

Gases fumarólicos de la isla Decepción (Shetland del Sur, Antártida): Variaciones químicas y depósitos vinculados a la crisis sísmica de 1999

Alberto T. CASELLI¹, María dos SANTOS AFONSO² y Mariano R. AGUSTO¹

¹Departamento de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UBA, Ciudad Universitaria, Pab.2, C.P. 1428 Núñez, Buenos Aires, Argentina. E-mail: acaselli@gl.fcen.uba.ar; magusto@gl.fcen.uba.ar
²INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UBA, Ciudad Universitaria, Pab.2, C.P. 1428 Núñez, Buenos Aires, Argentina. E-mail: dosantos@qi.fcen.uba.ar

RESUMEN. En este trabajo se estudian las variaciones en la composición química de los gases y los depósitos que se generaron en las bocas (*vent*) de las fumarolas de isla Decepción, con posterioridad a la crisis sísmica ocurrida durante el verano de 1999. Las características más sobresalientes son la homogenización de la composición química de las emanaciones de las fumarolas F2 y F3 y el incremento del contenido de dióxido de azufre, que en años anteriores no había sido detectado. Además, como consecuencia del aumento de SO₂, se formaron en la boca de la fumarola F3 depósitos de azufre elemental y piritas framboidales; y en las fumarolas F2 y sumergidas cercanas a la costa depósitos de cloruros de sodio y magnesio debido al aumento de HCl en las emanaciones. Se analiza la importancia relativa de estas manifestaciones superficiales que podrían revelar un desgaseo magmático asociado a posibles intrusiones someras, discutiendo la posibilidad que puedan ser utilizadas como precursor volcánico.

Palabras clave: *Antártida, Isla Decepción, Fumarola, Geoquímica, Monitoreo*

ABSTRACT. *The Fumarolic Gases at Deception Island (South Shetland Islands, Antarctica). Chemical Changes and Deposits Related to Seismic Crisis of 1999.* The compositional changes of fumarolic gases and chemical deposits that were generated in the vents of Deception Island fumaroles are studied. These chemical changes came out after the seismic crisis that happened during the summer of 1999. The most important characteristics of these changes are the homogenization of the chemical composition of the gas flow of F2 and F3 fumaroles and the increase of sulfur dioxide content (SO₂ was not detected in previous years). Also, as a consequence of the SO₂ increase, deposits of elemental sulfur and framboidal pyrite were formed in the fumarole F3 vent. Sodium and magnesium chlorides deposits were produced in the fumaroles F2 and submerged near to the coast due to the increase of HCl in the fumarolic gases. These superficial manifestations could show a new input of magmatic gases associated with possible shallow intrusions. The relative importance of these superficial manifestations is analyzed and the possibility that can be used as volcanic precursor is discussed.

Key words: *Antarctica, Deception Island, Fumarole, Geochemistry, Monitoring*

Introducción

La composición química de los gases presentes en las emisiones de un volcán es un reflejo de su actividad. Los gases procedentes del magma circulan por el sistema de fracturas interactuando con acuíferos y roca de caja saliendo a superficie en forma de fumarolas o fuentes termales. Las variaciones en la composición de las emisiones pueden indicarnos una modificación en el orden del sistema, el cual permite la salida de fases gaseosas de origen profundo. Es este último aspecto el que tomaremos aquí en consideración, a partir del conocimiento geoquímico de las fumarolas de la isla Decepción y el comportamiento posterior a eventos tectónicos intensos que han producido crisis locales.

La isla Decepción es uno de los tres volcanes emergi-

dos (junto a Penguin y Bridgeman) que forman parte de una cadena volcánica que se desarrolló en el eje del rift que conforma el estrecho del Bransfield en Antártida. Está ubicada en el extremo sudoeste del estrecho formando parte del archipiélago de las Shetlands del Sur, Antártida (62°57'LS; 60°38'LO) (Fig. 1). Es un volcán que se caracteriza por su forma de herradura, donde un proceso de colapso generó una depresión en su parte central (Puerto Foster). Según Keller *et al.* (1991) la actividad volcánica de la isla se desarrolló en los últimos 0,2 Ma, siendo actualmente el foco volcánico más activo del área, con una historia eruptiva reciente durante los años 1967, 1969 y 1970.

En la costa interna de la isla, alrededor de Puerto Foster, se observaron una serie de zonas geotérmicamente anómalas, de diferentes temperaturas, con emisiones gaseo-

sas de variada composición química (Fig. 1). Las manifestaciones gaseosas ubicadas en la bahía Fumarolas constituyen uno de los mayores campos de fumarolas de la isla, con emisiones ricas en sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono (Ortiz *et al.* 1987; Martini y Giannini 1988; Villegas y Caselli 1993; Villegas *et al.* 1997a y b; Caselli *et al.* 1994a; Caselli *et al.* 2002). El seguimiento de la composición química de los fluidos fumarólicos se realiza continuamente desde 1993, siempre durante los meses de verano, con el fin de controlar la actividad volcánica de la isla.

En los últimos años se ha registrado en la isla una considerable actividad sísmica, alcanzado un máximo durante las campañas 1998/1999. Esta actividad anómala fue interpretada por dos Santos y Caselli (2002) e Ibañez *et al.* (en prensa) debida posiblemente a intrusiones magmáticas (diques?) cercanas a la superficie (500 m de profundidad aproximadamente).

En este trabajo se examinan las variaciones halladas en la composición química de los gases fumarólicos con posterioridad a la crisis sísmica ocurrida durante el verano de 1999. También se analizan una serie de depósitos que se generaron por primera vez desde 1993 en dichas fumarolas y la importancia relativa de estas manifestaciones superficiales que podrían revelar un desgasado magmático asociado a posibles intrusiones someras. A su vez se discute la factibilidad de que estas variaciones composicionales de la fase gaseosa puedan ser utilizadas como precursor volcánico.

Metodología de muestreo y análisis

Para el análisis de las principales emanaciones fumarolianas de la isla se llevó a cabo un muestreo de gases ácidos (CO_2 , H_2S y SO_2). Éstos se recogieron en un tubo colector conteniendo solución de KOH y $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ (Piccardi y Cellini-Legittimo 1983). Los análisis se efectuaron en el Observatorio Volcanológico Decepción mediante técnicas de análisis potenciométricas y convencionales (Villegas *et al.* 1993; Caselli *et al.*, 1994b). El contenido de CO_2 se determinó mediante titulación potenciométrica utilizándose un electrodo combinado de vidrio para pH conectado directamente a un conversor analógico digital, controlado por una computadora. El sulfuro de hidrógeno (H_2S) se analizó como sulfuro de cadmio, mediante una iodometría y posterior titulación con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. El dióxido de azufre (SO_2) como sulfito de potasio, también se cuantificó mediante una iodometría y posterior titulación con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. La cantidad de agua en las muestras se calculó por diferencias de masa del tubo muestreador entre la pre y post adquisición de la muestra.

Los depósitos hallados en las bocas de las fumarolas fueron analizados utilizando técnicas de difracción de rayos X con un Difractómetro Siemens D-5000 y radiación $\text{CuK}\alpha$. Para los análisis de espectroscopia dispersiva de rayos X (EDAX) y microscopía electrónica se utilizó un microscopio Philips 515 con software EDAX Falcon PV8200. Los depósitos blancos se determinaron por cromatografía iónica con un equipo Dionex DX-100 con

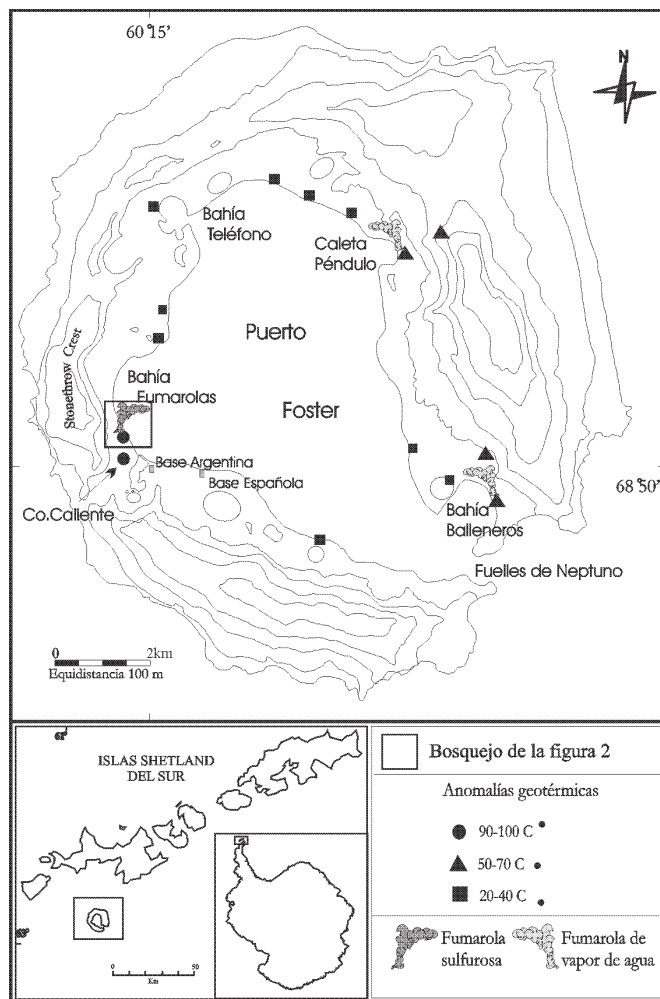


Figura 1: Mapa topográfico y de ubicación de la isla Decepción. Se indican las zonas geotérmicamente anómalas con sus temperaturas y la localización de los principales campos de fumarolas de la isla. Se señala además el área bosquejada en la figura 2.

un detector de conductividad, un volumen de muestra de 25 ml y una columna cromatográfica para aniones AG4-AS4. Se utilizó como eluyente una solución de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 2 mM con una velocidad de flujo de 2 ml/min.

Descripción del sistema fumarólico y resultados geoquímicos

Alrededor de Puerto Foster existe una serie de zonas geotérmicamente anómalas cuyas temperaturas oscilan entre 30° y 100° C (Fig. 1). Principalmente, se reconocen en la isla tres campos fumarólicos, en la bahía Balleneros, caleta Péndulo y en la bahía Fumarolas, de los cuales el último es el que presenta una actividad más intensa, con emanaciones sulfurosas, mientras que los otros dos son principalmente de vapor de agua.

El sistema de la bahía Fumarolas está conformado por tres fumarolas sobre la costa y un conjunto de emisiones sumergidas en el mar que provocan un fuerte burbujeo.

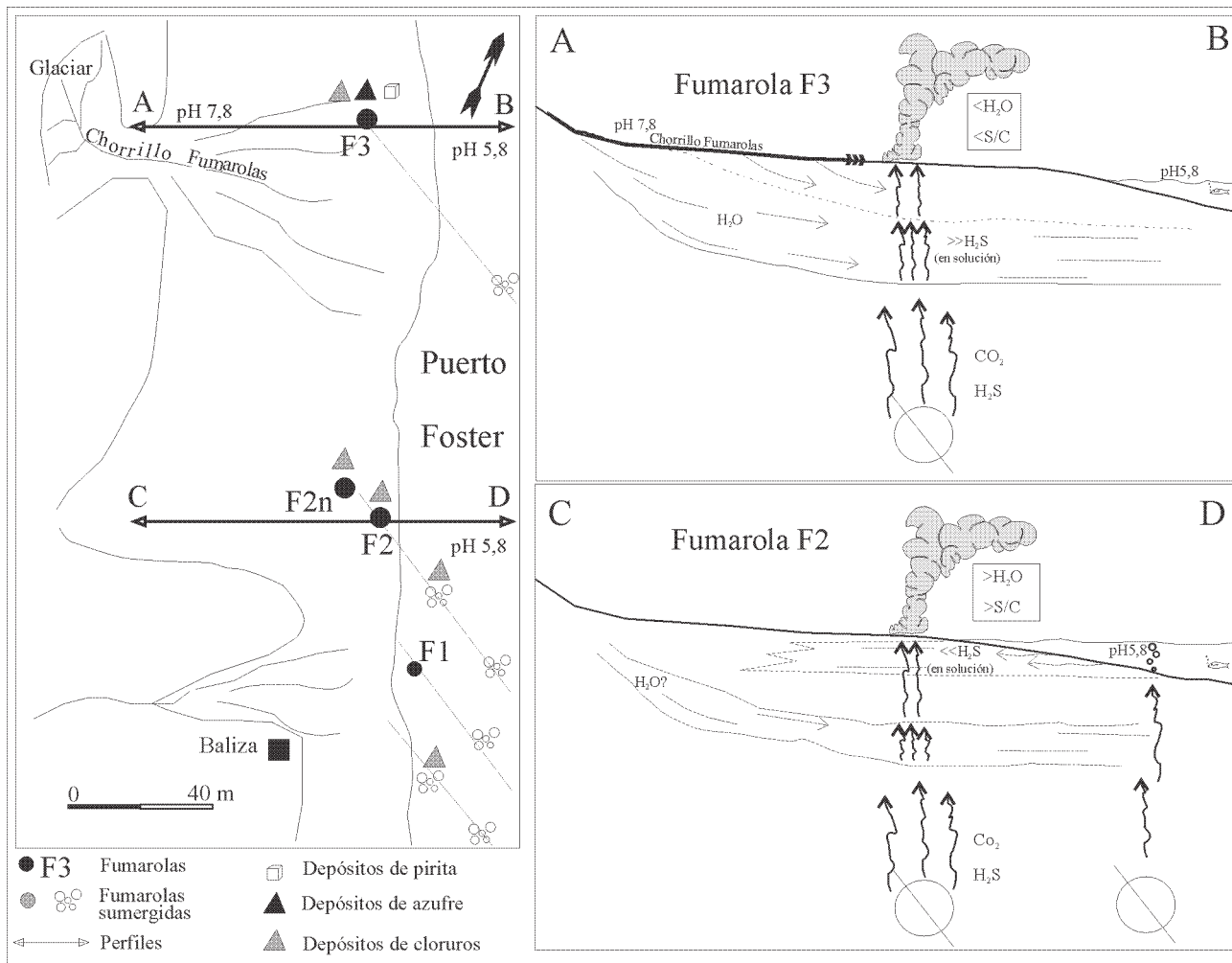


Figura 2: Bosquejo del área de la bahía Fumarolas señalado en la figura 1, donde se muestra la ubicación de las fumarolas, los depósitos minerales observados y los perfiles trazados. En los perfiles A-B y C-D se representa la relación de las fumarolas F2 y F3 con los acuíferos y los valores de pH correspondientes a cada uno.

Este campo está constituido por distintas fracturas paralelas, de rumbo N65°O (Fig. 2), coincidentes estas con la dirección de las emanaciones de similares temperaturas del cerro Caliente (Caselli *et al.* 2002). Las fumarolas que se observan en la playa fueron denominadas como F1, F2 y F3. La fumarola F1 sólo queda expuesta durante las mareas bajas extraordinarias, la F2 en mareas medias a bajas normales y la F3 permanece siempre fuera del agua. Esta última fumarola, está ubicada prácticamente en la planicie del chorrillo Fumarolas, que proviene del deshielo del glaciar situado en la cumbre de Stonethrow Crest. El agua del chorrillo en algunas oportunidades se insume metros antes de la boca de la fumarola debido a una obstrucción con barras costeras. Desde que se inició el seguimiento termométrico, verano de 1993, no se han detectado variaciones en la temperatura de las fumarolas F2 y F3, manteniéndose los habituales 99°C y 100°C respectivamente, en la boca de salida y con una fuerte atenuación al alejarse de ellas. A partir del verano del año 2000 se halló una nueva boca de salida, cercana a la fumarola F2 (7 m al no-

roeste) que se denominó fumarola F2n, la cual presenta temperaturas semejantes a esta última, y no es alcanzada por el mar.

Estas fumarolas atraviesan acuíferos de diferentes características, principalmente debido a que corresponden a productos de la fusión de hielo-nieve que percola a través de los depósitos piroclásticos, con disímil ingreso de agua marina en ambas fumarolas (Caselli *et al.* 2002).

La composición química de los gases ácidos (CO₂, H₂S y SO₂) y el vapor de agua de las fumarolas F2 y F3 correspondientes a la campaña antártica de verano 2000 y 2002, obtenidos mediante el muestreo con tubos colectores, se presentan en los cuadros 1a y b. Las variaciones de estos compuestos con el tiempo están graficados en la figura 3, donde además se indican los períodos en que se observaron depósitos en las bocas de las fumarolas.

De los cuadros 1a y b se desprende que después del vapor de agua, el dióxido de carbono es el constituyente más importante, con concentraciones menores de sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre. Es de destacar que el

Cuadro 1a: Composición química de los gases ácidos (CO₂, H₂S y SO₂) de la fumarola F3.

Fecha	día	%CO ₂	%H ₂ S	%SO ₂	%H ₂ O	S/C	Fecha	día	%CO ₂	%H ₂ S	%SO ₂	%H ₂ O	S/C
07/12/99	7	37,55	0,38	0,01	62,07	0,010	05-02-02	67	30,64	0,35	0,08	68,93	0,014
31/01/00	62	17,50	0,31	0,04	82,14	0,017	07-02-02	69	19,03	0,24	0,04	80,68	0,015
01/02/00	63	27,59	0,53	0,13	71,76	0,019	12-02-02	74	29,66	0,34	0,06	69,94	0,013
04/02/00	66	35,55	0,33	0,048	64,07	0,009	14-02-02	76	21,85	0,35	0,04	77,76	0,018
05/02/00	67	37,63	0,24	0,02	62,10	0,006	17-02-02	79	12,91	0,21	0,03	86,86	0,018
07/02/00	69	47,53	0,34	0,03	52,10	0,007	18-02-02	80	13,26	0,19	0,02	86,53	0,016
08/02/00	70	13,29	0,13	0,00	86,58	0,010	19-02-02	81	24,93	0,33	0,04	74,70	0,015
10/02/00	72	23,95	0,23	0,01	75,80	0,009	20-02-02	82	19,33	0,34	0,03	80,30	0,019
11/02/00	73	20,37	0,31	0,01	79,30	0,015	22-02-02	84	15,86	0,23	0,03	83,88	0,016
12/02/00	74	30,75	0,33	0,02	68,90	0,011	24-02-02	86	12,15	0,28	0,02	87,54	0,025
13/02/00	75	20,77	0,31	0,01	78,90	0,015	26-02-02	88	14,07	0,20	0,04	85,69	0,017
15/02/00	77	17,79	0,28	0,06	81,86	0,016	03-03-02	93	28,98	0,37	0,04	70,62	0,014
16/02/00	78	16,70	0,25	0,01	83,04	0,015	06-03-02	96	12,38	0,23	0,02	87,37	0,020
17/02/00	79	32,21	0,38	0,05	67,36	0,012	08-03-02	98	12,06	0,25	0,03	87,66	0,024
18/02/00	80	42,21	0,60	0,04	57,14	0,014							
19/02/00	81	20,74	0,27	0,08	73,78	0,013							
20/02/00	82	28,78	0,37	0,01	70,83	0,013							
21/02/00	83	10,54	0,13	0,01	89,31	0,013							
23/02/00	85	40,61	0,36	0,02	59,01	0,009							
24/02/00	86	17,96	0,23	0,04	81,77	0,013							
27/02/00	89	52,82	0,48	0,06	46,64	0,009							
29/02/00	91	20,84	0,23	0,01	78,92	0,011							
03/03/00	94	20,07	0,19	0,01	79,73	0,009							
04/03/00	95	23,27	0,26	0,02	76,46	0,011							
06/03/00	97	20,45	0,25	0,01	79,30	0,012							
08/03/00	99	19,49	0,25	0,01	80,25	0,013							
10/03/00	101	24,22	0,38	0,01	75,39	0,015							
12/03/00	103	33,30	0,39	0,01	66,31	0,012							
16/03/00	107	13,29	0,14	0,00	86,57	0,010							
17/03/00	108	10,28	0,11	0,01	89,61	0,010							
18/03/00	109	11,72	0,20	0,01	88,07	0,017							
21/03/00	112	13,49	0,14	0,00	86,37	0,010							
23/03/00	114	10,72	0,11	0,01	89,17	0,010							

La composición, el vapor de agua y la relación S/C correspondiente a las campañas de verano de 1999/2000 y 2001/2002. Se indica fecha y lugar de muestreo.

Cuadro 1b: Composición química de los gases ácidos (CO₂, H₂S y SO₂) de la fumarola F2.

Fecha	día	%CO ₂	%H ₂ S	%SO ₂	%H ₂ O	S/C	Fecha	día	%CO ₂	%H ₂ S	%SO ₂	%H ₂ O	S/C
11/02/00	73	12,29	0,36	0,00	87,35	0,029	05-02-02	67	4,92	0,14	0,03	94,92	0,034
03/03/00	94	10,08	0,15	0,01	89,77	0,014	07-02-02	69	8,23	0,26	0,03	91,48	0,034
04/03/00	95	21,70	0,32	0,03	77,95	0,015	12-02-02	74	4,82	0,21	0,02	94,95	0,049
06/03/00	97	8,23	0,16	0,01	91,61	0,019	14-02-02	76	4,20	0,20	0,02	95,57	0,052
08/03/00	99	13,55	0,26	0,01	86,18	0,019	17-02-02	79	4,92	0,17	0,02	94,90	0,038
10/03/00	101	7,84	0,20	0,00	91,96	0,025	18-02-02	80	4,88	0,18	0,02	94,92	0,041
12/03/00	103	36,36	0,71	0,03	62,91	0,019	19-02-02	81	4,38	0,19	0,02	95,41	0,047
16/03/00	107	8,66	0,14	0,01	91,19	0,017	24-02-02	86	3,12	0,22	0,02	96,64	0,077
18/03/00	109	5,50	0,11	0,01	94,38	0,021	26-02-02	88	3,62	0,14	0,02	96,22	0,044
21/03/00	112	8,61	0,23	0,01	91,16	0,026	03-03-02	93	5,09	0,19	0,03	94,69	0,043
23/03/00	114	5,18	0,11	0,00	94,71	0,021	06-03-02	96	4,15	0,19	0,02	95,65	0,050

La composición, el vapor de agua y la relación S/C correspondiente a las campañas de verano de 1999/2000 y 2001/2002. Se indica fecha y lugar de muestreo.

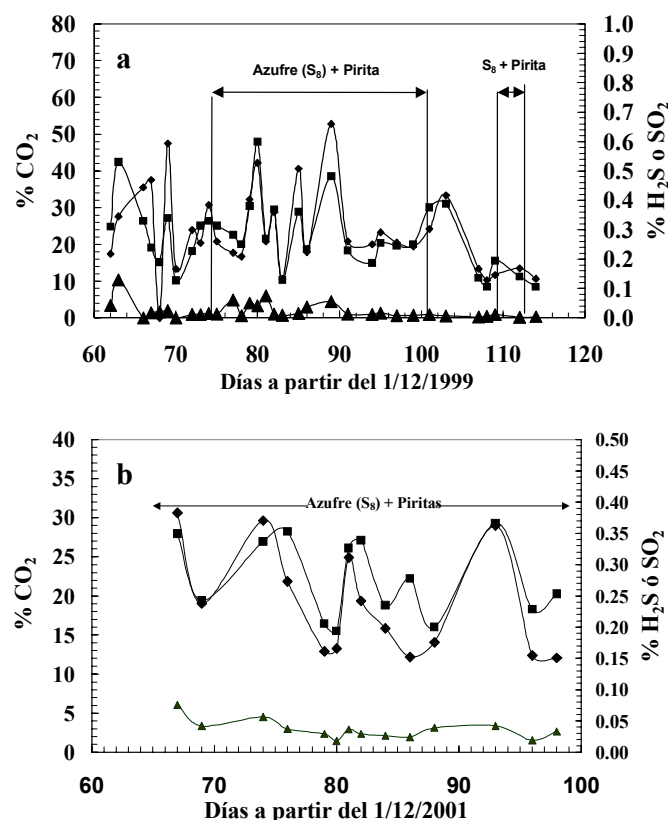


Figura 3: Variación del porcentaje, expresado en moles por moles totales, de los gases incondensables con el avance de la campaña de verano de los períodos **a**, 1999/2000 y **b**, 2001/2002. En ambos casos \diamond : CO_2 , \square : H_2S , \triangle : SO_2

dióxido de azufre no ha sido detectado en campañas anteriores (Ortiz *et al.* 1987; Martini y Giannini 1988; Villegas y Caselli 1993; Villegas *et al.* 1997a y b; Caselli *et al.* 2002), lo cual indica un aumento en la proporción de este gas en las fumarolas durante las campañas analizadas. En cuanto al porcentaje de CO_2 y H_2S no se han registrado cambios sustanciales en estos años respecto a los previos a 1999.

Un rasgo importante a destacar es la aparición por primera vez desde 1993, en algunos días de la campaña 2000 y todos los días de la del 2002 (Fig. 3), de depósitos de azufre elemental (S_8), de color amarillo, alrededor de las bocas de salida de la fumarola F3, en un radio aproximado de 0,80 a 1,20 metros. Estos depósitos fueron hallados coincidentemente con un aumento apreciable del contenido de SO_2 en el flujo gaseoso. Estas acumulaciones de azufre, que fueron reconocidas por microscopía electrónica y análisis EDAX (Fig. 4a), se observaron generalmente a sotavento de los clastos y de las pequeñas ondulaciones aledañas. En la zona de los cráteres de la erupción de 1969, Viramonte *et al.* (1973, 1974) también detectaron en fumarolas de alta temperatura ($>100^\circ\text{C}$) la presencia de depósitos de azufre elemental entre otros minerales.

En la campaña 2000 también se observó por primera vez depósitos de NaCl y MgCl_2 , en un área de hasta 0,7 m de

radio de las fumarolas F2 y F2n. Además, en el fondo de las surgentes submarinas, ubicadas en la dirección de rumbo $\text{N}65^\circ\text{O}$ con F2 - F2n y en otra ubicada en cercanías de la baliza (30 m al sudeste, véase figura 2), se reconocieron depósitos de cloruro de sodio y magnesio en las zonas de burbujeo. Estas acumulaciones submarinas (a 0,50 m por debajo del nivel del mar) indican que se generó una zona de sobresaturación local de no más de 20 cm de diámetro.

Otro rasgo peculiar es que en algunos días de la campaña 2000 y durante todos los de la del 2002 se hallaron en la fumarola F3, y con menor frecuencia en F2N, piroclastos cubiertos por una pátina de sulfuros de color amarillo y brillo metálico. En la campaña 2002 se determinó experimentalmente que a objetos de hierro oxidados se le forma una pátina continua de sulfuros en menos de seis horas. La formación de estos depósitos son coincidentes con la presencia de azufre elemental y el aumento de SO_2 en el flujo gaseoso. Los estudios de microscopía electrónica y los análisis EDAX indican que se trata de sulfuros de hierro con morfología framboidal (Fig. 4b). Son agregados esféricos (framboides o esférulas) de cristales de pirita, equigranulares, de tamaños del orden de 0,2 micrómetros promedio. Éstos se presentan frecuentemente como agregados polidispersos subesféricos de framboides con diámetros que varían entre 0,6 y 10 micrómetros (poliframboides, Fig. 4 c y 4d). Es de destacar que Viramonte *et al.* (1973, 1974) no mencionaron depósitos de sulfuros en las fumarolas (de alta temperatura) de los cráteres de la erupción de 1969.

Actividad sísmica

Desde el punto de vista sísmológico la isla Decepción se controla desde 1986. Durante todos estos años se ha registrado una considerable actividad sísmica en la isla, alcanzando máximos durante las campañas de verano de 1992 y 1999 donde la mayoría de los eventos fueron de origen tectónico y temblores volcánicos. La primera de estas crisis fue interpretada por Ortiz *et al.* (1993) y Vila *et al.* (1992) como debida a intrusiones magmáticas (diques?) cercanas a la superficie (aproximadamente 200 m de profundidad). Respecto a la segunda, ocurrida durante el verano austral 1999, podría deberse a movimientos tectónicos relacionados con la inyección de magma a capas subsuperficiales (dos Santos Afonso y Caselli, 2002; Ibáñez *et al.* en prensa).

Con posterioridad a la crisis sísmica de enero de 1992 la actividad en la isla Decepción decrece en forma notable. Así, durante la campaña 1992/93 y 1993/94 decreció la actividad a menos de 200 eventos. Luego, en el verano de 1994/95 se registraron 833 eventos de los cuales 763 se consideraron típicos de naturaleza volcánica mientras que el resto se clasificaron como eventos regionales y profundos (García e Ibáñez 1995). Al año siguiente, en la campaña 1995/96 el número de eventos es comparable, 600, siendo la mayor parte de largo período, híbridos y temblores (Ibáñez *et al.* 1996). En contraposición, en el verano 1996/

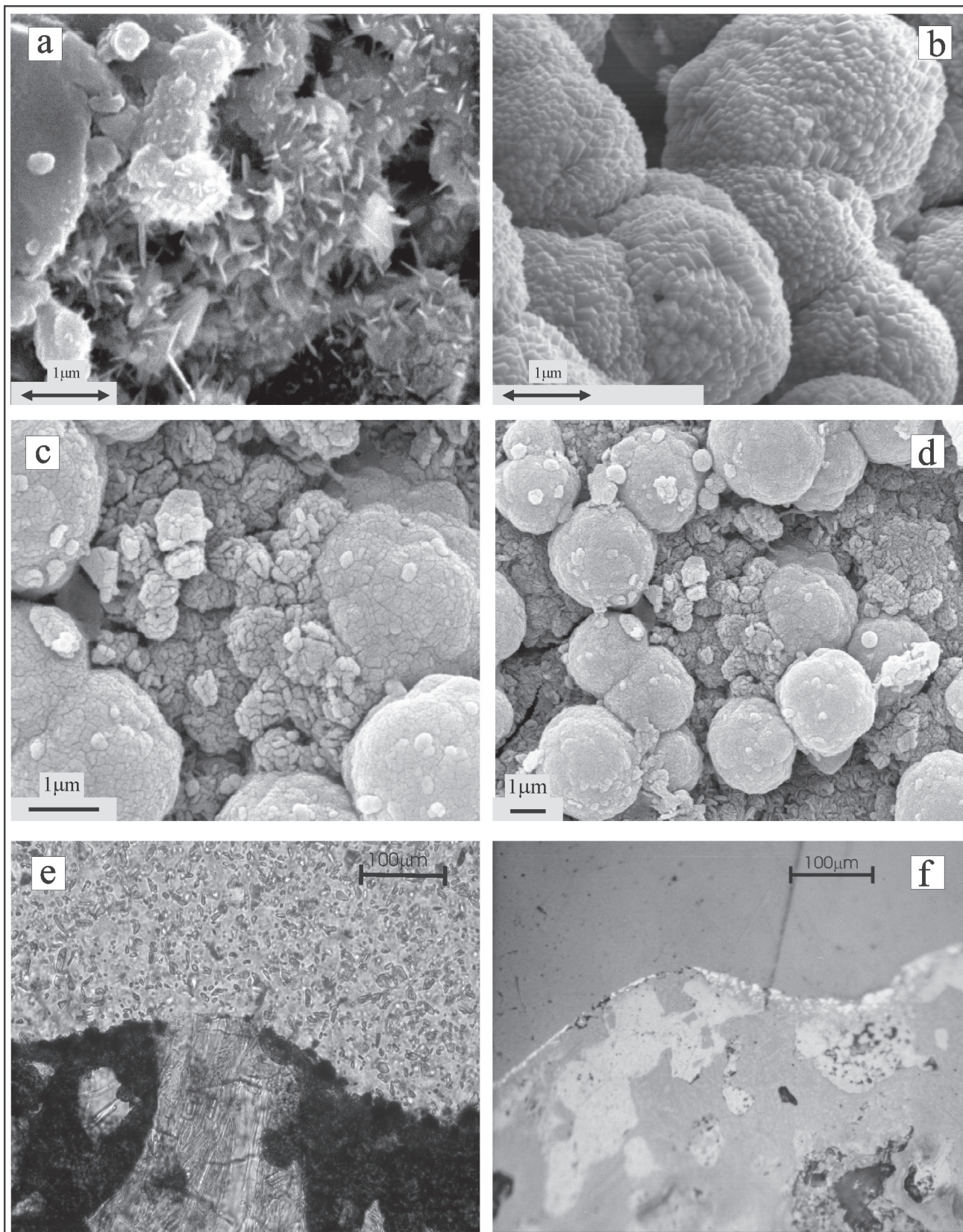


Figura 4: Micrografías de los depósitos hallados en las bocas de las fumarolas: A cristales de azufres; B piritas framboidales; C) y D) detalle y vista general de agregados subsféricos de framboides (poliframboides) donde se observan por lo menos dos jerarquías de tamaños; E) sección delgada (sin analizador) de los depósitos de pirita sobre un piroclasto, obsérvese que los mismos están vinculados únicamente a sectores donde el vidrio ha sido alterado; F) vista parcial de un piroclasto en sección pulida, donde se reconoce la mineralización de pirita dispuesta en forma de pátina.

97 disminuye la actividad donde de los 237 eventos registrados 184 fueron de naturaleza volcánica (baja frecuencia, híbridos y temblores) y 53 eventos regionales (terremotos) (García *et al.* 1997). Durante la campaña 1997/98 se observó un nuevo aumento en la sismicidad registrándose un total de 619 eventos (García *et al.* 1998). En el verano de 1999 se triplicó el número de eventos (más de 2000 terremotos volcano-tectónicos locales además de eventos de baja frecuencia, temblores volcánicos e híbridos). El epicentro de esta actividad estaba centrada en la bahía Fumarolas, alcanzando profundidades mínimas de 500 m con magnitudes elevadas (Ibáñez *et al.* en prensa). En la campaña siguiente la actividad sísmica decreció detectándose solamente 310 eventos para el verano 1999/2000.

Es de destacar que además se observó un cambio importante en la región aledaña al campo fumarólico que podría ser interpretado como un proceso de deformación del terreno. Si comparamos una vista del área antes y después de la crisis sísmica de enero-febrero de 1999, verano del año 1998 y verano del año 2000 respectivamente, se puede verificar el cierre de la salida al mar de la albufera localizada al sur de la bahía Fumarolas (Fig. 5)

Discusión

Para analizar los cambios en la composición química de los gases fumarólicos de la isla Decepción entre los períodos aquí tratados (campañas de verano 2000 y 2002) y las campañas anteriores (1993-1998), y relacionarlos con la crisis sísmica ocurrida durante el verano de 1999, es necesario conocer en detalle a los sistemas fumarólicos analizados. En este sentido, primeramente se hará una introducción sobre la composición química de las fumarolas y posteriormente se analizarán los cambios geoquímicos y el origen de los depósitos diseminados en la boca de las fumarolas.

Comportamiento geoquímico de las fumarolas antes de la crisis sísmica de 1999

Las fumarolas de la isla Decepción y en concreto las que constituyen el área anómala de la bahía Fumarolas, tienen un fuerte carácter hidrotermal, es decir, son sistemas a bajas presiones y con contenidos mayoritarios de vapor de agua (Casadevall y Greenland 1981). Caselli *et al.* (2002) determinaron la existencia de dos efectos hidrológicos, uno de mayor magnitud que el otro, que muestran el impacto del aumento o disminución de deshielo sobre la composición de los gases. La causa se debe a un efecto de dilución donde, con el mayor aporte de aguas de deshielo al acuífero se produce un aumento de volumen de agua en las capas atravesadas por los gases fumarólicos que aumenta la proporción del CO₂ y H₂S en solución. Como consecuencia de esto, disminuye la cantidad relativa de CO₂ y H₂S en la fase vapor y por ende aparece un aumento relativo de H₂O. En síntesis, para analizar variaciones en el flujo magmático debe tenerse en cuenta los

efectos hidrológicos dispares de cada una de las fumarolas estudiadas.

Si se analiza las muestras tomadas un mismo día, se observa que la fumarola F2 presenta mayores porcentajes de H₂O y de relación S/C que la fumarola F3 (Fig. 6). Es de notar que si bien la relación S/C toma valores mayores para la fumarola F2, los porcentajes de CO₂ y H₂S para esta son siempre menores que los correspondientes a F3 (véase cuadro de la figura 6). Este efecto también se podría atribuir a que ambas fumarolas están asociadas a acuíferos de diferentes características. Algunas de dichas diferencias radican en la disparidad de salinidad y pH que poseen las aguas. La fumarola F3 pasaría a través de un acuífero compuesto predominantemente por aguas meteóricas provenientes del deshielo del glaciar del monte Stonethrow, mientras que la fumarola F2 estaría influenciada por un importante aporte de aguas de origen marino (Fig. 2).

La variación del contenido de H₂S respecto del CO₂, durante varios años de muestreo sugirió también la existencia de dos condiciones extremas correspondientes a composiciones diferenciadas de los gases de las fumarolas F3 y F2 (Caselli *et al.* 2002 y Fig. 7). Para ambas fumarolas el H₂S varía linealmente con el CO₂. Las variaciones geoquímicas también presentan una correlación con la actividad sísmica. Al comparar la proporción de H₂S con el contenido de CO₂ para las fumarolas F2 y F3 durante varios años de muestreo con importante actividad sísmica se extrapolaron dos regresiones diferentes. Para la fumarola F2 las muestras se ordenan sobre una línea de alta pendiente con una proporción de H₂S mayor que las de F3. Para la fumarola F3 los datos geoquímicos también se localizan sobre una recta pero de pendiente mucho menor que la correspondiente a F2, con una proporción mayor de CO₂. Para años con escasa actividad sísmica las muestras quedan dispersas (ver Caselli *et al.* 2002). Estos autores interpretaron que la sismicidad generaría la apertura de microfracturas relacionadas con la fumarola, provocando un aumento del flujo gaseoso a través de los conductos, lo que se traduce en un incremento preferencial de los componentes magmáticos. El H₂S muestra una correlación lineal con el CO₂ en los períodos de alta actividad sísmica y está afectado por los procesos secundarios de solubilidad al atravesar el nivel freático durante los períodos de baja actividad sísmica. En una primera aproximación se podría correlacionar la relación lineal entre el H₂S y el CO₂ con un estado de mayor flujo gaseoso.

Comportamiento geoquímico de las fumarolas después de la crisis sísmica de 1999

Una serie de variaciones composicionales se pudieron percibir en los gases fumarólicos con posterioridad a la crisis sísmica (1999). Una de las características más sobresalientes es el notable incremento, en ambas fumarolas, del contenido de dióxido de azufre, que en años anteriores no había sido detectado.

Otra de las diferencias respecto a otros años es que al

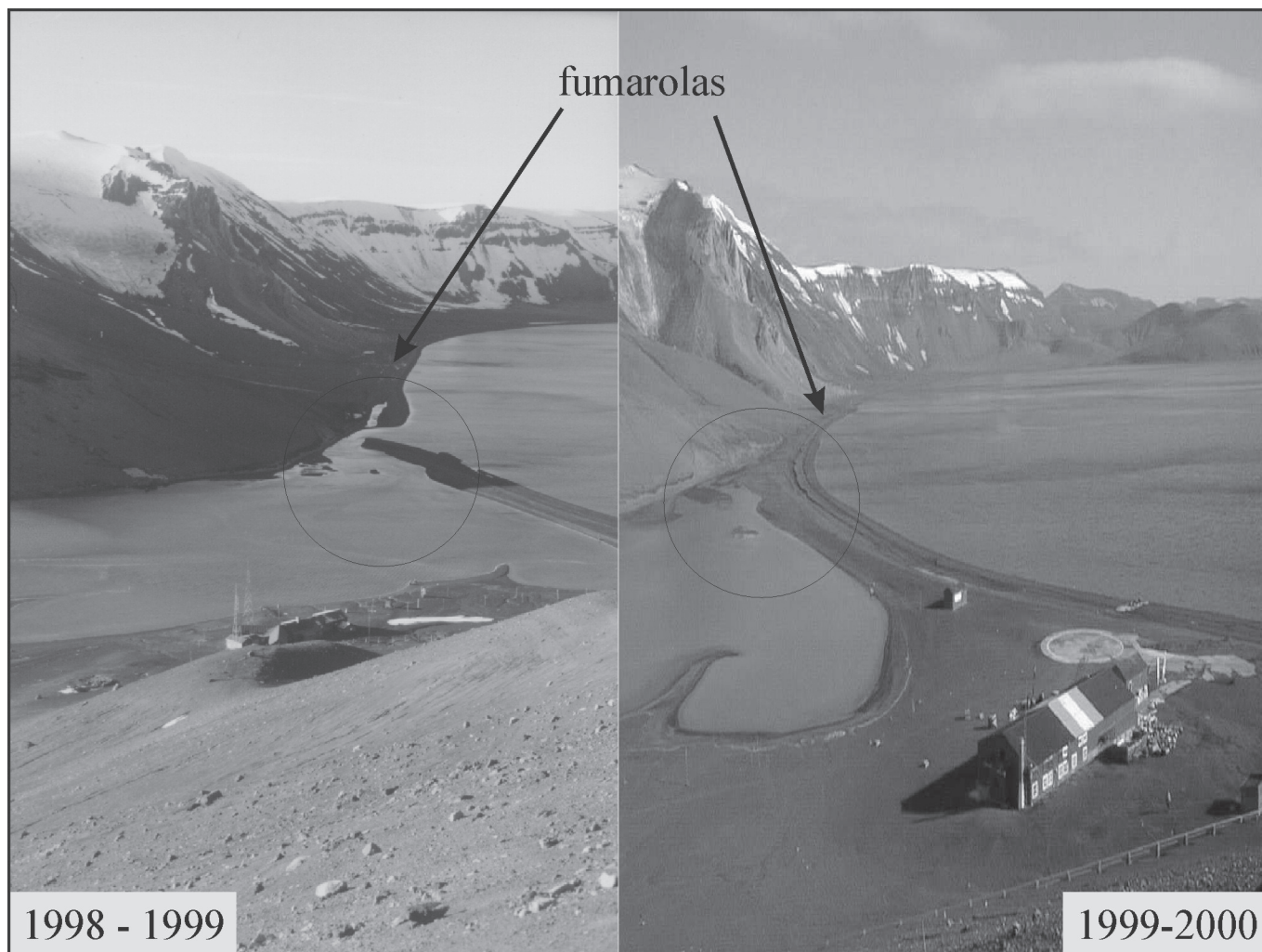


Figura 5: Vistas fotográficas de la albúfera localizada en la bahía Fumarolas tomadas en los años anterior y posterior a la crisis sísmica del año 1999. Obsérvese el cierre de la salida al mar de la misma, con posterioridad a dicha crisis.

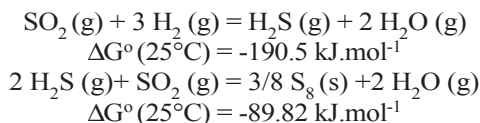
relacionar el contenido de H_2S con el de CO_2 , se puede observar que si bien indican una relación directa, los resultados tienen un comportamiento diferente. Las muestras colectadas para la fumarola F3 presentan un ordenamiento acorde con el modelo de los años previos (Fig. 7), mientras que las muestras de la fumarola F2 se sale de él, quedando los puntos distribuidos cercanos a las condiciones de la fumarola F3. Esto permite visualizar que ambas fumarolas, que tenían relaciones distintas, tendieron estos años a homogenizar sus composiciones. Este cambio podría ocurrir si es que el flujo gaseoso es tan grande como para neutralizar el efecto hidrológico que ejerce el acuífero sobre las emisiones.

A medida que una intrusión de magma migra hacia arriba desde una zona más profunda experimenta una progresiva disminución de la presión confinante. Como la solubilidad de los volátiles en el magma es función de la presión y la temperatura, en cierto momento uno de los componentes se satura y comienza la nucleación de burbujas conteniéndolo como fase vapor libre. La disminución progresiva de la presión permite la expansión de las

burbujas existentes debido a la descompresión pura y a la difusión del volátil a través del líquido hacia ellas. Este proceso se va incrementando por el enfriamiento del magma en reservorios superiores o en diques cercanos a la superficie. Cuando el ascenso del magma es lento favorece la coalescencia de burbujas de gas y la subsiguiente emergencia intermitente de grandes bolsadas de gas a la superficie. Durante los períodos de reposo la acumulación de gas puede formar un reservorio de gas en el techo del cuerpo intrusivo. Como este gas tiene muy baja viscosidad puede escaparse del reservorio a través de grietas, dando lugar a una pérdida de gas lenta pero continua que es detectable en superficie (Greenland *et al.* 1985; Gerlach y Graeber 1985).

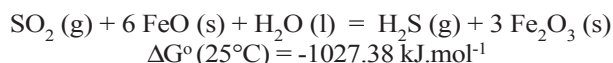
Esta pérdida de gas que asciende a la superficie por fracturas puede no alcanzar condiciones de equilibrio con la roca de caja y el acuífero dando lugar a la obtención de composiciones distintas en la nube. Por ejemplo, la presencia de mayores contenidos de SO_2 comparado con otras campañas reflejarían un ascenso rápido de los gases magmáticos tal que no permiten alcanzar condiciones de

equilibrio con la roca de caja. De esta manera la cantidad de SO₂ eliminado a la atmósfera dependerá de las reacciones de SO₂ con los otros componentes del gas, tales como el H₂ o el H₂S:



Utilizando los valores de la entalpía libre de Gibbs (ΔG) tabulados, los cuales se indican para cada reacción y a través de consideraciones termodinámicas puede estimarse que estas reacciones son aún más espontáneas a altas temperaturas. El efecto del cambio de presión para los gases emergentes también se traduce en un incremento en el ΔS del sistema aumentando la probabilidad de ocurrencia del proceso en cuestión.

Por otra parte, en años anteriores a 1999, las emanaciones gaseosas se encontraban empobrecidas en SO₂, el cual puede ser reducido a H₂S, siguiendo la reacción:



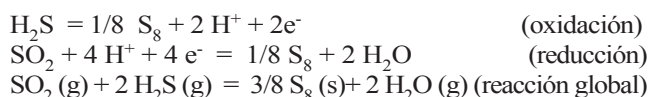
Esto estaría indicando emisiones de gas más lentas con equilibrios redox con la roca de caja (Giggenbach 1987, 1996) lo cual sugiere desgasados magmáticos con orígenes más profundos.

Lo mismo ocurriría con otras especies gaseosas y este es el motivo por el cual hay indicios de presencia de cloruros y homogenización de las composiciones químicas de las fumarolas.

Depósitos formados en la boca de las fumarolas

Otra evidencia sobre el dispar aporte magmático en la composición de los gases fumarólicos entre las campañas realizadas en el verano del 2000 y 2002 respecto de las anteriores, es la presencia de depósitos de azufre elemental y sulfuros en la fumarola F3 y cloruros en la fumarola F2 y sumergidas (dos Santos Afonso y Caselli 2002).

El azufre elemental es el producto de la reducción de SO₂ por H₂S según las siguientes relaciones estequiométricas:



Como una medida de la espontaneidad del proceso el potencial de electrodo es:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{SO}_2][\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \right)$$

$$\Delta G^\circ(25^\circ\text{C}) = -89.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

y $\Delta G = -zFE$ donde R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, F la constante de Faraday y z es la carga total por mol intercambiado. A medida que aumenta la concentración de SO₂ el modulo de la entalpía libre de Gibbs aumenta y la formación de azufre elemental continúa siendo espontánea para toda condición experimental. Es así que asociado con los depósitos de S₈ en la fumarola F3 se observó cantidades apreciables de SO₂ en la nube gaseosa. Teniendo en cuenta que la combinación de SO₂ con H₂S para producir azufre elemental (Fig. 4a), que se inician inmediatamente después de la emisión del gas a la atmósfera, empobrece sustancialmente en especies sulfuradas a la nube fumarólica, las proporciones de ambos gases en las emisiones deberían ser mayores que las medidas.

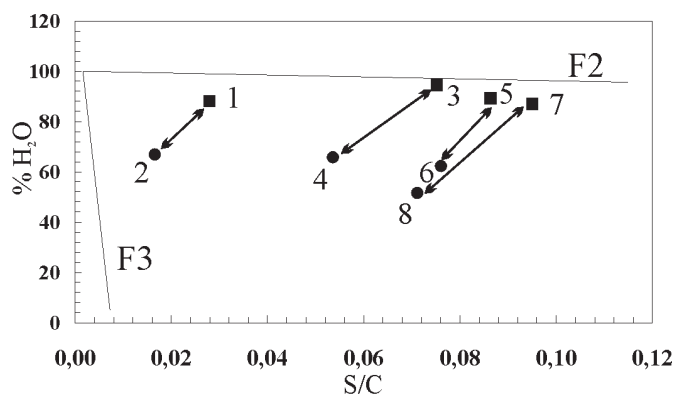
Como se mencionó anteriormente, en algunos días del verano del 2000 y durante prácticamente todos los días de muestreo del año 2002 algunos piroclastos de la boca de las fumarolas fueron recubiertos por una pátina de piritas framboidales (Fig. 4b-d). La formación de estos sulfuros de hierro son consecuencia de la reacción del sulfuro de hidrógeno y el Fe⁺⁺, que es puesto en disponibilidad por el ataque de los gases ácidos sobre el vidrio de los piroclastos (Agusto *et al* en prensa). Esto queda evidenciado al observar que los sulfuros de hierro están vinculados a las superficies donde el vidrio fue atacado (Fig. 4e-f). La formación de estas piritas framboidales pueden explicarse de acuerdo a un modelo de agregación mediante una serie de procesos que requiere el continuo aporte de S₈ (Agusto *et al.*, en prensa). De acuerdo a estudios experimentales (Berner 1970, Sweeney y Kaplan 1973, Taylor *et al.* 1979 y Schoonen y Barnes 1991 a y b) la nucleación y crecimiento temprano de la pirita, a bajas temperaturas, ocurre mediante la progresiva conversión de monosulfuro de hierro (termodinámicamente inestable) a greigita (Fe₃S₄), pasando por los estadios intermedios de mackinawita desordenada y mackinawita (Fe_{1+x}S). Esta reacción que da lugar a la precipitación de mackinawita puede ser expresada, para pH cercanos a 7, en forma sintética de la siguiente manera (Wilkin y Barnes 1997):



Está convencionalmente asumido que la greigita es un intermediario en la formación de pirita con morfología framboidal, incluso demostrado a partir de ensayos experimentales (Sweeney y Kaplan 1973, Raiswell 1982, Morse *et al.* 1987). La conversión de mackinawita a greigita es promovida por condiciones reductoras débiles y la disponibilidad de azufre elemental (1/8 S₈ = S⁰), cuya especie no sólo está involucrada en la formación de greigita sino también posteriormente en la de pirita. La reacción que describe la formación de greigita a partir de mackinawita mediante la adición de azufre elemental es usualmente escrita de la siguiente forma (Berner 1967):



Las partículas de greigita ven afectado su comporta-

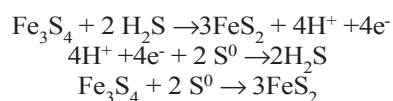


Muestra	Fecha	Fumarola	H ₂ S (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	S/C
1	19/1/97	F2	0,32	11,5	88	0,028
2	19/1/97	F3	0,54	32,5	67	0,017
3	25/1/97	F2	0,38	5,1	94,5	0,075
4	25/1/97	F3	1,74	32,5	65,8	0,054
5	25/1/97	F2	0,85	9,9	89,3	0,086
6	25/1/97	F3	1,13	35	62,3	0,076
7	28/1/97	F2	1,13	11,9	86,9	0,095
8	28/1/97	F3	3,21	45,2	51,6	0,071

Figura 6: Variación del porcentaje de agua con la relación S/C para las campañas de verano. Las líneas corresponden al modelo desarrollado por Caselli *et al.* (2002). Aquí se comparan resultados obtenidos en un mismo día y hora para ambas fumarolas. En esta figura: □: F2; Δ: 1993-1994 F2; ○: F3

miento por el juego entre las fuerzas de interacción atractivas y repulsivas, y las características magnéticas propias de la greigita (Hoffmann 1992). El resultado de las fuerzas de interacción es el equilibrio de separación entre las partículas. Luego con el alineamiento según sus polos magnéticos (consecuencia directa del magnetismo del mineral) se genera un *máximo de interacción atractivo* que permite la formación del agregado. El agregado tomaría inicialmente forma de cadenas, pero su alta superficie areal tornaría inestable esta configuración haciendo que colapse esta estructura hacia una forma más esférica. Esta disposición esférica (frambooidal) minimiza la energía por aumento del empaquetamiento y logra una configuración energéticamente más favorable.

Berner (1967) afirma que la greigita es termodinámicamente inestable en relación con la pirita (FeS₂). Con la morfología frambooidal formada y el permanente aporte de azufre (S⁰), la transformación de uno a otro se presupone que ocurre según la siguiente reacción:



Las piritas frambooidales ofrecen superficies de nucleación a partir de las cuales pueden crecer en forma secundaria, llevando a la formación de esferas homogéneas de pirita (Love y Amstutz 1966, Ostwald y England

1979, Wilkin *et al.* 1996). La formación de poliframboides aparentemente ocurre después de formarse los framboides individuales (Love 1971), tal vez durante la transformación de greigita a pirita y mediante el mismo proceso que el descrito anteriormente para la formación de un framboide (Wilkin y Barnes 1997).

Por otra parte, la presencia de depósitos de cloruro de sodio y magnesio en la fumarola F2 y sumergidas se debe probablemente a un incremento de cloruro de hidrógeno en los gases emergentes que al disolverse en el agua (del acuífero o del mar) disminuye el pH y aumenta localmente la concentración de cloruros alcanzando valores de sobresaturación.

Importancia de estas variaciones en la vigilancia volcanológica

Las técnicas actuales de vigilancia geoquímica parten de considerar que las emisiones gaseosas están en equilibrio cuando el volcán se encuentra en reposo. Cuando el sistema evoluciona o modifica su estado de equilibrio, se produce un desequilibrio en la composición de las emisiones y este desequilibrio es el indicador de la actividad.

Sin lugar a dudas, con posterioridad a la crisis sísmica de enero de 1999, se generaron una serie de variaciones composicionales en los gases fumarólicos, en especial el incremento en ambas fumarolas del contenido de SO₂, que en años anteriores no se había detectado. Este aumento de dióxido de azufre fue el responsable de la aparición de depósitos de azufre elemental y sulfuro de hierro (con morfología frambooidal) en la boca de la fumarola. La presencia por primera vez de cloruros de sodio y magnesio en las fumarolas sumergidas y superficiales desde 1993, también son un indicio de un incremento de cloruro en los gases emitidos. Otro rasgo distintivo ocurrido con posterioridad a la crisis sísmica es la homogenización composicional de ambas fumarolas. Esta variación de la composición química de los gases, junto a un importante aumento de la actividad sísmica, puede ser vinculada a la migración ascendente de intrusiones de magma hacia capas subsuperficiales. La disminución progresiva de la presión da lugar a la exsolución de los volátiles, los cuales emergerán a la superficie a través de grietas. El aumento de la proporción de SO₂ y homogenización, en comparación con años previos a la crisis, expresaría una ausencia de condiciones de equilibrio con la roca de caja y el acuífero, debido probablemente al ascenso rápido de los gases magmáticos. Durante la crisis sísmica de enero de 1992, con terremotos localizados a escasos cientos de metros de profundidad, también fueron observados en la boca de la fumarola F3 (por primera vez desde 1986), depósitos de azufre elemental, que en este caso no superaban los 20 cm de diámetro (Risso, *com. verb.*). Es posible que la inyección de magma interpretada para esta crisis sísmica (Ortiz *et al.* 1993) haya sido de menor proporción que la tratada aquí (crisis de 1999). No hay datos de la composición química de los gases fumarólicos de ese año ya que el seguimiento se inició en 1993. Con posterioridad

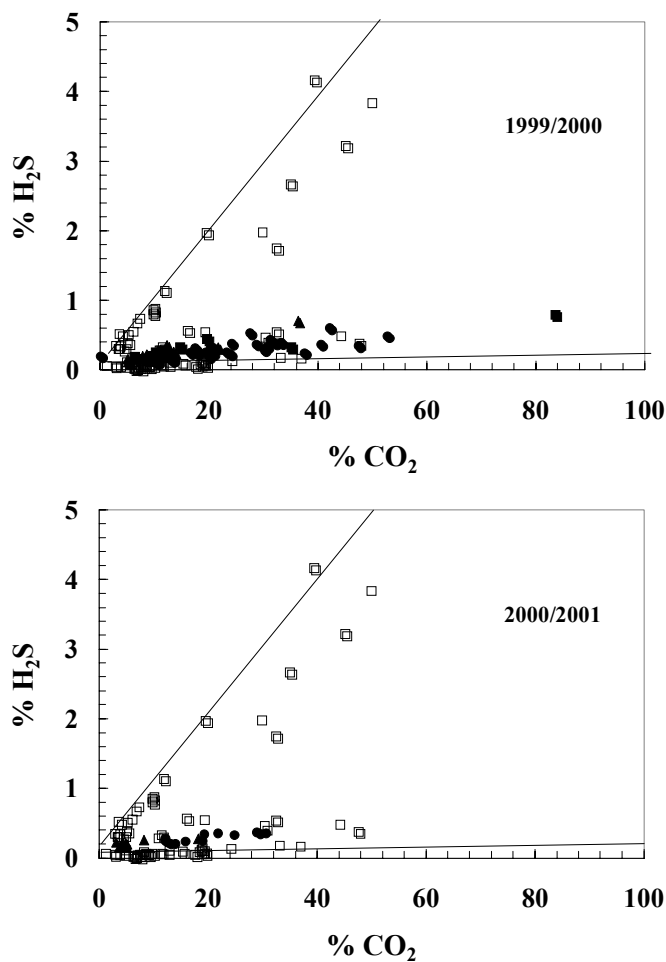


Figura 7: Variación del porcentaje de H_2S con el porcentaje de CO_2 para las campañas de verano. Los puntos abiertos corresponden a las campañas anteriores a 1999. La línea de mayor pendiente corresponde a la fumarola F2 y la de menor pendiente a la fumarola F3. En todos los casos la nomenclatura utilizada es: Δ : F2; O : F3; \square : F2n

y hasta enero de 1999, a pesar de tener una actividad sísmica moderada no se generaron los depósitos mencionados, lo cual reafirma que la última crisis sísmica está vinculada a la apertura de fracturas e inyección de magma hacia la superficie.

Por esta razón, los autores consideran que la aparición de estos depósitos, relacionados a un aumento de dióxido de azufre y cloruro de hidrógeno, junto a una homogeneización de la composición química de las fumarolas, pueden ser utilizados junto a la sísmicidad, como precursores del ascenso de magma hacia la superficie.

Consideraciones finales

La variación de la composición química de las fumarolas de la isla Decepción con posterioridad a la crisis sísmica del año 1999 se debe a un aumento del flujo gaseoso hacia la superficie. Este flujo fue de tal magnitud que atravesó el acuífero sin demasiadas perturbaciones, homo-

genizando la composición de las fumarolas en cuestión.

Este aumento del flujo gaseoso podría estar originado por el desgasado magmático de intrusiones ígneas subsuperficiales por cambios en sus condiciones de presión y temperatura. Al no alcanzar condiciones de equilibrio con la roca de caja se obtienen en superficie emisiones ricas en SO_2 que generan depósitos de azufre y sulfuros.

La información geoquímica obtenida apoya y confirma la idea de que la crisis sísmica se debió a la intrusión de diques, que posiblemente alcanzaron los 500 m de profundidad en cercanías a las fumarolas.

Comparando los tipos de depósitos presentes, el importante aumento en la proporción de los mismos como también el prolongado tiempo de generación, entre la crisis de 1999 respecto a la de 1992 nos permite inferir un aumento en la actividad en la región de la bahía Fumarolas. Esto podría deberse a un proceso de inyección magmática a una cámara somera o a la reactivación de un sistema de fallas tensionales que permiten el ascenso de bolsadas de magma a capas subsuperficiales.

Estas características geoquímicas de los fluidos emitidos por las fumarolas pueden ser utilizados en la isla Decepción como precursores de un estado pre-eruptivo y así ser uno de los elementos importantes en la vigilancia volcánica de la isla.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Antártico Argentino por el apoyo brindado para acceder a la zona de trabajo y llevar a cabo las investigaciones. A la Dra. Mar Astiz por su constante apoyo y colaboración con el aporte de elementos básicos para el muestreo de gases. Por otro lado, los autores agradecen al Lic. Pablo Mazzucelli de la empresa Anhedra por la donación de los reactivos necesarios para el muestreo y análisis químico de los gases y permitir así la continuidad de los estudios que se vienen realizando. A la Dra. Orquídea Morello por las determinaciones de rayos X de los sulfuros de hierro (piritas).

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Agusto, M. R., Caselli, A.T. y dos Santos Afonso, M., 2004. Manifestaciones de piritas framboidales en fumarolas de isla Decepción (Antártida): implicancias genéticas. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 59(1): 152-157.
- Berner, R.A., 1967. Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *American Journal Science*, 265: 773-785.
- Berner, R.A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *American Journal Science*, 268: 1-23.
- Casadevall, T.J. y Greenland, P.L., 1981. The chemistry of gases emanating from Mount St. Helens, May-September 1980. En: P.W. Lipman y D.R. Mullineaux (eds.), *The 1980 Eruptions of Mount St. Helens*, Washington, U.S. Geological Survey, Professional Papers, 1250: 221-226.
- Caselli, A., Cohen, M. y Villegas, M.T., 1994a. Geoquímica de gases fumarólicos de la isla Decepción. Su evolución e implicancias

- volcanológicas. Terceras Jornadas de Comunicaciones sobre Investigaciones Científicas Antárticas. Buenos Aires. Acta, 171-174.
- Caselli, A., Risso, C. y Cohen, M., 1994b. Análisis químicos de gases fumarólicos. Metodología empleada en el Observatorio Volcanológico Decepción. Terceras Jornadas de Comunicaciones sobre Investigaciones Científicas Antárticas. Buenos Aires. Actas, 167-170.
- Caselli, A., dos Santos Afonso, M., Risso, C., García, A. y Ortiz, R., 2002. Caracterización geoquímica de los gases volcánicos de isla Decepción (Shetland del Sur, Antártida). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 57 (1): 69-79.
- dos Santos Afonso, M. y Caselli, A.T., 2002. Variaciones en la geoquímica de gases fumarólicos de Isla Decepción (Antártida) vinculadas a intrusiones ígneas someras. XV Congreso Geológico Argentino, El Calafate, Actas I: 450-455.
- García, A. e Ibáñez, J., 1995. Informe sobre las actividades científicas de España en la Antártida durante la campaña 1994-95. Plan Nacional de I+D. Com. Interministerial Ciencia y Tecnológica (Inédito).
- García, A., Astiz, M., Villegas, M.T., Ibáñez, J., Morales, J., Carmona, E., Caselli, A., Badi, G. y Baraldo, A., 1997. Deception Island (Antarctica) Seismicity lower than previously recorded.
- García, A., Abella, A., Peña J., Velez, E. y Navarro, F., 1998. Deception Island (Antarctica) "Stable conditions, 35 hours of tremors". *Bulletin of the Global Volcanism Network (Smithsonian Institution)*, 23 (5): 8.
- Bulletin of the Global Volcanism Network (Smithsonian Institution)*, 22 (4): 10.
- Gerlach T.M. y Graeber E., 1985. Volatile budget of Kilalahuea. *Nature*, 313: 273-277
- Giggenbach W.F., 1987. Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 2:143-161.
- Giggenbach W.F., 1996. Chemical composition of volcanic gases. In *Monitoring and Mitigation of Volcano Hazards, Scarpa and Tilling (Eds.)*. Springer-Verlag, Berlin.
- Greenland, L.P., Rose, W.I. y Stokes, J.B., 1985. An estimate of magmatic gas content and gas emissions from Kilauea volcano, Hawaii. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(1): 125-129.
- Hoffmann, V., 1992. Greigite (Fe₃S₄): magnetic properties and first domain observations. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 70: 288-301.
- Ibáñez, J.M., Almendros, J., Alguacil, G., del Pezzo, E. y Morales, J., 1996. Eventos sísmicos de largo periodo en isla Decepción: evidencias de una zona volcánica activa. Resúmenes VI Simposio Español de Estudios Antárticos, 45.
- Ibáñez, J.M., Carmona, E., Almendros, J., Saccorotti, G., Del Pezzo, E., Abril, M. y Ortiz, R. AÑO The 1998-1999 seismic series at Deception Island Volcano, Antarctica. *Journal of Volcanological and Geothermal Research* (en prensa).
- Kéller, R.A., Fisk, M.R., White, W.M. y Birkenmajer, K., 1991. Isotopic and trace element constraints on mixing and melting models of marginal basin formation, Bransfield Strait, Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 111: 287-303.
- Love, L.G., 1971. Early diagenetic polyframboidal pyrite, primry and redeposited, from the Wenlockian Denbigh Grit Group, Conway, North Wales, U.K. *Journal of Sedimentary Petrology*, 41: 1038-1044.
- Love, L.G. y Amstutz, G.C., 1966. Framboidal pyrite in two andesites. *Neues Jahrbuch Mineralogie, Monatsheft* 3: 97-108.
- Martini, M. y Giannini, L., 1988. Deception Island (South Shetlands): an area of active volcanism in Antarctica. *Memoria Sociedad Geológica Italiana*, 43: 117-122.
- Morse, J.W., Millero, F.J., Cornwell, J.C. y Rickard, D., 1987. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth Science Review*, 24: 1-42.
- Ortiz, R., García, A., Risso, C. y Viramonte, J.G., 1993. Actividad volcánica en Decepción: la crisis de 1991-92. En: C.I.C.Y.T. (Ed.) V Simposio Estudios Antárticos COMPLETAR
- Ortiz, R., Valentín, A. y Grimalt, J., 1987. Actividad fumaroliana en Decepción. Estudio preliminar. II Simposio Español de Estudios Antárticos, Madrid, Acta, 229-237.
- Ostwald, J. y England B.M., 1979. The relationship between euhedral and framboidal pyrite in base metal sulfide ores. *Mineral Magmatic*, 43: 297-300.
- Piccardi, G. y Cellini-Legittimo, P., 1983. A sampling and chemical analysis procedure for fumarolic gases. *Mikrochimica Acta*, II: 159-167.
- Raiswell, R., 1982. Pyrite texture, isotopic composition, and availability of Fe. *American Journal of Science*, 282: 1244-1263.
- Schoonen, M.A.A. y Barnes, H.L., 1991a. Reaction forming pyrite: I. Nucleation of FeS₂ below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 1495-1504.
- Schoonen, M.A.A. y Barnes, H.L., 1991b. Reaction forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 1505-1514.
- Sweeney, R.E. y Kaplan, I.R., 1973. Pyrite framboid formation: laboratory synthesis and marine sediments. *Economic Geology*, 68: 618-634.
- Taylor, P., Rummery, T.E. y Owen, D.G., 1979. Reactions of iron monosulfide solids with aqueous hydrogen sulfide up to 160°C. *Journal Inorganic Nucleation Chemistry*, 41: 1683-1687.
- Vila, J., Marti, J., Ortiz, R., García, A. y Correig A.M., 1992. Volcanic tremors at Deception Island (South Shetland Islands, Antarctica). *Journal of Volcanological and Geothermal Research*, 53: 89-102.
- Villegas, M.T. y A.T. Caselli, 1993. Fumarolas de Decepción: evolución a lo largo del verano austral. Modelo de despresurización del acuífero. Vº Simposio de Estudios Antárticos, Barcelona, España, Actas: 1-15.
- Villegas, M.T., Olmedillas, J.C. y R. Ortiz, 1993. Laboratorio portátil de gases volcánicos. Vº Simposio de Estudios Antárticos, Barcelona, España. Actas: 15.
- Villegas, M.T., Caselli, A.T. y García, A., 1997a. Nuevas aportaciones en el estudio de las variaciones estacionales de los gases volcánicos de la Isla Decepción (Islas Shetland del Sur, Antártida) Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural, 93(1-4): 145-153.
- Villegas, M.T., R. Ortiz, A. Caselli y M. Cohen, 1997b. Chemical variations of fumarolic gases in Deception Island, South Shetland I., Antarctica. En: C.A. Ricci (ed.) *The Antarctic Region: Geological Evolution and Processes*. Terra Antarctica Publication pp.1077-1082, Italy.
- Viramonte J.G., G.E. Bossi y N.R. Fourcade, 1973. Estudio preliminar de los sublimados de la isla Decepción, Antártida Argentina. V Congreso Geológico Argentino, Actas I: 271-282.
- Viramonte J.G., R.J. Sureda, G.E. Bossi, N.H. Fourcade y Omarini R.H., 1974. Geochemical and Mineralogical study of the high temperature fumaroles from Deception Island, South Shetland, Antarctica. *Proceedings of the international Symposium on Volcanology, Santiago de Chile*, Bulletin Volcanologique Special Issue, IAVCEI Napoli-Italy: 543-561.
- Wilkin, R.T. y Barnes, H.L., 1997. Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 323-339.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L. y Brantly, S.L., 1996. The size distribution of framboidal pyrite: an indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 : 3897-3912.

Recibido: 4 de febrero, 2003

Aceptado: 16 de marzo, 2004