cabecera del SVH ubicándose en el extremo con mayores valores en las relaciones isotópicas,
280 mientras que en el extremo con relaciones más bajas se ubican las AD, con un importante
281 solapamiento con las aguas del sector inferior del SVH.

282

283 **Precipitados en el sistema**

284 El mineral muestreado en la Puerta Trolope (sitio N° 12) es de color naranja y se presenta como
285 una pátina cubriendo a las rocas del cauce (Fig. 4a). En los difractogramas realizados (Fig. 4b)
286 se reconocen patrones muy similares entre las dos muestras y a su vez a los espectros descriptos
287 para la schwertmannita por diversos autores (Bigham et al. 1996, Yu et al. 1999, Regensburg y
288 Peiffer 2005, Caraballo et al. 2013). En general, este mineral suele presentar un ruido muy
289 fuerte en los difractogramas debido su baja cristalinidad (Sánchez-España et al. 2011). Los
290 picos señalados en $26,18^\circ$, $35,29^\circ$, $39,70^\circ$ y $61,48^\circ$ indican que el precipitado es

291 schwertmannita, con presencia de jarosita en los picos de los ángulos de 17,45° y 53,35°. Esto
292 va en consonancia con lo observado por otros autores que trabajaron en el área (Alexander
293 2014, Rodríguez et al. 2016). El precipitado muestreado en el sitio N° 14 es de un color
294 blanquecino que se distribuye sobre una parte del lecho del río (Fig. 4c). El difractograma se
295 refleja en la figura 4d, donde se sugieren picos en los ángulos 14,50° y 27,70° característicos
296 de la basaluminita. Es necesario remarcar que el ruido en la medición es muy importante y no
297 se reconocen picos representativos a grados altos, aunque estos dos rasgos son característicos
298 de los hidroxisulfatos de aluminio amorfos, considerándose preliminares los resultados
299 presentados.

300

301 **DISCUSIÓN**

302

303 **Proceso de dilución**

304 Observando los resultados químicos del cuadro 1 y la figura 3, se reconoce una dilución
305 constante desde las nacientes del sistema hacia sectores aguas abajo, consistente con lo indicado
306 en estudios previos (Gammons et al. 2005, Varekamp et al. 2009, Agosto et al. 2012, Alexander
307 2014, Agosto y Varekamp 2016, Rodríguez et al. 2016). Esta dilución se desarrolla por el
308 continuo ingreso de AD, con pH cercanos a la neutralidad, conductividades menores a 100
309 uS/cm y concentraciones bajas de iones mayoritarios. Esto queda evidenciado también en que
310 las aguas más ácidas y calientes presentan mayores valores en las relaciones $\delta^{18}\text{O}$ que las aguas
311 frías y neutras, identificándose un proceso de dilución desde las aguas de las cabeceras del
312 sistema hacia aguas abajo (Fig. 3). A su vez, la tendencia observada en los datos isotópicos está
313 definida por factores como la interacción con la roca de caja y el sustrato, y por procesos de
314 evaporación que favorecen el enriquecimiento en $\delta^{18}\text{O}$ en el sistema (Agosto y Varekamp 2016).

315 En la figura 5 se observan la conductividad y el pH en el sistema en función de la concentración
316 de cloruros (especie con comportamiento conservativo). Dado que la concentración del ion
317 cloruro sufre el proceso de dilución a lo largo del sistema hídrico, a medida que la distancia a
318 las cabeceras del sistema aumenta, los valores de concentración disminuyen (Gammons et al.
319 2005, Agosto y Varekamp 2016). En la figura 5a se reconoce un descenso en la conductividad
320 de las aguas, tendiendo los valores a las conductividades de las AD, producto del continuo
321 ingreso de las mismas al río principal. Los valores de pH (Fig. 5b) aumentan a medida que el
322 sistema escurre aguas abajo, produciéndose un aumento muy marcado a valores de pH neutro
323 en sitios de muestreo con concentraciones de cloruros cercanas a 50 ppm.

324 Los otros dos aniones mayoritarios presentes en estas aguas (SO_4^{2-} , F^-), vinculados a los gases
325 emanados desde el sistema magmático profundo (Agosto et al. 2012), disminuyen sus
326 concentraciones en el SVH de manera similar a la del Cl⁻ (Fig. 6a y b). Por lo tanto, ambos
327 iones se comportan de manera conservativa y su variación de concentración solo se debe a
328 procesos de dilución. El sulfato presenta una buena correlación con el cloruro a lo largo de todo
329 el sistema estudiado ($R^2=0,989$) (Fig. 6a), tanto en las aguas del SVH como en las AD. El otro
330 anión mayoritario en este sistema, el flúor, no es un ion común en aguas naturales y sobre todo
331 en aguas de deshielo (Gammons et al. 2005). En la figura 6b se reconoce a las AD con
332 concentraciones cercanas a 1 ppm, en este caso vinculadas a las caídas de cenizas que
333 interaccionan con los cuerpos de agua, las nieves y los glaciares presentes en el ambiente. Este
334 anión sin embargo, presenta altas concentraciones en las aguas del SVH superior y también
335 disminuyen las mismas a medida que se produce el ingreso de AD al río principal.

336 En los diagramas de las concentraciones de cationes mayoritarios (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) en
337 función de la concentración de cloruros (Fig. 6c, d, e y f) se reconoce una correlación similar a
338 la de los aniones, ya que la disminución en sus concentraciones se correlaciona con la del Cl⁻.
339 Sin embargo, los valores de correlación son bastante menores al compararse con el sulfato (R^2_{Na}

340 = 0,471; $R^2_K = 0,458$; $R^2_{Mg} = 0,381$; $R^2_{Ca} = 0,330$). Esto se puede deber a la incorporación de
341 cationes durante el trayecto del sistema hídrico, debido a los procesos de interacción agua-rocas
342 circundantes (Gammons et al. 2005, Agosto y Varekamp 2016, Rodríguez et al. 2016). Esto
343 último estaría favorecido tanto por las aguas del SVH que son ácidas y calientes en las nacientes
344 del sistema, como por el ataque de las AD que se encuentran subsaturadas en los cationes
345 mayoritarios con posibilidades de disolver la roca de caja e incorporar elementos a la solución
346 (Alexander 2014, Gaviria Reyes et al. 2016, Rodriguez et al. 2016).

347 En el estudio de los iones hierro y aluminio (Fig. 6g y h) se reconoce un comportamiento
348 distinto al del resto de los cationes anteriormente indicados. En el caso del hierro se observa
349 una correlación lineal en gran parte de las aguas del SVH, es decir se comporta de una manera
350 conservativa en este sector del sistema. Pero en las muestras con concentraciones de cloruro
351 menores a 100 ppm, es decir las más afectadas por las AD, se observa un descenso abrupto de
352 las concentraciones de hierro. Este comportamiento se interpreta como un proceso de
353 precipitación de minerales que contienen al hierro como catión principal cuando se alcanzan
354 valores de pH cercanos a 3 (Gammons et al. 2005, Alexander 2014, Agosto y Varekamp 2016,
355 Rodríguez et al. 2016). De igual manera que el hierro, el aluminio exhibe una disminución
356 abrupta en sus concentraciones a contenidos de cloruros similares. Sin embargo, el proceso de
357 precipitación que involucra al aluminio se desarrolla algunos kilómetros aguas abajo de la del
358 hierro, cuando se alcanzan valores de pH cercanos a 4,5 (Gammons et al. 2005, Agosto y
359 Varekamp 2016).

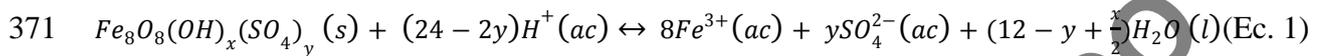
360

361 **Procesos de precipitación**

362 La schwertmannita es un hidroxisulfato de hierro, muy común en ambientes con cuerpos de
363 aguas vinculados a drenaje ácido de minas o de rocas (Bigham et al. 1996, Yu et al. 1999,
364 Bigham y Nordstrom 2000, Regenspurg et al. 2004, Jönsson et al. 2005, Regenspurg y Peiffer

365 2005, Sánchez-España et al. 2011, Kirschbaum et al. 2012, Sánchez-España et al. 2012, Maza
366 et al. 2014, Murray et al. 2014, Lecomte et al. 2017, Galván et al. 2018) y a sistemas vinculados
367 a volcanes activos (Delmelle y Bernard 2000, Kawano y Tomita 2001, Palmer et al. 2011,
368 Ohsawa et al. 2014). Su precipitación se desarrolla en aguas ácidas según la siguiente ecuación
369 de equilibrio definida por Bigham et al. (1996):

370



372

373 Donde $8-x=2y$; $1 < y < 1,75$. Para este trabajo se ha tomado un valor de $y=1,6$; $x=4,8$, partiendo
374 de los análisis químicos realizados por Rodríguez et al. (2016). Por lo tanto, el Kps del mineral
375 es el siguiente:

376

377 $Kp_{Sch} = \frac{\{Fe^{3+}\}^8 \{SO_4^{2-}\}^{1,6}}{\{H^+\}^{20,8}}$ (Ec. 2)

378

379 Pocos autores han definido un valor de $\log(Kps)$ para el proceso de precipitación de la
380 schwertmannita (Bigham et al. 1996, Yu et al. 1999, Kawano y Tomita 2001, Sánchez-España
381 et al. 2011), utilizándose mayormente en la bibliografía el definido por Bigham et al (1996) de
382 $18,0 \pm 2,5$.

383 En la figura 7a se observan dos grupos de datos que se asocian a dos rectas con distintas
384 pendientes y ordenadas al origen. Las muestras que tienen un pH menor a 2,9 se asocian a una
385 recta vinculada al proceso de dilución que se desarrolla en el sistema donde el hierro se
386 comporta de manera conservativa, o también vinculada a la precipitación de jarosita (Bigham
387 y Nordstrom 2000). Por su lado, las muestras que poseen un pH mayor a 2,9 se asocian a una
388 recta vinculada a la precipitación de la schwertmannita, con $\log\{Fe^{3+}\} = 2,72 - 2,58pH$. Dicha

389 recta es muy similar a la obtenida por Bigham et al. (1996) con $\log\{\text{Fe}^{3+}\} = 2,67 - 2,60\text{pH}$ y
390 por Sánchez-España et al. (2011) con $\log\{\text{Fe}^{3+}\} = 2,80 - 2,60\text{pH}$. Para el cálculo de la constante
391 de solubilidad es necesario utilizar un valor constante de $\log\{\text{SO}_4^{2-}\}$; en este trabajo se
392 consideró el valor de -2,88. Si bien este valor es ligeramente menor al tomado por Bigham et
393 al. (1996) y Sánchez-España et al. (2011), es el obtenido por el promedio de las muestras con
394 pH mayores a 2,9. De esta manera, se aplica logaritmo a la ecuación 2 y se calcula la constante
395 a partir de la ordenada al origen (2,72) de la recta en la que se ubican los datos, obteniendo un
396 valor del $\log(\text{Kps}) = 17,17 \pm 1,29$.

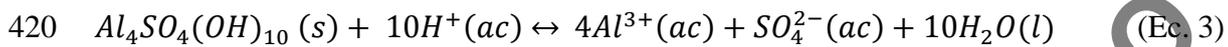
397 Utilizando el segundo método propuesto para el cálculo de las constantes, a partir de la figura
398 7b, se obtiene un valor promedio para las muestras con pH mayor a 2,9 de $\log(\text{IAP}) = 17,64 \pm$
399 3,42.

400 Por lo tanto, los dos $\log(\text{Kps})$ obtenidos para la schwertmannita son muy similares, pero con
401 errores en torno al 10 y 20% respectivamente. A pesar de ser menores a los sugeridos en la
402 bibliografía, ambos valores se encuentran dentro del error de los obtenidos por Bigham et al.
403 (1996) ($\log(\text{Kps}) = 18 \pm 2,5$) y Sánchez-España et al. (2011) ($\log(\text{Kps}) = 18,8 \pm 1,7$; $18,8 \pm$
404 3,5). En cambio, los valores de $\log(\text{Kps})$ presentados en este trabajo se encuentran muy alejados
405 de los obtenidos por Yu et al. (1999) ($\log(\text{Kps}) = 10,5 \pm 2,5$) y Kawano y Tomita (1999)
406 ($\log(\text{Kps}) = 7,06 \pm 0,09$). Vale la pena remarcar que las diferencias entre los $\log(\text{Kps})$ definidos
407 por los distintos autores, evidencian la complejidad del trabajo con un mineral como la
408 schwertmannita con las características de una estequiometría variable y una baja estructura
409 cristalina.

410 En el caso del aluminio son diversos los minerales propuestos como precipitados en este tipo
411 de ambientes con aguas ácidas, desde la jurbanita ($\text{AlSO}_4(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$), la basaluminita
412 ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$), la hidrobasaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 12\text{-}36\text{H}_2\text{O}$), hasta el hidróxido de
413 aluminio amorfo ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Particularmente Sánchez-España et al. (2011) han detectado que

414 el mineral que precipita generalmente es la hidrobasaluminita que se deshidrata y transforma
415 en basaluminita, conformando una serie continua y difusa entre ambos minerales. Definida de
416 manera preliminar a partir del difractograma del mineral de aluminio, la basaluminita que
417 precipita en el río Agrio Inferior presentaría la siguiente ecuación de equilibrio y
418 correspondiente K_{ps} :

419



421

$$422 K_{ps_{Bas}} = \frac{\{\text{Al}^{3+}\}^4\{\text{SO}_4^{2-}\}}{\{\text{H}^+\}^{10}} \quad (\text{Ec. 4})$$

423

424 El proceso de precipitación del aluminio fue estudiado por diversos autores (Adams y Rawajifh
425 1977, Nordstrom y Ball 1986, Bigham y Nordstrom 2000, Delmelle y Bernard 2000, Sánchez-
426 España et al. 2011), pero solo algunos han definido un $\log(K_{ps})$ para dicho precipitado. Los
427 que se utilizan comúnmente son el de Adams y Rawajifh (1977) y recientemente el de Sánchez-
428 España et al. (2011).

429 En la figura 8a se reconoce un marcado quiebre en las actividades del aluminio cuando se supera
430 el umbral de pH de 4-4,5. A valores de pH menores a 4 el comportamiento que presenta el ion
431 es de tipo conservativo con una leve disminución debida al proceso de dilución antes analizado.

432 Los valores de actividad por encima de pH 4 se ubican sobre una recta de $\log\{\text{Al}^{3+}\} = 6,13 -$
433 $2,39\text{pH}$, muy similar a la presentada por Sánchez-España et al. (2011) de $\log\{\text{Al}^{3+}\} = 6,30 -$
434 $2,40\text{pH}$. En este caso el valor de actividad del ion sulfato utilizado para el cálculo es de $-3,23$,
435 tomado del promedio de las actividades de las muestras en las que se desarrolla la precipitación.
436 De esta manera, se obtiene un $\log(K_{ps}) = 21,39 \pm 2,05$.

437 En la figura 8b se presentan los valores de $\log(\text{IAP})$ de la basaluminita en función del pH y se
438 obtiene un promedio de $\log(\text{IAP}) = 23,95 \pm 1,26$ para las muestras con pH mayor a 4.

439 Los valores obtenidos son levemente diferentes y se superponen en los rangos de error de cada
440 uno. Solamente el calculado a partir de los promedios de los log(IAP) es similar a los
441 presentados por Adams y Rawajfih (1977) de 21,7-24,1 solapándose en los rangos de error a
442 los publicados por Sánchez-España et al. (2011) de $23,9 \pm 0,7$ y $23,0 \pm 2,7$.

443 Si bien se calcularon valores similares a los propuestos en la bibliografía para ambos minerales,
444 las diferencias más significativas que se presentan en el log(Kps) de la schwertmannita, y en
445 menor medida en el de la basaluminita, con respecto a los obtenidos por algunos autores, pueden
446 estar relacionadas a varios factores. Uno de ellos es la composición química de los minerales,
447 en particular en el caso de la schwertmannita. Aquí la relación en las concentraciones de hierro
448 y azufre determina la estequiometría del mineral, por ende un cambio en la misma altera el
449 cálculo del log(Kps). En este trabajo no se han realizado análisis químicos del precipitado y se
450 ha tomado una estequiometría dentro de las posibles a partir de los análisis químicos de estudios
451 previos (Alexander 2014, Rodríguez et al. 2016). A su vez, la pureza del precipitado puede
452 afectar el análisis desarrollado para el producto de solubilidad. Tal como lo analizaron
453 Regenspurg y Peiffer (2005), al estar presente otro anión como el arseniato (AsO_4^{3-}) o el
454 cromato (CrO_4^{2-}) formando parte en concentraciones importantes en la estructura de la
455 schwertmannita, el log(Kps) puede disminuir considerablemente hasta un valor de 16. Este
456 proceso puede desarrollarse en este sistema ya que las concentraciones de arsénico en la
457 schwertmannita que precipita en el SVH son cercanas a los 1000 ppm (Alexander 2014,
458 Rodríguez et al. 2016). Un análisis similar podría ser aplicado para el caso de la basaluminita
459 para los mismos elementos traza. A su vez, la actividad del ion sulfato utilizada para el cálculo
460 de log(Kps) puede agregar una variación en los resultados obtenidos. Como se demostró, el
461 mismo no es constante a diferencia de lo que podría suceder en un análisis de laboratorio; sin
462 embargo, considerarlo constante para este análisis es una aproximación válida.

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

468 Por último, un factor sumamente importante es la cantidad de muestras disponibles para los
469 cálculos, ya que una mayor cantidad de datos ayuda a ajustar mejor la recta donde se ubican los
470 mismos. Si bien a la hora de calcular la constante de precipitación de la schwertmannita el
471 número de datos utilizados es significativo, sería más eficiente contar con un mayor número de
472 muestras, sobre todo con un pH mayor a 4. En este sentido, para el cálculo de la basaluminita
473 el número de muestras con el que se contaba era limitado debido a que muy pocas muestras
474 presentan un pH mayor a 4 dentro de la caldera del Agrio.

475

476 **CONCLUSIONES**

477

478 Las aguas del sector superior del SVH poseen una carga iónica muy elevada debido a la
479 interacción de las mismas con los gases ácidos provenientes del cuerpo magmático profundo y
480 emitidos a través del actual edificio volcánico. A su vez, estas aguas ácidas y calientes
481 interaccionan con la roca de caja enriqueciéndose en cationes. En su recorrido desde las
482 nacientes hacia aguas abajo por el río principal se produce un continuo ingreso de AD,
483 generando una dilución de las condiciones observadas en la cabecera del sistema. Este efecto
484 se observa tanto en los parámetros fisicoquímicos, en las relaciones de los isótopos estables
485 como en las concentraciones de los iones mayoritarios. De esta manera, el aumento continuo
486 del pH provoca la precipitación de minerales de hierro y aluminio cuando se alcanza un pH de
487 3 y 4 respectivamente.

488 Los precipitados fueron identificados como schwertmannita y, preliminarmente, basaluminita
489 y se calcularon sus constantes de solubilidad mediante dos métodos diferentes. En el caso de la
490 schwertmannita, los $\log(K_{ps})$ son de $17,17 \pm 1,29$ obtenido a partir de las actividades del ion
491 hierro (III) y de $17,64 \pm 3,42$ a partir del promedio de los productos de actividad iónica. En el
492 caso de la basaluminita los $\log(K_{ps})$ obtenidos son de $21,40 \pm 2,04$ a partir de las actividades
493 iónicas del ion aluminio y de $23,95 \pm 1,26$ a partir del promedio de los $\log(IAP)$, siendo
494 ligeramente diferentes entre ellas.

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

506

507 **AGRADECIMIENTOS**

508

509 Este trabajo fue financiado por los proyectos UBACyT 20020150200230BA, UBACyT
510 20020170200221BA, PICT-2015-3110, PICT-2016-2624 y Proyecto de Unidad Ejecutora
511 (IDEAN) 22920160100051.

512 **TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO**

513

514 Adams, F. y Rawajfih, Z. 1977. Basaluminite and alunite: a possible cause of sulfate retention
515 by acid soils. *Soil Science Society of America Journal* 41: 686-692.

516 Agosto, M. 2011. Estudio geoquímico de los fluidos volcánicos e hidrotermales del Complejo
517 volcánico Copahue Caviahue y su aplicación para tareas de seguimiento. Tesis doctoral,
518 Universidad de Buenos Aires (inédita), 270 p., Buenos Aires.

519 Agosto, M., Caselli, A., Tassi, F., Dos Santos Afonso, M. y Vaselli, O. 2012. Seguimiento
520 geoquímico de las aguas ácidas del sistema volcán Copahue-Río Agrio: Posible aplicación para
521 la identificación de precursores eruptivos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 69:
522 481-495.

523 Agosto, M., Tassi, F., Caselli, A., Vaselli, O., Rouwet, D., Capaccioni, B., Caliro, S., Chiodini,
524 G. y Darrah, T. 2013. Gas geochemistry of the magmatic-hydrothermal fluid reservoir in the
525 Copahue-Caviahue Volcanic Complex (Argentina). *Journal of Volcanology and Geothermal*
526 *Research* 257: 44-56.

527 Agosto, M. y Varekamp, J. 2016. The Copahue Volcanic-Hydrothermal System and Applications
528 for Volcanic Surveillance. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A. (eds.), *Copahue Volcano,*
529 *Active Volcanoes of the world Book Series*, Springer: 199-238, Berlin-Heidelberg.

530 Agosto, M. y Velez, L. 2017. Avances en el conocimiento del sistema volcánico-hidrotermal
531 del Copahue: a 100 años del trabajo pionero de don Pablo Groeber. *Revista de la Asociación*
532 *Geológica Argentina* 74 (1): 109-124.

533 Alexander, E. 2014. Aqueous geochemistry of an active magmato-hydrothermal system:
534 Copahue Volcano, Río Agrio and Lake Caviahue, Neuquén, Argentina. Tesis de licenciatura,
535 Wesleyan University (inédita), 111 p., Middletown, Connecticut.

536 Bigham, J.M, Schwertmann, U., Traina, S., Winland, R. y Wolf, M. 1996. Schwertmannite and
537 the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:
538 2111-2121.

539 Bigham, J.M. y Nordstrom, D.K. 2000. Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate
540 Waters. En: Alpers, C.N, Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (eds), *Sulfate Minerals:
541 Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance, Mineralogy and
542 Geochemistry* 40: 351-403, Chantilly.

543 Caraballo, M., Rimstidt, D., Macías, F., Nieto, J.M. y Hochella Jr., M. 2013. Metastability,
544 nanocrystallinity and pseudo-solid solution effects on the understanding of schwertmannite
545 solubility. *Chemical Geology* 360-361: 22-31.

546 Daga, R., Caselli, A., Ribeiro Guevara, S. y Agosto, M. 2017. Tefras emitidas durante la fase
547 inicial hidromagmática (julio de 2012) del ciclo eruptivo 2012-actual (2016) del volcán
548 Copahue (Andes del sur). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 74 (2): 191-206.

549 Delmelle, P. y Bernard, A. 2000. Volcanic Lakes. En Sigurdsson, H. (eds), *Encyclopedia of
550 Volcanoes*: 877-896, Academic Press, California.

551 Delpino, D. y Bermúdez, A. 1993. La actividad del volcán Copahue durante 1992. Erupción
552 con emisión de azufre piroclástico. Provincia de Neuquén. 12° Congreso Geológico Argentino,
553 Actas 4: 292-301, Mendoza.

554 Delpino, D. y Bermúdez, A. 2002. La erupción del volcán Copahue del año 2000. Impacto
555 social y al medio natural. Provincia del Neuquén, Argentina. 15° Congreso Geológico
556 Argentino, Actas 3: 365-370, El Calafate.

557 Folguera, A. y Ramos, V. 2000. Control estructural del volcán Copahue (38°S-71°O):
558 implicancias tectónicas para el arco volcánico cuaternario (36°S-39°S). *Revista de la
559 Asociación Geológica Argentina* 55: 229-244.

560 Forte, P. 2013. Geología del flanco oriental del volcán Copahue, provincia de Neuquén. Tesis
561 de Licenciatura, Universidad de Buenos Aires (inédita), 138 p., Buenos Aires.

562 Galvan, F., Murray, J., Chiodi, A., Pereyra, R. y Kirschbaum, A. 2018. Drenaje ácido natural en
563 la caldera Negra Muerta y su influencia en las nacientes del río Calchaquí, provincia de Salta,
564 NO Argentina. Revista de la Asociación Geológica Argentina 75: 80-94.

565 Gammons, C.H., Wood, S.A., Pedrozo, F., Varekamp, J., Nelson, B.J., Shope, C. y Baffico, G.
566 2005. Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed
567 in Patagonia, Argentina. Chemical Geology 222: 249-267.

568 Gaviria Reyes, M.A., Agosto, M., Trinelli, M.A., Caselli, A., dos Santos Afonso, M. y
569 Calabrese, S. 2016. Estudio hidrogeoquímico de las áreas termales del complejo volcánico
570 Copahue-Caviahue. Revista de la Asociación Geológica Argentina 73: 256-269.

571 Jönsson, J., Persson, P., Sjöberg, S y Lövgren, L. 2005. Schwertmannite precipitated from acid
572 mine drainage: phase transformation, sulfate release and surface properties. Applied
573 Geochemistry 20: 179-191.

574 Kawano, M. y Tomita, K. 2001. Geochemical modeling of bacterially induced mineralization
575 of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. American Mineralogist 86: 1156-
576 1165.

577 Kirschbaum, A., Murray, J., Arnosio, M., Tonda, R. y Cacciabue, L. 2012. Pasivos ambientales
578 mineros en el noroeste de Argentina: Aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias
579 ambientales. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas 29: 248-264.

580 Lamberti, M.C., Vigide, N., Venturi, S., Agosto, M., Yagupsky, D., Winocur, D., Barcelona, H.,
581 Velez, M.L., Cardellini, C. y Tassi, F. 2019. Structural architecture releasing deep-sourced
582 carbon dioxide diffuse degassing at the Caviahue-Copahue Volcanic Complex. Journal of
583 Volcanology and Geothermal Research 374: 131-141.

584 Lecomte, K., Maza, S., Sarmiento, A. y Depetris, P. 2017. Geochemical behavior of an acid
585 drainage system: the case of the Amarillo River, Famatina (La Rioja, Argentina).
586 Environmental Science and Pollution Research 24: 1630-1647.

587 Linares, E., Oстера, H. y Mas, L. 1999. Cronología K-Ar del Complejo Efusivo Copahue-
588 Caviahue, Provincia del Neuquén. Revista de la Asociación Geológica Argentina 54: 240-247.

589 Llano, J. 2016. Hidrogeoquímica de las aguas ácidas el río Agrio inferior, provincia de
590 Neuquén. Tesis de Licenciatura, Universidad de Buenos Aires (inédita), 113 p., Buenos Aires.

591 Mas, G.R., Mas, L.C. y Bengochea, L. 1996. Alteración ácido-sulfática en el Campo
592 Geotérmico Copahue, Provincia del Neuquén. Revista de la Asociación Geológica Argentina
593 51: 78-86.

594 Maza S.N., Collo G., Astini R. A., Nieto F. y Nieto J. M. 2014. Holocene ochreous lacustrine
595 sediments within the Famatina Belt, NW Argentina: A natural case for fossil damming of an
596 acid drainage system. Journal of South American Earth Sciences 52: 149-165.

597 Melnick, D., Folguera, A y Ramos, V. 2006. Structural control on arc volcanism: The Caviahue-
598 Copahue complex, Central to Patagonian Andes transition (38°S). Journal of South American
599 Earth Science 22: 66-88.

600 Murray, J., Kirschbaum, A., Dold, B., Guimaraes, E.M. y Pannunzio Miner, E. 2014. Jarosite
601 versus Soluble Iron-Sulfate Formation and Their Role in Acid Mine Drainage Formation at the
602 Pan de Azúcar Mine Tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina. Minerals 4: 477-502.

603 Naranjo, J. y Polanco, E. 2004. The 2000 AD eruption of Copahue Volcano, Southern Andes.
604 Revista Geológica de Chile 31: 279-292.

605 Nordstrom, D.K. y Ball, J.W. 1986. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface
606 waters. Science 232: 54-56.

607 Ohsawa, S., Sugimori, K., Yamauchi, H., Koeda, T., Inaba, H., Kataoka, Y. y Kagiya, T.
608 2014. Brownish discoloration of the summit crater lake of Mt. Shinmoe-dake, Kirichima
609 Volcano, Japan: volcanic-microbial coupled origin. *Bulletin of Volcanology* 76: 809-819.

610 Palmer, S., van Hinsberg, V., McKenzie, J. y Yee, S. 2011. Characterization of acid river dilution
611 and associated trace element behavior through hydrogeochemical modeling: A case study of the
612 Banyu Pahit River in East Java, Indonesia. *Applied Geochemistry* 26: 1802-1810.

613 Panarello, H. 2002. Características isotópicas y termodinámicas de reservorio del campo
614 geotérmico Copahue-Caviahue, provincia de Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica*
615 *Argentina* 57: 182-194.

616 Parker, S., Gammons, C., Pedrozo, F. y Wood, S. 2008. Diel changes in metal concentrations in
617 a geogenically acidic river: Río Agrio, Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal*
618 *Research* 178: 213-223.

619 Parkhurst, D. y Appelo, C. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3-
620 A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse
621 geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6, 497 p., Denver.

622 Petrinovic, I., Villarosa, G., D'Elia, L., Guzman, S., Paez, G., Outes, V., Manzoni, C.,
623 Delmenico, A., Balbis, C., Carniel, R. y Hernando, I. 2014. La erupción del 22 de diciembre de
624 2012 del volcán Copahue, Neuquén, Argentina: Caracterización del ciclo eruptivo y sus
625 productos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 71: 161-173.

626 Regenspurg, S., Brand, A. y Peiffer, S. 2004. Formation and stability of schwertmannite in
627 acidic pit lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 1185-1197.

628 Regenspurg, S y Peiffer, S. 2005. Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite.
629 *Applied Geochemistry* 20: 1226-1239.

630 Rodriguez, A., Varekamp, J., van Bergen, M., Kading, T., Oonk, P., Gammons, C. y Gilmore,
631 M. 2016. Acid Rivers and Lakes at Caviahue-Copahue Volcano as Potential Terrestrial

632 Analogues for Aqueous Paleo-Environments on Mars. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A.
633 (eds.), Copahue Volcano, Active Volcanoes of the world Book Series, Springer: 1999-238,
634 Berlin-Heidelberg.

635 Sánchez-España, J., Yusta, I. y Diez-Ercilla, M. 2011. Schwertmannite and hydrobasaluminite:
636 A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic
637 pit lakes. *Applied Geochemistry* 26: 1752-1774.

638 Sanchez-España, J., Yusta, I. y López, G.A. 2012. Schwertmannite to jarosite conversion in
639 the water column of an acidic mine pit lake. *Mineralogical Magazine* 76: 2659-2682.

640 Stern, C.R. 2004. Active Andean volcanism: its geologic and tectonic setting. *Revista*
641 *Geológica de Chile* 31: 161-206.

642 Tassi, F., Agosto, M., Lamberti, C., Caselli, A., Pecoraino, G., Caponi, C., Szentiványi, J.,
643 Venturi, S. y Vaselli, O. 2017. The 2012-2016 eruptive cycle at Copahue volcano (Argentina)
644 versus the peripheral gas manifestations: hints from the chemical and isotopic features of
645 fumarolic fluids. *Bulletin of Volcanology* 79 (10): 1-14.

646 Theobald Jr., P.K., Lakin, H. y Hawkins, D. 1962. The precipitation of aluminum, iron and
647 manganese at the junction of Deer Creek with the Snake River in Summit County, Colorado.
648 *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27: 121-132.

649 Varekamp, J., Ouineete, A., Herman, S., Flynn, K., Bermúdez, A. y Delpino, D. 2009.
650 Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina. *Applied Geochemistry* 24: 208-220.

651 Yu, J., Heo, B., Choi, I. y Chang, H. 1999. Apparent solubilities of schwertmannite and
652 ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica*
653 *Acta* 63: 3407-3416.

654 Epígrafes:

655 Figura 1: Ubicación del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue y distribución de las aguas del sistema volcánico
656 hídrico (SVH) y aguas de deshielo (AD). Se indican los sitios de muestreo en el interior de la caldera Caviahue/del
657 Agrio. Se muestra el área de los cráteres del volcán Copahue indicando el cráter activo actual.

658 Figura 2: Diagramas ternarios para clasificación de las aguas por especies mayoritarias. (SVH: sistema volcánico
659 hídrico; AD: aguas de deshielo).

660 Figura 3: Diagramas de relaciones isotópicas δD vs $\delta^{18}O$. (RMG: recta meteórica global).

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

666 Figura 5: Conductividad (a) y pH (b) versus concentración de cloruro donde se observa un descenso en las
667 conductividades y ascenso del pH a menores concentraciones de cloruros. Los datos utilizados son inéditos y de
668 bibliografía (Gammons et al. 2005, Agosto et al. 2012, Alexander 2014, Agosto y Varekamp 2016, Rodríguez et
669 al. 2016).

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

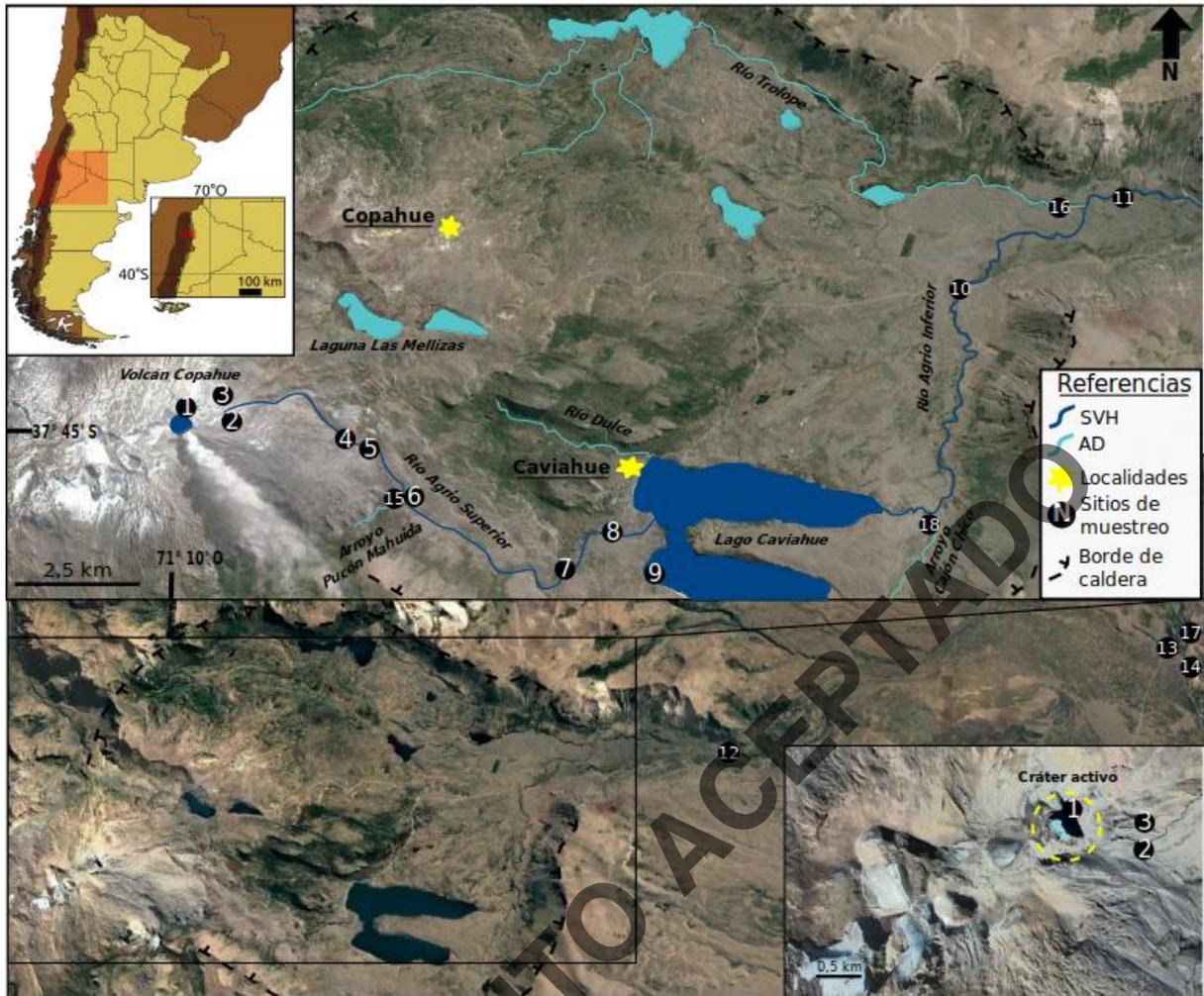
675 Figura 7: a) Actividad del hierro (III) versus pH, b) Producto de la actividad iónica (IAP) de la schwertmannita
676 versus pH. (Círculos negros: muestras que no desarrollan precipitación de schwertmannita; rombos naranjas:
677 muestras que desarrollan precipitación de schwertmannita). Los datos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

679 Figura 8: a) Actividad del aluminio versus pH, b) Producto de la actividad iónica (IAP) de la basaluminita versus
680 pH. (Círculos negros: muestras que no desarrollan precipitación de basaluminita; rombos grises: muestras que
681 desarrollan precipitación de basaluminita). Los datos utilizados son inéditos y de bibliografía (Gammons et al.
682 2005, Agosto et al. 2012, Alexander 2014, Agosto y Varekamp 2016, Rodríguez et al. 2016).

683 Cuadro 1: Composición química de las muestras tomadas durante las campañas 2017 y 2018. Sitios 1 a 14 son
684 aguas del sistema volcánico hídrico (SVH). Sitios 15 a 17 son aguas de deshielo (AD). Las concentraciones están
685 en ppm y las conductividades (SC) en uS/cm. (n.a.: no analizado; n.d.: no detectado; RAS: río Agrio superior;
686 RAI: río Agrio inferior; PM: arroyo Pucón Mahuida; RÑ: río Ñorquín)

687 Cuadro 2: Relaciones isotópicas de δD y $\delta^{18}O$ para muestras tomadas durante los años 2012 y 2015. Sitios 8 a 13
688 son aguas del sistema volcánico hídrico (SVH). Sitios 16 y 18 son aguas de deshielo (AD). (RAS: río Agrio
689 superior; RAI: río Agrio inferior; RÑ: río Ñorquín)

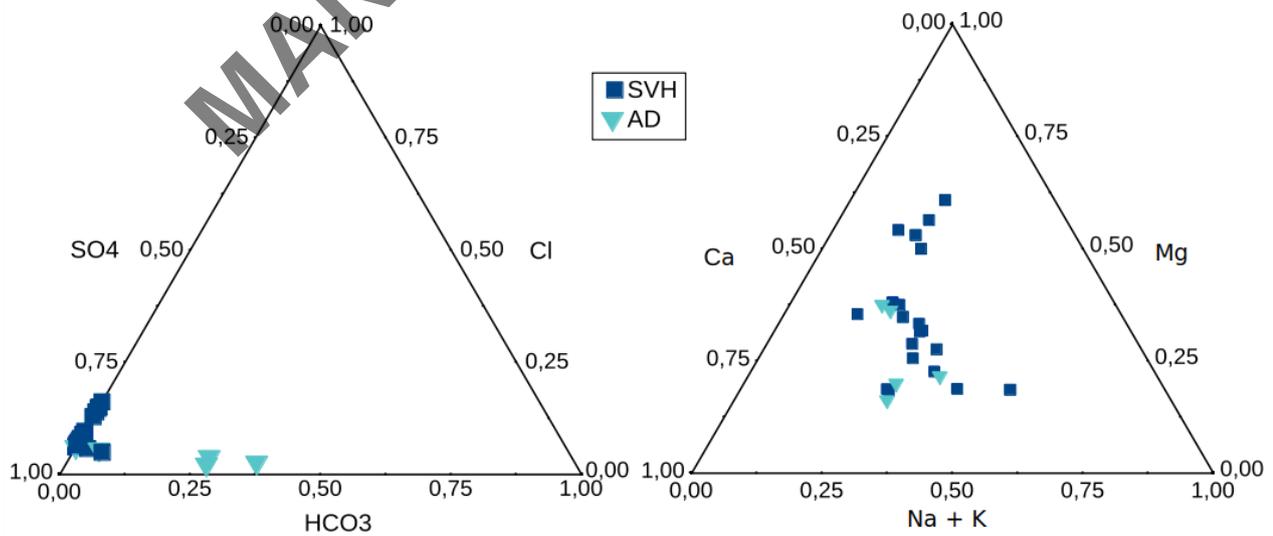
MANUSCRITO ACEPTADO



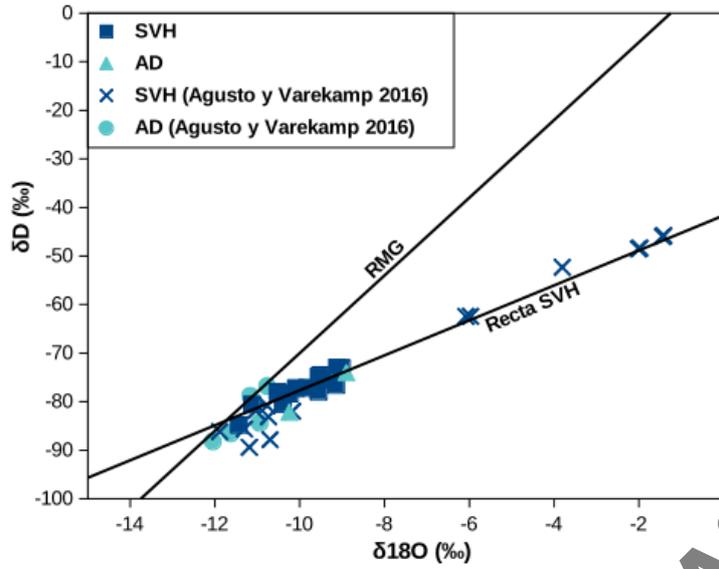
690 Figura 1

691

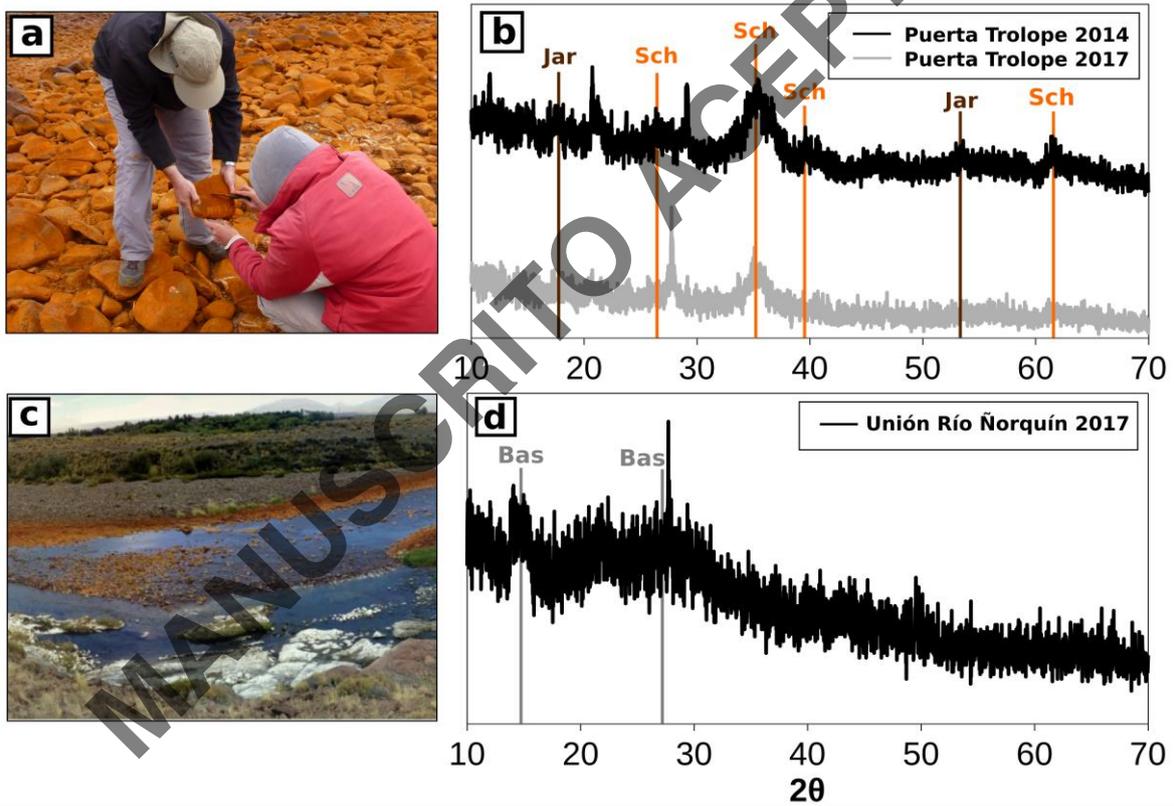
692



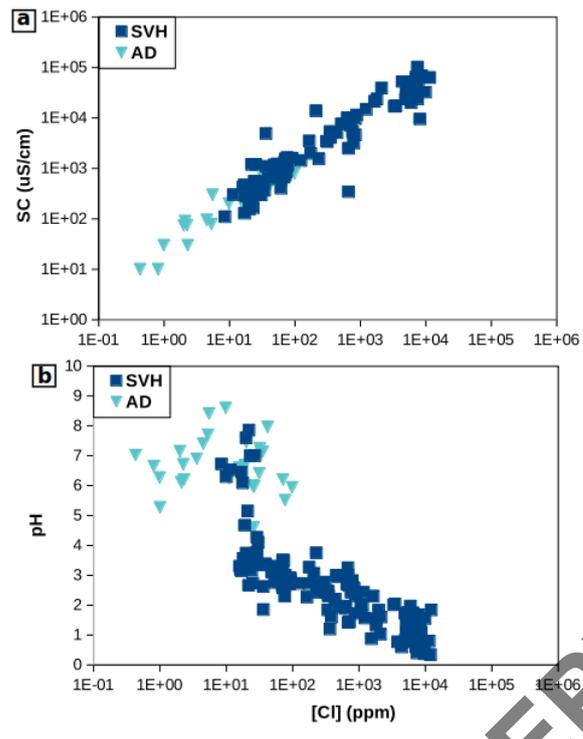
693 Figura 2



694 Figura 3

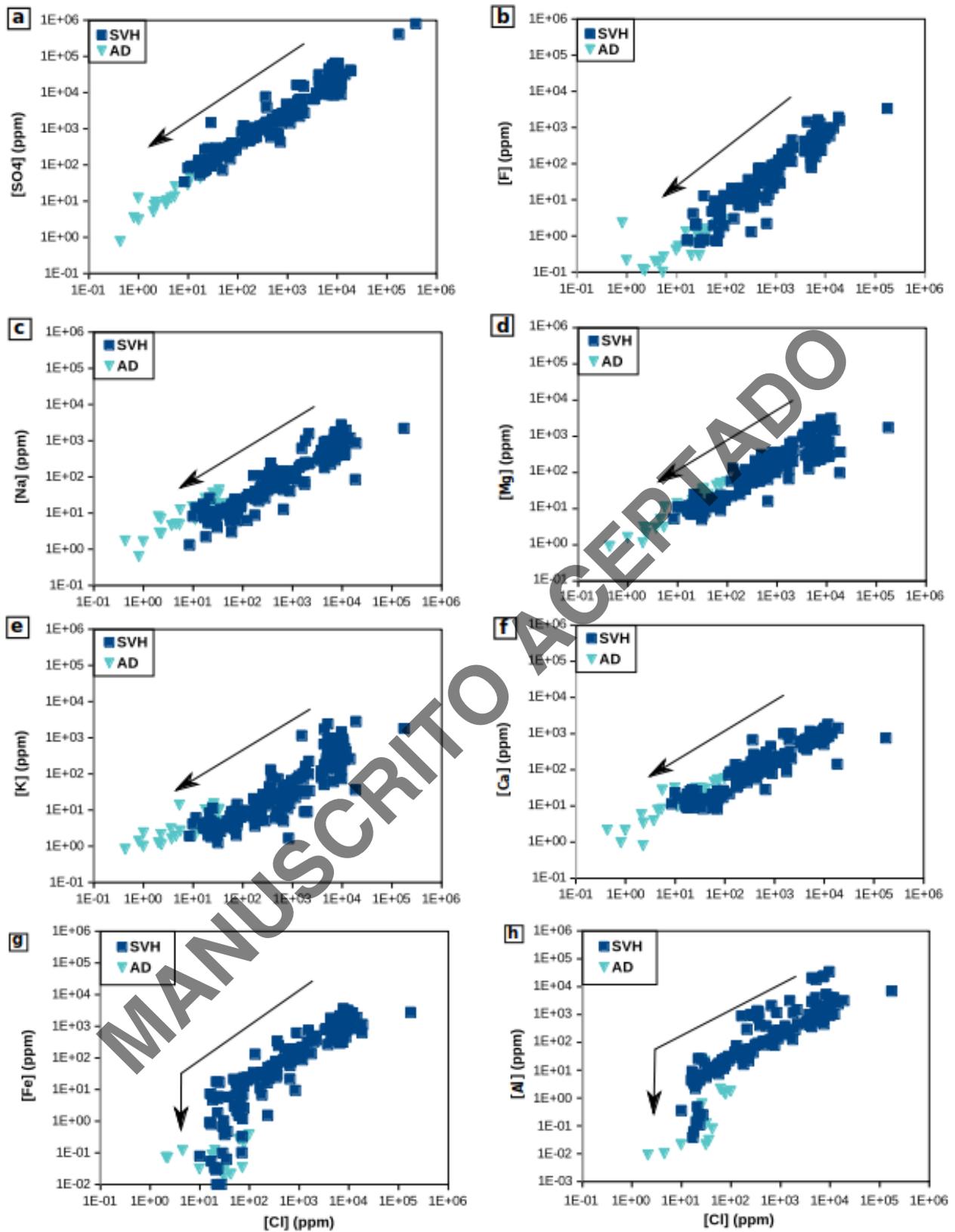


695 Figura 4



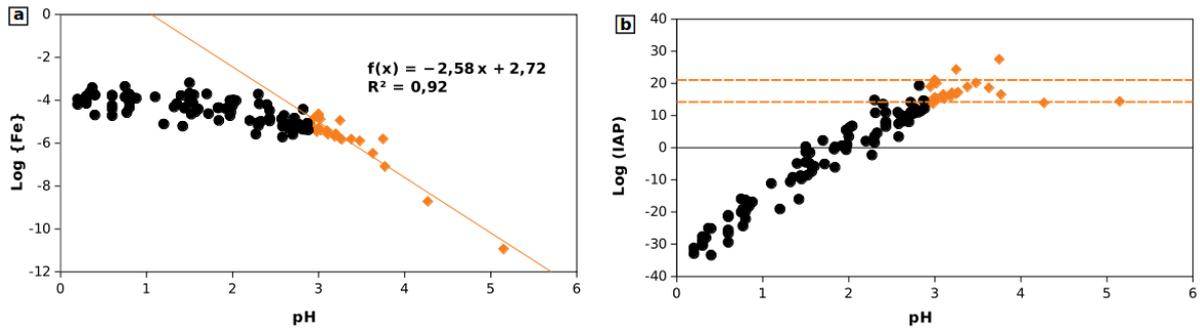
696 Figura 5

MANUSCRITO ACEPTADO

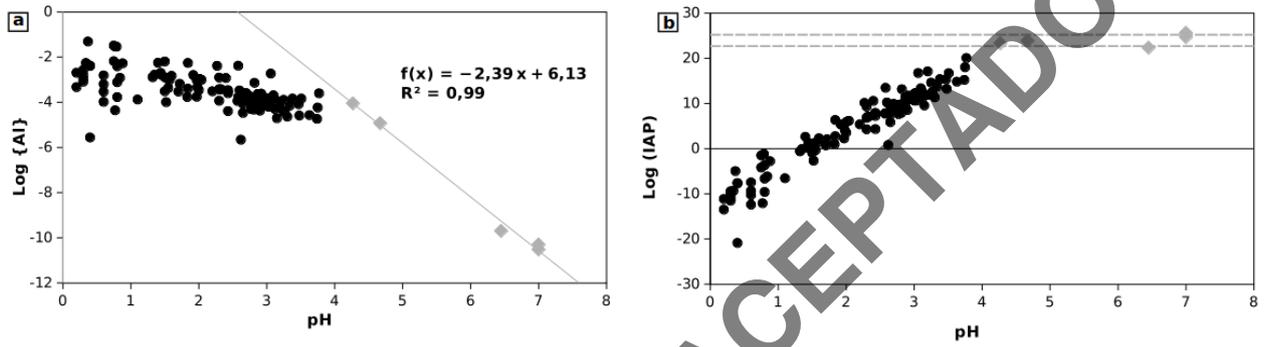


697 Figura 6

698



699 Figura 7



700

701 Figura 8

MANUSCRITO ACEPTADO

N° Sitio	Muestra	Fecha	T (°C)	pH	SC	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	Na	K	Ca	Mg	Fe	Si	Al
1	Lago Cratérico (Frío)	27/02/2018	8	3,57	280	n.d.	62	18	n.a.	2,2	12	8,8	7,2	4,7	2,1	3,2
2	Vertiente Sur (1)	14/02/2017	19,4	2,95	n.a.	n.d.	1613	491	71	85	9,0	190	310	89	n.a.	112
2	Vertiente Sur (1)	27/02/2018	32	1,97	>20000	n.d.	10926	5964	n.a.	564	55	679	1756	1036	156	716
3	Vertiente Norte (2)	14/02/2017	19,1	1,83	n.a.	n.d.	4043	1982	177	240	9,0	670	545	320	n.a.	288
3	Vertiente Norte (2)	27/02/2018	27	2,01	17000	n.d.	6526	3333	n.a.	324	90	598	967	760	74	572
4	RAS (Alto)	12/02/2017	19,1	2,72	2500	n.d.	1721	660	41	140	18	255	240	83	n.a.	106
5	RAS (Estación Ski)	12/02/2017	22,1	3,02	n.a.	n.d.	1874	681	35	145	18	300	300	84	n.a.	89
5	RAS (Estación Ski)	02/03/2018	17	2,04	17500	n.d.	6735	3496	n.a.	368	40	552	1125	834	112	528
6	RAS (Abajo PM)	12/02/2017	15,6	3,75	n.a.	n.d.	666	227	8,4	48	9,8	106	105	16	n.a.	22
7	RAS (Estación sísmica)	12/02/2017	22,7	3,25	n.a.	n.d.	1874	681	35	145	18	300	300	84	n.a.	89
8	RAS (Puente)	12/02/2017	22,7	3,27	n.a.	n.d.	535	178	7,1	40	8,8	83	84	6,7	n.a.	16
8	RAS (Puente)	28/02/2018	20	2,82	3170	n.d.	1699	790	n.a.	94	11	166	285	189	49	192
9	Lago Caviahue	12/02/2017	22,7	2,30	n.a.	n.d.	253	76	4,7	14	5,0	25	23	13	n.a.	18
9	Lago Caviahue	28/02/2018	20	3,11	870	n.d.	215	67	n.a.	13	3,9	25	22	7,0	16	14
10	RAI (Puente)	17/02/2017	14	2,80	402	n.d.	202	61	n.a.	12	4,6	19	16	1,5	15	13
10	RAI (Puente)	26/02/2018	21	2,87	670	n.d.	183	56	n.a.	12	3,6	21	19	2,1	n.a.	7,3
11	Salto del Agrio	17/02/2017	11	6,45	129	n.a.	53	17	0,73	7,3	3,1	12	8,3	0,054	9,33	0,038
11	Salto del Agrio	26/02/2018	20	3,77	320	n.d.	100	29	n.a.	8,0	2,5	15	12	0,67	12	18
12	Puerta Trollope	17/02/2017	16	5,15	189	n.d.	70	21	0,76	11	4,7	15	9,7	0,029	14	0,47
12	Puerta Trollope	26/02/2018	20	4,27	350	n.d.	93	29	n.a.	7,6	2,4	14	10	0,10	n.a.	6,5
13	RAI (Arriba RÑ)	17/02/2017	14	7,00	166	40	77	23	0,81	9,5	4,9	24	12	0,030	21	0,11
14	RAI (Abajo RÑ)	17/02/2017	16	7,60	156	23	67	20	0,75	11	4,3	26	13	0,033	21	0,13
15	Arroyo Pucón Mahuida	12/02/2017	10,6	5,51	n.a.	n.d.	264	77	1,9	21	6,4	51	48	0,20	n.a.	1,4
15	Arroyo Pucón Mahuida	02/03/2018	13	5,94	800	83	312	9	2,8	22	6,1	58	55	0,37	22	1,7
16	Río Trollope	17/02/2017	11	7,40	95	31	12	4,5	0,18	4,9	1,9	7,5	5,1	0,12	5,6	0,010
16	Río Trollope	26/02/2018	25	6,11	90	29	7,5	2,1	0,12	2,8	0,8	5,7	3,1	0,071	n.a.	0,009
17	Río Ñorquín	17/02/2017	18	8,60	200	119	28	9,8	0,41	15	3,5	31	14	0,031	20	0,021

Nº Sitio	Muestra	Fecha	δD VSMOW	$\delta^{18}O$ VSMOW
8	RAS (Puente)	24/11/2012	-85,00	-11,47
8	RAS (Puente)	29/01/2013	-78,17	-10,55
8	RAS (Puente)	10/03/2014	-78,53	-10,27
8	RAS (Puente)	08/03/2015	-77,40	-10,12
8	RAS (Puente)	29/12/2015	-80,80	-11,16
9	Lago Caviahue	29/12/2012	-73,42	-9,04
9	Lago Caviahue	14/03/2014	-74,69	-9,54
9	Lago Caviahue	14/03/2014	-73,14	-9,15
9	Lago Caviahue	08/03/2015	-76,75	-9,17
10	RAI (Puente)	14/03/2014	-77,38	-9,86
11	Salto del Agrio	15/03/2014	-78,10	-9,59
11	Salto del Agrio	15/03/2014	-75,68	-9,51
12	Puerta Trollope	15/03/2014	-74,94	-9,58
13	RAI (Arriba RÑ)	15/03/2014	-80,72	-10,43
16	Río Trollope	15/03/2014	-74,23	-8,93
18	Arroyo Cajón Chico	14/03/2014	-82,34	-10,28

705

706 Cuadro 2