

COMUNICACIÓN

Manifestaciones de piritas framboidales en fumarolas de la Isla Decepción (Antártida): Implicancias genéticas

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

¹Dpto. Cs. Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UBA, Ciudad Universitaria, Pab.2, C.P. 1428 Núñez, Buenos Aires, Argentina. E-mail: magusto@gl.fcen.uba.ar; acaselli@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. Se da a conocer el hallazgo y la posible génesis de piritas framboidales en las bocas de las fumarolas de la isla Decepción, Antártida. Los sulfuros se han depositado en las tefras, alrededor de los fragmentos tamaño lapilli. El proceso de formación de las piritas framboidales comienza con una reacción entre el vidrio de los piroclastos y el sulfuro de hidrógeno, nucleándose y creciendo inicialmente microcristales de monosulfuro de hierro. Luego, los microcristales reaccionan a greigita y se forma un agregado de microcristales de greigita (crecimiento de framboides). Finalmente, la greigita es reemplazada por pirita. En el presente estudio se observó que las piritas se formaban a 100°C en menos de una hora.

Palabras clave: Pirita, Framboides, Fumarolas, Isla Decepción, Antártida

ABSTRACT. *Framboidal pyrite in fumaroles on Deception Island (Antarctica): Genetic implications.* Pyrite framboids have been recognized in fumaroles on Deception Island, Antarctica. The sulphide was deposited around reworked pyroclastic tephra (lapilli). The formation process starts as a reaction between glass and hydrogen sulphide, giving rise to nucleation and growth of iron monosulfide microcrystals. The microcrystals then convert to greigite, and form aggregates of uniformly sized microcrystals (development of framboids). Finally, greigite is replaced by pyrite. In this study pyrite was observed forming at 100°C in less than one hour.

Key words: Pyrite, Framboids, Fumarole, Deception Island, Antarctica

Introducción

La Isla Decepción (62°57'LS; 60°38'LO; Fig. 1a) es uno de los tres volcanes emergidos que forman parte de un complejo volcánico que se desarrolló en el eje del rift del estrecho del Bransfield (González-Ferrán *et al.* 1971). Esta cuenca de tras-arco se desarrolló sobre corteza continental extendida entre la península Antártica y las islas Shetland del Sur. La isla Decepción es un gran estratovolcán con un diámetro basal sumergido de 30 km y una altura de 1500 m desde el fondo marino. Actualmente constituye el foco volcánico más activo del área, con una historia eruptiva reciente durante los años 1967, 1969 y 1970. Las cuencas de tras-arco tienen un gran potencial metalogenético, particularmente por mineralizaciones de sulfuros masivos de origen hidrotermal. En este sentido, la isla Decepción ofrece una oportunidad única para estudiar la evolución de un volcán activo vinculado con procesos formadores de mena en ambientes de rift de cuencas de tras-arco. Rey *et al.* (1995, 1997) dieron a conocer

la existencia de anomalías de Fe, Mn, Zn, As y Ba en sedimentos del fondo de la caldera (Puerto Foster) vinculándolas a procesos hidrotermales.

Actualmente existen en la isla una serie de zonas superficiales geotérmicamente anómalas (Fig. 1a), de diferentes temperaturas, con emisiones gaseosas de variada composición química (Ortiz *et al.* 1987; Martini y Giannini 1988; Villegas y Caselli 1993; Villegas *et al.* 1997a y b; Caselli *et al.* 1994; Caselli *et al.* 2002; entre otros). 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. Con posterioridad a una importante crisis sísmica ocurrida durante el verano de 1999, vinculada a la intrusión de diques a capas subsuperficiales (dos Santos Afonso y Caselli 2002), se observaron en las bocas de la fumarola, depósitos de piritas cubriendo a los piroclastos.

Las reacciones que dan lugar a la formación de framboides de piritas no son muy claras, e incluso varios autores divergen en sus opiniones respecto a un origen

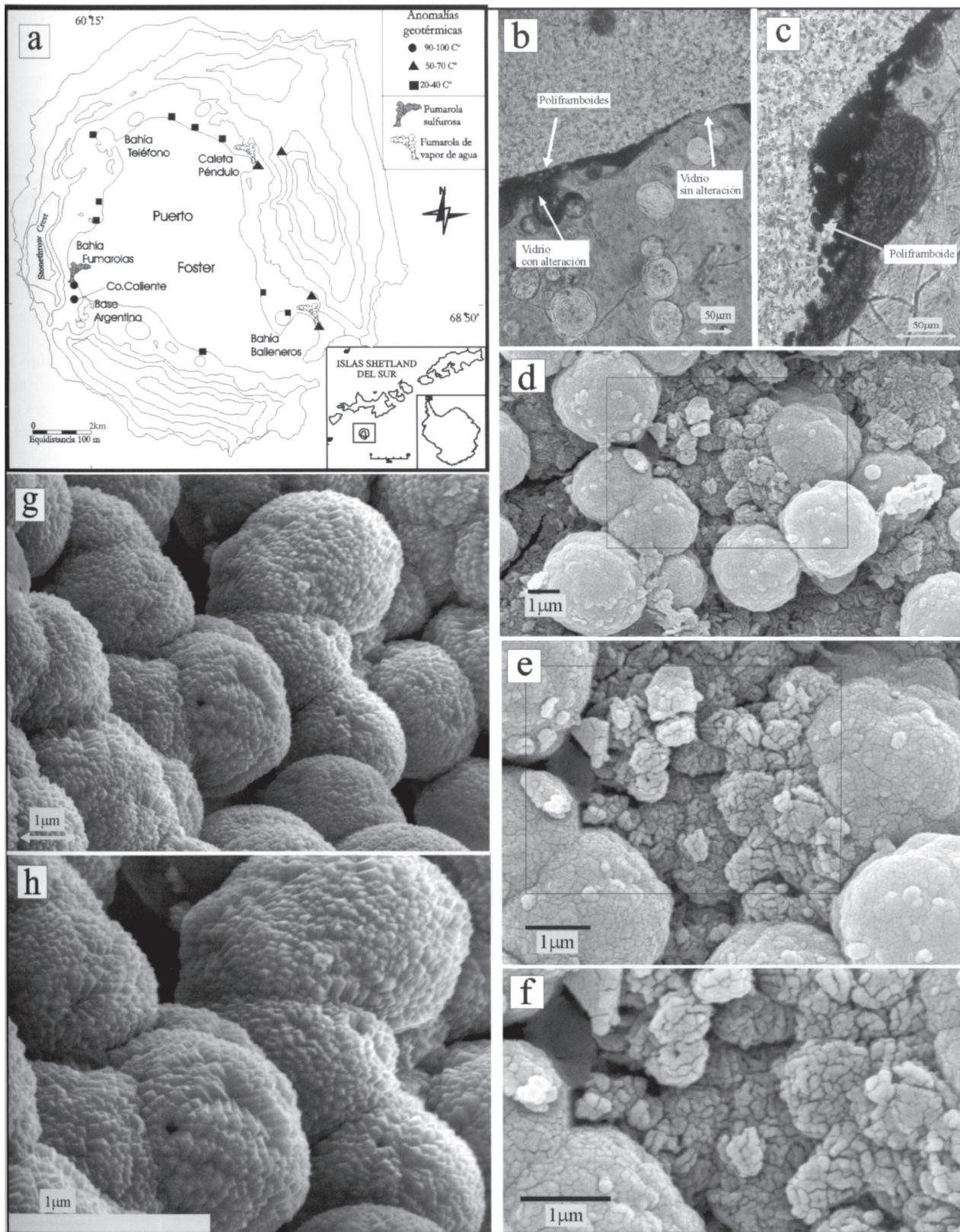


Figura 1: a, Mapa topográfico y de ubicación de la isla Decepción. Se indican las zonas con anomalías térmicas y la localización de los principales campos de fumarolas de la isla; b y c, Microfotografías de secciones delgadas (sin analizador) de las piritas depositadas sobre un piroclasto, obsérvese que las mismas están vinculadas únicamente a sectores donde el vidrio ha sido alterado; d, e y f, detalle y vista general de agregados subsféricos de framboides (poliframboides) donde se observan por lo menos dos jerarquías de tamaños; g y h, detalle de los framboides donde se observan agregados de cristales euhedrales debido a crecimiento secundario de pirita.

inorgánico. En este trabajo se da a conocer el hallazgo y se analiza la génesis de estos depósitos de sulfuros de hierro como también el origen de su morfología.

Descripción del sistema fumarólico y resultados geoquímicos

Las fumarolas estudiadas presentan temperaturas de 98-99°C en la boca de salida y con una fuerte atenuación al alejarse de ellas. Estas fumarolas atraviesan acuíferos de diferentes características, principalmente debido a que corresponden a productos de la fusión de hielo y nieve, y consecuente percolación de agua fresca a través de los depósitos piroclásticos, con disímil ingreso de agua marina entre ambas fumarolas (Caselli *et al.* 2002).

Respecto a la composición química de las emanaciones gaseosas, después del vapor de agua, el dióxido de carbono es el constituyente más importante, con concentraciones menores de sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, nitrógeno, hidrógeno, oxígeno, argón y metano, además de cantidades significativas de etano en algunas muestras. Es de destacar que el 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 la presencia de un aumento en la proporción de este gas en las fumarolas durante las campañas analizadas. Respecto al porcentaje de CO₂ y H₂S no se han registrado cambios sustanciales en estos años respecto a los previos a 1999.

A partir del año 1999, se observan alrededor de las bocas de salida de las fumarolas depósitos de azufre elemental (S₈), en un radio aproximado de 1,50 a 2 metros y piroclastos cubiertos por una pátina de sulfuro de hierro en la boca de salida (Fig. 1b y c). Además se determinó experimentalmente que a los objetos de hierro oxidados enterrados en la fumarola se les formaba en toda la sección sepultada una pátina continua de sulfuros en menos de una hora de exposición. Las acumulaciones de azufre se advirtieron prácticamente en forma continua durante los veranos de 1999 (post-crisis, Ibañes *comunic. pers.*), 2000 y 2002, pero las de sulfuro sólo en algunos días del verano del 2000 y durante todos los días de muestreo del año 2002. Ambos depósitos se generaron en días donde se detectó un aumento apreciable del contenido de SO₂ en el flujo gaseoso. En la zona de los cráteres de la erupción de 1969, sobre fumarolas de alta temperatura (>100°C), Viramonte *et al.* (1973, 1974) también detectaron acumulaciones de azufre elemental, entre otros minerales, pero no de sulfuros.

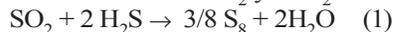
Estudios con microscopía electrónica y espectroscopia dispersiva de rayos X (EDAX) sobre los sulfuros formados, indicaron que se trata de sulfuro de hierro con morfología frambooidal (Fig. 1). Mediante técnicas de difracción de rayos X se determinó que el único mineral existente es pirita. Se las observa como agregados esféricos (framboides o esférulas) de cristales equigranulares, de tamaños del orden de 0,2 micrómetros promedio. Estos a su vez se presentan frecuentemente como agregados subsféricos

de framboides con diámetros de distintos órdenes de magnitud, que varían entre 0,6 y 10 micrómetros (poliframboides, Fig. 1d, e y f).

Discusión

Las fumarolas de la isla Decepción tienen un fuerte carácter hidrotermal, es decir, son sistemas a bajas presiones y con contenidos mayoritarios de vapor de agua (Casadevall y Greenland, 1981). La inyección de magma a capas subsuperficiales ocurrida en el año 1999 generó cambios en las condiciones de presión y temperatura del fundido dando lugar a una mayor exsolución de volátiles. 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. Como este gas tiene viscosidades muy bajas puede escaparse del reservorio a través de grietas, dando lugar a una pérdida de gas lenta pero continua detectable en superficie (Greenland *et al.* 1985; Gerlach y Graeber 1985). Éstos, al ascender por fisuras a superficie no alcanzan condiciones de equilibrio con la roca de caja, emergiendo como emisiones ricas en SO₂ (dos Santos Afonso y Caselli 2002, Caselli *et al.* en preparación). Vinculado temporalmente a estas emisiones se generan en superficie depósitos de azufre elemental y sulfuros de hierro con morfología frambooidal.

El azufre observado es el producto de la siguiente reacción redox entre el SO₂ y el H₂S:



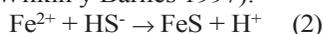
A medida que aumenta la concentración de SO₂ en las emisiones fumarólicas es mayor la formación de azufre elemental que se deposita sobre la superficie.

Si bien el azufre es el producto de la reducción de SO₂ por H₂S al salir a la atmósfera, no son en este caso tan claras las reacciones que dan lugar a la formación de esférulas de piritas. Varios autores divergen en sus opiniones respecto de un origen inorgánico. La formación de pátinas de piritas frambooidales sobre los piroclastos de la fumarola pueden explicarse mediante una serie de procesos de acuerdo a un modelo de agregación (Wilkin y Barnes 1997). Estos autores explican la formación de framboides de pirita en ambientes marinos y/o lacustres a partir de disponibilidad de Fe²⁺ y de H₂S, este último por actividad bacteriana. En nuestro caso, el sulfuro de hidrógeno proviene directamente del desgase magmático y el Fe²⁺ es puesto en disponibilidad por el ataque de los gases ácidos sobre el vidrio de los piroclastos (de composición básica). Esto queda evidenciado al observar que los sulfuros de hierro están vinculados a las superficies donde el vidrio fue atacado (Fig. 1b y c).

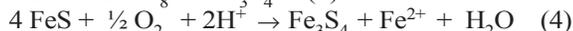
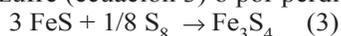
De acuerdo a estudios experimentales (Berner 1970; Sweeney y Kaplan 1973; Taylor *et al.* 1979 y Schoonen y Barnes 1991 a y b) a bajas temperaturas la nucleación y crecimiento temprano de la pirita es mediante la progresiva conversión desde el monosulfuro de hierro (termodi-

námicamente inestable) a greigita (Fe_3S_4), pasando por los estadios intermedios de mackinawita desordenada y mackinawita (Fe_{1+x}S), más que a la directa nucleación a partir de una solución.

La formación de la pirita comienza con la reacción del bisulfuro de hidrógeno (HS^-) y el ion ferroso (Fe^{2+}) para formar el bisulfuro de hierro_(aq) y posteriormente un sólido con estequiometría cercana al bisulfuro de hierro ($\text{Fe}(\text{HS})_2$) (Pohl 1954; Rickards 1989, entre otros). Este último autor observó que el pasaje del bisulfuro sólido a FeS desordenado y H_2S es casi instantáneo, y subsecuentemente en horas se transforma el FeS desordenado a mackinawita ordenada. 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):



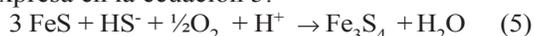
Está convencionalmente asumido que la greigita es un intermedio en la formación de pirita con morfología framboidal, incluso demostrado a partir de ensayos experimentales (Sweeney y Kaplan 1973; Raiswell 1982; Morse *et al.* 1987). La conversión de mackinawita a greigita es aparentemente promovida por condiciones reductoras débiles. Aunque ensayos realizados por algunos investigadores demostraron que es necesario una débil oxidación ya que en condiciones de ausencia total de oxígeno no se formaba greigita (Berner 1967; Sweeney y Kaplan 1973; Taylor *et al.* 1979; Schoonen y Barnes 1991b). La formación de greigita a partir de mackinawita puede ocurrir por dos caminos distintos: por adición de azufre (ecuación 3) o por pérdida de hierro (ecuación 4).



En nuestro caso la reacción involucrada en la formación de greigita es planteada en la ecuación 3, descartando la formación a partir de pérdida de hierro (ecuación 4) debido a que el hierro se encuentra formando parte de la composición química de los piroclastos (vidrios básicos). Este material volcánico estuvo presente siempre y sólo se formaron depósitos de sulfuros en las campañas mencionadas.

Wilkin y Barnes (1997) plantean dos posibles orígenes del azufre elemental necesario en la formación de greigita: especies de azufre con estados de oxidación intermedia u oxígeno disuelto que en ambos casos reaccionarían con sulfuros acuosos para producir azufre elemental.

En nuestro caso, la presencia de azufre y sulfuro de hierro es coincidente con un importante aumento de SO_2 en la fase gaseosa. Con lo cual la posibilidad de la reacción entre especies de azufre con estados de oxidación intermedia (SO_2) y sulfuros acuosos para producir azufre elemental (ver ecuación 1) es más factible que vincularlo con la reacción de oxígeno y el bisulfuro acuoso que se expresa en la ecuación 5:

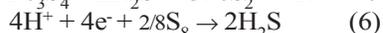
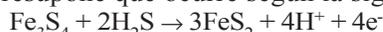


Esta última posibilidad es descartada debido a que tanto el H_2S como el O_2 se mantuvieron constantes con respecto a los años anteriores donde no se formaron dichos depósitos. Además, el incremento de los depósitos de azufre y sulfuros en la campaña 2002 coincide con el aumento

del contenido de SO_2 en las emanaciones, respecto a las del verano de 2000, indicando ésto una estrecha relación.

Los microcristales de greigita formados en la etapa anterior, cuyo tamaño es aproximadamente de 0,1 micrómetros, ven afectado su comportamiento por el juego entre las fuerzas atractivas y repulsivas que actúan sobre ellos (Wilkin y Barnes 1996, 1997) y las características propias de la greigita (Hoffmann 1992). La greigita es un mineral fuertemente magnético y es por esta característica que se supone que es un estado intermedio en la formación de pirita framboidal (Sweeney y Kaplan 1973; Roberts y Turner 1993). El resultado de las fuerzas de interacción da lugar a la separación de equilibrio entre las partículas. Con el equilibrio establecido estas condiciones magnéticas de la greigita logran el alineamiento de las partículas según sus polos magnéticos, generando así un máximo de interacción atractivo que permite la formación del agregado. El agregado inicialmente tomaría forma de cadenas pero su alta superficie areal tornaría inestable esta configuración haciendo que colapse la estructura hacia una forma más esférica. Esta disposición esférica de las partículas (framboides) disminuye la fracción vacío del agregado, minimiza la energía por aumento del empaquetamiento y logra una configuración energéticamente más favorable.

Berner (1967) afirma que la greigita (Fe_3S_4) es termodinámicamente inestable con relación a la pirita (FeS_2). De esta manera, con la morfología framboidal formada y el permanente aporte de azufre, la transformación de uno a otro se presupone que ocurre según la siguiente reacción:



Si bien se puede postular la génesis de pirita por medio de una reacción homogénea, este mecanismo no ha sido confirmado en estudios experimentales para generar morfologías framboidales. Wilkin y Barnes (1997) sostienen que la agregación de framboides es vía greigita precursora. Las piratas framboidales ofrecen superficies de nucleación a partir de las cuales pueden crecer en forma secundaria, llevando a la formación de esferas homogéneas de pirita (Figs. 1g y h) o eventualmente formas euhedrales (Love y Amstutz 1966; Ostwald y England 1979; Wilkin *et al.* 1996). Es posible que este crecimiento secundario sea importante en el mantenimiento de microcristales en agregados framboidales después de su conversión de greigita a pirita (Wilkin y Barnes 1997).

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 framboides (Wilkin y Barnes 1997).

En síntesis, la formación de los depósitos de piratas tratados en el presente trabajo son consecuencia de la reacción entre el hierro (vidrios de la tefra) y el sulfuro de hidrógeno en presencia de dióxido de azufre, ambos de origen magmático. La morfología framboidal estaría vinculada a la formación de greigita en los estadios intermedios entre el monosulfuro inicial (mackinawita) y sulfuro de hierro final (pirita).

Si bien las piritas framboidales son generalmente vinculadas a sedimentos y sedimentitas lacustres y marinas con abundante materia orgánica, Farrand (1970) menciona la presencia de éstas en rocas de origen magmático. Dicho autor lo justifica mediante la existencia de fisuras abiertas donde circularían soluciones de baja concentración de hierro y azufre que podrían dar lugar a la precipitación de sulfuros como finas partículas en suspensión. En isla Decepción se lo puede observar como producto de la interacción de los gases magmáticos con el material piroclástico, planteándose de esta manera una nueva génesis en la formación de piritas framboidales.

Respecto a la temperatura de formación, Wilkin y Barnes (1997) concluyeron que en soluciones hidrotermales el mecanismo de formación puede ocurrir a temperaturas de aproximadamente 200°C, consistente con la ocurrencia ocasional de estos sulfuros en la paragénesis de depósitos metalíferos. Como ya se mencionó anteriormente, los depósitos de piritas framboidales en las fumarolas de la isla Decepción se generaron en escasas horas y a temperaturas cercanas a los 100°C. Estos valores son consistentes con ensayos experimentales para la síntesis de greigita en laboratorio dados a conocer por Wada (1977) y Uda (1967), que arrojaron temperaturas entre 100°C y 210°C.

Consideraciones finales

El aumento del flujo gaseoso originado por el desgaseado magmático de intrusiones ígneas subsuperficiales, al no alcanzar condiciones de equilibrio con la roca de caja, resultan en emisiones ricas en SO₂ que en superficie dan origen a azufre elemental y pirita. El hallazgo de piritas con morfología framboidal en las bocas de las fumarolas de la isla Decepción indicaría un origen a partir de emanaciones gaseosas. Tanto en los ejemplos descritos por otros autores como en las experiencias de laboratorio, la reacción que da lugar a la precipitación de sulfuros framboidales es en medio acuoso. Sin embargo, en nuestro caso no está vinculada a circulación de soluciones sino a la reacción del material piroclástico con la fase gaseosa. En este trabajo se plantea una nueva hipótesis sobre la génesis de estos depósitos de origen magmático, formados en menos de una hora y a temperaturas cercanas a los 100°C.

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. Orquídea Morello por las determinaciones de rayos X de los sulfuros de hierro (piritas).

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Berner, R.A. 1967. Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *American Journal of Science* 265: 773-785.
- Berner, R.A. 1970. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science* 268: 1-23.
- Casadevall, T.J. y Greenland, P.L., 1981. The chemistry of gases emanating from Mount St. Helens, May-September 1980. In: P.W. Lipman y D.R. Mullineaux (Eds.), *The 1980 Eruptions of Mount St. Helens*, Washington, U.S. Geological Survey, Professional Paper 1250: 221-226.
- Caselli, A., Cohen, M. y Villegas, M.T., 1994. Geoquímica de gases fumarólicos de la isla Decepción. Su evolución e implicancias volcanológicas. Terceras Jornadas de Comunicaciones sobre Investigaciones Científicas Antárticas (Buenos Aires) Actas: 171-174.
- 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, M. y Caselli, A.T., 2002. Variaciones en la geoquímica de gases fumarólicos de Isla Decepción (Antártida) vinculadas a intrusiones ígneas someras. 15 Congreso Geológico Argentino (El Calafate), Actas I: 450-455.
- Farrand, M., 1970. Framboidal sulphides precipitated synthetically. *Mineral. Deposita* 5: 237-247.
- Gerlach, T.M. y Graeber, E., 1985. Volatile budget of Kilalahuea. *Nature* 313: 273-277
- González-Ferrán, O., Munizaga, F. y Moreno, H., 1971. Síntesis de la evolución volcánica de isla Decepción y la erupción de 1970. Instituto Antártico Chileno. Serie Científica 2: 1-14.
- 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.
- Love, L.G., 1971. Early diagenetic polyframboidal pyrite, primary 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 Monatshefte* 3: 97-108.
- Martini, M. y Giannini, L., 1988. Deception Island (South Shetlands): an area of active volcanism in Antarctica. *Memoria Società Geologica 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., Valentín, A. y Grimalt, J., 1987. Actividad fumaroliana en Decepción. Estudio preliminar. II Simposio Español de Estudios Antárticos (Madrid) Actas: 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.
- Pohl, H.A., 1954. Deformation and dissolution of metal sulfides. *Journal American Chemistry Society* 76: 2182-2184.
- Raiswell, R., 1982. Pyrite texture, isotopic composition, and availabilities of Fe. *American Journal of Science* 282: 1244-1263.
- Rey, J., Somoza, L. y Martínez-Frías, J., 1995. Tectonic, volcanic and hydrothermal event sequence on Deception Island, Antarctica. *Geo-Marine Letters* 15: 1-8.
- Rey, J., Somoza, L., Martínez-Frías, J., Benito, R. y Martín Alfageme, S., 1997. Deception Island (Antarctica): a new target for explorations of Fe-Mn mineralization?. In: Nicholson, K. Hei, J.R., Buhn, B. y Dasgupta, S., (Eds.). *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. Geological Society Special Publication 15: 239-251.
- Rickard, D.T., 1989. Experimental concentration-time curves for the iron (II) sulphide precipitation process in aqueous solutions and their interpretation. *Chemical Geology* 78: 315-324.
- Roberts, A.P. y Turner, G.M., 1993. Diagenetic formation of ferromagnetic iron sulphide minerals in rapidly deposited marine

- sediments, South Island, New Zealand. *Earth Planetary Science Letters* 115: 257-273.
- 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.
- Uda, M., 1967. The structure of synthetic Fe₃S₄ and the nature of transition to FeS. *Z. Anorganische Allgemeine Chemie* 350: 105-109.
- Villegas, M.T. y Caselli, A.T., 1993. Fumarolas de Decepción: evolución a lo largo del verano austral. Modelo de despresurización del acuífero. 5 Simposio de Estudios Antárticos (Barcelona), Acta: 1-15.
- 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., Ortiz, R., Caselli, A. y Cohen, M., 1997b. Chemical variations of fumarolic gases in Deception Island, South Shetland I., Antarctica. In *The Antarctic Region: Geological Evolution and Processes*. C.A. Ricci ed. Terra Antarctica Publication. 1077-1082.
- Viramonte J.G., Bossi, G.E. y Fourcade, N.R., 1973. Estudio preliminar de los sublimados de la isla Decepción, Antártida Argentina. 5 Congreso Geológico Argentino, Actas 1: 271-282.
- Viramonte J.G., Sureda, R.J., Bossi, G.E., Fourcade, N.H. y Omarini R.H., 1974. Geochemical and Mineralogical study of the high temperature fumaroles from Deception Island, South Shetland, Antarctica. *Bulletin Volcanologique, Special Issue, IAVCEI Napoli-Italy*: 543-561.
- Wada, H., 1977. The synthesis of greigite from up polysulfide solution at about 100°C. *Bulletin Chemistry Society Japan* 50: 2615-2617.
- Wilkin, R.T. y Barnes, H.L., 1996. Pyrite formation by reactions iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 4167-4179.
- 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: 1 de marzo, 2004