



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO NEGRO

SEDE ALTO VALLE Y VALLE MEDIO

LICENCIATURA EN GEOLOGÍA

TRABAJO FINAL DE LICENCIATURA

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA E ISOTÓPICA DE LOS FLUIDOS
HIDROTERMALES ALREDEDOR DEL VOLCÁN COPAHUE (ANDES
DEL SUR) EN EL PERIODO 2016-2018: ANÁLISIS DE VARIACIONES
EN EL TIEMPO.**



SARA MARIA PEREIRA DA SILVA

DIRECTOR: Dr. Alberto Tomás Caselli
CO-DIRECTORA: Lic. Quím. Jimena Mailen Presa

2018

RESUMEN

El volcán Copahue (37°45'S - 71°10.2'O; 2997 m s.n.m) presenta en sus alrededores un sistema volcánico-hidrotermal vinculado al sistema magmático. El Complejo Volcánico Copahue-Caviahue de composición andesítica a andesítica-basáltica presenta una estructura en caldera, ubicada en la zona de acomodación entre dos megaestructuras, las zonas de falla de Liquiñe-Ofqui y Copahue-Antiñir. La caldera es una depresión cuadrangular, producto del colapso estructural característico de cuencas de pull-apart. El ascenso de fluidos hidrotermales es controlado por las estructuras, dando lugar a una serie de manifestaciones termales superficiales, conocidos como Copahue, Las Maquinas, Las Maquinitas, Anfiteatro y Chancho Co. El fluido magmático es canalizado por el sistema de fallas y al alcanzar la zona superficial interactúa con el/los acuíferos recargados por agua meteórica. El objetivo del presente trabajo de licenciatura es realizar la caracterización química e isotópica de los gases en las manifestaciones de Las Maquinas, Las Maquinitas, Anfiteatro y Chancho Co en el periodo de 2016-2018, para identificar el origen y los procesos dominantes en estos fluidos, además de correlacionarlos con datos del periodo 2012-2016 con registros sísmicos. En base a dicho resultados se determinó que los gases de las fumarolas de Las Maquinas y Las Maquinitas presentan composición química e isotópica similar y están dominados por el sistema hidrotermal con aporte de gases profundos (magmáticos y corticales). Los gases muestreados en Anfiteatro y Chancho Co están dominados por el sistema hidrotermal y reciben aporte de gases de un origen cortical, además de poseer las mayores concentraciones de H₂S comparado con las demás manifestaciones termales. Todas las manifestaciones fumarólicas son clasificadas como *gases hidrotermales/volcánicos* en el periodo de 2016-2018. Se presenta un modelo geoquímico conceptual del sistema volcánico-hidrotermal, con una concepción hipotética de la geología local, las fuentes magmáticas someras y profundas y los principales procesos superficiales que influye en la composición final de los gases.

AGRADECIMIENTO

Dedico parte deste trabalho a minha mãe, que com muita dedicação me ensinou ser honesta, o valor do trabalho duro e que com fé podemos ir longe, agradeço também pelo seu caráter (forte) que foi fundamental para que eu mantenha minha ideologia. Sou extremamente grata a Família *Name dos Santos* que acreditaram desde o principio e não exitaram em compartilhar suas próprias experiências para que tudo acontecesse da melhor manera, sem duvida podem ser considerados os padrinhos deste sonho.

Dedico parte deste trabalho a Samuel, com quem viveu e ajudou a construir todas as ideias desta grande viagem, chorou e lamentou todas as minhas derrotas e vibrou todas as minhas vitórias, me ajudou com os mapas e programas de edição, discutiu incansavelmente todas as teorías geológicas que não me entravam na cabeça, me deu os melhores presentes que uma geóloga pode querer e ainda sigue acreditando que eu sou a melhor vulcanóloga do mundo (bobo mesmo), toda a minha gratidão por ser a minha base.

Agradezco a los mejores anfitriones cuando llegue a este país, Jose y Alfonso, gracias por abrigarme en su casa, enseñarme pacientemente el idioma, los constumbres, las músicas gauchas y hasta el privilegio de la geología local, los viajes geoturísticos y los chistes. Ustedes fueran los mejores amigos que yo prodria tener acá y soy una mejor persona por eso, muchisimas gracias y los quiero muchísimo.

Agradezco demasiado a la Universidad Nacional de Río Negro por hacer el esfuerzo con todos los trámites necesarios para llegar hasta acá, gracias por tener toda una paciencia en ayudarme quando fue necesario, en especial el departamento de alumnos y los profesores. Agradeço a Universidade Federal do Pampa por plantar a semente e oferecer a educação de qualidade que é base do meu conhecimento profissional, sem duvida ter esta oportunidade fez a mudança na minha vida.

Agradezco muchísimo al profesor y el grande profesional Alberto, por cativarme todavía en Brasil y darme la oportunidad de trabajar cuando llegué acá, pudiendo también seguir trabajando y aprendiendo en el área de volcanología que desde el principio me motiva. Gracias por compartir su experiencia y dedicación, tenha la seguridad que vamos a hacer un buen trabajo en el doctorado.

Gracias Jime gracias por aceptarme el grupo de geoquímica, aceptar ser mi co-directora y toda la ayuda, este grupo vas a volar. Agradezco por mostrar que el mundo es mucho más complejo y que por más que seamos muy diferentes el respeto y la compreención están arriba de todo y es fundamental para que todo funcione, gracias por la sinceridad. El grupo sigue agrandándose y vos eres una buenísima jefa!

Agradezco muchísimos a los corretores de portuñol Evangelina, Pino y Ricardo, todos ustedes son unos genios y prometo tomar unas clases de gramática para que les disminuya el trabajo (mentiiiira, jajajajaja).

Gracias Francesco y Jime por sus apuntes técnicos, fueran de extrema importancia para el entendimiento de los resultados y discusión deste trabajo, además del muestreo y análisis de las muestras en Italia, me siento en deuda con ustedes.

Agradezco a los jurados Claudia y Martín Arce que fuerán extremadamente rápido con el poco tiempo que tenia y agregaran apuntes muchísimo importantes cuanto a la clareza del tema y redación. Con seguridad me vas a servir para los futuros trabajos que pretiendo desarrollar, nuevamente muchisimas gracias.

Aos meus amigos de coração, dedico todo o meu amor a vocês: Adriano, Sarah, Tulio, Giu, Tais, Yasmin, Tíndha y Saulo. A gente arrazo em Cachaçapava e eu vivi os meus melhores anos de vida acadêmica graças a vocês. Aprendemos tantas coisas! E voçeis são tão fofinhos me ajudando nas preseçadas da vida, cada um do seu jeitinho. E até uma filhinha de 4 patas adotei, Belinha boca de sapo a melhor cãopanhia cinomozenta doida de 10 vidas que eu tenho, adotaria e passaria tudo de novo. “A geologia é foda pra caralho ia ia ÔÔÔ – Booooooraaa Geeeeee”.

Agradezco a los amigos del corazón que Roca me dio: Monica y Gabo. Gracias por abrigarme moni y gracias por hacer mis varias mudanzas de casa Gabo. Ustedes fueran los mejores amigos-clientes en mis emprendimiento, siempre muy fieles y buenos probadores, jajajaja.

Dedico parte deste trabalho aos entes queridos que não fazem mais parte deste plano, minha vizinha Jovina y minha amiga de infância Ana Alice. Minha vizinha que com toda a sua humildade preparava a melhor farofa com frango para levar na viagem de fim de férias, e eu jamais vou esquecer-me dos conselhos de vida dado en nosso ultimo encontro (“eu vou buscar a sabedoria vó”). A minha amiga de infância Ana Alice que dividia todas as broncas e segredinhos na época do Pró, e mesmo que a vida nos tenha levado para rumos diferentes sempre prometeu me visitar.

Dedico parte deste trabalho a Gabi (maguela), Gu e Vivi se eu posso voçeis também podem, as coisas podem não dar tão certo às vezes, mas eu nunca tive tanto orgulho da nossa família quanto agora por voçeis também optarem en seguir estudando.

*“O morro não tem vez
E o que ele fez já foi demais
Mas olhem bem vocês
Quando derem vez ao morro
Toda a cidade vai cantar
(...)”
(Eliz Regina)*

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN	i
AGRADECIMIENTO	ii
1 INTRODUCCIÓN.....	7
1.1 OBJETIVOS.....	8
1.2 UBICACIÓN Y VÍAS DE ACCESO.....	8
1.3 CLIMA.....	11
1.4 HIDROLOGÍA.....	11
1.5 METODOLOGIA.....	12
2 MARCO GEOLÓGICO REGIONAL.....	17
2.1 MARCO TECTÓNICO.....	17
2.2 ESTRATIGRAFÍA DEL COMPLEJO VOLCÁNICO COPAHUE-CAVIAHUE.....	19
2.3 CONTROL ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO VOLCÁNICO COPAHUE-CAVIAHUE.....	22
2.4 ANTECEDENTES ERUPTIVOS DEL VOLCÁN COPAHUE.....	25
3 GEOQUÍMICA DE GASES FUMARÓLICOS EN LAS MANIFESTACIONES TERMALES DEL COPAHUE	31
3.1 SISTEMAS MAGMÁTICOS-HIDROTERMALES.....	31
3.2 SISTEMA MAGMÁTICO HIDROTERMAL ASOCIADO AL VOLCÁN COPAHUE.....	37
4 RESULTADOS QUÍMICOS E ISOTÓPICOS Y DISCUSIONES	43
4.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL SISTEMA MAGMÁTICO HIDROTERMAL EN EL PERIODO 2016-2018.....	47
4.2 CARACTERIZACIÓN ISOTÓPICA DEL SISTEMA MAGMÁTICO HIDROTERMAL EN EL PERIODO 2016-2018.....	58
5 CORRELACIÓN DE LOS DATOS GEOQUÍMICOS CON LOS EVENTOS SÍSMICOS.....	62
6 MODELO CONCEPTUAL GEOQUÍMICO Y CONCLUSIONES	69
7 BIBLIOGRAFIA.....	72

1 INTRODUCCIÓN

El volcán Copahue ($37^{\circ}45'S$ - $71^{\circ}10.2'O$; 2997 m.s.n.m) es un estratovolcán activo de composición andesítica a basáltica-andesítica que pertenece a la Zona Volcánica Sur Central (ZVSC: $37-41.5^{\circ}S$) en la Cordillera de los Andes (Stern 2004). De morfología alargada en dirección SO-NE, con nueve cráteres alineados en dirección $N60^{\circ}E$, siendo el cráter más oriental es que se encuentra activo en el presente. Este edificio forma parte de un importante sistema volcánico denominado Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (CVCC) (figura 1). En los últimos 269 años se registraron en el volcán Copahue, una decena de erupciones en los siguientes años: 1750, 1759, 1867, 1937, 1944, 1960, 1992, 1995, 2000 y el ciclo 2012-2018. Las erupciones del año 1992 fueron definidas como del tipo freático-freatomagmático y las de los años 2000 y 2012 freatomagmático-magmático (Delpino y Bermúdez 1993, Naranjo y Polaco 2004, Caselli *et al.* 2013, Petrinovic *et al.* 2014, Caselli *et al.* 2016a, 2016b, Varekamp *et al.* 2016, Daga *et al.* 2017, entre otros). Actualmente se encuentra en actividad (Caselli *et al.* 2018), incluso con fuertes sismos localizados en tres sectores de la Caldera: Las Máquinas, Termas de Copahue y Trolope (Montenegro *et al.* 2018).

Alrededor del volcán Copahue existen una serie de manifestaciones termales que se ubican en la depresión volcano-tectónica denominada Caldera del Agrio o Caviahue (Sruoga y Consoli 2011). Durante los últimos años se ha llevado a cabo el estudio multidisciplinario del CVCC, espacialmente relacionado a gases fumarólicos y aguas (Panarello 2002, Caselli *et al.* 2006, Varekamp *et al.* 2006, Caselli y Martínez 2009, Agosto 2011, Agosto *et al.* 2012a, 2012b, Agosto *et al.* 2014, Gaviria 2014, Chiodini *et al.* 2015, Guerra 2015, Tamburello *et al.* 2015, Agosto y Varekamp 2016, Roulleau *et al.* 2016, Tassi *et al.* 2016, Roulleau *et al.* 2017, Tassi *et al.* 2017, Agosto *et al.* 2018, Szentiványi 2018, entre otros).

El estudio de los gases volcánicos a partir del muestreo directo permite obtener información de la fuente de dichos volátiles, las condiciones físico-químicas del ambiente magmático profundo, el comportamiento de desgasificación magmática analizando los procesos que sufren estos durante el ascenso y, mediante mediciones periódicas, identificar variaciones en el grado de actividad del sistema.

Asociado a otras técnicas de estudio, como la sismología, nos brindará información y seguimiento de los procesos que ocurren en el conducto volcánico (Chiodini *et al.* 1992,1993, Panarello 2002, Molina *et al.* 2004, Caselli *et al.* 2006, Varekamp *et al.* 2006, Agosto 2011, Guerra 2015, Tamburello *et al.* 2015, Roulleau *et al.* 2016, Tassi *et al.* 2016, Roulleau *et al.* 2017, Tassi *et al.* 2017). El registro sísmico relacionado a sistemas volcánicos es hoy una de las herramientas de estudio más importantes para la comprensión de estos sistemas y su evolución. Se aplica en particular a las señales sísmicas del tipo

Volcano Tectónicas (VT) que permiten relacionarlas a eventos de fracturamiento de roca y del tipo Largo Periodo/Muy Largo Periodo (LP/VLP) y Tremor relacionadas con la dinámica de fluidos del propio sistema volcánico.

El estudio de un sistema volcánico-hidrotermal por medio de sus manifestaciones termales que exhiben variaciones temporales de la geoquímica combinados con señales sísmicas, puede indicar cambios y patrones de comportamiento en las condiciones del sistema profundo e identificar cual es el aporte y la movilidad de los fluidos de origen magmático. Estos fenómenos pueden ocurrir antes, durante y/o después de los periodos de actividad y su seguimiento es considerado un indicador del estado del sistema (Agusto *et al.* 2012b).

1.1 OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es realizar la caracterización química e isotópica de los gases fumarólicos de alguna de las más importantes manifestaciones termales de la Caldera del Agrio. Las mismas fueron muestreadas en el periodo de 2016-2018 y se comparan los resultados con muestras obtenidas anteriormente. Para alcanzar el objetivo propuesto se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Recopilación de la información geológica-estructural del área de las manifestaciones termales.
- Muestreo y análisis de gases fumarólicos de las manifestaciones, determinando su composición química, condiciones fisicoquímicas, fuentes primarias y procesos secundarios.
- Comparación con los datos geoquímicos preexistentes del periodo 2012-2016, con el fin de encontrar similitudes y diferencias asociadas a perturbaciones y eventos anómalos.
- Integración con información estructural y datos de eventos sísmicos reportados hasta el año 2018.
- Aportar datos actualizados e indagar sobre la posibilidad de seguimiento químico que contribuya a la comprensión del sistema.

1.2 UBICACIÓN Y VÍAS DE ACCESO

Las localidades más cercanas que están en territorio argentino son Caviahue (1660 m s.n.m.) y Copahue (2000 m s.n.m.), ubicadas en el sector oeste de la provincia de Neuquén en el departamento de Ñorquín, ambas están a menos de 10 km al este y noroeste respectivamente del cráter principal activo y adentro de la depresión (figura 1b, c). Juntas contienen una población de 653 habitantes (INDEC 2010)

aumentando en épocas de alta temporada turística, con capacidad máxima hotelera de 1200 plazas. El turismo en estas localidades está destinado a la práctica de esquí en el Cerro Caviahue, los programas de tratamientos termales personalizados y profesionales desarrollados en las Termas de Copahue y además de fiestas y eventos tradicionales, culturales y gastronómicos de la región. El turismo está implementado para ser explotado todo el año, con temporadas alta y baja siendo la primera durante el periodo otoño e invierno.

La localidad Caviahue-Copahue dista de la capital provincial, Neuquén, unos 363 km aproximadamente, por rutas nacionales y provinciales asfaltadas. Desde Neuquén, se debe recorrer por Ruta Nacional 22 aproximadamente 194 km hasta a la ciudad de Zapala. Luego se empalma la ruta 40 por unos 57 km en sentido a la ciudad de Las Lajas. Allí se toma por la Ruta Provincial 21 por 70 km en el sentido a la localidad de Loncopué, desde esta localidad se tiene acceso a las localidades Caviahue-Copahue de dos maneras, la primera opción es siguiendo 51 km por la Ruta Provincial 26 que esta asfaltada, y la segunda opción es seguir 29 km por la Ruta Provincial 21 y luego 36 km por la Ruta Provincial 27 que no está asfaltada (figura 1c).

Las comunidades cercanas en territorio chileno son Pehuenches de Trapa Trapa, Brutalelbún y Huallalí que están ubicadas en la Comuna de Alto Biobío, Provincia de Biobío, VIII Región de BioBío, distantes a 9.5, 7 y 16.6 km respectivamente del cráter activo, sumando en conjunto más de 2200 habitantes. Estas comunidades son históricas ya que mantienen presente la cultura y tradiciones indígenas, poseen también un buen atractivo natural que estimula el turismo, que actualmente se encuentra en desarrollo en esta zona.

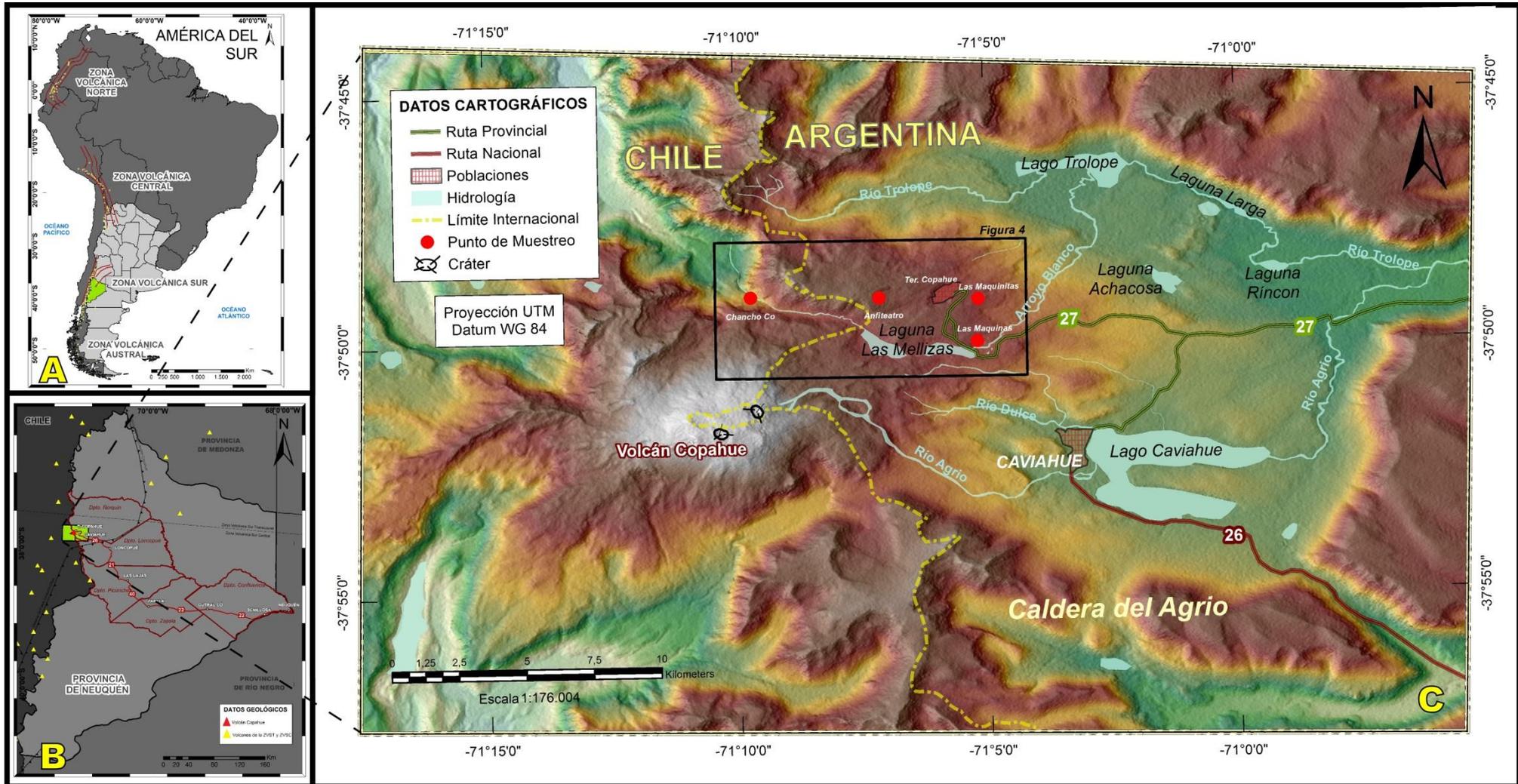


Figura 1 - Mapa de ubicación de la zona de estudio. A – Mapa del continente Sudamericano con la división propuesta por Stern 2004 de las zonas volcánicas activas, denominadas en Zona Volcánica Norte (ZVN), Zona Volcánica Central (ZVC), Zona Volcánica Sur (ZVS) y Zona Volcánica Austral (ZVA). B – Ubicación de la zona de estudio y acceso por las rutas desde la capital Neuquén, Provincia de Neuquén. C – Mapa en Modelo Digital de Elevación (DEM) de la Caldera del Agrio y volcán Copahue.

1.3 CLIMA

Las temperaturas en Caviahue-Copahue son características de clima húmedo y perhúmedo de montaña, con precipitaciones que varían de 800 mm hasta superar 2500 mm anuales, con al menos 5 meses de nieve durante la temporada otoño-invierno. Las temperaturas medias anuales varían entre 3-4° C, con mínimas absolutas de -12,8° C en el invierno y máximas de 25° C en el verano. La amplitud anual de la humedad relativa es de 30%, llegando a hasta 70% en el invierno y 40% en el verano. Los vientos predominantes son moderados a fuertes, con dirección preferencial originarias del oeste y sudoeste, variando de 8 km/h en julio a 16 km/h en diciembre, alcanzando velocidades superiores a los 100 km/h (ERT FAO 2015, Martín *et al.* 1988).

1.4 HIDROLOGÍA

El sistema hídrico del CVCC puede ser interpretado como un modelo de sub-cuenca (Báez 2015) compuesto por el río Agrio, pero de manera general este sub-sistema hídrico está inserto en la cuenca hidrográfica del río Neuquén que desagua en el Océano Atlántico.

En la Caldera del Agrio los ríos de cursos principales y permanentes forman la sub-cuenca hídrica del río Agrio, también es sub dividida en la porción sur y norte de acuerdo con las características observadas por Báez (2015). La porción sur está dominada por los cursos principales permanentes de los ríos Agrio Superior, Dulce y el lago Caviahue. El río Agrio superior nace a partir de la confluencia de las dos vertientes hidrotermales ácidas intermitentes que surgen del flanco este del edificio volcánico, continuando hasta desembocar en el lago Caviahue. El río Dulce tiene su origen por deshielo y su transcurso no mantiene contacto con el sistema hidrotermal cercano hasta desembocar en el lago. El lago Caviahue posee características físico-químicas particulares dignas de estudios mas detallados, esto se debe a que recibe fuerte aporte de afluentes de origen hidrotermal que han sido correlacionados a algunos eventos eruptivos (Varekamp *et al.* 2009, Agosto *et al.* 2012a, Agosto y Vélez 2017, y otros). La porción norte de esta sub-cuenca está dominada por la laguna Las Mellizas recargada principalmente por aguas de deshielo (Gaviria 2014), además es el la fuente de agua potable más importante de las localidades de Caviahue-Copahue (figura 1c).

Los regímenes de estos ríos, son irregulares y del tipo pluvio-nival con oscilaciones del régimen hidrológico natural, presentan en el histograma anual dos picos de crecida, en las precipitaciones invernales de junio y hacia fines de la primavera con el deshielo (ERT FAO 2015).

1.5 METODOLOGIA

Este trabajo fue realizado en la zona N y NNE del volcán Copahue en cuatro zonas ya conocidas por su manifestación termal superficial, denominadas Las Maquinas, Las Maquinitas y Anfiteatro en Argentina y Chanco-Co en Chile (figura 1c). Los análisis e interpretación fueron una colaboración del Laboratorio de Estudios y Seguimiento de Volcán Activo (LESVA-UNRN) y el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Florencia (UNIFI), de Italia.

Para llevar a cabo este estudio, el método de trabajo aplicado se dividió en tres etapas principales: Trabajo de Gabinete, Trabajo de Campo y Análisis e Interpretación de los Datos.

TRABAJO DE GABINETE: Recopilación de Antecedentes

El trabajo de gabinete fue realizado anteriormente a la salida de campo, consistió en una recopilación bibliográfica de la zona del CVCC conjuntamente con una búsqueda de trabajos de temática semejante aplicados a otros sistemas volcánicos. Además se creó una base de información con modelos digitales de elevación (DEM's) e imágenes satelitales (Landsat) que fueron obtenidas de manera gratuita desde los sitios web de *EarthExplorer - USGS* (<https://earthexplorer.usgs.gov>) e *Instituto Geográfico Nacional - Capas SIG* (<http://www.ign.gob.ar>). El SIG (Sistemas de Información Geográfica) utilizado para crear, procesar y combinar los mapas de esta base de datos es el *ArcGis 10.3*. También se utilizó el Excel para almacenar y ordenar los datos geoquímicos y de señal sísmica, para facilitar durante el análisis, la interpretación y actualización de la base de datos geoquímicos de los fluidos en fase gaseosa emitidos por este sistema volcánico.

TRABAJO DE CAMPO

El trabajo de campo fue realizado en el verano de 2018 en dos etapas, durante los días 26 de Febrero al 02 de Marzo y desde el 17 al 21 de Marzo. La primera etapa del viaje coincidió con el *Curso*

Internacional de Postgrado en Técnicas de Estudio de Volcanes Activos (CITEVA 2018). Durante esta etapa se colectaron muestras de gases a través de ampollas a vacío en las áreas termales de Las Maquinas, Las Maquinitas, Anfiteatro y Chanco-Co (Tabla 1, Tabla 2, Tabla 3).

Para la realización de muestreo de gases de emisiones fumarolicas se siguió el método propuesto por Montegrossi *et al.* (2001) modificando lo propuesto por Giggenbach (1975), que consiste básicamente en atrapar el flujo de gases en una ampolla de vidrio pre-evacuada y pre-pesada con una solución alcalina (NaOH-Cd(OH)_2) adentro, el objetivo de este método es la determinación de la composición química e isotópica de los gases presente en el sistema. Para la captura del gas se utilizó un caño que sirve como un extensor, un tubo de titanio de 70 cm aproximadamente (figura 2b) que fue instalado con ayuda de un martillo hasta llegar a una profundidad que no esté inmersa en charcos de agua y adentro de la fumarola en una posición estable para seguir con la instalación del muestreo. Es importante que haya una espera de algunos minutos hasta estabilizar la temperatura en el tubo, y en seguida conectar el sistema de líneas de vidrio y las ampollas.

La línea de vidrio Dewar es usada para minimizar la condensación. Esta conexión de la líneas de vidrio Dewar y el tubo de titanio se utiliza un adaptador de teflón que se ajusta y evita la pérdidas de flujo de gas (figura 2a). La parte final del tren de muestreo consiste en un dewar bidireccional (Giggenbach 1975, Montegrossi *et al.* 2001).

En uno de sus extremos se conecta la ampolla de vidrio pre-evacuada y pre-pesada de aproximadamente con capacidad de 90 a 100 ml de gas que está cerrada por una válvula del tipo Thorion o Rotaflo (Papel Teflón). Adentro posee una solución alcalina de aproximadamente 20 a 30 ml de 4N NaOH y 0,5-0,15 M de Cd(OH)_2 (Giggenbach 1975, Montegrossi *et al.* 2001). La finalidad de es muestrear solo una parte del gas volcánico para evitar los efectos de condensación que pueden disminuir el contenido original de vapor y disolver las especies ácidas en él.

El otro extremo es una salida para la condensación de vapor de agua, que es la parte restante del gas que flui libremente (figura 2a). De esta forma, el flujo de la descarga fumarólica se puede considerar sin modificaciones durante el muestreo, y es puesto con una inclinación hacia abajo para poder eliminar el vapor de agua sin crear vórtices o reflujos de gas (figura 2, Giggenbach 1975, Montegrossi *et al.* 2001).

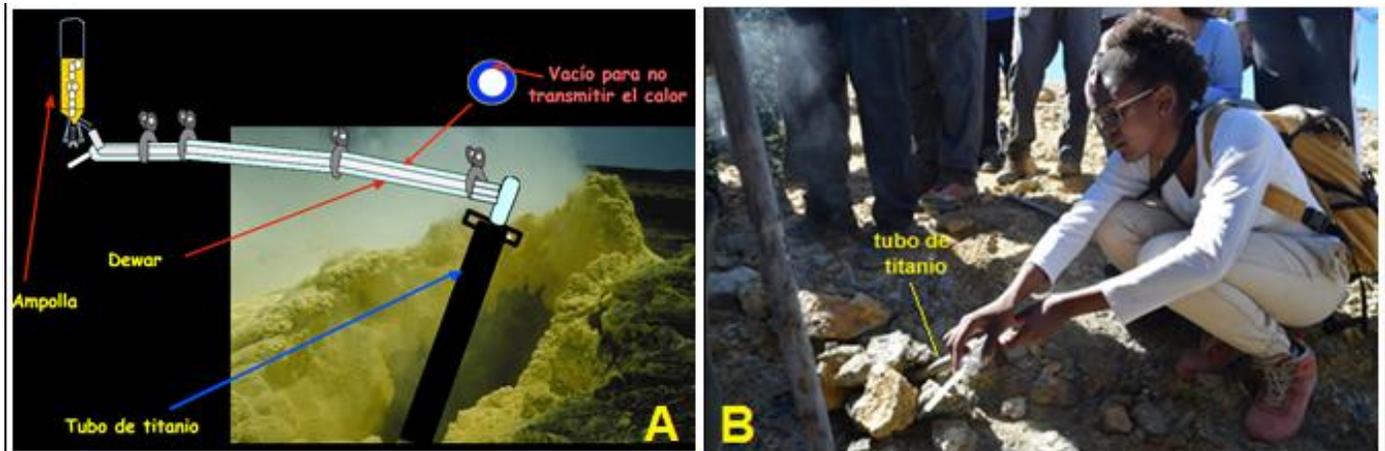


Figura 2 - Muestreo de fluidos gaseosos en las fumarolas alrededor del volcán Copahue. A- Esquema del muestreo: tubo de titanio, línea de vidrio Dewar, ampollas pre-evacuadas y botella de recolección de condensables. B - Conexión del tubo de vidrio Dewar al tubo de titanio.

La ampolla pre-evacuada conectada empieza a atrapar el gas después que la presión de la válvula es liberada. Una capa de papel humedecido con agua es utilizada para controlar la temperatura de la ampolla y evitar la expansión de los gases en el espacio de cabeza, que puede parar el burbujeo. Cuando la presión adentro del espacio de cabeza empata la del flujo de entrada, el burbujeo se detiene y el muestreo es finalizado. El muestreo lento, para evitar la contaminación del aire y permitir que los gases ácidos sean absorbidos por la solución alcalina, es altamente recomendable, especialmente cuando se toman muestras de gases de bajo flujo (Montegrossi *et al.* 2001).

El muestreo de los gases condensables en el vapor de agua se hace por medio de la segunda línea Dewar, utilizando una botella de vidrio oscuro cubierta con cinta adhesiva gris para evitar el fraccionamiento de los elementos. Una muestra de cantidad de 20-50 ml es suficiente para determinar la composición isotópica de los mismos (figura 2a).

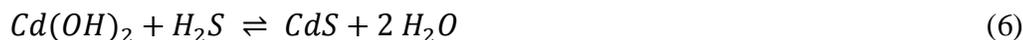
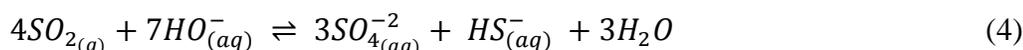
Después de finalizado el muestreo, que demora 30 minutos para completarse, todos los tubos de vidrio son desconectados y almacenados con cuidado, incluyendo una etiqueta con el registro de la temperatura de emisión del sitio muestreado.

Durante el muestreo de fumarolas, el S_8^0 no reacciona con la solución alcalina, mientras que H_2S reacciona con Cd^{2+} para formar CdS como precipitado insoluble (Ecuación 6) y SO_2 se convierte en SO_3^{2-} y SO_4^{2-} , dejando la ampolla de color amarillo-naranja (Montegrossi *et al.* 2001). Las reacciones entre H_2S y SO_2 durante el muestreo no se producen de manera significativa, ya que la precipitación de CdS es

relativamente rápida, evitando la reacción de los procesos de oxi-reducción en solución entre las especies de azufre (Ecuaciones 4 y 5, Montegrossi *et al.* 2001).

Este método es el más utilizado en muestreo de emisiones fumarolicas ácidas para la determinación composicional del gas en la fase líquida, sólida y gasosa de la ampolla. Es importante destacar que en la fase líquida de la ampolla se encuentra todas las especies de SO_x (incluso el SO₄⁻²) pero son analíticamente referidas como la especie SO₂ en el gas. La fase sólida de la ampolla que contiene el H₂S precipitado como CdS se encuentra las especies de S⁰ y SO₄⁻² y analíticamente referidas como el H₂S en el gas. El SO₂ y H₂S al solubilizarse generan productos semejantes (Ecuaciones 4 y 5), entonces de esta manera las especies de SO_x de H₂S es separado de las especies de SO_x de SO₂, y así se permite diferenciar sus aportes y entender mejor su correlación magmática. Las demás especies de gases de baja solubilidad o incondensables (N₂, H₂, O₂, He, Ar, Ne, CO, CH₄ e hidrocarburos livianos) permanecen en el espacio vacío en estado gaseoso.

Las reacciones químicas principales que ocurren, durante el muestreo con la ampolla en vacío, son (Symmonds *et al.* 1994, Marini 2000 en Agosto 2011):



TRABAJO DE GABINETE: Interpretación de los datos

Esta etapa consistió en analizar los resultados obtenidos de las muestras recolectadas: actualización de la base de datos, caracterización e interpretación de los datos obtenidos por medios del uso de software adecuado y cálculos matemáticos necesarios.

Las muestras fueron enviadas a la Universidad de Florencia, Italia (UNIFI), por medio de un acuerdo colaborativo con el LESVA-UNRN. Los análisis de las emisiones fueron realizados por cromatografía gaseosa (Shimadzu 15A, Shimadzu 14 y Thermo Focus) e iónica (Metrohm 761) para la

determinación composicional e isotópica (Espectrómetro de Masa Finningan MAT252). Para el análisis de gases nobles fueron utilizados el Espectrómetro de Gases Nobles, Espectrómetro de Masa Finningan de Doble Inyección y Espectrómetro de masa Finningan Delta Plus XL.

Estos análisis fueron incorporados a la base de datos con que cuenta el LESVA, y junto con otros resultados obtenidos en la bibliografía, se comparó las posibles variaciones químicas a lo largo del tiempo. Los datos de la composición química e isotópica de los gases fumarólicos obtenidos fueron graficados con el *software Origin 8* y posteriormente interpretados.

Los datos composicionales obtenidos durante el período 2012-2018 fueron correlacionados con los datos sísmicos obtenidos en el mismo período. Los registros fueron extraídos de los Reportes de Actividad Volcánica (RAV) y Reporte Especial de Actividad Volcánica (REAV) emitido por el Observatorio de los Andes del Sur (OVDAS) que pertenece al Servicio Nacional de Geología y Minería (SENAGEOMIN) de Chile.

2 MARCO GEOLÓGICO REGIONAL

2.1 MARCO TECTÓNICO

Stern (2004) propone una división de las zonas volcánicas activas de la Cordillera de los Andes (figura 1a), denominando los segmentos volcánicos como: de Zona Volcánica Norte (ZVN: 5°N-2°S) abarcando los países de Colombia y Ecuador; Zona Volcánica Central (ZVC: 16-28°S) abarcando los países de Perú y norte de Argentina-Chile; Zona Volcánica Sur (ZVS: 33-46°S) abarcando el centro de Chile y Argentina y Zona Volcánica Austral (ZVA: 49-54°S) que abarca el sur del Chile. En la convergencia de la placa de Nazca y la placa Sudamericana, estas zonas volcánicas están separadas por la existencia de zonas sin volcanes activos, debido al bajo grado de inclinación de la placa que subducta.

La ZVS, con más de 60 volcanes cuaternarios, fué subdivididas en base a las características geoquímicas de las rocas eruptivas, denominando en Zona Volcánica Sur Norte (ZVSN: 33°-34.5°S), Zona Volcánica Sur Transicional (ZVST: 34.5°-37°S), Zona Volcánica Sur Central (ZVSC: 37°-41.5°S) y la Zona Volcánica Sur del Sur (ZVSS: 41.5°-46°S).

Este estudio se enfoca en el volcán Copahue que se ubica al norte de la ZVST (figura 1a) y algunos autores proponen que el CVCC es una zona de transferencia y acomodación estructural del lineamiento Liquiñe-Ofqui y el lineamiento Antiñir-Copahue en la ZVST (figura 3, Radic 2010, Folguera y Ramos 2009, Folguera *et al.* 2016).

La Zona de Fallas Liquiñe-Ofqui (ZFLO) es un sistema de fallas de 1100 km que se inicia al sur de Aisén, en el Istmo de Ofqui, y culmina en el volcán Copahue (Lavenu y Cembrano 1999, Hoffmann-Rothe *et al.* 2006). Esta zona es marcada por su activo sistema de fallas con rumbo NNE-SSW, de tipo cizalla simple que sigue la dirección del antiguo arco magmático del Mio-Plioceno (Lavenu y Cembrano 1999, Melnick *et al.* 2006). Los lineamientos corticales siguen se desarrollando en la zona de arco volcánico actual (Lavenu y Cembrano 1999, Melnick *et al.* 2006). La deformación de la ZFLO presenta varios estilos a lo largo de la misma: en la porción sur (42°-47°30'S) es controlada por la deformación del tipo transpresiva (Lavenu y Cembrano 1999, Melnick *et al.* 2006), la porción central (39°-42° S) se caracteriza por una deformación que predomina el desplazamiento de rumbo y el segmento norte (37°-39° S) se caracteriza por deformación en la del tipo transtensional que originó fallas, grabenes y controla la posición de las estructuras semejante a la cola de caballo (figura 3, Melnick *et al.* 2006). El lineamiento Liquiñe-Ofqui se asocia los volcanes activos del Plioceno y algunas otras estructuras secundarias

paralelas y oblicuas del arco (Melnick *et al.* 2006). Las formas de estos estratovolcanes miocenos son generalmente alargadas en direcciones NE o NW, muchos tienen fisuras en el flanco o la cumbre, son poligenéticos de otros grupos de conos parásitos que también están alineados. Estos volcanes son compuestos por un cono principal holocénico sobre la traza principal del lineamiento Liquiñe-Ofqui (Melnick *et al.* 2006).

El lineamiento Liquiñe-Ofqui con rumbo NNE-SSW a la latitud de 38° S pasa por un cambio cinemático, que da origen a distintos sistemas de fallas extensionales y transtensionales de rumbo NNW formador de la geometría cola de caballo (figura 3, Melnick *et al.* 2006).

La Zona de Falla Antiñir-Copahue (ZFAC) se desarrolla en el retroarco, se extiende desde la Zona de Transferencia Callaqui-Copahue-Mandolegüe (37°50'S) y sigue hacia el norte por cerca de 90 km con la traza levemente cóncava hacia el oeste, aunque, su extremo norte no esté muy bien estudiado. El sistema de compresión en el *back-arc* forma fallas y pliegues inversos de alto ángulo que están imbricados en las secuencias de rocas volcánicas y conglomerados aluviales y fluviales (figura 3, Melnick *et al.* 2006).

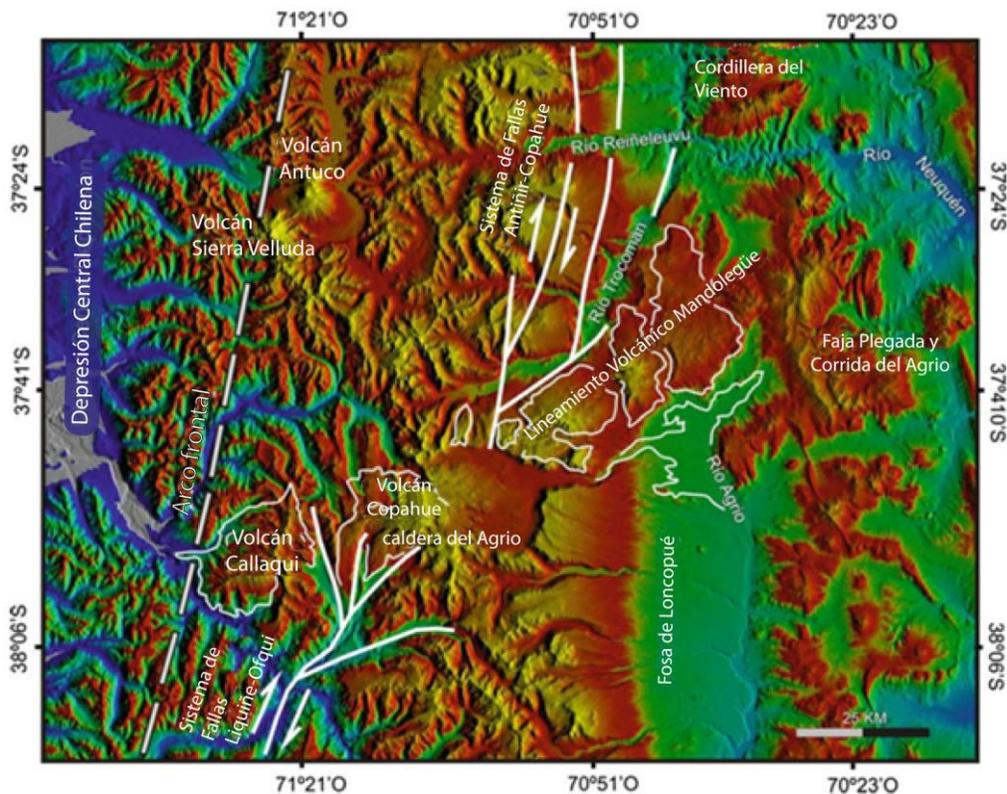


Figura 3 - Modelo Digital de Elevación interpretado y se identifica el Sistema de Fallas Liquiñe-Ofqui (ZFO) y Antiñir-Copahue (ZAC) con la Zona de Transferencia Callaqui-Copahue-Mandolegüe (ZACCM) que es la zona de acomodación estructural entre los dos sistemas. (Fuente: Modificado de Folguera *et al.* 2016).

La zona de transferencia entra ambas estructuras (sistemas de fallas Liquiñe-Ofqui y Antiñir-Copahue), denominada como Zona de Transferencia Callaqui-Copahue-Mandolegüe (ZTCCM), está compuesta por un amalgamiento parcial de siete centros volcánicos, de oeste a este son: el volcán Callaqui, el volcán Copahue, el centro volcánico Las Mellizas, el volcán Trolón, el domo Bayo y Huecú, y el campo basáltico monogenético de Mandolegüe (figura 3, Folguera *et al.* 2016). El volcán Callaqui es un estratovolcán cuaternario con una geometría alargada en dirección N60°E con erupciones post-glaciales que emanan de 22 bocas concentradas a lo largo de una fisura de 700 m cerca de la cumbre, con cráteres alargados y alineados y con conos piroclásticos en la porción noroeste (Melnick *et al.* 2006). El CVCC está constituido por la caldera del Agrio, el estratovolcán Copahue y el centro volcánico Las Mellizas. El volcán Trolón es un estrato volcán pequeño de composición andesítica que sufrió colapso parcial de su caldera, contiene también 3 bocas post-glaciares alineados en dirección NE (Melnick *et al.* 2006). La Cordillera Mandolegüe está compuesta por el domo Bayo y Huecú, que son bloques alargados por fallas de 40 km de longitud de estratovolcanes cuaternarios, con enjambre de diques y conos piroclásticos alargados principalmente en dirección NE (Melnick *et al.* 2006).

2.2 ESTRATIGRAFÍA DEL COMPLEJO VOLCÁNICO COPAHUE-CAVIAHUE

Distintos modelos estratigráficos ha sido propuesto para el Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (González y Vergara 1962, Muñoz y Niemeyer 1984, JICA 1988, Pesce 1989, JICA 1992, Bermúdez y Delpino 1993, Suárez y Emparán 1998, Linares *et al.* 1999, Folguera y Ramos 2000, Mazzoni y Licitra 2000, Polanco 2003, Melnick *et al.* 2006, Sruoga y Consoli 2011). Las unidades más antiguas al CVCC son rocas volcanoclásticas y sedimentarias del Eoceno a Mioceno Medio (Formación Cura-Mallín) y secuencias volcánicas del Mioceno Medio a Superior (Formación Trapa-Trapa). Para el CVCC, en este trabajo, se sigue la propuesta estratigráfica de Melnick *et al.* (2006), con algunas consideraciones de otros autores (figura 4).

FORMACIÓN COLA DE ZORRO (González y Vergara 1962) o *FORMACIÓN HUALCUPÉN* (Pesce 1989) (PLIOCENO)

La Formación Cola de Zorro es una unidad regional reconocida originalmente en Chile por González y Vergara (1962) y corresponde a la Formación Hualcupén propuesta por Pesce (1989)

reconocida en territorio argentino (figura 4). Esta unidad es la base del CVCC, correspondiendo a la unidad pre-caldera. Según Pesce (1989), dicho evento efusivo tuvo lugar con una boca de emisión en la zona de Las Maquinas, formando así el antiguo estratovolcán Hualcupén. El mismo tuvo una gran extensión y un relieve mesetiforme, y Melnick *et al.* (2006) mencionan que se trata de efusiones fisurales. La Fm. Cola de Zorro está compuesta por lavas andesitas basálticas, andesitas potásicas y brechas volcánicas intercaladas con aglomerados volcánicos de menor espesor. La edad de estas rocas determinada a partir de dataciones K-Ar, varían entre 5-1 Ma (figura 5, Linares *et al.* 1999). La Fm. Cola de Zorro sobreyace a todas las secuencias Oligo-Miocenas en discordancia angular, con potencia de 450 m en la ladera suroeste de la caldera hasta 1200 m en territorio chileno (figura 5, Melnick *et al.* 2006).

SECUENCIA VOLCÁNICA LAS MELLIZAS (Pesce 1989) (PLIOCENO-PLEISTOCENO INFERIOR)

La Secuencia Volcánica Las Mellizas forma parte de los centros volcánicos desarrollados después de la formación de la caldera, apoyándose estratigráficamente sobre las rocas de la Formación Cola de Zorro (figura 5). Esta unidad aflora al suroeste de la caldera a través de un contacto tectónico mediante fallas normales sobre la Formación Cola de Zorro. Mientras que en el lago El Barco afloran sobre la Formación Cura-Mallín con fuerte discordancia angular (Melnick *et al.* 2006). Sus afloramientos están restringidos al interior de la caldera del Agrio, Melnick *et al.* (2006) la considera como la primera unidad post-caldera que más tarde dio lugar a un estratovolcán con abrupta pendiente de dirección O-E (figura 4). Las edades establecidas por el método K-Ar varían de 2.68 a 2.60 Ma (Linares *et al.* 1999). La Secuencia Volcánica Las Mellizas posee espesores variables hasta 1800 m. Melnick *et al.* (2006) dividen a esta secuencia volcánica en tres litofacies: Lavas Inferiores, Ignimbritas y Lavas Superiores (figura 5).

Las Lavas Inferiores se encuentran en territorio argentino y chileno, alcanzando espesores de 500 metros. Los afloramientos cercanos a la localidad de Caviahue están representados por lavas andesitas basálticas con disyunción columnar, intercaladas por depósitos sedimentarios aluviales (o *lahar*) de espesor inferior a 30 m. Esta unidad se encuentra en la base de la Secuencia Volcánica Las (Melnick *et al.* 2006).

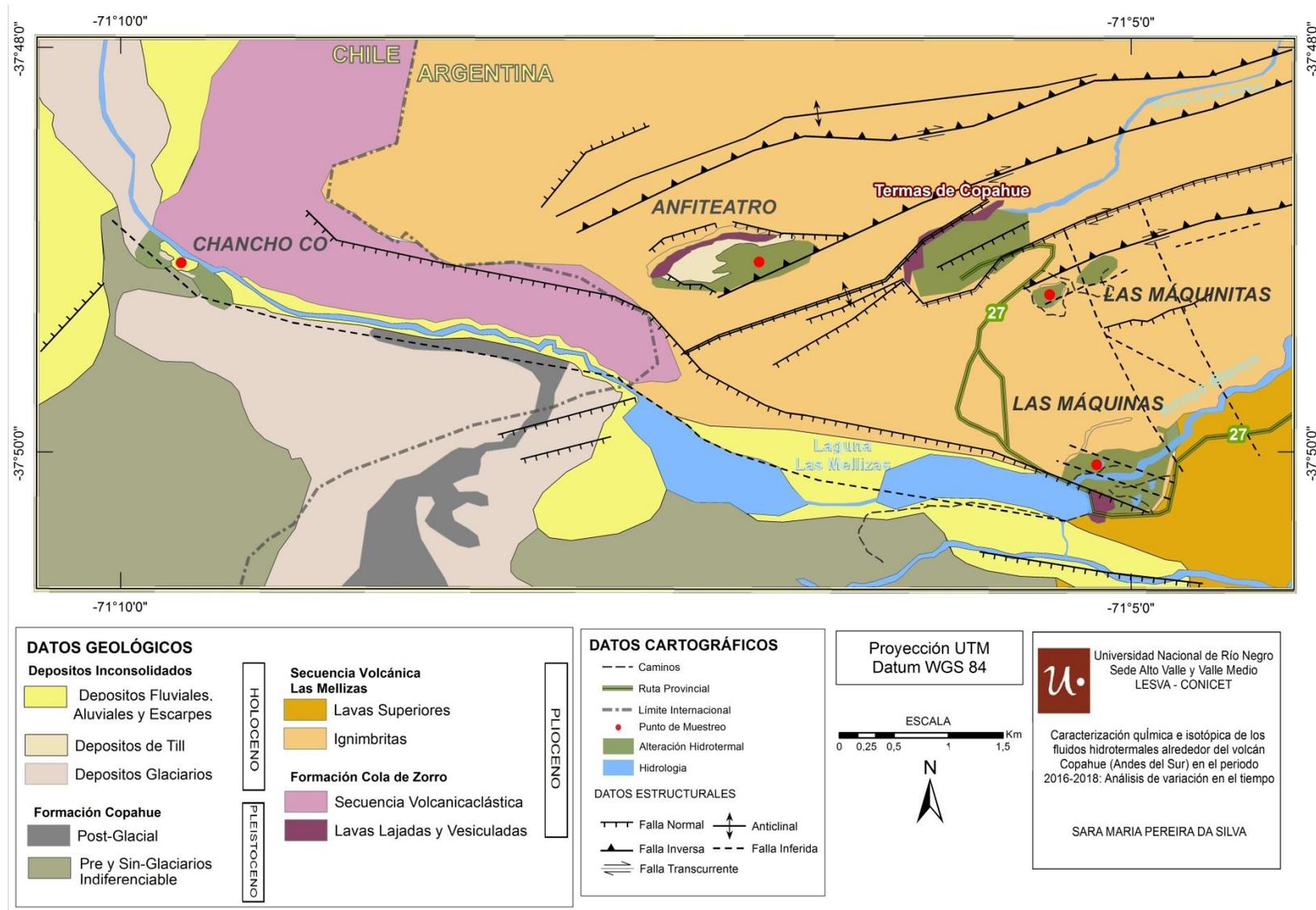


Figura 4 - Mapa geológico-estructural de la zona N y NE del volcán Copahue, en las 4 zonas de manifestaciones térmica muestreada. (Fuente: Modificada de Melnick *et al.* 2006).

Las Ignimbritas ocurren al alrededor de las áreas norte y noroeste del volcán Copahue con un espesor de máximo 200 m en la parte central de la caldera. En los afloramientos próximos a la localidad de las Termas de Copahue poseen un espesor de 15 m (figura 4). Esta unidad posee vitrófiros en la base, luego pasa a tener de 3 a 5 m de espesor, también es identificada una secuencia gradacional vertical con texturas eutaxíticas, parataxíticas con bandas de pseudoflujo y completa homogenización de la textura vítrea (*lava like*), con estructuras reomorficas. Esta unidad se encuentra en el centro de la Secuencia Volcánica Las Mellizas (figura 5, Melnick *et al.* 2006).

Las Lavas Superiores se encuentran en la mayor parte de la caldera del Agrio con un espesor de 200 m, es una unidad compuesta mayormente por andesitas y sobreyacen a los depósitos de ignimbritas, y están cubiertas por flujos lávicos de la Formación Copahue (figura 4, figura 5). Esta unidad se encuentra en el tope de la Secuencia Volcánica Las (figura 5, Melnick *et al.* 2006).

FORMACIÓN COPAHUE (Pesce 1989) (PLEISTOCENO MEDIO - HOLOCENO)

La formación del edificio volcánico Copahue resulta de la actividad volcánica más reciente. Es un estratovolcán poligénico que alcanza al menos 1350 m de espesor sobre el basamento de la Secuencia Volcánica Las Mellizas (figura 5). Se ubica en el margen suroeste de la caldera del Agrio (figura 4). El volcán Copahue posee una forma alargada de orientación NE-SO y desde el Pleistoceno temprano al Holoceno, ha manifestado sus actividades efusivas a lo largo de 9 cráteres alineados en esa dirección. Se infiere que los procesos de deformación extensional favorecieron un ascenso del magma relativamente rápido de la corteza con una resistencia cortical corta (Polanco 2003, Melnick *et al.* 2006, Folguera *et al.* 2016).

La Formación Copahue está formada por rocas efusivas de composición andesítica-basáltica a andesíticas, con algunas intercalaciones de aglomerados volcánicos y con escasos depósitos piroclásticos. La subdivisión de esta secuencia está basada en las relaciones stratigráficas observadas con respecto a las glaciaciones, así hay secuencias Pre-Glaciales, Sin-Glaciales y Post-Glaciales (figura 4, Polanco 2003, Melnick *et al.* 2006). Dataciones realizadas por Polanco (2003) mediante el método K-Ar en roca total con edades de $0,6 \pm 0,144$ Ma y $0,6 \pm 0,4$ Ma, mientras que Linares *et al.* (1999) han encontrado edades máximas entre $1,23 \pm 0,18$ Ma y $0,76 \pm 0,14$ Ma, asignando así el inicio de la construcción del edificio volcánico Copahue en el Pleistoceno inferior a medio. La intensa erosión glacial ha afectado intensamente las rocas más antiguas.

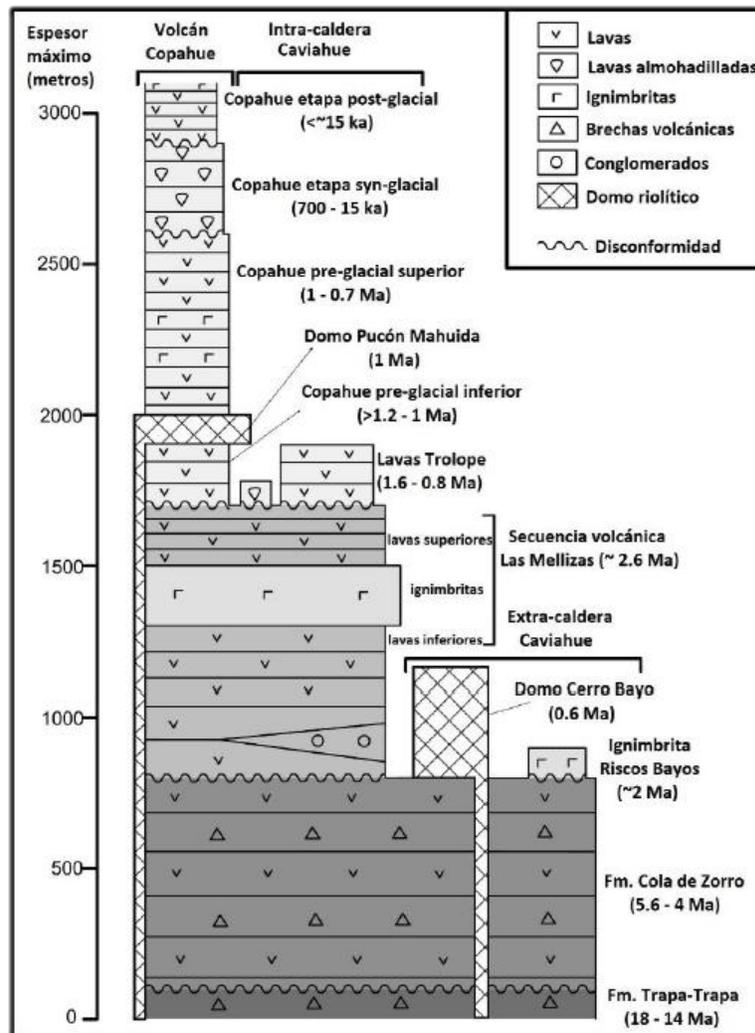


Figura 5 - Columna estratigráfica de las unidades del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue. (Fuente: Modificado de Melnick *et al.* 2006).

2.3 CONTROL ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO VOLCÁNICO COPAHUE-CAVIAHUE

El Complejo Volcánico Copahue-Caviahue se apoya sus primeras unidades volcánicas en discordancia con la Formación Trapa-Trapa. En estos últimos 30 Ma los Andes Neuquinos (36-39°S) sufrieron dos desplazamientos del arco volcánico hacia la trinchera en el Paleógeno-Neógeno (Folguera *et al.* 2002), causando cambios en el control estructural que evolucionarán hasta el Plioceno. El control principal de los lineamientos corticales de la zona de Falla Liquiñe-Ofqui en el Plioceno tardío da lugar a la caldera del Agrio, postulada como una cuenca tipo *pull-apart*, que es la acomodación del

desplazamiento de zonas de cizalla dúctil dextral a dextral-inversa (Levenu y Cembrano 1999, Melnick *et al.* 2006, Rojas Vera 2011, Folguera *et al.* 2016).

La caldera del Agrio es una depresión con forma rectangular de 21 km de largo y 15 km de ancho con escarpas de más de 400 m de altura en algunos sectores, asociada también a fallas normales ubicadas entre la Zona de Falla Liquiñe-Ofqui y la Zona de Falla Antiñir-Copahue. La caldera tiene una forma rectangular debido a su asociación con las fallas profundas de la corteza. Si este control no existiera, su geometría debería ser semicircular controlada por el hundimiento (Melnick *et al.* 2006).

En la caldera del Agrio existen dos juegos de fallas principales, el primer patrón con rumbo NE, que se encuentra restringido al sector occidental y central, y el segundo patrón con rumbo ONO que está desarrollado en el sector oriental y central compuesto por los grábenes de Trolope y de Caviahue (Rojas Vera 2011). Los grabenes de Caviahue y Trolope están limitados por fallas de dirección paralelos al eje máximo de la caldera (Melnick *et al.* 2006). Rojas Vera (2011) también describe una serie de patrones de lineamiento y escarpas de dirección NE en el graben Caviahue que continúan hasta la porción NE del volcán Copahue lo cual se conecta con las estructuras reconocidas del cerro Chanco Co (figura 6).

La estructura del graben Caviahue está formada por dos lineamientos estructurales, tiene 10 km de largo y 4 km de ancho, con una cresta central, dándole esta geometría de herradura para el Lago Caviahue (figura 6). E alrededores varias fallas normales de rumbo ONO que tienen la misma tendencia que las ignimbritas y lavas andesítica-basálticas de la secuencia volcánica Las Mellizas. El graben Caviahue se formó por los procesos de hundimiento de la caldera del Agrio, que puede ser que encuentre productos de la etapa Sin-Glaciario emplazados a lo largo de las fallas que limitan esta morfoestructura.

El graben Trolope está caracterizado por una depresión alargada, limitada por la falla Trolope con orientación E-O con la estructura principal de baja inclinación, y en el borde norte de la caldera del Agrio se presentan estructuras de fallas secundarias (figura 6). La exposición de la Formación Cola de Zorro se encuentran en la base y las ignimbritas de las Secuencia Volcánica Las Mellizas ocurre en la superficie, dejando así un desplazamiento vertical de aproximadamente 200 m a lo largo del suelo del valle que representa un significativo marcador geomórfico en esta zona (Melnick *et al.* 2006).

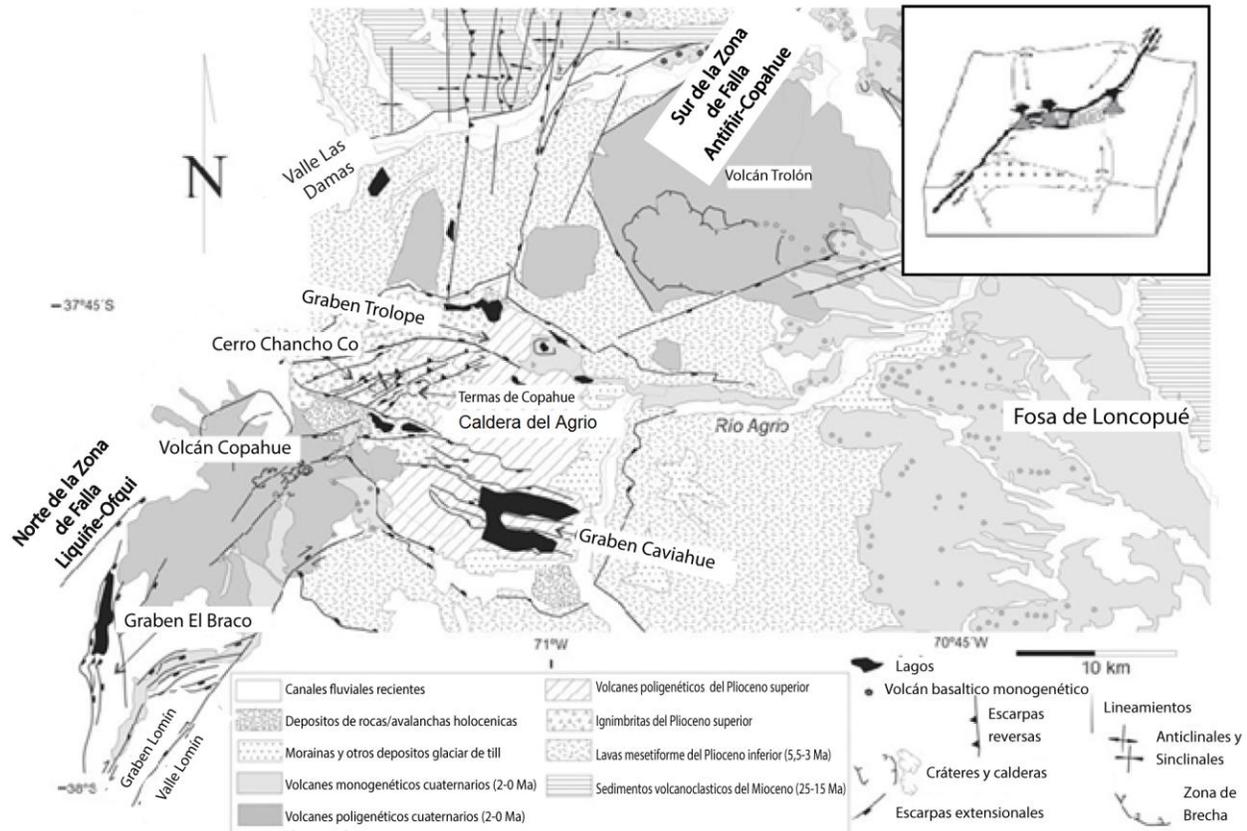


Figura 6 - Mapa geológico y estructural de la zona de acomodación estructural entre el norte de la Zona de Falla Liquiñe-Ofqui (ZFLO) y el sur de la Zona de Falla Antiñir-Copahue (ZFAC) con un bloque diagrama que demuestra cómo fue la orientación del esfuerzo que dio origen a una distribución de las subcuencas de control extensional adyacentes en detrimento a la rotación de sistema de máximo esfuerzo (σ_1). (Fuente: Modificado de Folguera y Ramos 2004).

El Cerro Chanco-Co, ubicado en el sector NE de la caldera del Agrío posee forma alargada con dirección NE-SO, con geometría en cresta como resultado de un levantamiento de bloques típico que también es observado en diversos otros hundimientos de calderas volcánicas y modelos tectónicos análogos (figura 6, Melnick *et al.* 2006). Este cerro está compuesto por las unidades de la Formación Cola de Zorro con una baja inclinación. Esto se puede ver expuesto a lo largo del Paso Copahue y en las depresiones de Anfiteatro y Copahue, además se observa la presencia de 5-10 m de espesor de la Secuencia Volcánica de Las Mellizas con evidencias de erosión glaciaria. Esta estructura de cresta está delimitada por fallas inversas principales de orientación N60°E bien marcadas al sureste y fallas que producen dos anticlinales que van disminuyendo a medida que sigue el desplazamiento a lo largo de la falla, sin embargo, al sur hay una ruptura de la topografía donde afloran las ignimbritas (Melnick *et al.* 2006). Recientemente, Montenegro *et al.* (2018) presenta mecanismos focales de características

extensionales para esta región, coincidentes con indicadores cinemáticos medidos por Bonali *et al.* (2013). Las fallas extensionales de Chanco-Co controlan la actividad geotérmica de esta zona, que se ubican justamente las zonas de las Termas de Copahue, Anfiteatro, Las Maquinitas y Chanco-Co. Es válido resaltar que las zonas termales de Copahue, Las Maquinitas y Anfiteatro son pequeñas depresiones rectangulares de área 0,5 km² expuestas entre fallas normales.

A partir del año de 2011 se dio inicio a un nuevo ciclo eruptivo del volcán Copahue, provocando una inflación anómala hasta el año de 2013. Datos analizados por Vélez *et al.* (2016) alcanzaban inflación de hasta 2 cm/año del edificio volcánico y en total 6 cm entre octubre de 2011 y abril de 2012. Esta inflación coincide con el área de la deflación sufrida entre los años 2004-2007 (Vélez 2011, Vélez *et al.* 2016). A partir del modelado realizado sobre el área de deformación utilizando técnica del radar de apertura sintética diferencial (DInSAR), se identificaban que el desplazamiento vertical poseían una geometría elíptica en subsuelo sobre las estructuras del cerro Chanco Co. Que podrían originar una reactivación del sistema volcánico-magmático hidrotermal. También se propone que esta deformación superficial es resultado de una despresurización del sistema que habría sido generado por acumulaciones de fluidos magmáticos (gases y salmueras, (Veléz 2011, Veléz *et al.* 2016).

2.4 ANTECEDENTES ERUPTIVOS DEL VOLCÁN COPAHUE

El volcán Copahue es uno de los centros eruptivos más activos en el territorio de la Argentina, y durante los últimos 269 años tuvo al menos 14 erupciones (1750, 1759, 1867, 1937, 1944, 1960, 1961, 1992, 1993, 1994, 1995, 2000 y 2012) en su mayoría del tipo freáticas y freatomagmáticas de baja magnitud a magmáticas (Delpino y Bermúdez 1993, Naranjo y Polaco 2004, Agosto *et al.* 2014, Petrovinic *et al.* 2014, Caselli *et al.* 2016a, Daga *et al.* 2017, Agosto *et al.* 2018, Caselli *et al.* 2017, 2018).

En el año 1960 los lugareños cuentan por medio de historias de transmisión oral y archivos fotográficos que el edificio volcánico tuvo explosiones con columnas de gas en el cráter principal, pudiendo después ser interpretadas como freáticas. Según Caselli *et al.* (2016a), esta erupción fue precedida por el terremoto de Valdivia, de 9.5 Mw, el terremoto de mayor magnitud ocurrido en toda la región con su epicentro localizado a sólo 200 km al suroeste del edificio volcánico (figura 7a).

En el año de 1992 la actividad eruptiva se dio a través de varias explosiones del tipo freáticas y freato-magmáticas bien documentadas por Delpino y Bermúdez (1993), que determinan que el sistema

volcánico estaba comenzando un nuevo ciclo eruptivo en julio de ese año, basándose en el incremento de actividad fumarólica. La primera erupción de este ciclo ocurrió a fines de julio de 1992, con un Índice de Explosividad Volcánica (IEV) entre 1 y 2, con expulsión de material y columna de gas con formato fungiforme, alcanzando entre 100 a 300 m de altura de difusión horizontal con color blanca a gris y dispersión hacia el noroeste y suroeste. La actividad siguió en Agosto de 1993, Marzo y Diciembre de 1994 y Septiembre 1995, con las explosiones más importantes intercaladas por periodos de menos actividad y más baja intensidad (figura 7b, Delpino y Bermúdez 1993, Varekamp *et al.* 2001). Se calculó un volumen de material eyectado de 129.418,8 m³ a lo largo de todo el ciclo eruptivo, llegando a cubrir un área de más de 50 km de radio (Delpino y Bermúdez 1993, Varekamp *et al.* 2001). El volcán Copahue expulsó bloques con evidencia de azufre amarillo fundido y solidificado (semejante a coladas con presencia de “gotas” deformadas), forma amorfa y color amarillo a verdoso, con concentraciones variando de 80-92% de pureza con cierta vesicularidad en su superficie (Delpino y Bermúdez 1993). Esta abundancia de azufre elemental es una característica rara que también fue observada en los volcanes Poás en Costa Rica (Francis *et al.* 1980), Lastarria en norte de Chile (Naranjo 1985), Kusatsu-Shirane en Japón (Takano *et al.* 1994), Mauna Loa en Hawái (Greeley *et al.* 1984) y otros. Delpino y Bermúdez (1993) basándose en los estudios realizados por distintos autores. Se infiere que el volcán Copahue podría tener un sistema de acumulación en capas del azufre fundido subacuático y esta evidencia es liberada cuando el equilibrio del sistema volcánico-magmático hidrotermal es roto. Con todo eso, también se reportaron manchas de azufre flotante en la superficie del lago durante el desarrollo de la erupción (Delpino y Bermúdez 1993).



Figura 7 - Registros de erupciones freáticas en el cráter activo del volcán Copahue. A – Columna de gas en 1961 y B – 1995. (Fuente: Modificado de Caselli *et al.* 2016a).

En el año 2000 ocurrió una nueva erupción (figura 8) de tipo freato-magmática de baja explosividad (VEI 1-2) comenzó en el mes de junio y fueron descritas por GNV (2000). Fueron estudiadas por Varekamp *et al.* (2001) quienes las consideran parte del ciclo eruptivo que se empezó en 1992, y posteriormente Naranjo y Polanco (2004) describieron la erupción identificando 5 etapas a lo largo de cuatro meses de ese mismo año. La composición de la ceniza es básicamente andesita basáltica de alto potasio, correspondientes a la serie subalcalina a calcoalcalina (Polanco 2003).



Figura 8 - La erupción freatomagmática de baja explosividad en el volcán Copahue en el año 2000. A – Las columnas de gas tienen registro de más de 2 km de altura, B – dejando impresionantes depósitos de material piroclástico en la localidad de cercanas. (Fuente: Modificado de Naranjo y Polanco 2004 y Caselli *et al.* 2016a).

A partir de 2004 los instrumentos utilizados para el estudio del volcán Copahue han sido mejorados (Varekamp *et al.* 2001, Caselli *et al.* 2005, Caselli *et al.* 2006, Caselli *et al.* 2009, Ibañez *et al.* 2008, Augusto 2011, Augusto *et al.* 2012, Veléz 2011, Veléz *et al.* 2011). Durante el periodo entre 2004 y 2010 el sistema magmático-hidrotermal se encuentra bien desarrollado, con estabilidad en las erupciones en los años 2002-2003 (Varekamp *et al.* 2001, Augusto 2011, Caselli *et al.* 2016a).

El terremoto de Maule de 8,8 Mw que ocurrió en febrero de 2010 en Chile, produjo un aumento significativo de eventos sísmicos del tipo Volcánico Tectónica (VT) en la zona del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue, llegando a 70 eventos por día y a lo largo de la primera semana más de 180 eventos, este número corresponde al total de actividad sismología en el periodo de 2003-2010 (Forte *et al.* 2012, Caselli *et al.* 2016b, Tassi *et al.* 2017).

Las tasas de emisión de gases del cráter principal aumentaron simultáneamente con los números de eventos sísmicos en diciembre de 2011, además de fuerte olor a azufre reportado en las localidades de Copahue y Caviahue. En marzo de 2012 el lago intracraterico sufrió una pérdida significativa de su volumen, en las vertientes del volcán se constató un aumento de la acidez del agua (pH muy cercano a 0), aumento de la temperaturas (aproximadamente 60°C) y aumento de la concentración de especie ácidas (SO_4^{2-} , Cl^- , F^-), además se pudo observar un proceso de deformación en el terreno entre los años de 2011-2012 con inflación de 5 cm hasta abril de 2012 (Romero y Marfull, Caselli *et al.* 2012, Agosto *et al.* 2016, Caselli *et al.* 2016b, Veléz *et al.* 2016).

Las primeras explosiones freáticas ocurrieron en julio de 2012, proyectaron agua y lodo del lago hasta unos 10 m de altura (figura 9b), y posteriormente emitió material piroclástico. El material eyectado fueron bloques de hasta unos 20 cm, con característica presencia de azufre. Partículas vítreas blocosas, escorias, fragmentos de piedra pómez y fragmento irregulares de arcilla blanca también hacían parte del material piroclástico eyectado (Caselli *et al.* 2015, Caselli *et al.* 2016b, Daga *et al.* 2017). Desde mayo el SERNAGEOMIN-OVDAS (2011-2018) comenzó a monitorear la actividad sísmica del volcán de forma continua y fueron presentadas en Reportes de Actividad Volcánica (RAV) y Reportes Especiales de Actividad Volcánica (REAV) disponible en www.senageomin.com.cl. Una descripción del ciclo eruptivo (figura 9) fue detallada por Caselli *et al.* (2017, 2018).

El día 22 de diciembre de 2012 columnas de vapor dan comienzo a la erupción (figura 9, SERNAGEOMIN-OVDAS 2012-2018, Caselli *et al.* 2016b, 2017, 2018), de características freáticas, que en pocos minutos cambia a un mecanismo hidrovulcánico, para cambiar nuevamente a una erupción de tipo estromboliana. Después de varios pequeños eventos con emisiones de ceniza en los años de 2013 y 2014, en octubre de 2014 la columna de ceniza alcanzó más de 3 km de altura con característica erupción hidromagmática-magmática arrojando bombas y escorias muy vesiculadas de composición traquiandesítica-basáltica con bajo contenido de álcalis, muy semejante a los productos de los años de 2012. Posteriormente, se restablece el lago intracraterico (figura 9, Caselli *et al.* 2015, Tamburello *et al.* 2015). Observaciones hechas en el proceso de desgasificación en marzo de 2014 con cámaras UV y Multi-GAS (Tamburello *et al.* 2015), indican que la pluma está enriquecida en las especies S y Cl, característica no muy común para sistemas magmáticos que interactúan con un lago intracratericos. La chimenea en este momento se encontraba separada (cercada por restos de paredes de un antiguo cono) y en las orillas del lago. Justificando así la firma magmática en el flujo de los gases (baja relación de CO_2/SO_2 , altas relaciones de $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ y altos contenidos de halógenos) (Tamburello *et al.* 2015).

Entre los meses de enero y febrero de 2015, ocurren nuevas erupciones freatomagmáticas a magmática y posteriormente el lago intracrático se había establecido, y después de la erupción se formó un lago secundario de tamaño menor que se mantuvo presente hasta fines del mismo año (Tassi *et al.* 2017). En septiembre y octubre de 2015 ocurrieron explosiones con material incandescente eyectado que fueron captadas por las cámaras de monitoreo del OVDAS-SENAGEMIN, asociado a un aumento de la sismicidad local y emisión de SO₂ en el cráter con elevación de la temperatura y pérdida del nivel de agua del lago intracrático, llevando así a sugerir el inicio de una nueva fase eruptiva (Global Volcanism Program (GVP) 2016, 2017). En noviembre y diciembre del mismo año los registros de temblores oscilaban y pequeñas explosiones ocurrían con incandescencia y proyecciones balísticas en un radio de 300 m. La columna de ceniza llegó a alturas superiores a 3,6 km y seguía siendo desplazada a la dirección SE y ESE por hasta 560 km, y por medio de investigación en un sobrevuelo hecho por científicos del SERNAGEOMIN-OVDAS (2011-2018), se identificó que el lago crático había desaparecido y había un cono piroclástico en construcción (figura 9, Agosto y Vélez 2017, Barion y Caselli 2017). El status de alerta publicado en este momento por SERNAGEOMIN-OVDAS (2011-2018) fué amarillo desde octubre de 2014 hasta junio de 2017 debido a cierta inestabilidad y ocurrencia de enjambres sísmicos. La actividad estromboliana en el cono piroclástico anidado en el cráter fue descrita por Caselli *et al.* (2017, 2018). Las emisiones de ceniza y vapor se mantuvieron hasta fines de 2016, a partir de ahí disminuyeron hasta junio de 2017 y luego en julio se vuelve a reportar incandescencia en el cráter asociadas a temblores y columnas esporádicas hasta fines del mismo año (figura 9, Caselli *et al.* 2017, 2018, SERNAGEOMIN-OVDAS 2011-2018).

En junio/julio 2017 no hubo grandes variaciones de las señales sísmicas, ya en agosto de 2017 las actividades disminuyen significativamente y SERNAGEOMIN-OVDAS (2011-2018) baja el alerta de amarillo para verde, aún que se alcanzó a observar incandescencia nocturna (GVP 2018).

3 GEOQUÍMICA DE GASES FUMARÓLICOS EN LAS MANIFESTACIONES TERMALES DEL COPAHUE

3.1 SISTEMAS MAGMÁTICOS-HIDROTERMALES

ORIGEN Y EVOLUCIÓN DE LOS FLUIDOS VOLCÁNICOS

El ascenso de un cuerpo magmático alojado en niveles profundos de la corteza al pasar a niveles más superficiales por debajo de estructuras volcánicas genera una deformación superficial. El complejo proceso de desgasificación de las rocas también genera deformación superficial. La interacción de fluidos de orígenes magmáticos con la roca caja van a aportar variaciones en las características físicas-químicas de este fluido en circulación, en particular a interacciones del tipo sólido-líquido, sólido-gaseoso y líquido-gaseoso (Fournier 2007, Agosto 2011).

La máxima profundidad a la que ocurren los terremotos y se generan las fallas regionales son zonas en la litosfera donde hay un comportamiento transicional de la deformación frágil a plástica, o sea, el diferencial de orientación de esfuerzos de tensión (σ_1 y σ_3) que activa y generan estas fallas es la causa del rompimiento de la fuerza de cohesión de la roca. La profundidad de circulación del agua meteórica se restringe a los niveles donde la roca tiene su deformación plástica. El cierre de los poros interconectados y fracturas preexistentes encontrarse en equilibrio con la presión de fluido en poros (P_f), con la carga litostática o tensión vertical (S_v) (Fournier 2007).

En ambientes volcánicos donde hay un cuerpo magmático intrusivo fundido a poca profundidad se genera un sistema hidrotermal convectivo arriba de este fundido. En este cuerpo fundido hay una formación de una cascara muy delgada que rodea el cuerpo plutónico y prevalece la presión hidrostática separándose de la roca caja frágil y fría. El espacio donde se acumula el fluido magmático resultante es mínimo, y a medida que avanza el proceso de cristalización del cuerpo magmático y se baja la temperatura, estos fluidos quedan disueltos o fluyen hacia la roca circundante. Esta pérdida de fluidos magmáticos resulta en una disminución del P_f entre el contacto del fluido disuelto y el magma saturado de agua, provocando el inicio de un proceso de evolución de este fluido llegando hasta provocar erupciones volcánicas (Fournier 2007, Vélez *et al.* 2016).

El cuerpo magmático intrusivo, que posee un comportamiento tipo plástico, tiende a tener sus acumulaciones de fluidos en forma de lentes horizontales (Fournier 2007). La roca al comportarse de

manera frágil exhibe altas tasas de deformación en el terreno (Vélez *et al.* 2016). Si el cuerpo intrusivo es un dique, las tensiones de tracción son paralelas a sus paredes y sufre fallas hidráulicas causadas por el fluido en exsolución (Fournier 2007). Se agranda fracturas próximas y perpendiculares a el esfuerzo deformacional σ_3 , moviéndose hacia arriba y a los borde superiores hasta que encuentre un campo de tensión diferencial. O sea, de manera rápida y eficiente el flujo asciende a gradientes de menor esfuerzo, que generalmente es el que está ubicado en profundidades superficiales (Fournier 2007). La circulación por la roca de comportamiento frágil el fluido de origen meteórico está controlado principalmente por la presión hidrostática y también por la permeabilidad creada por la actividad sísmica (Fournier 2007). El fluido magmático originario de rocas con comportamiento plástico está controlado por la presión litostática, la transición entre estos dos regímenes va a caracterizar el sistema hidrotermal en relación a su comportamiento físico-químico (Agosto 2011, Fournier 2007).

En la zona transicional entre el comportamiento plástico y frágil se tiene temperaturas de aproximadamente 380° a 400° C, que se pueden considerar zonas localmente autoselladas por la baja permeabilidad (Fournier 2007). El aumento de la P_f en el fluido, crea una circulación y sufre un calentamiento lento en esta zona produciéndose una dilución de la sílice a presiones de 34 y 900 bares (Fournier 2007). Mientras que los fluidos que salen de la zona de mayor P_f (plástica) para una zona de menor P_f (frágil) y posee temperaturas superiores a 400° C se caracterizan por la precipitación de sílice amorfa, sobresaturando el sistema y llegando a formar venas rellenas de cuarzo anhédrales (Fournier 2007). También hay un factor importante que es el aumento de salinidad con el aumento de la presión, lo cual influye directamente en el punto de solubilidad del cuarzo. Las rocas de composición silíceas de temperaturas superiores a 400° C ya atingen un comportamiento semi-plástico, favoreciendo aún más la corta duración de fracturas para el flujo del fluido (Fournier 2007). La presencia de otros minerales en venas como carbonatos, sulfatos, sulfuros, óxidos y otros silicatos también se juega un papel importante para el control de estas típicas zonas autoselladas en sistemas basálticos y gabricos (Fournier 2007).

Esta zona autosellada en un sistema subvolcánico-magmático-hidrotermal tiene su equilibrio perturbado y pasa al proceso de desgasificación del magma que está cristalizando cuando esta acumulación de líquidos se estira lo suficiente como para sufrir una falla de tracción en respuesta a una pequeña tensión diferenciada. La ruptura ocurre principalmente cuando hay una inyección por un nuevo pulso de magma proveniente de una zona más profunda, que también se puede notar por una tasa de deformación en el terreno con resultados de formación de fallas en las rocas sub-superficiales, además este nuevo pulso de magma sigue siendo una nueva fuente de compuestos volátiles (Fournier 2007).

La circulación de estos fluidos en el sistema magmático-hidrotermal se manifiesta por perturbaciones que reflejan el estado del sistema magmático profundo, las variaciones composicionales de las emisiones fluidas (agua y gases) en superficie son identificadas en estudios geoquímicos por medio de patrones o comportamientos anómalos que son un importante aporte para el seguimiento de estudios de volcanes activos, avanzando hasta la determinación de señales precursoras a actividades eruptivas.

CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DEL SISTEMA MAGMÁTICO HIDROTERMAL

Los sistemas hidrotermales desarrollados en el interior del volcán son clasificados como volcánicos-hidrotermales, como es el caso del lago intracrático y de las dos vertientes del flanco este del volcán Copahue, mientras que, las áreas geotermales son sistemas hidrotermales calentados en los que hay intercambio de fluidos con una fuente de calor magmático, sin la necesidad de un edificio volcánico instalado, esta última se denominan magmático-hidrotermales (Agosto 2011).

La clasificación de gases volcánicos está basada en su composición química e isotópica y es la siguiente: *gases magmáticos* (temperaturas superiores a 400° C, ascenso directo del fluido con interacción poco significativa con la roca caja/aguas subterráneas), *gases magmáticos/hidrotermales* (temperaturas superiores a 400° C, ascenso directo del fluido con interacción poco significativa de los fluidos con la roca caja/aguas subterráneas pero entrada lateral de fluidos hidrotermales), *gases hidrotermales/magmáticos* (temperaturas hasta 360° C, el fluido en ascenso pasa por un solo acuífero, el agua es hervida y la temperatura es amortiguada, pero los gases ácidos son disueltos parcialmente), *gases volcánicos/hidrotermales* (temperaturas hasta 360° C, el fluido en ascenso pasa por un solo acuífero, el agua es hervida y la temperatura es amortiguada, pero los gases ácidos son disueltos completamente y el sistema redox es oxidante), *gases hidrotermales/volcánicos* (temperaturas hasta 360° C, el fluido en ascenso pasa por acuíferos multicapas que controla los gases, la temperatura es amortiguada, los gases ácidos son disueltos completamente y el sistema redox es reductor, $R/R_a \geq 0,05$) y *gases geotérmicos* (al magma en profundidad está completamente desgasificado y solo aporta calor, las aguas subterráneas superficiales son calentadas por rocas, $R/R_a \approx 0,05$).

La generación de los fluidos geotérmicos puede ser clasificado segundo Arnórsson *et al.* (2007) como primaria y secundaria. Los fluidos geotérmicos primarios son acumulaciones en la base/tope de cuerpos magmáticos que poseen forma lenticular o disueltos en el fundido (Fournier 2007), aún también, pueden ser volátiles originarios de aguas del mar, agua meteórica o una mezcla con el fluido de origen

magmático, además de posibles contribuciones de aguas connatas y metamórficas. La composición de estos fluidos geotermales involucra disolución mineral y precipitación de minerales secundarios por procesos de adsorción y desorción, que van dar origen a las aguas Na-Cl, aguas ácidas sulfatadas y salmueras de alta salinidad (Arnórsson y D'Amore 2000, Arnórsson *et al.* 2007). La evolución y despresurización de este fluido geotérmico que va hacia la superficie sufrirá una separación en fases y mezcla, dando origen a los fluidos geotérmicos secundarios en los procesos de despresurización por ebullición, separando así la fase vapor más diluida del fluido salino de una salmuera hipersalina. La condensación de los gases ocurre cuando se encuentran y mezclan con aguas subterráneas o aguas superficiales, originando las aguas ácidas sulfatadas, aguas CO₂ o aguas bicarbonatadas de sodio, además de mezclas con aguas térmicas u otros fluidos geotérmicos (Arnórsson *et al.* 2007).

ELEMENTOS QUE COMPONEN EL FLUIDO EN LA FASE GASEOSA

Considerando que el sistema magmático es andesítico, el mismo posee una mayor cantidad de volátiles presentes en las etapas de generación y migración del magma. El proceso de fusión y cristalización del fundido es un generador de fluidos primarios que la despresurización, llevará este fluido a una separación de la fase líquida (agua hervida) y de la fase gas (vapor diluido), (Giggenbach 1996, Arnórsson *et al.* 2007). La composición de estos gases que explorada en este trabajo a través de muestreos superficiales de actividades fumarólicas, posee características de procesos poco profundo resultado del equilibrio entre el enfriamiento magmático y la, interacción por dilución con las aguas superficiales/subterráneas e hidrotermales.

El tipo de magma y los contenidos de volátiles presentes se diferencian en la composición de los gases volcánicos en cierto grado. Los magmas basálticos que no son de arcos tienen sus emisiones de gases por raras fumarolas de alta temperaturas y lagos de lavas estables donde la relación preliminar de N₂/He es de 10-200 y CO₂/He es de 20000-60000. Sin embargo, los gases de magmas riolíticos mantienen esta relación preliminar de 1000-10000 y 65000-900000 respectivamente, que puede justificarse con la diferencia que los magmas andesíticos son más evolucionados con contenidos de exceso de N₂ y CO₂ a las contribuciones de sedimentos que son subductados en la cuña astenosférica. El comportamiento observado en composición isotópica de descargas de aguas volcánicas de alta temperatura analizadas por Giggenbach (1992) resultaron en agua andesítica con origen de aguas evolucionadas del mar, y estimase que la contribución es superior a 98% de componentes magmáticos (CO₂, N₂ y posible Cl) en estos

fluidos volcánicos, pero también, es discutido la posibilidad de otras fuente en potencial de procesos secundario, como es el caso de salmueras locales y aguas metamórficas, que también pueden contribuir a esta variación composicional (Giggenbach 1992, 1996).

La inyección en mayores cantidades de elementos más solubles como el H₂O y Cl en el sistema magmático indican la existencia de masas fundidas andesíticas y riolíticas en el manto, y poseen en los análisis de gases contenidos semejantes. El proceso de desgasificación parcial o separación en la fusión de la fase vapor hace con que los gases nobles, N₂, CO₂ y agua sean los primeros elementos a escapar del fundido mezclándose con aguas meteóricas (agua saturada con aire), mientras que los contenidos de S, Cl y F son elementos más residuales en los fundidos (Giggenbach 1996). La cantidad de volátiles analizada en inclusiones fundidas de lavas submarinas investigadas por Giggenbach (1996) fue clasificada en tres grupos: las rocas basálticas que no son de arco de promedio de H₂O de 2770 mg/kg, las rocas andesíticas de 17000 mg/kg y las rocas riolíticas de 45000 mg/kg. Los elementos de CO₂, S, Cl y F son de concentraciones similares de las rocas andesíticas y riolíticas, diferenciándose más a las rocas basálticas sin arco que presentan mayor concentración de CO₂ y S y menor concentración de Cl y F.

La solubilidad de los elementos en función de la temperatura, profundidad y el tipo de magma obedece la ley de Henry, la liberación de estos gases en el proceso de desgasificación que ya había empezado a formarse en profundidad, mantenía porciones relativas de la liberación de compuestos volátiles que se van yendo o permaneciendo en el fundido (Giggenbach 1996).

El elemento CO₂ (Pan *et al.* 1991 en Giggenbach 1996) tiene solubilidad en 1100 – 1600° C y hasta varios kbar, y su comportamiento es similar a la ley de Henry en fundidos basálticos a riolíticos y por eso puede ser considerado un gas magmático típico. El comportamiento del vapor de agua en un fundido se lleva en consideración la presencia de masa fundida en formato molecular y en grupos de hidróxidos de silicatos, y por eso presenta a sí mismo una solubilidad con una tendencia parabólica para el grupo de hidróxido de silicato, aparte de ser un elemento que obedece la ley de Henry con investigaciones en fundidos riolíticos con aguas disueltas (Giggenbach 1996). Estos dos volátiles, CO₂ y H₂O, tienen la capacidad de controlar la presión del vapor total en el fundido magmático, que intrínsecamente está relacionada con el volumen de vapor/masa fundida (R_v). La presencia del CO₂ en el fundido tiene la función de generar la vesicularidad en la roca, así como el H₂O, que además de controlar la presión total de los gases, cuando la relación H₂O/CO₂ > 1 y $R_v > 0.1$ se tornará la especie principal generadora de presión, llegando a ser en las masas fundidas que contienen solo agua, representar un contenido 5%, siendo el principal elemento controlador de la presión (Giggenbach 1996).

Para una mejor comprensión del comportamiento de la Ley de Henry para fluidos en fases gaseosa el estudio hecho por Giggenbach (1996) trae resultados más detallados del comportamiento de los gases volcánicos muestreados por el autor.

Los elementos S y HCl son responsables de la formación de sólidos no volátiles de sulfuro, sulfatos y cloruros metálicos en un fundido de silicato. Esta característica influye en la solubilidad de gases al manifestarse prioritariamente en ambientes de alta presión. Los gases de SO₂ y H₂S tienen la responsabilidad por medio de su solubilidad y proporciones composicionales relativas un control del sistema redox, que esencialmente son zonas límite con condiciones químicas y físicas particulares del estado de oxidación en profundidad. El sistema redox posee estabilidad termodinámica y cinéticas suficientemente rápidas. El otro elemento principal y no menos importante en este sistema redox es el Fe⁺² y Fe⁺³, generador de importantes interacciones fluido-roca que sucesivamente van alterar la composición de los gases en este sistema amortiguador (Giggenbach 1996).

Los elementos más reactivos en los gases volcánicos son los halógenos (HCl y HF), predominantes en las fases fluidas de alta densidad y descargas de baja presión con cloruros alcalinos dominantes en el proceso de desgasificación superficial. La solubilidad de los cloruros alcalinos de un fundido riolítico empezó a 810°C y presiones de 0.6 a 6 kbar, a medida que se va aumentando la presión se constató una variación en el aumento de la solubilidad llegando hasta diez veces. Se sugiere que la permanencia o el aumento en la volatilidad del Cl se convierte justamente por altas presiones en la fase vapor total del fluido, el gas separado de la fase líquida contribuye considerablemente para la presión total de los gases como ocurre con el agua (Giggenbach 1996).

De manera general la solubilidad diferencial del CO₂, H₂O, S y Cl regulan el R_v en el proceso de desgasificación, en que la liberación de CO₂ es total, del S es parcial y hay retención de elementos que contienen Cl y F para un fundido de composición andesítica. Mientras que, los valores de bajos R_v comparativamente son atribuidos a las lavas que sufrieran variaciones en sus composiciones originales por procesos de acomodación tectónica en el sistema magmático y no tanto al proceso de un largo desarrollo de la desgasificación aliado a bajos valores del contenido de S (Giggenbach 1996).

La actividad de liberación de gases superficial por actividades fumarólicas sulfatadas en volcanes en estados más tranquilos sugiere que el proceso de desgasificación magmática se ubica a niveles poco profundos con una cámara magmática presente en etapa sub-sólida, controlando la liberación de estos volátiles. Posiblemente los gases liberados tendrán una composición rica en elementos menos solubles al principio y la contribución de especies más solubles aumentan cuando este gas se aproxime a la

superficie. Se admite así, que los gases menos solubles tienden a alcanzar el equilibrio de vapor en un estadio más tardío dentro del proceso de desgasificación. El sistema magmático en estas condiciones sufre un alto grado de turbulencia por la interacción entre las zonas confinadas de fluidos geotermales (fase gaseosa y líquida) e material fundido residual, donde puede ser considerado que la liberación continúa de estos gases puede estar muy cerca de ser controlado por presiones atmosféricas (Giggenbach 1996).

3.2 SISTEMA MAGMÁTICO HIDROTHERMAL ASOCIADO AL VOLCÁN COPAHUE

ÁREAS GEOTERMALES

Las cinco áreas geotermales distribuidas en el sector N y NE del edificio volcánico son manifestaciones naturales de fumarolas con agua y barros burbujeantes, pozos y manantiales calientes con temperaturas elevadas, entre 27° y 160°C (Agusto *et al.* 2013, Tassi *et al.* 2016), con sus estructuras en forma de herraduras a más de 2000 m s.n.m., nombradas como Termas de Copahue, Las Máquinas, Las Maquinitas, Anfiteatro y Chancho-Co (figura 10).

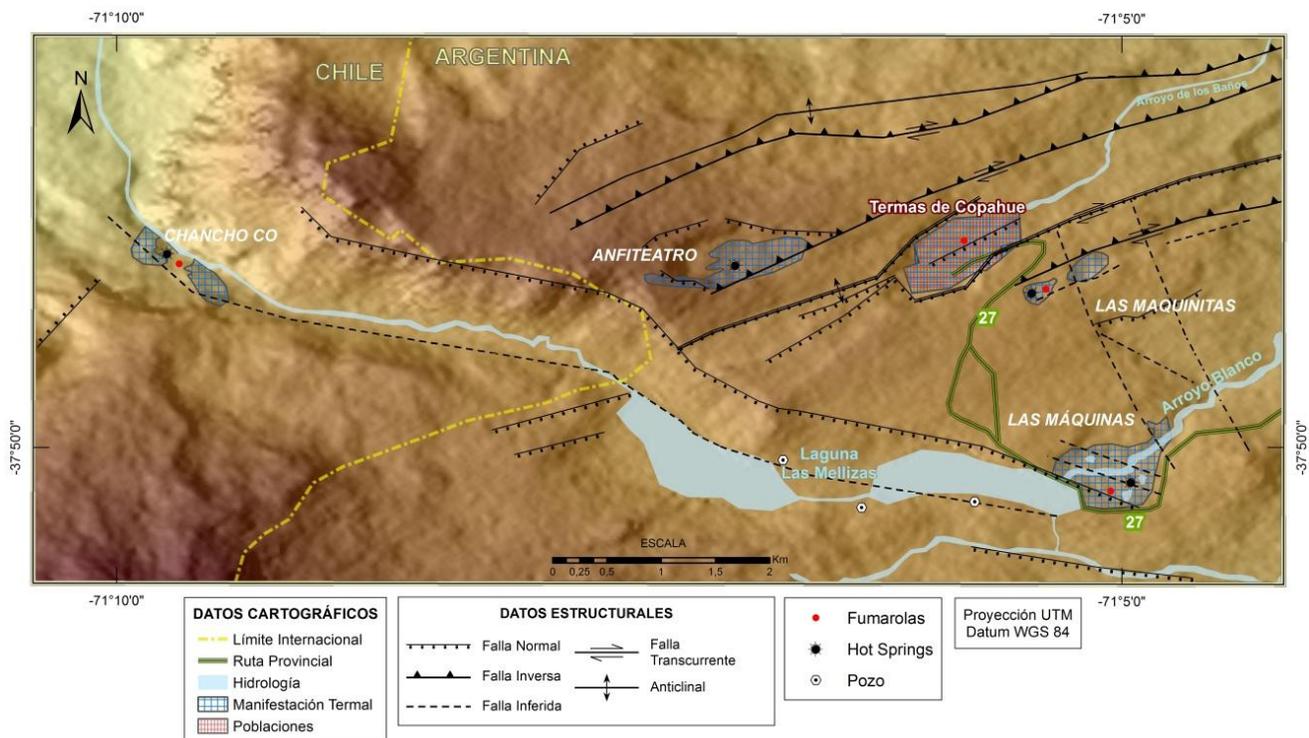


Figura 10 - Mapa de localización de las áreas geotermales existentes en el sector N y NE del volcán Copahue.

Las manifestaciones superficiales en las Termas de Copahue se localizan en una depresión en forma de herradura orientada de acuerdo con un sistema de fracturas subparalelas de rumbo N55°E (figura 10). Las lagunas artificiales son conocidas por el nombre de El Charco, Sulfurosa, Verde, Baño n°9 y otras, el color de estas aguas es de aspecto verdoso oscuro y opaco debido a la presencia de azufre coloidal y gas disueltos, que es visibles por el burbujeo continuo en la superficie de las lagunas, así misma sus temperaturas pueden llegar hasta 98° C. Las surgentes de Ferruginosas, Sulfurosas, del Mate y Aguas de Copahue o Vichy están entubadas y canalizadas, y al este en la salida de la localidad se encuentra una manifestación de fumarola y surgentes nombrada como Agua del Limón, con condiciones naturales poco modificadas que presentan minerales de alteración de textura arcillosa. En el flanco sur de la localidad en la parte superior de las laderas de la depresión se encuentra la manifestación Piedra Copahue que está compuesta por fumarolas y piletas de fango, además de minerales de alteración con textura arcillosa (Agosto 2011).

La manifestación superficial de Las Maquinas es una zona amplia ubicada al NE del edificio volcánico, posee una forma alargada con dirección N75°O (figura 11), y también es una depresión en forma de herradura circundada por roca andesíticas, que sé puede llegar a temperaturas de 37°C en los estancamiento de aguas termales (Guerra 2015). En su porción norte-central se destaca una laguna caliente de 480 m² de origen artificial alimentada por las aguas surgentes, numerosas fumarolas (figura 11a) en su alrededor y manantiales calientes, barro y piletas burbujeantes y fango (figura 11b). También se encuentra ubicado un centro de baño termal de la Clínica Termal Militar del Ejército Argentino.



Figura 11 – Manifestación termal localidad de Las Maquinas en el flanco NE del volcán Copahue. A- Manantial caliente que recorre el área y fumarolas adentro de la depresión. B – Burbujeo en el charco de agua.

Las Maquinitas posee manifestaciones superficiales de menores dimensiones comparadas con las otras manifestaciones. Está ubicada al NE del edificio volcánico y está compuesta por dos pequeñas depresiones sobre una zona de falla con dirección NE-SO (figura 10). La parte superior de esta depresión posee poca o casi nada de actividad hidrotermal, ocurriendo de forma esporádica, pero se puede observar una intensa alteración ácida que sugiere que se trataba de una fuente activa en un pasado reciente. La porción inferior presenta una intensa actividad hidrotermal, caracterizada por fumarolas de alta intensidad, vertientes calientes, barro y piletas burbujeantes (figura 12a, b). Las temperaturas suelen pasar de los 95°C y en las emisiones gaseosas se midieron temperaturas de hasta 132°C (Agosto 2011) además del olor a azufre característico en esta zona.



Figura 12 - Manifestación termal en la localidad de Las Maquinitas en el flanco NE del volcán Copahue. A- Fumarolas de gases supercalentados adentro de la depresión. B – Burbujeo en la pileta de barro. C – Muestreo de gas utilizando la ampolla pre evacuada y línea de vidrio Dewar.

La manifestación superficial del Anfiteatro se ubica al NNE del edificio volcánico y también es una zona bastante amplia en su actividad hidrotermal (figura 10). Es la zona termal más activa al extremo oeste del Cerro Chanco Co, y está caracterizada también por ser una depresión, pero exhibe una intensidad menor en las manifestaciones termales comparada a las otras zonas (figura 13). Hay presencia de fumarolas, barros y piletas burbujeantes, además de azufre precipitado y clastos de pátinas de pirita (Agusto 2011) y un olor a azufre perceptible solamente a las cercanías de las fumarolas. La temperatura de los gases medidos puede llegar a hasta 93°C, y se nota la presencia de un pequeño curso de agua efémero ubicado próximo a las fumarolas (Guerra 2015).



Figura 13 - Manifestación termal en la localidad de Anfiteatro en el flanco NNE del volcán Copahue. A- Zona extensa y amplia de la depresión. B – Muestreo de gas utilizando la ampolla pre evacuada y línea de vidrio Dewar.

Por ultimo, la manifestación geotermal del área de Chanco-Co se encuentra sobre la ladera N del edificio volcánico, con una geoforma alargada sobre el Paso Copahue en sentido O del valle del río Trapa-Trapa en el territorio chileno (figura 10, 14a). Este valle forma parte del conjunto de falla de rumbo ONO-ESE que controla estructuralmente la laguna Las Mellizas, el sector norte del volcán Copahue y el área geotérmica de Las Máquinas. La alteración hidrotermal en esta áreas es reducida y del tipo ácido-sulfatárica, asociada a la mineralogía de las rocas pertenecientes a la unidad Chanco-Co y depósitos no consolidados (Gaviria 2014). Las emisiones termales son por fumarolas, manantiales calientes, barro y aguas burbujeantes y fangos, además de una notable precipitación de azufre amorfo de color verde-grisáceo, amarillo y blanquecino en las paredes de los huecos y en el suelo (figura 14b,c).



Figura 14 - Manifestación térmica de Chancho Co en el flanco N del volcán Copahue. A – El Paso de Copahue ya en territorio chileno con acceso hecho por una acentuada pendiente cortada por el río Trapa-Trapa. B- La rocas alteradas por la presencias de gases silíceos y ácidos. C – Pileta de barro burbujeante.

MODELO GEOQUÍMICO CONCEPTUAL DEL VOLCÁN COPAHUE

Las descargas hidrotérmicas que ocurren en el sistemas volcánico-magmático-hidrotermal del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue relacionada a las recientes actividades del volcán Copahue está presentado en un modelo conceptual geoquímico por Augusto *et al.* (2013) y Tassi *et al.* (2016) (figura 15). Los fluidos magmáticos liberados de una cámara magmática presurizada ubicada entre 7,5 y 9 km de profundidad interpretados por Veléz *et al.* (2016) en técnicas que utilizan sensor a lo largo del tiempo, muestran la expansión generadas por los cambios de presión/volumen que tuvo reflejo en una deformación superficial observada en 2011-2012 además de un aumento en el aporte de fluidos hasta la superficie, mientras que la ausencia de estos procesos de desgasificación entre 2002-2007 provocaran una deflación del terreno.

Los estudios hechos en geotermometría de gas en los sistemas $H_2O-CO_2-CH_4$ y $C_3H_6-C_3H_8$ clasifican el reservorio hidrotermal como hiperácido de temperaturas variables de 250° a $300^\circ C$ con descargas de gas que alimentan el Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (figura 15, Augusto *et al.* 2013, Tassi *et al.* 2016).

El acuífero hidrotermal posee una fase vapor de gases reducidos que se mantiene en equilibrio a temperaturas de aproximadamente $200^\circ C$, ya las condiciones redox domina más el reservorio hidrotérmico principal y en la superficie estos efectos son amortiguados por el enfriamiento y la condensación del vapor (figura 16, Augusto *et al.* 2013). Este modelo geoquímico conceptual del sistema volcánico-magmático hidrotermal del volcán Copahue propuesto por Augusto *et al.* (2013) y Tassi *et al.* (2016) no atribuye a las discargas de fluidos de las zonas hidrotermales la sensibilidad suficiente para ser

correlacionada con las actividades eruptivas del edificio volcánico hasta el año de 2016 (figura 15). Justificado principalmente por los autores, la disolución de los gases profundos en el acuífero hidrotermal (figura 15). Sin embargo, los gases inertes (N_2 , Ar y He) pueden a través del monitoreo geoquímico entregar informaciones de una posible inestabilidad volcánica (Tassi *et al.* 2016).

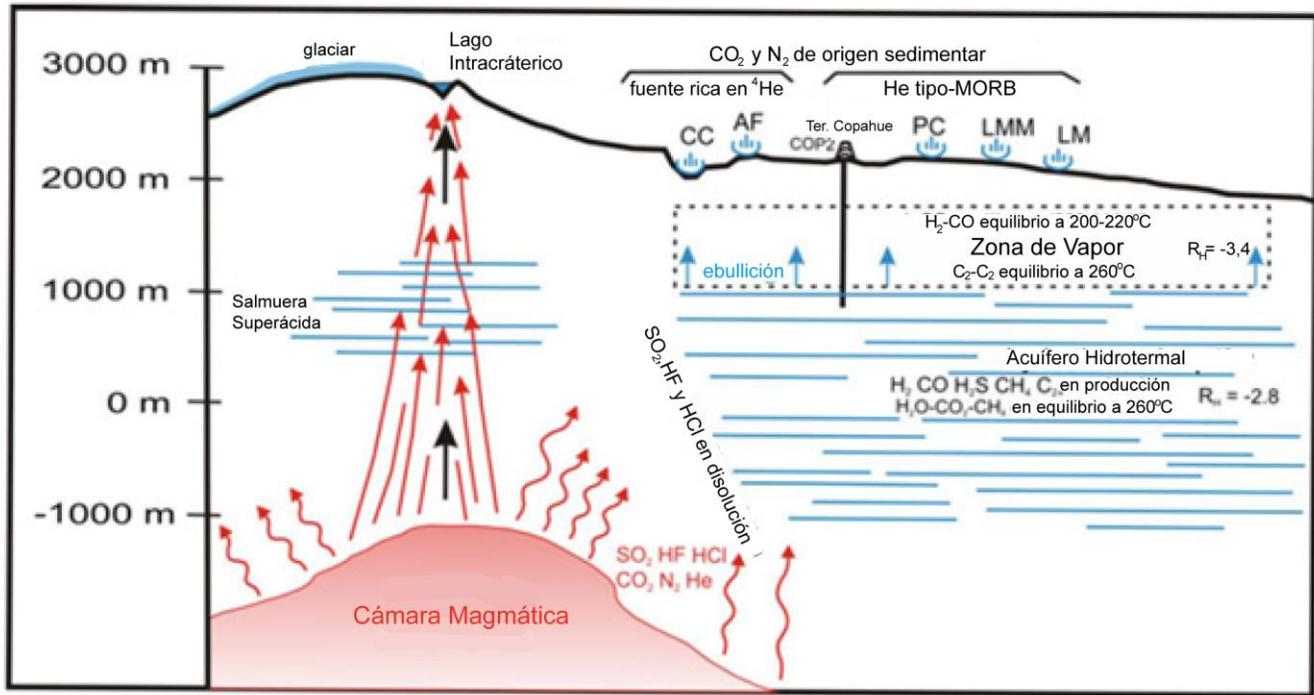


Figura 15 - Modelo conceptual geoquímico del sistema volcánico magmático-hidrotermal del Complejo Volcánico Copahue-Caviáhué. (Fuente: Modificado de Agosto *et al.* 2013 y Tassi *et al.* 2016).

4 RESULTADOS QUÍMICOS E ISOTÓPICOS Y DISCUSIONES

Los resultados fueron obtenidos a partir del estudio de 4 zonas de muestreo en las manifestaciones térmicas de Las Máquinas, Las Maquinitas, Anfiteatro y Chanco Co en el flanco N y NE del volcán Copahue (figura 11), en un actividad de campo realizada en marzo de 2018, seguido por un análisis composicional e isotópico de la fase gaseosa, realizado en el laboratorio de la Universidad de Florencia, Italia (Tabla 1, Tabla 2, Tabla 3).

A los resultados de composición química e isotopos de los gases obtenidos en este muestreo también se agregó los datos encontrados en la bibliografía publicada del periodo de 2012-2016 por Augusto *et al.* (2013), Roulleau *et al.* (2016), Tardani *et al.* (2016) y Tassi *et al.* (2017) para fines comparativos del sistema magmático-hidrotermal y la evolución de sus procesos y actividades (Tabla 1, Tabla 2, Tabla 3). Generalmente, los resultados composicionales obtenidos del periodo 2016-2018 (Tabla 1), presentan CO₂ y H₂O como las especies más abundantes, el CO₂ varia de $\leq 0,01$ a hasta 931 mmol/mol y el H₂O de 979 a 986 mmol/mol (Tabla 1). El segundo elemento más abundante es el H₂ variando de 21 a 141 mmol/mol. El elemento N₂ va desde 15 mmol/mol, para Chanco Co, hasta 31 mmol/mol para la fumarola del Anfiteatro. El H₂S presenta variaciones de 8,5 a 145 mmol/mol, correspondientes a las fumarolas de Las Maquinitas y Chanco Co respectivamente. En cambio el SO₂, HF y HCl en todos los puntos recolectados se encuentran debajo del límite de detección del equipo. Los elementos C₃H₆, O₂, He, CO, Ar y C₃H₈ fueron detectados en mmol/mol y el CH₄ en $\mu\text{mol/mol}$, siendo las especies menos abundantes en la composición de gases fumarólicos, ya que sus valores no pasan de 10 mmol/mol (Tabla 1).

Tabla 1 - Temperatura (T°C) y composición química de los gases fumarólicos del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (CVCC). Las concentración de todas las componentes fue medida en mmol/mol, excepto por el elemento CH₄ que fue medido en µmol/mol, además de la sigla n.d.: no detectado y n.a.: no analizado por el equipo. Las referencias son: (1) Augusto *et al.* (2013), (2) Tassi *et al.* (2017), (3) Roulleau *et al.* (2016) y (4) Tardani *et al.* (2016).

Punto de Muestreo	Ref.	Fecha	T(°C)	CO ₂	HF	HCl	SO ₂	H ₂ S	St	N ₂	CH ₄	Ar	O ₂	H ₂	He	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	vapor	
Las Maquinas	1	03/2012	96	937,98	n.d.	n.d.	n.d.	8,1	8,1	17	20,15	0,023	0,009	16	0,015	0,0021	n.d.	23	0,0016	2,3	979	
	2	12/2012	94	948	n.d.	n.d.	n.d.	7,6	7,6	14	11	0,022	0,008	17	0,012	0,0022	n.d.	15	0,0011	1,5	975	
	2	01/2013	95	947	n.d.	n.d.	n.d.	14	14	16	29	0,019	0,011	35	0,011	0,0036	n.d.	13	0,0078	1,9	981	
	2	03/2013	94	953	n.d.	n.d.	n.d.	4,9	4,9	11	26	0,026	0,015	4,3	0,012	0,0018	n.d.	18	0,0023	2,8	971	
	3	01/2014	n.a.	942	n.d.	0,261				7,4	15	17	n.d.	n.d.	17,8	0,006	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	975,30
	4	01/2014	93	940	n.d.	n.d.	n.d.	4,4	4,4	6,7	28	n.d.	0,3	n.a.	0,011	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	3	01/2014	n.a.	906	0,229	0,647				27,7	31	21	0,061	0,044	13,6	0,014	0,0971	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.
	2	03/2014	94	953	n.d.	n.d.	n.d.	8,3	8,3	17	13	0,021	0,011	8,8	0,012	0,0031	n.d.	24	0,0018	2,1	975	
	2	03/2015	96	937	n.d.	n.d.	n.d.	12	12	19	16	0,018	0,009	16	0,015	0,0039	n.d.	28	0,0021	3,2	971	
	2	02/2016	96	928	n.d.	n.d.	n.d.	11	11	18	11	0,017	0,011	32	0,014	0,013	n.d.	25	0,0057	1,3	978	
Autor	02/2017	93	922	n.d.	n.d.	n.d.	15	15	22	13	0,023	0,019	28	0,006	0,019	n.d.	29	0,0061	2,4	981		
Autor	03/2018	97	909	n.d.	n.d.	n.d.	16	16	24	12	0,015	0,013	39	0,016	0,019	n.d.	27	0,0069	1,5	980		
Las Maquinitas	1	02/2012	160	943,85	n.d.	n.d.	n.d.	8,6	8,6	20,98	13,46	0,021	0,006	13	0,019	0,0021	n.d.	11	0,0009	1,1	971	
	2	12/2012	155	933	n.d.	n.d.	n.d.	9,2	9,2	25	16	0,033	0,008	17	0,012	0,0023	n.d.	12	0,0011	1,0	970	
	2	01/2013	148	910	n.d.	n.d.	n.d.	15	15	27	26	0,038	0,007	28	0,013	0,0039	n.d.	13	0,0081	1,2	981	
	2	02/2012	131	920	n.d.	n.d.	n.d.	9,5	9,5	29	22	0,037	0,011	19	0,014	0,0026	n.d.	11	0,0012	1,1	981	
	3	01/2014	n.a.	944,35	n.d.	0,203				10,2	18,81	10,93	n.d.	n.d.	15,49	0,00964	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	976
	2	02/2014	133	945	n.d.	n.d.	n.d.	7,3	7,3	23	14	0,025	0,008	11	0,011	0,0015	n.d.	14	0,0013	1,3	975	
	2	03/2015	136	924	n.d.	n.d.	n.d.	8,7	8,7	25	16	0,031	0,016	26	0,013	0,0026	n.d.	17	0,0015	2,1	983	
	2	02/2016	135	906	n.d.	n.d.	n.d.	9,3	9,3	25	12	0,023	0,009	48	0,015	0,0099	n.d.	25	0,0033	1,1	979	
	Autor	02/2017	128	931	n.d.	n.d.	n.d.	13	13	21	14	0,036	0,028	21	0,004	0,0160	n.d.	21	0,0042	2,6	986	
	Autor	03/2018	132	915	n.d.	n.d.	n.d.	8,5	8,5	23	15	0,031	0,005	38	0,016	0,0130	n.d.	21	0,0059	1,6	985	
Anfiteatro	1	03/2012	92	870,04	n.d.	n.d.	n.d.	24	24	35	55,13	0,025	0,013	26	0,030	0,0029	n.d.	47	0,0036	5,1	983	
	2	03/2013	93	889	n.d.	n.d.	n.d.	18	18	27	53	0,31	0,015	13	0,018	0,0018	n.d.	10	0,0029	4,8	976	
	2	03/2014	93	892	n.d.	n.d.	n.d.	23	23	31	36	0,13	0,019	18	0,015	0,0026	n.d.	11	0,0024	4,1	985	
	3	01/2015	n.a.	826	0,592	n.d.				59	54	44	0,82	0,0196	15	0,044	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	987,80
	2	03/2015	94	861	n.d.	n.d.	n.d.	20	20	36	49	0,08	0,013	33	0,018	0,0048	n.d.	13	0,0028	4,5	986	
	2	02/2016	92	866	n.d.	n.d.	n.d.	25	25	34	16	0,09	0,011	59	0,016	0,018	n.d.	29	0,0064	2,1	986	
	Autor	02/2017	93	879	n.d.	n.d.	n.d.	21	21	29	15	0,12	0,037	56	0,008	0,035	n.d.	36	0,0075	3,2	979	
Autor	03/2018	95	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	28	28	31	15	0,09	0,019	41	0,023	0,021	n.d.	23	0,0071	2,9	981		

Chanco Co	1	03/2012	95	788,896	n.d.	n.d.	n.d.	155	155	14	2,1	0,035	0,011	40	0,016	0,0023	n.d.	2,6	0,0003	0,21	992
	2	12/2012	92	814	n.d.	n.d.	n.d.	138	138	13	2,3	0,17	0,008	33	0,012	0,0019	n.d.	6,9	0,0004	0,56	988
	2	01/2013	94	760	n.d.	n.d.	n.d.	169	169	8,6	7,2	0,15	0,015	95	0,015	0,0058	n.d.	7,8	0,0009	0,61	991
	3	01/2014	n.a.	884	n.d.	0,663			86	1,0	1	n.d.	n.d.	27	0,001	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	992,50
	2	03/2014	95	742	n.d.	n.d.	n.d.	151	151	9,5	6,6	0,19	0,021	91	0,011	0,0048	n.d.	6,5	0,0007	1,1	987
	3	01/2015	n.a.	652	4,606	6,249			262	19,7	4	0,27	0,473	51	0,017	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	996,80
	2	03/2015	95	748	n.d.	n.d.	n.d.	156	156	11	7,1	0,11	0,065	77	0,014	0,0061	n.d.	6,7	0,0008	1,3	985
	2	02/2016	97	737	n.d.	n.d.	n.d.	140	140	13	5,1	0,09	0,019	105	0,015	0,043	n.d.	16	0,0036	1,1	983
	Autor	03/2018	96	692	n.d.	n.d.	n.d.	145	145	15	6,9	0,09	0,012	141	0,016	0,069	n.d.	19	0,0045	1,6	979

Tabla 2 - Relación composicional de los gases fumarólicos del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (CVCC). Las referencias son: (1) Agosto *et al.* (2013), (2) Tassi *et al.* (2017), (3) Roulleau *et al.* (2016) y (4) Tardani *et al.* (2016).

Punto de Muestreo	Referencia	Fecha	T(°C)	N ₂ /Ar	CO ₂ /He	N ₂ /He	H ₂ O/CO ₂	CO ₂ /H ₂ S	Punto de Muestreo	Referencia	Fecha	T(°C)	N ₂ /Ar	CO ₂ /He	N ₂ /He	H ₂ O/CO ₂	CO ₂ /H ₂ S
Las Maquinas	1	03/2012	96	751,9545	60666,6667	1102,8667	1,0437	116,2197	Anfiteatro	1	03/2012	92	1365,3048	29171,9319	1165,7145	1,1298	36,9369
	2	12/2012	94	636,3636	79000,0000	1166,6667	1,0285	124,7368		2	03/2013	93	87,0968	49388,8889	1500,0000	1,0979	49,3889
	2	01/2013	95	842,1053	86090,9091	1454,5455	1,0359	68,6232		2	03/2014	93	238,4615	59466,6667	2066,6667	1,1043	38,7826
	2	03/2013	94	423,0769	79416,6667	916,6667	1,0189	194,4898		3	01/2015	n.a.	66,6258	18945,1961	1245,1273	1,1956	
	3	01/2014	n.a.		156426,9103	2566,4452	1,0357			2	03/2015	94	450,0000	47833,3333	2000,0000	1,1452	43,0500
	4	01/2014	93		85454,5455	609,0909		213,6364		2	02/2016	92	377,7778	54125,0000	2125,0000	1,1386	34,6400
	3	01/2014	n.a.	516,0492	64592,5820	2245,2924				Autor	02/2017	93	241,6667	109875,0000	3625,0000	1,1138	41,8571
	2	03/2014	94	809,5238	79416,6667	1416,6667	1,0231	114,8193		Autor	03/2018	95	356,3218	≤ 10 ⁻¹	1347,8261	≥ 9,8*10 ⁴	≤ 3,5 *10 ⁻⁵
	2	03/2015	96	1055,5556	62466,6667	1266,6667	1,0363	78,0833									
	Autor	02/2017	93	956,5217	153666,6667	3666,6667	1,0640	84,3636									
Autor	03/2018	97	1600,0000	56812,5000	1500,0000	1,0781	61,4667										
Las Maquinitas	1	02/2012	160	984,2857	49928,4159	1109,6993	1,0288		Chanco Co	1	03/2012	95	415,9181	48004,2106	877,6190	1,2575	
	2	12/2012	155	757,5758	77750,0000	2083,3333	1,0397			2	12/2012	92	76,4706	67833,3333	1083,3333	1,2138	5,1035
	2	01/2013	148	710,5263	70000,0000	2076,9231	1,0780	110,0592		2	01/2013	94	57,3333	50666,6667	573,3333	1,3039	5,8986
	2	02/2012	131	783,7838	65714,2857	2071,4286	1,0663	101,4130		2	03/2014	95	50,0000	67454,5455	863,6364	1,3302	4,4970
	3	01/2014	n.a.		97962,0332	1951,5560	1,0333	60,6667		3	01/2015	n.a.	72,2161	39161,7047	1183,3733	1,5278	
	2	02/2014	133	920,0000	85909,0909	2090,9091	1,0317	96,8421		2	03/2015	95	100,0000	53428,5714	785,7143	1,3168	4,9139
	2	03/2015	136	806,4516	71076,9231	1923,0769	1,0639			2	02/2016	97	144,4444	49133,3333	866,6667	1,3338	
	2	02/2016	135	1086,9565	60400,0000	1666,6667	1,0806	129,4521		Autor	03/2018	96	174,4186	43250,0000	937,5000	1,4147	4,7949
	Autor	02/2017	128	583,3333	232750,0000	5250,0000	1,0591	106,2069									
	Autor	03/2018	132	741,9355	57187,5000	1437,5000	1,0765	97,4194									

Tabla 3 - Composición Isotópica de los gases fumarólicos del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue (CVCC). La componente $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ (‰ vs V-PDB), Rc/Ra con corrección por contaminación del aire utilizando las relaciones $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ (‰ vs V-PDB), $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ y $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ (‰ vs V-SMOW), sigla n.d.: no detectado y n.a.: no analizado por el equipo. Las referencias son: (1) Augusto *et al.* 2013, (2) Tassi *et al.* 2017, (3) Roulleau *et al.* 2016 y (4) Tardani *et al.* 2016.

Punto de Muestreo	Ref.	Fecha	$\delta^{13}\text{C-CO}_2$	Rc/Ra	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	$\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ ($\times 10^3$)	$\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$	$\delta\text{D-H}_2\text{O}$
Las Maquinas	1	03/2012	-7,30	7,04	1215	6,2	-11,23	-90,00
	2	12/2012	-6,90	6,67	115	8,5	n.a.	n.a.
	2	01/2013	-7,10	6,48	333	9,6	n.a.	n.a.
	2	03/2013	-7,90	6,43	485	8,9	-8,60	-76,00
	3	01/2014	-7,96	7,52	67,55	14,92	-10,83	-88,40
	4	01/2014	-8,00	7,52	67,6	8,2	n.a.	n.a.
	2	03/2014	-8,60	7,60	571	7,5	-10,60	-87,00
	3	01/2015	-6,95	7,1	562,38	6,5	0,92	-48
	3	01/2015	-6,52	7,49	82,12	10,84	n.a.	n.a.
	3	01/2015	-6,27	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	n.a.
	2	03/2015	-9,60	7,65	1025	5,9	-10,70	-90,00
	2	02/2016	-9,40	7,71	845	6,2	-10,30	-92,00
Autor	03/2018	-9,10	7,83	612	n.d.	-10,10	-90,00	
Las Maquinitas	1	03/2012	-7,10	6,97	1330	5,2	-10,83	-87,50
	2	03/2013	-7,80	5,89	354	8,0	-8,80	-78,00
	3	01/2014	-7,38	7,59	81,59	5,5	-10,65	-85,20
	2	03/2014	-8,20	7,67	420	8,1	-10,50	-90,00
	3	01/2015	-6,02	7,45	12,32	4,67	-0,73	-47,8
	2	03/2015	-8,30	7,71	644	6,7	-10,80	-91,00
	2	02/2016	-8,10	7,68	512	5,7	-10,60	-92,00
	Autor	03/2018	-9,40	7,75	411	n.d.	-10,90	-92,00
Anfiteatro	1	03/2012	-7,00	4,93	1996	4,3	-17,91	-109,30
	2	03/2013	-7,60	4,63	23	7,7	-8,60	-79,00
	3	01/2014	-7,9	5,29	55,23	17,1	-18,25	-109,3
	2	03/2014	-8,50	5,12	216	8,4	-8,50	-80,00
	3	01/2015	-6,52	5,39	70,94	2,52	-12,11	-89,6
	3	01/2015	-6,18	4,66	0,99	n.d.	n.a.	n.a.
	2	03/2015	-8,50	5,09	254	6,8	-8,70	-82,00
	2	02/2016	-8,80	5,16	217	7,5	-8,50	-83,00
Autor	03/2018	-8,40	5,21	159	n.d.	-8,80	-85,00	
Chancho Co	1	03/2012	-8,10	4,04	1058	8,5	-8,63	-89,00
	2	12/2012	-7,80	4,21	144	12	n.a.	n.a.
	3	01/2014	-9,82	5,19	3,21	96,97	-14,64	-105,2
	2	01/2013	-8,30	4,07	84	9,0	n.a.	n.a.
	2	03/2014	-8,80	5,35	75	9,1	-8,30	-78,00
	3	01/2015	-6,92	4,57	0,95	7,66	n.a.	n.a.
	2	03/2015	-9,30	5,12	217	7,5	-8,20	-75,00
	2	02/2016	-9,20	5,22	186	6,8	-8,40	-77,00
Autor	03/2018	-9,00	5,33	155	n.d.	-8,30	-79,00	

4.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL SISTEMA MAGMÁTICO HIDROTERMAL EN EL PERIODO 2016-2018

La absorción de los vapores magmáticos en el acuífero termal por medio de circulación de fluidos profundos dependerá del grado de interacción. Formador de soluciones ácidas y oxidantes con contenidos de Cl y S originalmente similar a fases de vapor magmático. La solubilización de los elementos proveniente de los vapores magmáticos esta directamente ligada con el tiempo de permanencia de estas aguas en el ambiente subterráneo. El sistema puede llegar a disolver parcial/total los contenidos de SO₂, HF y HCl por reducción e/o precipitación, adquiriendo así características de aguas mas maduras que típicas de reservorios geotérmicos (Agosto 2011).

Los puntos de muestreo en las manifestaciones térmicas superficiales de Las Máquinas, Anfiteatro y Chanco Co presentan una temperatura que varía de 95° a 97°C, en marzo de 2018. En el área de Las Maquinitas la temperatura es de 132°C, superando el punto de ebullición del agua, lo que puede ser una característica de una emisión de vapor supercalentada. Las fumarolas que mantienen su temperatura habitual por debajo de los 97° C, que es el punto de ebullición del agua a esa altura sobre el nivel del mar, indican el fuerte control por parte de las aguas subterráneas en las emisiones gaseosas (Agosto 2011) (Tabla 1).

El elemento CO₂, que se midió en la fracción seca del gas fumarólico, tiene concentraciones por debajo del elemento H₂O (Tabla 1), el motivo de ello será según Augusto (2011), que estos gases enriquecidos en vapor de agua no estarán siendo condensados cuando interactúan con aguas subterráneas. En otras palabras, la ausencia de cuerpos de agua subterráneos no condensaría el H₂O_(g) en H₂O_(l), y por ellos no permanecerá mayoritariamente en la fase gaseosa. La variación de concentración de H₂ en las fumarolas puede estar ligada al efecto de condensación de aguas burbujeantes (Agosto 2011). Los gases de Chanco Co, no están asociados a ese proceso de condensación por no haber evidencias de encharcamiento de agua, además presentan contenido de H₂ de 141 mmol/mol. Entanto que, en Las Maquinas, Las Maquinitas y Anfiteatro el contenido de H₂ vario de 38 a 41 mmol/mol y hay evidencias de encharcamiento de agua.

Relación Ar-N₂-He:

La relación N₂/Ar es un indicador de participación atmosférica en los fluidos de manifestación geotermal, siendo los valores que oscilan de 34-38 correspondiente a aguas subterráneas saturadas en aire (ASW), y de valores de 83-86 corresponden a la composición del aire. También es importante destacar que hay un importante aporte del N₂ por descomposición termogénica de material orgánico, y llega a producir altas relaciones del N₂/Ar en áreas volcánicas a lo largo del límite de placas convergentes (Giggenbach 1982, Agosto 2011). El aporte de gases nobles (Ar y He) en las manifestaciones gaseosas de áreas geotermales generalmente son vinculados a fluidos profundos derivados directamente de fuente mantélica, fuente radiogénicas o corticales y/o componentes atmosféricas como los acuíferos someros (Agosto 2011).

Los contenidos relativos de Ar-N₂-He forman el gráfico ternario estudiado por Shinohara *et al.* (1993) y Giggenbach (1996) el cual determina los tipos de fuentes del gas, que serían: “meteóricas”, “magmáticas”, “corticales” y “andesíticas”. El campo meteórico está dividido en dos líneas de tendencias composicionales, la del aire y la del agua subterránea saturada en aire (ASW), y el campo andesítico está dividido segundo Shinohara *et al.* (1993) en subducido andesítico y termogénico andesítico (figura 16).

El gráfico ternario de los gases no reactivos de Ar-N₂-He representado en la figura 16, muestra los resultados del muestreo, sumados a los datos publicados en el periodo 2012-2016 (Agosto *et al.* 2013, Roulleau *et al.* 2016, Tardani *et al.* 2016, Tassi *et al.* 2017). En el periodo de 2016-2018 los gases pertenecerían al ambiente de origen andesítico termogénico a subducido se observa que los gases de Chanco Co sigue la misma tendencia de 2012-2016 pero más enriquecidos en N₂ y más empobrecidos en Ar, clasificándose ya en una zona más intermedia entre el ambiente de origen andesítico termogénico y meteórico (figura 16). La relación N₂/Ar para el periodo de 2016-2018 puede dividirse en dos grupos también, los gases de Chanco Co y Anfiteatro que tienen los valores menores, variando de 144 a 356, y Las Maquinas y Las Maquinitas de valores intermedios a altos, que varían de 583 a 1600. Esta diferencia en cuanto a la relación de los gases N₂/Ar está directamente asociada al incremento de N₂ o la reducción de Ar en el periodo de 2016-2018 en las fumarolas de Anfiteatro y Chanco Co, lo que indicaría que el ambiente pudo haber recibido un aporte de fluidos de zonas de subducción activa, siendo que, los sedimentos subducidos en la zona de trinchera son fuentes que adicionan N₂ a la corteza y más tarde provocan una descomposición térmica de la materia orgánica.

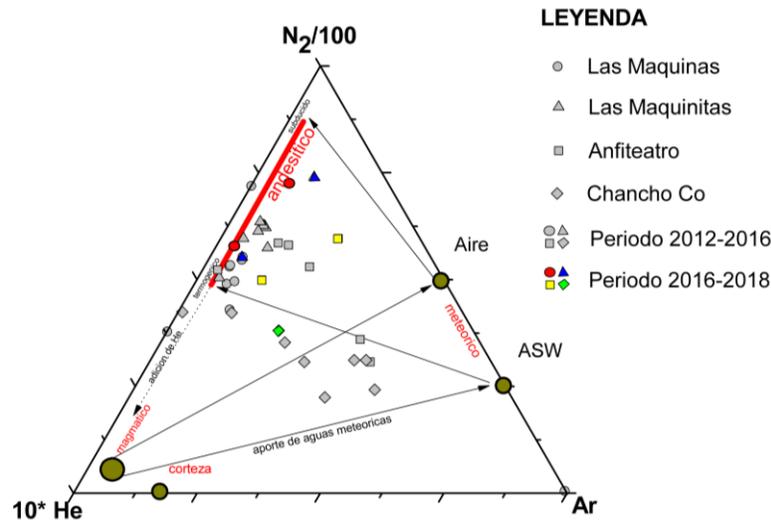


Figura 16 - Gráfico ternario Ar-N₂-He para los gases de las fumarolas en la caldera del Agrio. Los dominios de los ambientes son “Corteza”, “Magmático”, “Meteorico” y “Andesítico”, con líneas para mezcla y adición de elementos, campos composicionales subdivididos en “aire”, aguas saturadas en aire “ASW”, “subduccion” y “termogénico”. Los datos del periodo 2012-2016 fueron publicados por Augusto *et al.* (2013), Roulleau *et al.* (2016), Tardani *et al.* (2016) y Tassi *et al.* (2017). (Fuente: Modificado de Shinohara *et al.* 1993 y Giggenbach 1996).

Relación CH₄-N_{2(exc)}-He

El contenido de N_{2(exc)} calculado en la ecuación 7 indica el origen magmático de arco tipo andesítico en la composición gaseosa, y el He fuentes profundas de origen mantélica o cortical. El aporte de metano en la composición gasosa de sistemas geotérmicos indica mayormente que la materia orgánica de sedimentos poco profundos de la corteza es afectada por procesos termogénicos (Giggenbach 1997, Augusto 2011).

El diagrama ternario de los contenidos relativos de CH₄-N_{2(exc)}-He indican los dominios de “andesítico” e “hidrotermal” con una línea de tendencia para “adición de He” donde también habrá una evaluación del origen del gas y contribución del ambiente profundo (figura 17).

Para la construcción del gráfico ternario CH₄-N_{2(exc)}-He se utiliza el exceso de N₂, ya que el comportamiento del N₂ está vinculado a un origen magmático observado en el gráfico de la figura 17. El N_{2(exc)} está determinado por:

$$N_{2(exc)} = N_{2 \text{ medido}} - N_{2 \text{ atmosférico}} \quad (7)$$

$$N_{2 \text{ atmosférico}} = N_{2/Ar \text{ atmosférico}} * Ar \text{ medido} \quad (8)$$

Donde el $N_{2\text{ medido}}$ es el resultado obtenido en el muestreo (Tabla 1), el $N_{2\text{ atmosférico}}$ está determinado por la ecuación (8) y la relación $N_2/Ar_{\text{ atmosférico}}$ fue calculada por Panarello (2002) en la zona termal del Copahue y le dió un valor de 40, mientras que el valor $Ar_{\text{ medido}}$ también es el resultado obtenido en el muestreo (Tabla 1).

Con este cálculo para $N_{2(\text{exc})}$, ecuación (7), el gráfico ternario $\text{CH}_4\text{-N}_{2(\text{exc})}\text{-He}$ presentado en la figura 17 muestra los resultados del muestreo, sumados a los datos publicados en el periodo 2012-2016 (Agusto *et al.* 2013, Roulleau *et al.* 2016, Tardani *et al.* 2016, Tassi *et al.* 2017). En el periodo 2016-2018 todas las muestras caen en el campo de los gases Andesíticos, sin variaciones importantes en la adición del elemento He y el $N_{2(\text{exc})}$. El aporte del elemento CH_4 , que es característico de ambientes hidrotermales, se mantiene con valores muy semejante para todas las fumarolas y sugiere que el ambiente profundo originario de los fluidos está estable, justamente por no tener fluidos profundos perturbando este sistema (figura 17).

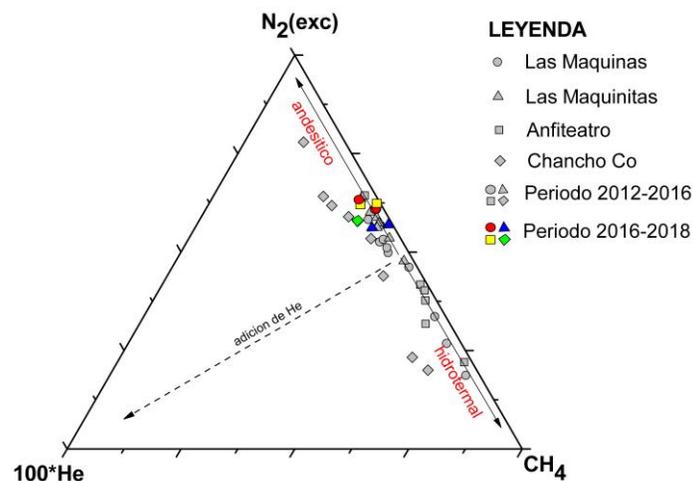


Figura 17 - Gráfico ternario $\text{CH}_4\text{-N}_{2(\text{exc})}\text{-He}$ para los gases de las fumarolas en la caldera del Agrio. Los dominios de los ambientes son “Andesítico” y “Hidrotermal” con una línea de “Adición de He”. Los datos del periodo 2012-2016 fueron publicado por Agosto *et al.* (2013), Roulleau *et al.* (2016), Tardani *et al.* (2016) y Tassi *et al.* (2017). (Fuente: Modificado de Agosto 2011).

Relación He-H₂O-CO₂

El contenido de CO_2 es aplicado en distintos diagramas para distinguir ambientes de generación de magmas e identificar las fuentes de contribución. La relación molar CO_2/He estudiado por Giggenbach (1997) demuestra en enriquecimiento de volátiles con respecto a los gases mantélicos. El contenido de gases mantélicos presentan relación de CO_2/He de paroximadamente 3000 y $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ casi cercano a la

unidad. Si la fuente es asociada a magmatismo andesítico límite de placas convergentes, los valores de la relación CO_2/He son de 150000 y para el $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ es de 18 (Giggenbach 1997, Agosto 2011).

El gráfico ternario de los contenidos relativos de He-H₂O-CO₂ (figura 18) viene de estudios hechos por Giggenbach (1992) y (1996) a partir de muestras de gases volcánicos libres, indicando principalmente el origen del vapor por “magmatismo basáltico” y “magmatismo andesítico”. Las variaciones de estos contenidos está directamente ligada al posible magma parental. El gráfico muestra los resultados obtenidos del muestreo realizado, además de los datos ya publicados correspondientes al periodo de 2012-2016 (Agosto *et al.* 2013, Roulleau *et al.* 2016, Tardani *et al.* 2016, Tassi *et al.* 2017).

En el periodo 2016-2018, los gases de las fumarolas también partían de un posible magma parental de origen basáltico (figura 18). Las relaciones de CO_2/He (Tabla 2) varían de 154000-56900 en Las Maquinas, 232750-57200 en Las Maquinitas, $109900 \leq 10^{-1}$ en el Anfiteatro y 43250 en Chancho Co, según Giggenbach (1992) lo considera un valor promedio para gases de origen andesítico en relaciones molares de cerca de 150000. Que sugiere que en los gases de Las Maquinas, Las Maquinitas y Anfiteatro recibían un mayor aporte más cortical en 2017 y luego en 2018 pasaran a recibir gases de un origen más profundos. La relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ para todas las manifestaciones termales muestreadas en el periodo 2016-2018 presentan valores cercanos a 1 (Tabla 2), que según Giggenbach (1992) lo considera que el aporte de estos gases es de un origen mantélico.

La muestra de gas recolectada en la fumarola del Anfiteatro posee valores de CO_2 no detectados por el equipamiento de análisis (Tabla 1). Asimismo, este elemento está considerado como poco soluble en los fundidos magmáticos, conservándose en el magma primario hasta alcanzar la superficie, la variación de este elemento o escases puede estar relacionada con procesos locales y superficiales (Giggenbach 1996). Es notable un empobrecimiento del elemento He en el año de 2017 en las fumarolas de Las Maquinas, Las Maquinitas y Anfiteatro, mientras que en año 2018 estos valores son estabilizados (figura 18). El aporte del He puede ser considerado variable en este sistemas geotermal, y justamente se detallará estos cambios con los datos isotópicos.

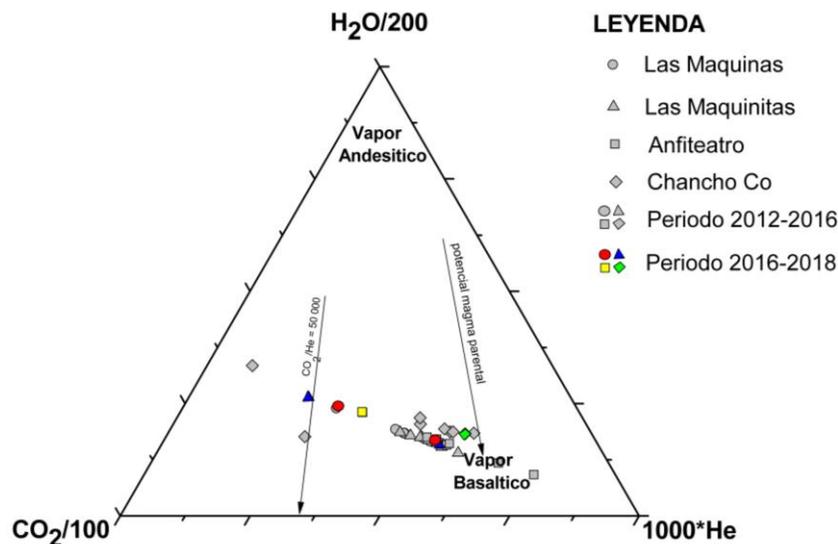


Figura 18 - Gráfico ternario He-H₂O-CO₂ para los gases de las fumarolas en la caldera del Agrio. Los dominios de los ambientes son "Vapor Andesítico" y "Vapor Basáltico" con una línea que indica una relación molar "CO₂/He = 50 000" correspondiente a vapores basálticos y un "potencial magma parental". Los datos del periodo 2012-2016 fueron publicados por Augusto *et al.* (2013), Roulleau *et al.* (2016), Tardani *et al.* (2016) y Tassi *et al.* (2017). (Fuente: Modificado de Giggenbach 1992 y 1996).

Relación S_T-CO₂-H₂O

Las variaciones composicionales del elemento CO₂ liberado por el magma, por más que el elemento se conserva en el magma primario hasta alcanzar la superficie, puede tener oscilaciones de sus contenidos por efectos de procesos secundarios del sistema superficial, como por ejemplo, el efecto de la ebullición temprana en acuífero subterráneo y precipitación de minerales. La relación H₂O/CO₂ diferencia los grados de desgasificación del magma y sus efectos son aún más perceptibles para los elementos S (Giggenbach 1996). Es importante destacar que los fluidos del sistema geotérmico enriquecidos en CO₂ se atribuyen a una fuente magmática profunda, mientras que, el enriquecimiento en H₂O o gases ácidos (como el H₂S) son características de fuentes hidrotermales someras (Agusto 2011).

El gráfico ternario de los contenidos relativos de S_T-CO₂-H₂O (figura 19) estudiado por Giggenbach (1996), apunta los "vapores primarios" formados por "magmas originales" y "vapor secundario" proveniente de las masas fundidas. El gráfico muestra los resultados obtenidos del muestreo realizado, además de los datos ya publicados correspondientes al periodo de 2012-2016 (Agusto *et al.* 2013, Roulleau *et al.* 2016, Tardani *et al.* 2016, Tassi *et al.* 2017).

Para el periodo de 2016-2018 los resultados composicionales de los gases muestran que en Las Maquinas y Las Maquinitas los vapores son de tipo primario, con contenidos semejantes de CO_2 y H_2O en el sistema y contenidos relativamente más escasos para las especies de S. Los gases de Chanco Co se presentan en una zona intermedia de composición típica de un vapor primario de origen magmático, y la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ es de 1.4, mientras que en Las Maquinas y Maquinitas es de 1.07 (Tabla 2). Considerando que el sistema más ácido es el sistema que posee el mayor valor composicional de S_t (suma de las especies H_2S y SO_2) se atribuye a los gases de Chanco Co los valores más ácidos (figura 19). El resultado de los gases de Anfiteatro se clasificada en este gráfico como un Vapor Secundario, teniendo en consideración que los valores del elemento CO_2 no fueron posible de detectar por el equipamiento de análisis (Tabla 1), y justamente por tener contenidos muy bajos puede ser sugerido que procesos secundarios estén influyendo en los gases a poca profundidad.

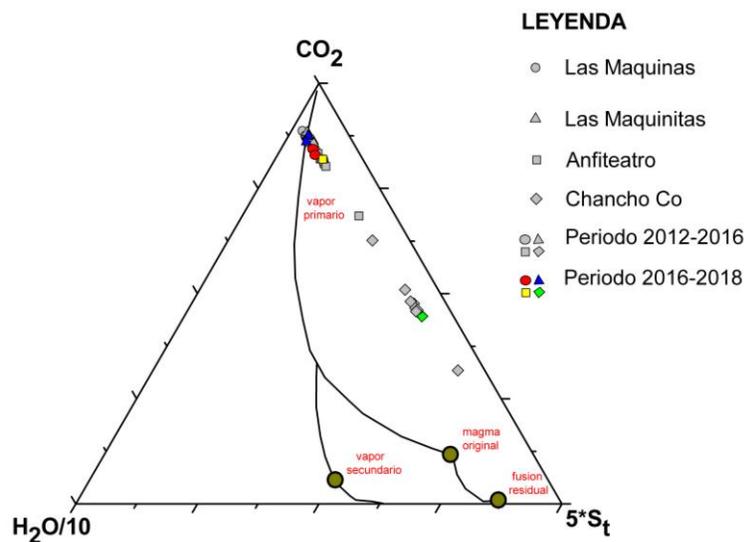


Figura 19 - Gráfico ternario S_t - CO_2 - H_2O para los gases de las fumarolas en caldera del Agrio. Los dominios composicional son de “Vapor Primario” provenientes de un “Magma Original” que también está en equilibrio con la composición de un “Fundido Residual”, y un “Vapor Secundario” con líneas de tendencia indican una relación de diferentes grados desgasificación. Los datos del periodo 2012-2016 fueron publicado por Augusto *et al.* (2013), Roulleau *et al.* (2016), Tardani *et al.* (2016) y Tassi *et al.* (2017). (Fuente: Modificado de Giggenbach 1996).

Relación H_2S - CO_2 - SO_2

Los contenidos de CO_2 y H_2O son unos de los componentes mas investigados en las manifestaciones geotermales, por traer numerosas interpretaciones sobre el sistema termal. La relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ es susceptible a los cambios de perdida y ganancia de vapor por su marcada diferencia de

solubilidad en agua. Altos valores en la relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ son asociadas a enriquecimiento de vapor y bajas valores indican desgasificación de vapores tardíos (Giggenbach 1997, Agosto 2011).

El gráfico ternario de los contenidos relativos de H_2S - CO_2 - SO_2 (figura 20), propuesta por Giggenbach (1996), representa los campos de vapor de origen “magmático” e “hidrotermal” en los procesos de mezcla del elemento S en el estado de oxidación del sistema redox. El gráfico presenta los datos del muestreo en conjunto con los datos publicados para el periodo de 2012-2016 (Agusto *et al.* 2013, Roulleau *et al.* 2016, Tardani *et al.* 2016, Tassi *et al.* 2017).

En el periodo 2016-2018 (figura 20) los gases de las fumarolas Las Maquinas, Las Maquinitas y Anfiteatro se clasifican como del tipo Magmático. La relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ para esta fumarolas son las más altas variando de 56-107 (Tabla 2), y puede ser sugerido que los sistemas termales están asociadoa con enriquecimiento de vapor (H_2O). Los gases provenientes de la fumarola de Chancho Co se ubican en el campo del ambiente Hidrotermal con valores composicionales semejantes al periodo 2012-2016 (figura 20), Este cambio podría deberse a que el sistema geotermal tiene un mayor potencial de reducción del sulfuro (Shinohara *et al.* 1993), comparado a las demás manifestaciones muestreadas. La relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ para los gases de las fumarolas de Chancho Co es el valor más bajo, 4.7 (Tabla 2), y puede ser sugerido que el sistema esta pasando por procesos de desgasificación de vapores tardíos (corticales como ya fue mencionado anteriormente).

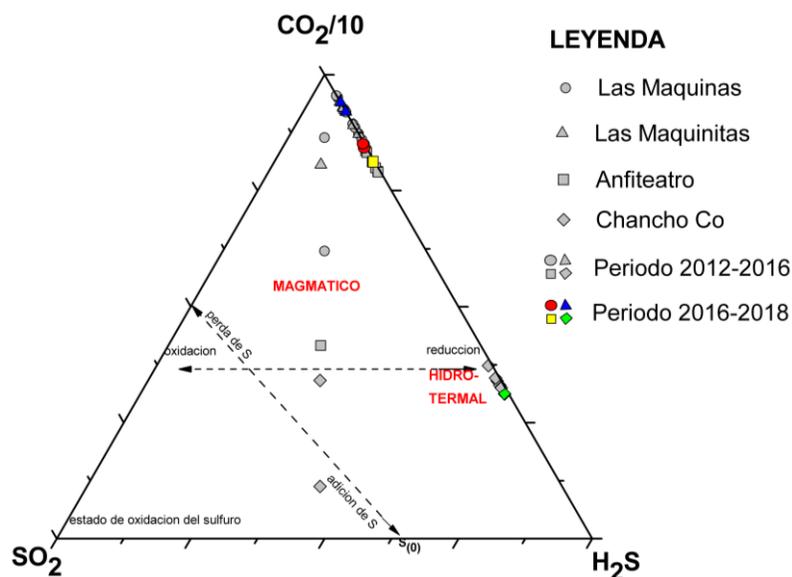


Figura 20 - Gráfico ternario H_2S - CO_2 - SO_2 para los gases de las fumarolas en la caldera del Agrio. Los dominios del ambiente son del tipo “Magmático” y “Hidrotermal” con líneas de tendencia para los procesos de reducción y oxidación del sulfuro, además de pérdida y adición del elemento S en el ambiente. Los datos del periodo 2012-2016 fueron publicados por Agosto *et al.* (2013), Roulleau *et al.* (2016), Tardani *et al.* (2016) y Tassi *et al.* (2017). (Fuente: Modificado de Giggenbach 1996).

La muestra de gas recolectada en la fumarola del Anfiteatro posee valores de CO_2 no detectados por el equipamiento de análisis (Tabla 1). La relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ para los gases de las fumarolas de Anfiteatro varían de $\leq 10^{-5} - 41$ (Tabla 2), que puede ser sugerido que hubo una rápida pérdida de vapor (H_2O) en el sistema geotermal, adquiriendo características más semejantes a los gases provenientes de Chanco Co.

Relación $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{S}$

Los gases ácidos (SO_2 y H_2S) son altamente reactivos en el proceso de desgasificación volcánica, y fácilmente susceptible a los cambios químicos y físicos en la ascensión del fluido. El SO_2 es la especie oxidada y es originaria del magma parental, y el H_2S es la especie reducida producto de las reacciones químicas del sistema termal en el ascenso del fluido magmático (Agusto 2011). Los ambientes someros tienen diversos procesos secundarios que afectan las concentraciones de estos dos elementos, como la deposición de S elemental ($\text{S}_{(0)}$ o S_8) y la disolución en aguas subterráneas, que posteriormente van a dar origen a aguas ácidas o sulfadas (Chiodini *et al.* 1993, Agusto 2011). La relación $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ está directamente ligada cuando a las condiciones del ambiente termal, donde los sulfuros van prevalecer en el ambiente reductor mientras que los sulfatos permanecerán en ambiente oxidante (Agusto 2011).

Shinohara *et al.* (1993) con el gráfico binario SO_2 vs. H_2S propone dominios donde la variabilidad de concentraciones sugiere un empleo ligado a los procesos de oxidación del azufre en el aire y dilución/adición por presión en el acuífero subterráneo (figura 21). El gráfico binario $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{S}$ representado en la figura 21, expone los resultados de los gases fumarólicos muestreados, además de los datos publicados para el periodo 2012-2016 (Agusto *et al.* 2013, Roulleau *et al.* 2016, Tardani *et al.* 2016, Tassi *et al.* 2017).

Para el periodo 2016-2018 las muestras de gases se dividen igualmente que en el periodo 2012-2016, sugiriendo que los cambios físico-químicos en el estado de oxidación-reducción del sistema siguen el mismo patrón. Chanco Co presenta los valores más altos de H_2S con 145 mmol/mol, mientras que Las Maquinitas, Las Maquinas y Anfiteatro presentan variación de 8,5 a 28 mmol/mol. La relación $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ puede ser considerada positiva para todo el muestreo, además estos valores son considerados $\leq 10^{-4}$. Esto indica una disolución de los gases volcánicos en el sistema geotermal instalado en el flanco N y Ne del volcán Copahue. Un posible factor secundario dominante en este ambiente termal es la precipitación del

azufre elemental ($S_{(o)}$ o S_8) asociado a una pérdida de la temperatura en el ascenso del gas (Shinohara *et al.* 1993).

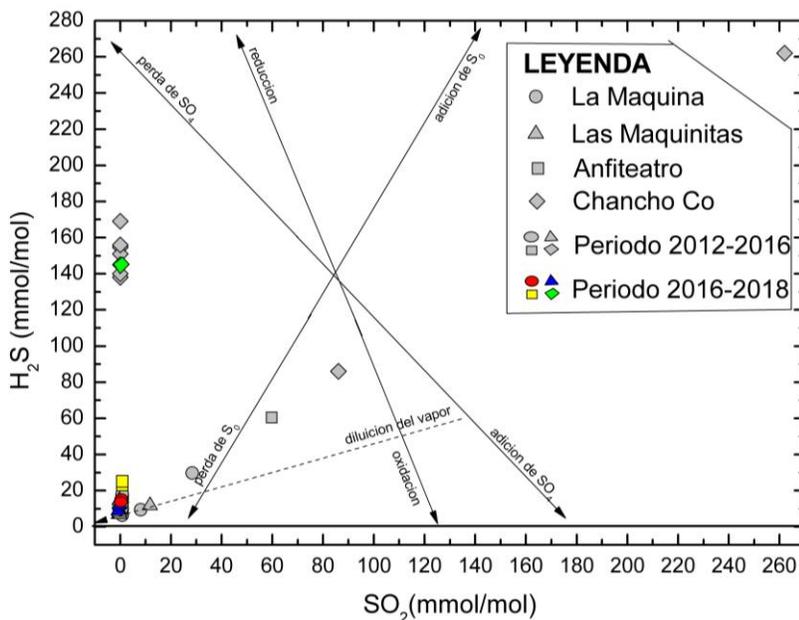


Figura 21 - Gráfico binarios SO_2 vs H_2S para los gases de las fumarolas en la caldera del Agrio. Las líneas de tendencia para los procesos de reducción y oxidación del sulfuro, pérdida y adición del elemento S y SO_2 en el ambiente y una dilución del vapor por el aire o vapores empobrecidos en sulfatos. Los datos del periodo 2012-2016 fueron publicados por Augusto *et al.* (2013), Roulleau *et al.* (2016), Tardani *et al.* (2016) y Tassi *et al.* (2017). (Fuente: Modificado de Shinohara 1993).

Geotermometro Gaseoso

Las técnicas para evaluar la temperatura del equilibrio en profundidad involucran cuatro o más componentes. Este elevado número aumenta la incertidumbre, ya que se debe asumir que la proporción de todos los componentes es la misma que la que había en profundidad en condiciones de equilibrio.

$H_2O-H_2-CO_2-CO-CH_4$

El gráfico binario $\log(X_{CO}/X_{CO_2}) - \log(X_{H_2}/X_{H_2O})$ vs. $3\log(X_{CO}/X_{CO_2}) - \log(X_{CO}/X_{CH_4})$ propuesto por Chiodini y Marini (1998) establece el equilibrio de temperatura de los gases hidrotermales en profundidad. Se utiliza la composición química muestreada con la posibilidad de observar efectos de procesos secundarios que afectarían estos gases (figura 22).

Se presentan las líneas de fase de los vapores sobrecalentados que se equilibran en diferentes temperaturas controladas por PH_2O (1 y 10 bar) y los vapores individuales que se equilibran por procesos de condensación a $T=100^\circ\text{C}$. El gráfico binario representado por la figura 22 expone de los periodos 2012-2016 (Agusto *et al.* 2013, Roulleau *et al.* 2016, Tardani *et al.* 2016, Tassi *et al.* 2017) y 2016-2018.

Para el periodo 2016-2018 los gases presentan dos fases de vapores saturados y dos fases líquidas saturadas. La fase de vapor saturado está representada por las líneas punteadas de color rojo, donde las muestras de gases de Las Maquinas y de Las Maquinitas presentan temperaturas que varían entre $280\text{--}290^\circ\text{C}$, mientras que los gases del Anfiteatro y Chancho Co presentan temperaturas que varían entre $320\text{--}350^\circ\text{C}$ (figura 22). La fase líquida saturada está representada por las líneas punteadas de color negro que alcanzan temperaturas variables entre $280\text{--}320^\circ\text{C}$ para los gases de Las Maquinas, Las Maquinitas y Anfiteatro, mientras que para los gases de Chancho Co la temperatura es superior a 350°C (figura 22). La separación de las dos fases vapor y de líquido en ebullición por temperaturas refleja el equilibrio que depende principalmente de las especies CO y H_2 en el reservorio hidrotermal.

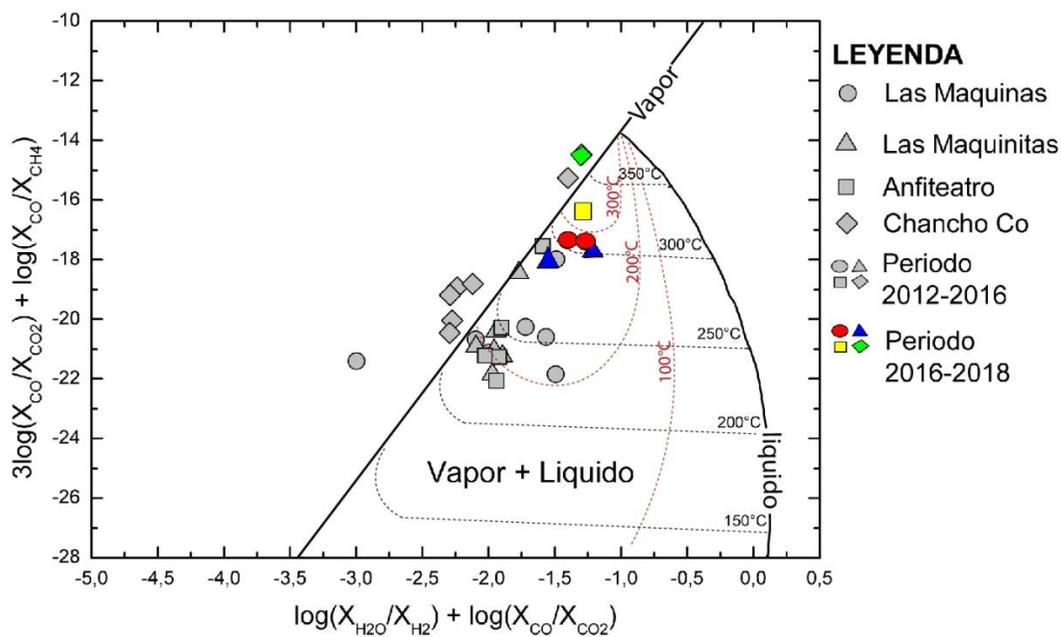


Figura 22 - Gráfico binario $\log(X_{\text{CO}}/X_{\text{CO}_2}) - \log(X_{\text{H}_2}/X_{\text{H}_2\text{O}})$ vs $3\log(X_{\text{CO}}/X_{\text{CO}_2}) - \log(X_{\text{CO}}/X_{\text{CH}_4})$ para los gases de las fumarolas en la caldera del Agrío. Se muestra la separación composicional de los vapores a temperaturas de 100° a 300°C (líneas de puntos rojas) de líquidos en ebullición de temperatura original de 100° , 150° , 200° , 250° , 300° , 350°C (líneas de puntos negro). Los datos del periodo 2012-2016 fueron publicados por Agusto *et al.* (2013), Roulleau *et al.* (2016), Tardani *et al.* (2016) y Tassi *et al.* (2017). (Fuente: Modificado de Chiodini y Marini 1998).

Comparando las temperaturas obtenidas en el periodo 2016-2018 con el periodo 2012-2016 (Agusto *et al.* 2013, Chiadini *et al.* 2015, Tassi *et al.* 2017) se nota un aumento significativo y división de las fases vapor y líquido el periodo 2012-2016. Esta división sugiere que el sistema hidrotermal en el periodo 2016-2018 estuvo afectado por los pulsos magmáticos reportados y hay un mayor dominio de los gases sobrecalentados en el sistema que puede ser resultado de procesos de desgasificación de vapores tardíos.

4.2 CARACTERIZACIÓN ISOTÓPICA DEL SISTEMA MAGMÁTICO HIDROTERMAL EN EL PERIODO 2016-2018

La composición isotópica obtenida en las 4 localidades de muestreo en marzo de 2018 están presentadas en la Tabla 3, además se suman los datos de la bibliografía publicada del periodo 2012-2016 (Agusto *et al.* 2013, Roulleau *et al.* 2016, Tardani *et al.* 2016, Tassi *et al.* 2017) para se determinar la evolución del sistema volcánico.

El elemento CO₂ es una de las especies mas importantes en los gases volcánicos-magmáticos hidrotermales, donde se relaciona el tipo de desgasificación magmática y reservorios de carbono terrestre proveniente de rocas sedimentarias (como las calizas y dolomitas). Las distintas fuentes de carbono contribuyen a la formación de CO₂ en los gases terrestres, y producen una composición de ¹³C característica. El manto y fuentes profundas tienen valores de ¹³C típicos de -5 a -7, los carbonatos marinos tienen valor de ¹³C promedio de 0, los carbonatos orgánicos tienen valor de ¹³C promedio de -25 (Hoefs 1978 en Agosto 2011). Para la componente de δ¹³C-CO₂ (¹³C/¹²C) en el periodo de 2016-2018 la variación fue de -8,4 a -9,4 (‰ vs V-PDB), que es el promedio más alto (Tabla 3). Segundo Varekamp *et al.* (2006) el 91% de los fluidos son derivados de la losa subducida y el 9 % restante de la cuña del manto, pero también supone que estos valores más altos pueden ser el resultado de procesos térmicos en las rocas sedimentarias del basamento. Eso últimamente también fue confirmado por Agosto *et al.* (2013) en muestreos más recientes.

El elemento He es importante para la investigación referente a gases volcánicos y geotermia. La relación isotópica ³He/⁴He es considerada como un indicador sensible de gases de origen profundo (mantélicos o corticales) por su baja concentración atmosférica (Agusto 2011). Los gases de fuentes profundas tienen la capacidad aún de retener parte del ³He, sin embargo, la corteza continental es rica en uranio y torio que son los generadores de grandes cantidades de ⁴He (Ginggenbach 1997, Jackson 1998 en

Agosto 2011). La relación isotópica de $^3\text{He}/^4\text{He}$ (Rc/Ra) en el periodo de 2016-2018 separa los gases en dos grupos con relación al origen de los gases: por una lado la variación es de -7.75 a -7.78 y el más altos valor medido (desde 2012) para Las Maquinitas y Las Máquinas, mientras que la variación es de -5,21 a -5,33 para los gases fumarólicos de Anfiteatro y Chancho Co (Tabla 3). Los gases de Anfiteatro y Chancho Co pueden haber sufrido una contaminación cortical relativamente alta con fluidos poco profundos (Tassi *et al.* 2017).

El elemento H_2O es el principal elemento contituyente de los gases volcánicos-magmáticos hidrotermales, la circulación de aguas subterráneas es un eficiente medio de procesos de retorno, mezcla, e dilución. Los isotopos estables de $^2\text{H}(\delta\text{D})$ y ^{18}O son fundamentales para la determinación de estos grados de mezcla y la identificación de las distintas fuentes que pueden estar involucradas utilizando valores de referencia.

La componente $^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ (‰ vs V-SMOW) en el periodo 2016-2018 posee una notable diferencia en los aporte de ^{18}O , con variación de -10,10 a -10,9 (‰ vs V-SMOW) para los gases de Las Maquinas y Las Maquinitas, mientras que un rango de -8,3 a -8,8 (‰ vs V-SMOW) se ve en los gases del Anfiteatro y Chancho Co (Tabla 3). Lo lleva a sugerir que el enriquecimiento en los gases de Anfietrato y Chancho Co, puede haber sido causado por procesos de interacción vapor-roca, ya que estos gases anteriormente fueron asociados a la existencia de una contaminación cortical poco profunda (Tassi *et al.* 2017).

El $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ (‰ vs V-SMOW) tiene una distribución más uniforme, pero en el periodo 2016-2018 se nota una división de la proveniencia de los gases. Se observa una variación de -90 a -92 (‰ vs V-SMOW) para Las Maquinas y Las Maquinitas y de -79 a -85 (‰ vs V-SMOW) para el Chancho Co y Anfiteatro, respectivamente (Tabla 3). En líneas generales se observa un empobrecimiento del elemento a lo largo de los años.

Relación $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ vs. $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$

La relación isotópica $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ es frecuentemente usada por su solubilidad de ambos elementos en el magmas seren muy semejantes, además del fraccionamenten en el proceso de devolatilización en el fundido ser mínima (Snyder *et al.* 2004 en Agosto 2011). Parametros de valores de referencia son utilizando basados en investigaciones. La pérdida de vapor rico en CO_2 genera un aumento del $\delta^{13}\text{C}$ en el CO_2 residual, mientras que la precipitación de calcita resulta en un CO_2 residual isotópicamente más liviano (Agosto 2011).

Los gráficos binarios de la relación de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ vs. $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ propuesto por Sano y Marty (1995) indican los dominios de “MORB”, “caliza” y “sedimentos orgánicos” además de líneas de tendencia para “mezcla” entre los dominios (Figura 23). Tassi *et al.* (2017) presentó líneas de tendencia para los periodos de años 2006-2013 y 2014-2016 para el volcán Copahue (figura 23).

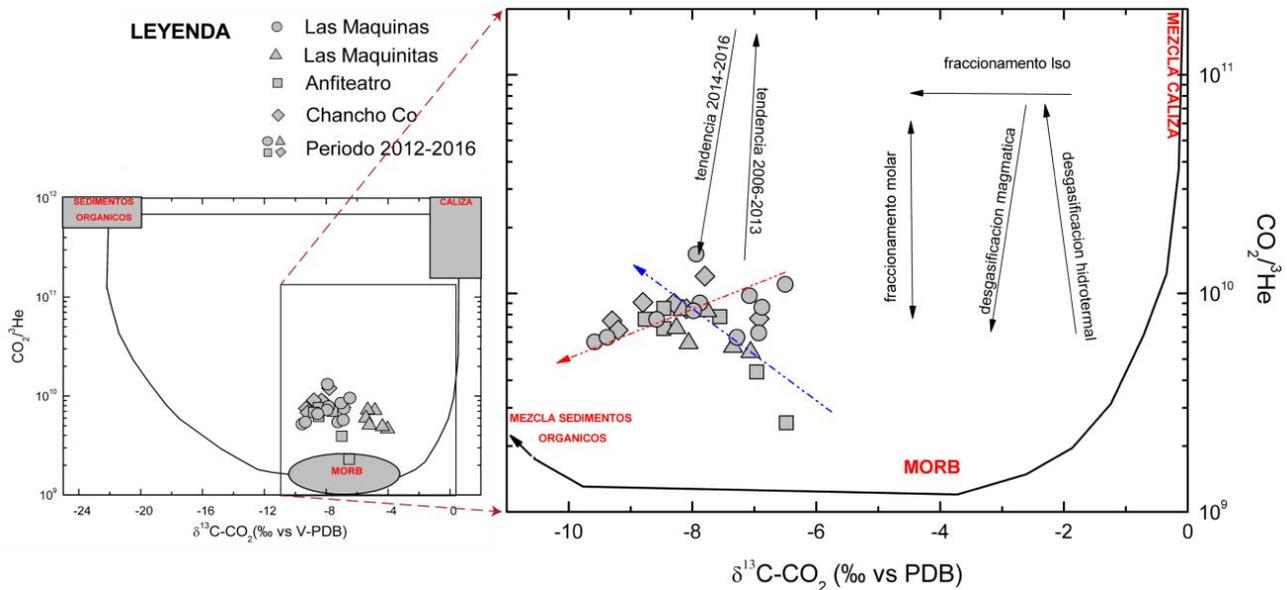


Figura 23 - Gráfico binarios $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ vs. $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ ($\%$ vs V-PDB) para los gases de las fumarolas de la caldera del Agrio del periodo 2012-2016. A – Las zonas de origen de los fluidos de acuerdo con su variabilidad de elementos e isotopos es en “Sedimentos Orgánicos”, Mid-Ocean Ridge Basalt “MORB” y “Caliza”, con líneas de tendencia entre estos ambientes. B – Es una parte aumentada de la porción A, donde se observa con más detalles la evolución temporal de gases que es separada en dos líneas de tendencias, la seta de color rojo que representa una disminución de los valores $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ y de la relación $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ con el tiempo, mientras que, la seta de color azul presenta un aumento de los valores $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ y la relación $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ con el tiempo. También se señalan líneas de tendencia del comportamiento y posibles procesos que pasó el gas en la estaba de desgasificación discriminado por Tassi *et al.* (2017). Los datos del periodo 2012-2016 fueron publicados por Augusto *et al.* 2013, Roulleau *et al.* 2016, Tardani *et al.* 2016, Tassi *et al.* 2017. (Fuente: Modificado de Sano y Marty 1995).

La relación $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ no es detectable por el equipo de análisis utilizado en el periodo de 2016-2018, imposibilitando hacer una correlación efectiva (Tabla 3). El gráfico binario de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ ($\%$ vs V-PDB) vs $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ contiene los datos del periodo de 2012-2016 según los antecedentes publicados (Figura 23) y la relación $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ presenta valores más altos que los gases del tipo MORB, excepto por una muestra de gas de 2015 de Anfiteatro que presenta desgasificación magmática tipo MORB y otra muestra de gas de 2014 de Chanco Co que presenta desgasificación tendiendo a zonas de mezcla entre Sedimentos Orgánicos y Caliza (figura 23a). Disminuye el contenido isotópico de los gases de Las

Maquinas y Chanco Co con en tiempo, señalado por la flecha de color rojo, mientras que, los gases de Las Maquinitas y Anfiteatro tienen una tendencia a aumentar señalado por la flecha de color azul (figura 23).

Relación $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ vs. $\delta\text{D-H}_2\text{O}$

El gráfico binario de los componentes isotópicos de $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ vs. $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ propuesto por Craig (1961) con la construcción de la LGAM (Línea Global de Agua Meteórica) y Giggenbach (1992) con la contribución de los dominios del “agua de mar”, “agua andesítica” y “agua magmática primaria” con línea de tendencia presentada por Tassi *et al.* (2017) en el volcán Copahue de “interacción agua/roca” (figura 24). En este gráfico se incluyen la Línea de Agua Meteórica Local (LAML: $\delta\text{D} \text{‰} = 4,95 * \delta^{18}\text{O} \text{‰} - 26,32 \text{‰}$) propuesto por Augusto y Varekamp (2016), que contiene los datos de evaporación extrema y de humedad relativa local, además de los puntos de Agua Meteórica Local de Caviahue (AML: $\delta\text{D} = -70\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = -9,9\text{‰}$) y Agua Meteórica Local de la cumbre de Copahue (AML: $\delta\text{D} = -90\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = -12,6\text{‰}$) tomados del sitio web de OIPC (<http://www.waterisotopes.org>) y la Línea Global de Agua Meteórica (LGAM: $\delta\text{D} \text{‰} = 8 * \delta^{18}\text{O} \text{‰} - 10 \text{‰}$) propuesta por Craig (1961) (figura 24).

El gráfico binario de $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ (‰ vs V-SMOW) vs. $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ (‰ vs V-SMOW) contiene los datos del muestreo de vapor condensado, sumados a los datos publicados del periodo de 2012-2016 (figura 25, Augusto *et al.* 2013, Roulleau *et al.* 2016, Tardani *et al.* 2016, Tassi *et al.* 2017). En el periodo 2016-2018, señalado con colores en la figura 24, presenta la misma división visualizada en el periodo 2012-2016, lo que supone que los procesos de interacción vapor-roca siguen ocurriendo para este periodo. Por otro lado, hay un progresivo enriquecimiento de la relación $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ (‰ vs V-SMOW) vs. $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ (‰ vs V-SMOW) en las manifestaciones termales.

Los valores isotópicos (δD y ^{18}O) de los fluidos están directamente correlacionados con la temperatura del aire y altitud, cuanto más baja la temperatura los contenidos isotópicos pesados son más negativo. Las aguas meteóricas que son recargados por las precipitaciones presentan un enriquecimiento de ^{18}O , pero si infiltrada a grandes profundidades en el reservorio geotérmico puede sufrir un empobrecimiento de ^{18}O (Mook 2002). La recarga del sistema hidrotermal de la caldera del Agrio en el periodo 2016-2018 tiene origen meteórico por el visible enriquecimiento de los $\delta^{18}\text{O}$. La contribución de las aguas “andesíticas” es muy baja en la fuente magmática (Tassi *et al.* 2016).

También puede estar asociado a la ebullición del agua meteórica a poca profundidad que provoca un fraccionamiento a favor de los elementos isotópicos más livianos, disfrazando los vapores ricos en $\delta^{18}\text{O}$ (Agusto 2011).

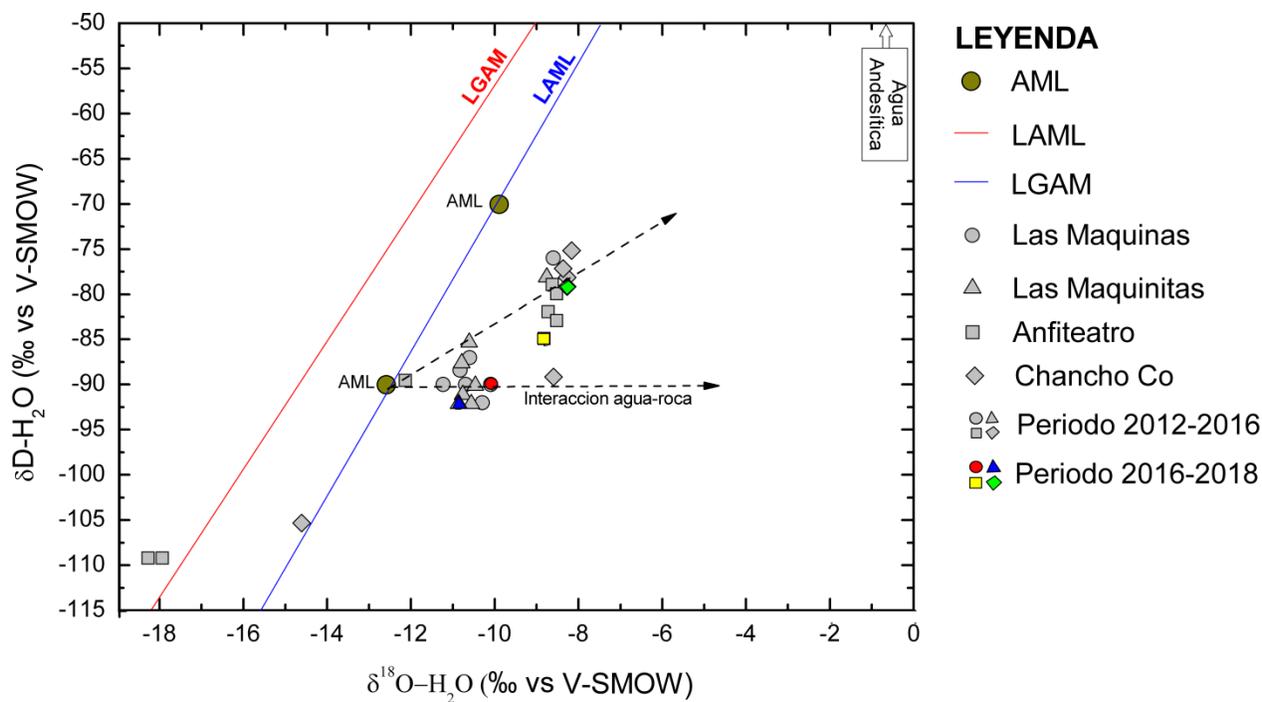


Figura 24 - Gráfico binarios $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ (‰ vs V-SMOW) vs $\delta\text{D}\text{-H}_2\text{O}$ (‰ vs V-SMOW) para los gases de las fumarolas de la caldera del Agrio. Las referencias de líneas meteóricas son compuestas por la Línea Global de Agua Meteórica (LGAM) en color rojo y la Línea Agua Meteórica Local (LAML) construida con los puntos de Agua Meteórica Local (AML) de Cavihue y la cumbre de Copahue. También es señalado por Agusto *et al.* (2013) y Tassi *et al.* (2017) las líneas de procesos de Interacción Agua-Roca” para los vapores condensados. (Fuente: Modificado de Craig 1961).

5 CORRELACIÓN DE LOS DATOS GEOQUÍMICOS CON LOS EVENTOS SÍSMICOS

El estudio de la actividad sísmica en volcanes activos, además de ser una herramienta poderosa para la detección de cambios en el proceso de desgasificación volcánica, también es fundamental para la comprensión de la dinámica del sistema magmático. Asociado al movimiento de ascenso/acomodamiento del magma y fluidos hidrotermales en profundidad, la roca de caja sufre procesos de deformación frágil, y es esta la zona donde se producen las ondas elásticas que son propagadas hasta la superficie con una variedad de frecuencias. Estas frecuencias volcánicas son generadas por procesos físico-químicos en profundidad, que fueran brevemente presentados en los tópicos anteriores, donde también se considera la variación de presión del fluido, exhibiendo así, diferentes tipos de señales (Saccorotti 2015).

Chouet (1996) propone una clasificación para la dinámica en eventos sismo-volcánicos y modelos de fuentes dinámicas. Los eventos sísmicos producidos por fracturamiento de roca vinculados a volcanes son señales conocidas como terremoto Volcano-Tectónico (VT). Estos presentan características espectrales de banda ancha, el sismo tipo VT, en recurrencia a una intensificación de la señal o enjambre repentino puede ser respuesta de daños inelástico en el edificio volcánico, generalmente, preceder una erupción eminente (Chouet 1996, Saccorotti 2015). Los procesos que involucran el movimiento de fluidos magmáticos e hidrotermales (asociados a los procesos de desgasificación del sistema volcánico como perturbaciones del flujo del magma y gases) da lugar a señales conocidas como eventos de Largo Periodo (LP), Muy Largo Periodo (VLP) y Tremor (TR). La señal de LP y TR caracterizan su firma espectral armónica y amplitud sostenida por varios minutos o días, diferenciándose entre sus comportamiento temporal y espectral que es respaldado por el tipo de proceso emisor de esta señal. Las señales de VLP poseen periodos dominantes de intervalos de 2-100 s y longitudes de ondas de rango entre 5-100 km (Chouet 1996, Saccorotti 2015).

El monitoreo sísmico del volcán Copahue actualmente ha sido implementado por el Observatorio Volcanológico Andes del Sur (OVDAS-SERNAGEOMIN) en Chile, desde aproximadamente mayo de 2012 (REV's y REAV's, <http://www.sernageomin.cl>). Con anterioridad desde noviembre de 2003, estudios de caracterización de la actividad sísmica, fueron dados a conocer por Ibáñez *et al.* (2008), Forte *et al.* (2012), Bengoa *et al.* (2014) y Bengoa (2016). Recientemente, el Laboratorio de Estudios y Seguimientos de Volcanes Activos de la Universidad Nacional de Río Negro (LESVA-UNRN) dio a conocer la interpretación de los registros obtenidos en 2017-2018 (Montenegro *et al.* 2018).

Los eventos sísmicos recolectados de los informes publicados por SERNAGEOMIN-OVDAS (2011-2018) fueron ordenados en el Tabla 3. Hay que llevar en consideración que la distribución de señales sísmicas en la caldera del Agrio no está discriminada, siendo que, los sismos pueden o no estar vinculados a fluidos que verdaderamente influyen a la zona termal. Para la construcción de los gráficos presentado a la continuación fue utilizada las señales sísmicas de LP/VLP y VT, que corresponde en los sistemas volcánicos activos a la clase de señales emitidas cuando ocurre una interacción del tipo fluidos-roca y movimientos tectónicos. En los meses en los que ocurrierron erupciones del tipo freáticas o freatomagmáticas son marcadas por línea punteada de color rosado (figura 25).

La correlación de las señales sísmicas del tipo LP/VLP con los elementos composicionales de CH₄ (umol/mol), S_t (mmol/mol) y la relación N₂/Ar está presentada en la figura 25a, c y e. La correlación de la señal sísmica del tipo VT con el elemento composicional CO₂ (mmol/mol), la relación isotópica

$^3\text{He}/^4\text{He}$ (Rc/Ra) y el $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ (‰ vs V-PDB) está representado en la figura 26b, d y f, y ambas dieron la posibilidad para observaciones cambios a lo largo del tiempo.

Tabla 3 - Actividades sísmicas de la caldera del Agrio en el periodo 2012-2018. Señal del tipo Volcano Tectónica (VT) y Largo Periodo/Muy Largo Periodo (LP/VLP) publicado por el Observatorio Volcanológico de los Andes del Sur (OVDAS - SENAGEOMIN), de Chile.

Referencia	Fechas	Sismo Total	VT	LP/VLP	Referencia	Fechas	Sismo Total	VT	LP/VLP
Servicio Nacional de Geología y Minería de Chile - Observatorio Volcanológico de los Andes del Sur (OVDAS)	may/12	48	39	9	Servicio Nacional de Geología y Minería de Chile - Observatorio Volcanológico de los Andes del Sur (OVDAS)	oct/15	1	1	0
	jun/12	99	17	82		nov/15	209	99	110
	jul/12	98	45	53		dic/15	128	128	0
	ago/12	130	47	83		ene/16	16	16	0
	sep/12	98	45	53		feb/16	54	24	30
	oct/12	8	5	3		mar/16	49	16	33
	dic/12	150	51	48		abr/16	77	19	58
	ene/13	8018	56	565		may/16	116	45	71
	feb/13	772	90	621		jun/16	143	42	101
	mar/13	235	110	84		jul/16	322	43	279
	abr/13	78	79	29		ago/16	499	52	447
	may/13	27	17	10		sep/16	590	35	555
	jun/13	4777	5	0		oct/16	6865	100	6727
	jul/13	422	222	200		nov/16	12561	109	12414
	ago/13	313	306	11		dic/16	6384	41	6346
	sep/13	13000	72	0		ene/17	898	53	846
	oct/13	18684	52	5		feb/17	1421	113	1306
	nov/13	11445	189	7716		mar/17	1835	99	1736
	dic/13	1876	206	1576		abr/17	2192	108	2084
	ene/14	220	102	74		may/17	124	64	60
	feb/14	157	80	30		jun/17	195	27	168
	mar/14	719	577	41		jul/17	148	33	115
	abr/14	142	130	12		ago/17	131	38	93
	jun/14	339	149	190		sep/17	133	27	106
	jul/14	552	222	222		oct/17	40	17	23
	ago/14	1053	625	217		nov/17	337	261	76
	sep/14	1367	133	1078		dic/17	510	149	361
	oct/14	3854	103	3751		ene/18	151	40	111
	feb/15	289	269	20		feb/18	212	89	123
	mar/15	2019	400	1562		mar/18	48	0	48
may/15	1	1	0	abr/18	542	116	426		
jun/15	231	166	65						
jul/15	199	123	68						
ago/15	128	128	39						
sep/15	24	24	0						

La figura 25a correlaciona el contenido de CH_4 ($\mu\text{mol/mol}$) en todas los puntos de emisiones fumarolicas, mostrando así que el elemento acompaña este incremento general que pasa las señales

sísmicas a lo largo del periodo 2012-2016 (figura 25a), manteniendo sus valores más altos en los meses en los que el sistema volcánico reportaba actividad explosiva y luego en principio de 2016 sufre una caída en sus contenidos composicionales. Las Maquinas y Las Maquinitas poseen prácticamente el mismo comportamiento en cuanto a la emisión de CH₄. Anfiteatro presenta la más alta concentración del elemento, mientras que Chanco Co los valores más bajos (figura 25a). En el periodo 2016-2018 los valores de CH₄ son más empobrecidos con respecto al periodo 2012-2016.

El contenido de S_t (mmol/mol) posee un comportamiento poco variable a lo largo de los años, pero aún se nota un pequeño incremento en las fumarolas en el medio de 2015 hasta 2018 (figura 25c). El aporte de las especies gaseosas de S tienen como principal fuente los gases exseltos pre-eruptivos de magmas ricos en sílice (Agosto 2011). Los gases provenientes de las fumarolas de Chanco Co tienen valores de S_t (mmol/mol) más elevados que el restante de los puntos de emisiones analizados, que lleva a ser sugerido que este sistema sufre recargas de gases enriquecidos en las especies de S, que pueden tener origen magmático o de sedimentos poco profundos en la corteza. Los gases de las fumarolas en el periodo 2012-2018 por no presentar variaciones temporales considerables se supone que no han pasado por perturbaciones de fluidos profundos con aporte de las especies de S.

La relación entre los elementos N₂/Ar comparada con las señales sísmicas LP/VLP posee una correlación negativa luego de la explosión eruptiva de 2012 hasta 2014, donde justo en este año ocurre la mayor cantidad de señales sísmicas ya registradas, excepto por una muestra de gas colectada en Las Maquinas (figura 25e, Tabla 3). En 2015 cuando el sistema volcánico empieza a estabilizarse y las señales disminuyen su frecuencia y ocurrencia, la relación N₂/Ar pasa a ser incrementada hasta 2018, donde detiene los valores más altos de todo el periodo comparativo. Esta relación N₂/Ar representa la participación atmosférica en la composición de los gases, pero aún, la descomposición termogénica de material orgánico en sedimentos puede ser una importante fuente del elemento N₂ en áreas volcánicas a lo largo de límites de placas convergentes (Agosto 2011). Así que nuevamente los gases de las fumarolas de Anfiteatro y Chanco Co detienen los menores valores para esta relación, variando de 144 a 136, mientras que Las Maquinas y Las Maquinitas se mantienen con valores más altos, que varían de 583 a 1600 (Tabla 3).

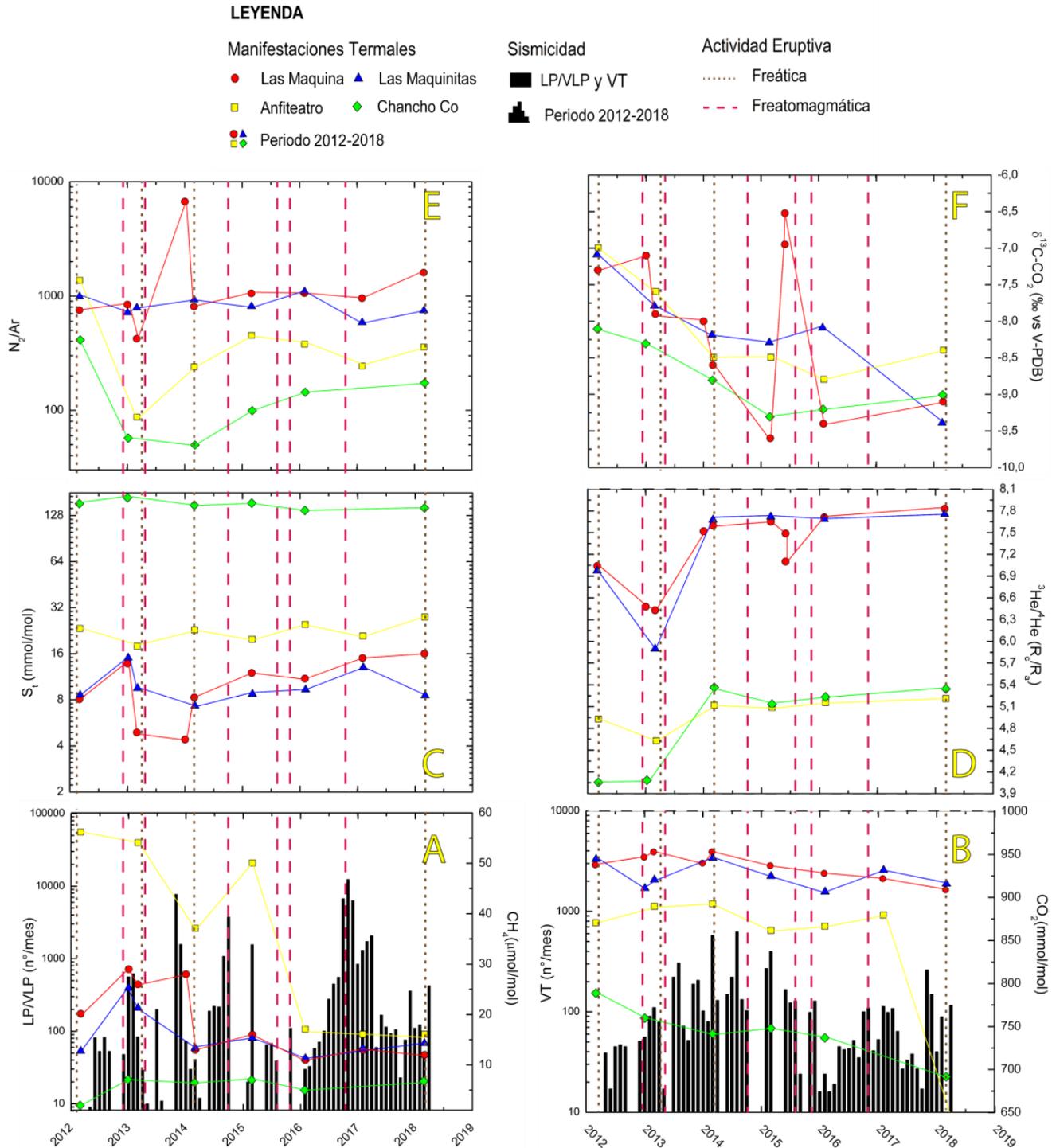


Figura 25 - Gráficos comparativos de la ocurrencia sísmica y la composición química e isotópica de los gases de las fumarolas en la caldera del Agrio en el tiempo. A – La ocurrencia de señales sísmicas del tipo Largo Periodo/Muy Largo Periodo (LP/VLP) en el periodo de 2012-2018 comparada con el elemento composicional CH₄ (µmol/mol), C - El contenido composición de S₁ (mmol/mol) y E – La relación química de los contenidos N₂/Ar. B – La ocurrencia de señales sísmicas tipo Volcánica Tectónica (VT) en el periodo de 2012-2018 comparado con el elemento composicional CO₂ (mmol/mol), D - La relación isotópica ³He/⁴He (R_c/R_a) y F - El isotopo δ¹³C-CO₂ (‰ vs V-PDB).

El contenido de CO₂ (mmol/mol) en el periodo 2016-2018 los gases de las fumarolas sufrieron un enriquecimiento hasta 2017 y luego un empobrecimiento hasta 2018. Lo que lleva a proponer que el proceso de ebullición temprana y/o precipitación de minerales (como la calcita) perturba el contenido de CO₂ en los gases de Las Maquinas, Las Maquinitas, Anfiteatro y Chanco Co. El resultado es un aumento de $\delta^{13}\text{C}$ de CO₂ residual, ya que la calcita deja como isótopos (residual) más liviano (Giggenbach *et al.* 1993, Agosto 2011).

La relación isotópica de $^3\text{He}/^4\text{He}$ (Rc/Ra), con corrección por contaminación del aire utilizando las relaciones $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, presenta dos grupos de valores composicionales distintos, pero ambos sufren un empobrecimiento del elemento después de la erupción volcánica del fin de 2012 y luego vuelve a recuperarse a principio de 2014, seguido por una relativa estabilidad en la composición isotópica de esta relación en los gases fumarólicos hasta 2018 (figura 25d). Los valores más elevados para esta relación isotópica corresponden a los gases provenientes de Las Maquinas y Las Maquinitas, mientras que los valores más bajos corresponden a los gases del Anfiteatro y Chanco Co. El aporte de He para la composición de fluidos tiene su origen magmático, radiogénico o cortical y atmosférico. Los gases de fuentes profundas, tienen la capacidad aún de retener parte del ^3He , sin embargo, la corteza continental es rica en uranio y torio que son los generadores de grandes cantidades de ^4He (Giggenbach 1997, Jackson 1998 en Agosto 2011). Por eso se sugiere que para esta notable variación que divide en dos grupos los gases fumarólicos, Las Maquinas y Las Maquinitas poseen un carácter mantélico (rico en ^3He) mientras que en el Anfiteatro y Chanco Co poseen un carácter cortical (rico en ^4He o empobrecido en ^3He). En el periodo de 2016-2018, por no presentar variaciones isotópicas considerables del $^3\text{He}/^4\text{He}$ (Rc/Ra) en el tiempo se puede sugerir que no se haber pasado “grandes perturbaciones por fluidos profundos o corticales” en ninguna de las manifestaciones fumarólicas muestradas. Por otro lado, hay que considerar que ni todas las señales sísmicas son asociadas a movimientos de fluidos y/o material fundido en la zona termal de Las Maquinas, Las Maquinitas, Anfiteatro y Chanco Co.

La composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ (‰ vs V-PDB) de los gases fumarólicos comparado a las señales sísmicas VT presenta un empobrecimiento gradual hasta principios de 2016, luego sus valores se presentan con una pequeña recuperación hasta 2018, excepto para los gases de Las Maquinitas que sigue en caída (figura 25f). Las menores concentraciones de ^{13}C están justo en el periodo de mayor producción de señales sísmicas y erupciones freatomagmáticas, y en el periodo de 2016-2018 los valores de ^{13}C empiezan a tener un pequeño incremento en las manifestaciones fumarólicas. La composición de los gases de isotopo de $\delta^{13}\text{C}$ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) de CO₂ tiene su origen en depósitos sedimentarios como calizas y

dolomitas además de fuente mantélica, sin embargo, hay que llevar en consideración que las pérdidas que sufre el CO₂ durante el ascenso de un fluidos se espera un enriquecimiento de ¹²C por CO₂ residual, haciendo con que los gases que llegan a la superficie sean más diluidos (pobre en ¹³C).

Entonces sugerirse que el sistema termal de Las Maquinas, Anfiteatro y Chanco Co en el periodo 2016-2018 está pasando por un enriquecimiento en ¹³C, y Las Maquinitas un empobrecimiento del ¹³C (figura 25f). Que se sugiere que el sistema hidrotermal puede estar siendo afectado por gases sobrecalentados resultado de procesos de desgasificación de vapores tardíos.

6 MODELO CONCEPTUAL GEOQUÍMICO Y CONCLUSIONES

El comportamiento del sistema volcánico descrito en los periodos de 2012-2016 y 2016-2018 presentó diferencias en la composición de los gases fumarólicos mostrados (sección 4.1, 4.2 y 4.3 del presente trabajo). El modelo conceptual representado en la figura 26 ejemplifica los aportes de los gases que fueron interpretados en el presente trabajo.

En el periodo 2016-2018 los gases provenientes de la fumarola de Las Maquinas y Maquinitas presentan composición química e isotópica similar, ambas tiene gases que pertenecen a sistema hidrotermal con un control redox reductor del SO_2 para H_2S , pero también, reciben aporte de fluidos magmáticos de tipo MORB y andesíticos de subducción que evolucionan a termogénicos hasta el año 2018, clasificados así como *gases hidrotermales/volcánicos* (figura 26b). En el mismo período, los gases del Anfiteatro y Chanco Co poseen composición química e isotópica similar, lo que lleva a sugerir que ambos por su proximidad con el sistema volcánico activo están asociados a un mismo sistema de fallas en profundidad. Los gases del Anfiteatro y Chanco Co están dominados por el sistema hidrotermal, poseyendo concentraciones altas de gases ácidos comparados con las demás manifestaciones fumarolicas. Estos gases están pasando por el procesos de reducción del SO_2 para H_2S y ebullición temprana en el acuífero hidrotermal, diluyendo el CO_2 y generando vapores enriquecidos en ^{12}C hasta fines de 2016, pasando a vapores enriquecidos en ^{13}C hasta 2018. Los gases de Anfiteatro tienen aporte de fluidos magmática de composición MORB y andesíticos de subducción que evolucionan a termogénicos hasta 2018. Los gases de Chanco Co también reciben aporte de fluidos profundos que están pasando por procesos de contaminación cortical (rico en ^4He) (figura 26b). Los gases de Chanco Co y de Anfiteatro también pueden ser clasificados como *gases hidrotermales/volcánicos* (figura 26b). La caldera del Agrio posee un ambiente volcánico con una cámara magmática somera de composición andesítica de la cual medio de fallas profundas ascienden fluidos que interactúan con el sistema volcánico y las áreas geotérmicas. En el periodo 2016-2018 en las fumarolas de Las Maquinas y Las Maquinitas es más perceptible el ascenso de fluidos profundos que las fumarolas de Anfiteatro y Chanco Co. Eso se puede explicar proponiendo que estos fluidos profundos están siendo disfrazados por fluidos hidrotermales, ya que los gases de Chanco Co y Anfiteatro que reciben aporte de más fluidos corticales relacionados a la intensa actividad sísmica reportada a lo largo del año de 2016-2017.

Es posible que haya ocurrido contaminación de fluidos de la cámara magmática somera de composición andesítica con los fluidos profundos poco evolucionados ya que hay un enriquecimiento

notable de los valores de N_2 y He en los gases de Las Maquinas, Las Maquinitas y Anfiteatro en el periodo 2016-2018 (figura 26b).

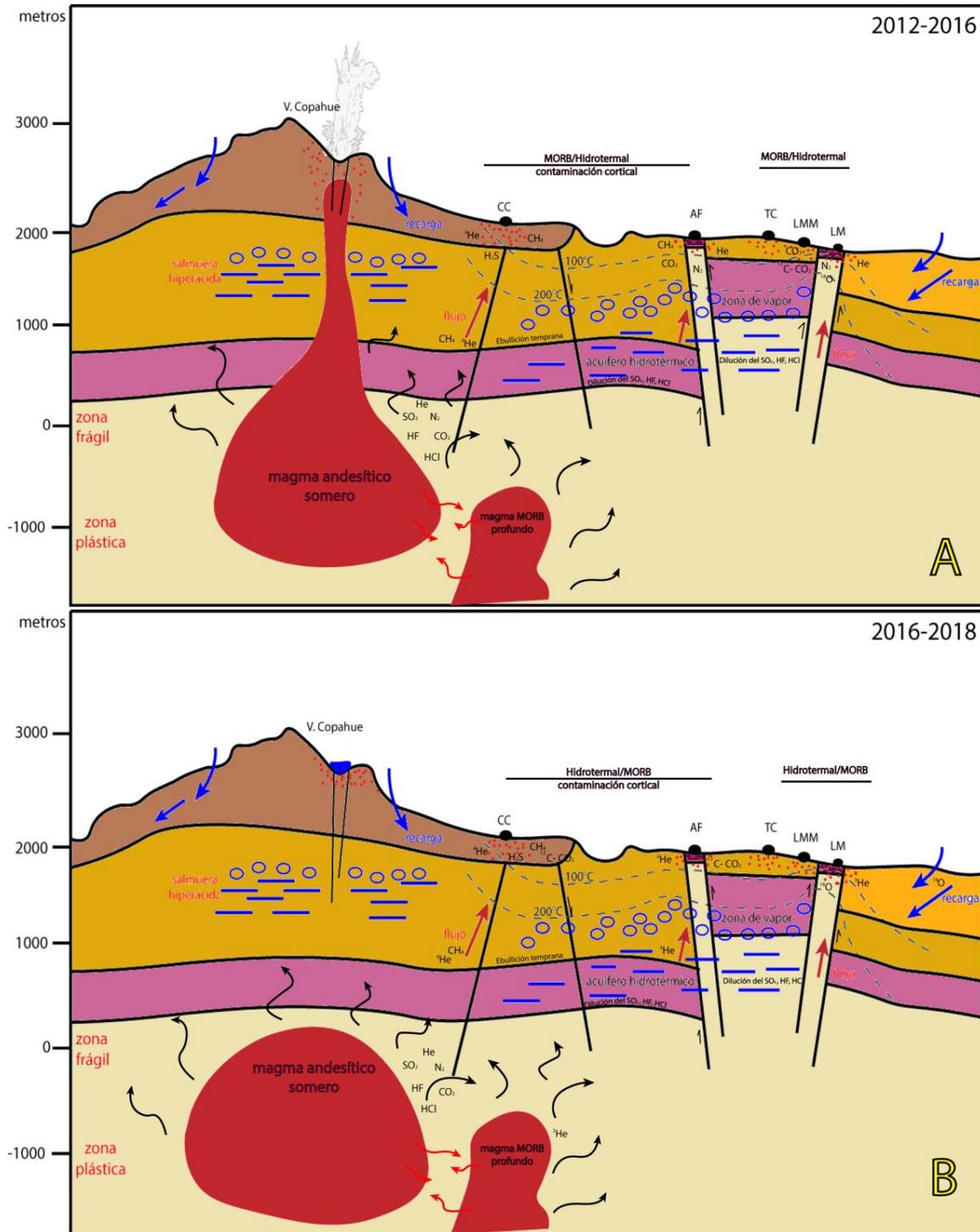


Figura 26 – Modelo geoquímico conceptual para la evolución de los gases en las manifestaciones fumarólicas en el N y NE del Volcán Copahue en el periodo, A - 2012-2016 y B - 2016-2018. Referencias geológicas en la Figura 4.

El sistema hidrotermal del periodo 2012-2016 comparado al periodo 2016-2018 presenta temperaturas mayores con fases divididas saturadas de vapor y de líquidos, que sugiere que el sistema magmático hidrotermal hay un mayor dominio de los gases sobrecalentados en el sistema que puede ser resultado de procesos de desgasificación de vapores tardíos. El acuífero disuelve los gases ácidos (SO_2 , HCl y HF) provenientes de los fluidos magmáticos liberados por un cuerpo de magma ubicado a una profundidad de 5-7 km, produciendo mayores concentraciones de gases de comportamiento químico reductor (H_2 , H_2S , CO , CH_4 e hidrocarburos ligeros) en el periodo 2016-2018.

Los datos de actividad sísmica se observan que el sistema volcánico-magmático hidrotermal está siendo conducido para una fase más estable. Las señales del tipo VT disminuyen y son las que reportan el movimientos del fundido y fallas profundas, y hay un aumento de las señales del tipo LP/VLP que representan el movimiento de fluidos que pueden representar un estado de desgasificación tardía.

La contaminación de los gases por sedimentos poco profundos está señalada principalmente en el periodo de mayor actividad del sistemas volcánico-magmático hidrotermal, donde los valores del elemento CH_4 alcanzan picos positivos en el periodo 2012-2016. El periodo 2016-2018 que es considerado un estado sísmico “meta-estable”, el elemento CH_4 pasa por un empobrecimiento en todas las fumarolas. Se sugiere que la fuente magmática no aporta más CH_4 primitivo o simplemente los gases no están siendo tan influenciados por procesos de actividad termogénica de los sedimentos.

Fue posible correlacionar, de manera general, el comportamiento composicional a lo largo de los dos periodos (2012-2016 y 2016-2018) con los datos de señales de señales sísmicas. E por eso que el análisis geoquímico es una técnica útil para comprender el sistema en periodos largos. La aplicación del método para monitoreo se hace factible si el muestreo geoquímico tiene al menos una frecuencia mensual, en especial para las manifestaciones superficiales como Anfiteatro y Chanco Co, como para por demostrar su proximidad con el sistema volcánico activo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los fluidos hidrotermales también enmascaran los fluidos magmáticos en ascenso.

Debe considerarse también, que como no se pudo discriminar de que lugar de la caldera del Agrío provenían las señales sísmicas, no todas pueden esta vinculadas con fluidos magmáticos hidrotermales influyentes en las zonas termales.

7 BIBLIOGRAFIA

- Agusto, M. y Varekamp, J. 2016. The Copahue volcanic-hydrothermal system and applications for volcanic surveillance. In Copahue Volcano (pp. 199-238). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Agusto, M. y Vélez, M.L., 2017. Avances en el conocimiento del sistema volcánico-hidrotermal del Copahue: A 100 años del trabajo pionero de don Pablo Groeber. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 74(1), pp.109-124.
- Agusto, M. R., 2011. Estudio geoquímico de los fluidos volcánicos e hidrotermales del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue y su aplicación para tareas de seguimiento (Doctoral disertación, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires).
- Agusto, M. R., Velez, M.L., Caselli, A., Euillades, P., Tassi, F., Capaccioni, B. and Vaselli, O. 2012a. Correlación entre anomalías térmicas, geoquímicas y procesos deflacionarios en el volcán Copahue.
- Agusto, M., Caselli, A.T., Tassi, F.F., do Santos Afonso, M.M. y Vaselli, O.O., 2012b. Seguimiento geoquímico de las aguas ácidas del sistema volcán Copahue-Río Agrio: posible aplicación para la identificación de precursores eruptivos. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 69(4), pp.481-495.
- Agusto, 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, pp.44-56.
- Agusto, M., Tassi, F., Caselli, A.T., Vaselli, O., Tardani, D., Capaccioni, B. y Chiodini, G., 2014. Primeros datos geoquímicos e isotópicos de la fumarola del cráter activo del volcán Copahue con posterioridad al evento eruptivo 2012-2013.
- Agusto, M., Velez, M. L., Euillades P., Franco Tassi, F., Caselli A. T., Lamberti, M. C., Szentiványi, J., Llano, J., Nogués, V. y Trinelli, A. 2018. Correlación entre cambios geoquímicos y deformación en el volcán Copahue (Argentina) durante el ciclo eruptivo 2012-2017. Foro Internacional: Los volcanes y su impacto.
- Arnórsson S. y D'Amore F. 2000. The source of chemical and isotopic components in geothermal fluids. In: Arnórsson S., (ed.), Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and use. International Atomic Agency, Vienna.
- Arnórsson, S., Stefánsson, A. y Bjarnason, J.O., 2007. Fluid-fluid interactions in geothermal systems. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 65(1), pp.259-312.
- Báez, A. D. 2015. Estudio de los depósitos post-glaciares del volcán Copahue: análisis de la peligrosidad. Tesis de Licenciatura en Geología. Universidad Nacional de Río Negro. Argentina.
- Barion, G. y Caselli, A. T. 2018. Conos piroclásticos anidados en el cráter del volcán Copahue, Argentina, durante ciclo eruptivo 2012-2018. Séptimo Congreso Argentino de Cuaternario y Geomorfología.
- Bengoia, C., Forte, P., Badi, G., Caselli, A. y Ibáñez, J. 2014. Caracterización de eventos sísmicos en el volcán Copahue con posterioridad a la erupción freática de julio de 2012 (Characterization of seismic events in Copahue volcano after the phreatic eruption of July 2012). XIX Congreso Geológico Argentino, Córdoba.
- Bonali, F.L., 2013. Earthquake-induced static stress change on magma pathway in promoting the 2012 Copahue eruption. Tectonophysics, 608, pp.127-137.
- Caselli, A. y Martínez, J., 2009. Posibles erupciones sin o post glaciares en los alrededores del lago Caviahue, Complejo Volcánico Caviahue-Copahue, Neuquén, Argentina. Santiago, 22, p.S7_009.
- Caselli, A. T., Arce, M., Albite, M. J., Daga, R., Vélez, M. L., Agusto, M. y Sommer, C. 2015. Ciclo eruptivo 2012-14 del volcán Copahue (Andes del Sur): evolución y productos emitidos. XIV Congreso Geológico Chileno, La Serena. ST 11 Terremotos, Volcanes y Otros Peligros Geológicos.
- Caselli, A., Agusto, M., Velez, M.L., Forte, P., Bengoia, C., Daga, R., Albite, J.M. and Capaccioni, B. 2016b. The 2012 eruption. In Copahue Volcano (pp. 61-77). Springer, Berlin, Heidelberg.

- Caselli, A., M. Agosto, B. Capaccioni, F. Tassi, G. Chiodini y D. Tardani. 2012. Aumento térmico y composicional de las aguas cratéricas del Volcán Copahue registradas durante el año 2012 (Neuquén, Argentina). XIII Congreso Geológico Chileno. Antofagasta, 2012. Actas: 435-436.
- Caselli, A., Vélez, M.L., Agosto, M.R., Bengoa, C.L. Euillades y P.A. Ibañez, J.M., 2009. Copahue volcano (Argentina): A relationship between ground deformation, seismic activity and geochemical changes. Ed. Bean, Braidon, Lockmer, Martini and O'Brien. The VOLUME project. VOLcanoes: Understanding subsurface mass movement. Printed by jaycee. ISBN: 978-1-905254-39-2, pp 309-318.
- Caselli, A.T., Agosto M.R. y Fazio A., 2005. Cambios térmicos y geoquímicos del lago cratérico del volcán Copahue (Neuquén): posibles variaciones cíclicas del sistema volcánico. XVI Congreso Geológico Argentino, La Plata. Actas I: 751-756.
- Caselli, A.T., Dapeña, C., Agosto, M. y Delgado Huertas, A., 2006. Geothermal Copahue volcano system, Argentina. New stable isotope and geochemical data. In Proceedings of the Vth South American Symposium on Isotope Geology, Uruguay (pp. 332-336).
- Caselli, A.T., Velez, M.L., Agosto, M., Liccioli, C. y Vaselli, O. 2016a. Prehistoric to historic volcanic activity at Copahue volcano. In Copahue Volcano (pp. 49-59). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Caselli, A. T., Sommer, C., Daga, R., Baez, A., Albite, J., Barion, G. 2017. Caracterización de las fases eruptivas del volcán Copahue durante el ciclo 2012-2017 (Andes Aregtino-Chileno). XX Congreso Geológico Argentino.
- Caselli, A. T., Sommer, C., Daga, R., Baez, A., Barion, G. 2018. Volcán Copahue: fases eruptivas del ciclo 2012-2018. XV Congreso Geológico Chileno.
- 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, pp. 294-303.
- Chiodini, G., Cioni, R. y Marini, L., 1993. Reactions governing the chemistry of crater fumaroles from Vulcano Island, Italy, and implications for volcanic surveillance. Applied Geochemistry, 8(4), pp.357-371.
- Chiodini, G., Cioni, R., Falsaperla, S., Montalto, A., Guidi, M. y Marini, L., 1992. Geochemical and seismological investigations at Vulcano (Aeolian Islands) during 1978-1989. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 97(B7), pp.11025-11032.
- Chiodini G, Marini L (1998) Hydrothermal gas equilibria: the H₂O-H₂-CO₂-CO-CH₄ system. Geochim Cosmochim Acta 62(15):2673-2687.
- Chouet, B.A., 1996. New methods and future trends in seismological volcano monitoring. In Monitoring and mitigation of volcano hazards (pp. 23-97). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133(3465), pp.1702-1703.
- Daga, R., Caselli, A., Ribeiro Guevara, S. y Agosto, M., 2017. Tefras emitidas durante la fase inicial hidromagmática (julio de 2012) del ciclo eruptivo 2012-actual (2016) del volcán Copahue (Andes del sur). Revista de la Asociación Geológica Argentina, 74(2), pp.191-206.
- Delpino, D. y Bermúdez, A. 1993, August. La actividad del volcán Copahue durante 1992. Erupción con emisiones de azufre piroclástico. Provincia de Neuquén-Argentina. In Congreso Geológico Argentino. No. 12. pp. 292-301.
- ETR FAO (Equipo de Trabajo Regional Rio Negro y Neuquén del Food and Agriculture Organization). 2015. Proyecto Food and Agriculture Organization (FAO) UTF ARG 017 – “Desarrollo Institucional para la Inversión” Provincia del Neuquén – DT N°2 “Aspectos Físicos: Suelo, Clima y Agua”. Gobierno de la Provincia de Neuquén. Desarrollo Institucional para la Inversión.
- Folguera, A. y Ramos, V.A., 2009. Collision of the Mocha fracture zone and a < 4 Ma old wave of orogenic uplift in the Andes (36–38 S). Lithosphere, 1(6), pp.364-369.
- Folguera, A. y Ramos, V. 2000. Control estructural del volcán Copahue (38°S-71°O): implicancias tectónicas para el arco volcánico cuaternario (36°-

- 39°). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 53(3), pp. 229-244.
- Folguera, A., Ramos, V.A. y Melnick, D., 2002. Partición de la deformación en la zona del arco volcánico de los Andes neuquinos (36-39 S) en los últimos 30 millones de años. *Revista geológica de Chile*, 29(2), pp.227-240.
- Folguera, A., Vera, E.R., Vélez, L., Tobal, J., Orts, D., Agosto, M., Caselli, A. y Ramos, V.A., 2016. A review of the geology, structural controls, and tectonic setting of Copahue volcano, Southern Volcanic Zone, Andes, Argentina. In *Copahue Volcano* (pp. 3-22). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Forte, P., Bengoa, C. y Caselli, A., 2012. Análisis preliminar de la actividad sísmica del complejo volcánico Copahue-Caviahue mediante técnicas de array. In *XIII Congreso Geológico Chileno, Antofagasta* (pp. 574-576).
- Fournier, R.O. 2007. Hydrothermal systems and volcano geochemistry. In *Volcano deformation* (pp. 323-341). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Francis, P.W., Thorpe, R.S., Brown, G.C. y Glasscock, J. 1980. Pyroclastic sulphur eruption at Poás volcano, Costa Rica. *Nature*, 283(5749). p.754.
- Gaviria, M.A. 2014. Estudio Hidrogeoquímico de las áreas termales del Complejo volcánico Copahue-Caviahue. Tesis de Licenciatura, Universidad de Buenos Aires, 111 p., Buenos Aires.
- Giggenbach, W.F. 1975. A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bulletin volcanologique*, 39(1), pp.132-145.
- Giggenbach, W.F. 1982. The chemical and isotopic composition of gas discharges from New Zealand andesitic volcanoes. *Bulletin of Volcanology* 45, 253-255.
- Giggenbach, W.F. 1992. Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth and planetary science letters*, 113(4), pp.495-510.
- Giggenbach, W.F. 1996. Chemical composition of volcanic gases. In *Monitoring and mitigation of volcano hazards* (pp. 221-256). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Giggenbach, W.F. 1997. Relative importance of thermodynamic and kinetic processes in governing the chemical and isotopic composition of carbon gases in high-heatflow sedimentary basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3763-3785.
- González, O. y Vergara, M. 1962. Reconocimiento geológico de la Cordillera de Los Andes entre los paralelos 35° y 38° S. Universidad de Chile, Instituto de Geología, Publicación 24, 119 pp.
- Greeley, R., Theilig, E. y Christensen, P. 1984. The Mauna Loa sulfur flow as an analog to secondary sulfur flows (?) on Io. *Icarus*, 60(1), pp. 189-199.
- Guerra, C. A. B. 2015. Caracterización Geoquímica de Sistemas Geotermales en Zonas de Transición: Volcanes Nevados de Chillán y Copahue. Memoria para Optar al Título de Geólogo. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Geología. Santiago de Chile.
- GVP (Global Volcanism Program). 2016. Report on Copahue (Chile-Argentina). In: Venzke, E (ed.), *Bulletin of the Global Volcanism Network*, 41:3. Smithsonian Institution.
- GVP (Global Volcanism Program). 2017. Report on Copahue (Chile-Argentina). In: Venzke, E (ed.), *Bulletin of the Global Volcanism Network*, 42:4. Smithsonian Institution.
- GVP (Global Volcanism Program). 2018. Report on Copahue (Chile-Argentina). In: Venzke, E (ed.), *Bulletin of the Global Volcanism Network*, 43:1. Smithsonian Institution.
- Hoffmann Rothe, A., Kukowski, N., Dresen, G., Echtler, H., Oncken, O., Klotz, J., Scheuber, E. y Kellner, A. 2006. Oblique convergence along the Chilean margin: partitioning, margin-parallel faulting and force interaction at the plate interface. In *The Andes* (pp. 125-146). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Ibáñez, J.M., Del Pezzo, E., Bengoa, C., Caselli, A., Badi, G. y Almendros, J., 2008. Volcanic tremor and local earthquakes at Copahue volcanic complex, Southern Andes, Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 174(4), pp.284-294.
- INDEC (Instituto Nacional de Estadística y Censos). 2010. Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2010. Censo del Bicentenario. Resultados definitivos, Serie B N°2, 375 p., Buenos Aires.

- JICA (Japan International Cooperation Agency), 1992. The feasibility study on the Northern Neuquén Geothermal Development Project. (Unpublished), Entre Provincial de Energía de la Provincia del Neuquén. 89 pp.
- JICA (Japón International Corporation Agency). 1988. The feasibility study on the Northern Neuquén Geothermal Development Project (Progress Report) (inédito), 94 p., Neuquén.
- Lavenu, A. y Cembrano, J. 1999. Compressional and transpressional stress pattern for Pliocene and Quaternary brittle deformation in forearc and intra-arc zones (Andes of Central and Southern Chile). *Journal of Structural Geology* 21, 1669–1691.
- Linares, E., Ostera, H.A. y Mas, L. 1999. Cronología Potasio-Argón del complejo efusivo Copahue–Caviahue, Provincia de Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 54 (3), 240–247.
- Martín, C., Pires, A. y Castro, M. 1988. Plan General de Manejo del Parque Provincial Copahue, Gobierno de la Provincia de Neuquén (Inédito), 105 p., Neuquén.
- Mazzoni, M.M. y Licitra, D. 2000. Significado estratigráfico y volcanológico de ignimbritas neógenas con composición intermedia en la zona del lago Caviahue, Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 55 (3), 188–200.
- Melnick D., Folguera A. y Ramos V.A. 2006. Structural control on arc volcanism: the Copahue-Agrio complex, South-Central Andes (37°50'S). *Journal of South American Earth Sciences* 22: 66-88.
- Molina, P., Indira, C., Ruiz, M.C., Mothes, P. and Segovia, M., 2004. Cambios temporales del valor de b: Posibles correlaciones con el tremor volcánico y los cambios geoquímicos de las fuentes termales del Tungurahua. In *Investigaciones en Geociencias* (Vol. 1, pp. 144-9). Ecuador. Escuela Politécnica Nacional. Instituto Geofísico. Departamento de Geofísica; Institut de Recherche pour le Développement; Ecuador. Corporación Editora Nacional.
- Montenegro, V. M., Spagnotto, S., Legrand, D., Caselli, A., Hantusch, M., Ripepe, M., Lacanna, G., Melchor, I. F. 2018. Estudio de la fuente de sismo Ml 4.0 del día 06 de diciembre de 2017 y de sus réplicas en la Caldera del Agrio, Neuquén, Argentina. XV Congreso Geológico Chileno.
- Mook, W.G. 2002. Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico: principios y aplicaciones (Vol. 1). IGME.
- Muñoz B., J. y Niemeyer R., H. 1984. Petrología de la Formación Trapa-Trapa y consideraciones acerca del volcanismo Mioceno entre los 36° Y 39° Lat. S (Cordillera Principal): *Revista Geológica de Chile* v. 0, no. 23. doi:http://dx.doi.org/10.5027/andgeoV11n3-a04.
- Muñoz, J. y Stern, C. 1988. The Quaternary volcanic belt of the southern continental margin of South America: transverse structural and petrochemical variations across the segment between 38° and 39°S. *Journal of South American Earth Science* 1: 147-161.
- Naranjo, J.A. 1985. Sulphur flows at Lastarria volcano in the North Chilean Andes. *Nature*, 313(6005), p.778.
- Naranjo, J.A. y Polanco, E., 2004. The 2000 AD eruption of Copahue volcano, southern Andes. *Revista geológica de Chile*, 31(2), pp.279-292.
- Panarello, H.O., 2002. Características isotópicas y termodinámicas de reservorio del campo geotérmico Copahue-Caviahue, provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación geológica Argentina*, 57(3), pp.328-340.
- Pesce, A. 1989. Evolución volcano-tectónica del Complejo Efusivo Copahue-Caviahue y su modelo geotérmico preliminar. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 44 (1-4). pp. 307-327.
- Petrinovic, I.A., Villarosa, G., D'elia, L., Guzman, S.R., Paez, G.N., Outes, A.V., Manzoni, C., Delménico, A., Balbis, C., Carniel, R. y Hernando, I.R., 2014. La erupción del 22 de diciembre de 2012 del volcán Copahue, Neuquén, Argentina: caracterización del ciclo eruptivo y sus productos.
- Polanco, E., 2003. Evolución del volcán Copahue (37 45'S), Andes del Sur (Doctoral dissertation, Tesis de Maestría, Instituto de Geofísica, Universidad Autónoma de México, 90 p. México).
- Radic, J.P., 2010. Las cuencas cenozoicas y su control en el volcanismo de los Complejos Nevados de Chillán y Copahue-Callaqui (Andes del Sur, 36-39 S). *Andean geology*, 37(1), pp.220-246.
- Rojas Vera, E.A., 2011. Evolución tectónica de los Andes Centrales Australes (36-39° S): el caso de un

- orógeno reactivado extensionalmente, la Fosa de Loncopué.
- Romero, J y Marfull, V. 2013. Actividad precursora y erupción del volcán Copahue del 22 de Diciembre del 2012. Archivo Nacional de Volcanes, Chile. 1. 1-4.
- Rouilleau, E., Bravo, F., Pinti, D.L., Barde-Cabusson, S., Pizarro, M., Tardani, D., Muñoz, C., Sanchez, J., Sano, Y., Takahata, N. y De La Cal, F., 2017. Structural controls on fluid circulation at the Cavihue-Copahue Volcanic Complex (CCVC) geothermal area (Chile-Argentina), revealed by soil CO₂ and temperature, self-potential, and helium isotopes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 341, pp.104-118.
- Rouilleau, E., Tardani, D., Sano, Y., Takahata, N., Vinet, N., Bravo, F., Muñoz, C. y Sanchez, J., 2016. New insight from noble gas and stable isotopes of geothermal/hydrothermal fluids at Cavihue-Copahue Volcanic Complex: Boiling steam separation and water-rock interaction at shallow depth. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 328, pp.70-83.
- Sano, Y. y Marty, B., 1995. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chemical Geology*, 119(1-4), pp.265-274.
- SERNAGEOMIN-OVDAS, 2011-2018. <http://www.sernageomin.cl/reportesVolcanes>, para Reporte de Actividad Volcánica (RAV) y Reporte Especial de Actividad Volcánica (REAV). Región del Bio-Bio. Volcán Copahue. Observatorio Andes del Sur – Servicio Nacional de Geológica y Minería. Santiago. Chile.
- Shinohara, H., Giggenbach, W.F., Kazahaya, K. and Hedenquist, J.W., 1993. Geochemistry of volcanic gases and hot springs of Satsuma-Iwojima, Japan: Following Matsuo. *Geochemical Journal*, 27(4-5), pp.271-285.
- Sommer, C.A., Caselli, A.T., Augusto, M., Daga, R., Albite J.M., Arce, L.M., Villa, S. y Báez, A.D. 2015. Characterization of the ejected material during the 2012-2014 eruptive cycle of the Copahue Volcano. 6° simpósio de Vulcanismo e Ambientes Asociados: 88, Sao Pablo.
- Sruoga, P. y Consoli, V., 2011, May. Volcán Copahue. In *Relatorio XVIII Congreso Geológico Argentino* (Vol. 2, No. 6).
- Stern, C.R., 2004. Active Andean volcanism: its geologic and tectonic setting. *Revista geológica de Chile*, 31(2), pp.161-206.
- Suárez, M. y Emparán, C. 1997. Hoja Curacautín, Regiones de la Araucanía y del Bío Bío, escala 1:250.000. Servicio Nacional de Geología y Minería de Chile, Carta Geológica de Chile 71(1), 105 p., Santiago.
- Szentiványi, J. M. 2018. Geología del sector NE del volcán Copahue y geoquímica de los fluidos volcánicos asociados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
- tambureTakano, B., Saitoh, H. y Takano, E. 1994. Geochemical implications of subaqueous molten sulfur at Yugama crater lake, Kusatsu-Shirane volcano, Japan. *Geochemical Journal*, 28(3), pp. 199-216.
- Tamburello, G., Agosto, M., Caselli, A., Tassi, F., Vaselli, O., Calabrese, S., Rouwet, D., Capaccioni, B., Di Napoli, R., Cardellini, C. and Chiodini, G., 2015. Intense magmatic degassing through the lake of Copahue volcano, 2013–2014. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 120(9), pp.6071-6084.
- Tardani, D., Reich, M., Rouilleau, E., Takahata, N., Sano, Y., Péres-Flores, P., Sánchez-Alfaro, P., Cembrano, J., Arancibia, G. 2016. Exploring the structural controls on helium, nitrogen and carbon isotopes signatures in hydrothermal fluids along an intra-arc fault system. *Geochim Cosmochim Acta* 184:193–211.
- Tassi, F., Agosto, M., Lamberti, C., Caselli, A.T., Pecoraino, G., Caponi, C., Szentiványi, J., Venturi, S. and Vaselli, O., 2017. The 2012–2016 eruptive cycle at Copahue volcano (Argentina) versus the peripheral gas manifestations: hints from the chemical and isotopic features of fumarolic fluids. *Bulletin of Volcanology*, 79(10), p.69.
- Tassi, F., Agosto, M., Vaselli, O. y Chiodini, G., 2016. Geochemistry of the magmatic-hydrothermal fluid reservoir of Copahue volcano (Argentina): insights from the chemical and isotopic features of fumarolic discharges. In *Copahue Volcano* (pp. 119-139). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Varekamp, J.C., deMoor, J.M., Merrill, M.D., Colvin, A.S., Goss, A.R., Vroon, P.Z. y Hilton, D.R., 2006.

- Geochemistry and isotopic characteristics of the Caviahue-Copahue volcanic complex, Province of Neuquén, Argentina. *Special Papers-Geological Society Of America*, 407, p.317.
- Varekamp, J.C., Ouimette, A., Herman, 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., Herman, S.W., Flynn, K.S., Bermudez, A. and Delpino, D., 2009. Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina. *Applied Geochemistry*, 24(2), pp.208-220.
- Veléz, M.L., 2011. Análisis de la deformación asociada al comportamiento de sistemas volcánicos activos: volcán Copahue (Doctoral dissertation, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires).
- Veléz, M.L., Euillades, P., Blanco, M. y Euillades, L., 2016. Ground deformation between 2002 and 2013 from InSAR observations. In *Copahue Volcano* (pp. 175-198). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Veléz, M.L., Euillades, P., Caselli, A., Blanco, M. and Díaz, J.M. 2011. Deformation of Copahue volcano: inversion of InSAR data using a genetic algorithm. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 202(1-2), pp.117-126.