# GASES VOLCÁNICOS Y EVENTOS ERUPTIVOS

#### M. Martini

Dep. Ciencias de la Tierra. Univ. de Florencia. Vía La Pira, 4. 50121 Florencia (Italia)

## INTRODUCCIÓN

La desgasificación del magma aparece ya en las primeras investigaciones científicas jugando un papel primordial en la actividad volcánica (Dolomieu, 1788; Spallanzani, 1792); una primera síntesis de la información disponible, sin embargo, aparece algunas décadas más tarde. Basándose en las observaciones de las fumarolas del Vesubio, Sainte-Claire Deville (1856) propuso la clasificación siguiente:

- 1) Fumarolas secas, emitidas directamente de las lavas incandescentes.
- 2) Fumarolas ácidas conteniendo ácidos clorhídrico y sulfuroso además de vapor de agua.
- 3) Fumarolas con vapor de agua y sulfuro de hidrógeno.
- 4) Mofetas, emiten vapor de agua y dióxido de carbono.
- 5) Emisiones de vapor de agua.

Sainte-Claire Deville enunció también las leyes:

- a) La naturaleza de las exhalaciones emitidas en el mismo sitio cambia con el tiempo transcurrido desde el inicio de la erupción.
- b) La naturaleza de las exhalaciones emitidas en diferentes puntos cambia con la distancia al centro eruptivo.

Los primeros datos químicos de fumarolas volcánicas publicados por Fouque en 1865 (Tabla 1) están de acuerdo con esta clasificación.

Fumarola		1	2	3	4
Temperatura	°C	360	250	150	100
Ácidos Clorhídrico y					
Sulfuroso	%	73,80	66,00	27,19	7,30
Ácido carbónico	%	23,40	22,00	59,62	68,80
Oxígeno	%	0,52	2,40	2,20	2,70
Nitrógeno	%	2,28	9,60	10,99	11,20
Sulfuro de Hidrógeno	%	_	_	-	10,70

Tabla 1. Análisis químico de las fumarolas de Vulcano (Fouque, 1865).

El conocimiento de los componentes químicos de los gases volcánicos y sus concentraciones ha ido incrementándose desde entonces y se cuenta con recopilaciones muy significativas (Allen, 1922; Sicardi, 1940; Jaggar, 1940; White y Waring, 1963). Las relaciones entre la composición química de las fases gaseosas y la actividad volcánica, sin embargo, no eran el principal propósito de investigación no existiendo, por ello, demasiados ejemplos válidos (Tazieff y Tonani, 1963; Iwasaki et al., 1963; Noguchi y Kamiya, 1963; Elskens et al., 1969; Menyailov, 1975). De ahí que el uso de la geoquímica de gases en investigación volcanológica no esté muy extendido. Además, "cada volcán

presenta variaciones únicas de los procesos generales del volcanismo, y la historia de un volcán no puede ser siempre usada para diagnosticar los síntomas de otro" (Decker, 1974).

## COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS GASES VOLCÁNICOS Y SU RELACIÓN CON LA ACTIVIDAD ERUPTIVA

Matsuo (1960) introdujo la diferencia fundamental entre gases procedentes de la corteza terrestre (vapor de agua y dióxido de carbono) y los originados en el magma (otros componentes); de acuerdo con ello, la variación en la composición química de los gases volcánicos, según la actividad de un sistema volcánico, puede ser considerada como una contribución variable de estas dos fuentes.

Los gases son liberados de un magma que contiene volátiles al disminuir la presión confinante; esta disminución puede ser resultado de la apertura de fracturas o de un movimiento ascensional del magma. Los coeficientes de reparto entre el vapor y el magma son parcialmente conocidos; los datos experimentales obtenidos hasta ahora (Wyllie y Tuttle, 1961; Kilinc y Burham, 1972; Mysen et al., 1976; Manning et al., 1980; Matsuo, 1986; Carrol y Rutherford, 1987; Shinohara et al., 1989; Webster, 1992), sin embargo, parecen suficientes para inducir el siguiente orden de liberación o escape de volátiles: C > S > Cl > H<sub>2</sub>O > F. Las concentraciones de los diferentes elementos en los gases fumarólicos a temperatura y presión constantes aumentan de F a C, mientras que a temperaturas mayores y presiones confinantes más bajas se favorece la liberación de componentes menos volátiles. Las concentraciones de agua observadas en gases volcánicos, se incrementan notablemente por las fuertes contribuciones corticales, como sugirió Matsuo (1960), y las composiciones isotópicas en relación a  $\delta D$  y  $\delta^{18}$ O permiten distinguir diferentes procesos naturales (Allard, 1986).

Los datos disponibles de las composiciones químicas de los gases fumarólicos de diferentes sistemas permiten obtener unas reglas generales (Martini, 1989). Los óxidos de carbono representan la componente más importante de los gases secos. La contribución del metamorfismo térmico del material carbonático de la corteza a los gases volcánicos es muy probable, salvo algunas excepciones de sistemas hidrotermales a lo largo de los ejes de expansión del fondo oceánico, en los que el manto aparece como la fuente más importante (Mizutani y Sugiura, 1982; Allard, 1983; Gerlach y Thomas, 1986; Menyailov et al., 1986). La intrusión de un cuerpo magmático en la corteza también provoca reacciones entre el magma y la roca encajante, en las que también interviene el agua. De acuerdo con estudios teóricos previos (Ellis, 1957; Matsuo, 1960; Heald et al., 1963; Gerlach y Nordlie, 1975; Volkov y Ruzaykin, 1976; Sabroux, 1979) y con los datos termodinámicos disponibles, el azufre y el hidrógeno aparecen como los principales producirse también ácido clorhídrico (Gay-Lussac, 1823; Ellis, 1957).

Para un sistema dado, cualquier cambio en la composición de las rocas corticales que reaccionan con el magma intruido, probablemente requiere largos periodos de tiempo, mientras que la cantidad y salinidad de agua de los acuíferos que participan en las reacciones, puede variar mucho más rápidamente.

Una tendencia general que puede ser válida para todo sistema, se ilustra proyectando los componentes  $C - S - (HCl+H_2)$  en un diagrama ternario (Figura 1). Incluso, si imaginamos diferentes orígenes para todos los componentes, la importancia del carbono siempre se intensifica a bajas temperaturas, como resultado de una contribución magmática menor o por la absorción de elementos más ácidos por acuíferos someros y superficiales.



Figura 1. Distribución de carbono, azufre, hidrógeno, y ácido clorhídrico en gases fumarolicos de áreas volcánicas diferentes. 1, Caldeira Velha, Azores; 2, Ribeira Grande, Azores; 3, Furnas, Azores; 4, Esguicho, Azores; 5, Pisciarelli, Italia; 6, Solfatara, Italia; 7, Casa Diablo, E.U.A.; 8, Makaroyen, Indonesia; 9, Lahendong, Indonesia; 10, Tizate, Nicaragua; 11, San Jacinto, Nicaragua; 12, Los Azufres, México; 13, Lassen, E.U.A.; 14, Vulcano (playa), Italia; 15, Vulcano (cráter), Italia; 16, Usu, Japón; 17, Usu, Japón; 18, Showa-shinzan, Japón; 19, Tolbachik, Rusia (Fedotov, 1984); 20, Noboribetsu, Japón; 21, Nevado del Ruiz, Colombia; 22, San Cristobal, Nicaragua (IA Menyailov, com. pers.); 23, Momotombo, Nicaragua; 24, Kilauea, E.U.A. (Greenland, 1984); 25, Erta Ale, Etiopía (Giggenbach y Le Guern, 1976); 26, Arenal, Costa Rica (JL Cheminee, com. pers.); 27, Poas, Costa Rica; 28, White Island, Nueva Zelanda; 29, Ebeko, Rusia (Menyailov et al., 1985); 30, Ontake-san, Japón (Ossaka et al., 1980a); 31, Popocatépetl, México; 32, Irazú, Costa Rica; 33, Puracé, Colombia; 34, Galeras, Colombia.

Contribuciones más importantes de gases magmáticos o la influencia limitada de acuíferos, pueden producir concentraciones más altas de azufre. El hidrógeno y el ácido clorhídrico se cree que se producen por reacciones que ocurren en la corteza con la participación de agua. Sin embargo, las concentraciones actuales de agua observadas en emisiones gaseosas parecen ser contribución de acuíferos superficiales o someros, que no pueden modificar la contribución de otros componentes. El vértice del carbono puede ser entonces considerado como un límite inferior de temperatura y el azufre puede considerarse como el principal indicador de la influencia magmática; el hidrógeno y el ácido clorhídrico indicarían la importancia de la participación del agua en las reacciones entre magmas intrusivos y rocas corticales. La información existente en los volcanes cuyos puntos representativos se muestran en la figura 1, parece suficientemente consistente con este esquema general.



Figura 2. Distribución de flúor, boro y amoníaco en condensados de gases fumarólicos de diferentes áreas. 1, Poás, Costa Rica; 2, Stromboli, Italia; 3, Nevado del Ruiz, Colombia; 4, Galeras, Colombia; 5, Colima, México; 6, Usu, Japón; 7, Momotombo, Nicaragua; 8, Mount St. Helens, E.U.A.; 9, Showa-shinzan, Japón; 10, White Island, Nueva Zelanda; 11, Puracé, Colombia; 12, Mutnovsky, Rusia; 13, El Chichón, México; 14, Lonquimay, Chile; 15, Vulcano (1978), Italia; 16, Vulcano (1992), Italia; 18, Vulcano (1999), Italia; 19, Kilauea, E.U.A.; 20, Merapi, Indonesia; 21, Irazu, Costa Rica; 22, Papandayan, Indonesia.

A veces, sólo aparecen en la superficie de los sistemas volcánicos los condensados de fases gaseosas o emisiones de gas a baja temperatura; la mayor parte de los principales componentes de los gases fumarólicos no puede ser recogida cuantitativamente a las temperaturas de condensación (Piccardi, 1982) y el diagrama ternario de las figuras 2 y 3, representa un intento de utilizar la composición química con relación a los elementos menores en condensados y gases a baja temperatura. Debido a su correlación positiva con la temperatura, observada siempre en gases volcánicos, el flúor representa mejor la importancia de una contribución magmática; el boro es movilizado principalmente en fase gaseosa (Pauling, 1964; Tonani, 1970), y el amoníaco deriva de la disolución de amoníaco gaseoso formado, incluso a bajas temperaturas, al descomponerse la materia orgánica. El grupo de puntos próximos a los vértices de F, B y NH<sub>4</sub> (Figura 2) debería proporcionar una indicación preliminar respecto al proceso principal que actúa en el área: entrada de gases magmáticos, vaporización de agua, o desgasificación a baja temperatura.

Generalmente, las fumarolas de baja temperatura pueden representar el resultado de un enfriamiento de gases de alta temperatura, con la consiguiente condensación de vapor de agua, disolución de elementos ácidos y aumento de las concentraciones de  $H_2$  con respecto a  $H_2S$  por sus diferentes solubilidades. Si las salidas de gas son alimentadas por sistemas geotérmicos, también pueden observarse cantidades comparables de CH<sub>4</sub>. El grupo más próximo al vértice del hidrógeno en la Figura 3, puede pertenecer a gases originados a mayores temperaturas, el sulfuro de hidrógeno y el metano indican desgasificación predominante a baja temperatura o procesos geotérmicos, respectivamente.



Figura 3. Distribución de hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y metano en condensados de gases fumarólicos de diferentes áreas. 1, El Chichón, México; 2, Teide, Islas Canarias; 3, Usu, Japón; 4, Vulcano, Italia; 5, Galeras, Colombia; 6, Poás, Costa Rica; 7, Furnas, Azores; 8, Lassen, E.U.A.; 9, Momotombo, Nicaragua; 10, Campos Flegreos, Italia; 11, Los Azufres, México; 12, Long Valley, E.UA.; 13, El Valle del Géiser, Rusia; 14, Tacaná, México; 15, Ketetahi, Nueva Zelanda; 16, Panarea, Italia; 17, Lipari, Italia; 18, Whakarewarewa, Nueva Zelanda; 19, Tizate, Nicaragua; 20, Uzon, Rusia; 21, Copahue, Argentina; 22, Miravalles, Costa Rica; 23, Rincón de la Vieja, Costa Rica; 24, San Vicente, El Salvador; 25, Tangkubanparahu, Indonesia.

Al investigar la historia y actividad de un determinado volcán, no es fácil encontrar un criterio general para estudiar la evolución del fenómeno; basándonos en los datos disponibles sólo podemos dar interpretaciones tentativas, que representan hipótesis de trabajo que pueden ser mejoradas por otros resultados posteriores. Los sistemas naturales siguen reglas bastante más estrictas, pero lo que nosotros podemos observar en la superficie es, a menudo, resultado de diferentes procesos, así que la composición química presente en elementos liberados en profundidad no es fácilmente detectable. Por ello, las relaciones entre la composición química de los gases fumarólicos y la actividad volcánica se investiga aquí estudiando los caracteres y cambios observados en varios sistemas volcánicos, durante crisis ocurridas en las últimas décadas.

		Momotombo	Nevado del Ruiz	Tacaná	Poás
Temp. (°C)		835	85,5	89,3	117
H <sub>2</sub> O	% vol.	94,00	96,80	98,70	88.46
CO <sub>2</sub>	% gases secos	57,00	52,80	82,31	42,37
$H_2S$	%	5,00	2,80	11,54	11,61
$SO_2$	%	22,33	36,80	-	34,14
HCl	%	5,83	3,70	-	11,26
HF	%	0,30	0,62	-	0,25
В	%	0,082	0,0021	0,0015	0,0056
Br	%	0,0088	0,00030	-	0,0066
$NH_4$	%	0,0088	0,018	0,0028	0,00034
H <sub>2</sub>	%	8,50	0,65	0,063	0,26
<b>O</b> <sub>2</sub>	%	0,0017	0,028	0,0012	0,00013
N <sub>2</sub>	%	0,78	0,75	1,46	0,0028
CO	%	0,25	0,00005	-	0,00003
CH <sub>4</sub>	%	-	-	0,011	

Tabla 2. Composición química de los gases fumarólicos de cuatro volcanes.

#### **MOMOTOMBO** (Nicaragua)

Desde su último episodio eruptivo en 1905, se han venido observando fumarolas de baja temperatura en el interior del cráter. Desde los 203°C medidos en 1973, la temperatura máxima aumentó a 740°C en 1978 (Allard, 1980), 802°C en 1981 (Allard, 1986), 835°C en 1983 (Martini, 1986ª; Menyailov et al., 1986) y 886°C en 1986 (Toutain, 1987). La composición química de los gases fumarólicos en 1983 aparece en la Tabla 2.

Una contribución magmática directa, como también se deriva de las figuras 1 y 2, puede confirmarse por la observación de lava incandescente a través de las grietas del cráter. Un incremento en la relación S/C y una disminución del contenido en agua, apuntan a un descenso en la contribución de acuíferos someros, posiblemente por la explotación de un campo geotérmico próximo. El consumo progresivo de estas masas de agua, actuando como regulador químico y térmico situado entre el magma y la superficie, produce una disminución de la capacidad de enfriamiento. Por esto, el magma podría expandirse hacia la superficie, incluso si no hay fuerzas tectónicas activas. De acuerdo con esta hipótesis, no debería continuar la actividad volcánica (Martini et al., 1991b) y de hecho no ha habido ningún evento eruptivo hasta ahora.

#### **NEVADO DEL RUIZ (Colombia)**

Tras un reposo de 140 años, el volcán Nevado del Ruiz mostró síntomas de una posible reactivación en noviembre de 1984, con un incremento notable de actividad sísmica. También aumentaron las fumarolas del cráter Arenas y se estableció una situación de alerta.La composición de los gases recogidos en el fondo del cráter el 19 de octubre de 1985 (Tabla 2), a pesar de su baja temperatura, permitió detectar una contribución magmática muy importante; los puntos en las figuras 1 y 2, de hecho, se sitúan cerca de los vértices de alta temperatura. Teniendo en cuenta también el prolongado periodo de calma

relativa, esta evidencia se interpretó como indicadora del ascenso de una columna de magma profundo con un aumento notable de flujo de calor (Barberi et al., 1990). El 13 de noviembre de 1985, tuvo lugar una pequeña erupción y, debido a la fusión parcial del glaciar de la cima del volcán, se desarrollaron lahares que mataron alrededor de 25000 personas de las ciudades de Armero, Chinchina y Mariquita.

# TACANÁ (México)

La actividad del Tacaná, volcán de 4050 m de altura en la frontera entre México y Guatemala, se caracteriza durante este último siglo por actividad sísmica de pequeña intensidad, pequeñas fumarolas y emisiones de ceniza (Mooser, 1951). En diciembre de 1985, comenzó una nueva fase sísmica que culminó con un enjambre sísmico y una explosión freática el 7 de mayo de 1986. Como consecuencia, se formó una nueva fumarola con fuertes emisiones de vapor blanco (De la Cruz, comunicación oral). Un gran temor se apoderó de las autoridades y la población, al recordar las trágicas consecuencias de la erupción de 1982 en el Chichón, volcán localizado en el mismo estado de Chiapas. La composición de los gases recogidos de la todavía fuerte emisión fumaroliana, en abril de 1987, indicó que los acuíferos reaccionaban en profundidad con los gases magmáticos, produciendo el flujo intenso de vapor hacia la superficie. Por ello, se estimó como poco probable una actividad volcánica posterior (Martini et al., 1987).

## POÁS (Costa Rica)

El Poás tiene una estructura volcánica impresionante, formada por un enorme cráter normalmente lleno de agua, dando lugar en ocasiones a géiseres. Uno de éstos, producido por la emisión explosiva de gases bajo el agua, alcanzó en 1910, siete km de altura y las cenizas emitidas cubrieron una gran superficie. Tras un nuevo episodio eruptivo fuerte en 1953, el lago intracratérico se formó de nuevo, mientras que desde un pequeño domo situado en el borde, se emitían gases fumarólicos de alta temperatura (Casertano et al., 1987). La superficie del lago presentó burbujas de gas y, a veces, aparecían surtidores de agua a modo de géiser, todo ello hasta 1988. Probablemente por la apertura de nuevas fracturas en la base del cráter, el nivel del agua empezó a decrecer quedándose casi seco. La composición de los gases recogidos de una fumarola en ese suelo seco en 1992 (Tabla 2), a una relativa baja temperatura, mostró una evidencia clara de contribución directamente magmática (Figuras, 1, 2 y 3).

## **CAMPOS FLEGREOS (Italia)**

El área de los Campos Flegreos, al NO de Nápoles, se caracteriza por movimientos verticales conocidos desde la época romana, llamados bradisismos y que pueden alcanzar los 10 metros. En 1970-72 se aceleró el proceso de levantamiento produciéndose una elevación de 0,7 m que, tras un periodo estacionario de diez años, se reanudó en 1982. En otoño de 1984 se había medido un levantamiento de 1,5 metros, comenzando en 1985 un suave proceso de hundimiento (Barberi et al., 1984; Martini, 1986b). Las manifestaciones térmicas relacionadas con la actividad volcánica pasada, cuyo último episodio ocurrió en 1538 cuando se formó el cono Monte Nuovo, está representadas por las fumarolas Solfatara (160°C) y Pisciarelli (98°C).

Casertano et al., (1976) dieron la hipótesis de que un flujo convectivo de gases podría ser responsable de una transferencia de calor a la formación piroclástica saturada en la antigua caldera y que ello produciría un incremento de volumen por expansión térmica en los poros. De acuerdo con Sartoris (comunicación oral), aparece una variación en el campo local de esfuerzos como si se hubiera producido una contracción de la cámara magmática, con la apertura de fracturas preexistentes en las rocas circundantes. Puede ocurrir un aumento de flujo de calor hacia la superficie, produciendo un incremento de la circulación hidrotermal y cambios en las emisiones fumarólicas. La temperatura de las manifestaciones superficiales no puede sobrepasar el punto de ebullición de los acuíferos más someros.

La observación sistemática de la composición química de estas fumarolas comenzó en 1980, así que se dispone de esa información del periodo antes, durante y después del último proceso de levantamiento (Martini et al., 1991c). Las observaciones periódicas en lapsos breves pueden inducir a errores, especialmente por la influencia de las condiciones meteorológicas, y sólo con datos recogidos en grandes periodos de tiempo se obtiene una imagen representativa de las variaciones químicas presentes en el área. Los datos analíticos recogidos en la fumarola Bocca Grande de Solfatara, de la que hay un ejemplo en la Tabla 3, han sido usados en estudios estadísticos para interpretar los cambios de la composición química.

	CAMPOS I	FLEGREOS		VULCANO		
	1983	1998	1983	1991	1999	
Temperatura (°C)	155	160	160	408	326	
H <sub>2</sub> O (% volumen)	84,00	79,35	95,30	87,36	91,48	
CO <sub>2</sub> (% gases secos)	98,80	98,75	79,80	78,04	92,29	
$H_2S$	1,25	0,76	4,46	6,11	1,19	
$SO_2$	-	-	3,19	8,25	3,90	
HCl	0,012	0,028	10,40	5,02	0,82	
HF	0,0001	0,0001	0,011	1,23	0,119	
В	0,042	0,044	0,27	0,065	0,020	
Br	0,0001	0,0001	0,0028	0,0059	0,0005	
$NH_4$	0,042	0,056	0,0064	0,063	0,073	
H <sub>2</sub>	0,27	0,23	0,015	0,12	0,10	
$O_2 + Ar$	0,0027	0,0005	0,0013	0,0045	0,0065	
$N_2$	0,25	0,27	0,78	0,88	1,59	
CO	-	0,00012	-	0,0020	0,0094	
CH <sub>4</sub>	0,019	0,12	-	-	0,0007	

Tabla 3. Composición química de gases fumarolianos de Campos Flegreos y Vulcano.

Los coeficientes de correlación representan la forma más simple de obtener información sobre las relaciones entre las variables químicas; el tratamiento de estos coeficientes según la técnica de análisis de grupos (Davis, 1973) pone en evidencia diferentes componentes de un sistema natural. De acuerdo con este procedimiento, el dendrograma de la figura 4 muestra tres brazos principales, posiblemente correspondientes a los tres mecanismos naturales principales que contribuyen a la composición química observada. La rama que contiene H<sub>2</sub>O debería estar relacionada con las condiciones de aumento de flujo convectivo

en profundidad; en esas condiciones se favorece la vaporización de agua. CO y  $H_2$  deberían encontrarse principalmente en el flujo gaseoso. Se produce  $H_2S$ , posiblemente, por reacciones de soluciones ácidas con azufre y/o sulfuros dispersos (Cellini Legittimo y Martini, 1989). CH<sub>4</sub> puede considerarse como un producto menor del mismo proceso. Las ramas de la parte derecha del diagrama representan una desgasificación "normal" en un área geotérmica. CO<sub>2</sub>, como está relacionado con los procesos termometamórficos, es el componente más importante, al que están principalmente asociados los gases atmosféricos. NH<sub>4</sub> y B, componentes menores típicos de los fluidos geotérmicos, caracterizan la otra rama, junto con Cl, Br y F que se derivan de las soluciones salinas superficiales, recicladas en el flujo de vapor.



Figura 4. "Dendrograma" de la composición de los gases fumarólicos de Solfatara (ver texto).

Siguiendo esta interpretación, incluso como hipótesis de trabajo, las razones cuantitativas entre los elementos que pertenecen a diferentes ramas pueden dar una estimación de la importancia relativa de los componentes mencionados. De acuerdo con esto,  $H_2S/CO_2$  y  $H_2/N_2$  han sido utilizados desde 1980 como indicadores de la evolución de la deformación del suelo; sus cambios con el tiempo permitieron, en diciembre de 1984, pronosticar el final del levantamiento. La concordancia con la situación actual del fenómeno (Figura 5) parece confirmar la premisa inicial, así que estas razones pueden considerarse como un parámetro útil.

La evolución temporal de la composición de los gases fumarólicos ha sido investigada por medio del análisis del factor estadístico. Por este procedimiento se obtiene una simplificación del sistema, trabajando con un reducido número de factores relacionados con las diferentes variables, que pueden explicar las variaciones temporales (Joreskog et al., 1976).



**Figura 5.** Variación con el tiempo de las razones  $H_2S/CO_2$  y  $H_2/N_2$  para las fumarolas de Solfatara; también se muestra al mismo tiempo la variación en la deformación del terreno y la energía sísmica liberada (Extraído de Martini et al., 1991c).

De acuerdo con los resultados de la Tabla 4, el factor 1 está posiblemente relacionado con el flujo de calor de origen profundo antes mencionado, explicando el 39% de la varianza total, y aparece como el mecanismo natural más importante que actúa durante el periodo considerado. Su variación temporal, que puede representar las condiciones generales del sistema, se muestra en la figura 6; los valores positivos, que culminan al final de 1983, pueden asociarse con las condiciones favorables para el levantamiento del suelo, mientras que el fuerte decrecimiento posterior se asocia con los valores negativos hasta mediados de 1987. La situación "tranquila" que continúa desde entonces, parece consecuencia del agotamiento del proceso. Una contracción de la cámara magmática, localizada a una profundidad de varios km, se había supuesto previamente como el mecanismo natural responsable del fenómeno bradisísmico; los últimos datos recogidos parecen ajustarse a esta hipótesis con bastante exactitud.

Factor	Variables asociadas	Varianza
1	$H_2O$ , $H_2S$ , $H_2$ , $CH_4$	0.39
2	HCl, B, NH <sub>4</sub>	0.23
3	$N_2, O_2$	0.14

Tabla 4. Resultados del análisis para las muestras recogidas en Bocca Grande, Campos Flegreos, de 1980 a 1992.



Figura 6. Resultado del análisis (ver texto).

## **VULCANO** (Italia)

El último proceso eruptivo en Vulcano comenzó en agosto de 1888 y se prolongó hasta marzo de 1890; desde entonces continúan las descargas significativas de gases de intensidad variable. La observación sistemática de la composición química de los gases fumarólicos empezó en 1977 y se han recogido muestras a intervalos regulares hasta 1999. Los cambios temporales de las temperaturas máximas se muestran en la figura 7. Con respecto a la composición química de las emisiones gaseosas, desde 1978 se ha seleccionado una fumarola representativa situada dentro del cráter, cuyas variaciones se muestran en la Tabla 3.



Figura 7. Cambios en el tiempo de la temperatura máxima en Vulcano.

La historia reciente de Vulcano se caracteriza por cambios en las concentraciones relativas de dióxido de carbono, azufre y ácido clorhídrico de los gases fumarólicos. Según puede verse en la figura 8, en la que se presenta una secuencia cronológica desde 1977 a 1993, hubo en un principio contribuciones variables de HCl, para una razón constante de C/S; después, diferentes contribuciones de  $CO_2$ , modificaron el sistema para razones S/HCl constantes. La figura 9 muestra que la variable C/S es debida principalmente a fluctuaciones en las concentraciones de H<sub>2</sub>S. Además, los cambios temporales en la concentración de agua y de la razón H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> coinciden (Figura 10). La interpretación de estos datos se resume a continuación (Martini, 1993).



Figura 8. Diagrama de la composición media anual de C-S-Cl en Vulcano desde 1977 hasta 1993.



Figura 9. Diagrama de la composición media anual de C-H<sub>2</sub>S-SO<sub>2</sub> en Vulcano desde 1977 hasta 1993.



Figura 10. Variación en tiempo de agua y razón H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, en Vulcano.

El periodo de 1977 a mediados de 1984 se caracteriza por un aporte al sistema de aguas con alto contenido en cloruros (posiblemente de agua de mar, salobres) en respuesta al incremento de permeabilidad producida por los esfuerzos que culminaron con los eventos sísmicos de 1978 y 1984. En 1984 pudo ocurrir un aumento de la contribución de los fluidos magmáticos caracterizados por una elevada relación de gas/agua. En 1985 empezó una recarga más significativa de agua del subsuelo al sistema, con entrada de H<sub>2</sub>S como consecuencia de las reacciones de las soluciones ácidas antes mencionadas con sulfuros y azufre dispersos.

De acuerdo con el resultado del tratamiento del análisis del factor estadístico (Tabla 5), el factor 1 se asocia con la contribución de agua caliente (recarga caliente), el factor 2 con las componentes marinas en los acuíferos someros (recarga fría) y el factor 3 con gases magmáticos secos. La variación temporal de los valores de los diferentes factores (Figura 11) indica un aumento de la importancia del factor 1 desde 1985 a 1992; el factor 2 presenta un pico correspondiente al evento sísmico de 1984, mientras que el factor 3 tiene menos variaciones. Por ello, el aporte de gases magmáticos secos parece ser el principal proceso desde 1977 a 1982. En 1984 se produce la recarga fría acompañada de sismicidad, y la recarga caliente caracterizó el periodo de máxima inestabilidad del sistema.

Factor	Variables asociadas	Varianza
1	Temp., H <sub>2</sub> S, HF, NH <sub>4</sub>	0.39
2	HCl, B, Br	0.26
3	$SO_2, CO_2$	0.20

Tabla 5. Resultados del análisis para muestras recogidas en Vulcano desde 1977 a 1993.



Figura 11. Resultado del análisis (ver texto).

## **ISLAS CANARIAS (España)**

Las manifestaciones de Teneguía y Timanfaya indican una contribución muy importante de gases atmosféricos y parecen fundamentalmente producidas por procesos conductivos; en la composición de las fumarolas del Teide, por el contrario, se detecta una influencia magmática, aunque débil (Tabla 6).

		TEIDE	TENEGUÍA	TIMANFAYA
Temp.	°C	85	290	610
$CO_2$	%	98,15	1,00	0,03
CH <sub>4</sub>	%	0,0037	0,0014	0,0020
H <sub>2</sub>	%	0,72	0,001	0,01
N <sub>2</sub>	%	1,01	79	99
<b>O</b> <sub>2</sub>	%	0,017	20	0,8
He	%	-	0,001	0,002
$H_2S$	%	0,067	-	-
CO	%	0,018	-	-

Tabla 6. Emanaciones gaseosas actuales en Canarias.

# PRECURSORES QUÍMICOS DE LA ACTIVIDAD VOLCÁNICA

No se tiene todavía suficiente información sobre los datos químicos recogidos durante periodos largos de tiempo en fumarolas volcánicas (Ossaka et al., 1980b; Hirabayashi et al., 1982; Menyailov et al., 1985; Giggenbach, 1987). Teniendo en cuenta los datos de Campos Flegreos y Vulcano, sin embargo, parece posible formular indicaciones generales (Martini et al., 1991a).

La ocurrencia de variaciones significativas en la composición química de los gases fumarólicos no puede ser considerada por sí misma como un precursor de actividades eruptivas; los volcanes deben considerarse sistemas fluctuantes que, ocasionalmente, culminan en una erupción. Debido a su naturaleza, los elementos gaseosos son sensibles a cualquier cambio físico-químico que sucede en profundidad y los sistemas volcánicos, que son cerrados con respecto a la ascensión del magma, no lo son con respecto a los gases. ¿Podemos establecer entonces algún tipo de umbral, a partir del cual los cambios químicos pueden ser relevantes para pronosticar una actividad eruptiva inminente?. La respuesta no es fácil, principalmente porque existen muy pocos casos históricos de los que se tengan suficientes datos químicos para comparar. Sin embargo, algo se puede deducir o inferir, incluso sin un amplio paquete de información.

El paso de la situación de reposo a la erupción, ocurre tras una perturbación de la situación de equilibrio. Las temperaturas de equilibrio aparente pueden calcularse a partir de la composición de los gases fumarólicos. Por comparación de estas temperaturas con las medidas directamente en la salida de las fumarolas, se puede obtener una indicación preliminar sobre el equilibrio o desequilibrio entre los elementos químicos (Gerlach, 1980; Giggenbach et al., 1986; Giggenbach, 1987).



**Figura 12.** Comparación entre temperaturas de equilibrio aparentes, calculadas según Greenland (1984), y temperaturas observadas para diferentes volcanes. EA, Erta Ale (Giggenbach y Le Guern, 1976); K, Kilahuea (Greenland, 1984); T, Tolbachik (Fedotov, 1984); M, Momotombo; NG, Ngauruhoe (Giggenbach et al., 1986); SC, San Cristobal (IA Menyailov, com. pers.); U, Usu; SH, Mount St. Helens; WI, White Island; PP, Papandayan (Giggenbach et al., 1986); G, Galeras; P, Poas; E, Ebeko (Menyailov et al., 1985); R, Nevado del Ruiz.

La Figura 12 muestra las temperaturas observadas en diferentes volcanes, proyectadas en función de la temperatura de equilibrio aparente calculada, teniendo también en cuenta las reacciones en las que interviene el agua, el carbono y el azufre (Greenland, 1984). Los valores de la línea de puntos, que representan un intervalo de confianza del cálculo, son considerados como indicadores de las condiciones de equilibrio, esto es, no ocurrió enfriamiento conductivo o adiabático durante el ascenso del gas a la superficie.

Para San Cristóbal y White Island, aparecen diferencias de más de 100°C entre las temperaturas observadas y las calculadas, que se atenúan por reacciones con aguas subterráneas. Las condiciones más evidentes de desequilibrio aparecen en el Nevado del Ruiz, Ebeko, Galeras, Poás y Vulcano. Erupciones explosivas ocurrieron en Nevado del Ruiz en 1985, en Ebeko en 1987 y en Galeras en 1993; los cambios significativos en la actividad desgasificadora continúan desde 1988 en Poás, mientras que nuevas fumarolas, emitiendo gases a alta temperatura, aparecieron en Vulcano a comienzos de 1987.

El amortiguamiento del ascenso de gases a alta temperatura se considera que ocurre principalmente por la interacción con agua subterránea (Giggenbach et al., 1986), que debe asimismo producir vaporización y aumento de presión. Presiones mayores pueden ser asociadas a niveles más altos de amortiguación, que corresponden a mayores discrepancias entre la temperatura de equilibrio y la observada. Desde que se desata la actividad eruptiva, cuando la presión interna sobrepasa la presión confinante, la influencia de un incremento de presión no parece despreciable en el seguimiento de la actividad volcánica.

Si se tienen datos de la observación periódica de la composición química de los gases de un sistema volcánico dado, los cambios en las reacciones gas-agua pueden derivarse de las diferencias presentes entre las temperaturas de equilibrio y observada, y un aumento en el desequilibrio puede interpretarse como un aumento de la perturbación dentro del sistema. Un aumento del desequilibrio representa una condición necesaria, pero no suficiente, para la ocurrencia de actividad eruptiva, y entonces sólo se puede inferir un incremento de la probabilidad de ocurrencia de algún tipo de evento eruptivo. El aumento de probabilidades, sin embargo, aunque no representa una predicción a corto plazo, podría ser suficiente para establecer una alerta preliminar y preparar a Protección Civil ante posibles desastres producidos por la actividad volcánica.

#### BIBLIOGRAFÍA

ALLARD, P. (1980). Composition isotopique du carbone dans les gaz d'un volcan d'arc: le Momotombo (Nicaragua). C.R. Acad. Sci., París, **290**: 1525-1528

ALLARD, P. (1983). The origin of hydrogen, carbon sulphur, nitrogen and rare gases in volcanic exhalations: evidence from isotope geochemistry. En Tazieff H. y Sabroux J.C. (eds.). Forecasting volcanic events, Elsevier, Amsterdam: 337-386

ALLARD, P. (1986). Geochimie isotopique et origine de l'eau, du carbone et du soufre dans les gaz volcaniques: zone de rift, marges continentales et arc insulaires. Tesis Doctoral. Universidad de Paris VII: 361 pp.

ALLEN, E.T. (1922). Chemical aspects of volcanism with a collection of the analyses of volcanic gases. Franklin Institute Jour., **193**: 29-80

BARBERI, F.; CORRADO, G.; INNOCENTI, F.; LUONGO, G. (1984). *Phlegrean Fields 1982-1984: brief chronicle of a volcano emergency in a densely populated area.* Bull. Volcanol., **47**: 175-186

BARBERI, F.; MARTINI, M.; ROSI, M. (1990). Nevado del Ruiz (Colombia): pre-eruption observations and the november 13, 1985 catastrophic event. Jour. Volcanol. Geotherm. Res., **42**: 1-12

CARROL, M.R.; RUTHERFORD, M.J. (1987). The stability of igneous anhydrite: experimental results and implication for sulfur behavior in the 1982 El Chichòn trachyandesite and other evolved magmas. Jour. Petrol., **56**: 659-678

CASERTANO, L.; OLIVERI DEL CASTILLO, A.; QUAGLIARELLO, M.T. (1976). *Hydrodynamics* and geodynamics in the Phlegrean Fields area. Nature, **264**: 161-164

CASERTANO, L.; BORGIA, A.; CIGOLINI, C.; MORALES, L.D.; MONTERO, W.; GOMEZ, M.; FERNANDEZ, J.F. (1987). An integrated dynamic model for the volcanic activity at Poas volcano, Costa Rica. Bull. Volcanol., **49**: 588-598

CELLINI LEGITTIMO, P.; MARTINI, M. (1989). The ecological significance of the coexistence of sulphur dioxide and hydrogen sulphide in volcanic fumaroles. Chem. Ecology, **4**: 15-20

DAVIS, J.C. (1973). *Statistics and data analysis in geology*. Wiley and Sons, New York: 543 pp.

DECKER, R.W. (1974). State-of-the-art in volcano forecasting. Bull. Volcanol., 37: 372-393

DOLOMIEU, D. (1788). Memoire sur les iles Ponces et catalogue raisonne des produits de l'Etna. Paris: 525 pp.

ELLIS, A.J. (1957). *Chemical equilibrium in magmatic gases*. Am. Jour. Science, **255**: 416-431

ELSKENS, I.; TAZIEFF, H.; TONANI, F (1969). Investigations nouvelles sur les gaz volcaniques. Bull. Volcanol., **32**: 523-574

FEDOTOV, S.A. (1984). Large Tolbachik fissure eruption. Kamchatka 1975-76. Nauka, Moscu: 637 pp.

FOUQUE, F. (1865). Sur les phenomenes eruptifs de l'Italie meridionale, Comptes Rendus, 61: 564-569

GAY-LUSSAC, J.L. (1823). *Reflexions sur les volcans*. Ann. Chimie et Physique, **22**: 415-429 GERLACH, T.M. (1980). *Investigation of volcanic gas analyses and magma outgassing from Erta 'Ale lava lake, Afar, Ethiopia*. Jour. Volcanol. Geotherm. Res., **7**: 415-441

GERLACH, T.M.; NORDLIE, B.E. (1975). The C-O-H-S gaseous system. Part II: temperature, atomic composition and molecular equilibria in volcanic gases. Am. Jour. Science, 275: 377-394

GERLACH, T.M.; THOMAS, D.M. (1986). Carbon and sulphur isotopic composition of Kilauea parental magma. Nature, **319**: 480-483

GIGGENBACH, W.F. (1987). Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. Appl. Geochem., 2: 143-161

GIGGENBACH, W.F.; LE GUERN, F. (1976). *The chemistry of magmatic gases from Erta Ale, Ethiopia.* Geochim. Cosmochim. Acta, **40**: 25-30

GIGGENBACH, W.F.; MARTINI, M.; CORAZZA, E. (1986). The effects of hydrothermal processes on the chemistry of some recent volcanic gas discharges. Per. Mineral. 55:, 15-28 GREENLAND, L.P. (1984). Composition of the January 1983 eruption at Kilauea volcano, Hawaii. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 193-195

HEALD, E.F.; NAUGHTON, J.J.; BARNES, I.L. (1963). *The chemistry of volcanic gases.* 2. *Use of equilibrium calculations in the interpretation of volcanic gas samples.* Jour. Geophys. Res., **68**: 545-557

HIRABAYASHI, J.; OSSAKA, J.; OZAWA, T. (1982). *Relationship between volcanic activity and chemical composition of volcanic gases. A case study on the Sakurajima volcano.* Geochem. Jour., **16**: 11-21

IWASAKI, I.; OZAWA, T.; YOSHIDA, M.; KATSURA, T.; IWASAKI, B.; KAMADA, M. (1963). *Nature of volcanic gases and volcanic eruption*. Bull. Volcanol., **26**: 73-81

JAGGAR, T.A. (1940). Magmatic gases. Am. Jour. Science, 238: 313-353

JORESKOG, K.G.; KLOVAN, J.E.; REYMENT, R.A. (1976). *Geological factor analysis*. Elsevier, Amsterdam: 178 pp.

KILINC, I.; BURNHAM, C.W. (1972). Partitioning of chloride between a silicate melt and coexisting aqueous phase from 2 to 8 kilobars. Econ. Geology, **67**: 231-235

MANNING, D.A.C.; HAMILTON, D.L.; HENDERSON, C.M.B.; DEMPSEY, M.I. (1980). *The probable occurrence of interstitial Al in hydrous F-bearing and F-free aluminosilicate melts*. Contrib. Mineral. Petrol., **75**: 257-262

MARTINI, M. (1986a). Quiescent volcanism in Italy: surveillance and precursors of new activity. Per. Mineral., 55: 29-37

MARTINI, M. (1986b). Thermal activity and ground deformation at Phlegrean Fields, Italy: precursors of eruptions or fluctuations of quiescent volcanism? A contribution of geochemical studies. Jour. Geophys. Res., **91**: 12255-12260

MARTINI, M. (1989). The forecasting significance of chemical indicators in areas of quiescent volcanism: examples from Vulcano and Phlegrean Fields (Italy)., En J.H. Latter (ed.). Volcanic Hazards, Springer, Berlin: 372-383

MARTINI, M. (1993). Water and fire: Vulcano island from 1977 to 1991. Geochem. Jour., 27: 301-307

MARTINI, M.; CAPACCIONI, B.; GIANNINI, L. (1987). Ripresa dell'attivitá sismica e fumarolica al vulcano Tacaná (Chiapas, Messico) dopo un quarantennio di quiescenza. Boll. G.N.V.: 467-470

MARTINI, M.; GIANNINI, L.; CAPACCIONI, B. (1991a). Geochemical and seismic precursors of volcanic activity. Acta Vulcanologica, 1: 7-11

MARTINI, M.; GIANNINI, L.; CAPACCIONI, B. (1991b). The influence of water on chemical changes of fumarolic gases: different characters and their implication in forecasting volcanic activity. Acta Vulcanologica, 1: 13-16

MARTINI, M.; GIANNINI, L.; BUCCIANTI, A.; PRATI, F.; CELLINI LEGITTIMO, P.; IOZZELLI, P.; CAPACCIONI, B. (1991c). *1980-1990: ten years of geochemical investigation at Phlegrean Fields (Italy)*. Jour. Volcanol. Geotherm. Res., **48**: 161-171

MATSUO, S. (1960). The origin of volcanic gases. J. Earth Sci. Nagoya, 8: 222-245

MATSUO, S. (1986). Activity report of Japanese group for the chemical prediction of volcanic eruption. Per. Mineral., 55: 39-53

MENYAILOV, I.A. (1975). Prediction of eruptions using changing composition of volcanic gases. Bull. Volcanol., **39**: 112-125

MENYAILOV, I.A.; NIKITINA, L.P.; SHAPAR, V.N. (1985). Results of geochemical monitoring of the activity of Ebeko volcano (Kurile islands) used for eruption prediction. J. Geodyn., 3: 259-274

MENYAILOV, I.A.; NIKITINA, L.P.; SHAPAR, V.N.; GRINENKO, V.A.; BUACHIDZE, G.I.; STOIBER, R.; WILLIAMS, S. (1986). *Khimichesky sostav, metallosnos i isotopiya fumarol'nikh gasov vulkana Momotombo (Nicaragua)v 1982*. Vulkanol. Seismol., **2:** 60-70

MIZUTANI, Y.; SUGIURA, T. (1982). Variations in chemical and isotopic compositions of fumarolic gases from Showashinzan volcano, Hokkaido, Japan. Geochem. Jour., **16**: 63-71 MOOSER, F. (1951). Catalogue of the active volcanoes of the world. Part VI. Napoli

MYSEN, B.; EGGLER, D.H.; SEITZ, M.G.; HOLLOWAY, J.R. (1976). Carbon dioxide solubility in silicate melts and crystals. Part I. Solubility measurements. Am. J. Sci., 276: 455-479

NOGUCHI, K.; KAMIYA, H. (1963). Prediction of volcanic eruption by measuring the chemical composition and amounts of gases. Bull. Volcanol., 26: 367-378

OSSAKA, J.; HIRABAYASHI, J.; OZAWA, T.; KIMISHIMA, K. (1980a). *Geochemical study of the 1979 eruption of the On-take volcano (volcanic ashes and spring waters)*. Rept. Coord. Comm. Prediction Volcanic Eruption, **18**: 12-17

OSSAKA, J.; OZAWA, T.; NOMURA, T.; OSSAKA, T.; HIRABAYASHI, J.; TAKAESU, A.; HAYASHI, T. (1980b). Variation of chemical compositions in volcanic gases and waters at Kusatsu-Shirane volcano and its activity in 1976. Bull. Volcanol., **43**: 207-216

PAULING, L. (1964). College chemistry. Freeman and Co., San Francisco: 832 pp.

PICCARDI, G. (1982). Fumarole gas collection and analysis. Bull. Volcanol., 45: 257-260

SABROUX, J.C. (1979). *Equilibre thermodynamique en phase gazeuse volcanique*. En Hautes temperatures et sciences de la terre. CNRS, Toulouse : 37-46

SAINTE-CLAIRE DEVILLE, C. (1856). *Memoire sur les emanations volcaniques*. Bull. Soc. Geol. France, **14**: 254-279

SHINOHARA, H.; IYAMA, T.J.; MATSUO, S. (1989). Partition of chlorine compounds between silicate melt and hydrothermal solutions. I. Partition of NaCl-KCl. Geochim. Cosmochim. Acta, **53**: 2617-2630

SICARDI, L. (1940). Il recente ciclo dell'attivita' fumarolica all'isola di Vulcano. Bull. Volcanol., 7: 83-139

SPALLANZANI, L. (1792). Viaggi alle Due Sicilie ed in alcune parti dell'Appennino. Pavia, 632 pp.

TAZIEFF, H.; TONANI, F.(1963). Fluctuations rapides et importantes de la phase gazeuse eruptive. C.R. Acad. Sci. Paris, 257: 3985

TONANI, F. (1970). *Geochemical methods of exploration for geothermal energy*. U.N. Symposium on the Development and Utilization of Geothermal Resources, Pisa: 492-515

TOUTAIN, J.P. (1987). *Contribution a l'etude des sublimes volcaniques*. These, Universite Paris VI, 190 pp.

VOLKOV, V.P.; RUZAYKIN, G.I. (1976). Equilibrium calculations in volcanic gases. Bull. Volcanol., 39: 47-63

WEBSTER, J (1992). Fluid melt interactions involving Cl-rich granites: experimental study from 2 to 8 kbar. Geochim. Cosmochim. Acta, 56: 659-678

WHITE, D.E.; WARING, G.A. (1963). Volcanic emanations. USGS Prof. Paper 440-K

WYLLIE, P.J.; TUTTLE, O.F. (1961). Experimental investigation on silicate system containing two volatile components. Part II. The effects of  $NH_3$  and HF, in addition to  $H_2O$  on the melting temperatures of albite and granite. Am. Jour. Science, **259**: 128-143