

ESTUDIO HIDROGEOQUÍMICO DE LAS ÁREAS TERMALES DEL COMPLEJO VOLCÁNICO COPAHUE-CAVIAHUE

María A. GAVIRIA REYES¹, Mariano R. AGUSTO^{1,2}, María A. TRINELLI³, Alberto T. CASELLI⁴, María DOS SANTOS AFONSO⁵ y Sergio CALABRESE⁶

¹GESVA, Dpto. Cs. Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. E-mail: marialeg@gmail.com

²IDEAN, Instituto de Estudios Andinos "Don Pablo Groeber", Universidad de Buenos Aires - CONICET.

³LAQAGE, Dpto. Cs. Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

⁴LESVA Instituto de Investigación en Paleobiología y Geología, Universidad Nacional de Río Negro.

⁵INQUIMAE, Instituto de Química Física de los Materiales Medio Ambiente y Energía, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires - CONICET.

⁶Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare - DiSTeM, Universidad de Palermo, Italia.

RESUMEN

El sistema hidrotermal desarrollado en el Complejo volcánico Copahue-Caviahue está compuesto de una serie de manifestaciones geotermales aledañas al edificio del volcán Copahue, cuyo último ciclo eruptivo comenzó el 22 de diciembre de 2012. En el presente trabajo se dan a conocer nuevos datos correspondientes al muestreo realizado entre noviembre 2012 y marzo 2013 sobre las áreas hidrotermales de Las Máquinas, Las Maquinitas, villa de Copahue y Chanco-Có. Estas aguas ácido-sulfatadas y calentadas por vapor, presentaron variaciones en sus concentraciones de SO_4^{2-} , particularmente en las áreas de Las Máquinas y Las Maquinitas. Por su parte, las relaciones $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ presentaron una marcada disminución en las muestras obtenidas en noviembre de 2012 con respecto a las muestras de 2013, diferencia que se mantuvo aún después de realizar las correspondientes correcciones por variaciones estacionales. Datos de composiciones de elementos de tierras raras de las aguas de estas manifestaciones hidrotermales son analizados en conjunto con esta situación.

Palabras clave: *Volcán Copahue, Sistema hidrotermal, Geoquímica de aguas, REE, Riesgo volcánico*

ABSTRACT

Hydrogeochemical study on thermal areas of the Copahue-Caviahue Volcanic Complex

The hydrothermal system hosted in the Copahue-Caviahue volcanic Complex consists of different geothermal areas around the Copahue volcano, whose last eruptive cycle started on December 22 of 2012. This work presents new data from the samplings of November 2012 and march 2013 in Las Maquinas, Las Maquinitas, villa de Copahue and Chanco-Có areas. These acid-sulfate and steam heated waters, presented changes in their SO_4^{2-} concentrations, especially in Las Maquinas and Las Maquinitas areas. Meanwhile, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ ratios presented a strong decrease in the samples from November 2012, regarding the samples from 2013. These values were corrected by the seasonal effect, and the observed differences remained. Rare Earth elements compositions on waters from these hot springs are also presented.

Keywords: *Copahue volcano, Hydrothermal system, Water geochemistry, REE, Volcano risk*

INTRODUCCIÓN

El Complejo volcánico Copahue-Caviahue conformado morfológicamente por la denominada caldera del Agrio y el volcán Copahue, se encuentra ubicado en la zona volcánica sur a los 38°S - 71°O. En este complejo se presenta un importante sistema volcánico y magmático-hidrotermal, cuyas manifestaciones superficiales se observan en el edificio del volcán Copahue (37,9°S - 71,2°O, 2997 m) y las áreas

geotermales aledañas que se encuentran dentro de la caldera, caracterizadas por la emisión de gases fumarólicos y aguas ácidas (Fig. 1). El volcán Copahue ha presentado al menos 13 erupciones registradas en los últimos 265 años, la mayoría de ellas de carácter freático (Delpino y Bermúdez 1992, 1993, 1995, 2002, Naranjo y Polanco 2004, Petrinovic *et al.* 2014). El sistema volcánico-hidrotermal alojado en el edificio del volcán Copahue ha controlado su reciente actividad eruptiva en-

tre 2012-2015, con pequeñas erupciones freáticas a freatomagmáticas y débiles episodios estrombolianos aislados (Petrinovic *et al.* 2014, Caselli *et al.* 2015, Morales *et al.* 2015), así como la formación intermitente de lagos hiperácidos enriquecidos en azufre dentro del cráter principal (Agusto y Varekamp 2015, Tamburello *et al.* 2015). Numerosos estudios sobre las características geoquímicas de los fluidos del Complejo volcánico Copahue-Caviahue (tanto en el sistema volcánico como en las



Figura 1: Mapa de ubicación del Complejo volcánico Copahue-Caviahue. Se señala en la imagen satelital el área de estudio ubicada en el sector noroeste de la caldera de Caviahue.

áreas geotermales) han sido llevados a cabo por JICA-EPEN (1992), Martini *et al.* (1997), Mas *et al.* (1996, 2000), Varekamp *et al.* (2001, 2009), Panarello (2002), Vallés *et al.* (2004), Caselli *et al.* (2005), Augusto *et al.* (2012, 2013), Tassi *et al.* (2015), Chiodini *et al.* (2015) entre otros. En este trabajo se dan a conocer nuevos resultados para la caracterización geoquímica de las aguas de las áreas hidrotermales del Complejo volcánico Copahue-Caviahue. Para ello, se presentan análisis de elementos mayoritarios y de elementos de tierras raras (REE, por las siglas en inglés de rare earth elements) de aguas de las manifestaciones de Las Máquinas, Las Maquinitas, del área de las termas de Copahue: fumarola del Alto, El Chanco, Agua del Limón y del área de Chanco-Có en territorio chileno. Estos datos obtenidos antes y después de la erupción del 22 de diciembre 2012 del volcán Copahue, en campañas realizadas durante noviembre 2012 y marzo 2013 respectivamente, son corregidos por el factor estacional y relacionados a su vez con datos previos obtenidos durante periodos de estabilidad en el sistema volcánico.

La información aquí presentada constituye un nuevo aporte para el entendimiento de la dinámica de estas áreas hidrotermales, de relevancia tanto para el conocimiento integral del sistema volcánico, como así también por el potencial turístico

y económico que estas áreas representan para la región y sus pobladores.

MARCO GEOLÓGICO

La secuencia volcanoestratigráfica y estructuramiento del área de estudio ha sido planteada y revisada por distintos autores: González Ferrán (1994), Dellapé y Pando (1975), Niemeyer y Muñoz (1983), Pesce (1989), Delpino y Bermúdez (1993), Linares *et al.* (1999), Folguera y Ramos (2000), Mazzoni y Licitra (2000), Melnick *et al.* (2006), Sruoga y Consoli (2011), entre otros.

Las manifestaciones termales del Complejo volcánico Copahue-Caviahue, se encuentran compuestas por emisiones de aguas calientes y fases gaseosas, y sus composiciones se encuentran estrechamente relacionadas con las rocas volcánicas de la zona. La ubicación de estas áreas hidrotermales está asociada a bajos topográficos con forma de herradura, como consecuencia de la erosión diferencial por la intensa alteración hidrotermal ácida actuante en ellas. Estas zonas constituyen las manifestaciones activas denominadas termas de Copahue, Las Máquinas y Las Maquinitas en Argentina, y Chanco-Có sobre el flanco norte del edificio volcánico en territorio chileno (Fig. 2).

En la zona hidrotermal de las termas de Copahue, la alteración hidrotermal se alo-

ja sobre rocas volcánicas pertenecientes en su nivel inferior a la Formación Cola de Zorro (lavas y brechas) y en su nivel superior a las ignimbritas de la Secuencia Volcánica Las Mellizas (Gaviria Reyes 2014). De forma similar, en las áreas de Las Máquinas y Las Maquinitas, la geología está dominada por lavas e ignimbritas de la Secuencia Volcánica Las Mellizas. En el lado chileno, sobre el área de Chanco-Có, la roca sobre la cual se hospeda la manifestación hidrotermal está compuesta principalmente por lavas y autobrechas que forman parte de la base del edificio del volcán Copahue (Gaviria Reyes 2014). Sobre todas estas manifestaciones hidrotermales predomina la sedimentación del material alterado de la roca hospedante cuyos productos de alteración secundaria han sido estudiados en detalle por JICA-EPEN (1992), Mas (1993), Mas *et al.* (1996) y Vallés *et al.* (2004). En el área de las manifestaciones de Agua de Limón y fumarola del Alto (en la villa de Copahue), la mineralogía de alteración está constituida básicamente por alunita y caolinita junto a cantidades subordinadas de cuarzo, cristobalita y sílice criptocristalina (Mas *et al.* 1996). Del mismo modo, en Las Máquinas el mineral dominante es alunita acompañada por cantidades subordinadas de sílice amorfa, cristobalita y cantidades variables de caolinita. Mas *et al.* (1996) reconocieron también la pre-

sencia de sombreros de hierro constituidos esencialmente por montmorillonita, caolinita, yeso y hematita cubriendo varios de los sectores en el área de Las Máquinas. En el área de Las Maquinitas la mineralogía de alteración se encuentra dominada por sílice amorfa recristalizada parcialmente en tridimita y/o cristobalita, cuarzo y cantidades variables de caolinita y alunita (Mas *et al.* 1996).

Por último, en el área de Chanco-Có pueden identificarse depósitos de Azufre y halos de colores verde-grisáceos y blanquecinos alrededor de los puntos de emisión, que corresponden a depósitos de sulfatos que involucran alunita junto con minerales silíceos (caolinita, cuarzo, cristobalita) y sectores naranja-amarillentos señalando la presencia de jarosita.

El sistema geotermal

El reservorio geotérmico de Copahue ha sido caracterizado por diversos estudios como de tipo vapor-dominado, con capas estratificadas conectadas por fracturas y buena permeabilidad (JICA-EPEN 1992, Panarello 2002). Se ha determinado la existencia de, al menos, dos capas productivas mediante técnicas geoquímicas e información de pozo: la más superficial ubicada en aproximadamente 800-1000 m y la más profunda a más de 1400 m. Las temperaturas de equilibrio en el reservorio, determinadas mediante geotermómetros químicos e isotópicas van desde los 200°C y hasta 300°C en distintos niveles (Panarello 2002, Agosto *et al.* 2013, Chiodini *et al.* 2015).

En base a su composición isotópica, Panarello *et al.* (1988) establecieron que las aguas calientes de las áreas hidrotermales no tienen origen profundo, sino que provienen de un acuífero libre somero-superficial y cuyas principales zonas de recarga serían el volcán Copahue y el cerro Chanco-Có (JICA-EPEN 1992). Los mismos autores sugieren que el aumento de temperatura de estas aguas se debería al pasaje de gases calientes provenientes del reservorio geotérmico. De acuerdo con esto, Agosto *et al.* (2013), Tassi *et al.* (2015) y Chiodini *et al.* (2015) determinaron que las características magmáticas de los ga-

ses fumarólicos no condensables, la amplia extensión de las áreas hidrotermales y la notable cantidad de gas y energía liberada (hasta 165 toneladas /día de CO₂ y 107 MW, respectivamente) respondería a una fuente magmática activa debajo de este sector de la caldera

Las aguas que forman parte del Complejo volcánico Copahue-Caviahue fueron clasificadas por Agosto *et al.* (2012) como a) aguas pertenecientes al sistema volcánico-hidroológico que involucran a las aguas que nacen o tienen una vinculación directa con el edificio volcánico, b) aguas calentadas por vapor, pertenecientes a las distintas áreas geotermales y c) aguas de deshielo, vinculadas a los cursos y cuerpos de agua que no presentan ninguna relación con el sistema volcánico o las áreas geotermales y cuyo origen es principalmente la fusión del manto de nieve acumulado durante el invierno y precipitaciones. Este trabajo analiza particularmente las aguas calentadas por vapor, características de las áreas hidrotermales de la caldera, las cuales constituyen algunas de las principales emisiones fluidas del campo geotérmico de la zona.

METODOLOGÍA DE ANÁLISIS Y MUESTREO

Entre noviembre de 2012 y marzo de 2013 se realizaron las campañas de muestreo hidrogeoquímico de seis áreas con manifestaciones hidrotermales del tipo piletas, piletones y encharcamientos de aguas/agua-lodo burbujeantes (*boiling pool, bubbling pool y mud pools*): Chanco-Có, Las Máquinas, Las Maquinitas, y dentro la villa de Copahue: fumarola del Alto, Agua del Limón y laguna El Chanco. Se analizaron, además, las aguas de las lagunas Las Mellizas como aguas meteóricas representativas de la región (Figs. 2 y 3). Durante la adquisición de las muestras, se midieron los parámetros pH, temperatura y conductividad-TDS (sólidos totales disueltos) utilizando sensores de campo apropiados. Las muestras obtenidas en cada una de las áreas de estudio fueron colectadas en botellas de plástico con contratapa de 125 ml por duplicado

para análisis de aniones: Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Br⁻, F⁻, NO₃⁻, cationes: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe total, Al y elementos traza. En aquellos casos en los que el agua muestreada presentaba un pH superior a 3, la botella para análisis de cationes y elementos traza fue acidificada con 0,15 ml de HNO₃ concentrado de alta pureza. La acidificación tiene por objetivo mantener en solución los cationes presentes en aguas de alta temperatura que con el enfriamiento posterior a la recolección de la muestra, podría provocar, la precipitación de metales mayoritarios o traza o la adsorción de estos sobre el material suspendido o las paredes del recipiente. Una botella de plástico adicional de 125 ml con dilución 1:10 fue recolectada para el análisis y estudio de SiO₂.

Los análisis de aniones mayoritarios fueron realizados en el Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE) de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires mediante cromatografía iónica usando un equipo DIONEX DX-100 con detector de conductividad, válvula de inyección de muestra y un *loop* de inyección de muestra de 25 µl. La medición de los distintos aniones se llevó a cabo con dos columnas plásticas de intercambio aniónico Dionex AS22 de dimensiones de 250 mm × 4 mm y precolumna Dionex AG4. Los análisis de cationes mayoritarios Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ se llevaron a cabo en el Laboratorio de Análisis Químicos Aplicados a las Geociencias, del Departamento de Ciencias Geológicas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. La determinación de estos cationes se llevó a cabo mediante espectroscopía de absorción Atómica en un equipo Perkin Elmer 3110. El método empleado para la determinación de Fe total, fue mediante espectrofotometría UV-Visible del complejo de color rojo anaranjado que forma el Fe con la o-fenantrolina el cual se midió a 550 nm. Para la determinación de Si, el método empleado fue la determinación espectrofotométrica de complejo de color azul que forma el silicio con el molibdato en un medio reductor a 625 nm. La de-

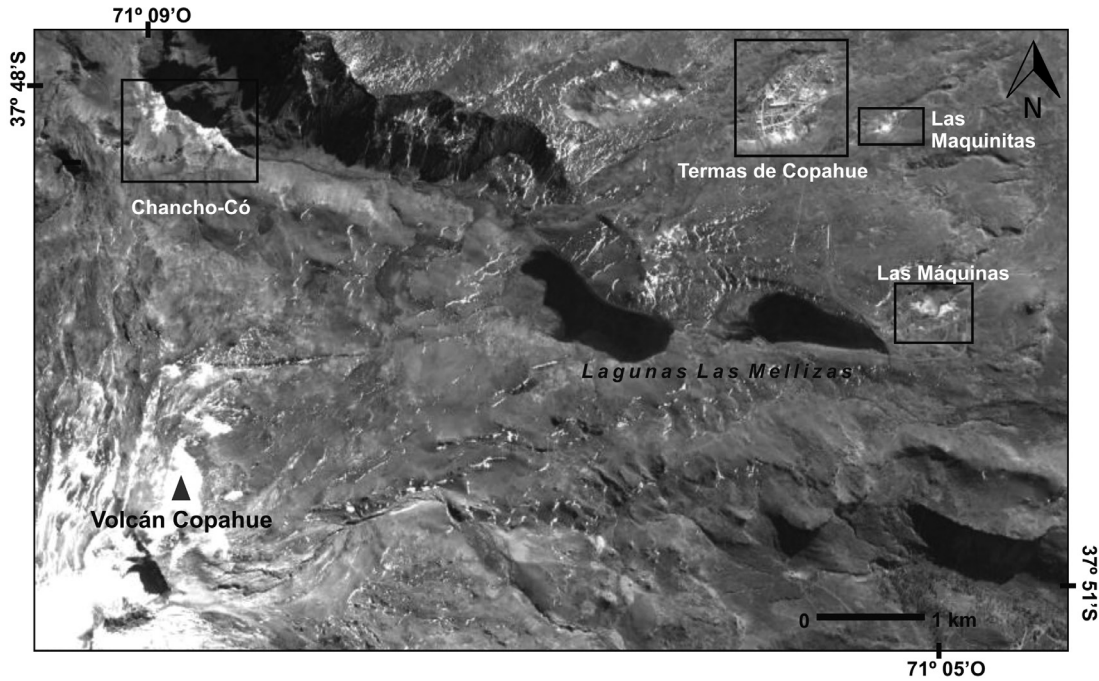


Figura 2: Ubicación de las áreas hidrotermales muestreadas: Las Máquinas, Las Maquinitas, Chancho-Có y Termas de Copahue (dentro de esta última se encuentran las manifestaciones de Agua del Limón, fumarola del Alto y laguna El Chancho).



Figura 3: Áreas Hidrotermales del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue. a) *Mud Pool* del área de Chancho-Có; b) fumarolas y *boiling pools* en Chancho-Có; c) Laguna de Las Máquinas; d) Muestreo en *boiling pool* en fumarola del Alto.

terminación de Al fue realizada mediante espectrofotometría del complejo de color rojo que forma el aluminio con alizarina S midiendo la absorbancia del mismo a 475 nm. La determinación de alcalini-

dad se llevó a cabo mediante una titulación ácido-base con solución valorada de ácido sulfúrico.

Los análisis de elementos traza fueron llevados a cabo sobre las muestras obtenidas

en marzo 2013. Estas muestras fueron analizadas mediante espectroscopía atómica por plasma inductivo con detector de masas, usando un equipo ICP-MS (Agilent 7500ce) en el Instituto Nacional

CUADRO 1: Concentraciones (en ppm) de cationes y aniones mayoritarios sobre las muestras de laguna Las Mellizas (Este y Oeste), El Chanco, Agua del Limón, Las Maquinitas, Las Máquinas, fumarola del Alto, Chanco-Có, correspondientes a los muestreos de noviembre de 2012 y marzo de 2013.

Lugar muestreo	Fecha	T °C	pH	SC	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	PO ₄ ⁻³	Mg	K	Ca	Na	Fe	Si	Al
Las Mellizas E	15/03/2013	12,7	7,25	0,95	136,41	31,85	1,36	n.d	33,0	9,2	0,0	32,6	n.d	12,4	n.d
Las Mellizas E	22/11/2012	7,8	6	0,42	105,66	25,11	1,26	n.d	25,2	12,6	0,0	35,1	n.d	9,0	n.d
Las Mellizas O	22/11/2012	18,7	7,12	0,63	139,13	33,41	1,55	n.d	35,5	10,4	9,8	43,2	n.d	12,0	0,4
El chanco	22/11/2012	30,9	1,6	2,20	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
El chanco	15/03/2013	29,6	2,31	3,51	1303,95	79,51	31,73	n.d	9,4	11,1	55,0	18,1	16,53	n.a	18,2
Agua Limón	22/11/2012	43,1	1,83	3,49	987,71	19,28	10,08	n.d	5,8	13,6	10,2	13,4	13,50	85,0	30,2
Agua Limón	15/03/2013	46,4	2,22	4,31	1079,40	12,11	25,86	12,43	6,7	11,7	12,8	26,8	23,00	n.a	13,2
Las Maquinitas	22/11/2012	86,3	2,44	1,8	105,30	8,19	0,00	n.d	18,3	14,0	55,7	31,9	140,60	126,0	73,40
Las Maquinitas	15/03/2013	85	2,56	4,95	2716,17	17,16	10,84	2,04	11,7	6,7	26,1	32,2	158,40	204,9	58,6
Las Maquinas	22/11/2012	24	2,44	2,3	288,19	14,89	15,42	n.d	3,2	0,7	0,7	7,0	3,90	9,6	1,4
Las Maquinas	15/03/2013	41,4	2,35	4,61	1194,26	11,68	14,08	n.d	20,1	6,0	33,9	16,0	30,20	45,0	17,9
Fumarola Alto	22/11/2012	92,7	5,57	6,02	4854,23	66,51	8,91	n.d	23,4	12,1	35,2	31,5	871,00	361,4	375,00
Fumarola Alto	15/03/2013	90,2	5,46	10,64	1255,19	9,43	0,00	n.d	18,5	9,7	24,3	25,0	746,00	197,0	211,8
Chanco co	23/11/2012	89,8	3,37	3,8	2079,25	22,18	37,73	n.d	25,0	3,8	32,4	19,8	81,00	451,2	300,0
Chanco co	27/01/2013	82,9	3,62	n.a	2165,00	4,00	0,00	n,d	102,6	11,1	69,6	47,2	654,00	483,0	n.a

n.a: no analizado, n.d: menor al límite de detección (no detectado)

de Geofísica y Volcanología (INGV) de Palermo, Italia.

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. Las aguas de las áreas analizadas presentan un amplio rango de temperaturas que van desde aguas a temperatura ambiente hasta aguas cercanas al punto de ebullición, éstas últimas en general asociadas a las muestras tomadas de manifestaciones tipo *boiling pools*. En las áreas geotermales, las temperaturas varían entre 24°C y 92,7°C, correspondiendo estos valores a Las Máquinas y fumarola del Alto en las termas de Copahue respectivamente (ambas muestras tomadas en noviembre de 2012). Las temperaturas de las lagunas Las Mellizas, representativas de las aguas de deshielo de la región, son menores y varían entre los 7,8°C y 18,7°C (ambas muestras tomadas en Las Mellizas Este y Oeste en noviembre de 2012).

Los bajos valores de pH en la mayoría de las muestras dan cuenta de la alta acidez de estas aguas, con valores que va-

rían entre 1,60 y 3,60 en muestras tomadas en laguna El Chanco (termas de Copahue) y Chanco-Có respectivamente. Los mayores valores de pH se observaron en el área de fumarola del Alto en termas de Copahue (5,46 y 5,57) y en las lagunas Las Mellizas (6,00 a 7,20). En el caso de algunas muestras, los pH medidos en el campo no coincidieron con los valores medidos en el laboratorio. Estos cambios pueden ser atribuidos al cambio de la temperatura al que fueron sometidas las muestras al llevarlas desde relativamente altas temperaturas a la temperatura ambiente del laboratorio. Como consecuencia de esto, se habrían generado nuevas condiciones de equilibrio que facilitarían la precipitación de minerales secundarios. Al disminuir la temperatura precipitan minerales secundarios como la alunita o jarosita que involucran Al, K y SO₄²⁻. Esto fue observado particularmente en muestras de fumarola del Alto y Chanco-Có. Diferencias observadas en el pH medido en campo y el medido en el laboratorio han sido también informadas por otros autores en áreas hidrotermales con características similares. Al respecto, Gammons *et al.* (2005), atribuye estos cambios en el pH a cambios en el equilibrio de la disociación de los pares de io-

nes HSO₄⁻ con el descenso de la temperatura de acuerdo a la ecuación SO₄²⁻ + H⁺ → HSO₄⁻ (Gammons *et al.* 2005).

DISCUSIÓN

Aniones

El Cl⁻, SO₄²⁻ y el HCO₃⁻ son los tres aniones principales y más analizados en aguas termales. En este tipo de ambientes, el Cl⁻ se asume como derivado esencialmente del HCl magmático, el SO₄²⁻ derivado del SO₂ magmático y el HCO₃⁻ del CO₂ magmático. Estos aniones están fuertemente involucrados en la evolución de las aguas oxidantes, inmaduras y ácidas de los fluidos originalmente magmáticos hacia aguas reducidas típicas de sistemas hidrotermales maduros (Giggenbach 1997). La composición química e isotópica de los gases no condensables (He, N₂, Ar) en las emisiones fumarólicas de las áreas hidrotermales de la caldera de Cavihue indica una fuente de origen claramente magmática. Sin embargo, los gases ácidos magmáticos característicos como SO₂, HCl y HF, se encuentran fuertemente empobrecidos indicando procesos de "scrubbing" en el reservorio geotérmico, que filtran los gases ácidos solubles y favorecen composiciones características de ambientes hi-

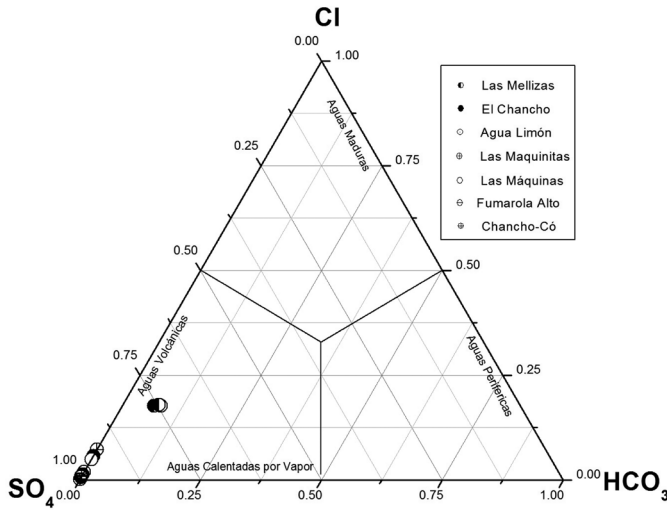


Figura 4: Diagrama de concentraciones relativas de aniones mayoritarios SO_4^{2-} , HCO_3^- y Cl^- (modificado de Piper 1944 y Giggenbach 1988).

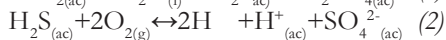
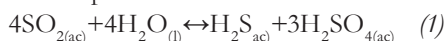
MIN-OVDAS 2014).

En la figura 4 se puede observar también que, a diferencia de las muestras de las lagunas Las Mellizas, las aguas de las áreas hidrotermales no registran valores significativos de HCO_3^- . En este caso, cabe recordar que el HCO_3^- tiene su origen en la disolución del CO_2 (g) en agua, otro importante gas magmático e hidrotermal. Cuando el CO_2 (g) entra en contacto con el agua, genera diversas especies carbonatadas (Stumm y Morgan 1996). Por debajo de $\text{pH} = 5$ solo es estable el H_2CO_3 que no es una especie iónica, sino la disolución del CO_2 en H_2O , por lo que no aporta cargas de ningún tipo a la solución. Sin embargo, a valores de pH entre 5,5 y 8,0, HCO_3^- es la especie carbonatada más importante y se encuentra ionizada. Teniendo en cuenta los factores, temperatura y pH , es posible explicar el empobrecimiento en HCO_3^- de las áreas hidrotermales analizadas (aun cuando sus vapores de ebullición se encuentran enriquecidos en CO_2), debido al factor acidez de las aguas -con valores de pH entre 1 y 3- y temperaturas relativamente altas. Estas condiciones ácidas hacen que la formación de HCO_3^- quede inhibida.

En cuanto a los bajos contenidos relativos en cloruros de las aguas analizadas, éstos pueden ser explicados en función de la magnitud del reservorio geotérmico que corresponde a un potente acuífero hidrotermal debajo de la mayor parte de las áreas de muestreo (JICA-EPEN 1992, Martini *et al.* 1997, Panarello 2002, Mas 2005). Este acuífero estaría incorporando la mayor parte de los gases magmáticos más solubles que alimentan el reservorio geotérmico. De esta manera, los gases ácidos de origen magmático profundamente solubles como el HCl y el HF se encuentran fuertemente empobrecidos en la composición gaseosa que alcanza la superficie, y por lo tanto se empobrece también en los cuerpos de agua superficiales (Agusto 2011, Agusto *et al.* 2013).

Finalmente, en lo que respecta a las muestras de las lagunas Las Mellizas, las cuales tienen valores de pH entre 6 y 7, se observa que la formación de HCO_3^- no es inhibida en estas aguas y por ende, se

drotermales enriquecidas en especies como el CO_2 , CH_4 y H_2S (Agusto *et al.* 2013). La absorción de vapores magmáticos en las aguas circulantes subterráneas lleva a la formación de soluciones altamente ácidas y oxidantes que contienen Cl^- y S^{2-} en proporciones similares a los de la fase vapor magmática original (Giggenbach *et al.* 1990). A menores temperaturas y mayores tiempos de residencia como los que prevalecen en sistemas hidrotermales de este tipo, la absorción de los volátiles magmáticos que invaden las aguas subterráneas lleva a la formación de soluciones muy reactivas. En contacto con agua líquida, el SO_2 componente principal de la fase vapor magmática, mediante una reacción de dismutación se convierte en H_2S y SO_4^{2-} (ecuación 1). Posteriormente, la absorción de vapores cargados de gas en las aguas de la superficie y la oxidación del H_2S a SO_4^{2-} por el O_2 atmosférico llevan a la formación de aguas ácidas, con gran contenido de SO_4^{2-} (ecuación 2). Este tipo de aguas serían las que conforman las áreas hidrotermales analizadas del Complejo volcánico Copahue-Caviahue.



En la figura 4 es posible observar que la totalidad de las muestras se ubican sobre el eje SO_4^{2-} - Cl^- y claramente desplazadas hacia el eje SO_4^{2-} . Asumiendo que gran parte del S magmático es convertido a SO_4^{2-} , podemos caracterizar a las aguas de las áreas hidrotermales como aguas

ácidas altamente inmaduras, las cuales habrían adquirido esta impronta a partir de la absorción de vapores magmáticos que alcanzaron las aguas subterráneas a relativamente bajas temperaturas y por lo tanto, niveles superficiales. Esto es coherente con la ausencia de SO_2 y los importantes valores de H_2S en la composición de las manifestaciones gaseosas de las áreas geotermales, observadas por Agusto *et al.* (2013). El escape volátil diferenciado del H_2S respecto a los otros gases ácidos, se produciría durante la ebullición en ascenso de los fluidos hidrotermales profundos. Las fallas de orientación NE (en Las Maquinitas y termas de Copahue) y ESE (en Chanco-Có y Las Máquinas) que controlan las depresiones y permeabilidad secundaria de las áreas geotermales, facilitarían el ascenso y ebullición de los fluidos provenientes del reservorio (Giggenbach *et al.* 1990). Los ejes de mayor valor de flujo de calor y los principales lineamientos estructurales en la zona presentan una correlación que corrobora el fuerte dominio estructural que tiene el campo geotermal (Mas *et al.* 1996). Estas áreas adyacentes a Las Máquinas y Las Maquinitas han concentrado en los últimos meses una importante actividad sísmica en forma de eventos volcano-tectónicos al NE del volcán Copahue, tal como lo indican los informes periódicos de actividad para el volcán Copahue desarrollados por el Observatorio Vulcanológico de los Andes del Sur (SERNAGEO-

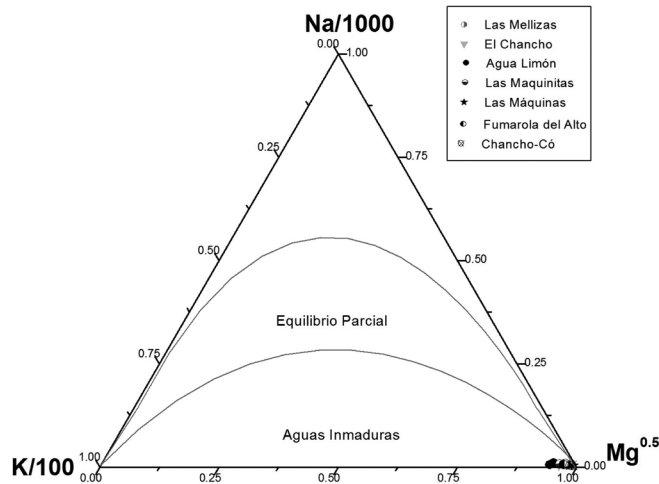


Figura 5: Diagrama de cantidades relativas de cationes mayoritarios K, Na y Mg en las aguas analizadas de las áreas hidrotermales del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue y las lagunas Las Mellizas (Giggenbach 1988).

observan en la figura 4 desplazadas hacia el campo del HCO_3^- con respecto al resto de las aguas de las áreas hidrotermales. Estas aguas, aunque son aguas de deshielo, presentan una fuerte tendencia hacia el campo del SO_4^{2-} . Teniendo en cuenta que estas aguas no presentan relación alguna con la fuente magmática, la razón por la cual presentan esta composición puede radicar en que estas lagunas se encuentran sobre la zona de mayor flujo térmico (JICA-EPEN 1992, Mas *et al.* 2005), y además los pozos geotérmicos COP-1 y COP-3 fueron construidos a sus orillas, lo cual podría haber influenciado su composición. Otra fuente de SO_4^{2-} que también debería ser tenida en consideración al momento de explicar la composición de las aguas de las lagunas Las Mellizas es la ceniza volcánica rica en S que se dispersa durante los eventos eruptivos y se acumulada en los suelos de la zona (Agusto 2011). Esto es consistente con la composición del material emitido durante las últimas erupciones freáticas (1992 y 1995) y freatomagmáticas (2000, 2012), que involucró además del material juvenil, sílice y azufre piroclástico (Delpino y Bermúdez 1992, 1995 y 2002, Agusto y Varekamp 2015, Caselli *et al.* 2015).

Cationes

Los procesos más importantes que gobiernan las concentraciones relativas de los cationes más comunes en soluciones hidrotermales: Na^+ , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} , son los relacionados con la disolución de las

rocas que albergan el sistema geotermal y aquellos vinculados al grado de equilibrio alcanzado (Giggenbach 1984). En el diagrama ternario Mg-Na-K (Fig. 5) se observa que las muestras analizadas de las áreas geotermiales del Complejo volcánico Copahue-Caviahue se ubican en la esquina del Mg casi en su totalidad, lo cual estaría reflejando una condición fuera del equilibrio parcial y su carácter inmaduro. El campo de aguas inmaduras representa a aquellas soluciones afectadas largamente por disolución de roca más que por equilibrio. Por su parte, el campo de equilibrio parcial representa a aguas cuyas relaciones K/Na probablemente fueron adquiridas a mayores profundidades, y los menores contenidos de Mg han sido adquiridos a menores temperaturas.

De acuerdo a lo señalado por diversos autores (Mas *et al.* 1996, Vallés *et al.* 2004, Varekamp *et al.* 2004), la composición de las aguas de estas zonas hidrotermales, responden a la alteración y lixiviación de rocas volcánicas del entorno (andesitas y basandesitas enriquecidas en K), con una mineralogía caracterizada por plagioclasa, olivina y piroxeno.

Las soluciones ácido-sulfáticas que componen las aguas de las áreas hidrotermales analizadas, tienen la capacidad suficiente para lixiviar de las rocas la mayor parte del Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Al, resultando, en consecuencia, nuevas asociaciones más simples independientemente de las rocas parentales (Vallés *et al.* 2004). Para determinar los índices de saturación

de las diversas especies minerales potencialmente presentes y el porcentaje de cada especie iónica a cada uno de los valores de pH medidos, se empleó el software PHREEQC Version 3.1.4 (Parkhurst y Appelo 2013). El índice de saturación (IS) de una especie mineral se calcula mediante la expresión $\text{IS} = \log(\text{IAP}/\text{K})$, donde IAP es el producto de las actividades iónicas y K es el producto de solubilidad de la reacción. Si el valor del IS de una especie mineral es igual a cero, indica que el sólido y la solución están en equilibrio y no se producirá ni disolución ni precipitación del mineral. En caso que $\text{IS} > 0$ la solución está teóricamente sobresaturada en esa especie mineral y tendría lugar su precipitación. Si $\text{IS} < 0$, la solución está teóricamente subsaturada en ese sólido y si estuviese presente, se produciría la disolución del mismo. En la figura 6 se muestran los IS de las especies minerales que presentaban valores próximos al equilibrio o sobresaturadas.

En la figura 6 se puede observar que todas las muestras están en equilibrio con cuarzo y calcedonia (SiO_2). En la muestra de fumarola del Alto se reconoce además el equilibrio con albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y sobresaturación en alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), goethita (FeOOH), hematita (Fe_2O_3), illita ($\text{K}_{0.6}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{2.3}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), jarosita K ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), feldespato K (KAlSi_3O_8), mica K ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y montmorillonita $\text{Ca}(\text{Ca}_{0.165}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). En la muestra de Chancho-Có, se observa el equilibrio con albita, gibbsita, feldespato K y sobresaturación en alunita, goethita, hematita, illita, mica K y caolinita. A diferencia del resto de manifestaciones hidrotermales analizadas, las de Chancho-Có y fumarola del Alto que son de tipo mud pool, contienen una gran cantidad de sólidos disueltos y la precipitación de minerales secundarios era claramente visible en el campo. En el caso de las muestras de Las Máquinas, Las Maquinitas y Agua Limón, las condiciones de equilibrio son menos evidentes. En Las Maquinitas, un ligero equilibrio se observa con alunita, hemati-

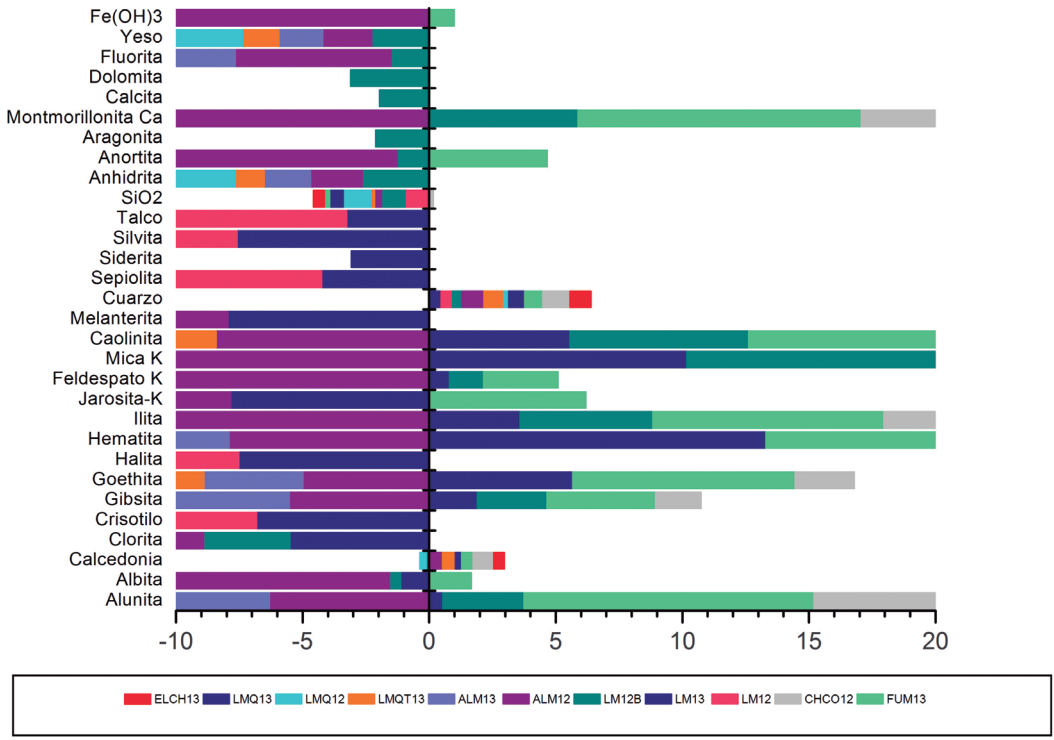


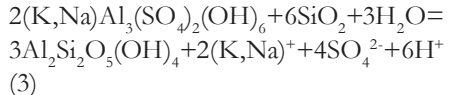
Figura 6: Índices de saturación para las muestras de Las Mellizas (LM13, LM12, LM12B), Agua Limón (ALM12, ALM13), Las Maquinitas (LMQT13), Las Máquinas (LMQ12, LMQ13), fumarola del Alto (FUM13), Chancho-Có (CHCO12) y El Chancho (ELCH13).

ta y anhidrita (CaSO₄). Finalmente, en las aguas de las lagunas Las Mellizas se observa que las mismas alcanzan el equilibrio con toda una serie de minerales en equilibrio como alunita, albita, feldespato K y anortita y se encuentran sobresaturadas en minerales como gibbsita, goethita, hematita, ilita, mica K y caolinita.

De acuerdo a Vallés *et al.* (2005), de la composición química de las rocas parentales y de los fangos se desprende una notable disminución de los elementos alcalinos y alcalino-térreos durante el proceso de hidrólisis. Si bien estos elementos forman parte de los minerales neoformados como la alunita y de la fase fluida en carácter de iones disueltos, la mayor parte se lixivía abandonando el sistema.

Las rocas andesíticas contienen feldespatos potásicos y calco-sódicos así como también vidrio, que en su descomposición aportan K⁺ y Na⁺ al sistema y reaccionan con el sulfato presente formando alunita [(K,Na)Al₃(SO₄)₂(OH)₆]. Por su parte, la sílice liberada en la reacción es un subproducto que como residuo sólido se encuentra formando cuarzo, cristobalita de baja temperatura y ópalo A amorfo (Vallés *et al.* 2005). Inoue y Utada (1991) proponen que los tres minerales que se

encuentran en la zona de alteración de este tipo, están interrelacionados según la siguiente reacción:



donde a bajos pH se favorece la precipitación de alunita y a pH más altos la alunita reacciona con el cuarzo para formar caolín. El predominio de alunita en varias de las áreas hidrotermales fue observado por Mas *et al.* (1993) y Vallés *et al.* (2005), quienes indicaron una zona de alteración superficial representada por ópalo, cristobalita, tridimita y alunita junto a óxidos e hidróxidos de hierro. En la zona de alunita, además de este mineral observaron caolinita y esmectita. En particular, Mas *et al.* (1993) observaron en áreas como Las Máquinas y Copahue, centros de alteración monomineral constituidos principalmente por alunita. Esto indica que el sistema favorece la retención del K por sobre el Na que se pierde por lavado, producto de la mayor movilidad y tendencia a permanecer en la fase líquida de este último. Alejándose de las manifestaciones, donde la acidez disminuye, se incrementa la presencia de minerales secundarios como jarosita (también en su variedad K por

sobre el Na), hematita y yeso y/o anhidrita (Mas *et al.* 1996), favoreciendo la retención de Ca.

Con respecto al Mg, Varekamp *et al.* (2009), señaló que las concentraciones de Mg en estos fluidos reflejan directamente las interacciones roca-agua en el sistema hidrotermal, al no precipitar minerales de Mg en estas condiciones de temperatura y bajos pH. Esta es la razón por la cual no se han reconocido minerales secundarios portadores de Mg en las áreas geotermales, debido a que permanece en solución y se pierde por lavado. De esta manera, el permanente lixiviado al que estas rocas han estado expuestas, ha llevado al empobrecimiento gradual en Mg en las áreas geotermales, que se transmite a la fase líquida y se reconoce en la composición de las aguas calentadas por vapor (Agosto 2011).

Tierras raras

Las concentraciones de tierras raras de las aguas ácidas (cuadro 2) normalizadas con la condrita Orgueil (Anders y Grevesse 1989) presentan un comportamiento similar entre ellas y, como se observa en la figura 7, claramente diferenciado del observado en lagunas Las Mellizas.

El patrón de REE normalizado de las aguas ácidas sulfatadas es casi horizontal, y aunque se encuentra ligeramente empobrecido respecto a la condrita, presenta contenidos relativamente altos de REE (entre 10^{-3} y 10^{-1} veces la condrita) para un fluido superficial como se observa en el caso de Las Mellizas (fluido característico somero superficial de la zona) las cuales muestran un descenso abrupto en las concentraciones disueltas de REE y mayor fraccionamiento. A excepción de Las Maquinitas, en el patrón de las aguas ácidas sulfatadas prevalece un ligero enriquecimiento en tierras raras livianas (LREE, por las siglas en inglés de light rare earth elements) con respecto a las tierras raras pesadas (HREE, por las siglas en inglés de heavy rare earth elements). Este patrón se acentúa en las muestras de El Chanco y Las Máquinas. Se observa además, una anomalía negativa de Eu, la cual es más notable en las muestras de El Chanco y Las Máquinas. La muestra de Las Maquinitas presenta un patrón ligeramente invertido, mostrando contenidos relativamente menores de LREE respecto a las HREE. El patrón normalizado con respecto a condrita muestra un comportamiento similar al de otras aguas con características similares de acidez y temperatura (Lewis *et al.* 1997, Morton-Bermea *et al.* 2010, Varekamp *et al.* 2009). En particular, se observa que las muestras de Las Máquinas y El Chanco muestran un patrón normalizado de “gull-wing” como el descrito por Wood (2006) para fluidos ácido-sulfatados de áreas geotermales en Nueva Zelanda de características similares a las del Complejo volcánico Copahue-Caviahue. Este patrón está caracterizado por una anomalía negativa de Eu y alas de LREE y HREE, esta última aproximadamente paralela al patrón de rocas hospedantes. La muestra Agua Limón no exhibe la anomalía de Eu. En la figura 8, se han normalizado las concentraciones de REE de las aguas ácidas de las áreas hidrotermales con respecto a las ignimbritas de la secuencia volcánica Las Mellizas (Albite 2014). Como se mencionó anteriormente, estas ignimbritas representan algunas de las principa-

les rocas sobre las cuales se desarrollan las distintas manifestaciones hidrotermales. La muestra de Las Maquinitas evidencia un empobrecimiento en LREE con respecto a las HREE, mientras que en las muestras de Las Máquinas, El Chanco y Agua Limón se observa un patrón casi horizontal y con una marcada anomalía positiva de Eu en la última. La semejanza entre el patrón de REE de la mayoría de las aguas termales ácidas y las ignimbritas de la secuencia volcánica Las Mellizas, sugieren que el patrón de REE de las áreas hidrotermales reflejan de forma aproximada el patrón de las rocas con la que se encuentra en contacto. Sin embargo, ciertos indicadores sugieren algunas diferencias: el empobrecimiento observado en LREE en la figura 8, es similar al presentado por Gammons *et al.* (2005) para muestras de 2003 de las vertientes del volcán Copahue. Los autores atribuyen este empobrecimiento a tres posibles motivos: i) que estos elementos fueron de al-

CUADRO 2: Concentraciones en ppb de elementos de Tierras Raras (REE) de las aguas de áreas hidrotermales del Complejo volcánico Copahue-Caviahue.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
LMQ	6,478	16,871	2,496	11,122	2,688	0,634	2,742	0,392	2,260	0,448	1,234	0,173	1,065
LMQT	4,751	14,033	2,776	16,706	6,491	2,100	9,354	1,705	11,983	2,685	8,086	1,210	7,728
ALM	4,725	10,515	1,368	5,370	1,165	0,371	1,225	0,178	1,068	0,207	0,612	0,085	0,543
LM	0,106	0,018	0,004	0,017	0,003	0,003	0,003	0,001	0,005	0,002	0,002	0,000	0,003
ELC	4,993	13,947	1,924	8,604	2,117	0,456	2,224	0,329	1,951	0,391	1,112	0,158	0,974

LMQ: Las Máquinas; LMQT: Las Maquinitas; ALM: Agua Limón; LM: lagunas Las Mellizas; ELC: laguna El Chanco

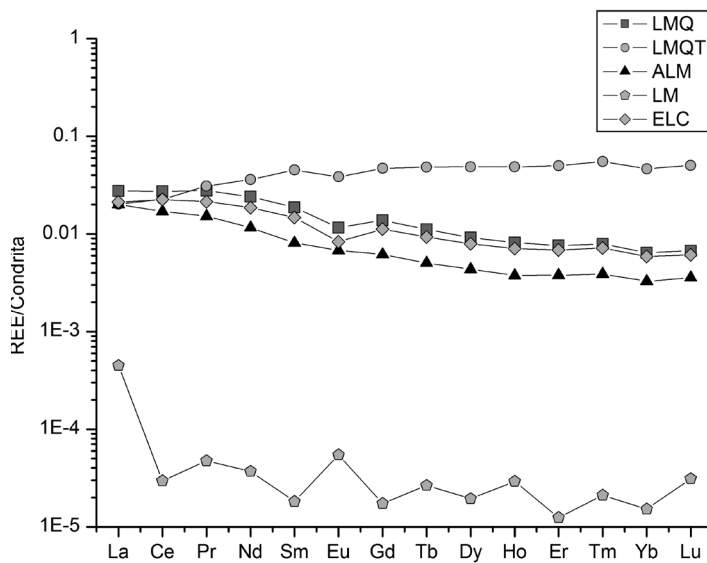


Figura 7: Patrón normalizado de REE de las áreas hidrotermales del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue, con respecto a la Condrita Orgueil. LMQ: Las Máquinas, LMQT: Las Maquinitas, ALM: Agua Limón, LM: lagunas Las Mellizas, ELC: laguna El Chanco.

gún modo retenidos en la roca durante la alteración hidrotermal, ii) que fueron selectivamente lixiviados de la roca mediante un evento hidrotermal pre-existente o iii) que la intrusión de nuevo magma en el año 2000 posiblemente llevara a un cambio en la composición de REE de los fluidos hidrotermales.

En el caso de las aguas ácidas de las áreas hidrotermales aquí analizadas, las dos primeras causas serían los procesos más probables que estarían controlando los contenidos de REE. En cuanto a la tercera causa, la influencia directa de los cambios en el sistema magmático sería más difícil de relacionar en estas áreas aledañas al volcán en comparación con aquellas manifestaciones que se encuentran directamente asociadas al edificio volcánico. Por otro lado, la anomalía positiva de Eu en la muestra de ALM puede indicar que el Eu ha sido disociado de la serie como resultado de la disolución preferencial de feldespatos (que contienen concentracio-

nes de Eu más altas que las de los otros elementos de la serie).

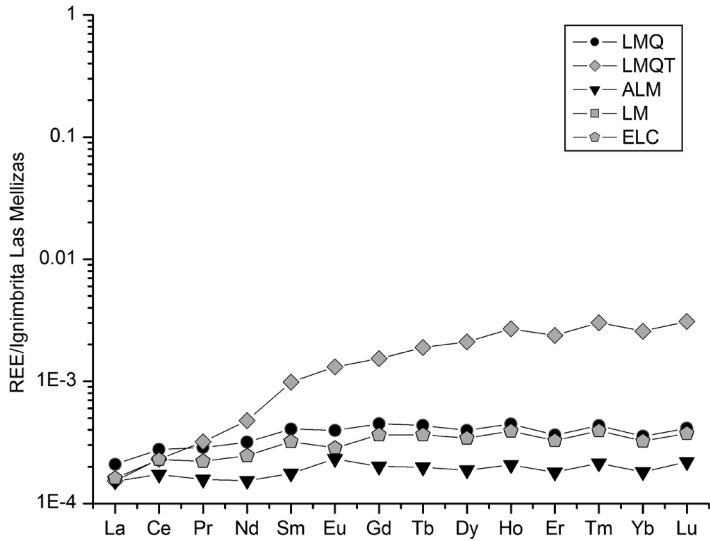


Figura 8: Patrón normalizado de REE con respecto a la composición de REE de las Ignimbritas Las Mellizas. LMQ: Las Máquinas, LMQT: Las Maquinitas, ALM: Agua Limón, ELC: laguna El Chanco.

nes relativamente altas de Eu) ya sea desde el *groundmass* o de los fenocristales dentro de la roca hospedante (Lewis *et al.* 1997). Finalmente, para las muestras de las lagunas Las Mellizas, se observa una concentración de REE mucho menor que la observada para las áreas hidrotermales ácidas. Este patrón (Fig. 7) se presenta con un fuerte fraccionamiento de REE junto a una marcada anomalía positiva de Eu y La y no parece presentar control alguno por parte de la litología sobre sus concentraciones de REE.

Variaciones geoquímicas en las aguas de las áreas hidrotermales del Complejo volcánico Copahue-Caviahue durante el periodo eruptivo 2012-2013

La composición de las aguas ácidas volcánicas-hidrotermales probablemente se asemejan mucho a los fluidos hidrotermales que se encuentran en contacto directo con gases magmáticos (Kusakabe *et al.* 2000). Los cambios en la composición de estos fluidos en el tiempo han sido utilizados para monitorear la actividad volcánica y/o pronosticar eventos eruptivos (Giggenbach y Glover 1975, Rowe *et al.* 1992, Christenson 2000, Martínez *et al.* 2000, Varekamp *et al.* 2001).

En las áreas hidrotermales del Complejo volcánico Copahue-Caviahue se observaron variaciones en las concentraciones medidas de los distintos aniones y cationes, entre las muestras tomadas en no-

viembre 2012 y las muestras tomadas en marzo 2013 (Gaviria Reyes 2014). En este periodo, el 22 de diciembre de 2012, el volcán Copahue presentó su última erupción importante. Si bien, es necesario ver tendencias más largas en el tiempo, a continuación se presenta una primera aproximación a las variaciones observadas en el sistema hidrotermal que se dan durante un periodo de inestabilidad del sistema magmático-hidrotermal. Cabe destacar que si bien la erupción principal se presentó el 22 de diciembre de 2012, desde el mes de julio del mismo año, se empezaron a observar explosiones de tipo freático en el cráter del volcán Copahue (Caselli *et al.* 2013).

Particularmente para las concentraciones de SO_4^{2-} , se observa que las muestras tomadas en noviembre 2012 presentan valores significativamente más bajos a los valores de marzo de 2013, especialmente en Las Máquinas y Las Maquinitas. Estas variaciones observadas entre los meses de noviembre 2012 y marzo 2013 podrían ser atribuidas a efectos estacionales ya que durante noviembre se produce la fusión del manto de nieve acumulado durante el periodo invernal diluyendo significativamente las concentraciones de las distintas especies químicas. Contrariamente, los muestreos realizados durante el mes de marzo presentan concentraciones afectadas por el periodo de verano caracterizado por altas temperaturas y bajas

precipitaciones resultando en un aumento relativo de las concentraciones (Gaviria Reyes 2014).

Para eliminar el efecto estacional e identificar posibles aportes de origen magmático, fue definido el índice aniónico (ecuación 4), el cual expresa la relación de concentraciones de los diferentes aniones en marzo 2013/noviembre 2012 en cada una de las áreas, corregidas por un factor estacional (precipitaciones diciembre-marzo/precipitaciones abril-noviembre). Este factor estacional se encuentra vinculado al promedio de precipitaciones mensuales de la región (cuadro 3), según la ecuación 5. El índice aniónico de marzo 2013/noviembre 2012 fue comparado a su vez con datos del mismo periodo para años anteriores donde el sistema volcánico se mantenía estable: 2004/2005, 2005/2006, 2006/2007 (cuadros 4 y 5).

$$\text{Índice Aniónico} = \frac{\text{Concentración Anión Marzo}}{\text{Concentración Anión Noviembre}} * \text{factor estacional} \quad (4)$$

$$\text{factor estacional} = \frac{\sum \text{Precipitaciones (diciembre-marzo)}}{\sum \text{Precipitaciones (abril-noviembre)}} \quad (5)$$

Durante los periodos de estabilidad del sistema volcánico los valores del índice aniónico de SO_4^{2-} (2005-2004, 2006-2005 y 2007-2006) varían entre 0,17-0,53 y 0,48-0,68 para Las Máquinas y Las Maquinitas, respectivamente (cuadro 4). Sin embargo, durante el periodo marzo 2013/noviembre 2012 que involucra al evento eruptivo se observa un significativo incremento en el índice aniónico con valores de 1,99 y 12,39 en Las Máquinas y Las Maquinitas, respectivamente. Este comportamiento no se observa en la muestra de Agua Limón, manteniendo valores del índice aniónico de SO_4^{2-} relativamente constantes (0,44 a 1,25).

En el caso de las concentraciones de Cl, las diferencias en el índice aniónico de marzo 2013/noviembre 2012 y en periodos estables (2005-2004, 2006-2005 y 2007-2006), no muestran variaciones significativamente importantes en comparación con las observadas en el de SO_4^{2-} (cuadro 5). El índice aniónico de Cl⁻, varía en el periodo marzo 2013/noviembre 2012 entre 0,30 y 1,01 y en periodos estables varía entre 0,22 y 2,06 (Agua Limón y Las Máquinas, res-

pectivamente). Este mismo análisis no fue posible realizarlo con los cationes mayoritarios debido a la falta de disponibilidad de datos previos comparables.

Al analizar las variaciones temporales en las relaciones de los principales cationes y aniones, se observó una importante disminución en las relaciones SO_4^{2-}/Cl^- para las principales áreas geotermales que coincide con el aumento en la actividad del volcán Copahue. En la figura 9, se puede observar que comparando las relaciones SO_4^{2-}/Cl^- en momentos de estabilidad volcánica con respecto al periodo de actividad 2012-2013, se identifica una marcada disminución especialmente en la muestra tomada un mes antes del evento eruptivo. Posteriormente a esta, la relación SO_4^{2-}/Cl^- parece retomar la tendencia a sus niveles normales. La falta de disponibilidad de datos de las áreas hidrotermales durante los meses previos a la erupción de diciembre del 2012 no permitió analizar el comportamiento de éstas desde el inicio de la actividad volcánica en julio del mismo año.

De acuerdo con estudios previos de JICA-EPEN (1992) y Panarello (2002), la magnitud del reservorio geotérmico de Copahue sería lo suficientemente grande como para filtrar las especies ácidas provenientes de la fuente magmática retrasar las expresiones superficiales de los cambios en el sistema volcánico. Si embargo, a partir de este estudio se pudo identificar que las concentraciones de SO_4^{2-} presentaron una disminución significativa respecto al Cl^- en forma previa al evento eruptivo de diciembre 2012, particularmente en el área de Las Máquinas y Las Maquinitas. Posteriormente, las concentraciones SO_4^{2-} parecen mostrar una recuperación a sus valores promedios durante los periodos estables.

La configuración estructural que controla a estas áreas hidrotermales, podría favorecer la circulación más efectiva de los fluidos, cuya composición este reflejando cambios locales en el sistema hidrotermal influenciado directa o indirectamente por el sistema magmático. Estos cambios locales podrían haber involucrado un efecto “sello” sobre algunos conductos, obstaculizando la circulación de los fluidos y generando una disminución en las concentraciones medidas de SO_4^{2-} en las aguas. Esto podría explicar por qué en algunas zonas, previo a la erupción, se presentaron reducciones

CUADRO 3: Factor estacional que relaciona los promedios de precipitaciones para los periodos diciembre-abril y mayo-noviembre.

Promedio precipitaciones/año	2004-2005	2005-2006	2006-2007	2012-2013
Precipitaciones may- nov	496	2033	2133	976
Precipitaciones dic-abril	164	468	460	469
Factor estacional	0,33	0,23	0,22	0,48

Datos de precipitaciones obtenidos de la Autoridad Interjurisdiccional de las Cuencas de los ríos Limay, Neuquén y Negro (AIC)

CUADRO 4: Valores de índice aniónico del SO_4^{2-} en las áreas de Las Máquinas (LMQ), Las Maquinitas (LMQTA) y Agua Limón (ALM).

Índice aniónico SO_4^{2-}	LMQTA	LMQ	ALM
2004-2005	0.42	0.52	0.62
2005-2006	0.53	0.68	0.44
2006-2007	0.17	0.48	1.25
2012-2013	1.99	12.39	0.52

Datos de concentraciones de aniones mayoritarios para los periodos 2007/2006, 2006/2005 y 2005/2004 tomados de Agosto (2011).

CUADRO 5: Valores de índice aniónico del Cl^- en las áreas de Las Máquinas (LMQ), Las Maquinitas (LMQTA) y Agua Limón (ALM).

Índice aniónico Cl^-	LMQTA	LMQ	ALM
2004-2005	0.89	0.76	0.35
2005-2006	0.49	0.49	0.08
2006-2007	0.17	2.06	0.22
2012-2013	0.37	1.01	0.30

Datos de concentraciones de aniones mayoritarios para los periodos 2007/2006, 2006/2005 y 2005/2004 tomados de Agosto (2011).

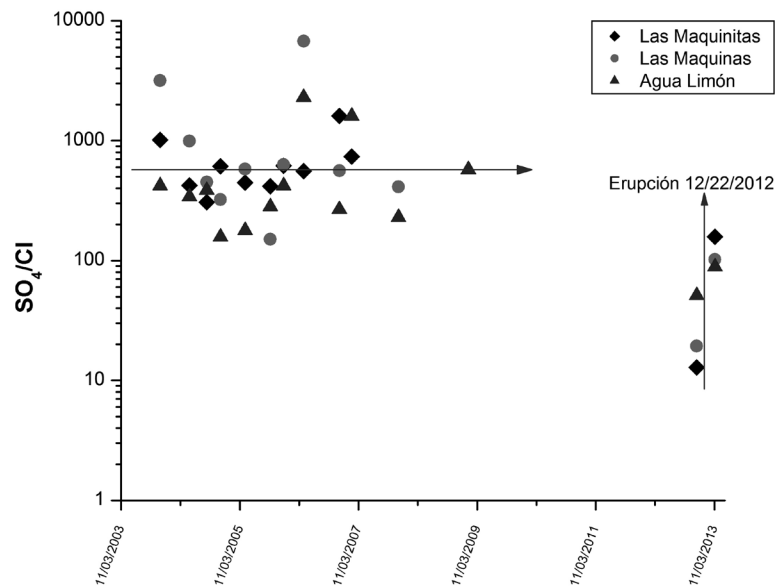


Figura 9: Variación de la relación SO_4^{2-}/Cl^- en las áreas de Las Máquinas, Las Maquinitas y Agua Limón.

lizando la circulación de los fluidos y generando una disminución en las concentraciones medidas de SO_4^{2-} en las aguas. Esto podría explicar por qué en algunas zonas, previo a la erupción, se presentaron reducciones

significativas en las concentraciones de SO_4^{2-} (Las Máquinas, Las Maquinitas y fumarola del Alto) y en otras no varió (Agua Limón, Chanco-Có). Lo anterior sugiere que en aquellas zonas

donde se redujeron las concentraciones en forma previa al evento eruptivo, pudo haber actuado algún proceso que bloqueara la circulación de los volátiles que aportaban el SO_4^{2-} para estas aguas y que se liberara posteriormente tras la perturbación del sistema como consecuencia de la erupción. Esto tendría que ser contrastado con datos de fases volátiles en estas mismas zonas que hayan sido tomadas previos y después a la erupción.

CONCLUSIONES

Las soluciones analizadas de las áreas hidrotermales de Las Máquinas, Las Maquinillas, Fumarola del Alto, Agua Limón, El Chanco y Chanco-Có, se caracterizan por ser aguas muy ácidas con valores de pH entre 1,60 y 3,6 y temperaturas que oscilan entre los 24°C y 92,7°C. De acuerdo con el contenido de aniones mayoritarios (SO_4^{2-} , Cl^- y HCO_3^-), estas aguas pueden ser clasificadas como aguas ácidas sulfatadas e inmaduras. La temperatura de las aguas analizadas, es adquirida mediante el pasaje de vapores de origen profundo (magmáticos-hidrotermales) a través de ellas, los que a su vez, controlan su contenido aniónico. Por otro lado, en base a la composición de los cationes mayoritarios (Mg^{2+} , Na^+ y K^+), fue posible determinar el carácter inmaduro de estas aguas y verificar su condición de desequilibrio parcial con respecto a la roca hospedante. Por lo tanto, el contenido catiónico de estas aguas está mayormente controlado por procesos de disolución de roca.

Las composiciones catiónicas relativas de las aguas analizadas enriquecidas en Ca^{+2} y $(\text{Na}^+\text{K})^+$, responden a procesos de alteración y lixiviación de las rocas del entorno, constituidas por andesitas y andesitas-basálticas de composición calcoalcalina con altos contenidos de K^+ . Esta interacción da como resultado una mineralogía secundaria en la que predominan K^+ y Ca^{+2} , siendo la alunita el mineral diagnóstico de este proceso.

En cuanto a los elementos de tierras raras, el patrón normalizado de las aguas hidrotermales analizadas mostró para el

caso de El Chanco y Las Máquinas, un patrón de “ala de gaviota” con una anomalía negativa de Eu y alas de tierras raras livianas y pesadas. Las alas de tierras raras pesadas son aproximadamente paralelas a los patrones de las rocas hospedantes, mientras que las alas de tierras raras livianas muestran empobrecimiento (particularmente de La a Nd) respecto a las rocas hospedantes. La muestra de Agua Limón presenta un patrón muy parecido, pero en este caso la anomalía de Eu se presenta positiva. Por su parte, el patrón de REE de Las Maquinillas muestra un empobrecimiento en las LREE y un enriquecimiento en HREE, sin anomalía de Eu. El patrón normalizado de las lagunas Las Mellizas muestra un fuerte fraccionamiento de REE con una marcada anomalía positiva de Eu.

Con respecto al periodo eruptivo de diciembre 2012 del volcán Copahue, se identificó que las muestras recolectadas en noviembre 2012 y marzo 2013 presentaron algunas variaciones con respecto a valores registrados en las mismas áreas para momentos de calma volcánica. El índice aniónico de SO_4^{2-} para los periodos marzo/noviembre presenta un aumento significativo en las muestras de Las Máquinas y Las Maquinillas de marzo 2013/noviembre 2012 con respecto a muestras de las mismas áreas de marzo/noviembre de 2007-2006, 2006-2005 y 2005-2004. A su vez, hubo una marcada disminución en las relaciones $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ en el área de Las Máquinas, Las Maquinillas y Agua Limón. Los resultados muestran que hubo una perturbación del sistema en coincidencia con el periodo eruptivo del volcán Copahue 2012-2013, sin embargo para vincular o desvincular la relación directa entre estos fenómenos debe seguirse analizando el comportamiento de las distintas especies identificadas y corrigiendo el factor estacional en un lapso de tiempo mayor. Simultáneamente se debería prestar particular atención y observar si la tendencia de periodos estables se recupera. Por tal motivo, es importante darle continuidad al monitoreo de las emisiones fluidas de estas áreas para ver su evolución tras un periodo de inestabilidad

volcánica. Un conocimiento más detallado de estos sistemas contribuirá de manera más precisa a la identificación de precursores de actividad volcánica, la cual tiene un impacto directo sobre la población local de Caviahue y Copahue.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el permanente apoyo brindado por parte de EPROTEN, en especial a la Dra. Ana Monasterio. Este trabajo fue financiado en parte mediante los proyectos de investigación UBACyT X040, UBACyT 01-W172, UBACyT 20020120300077BA y PICT 2015-3110.

Los editores de la RAGA agradecen el trabajo de los revisores Patricia Sruoga y Adrián Angel Silva Busso.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Agosto, M. 2011. Estudio geoquímico de los fluidos volcánicos e hidrotermales del Complejo volcánico Copahue Caviahue y su aplicación para tareas de seguimiento. Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires (inédita), 270 p., Buenos Aires.
- Agosto, M. y Varekamp, J. 2015. The Copahue Volcanic-Hydrothermal System and Applications for Volcanic Surveillance. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A. (eds.), Copahue Volcano, Active Volcanoes of the world Book Series, Springer: 199-238, Berlin-Heidelberg.
- Agosto, M., Caselli, A., Tassi, F., Dos Santos Afonso, M. y Vaselli, O. 2012. Seguimiento geoquímico de las aguas ácidas del sistema volcán Copahue-Río Agrío: Posible aplicación para la identificación de precursores eruptivos. Revista de la Asociación Geológica Argentina 69: 481-495.
- Agosto, M., Tassi, F., Caselli, A.T., Vaselli, O., Rouwet, D., Capaccioni, B., Caliro, S., Chiodini, G. y Darrah, T. 2013. Gas geochemistry of the magmatic-hydrothermal fluid reservoir in the Copahue-Caviahue Volcanic Complex (Argentina). Journal of Volcanology and Geothermal Research 257: 44-56.
- Albite J.M. 2014 Geología del Sector Nororiental de la Caldera del Agrío, provincia del Neuquén. Tesis de Licenciatura, Universidad de Buenos Aires (inédita), 89 p., Buenos Aires.
- Anders, E.Y. y Grevesse, N. 1989. Abundances

- of the elements: meteoric and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 197-214.
- Caselli, A.T., Agosto, M.R. y Fazio, A. 2005. Cambios térmicos y geoquímicos del lago craterico del volcán Copahue (Neuquén): posibles variaciones cíclicas del sistema volcánico. 16° Congreso Geológico Argentino, Actas: 751-756, La Plata.
- Caselli, A.T., Vélez, M.L., Agosto, M., Forte, P., Albite, J.M. y Daga, R. 2013. Erupción del volcán Copahue (Argentina): evolución, productos e impacto social y ambiental. Foro Internacional sobre Peligros Geológicos, Actas: 104-109, Arequipa, Perú.
- Caselli A., Agosto, M., Vélez, M.L., Forte, P., Bengoa, C., Daga, R., Albite, J.M. y Capaccioni, B. 2015. The 2012 eruption. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A. (eds.) *Copahue Volcano*. Springer, Active Volcanoes of the world 4: 61-77, Berlin-Heidelberg.
- Chiodini, G., Cardellini, C., Lamberti, M.C., Agosto, M., Caselli, A., Liccioli, C., Tamburello, G., Tassi, F., Vaselli, O. y Caliro, S. 2015. Carbon dioxide diffuse emission and thermal energy release from hydrothermal systems at Copahue-Caviahue Volcanic Complex (Argentina). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 304: 294-303.
- Christenson, B.W. 2000. Geochemistry of fluids associated with the 1995-1996 eruption of Mt. Ruapehu, New Zealand: signatures and processes in the magmatic-hydrothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 97: 1-30.
- Dellapé, D. y Pando, G. 1975. Relevamiento geológico de la cuenca geotérmica de Copahue. Yacimientos Petrolíferos Fiscales. Informe 524 (inédito), Buenos Aires.
- Delpino, D. y Bermúdez, A. 1992. Informe sobre la actividad eruptiva del volcán Copahue entre los días 31/07/92 y 14/10/92. Proyecto Riesgo Volcánico Neuquén, Dirección Provincial de Minería, Ministerio de la Producción (inédito), 45 p., Zapala.
- Delpino, D. y Bermúdez, A. 1993. La actividad del volcán Copahue durante 1992. Erupción con emisión de azufre piroclástico. Provincia de Neuquén. 12° Congreso Geológico Argentino, Actas 4: 292-301, Mendoza.
- Delpino, D. y Bermúdez, A. 1995. Eruptions of pyroclastic sulphur at crater lake of Copahue Volcano, Argentina. 21° International Union of Geodesy and Geophysics General Assembly, Abstract: 128, Boulder.
- Delpino, D. y Bermúdez, A. 2002. La erupción del volcán Copahue del año 2000. Impacto social y al medio natural. Provincia del Neuquén. Argentina. 15° Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 365-370, El Calafate.
- Folguera, A. y Ramos, V.A. 2000. Control estructural del volcán Copahue (38°S-71°O): implicancias tectónicas para el arco volcánico cuaternario (36°S-39°S). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 55: 229-244.
- Gammons, C.H., Wood, S.A., Pedrozo, F., Varekamp, J.C., Nelson, B.J., 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.
- Gaviria Reyes, M.A. 2014. Estudio Hidrogeoquímico de las áreas termales del Complejo volcánico Copahue-Caviahue. Tesis de Licenciatura, Universidad de Buenos Aires (inédita), 111 p., Buenos Aires.
- Giggenbach, W.F. 1984. Mass transfer in hydrothermal alteration systems - A conceptual approach. *Geochimica et Cosmochimica* 48: 2693-2711.
- Giggenbach, W.F. 1988. Geothermal solute equilibria, derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica* 52: 2749-2765.
- 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* 61: 3763-3785.
- Giggenbach, W.F. y Glover, R.B. 1975. The use of chemical indicators in the surveillance of volcanic activity affecting the Crater Lake on Mt. Ruapehu, New Zealand. *Bulletin Volcanologique* 39: 70-81.
- Giggenbach, W.F., García, N., Londono, P.A., Rodríguez, L., Rojas, N. y Calvache, M. 1990. The Chemistry of fumarolic vapor and thermal-spring discharges from the Nevado del Ruiz volcanic-magmatic-hydrothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 22: 13-39.
- González Ferrán, O. 1994. Volcanes de Chile. Instituto Geográfico Militar, 640 p., Santiago.
- Inoue, A. y Utada, M. 1991. Smectite to chlorite transformation in thermally metamorphosed volcanoclastic rocks in the Kamikita area, northern Honshu, Japan. *American Mineralogist* 76: 628-640.
- JICA-EPEN 1992. The feasibility study on the Northern Neuquén Geothermal Development Project. Ente Provincial de Energía de la Provincia del Neuquén, JICA-EPEN (inédito), 89 p., Neuquén.
- Kusakabe, M., Tanyileke, G.Z., McCord, S.A. y Schladow, S.G. 2000. Recent pH and CO₂ profiles at Lakes Nyos and Monoun, Cameroon: implications for the degassing strategy and its numerical simulation. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 97: 241-260.
- Lewis, A.J., Palmer, M.R., Sturchio, N.C. y Kemp, A.J. 1997. The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 695-706.
- Linares, E., Ostera, 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.
- Martínez, M., Fernández, E., Valdés, J., Barboza, V., Van der Laat, R., Duarte, E., Malavasi, E., Sandoval, L., Barquero, J. y Marino, T. 2000. Chemical evolution and volcanic activity of the active crater lake of Poas volcano, Costa Rica, 1993-1997. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 97: 127-141.
- Martini, M., Bermúdez, A., Delpino, D. y Gianini, L. 1997. The thermal manifestation of Copahue volcano area. Neuquén. Argentina. 8° Congreso Geológico Chileno, Actas 4: 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, L.C. 2005. Present status of the Copahue geothermal project. World geothermal congress, 1-10, Antalya, Turquía.
- Mas, G.R., Mas, L.C. y Bengochea, L. 1993. Inclusiones fluidas en el pozo exploratorio COP-3; Campo Geotérmico Copahue; Provincia de Neuquén, Argentina. 12° Congreso Geológico Argentino, Actas 5: 92-98, Mendoza.
- Mas, G.R., Mas, L.C. y Bengochea, L. 1996. Alteración ácido-sulfática en el Campo Geotérmico Copahue, Provincia del Neuquén. Re-

- vista de la Asociación Geológica Argentina 51: 78-86.
- Mas, L.C., Mas, G.R y Bengochea, L. 2000. Heat-flow of Copahue geothermal field, its relation with tectonic scheme. *Proceedings of World Geothermal Congress 2000: 1419-1424*, Tokyo.
- Mas, G.R., Bengochea, A.L., Mas, L.C. 2005. Thermometric study of Copahue geothermal field; Argentina. *World geothermal congress: 24-29*, Antalya.
- Mazzoni, M.M. y Licitra, D.T. 2000. Significado estratigráfico y volcanológico de depósitos de flujos piroclásticos neógenos con composición intermedia en la zona del lago Caviahue, provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 55: 188-200.
- Melnick, D., Folguera, A. y Ramos, V.A. 2006. Structural control on arc volcanism: The Caviahue-Copahue complex, Central to Patagonian Andes transition (38°S). *Journal of South American Earth Science* 22: 66-88.
- Morales, S., Alarcón, A., Basualto, D., Bengoa, C., Bertín, D., Cardona, C., Córdova, M., Franco, L., Gil, F., Hernandez, E., Lara, L., Lazo, J., Mardones, C., Medina, R., Peña, P., Quijada, J., San Martín, J. y Valderrama O. 2015. The 2012-2014 eruptive cycle of Copahue Volcano, Southern Andes. *Magmatic-Hydrothermal system interaction and manifestations*. *Geophysical Research Abstracts: EGU2015-976-1*, Vienna.
- Morton-Bermea, O., Armenta, A. y Ramos, S. 2010. Rare-earth element distribution in water from El Chichón Volcano Crater Lake, Chiapas Mexico. *Geofísica Internacional* 49: 43-54.
- Naranjo J.A. y Polanco, E. 2004. The 2000 AD eruption of Copahue Volcano, Southern Andes. *Revista Geológica de Chile* 31: 279-292.
- Niemeyer, R.H. y Muñoz, J.B. 1983. Hoja Laguna La Laja. Región del Bio-Bio. *Carta Geológica de Chile*, Servicio Nacional de Geología y Minería Santiago.
- 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.
- Panarello H.O., Levin M., Albero M.C., Sierra J. L. y Gingins M.O. 1988. Isotopic and geochemical study of the vapour dominated geothermal field of Copahue (Neuquén, Argentina). *Revista Brasileira de Geofísica* 5: 275-282.
- Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey Techniques and Methods* 6, 497 p, Denver.
- Pesce, A. 1989. Evolución volcano-tectónica del complejo efusivo Copahue-Caviahue y su modelo geotérmico preliminar. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 44: 307-327.
- Petrinovic, I., Villarosa, G., D'Elía, L., Guzman, S., Paez, G., Outes, V., Manzoni, C., Delmenico, A., Balbis, C., Carniel, R. y Hernando, I. 2014. La erupción del 22 de diciembre de 2012 del volcán Copahue, Neuquén, Argentina: Caracterización del ciclo eruptivo y sus productos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 71: 161-173.
- Pipper A. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Transactions. American Geophysical Union* 25: 914-928.
- Rowe G.L., Shinji, O., Bokuichiro T., Brantley S.L., Fernandez M., Fernandez J.F. y Barquero J. 1992. Using Crater Lake chemistry to predict volcanic activity at Poás Volcano, Costa Rica. *Bulleting of Volcanology* 54: 494-503.
- SERNAGEOMIN-OVDAS. 2014. Reportes de Actividad Volcánica (RAV). Región del Bio-Bio, Volcán Copahue. Disponibles en <http://www.sernageomin.cl/lista-region-8.php?pagina=4>, último acceso 30 de noviembre de 2015.
- Sruoga, P. y Consoli, V. 2011. El volcán Copahue. 18° Congreso Geológico Argentino, Actas: 613- 620, Neuquén.
- Stumm W. y Morgan J. 1996. *Aquatic Chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley and Sons, Inc., 428 p., New York.
- Tassi, F., Agosto, M., Vaselli, O. y Chiodini G. 2015. Geochemistry of the magmatic-hydrothermal fluid reservoir of Copahue volcano (Argentina): insights from the chemical and isotopic features of fumarolic discharges. En: Tassi F., Vaselli O. y Caselli A. (eds.) *Copahue Volcano, Active Volcanoes of the world Book Series*, Springer-Verlag, 6: 119-139, Berlin-Heidelberg.
- Tamburello, G., Agosto, M., Caselli, A., Tassi, F., Vaselli, O., Calabrese, S., Rouwet, D., Capacioni, B., Di Napoli, R., Cardellini, C., Chiodini, G., Bitetto, M., Brusca, L., Bellomo, S. y Aiuppa, A. 2015. Intense magmatic degassing through the lake of Copahue volcano, 2013-2014. *Journal of Geophysical Research - Solid Earth* 120: 6071-6084.
- Vallés, J., Baschini, M., Pettinati, G. y García, N. 2004. Characterization of muds and waters of the Copahue Geothermal Field, Neuquén province, Patagonia, Argentina. 8° ICAM-Brasil, Actas 1: 507-510, São Paulo.
- Vallés, J.M., Pettinari, G., Baschini, M. y Grathoff, G. 2005. La formación de peloides termales y la alteración ácido-sulfática de las rocas en Las Máquinas, campo geotérmico Copahue, provincia de Neuquén. 16° Congreso Geológico Argentino, Actas 1: 695-702, La Plata.
- Varekamp, J.C., Ouimette, A., Hermán, S., Bermúdez, A. y Delpino, D. 2001. Hydrothermal element fluxes from Copahue, Argentina: A "beehive" volcano in turmoil. *Geology* 29: 1059- 1062.
- Varekamp, J.C., Ouimette, A.P. y Kreulen, R. 2004. The magmatic system at Copahue volcano, Argentina. En: Wanty, R.B. y Seal, R.B.II (ed.) *Water-Rock Interaction*, Bakema Publishers: 215-218, Leiden.
- Varekamp, J.C., Ouimette, A.P., Herman, S.W., Flynn, K.S., Bermúdez, A. y Delpino, D. 2009. Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina. *Applied Geochemistry* 24: 208-220.
- Wood, S. 2006. Rare earth element systematics of acidic geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration* 89: 424-427.

Recibido: 15 de junio, 2015

Aceptado: 18 de marzo, 2016