



1972



*Universidad Nacional del Comahue
Facultad de Ingeniería
Departamento de Geología y Petróleo
Licenciatura en Ciencias Geológicas*

TRABAJO FINAL DE LICENCIATURA

**VARIACIÓN MINERALÓGICA DE UNA SECUENCIA
SEDIMENTARIA LACUSTRE DE UN AMBIENTE ÁCIDO
NATURAL CON INFLUENCIA VOLCÁNICA: LAGO
CAVIAHUE (37,8°S 71°O), NORPATAGONIA, ARGENTINA**

**Autor: Cerrato, Joaquín
Directora: Dra. Pettinari, Gisela
Co-Directora: Dra. Daga, Romina**

Neuquén, 2020



RESUMEN

El trabajo consistió en el estudio sedimentológico, mineralógico y geoquímico de 9 muestras de un testigo de sedimento extraído del brazo sur del lago Caviahue, de carácter ácido, con el objetivo de identificar las causas de las variaciones mineralógicas y utilizar la información obtenida como un indicador paleoambiental incluyendo la posibilidad de identificar ciclos eruptivos pasados. Las técnicas de ^{210}Pb y ^{137}Cs no permitieron obtener un fechado adecuado debido a los perfiles de actividad específica obtenidos. Los datos de materia orgánica y de densidad registrados muestran ciclos de crecimiento y decrecimiento relacionados principalmente con los registros de actividad volcánica, manteniendo una relación inversa entre ellos. La granulometría dominante del sedimento es limo medio, con escasas participaciones de arena muy fina y de limo grueso. La composición mineralógica sobre muestra total se mostró constante a lo largo de todo el registro a excepción de la presencia de pirita de origen biogénico hallada en el nivel CV-55; los valores promedios son: amorfos (80%), plagioclasa (8%), cristobalita (7%), piroxenos (2%), tridimita (1%), cuarzo (1%), magnetita (<1%) y pirita (<1%). Los componentes amorfos fueron descritos y cuantificados por análisis petrográfico sobre muestra total, y corresponden a amorfos inorgánicos (37-66%) y amorfos orgánicos (11-35%). Los primeros incluyen al vidrio volcánico y agregados amorfos inorgánicos, para los cuales se sugiere un posible origen en los materiales de alteración de la cuenca transportados principalmente por el río Agrio, mientras que los amorfos orgánicos (diatomeas) son de carácter alóctono y su presencia está íntimamente relacionada a los cuerpos de agua dulce que contribuyen al lago. El análisis geoquímico realizado revela una composición elemental promedio de Si (83%), Al (6.4%), Fe (3.4%), Ca (1.8%), Na (1.6%), K (1.2%), Ti (0.9) y Mg (0.8%) (el S no fue cuantificado, sin embargo la bibliografía sugiere hasta un 6%); la comparación en el diagrama multielemento con las tefras emitidas por el volcán Copahue entre los años 2000 y 2012 muestran una afinidad marcada, pudiendo observar que existe una estrecha relación entre el material que compone el sedimento lacustre con el material volcánico que compone la cuenca. La integración de los resultados obtenidos permitió diferenciar el testigo en tres principales zonas. La Zona Inferior (1) está caracterizada por depósitos masivos reflejando probablemente aporte estable de material, proponiendo el evento volcánico observado como correspondiente al año 1960-61. La Zona Media (2), posee una laminación marcada por diferencias mineralógicas (fases silíceas), infiriendo su formación a partir de su mayor disponibilidad en la cuenca, asociando los depósitos previos y la tefra a los procesos ocurridos durante el ciclo eruptivo 1992-95. La Zona Superior (3) está representada por fases laminadas (diferentes a la Zona Media) que culminan en un nivel de tefra posiblemente del año 2012, a partir del cual un depósito masivo se asoció a procesos de desestabilización del sistema asociado a dicha erupción y/o efectos de afluentes. El presente estudio brinda valiosas herramientas para la identificación de eventos que permiten avanzar en el establecimiento de un marco cronológico del testigo, realizando inferencias sobre los periodos de tiempo asociados a los procesos de sedimentación actuantes.

Palabras clave: Mineralogía, Sedimentología, Geoquímica, Lago Caviahue, Erupciones, Pirita biogénica

ABSTRACT

The current work consisted in the sedimentological, mineralogical and geochemical study of 9 samples recovered from a lacustrine sediment core extracted from the southern arm of the acid Caviahue lake, with the objective of identifying the causes of mineralogical variations, using the obtained information as a paleoambiental proxy, including the possibility of identifying past eruptive cycles. The ^{210}Pb y ^{137}Cs techniques didn't allow an adequate dating due to the obtained specific activity profiles. The organic matter and density data showed several cycles of increase and decrease mainly related to the volcanic deposits, with an inverse relation between them. The main size of the sediment is medium silt with very low quantity of fine sand and clay participation. The mineralogical composition of the total sample was constant along the core, with the exception of the biogenic pyrite identified in the CV-55 level; the main values are: amorphous material (80%), plagioclase (8%), cristobalite (7%), pyroxene (2%), tridymite (1%), quartz (1%), magnetite (<1%) and pyrite (<1%). The amorphous components were described and quantified by petrographic analysis over total sample, corresponding to inorganic (37-66%) and organic amorphous (11-35%). The first ones include volcanic glass and inorganic amorphous aggregates, for them it's suggested a possible origin in the alteration material of the basin mainly transported by the Agrio river, whilst the organic amorphous (diatoms) are allochthonous, and their presence it's closely related to the main freshwater bodies that contribute to the lake. The geochemical analyses reveal an elemental composition of Si (83%), Al (6.4%), Fe (3.4%), Ca (1.8%), Na (1.6%), K (1.2%), Ti (0.9) y Mg (0.8%) (S was not quantified, however bibliography reports 6%); the comparison of the multi-element patterns with the tephra emitted by the Copahue volcano between the 2000 and 2012 eruptions shows a strong affinity, showing that lacustrine sediments are related with the volcanic material present in the basin. The integration of the results allowed the differentiation of the core in three main Zones. The Lower Zone (1) is characterized by massive deposits, probably reflecting the stable conditions of the basin at the moment, proposing that the observed volcanic event corresponds to the 1960-61 one. The Intermediate Zone (2) shows a strong lamination caused by mineralogical differences (silica phases), inferring its formation due to their higher availability in the catchment, associating the previous layers and the tephra to the 1992-95 eruptive cycle. The Superior Zone (3) is represented by laminated phases (different from the Intermediate Zone) that finish with a tephra layer, possibly caused by the 2012-year eruptions; from there, a massive deposit was associated to instability of the system due to the mentioned eruption and/or affluent effects. The present study provides valuable tools for the identification of events that allow the establishment of a chronological framework of the core, with inferences about the periods of time associated to the developed sedimentation processes.

Key words: Mineralogy, Sedimentology, Geochemistry, Lake Caviahue, Eruptions, Biogenic pyrite

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecerle por toda la confianza, el tiempo y la energía depositada en mi a mi directora de tesis Gisella, y a Romina, quienes fueron mis guías incondicionales a través de este proceso, sin ellas esto no hubiera ocurrido.

A mi pareja Rocío, por aguantarme durante todo este trayecto en todos los estados de ánimo y por darme fuerzas cada vez que quise bajar los brazos. Gracias por compartirme siempre tu luz.

A mis padres, quienes siempre estuvieron ahí para darme palabras de aliento y ayudarme en múltiples campos para que logre todos mis objetivos, un mate, un abrazo, un: fuerza hijo, siempre fueron el mayor salario.

A mis abuelos, que, aunque en el camino te me fuiste querido Abu, este logro te lo dedico al cielo. Gracias por ser las voces que me guiaron hasta acá.

A mis amigos y hermanos de la vida, que fueron un pilar indispensable para mí durante toda la carrera y más en esta etapa, festejando cada logro cumplido y cada final rendido como si fuera propio.

A la Universidad Pública, y en particular a la Facultad de Ingeniería por el espacio brindado para realizar mi carrera universitaria, a todos los profesionales que me han formado, muchas veces de manera desinteresada, por amor a la docencia y a la ciencia.

Al CIMAR, por abrirme sus puertas de forma desinteresada, por la predisposición, por el equipo prestado, por la propensión general. Son un excelente grupo de profesionales y formadores, espero siempre continúen con la misma predisposición para los futuros alumnos que toquen a sus puertas.

Al Departamento de Caracterización de materiales del Centro Atómico Bariloche, por el apoyo generalizado que recibí al encarar este proyecto, incluido equipamiento y personal humano de excelente calidad.

A todos los que formaron parte de este proyecto de forma directa o indirecta, con un correo, un mensaje, a cada uno que respondió alguna pequeña pero indispensable duda que fue surgiendo. ¡¡Gracias!!

~ *“Est autem fides credere quod nondum vides
cuius fidei merces est videre quod credis”*

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
1.a	OBJETIVOS	1
1.b	UBICACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	2
2	ANTECEDENTES	3
2.a	ANTECEDENTES LOCALES	4
3	MARCO GEOLÓGICO	6
3.a	MARCO TECTÓNICO REGIONAL	6
3.b	ESTRATIGRAFÍA DEL CVCC	11
3.c	ACTIVIDAD VOLCÁNICA RECIENTE	15
3.d	AMBIENTES LACUSTRES	18
3.d.1	Lago Caviahue	20
4	METODOLOGÍA	24
4.a	TRABAJO PRELIMINAR DE GABINETE	24
4.b	TRABAJO DE CAMPO	25
4.b.1	Muestreo	25
4.c	TRABAJO DE LABORATORIO	26
4.c.1	Criterio de selección de las muestras	26
4.c.2	Descripción en lupa binocular	27
4.c.3	Análisis granulométrico	29
4.c.4	Análisis mineralógico	29
4.c.4.a	Difracción de Rayos X	29
4.c.4.b	Microscopía Óptica	31
4.c.5	Microscopía electrónica de barrido	31
4.c.6	Análisis geoquímico	34
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
5.a	INTRODUCCIÓN	35
5.b	DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS	35
5.c	ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO	45
5.d	ANÁLISIS MINERALÓGICO	49
5.d.1	Mineralogía por difracción de rayos x (DRX)	49
5.d.1.a	Muestra total	49
5.d.1.b	Fracción <2 μ m	57
5.d.2	Minerales de la fracción arena muy fina (fracción >62 μ m).	57
5.d.3	Amorfos	65
5.d.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	66

5.e	ANÁLISIS GEOQUÍMICO _____	77
5.f	INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS _____	82
6	CONCLUSIONES _____	100
7	BIBLIOGRAFÍA _____	102

1 INTRODUCCIÓN

1.a OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es aportar información sobre un tipo de ambiente muy poco conocido, como lo son los lagos ácidos naturales, y su contribución a la identificación de cambios ambientales naturales y/o antrópicos durante los últimos siglos mediante el estudio de secuencias sedimentarias lacustres.

Considerando el potencial de los registros lacustres se realizó el análisis mineralógico detallado de un testigo del lago Caviahue, uno de los primeros estudios de este tipo en los ambientes de la región. Por su localización particular, la mineralogía de los sedimentos está fuertemente controlada por los procesos asociados a la actividad magmática del volcán Copahue, el registro sedimentario cuenta, además, con el potencial para obtener información relacionada a dicha actividad durante los últimos siglos.

Objetivos específicos

Para lograr el objetivo general planteado se propuso cumplimentar con los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la mineralogía de una secuencia sedimentaria lacustre, su naturaleza y variabilidad a lo largo de la misma.
- Integrar la información mineralógica con la información geoquímica disponible de dichos sedimentos.
- Identificar las causas de las variaciones sedimentológicas que se observan en la secuencia (laminaciones, estratificaciones).
- Integrar la información mineralógica con información disponible de la cuenca (litología, geomorfología, clima, etc.), principalmente de las zonas cercanas al volcán Copahue y realizar inferencias sobre los factores determinantes en la mineralogía identificada.
- Analizar dicha información como un indicador paleoambiental para los últimos siglos, incluyendo la posibilidad de relacionar la variabilidad mineralógica con la actividad magmática.

1.b UBICACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se encuentra al NO de la provincia de Neuquén, específicamente en el departamento Ñorquín, limita al O con la República de Chile y forma parte del Parque Provincial Copahue (Figura 1).

La localidad vinculada con la zona de estudio es Caviahue, con una población de 607 habitantes según el censo llevado a cabo por el INDEC en el año 2010. Dicha localidad recibe gran número de visitantes durante ambas temporadas, estival e invernal. El pueblo vecino de Copahue, dependiente de la Municipalidad de Caviahue, está ubicado a 18 km al NO de Caviahue, al final de la ruta 27. Fue desarrollado a partir de la explotación de las termas de Copahue, uno de los principales atractivos turísticos de la provincia, con ingreso restringido a los meses de calor, dado que en mayo la localidad se vuelve inaccesible por la caída de nieve debido a su ubicación a más de 2000 m.s.n.m.

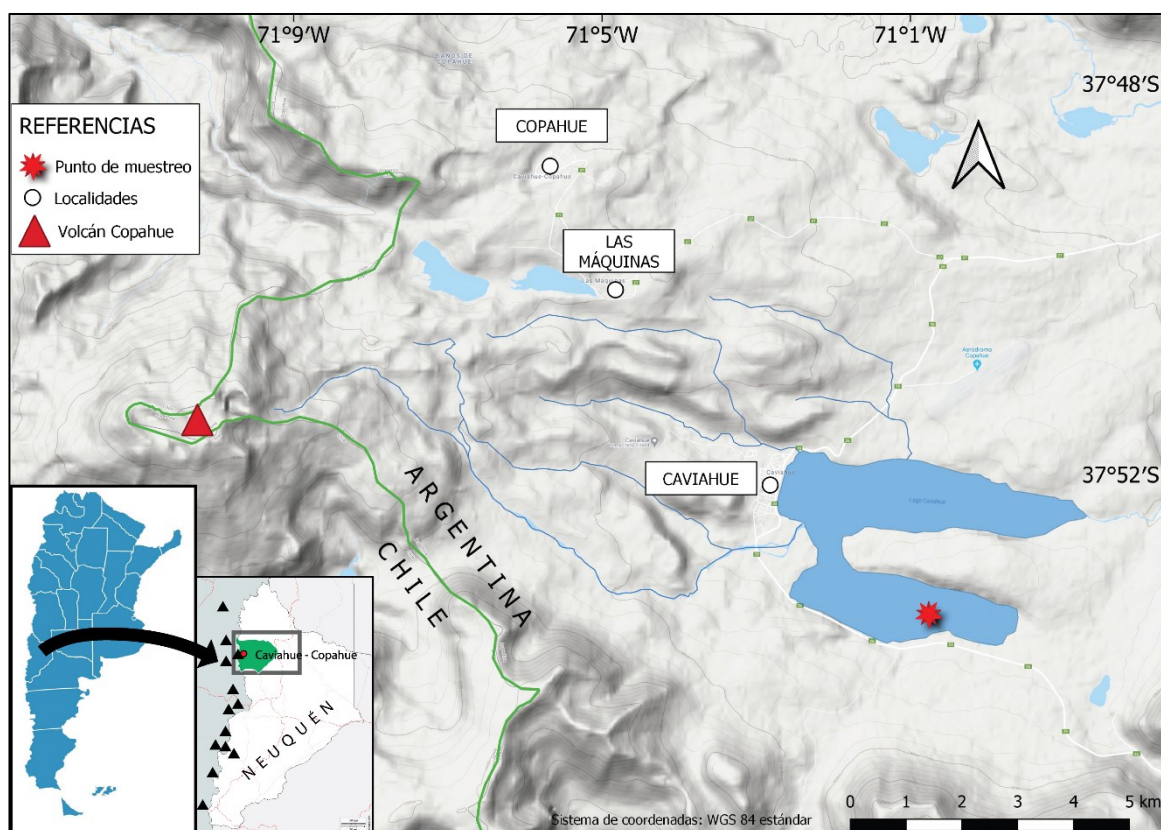


Figura 1: Ubicación del área de estudio.

2 ANTECEDENTES

Las secuencias sedimentarias lacustres proveen un registro continuo de la historia deposicional del lago y de las condiciones de sedimentación a las que fue sometido. Los materiales sedimentarios primarios que alcanzan el lago están controlados por los procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en los sistemas lacustres los cuales, a su vez, dependen de los factores de control de la dinámica lacustre, como son la geometría de la cuenca, el clima, las propiedades de las aguas y los aportes externos. La ausencia de procesos modificadores fuertes en el fondo de un lago permite el desarrollo de secuencias sedimentarias continuas y la preservación de las características texturales, químicas y petrográficas de dichos materiales reflejando las condiciones y los procesos deposicionales (Zolitschka et al., 2015).

Para el estudio de dichas secuencias son comúnmente utilizados los testigos lacustres. Éstos son muestras verticales de sedimento de fondo de lago que, como característica principal, mantienen los sedimentos capturados intactos, preservando su orden deposicional, estructuras, laminaciones, etc. (Zolitschka et al., 2015).

Una de las características más directas que puede analizarse en los sedimentos lacustres es la composición mineralógica. Los sedimentos de la mayoría de los lagos están compuestos fundamentalmente por una fracción mineral, y la diversidad mineralógica típica de los ambientes lacustres es un parámetro fundamental para el entendimiento de la génesis de los sedimentos, los mecanismos de transporte, y las condiciones limnológicas, hidrológicas y climáticas pasadas (Last & Smol, 2001; Wetzel, 2001). La diferenciación entre materiales detríticos, endogénicos y autigénicos reflejan diferentes procesos que ocurren en la cuenca, en la columna de agua y en el sedimento propiamente dicho, respectivamente. La correcta caracterización de dicha fracción mineral es, por lo tanto, fundamental, y su integración con la composición geoquímica de los sedimentos permite realizar inferencias más acabadas entre los agrupamientos minerales variables (Last & Smol, 2001).

La caracterización de los componentes minerales en sedimentos de lago puede involucrar análisis relativamente simples o análisis más complejos utilizando múltiples técnicas. Del mismo modo, la mineralogía puede ser analizada en la totalidad de los sedimentos (mineralogía de roca total), por grupos específicos de minerales

(carbonatos, silicatos, etc.), o por fracciones específicas del sedimento (fracción arena o arcilla). En cada instancia, la preparación de las muestras, y las metodologías analíticas y de cuantificación pueden ser diferentes (Last, 2001). Numerosos trabajos en el campo de la paleolimnología han utilizado la mineralogía (principalmente total y de fracción arcilla) de los sedimentos como una herramienta complementaria en el análisis de evolución temporal de aportes de sedimento, variabilidad hidrológica, climática, etc. (Bertrand *et al.*, 2005, 2008; Fey *et al.*, 2009; Ohlendorf *et al.*, 2014; Coviaga *et al.*, 2017; Daga *et al.*, 2020a; entre otros). Si bien muchos trabajos de este tipo han sido llevados a cabo en Patagonia, en la zona de estudio se encuentran en incipiente desarrollo.

Los estudios de lagos naturales de acidez extrema se restringen a descripciones de lagos volcánicos de Nueva Zelanda y Japón (Ueno, 1958; Ohle, 1936; Ivanov & Karavaiko, 1965; Satake & Saijo, 1974). Schindler *et al.* (1985) y Geller *et al.* (1998) han estudiado lagos ácidos de origen antrópico (lluvia ácida y explotación minera, respectivamente). Los lagos ácidos naturales son relativamente escasos, más aún aquellos no relacionados a cráteres volcánicos, es por eso que los estudios realizados en el lago Caviahue revisten una importancia particular.

2.a ANTECEDENTES LOCALES

Los trabajos realizados en el lago Caviahue resultan especialmente escasos. Existe una variedad de trabajos realizados en los alrededores, focalizados específicamente en la actividad volcánica, hidromagmática e hidrotermal del Complejo Volcánico Copahue Caviahue, y estudios relacionados a la química del agua del sistema Río Agrio-Caviahue, mientras que la información disponible sobre los sedimentos de fondo del lago Caviahue, principalmente sobre la mineralogía de los mismos, son limitados.

Dentro de los estudios específicos del lago, relacionados con la temática a tratar en este trabajo se puede encontrar el de Varekamp (2008), en el cual el autor ahonda sobre los cambios de la composición del agua del lago Caviahue y sus afluentes en el tiempo. Este autor encuentra a través de un modelo no estacionario, un método para estimar cuantitativamente la variación en el flujo de elementos a lo largo de un periodo de nueve años (1997-2006). Su trabajo permitió un entendimiento más profundo de la dinámica de fluidos y movimiento de elementos químicos en este

periodo, explicando así el mecanismo de acidificación del lago a partir de los aportes de fluidos volcánicos.

Las aguas de la cuenca del río Agrio, incluyendo el lago Caviahue, son de naturaleza ácida, asociadas a su origen. Gammons *et al.* (2005) y Varekamp *et al.* (2009), mediante estudios geoquímicos en el agua de la laguna ubicada en el cráter del volcán Copahue, en el Río Agrio Superior, en el lago Caviahue (ambos brazos) y en el Salto del Agrio (Río Agrio Inferior), encuentran una variabilidad en elementos compatibles e incompatibles. En conjunto con los datos previamente recabados de la serie de tiempo 1997-2006, concluyen que variaciones en los elementos como la relación Mg/Cl y Mg/K, en conjunto con el aumento de Eu/Eu* (medido vs normalizado a condrita), pueden ser utilizados como un indicador de un proceso de intrusión de magma generando disolución de los materiales y, por lo tanto, alimentando posiblemente un nuevo periodo eruptivo (Varekamp *et al.*, 2009).

En diferentes estudios, Pedrozo *et al.* (2001; 2008; 2010) realizaron observaciones y análisis sobre los nutrientes y las características limnológicas del lago Caviahue, incluyendo el estudio químico de las aguas, del sustrato y de la actividad biológica, siendo ésta de tipo algal planctónica. El lago está regulado por el Río Agrio Superior, el cual es su principal afluente; las variaciones de dicho río causan fluctuaciones en los niveles de pH, la concentración de nutrientes y conductividad del lago. El río Agrio, a su vez, está regulado por la actividad volcánica del Complejo Volcánico Copahue Caviahue (CVCC). Estas condiciones extremas llevan a la bajísima diversidad en la comunidad fitoplanctónica registrada: las condiciones de bajo pH y metales pesados en solución configuran un ambiente extremo en el que pocas especies son capaces de vivir (Pedrozo *et al.*, 2010).

El CVCC aloja un importante sistema magmático hidrotermal. En el mismo se diferenciaron tres orígenes diferentes para las aguas que lo componen: las provenientes del Sistema Volcánico-Hidrológico son extremadamente ácidas y con baja relación sulfato/cloro; las Aguas Calentadas por Vapor, con extrema acidez y alta relación sulfato/cloro; y las Aguas de Deshielo, que son neutras (Agusto *et al.*, 2012, 2015). Este trabajo aporta una gran información a la dinámica hidrológica que compone al lago Caviahue y alrededores; entender este tipo de procesos permite

definir los orígenes de las distintas aguas y su estrecha relación con el sistema volcánico activo.

El trabajo realizado por Llano (2016) aporta información sobre los distintos eventos eruptivos que formaron parte de la construcción de las unidades geológicas del área, y permite relacionarlas según su interacción con las aguas del sistema del CVCC. También se analizaron las aguas del lago Caviahue y del Agrio Inferior en conjunto con sus afluentes para contribuir a la comprensión del sistema volcánico hidrotermal a partir de la determinación de líneas de base hidrogeoquímicas y así utilizarlas como identificación de precursores para posibles erupciones volcánicas.

Actualmente se encuentran en desarrollo trabajos respecto a la variabilidad en el registro de erupciones del volcán Copahue en el lago Caviahue y alrededores, en el cual se estudian entre otros materiales, secuencias lacustres extraídas de diversos cuerpos de agua (incluido el lago Caviahue) que puedan haber sido afectados por la actividad volcánica del Copahue (Villa *et al.*, 2017; Daga *et al.*, 2020b). Su objetivo es identificar los diferentes eventos volcánicos en dichos sedimentos y datarlos, y así poder corroborar y/o completar el historial de erupciones allí registradas.

3 MARCO GEOLÓGICO

3.a MARCO TECTÓNICO REGIONAL

El volcán Copahue (37° 51' S, 71° 09' O) está ubicado en el departamento Ñorquín en la provincia del Neuquén, Argentina, y forma parte de un complejo volcánico – tectónico desarrollado bajo un régimen transtensional. Representa un volcanismo persistente y químicamente homogéneo desde tiempos miocenos. Durante su evolución se distinguen etapas pre, sin y post – glacial, además de la actividad precursora. Su actividad abarca eventos dominados por derrames lávicos y emisiones piroclásticas fisurales y construcción de aparatos volcánicos de baja altura (Sruoga & Consoli, 2010). Está incluido en la parte central de la Zona Volcánica Sur (ZVS) (Stern, 2004). Se halla situado a ~30 km al este del eje principal del arco volcánico actual y su actividad persistente estaría obedeciendo a causas tectónicas ya que su ubicación coincide con el cruce de estructuras regionales mayores de alcance cortical (Melnick *et al.*, 2006) (Figura 2)

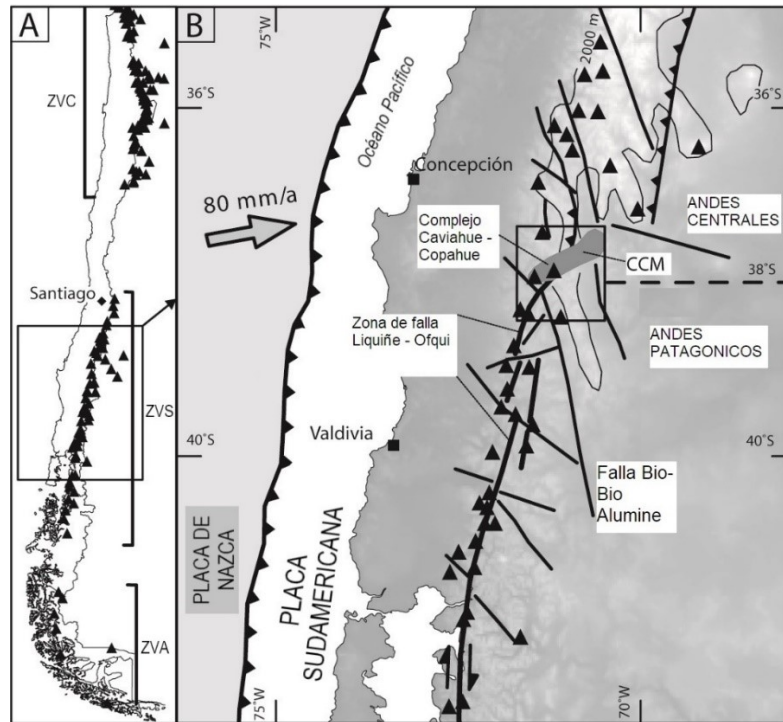


Figura 2: Mapa de ubicación y estructuras principales; ZVC, zona volcánica central; ZVS, zona volcánica sur; ZVA, zona volcánica austral; CCM, zona de transferencia Callaqui – Copahue – Mandolegüe; tomado de Melnick *et al.* 2006.

A esta latitud, el arco volcánico está asociado a una subducción oblicua de la Placa de Nazca, dominado por una zona de falla denominada Lique-Ofqui, principalmente de rumbo, con orientación N-S a NNE-SSO que se extiende por ~1200 km (Lavenu & Cembrano, 1999); este segmento corresponde a un sistema transtensional con desplazamiento dextral, con formación de grábenos (Melnick *et al.*, 2006).

A través de estudios recientes de tomografías sísmicas, luego del terremoto de Maule en el año 2010, se llegó a la conclusión de que la placa de Nazca es particularmente compleja entre las latitudes 37° y 41° S (donde se encuentra el volcán Copahue), donde se aprecia un desgarro en la placa subductante. Este rompimiento fue probablemente desarrollado hace aproximadamente 5 a 3 Ma, pasando a un mayor ángulo de subducción, lo que causa que en los últimos 2 Ma el arco se desplace desde el este hacia una banda estrecha acotada al oeste de la zona axial de los Andes (Melnick *et al.*, 2006).

La estructura a través de este segmento está caracterizada por dos sistemas distintivos: i) a lo largo del frente del arco, el sistema de fallas Lique-Ofqui acomoda los desplazamientos laterales impuestos por la convergencia oblicua entre la placa de Nazca y la Sudamericana (Lavenu & Cembrano, 1999) desde la triple unión entre las

placas de Sur América, Nazca y Antártida (~46°S) hasta el lineamiento volcánico Mandolegüe (~38°S) (Radic, 2010). Desde este punto hacia el norte, los desplazamientos transpresionales son absorbidos por la zona de retroarco en el territorio argentino por el sistema de fallas Antiñir-Copahue. El volcán Copahue se encuentra entre estos dos sistemas neotectónicos; ii) al este, en la zona de retroarco, las rocas volcánicas intra placa pliocenas a cuaternarias están relacionadas a deformaciones extensionales (Kay *et al.*, 2006; Folguera *et al.*, 2006); las fallas normales afectan los productos volcánicos postglaciares, indicando que la deformación es más joven, afectándolos hasta 300 km al este desde el frente del arco (Folguera *et al.*, 2006; Rojas Vera *et al.*, 2010). El afinamiento de la corteza está definido debajo del arco y del retroarco en concordancia con el área de volcanismo eruptivo del Pleistoceno a Cuaternario y la deformación extensional (Yuan *et al.*, 2006).

Esta atenuación de la corteza y su magmatismo de retroarco asociado ha sido explicado por el escalonamiento de la placa de Nazca durante la retracción hacia el oeste del arco magmático hace aproximadamente 5-2 Ma y la inyección consecuente de material astenosférico caliente, luego de un periodo (aproximadamente 13-5 Ma) de subducción con bajo ángulo en el área (Kay *et al.*, 2006; Folguera *et al.*, 2007). Esta inyección de material astenosférico fue luego confirmado a través de análisis magnetotelúrico (Burd *et al.*, 2013).

En el Plioceno superior – Pleistoceno inferior tuvo lugar la formación de una depresión volcánica – tectónica conocida como bajo de Caviahue (Groeber, 1921) o Caldera del Agrio (Pesce, 1989), la cual es definida como una cuenca de pull-apart, producto de movimientos transcurrentes dextrales vinculadas al extremo norte de la zona de falla Liquiñe-Ofqui. La actividad volcánica en el cuaternario ha estado fuertemente controlada por el sistema de fallas que limitan la depresión (Melnick *et al.*, 2006). Fue propuesto para esta zona un origen por colapso en sincronía con el emplazamiento de flujos ignimbríticos (Pesce, 1989). Posteriormente, a través de estudios geoquímicos comparativos y por obtención de edades K/Ar se sugiere abandonar el término “caldera” para la depresión del Agrio, ya que no reúne las evidencias diagnosticas para esta interpretación (Sruoga & Consoli, 2004) (Figura 3).

La depresión del Agrio, de 15 km de largo (N-S) por 20 km de ancho (E-O), posee 6 rasgos característicos: (1) posee fallas normales en los bordes, construyendo riscos de casi 400 m que afectan a las unidades del Plioceno inferior; (2) fallas transcurrentes que afectan a las coladas post glaciares del Copahue en el valle de Lomin al sur del volcán; (3) el sistema de fisuras con tendencia NE que controla los productos efusivos del volcán Copahue y las manifestaciones hidrotermales adentro de la depresión; (4) las fallas imbricadas de Chanco-Co con tendencia NE (Folguera & Ramos, 2000; Mazzoni & Licitra, 2000); (5) el graben de orientación O-NO que alojan al lago Caviahue y el lago Agrio; y (6) las fallas inversas de orientación NE que afectan a la Fm. Cola de Zorro al sur del volcán (Melnick & Folguera, 2001).

La depresión del Agrio incluye un campo geotérmico activo, manifestaciones termales llamadas Las Máquinas, Maquinitas, Copahue, Anfiteatro y Chanco-Co, que están alineadas a través del frente estructural Chanco-Co (Varekamp *et al.*, 2001; Vélez *et al.*, 2011).

Durante el Cuaternario, la actividad del volcán Copahue se concentró a lo largo del lineamiento NE Callaqui-Copahue-Mandolegüe (CCM) que posee 90 km de longitud aproximadamente (el lineamiento más largo de la ZVS) y es interpretado como una zona de transferencia de escala cortical heredada de la cuenca de rift Miocena (Melnick *et al.*, 2006). A lo largo de este lineamiento se ubican los volcanes Callaqui, Copahue y la caldera Caviahue – Agrio (Moreno & Lahsen, 1986; Melnick *et al.*, 2006). La actividad Holocena del volcán Copahue está evidenciada por conos parásitos alineados, piroclastos asociados a fisuras, junto con la actividad de los cráteres de la cumbre de productos basalto – andesíticos (Melnick *et al.*, 2006). En particular, el volcán está formado por la superposición de centros de emisión a lo largo de la fisura con sentido NE y posee nueve cráteres en su cumbre alineados en sentido N60°E, cuatro de los cuales son post – glaciares (Rojas Vera *et al.*, 2009) y el más oriental actualmente activo (Vélez *et al.* 2011). Basado en la hipótesis de que el magma asciende a lo largo de capas intrusivas abruptamente inclinadas, se propaga alineado con el mínimo esfuerzo horizontal principal, y forma enjambres de diques (Dieterich, 1988; Walter & Schmincke, 2002) y conos parásitos alineados (Nakamura, 1977; Tibaldi, 1995; Corazzato & Tibaldi, 2006; Bonali, *et al.* 2011). Bonali (2013) propuso que el magma en Copahue asciende a través de planos verticales y sub verticales con inclinación N60°E, perpendicular al esfuerzo horizontal mínimo. En adición

Mamani *et al.* (2000), sugirió la posible presencia de una cámara magmática a una profundidad de entre 9 y 20 km, basado en métodos magnetoteléuricos.

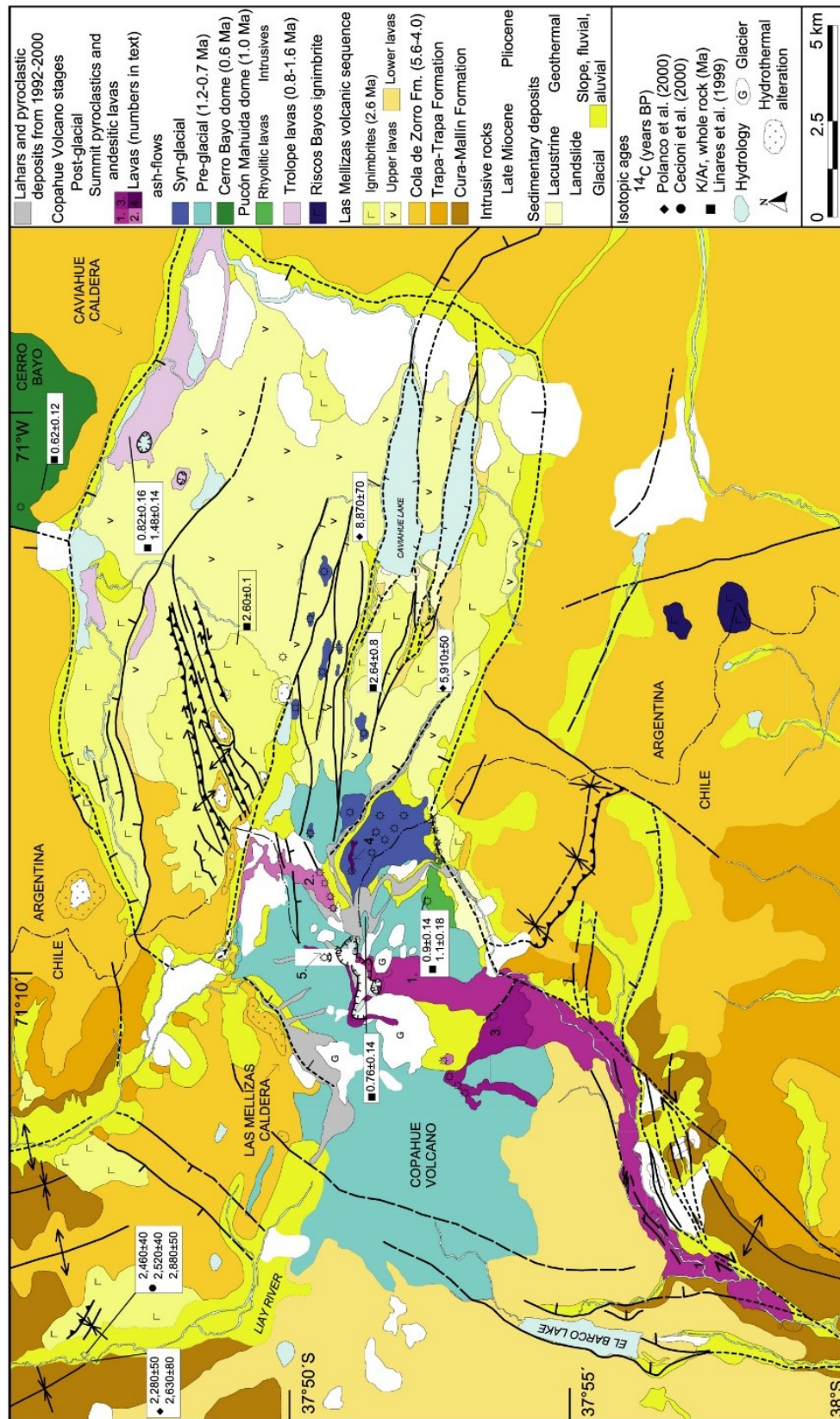


Figura 3: Mapa geológico de la Depresión del Agrio y volcán Copahue. Tomado de Melnick et al. 2006.

3.b ESTRATIGRAFÍA DEL CVCC

El volcán Copahue yace sobre un basamento construido por una secuencia subhorizontal basalto - andesítica de la Fm. Cola de Zorro (también conocida como Fm. Hualcupén), la cual está compuesta además por brechas volcánicas y mantos sedimentarios menores que corresponden a la etapa previa de la formación de la depresión del Agrio, y se asocian a su basamento y paredes (Melnick *et al.*, 2006). Según dataciones K-Ar esta unidad se comprende entre los 5 a 1 Ma (Vergara & Muñoz, 1982; Niemeyer & Muñoz, 1982; Suarez & Emparan, 1997; Linares *et al.*, 1999). A través de observaciones en los cambios abruptos de espesor de esta unidad desde 100 a 1200 m se infiere que durante la depositación de esta secuencia existió fallamiento normal y basculación del bloque, lo que es interpretado como un régimen tectónico extensional sin – deposicional (Folguera *et al.*, 2003).

La construcción del edificio volcánico comenzó en la sección occidental de la depresión del Agrio, hace aproximadamente 1.23 Ma (Muños & Stern, 1988; Linares *et al.*, 1999), con la secuencia correspondiente a Las Mellizas; esta área concentró la mayor cantidad de la actividad volcánica en el Complejo Volcánico Caviahue – Copahue. El edificio posee forma elongada hacia las direcciones NE-SO, con pendientes suaves y baja relación de aspecto, lo que permite su clasificación como volcán escudo (Sruoga & Consoli, 2011). A lo largo de su evolución, los centros de emisión migraron desde el centro de venteo principal hacia los laterales dominados por fisuras, denotando un fuerte control estructural de la actividad volcánica (Folguera & Ramos, 2000; Melnick *et al.*, 2006; Sruoga & Consoli, 2011).

La Fm. Las Mellizas es una secuencia que sobreyace la Fm. Cola de Zorro y conforma la primer unidad post – caldera (Melnick *et al.*, 2006); esta serie llena la depresión completamente y no se encuentra expuesta por encima de los bordes. Basado en observaciones detalladas en campo, puede subdividirse en tres litofacies, (1) lavas inferiores, (2) ignimbritas y (3) lavas superiores.

El primer segmento de lavas inferiores (1) solo se encuentra expuesto localmente en la Depresión del Agrio en Argentina, pero posee gran desarrollo areal en el Complejo Caviahue – Agrio del lado chileno, donde alcanza espesores de hasta 500 m. Se encuentra por debajo de la unidad de ignimbritas (2) y sobreyace en discordancia a la Fm. Cura Mallín. Está representada por basaltos columnares de

gran tamaño que en parte gradan a composición andesítica; posee depósitos sedimentarios intercalados en las lavas a lo largo del río, al oeste de la localidad de Caviahue, los cuales tienen un origen aluvial o de lahar con bloques ígneos angulosos de hasta 70 cm (Melnick *et al.*, 2006).

El segundo segmento de ignimbritas (2), son de composición andesítica a dacítica y se encuentran bien distribuidas a lo largo de la Depresión del Agrio y hacia el norte y noroeste del volcán Copahue (Melnick *et al.*, 2006). El espesor máximo de esta sección posee 200 m y se encuentra en la parte epicentral de la depresión, mientras que la menor registrada posee 5 m y se encuentra en los alrededores del pueblo de Copahue. Posee significativas variaciones texturales lateralmente, desde textura reomórfica a eutaxítica, las cuales responden a la paleotopografía (Melnick *et al.*, 2006).

El tercer segmento (3) de lavas superiores es la facie dominante que llena la mayoría de la Depresión del Agrio. Su espesor alcanza los 200 m y está compuesta principalmente por lavas andesíticas con un tipo de fractura horizontal característica; son homogéneas tanto textural como composicionalmente (Melnick *et al.*, 2006). Estas lavas suprayacen a las ignimbritas y están cubiertas por material del volcán Copahue.

En resumen, la secuencia de Las Mellizas es interpretada como un estrato volcán erosionado, cuyo centro de emisión pudo haber estado localizado en el Cerro Las Maquinas donde se puede encontrar un cuello volcánico expuesto de composición andesítico (Pesce, 1989), esto está apoyado por las variaciones de espesores en las ignimbritas, que son propuestas como de colapso del estrato volcán Las Mellizas, volviéndose más espesas en relieves planos, alejados de la fuente de emisión (Melnick *et al.*, 2006).

Hacia el tope de la secuencia, la unidad lavas de Trolope está expuesta en la sección norte de la depresión y posee un espesor aproximado de 200 m, compuesto principalmente por una sucesión homogénea de brechas y lavas andesíticas. Posee extensión areal hacia el este de la depresión y cubre un área de aproximadamente 50 km²; están datadas entre 1.63 y 0.82 Ma según K-Ar (Linares *et al.*, 1999), y se encuentran parcialmente cubiertas por depósitos glaciares. Esta unidad rellena una depresión plana hacia el norte de la Depresión del Agrio y su depositación está

controlada parcialmente por la falla de Trollope que posee una lineación ONO (Melnick *et al.*, 2006).

Por arriba de la unidad, la secuencia del volcán Copahue puede ser dividida en tres etapas principales, pre -, sin - y postglaciar (Melnick *et al.*, 2006; Sruoga & Consoli, 2011) basado en las relaciones estratigráficas estudiadas en el campo y por diferencias texturales y estructurales a lo largo de los productos volcánicos (Melnick *et al.*, 2006).

La etapa pre - glaciar consta de una secuencia de más de 1000 m de espesor, compuesta casi completamente por lavas vítreas y en menor medida flujos piroclásticos que conforman el edificio del volcán Copahue. Estas lavas no poseen una variación significativa tanto textural, de espesor ni composicional, las mismas son basalto andesíticas (Cecioni *et al.*, 2000). Las edades isotópicas las ubican entre los 1.23 y 0.76 Ma (Muñoz & Stern, 1988; Linares *et al.*, 1999), confirmando de esta manera que el edificio volcánico fue construido durante el Pleistoceno (Melnick *et al.*, 2006). Las lavas basales de esta unidad están intruidas por el domo Pucón Mahuida (ver más adelante).

La segunda etapa, sin - glaciar, a diferencia del primer episodio, está caracterizado por la emisión de volúmenes relativamente menores de lava. El cuerpo desde donde fueron emitidas posee una geometría de domo, extendiéndose por más de 5.5 km², con aproximadamente 300 m de espesor en promedio; estas lavas poseen una composición andesítica a dacítica (Cecioni *et al.*, 2000). Los depósitos asociados a esta unidad tienen la característica de poseer estructuras de interacción magma - agua (Lescinsky & Fink, 2000), como formas poligonales y ásperas, márgenes vítreos con fracturas pseudo almohadilladas y estructuras bien definidas, lo que sería correlacionable con un escenario sub - glaciar a tardi - glaciar (Melnick *et al.*, 2006). Las dataciones de K-Ar las ubican entre 0.76 Ma y 700 Ka, sobreyaciendo en su totalidad a las lavas de la primera etapa.

La tercera etapa (post - glaciar) está caracterizada por emisiones explosivas de relativo bajo volumen de lava y flujos piroclásticos emitidos desde los cráteres de la cima del volcán, fisuras laterales, conos monogenéticos alineados y venteos. En la parte norte del volcán estos depósitos sobreyacen a los sedimentos de morrena que probablemente conformaron la última glaciación. Esta etapa está compuesta por

bloques basalto – andesíticos homogéneos de composiciones uniformes (Cecioni *et al.*, 2000). Las relaciones de edades de estos flujos indican que durante el Holoceno estas lavas post – glaciares fueron emitidas desde los cráteres en la cima los cuales estuvieron intermitentemente activos (Melnick *et al.*, 2006).

El domo Pucón Mahuida está ubicado sobre la cara sur del volcán Copahue y está compuesto principalmente por lavas riolíticas (Cecioni *et al.*, 2000). Estas rocas están expuestas por la erosión glacial, estructuras tipo *sills* intruyen la sección basal de las coladas de lava de la primera etapa (pre – glacial) pero son cubiertas por su tope. Las edades datadas en K-Ar arrojan un intervalo de 1.23 y 0.9 Ma (Muñoz & Stern, 1988; Linares *et al.*, 1999) (Figura 4).

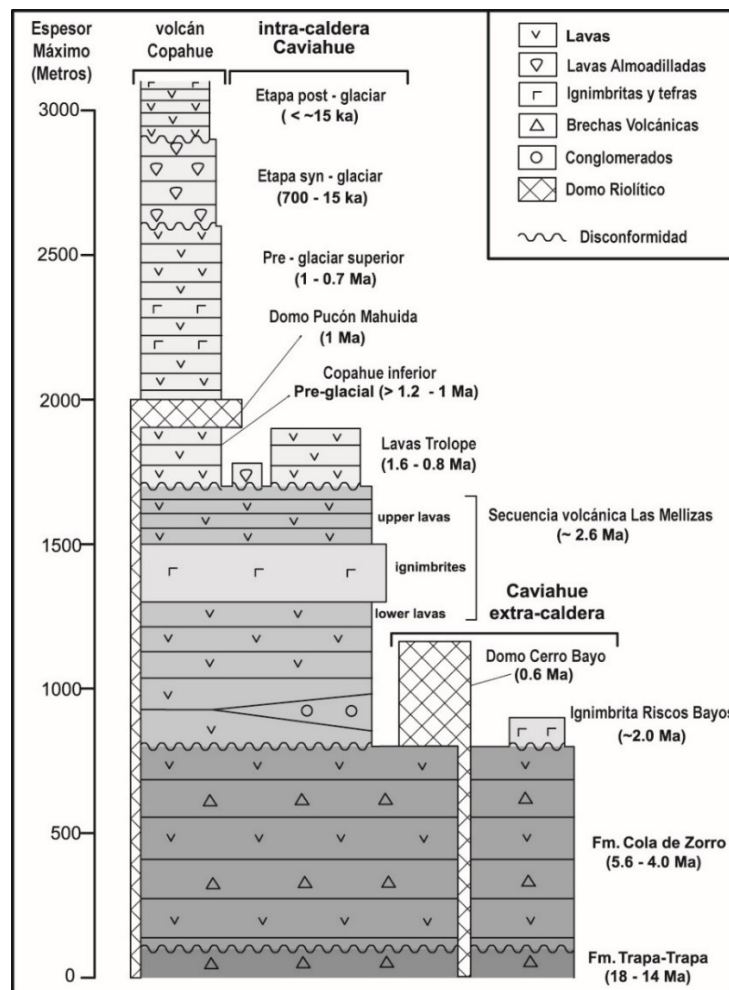


Figura 4: Esquema estratigráfico resumido, adaptado de Melnick *et al.*, 2006.

3.c ACTIVIDAD VOLCÁNICA RECIENTE

Durante los últimos 270 años, el volcán Copahue experimentó por lo menos 11 erupciones de tipo freáticas y freato – magmáticas de baja magnitud: 1750, 1759, 1867, 1937, 1944, 1960, 1961, 1992, 1993, 1994 y 1995 (Petit – Breuilh, 1996; Naranjo & Polanco, 2004) y dos erupciones freato – magmáticas a magmáticas de baja magnitud en el año 2000 (Naranjo & Polanco, 2004; Varekamp *et al.*, 2001) y 2012 (Caselli *et al.*, 2016).

Los registros más antiguos, llevados a cabo por Havestadt (1883), relatan los episodios de 1750 y 1759 y son descriptos como actividad solfatárica (fumarola) que culmina con una erupción, la cual no puede ser respaldada por ninguna descripción sedimentológica. En 1867 y 1876 las erupciones no cuentan con ninguna descripción y no se conoce su estilo (Petit – Breuilh, 1996). La presencia del lago en el cráter no fue descrita sino hasta el 1937. Los cambios en la temperatura del agua del lago en el cráter fueron reportados hasta 1960, demostrando la persistencia del *lagoon* durante este periodo. En junio de 1944, la temperatura del agua del cráter aumento hasta 90 °C y la acidez incrementó mientras el nivel del agua disminuyó cerca de 40 m (Casertano, 1964). Una erupción pequeña ocurrió luego de registrado ese evento (Siebert & Simkin, 2008), apoyado por los testimonios locales. Las temperaturas comenzaron a decrecer desde 1945.

El 24 de diciembre de 1960, una serie de erupciones freáticas tuvieron lugar, las cuales continuaron hasta 1961 (Petit-Breuilh, 1996; Siebert & Simkin, 2008). La erupción del año 1960 fue precedida por el terremoto más poderoso que alguna vez fue registrado en el área (conocido como el terremoto de Valdivia, 9.5 Mw) ocurrió a aproximadamente 200 km al suroeste de la localidad de Copahue. La erupción fue probablemente inducida por el evento sísmico, como también ocurrió en el complejo volcánico Cordon-Caulle (Watt *et al.*, 2009).

Una de las erupciones mejor documentada ocurrió en 1992, con varias explosiones de carácter freato y freato-magmáticas que fueron registradas por Delpino y Bermúdez (1993). La primera fase tuvo una duración de 2 días y produjo una pluma de vapor de agua (y gases volcánicos) blanquecina de 300 m de altura y varias explosiones provenientes desde el cráter activo, acompañado por emisiones de material piroclástico y un fuerte olor a azufre. La segunda fase comenzó el 2 de agosto

y generó una columna eruptiva de 1.4 km de altura (la más alta actividad de esta fase), produciendo caída de ceniza volcánica en la localidad de Caviahue. El material emitido consistió en tefras compuestas principalmente por fragmentos de roca volcánica (66% del volumen total); el resto del material consistió en partículas sulfuradas de coloración gris verdoso. Se formaron lahares de hielo, nieve y partículas sólidas que fluyeron a lo largo del río Agrío (Delpino & Bermúdez, 1993; Báez, 2015). Los pulsos fumarólicos causaron nubes de vapor y gas, las cuales alcanzaron una altitud de 100 m por encima del cráter del volcán. Seis días después comenzó la tercera fase con una nueva explosión, dando lugar a la formación de una pluma con forma de hongo de aproximadamente 700 m de altura. La columna eruptiva esparció material volcánico (tefras) a más de 20 km de distancia del cráter, cubriendo el paisaje con piroclastos y disparando lahares de hasta 4 km de longitud.

La erupción del año 1994, como la de 1995, fueron caracterizadas por la emisión de escombros rocosos alterados, polvo silíceo, azufre piroclástico y algunos fragmentos juveniles (Varekamp *et al.*, 2001; Delpino & Bermúdez, 2002).

El 1^o de julio del año 2000 comenzó una nueva erupción, caracterizada por la baja explosividad de la actividad freato-magmática y por la producción de depósitos de ceniza que se extienden hasta 50 km desde el volcán, bombas y fragmentos de azufre (Global Volcanism Network 2000a, b). El proceso eruptivo tuvo una duración de 4 meses aproximadamente y, según la descripción de Naranjo y Polanco (2004), puede ser subdividido en 5 etapas principales.

La primera etapa (desde el 1 al 11 de julio del año 2000) fue caracterizada por una intensa actividad durante la cual ocurrieron repetidamente eventos freato y freato-magmáticos. La apertura de esta etapa estuvo definida por un olor intenso a azufre seguido de la depositación de 1 cm de ceniza volcánica en las localidades de Caviahue y Copahue. En los sucesivos días fueron eyectados vapor, ceniza, lapilli y bombas con una columna eruptiva de 2000 m de alto. El Lago Caviahue, con un pH promedio de 3 para ese momento, incrementó su acidez hacia un pH de 2.1. El 3 de julio ocurrió una explosión de gran magnitud seguido de aproximadamente 30 a 40 explosiones de menor intensidad (acompañado de menor altura de sus respectivas columnas eruptivas). El 5 de julio se registraron los primeros flujos piroclásticos, en el río Lomin (10 km al SO de la localidad de Copahue) se avistaron peces muertos. Se

observaron lahares que ocurrieron a lo largo del Rio Agrio, mientras que en el Rio Dulce, el cual entra al Lago Caviahue por el brazo norte, su pH desciende hacia 2.5 (Caselli *et al.*, 2016).

Durante la segunda etapa (12 al 28 de julio) se renovaron las explosiones sustanciales cuyas columnas alcanzaron los 3000 m de altura. Continuaron las explosiones en el cráter, con nubes de ceniza que alcanzaron los 500 m de altura en intervalos de 1 a 3 minutos. Frecuentemente se observó incandescencia en el cráter del volcán. El 17 de julio fue observada una columna eruptiva de 1500 m de altura y una capa de 2 mm de ceniza fue depositada en la localidad de Copahue. Durante esta fase, la pluma volcánica fue mayormente dispersada hacia el N, NE y NNE (Caselli *et al.*, 2016).

La tercera etapa no tuvo explosiones significativas, pero fueron reportados 5 eventos sísmicos que sucedieron el 4 de agosto.

La cuarta etapa fue caracterizada por tres ciclos que sucedieron en la siguiente secuencia: (i) actividad explosiva con columnas de 1500 m de altura por encima del cráter; (ii) eventos sísmicos con réplicas asociadas que ocurrieron los sucesivos días posteriores a la explosión; (iii) presencia de incandescencia en el interior del cráter volcánico.

La última fase (4 de septiembre hasta 31 de octubre) correspondió a un periodo de claro decrecimiento de la actividad eruptiva, con explosiones escasas y poca sismicidad. En general, las emanaciones de vapores y ceniza no superaron los 50 – 100 m de altura por encima del cráter. En octubre la actividad ceso por completo y fue retomada la actividad fumarólica clásica del volcán Copahue.

Un nuevo ciclo eruptivo empezó en el año 2012, después de 12 años de actividad de desgasificación relativamente constante (Caselli *et al.*, 2016).

Posterior al terremoto de Maule, que ocurrió en Chile el 27 de febrero del 2010, se registraron cambios significativos en la actividad sísmica del volcán Copahue, sobre todo en el aumento de señales de alta y baja frecuencia (Forte *et al.*, 2012). Hacia el final del 2011 se registraron, en adición, un incremento en la tasa de descarga de fluido desde la cumbre del V. Copahue, acompañado de la formación de una columna de vapor de hasta 300 m de altitud, un progresivo inflamamiento de la superficie,

escorrentías ácidas difusas desde el cráter y variaciones en sus parámetros físico químicos tales como temperatura, pH y composición (Caselli *et al.*, 2016). Estos cambios finalmente culminan con las erupciones freato y freatomágmatas ocurridas en julio de 2012 y freatomágmatas – mágnáticas de diciembre de 2012.

La erupción ocurrida en julio de 2012, de tipo freatomágmatas, eyectó material piroclástico y produjo una pluma de 18 km de longitud que se dispersó con dirección al E-SE, fueron registrados bloques de hasta 20 cm de diámetro en las cercanías del cráter, la mayoría de ellos con evidencia de presencia de azufre líquido, esto es una evidencia directa de que existía en el cráter una pileta de azufre líquido y que este también existía en altas concentraciones en los conductos internos del volcán (Caselli *et al.*, 2016).

Posterior a este evento fue registrada actividad sísmica constante a lo largo de los meses venideros, mostrando incrementos esporádicos, indicando que la actividad aún no se había detenido. El 22 de diciembre de ese mismo año comenzó una nueva emisión, el primer evento registrado constó de una columna de 800 m de altura de vapor blanquecino que fue dispersada por el viento en dirección SE, posteriormente esta columna adquirió una coloración blanco amarillenta. Esta condición continuó hasta la desaparición del lago cratérico. Posteriormente, hacia el mediodía del mismo día, la pluma tomó la coloración grisácea oscura, en conjunción con el registro de proyecciones balísticas de material piroclástico y materia incandescente, dando comienzo a la etapa hidromágmatas, la pluma alcanzó una altura de 3000 m, consecuentemente mutando a una coloración gris, esta se depositó en dirección SE (Caselli *et al.*, 2016). La emisión de material piroclástico incandescente continuó durante todo el día y noche del 22 de diciembre, el consecuente aumento de éstos, causó que las autoridades elevaran la peligrosidad al nivel máximo. En los días venideros fueron registrados distintos eventos fumarólicos, pero ya sin emisiones de material piroclástico.

3.d AMBIENTES LACUSTRES

La relativa calma de los ambientes deposicionales que existe en los lagos de grandes dimensiones causa que la sedimentación en estos entornos sea de forma estratificada y ordenada (Scott *et al.*, 2012). Una herramienta para visualizar esto es la obtención de testigos, los cuales son “ventanas” que contienen mucha información,

con la posibilidad de ver estructuras sedimentarias como ondulitas, laminaciones, laminaciones carbonosas, polen, entre otras cosas. Toda esta información constituye la historia del lago – paleolimnología (Scott *et al.*, 2012).

La depositación de sedimentos en los lagos está directamente relacionada a ambos factores climáticos y tectónicos, además de factores como la tasa de precipitación/evaporación, el tamaño y la forma de la cuenca y las tasas de subsidencia variables (Bohacs *et al.*, 2000). El arreglo estratigráfico del relleno del lago surge como respuesta directa entre la relación de la cantidad de sedimento aportado en adición al influjo de agua a la cuenca del lago y el potencial de acomodación de dicho material, o el volumen espacial en elevaciones menores que los límites de la cuenca, estructurales o características geomorfológicas (Caroll & Bohacs, 1999). Adicionalmente, la geología que aloja el lago dentro de la cuenca afecta significativamente la sedimentación clástica y química como también los factores abióticos que impactan en el comportamiento y distribución de organismos como el pH, concentraciones iónicas, salinidad e influjos turbidíticos de agua (Gierlowski-Kordesch, 2010; Renaut & Gierlowski-Kordesch 2010).

La información detallada sobre los procesos sedimentarios y las condiciones del sustrato pueden ser interpretadas usando numerosos indicadores, como la evidencia provista por las trazas biológicas, en conjunto con la sedimentología, algunos aspectos como la consistencia del sustrato, los cambios en las tasas de sedimentación, los hiatos deposicionales, entre otros; todos estos rasgos brindan información sobre los procesos que afectan a cada capa individual o su conjunto (Scott *et al.*, 2012).

Los lagos volcánicos pueden contener aguas con componentes volcánicos (Evans *et al.*, 1993; Delmelle & Bernard, 2000; Sriwana *et al.*, 2000; Varekamp *et al.*, 2000) y varían desde lagos extremadamente concentrados (por ejemplo, lagos de cráteres en volcanes activos) a lagos con agua meteórica prácticamente pura (ejemplo el lago Crater Lake en Oregon, USA). Ocasionalmente, los lagos que no son necesariamente volcánicos en su origen, pueden verse contaminados por efluentes volcánicos, impartiendo su composición química (Delpino *et al.*, 1997). Este proceso de contaminación comúnmente también influencia el ecosistema del lago (Pedrozo *et al.*, 2001; Diaz *et al.*, 2007; Beamud *et al.*, 2007) y posiblemente las fuentes de agua

potable (Sriwana *et al.*, 1998; Delmelle & Bernard, 2000; Heikens *et al.*, 2005). Las variaciones composicionales de las aguas de estos lagos son función de las fluctuaciones en el ingreso de material volcánico, ambos en términos de composición del agua y flujos acuáticos, como también los efectos relacionados a la dinámica del sistema lacustre (Varekamp, 2008).

La composición del agua de los grandes lagos con influencia volcánica posee una memoria de la química de los influjos de material del pasado. La confección de una serie temporal de la composición del agua puede proveer evidencia del *timing* y la magnitud de los cambios del ingreso volcánico. La comparación de trazadores conservativos (como por ejemplo el cloro y el flúor) con elementos potencialmente reactivos (nutrientes como el fósforo, elementos sensibles al redox como hierro y azufre) pueden proveer una visión en detalle de los intercambios de elementos con el sedimento del lago o su biosfera (Varekamp, 2008).

En el área de la depresión del Agrio existen cuerpos lacustres de distintos orígenes, las lagunas Las Mellizas, Achacosa y El Rincón responden a depresiones post glaciarias, así como también el lago Caviahue, aunque este último está influenciado por la presencia de los lineamientos estructurales del “sistema Trapa-Trapa” (Folguera & Ramos, 2000), que a su vez se ubica sobre el “Graben del Agrio” según Melnick & Folguera (2001). La laguna Trolope, al igual que la laguna Larga, ubicadas en el margen norte de la depresión, ocupan el lugar que fue generado por la obstrucción de acumulación de deslizamientos, la laguna del Escorial se sitúa sobre un cráter volcánico (del Escorial), todos generados por procesos que ocurrieron en la etapa Post-Glacial (González Díaz, 2007).

3.d.1 Lago Caviahue

El lago Caviahue posee dos brazos con sentido este – oeste, cada uno con un máximo de 90 m de profundidad; posee una superficie de 9.22 km² y un volumen de 0.474 km³ (Rapacioli, 1985). El lago es estratificado durante el verano austral, con temperaturas que aumentan hasta 18 °C en las aguas superficiales, mientras que las temperaturas del fondo del lago oscilan entre 5 – 9 °C. Durante el invierno, el lago se encuentra totalmente mezclado con las aguas de deshielo, situación que puede persistir desde abril a noviembre (Pedrozo *et al.*, 2010). Los principales afluentes del lago son el Río Agrio Superior y el Río Dulce (Figura 5). El Río Agrio Superior forma

una gran pluma de agua de deshielo glaciario con una componente disuelta de material volcánico, y el comportamiento de mezclado de la pluma con el agua del lago varía enormemente con la estación del año. La mayor parte del tiempo el agua aparenta viajar mayoritariamente por el brazo norte del lago y luego hacia el Río Agrío Inferior. Las aguas del río Dulce entran al sistema por el noroeste, a través del extremo norte del brazo, fluyendo ambas plumas de agua hacia el sureste dentro del lago. Como resultado, las aguas a lo largo de la playa del pueblo de Caviahue tienden a ser ligeramente más diluidas por el efecto de la mezcla local con las aguas de deshielo provenientes del río Dulce (Varekamp, 2008).

La temperatura media anual es de 4-5°C, existiendo temperaturas de 20°C durante el verano y de -15°C durante el invierno. Las precipitaciones anuales son de aproximadamente 2000 mm, produciéndose éstas mayormente durante el invierno en forma de nieve (www.smn.gov.ar). El nivel del lago varía en algunos metros entre estaciones, lo que influye directamente en la tasa de descarga del Río Agrío Inferior. Los datos disponibles de los flujos del Río Agrío Superior indican un patrón oscilante, con altas tasas de flujo durante el invierno tardío/principio de la primavera y bajo durante el verano, con un total promedio de ~66-83 10⁶ m³/año (Varekamp, 2008).

La principal fuente de agua dulce del sistema es aportada por el río Dulce, que aporta en promedio ~38 10⁶ m³/año, sumados al Río Agrío Superior, de carácter ácido, dan un total de ~103-120 10⁶ m³/año. Por otro lado, existen flujos pequeños de aguas glaciales que alimentan al lago por el lado sur del mismo (Figura 5). La creencia popular indicaría que existen en muy pequeña proporción emisiones de agua termal subacuáticas en el lago. El derretimiento de la nieve en el terreno de varios metros de espesor crea por sí misma una fuente de descarga de agua hacia el lago. La precipitación directa en el lago es de ~16 10⁶ m³/año (asumiendo precipitaciones de ~1.8 m/año; Rapacioli, 1985), la evaporación en el clima seco y ventoso del desierto patagónico es estimada en ~11 10⁶ m³/año (tasa de evaporación de 1.2 m³/año; Rapacioli, 1985).

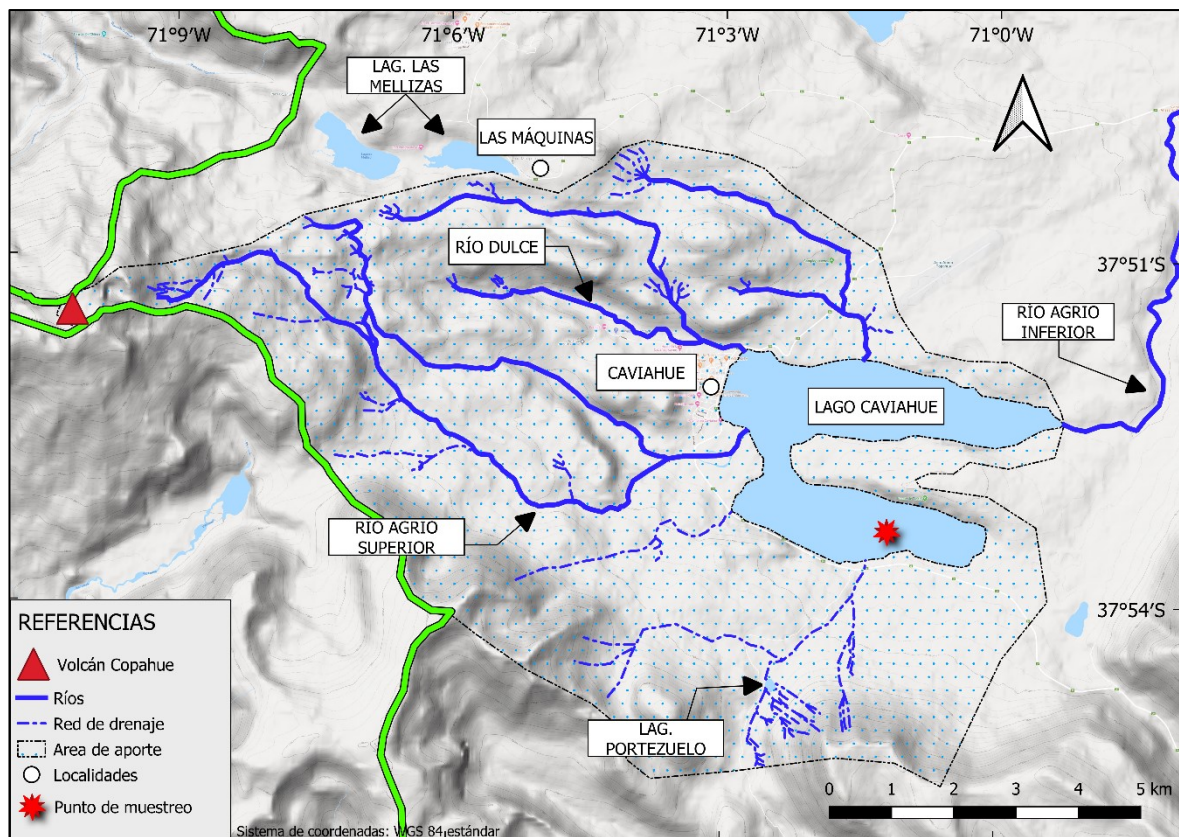


Figura 5: Delimitación de la cuenca del lago Caviahué con sus respectivos cauces de agua y red de drenaje. Existe una canalización desde el extremo este de la laguna Las Mellizas que conecta estas con el río Dulce. Se puede observar el punto de toma de muestra.

El tiempo de residencia del lago está calculado en 2.6 a 4 años, dependiendo del nivel estacional del lago y los flujos de los ríos principalmente. Los flujos de evaporación no son mucho mayores que el 5 – 10% para los flujos de los ríos, por lo que los tiempos de residencia para los elementos conservativos es similar a los del agua (Varekamp, 2008).

El punto de muestreo (Figura 5) corresponde al brazo Sur del lago, específicamente en las coordenadas 37° 53.348' S 71° 01.239' O a una profundidad de 72 m (1604 msnm). Al momento de capturar el sedimento la temperatura del agua fue de 10.5 °C promedio y un pH de 3, dicho testigo se extrajo en el marco de trabajos previos (Daga *et al.*, 2018)

El fechado mediante las técnicas isotópicas de ^{210}Pb y ^{137}Cs es generalmente aplicado en secuencias lacustres recientes debido a su vida media corta. El ^{210}Pb es un isótopo natural cuya vida media es de 22,3 años, el cual es generado en la cadena de decaimiento del ^{238}U que se encuentra en los sedimentos y escapa a la atmósfera. Para ser utilizado, el ^{210}Pb *unsupported*, procedente de la atmósfera, debe distinguirse

del ^{210}Pb *supported*, el cual es generado en los propios sedimentos (y es evaluado a través de la medición de ^{226}Ra). Para esto se miden los perfiles de actividad específica del ^{210}Pb total al cual se le descuenta el ^{226}Ra para obtener el ^{210}Pb *unsupported* (proveniente de la atmósfera) y, mediante la aplicación de modelos, es posible determinar tasas de sedimentación. Por otra parte, el ^{137}Cs es un isótopo generado artificialmente producto de las explosiones nucleares (vida media 30,07 años), el cual se deposita y acumula con los sedimentos en el cuerpo de agua, y puede identificarse en secuencias lacustres permitiendo establecer un punto de fechado (Ribeiro Guevara *et al.*, 2003). Ambos métodos generalmente se combinan.

Debido a la tasa de decaimiento de los isótopos, una secuencia de deposición normal daría como resultado un perfil de actividad específica de ^{210}Pb de comportamiento exponencial que disminuye con la profundidad. Para el caso del testigo del lago Caviahue, el perfil de ^{210}Pb no mostró una clara tendencia de decrecimiento que permitiera fechar la secuencia (Figura 6). El centímetro superior, dividido en dos muestras, muestra un decrecimiento del ^{210}Pb *unsupported*, pero los niveles inferiores hasta los 10 cm (desde 0.3 a 4.0 g cm⁻²) muestra valores bastante estables. Los niveles por debajo muestran un pequeño incremento de ^{210}Pb *unsupported* con valores igual a cero en la tefra a 11 cm (5.0 g cm⁻²). La sección de valores estables entre 1 y 10 cm (0.3 a 4.3 g cm⁻²) corresponde a un sector sin registro laminar, diferente de los niveles inferiores. El comportamiento del ^{210}Pb *unsupported* en la parte superior de la secuencia sugiere que podría no corresponder a un proceso de sedimentación regular. Además, tampoco se observó la presencia de ^{137}Cs en los niveles analizados hasta los 15 cm de profundidad (Daga *et al.*, 2018; Sergio Ribeiro Guevara, comunicación personal)

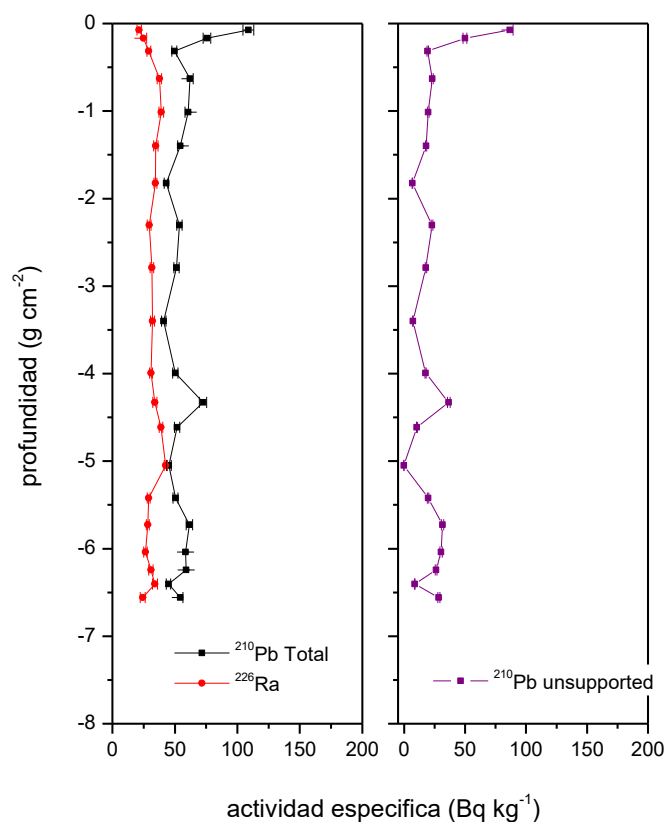


Figura 6: Perfil de ^{210}Pb del sedimento muestreado. Puede observarse que no existe un decaimiento exponencial con la profundidad, lo cual no permitió el fechado mediante este método.

4 METODOLOGÍA

Para alcanzar los objetivos propuestos en la presente investigación, se propone llevar a cabo las siguientes tareas:

4.a TRABAJO PRELIMINAR DE GABINETE

El trabajo de gabinete consistió, en primera instancia, en la recopilación y análisis de antecedentes de los trabajos realizados tanto en el área de estudio como en sectores aledaños y de trabajos que tuvieran relación directa o indirecta con la temática de este trabajo en la región y en el mundo.

4.b TRABAJO DE CAMPO

En la etapa de laboratorio, se trabajó sobre un testigo corto de sedimento del Lago Caviahue extraído por la Codirectora del presente trabajo, Dra. Daga, durante la campaña del año 2014. La definición del sitio de muestreo se llevó a cabo luego del análisis de la información disponible, como cartas geológicas y trabajos de reconocimiento de campo. Se efectuó un análisis batimétrico para seleccionar el punto de muestreo correcto: alejado de las costas, considerando a su vez que no estuviera afectado por afluentes del lago, y correspondiente a un sector de fondo del lago relativamente plano, lo cual se corrobora a través del uso de ecosonda, realizando transectas a lo largo del punto de interés. El punto de extracción correspondió a un sector relativamente central del brazo sur del lago Caviahue, a una profundidad de 72 m.

4.b.1 Muestreo

El testigo fue extraído mediante un muestreador de gravedad activado con un mensajero (Figura 7). El sistema consiste de un cabezal y un tubo muestreador, y posee un sistema de aletas que le dan estabilidad durante el viaje hacia el fondo del lago. El mismo es lanzado en posición 'abierto' para luego, mediante la soga que lo sostiene, enviar el mensajero que presiona el botón que cierra el sistema por la parte superior del tubo, atrapando el sedimento en condiciones de vacío para poder extraer el mismo hacia la superficie sin perder el material capturado. Antes de salir a superficie es colocada una tapa en la parte inferior del tubo para evitar la fuga del material sedimentario tomando, por último, los datos precisos del punto de extracción, entre ellos fecha, ubicación geográfica, cota (msnm) y profundidad. El tubo de acrílico de 8 cm de diámetro fue dispuesto para su apertura en el campo para minimizar tanto como fuere posible el movimiento del mismo y alteración de la secuencia sedimentaria. El mismo fue cortado longitudinalmente por una sierra eléctrica y separado en dos mitades por una placa de cobre. Luego se efectúa una descripción detallada del testigo obtenido y se identifican de manera preliminar los principales rasgos texturales.

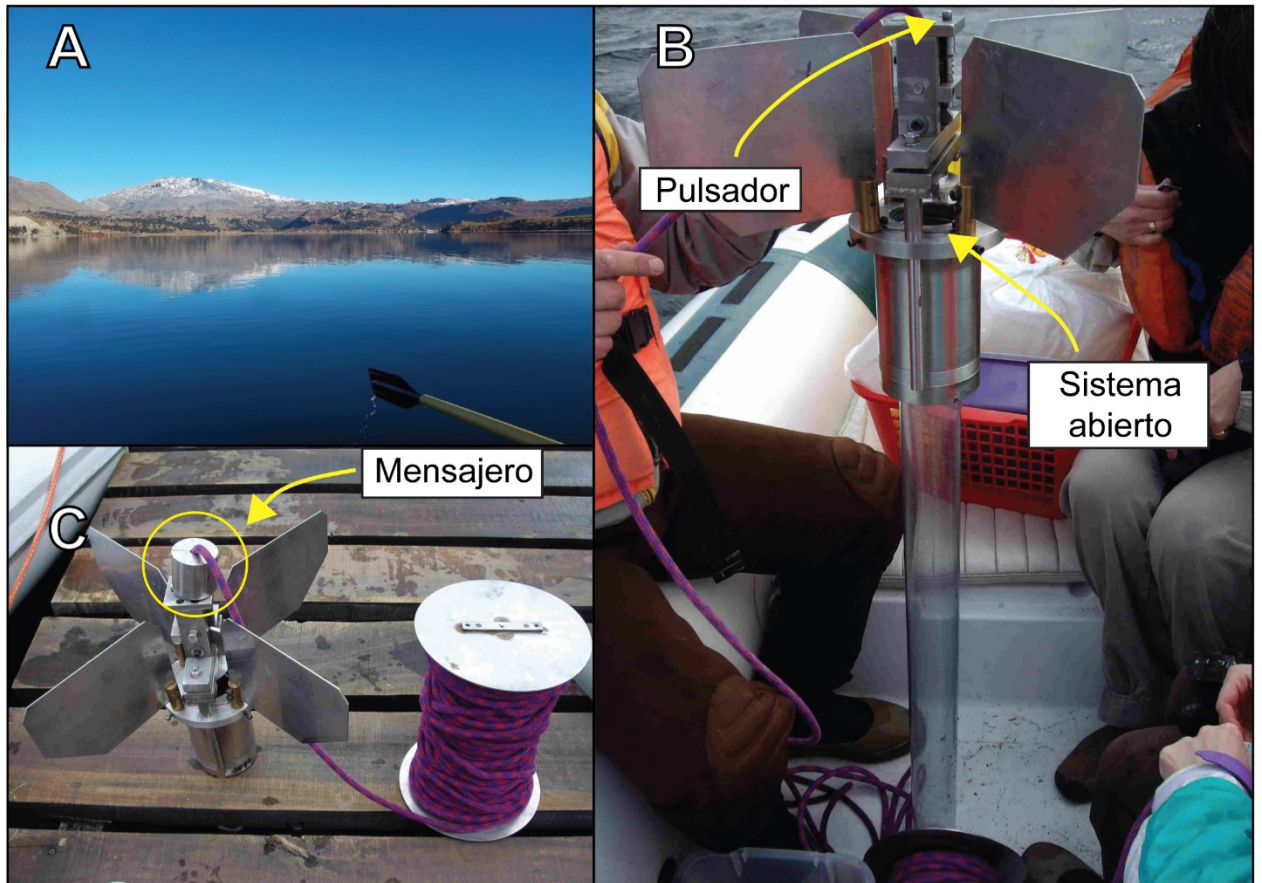


Figura 7: (A) paisaje del Lago Caviahue, vista desde el bote desde el cual se tomó el testigo. (B) muestreador de gravedad con tubo acrílico listo para sumergir. (C) muestreador con soga, se aprecia el mecanismo disparador en la punta superior del mismo (mensajero).

Dado que, en el corto tiempo, el sedimento comienza a perder humedad, algunos rasgos se van modificando, por lo cual se efectúa un registro fotográfico inmediato a la apertura. El testigo es submuestreado preferentemente cada 1 cm, o siguiendo los límites naturales observados. En el presente caso, se siguieron preferentemente los principales límites naturales en el sedimento, realizando el submuestreo hasta de 5 mm de espesor. Las muestras fueron dispuestas con su nomenclatura correspondiente en recipientes, se secaron mediante liofilización, y se almacenan para su posterior análisis a detalle.

4.c TRABAJO DE LABORATORIO

4.c.1 Criterio de selección de las muestras

Sobre el total del testigo de 69 cm, se seleccionaron nueve muestras tomando como criterio los cambios visibles de coloración, textura y variaciones granulométricas significativas en la columna, las cuales se consideraron representativas de las

variaciones observadas a lo largo del testigo (Figura 8). Para este trabajo, se utilizaron 2 g de cada una de las 9 muestras elegidas.

Posteriormente, las muestras fueron analizadas desde diferentes aspectos: sedimentología, morfología, mineralogía, geoquímica, y con distinto grado de detalle. Para ello, sobre cada una se realizó una caracterización detallada bajo lupa binocular, análisis granulométrico, análisis mineralógico y semicuantificación a través de difracción de rayos X, descripción de especies minerales a través de la utilización de microscopio petrográfico, descripción en detalle utilizando microscopía electrónica de barrido, análisis elemental puntual utilizando el sensor de energía dispersiva y análisis geoquímico con activación neutrónica instrumental.

4.c.2 Descripción en lupa binocular

Este procedimiento permite una primera descripción del material, una identificación mineral preliminar y la observación de la textura de las muestras.

- Se tomó una pequeña porción de material en estado seco (aproximadamente 50 mg), y se la dispuso sobre vidrio reloj para ser observada en lupa binocular.
- Se realizó descripción de: color (Munsell Rock Color Chart edición 2009), tamaños de partículas, textura, identificación de componentes mineralógicos y alteraciones.

La lupa binocular utilizada es marca OLYMPUS modelo SZ-11.

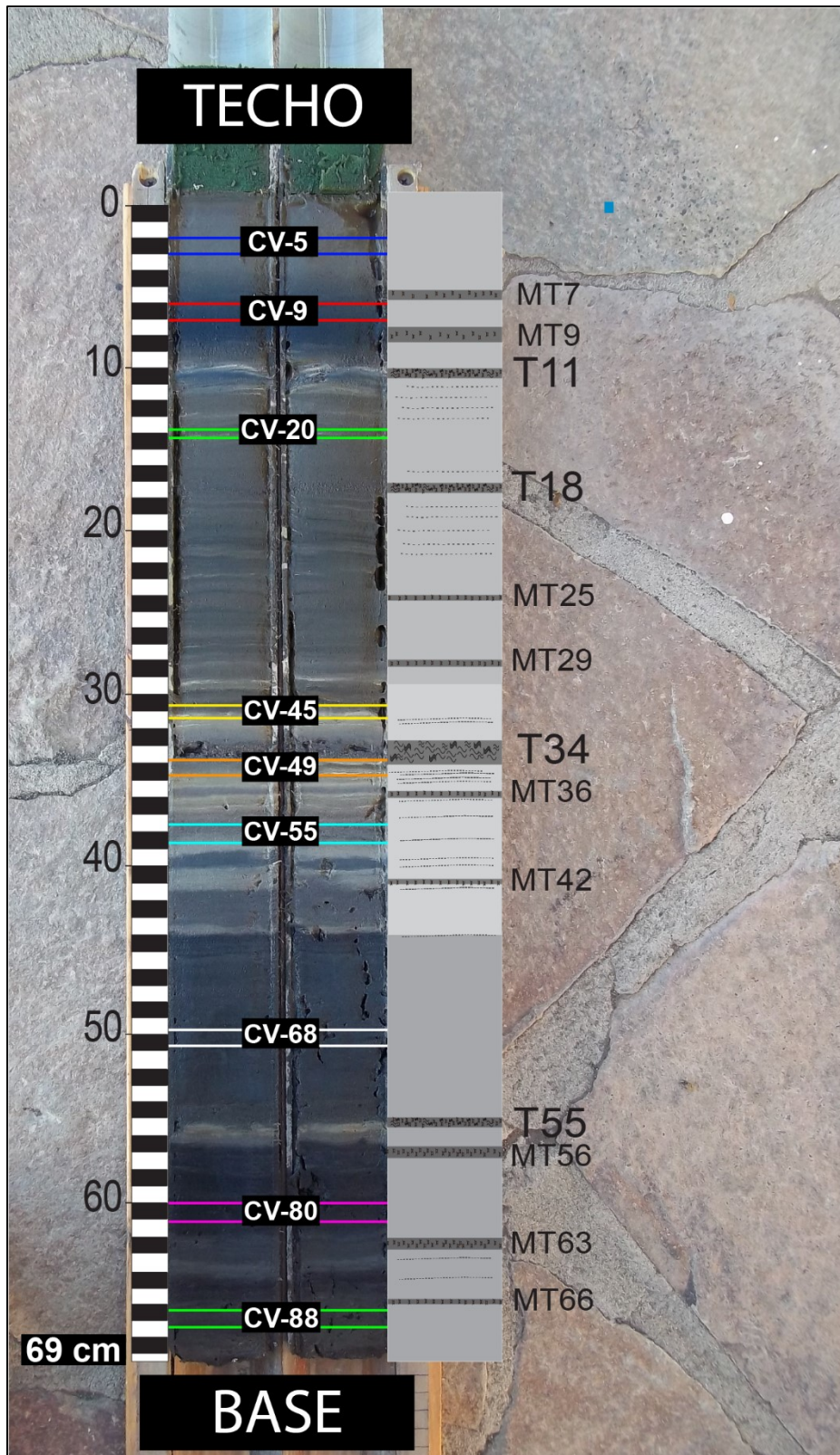


Figura 8: Testigo abierto, esquema del lugar de toma de muestras analizadas en este trabajo (CV) y esquema del testigo con niveles volcánicos identificados (tefras (T) y microtefras (MT); Daga et al., 2018) a la derecha.

4.c.3 Análisis granulométrico

Este análisis permite determinar la distribución de tamaño de partículas de un sedimento o sedimentita disgregable. En el presente trabajo las muestras fueron previamente observadas en lupa binocular lo que permitió definir que se encuentran en un rango de tamaño de grano fino; el método indicado para conocer la distribución granulométrica es por pipeteo o sedígrafo. En función de la escasa cantidad de material disponible se optó por analizar por tamizado vía húmeda de tres fracciones, siguiendo el criterio granulométrico de Udden-Wentworth: arena muy fina (125 – 62 μm) – limo grueso (62 – 31 μm) – limo medio/fino/muy fino/arcilla (31 μm - < 3.9 μm).

Procedimiento

- Se pesó 0.500 g de muestra en una balanza de precisión de $\pm 0.01\text{g}$.
- Se realizó tamizado por vía húmeda utilizando la secuencia de tamices (ASTM) #230 (62 μm), #325 (44 μm) y fondo (<44 μm).
- El retenido en cada tamiz y el pasante del fondo se colocaron en vasos de precipitado previamente tarados y se llevaron a estufa hasta peso constante.
- Se pesaron en balanza de precisión de $\pm 0,001\text{g}$ para posterior cálculo de porcentajes de cada fracción.
- Los valores obtenidos fueron expresados en porcentajes y representados en diagrama de barras.

4.c.4 Análisis mineralógico

4.c.4.a Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es un fenómeno que se produce como resultado de la interacción de un haz de RX sobre un material sólido que tenga una estructura atómica ordenada. Cuando incide un haz de rayos X a determinado ángulo, los átomos de dicha estructura cristalina se convierten en difusores de rayos X en determinadas direcciones del espacio. Si estos rayos difundidos interfieren constructivamente, se refuerzan y originan haces de rayos X secundarios intensificados que podrían entenderse como una reflexión de los rayos X provocada por planos de átomos, pero que no se limita a la superficie, sino que implica a planos internos del cristal. Esos planos son identificables a partir del valor de “d” (espaciado interplanar) obtenido mediante la ecuación de Bragg y son característicos para cada

sustancia cristalina, lo que constituye la base para la identificación de fases minerales (Whittig, 1965).

Para la determinación de la composición mineralógica sobre muestra total y menor de 2 μm se utilizó la técnica de difracción de Rayos X (DRX). Se siguieron procedimientos de rutina según Moore y Reynolds (1997).

Procedimiento

- Muestra total en polvo orientada al azar: se tomó una porción de muestra molida, pasante # 200, que se montó en porta muestras de aluminio. Los difractogramas se pasaron desde los $5^\circ 2\theta$ hasta los $60^\circ 2\theta$ a una velocidad angular de $3^\circ/\text{minuto}$. En estos difractogramas se leyeron las reflexiones $(00l)$ y (hkl) características de las fases minerales.
- Fracción $<2 \mu\text{m}$: para obtener esta fracción se tomó otra porción de muestra para la extracción de materia orgánica, se puso en contacto el sedimento con una solución de hipoclorito de sodio/agua destilada (2:1) durante 24 h en agitador plano orbital. Posteriormente se procedió al lavado por centrifugación hasta lograr un sobrenadante sin material en suspensión.

Con el material obtenido se procedió al montaje de la fracción $<2 \mu\text{m}$ orientada: a efectos de resaltar los parámetros basales de los argilominerales, se prepararon dispersiones diluidas en agua destilada y posterior extracción por pipeteo de la fracción $<2 \mu\text{m}$ a los tiempos y profundidad según la temperatura tabulada, basado en la Ley de Stokes. Luego se procedió a montar sobre vidrio portaobjeto una delgada película que se dejó secar a temperatura ambiente. Se corrieron los diagramas desde los $2^\circ 2\theta$ hasta los $40^\circ 2\theta$ a una velocidad de $3^\circ/\text{minuto}$.

- La identificación mineralógica se efectuó a través de la interpretación de difractogramas obtenidos, utilizando el software MDI Jade.
- La semicuantificación sobre muestra total de las especies identificadas se realizó utilizando el método de Bertrand y Fagel (2008) para el material amorfo y Cook *et al.* (1975) para las especies minerales, las cuales asignan factores de corrección para las diferentes fases identificadas.

Equipo utilizado para la fracción $<2 \mu\text{m}$: Difractómetro Rigaku DII Max C y Software MDI Jade perteneciente a CIMAR-CONICET.

Equipo utilizado para la fracción total: Analítica X-ray diffractometer Empryean perteneciente al Departamento de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche.

4.c.4.b Microscopía Óptica

Se realizó la observación y descripción de los componentes en las muestras analizando las propiedades ópticas tales como: hábito, forma, color, pleocroísmo, clivaje, ángulo de extinción y birrefringencia.

Procedimiento

- Se confeccionaron dos montajes, muestra total y retenido en #·230. Sobre un vidrio portaobjetos se utilizó bálsamo de Canadá como adhesivo, esparciendo sobre el mismo la fracción de sedimentos a estudiar, se colocó por encima vidrio cubreobjetos (Pérez Mateos, 1965; Parfenoff *et al.*, 1970).
- Muestra total: se realizó un conteo de 100 unidades en cuadrantes opuestos, diferenciando materiales amorfos inorgánicos, orgánicos y fases cristalinas.
- Los materiales amorfos orgánicos se definieron como diatomeas y para la cuantificación de las mismas, se siguió el criterio de Schrader y Gersonde (1978).
- Los materiales amorfos inorgánicos se definieron siguiendo el criterio de isotropía óptica, utilizando luz polarizada en microscopio petrográfico.
- Muestra #230: se realizó un conteo de 100 unidades en cuadrantes opuestos, determinando para cada uno de los minerales, propiedades como: color, hábito, forma, clivaje, maclas y ángulo de extinción.
- Para el tratamiento de los datos fueron utilizadas planillas de Excel y gráficos de barra y/o combinados para facilitar la lectura e interpretación de los mismos.

4.c.5 Microscopia electrónica de barrido

La observación en microscopio electrónico de barrido (MEB) se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra. Estas interacciones originan la emisión de electrones secundarios (SE), de electrones retrodispersados (BSE) y de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra para el análisis químico cualitativo y, en algunos casos, semicuantitativo (EDS). Dichas emisiones son capturadas por diferentes detectores

que amplifican la señal emitida por la superficie de la muestra cuando es barrida por un delgado haz de electrones (Chen & Chen, 2015).

En el presente trabajo esta técnica se utilizó para analizar textura y composición química de los sedimentos.

Procedimiento

- Se seleccionaron 10 muestras que se consideraron representativas de cada unidad en particular, incluyendo laminaciones, zonas oscuras, claras y moteadas, tratando de esta forma de incluir todos los rasgos a evaluar.
- Las muestras fueron montadas sobre portamuestra y metalizadas con Au en condición de vacío (Figura 9).
- Se observó: tamaño de grano, morfología, relaciones entre los componentes e identificación de los mismos.
- Para determinar la composición química de los componentes se realizaron microanálisis puntuales y por área con un detector de Energía Dispersiva de rayos X (EDS).

Las imágenes fueron obtenidas con magnificaciones hasta 1600X. Las condiciones de operación: 3Kv, 4Kv y 15Kv.

Equipo utilizado: SEM Inspect S50 con EDS acoplado, junto con el software propio del equipo, perteneciente al Departamento de Caracterización de Materiales, dependientes del Centro Atómico Bariloche (Figura 10).

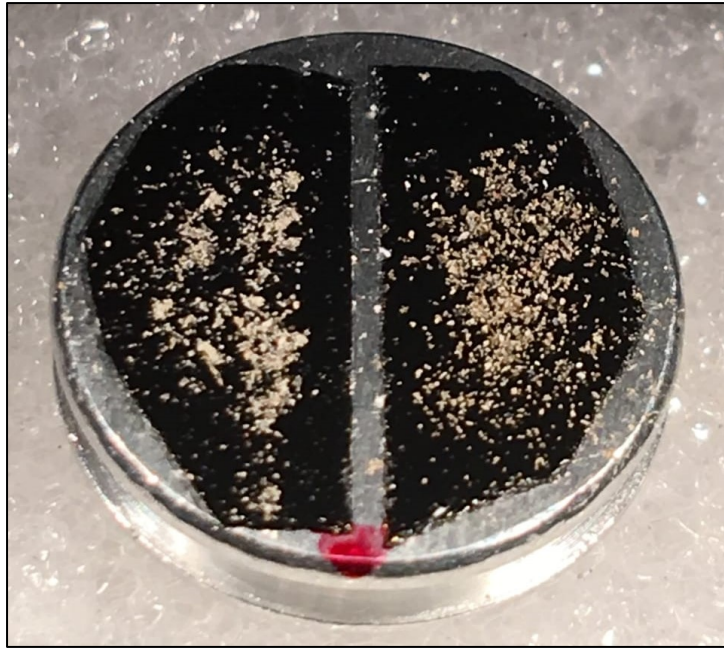


Figura 9: portamuestra preparado para observación.



Figura 10: SEM Inspect S50, (Departamento de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche).

4.c.6 Análisis geoquímico

Las concentraciones elementales fueron determinadas mediante Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (AANI) en el reactor nuclear de investigación RA-6 (Centro Atómico Bariloche). El análisis por activación neutrónica es un método de determinación cualitativa y cuantitativa de elementos basado en la medición de la radiación característica de los radionucleidos que se forman al irradiar materiales con neutrones. Este método se basa en la medición de la radiación liberada por el decaimiento de los núcleos radioactivos formados al momento posterior de irradiar los materiales con neutrones en un reactor de investigación. Los patrones de decaimiento obtenidos en los distintos tiempos de medición son enlazados con cada elemento pudiendo determinar además la cantidad de cada uno. Este método utiliza poca cantidad de material y es no destructivo, por lo que la muestra se mantiene inalterada (Muecke, 1980).

Procedimiento

- Se colocaron 100 mg de muestra de sedimento de cada muestra en recipientes separados de nylon limpios para evitar la contaminación de los mismos con material foráneo, tomando una forma final de disco de ≤ 1 mm de espesor y 1 cm de diámetro
- Se efectuaron dos irradiaciones por cada muestra, una corta de unos minutos y una larga de entre 10-12 horas. Se tomaron tres espectros (4, 12, 48 h de medición) luego de diferentes tiempos de decaimiento (7 y 20 días, 4 meses).
- Las mediciones de los espectros gamma fueron realizadas mediante un detector HPGe y un analizador multicanal. Para la medición del último espectro las muestras fueron trasvasadas a recipientes no irradiados.
- Se obtuvieron los elementos mayoritarios Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, K, y Ti, los elementos de tierras raras La, Ce, Dy, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, y otros elementos trazas como Sb, As, Ba, Br, Cs, Zn, Co, Cr, Hf, Sc, Sr, Rb, Ta, Th, U, V, y Zr.

Las mediciones se realizaron en el Reactor de Investigación RA-6, propiedad de la CNEA, Centro Atómico Bariloche (Figura 11).



Figura 11: reactor RA-6, Centro Atómico Bariloche.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.a INTRODUCCIÓN

El testigo utilizado en este trabajo fue previamente analizado por Daga *et al.*, (2018), para la identificación de registros de la actividad volcánica del volcán Copahue y así poder reconstruir el historial de erupciones del mismo. Los autores identificaron cuatro niveles de tefras macroscópicas (T11, T18, T34 y T55) y nueve niveles de microtefras (MT7, MT9, MT25, MT29, MT36, MT42, MT56, MT63 y MT66), cada uno de ellos descritos según la profundidad (Figura 12). Estos niveles se hallan compuestos por trizas vítreas, minerales y líticos volcánicos en el caso de las primeras mencionadas, y mayor abundancia de trizas vítreas en el sedimento en el segundo caso.

5.b DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS

El testigo muestreado está compuesto de un material de tamaño de grano predominantemente limoso a arcilloso, de color gris medio a claro, en partes gris oscuro y en menor proporción marrón verdoso; el mismo posee un aspecto laminado y en sectores masivo. Como puede observarse en la Figura 12, las laminaciones son milimétricas y se aprecian bandeados que corresponden a cambios bruscos de coloración y/o texturales.

Los niveles a analizar se seleccionaron de acuerdo a las variaciones de coloración observadas en el testigo, como representativas de dichas variaciones, evitando los niveles identificados previamente por Daga *et al.* (2018) como cenizas volcánicas.

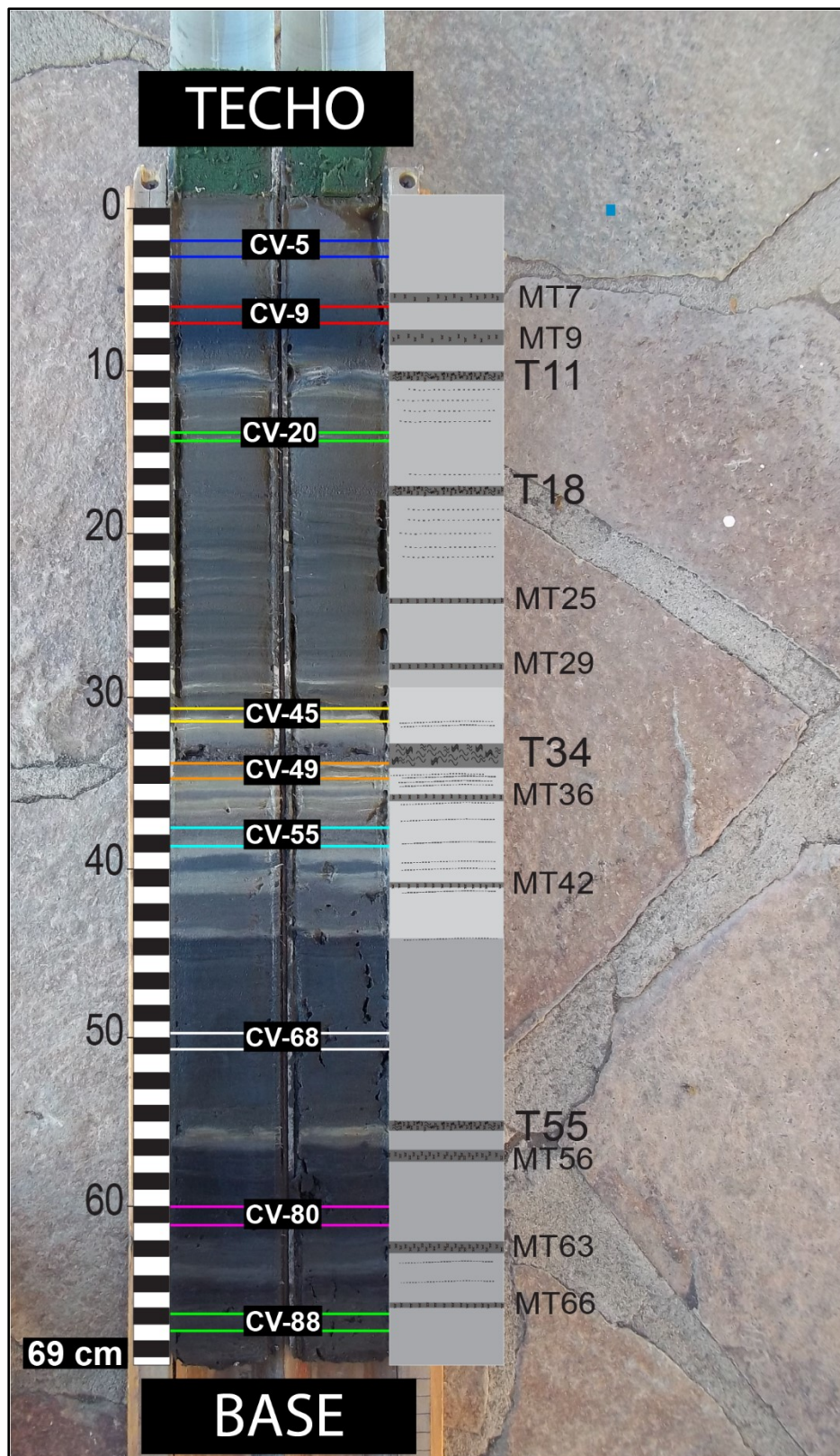


Figura 12: Testigo muestreado del lago Caviahué. Se pueden observar las zonas de donde se extrajeron las diferentes muestras utilizadas en este trabajo y sus nomenclaturas correspondientes. En gris a la derecha, posición de los niveles de tefras (T) y microtefras (MT) identificadas, tomado de Daga et al. (2018).

A lo largo del testigo son definidas cuatro zonas, basadas en cambios de coloración y/o texturales: la primera zona de 0–10 cm, la componen las muestras CV-5 y CV-9; la segunda, de 10–30 cm, integrada por la muestra CV-20; la tercera, de 30–44 cm, compuesta por las muestras CV-45 (CV-45b y CV-45v), CV-49 (CV-49b y CV-49m), CV-55; la cuarta zona, que se desarrolla desde 44 a 69 cm (profundidad final) está constituida por las muestras CV-68, CV-80 y CV-88. Se describen a continuación los sedimentos observados con lupa binocular en las muestras de cada Zona correspondiente.

Zona 1 (0-10 cm; Figura 13)

- CV-5 (3-4 cm de profundidad): el material presenta coloración homogénea gris oliva claro (5Y 6/1) (Figura 14A), es equigranular, de aspecto arcilloso a limoso compuesta de mayor a menor medida por fragmentos de vidrio volcánico translúcidos y ocreos, de tamaño inferior a 1 mm; fragmentos oscuros, negros, con brillo semimetálico iridiscente, de bordes subangulosos a angulosos, los cuales son identificados como fragmentos de magnetita dado su comportamiento sensible ante campos magnéticos inducidos (imán); fragmentos volcánicos líticos, negros, de brillo mate con bordes angulosos a subangulosos; en menor proporción, feldespato subhedral a anhedral, de coloración blanquecina a traslucido en fragmentos menores de 1 mm; y material orgánico visible como restos vegetales y diatomeas. Todo el material se encuentra recubierto por un material arcilloso/limoso de color gris castaño, siendo este el más abundante de toda la muestra.
- CV-9 (7-8 cm de profundidad): coloración gris oliva claro (5Y 6/1) (Figura 14B), de aspecto arcilloso a limoso, equigranular, posee poros visibles de tamaño menor a 1 mm de diámetro, textura masiva y sin estructuras visibles. Mayormente compuesta por fragmentos de vidrio volcánico translúcidos y ocreos, de tamaño inferior a 1 mm; fragmentos oscuros, negros, con brillo semi metálico iridiscente, de bordes angulosos a subangulosos, magnéticos, los cuales son identificados como magnetita; fragmentos volcánicos líticos, negros, de brillo mate con bordes angulosos a subangulosos; en menor proporción feldespato subhedral a anhedral, de coloración blanquecina a traslucido en fragmentos menores de 1 mm; fragmentos anaranjados de bordes subangulosos a subredondeados (vidrio volcánico alterado?) de

tamaño menor a 1 mm; y material orgánico visible como restos vegetales. Todo el material anteriormente descrito se encuentra recubierto total o parcialmente por un material muy fino de color gris castaño.

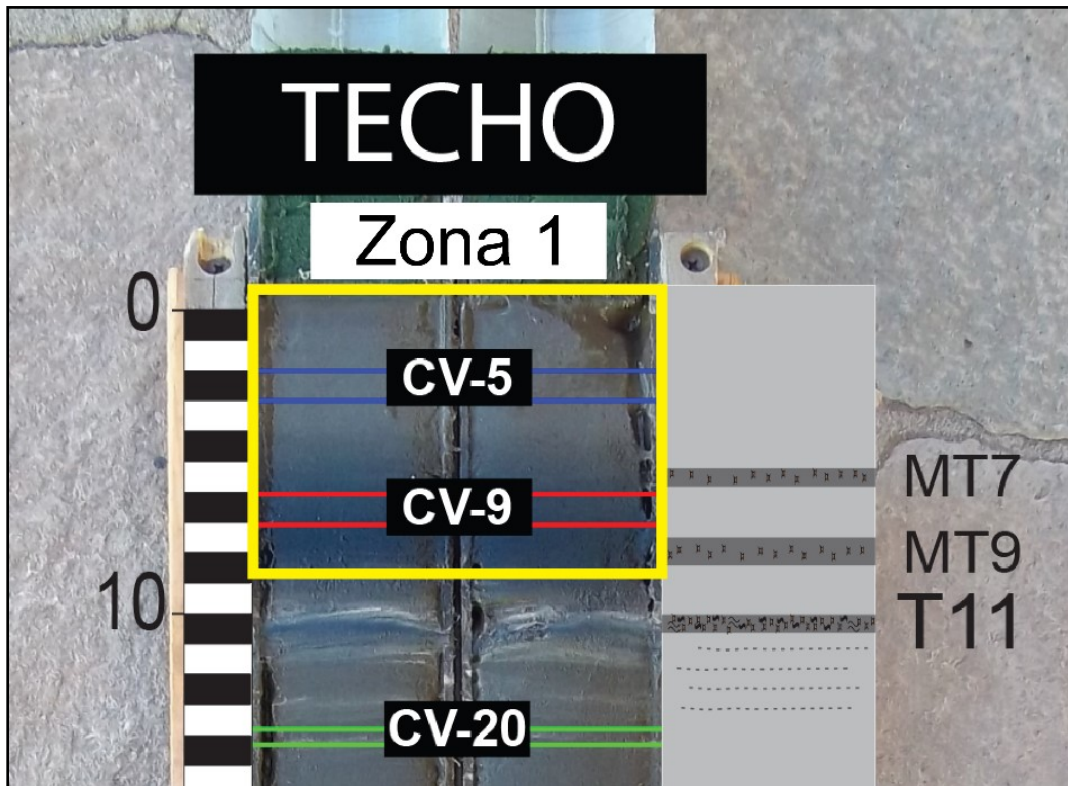


Figura 13: Delimitación de la zona 1 con la ubicación de las muestras.

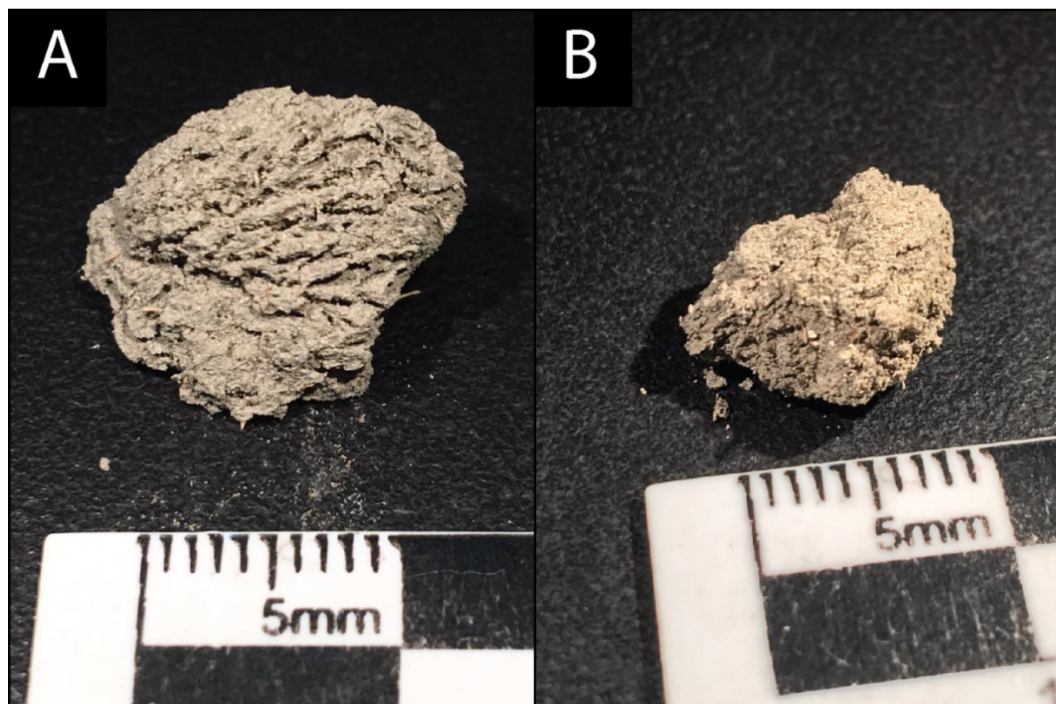


Figura 14: Sedimentos correspondientes a la Zona 1: A: CV-5; B: CV-9.

Zona 2 (10-30 cm; Figura 15):

- CV-20 (14.5-15 cm de profundidad): este intervalo presenta dos colores, a lo largo de un bandeado de entre 2 a 5 mm de espesor: una sección gris oliva claro (5Y 5/2) y la otra gris verdoso claro (5GY 8/1). Los contactos entre colores constituyen superficies de debilidad, presentando cierta friabilidad preferencialmente por dichos planos. En ambos casos el material es limoso a arcilloso, con presencia de fragmentos volcánicos líticos negros, de bordes subangulosos a angulosos, brillo mate; fragmentos de magnetita de brillo metálico iridiscente, subangulosa a angulosa; cristales fragmentados de plagioclasa de coloración blanquecina, en parte en tamaños microcristalinos, de forma redondeada a subredondeada; fragmentos de vidrio ocre. Se identifican elementos fibrosos en ambas franjas, de coloración castaño anaranjados, elongados, frágiles; la sección verdosa posee mayor cantidad de material orgánico reconocible (restos vegetales y diatomeas) que su contraparte de tonalidad más clara (Figura 16).

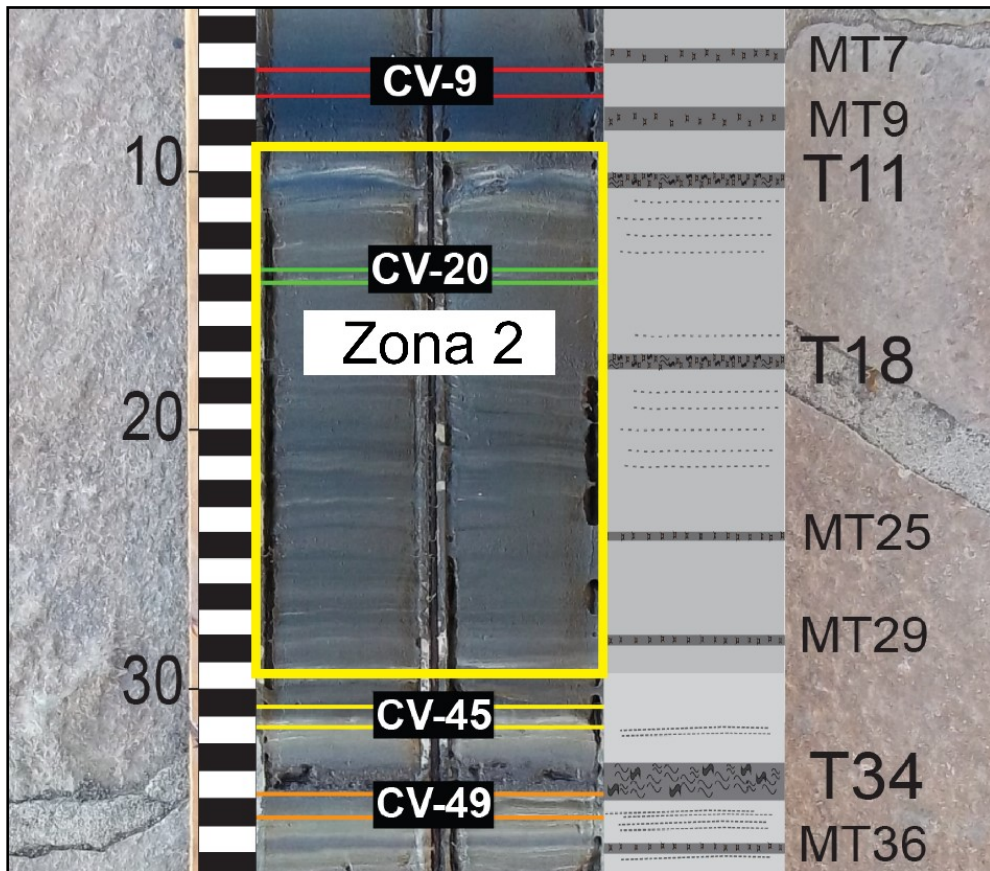


Figura 15: Delimitación de la zona 2 con la ubicación de las muestras.



Figura 16: Sedimento correspondiente a la Zona 2: CV-20, se observan las variaciones de coloración en el sedimento.

Zona 3 (30-44 cm; Figura 17):

- CV-45 (31-31,5 cm de profundidad): esta muestra está compuesta por sedimento de tamaño de grano predominantemente limoso a arcilloso, posee una laminación de dos tonalidades, un sector más oscuro de color gris oliva claro (5Y 6/1) denominada CV-45v y una porción más clara gris verdoso claro (5GY 8/1) que será nombrada CV-45b (Figura 18A). En general, todo el nivel posee menor proporción de material mineral reconocible, siendo mucho más abundante el polvo muy fino (arcilloso/limoso) de color gris que recubre todas las partículas. Dentro de los fragmentos reconocibles se pueden enumerar: fragmentos líticos, de color negro a gris muy oscuro, brillo mate y bordes subangulosos; vidrios de color ocre e incoloros, translucidos, de bordes angulosos, en determinados individuos puede identificarse fractura concoidea; feldespatos de color blanquecino, subredondeado, en parte de tamaño microcristalino y fragmentos de color verdoso (¿píroxeno?).
- CV-49 (34-35 cm de profundidad): en este intervalo es observado un laminado fino de dos colores interdigitados en láminas de aproximadamente 1 mm de

espesor (Figura 18B), una de color gris verdoso claro (5GY 8/1), denominada CV-49b y otra oliva pálida (10Y 6/2), nombrada como CV-49m, representando planos de fisilidad en el fragmento. En la muestra se encuentran: fragmentos volcánicos líticos, color negro, subangulosos a angulosos, brillo mate; magnetita, de color negro, brillo metálico iridiscente, subangulosa; feldespato, incoloro, translucido, brillo parcialmente vítreo, subhedral, en parte de tamaño microcristalino; fragmentos de vidrio volcánico ocre y amarillentos, en parte rojizos, de bordes angulosos a subangulosos, alterado; y, en menor proporción, material de origen orgánico, restos vegetales y diatomeas. Los componentes clásticos tienen tamaños menores a 1 milímetro, encontrándose principalmente en la fracción arena mientras que de manera aislada se identifican fragmentos clásticos de granulometría limo, los cuales se encuentran cubiertos por material fino de coloración gris castaño (material granulométricamente arcilloso).

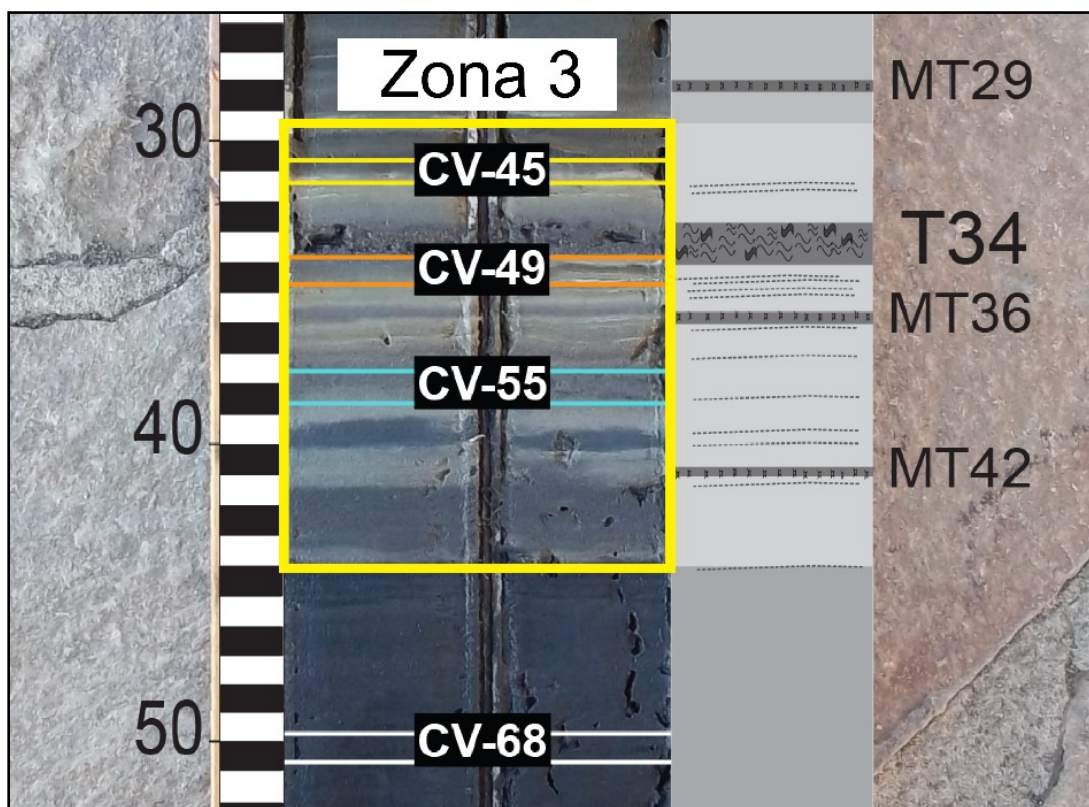


Figura 17: Delimitación de la zona 3 con la ubicación de las muestras.

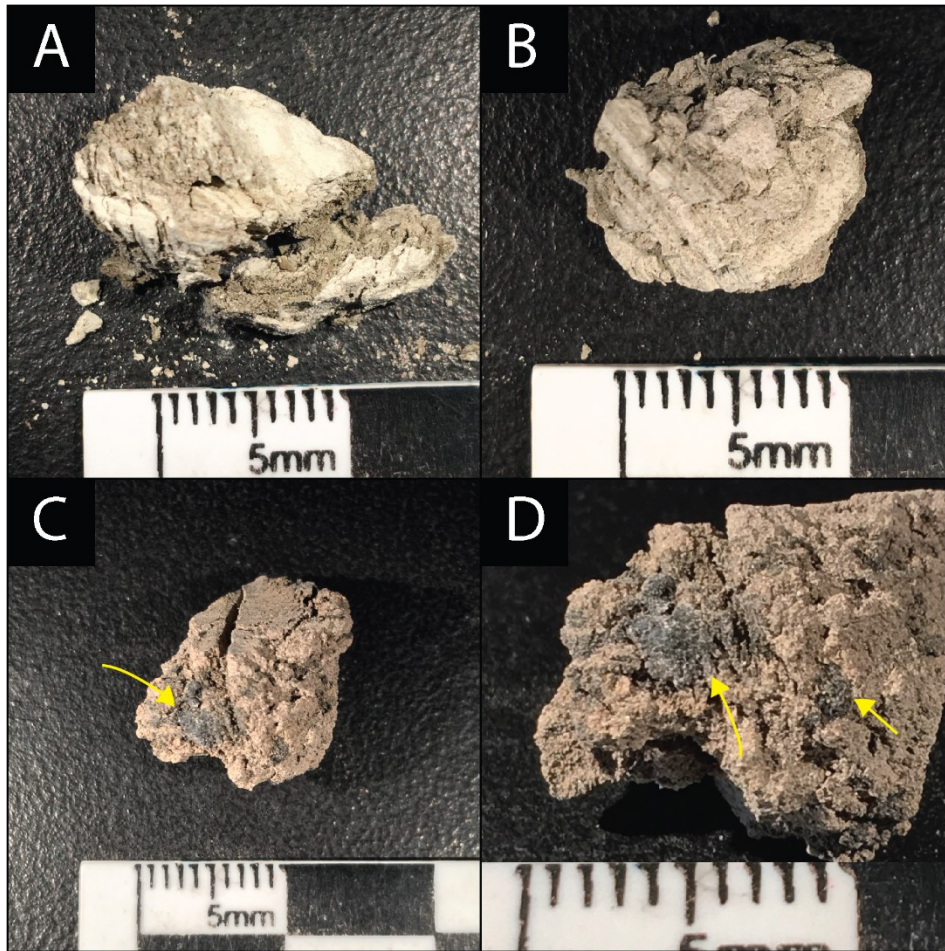


Figura 18: Sedimentos correspondientes a la Zona 3: A: CV-45; B: CV-49; C y D: CV-55. En A y B, se observa el laminado de dos tonalidades. En C y D, se observa el moteado de color gris azulado.

- CV-55 (38-39 cm de profundidad): esta muestra presenta un color homogéneo castaño amarillento claro (10YR 6/2), con un moteado suave en áreas localizadas de color gris azulado medio (5B 5/1) (Figura 18C, D); el material es homogéneo y de textura porosa. En la fracción clástica se identifica: abundante pirita de color negro, con brillo metálico, de formas redondeadas, en agregados y suelta; feldespato traslúcido a blanquecino, subhedral; fragmentos volcánicos líticos negros, con brillo mate, subangulares a angulares; fragmentos de magnetita, de color negro, brillo metálico iridiscente; vidrio volcánico de coloración amarillento y rojizo, de bordes angulosos; en menor proporción material de origen orgánico (restos vegetales y diatomeas). Además, se encuentran fibras elongadas y frágiles dispersas ocasionalmente. Todo el material descrito se encuentra recubierto por un material fino de color castaño amarillento claro (material tamaño arcilloso/limoso).

Zona 4 (44-69 cm; Figura 19):

- CV-68 (50-51 cm de profundidad): este intervalo es caracterizado por ser de color castaño amarillento pálido (10YR 7/4), masivo, de textura porosa, y presenta un moteado anaranjado a ocre (alteración) (Figura 20). En la fracción clástica se identifican: fragmentos volcánicos líticos de color negro, brillo mate y bordes angulosos; fragmentos dispersos y poco abundantes de magnetita, de color negro, brillo metálico iridiscente; feldespato, de color traslucido a blanquecino, subhedral, en parte de tamaño microcristalino; fragmentos de vidrio volcánico de color amarillento y rojizo, anguloso a subanguloso. Todo el material reconocible se encuentra recubierto por un material de tamaño arcilloso/limoso de coloración gris castaño.

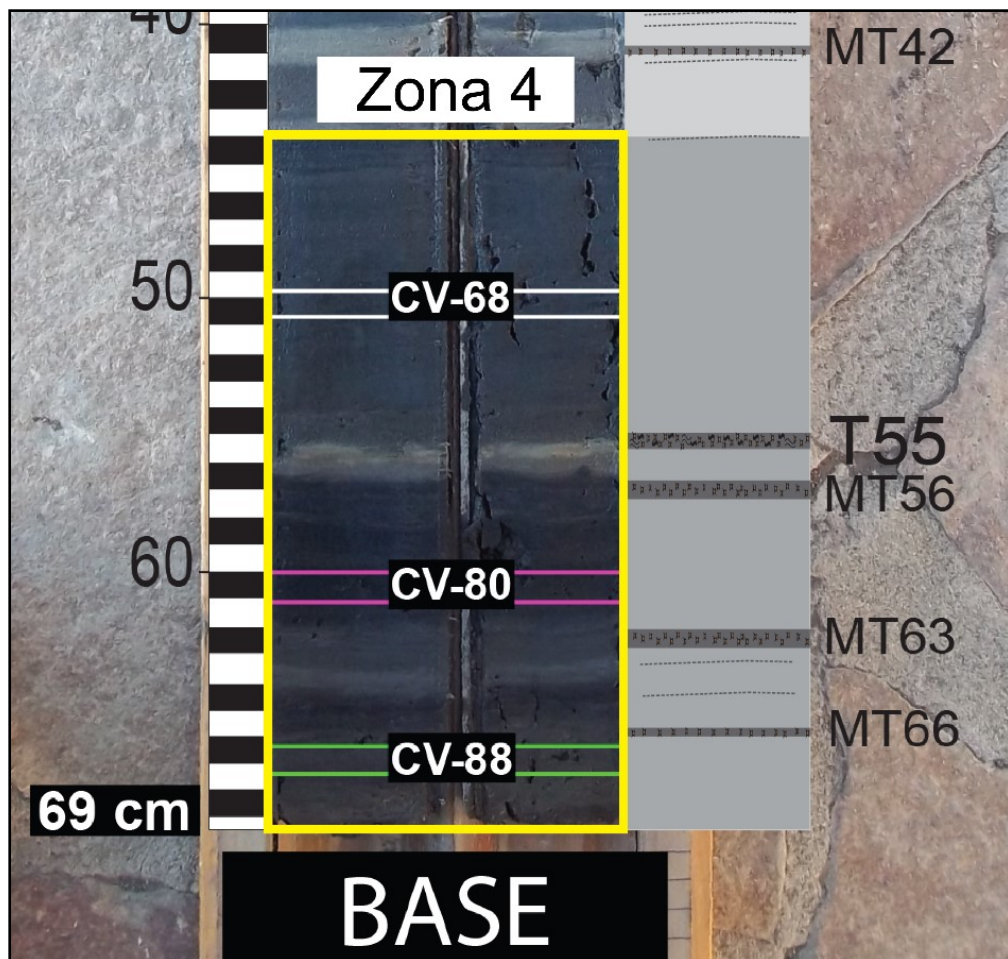


Figura 19: Delimitación de la zona 4 con la ubicación de las muestras.

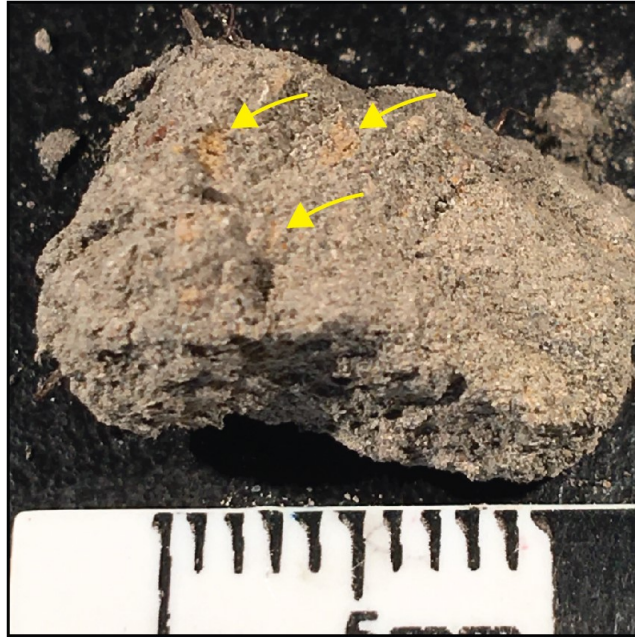


Figura 20: Sedimento correspondiente a la Zona 4: CV-68. Se observan los nódulos de coloración grisácea y anaranjado.

- CV-80 (60-61 cm de profundidad): esta muestra presenta un color homogéneo ocre amarillento (5Y 6/4), es masiva y de textura porosa (Figura 21A). Dentro de la fracción clástica se identifican: fragmentos volcánicos líticos dispersos de color negro, bordes angulosos y brillo mate; feldespatos, de color blanco a translúcido, subhedral a anhedral; vidrio volcánico de tonalidades ocre y castaño, subangular y angular. En este nivel en particular se identifica mayor proporción de diatomeas que en el resto de los niveles analizados, con formas ovoidales transparentes. Toda la fracción se encuentra recubierta por material muy fino tamaño arcilloso de color ocre amarillento.
- CV-88 (66-67 cm de profundidad): este intervalo posee una coloración castaño amarillento pálido (10YR 6/2) (Figura 21B). La muestra es equigranular, masiva, y presenta una textura porosa. En determinadas áreas se observa un moteado de color anaranjado posiblemente de alteración. En la fracción clástica se identifica: vidrio volcánico castaño, translucido, angulosos y subangulosos; feldespatos, blanquecino e incoloro translucido, subhedral, en parte de tamaño microcristalino; escasos fragmentos líticos volcánicos, de color negro, brillo mate y bordes angulosos. Todo el material anteriormente descrito se encuentra recubierto por material ocre muy fino (arcilloso/limoso).

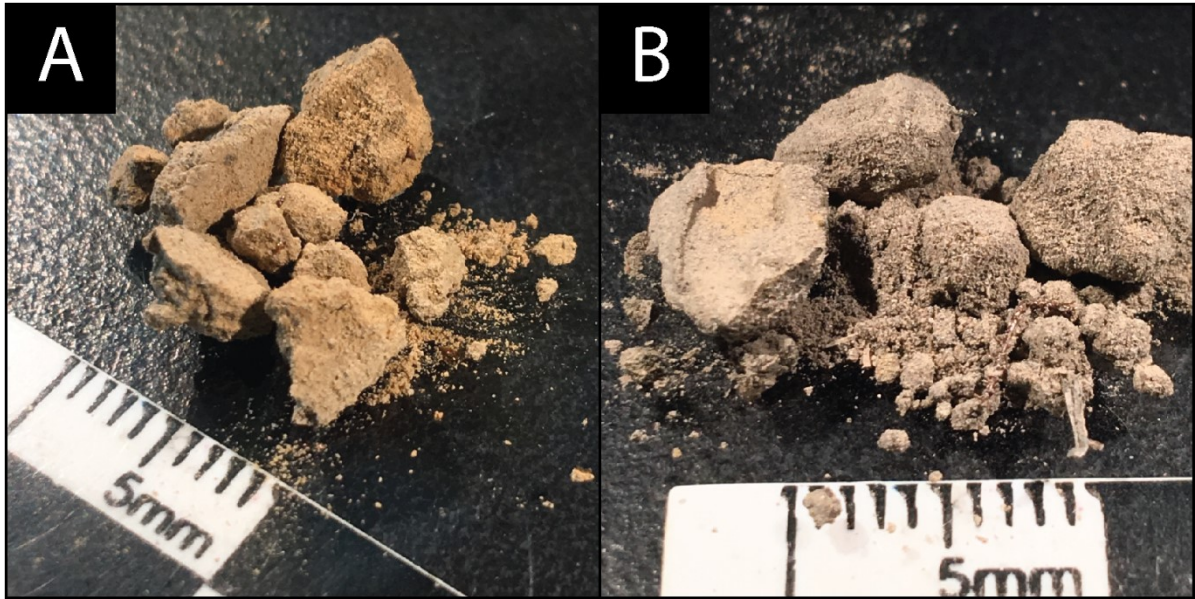


Figura 21: Sedimentos correspondientes a la Zona 4: A: CV-80; B: CV-88.

En líneas generales, el sedimento descrito presenta similitudes marcadas desde el punto de vista de sus componentes, todas las muestras observadas poseen un componente clástico equivalente, donde no se visibilizan cambios granulométricos perceptibles a lo largo del testigo. Las variaciones entre niveles están dadas por las notables diferencias de coloración; en todos los casos fue observado que la tonalidad es brindada por el sedimento limoso–arcilloso suelto que recubre la fracción clástica visible, siendo el más abundante en proporción.

5.c ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO

Los resultados obtenidos se presentan siguiendo el criterio de diferenciación por zonas expresado anteriormente en la descripción de muestras.

En este sentido se observó que en la Zona 1 domina la fracción limo medio-arcilla y en la Zona 2 la fracción arena muy fina. En la Zona 3, en cambio, predomina la fracción arcilla en la parte superior mientras la fracción arena domina hacia la base. En la Zona 4, el dominio es marcadamente arcilloso en el tope y hacia la base el segmento es limoso grueso y con ausencia de la fracción arenosa (Tabla 1).

Tabla 1: Resultados del análisis granulométrico. Zonas propuestas por cambios de coloración y/o texturales.

	ZONAS POR CAMBIOS DE COLORACIÓN Y/O TEXTURALES								
	ZONA 1 (0-10 cm)		ZONA 2 (10-30 cm)	ZONA 3 (30-44 cm)			ZONA 4 (44-69 cm)		
	CV-5	CV-9	CV-20	CV-45	CV-49	CV-55	CV-68	CV-80	CV-88
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
ret #230 (62 µm) arena muy fina	30.8	34.1	55.2	18.3	11.8	41.6	30.3	31.1	0
ret #325 (44 µm) limo grueso	9.3	19.7	11.3	12.9	10.9	19.5	27.7	22	54.7
pte #325 (<44 µm) limo medio-arcilla	59.8	46.2	33.6	68.8	77.2	38.8	42	46.9	45.3
total	100	100	100	100	100	100	100	100	100

La actividad eruptiva del volcán Copahue, con emisión de material piroclástico, es un proceso frecuente que afecta al lago Caviahue y su área de aporte. Debido a esto, los resultados obtenidos se analizaron teniendo en cuenta la influencia que podría ejercer en la granulometría de los sedimentos lacustres la caída de cenizas volcánicas tanto sobre el lago (representada por los niveles de tefras y microtefras identificados por Daga *et al.* (2018)) como en la cuenca (mediante la disponibilidad de material alóctono que puede ser transportado al lago). En la Zona 1, el dominio del tamaño <44 µm podría evidenciar la ausencia de material volcánico, generalmente de granulometría mayor, o en su defecto, presencia de material piroclástico fino, resultado de procesos de retrabajo, depósitos resedimentarios sineruptivos, o ambos.

En la Zona 2, el único representante del intervalo (CV-20), arroja un dominio arenoso muy fino. Si bien puede no ser representativo de toda la zona, dicho nivel se ubica por arriba de un nivel de tefra macroscópico.

Entre las muestras CV-45 y CV-49 (Zona 3) existe un nivel identificado de tefras macroscópicas (T34, Daga *et al.* 2018). Sin embargo, no puede establecerse una relación entre la presencia de este material y la granulometría registrada ya que el nivel por encima es granulométricamente fino. Hacia la base (CV-55), este intervalo se vuelve notablemente arenoso muy fino, aunque no se encuentra afectado por niveles de tefras inmediatos inferiores. En cambio, dicho rasgo puede estar influenciado por condiciones ambientales, como por ejemplo aumento de caudal de sus afluentes (Rio Agrio Superior, Rio Dulce y/o laguna Portezuelo), lo que eventualmente traería mayor cantidad de material y de mayor granulometría (por el

aumento en la energía del sistema), originado posiblemente por incremento de precipitaciones (lo cual se irá evaluando posteriormente).

En la Zona 4, la muestra CV-68 se encuentra en una sección aparentemente masiva del sedimento, con un dominio arcilloso, que se mantiene en la muestra CV-80, mientras que hacia la base de la zona (y del testigo) el sedimento aumenta el tamaño de grano, con predominio de la fracción limo. Este ligero aumento de la granulometría no puede ser relacionado, en principio, a presencia de material volcánico como se mencionó anteriormente, sino que podría ser originado por numerosas causales ambientales.

El criterio adoptado de diferenciación por colores y/o texturales en la descripción del sedimento en lupa binocular podría verse modificado a partir de los resultados del análisis granulométrico. Teniendo en cuenta los datos de la Tabla 1, se replantea la Zona 1, combinándola con la Zona 2. De esta forma, la secuencia sedimentaria queda dividida en tres Zonas, definidas de base a techo en Zona Inferior (1): 69 – 44 cm, secuencia que comienza con sedimento limoso y culmina con arcilloso; Zona Media (2): 44 - 31 cm, comienza arenosa y culmina arcillosa; y Zona Superior (3): 31 – 0 cm, de base arenosa y, hacia el techo, arcillosa (Tabla 2; Figura 22). De esta forma, cada Zona delimitada cumple con un ciclo grano decreciente de base a techo. Dichos ciclos pueden interpretarse a nivel de cuenca, considerando los procesos que entran en juego en la sedimentación del lago, por ejemplo, ambientales, tanto meteorológicas como actividad volcánica. Si bien el número de muestras utilizadas para la definición de las zonas es limitado, se toma como criterio adicional a la observación de coloración y/o textural. Para lograr una interpretación fehaciente serán incorporados nuevos datos en futuros análisis.

Tabla 2: Resultados del análisis granulométrico. Zonas propuestas por secuencias granulométricas.

	ZONAS PROPUESTAS POR SECUENCIAS GRANULOMÉTRICAS								
	Superior (3) (0-31 cm)			Media (2) (31-44 cm)			Inferior (1) (44-69 cm)		
	CV-5	CV-9	CV-20	CV-45	CV-49	CV-55	CV-68	CV-80	CV-88
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
ret #230 (62 μm)	30.8	34.1	55.2	18.3	11.8	41.6	30.3	31.1	0
ret #325 (44 μm)	9.3	19.7	11.3	12.9	10.9	19.5	27.7	22	54.7
pte #325 (<44 μm)	59.8	46.2	33.6	68.8	77.2	38.8	42	46.9	45.3
total	100	100	100	100	100	100	100	100	100

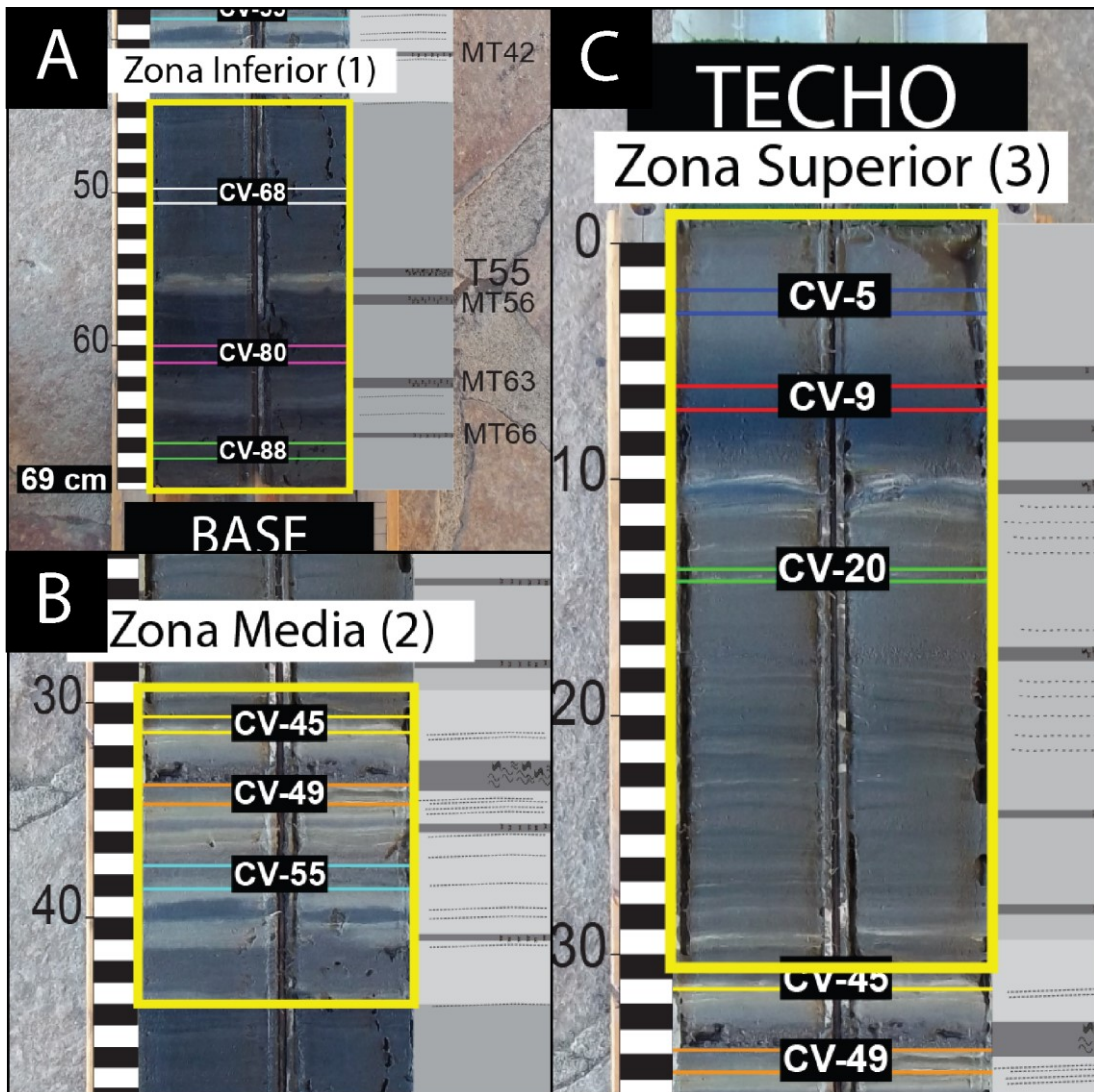


Figura 22: Configuración de las zonas según resultados granulométricos. A: Zona Inferior (1); B: Zona Media (2) y C: Zona Superior (3).

5.d ANÁLISIS MINERALÓGICO

5.d.1 Mineralogía por difracción de rayos x (DRX)

5.d.1.a Muestra total

La composición mineralógica de la fracción total de los sedimentos estudiados por DRX está marcadamente dominada por material amorfo, representando entre el 64 y 85% del total. En menores proporciones, se identificaron: feldespato plagioclasa de las variedades de la serie albita/anortita -5.9 a 10,5-, cristobalita entre 1,6 y 22.3%, piroxeno entre 0,9 y 2,1% y tridimita 0,4 a 4.7%; como fases traza (<1%) se identificó magnetita - 0.6% -, cuarzo 0.6% y pirita 0.5% (valores promedio). En muy escasa proporción, se identificaron alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) y natroalunita ($NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), aunque no fue posible realizar su semicuantificación con el método seleccionado. La muestra CV-55 se diferenció por poseer el mayor porcentaje de pirita, alcanzando 1.5%.

En la Figura 23 se muestra la composición promedio de los niveles analizados mientras que en la diatomeas.

Tabla 3 y en la Figura 24 se presentan los porcentajes correspondientes a cada nivel. En la Figura 25, por otra parte, se pueden observar los valores graficados sin la influencia del material amorfo para una mejor representación de la fracción mineral clástica. Dada la presencia de laminaciones en las muestras CV-45 y CV-49 se realizó el análisis composicional mediante DRX a cada coloración por separado, excepto en el caso de la CV-49m para la cual no se contó con la suficiente masa para realizarlo. Como resultado, para el análisis mineralógico mediante DRX, la muestra CV-45 es separada en CV-45b y CV-45v, y la CV-49 corresponde a CV-49b. Las distintas coloraciones de la CV-45 muestran diferencias principalmente en la proporción de cristobalita y tridimita presentes, siendo mayor en la sección CV-45b respecto a la CV-45v. Esta última posee hasta un 21% más de material amorfo que su contraparte más clara.

Si bien el material amorfo es mayoritario y elevado en la totalidad de las muestras (>64%), los mayores valores se encuentran en las muestras CV-9, CV-45v y CV-80, con un 85%; mientras la primera corresponde al sedimento entre los 7-8 cm de profundidad (Zona Superior), la segunda corresponde a la laminación de color verdoso entre los 31-31.5 cm (Zona Media), y la última se ubica cercana a la base del testigo, a los 60-61 cm de profundidad (Zona Inferior). Si bien el material amorfo suele

atribuirse a la presencia de vidrio volcánico, en el caso de sedimentos lacustres este indicador no puede utilizarse para determinar la influencia volcánica ya que dentro de este componente se incluye, además de amorfos inorgánicos, material amorfo de origen orgánico, el cual se analizará en las siguientes secciones.

Las fases minerales mayoritarias identificadas en el testigo Caviahue, plagioclasa, cristobalita, tridimita y piroxeno, son concordantes con las descripciones realizadas por Báez (2015), quien los reconoce como componentes de los depósitos postglaciares en el flanco oriental del volcán Copahue. La presencia de dichas fases, también fue mencionada por Petrinovic *et al.* (2014) en diferentes tipos de materiales piroclásticos. Dichos autores identificaron el material juvenil y accesorio (de la roca de caja) emitido por el volcán Copahue en el año 2012, compuesto principalmente por variedades de vitroclastos de origen hidromagmático: vitroclastos blocosos escasamente vesiculados, agregados globulares, *drop-like* y *moss-like*; también hace alusión a la presencia de tridimita/cristobalita como alteración tipo en fragmentos porosos, debido al carácter volcánico hidrotermal del sistema.

Además, minerales de sílice, entre ellos tridimita, cristobalita- α y cuarzo, están entre los minerales de alteración más comunes identificados a lo largo del río Agrio (Rodríguez *et al.*, 2015). Las aguas de la laguna cratérica del volcán Copahue, por otra parte, han mostrado diferentes grados de saturación en yeso, cuarzo, cristobalita y sílice amorfa en periodos de actividad volcánica variable (Agusto & Varekamp, 2015). Se puede considerar, entonces, que ambos polimorfos son provenientes del entorno cercano al volcán, donde su origen estaría ligado con alteraciones hidrotermales (Petrinovic *et al.*, 2014). Si bien estas fases están presentes en todos los niveles analizados, las muestras con mayor contenido de cristobalita + tridimita son CV-45b y CV-49b con 26.97% y 8.7% respectivamente, correspondientes a la Zona Media (2) (Figura 22). Otros niveles en las restantes zonas también muestran valores entre ~8-9% de cristobalita + tridimita, como CV-5, CV-20, CV-68 y CV-88. Los difractogramas pueden observarse en las Figura 26, 16 y 17.

Asimismo, Daga *et al.*, (2017) determinaron que las tefras emitidas durante la fase inicial hidromagmática del ciclo eruptivo 2012-2016 del volcán Copahue tienen la misma composición mineralógica que la expuesta en los párrafos precedentes, pero con alta proporción de azufre y exceptuando la presencia de cristobalita y tridimita (o

dudosa). Esto permite inferir que el origen de estas fases silíceas estaría ligado al ambiente hidrotermal asociado al volcán, acarreado en bajas proporciones durante las erupciones como materiales accesorios (no como productos juveniles), por lo que su abundancia relativa frente al resto de componentes en los sedimentos en estudio podría responder no solamente a la presencia en las cenizas sino que podría estar asociada a procesos de alteración en la zona del río Agrio, como ha sido también mencionada (Rodríguez et al., 2015). Numerosos niveles de tefras y microtefras fueron identificados en sedimentos del lago Caviahue (Daga *et al.*, 2018), lo que implica que estos materiales son un componente común dentro de la secuencia. En general, la composición mineralógica de los sedimentos lacustres estudiados en este trabajo, reflejan la litología de los materiales del entorno, principalmente entre el volcán y el lago, representados no solamente por material piroclástico de caída sino, principalmente, al constante aporte de los materiales volcánicos de la cuenca, entre ellos aquellos materiales fuertemente alterados por efectos hidrotermales en los alrededores del volcán y transportados al lago desde el entorno.

SEMICUANTIFICACIÓN - VALORES PROMEDIO

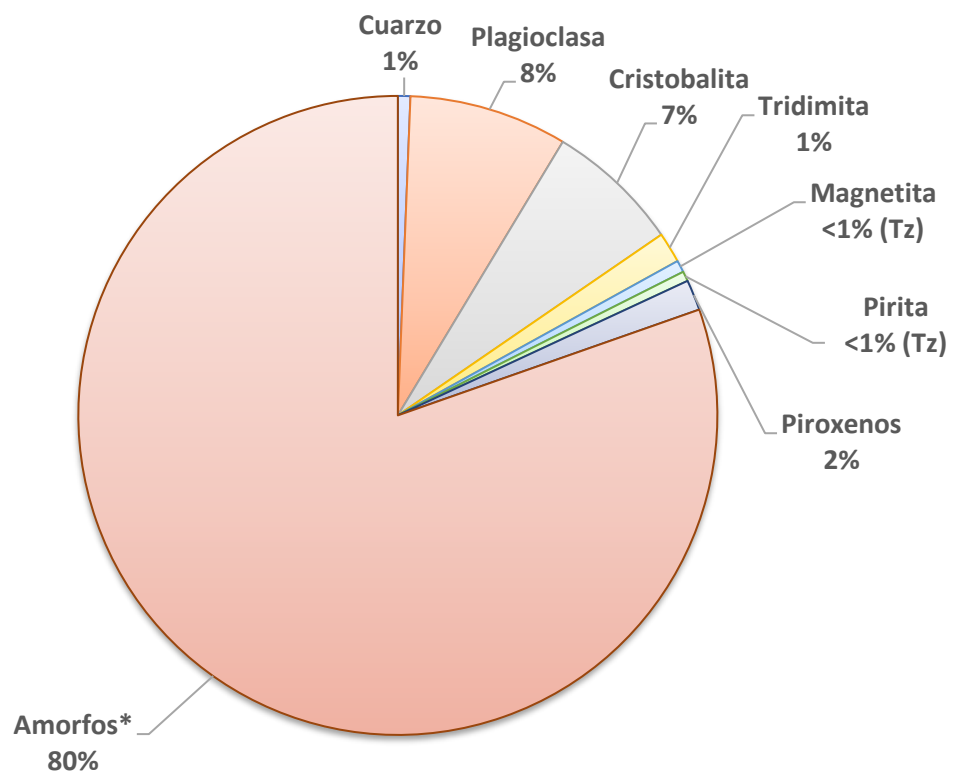


Figura 23: gráfico de valores promedio arrojados por la semicuantificación según el método de Bertrand y Fagel (2008) para amorfos, y Cook et al. (1975) para fases cristalinas; NOTA: el material amorfo incluye: vidrio volcánico, agregados amorfos inorgánicos (AAI) y diatomeas.

Tabla 3: Semicuantificación de los componentes mineralógicos de las muestras estudiadas, expresados en porcentaje (%).

	Amorfos	Plagioclasa	Cristobalita	Tridimita	Piroxenos	Magnetita	Cuarzo	Pirita
CV-5	80.00	7.84	5.83	2.07	1.72	0.55	1.47	0.52
CV-9	85.48	9.26	1.62	0.75	1.78	0.46	0.53	0.13
CV-20	82.18	7.33	6.07	1.09	1.36	0.49	1.30	0.19
CV-45b	64.20	5.95	22.28	4.69	0.90	0.47	1.29	0.22
CV-45v	85.28	7.67	4.03	0.37	0.85	0.52	0.38	0.9
CV-49b	80.75	7.34	7.77	0.93	1.69	0.60	0.65	0.26
CV-55	79.49	10.56	4.25	1.61	1.68	0.75	0.17	1.49
CV-68	81.74	8.18	6.26	1.43	1.50	0.49	0.09	0.31
CV-80	84.87	7.93	2.72	0.92	2.09	1.05	0.24	0.18
CV-88	80.34	8.02	7.12	1.56	1.90	0.68	0.18	0.20

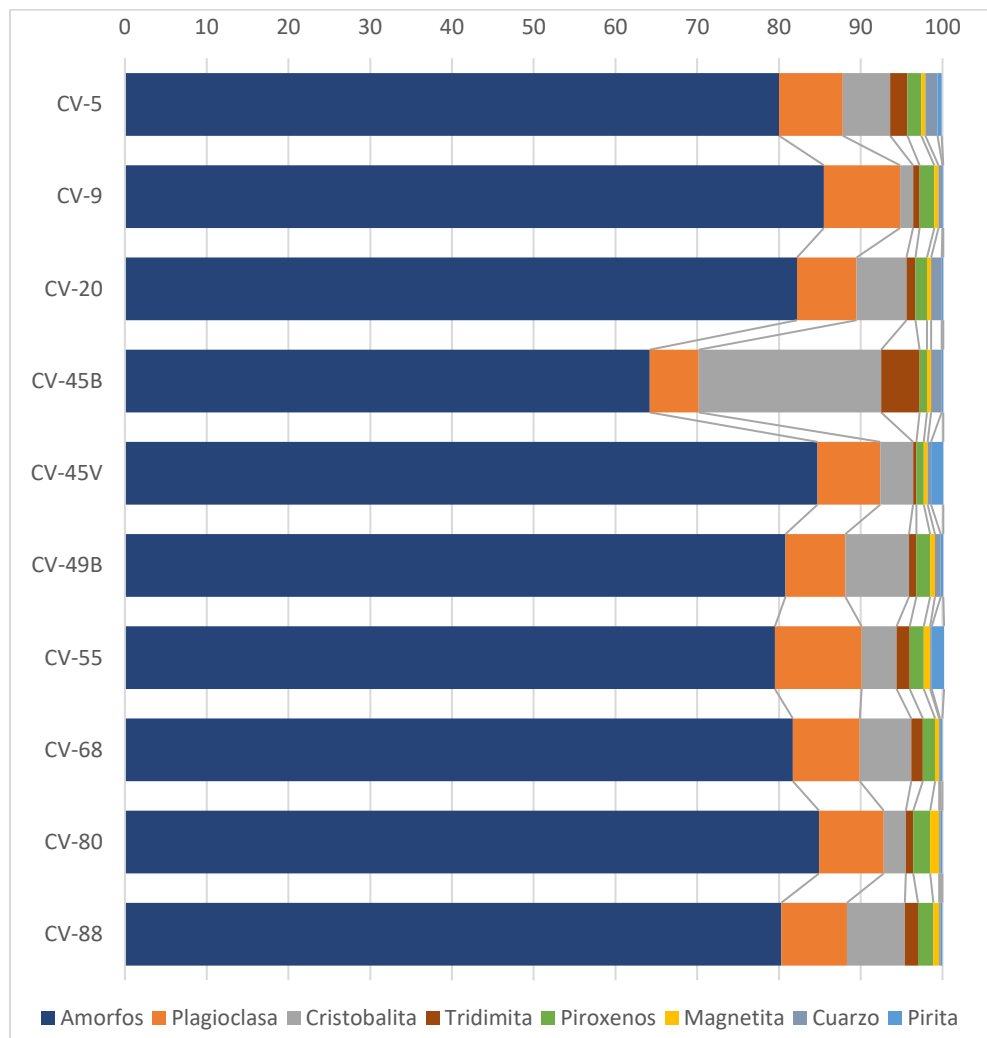


Figura 24: Valores de la diatomeas.

Tabla 3 graficados, donde se pueden apreciar las variaciones composicionales a lo largo de las muestras estudiadas.

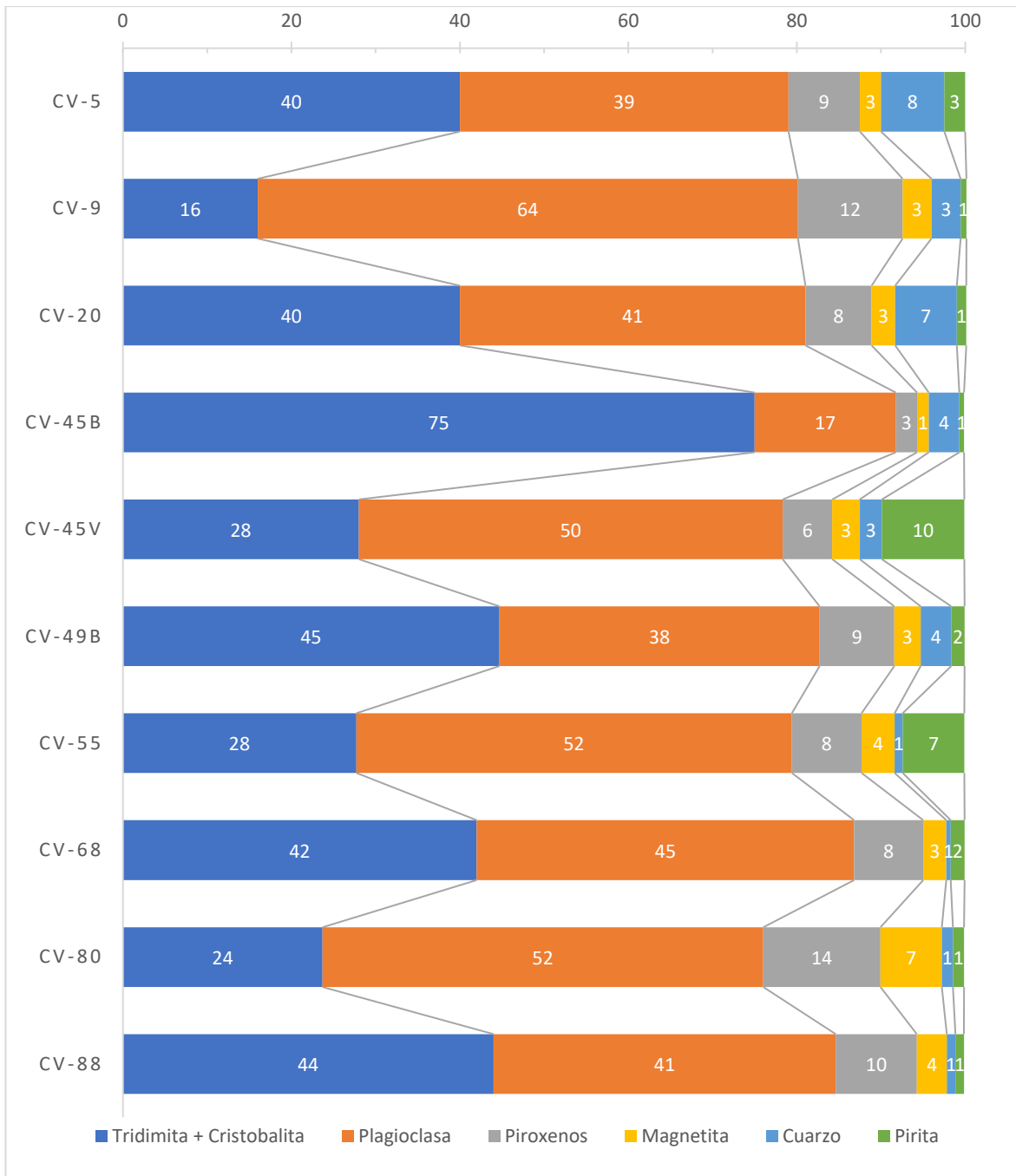


Figura 25: Grafico de barras acumuladas descontando los amorfos, con los valores renormalizados al 100% en cada muestra con el objetivo de enfatizar las variaciones en la fracción mineral clásica; los valores de tridimita y cristobalita son combinados para facilitar la visualización e interpretación posterior.

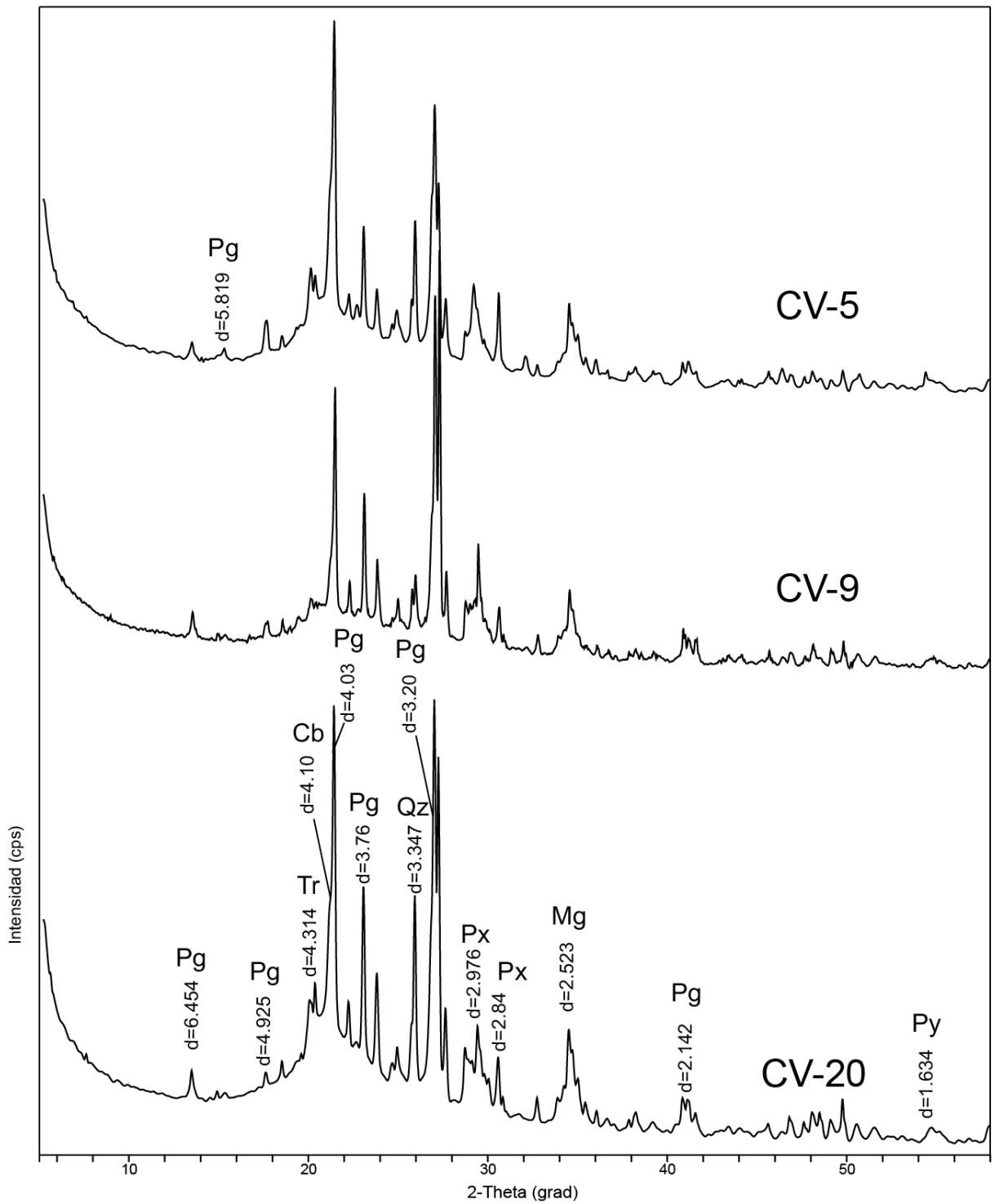


Figura 26: Diagramas de DRX sobre muestra total Pg: Plagioclasa; Tr: Tridimita; Cb: Cristobalita; Qz: Cuarzo; Px: Piroxeno; Mg: Magnetita; Py: Pirita. La presencia de amorfos se observa como una banda ensanchada entre los 20-30° 2 theta.

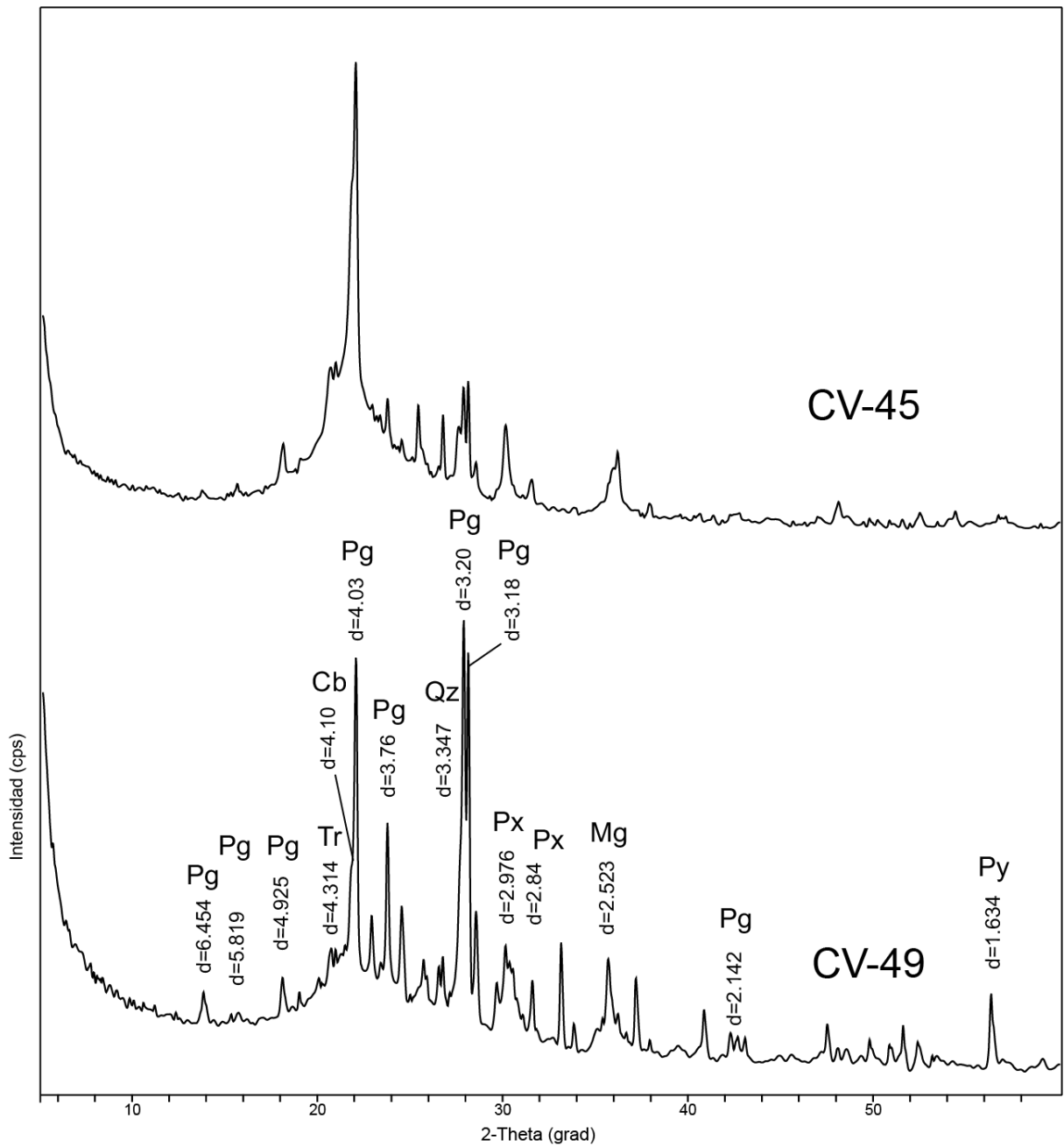


Figura 27: Diagramas de DRX sobre muestra total. Pg: Plagioclasa; Tr: Tridimita; Cb: Cristobalita; Qz: Cuarzo; Px: Piroxeno; Mg: Magnetita; Py: Pirita. La presencia de amorfos se observa como una banda ensanchada entre los 20-30° 2 theta.

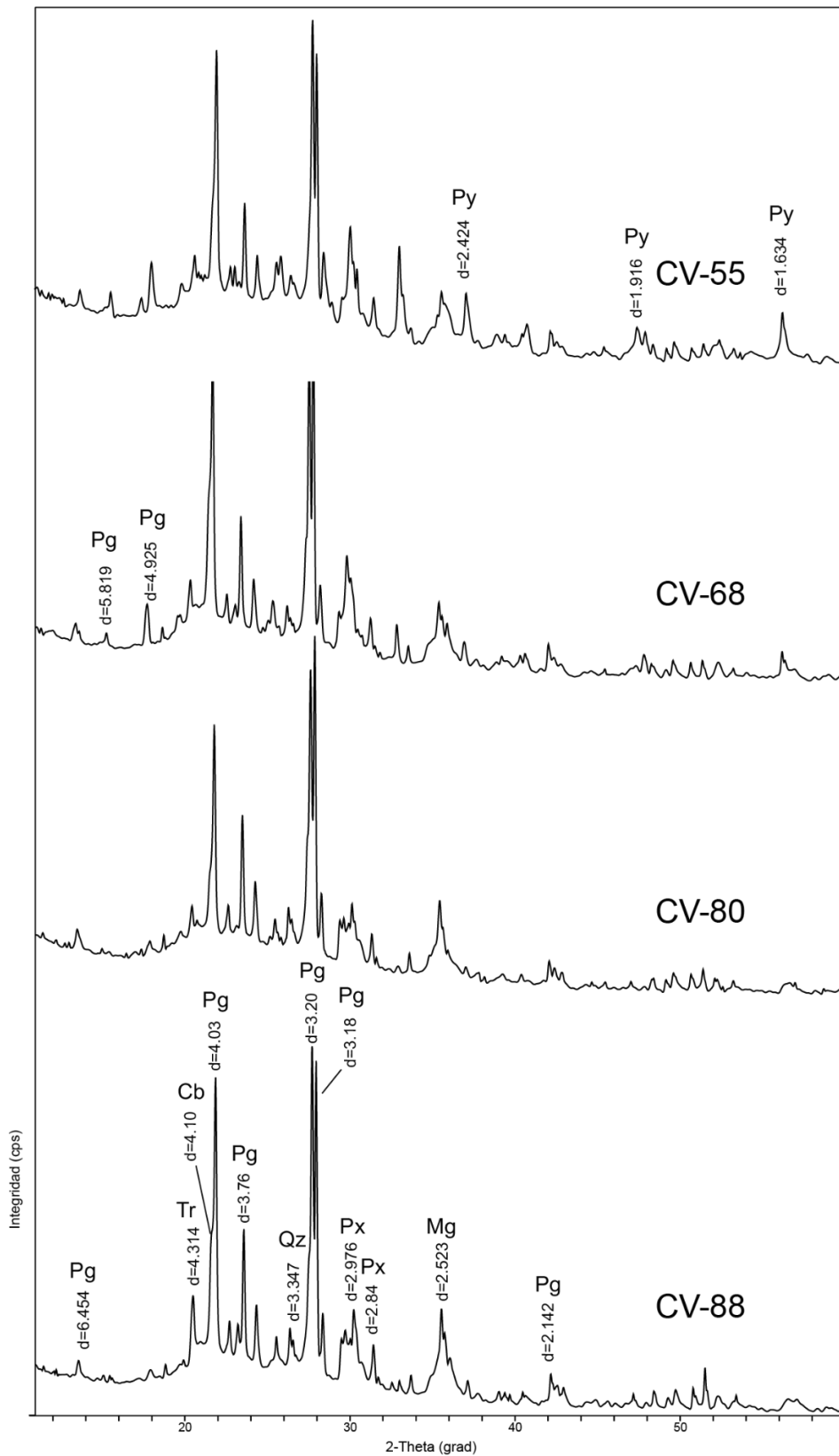


Figura 28: Diagramas de DRX sobre muestra total. Pg: Plagioclasa; Tr: Tridimita; Cb: Cristobalita; Qz: Cuarzo; Px: Piroxeno; Mg: Magnetita; Py: Pirita. La presencia de amorfos se observa como una banda ensanchada entre los 20-30° 2 theta.

5.d.1.b Fracción <2µm

Este análisis se realizó para identificar los minerales de arcilla presentes en el sedimento. En la fracción <2µm de todas las muestras estudiadas se identificó una banda ensanchada entre los 20-30° 2-Theta que indica la presencia de fases amorfas y como única fase cristalina, cristobalita (ejemplo CV-55, Figura 29). Los resultados demostraron que no existen en la fracción <2µm minerales arcillosos reconocibles, pero si material arcilloso (granulométricamente) que es reconocido como material amorfo + cristobalita.

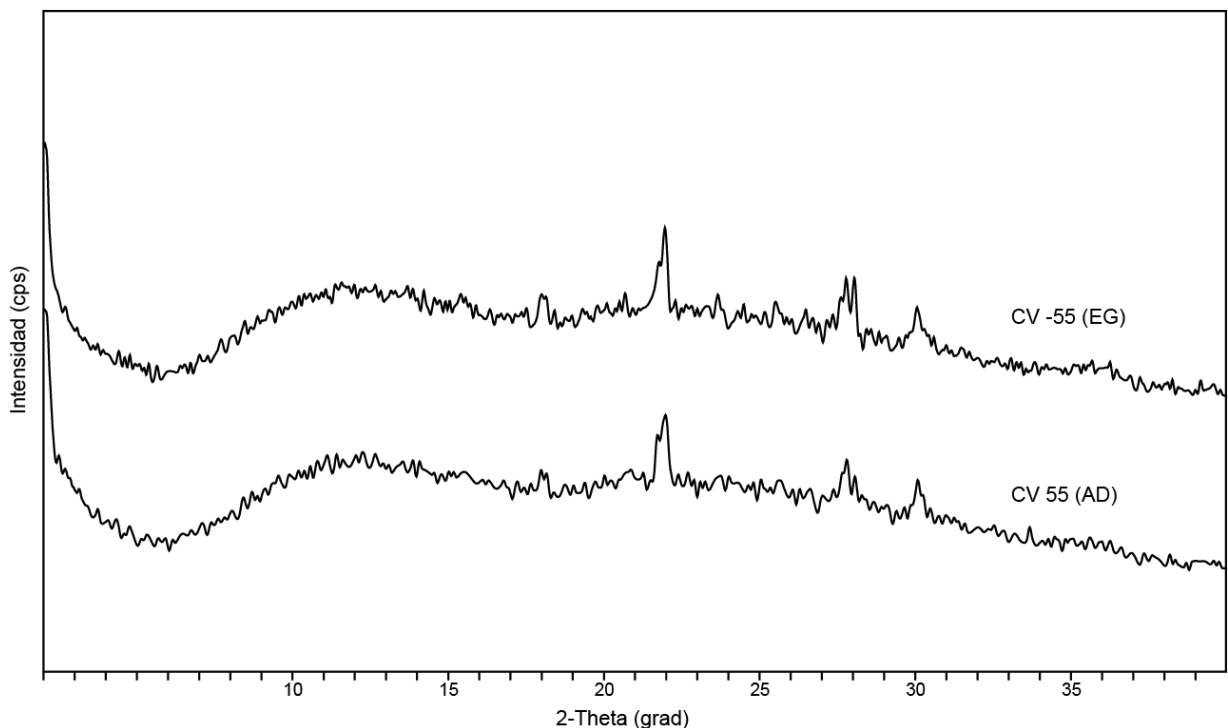


Figura 29: Difractogramas sobre muestra orientada de fracción arcilla (< 2 µm). AD: muestra secada al aire, EG: solvatada con etilenglicol.

5.d.2 Minerales de la fracción arena muy fina (fracción >62 µm).

Los resultados obtenidos del conteo realizado por microscopía óptica en la fracción arenosa muy fina (>62 µm) de los sedimentos estudiados se halla representada por los siguientes componentes en orden relativo de abundancia: amorfos (inorgánicos + orgánicos) – opacos – plagioclasa – piroxeno – cuarzo (Tabla 4).

Tabla 4: Resultados del conteo modal en la fracción arena muy fina (>62 µm). Valores expresados en porcentaje (%). Las muestras CV-45 y CV-49 no pudieron analizarse por separado en esta instancia dado el poco material con el que se contó al momento del análisis, por lo que los valores incluyen ambas coloraciones en cada caso.

	amorfos	opacos	plagioclasa	piroxeno	cuarzo
CV-5	69	15	10	2	4
CV-9	67	14	14	2	3
CV-20	70	10	13	4	3
CV-45	83	10	6	0	1
CV-49	75	13	9	1	2
CV-55	67	23	5	3	2
CV-68	66	15	8	6	5
CV-80	65	23	7	3	2
CV-88	61	21	10	3	6

Las características petrográficas de los minerales identificados se detallan a continuación:

Vidrio volcánico: generalmente presente en dos especies, el primero de aspecto incoloro (Figura 30A), bordes subredondeados, fractura visible concoidea, escasas o ninguna impureza ni inclusiones, sin alteraciones visibles. La segunda variedad, de color marrón, se presenta en varias morfologías bien diferenciables, *i)* de bordes angulosos causado por la coalescencia de vesículas (de hasta 50 µm de diámetro), en su mayoría esféricas o subesféricas, rara vez con inclusiones microcristalinas dispersas (Figura 30bB; *ii)* ecuanter, con vesículas ovoides elongadas, de diámetros variables (~1–10 µm), sin relleno ni inclusiones visibles, es posible que algunos individuos tengan en su superficie diatomeas (Figura 30C); *iii)* en algunos especímenes se pudo diferenciar la alteración posiblemente a palagonita (Figura 30D), la cual se diferencia del vidrio volcánico castaño principalmente por los colores de interferencia ante luz polarizada. Este tipo de alteración es controversial en su proceso, pero no en su origen, siendo uno de los propuestos el contacto del vidrio volcánico (afín a la composición basáltica) con cualquier fuente de agua, tanto hidrotermal como meteórica, en el momento de su depositación o expulsión (Stroncik & Schmincke, 2014). Por último, *iv)* se identificaron individuos de texturas fluidales, con vesículas elongadas y presencia de inclusiones microcristalinas (Figura 30E; F).

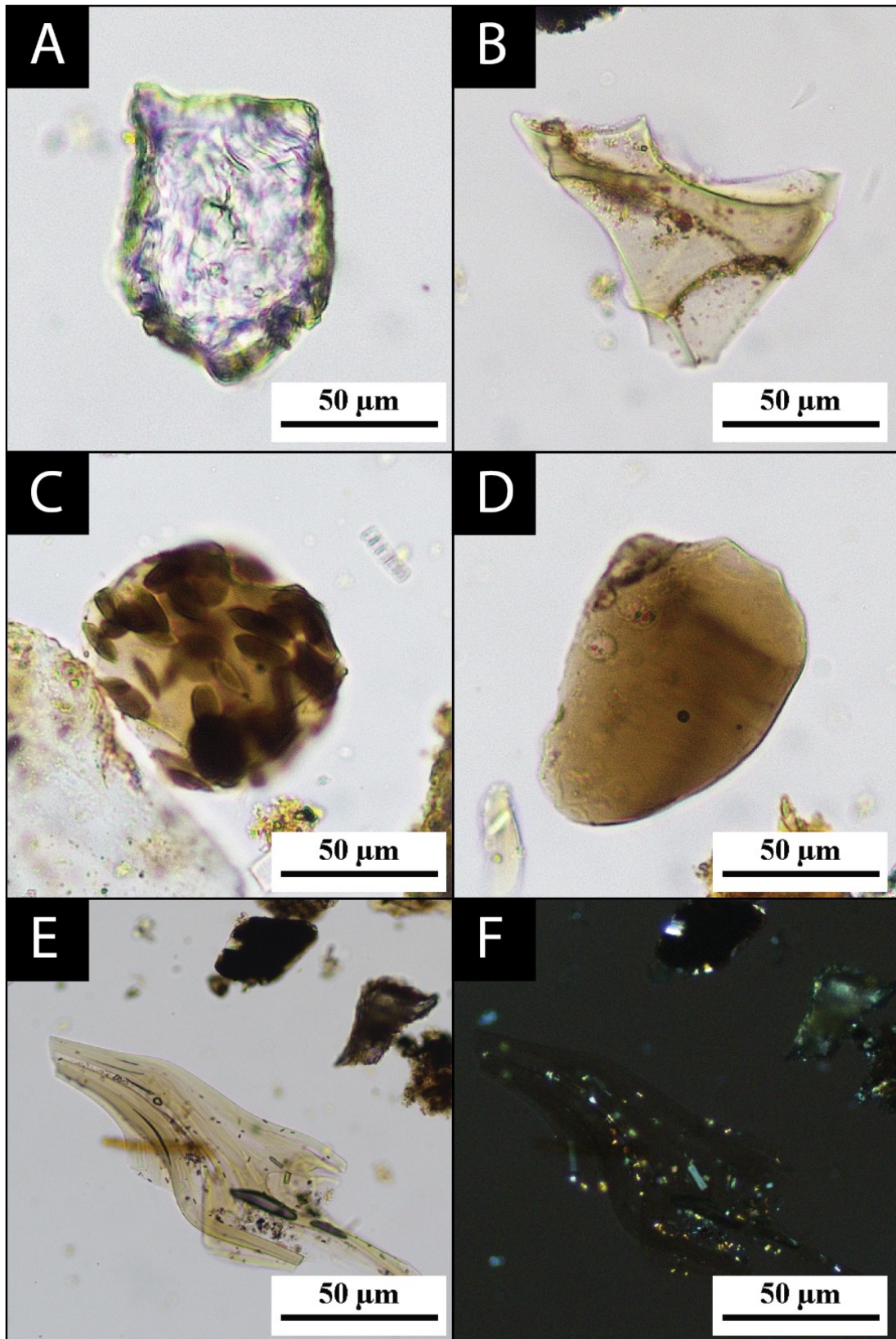


Figura 30: A: vidrio de tonalidad incoloro tomada de CV-88; B: vidrio de coloración marrón de bordes angulosos, tomada de CV-80; C: vidrio de coloración marrón, ecuante, vesiculado, tomado de CV-80; D: vidrio palagonitizado (alteración) tomada de CV-88; E y F: vidrio de coloración marrón con morfología fluidal e inclusiones microcristalinas, tomada de CV-80.

Opacos: todo el material que posee un comportamiento de este tipo tanto a nicoles paralelos como cruzados dado que no permite el paso de la luz. Se incluyen aquí: lúlicos, magnetita, y pirita (aunque de acuerdo a DRX está presente en todos los niveles, solamente fue identificada en el nivel CV-55). La pirita es particularmente visible en microscopio petrográfico dado que, a pesar de ser un mineral opaco y no permitir el paso de la luz, la morfología característica que posee permite su identificación (Figura 31A). Se presenta en formas de racimos o agregados globulares de hasta 300 μm , de formas generalmente ecuanter, las esférulas individuales presentan una moda de 10 μm de diámetro.

Plagioclasa: de tonalidad incolora (Figura 31B, C), se presenta en tamaños variables dado su carácter detrítico (desde ~ 5 hasta 50 μm), usualmente como fragmentos subhedrales y, en menor proporción cristales euhedrales; poseen maclas del tipo polisintéticas y algunos individuos poseen zonación composicional visible. Utilizando el método estadístico de Michel-Lévy para identificar variedades de plagioclasas se determinó que es mayoritariamente de composición andesina (An_{30-50}). Muchos de los ejemplares observados se encuentran rotos o atricionados, y no poseen alteraciones visibles. Este mineral es coincidente con el origen generalmente volcánico de los materiales del lago, siendo dicho mineral común en rocas andesíticas y basálticas.

Cuarzo: incoloro, presente en un rango de tamaños aproximado entre 20 y 50 μm . Dada su procedencia detrítica son cristales o fragmentos de cristales anhedral, de bordes generalmente subangulosos causados por la atrición; los especímenes estudiados no poseen inclusiones ni alteraciones visibles (Figura 31D). Dada la naturaleza del volcanismo intermedio a básico, es de esperar que la presencia de cuarzo esté más relacionada con la alteración hidrotermal que se desarrolla por debajo del nivel freático en las proximidades de los conductos, el cual asociado con el azufre presente configurarían la zona tipo “*vuggy silica*” (Petrinovic *et al.*, 2014).

Piroxeno: se presenta con un color verdoso, generalmente en cristales cortos de ~ 50 μm de longitud, subhedral a anhedral (Figura 31E; F), de bordes angulosos dada su naturaleza detrítica. Puede identificarse clivaje de 90° en algunos ejemplares, no son visibles maclas, alteraciones ni inclusiones. Dadas sus características ópticas (relieve, color, birrefringencia y ángulos de extinción) se puede caracterizar como

augita o diópsido. Se identificaron variedades de este individuo de tonalidades verdosas más tenues hasta incoloras. Este mineral es característico del tipo de magmatismo propuesto por los diversos autores del volcán Copahue, por lo que su ocurrencia como mineral acompañante está íntimamente relacionado con los diferentes eventos volcánicos y su presencia en la litología de la cuenca de aporte.

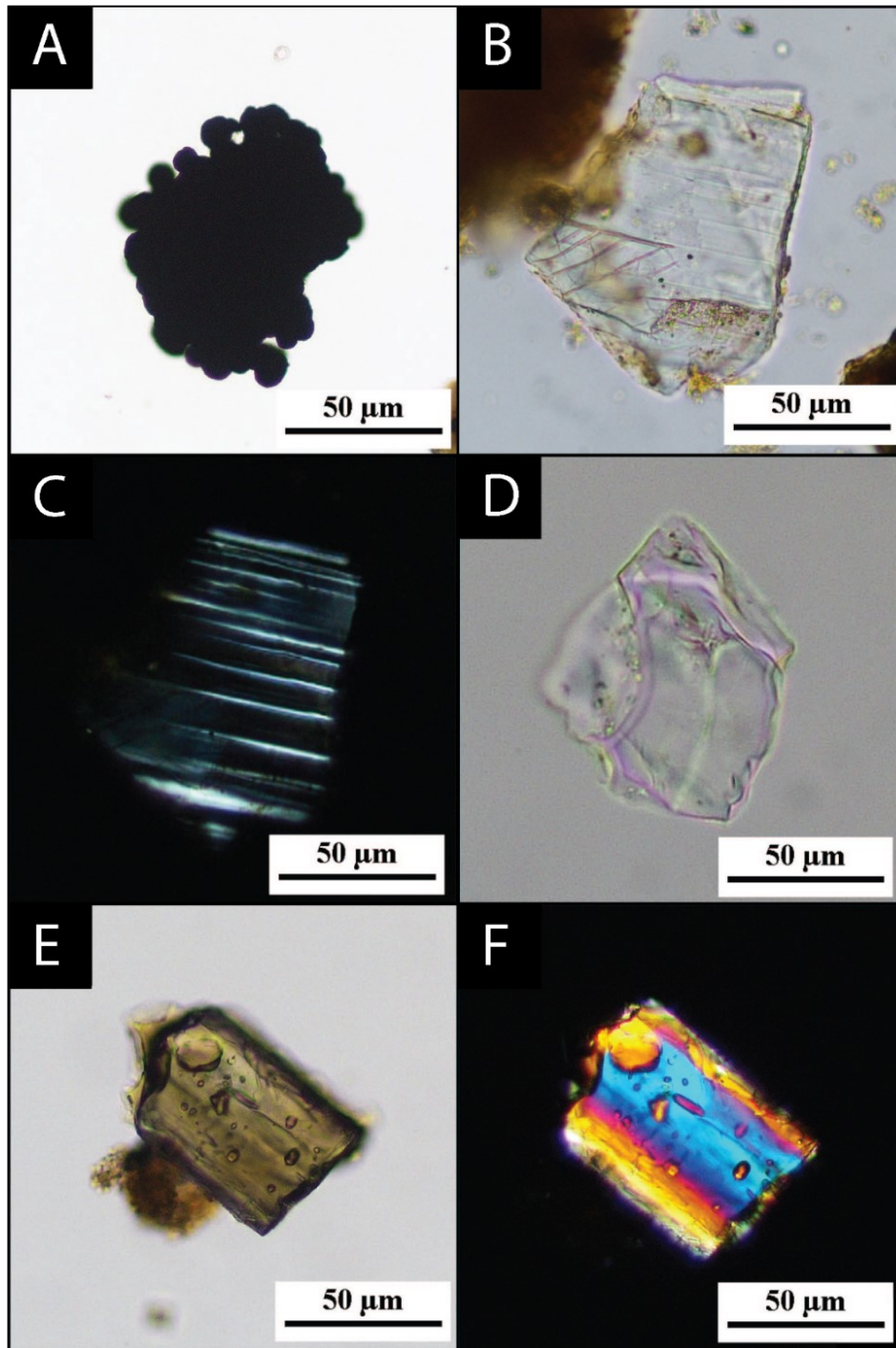


Figura 31: A: Sombreado de un agregado de pirita de hábito globular a nicols paralelos; B: Plagioclasa; C: Plagioclasa a nicols cruzados, pueden observarse en este ejemplar maclas de tipo albita; D: Cuarzo; E: Piroxeno; F: Piroxeno a nicols cruzados.

Agregados amorfos inorgánicos (AAI): en el testigo analizado en este trabajo existe abundante cantidad de material amorfo, ópticamente isótropo (a nicoles cruzados sin color de interferencia) que recubre todo material visible; parte de éste se aglutina conformando lo que de aquí en más llamaremos AAI (Figura 32). Sus características principales radican en los componentes que lo integran, tratándose de material criptocristalino ópticamente isótropo (de granulometría arcilla), con participación de fragmentos de vidrio volcánico y escasos cristales sin identificar diseminados; estos últimos a veces incluso están ausentes, siendo toda la masa en su conjunto, isótropa. En ocasiones suelen incluir ejemplares de diatomeas completas y/o fragmentos de las mismas. Los tamaños de los AAI son variables, desde $>100 \mu\text{m}$ hasta $\sim 1 \mu\text{m}$, lo que da cuenta de su friabilidad, y son fácilmente disgregables. Se presentan en dos coloraciones bien diferenciadas, la primera incolora y la segunda en distintos tonos de marrón, esto podría obedecer a la naturaleza del vidrio que forma parte de dichos agregados, dado que las variedades de vidrio volcánico descritas anteriormente poseen la misma composición de colores. Los bordes de estas aglutinaciones son suaves y redondeados en todos los casos, sus morfologías son ecuanter, el material que lo integra no posee direcciones preferenciales de acomodación, siendo este en apariencia caótico. El mecanismo de agregación de los AAI posiblemente se trate de atracciones de tipo electrostáticas entre sus partículas, o incluso que se encuentren ligadas por el subproducto de algún tipo de actividad biológica. Bertrand (2002), identifica en depósitos lacustres cercanos al volcán Puyehue (lago Puyehue y lago Icalma, Chile) un tipo de partícula de similares características, las cuales identifica como alófanos, descritas como arcillas amorfas producto de la alteración de vidrios y plagioclasas, procedentes de los suelos de origen volcánico. Sin embargo, en el presente trabajo no fue posible determinar la presencia de alófanos.

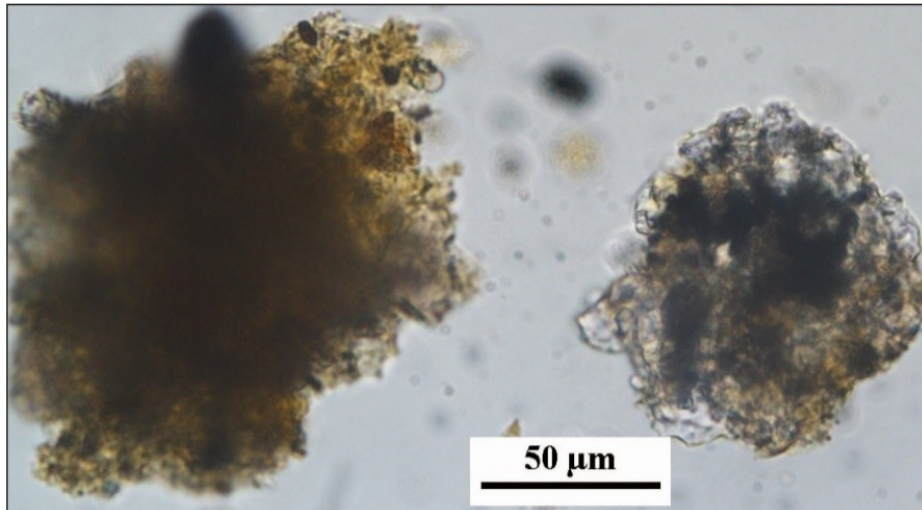


Figura 32: AAI. Izquierda: agregado amorfo inorgánico de coloración parda; Derecha: agregado amorfo inorgánico mayormente incoloro, en partes de observa coloración parda.

Diatomeas: A lo largo de todos los niveles estudiados fue constatada la presencia de diatomeas, un grupo de algas unicelulares. Pueden encontrarse en todo ambiente donde haya luz, humedad y nutrientes. Poseen microesqueletos silíceos, y la disponibilidad de este elemento es crucial para su desarrollo, por eso son particularmente afines a ambientes que guarden alguna relación con la actividad volcánica (Mercado, 2016). Pueden clasificarse según su simetría en dos Órdenes: Centrales (generalmente marinas) o Pennales (generalmente dulceacuícolas) y a pesar de ser unicelulares, pueden formar colonias tipo cadenas por ejemplo *Aulacoseira* spp., en bandas (*Staurosira* spp.) y en forma de estrella (*Asterrionella* spp.) (Mercado, 2016). En este trabajo se han podido identificar varios géneros de diatomeas, entre ellas: *Nitzschia*, *Surirella* (Figura 33A), *Navícula* (Figura 33B; C), *Aulacoseira* (Figura 33D; E), *Cyclotella* (solo visibles en MEB) y *Pinnularia* (Figura 33F) (Gustavo Baffico, comunicación personal), todos de agua dulce, por lo que en este caso es propuesto el carácter detrítico (alóctono) de estos restos orgánicos. Los mismos serían provenientes de todos los cauces de agua dulce que aportan volúmenes significativos de agua al lago Caviahue, como el Río Dulce, y el lago Portezuelo, ocasionalmente también a través del Río Agrio superior y en él por la afluencia de cauces de agua dulce efímeros que se reactiven durante las etapas de deshielo y lluvias fuertes. Las diatomeas identificadas en este trabajo no pueden ser usadas como un indicador para caracterizar algún proceso propio del lago, dado que el control en el aporte de estos restos no depende del sistema lacustre, sino de sus afluentes y del ambiente de cada uno.

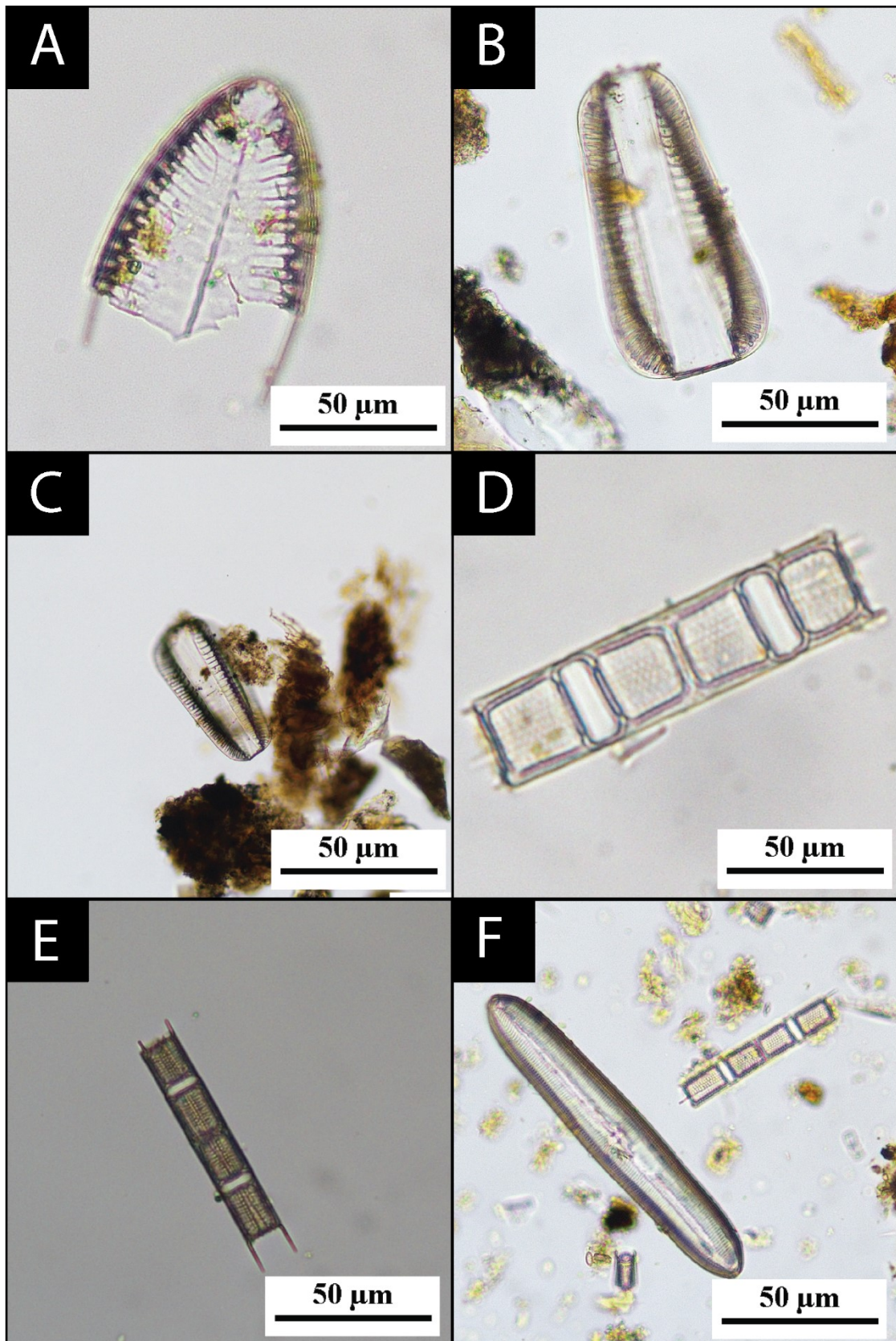


Figura 33: distintos especímenes de diatomeas halladas en el sedimento del lago bajo microscopio petrográfico. A: genero *surirella*; B y C: genero *navícula*; D y E: genero *aulacoseira*; F: genero *pinnularia*.

5.d.3 Amorfos

En la composición de la muestra total de los sedimentos del testigo estudiado los amorfos son los principales componentes tal como se describió en apartados anteriores. Se describen a continuación los resultados obtenidos del conteo sobre muestra total con el objetivo de discriminar amorfos inorgánicos y orgánicos, de los componentes cristalinos.

Como se puede observar en la Figura 34, el material amorfo inorgánico, el cual está conformado por vidrio volcánico más los AAI, prevalece por sobre el material amorfo orgánico (diatomeas) y sobre los componentes cristalinos (incluye todas las especies minerales y líticas) en la totalidad de las muestras estudiadas en este testigo.

Los amorfos de origen orgánico (diatomeas) varían principalmente entre 9 y 16%; sin embargo, pueden determinarse niveles donde dicho material posee mayor relevancia, como el nivel superior CV-9 (Zona 3) y el inferior cercano a la base CV-80 (Zona 1), alcanzando 25% y 35%, respectivamente. Dado que dichos restos de organismos no son autóctonos del lago, su variación en los niveles estudiados responde a procesos que ocurren en la cuenca. Su presencia en todos los niveles muestra que son materiales normalmente arrastrados hacia el lago Caviahue por los afluentes de agua dulce, mientras que los niveles donde llega a duplicarse o triplicarse su abundancia pueden representar condiciones extraordinarias en la cuenca. Esto permitiría inferir variaciones en las condiciones climáticas, con periodos especialmente acordes para un mayor desarrollo de estos organismos y/o periodos de mayores lluvias o deshielos, con mayor volumen de agua dulce ingresando al sistema a través de los cursos del Río Dulce o de la laguna Portezuelo.

La mayor cantidad de material amorfo inorgánico se da en los niveles intermedios (CV-20, CV-45 y CV-49), en éstos no sólo se incluye al vidrio volcánico, sino que se contemplan también los AAI, y considerando que el origen de éstos no está relacionado en principio con niveles de tefra, el incremento de material amorfo inorgánico por sí mismo no puede utilizarse directamente para correlacionar con material piroclástico. Además, tampoco se observa, por ejemplo, un incremento de las fases cristalinas que podrían estar asociadas también a dicho material piroclástico. Por el contrario, en el caso de uno de los puntos más profundos del testigo, CV-88,

puede observarse que la cantidad de componentes cristalinos posee un aumento significativo mientras que la proporción de material amorfo de origen inorgánico se mantiene entre las más bajas.

CONTEO DE AMORFOS

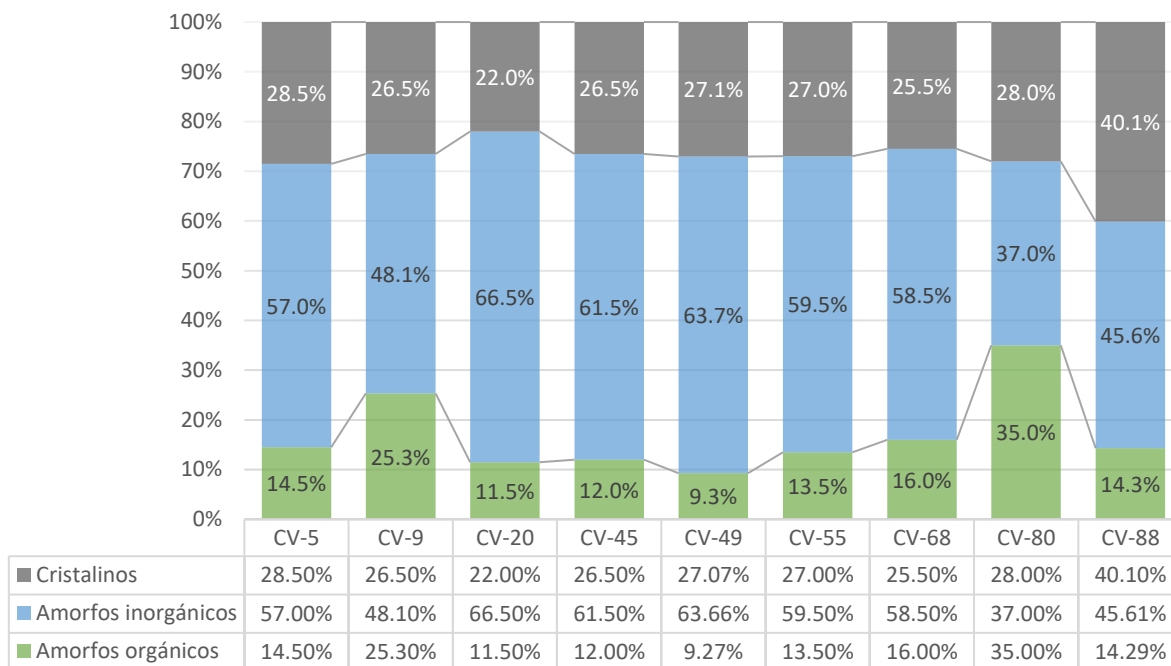


Figura 34: Gráfico de barras donde se puede apreciar las diferentes proporciones de cada material (amorfo orgánico vs inorgánico vs cristalino) en muestra total a lo largo de todos los niveles estudiados. Las muestras CV-45 y CV-49 no pudieron analizarse por separado en esta instancia dado el poco material con el que se contó al momento del análisis, por lo que los valores incluyen ambas coloraciones en cada caso.

5.d.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las observaciones en MEB y los análisis por espectrometría de energía dispersiva (EDS) permitieron integrar la información obtenida previamente bajo lupa binocular y análisis petrográfico. Fueron analizadas la totalidad de las muestras del testigo (nueve) incluidas las fracciones oscuras y claras de la muestra CV-45, y dada la similitud entre las mismas se describen a continuación los componentes diferenciados:

Agregados amorfos inorgánicos (AAI):

Este material es el más abundante, se presenta a lo largo de todas las muestras analizadas, recubriendo todos los fragmentos. Sus componentes, cuyos tamaños varían entre 3 y 50 μm , se encuentran mayormente sueltos, observándose espacios vacíos en todo el agregado, con tamaños pequeños, de alrededor de $\sim 1 \mu\text{m}$. Entre los componentes de mayor tamaño observados se diferenciaron fragmentos minerales dispersos, fragmentos de vidrio volcánico fino (de tamaños variables de hasta $\sim 20 \mu\text{m}$), y diatomeas, todo inmerso en una matriz conformada por material muy fino de granulometría arcilla (1–3 μm), de formas irregulares y composiciones principalmente Si-Al con menores y variables contenidos de S-Fe-Ca-Na-Ti-K-Mg-Mn (Tabla 5). En algunos sectores de estos agregados se identificaron composiciones cercanas al 100% de Si; si bien las morfologías observadas no permitieron la clara asociación con fases cristalinas o amorfas, serían evidencia de la presencia de las fases silíceas (cristobalita, tridimita, cuarzo, incluso de sílice amorfo) observadas principalmente en el análisis de DRX de la fracción $< 2 \mu\text{m}$.

Todos los AAI observados presentan una disposición caótica, morfología mayormente ecuante; en la Figura 35, se aprecia un ejemplar tipo tomado de la muestra CV-9 y su composición (Tabla 5). Es notable su similitud a lo largo del testigo muestreado. En la Figura 36 se pueden observar individuos de diferentes niveles donde se puede apreciar este rasgo independientemente del tamaño mientras que en la Figura 37 se muestran en detalle los componentes de algunos AAI. Entre los componentes se puede mencionar la inclusión de cristales, esqueletos de diatomeas en su estructura y las morfologías irregulares de los componentes más finos de dichos agregados.

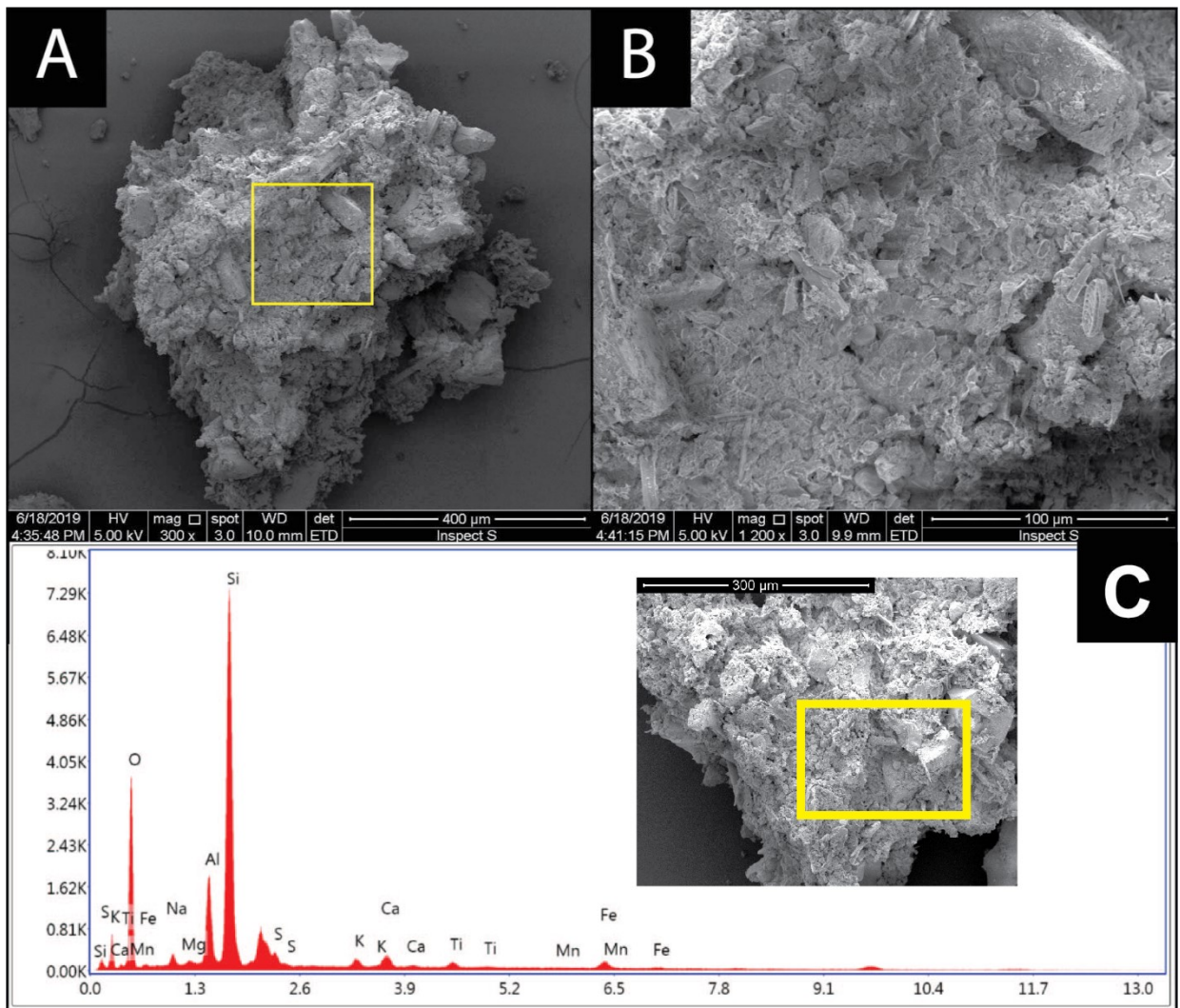


Figura 35: A: Agregado amorfo inorgánico, tomado del nivel CV-9; B: detalle del AAI de A; C: Espectro del análisis elemental areal (en amarillo) de una partícula de AAI de este nivel.

Tabla 5: Resultados elementales obtenidos en el análisis de EED de la muestra de AAI obtenida del nivel CV-9.

Elemento	Peso %	Atómico %	Error %
SiO ₂	62.03	69.87	4.11
Al ₂ O ₃	12.63	8.39	5.39
SO ₃	12.11	10.23	5.65
Fe ₂ O ₃	3.82	1.62	10.53
CaO	2.99	3.61	6.91
Na ₂ O	2.32	2.54	11.44
TiO ₂	1.9	1.61	11.6
K ₂ O	1.29	0.93	12.62
MgO	0.48	0.81	21.99
MnO	0.42	0.4	56.09

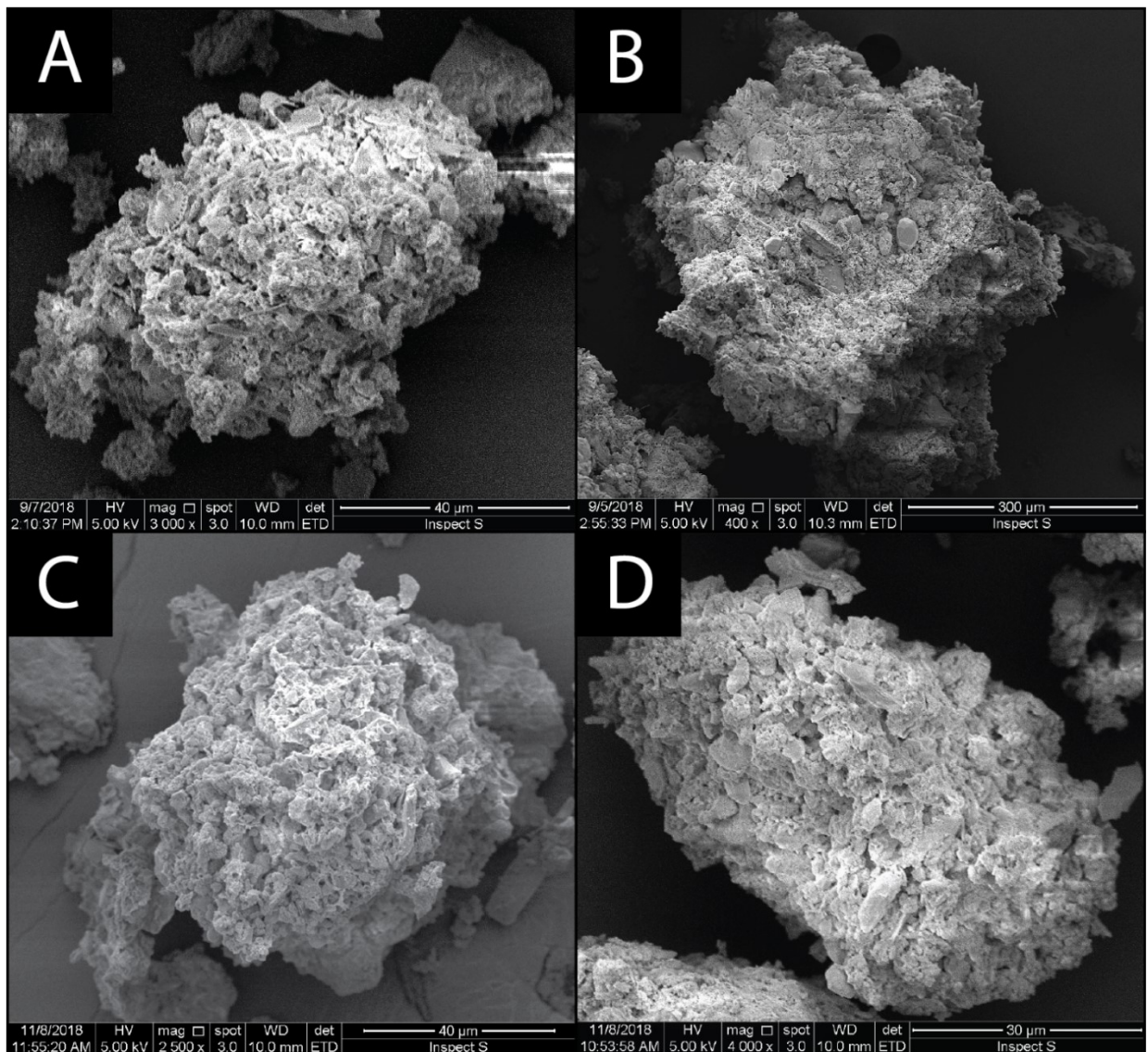


Figura 36: Diferentes AAI tomados de distintas partes del testigo. Se puede observar la similitud de las morfologías y componentes independientemente de la ubicación y tamaño. A: CV-80; B: CV-55; C: CV-45v; D: CV-49b.

De los análisis realizados, puntuales y por área, con detector EED, se obtuvo que: i) el elemento mayoritario es el silicio; ii) en todos los ejemplares estudiados de este tipo existe la presencia de azufre, que es interpretado como intersticial (Figura 35). El azufre en este caso podría actuar como ligante en el AAI, ayudando a la agregación de sus partículas en conjunto con las fuerzas electrostáticas entre éstas; iii) son detectados elementos como Al, Fe, Na, Ti, K y Mg, lo que posiblemente refleja algunos de los componentes clásticos que lo integran; en aquellos individuos que da únicamente Si como elemento mayoritario (Figura 38), no se puede inferir si se trata de sílice amorfa o cristobalita, ambos materiales son plausibles de hallar en los AAI; y iv) si bien existen leves variaciones composicionales en las proporciones de los

elementos detectados a lo largo de los resultados arrojados por los EED realizados en estas partículas, es necesario optar por una lectura cualitativa dada la variabilidad de componentes que lo conforman, estos pueden contener materiales que no son estrictamente de los AAI, por lo que su interpretación debe ser efectuada de forma cautelosa.

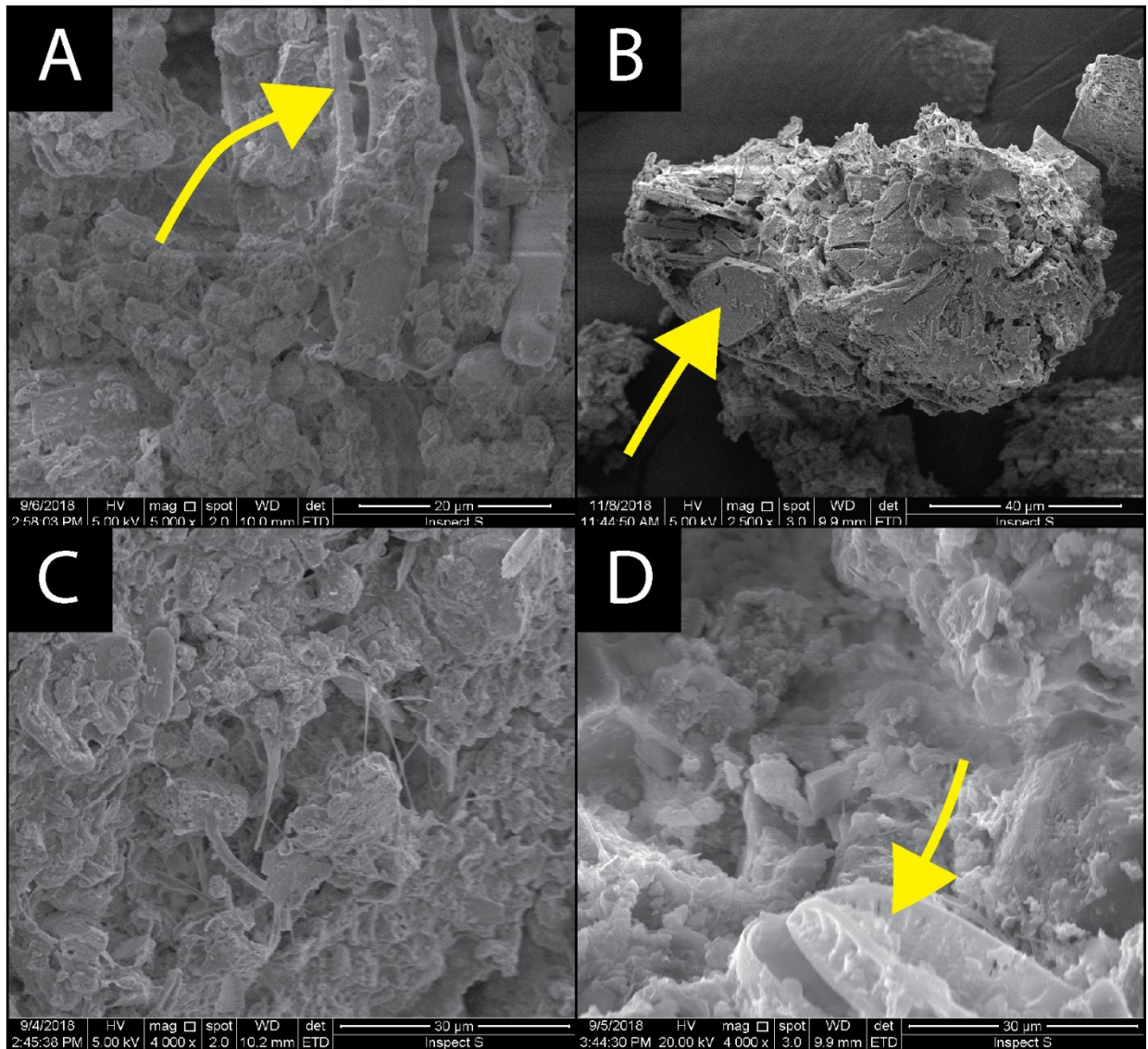


Figura 37: detalle de los AAI. A: detalle en amarillo, esqueleto de diatomea cubierta de material fino (CV-45v); B: en amarillo, cristal de plagioclasa incrustado en AAI junto a diferentes materiales (CV-45v); C: se pueden observar fibras entre el material fino (CV-49); D: en amarillo, esqueleto de diatomea (CV-55).

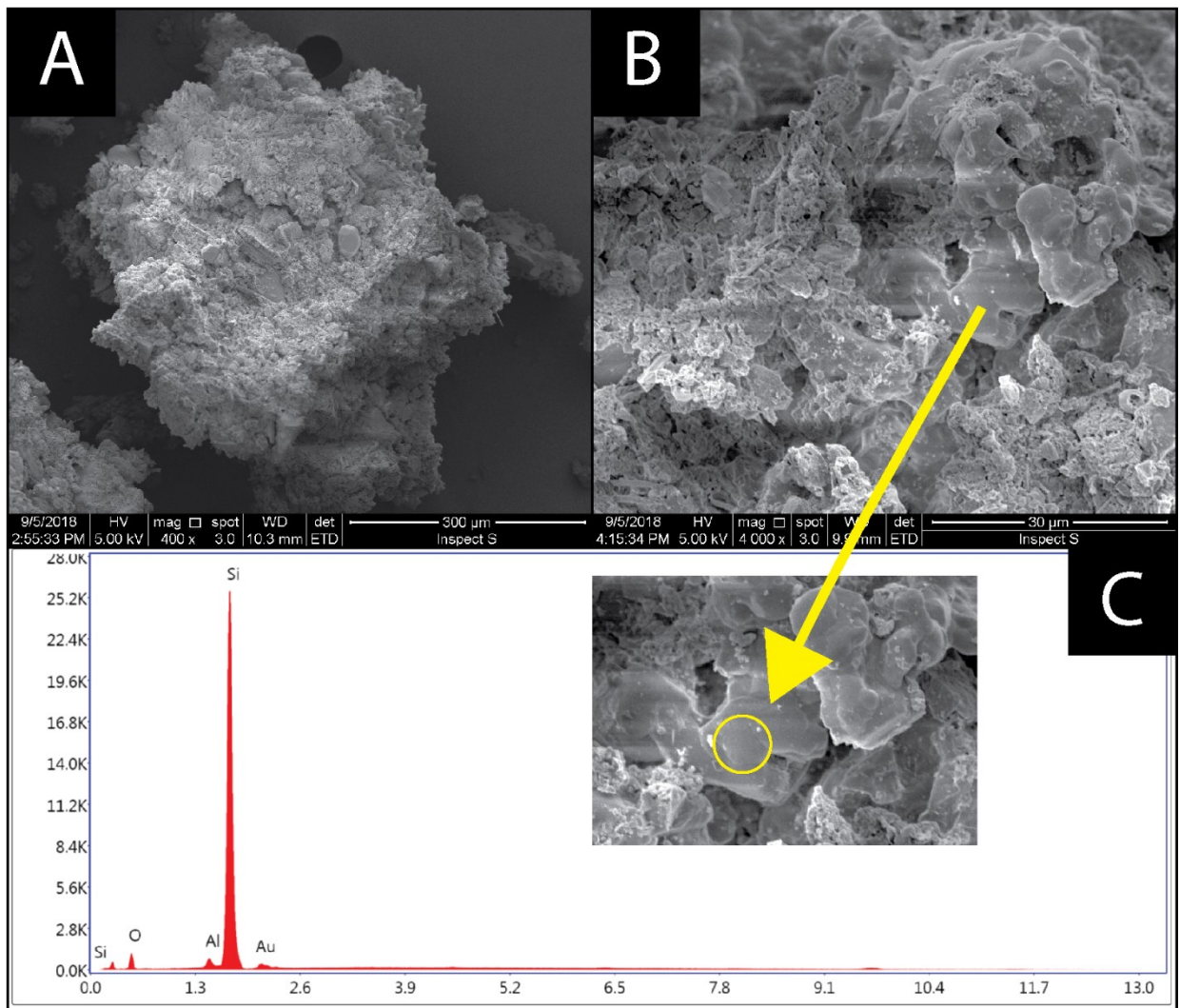


Figura 38: A: AAI tomado de la muestra CV-55; B: Detalle del AAI; C: Análisis puntual elemental correspondiente al área indicada en amarillo del material señalado. Puede observarse que el mismo es principalmente sílice, pero mediante este medio no puede aseverar si se trata de Si amorfa, o un ejemplar de cristobalita/tridimita.

Vidrio volcánico:

Los fragmentos de vidrio volcánico identificados bajo MEB (Figura 39) se presentan en tamaños variados, desde 10 μm hasta $\sim 100 \mu\text{m}$, usualmente de bordes angulosos, con vesículas de diferentes tamaños (desde 5 μm hasta $\sim 25 \mu\text{m}$) y formas (esféricas, ovoides o irregulares) las cuales, al romperse, dan como resultado fracturas de morfología concoidea. Los fragmentos de vidrio volcánico poseen morfologías variadas, entre ellas i) vesiculares, estos fragmentos poseen formas irregulares con bordes angulosos, de formas curvas, en general poseen superficies suaves (Figura 39A, B); ii) macizos o blocosos, poseen formas irregulares, pero generalmente ecuanes, subredondeados, en ocasiones algunos bordes se encuentran bien marcados con fracturas concoideas, las superficies de estas muestras muestran rasgos

escalonados (Figura 39C, D); y iii) tipo pumíceos, estos son altamente vesiculados (vesículas de menor diámetro que las del primer caso) y en ocasiones se pueden observar con morfologías fluidales (Figura 39E, F).

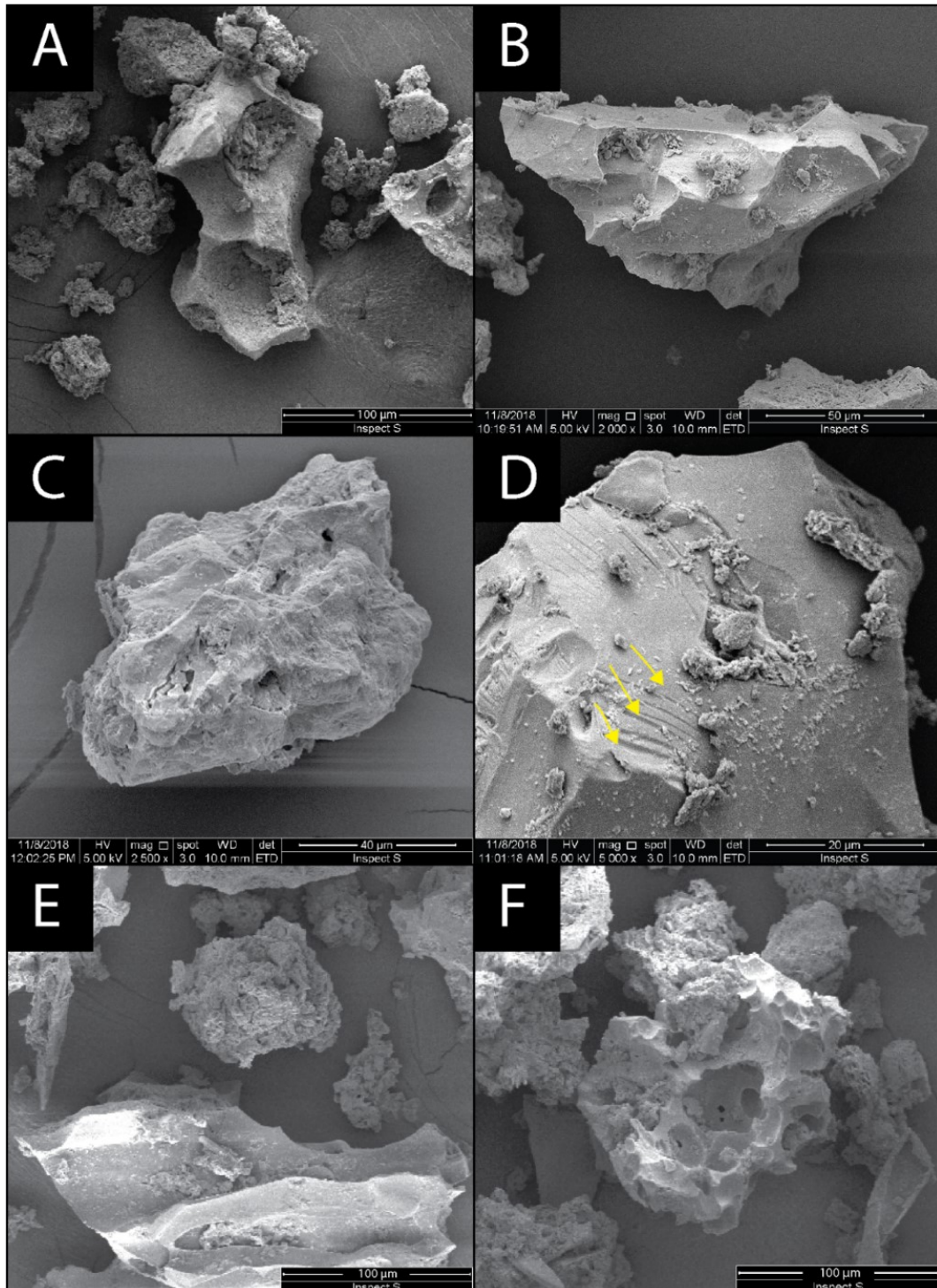


Figura 39: Imágenes de microscopio electrónico de barrido; A-B: fragmentos de vidrio de morfología vesicular, tomadas de las muestras CV-45v y CV-49b, respectivamente; C-D: fragmentos de vidrio de morfología maciza o blocosa; en amarillo, detalle de los escalonamientos, tomadas de las muestras CV-45v y CV-49b, respectivamente; E-F: fragmentos de vidrio de morfología pumícea, tomadas de la muestra CV-45v. En algunos ejemplares se observan materiales finos que recubren o llenan cavidades, estos corresponden a los AAI.

Diatomeas:

Estos microorganismos se encuentran presentes en la totalidad de las muestras, y tal como fue descrito anteriormente, poseen morfologías variadas y corresponden a diferentes géneros. Los tamaños son muy variables dependiendo del tipo de cada una, desde 5 hasta 150 μm de diámetro o longitud dependiendo el caso (Figura 40). Muchas están atricionadas revelando su carácter detrítico. Se encuentran formando parte del sedimento, y muchas veces incluidas en los AAI.

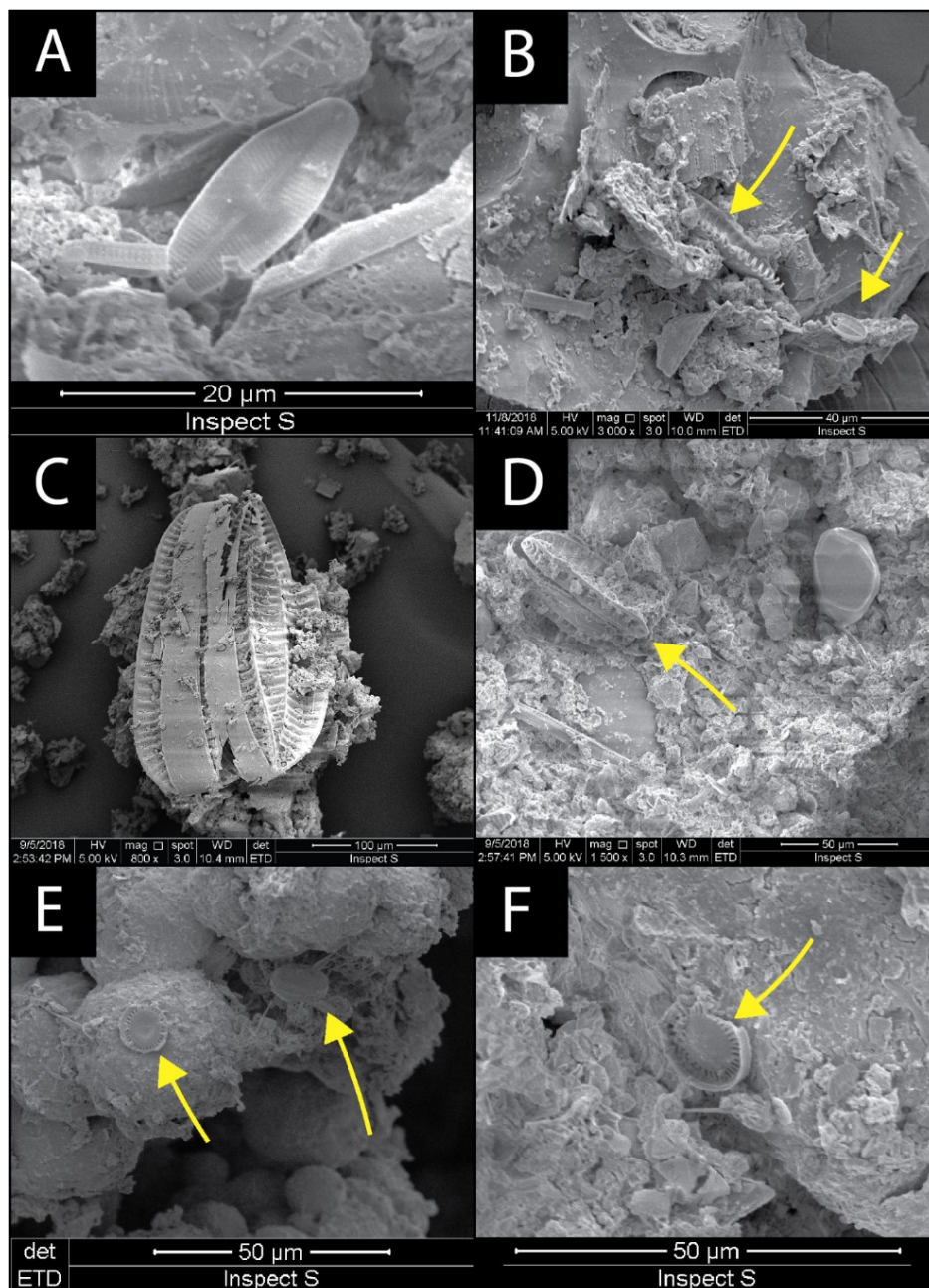


Figura 40: Diferentes tipos de diatomeas identificadas en las muestras analizadas. A: individuo del género *surirella*; B: centro, sin identificar, derecha inferior, individuo del género *Cyclotella*; C y D: individuos del género *navícula*; E y F: individuo del género *cyclotella*.

Pirita:

En el nivel correspondiente a CV-55 se observaron formas esferoidales, símil framboidal, de tamaño entre 10-50 μm dispuestas en racimos y unidas/cubiertas por material de grano más fino ($\sim 2 \mu\text{m}$) (Figura 41A). Las morfologías esferoidales individuales presentan una textura de aspecto macizo conformada por partículas ($> 1 \mu\text{m}$) dispuestas según su mayor superficie (Figura 41B). El análisis por EDS permitió corroborar la presencia azufre/hierro en una relación 2:1 (%PA) que en este caso se le asignó a la pirita, previamente identificada por DRX (Figura 42). Stanton & Goldhaber (1991) indican que la ausencia de framboides (desarrollo de cristales micrométricos) podría representar un estadio inicial interrumpido. Por otra parte, en algunas de las esférulas se pudo identificar una delgada capa externa ($> 1 \mu\text{m}$) de textura disímil. (Figura 41C y D). En la Figura 41E y F se diferenciaron partículas laminares ($2 \mu\text{m}$) en disposición cara-cara con bordes irregulares agrupadas en dominios dando un aspecto de tipo enrejado. Una textura similar es citada en la bibliografía para marcasita (FeS_2) de origen biogénico cubriendo la superficie de pirita asociados a material orgánico (Bush *et al.*, 2004). Recientemente, esta textura fue observada para esférulas de pirita y greigita en una experiencia de laboratorio (Berg *et al.*, 2020). Las similitudes halladas en la bibliografía citada permitirían sugerir un origen biogénico para la pirita.

En este nivel (CV-55) también pudo identificarse a través del análisis de EED, azufre elemental (Figura 43B) como partículas integrantes de los agregados. El mismo se presenta en partículas de bordes suaves, facetado, de tamaños que oscilan los 5-20 μm , generalmente ovoides y macizos.

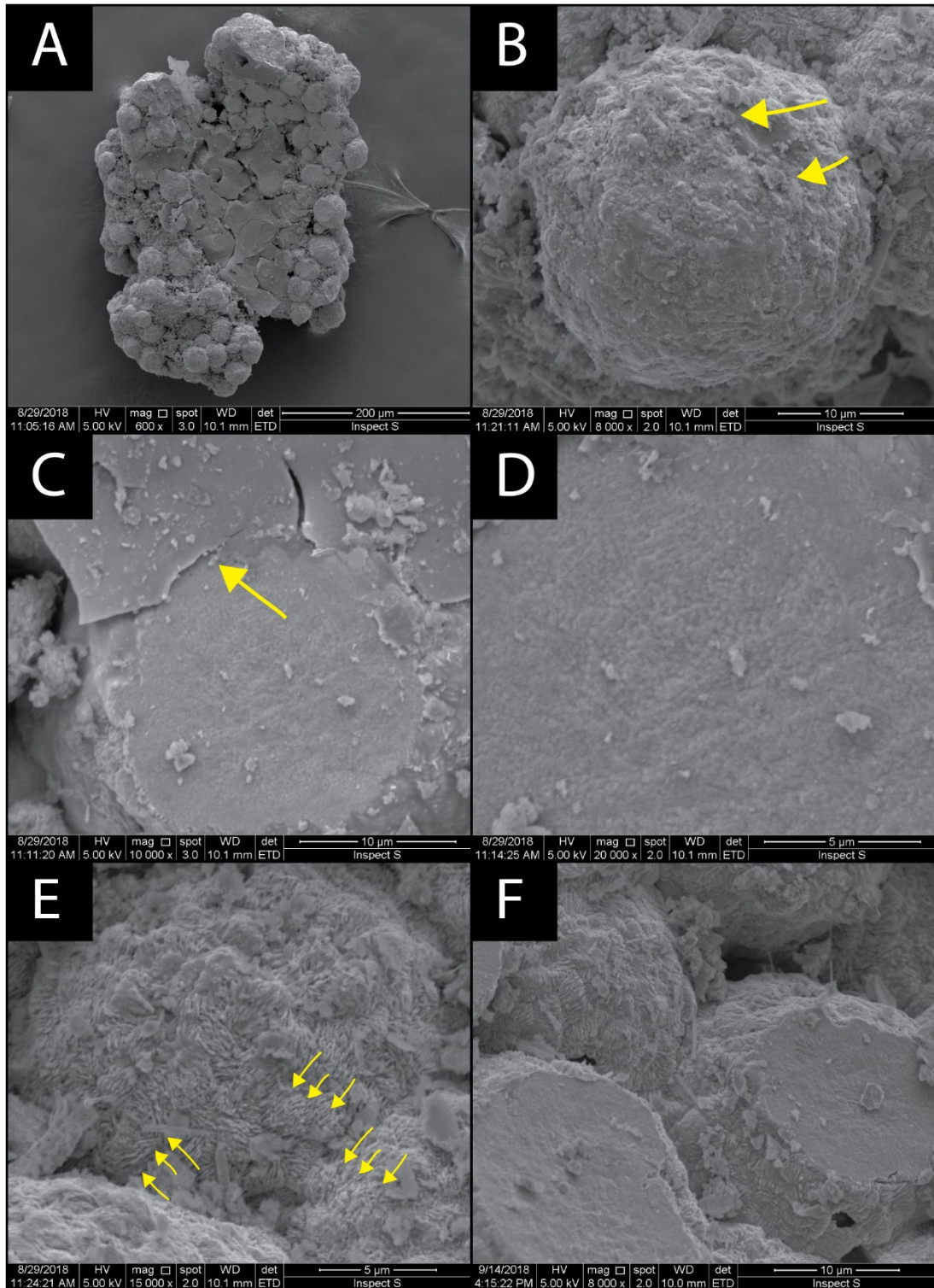


Figura 41:aA: esferoides símil-framboidales agrupados en racimos; B: detalle donde se observa un individuo cubierto por partículas más finas (señalado en amarillo); C y D: detalle sobre la delgada capa externa que recubre algunos de los individuos, se observa la textura disímil (señalado en amarillo); E y F: detalle sobre las partículas laminares, donde se observa el ordenamiento cara – cara con bordes irregulares. Imágenes tomadas de la muestra CV-55.

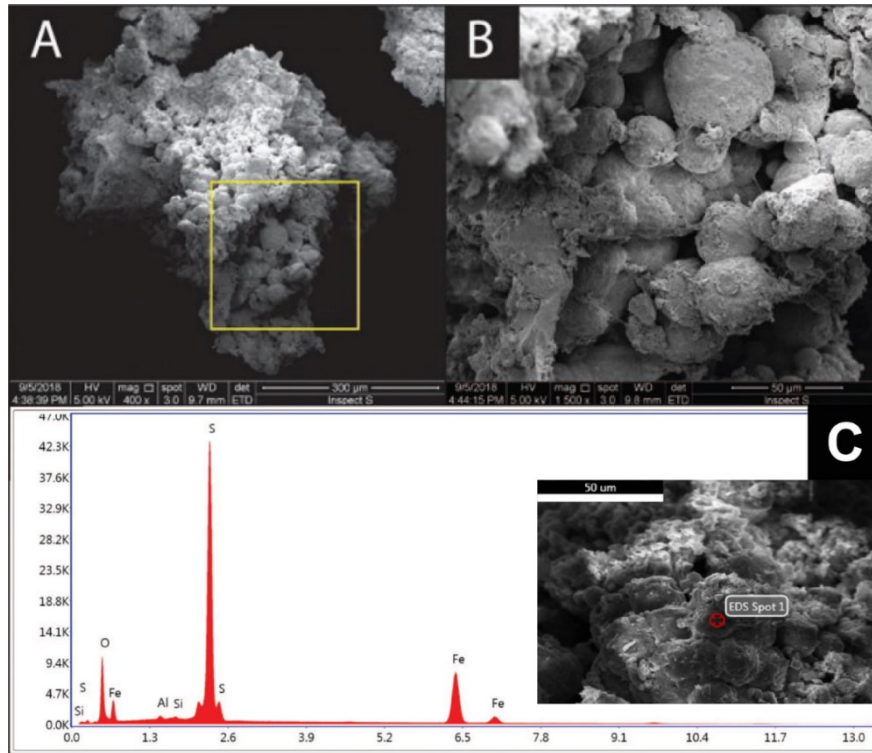


Figura 42: A: Agregado conformado principalmente de sulfuros de hierro esferoides símil-framboidales; B: Detalle de A; C: Espectro puntual sobre un individuo de sulfuro de este nivel, la relación Fe/S molar fue asignada a la pirita, previamente identificada por DRX.

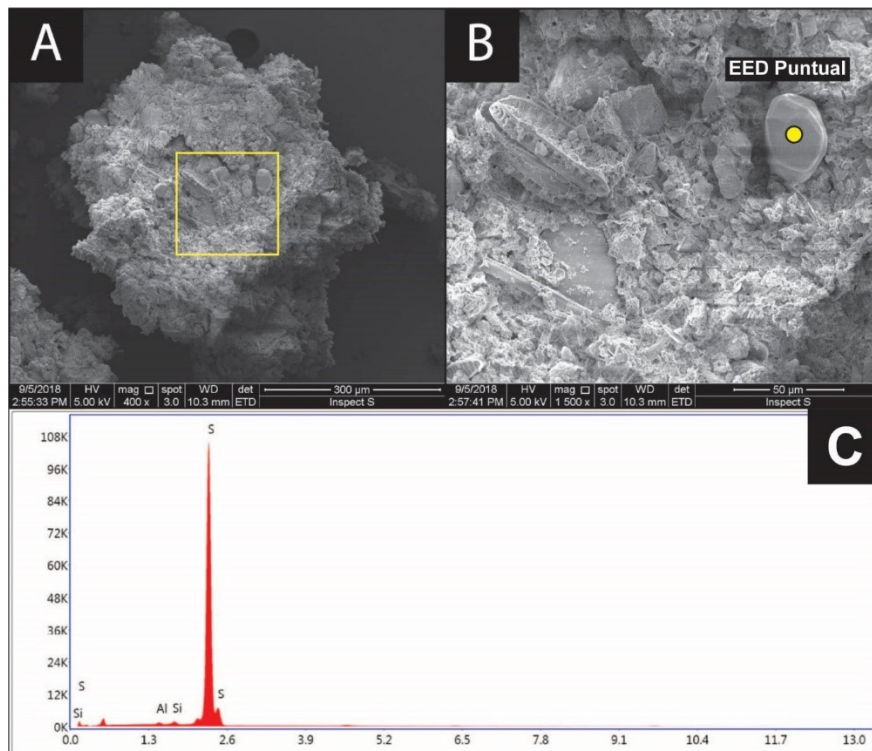


Figura 43: A: Agregado amorfo del nivel CV-55; B: Cristal de azufre elemental detalle de la zona delimitada en amarillo en A, ubicación del análisis puntual con EED realizado; C: Espectro del análisis elemental.

5.e ANÁLISIS GEOQUÍMICO

La Tabla 6 muestra el análisis de elementos mayoritarios y trazas de las muestras estudiadas del testigo. A partir de la comparación, se pueden definir algunas observaciones iniciales que serán integradas con todos los datos obtenidos en apartados anteriores para una interpretación más completa.

Del análisis de los resultados y del estudio de los elementos más abundantes se distinguen los siguientes rasgos: i) en el nivel CV-9 el aumento del aluminio en conjunto con elementos como el sodio y el calcio son concordantes con la mayor cantidad de plagioclasas contadas (14%); ii) la caída de algunos mayoritarios, entre ellos el aluminio, y el leve despegue en los valores de silicio en las fracciones claras de los niveles CV-45b y CV-49b podría estar directamente relacionado con la mayor abundancia de sílice cristalina tales como cristobalita y tridimita (27 y 9% respectivamente), como intervalos que tienen material íntimamente ligado con las cercanías del volcán, ambientes que están sometidos a alteración hidrotermal; iii) el aumento de hasta 4 veces del hierro en la muestra CV-55 está justificado por la presencia de pirita biogénica previamente mencionada; iv) en la muestra CV-68 se puede destacar que el hierro no regresa a su valor de fondo (1.5 - 3% promedio), rasgo que, junto con el aluminio, calcio y magnesio en aumento, podría ser explicado por la mayor cantidad de piroxeno registrado (6%) (Figura 44).

Tabla 6: Concentraciones de elementos mayoritarios y trazas en el material estudiado. NOTA: en las muestras CV-45 y CV-49 las fracciones claras (CV45b y CV49b) y oscuras (CV45v y CV49m) fueron analizadas por separado. NOTA: Las muestras CV-80 y 88 no poseen datos elementales. *Valores de Si estimativos, calculados por diferencia.

	CV05	CV09	CV20	CV45 b	CV45 v	CV49 b	CV49 m	CV55	CV68	CV80	CV88
densidad (g cm3)	0.3871	0.4706	0.3407	0.4177	0.4177	0.4264	0.4264	0.4317	0.53	0.297	0.6201
agua (%)	67.3	62.7	70.6	65.4	65.4	58.3	58.3	60.2	53.5	72.5	43.3
LOI (%)	12.2	10.3	20.1	-	11.8	-	9.5	16.9	8.1	9.15	4.29
Si (pt%) *	84	79	84	89	86	88	83	78	78	-	-
Al (pt%)	6.44	7.96	5.82	3.3	6.34	5.23	7.23	6.73	8.61	-	-
Ti (pt%)	0.88	0.914	0.855	1.354	0.905	1.038	0.816	0.526	0.771	-	-
Fe (pt%)	2.85	3.32	2.22	2.39	0.87	1.267	2.18	9.8	5.41	-	-
Mn (pt%)	0.0401	0.0558	0.0436	0.0154	0.0398	0.022	0.0395	0.0315	0.0862	-	-
Mg (pt%)	0.96	1.3	0.96	0.25	0.98	0.56	0.98	0.67	1.25	-	-
Ca (pt%)	1.73	2.89	2.14	1.56	0.6	0.99	2.16	1.58	2.62	-	-
Na (pt%)	1.614	2.243	1.787	0.72	1.92	1.131	1.947	1.19	1.701	-	-
K (pt%)	1.25	1.369	1.096	0.721	1.46	1.147	1.41	1.005	1.415	-	-
Hg (mg g-1)	0.76	-	-	0.9	0.76	1.062	1.14	0.32	-	-	-
Mo (mg g-1)	-	5.8	4.17	6.65	3.31	3.91	3.51	3.01	4.74	-	-
Sc (mg g-1)	27.23	26.15	34.47	35.12	14.99	17.79	25.34	16.92	20.91	-	-
V (mg g-1)	199	216	166.8	104.1	224	143.3	210.3	169	192.9	-	-
Cr (mg g-1)	50.5	52	42.9	57.3	40.4	42.1	54.5	41.4	51.2	-	-
Co (mg g-1)	12.36	14.26	7.22	9.37	4.23	3.779	7.11	33.41	21.55	-	-
Zn (mg g-1)	56	62.7	49.4	57	20.6	29.8	54.3	78	75.1	-	-
Rb (mg g-1)	43	48.3	38.8	43.2	27.7	40.7	49.5	39.3	47.7	-	-
Sr (mg g-1)	328	365	325	302	201	299	436	356	448	-	-
Cs (mg g-1)	2.83	2.97	2.16	2.52	1.76	2.44	2.84	2.67	3.62	-	-
Ba (mg g-1)	579	492	359	466	322	480	535	408	518	-	-
Zr (mg g-1)	290	295	381	363	373	448	432	194	253	-	-
Hf (mg g-1)	9.2	8.69	8.76	11.19	13.72	14.27	10.52	5.01	6.66	-	-
Ta (mg g-1)	0.745	0.663	0.663	0.724	1.273	1.001	0.723	0.444	0.583	-	-
Th (mg g-1)	12.98	12.97	18.13	16.18	7.96	9.56	14.3	7.93	9.54	-	-
Sb (mg g-1)	0.82	0.561	0.523	1.21	1.2	1.08	0.756	0.57	0.635	-	-
As (mg g-1)	129.1	135	76.1	88.4	33.4	53.3	69.3	48.8	40.5	-	-
Se (mg g-1)	5.22	2.64	1.47	4.58	1.59	2.48	2.3	6.19	5.54	-	-
Br (mg g-1)	83.1	74.9	223	95	67	43.2	46	20.5	8.88	-	-
U (mg g-1)	2.81	2.96	2.4	2.84	2.15	2.36	2.07	2.46	2.7	-	-
La (mg g-1)	23.98	24.84	17.03	14.88	16.22	22.13	17.28	24.74	30.51	-	-
Ce (mg g-1)	51.2	56.7	35.5	47.4	31.9	47.9	56.4	54.4	71	-	-
Nd (mg g-1)	24.1	28.1	17.2	19.4	13.9	21.2	26.6	27.7	41	-	-
Sm (mg g-1)	4.57	5.11	3.48	3.12	2.52	4.09	3.61	5.44	7.71	-	-
Eu (mg g-1)	1.1	1.292	0.965	1.134	0.575	0.864	1.243	1.176	1.684	-	-
Tb (mg g-1)	0.582	0.667	0.443	0.558	0.318	0.474	0.618	0.692	1.014	-	-
Dy (mg g-1)	3.79	4.36	3	1.82	3.44	3.08	3.4	4.19	6.62	-	-
Yb (mg g-1)	1.99	2.52	1.62	1.74	1.27	1.6	1.73	2.25	3.37	-	-
Lu (mg g-1)	0.304	0.331	0.241	0.255	0.195	0.224	0.297	0.308	0.48	-	-

Debido a que la técnica utilizada para el análisis geoquímico no permite la determinación de Si, los valores de este elemento se estimaron mediante diferencia al 100%. Se debe tener en cuenta que tampoco pudieron ser obtenidos los valores de S; sin embargo, Pedrozo *et al.* (2010) reportan valores de 6% de SO₃ en el sedimento del lago Caviahue. Si se toma dicho valor como un promedio para el sedimento estudiado, el S se configura como el tercer elemento más abundante detrás del Al y del Si (Pedrozo *et al.*, 2010). Pueden de esta forma determinarse rasgos particulares como: i) el silicio es en todas las muestras el elemento mayoritario; ii) el coeficiente de Pearson, que determina la relación entre dos grupos de variables, indica que el

valor de Si posee una correlación positiva con los valores de cristobalita + tridimita obtenidos de la semicuantificación de DRX sobre muestra total,; iii) los valores de Si son independientes de la cantidad de amorfos (inorgánicos + orgánicos) contados, a pesar que estos sean compuestos de sílice; iv) el contenido de cristobalita + tridimita es opuesto al contenido de amorfos contabilizados (Figura 45).

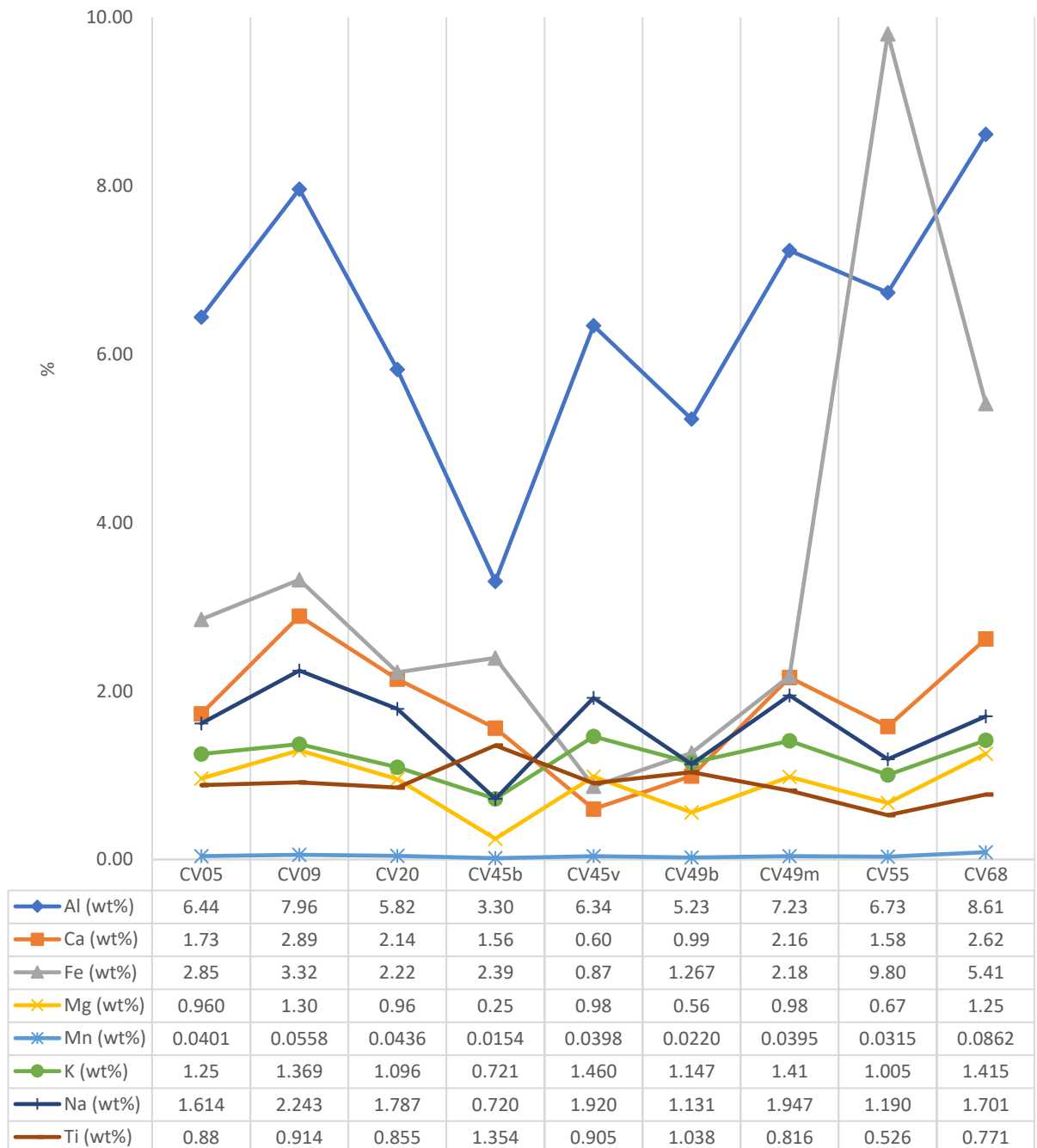


Figura 44: Diagrama multielemento que muestra la variación de los elementos más abundantes de las muestras estudiadas. NOTA: Las muestras CV-80 y CV-88 no poseen datos elementales.

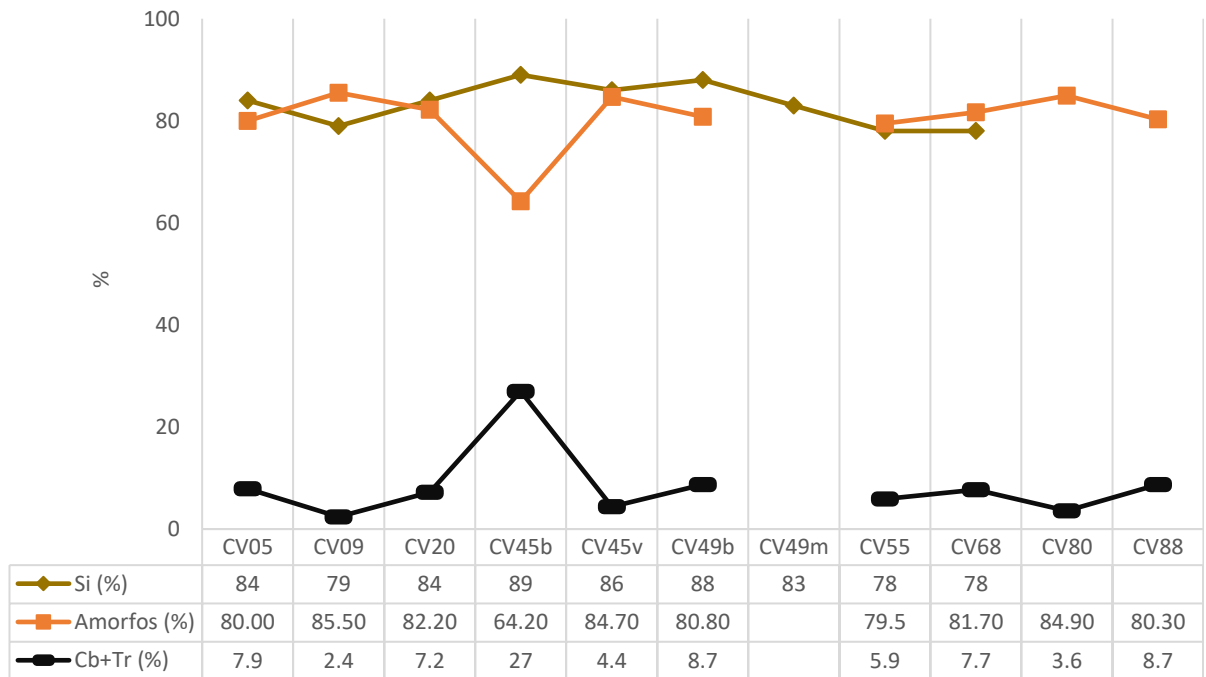


Figura 45: Curva de Si, amorfos (contabilizados en el apartado DRX) y cristobalita + tridimita (contabilizados en el apartado DRX) donde se puede divisar la relación directa entre el Si y la Cb+Tr y la relación inversa entre % de amorfos y Cb+Tr.

El diagrama multielemento normalizado al manto mostrado en la Figura 46 muestra la afinidad del material que compone el sedimento del lago con el material emitido por el volcán en el año 2000 y 2012 (Tabla 7) que a su vez es concordante con los datos obtenidos por Varekamp *et al.* (2016) de productos recolectados del año 1995-2000 (Daga *et al.*, 2017). Si bien las muestras de las erupciones de 2000 y 2012 corresponden específicamente a mediciones sobre vidrios y escorias, la tendencia general es comparable. Analizando las muestras en relación al material volcánico de la cuenca, el diagrama de concentraciones de elementos incompatibles normalizados al manto (McDonough y Sun, 1995) muestra el comportamiento característico de magmas calcoalcalinos relacionados a ambientes de subducción, con enriquecimiento de elementos móviles LIL (*large ion lithophile*) e incompatibles como el Cs, Rb, Ba, Th, U y K, y un empobrecimiento de Ta y Sr, tal como los materiales estudiados en los trabajos citados anteriormente, mientras que Hf y Ti muestran un comportamiento variable. La anomalía negativa de Ta es característica de materiales de ambientes de subducción (Wilson, 1989), mientras que las variaciones de Sr y Ti responden a la cristalización de fases minerales como plagioclasa y óxidos. La anomalía mostrada por el Hf puede hacer referencia a algún proceso de selección

(sedimentario) que lo diferencia de los materiales volcánicos. Se puede observar también el enriquecimiento general de LREE respecto a HREE, aunque las HREE muestran un comportamiento variable y más empobrecido con respecto a los materiales del volcán Copahue. Esto demuestra que el sedimento que conforma el sustrato del lago está compuesto en gran parte por sedimento acarreado de las zonas cercanas al volcán, reflejando, tanto la geoquímica como la litología, el área de aporte de la cuenca del mencionado cuerpo de agua.

Tabla 7: Tabla de elementos del material emitido en el año 2000 y 2012 (Daga et al., 2017) y del material estudiado en este trabajo.

Año 2000 - 2012 (Daga et al., 2017)							Sedimentos del lago								
	CoV1	CoV2	CoE	Co2V1	Co2V2	Co2E	CV05	CV09	CV20	CV45b	CV45v	CV49b	CV49m	CV55	CV68
Cs	4.02	3.81	4.3	3.9	3.79	3.67	2.83	2.97	2.16	2.52	1.76	2.44	2.84	2.67	3.62
Rb	91.7	86	90.4	78.6	78	76.2	43.0	48.3	38.8	43.2	27.7	40.7	49.5	39.3	47.7
Ba	475	524	467	468	508	445	579	492	359	466	322	480	535	408	518
Th	11.83	11.18	11.30	11.22	11.48	10.57	12.98	12.97	18.13	16.18	7.96	9.56	14.30	7.93	9.54
U	3.36	2.99	2.92	3.89	3.33	2.82	2.81	2.96	2.40	2.84	2.15	2.36	2.07	2.46	2.70
K	2.87	2.81	2.08	2.83	2.55	2.41	1.25	1.369	1.096	0.721	1.460	1.147	1.41	1.005	1.415
Ta	0.66	0.63	0.74	0.65	0.65	0.6	0.745	0.663	0.663	0.724	1.273	1.001	0.723	0.444	0.583
La	36.2	34	32.2	32.6	34.16	33.1	23.98	24.84	17.03	14.88	16.22	22.13	17.28	24.74	30.51
Ce	88	81.6	79.5	81.7	83.3	81.3	51.2	56.7	35.5	47.4	31.9	47.9	56.4	54.4	71.0
Sr	403	362	273	375	394	430	328	365	325	302	201	299	436	356	448
Nd	42.3	37.6	38	38.8	38.6	38.6	24.1	28.1	17.2	19.4	13.9	21.2	26.6	27.7	41.0
Hf	7.93	7.50	8.50	7.44	7.48	7.50	9.20	8.69	8.76	11.19	13.72	14.27	10.52	5.01	6.66
Sm	8.48	8.05	7.43	7.92	8.14	8.23	4.57	5.11	3.48	3.12	2.52	4.09	3.61	5.44	7.71
Eu	1.67	1.60	1.37	1.61	1.64	1.63	1.100	1.292	0.965	1.134	0.575	0.864	1.243	1.176	1.684
Ti	0.92	0.84	1.00	1.00	0.97	0.86	0.88	0.914	0.855	1.354	0.905	1.038	0.816	0.526	0.771
Tb	1.04	1.02	0.97	1.08	1.06	1.1	0.582	0.667	0.443	0.558	0.318	0.474	0.618	0.692	1.014
Dy	7.44	6.61	6.34	6.84	6.92	7.89	3.79	4.36	3.00	1.82	3.44	3.08	3.40	4.19	6.62
Yb	3.78	3.55	3.32	3.48	3.61	3.78	1.99	2.52	1.62	1.74	1.27	1.60	1.73	2.25	3.37
Lu	0.58	0.52	0.46	0.5	0.53	0.47	0.304	0.331	0.241	0.255	0.195	0.224	0.297	0.308	0.480

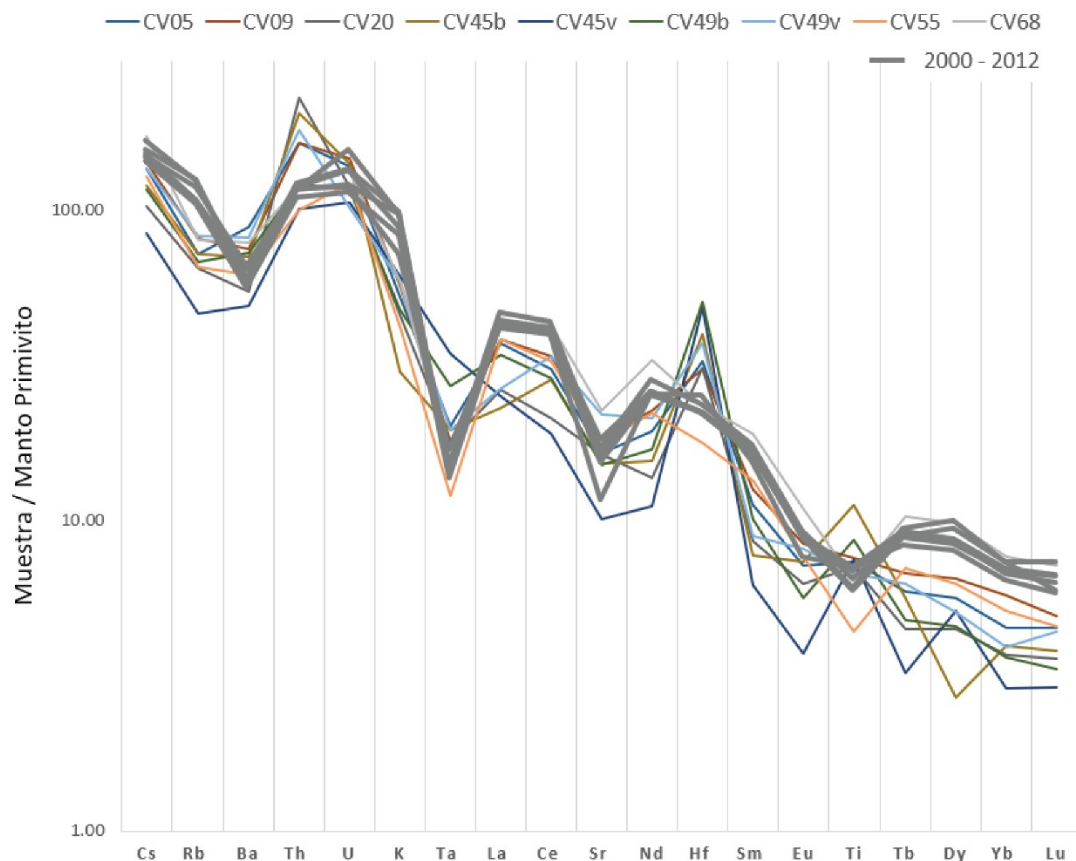


Figura 46: Diagrama multielemento normalizado a manto primitivo (McDonough & Sun, 1995) donde se presenta la comparación de los materiales emitidos por el volcán Copahue en los años 2000 y 2012 (tefras y escorias) y el material del fondo del lago. Datos de 2000 - 2012 tomados de Daga et al., 2017.

5.f INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados obtenidos en los perfiles de actividad específica de ^{210}Pb y ^{137}Cs no permitieron obtener un fechado mediante dichas técnicas para el testigo estudiado (ver Sección 3.d.1). Mediciones directas en ambos brazos del lago a través de la colocación de trampas de sedimento entre los meses de abril y junio del 2008 mostraron una tasa de sedimentación de $3.8 \times 10^{-2} \text{ mg m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ a los 65 m de profundidad (Temporetti *et al.*, 2013); sin embargo, este tipo de mediciones no son comparables con las tasas de sedimentación medidas en testigos. Por otra parte, los niveles de tefras identificados aún no han sido correlacionados con los eventos de origen. El no poseer un contexto histórico al cual atribuir los distintos niveles observados en el presente trabajo constituye una limitación en la interpretación y la correlación de los eventos estudiados, por lo que es esperable que existan revisiones futuras de las lecturas efectuadas en este trabajo. Sin embargo, las interpretaciones

que surjan a partir de este trabajo pueden proporcionar información muy valiosa desde el punto de vista cronoestratigráfico.

Los perfiles de materia orgánica y de densidad registrados a lo largo de todo el testigo muestran que existen ciclos de crecimiento y decrecimiento. La densidad a lo largo del perfil experimenta fluctuaciones que reaccionan aproximadamente de manera inversa al porcentaje de materia orgánica, en aquellos intervalos donde existe mucha materia orgánica la densidad tiene a disminuir y viceversa (Figura 47). Los puntos más elevados de densidad en el testigo corresponden principalmente a los niveles volcánicos identificados, los cuales se corresponden con una disminución de materia orgánica, ya que representan eventos casi instantáneos de depositación de mayor cantidad de material, el cual no posee materia orgánica. De los niveles estudiados, las muestras con mayor cantidad de materia orgánica registrada son la CV-20 y CV-55 (~20 y 17% respectivamente). La muestra CV-20 forma parte de la zona 3 del testigo, la cual presenta los mayores valores de materia orgánica de todo el perfil, alcanzando más de 30% (Figura 47). La población orgánica del lago está compuesta principalmente por organismos autóctonos microzooplanctónicos; la materia orgánica del sedimento sería esencialmente de origen autóctono, producto de la sedimentación del plancton muerto (Pedrozo, *et al.*, 2010). Las variaciones a lo largo de la secuencia representan probablemente variaciones en las condiciones del agua en el momento de su depositación.

A lo largo del testigo se pudieron identificar las mismas especies minerales de origen detrítico en mayor o menor proporción, por lo que el material de aporte se mantiene constante en composición mineralógica, a excepción de los sulfuros de hierro autigénicos hallados en el intervalo CV-55. Los AAI, que componen y recubren la mayor parte del material observado, son aglutinaciones de sílice amorfa de tamaño arcilla que, posiblemente incluye cristobalita, mientras que entre sus componentes de granulometría más gruesa se pueden identificar fragmentos de vidrio, diatomeas y minerales, todos de origen detrítico. El origen de dichos sedimentos se asocia a los materiales volcánicos de la cuenca del lago Caviahue y a sus productos de alteración, principalmente por acción hidrotermal (no se descarta la presencia de materiales alofánicos, aunque no fueron identificados en el presente trabajo).

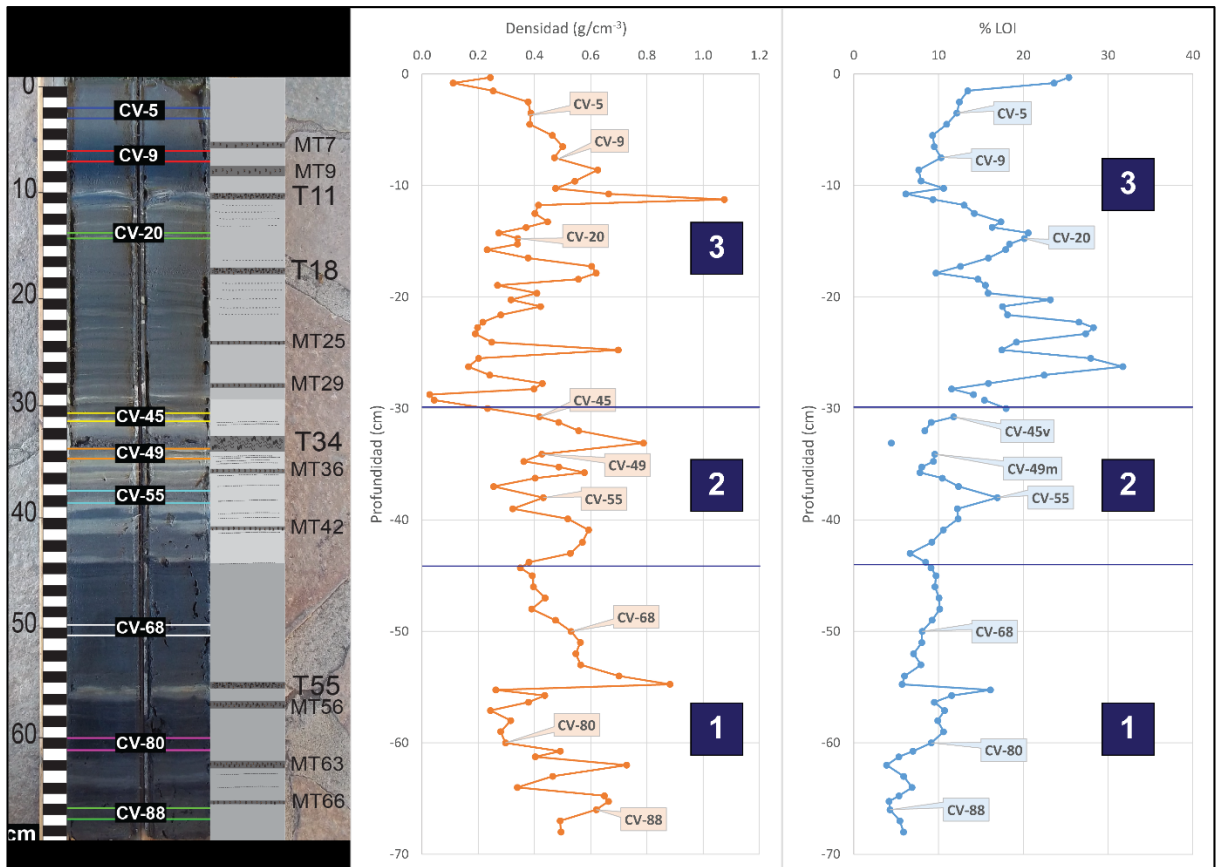


Figura 47: a la izquierda, testigo muestreado con los niveles de tefras identificados por Daga et al., 2018. A la derecha, Gráficos de Densidad y % de LOI respectivamente. Se observa la relación opuesta entre ambas curvas. Delimitado entre líneas, la Zona Inferior (1), Media (2) y Superior (3).

Granulométricamente, el sedimento en su generalidad se encuentra en el campo limoso medio, con escasas participaciones de limo grueso y arena muy fina. El análisis mineralógico muestra una tendencia a que las variaciones de coloración son producto de la cantidad de cristobalita + tridimita + cuarzo identificada, siendo más claras aquellas que posean más de este material. Si bien este rasgo fue más acentuado en el análisis de las laminaciones (nivel CV-45), los demás niveles analizados también mostraron mayores contenidos según las coloraciones más claras del material. A partir de esto se infiere una asociación de estas fases cristalinas silíceas con la coloración del sedimento.

Los niveles que evidencian actividad volcánica están representados por aquellos que poseen material de origen piroclástico juvenil, y son niveles frecuentes dentro de la secuencia (Daga *et al.*, 2018). Han sido identificados tanto niveles de tefras, los cuales pueden visualizarse por sus diferencias notables de coloración y textura respecto al sedimento anterior y posterior, como niveles de microtefras identificados por la abundancia de vidrios volcánicos. A su vez quedan en evidencia en los perfiles

de materia orgánica y densidad, con comportamientos opuestos, ya que representan la depositación de grandes cantidades de material inorgánico de manera casi instantánea.

El contenido de diatomeas está relacionado a los aportes de agua dulce de parte de sus tributarios dado que son de carácter detrítico y, por ende, alóctonas. El aumento en contenido de diatomeas es acompañado con un aumento de “oscuridad” en el sedimento, rasgo que está mayormente ligado a la disminución de las fases cristalinas de sílice, las cuales estarían relacionadas al influjo del río Agrio (ver siguientes secciones).

Los elementos mayoritarios que componen el sedimento, sin contar el S, son: Si (~83%), Al (~6.4%), Fe (~3.4%), Ca (~1.8%), Na (~1.6%), K (~1.2%), Ti (~0.9) y Mg (~0.8%) – valores promedio, encontrándose éstos relativamente estables a lo largo del testigo salvo variaciones menores. El diagrama multielemento normalizado al manto de los sedimentos estudiados y del material emitido por el volcán entre los años 2000 y 2012 muestran afinidad, evidenciando la relación que guardan los sedimentos lacustres con el material volcánico que compone la cuenca.

A partir de la observación del testigo, de la integración de los resultados obtenidos en los niveles seleccionados para el presente estudio con información correspondiente al testigo completo, y el análisis de los procesos que ocurren en la cuenca, se realiza una interpretación sedimentológica preliminar sobre las condiciones y procesos actuantes en la depositación del testigo del lago Caviahue.

La integración de toda la información obtenida será analizada de base a techo en el contexto de cada zona definida anteriormente.

Zona Inferior (1: 69-44 cm)

La sección basal del testigo está caracterizada por una coloración general más oscura, con un promedio de densidad de 0.44 g cm^{-3} y con los menores porcentajes de materia orgánica (~8%) del perfil (descontando tefras y microtefras), causado posiblemente por la degradación de esta última con la profundidad. Si bien puede haber variaciones internas, los niveles analizados muestran una tendencia de granulometría dominante limo medio – arcilla, mientras que el sedimento más grueso

se encuentra en la sección basal, representado por mayor cantidad de material limoso grueso.

En este intervalo se tomaron tres muestras representativas, CV-88, CV-80 y CV-68 que corresponden cada una a secciones de material relativamente homogéneo, masivo. La parte más basal del testigo (CV-88) es de una coloración ligeramente más clara que la CV-80, y la CV-68, es también más clara que la CV-80. Entre los centímetros 55-56 existe una banda de material marrón claro que no fue muestreada en este trabajo, pero que se encuentra asociada con la presencia de niveles de tefra y microtefra (Figura 48). De acuerdo a las interpretaciones de las tefras de la Zona Media (ver siguiente sección), dicho nivel de tefra podría corresponder a la erupción del año 1960 y 1961.

El contenido promedio de diatomeas es más elevado que en el resto de niveles (~22%); en particular, en la muestra CV-80 se encuentra la mayor cantidad de diatomeas contabilizadas (~35%), junto con una baja cantidad de fases cristalinas de sílice. Esto es indicativo del origen de parte del sedimento. Considerando que las diatomeas son de origen detrítico y provienen de los tributarios de agua dulce, el aumento observado en los sedimentos podría asociarse a un incremento de dichos organismos en los ambientes de agua dulce en la cuenca del lago Caviahue. Si bien excede el presente trabajo, un estudio detallado sobre las diatomeas permitiría realizar inferencia sobre las condiciones climáticas de la cuenca vinculadas al desarrollo y distribución de dichos organismos.

En esta Zona, la única muestra que posee información geoquímica elemental es la CV-68, que muestra que los valores de hierro son ligeramente más altos que las Zonas subsiguientes a excepción del nivel CV-55, como se mencionó en el apartado anterior. Esto, sumado al ligero aumento de aluminio, calcio y magnesio, coincide con la mayor cantidad de piroxenos contabilizados.

Excepto por los niveles volcánicos presentes en esta Zona, con sus posibles efectos posteriores sobre los procesos de sedimentación, la relativa uniformidad (visual y composicional) en el material presente en este intervalo refleja una fuente estable de aporte de material siendo, en principio, independiente a la estacionalidad y relativamente constante hasta el tope de la Zona. Debe destacarse, sin embargo, el

incremento de los aportes detríticos biogénicos cuyo origen y distribución en dicha Zona deberían ser estudiados en mayor detalle.

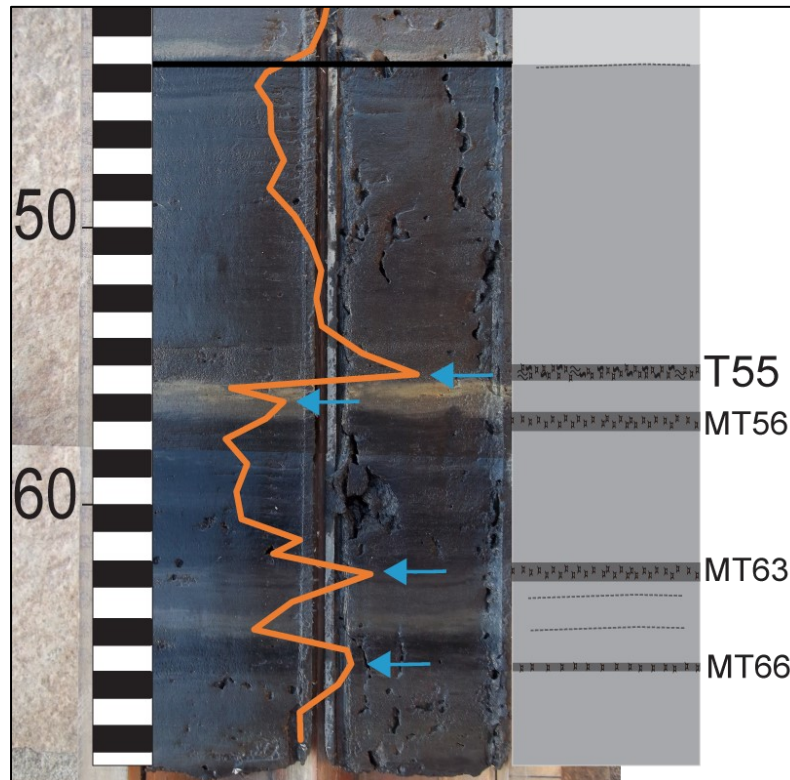


Figura 48: curva de densidad (naranja). En negro, delimitación entre la Zona Inferior y Zona Media. Se pueden observar los picos que corresponden a la presencia de tefras y microtefras. *Valores de la curva no a escala.

Zona Media (2: 44-30 cm)

La sección media del testigo está caracterizada por una coloración general más clara, con presencia de laminaciones/estratificaciones de distintos espesores y bien definidas. El promedio general de densidad es similar a la Zona Inferior (0.43 g cm^{-3}) mientras que la materia orgánica posee un valor promedio ligeramente superior (10%) (descontando las tefras y microtefras) con fluctuaciones opuestas a lo largo del intervalo asociadas a la presencia de tefras. La granulometría está representada por arena muy fina en la sección basal y por limo medio - arcilla en la sección media y superior; sin embargo, la presencia de tefras y microtefras cercanas hacen que no pueda considerarse dicha variación granulométrica como representativa de un ciclo granodecreciente para la zona.

En esta Zona se tomaron tres muestras representativas, de base a techo, CV-55, que representa un intervalo gris – amarillento, de apariencia masivo, con un moteado

difuso color gris oscuro; CV-49, por debajo de un nivel de tefra, que incluye un submuestreado de laminado claro y oscuro, CV-49b y CV-49m, respectivamente; y la muestra CV-45, que se ubica posterior a un depósito importante de tefra, y también incluye una separación entre una sección clara y oscura del material (CV-45b y CV-45v), ésta a su vez es el tope de la Zona Media.

La secuencia comienza con un cambio abrupto en la coloración del sedimento respecto a la Zona 1, caracterizado por la intercalación entre bandeados gris claro/blancuzco y gris oscuro mediante contactos netos, relativamente planos. Cada una de estas bandas presenta una estructura aparentemente masiva. En este segmento se observan valores altos en el perfil de densidad, con los valores más altos relacionados principalmente a los bandeados más oscuros conjuntamente con la presencia de una microtefra. Si bien generalmente se observa disminución de materia orgánica con el aumento de densidad, cabe destacar que en estos centímetros la materia orgánica también aumenta, incluso sin ser afectada por el nivel de microtefra. El cambio de coloración en el sedimento podría ser indicativo de un cambio de origen del mismo, o de las proporciones de los componentes (como se mencionó previamente), mientras que la elevada densidad, el aspecto masivo entre 44 y 38 cm, y la ausencia de laminaciones podrían indicar un proceso de sedimentación diferente a los niveles de las zonas superiores. El aspecto masivo y la mayor densidad podrían indicar incrementos en el *input* de material al lago, con posible segregación del material por densidad. Por otra parte, no se descarta que los contactos netos puedan representar contactos erosivos. Si bien no se analizaron mineralógicamente estos niveles, depósitos de similares rasgos se han descrito para depósitos de movimientos en masa o turbidífticos en zonas de profundidad de ambientes lacustres (Van Daele *et al.*, 2015). También debe considerarse que el lago posee como principal afluente al río Agrio, el cual frecuentemente se ve afectado por los procesos eruptivos del volcán Copahue, lo que podría implicar la llegada de mayores cantidades de material de manera esporádica. Esto, además, podría resultar en aumentos significativos en la tasa de sedimentación para esta sección del perfil.

En el cm 33-34 se identificó un nivel de tefra de 1 cm de espesor (T34). Esto es visualmente comprobable por el cambio textural que posee, además acompañado con un pico de densidad (0.8 g cm^{-3}) y una disminución importante de la materia orgánica. El centímetro superior, entre 32-33 cm de profundidad, parece mostrar una

continuidad con el depósito más grueso, con una gradación granulométrica y de coloración, hasta alcanzar un cambio en la coloración (~32 cm) similar al material depositado previo a la tefra.

El contenido de diatomeas en esta Zona es de ~12% promedio, siendo el menor de las tres Zonas. Recordando que las diatomeas son de origen detrítico y de aguas dulces, en adición a lo anteriormente mencionado, apoya la hipótesis de algún cambio en el origen del material depositado, o variaciones en las proporciones de los aportes de los diferentes afluentes los cuales poseen diferentes condiciones de acidez.

La información química elemental refleja fluctuaciones a lo largo de esta Zona. El contenido de sílice aumenta progresivamente de base a techo hasta en un ~13%. Existen, en los cm 42, 40 y 38, picos de hierro de 6.8, 9.7 y 9.8% respectivamente (Figura 49), de los cuales se analizó el cm 38 con la muestra CV-55. La particularidad de este nivel fue la identificación de sulfuros de hierro de origen biogénico y azufre elemental. Si bien la pirita fue identificada en los DRX de todas las muestras (traza), en CV-55 fue más abundante, y morfológicamente se observó como agregados “símil framboidales” de origen biogénico. La materia orgánica es particularmente elevada en este nivel (17%), siendo, además, el mayor valor registrado de la Zona. La presencia de este sulfuro de Fe (pirita) podría estar asociado al moteado observado en el sedimento bajo lupa, o a las laminaciones discontinuas o “parches” observados en la fotografía del testigo abierto. No se descarta que dichas morfologías también estén presentes en los restantes niveles con elevadas concentraciones de Fe.

La laminación del nivel CV-45, por otra parte, responde a diferencias mineralógicas y geoquímicas, a través del aumento de elementos mayoritarios tales como Ca, Fe, Ti y Si en su versión clara (se infiere similar composición mineralógica para las laminaciones de CV-49 aunque no fueron analizadas ambas, como fue aclarado oportunamente en el apartado anterior). La fracción más clara de dicho nivel (CV-45b) está representada por un marcado incremento de las fases de Si cristalino, cristobalita, tridimita y cuarzo, en detrimento principalmente de los componentes amorfos y demás fases cristalinas, opuesto a lo que sucede con la fracción verdosa. Esta laminación clara-verdosa se observa particularmente restringida entre los 37-31 cm de profundidad, con intercalaciones de niveles grisáceos masivos los cuales

corresponden a niveles volcánicos; durante este periodo, además, la materia orgánica presenta una clara disminución.

Con la información analizada hasta este punto, integrando las observaciones realizadas, y teniendo en cuenta los procesos que ocurren y han ocurrido en la cuenca del lago Caviahue, se pueden realizar algunas inferencias sobre los rasgos de mayor interés de la zona, como las laminaciones y la presencia de sulfuros biogénicos, debido a su potencialidad desde el aspecto paleoambiental y cronológico.

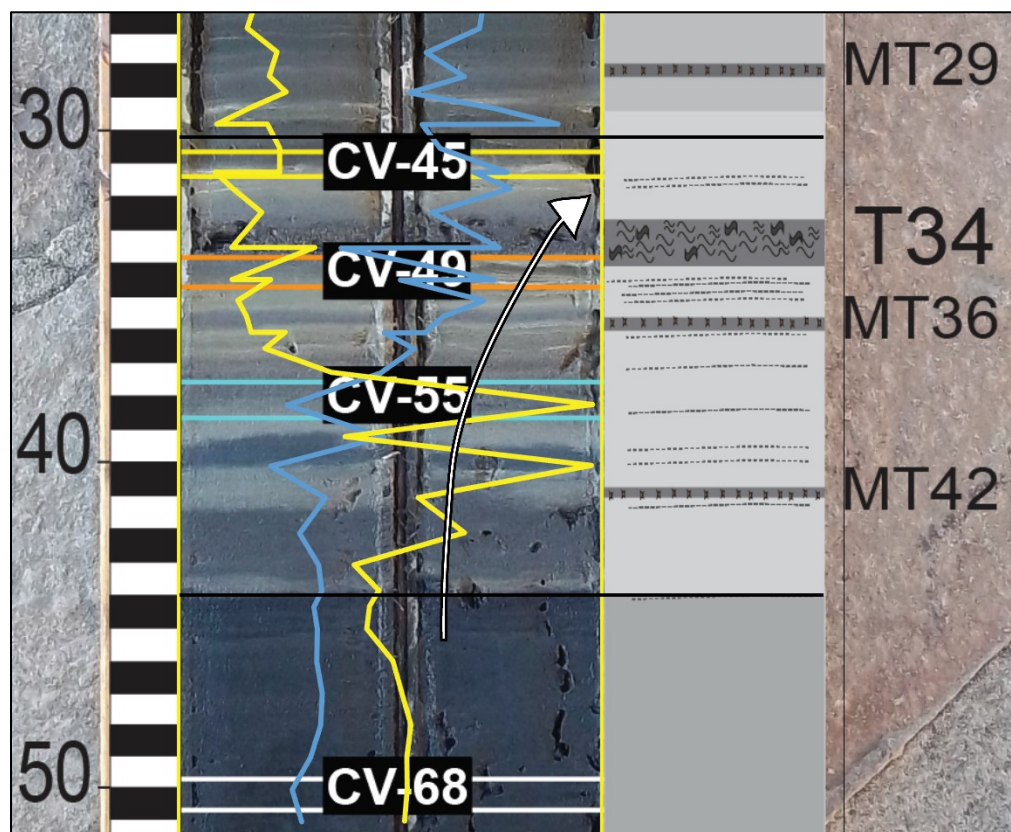


Figura 49: curvas de %Si (celeste) y de Fe (amarillo). Se puede observar la tendencia de aumento de sílice respecto al valor de fondo de la Zona Inferior, donde el quiebre más pronunciado se aprecia al comienzo de las laminaciones finas luego de la muestra CV-55. Se observan los picos de hierro en las profundidades de 42, 40 y 38 cm. * Valores no a escala.

Laminaciones: Resulta de particular interés en esta Zona Media, la laminación observada a partir de los 37 cm de profundidad, conjuntamente con su composición mineralógica. De manera teórica, el desarrollo de laminación hace referencia a la existencia de procesos particulares, con dos requerimientos fundamentales como la i) variación en el *input* de sedimentos que resulta en cambios en la composición del mismo, y ii) condiciones ambientales que preservarán la fábrica laminada del sedimento de la bioturbación, como anoxia en la interface agua/sedimento (Kemp, 1996). Estos procesos han sido descriptos principalmente para el desarrollo de

depósitos estacionales, denominados varves, para las cuales debe determinarse claramente el carácter anual de las laminaciones (Zolitschka *et al.*, 2015). Relativamente pocos lagos contienen tales perfiles con laminaciones anuales, pero cuando están presentes brindan la oportunidad de un registro de alta resolución (Smol, 2008).

La geología y el clima controlan los procesos que ocurren en la cuenca y el transporte de materiales desde la cuenca al ambiente lacustre a través de los procesos hidrogeológicos. En ambientes con influencia de procesos hielo-deshielo, como en la zona de estudio, podrían generarse laminaciones anuales en los sedimentos debido a la estacionalidad de los procesos. La intensa meteorización física generada por los procesos asociados al hielo (y la falta de vegetación) genera grandes cantidades de material litogénico disponible que es fácilmente erosionable y transportado a los lagos. Los lagos en regiones frías son pobres en nutrientes y las condiciones de depositación, y principalmente climáticas, dan lugar a laminaciones clásticas (Zolitschka *et al.*, 2015). En el lago Caviahue, en particular, las condiciones de acidez limitan la productividad biológica en favor de la sedimentación clástica, y las condiciones anóxicas del sedimento de fondo han sido observadas (Koschorrek, *et al.*, 2008). Sin embargo, encontrar un perfil con laminación no implica directamente que sean varves anuales, ya que las láminas no son necesariamente duplas anuales. Las “varves falsas” son comunes y no brindan una herramienta cronológica (Smol, 2008), pero dicha laminación probablemente posea interés desde el punto de vista de las condiciones de sedimentación pasadas en el lago.

La geología no cambia significativamente a través del ciclo de vida de una cuenca lacustre, por lo cual las variaciones registradas en la mayoría de los lagos y sus sedimentos son principalmente relacionadas a la variabilidad climática (Zolitschka *et al.*, 2015). Sin embargo, un complejo volcánico-hidrotermal de frecuente actividad forma parte de la cuenca alta del lago Caviahue, generando condiciones geológicas menos estables que en la mayoría de los ambientes lacustres, lo cual también puede verse reflejado en los sedimentos del lago. Estos procesos, sumado al control climático sobre la cuenca, determinan la cantidad de escurrimiento, la liberación de elementos solubles y la disponibilidad y transporte de partículas litogénicas desde la cuenca hacia el lago (Zolitschka *et al.*, 2015).

Los procesos hielo-deshielo que afectan directamente al lago Caviahue, potenciados por el input de caudales procedentes del río Agrio (Varekamp, 2008), podrían ser considerados como el condicionante estacional para el desarrollo de la laminación, la cual sería de origen principalmente clástica debido a las condiciones de productividad limitadas del lago. Sin embargo, si se considerara que corresponden a depósitos estacionales los mismos deberían identificarse más claramente a lo largo de toda la secuencia. Por lo tanto, el carácter milimétrico de las laminaciones, pero principalmente la restricción de dicha laminación entre los 37-31 cm de profundidad y las características mineralógicas que la definen, requieren de otra causa además de la climática. Si bien la composición mineralógica es similar, lo que marca la diferencia entre las laminaciones es el considerable aumento en la proporción de las fases silíceas (Cr, Tr, Qz) en las laminaciones claras. Si bien este material normalmente llegaba al lago a través de la cuenca, el incremento permite inferir la posibilidad de que dicho material haya sido “repentinamente” puesto a disponibilidad en mayores cantidades, o que se haya concentrado, en relación a los restantes.

El análisis de la cuenca del río Agrio, como principal afluente del lago, evidencia la presencia de un depósito de coloración blancuzca a gris clara y aspecto masivo en su cuenca alta, de unos 4,5-5 km de longitud y espesores máximos de hasta 60 cm (Báez, 2015). El mismo fue originalmente descrito como producto de un lahar generado el día 2 de agosto de 1992 asociado a un ciclo eruptivo del volcán Copahue (Delpino y Bermúdez, 1993). Si bien una reinterpretación del depósito lo asoció a una corriente de densidad piroclástica durante la erupción del año 1961 de dicho volcán (Petrinovic *et al.*, 2014), Báez (2015) corroboró las observaciones originales de Delpino y Bermúdez (1993) y su correspondencia con el año 1992. Fragmentos líticos de color blanco y aspecto arcilloso representan los principales componentes de las granulometrías más finas de dicho depósito y forman un polvo que cubre el resto de las partículas; su porcentaje asciende considerablemente en tamaños de ceniza extremadamente fina y los análisis composicionales mostraron que están compuestos prácticamente en su totalidad por las variedades cristalinas de SiO₂, cristobalita, tridimita y cuarzo, con pequeños porcentajes de azufre (Báez, 2015). El depósito generado por este lahar (y otros posteriores durante el mismo ciclo eruptivo) durante el periodo de mayores precipitaciones nívicas, habría puesto a disposición repentinamente este material sin consolidar, el cual podría haber sido arrastrado al

lago en sucesivos eventos hídricos hasta lograr una mayor estabilización del depósito. El incremento de aportes desde el río Agrío podría afectar la proporción de los materiales detríticos aportados por otros afluentes, como el río Dulce o el arroyo Portezuelo, haciendo disminuir, por ejemplo, la proporción de diatomeas observadas. Estos depósitos laminados se han ido intercalando, a su vez, con niveles volcánicos y otros niveles masivos, y son posteriores a los niveles donde los sulfuros de Fe de origen biogénico que fueron identificados.

Sulfuros de Fe biogénicos: El origen biogénico es sugerido dado que existen en el lago Caviahue consorcios de microorganismos acidófilicos (Chiacchiarini *et al.*, 2010) y evidencia compatible con las morfologías observadas y el mecanismo de formación.

La revisión bibliográfica muestra que hay un acuerdo sobre los factores concurrentes para la formación de pirita biogénica: un ambiente anóxico, presencia de bacterias sulfato-reductoras (BSR), materia orgánica (MO), disponibilidad de hierro y azufre. Mees & Stoops (2010) definen estos factores de la siguiente manera:

Ambiente anóxico: se encuentra en el lodo a partir de la interfase sedimento-agua; allí las bacterias anaeróbicas metabolizan el carbono de la materia orgánica oxidándola hasta CO_2 a expensas de aceptores de electrones como SO_4^{2-} , NO_3^{-1} , NO_2^{-1} , Fe^{+3} entre otros. Como fue mencionado anteriormente, los sedimentos del lago están en condición anóxica (Koschorreck *et al.*, 2008); estos autores indican que la misma comenzaría a partir de 1 mm de profundidad.

BSR: son bacterias procariontas sulfato reductoras, reducen en un ambiente anaeróbico sulfato (SO_4^{2-}) a sulfuro (S^{2-}), utilizando compuestos orgánicos sencillos como dadores de electrones; su función es actuar como catalizador para la producción de H_2S . La presencia de estos organismos en el lago está demostrada, entre otros, por Chiacchiarini *et al.*, (2010).

MO: se oxida y aporta a la reacción la energía para que el sulfato se pueda reducir por la acción de las bacterias. En los resultados plasmados en este trabajo se pudo observar que la presencia de MO es constante a lo largo de todo el testigo en mayor o menor medida.

Hierro: en un ambiente reductor se dispone de Fe^{+2} el cual puede estar en la fase acuosa o formando parte de un mineral. El Fe^{+2} resulta de la reducción del Fe^{+3} por

acción de diferentes bacterias en un ambiente anóxico. El Fe^{+3} es prácticamente insoluble en agua a $\text{pH} > 2,3$. La presencia de hierro ferroso (Fe^{+2}) en solución en el agua poral fue detectada por Koschorreck *et al.* (2010). En el presente trabajo se pudo observar que el hierro, si bien está presente como elemento mayoritario en todo el testigo, se encuentra especialmente concentrado en niveles específicos.

Azufre: puede haber dos posibilidades: a) tener azufre elemental y las bacterias oxidantes del azufre lo oxidan a SO_4^{-2} ; b) tener SO_4^{-2} como anión en el agua o formando parte de un mineral (ej. sulfato de hierro). El SO_4^{-2} es preferido por las BSR porque les otorga mayor cantidad de electrones que el azufre elemental en el proceso de reducción hasta sulfuro (S^{-2}). En el lago Caviahue, el azufre es uno de los principales elementos encontrándose incluso de forma elemental como en la muestra CV-55 descrita en apartados anteriores.

Como se puede observar, en el sistema estudiado existen todos los elementos para la formación de sulfuros de hierro biogénicos, por lo que su presencia resulta no solo esperable, sino concordante con el ambiente. Sin embargo, dichas fases no han sido identificadas en todos los niveles estudiados, lo que permite inferir que existe algún factor limitante para su formación a lo largo de todo el testigo. En los sedimentos del lago Caviahue, se observaron texturas similares a las descritas por Stanton & Goldhaber (1991) y Berg *et al.*, (2020) en experiencias de laboratorio. Dichos autores concluyen que la forma esferoidal podría ser un crecimiento por nucleación múltiple, dando lugar a la formación de nano dominios y atribuyen la ausencia de framboides (esferoides conformados de pequeños cristales equigranulares) a un estadio inicial interrumpido.

La cinética y los mecanismos de formación de la pirita han sido estudiados en forma experimental desde hace algo más de 4 décadas, sin embargo, hasta la fecha continúan los desacuerdos. Las variaciones texturales y morfológicas de la pirita pueden ser indicativas de las distintas vías de su formación en sedimentos no consolidados, pero los controles geoquímicos de estas diferencias no son aún bien conocidos.

Estas observaciones son incipientes, por lo que es necesario profundizar en otras técnicas de diagnóstico que permitan confirmar y/o diferenciar la presencia de fases minerales del tipo sulfuros de hierro en estas morfologías esferoidales halladas en el

nivel CV-55 del testigo de estudio. Además, es necesario analizar otros niveles del testigo, por ejemplo, aquéllos con elevadas concentraciones de Fe, para obtener mayor información sobre la distribución de dichas fases en la secuencia. Esto permitiría mejores interpretaciones sobre los factores limitantes para su formación, los cuales reflejarán condiciones ambientales particulares del sistema de gran interés para entender los procesos ocurridos en la cuenca.

Si bien no se cuenta con información que permita una interpretación más acabada de la Zona Media del testigo, no se descarta que los depósitos masivos de la base junto a los niveles volcánicos identificados, representen los primeros estadios de desestabilización del sistema por el comienzo del ciclo eruptivo 1992-1995, donde los procesos eruptivos explosivos se intercalaban con el desarrollo de lahares generados por el derretimiento de las nieves de la zona. Los primeros niveles sin estructura podrían pertenecer a sedimentos depositados por procesos ligados a desestabilización de las paredes del lago o adquisición de material del entorno, o incluso a los depósitos masivos por el impacto inicial del evento lahárico descrito previamente. Las primeras manifestaciones del evento están registradas como la emisión de una pluma de 300 m de gases volcánicos y vapor acompañado por varias explosiones en el cráter activo con presencia de abundante cantidad de azufre, elementos formadores de roca y material piroclástico concentrados (Delpino & Bermúdez, 1993; Varekamp *et al.*, 2001). Estos nuevos procesos podrían poner a disposición lo necesario para la generación de los sulfuros de hierro en el lago. El ciclo volcánico continuó y eventos eruptivos importantes se registraron también en los años 1994 y 1995 (diciembre y septiembre respectivamente; Varekamp *et al.*, 2001; Caselli *et al.*, 2016), aunque no se cuenta con información detallada al respecto. Además, durante la erupción del 1995 también se generaron lahares, alcanzando hasta 8 km sobre el río Agrio. Estos procesos y los materiales emitidos podrían corresponderse con el nivel de tefras de los 34-33 cm, el cual probablemente se extienda hasta el cm 32 aproximadamente. Las laminaciones en la mitad superior de la zona podrían responder a procesos cíclicos de sedimentación frente a la disponibilidad de material polimórfico de sílice a través del aporte de los lahares, el cual ingresaría posiblemente al sistema por eventos de lluvias, ciclos de hielo deshielo, desestabilizaciones gravitacionales, etc. La secuencia culmina en su techo con el cambio en la coloración causado por la “normalización” o calma del sistema,

quizá asociado a una estabilización de los depósitos laháricos, a pesar que la actividad en el volcán continua casi ininterrumpidamente de forma pulsante hasta la actualidad.

Esta interpretación preliminar implicaría una elevada tasa de sedimentación para este segmento del testigo, no permitiendo posibles extrapolaciones a otras zonas del mismo. Para una mejor interpretación deben analizarse los niveles intermedios de la secuencia.

Zona Superior (3: 30-0 cm)

La sección superior del testigo está caracterizada por una coloración más oscura que la Zona media, con un promedio de densidad de 0.31 g cm^{-3} . Los valores de materia orgánica son de ~17% promedio, (descontando las tefras y microtefras) hallando picos de hasta ~31%, y las concentraciones más elevadas corresponden al intervalo laminado de esa Zona. En el techo de la secuencia se observa un pico de 25%, correspondiendo a la zona de mayor actividad biológica en el sedimento.

Debe destacarse en esta zona la presencia de laminaciones bien definidas (aunque de diferente coloración que en la Zona Media) hasta el nivel de tefras a los 11 cm de profundidad, a partir del cual el sedimento adopta una estructura masiva. Los niveles analizados muestran una tendencia de granulometría dominante limo medio – arcilla, mientras que el sedimento más grueso se encuentra en la sección basal, representado por mayor cantidad de material arenoso muy fino. Para confirmar una tendencia granodecreciente de la zona (sin considerar los niveles volcánicos) deberán analizarse mayor cantidad de muestras.

En este intervalo se analizaron tres muestras, CV-20, que es representativa de la zona laminada que se desarrolla desde el inicio de la Zona hasta los 12 cm; la muestra CV-9, correspondiente a una sección sin estructura visible, masiva; y CV-5 que representa una zona ligeramente más clara que la anterior, mediante un contacto gradual, compartiendo la característica de la falta de estructura. Fueron identificados dos niveles de tefras (T18 y T11) y cuatro niveles de microtefras (MT29, MT25, MT9 y MT7).

La Zona Superior comienza con un segmento con clara laminación desde los 30 hasta los 11 cm de profundidad, aunque menos marcada que en la Zona Media debido

a que no se observa tanta diferencia de coloración entre las láminas, las cuales varían entre marrón/verdoso y gris oscuro/negro. Sólo en algunos sectores en particular la coloración se hace más clara. Sin considerar los niveles volcánicos identificados, la densidad muestra valores de base menores a la Zona previa, mientras que la materia orgánica alcanza el máximo valor de la secuencia, ~31%, a los 27 cm de profundidad. A partir de allí los porcentajes de materia orgánica comienzan una tendencia de disminución: si bien existe una recuperación posterior a cada nivel volcánico (bajadas abruptas de materia orgánica), la frecuencia de los niveles de tefra/microtefra no permite que se alcancen los contenidos de materia orgánica previos a cada depósito volcánico. Lo opuesto sucede con la densidad. A esta sección corresponde la muestra CV-20. Se observa que dicho nivel posee el porcentaje más elevado de amorfos inorgánicos y más bajos tanto de amorfos orgánicos (diatomeas) como de la fracción cristalina, a lo largo de la secuencia. Si bien es difícil considerar una sola muestra como representativa, dicha información debe ser considerada de importancia para futuros análisis de muestras complementarias. Además, la resolución en el submuestreo no logra capturar las variaciones internas en las laminaciones, encerrando varias de éstas en cada submuestra en algunas ocasiones. Sin embargo, como fue mencionado anteriormente, podría establecerse una relación entre las fracciones más claras de la laminación con lo observado en la Zona Media e inferior que las láminas claras poseen mayor participación de material cristalino de sílice.

Dos niveles de microtefras y una tefra se encuentran intercalados en la zona laminada, con otro nivel de tefra en el tope de la laminación. En todos los registros volcánicos puede observarse un aumento general de la proporción de elementos mayoritarios (Al, Ca, Fe, Mg, K, y Ti). Debido a sus características de mayor granulometría y espesor, la tefra T18 se propone que podría corresponder a la erupción del año 2000; este sedimento está acompañado con un pico de densidad de 0.62 g cm^{-3} y con una caída de la materia orgánica a valores de 9.7%. La persistencia de estos rasgos por ~2 cm (más la gradación granulométrica y de coloración observada, y ausencia de laminación) permitirían inferir un evento relevante que podría corresponder al año 2000. Esto implicaría una elevada tasa de sedimentación (aunque menor que en la Zona Media) desde los niveles volcánicos asociados al ciclo 1992-95. Dos niveles de microtefras se describen a los 29 y 25 cm de profundidad, los cuales podrían corresponder a niveles de retrabajo o aportes secundarios desde

la cuenca, ya que no hay registro de eventos eruptivos intermedios. Estos procesos de retrabajo y/o resedimentación desde la cuenca apoyarían la idea de tasas de sedimentación altas para esta sección. Debido a estas correlaciones preliminares, se infiere que la laminación de esta sección tampoco se corresponde con una laminación estacional, sino más probablemente, a procesos hidrológicos bien definidos. Otra hipótesis podría relacionar a las microtefras MT-29 y MT-25 con productos volcánicos procedentes de otros volcanes cercanos a la zona, lo cual deberá analizarse mediante estudios detallados de los respectivos niveles.

La tefra identificada en el tope de la sección laminada, T11, a diferencia del registro del año 2000, posee una variación en coloración más marcada y se diferencia más claramente del sedimento circundante. Está acompañada por el aumento de la densidad, marcando el pico más elevado de todo el testigo, de 1.07 g cm^{-3} y con una baja de la materia orgánica a valores de 6.1%. A diferencia de los niveles volcánicos previos de la zona, el aumento de elementos se ve reflejado más puntualmente en el valor de Fe y levemente en el Ca, Mn, K y Ti (Figura 50). De acuerdo a los registros recientes del volcán Copahue, este nivel podría ser atribuido al evento eruptivo del año 2012.



Figura 50: curvas de %Fe (amarillo) y de LOI (blanco). Se puede observar la tendencia de aumento de hierro respecto al valor de fondo, en los picos marcados se observan las tefras T18 y T11, rasgo que es acompañado por una caída pronunciada de la materia orgánica. * Valores no a escala.

Posterior al depósito de tefra, la estructura del sedimento cambia nuevamente. Se pierde la laminación previa y se observan aproximadamente 10 cm con características masivas, y con cambio de coloración de gris oscuro a marrón, de manera transicional. La densidad comienza una tendencia de disminución, con el comportamiento opuesto

en la materia orgánica. Si la tefra anterior se relaciona al año 2012, este depósito masivo de 10 cm correspondería a 2 años de sedimentación en el lago (el testigo fue extraído en el año 2014), lo que implicaría un depósito bajo condiciones particulares de desestabilización, movimientos en masa o turbidílicos, o bien, aportes de material relacionados a la erupción previa. De manera particular, la muestra CV-9, correspondiente al segmento oscuro, posee el valor más alto de contenidos amorfos de los niveles analizados, de los cuales aproximadamente el 25% (uno de los porcentajes más altos en la secuencia) corresponde a amorfos orgánicos (diatomeas). En el segmento más claro del sedimento, representado por la muestra CV-5, se incrementan nuevamente los amorfos inorgánicos, también con un incremento en las fases cristalinas de Si (cristobalita, tridimita, cuarzo), retomando la hipótesis de la asociación del color del sedimento con dichas fases. Los cambios en las proporciones de los tipos de amorfos identificados podrían corresponderse con variaciones en los aportes de los diferentes afluentes. Dentro de este depósito de 10 cm de espesor, por otra parte, los niveles de microtefras superiores podrían corresponder a momentos de concentración en la depositación de partículas volcánicas por procesos de selección/densidad, sin representar claramente eventos volcánicos específicos.

A modo de resumen, esta Zona está caracterizada por el registro de dos eventos volcánicos, infiriendo su correspondencia a las erupciones de 2000 (T18) y 2012 (T11). Las finas laminaciones que se encuentran desde su base corresponderían a una alternancia de los aportes causado posiblemente por ciclos de hielo y deshielo o lluvias (entre otros posibles procesos) que transportan material desde la cuenca. Se estima que los procesos hidrológicos/climáticos no han variado como para ser la única causa de esta laminación, sino que, a diferencia de la Zona Inferior (donde no se observa prácticamente laminación), los procesos asociados a los lahares pusieron a disposición el material mayormente silíceo (como se describió previamente, a partir de la Zona Media), en áreas cercanas al volcán a lo largo del río Agrio superior. Un ligero cambio composicional entre la depositación “normal” del lago y el material aportado principalmente por el río Agrio (durante eventos hidrológicos mayores), y las condiciones de anoxia en el fondo del lago, darían origen a la laminación. Sin embargo, el cambio de coloración de la laminación con respecto a la Zona Media, representaría también una menor cantidad de los materiales silíceos en juego, quizá por una estabilización de los depósitos laháricos. La variabilidad en los porcentajes

de materia orgánica, en particular su aumento, se propone que responde a la recuperación del ecosistema posterior a cada intervención volcánica. Sin embargo, debe destacarse que al inicio de esta zona es donde se midieron los valores de materia orgánica mayores de toda la secuencia, los cuales no fueron alcanzados aún en el momento de extracción del testigo.

6 CONCLUSIONES

A partir de la caracterización e integración de los estudios mineralógicos, geoquímicos y sedimentológicos realizados, sobre el testigo del lago Caviahue se presentan aquí las conclusiones:

- Los métodos de fechado utilizados hasta el momento no fueron concluyentes, se debe evaluar el uso de otros indicadores con el fin de llegar a un resultado válido. En este sentido, el presente estudio brinda valiosas herramientas para dicho fechado, realizando inferencias sobre los periodos de tiempo asociados a los procesos de sedimentación actuantes.
- Los valores de densidad, en particular los picos, se corresponden a niveles volcánicos, ya sean tefras o microtefras. Esto a su vez está acompañado por una baja directamente proporcional de la materia orgánica.
- Las especies minerales detríticas identificadas son constantes a lo largo de todo el testigo, pero con diferencias en las proporciones de cada una en particular, a excepción de los sulfuros de hierro biogénicos hallados en el nivel CV-55.
- Los AAI (agregados amorfos inorgánicos), compuestos principalmente por material amorfo y cristobalita, están asociados a los materiales volcánicos de la cuenca del lago Caviahue y a sus productos de alteración.
- Granulométricamente, el sedimento estudiado está compuesto mayoritariamente por material limoso medio con escasas participaciones de limo medio y arena muy fina.
- Las variaciones de coloración en el sedimento son producto de la cantidad de cristobalita + tridimita + cuarzo, siendo más claro cuanto más proporción de éstos tenga. El análisis de dichas fases puede ser una herramienta para la interpretación de los procesos pasados ocurridos en la cuenca.

- Las diatomeas identificadas en el sedimento son alóctonas de agua dulce. Se recomienda un estudio a futuro que relacione la proporción de las mismas con las condiciones climáticas de la cuenca.
- El diagrama multielemento normalizado al manto de los sedimentos estudiados muestra una afinidad con los materiales emitidos por el volcán Copahue, componente principal de la cuenca del lago Caviahue. Tanto la mineralogía como la geoquímica reflejan la composición de los materiales volcánicos de la cuenca.
- La **Zona Inferior** está caracterizada por una coloración oscura, una textura mayormente masiva, una granulometría dominante limo medio con un estadio arenoso muy fino basal y mayores porcentajes de materia orgánica (incluyendo mayor cantidad de diatomeas).

La banda de color marrón claro en los cm 55-56 está asociada a la presencia de tefras, este nivel se propone como el registro del evento volcánico ocurrido en los años 1960-1961.

- La **Zona Media** está representada por una tonalidad general más clara, textura laminada, una granulometría predominantemente limo medio, arenosa muy fina en su base, y posee valores de densidad y materia orgánica fluctuantes causados por la presencia recurrente de niveles de tefras y microtefras.

Las laminaciones en este intervalo responden a un aumento de las fases silíceas (Cr, Tr, Qz) procedente del cauce del Río Agrio, material que es puesto a disposición en mayores cantidades producto de la actividad volcánica contemporánea (se propone que corresponden específicamente a los depósitos laháricos que tienen su origen en el año 1992), favorecido además por los procesos climáticos de la cuenca.

Los sulfuros de hierro hallados en este intervalo se interpretan como de origen biogénico.

Para esta Zona Media, es propuesto que los depósitos de tefras identificados corresponden a los eventos registrados entre los años 1992-1995, encontrándose los primeros registros de las desestabilizaciones del sistema (movimientos en masa, aporte de lahares) representados en forma de material sin estructura previos al depósito piroclástico con un consecuente aumento de la tasa de sedimentación generalizado.

- La **Zona Superior** del testigo está caracterizada por un color más oscuro que la Zona Media, es de textura general laminada a excepción del segmento superior donde dicha laminación se pierde luego de un depósito de material piroclástico para volverse masiva. La granulometría dominante es limo medio con presencia de granulometría arenosa muy fina en mayor proporción en su sección basal.

En este intervalo son interpretados dos registros volcánicos puntuales que son atribuidos a las tefras emitidas en el año 2000 (T18) y a las del año 2012 (T11). La sección superior, posterior a los sedimentos del año 2012, de coloración más oscura y textura masiva, se infiere que corresponderían a depósitos bajo condiciones de desestabilización, movimientos en masa o turbidílicos, pudiendo pertenecer también, a aportes relacionados a la erupción previamente mencionada.

7 BIBLIOGRAFÍA

- Agusto, M., Tassi, F., Caselli, A., Vaselli, O., & dos Santos Afonso, M., 2012.** Seguimiento geoquímico de las aguas ácidas del sistema volcán Copahue- Río Agrio: Posible aplicación para la identificación de precursores eruptivos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 69 (4): pp. 481-495.
- Agusto, M., & Varekamp, J., 2015.** The Copahue Volcanic-Hydrothermal System and Applications for Volcanic Surveillance. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A. (eds.), *Copahue Volcano. Active Volcanoes of the World*. Springer, pp. 199-238.
- Agusto, M., Szentiványi, J., Nogués, V., Llano, J., Gaviria Reyes, A., Trinelli, M., Caselli, A., dos Santos Afonso, M., 2015.** Estudio hidrogeoquímico del Complejo Volcánico Copahue-Caviahue. *Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental*, pp. 89-94.
- Baez, A., 2015.** Estudio de los depósitos post-glaciares del volcán Copahue: Análisis de la peligrosidad. Trabajo final de licenciatura. Universidad Nacional de Río Negro (inédito), 75 pp.
- Beamud, S. G., Díaz, M. M., & Pedrozo, F., 2007.** Summer phytoplankton composition and nitrogen limitation of the deep, naturally-acidic (pH~2.2) Lake Caviahue, Patagonia, Argentina. *Limnológica*, 37: pp. 37-48.
- Berg, J., Duverger, A., Cordier, L., Laberty-Robert, C., Guyot, F., & Miot, J., 2020.** Rapid pyritization in the presence of a sulfur/sulfate-reducing bacterial consortium. *Scientific Reports*, 10(8264): 13 pp.
- Bertrand, S., 2002.** Caracterisation des apports sédimentaires lacustres de la région des lacs, Chili meridional (exemple des lacs Icalma et Puyehue). Tesis de licenciatura. Université de Liège (inédito), 51 pp.

- Bertrand, S., Boès, X., Castiaux, J., Francois, C., Urrutia, R., Espinoza, C., Lepoint, G., Charlier, B., Fagel N., 2005.** Temporal evolution of sediment supply in Lago Puyehue (Southern Chile) during the last 600 yr. and its climatic significance. *Quaternary Research*, 64: pp. 163-175.
- Bertrand, S., & Fagel, N., 2008.** Nature, origin, transport and deposition of andosol parent material in south-central Chile (36-42 S). *Catena*, 73(1): pp. 10-22.
- Bohacs, K. M., Carroll, A. R., Neal, J. E., & Mankiewicz, P. J., 2000.** Lake-basin type, source potential, and hydrocarbon character: an integrated sequence-stratigraphic-geochemical framework. En: Gierlowski-Kordesch, E. y Kelts, K. (eds.), *Lake Basins through Space and Time*. AAPG Studies in Geology, 46: pp. 3-34.
- Bonali, F. L., Tibaldi, A., Corazzato, C., Tormey, D. R., & Lara, L. E., 2011.** Quantifying the effect of large earthquakes in promoting eruptions due to stress changes on magma pathway: the Chile case. *Tectonophysics*, 583: pp. 54-67.
- Bonali, F. L., 2013.** Earthquake-induced static stress change on magma pathway in promoting the 2012 Copahue eruption. *Tectonophysics*, 608: pp. 127-137.
- Burd, A., Booker, J., Mackie, R., Favetto, A., & Pomposiello, M., 2013.** Three-dimensional electrical conductivity in the mantle beneath the Payún Matrú Volcanic Field in the Andean back-arc of Argentina near 36.5°S: decapitation of a mantle plume by resurgent upper mantle shear during slab steepening?. *Geophysical Journal International*, 198: pp. 812-827.
- Bush, R., McGrath, R., & Sullivan, L., 2004.** Occurrence of marcasite in an organic-rich Holocene estuarine mud. *Australian Journal of Soil Research*, 42: pp. 617-621.
- Carroll, A. R., & Bohacs, K. M., 1999.** Stratigraphic classification of ancient lakes: balancing tectonic and climatic controls. *Geology*, 27: pp. 99-102.
- Caselli, A., Agosto, M., Velez, M. L., Forte, P., Bengoa, C., Daga, R., Albite, J. M., Capaccioni, B., 2016.** The 2012 Eruption. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A. (eds.), *Copahue Volcano*. Active Volcanoes of the World. Springer, pp. 61-77
- Casertano, L., 1964.** Some reflections on the fumarolic manifestations of the Los Copahues crater. *Bulletin Volcanologique*, 27(1): pp. 197-215.
- Cecioni, A., Alfaro, G., Pincheira, M., Pineda, V., Arce, M., Cares, R., Reyes, M., Valenzuela, G., Melnick, D., 2000.** Elaboración de mapas zonificados de peligrosidad volcánica. INGENDESA S.A. (inédito), Universidad de Concepción, pp. 250.
- Chen, L., Xu, J., & Chen, J., 2015.** Applications of scanning electron microscopy in earth sciences. *Science China Earth Sciences*, 58(10): pp. 1768-1778.
- Chiacchiarini, P., Lavallo, L., Giaveno, A., & Donati, E., 2010.** First assessment of acidophilic microorganisms from geothermal Copahue-Caviahue system. *Hydrometallurgy*, 104: pp. 334-341.
- Cook, H. E., Johnson, P. D., Matti, J. C., & Zemmels, I., 1975.** Methods of sample preparation and X-Ray diffraction data analysis, X-Ray mineralogy laboratory, deep sea drilling project. University of California, Riverside, California. En: Hayes, D.E., Frakes, L.A., Barrett, P.J., Burns, D.A., Chen, P., Ford, A.B., Kaneps, A.G., Kemp,

E.M., McCollum, D.W., Piper, D.J.W., Wall, R.E., Webb, P.N. (eds.), Initial Reports of the Deep-Sea Drilling Project, U.S. Government Printing Office, Washington, 28: pp. 999–1007.

Corazzato, C., & Tibaldi, A., 2006. Basement fractura control on type, distribution, and morphology of parasitic volcanic cones: an example from Mt. Etna, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 158: pp. 177-194.

Coviaga, C., Rizzo, A., Perez, A., Daga, R., Poiré, D., Cusminsky, G., Ribeiro Guevara, S., 2017. Reconstruction of the hydrologic history of a shallow Patagonian steppe lake during the past 700 yr, using chemical, geologic, and biological proxies. *Quaternary Research*, 87: pp. 208-226.

Daga, R., Caselli, A., Ribeiro Guevara, S., 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 de Argentina*, 74 (2): pp. 191-206.

Daga, R., Caselli, A., Pettinari, G., Alfonso, W., & Riveiro Guevara, S., 2018. Variabilidad en el registro de erupciones del volcán Copahue: Lago Caviahue y alrededores. XVI Reunion argentina de sedimentología, T-S6: 78 pp.

Daga, R., Ribeiro Guevara, S., Rizzo, A., Vreca, P., Lojen, S., Williams, N., Musso, T., León, V., Poiré, D., Arcagni, M., Arribére, M., 2020a. Geochemical and mineralogical characterization of sediments from Lake Futalufquen (42.8°S, Andean Patagonia) to evaluate their potential as paleoclimatic proxies. *Quaternary Research*, 34: pp. 1-18.

Daga, R., Alfonso, W., Caselli, A., Villa, S., Ribeiro Guevara, S., 2020b. Correlación e identificación de procedencia de tefras lacustres: aporte de las propiedades morfológicas y texturales. 1er Congreso de la Asociación Latinoamericana de Volcanología (ALVO2020).

Delmelle, P., & Bernard, A., 2000. Volcanic lakes. *Encyclopedia of Volcanology*. Academic Press, pp. 877-896.

Delpino, D., & Bermúdez, A., 1993. La actividad volcánica del volcán Copahue durante 1992. Erupción con emisión de azufre piroclástico. *Provincia de Neuquén. XII Congreso Geológico Argentino*, 4: pp. 292-301.

Delpino, D., & Bermúdez, A., 2002. La erupción del volcán Copahue del año 2000. Impacto social y al medio natural. *XXV Congreso Geológico Argentino*, pp. 365-370.

Delpino, D., Varekamp, J. C., & Bermúdez, A., 1997. Influencia de un sistema volcánico activo sobre un lago de origen glacial: Lago Caviahue, Neuquén, Argentina. *Proceedings of 7th International Conference on lakes Conservation and Management*, Bariloche, Argentina, pp. 1-4.

Diaz, M., Pedrozo, F., Reynolds, C., & Temporetti, P., 2007. Chemical composition and the nitrogen regulated trophic state of Patagonian lakes. *Limnologica*, 37: pp. 17-27.

Dieterich, J. H., 1988. Growth and persistence of Hawaiian volcanic rift zones. *Journal of Geophysical Research*, 93: pp. 4258-4270.

- Evans, W. C., Kling, G. W., Tuttle, M. L., tanyileke, G., & White, L. D., 1993.** Gas buildup in lake Nyos, Cameroon - the recharge process and its consequences. *Applied Geochemistry*, 8: pp. 207-221.
- Fey, M., Korr, C., Maidana, N., Carrecedo, M., Corbella, H., Dietrich, S., Habertzettl, T., Kuhn, G., Lücke, A., Mayr, C., Ohlendorf, C., Paez, M., Quintana, F., Schäbitz, F., Zolitschka, B., 2009.** Palaeoenvironmental changes during the last 1600 years inferred from the sediment record of a cirque lake in southern Patagonia (Laguna Las Vizcachas, Argentina). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 281: pp. 363-375.
- Folguera, A., & Ramos, V. A., 2000.** Control estructural del volcán Copahue (38°S-71°O): implicancias tectónicas para el arco volcánico cuaternario (36-39°S). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 55: pp. 229-244.
- Folguera, A., Ramos, V. A., & Melnick, D., 2003.** Recurrencia en el desarrollo de cuencas de intra-arco. Cordillera Neuquina (37°30'). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 58: pp. 3-19.
- Folguera, A., Ramos, V., Gonzalez Diaz, E., & Hermanns, R., 2006.** Late Cenozoic evolution of the Eastern Andean Foothills of Neuquen between 37° and 37°30'S. *Geological Society of America*, 407: pp. 247-266.
- Folguera, A., Introcaso, A., Giménez, M., Ruiz, F., Martínez, P., Tunstall, C., García Morabito, E., Ramos, V. A., 2007.** Crustal attenuation in the Southern Andean retroarc determined from gravimetric studies (38°-39°30'S): the Lonco-Luán asthenospheric anomaly. *Tectonophysics*, 439: pp. 129-147.
- Forte, P., Bengoa, C., & Caselli, A., 2012.** Análisis preliminar de la actividad sísmica del complejo volcánico Copahue-Caviahue mediante técnicas de array. XIII Congreso Geológico Chileno, Antofagasta, pp. 574-576.
- Gammons, C., Wood, S., Pedrozo, F., Varekamp, J., Nelson, B., Shope, C., & Baffico, G., 2005.** Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina. *Chemical Geology*, 222: pp. 249-267.
- Geller, W., Klapper, H., & Schultze, M., 1998.** Natural and anthropogenic sulfuric acidification of lakes. En: Geller, W., Klapper, H. & Salomons, W. (eds.) (1998). *Acidic Mining Lakes: Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation*. Springer, Berlin, pp. 3-14.
- Gierlowski-Kordesch, E., 2010.** Lacustrine carbonates. En: Alonso-Zarza, A. M., Tanner, L. H. (eds.), *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments and Processes*. *Developments in Sedimentology*, Elsevier, Amsterdam, 61: pp. 2-101.
- Global Volcanism Network., 2000a.** Frequent Ash explosions and acidic mudflows starting on July 1. *Bulletin of the global Volcanism Network*, 25: 6 pp.
- Global Volcanism Network., 2000b.** Continued ash explosions and tremor during august-october. *Bulletin of the Global Volcanism*, 25: 9 pp.
- González Díaz, E., 2007.** Geomorfología de la región del Volcán Copahue y adyacencias orientales. *Serie de Contribuciones Técnicas, Peligrosidad Geológica, SEGEMAR*, 13: 79 pp.

- Groeber, P., 1921.** La región de Copahue y su glaciación diluvial. *Revista de la Sociedad Argentina de Estudios Geográficos*, 1(3): pp. 92-110.
- Havestadt, B., 1883.** Chilidugú sive Tractatus Linguae Chilensis. Julio Platzmann, Leipzig.
- Heikens, A., Sumarti, S., van Bergen, M., Widianarko, B., Fokkert, L., van Leeuwen, K., & Seinen, W., 2005.** The impact of the hyperacid Ijen crater lake: risks of excess fluoride to human health. *Science of the Total Environment*, 346: pp. 56-69.
- Ivanov, M., & Karavaiko, G., 1965.** The role of microorganisms in the sulphur cycle in crater lakes of the Golovnin caldera. Institute of Microbiology, Academy of Sciences, Moscow (USSR), 6(1): pp. 10-22.
- Kay, S. M., Burns, W. M., Copeland, P., & Mancilla, O., 2006.** Upper Cretaceous to Holocene magmatism and evidence for transient Miocene shallowing of the Andean subduction zone under the northern Neuquen Basin. *The Geological Society of America*, 407: pp. 19-60.
- Kemp, A., 1996.** Laminated sediments as palaeo-indicators. En: Kemp, A. (ed), *Palaeoclimatology and Palaeoceanography from laminated sediments*, Geological Society Special Publication, 116: pp. 7-12.
- Koschorreck, M., Wendt-Potthoff, K., Scharf, B., & Richnow, H., 2008.** Methanogenesis in the sediment of the acidic Lake Caviahue in Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178: pp. 197-204.
- Last, W., 2001.** Mineralogical analysis of lake sediments. En: Last, W. y Smol, J. (eds.), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments, Physical and Geochemical Methods*, 1: pp. 143-187.
- Last, W., & Smol, J., 2001.** Tracking environmental change using lake sediments. 2. Physical and geochemical methods. *Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques*, Springer, 1: 548 pp.
- Lavenu, A., & Cembrano, J., 1999.** Compressional and transpressional stress pattern for Pliocene and Quaternary brittle deformation in fore arc and intra-arc zones (Andes of Central Southern Chile). *Journal of Structural Geology*, 21: pp. 1669-1691.
- Lescinsky, D. T., & Fink, J. H., 2000.** Lava and ice interaction at stratovolcanoes: use of characteristic features to determine past glacial extents and future volcanic hazards. *Journal of Geophysical Research*, 105(B10): pp. 23711-23726.
- Linares, E., Osters, H., & Mas, L., 1999.** Cronología potasio-argón del Complejo Efusivo Copahue-Caviahue, provincia de Neuquén. *Revista Asociación Geológica Argentina*, 54(3): pp. 240-247.
- Llano, J., 2016.** Hidrogeoquímica de las aguas ácidas del río Agrío inferior, provincia de Neuquén. Trabajo final de licenciatura. Universidad Nacional de Buenos Aires (inédito), 111 pp.
- Mamani, M. J., Borzotta, E., Venecia, J. E., Maidana, A., Moyano, C. E., & Castiglione, B., 2000.** Electric structure of the Copahue Volcano (Neuquén

- Province, Argentina), from magnetotelluric soundings: 1D and 2D modelings. *Journal of South American Earth Sciences*, 13(1): pp. 147-156.
- Mazzoni, M. M., & 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): pp. 188-200.
- McDonough, W., & Sun, S., 1995.** The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120: pp. 223-253.
- Mees, F., & Stoops, G., 2010.** Suphidic and sulphuric materials. En: Stoops, G., Mees, F. (eds.), *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths*, 2: pp. 543-568.
- Melnick, D., & Folguera, A., 2001.** Geología del complejo volcánico Copahue-Caldera del Agrio, un sistema transtensional activo desde el Plioceno en la transición de los Andes Patagónicos a los Andes Centrales (38°S-71°O). 9° Congreso Geológico Latinoamericano, Montevideo, pp 6-11.
- Melnick, D., Folguera, A., & Ramos, V. A., 2006.** Structural control on arc volcanism: The Caviahue-Copahue complex, Central to Patagonian Andes transition (38°S). *Journal of South Earth Sciences*, 22: pp. 66-88.
- Mercado, C. W., 2016.** Cálculo porcentual del contenido de diatomeas en la diatomita de la mina Renqueña. Departamento Zapala, Provincia del Neuquén. Trabajo final de tecnicatura, Universidad Nacional del Comahue (inédito), 115 pp.
- Moore, D., & Reynolds, R., 1997.** X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. *Geological Magazine*, 135(6): pp. 819-842.
- Moreno, H., & Lahsen, A., 1986.** El volcán Callaqui: ejemplo de volcanismo fisural en los Andes del Sur. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 42: pp. 1-8.
- Muecke, G. (ed.), 1980.** Short Course in Neutron Activation Analysis in the Geosciences, pp. 279.
- Munsell Rock Color Chart, 2009.** www.munsell.com
- Muñoz, J. B., & Stern, C. R., 1988.** The Quaternary volcanic belt of the southern continental margin of South America: Transverse structural and petrochemical variations across the segment between 38°S and 39°S. *Journal of South American Earth Science*, 1(2): pp. 147-161.
- Nakamura, K., 1977.** Volcanoes as possible indicators of tectonic stress orientation: Principle and proposal. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2(1): pp. 1-16.
- Naranjo, J. A., & Polanco, E., 2004.** The 2000 AD eruption of Copahue Volcano, Southern Andes. *Revista Geológica de Chile*, 31: pp. 279-292.
- Niemeyer, H., & Muñoz, J., 1982.** Hoja Laguna de La Laja, Región del Bío-Bío, escala 1:250.000. Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN).
- Ohle, W. 1936.** Der schwefelsaure Tonteich bei Reinbeck. *Monographie eines Idiotrophen Gewässers. Arch. Hydrobiol.*, 30: pp. 604-662.

- Ohlendorf, C., Fey, M., Massafiero, J., Haberzettl, T., Laprida, C., Lücke, A., Maidana, N., Mayr, C., Oehlerich, M., Ramón Mercau, J., Wille, M., Corbella, H., St-Onge, G., Schäbitz, F., Zolitschka, B., 2014.** Late Holocene hydrology inferred from lacustrine sediments of Laguna Cháltel (southeastern Argentina). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 411: pp. 229-248.
- Parfenoff, A., Pomerol, C., Tourenq, J., Baffico, G., & Beamud, S., 1970.** Les minéraux en grains. *Masson et Cie, París*.
- Pedrozo, F., Kelly, L., Diaz, M., Temporetti, P., Baffico, G., Kringel, R., Friese, K., Mages, M., Geller, W., Woefl, S., 2001.** Water chemistry, plankton and trophic status of an Andean acidic lake of volcanic origin in Patagonia. *Hydrobiologia*, 452, 129-137.
- Pedrozo, F., Temporetti, P., Beamud, G., & Diaz, M., 2008.** Volcanic nutrient inputs and trophic state of Lake Caviahue, Patagonia, Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178: pp. 205-212.
- Pedrozo, F., Diaz, M., Temporetti, P., Baffico, G., & Beamud, S., 2010.** Características limnológicas de un sistema ácido: Río Agrio-Lago Caviahue, Provincia del Neuquén, Argentina. *Ecología Austral (Asociación Argentina de Ecología)*, 20: pp. 173-184.
- Pérez Mateos, J., 1965.** Análisis mineralógico de arenas. Métodos de estudio. *Manuales de Ciencia Actual, Patronato Alonso de Herrera. C.S.I.C. Madrid*.
- Pesce, A., 1989.** Evolución volcano-tectónica del complejo efusivo Copahue-Caviahue y su modelo geotérmico preliminar. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 44: pp. 307-327.
- Petit-Breuilh, M. E., 1996.** Cronología eruptiva histórica de los volcanes Planchón-Peteróa y Copahue, Andes del sur. Proyecto de Riesgo volcánico. Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN), 45 pp.
- Petrinovic, I., Villarrosa, G., D'Elia, L., Guzmán, S., Páez, N., Outes, V., Manzoni, C., Delménico, A., Balbis, C., Carniel, R., Hernando, R., 2014.** La erupción del 22 de diciembre de 2012 del Volcán Copahue, Neuquén, Argentina: caracterización del ciclo eruptivo y sus productos, *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 71 (2): pp. 161-173.
- Radic, J., 2010.** Las cuencas cenozoicas y su control en el volcanismo de los complejos Nevados de Chillan y Copahue-Callaqui (36°-39°S). *Andean Geol*, 37(1): pp. 220-246.
- Rapacioli, R., 1985.** Lake Caviahue and its basin. Reporte técnico, EPAS, Provincia de Neuquén, Argentina, pp. 1-72.
- Renaut, R. W., & Gierlowski-Kordesch, E., 2010.** Lakes. *En: Facies Models 4*, 541-575.
- Ribeiro Guevara, S., Rizzo, A., Sánchez, R., & Arribere, M. A., 2003.** ²¹⁰Pb fluxes in sediment layers sampled from Northern Patagonia lakes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 258: pp. 583-595.
- Rodríguez, A., Varekamp, J., van Bergen, M., Kading, T., Oonk, P., Gammons, C., Gilmore, M., 2016.** Acid Rivers and Lakes at Caviahue-Copahue Volcano as

- Potential Terrestrial Analogues for Aqueous Paleo-Environments on Mars. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A. (eds.), Copahue Volcano. Active Volcanoes of the World. Springer, pp. 141-172.
- Rojas Vera, E., Folguera, A., Spagnuolo, M., Gimenez, M., Ruiz, F., Martinez, P., & Ramos, V. A., 2009.** La neotectónica del arco volcánico a la latitud del volcán Copahue (38°S), andes de Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 65(1): pp. 204-214.
- Rojas Vera, E., Folguera, A., Zamora Valcarce, G., & Ramos, V., 2010.** Beogene to Quaternary extensional reactivation of a fold and thrust belt: the Agrio belt in the Southern Central Andes and its relation to the Loncopue trough (38°-39°). *Tectonophysics*, 92(1-4): pp. 279-294.
- Satake, K., & Saijo, Y., 1974.** Carbon content and metabolic activity of microorganisms in some acid lakes in Japan. *Association for the Sciences of Limnology and Oceanography*, 19: pp. 331-338.
- Schindler, D., Turner, M., & Hesslein, R., 1985.** Acidification and alkalization of lakes by experimental addition of nitrogen compounds. *Biogeochemistry*, 1: pp. 117-133.
- Schrader, H., Gersonde, R., 1978.** Diatoms and silicoflagellates. *Utrecht Micropaleontol Bull*, 17: pp. 129-176.
- Scott, J. J., Buatois, L. A., & Mangano, M. G., 2012.** Lacustrine Environments. *Developments in Sedimentology*, 64: pp. 379-417.
- Servicio Meteorológico Nacional.** www.smn.gob.ar
- Siebert, L., & Simkin, T., 2008.** Volcanoes of the world: an illustrated catalog of 691 Holocene volcanoes and their eruptions. Smithsonian institution, Global 692 volcanism program digital information series, GVP-3.
- Smol, J., 2008.** Pollution of lakes and rivers, a paleoenvironmental perspective. Blackwell Publishing, USA, 383 pp.
- Sriwana, T., van Bergen, M. J., Sumarti, S., de Hoog, J. C., van Os, B. J., Wahyuningih, R., & Dam, M. A., 1998.** Volcanogenic pollution by acid water discharges along Ciwidey River, West Java (Indonesia). *Journal of Geochemical Exploration*, 62: pp. 161-182.
- Sriwana, T., van Bergen, M. J., Varekamp, J. C., Sumarti, S., Takano, B., van Os, B. H., & Leng, M. J., 2000.** Geochemistry of the acid Kawah Putih lake, Patuha volcano, west Java, Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 97: pp. 77-104.
- Sruoga, P., & Consoli, V., 2004.** Evolución volcanológica y geoquímica del volcán Copahue. Buenos Aires: Informe SEGEMAR (inédito), 35 pp.
- Sruoga, P., & Consoli, V. C., 2010.** El volcán Copahue. Neuquén: Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino.
- Sruoga, P., & Consoli, V., 2011.** Volcán Copahue. Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino, Neuquén, pp. 613-620.

- Stanton, M., & Goldhaber, B., 1991.** An Experimental Study of Goethite Sulfidization Relationships to the Diagenesis of Iron and Sulfur, 20 pp.
- Stern, C., 2004.** Active Andean volcanism: its geologic and tectonic setting. *Revista Geologica de Chile*, 31: pp. 161-206.
- Stroncik, N. A., & Schmincke, H. U., 2002.** Palagonite - a review. *International Journal of Earth Sciences*, 91: pp. 680-697.
- Suárez, M., & Emparán, G., 1997.** Hoja Curacautín, Regiones de la Araucanía y del Bío-Bío, escala 1:250000. Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN).
- Temporetti, P., Snodgrass, K., Pedrozo, F., 2013.** Dynamics of phosphorous in sediments of a naturally acidic lake. *International Journal of Sediment Research*, 28: pp. 90-102.
- Tibaldi, A., 1995.** Morphology of pyroclastic cones and tectonics. *Journal of Geophysical Research*, 100(B12): pp. 24521-24535.
- Ueno, M. 1958.** The Disharmonious Lakes of Japan. *Verh. Internat. Verein Limnol.*, 13: pp. 217-226.
- Van Daele, M., Moernaut, J., Doom, L., Boes, E., Fontjin, K., Heirman, K., Vandoorne, W., Hebbeln, D., Pino, M., Urrutia, R., Brummer, R., Batist, M., 2015.** Supplementary information Van Daele et al., *Sedimentology*, 34 pp.
- Varekamp, J. C., Pasternack, G. B., & Rowe, G. L., 2000.** Volcanic lake systematics II Chemical constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 97: pp. 161-180.
- Varekamp, J. C., Ouimette, A. P., Herman, S. W., Bermúdez, A., & Delpino, D., 2001.** Hydrothermal element fluxes from Copahue, Argentina: a "beehive" volcano in turmoil. *Geology*, 29: pp. 1059-1062.
- Varekamp, J. C., 2008.** The acidification of glacial Lake Caviahue, Province of Neuquén, Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178(2): pp. 184-196.
- Varekamp, J. C., Ouimette, A., Herman, S., Flynn, K., Bermudez, A., & Delpino, D., 2009.** Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina. *Applied Geochemistry*, 24: pp. 208-220.
- Varekamp, J., Zareski, J., Camfield, L., & Todd, E., 2016.** Copahue Volcano and Its Regional Magmatic Setting. En: Tassi, F., Vaselli, O. y Caselli, A. (eds.), *Copahue Volcano. Active Volcanoes of the World*. Springer, pp. 81-117.
- Velez, M. L., Euillades, P., Caselli, A., Blanco, M., & Martínez Díaz, J., 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.
- Vergara, M., & Muñoz, J., 1982.** La Formación Cola de Zorro en la alta cordillera Andina Chilena (36°-39° Lat. S), sus características petrográficas y petrológicas: una revisión. *Revista Geológica de Chile*, 0(17): pp. 31-46.

- Villa, S., Daga, R., Caselli, A., 2017.** Caracterización y correlación de niveles volcánicos identificados en la Lag. Portezuelo (37°S) en los últimos 200 años. XX Congreso Geológico Argentino, Actas III Simposio sobre Volcanes Activos, pp. 80-82.
- Walter, T. R., & Schmincke, H. U., 2002.** Rifting, recurrent landsliding and Miocene structural reorganization on NW-Tenerife (Canary Islands). *International Journal of Earth Sciences*, 91(4): pp. 615-628.
- Watt, S., Pyle, D., & Mather, T., 2009.** The influence of great earthquakes on volcanic eruption rate along the Chilean subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 277(3-4): pp. 399-407.
- Wetzel, R. (2001).** *Limnology. Lake and River Ecosystems 3rd Edition*, 1006 p.
- Whittig, L., 1965.** X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Identification and Mineralogical Composition. *Agronomy Monograph*. En: Black, C. (ed), *Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Properties, Including Statistics of Measurement and Sampling*: pp. 671-698.
- Wilson, M., 1989.** *Igneous Petrogenesis*. Chapman & Hall, London, 466 pp.
- Yuan, X., Asch, G., Bataillek, K., Bock, G., Bohm, M., Echtler, H., Kind, R., Oncken, O., Wólbern, I., 2006.** Deep seismic images of the Southern Andes. *Geological Society of America*, 407: pp. 61-72.
- Zolitschka, B., Francus, P., Ojala, A., & Schimmelmann, A., 2015.** Varves in lake sediments - a review. *Quaternary Science Reviews*, 117: pp. 1-41.