

03060  
8

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

DIRECCIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
ENTIDAD: INSTITUTO DE GEOFÍSICA



## MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA DE SUBLIMADOS DE ALTA TEMPERATURA DEL VOLCÁN COLIMA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

(GEOQUÍMICA Y PETROLOGÍA)

PRESENTA:

GALIA GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

Ciudad de México, 2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## AGRADECIMIENTOS

De la manera más sincera, quiero agradecer a las siguientes instituciones y personas que tuvieron influencia en la realización del presente estudio:

Al Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra, en el Instituto de Geofísica de la UNAM, por haberme brindado mi formación a este nivel académico y a la DGEP por su apoyo económico.

A mi tutor, el Dr. Iouri Taran Sobol por brindarme su apoyo, asesoría y calidad humana durante la realización de este trabajo de tesis y por haberme ayudado económicamente al inicio de mi estancia en la UNAM, mediante una beca del proyecto CONACYT 27862-T, mismo que financio el presente trabajo.

A los miembros del jurado examinador, por sus valiosas observaciones durante la revisión de la tesis:

Dr. Iouri Taran Sobol  
Dra. Rosa Maria Prol  
Dr. Peter Schaat  
Dra. Ofelia Morton B.  
Dr. Juan Carlos Mora

A la M. en C. Elena Lounejeva del Instituto de Geología por su valioso apoyo y asesoramiento en el trabajo de laboratorio para la determinación de los elementos trazas en las muestras de sublimados por ICP-MS.

Al Dr. Mikhail Ostroumov, del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por su apoyo y asesoría durante la realización de los análisis por Difracción de rayos X y SEM-EDS.

## Agradecimientos

A la Dra. Ofelia Morton B. por brindarme la oportunidad de conocer y trabajar en el laboratorio de Plasma-Masas (ICP-MS), a la M. en C. Elizabeth Hernández por capacitarme y asesorarme en las técnicas de preparación de muestras y en el manejo del equipo ICP-MS. Y muy en especial a ambas por su amistad muy valiosa para mí.

**INDICE**

Páginas

Resumen

I.	INTRODUCCIÓN	1-4
II.	UBICACIÓN GENERAL DEL AREA DE ESTUDIO	5 -6
III.	METODOLOGIA	7 -15
	3.1 Muestreo.	
	3.2 Técnicas Analíticas.	
	3.2.1 ICP-MS	
	3.2.2 SEM-EDS	
	3.2.3 DRX	
	3.3 Modelación Termoquímica.	
IV.	RESULTADOS	16 -37
	4.1 Composición Química de los gases y condensados de alta temperatura del volcán Colima.	
	4.2 Geoquímica de los sublimados de alta temperatura del Colima. Distribución de los elementos a lo largo del gradiente térmico.	
	4.3 Mineralogía de los sublimados de alta temperatura del Colima.	
V.	DISCUSIÓN	38 -60
	5.1 Comportamiento de los elementos de tierras raras de los sublimados de alta temperatura del Colima.	
	5.2 Comparación de los datos Geoquímicos obtenidos de los sublimados de alta temperatura del volcán Colima con la geoquímica de los depósitos hidrotermales de alta sulfidación.	
	5.3 Calculaciones termoquímicas.	
VI.	CONCLUSIONES	61 -62
VII.	RECOMENDACIONES	63 -64
VIII.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	65-71
IX.	ANEXO 1	

**INDICE DE FIGURAS**

N°.		Paginas
1	(A) Mapa de localización regional del volcán Colima. (B) Esquema de ubicación del área de estudio, Fumarola Z3 (tomado de Taran et al., 2001)	6
2	Esquema de la recolección de los condensados del Colima.	7
3	Factor de Enriquecimiento (EF) normalizado con magnesio (Mg) para los condensados del volcán Colima y el volcán Kudryavy. La distribución de los elementos responde al orden creciente de los valores del EF.	21
4	Gráficos de distribución de las concentraciones de los metales conforme a su grupo en la tabla periódica de los elementos, de las muestras de sublimados del tubo 1 a lo largo del gradiente de temperatura.	24-25
5	Grafico de distribución de las concentraciones de los elementos de tierras raras de los sublimados del tubo 1 a lo largo del gradiente de temperatura.	26
6	Diagrama de variación química de los precipitados minerales del tubo 1 del Colima (línea gruesa) y su comparación con la distribución química del volcán Kudryavy (Wahrenberger, 1997).	27
7	Diagramas de zonificación química de los precipitados del tubo 1 del Colima (Colima2, línea gruesa) a lo largo del gradiente térmico y su comparación con precipitados de este mismo volcán analizados	

- anteriormente (Colima1, Taran et al.,2001). 29
- 8 Fotografías del microscopio electrónico de barrido (SEM X-EDS) con sus correspondientes espectros de algunos de los minerales y agregados minerales precipitados en los tubos de sílice 1 y 2 del Colima. Sulfatos de puro Na (A), sulfatos de Na-K enriquecidos en V (B), sulfatos de Na-K enriquecidos en Zn,Cu y V (C), sulfatos de Na-K enriquecidos en V por encima de los sulfatos de puro V (agregados en forma de agujas) (D y E), Barita BaSO<sub>4</sub> (F), Cristobalita SiO<sub>2</sub> (G), Litargio PbO (H) y cristales de oro nativo (I) y sulfatos de Te (J, K y L). 34-37
- 9 Grafico (A) de elementos de tierras raras (REE) de las andesitas del Colima (Luhr y Carmichael, 1990<sup>a</sup>) normalizadas contra condrita ( Taylor y McLennan, 1985 en Rollinson, 1993). Grafico (B) elementos de tierras raras (REE) de las muestras de sublimados de las diferentes zonas de temperatura (Z1-826°C Z7-343°C) normalizadas contra las andesitas del Colima. 38
- 10 Grafico de comparación entre las concentraciones promediadas de los sublimados del Colima (este trabajo) y las concentraciones típicas de las rocas relacionadas con el depósito de oro Rodalquilar, en España (Arribas et al., 1995). La distribución de los elementos responde al orden decreciente de las concentraciones en el depósito hidrotermal. 40
- 11.1 Modelos para minerales de Na en diferentes condiciones de oxidación. 48-49
- 11.2 Modelos para minerales de Cd en diferentes condiciones de

oxidación.	49-50
11.3 Modelos para minerales de Mo en diferentes condiciones de oxidación.	51-52
11.4 Modelos para minerales de V en diferentes condiciones de oxidación.	53-54
11.5 Modelos para minerales de Au en diferentes condiciones de oxidación.	54-56
11.6 Modelos para minerales de Te en diferentes condiciones de oxidación.	56-57
11.7 Modelos para minerales de Zn en diferentes condiciones de oxidación.	58-59
11.8 Modelos para minerales de Pb en diferentes condiciones de oxidación.	59-60

## INDICE DE TABLAS

N°

1	Composición química (componentes mayores)de los gases volcánicos de las fumarolas de alta temperatura de la zona Z3 del Colima (Taran et al., 2001).
2	Composición química de los condensados de los volcanes



	Colima (Taran et al., 2001), Merapi (Symonds et al., 1987), kudryavy (Taran et al., 1995) y Satsuma Iwojima (este trabajo). Los componentes mayores se presentan en ppm y los elementos trazas en ppb.	19
3	Composición promediada de las andesitas del Colima (Luhr, 1993) y de las lavas basalto-andesíticas del kudryavy (Taran et al., 1995). Los componentes mayores se expresan en %w y los elementos trazas en ppm.	20
4	Variación de las concentraciones de los elementos trazas a lo largo del tubo 1 (muestras Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6, Z7) determinadas por ICP-MS.	23
5	Distribución de los minerales precipitados en los tubos 1 y 2 del Colima en función de la temperatura.	31
6	Composición promedio de los gases y metales del Colima (tomada de Taran et al., 2001).	42

**RESUMEN**

El volcán Colima es el más activo de México. Antes de la erupción de 1998-1999 fumarolas de alta temperatura, de hasta 830°C, surgieron en el cráter del volcán a una elevación de 3900 m. Los gases volcánicos del Colima son altamente oxidados debido a su mezcla con el aire dentro del edificio volcánico. Esto nos da la oportunidad poco común de estudiar el transporte de los metales y elementos trazas por los gases volcánicos con alta fugacidad de oxígeno. La composición de los gases del Colima es típica de los volcanes de las zonas de subducción, pero todas las especies reducidas son reemplazadas por otras oxidadas, a diferencia de otros volcanes, que presentan también fumarolas de alta temperatura. Debido a la alta fugacidad de oxígeno los compuestos de azufre oxidados depositados en el Colima son completamente diferentes de otros grupos de minerales más característicos de las incrustaciones naturales precipitadas en la superficie en contacto con el aire.

Usando técnicas como el ICP-MS, el SEM X-EDS y XRD se estudió la geoquímica y la mineralogía de los precipitados depositados dentro de los tubos de sílice insertados en dos fumarolas de alta temperatura (600 y 800°C) del volcán Colima en 1997. A diferencia de otros volcanes con gases reducidos, donde la halita, silvita y los sulfuros metálicos enriquecidos en Mo y Cd son los minerales principales, los gases del Colima depositan sulfatos de Na y K enriquecidos en V y Pb, sulfatos de puro vanadio y sulfatos de mezclas de Cu-Zn-Pb-Fe, en lugar de cloruros y sulfuros típicos para los gases reducidos. Minerales de Mo y Cd están ausentes en los sublimados del Colima debido a que sus formas oxidadas son altamente volátiles. Oro nativo, sulfatos de vanadio y sulfatos de telurio (un nuevo mineral) precipitados en los tubos de sílice del Colima son minerales nunca antes observados en otros volcanes. En la interpretación de los datos se aplicaron modelos termoquímicos.

## I INTRODUCCION

Los sublimados volcánicos son sólidos formados directamente del enfriamiento de los gases volcánicos y de la mezcla de estos con los constituyentes del aire que están en desequilibrio con las prevaecientes condiciones de presión y temperatura. Estos sublimados son depositados en las paredes de las fisuras subterráneas o precipitan como incrustaciones alrededor de las áreas de descarga de gases.

Los sublimados e incrustaciones volcánicas representan menas concentradas con grandes cantidades de metales pesados y elementos trazas tales como el Au, Ag, Pb, Mo, V, In, entre otros. Los metales precipitan directamente de los gases de muy alta temperatura, donde estos gases son estables en forma de especies volátiles como: cloruros, fluoruros, sulfuros, óxidos etc.. Durante el enfriamiento y la oxidación en la superficie estas especies volátiles se vuelven inestables y precipitan en forma de fases minerales estables. De esta forma el proceso de precipitación de minerales a partir de gases magmáticos de alta temperatura es similar al proceso de formación de algunos yacimientos minerales hidrotermales y puede servir para establecer los modelos de formación de elementos constituyentes de minerales de menas.

Le Guern and Bernard (1982) desarrollaron el método del tubo de sílice para colectar los sublimados de las fumarolas volcánicas. Esta técnica consiste en insertar un tubo de sílice en las fumarolas y esperar varios días por la incrustación de los sublimados en las paredes del tubo. El experimento del tubo de sílice es un método solamente cuantitativo para el estudio de la precipitación de los minerales a partir de los gases volcánicos bajo condiciones controladas.

En la literatura se reportan varios trabajos acerca del estudio de la geoquímica y mineralogía de los gases, condensados y sublimados volcánicos para diferentes volcanes del mundo como el Merapi (Le Guern and Bernard, 1982; Bernard, 1985;

Symonds et al., 1987; Symonds, 1993), Kudryavy (Taran et al., 1995; Korzhinsky et al., 1996; Wahrenberger, 1997), Momotombo (Quisefit et al., 1989), Mt. S. Helens (Bernard, 1985), Mt. S. Augustine (Symonds et al., 1990), entre otros.

Todos estos trabajos mencionados anteriormente reflejan condiciones reductoras de las fases fluidas, las cuales habitualmente están cerca del búfer níquel-óxido de níquel (NNO), para los sublimados de alta temperatura y la interacción gas volcánico-atmósfera solo se da a temperaturas bajas y medias manifestándose a través de aguas ácidas ricas en sulfatos, derivadas de la condensación natural del gas volcánico o de la exposición al aire de las incrustaciones de minerales alrededor de las ventilas fumarólicas (Stoiber and Rose, 1974; Kavalieris, 1994; Symonds and Gerlach, 1996).

Symonds y Reed, 1993 en sus trabajos plantean modelos de precipitación de minerales en sistemas con condiciones predominantemente reductoras, de altas temperaturas y baja presión, los cuales pudieran asociarse a depósitos epitermales de baja sulfidación (baja oxidación del azufre, donde los sulfuros son los minerales predominantes). De la misma forma a través de los modelos (Taran et al., 2001 y este trabajo) de los procesos de precipitación de minerales en sistemas abiertos altamente oxidantes (donde predomina la precipitación de sulfatos) y de baja presión, como es el caso de las fumarolas de altas temperaturas del volcán Colima, se puede predecir la formación de los yacimientos epitermales de alta sulfidación (alta oxidación del azufre, donde los sulfatos son minerales predominantes).

El volcán Colima constituye un raro ejemplo de un flujo de gas volcánico caliente (cerca de 800°C) y altamente oxidado, debido a que el domo de lava constituye una estructura muy permeable que permite la mezcla del aire atmosférico con el gas magmático dentro de la parte superior del edificio volcánico, esto ocurre cerca de la superficie donde a su vez se da la desgasificación del magma.

Esta característica un tanto especial de los gases del Colima nos ofrece la oportunidad poco común de estudiar el transporte de los metales y elementos trazas por los gases volcánicos con alta fugacidad de oxígeno. La composición de los gases del Colima es típica de los volcanes de las zonas de subducción (Taran et al., 1989), pero todas las especies reducidas son reemplazadas por otras oxidadas, a diferencia de otros volcanes, que presentan también fumarolas de alta temperatura (Taran et al., 2001).

El objetivo principal de este trabajo de tesis es el estudio del transporte de los metales y elementos trazas por los gases volcánicos altamente oxidados del Colima. Este objetivo se alcanzó mediante la determinación de la composición química y mineralógica de los sublimados precipitados en los tubos de sílice, insertados en las fumarolas de alta temperatura del volcán Colima, utilizando varias técnicas analíticas y la modelación Termoquímica.

La realización del presente trabajo se hizo en cuatro etapas:

a. Etapa Preliminar:

- Revisión e interpretación de la literatura existente acerca de la geoquímica y mineralogía de los condensados y sublimados de alta temperatura en diferentes volcanes del mundo, que descargan gases típicos de zonas de subducción, como es el caso del Colima. Además del trabajo previo realizado en el área de estudio por el Dr. Iouri Taran a partir de 1996, como parte del proyecto de Monitoreo Geoquímico del volcán Colima.

b. Etapa de campo:

- Muestreo de condensados y sublimados, en tubos de sílice, en fumarolas de alta temperatura del volcán Colima

c. Etapa de laboratorio:

- Determinación de la composición química de los condensados y sublimados de alta temperatura empleando la técnica analítica del espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).
- Identificación de minerales utilizando las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y del Microscopio Electrónico de Barrido con Microanálisis de Rayos X (SEM-EDS).

d. Etapa de interpretación de los resultados obtenidos:

- Comparación de los datos obtenidos con otros volcanes del mundo.
- Modelación Termoquímica para interpretar los límites de oxidación-reducción y el transporte de algunas especies metálicas utilizando el paquete de cómputo HSC (entalpía, entropía, capacidad calorífica), Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. Ver. 2.03 (Roine, A., 1994).

## II UBICACIÓN GENERAL DEL AREA DE ESTUDIO

El volcán Colima (19.51°N, 10361°W, 3855 m sobre el nivel del mar) es el más joven y el único cono andesítico activo a lo largo del complejo volcánico cuaternario de Colima, localizado en la porción occidental del cinturón volcánico Trans-Mexicano (CVTM), el cual es un arco continental relacionado con la convergencia N-S de las placas Norteamericana, Cocos y Rivera (Fig. 1A).

El presente cono activo comenzó a formarse durante los últimos 4000 años (Luhr and Carmichael, 1990a). Históricamente, el Colima ha sido el volcán más activo de México y uno de los más activos de América. De acuerdo con Luhr y Carmichael (1990b), desde 1560 el volcán ha evolucionado a través de tres ciclos eruptivos muy similares, el último concluyó en 1913. La moderna historia eruptiva y los productos eruptivos son descritos detalladamente por Luhr y Carmichael (1990a). Varios domos de lavas se han formado desde 1930 y actualmente sobre la cima del volcán existe un sello de lava con pequeños cráteres explosivos producto de las recientes erupciones de 1991 y 1994.

La superficie de la cima, por encima del sello de lava, se compone de bloques de lavas de diferentes tamaños. En el cráter no están bien expresados los campos fumarólicos, sin embargo se puede apreciar en un área de 200 x 200 m un flujo difuso de gases "insaturados". Este cráter puede ser dividido en varias zonas en dependencia de la temperatura de las descargas de gases (Connor et al , 1993). La de más alta temperatura corresponde a la zona Z3, localizada en la parte norte del cráter, en esta zona se observan aperturas rojas incandescentes con temperaturas de 700-800°C entre los bloques de lavas con incrustaciones verde azulosas. Esta zona Z3 constituye el área específica del estudio, donde se muestrearon los sublimados a través de los dos tubos de sílice(Fig. 1B).

La morfología del área del cráter varía con el tiempo debido a nuevos fracturamientos, pequeñas avalanchas y deslizamientos de tierra, sin embargo la

principal red de fracturas se mantiene generalmente inalterable desde 1990 (Connor et al., 1993), a pesar de las erupciones de 1991 y 1994 (Cortes et al., 1998). La estructura del domo de lava provee de un flujo de gases volcánicos muy calientes y altamente oxidados debido a su mezcla con el aire dentro del interior del domo.

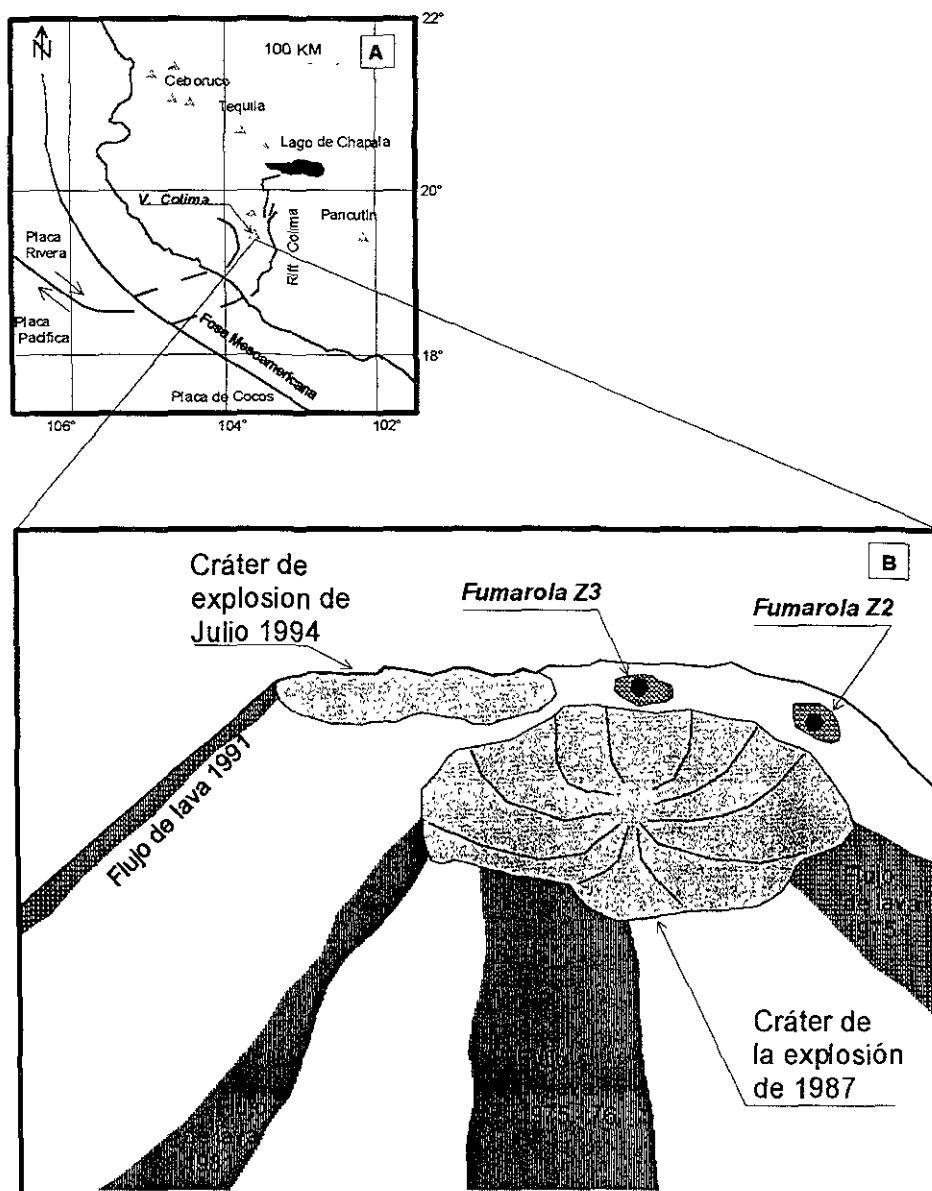


Fig. 1 (A) Mapa de localización regional del volcán Colima. (B) Esquema de ubicación del área de estudio, Fumarola Z3 (tomado de Taran et al., 2001).



### III METODOLOGÍA

#### 3.1 Muestreo

Todas las ventilas del cráter del Colima, con temperaturas de ebullición por encima de los 800°C, descargan gases con alto contenido de aire por lo que no es posible utilizar el método de Giggenbach (1975) para el muestreo de los gases. Se utilizó un tubo de sílice de 1.2 m de largo y se bombeó el gas a través de dos o tres trampas consecutivas, cada una con 30 ml de una solución de NaOH 4-5N enfriada con hielo. El gas seco fue colectado en jeringas de vidrio de 250 ml. Los condensados fueron bombeados dentro de dos trampas de vidrio consecutivas enfriadas por hielo (Fig.2). La colección de 20-30 ml de condensados puros tardó más de dos horas.

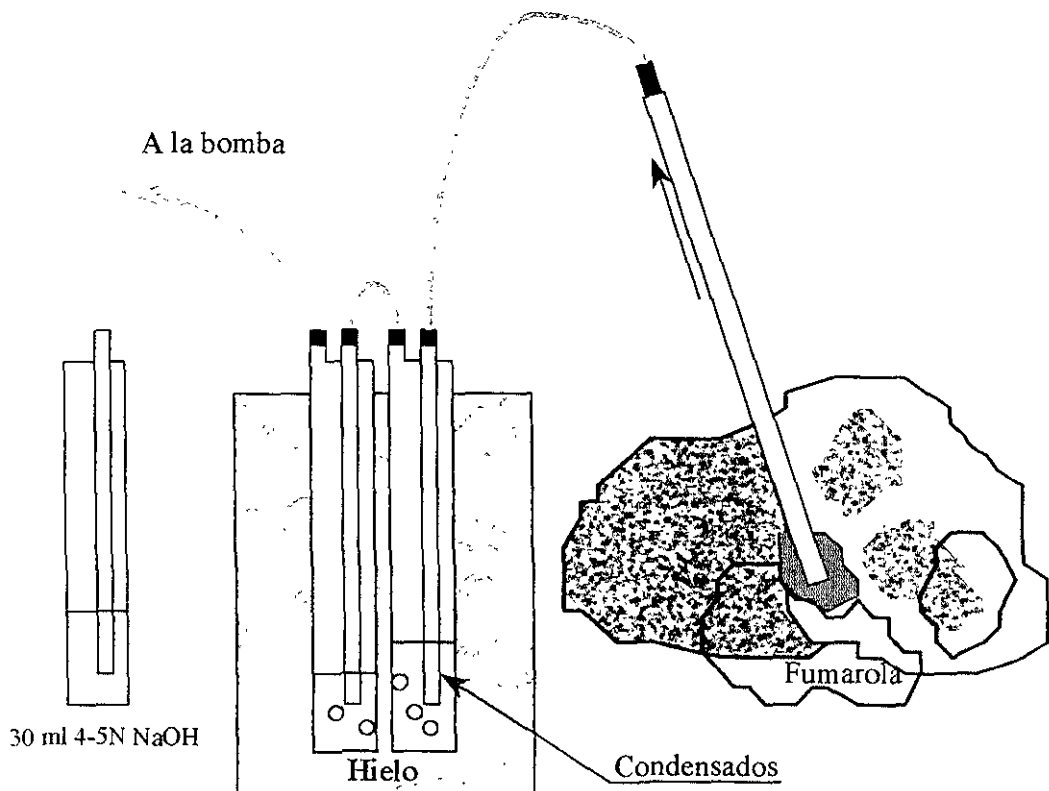


Fig. 2 Esquema de la recolección de los condensados del Colima.

Las muestra de sublimados, que forman parte de este estudio, fueron recolectadas en dos tubos de sílice, de 1 m de largo y 35 mm de diámetro cada uno, incrustados en fumarolas de alta temperatura (826°C) de la zona Z3, al norte del cráter. El tubo 1 permaneció en el lugar por más de un mes y el tubo 2 fue recuperado tres meses después. La temperatura fue medida por un termopar al iniciar y al finalizar el experimento. La distribución de la temperatura depende de la longitud, de la apertura del extremo frío del tubo y de las condiciones del tiempo (Korzhinsky et al., 1996), por lo tanto las temperaturas pueden cambiar durante el experimento, por lo que nuestra distribución final de la temperatura puede ser considerada solamente como una cruda estimación. El gradiente de temperatura en el tubo 1 fue de 826-346°C y en el tubo 2 fue de 595-100°C.

En el laboratorio los tubos fueron cortados en siete y cinco piezas correspondientes a igual número de zonas de temperatura, respectivamente. Posteriormente se hizo un análisis en el microscopio estereoscópico con el objetivo de seleccionar las muestras más representativas y de señalar las fases de interés para sus análisis posteriores.

### **3.2 Técnicas Analíticas**

Los gases absorbidos fueron analizados por técnicas estándares (Giggenbach, 1975). Una porción de puros condensados fue analizada por cromatografía iónica y por Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) para determinar los componentes mayores (Cl, F, B, SO<sub>4</sub> y los alcalinos). Otra porción fue analizada por ICP-MS para determinar los elementos trazas. El gas seco de las jeringas fue analizado por cromatografía de gases.

El empleo de la Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) permitió determinar la composición química de los condensados y sublimados y el uso de técnicas como el Microscopio Electrónico de Barrido con microanálisis de rayos X (SEM-EDS) y la Difracción de Rayos X (DRX) posibilitó el

estudio de la mineralogía de los precipitados depositados dentro de los dos tubos de sílice.

### 3.2.1 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

Los sublimados contienen cantidades variables de muchos metales incluyendo Na, K, Fe, Zn, Br, Ag, Co, Au, Pb, Se y Hg, los cuales se combinan con los constituyentes mayores de los volátiles (cloruros, sulfuros y oxígeno) durante el enfriamiento. Estos elementos están presentes solamente en bajas concentraciones (varios ordenes de magnitud menos que los gases mayores), por lo cual estas reacciones no alteran significativamente la cantidad de los elementos mayores que componen el sistema. Sin embargo el comportamiento de estos metales trazas puede aportar información importante acerca de la naturaleza del origen de la fase gaseosa y del transporte de los metales a través de estos gases.

La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) es una técnica analítica comparativamente nueva con un gran potencial en geoquímica. Este método es capaz de medir la mayoría de los elementos de la tabla periódica con muy bajos límites de detección y excelente precisión. Los elementos son medidos simultáneamente y se puede hacer un análisis completo en un tiempo de 2 minutos haciéndola así, una técnica analítica extremadamente rápida.

El plasma de acoplamiento inductivo, es un tipo de flama que alcanza temperaturas mucho más altas que flamas de combustión ordinarias. Generalmente se trata de argón parcialmente ionizado. Su alta temperatura ( 6000 a 10000 K ) y gran estabilidad eliminan muchas interferencias y fuentes de error que se tienen con las flamas ordinarias. Debido a estas características, el plasma de acoplamiento inductivo empieza a sustituir a las flamas de mecheros ordinarios en técnicas de espectrometría de masas y de emisión atómica. De esta manera, en los últimos años la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento

inductivo se ha desarrollado como una técnica de análisis multielemental altamente sensitiva y rápida, que ha tenido gran impacto en análisis de elementos trazas en diversos tipos de materiales.

El análisis por medio de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP- MS) se basa fundamentalmente en dos principios:

**Ionización:** Las temperaturas alcanzadas en el plasma permiten la extracción de un electrón de la capa exterior del átomo produciendo un ión con una carga positiva más un electrón.



**Detección:** En el espectrómetro de masas los iones ( $M^+$ ) producidos en el plasma son separados y caracterizados. La separación se lleva a cabo con un filtro de masas y se basa en diferencias de las trayectorias de los iones a través de un campo eléctrico. El sistema de detección provee una señal eléctrica que es proporcional a la cantidad de iones que salen del filtro de masas.

Esta técnica analítica se aplicó en una porción de puros condensados recolectados del tubo 1 y en siete porciones representativas correspondientes a igual número de zonas de temperatura del tubo 1 (Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6 y Z7).

Los precipitados de minerales fueron retirados cuidadosamente de cada porción del tubo de sílice de forma mecánica, posteriormente fueron pesados. La digestión de las muestras fue abierta y se llevo a cabo por medio de un ataque químico de agua regia al 100% (3 HCl : 1HNO<sub>3</sub>) en vasos de teflón.

Las muestras en solución fueron analizadas en el ICP-MS modelo PlasmaQuad 3 marca VGEElemental del LUGIS del Instituto de Geofísica. Este modelo permite

realizar la reducción de interferencias por óxidos de Ba < 0.2% y de doble carga de Ba ( $Ba M^{++}$ ) < 3%.

### 3.2.2 Microscopio Electrónico de Barrido con Microanálisis de rayos X (SEM-EDS)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetivos 100.000 veces o más. La interacción del haz de electrones con una muestra puede revelar información de la composición de ésta, así como aspectos de topografía, cristalografía, del potencial eléctrico, del campo magnético y de otras propiedades.

El microanálisis es una técnica capaz de hacer una correlación a escala fina entre el análisis químico y la microestructura de la muestra, dentro de una región menor de una micra de diámetro. Al SEM puede adaptársele fácilmente esta técnica analítica (un detector de rayos X característicos de energía dispersiva, EDS). El análisis químico en el microscopio electrónico de barrido se lleva a cabo midiendo la distribución de la energía y de la intensidad de la señal de rayos X generada por un haz de electrones enfocado.

Las muestras más representativas de cada zona de temperatura de ambos tubos fueron recubiertas por una delgada película de un elemento conductor, en este caso se empleo carbón. El análisis de las muestras se llevo a cabo en un SEM modelo JSM 6400 marca GEOL con microanálisis EDS, localizado en el Departamento de Geología y Mineralogía del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia.

El uso del microscopio electrónico de barrido con microanálisis de rayos X, en este trabajo, permitió conocer la composición química y la morfología de las fases de interés, lográndose identificar pequeños cristales de oro, del orden de 2-5  $\mu\text{m}$ , de diferente geometría. Así mismo se identificaron agregados de sulfatos de vanadio, telurio; pequeños cristales de anglesita, etc... Estos análisis fueron complementados con la difracción de rayos X.

### 3.2.3 Difracción de rayos X (DRX).

La Difracción de rayos X, es la técnica utilizada para identificar los minerales previamente estimados con el SEM-EDS. Las muestras representativas de cada zona de temperatura de ambos tubos de sílice fueron pulverizadas finamente y colocadas en un portamuestras normal para el análisis. Estas muestras fueron analizadas en el Difractómetro modelo SIEMENS 5000 con Radiación Monocromática de Cu y K-alfa con 30 KV y 20 MA del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia. La aplicación de este método surgió de la idea de que en los cristales la distribución de las partículas atómicas es regular y que los rayos X tienen una longitud de onda del orden del espacio cristalino.

Los cristales de los minerales poseen una estructura ordenada tridimensional con periodicidades características (periodos de identidad) a lo largo de los ejes cristalográficos. Cuando un haz de rayos X choca contra la distribución tridimensional hace que los electrones que encuentra en la trayectoria vibren con

una frecuencia de la radiación X incidente. Estos electrones vibrantes absorben parte de la energía de los rayos X y actuando como fuente de nuevos frentes de onda emiten (dispersan) esta energía como radiación X de la misma frecuencia y longitud de onda. En general las ondas dispersadas interfieren destructivamente pero en algunas direcciones específicas se refuerzan entre sí para producir un efecto de dispersión cooperativo que recibe el nombre de Difracción (Hurlbut, 1991).

W. L. Bragg (1915), observó que aunque los rayos X, eran verdaderamente difractados por los cristales, actuaban de tal manera como si se reflejaran en los planos del cristal. Sin embargo de manera distinta a la luz ordinaria, los rayos X no son reflejados de manera continua por un plano cristalino dado. Usando una longitud de onda " $\lambda$ ", Bragg demostró que se produce una reflexión en una familia dada de planos paralelos sólo en ciertas direcciones. Estas condiciones deben satisfacer la ecuación:

$$n \lambda = 2d \sin \theta , \text{ donde:}$$

n: es un entero (1,2,3, ...n)

$\lambda$ : longitud de onda

d: distancia entre los planos paralelos sucesivos

$\theta$  : ángulo de incidencia y reflexión de los rayos X

El análisis consiste en hacer incidir radiaciones sobre la muestra con un ángulo  $\theta$  conocido, la reflexión producida es recibida por un detector de centelleo, que a su vez produce pulsos eléctricos que se amplifican y son plasmados en papel gráfico,

estas representaciones gráficas son conocidas como difractogramas. Cada difractograma constituye un patrón característico de esa sustancia.

El empleo de esta técnica de laboratorio conjuntamente con el uso del SEM-EDS, para el estudio mineralógico de las muestras de sublimados de alta temperatura, permitió conocer la distribución de los diferentes minerales, fases amorfas y agregados minerales a lo largo del interior de las paredes de los tubos de sílice insertados en las fumarolas de la zona Z3 de alta temperatura del volcán Colima.

### **3.3 Modelación Termoquímica**

Actualmente disponemos de programas informáticos que permiten modelar los procesos químicos dinámicos de sistemas con varios componentes. Enlazando una serie de cálculos individuales con cambios escalonados de temperatura, presión y composición se puede establecer modelos termoquímicos de procesos de precipitación de minerales por disminución de la temperatura, por cambios en el estado de oxidación debido a la interacción de los gases volcánicos con el aire, etc... Estos programas nos permiten elaborar modelos, compararlos con nuestros datos de observación y establecer predicciones para otros depósitos del mismo tipo como: fumarolas de alta temperatura, baja presión y alto grado de oxidación.

Todos los cálculos se realizaron con el programa HSC (Entalpía, Entropía y Capacidad Calorífica) Ver. 2.03 (Roine, A., 1994) que incluye una base de datos termodinámicos muy extensa, para más de 7600 compuestos y el programa SOLGASMIX (SGM) para calcular las composiciones en equilibrio de mezclas heterogéneas (Eriksson, 1975). Dicho programa nos permite modelar la precipitación en equilibrio de minerales por enfriamiento en sistemas con más de 25 componentes.

La metodología de la modelación termoquímica en sistemas gas volcánico – mineral es discutida detalladamente en varios trabajos: por Bernard (1985), Le



Guern (1988), Symonds and Reed (1993) y Getahun et al. (1996). Estos trabajos han mostrado que en sistemas gas volcánico – minerales con altas temperaturas, se puede calcular las fases que van a precipitar. En general se ha observado una concordancia de las previsiones con las observaciones siempre y cuando se dispongan de todos los datos termodinámicos para los volátiles y fases sólidas que intervienen en el sistema considerado.

Para el modelo de precipitación de minerales a partir del enfriamiento y oxidación de los gases del Colima usamos como datos de entrada ("raw material") un promedio de las concentraciones medidas de los diferentes componentes de la fase gaseosa (fase 1), así como para la cantidad de minerales precipitados se usa un promedio de las concentraciones de los metales de los condensados del Colima. Estos datos nos van a permitir calcular las concentraciones de otras especies gaseosas y fases sólidas (hasta 7 fases) en equilibrio con las anteriores en un proceso de enfriamiento gradual (900°C a 400°C) considerando que la presión se mantiene a 1 atmósfera durante todo el proceso. Para fijar el estado de oxidación de la mezcla (sistema abierto) se adicionan a los datos de entrada diferentes búferes sólidos (se adiciona un mol de cada uno). Se plantean 3 (en algunas ocasiones 4) casos diferentes:

- Sistema cerrado, en este caso no es necesario fijar el estado de oxidación del sistema ni introducir búferes.
- Sistema abierto reductor, en este caso se emplea el búfer Ni-NiO.
- Sistema abierto oxidante, en este caso usamos el búfer  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$  hematita-magnetita (HM).
- Sistema abierto con condiciones altamente oxidantes, en este caso se fija el estado de oxidación con el búfer  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .

## IV RESULTADOS

### 4.1 Composición Química de los gases y condensados de alta temperatura del volcán Colima.

De los estudios previos realizados en el área de estudio, desde enero de 1996 a mayo de 1998, por el Dr. Iouri Taran, se tomaron los datos obtenidos de los análisis realizados a los gases volcánicos por métodos estándares de química por vía húmeda y cromatografía de gases. Estos resultados se presentan en la tabla 1.

**Tabla 1 Composición química (componentes mayores) de los gases volcánicos de las fumarolas de alta temperatura de la zona Z3 del Colima (Taran et al., 2001).**

<b>Composición química de los gases volcánicos de la zona Z 3 (mmol/mol)</b>									
<b>Fecha</b>	<b>T °C</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>S<sub>tot</sub></b>	<b>HCl</b>	<b>HF</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>O<sub>2</sub></b>
01-96	740	966.6	26.2	11.1	4.0	0.24			
05-96	752	972.6	18.5	5.3	3.1	0.51			
08-96	820	977.3	13.6	5.6	3.4	0.15			
09-96	801	973.9	15.4	6.2	4.2	0.29			
10-96	802	891.8	92.3	10.8	4.6	0.41			
12-96	742	972.0	20.4	4.1	3.3	0.22			
03-97	791	986.0	9.4	3.6	5.1	0.46			
06-97	747	955.1	22.4	18.1	3.7	0.19			
06-97	747		45.2				5.5	754	195
08-97	n.d	982.3	11.8	2.0	3.6	0.27			
08-97	n.d		35.6				2.4	794	168
11-97	782	986.5	8.2	2.4	2.5	0.22			
03-98	763	950.8	15.4	27.9	4.9	0.19			
05-98	789	979.2	9.7	8.0	3.0	0.15			

Estos gases contienen alrededor del 95-99% de aire y a pesar de estar tan contaminados presentan altas concentraciones de H<sub>2</sub>. Así la mezcla de vapor volcánico más de aire es un sistema en desequilibrio con el H<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub> libre. La concentración de H<sub>2</sub> (fracción molar alrededor de 10<sup>-5</sup>) corresponde aproximadamente al búfer de Hematita-Magnetita (HM). La relación N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> como regla general, es un poco más alta (4-5) que para el aire (3.7), lo cual refleja el consumo de O<sub>2</sub> en los procesos de oxidación dentro del sistema de ventilas. Los compuestos de azufre en los gases se presentan como SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>. El contenido total de azufre es siempre mayor que la concentración calculada de SO<sub>2</sub>, lo que evidencia la presencia de SO<sub>3</sub> en las muestras.

Los resultados de los análisis de los condensados volcánicos (componentes mayores y elementos trazas) se presentan en la tabla 2. Como forma de comparación en esta tabla se muestra además la composición química de los condensados de los volcanes Merapi en Indonesia, Kudryavy en Las Kuriles y Satsuma Iwojima en Japón.

Como se puede apreciar de la tabla 2, la química de los condensados del Colima de forma general es similar a la de los otros volcanes. Para una mejor interpretación de la composición química de los condensados volcánicos se emplea el método de evaluación del factor de enriquecimiento (EF). Este método nos permite determinar las concentraciones anómalas de ciertos elementos.

El factor de enriquecimiento (EF) es calculado a través de la relación:

$$EF_i = (C_i/R)_{\text{vapor}} / (C_i/R)_{\text{roca}}$$

Donde:

$C_i$  – concentración del elemento  $i$  en ambas fases, en el vapor de los condensados y en la roca encajonante de las ventilas gaseosas.

$R$  – es un elemento de referencia no volátil elegido para normalizar (Zoller et al., 1983; Symonds et al., 1987). En este caso elegimos como elemento de referencia al magnesio, siguiendo el método de Symonds et al. (1990) y Taran et al. (1995).

Como fuente de rocas para el Colima utilizamos los elementos mayores y trazas que componen las andesitas de este volcán (Luhr, 1993). El contenido de Boro es tomado de Hochstaedter et al. (1996). Para las concentraciones de los elementos ausentes en la base de datos de Luhr (1993) empleamos valores promediados de andesitas calcoalcalinas tomadas de Wedepohl (1969).

Para el caso del Kudryavy como fuente de rocas se utiliza la composición de elementos mayores de las lavas basalto-andesíticas de este volcán (Ostapenko, 1970), las concentraciones de los elementos trazas fueron tomadas de Avdeiko et al. (1992) de andesitas basálticas cuaternarias de las Kuriles meridionales. Para unos pocos elementos carentes en la base de datos de Avdeiko et al. (1992) se emplearon valores promedios de las andesitas basálticas de arcos de isla de la base de datos de Popolitov y Volynets (1981).

La composición promediada para las rocas del volcán Colima y del Kudryavy se presenta en la tabla 3.

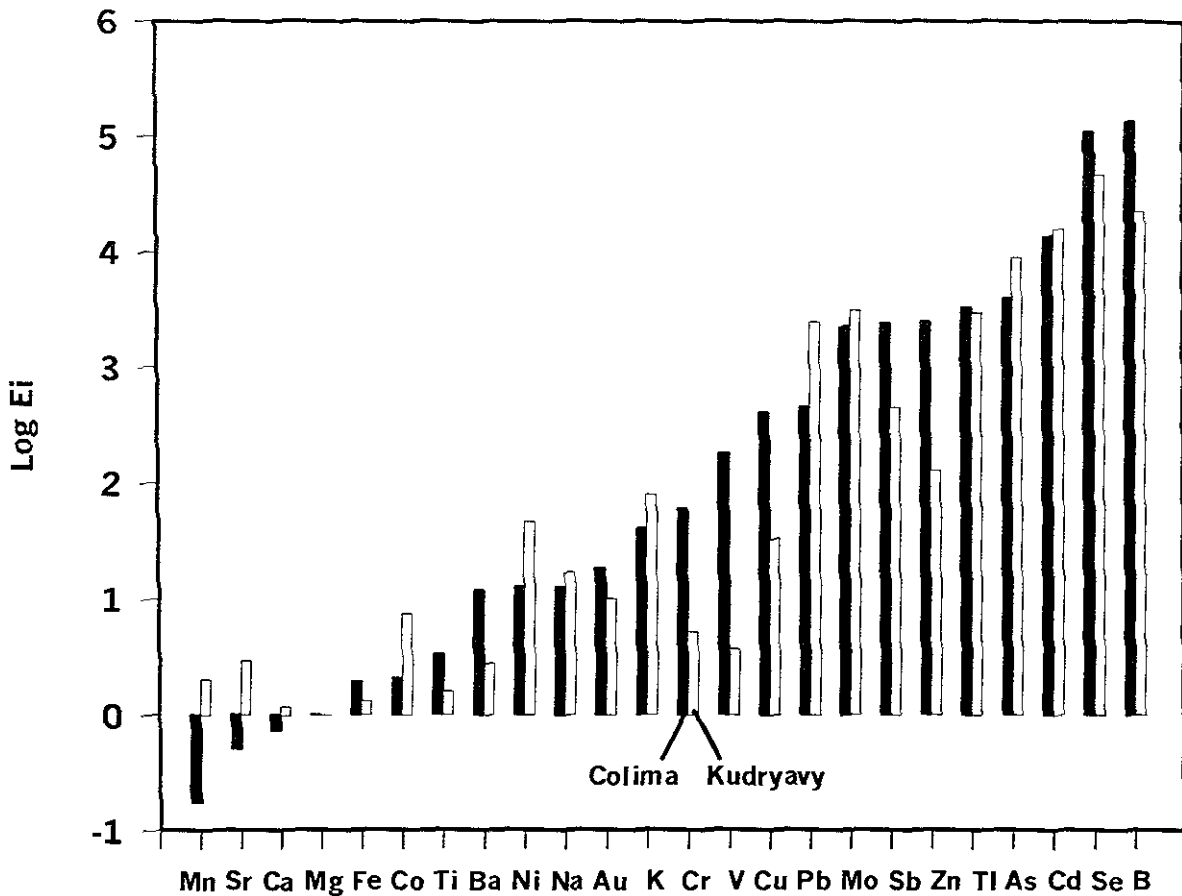
Los valores calculados del Factor de Enriquecimiento (EF) y su comparación, para las muestras de condensados del volcán Colima y del Kudryavy, se muestran en la figura 3.

**Tabla 2** Composición química de los condensados de los volcanes Colima (Taran et al., 2001), Merapi (Symonds et al., 1987), Kudryavy (Taran et al., 1995) y Satsuma Iwojima (este trabajo). Las concentraciones de los componentes mayores se presentan en ppm y la de los elementos trazas en ppb.

Volcán	Colima (ICP-MS)	Merapi (Activación Neutrónica)	Kudryavy (ICP-MS)	Satsuma Iwojima (ICP-MS)
Fecha	06-1997	01-1984	08-1992	10-2000
T °C	828	767	870	820
<b>Especies mayores, ppm</b>				
Cl	7200	3800	15380	9000
SO <sub>4</sub>	3992	2500	4320	3255
F	198	230	503	648
B	17.3		37	35.3
Na	24		26	39.2
K	26	6.8	29	6.9
SiO <sub>2</sub>	160		238	
<b>Elementos trazas, ppb</b>				
As	525	280	1550	716
Au	0.1		0.07	0.4
Ba	320		74	441
Ca	1700		5500	
Cd	740	80	580	43
Co	<2	2	16	9
Cr	121	80	45	9
Cu	440	240	130	161
Fe	4240	7100	6800	551
Mg	1025	5000	1760	48
Mn	8	160	210	9
Mo	182	110	270	225
Ni	15	260	55	45
Pb	78	1500	580	5311
Sb	130	50	20	38
Se	298		170	356
Sr	16	46	130	50
Ti	700		620	391
Tl	53		65	97
V	1040	100	98	29
Zn	8140	11000	1000	321

**Tabla 3** Composición promediada de las andesitas del Colima (Luhr, 1993), determinada por Fluorescencia de rayos X y de las lavas basalto-andesíticas del Kudryavy (Taran et al., 1995). Las concentraciones de los componentes mayores se expresan en % peso y la de los elementos trazas en ppm.

<b>Composición promediada</b>	<b>Colima</b>	<b>Kudryavy</b>
<b>Especies Mayores, % peso</b>		
<b>Ca</b>	4.3	6.3
<b>Na</b>	3.5	2.1
<b>K</b>	1.2	0.5
<b>Fe</b>	4.1	7.1
<b>Mg</b>	1.9	2.4
<b>Mn</b>	0.1	0.14
<b>Ti</b>	0.39	0.53
<b>SiO<sub>2</sub></b>	60	54.52
<b>Elementos Trazas, ppm</b>		
<b>As</b>	2.5	2.4
<b>Au</b>	0.1	0.1
<b>Ba</b>	500	365
<b>B</b>	2.4	22.5
<b>Cd</b>	1	0.5
<b>Co</b>	17.8	29
<b>Cr</b>	37	117
<b>Cu</b>	20	54
<b>Mo</b>	1.5	1.2
<b>Ni</b>	22	16
<b>Pb</b>	3.2	3.2
<b>Sb</b>	1	0.6
<b>Se</b>	0.05	0.05
<b>Sr</b>	583	608
<b>Tl</b>	0.3	0.3
<b>V</b>	107	361
<b>Zn</b>	62	106



**Fig. 3** Factor de Enriquecimiento (EF) normalizado con magnesio (Mg) para los condensados del volcán Colima y el volcán Kudryavy. La distribución de los elementos responde al orden creciente de los valores del EF.

De la figura 3 se puede observar una tendencia general en el incremento de los valores del Factor de Enriquecimiento para ambos volcanes. Esta misma tendencia o muy parecida a ella se puede observar en otros volcanes (Momotombo, Quisefit et al., 1989; Mt. S. Helens, Bernard, 1985; Mt. S. Augustine, Symonds et al., 1990), lo cual sugiere un modo similar en el transporte de los elementos a partir de la desgasificación de magmas de baja (atmosférica) presión. Las mismas diferencias sistemáticas entre el Colima y el Kudryavy (Ba, V, Co,

Zn) pueden ser causadas por la diferencia en el estado de oxidación de los magmas o como resultado de la mezcla con aire de los gases del Colima a altas temperaturas.

El transporte de metales por gases volcánicos, como una posible fuente de elementos trazas en los condensados de gases volcánicos es discutida detalladamente por Bernard (1985), Le Guern (1988) y Symonds and Reed (1993).

#### 4.2 Geoquímica de los sublimados de alta temperatura del Colima. Distribución de los elementos a lo largo del gradiente de temperatura.

Los resultados analíticos de la composición química de las muestras de sublimados del tubo 1, recolectado en las fumarolas de altas temperaturas de la zona Z3 al norte del cráter del Colima, se reportan en la tabla 4. Los metales mayores como Na, K, Ca, Fe y aniones como  $\text{SO}_4$ , Cl, F no fueron determinados, debido a que no se contaba con la suficiente cantidad de muestra. Las altas concentraciones de Rb (como se aprecia en la tabla 4) son resultado de la abundancia de sulfatos de K en estos sublimados (sustitución de  $\text{K} \leftrightarrow \text{Rb}$ ).

La variación en la concentración de los elementos a lo largo del gradiente de temperatura para el tubo 1 se muestra en los siguientes gráficos (Fig. 4 y 5), contruidos de acuerdo con los grupos de la tabla periódica de los elementos. De estos gráficos se puede apreciar de forma general un comportamiento similar entre los elementos de un mismo grupo de la tabla periódica, los cuales se encuentran bajo las mismas condiciones de oxidación-reducción. En la Fig. 5 correspondiente al grupo de las tierras raras las bajas concentraciones de estas en los sublimados de alta temperatura esta dada seguramente por la poca volatilidad de estos elementos.



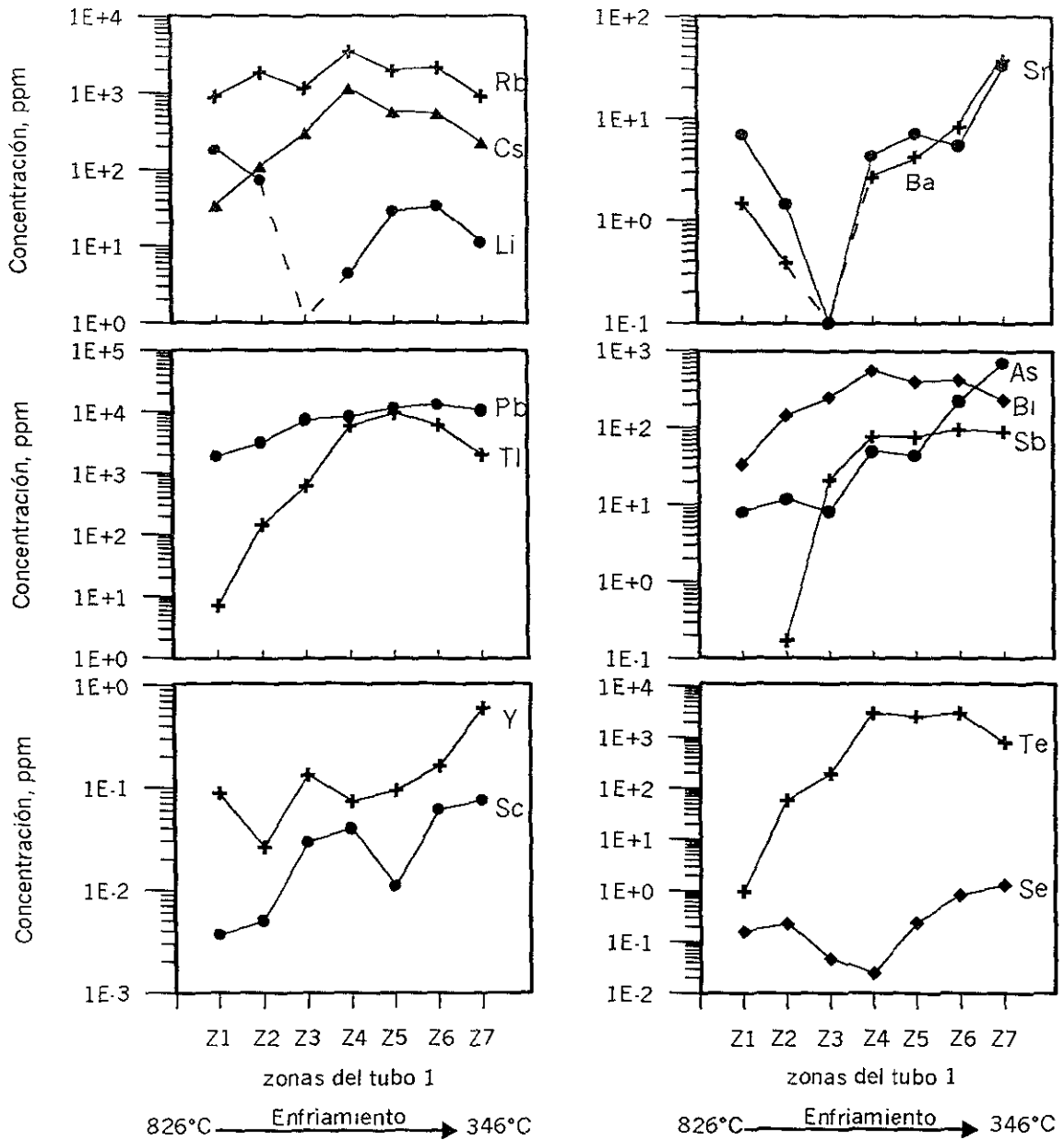
**Tabla 4 Variación de las concentraciones de los elementos trazas a lo largo del tubo 1 (muestras Z1,Z2,Z3,Z4,Z5,Z6,Z7) determinadas por ICP-MS.**

Gradiente de temperatura			826 °C → Enfriamiento → 346 °C						
Zonas	L.D (3s)	*Error abs.	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7
Elem.	ppb	%	Concentración en ppm (± 1s)						
Zn	0 023	7	4512 (±44)	9836 (±122)	5579 (±1364)	15205 (±4075)	6025 (±1439)	7407 (±1717)	4950 (±1549)
Cu	0 009	4	2516 (±37)	5126 (±139)	8487 (±257)	17077 (±755)	9574 (±357)	11812 (±682)	9332 (±441)
Pb	0 039	11	1890 (±27)	3177 (±28)	7432 (±110)	8511 (±31)	11636 (±231)	13182 (±61)	10695 (±46)
Rb	0 003	8	879 (±8)	1857 (±36)	1187 (±12)	3479 (±29)	1996 (±13)	2160 (±20)	912 (±9)
V	0 006	6	750 (±25)	1930 (±50)	5351 (±62)	21763 (±363)	7616 (±52)	11375 (±162)	5610 (±75)
Mn	0 099	7	190 (±4)	53 (±2)	20 (±0 5)	14 (±1)	37 (±2)	43 (±1)	33 (±1)
Li	0 126	10	183 (±8)	75 (±2)	< L D	4 (±0 5)	29 (±1)	34 (±2)	11 (±2)
Cd	0 007	8	55 (±25)	177 (±57)	352 (±87)	323 (±99)	122 (±35)	126 (±36)	113 (±17)
Cs	0 001	13	34 (±1)	111 (±2)	298 (±5)	1138 (±4)	575 (±2)	544 (±5)	228 (±1)
Bi	0 197	42	33 (±1)	144 (±1)	251 (±8)	562 (±21)	403 (±4)	424 (±16)	232 (±7)
Mo	1 455	8	19 (±3)	227 (±81)	1586 (±188)	5956 (±421)	10885 (±545)	8495 (±612)	2372 (±203)
Ti	0 291		13 (±0 5)	6 (±0 3)	4 (±0 3)	30 (±1)	38 (±2)	64 (±2)	230 (±8)
As	0 062	10	8 (±2)	12 (±4)	8 (±2)	50 (±24)	44 (±14)	223 (±62)	699 (±194)
TI	0 004	16	7 (±3)	146 (±42)	631 (±39)	5963 (±204)	9556 (±262)	6115 (±108)	2052 (±37)
Sr	0 011	17	7 (±1)	1 (±0 04)	0 1 (±0 02)	4 (±0 1)	7 (±0 1)	5 (±0 2)	33 (±0 2)
Ni	0 108	2	5 (±0 2)	7 (±0 3)	116 (±1)	5 (±0 2)	6 (±0 5)	15 (±0 2)	36 (±1)
Co	0 016	4	4 (±0 1)	2 (±0 5)	28 (±0 2)	43 (±1)	17 (±1)	32 (±0 3)	26 (±0 4)
Ag	0 015	15	3 (±1)	5 (±2)	390 (±89)	479 (±136)	216 (±58)	150 (±39)	132 (±17)
W	0 344		2 (±0 01)	11 (±1)	127 (±2)	412 (±22)	256 (±5)	169 (±15)	77 (±3)
Ba	0 015	26	1 (±0 02)	0 4 (±0 01)	< L D	3 (±0 2)	4 (±0 05)	8 (±0 3)	38 (±1)
Cr	0 097	2	1 (±0 04)	36 (±1)	108 (±1)	431 (±8)	170 (±5)	257 (±5)	109 (±4)
Te	0 101	19	1 (±0 1)	58 (±9)	194 (±3)	3024 (±57)	2614 (±86)	3030 (±103)	812 (±18)
Au	0 031		0 3 (±0 03)	1 (±0 5)	70 (±1)	217 (±22)	32 (±3)	94 (±5)	146 (±11)
Sb	0 064	57	< L D	0 2 (±0 02)	21 (±0 3)	78 (±4)	77 (±2)	96 (±2)	91 (±3)
			Concentración en ppb (± 1s)						
Zr	0 062	2	671 (±3)	87 (±5)	< L D	< L D	205 (±22)	327 (±7)	1993 (±96)
Se	0 492	53	160 (±15)	228 (±40)	47 (±5)	25 (±3)	239 (±26)	826 (±70)	1322 (±380)
Nb	0 039	23	157 (±12)	247 (±24)	< L D	< L D	190 (±41)	130 (±11)	109 (±52)
Y	0 001	9	89 (±2)	26 (±1)	133 (±3)	74 (±5)	95 (±1)	165 (±6)	604 (±4)
Ta	0 011		55 (±19)	112 (±55)	< L D	< L D	< L D	< L D	< L D
Nd	0 003	5	21 (±2)	6 (±1)	49 (±10)	132 (±23)	93 (±12)	147 (±31)	529 (±128)
Ho	0 001	0 4	16 (±0 4)	7 (±1)	4 (±0 6)	1 (±0 4)	1 (±0 2)	3 (±1)	15 (±5)
U	0 006		16 (±3)	3 (±0 5)	22 (±4)	8 (±3)	13 (±2)	32 (±11)	31 (±12)
Hf	0 013	17	12 (±2)	< L D	< L D	< L D	< L D	< L D	< L D
Ce	0 001	2	8 (±1)	6 (±1)	37 (±7)	122 (±34)	85 (±14)	135 (±36)	722 (±71)
Gd	0 003	4	7 (±1)	2 (±0 1)	19 (±2)	17 (±5)	11 (±2)	29 (±7)	128 (±22)
Sm	0 002	0 1	7 (±1)	1 (±0 3)	17 (±2)	24 (±6)	15 (±2)	36 (±7)	128 (±32)
Dy	0 002	1	7 (±1)	2 (±0 2)	24 (±3)	12 (±4)	9 (±2)	25 (±6)	98 (±24)
Er	0 001	7	4 (±0 4)	1 (±0 1)	12 (±2)	6 (±2)	4 (±0 7)	12 (±3)	42 (±10)
Sc	0 02	7	4 (±0 4)	5 (±0 4)	30 (±1)	40 (±7)	11 (±0 3)	62 (±17)	76 (±14)
Pr	0 001		2 (±0 2)	1 (±0 2)	7 (±1)	17 (±4)	11 (±2)	19 (±5)	103 (±27)
Eu	0 001	5	1 (±0 2)	0 3 (±0 01)	< L D	2 (±0 5)	2 (±0 5)	4 (±1)	21 (±6)
Tb	0 002	7	1 (±0 1)	0 3 (±0 03)	3 (±0 4)	2 (±0 5)	1 (±0 2)	3 (0 5)	13 (±3)
La	0 003	7	1 (±0 1)	0 8 (±0 1)	14 (±4)	61 (±15)	40 (±8)	60 (±17)	328 (±79)
Lu	0 001	7	0 4 (±0 05)	< L D	0 2 (±0 05)	< L D	< L D	< L D	2 (±0 9)
Tm	0 001	7	0 4 (±0 06)	< L D	1 (±0 3)	< L D	< L D	0 4 (±0 1)	3 (±1)
Th	0 007		< L D	< L D	< L D	< L D	< L D	< L D	5 (±1)

L D: Límite de detección. 1σ' concentraciones reportadas con una desviación estándar

\*Error absoluto (%) = (valor certificado del estándar - valor medido del estándar / valor certificado del estándar) x 100

El resto de cada muestra corresponde a los metales mayores (Na,K,Ca,Fe) y aniones (SO<sub>4</sub>, Cl, F) no determinados



**Fig. 4** Gráficos de distribución de las concentraciones de los metales conforme a su grupo en la tabla periódica de los elementos, de las muestras de sublimados del tubo 1 a lo largo del gradiente de temperatura. (Continua).

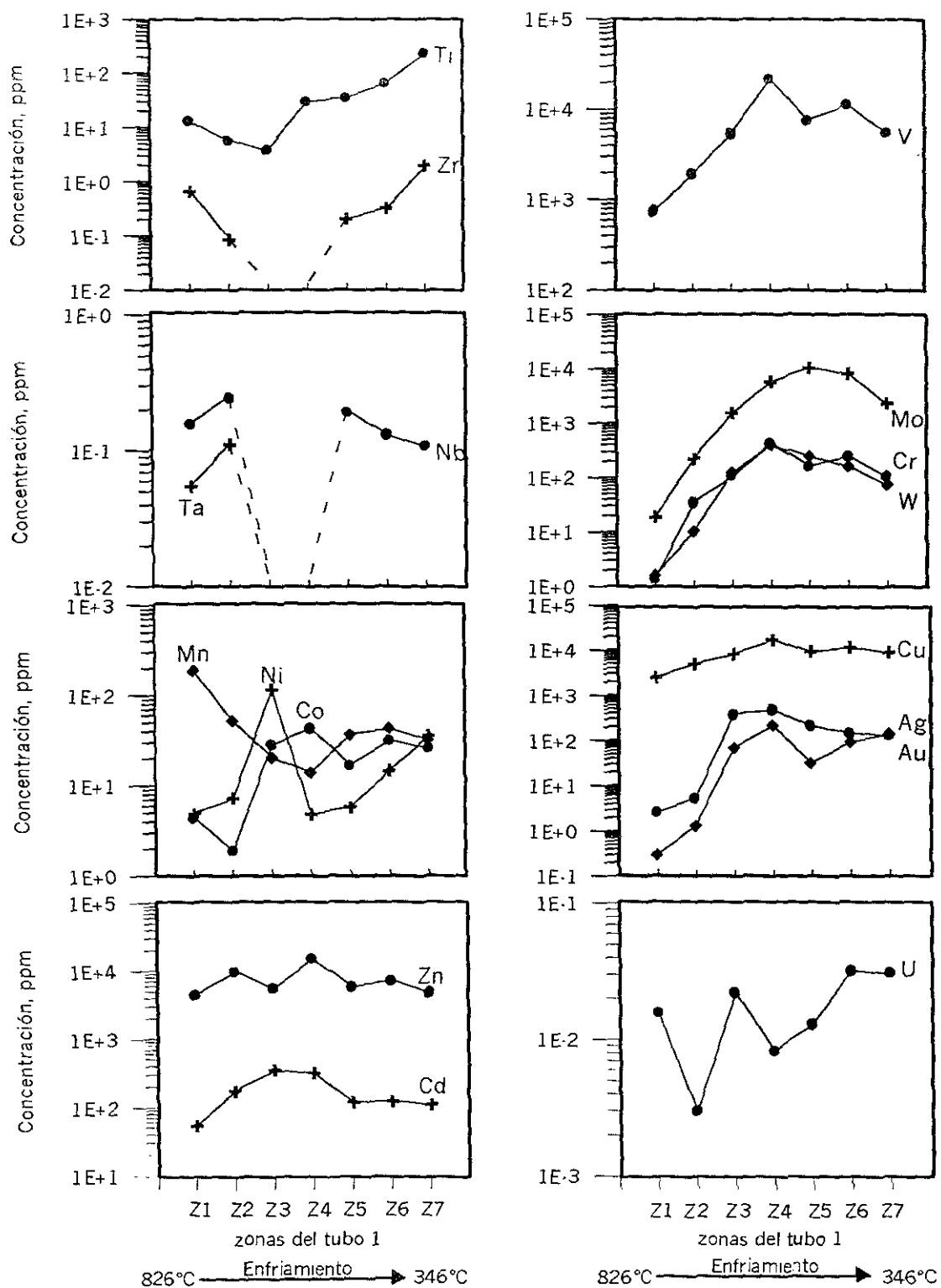
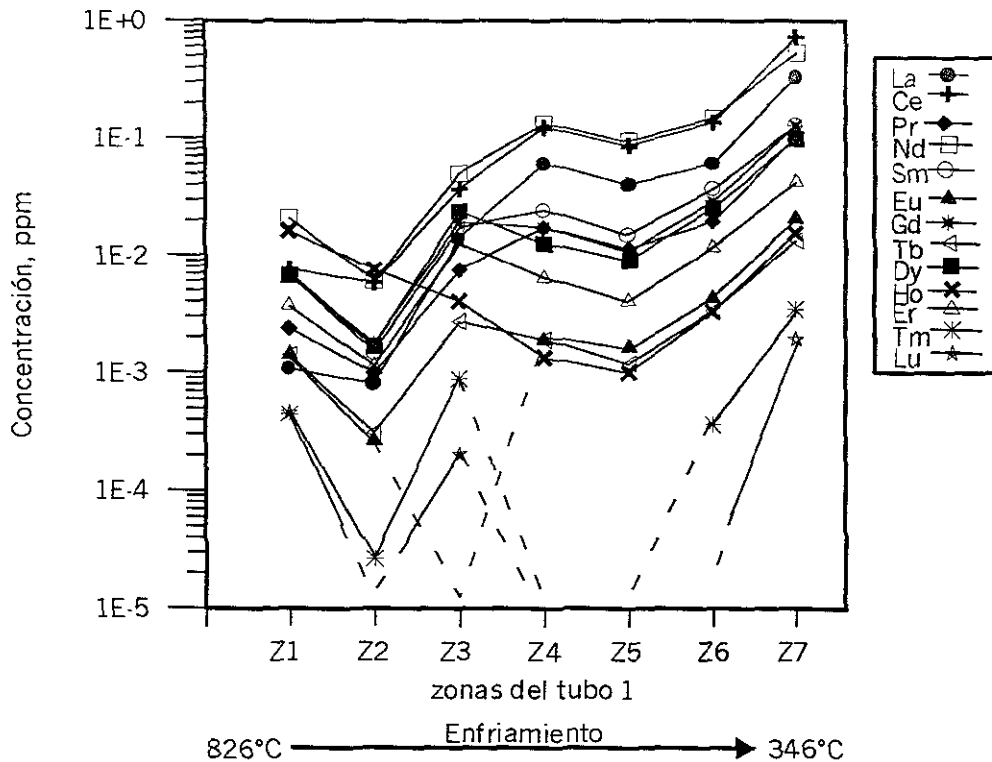


Fig. 4 (continuación).

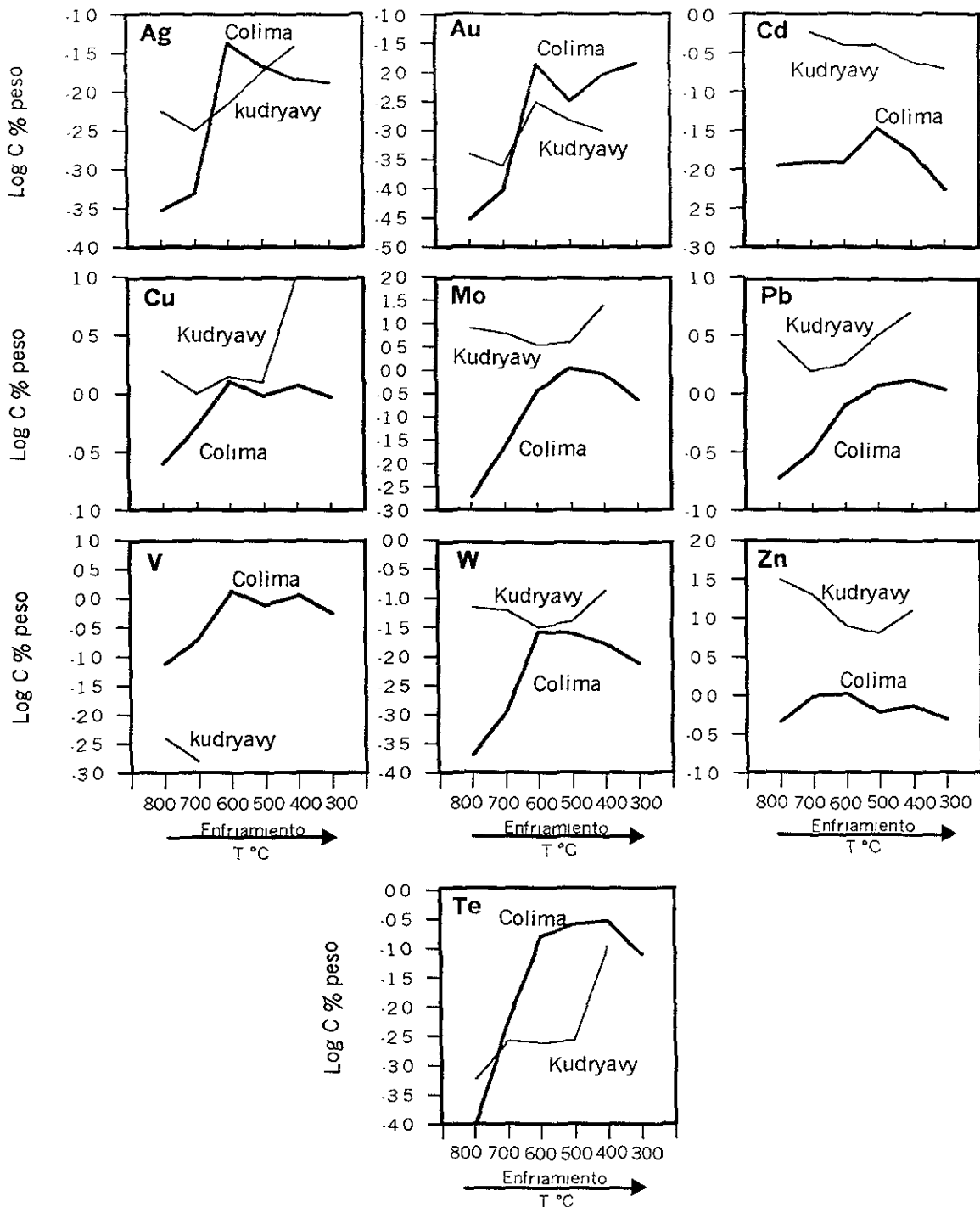


**Fig. 5** Gráfico de distribución de las concentraciones de los elementos de tierras raras de los sublimados del tubo 1 a lo largo del gradiente de temperatura.

Los diagramas de zonificación química de los precipitados del tubo 1 del Colima y su comparación con datos del Kudryavy (Korzhiinsky et al., 1996; Wahrenberger 1996) se muestran en la Fig. 6.

En estos diagramas se puede observar que la zonificación química de los precipitados de alta temperatura a lo largo gradiente de térmico es diferente para los dos volcanes objetos de comparación.

Para el tubo 1 del Colima los elementos V y Te son los más abundantes, lo que no es el caso para el Kudryavy donde el Te se encuentra en menores cantidades y el V se halla predominantemente por debajo del límite de detección. El Cd en los



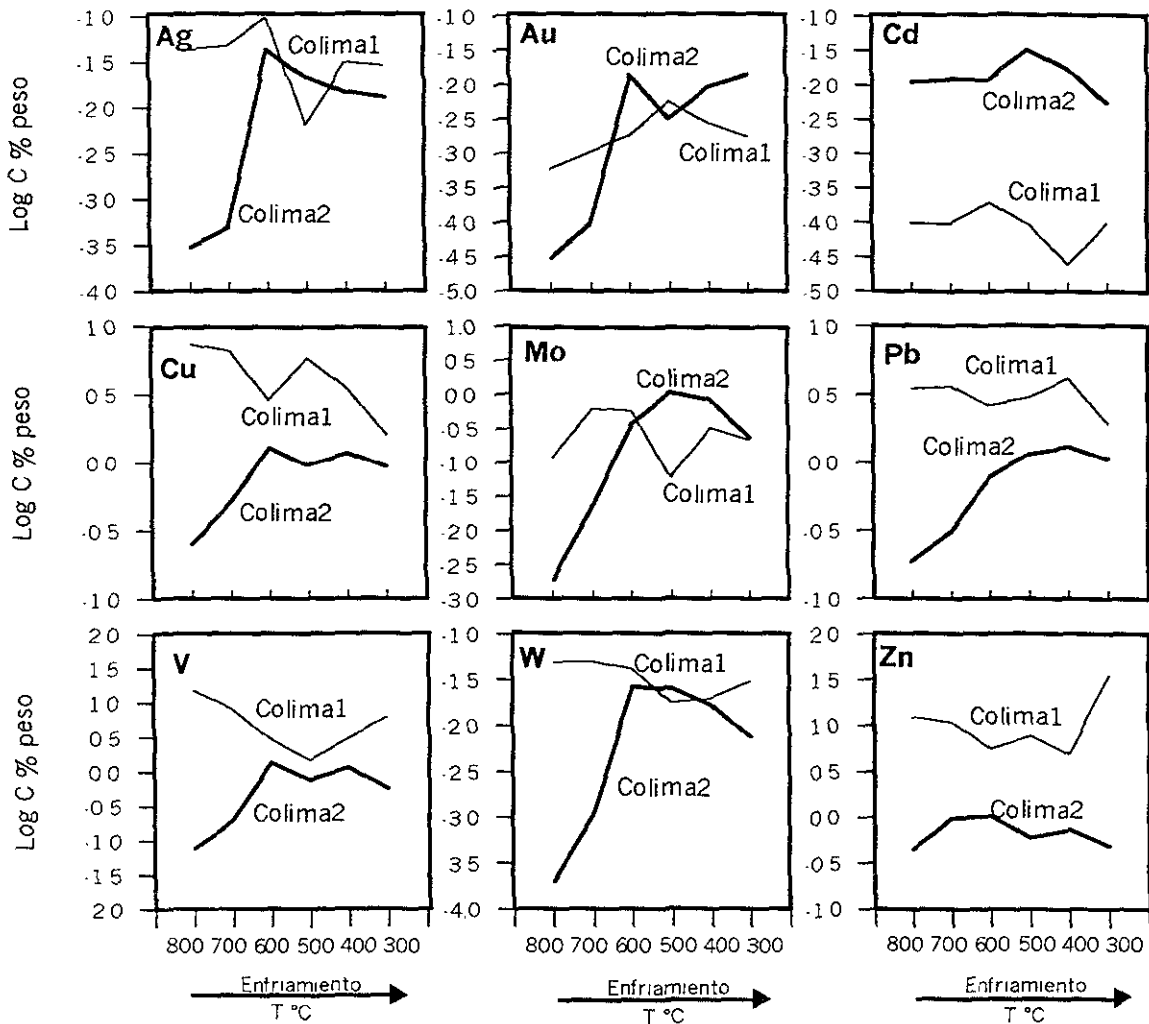
**Fig. 6** Diagramas de variación química de los precipitados minerales del tubo 1 del Colima (línea gruesa) y su comparación con la distribución química del volcán Kudryavy (I Wahrenberger, 1997).

precipitados del tubo1 del Colima es menos abundante en un orden de magnitud que en los precipitados del Kudryavy. Para el Mo sucede lo mismo, pero aquí la diferencia es de aproximadamente dos ordenes de magnitud. Sin embargo, a pesar de que las concentraciones de Mo en los precipitados del Colima alcanzan un nivel en donde los minerales de Mo o el enriquecimiento en Mo de algunos minerales deberían de ser observados, esto no sucede. La ausencia de tales minerales en los precipitados del Colima probablemente se relaciona con la dispersión del Mo debido a su coprecipitación con otros minerales, por ejemplo anhidrita y otros sulfatos en forma de  $Mo_x(SO_4)_y$  o  $CaMoO_4$ . Korzhinsky et al., (1996) sugieren la formación de  $CaMoO_4$  a nivel de superficie como la razón principal para el reenriquecimiento en sulfuros de las incrustaciones naturales del Kudryavy. El Au y la Ag se encuentran en concentraciones similares en los precipitados de ambos volcanes, siendo un poco más elevadas en los precipitados del tubo1 del Colima. Para el resto de los elementos (Cu, Pb, W, Zn) en general existe un comportamiento aproximadamente similar en la zonificación química para los dos volcanes, pero las concentraciones de estos elementos en los precipitados minerales del Kudryavy son mayores.

Diagramas de zonificación química de los precipitados del tubo 1 del Colima y su comparación con precipitados de este mismo volcán analizados anteriormente (Taran et al., 2001) se muestran en la Fig. 7.

La zonificación química a lo largo del gradiente térmico de los precipitados de alta temperatura del tubo 1 del Colima (Colima2) en general presentan una tendencia relativamente similar a la obtenida por Taran et al., 2001 (Colima1), con excepción del intervalo de temperatura 800-700°C donde todos los elementos representados muestran grandes diferencias en sus concentraciones, debido probablemente a factores físicos relacionados con la entrada del flujo magmático al tubo de sílice. Para V, Pb, W, Cu, Zn las concentraciones son mayores en los precipitados del

Colima1, no así para el Cd y el Au, que son superiores en el Colima2. Todas estas diferencias se deben probablemente a cambios en la composición química de los gases meses antes de la erupción de 1998-99 (Taran et al., 2000). Los precipitados del Colima 2 (este trabajo) fueron recolectados en este lapso (17-03-98) y los del Colima 1 (Taran et al., 2001) en 1997.



**Fig. 7** Diagramas de zonificación química de los precipitados del tubo 1 del Colima (Colima2, línea gruesa) a lo largo del gradiente térmico y su comparación con precipitados de este mismo volcán analizados anteriormente (Colima1, Taran et al., 2001).

#### 4.3 Mineralogía de los sublimados de alta temperatura del Colima.

A diferencia de la química de los condensados del Colima, que es similar a la de los condensados de los otros volcanes estudiados, el grupo de minerales que precipita de los gases volcánicos de alta temperatura dentro de los tubos de sílice del Colima difiere significativamente del conjunto de minerales que precipitan en los otros volcanes. En la tabla 5 se muestra la distribución de los minerales, precipitados en los tubos 1 y 2 del Colima, en función de la temperatura.

Entre las principales fases no silicatadas, que precipitan en los tubos del Colima, se encuentran sulfatos de puro Na y sulfatos de puro K o la mezcla de estos, enriquecidos en Zn, Cu y V (fotos A, B y C de la Fig. 8) a diferencia de otros volcanes, donde la halita y la sylvita son las fases principales. Estos sulfatos están enriquecidos en V entre los 400 y 600°C, por encima de los sulfatos de puro V, los cuales se presentan como agregados en forma de agujas de color amarillo de 10-100  $\mu\text{m}$  como se aprecian en las fotos D y E de la Fig. 8. Minerales de Vanadio no han sido reportados en experimentos con tubos de sílice, sin embargo Scherbinaita ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) ha sido encontrada en incrustaciones fumarolicas expuestas al aire (Borisenko et al., 1970; Stoiber and Rose, 1974; Serafimova, 1979; Hughes and Finger, 1983). Las fumarolas de alta temperatura de la zona Z3 del Colima están cubiertas por incrustaciones azules enriquecidas en  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Hay una interfase bien definida, entre las incrustaciones azules expuestas al aire y las amarillas enriquecidas en sulfato de V, dada por un nuevo mineral anhídrido con la siguiente composición  $(\text{VO})_2\text{SO}_4$  (Bernard et al., in prep.).

La barita ( $\text{BaSO}_4$ ) (foto F de la Fig. 8) y la anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) son minerales comunes, esporádicamente dispersos a lo largo del tubo, independientemente de la temperatura. La anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) y la bunsenita ( $\text{NiO}$ ) se encuentran en la parte más caliente del tubo de sílice.



Tabla 5 Distribución de los minerales precipitados en los tubos 1 y 2 del Colima en función de la temperatura.

T °C	Enfriamiento						
	826-746	746-672	672-605	605-543	543-490	490-440	440-346
Zonas	Z.1	Z.2	Z.3	Z.4	Z.5	Z.6	Z.7
<b>Sulfatos</b>							
* Tenardita $\text{Na}_2\text{SO}_4$							
* Arcanita $\text{K}_2\text{SO}_4$							
* $\text{NaKSO}_4(\text{V,Cu,Zn})$							
* $(\text{VO})_2\text{SO}_4$							
Anhidrita $\text{CaSO}_4$							
Barita $\text{BaSO}_4$							
Calcocianita $\text{CuSO}_4(\text{Zn})$							
* Anglesita $\text{PbSO}_4(\text{Zn})$							
$(\text{Na,K,Al})\text{SO}_4$							
$\text{Te}_x\text{O}_y(\text{SO}_4)_z$ ?							
<b>Minerales que contienen Cl, F</b>							
Tolbachita $\text{CuCl}_2$							
$\text{CuZnCl}_2$							
$\text{Ca}(\text{Fe})(\text{F,Cl})$							
Fluorita $\text{CaF}_2$							
$\text{Pb,Zn}(\text{SO}_4,\text{Cl})$							
<b>Oxidos</b>							
* Cristobalita $\text{SiO}_2$							
Titanomagnetita $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Ti})$							
$(\text{Fe,W})\text{O}$							
Bunsenita $\text{NiO}$							
$(\text{W,Co})\text{O}$							
Rutilo $\text{TiO}_2$							
* Litargio $\text{PbO}$							
<b>Metales Nativos</b>							
Oro $\text{Au}$							

\* Ver difractogramas en el anexo 1.

Entre los cloruros, en el intervalo de 600-700°C, se encuentran pequeñas partículas de Cu, mezcla de (Cu, Zn) y minerales de (Ca, Fe). Agregados de sulfo-cloruros de (Cu, Zn, Fe), delgadas agujas de sulfo-cloruros de Ti, así como fases raras de cloruros y fluoruros de (Ca, Fe) se encuentran por encima de la fluorita pura, en las zonas 4-6 (450-600°C). Entre los óxidos la fase más abundante, con excepción del SiO<sub>2</sub> (foto G de la Fig. 8), es la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), algunas veces enriquecida en Ti. Pequeñas y raras partículas de plattnerita (PbO<sub>2</sub>), rutilo (TiO<sub>2</sub>), wolframita y ferberita (Fe, Mn)WO<sub>4</sub>, pequeños cristales hexagonales de litargio (PbO) (foto H de la Fig.8), así como WO<sub>3</sub> puro y óxidos de (Cu, Zn) están presentes en la zona 3 (600-650°C).

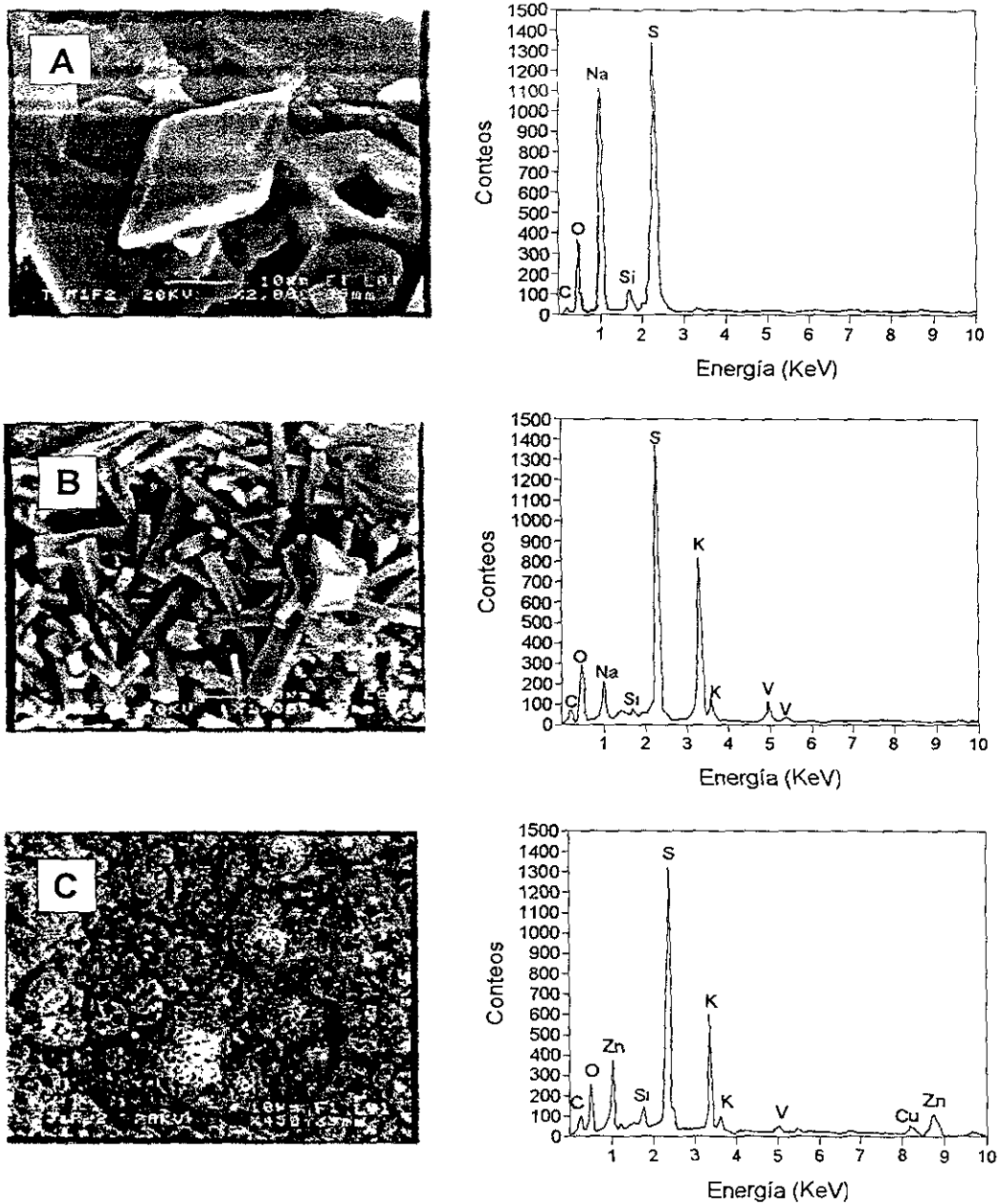
Una característica importante de los precipitados minerales del Colima es la completa ausencia de los sulfuros y minerales que contengan Mo y Cd. La molibdenita (MoS<sub>2</sub>) y la greenockita (CdS) son fases que comúnmente precipitan de gases volcánicos reducidos (Symonds and Reed, 1993; Bernard, 1985; Bernard et al., 1990), y aunque las concentraciones de los condensados del Colima están en el mismo nivel característico de los otros volcanes (tabla 2) estos metales no se hallan en los sublimados de este volcán. El Cd probablemente pase por el tubo de sílice como CdCl<sub>2</sub> (Symonds and Reed, 1993) y se disperse en la atmósfera debido a la ausencia de H<sub>2</sub>S en los gases altamente oxidados del Colima. El Mo puede ser incorporado en la fase (Ca, Mo)SO<sub>4</sub> (Korzhinsky et al., 1996) en concentraciones bajas.

El único elemento nativo observado en el experimento del tubo de sílice del Colima es el oro (foto I de la Fig. 8). El oro precipita en el tubo 1 en un pequeño intervalo de temperatura (550-600°C), correspondiente a la zona 4, en forma de pequeñas y delgadas placas pentagonales, octagonales de 2-5 μm. Todos los cristales de oro son muy puros sin trazas de Ag ni de otros metales. El tamaño y la morfología de los cristales de oro es similar a aquellos observados en los

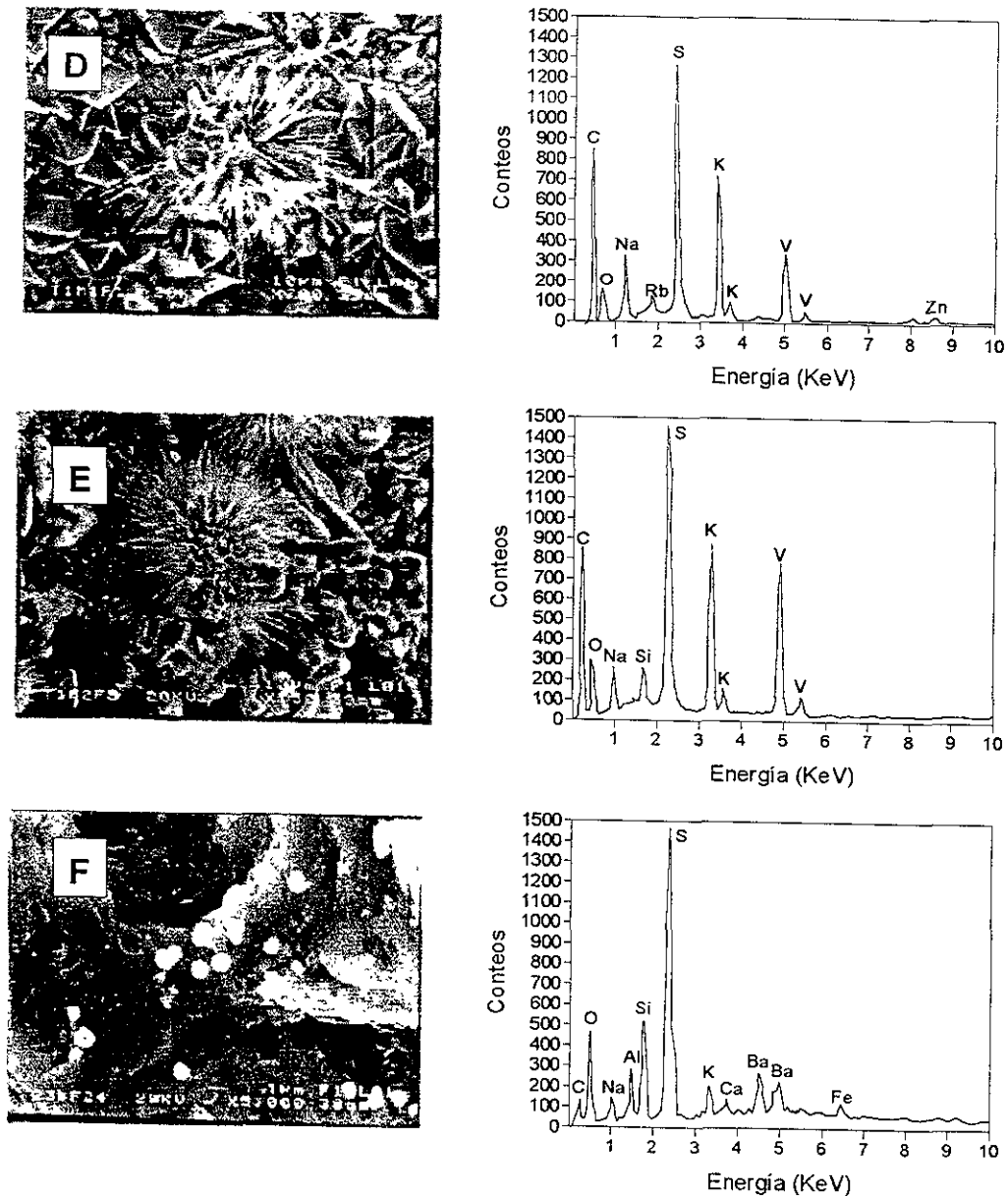
experimentos hidrotermales (Gammons et al., 1997), así como también en los experimentos de precipitación de oro al vacío (Ino, 1966). El encontrar estos pequeños cristales de oro nativo en las muestras de sublimados del tubo 1 viene a confirmar el primer hallazgo de Au en experimentos de tubo de sílice en volcanes (Taran et al., 2001). Cristales de oro han sido reportados en incrustaciones naturales oxidadas del volcán Tolbachik en Kamchatka, Rusia (Vergasova et al., 1982). Partículas de oro han sido descubiertas en aerosoles del volcán Mt. Erebus en la Antártica (Meeker et al., 1991), como agregados amorfos de electrum similares al oro depositado de las soluciones hidrotermales en rocas alteradas.

En la parte central de tubo de sílice correspondiente a la zona 4 (550-600 °C) precipita un mineral de Telurio con aproximadamente la siguiente composición  $Te_xO_y(SO_4)_z$  ? nunca antes observado en otros volcanes (fotos J,K y L de la Fig. 8). El espectro que presenta este mineral es muy similar al de los sulfatos de Te sintéticos.

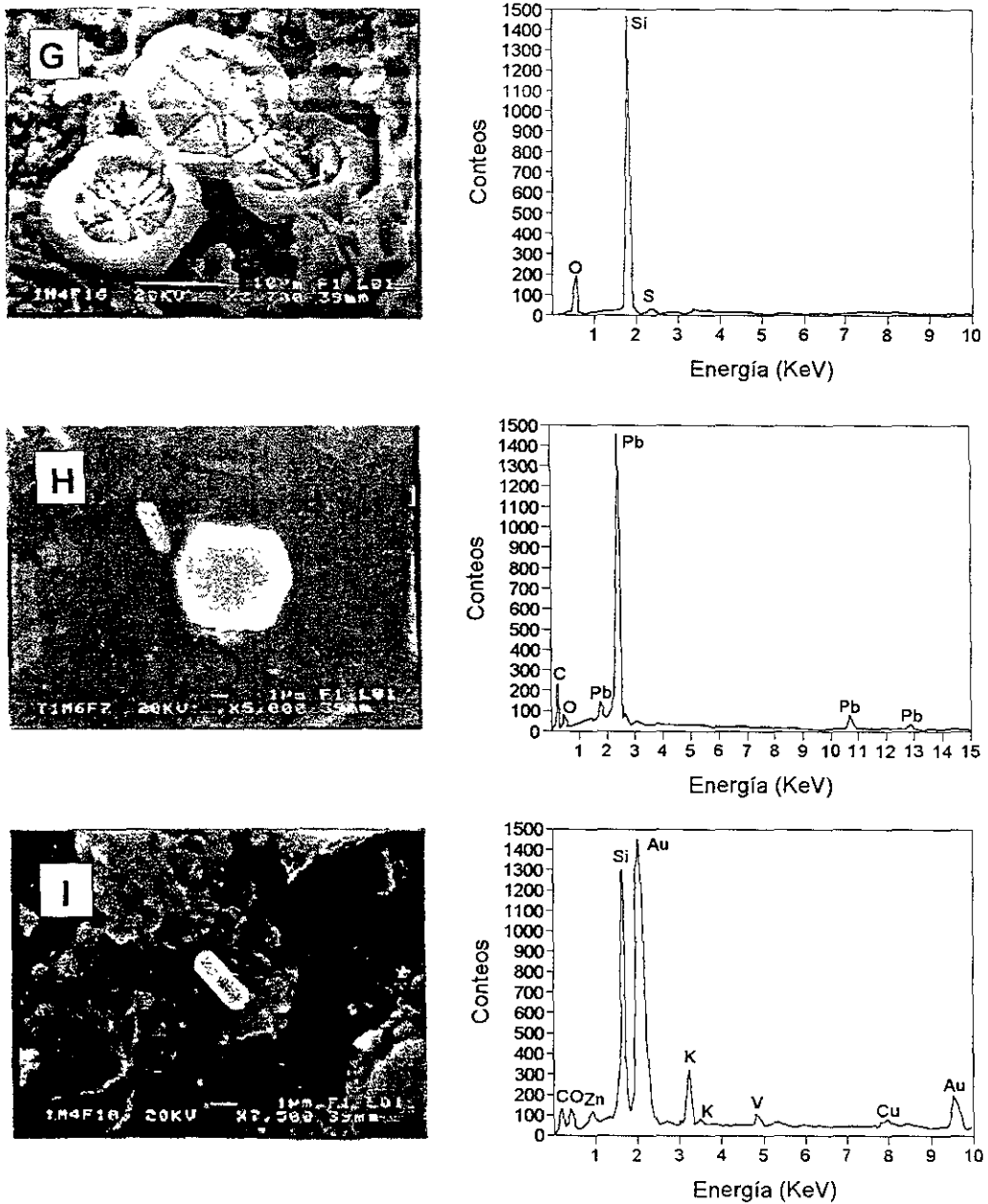
Los difractogramas obtenidos de los análisis de difracción de rayos X (DRX) realizados a las muestras de sublimados de alta temperatura precipitados en los tubos de sílice 1 y 2 del volcán Colima se muestran en el anexo 1.



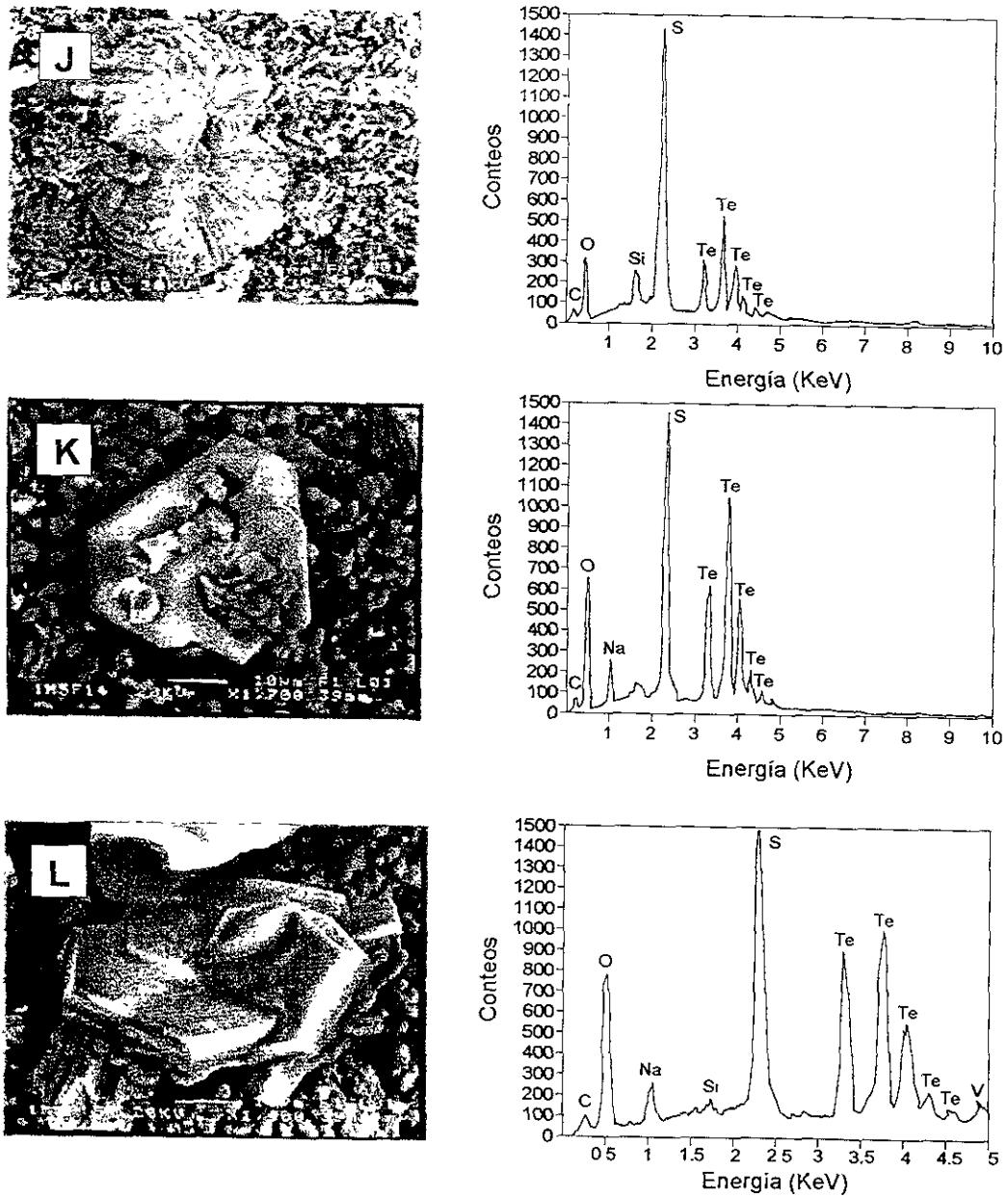
**Fig. 8** Fotografías del microscopio electrónico de barrido (SEM X-EDS) con sus correspondientes espectros de algunos de los minerales y agregados minerales precipitados en los tubos de sílice 1 y 2 del Colima. Sulfatos de puro Na (A), sulfatos de Na-K enriquecidos en V (B), sulfatos de Na-K enriquecidos en Zn,Cu y V (C).



**Fig. 8** Fotografías del microscopio electrónico de barrido (SEM X-EDS) con sus correspondientes espectros de algunos de los minerales y agregados minerales precipitados en los tubos de sílice 1 y 2 del Colima. Sulfatos de Na-K enriquecidos en V por encima de los sulfatos de puro V (agregados en forma de agujas) (D y E), Barita  $\text{BaSO}_4$  (F).



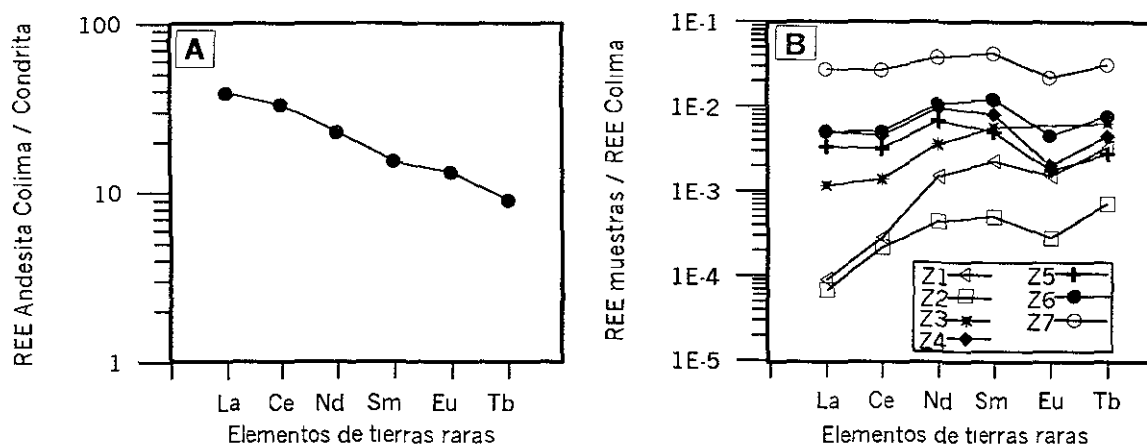
**Fig. 8** Fotografías del microscopio electrónico de barrido (SEM X-EDS) con sus correspondientes espectros de algunos de los minerales y agregados minerales precipitados en los tubos de sílice 1 y 2 del Colima. Cristobalita  $\text{SiO}_2$  (G), Litargio  $\text{PbO}$  (H) y cristales de oro nativo (I).



**Fig. 8** Fotografías del microscopio electrónico de barrido (SEM X-EDS) con sus correspondientes espectros de algunos de los minerales y agregados minerales precipitados en los tubos de sílice 1 y 2 del Colima. Sulfatos de Te (J, K y L).

V DISCUSIÓN

5.1 Comportamiento de los elementos de tierras raras de los sublimados de alta temperatura del Colima.



**Fig. 9** Grafico (A) de elementos de tierras raras (REE) de las andesitas del Colima (Luhr y Carmichael, 1990a) normalizadas contra condrita (Taylor y McLennan, 1985 en Rollinson, 1993). Grafico (B) elementos de tierras raras (REE) de las muestras de sublimados de las diferentes zonas de temperatura (Z1-826°C Z7-343°C) normalizadas contra las andesitas del Colima.

El patrón de tierras raras de las andesitas del Colima normalizadas contra condrita (Fig. 9 A) muestra de forma general un enriquecimiento de las REE de las andesitas con respecto a la condrita, siendo mayor en las ligeras que en las pesadas. Todo lo contrario ocurre con las tierras raras de los sublimados de alta temperatura precipitados en los tubos de sílice del Colima, en donde estas se encuentran empobrecidas con relación a las REE de las andesitas, presentando un patrón similar para las diferentes zonas de temperatura. En esta grafica (Fig. 9 B) se aprecia un ligero enriquecimiento de las tierras raras con el descenso de la temperatura, esto se debe probablemente a una contaminación con el polvo de las



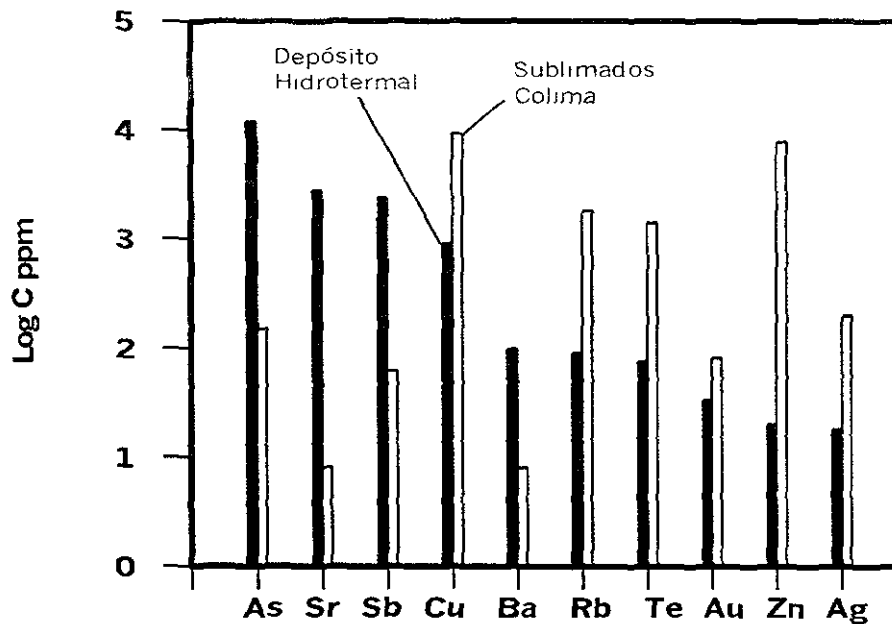
rocas que se encuentran cubriendo los tubos de sílice. Al parecer las tierras raras no tienen un comportamiento como los metales, los cuales se encuentran de forma general en concentraciones abundantes en los sublimados. Este comportamiento diferente de las REE de ser poco volátiles explica el porque no están presentes o en muy bajas concentraciones en los sublimados a lo largo del tubo de sílice.

## 5.2 Comparación de los datos Geoquímicos obtenidos de los sublimados de alta temperatura del volcán Colima con la geoquímica de los depósitos hidrotermales de alta sulfidación.

En la Fig. 10 se presenta una comparación entre las concentraciones de algunos elementos trazas de los precipitados depositados en el tubo de sílice del Colima a partir de gases magmáticos de alta temperatura y altamente oxidados con las concentraciones típicas de las rocas relacionadas con los depósitos hidrotermales de alta sulfidación (Arribas et al., 1995).

Esta comparación se hace debido a la posible similitud entre los procesos de formación de algunos yacimientos minerales del tipo hidrotermal de alta sulfidación y los procesos de precipitación de minerales a partir de gases magmáticos de alta temperatura.

La composición química de los precipitados del tubo 1 insertado en fumarolas de alta temperatura del volcán Colima indica la presencia de concentraciones significativamente altas de Te, Au, Ag, Cu y Zn (como se aprecia en la Fig. 10) comparables con las concentraciones reportadas para los depósitos epitermales de oro de alta sulfidación (Arribas et al., 1995).



**Fig. 10** Grafico de comparación entre las concentraciones promediadas de los sublimados del Colima (este trabajo) y las concentraciones típicas de las rocas relacionadas con el depósito de oro Rodalquilar, en España (Arribas et al., 1995). La distribución de los elementos responde al orden decreciente de las concentraciones en el depósito hidrotermal.

A pesar que ambos procesos de depositación de minerales se dan en condiciones altamente oxidantes existen diferencias en las concentraciones. Estas se deben probablemente a que los mecanismos de transporte de los metales para los sublimados y los depósitos hidrotermales son diferentes (los metales en los sublimados volcánicos son transportados por los gases y en los depósitos hidrotermales por las soluciones acuosas). Estos sublimados representan una mena de muy alta calidad rica en Au, Zn, Cu y Ag.

### 5.3 Calculaciones termoquímicas.

La modelación termoquímica se realiza fundamentalmente para explicar porque los gases del Colima no precipitan halita, sylvita y minerales de Mo y Cd, sino sulfatos de V, Te y oro nativo, los cuales no han sido observados antes en gases volcánicos reducidos.

Las condiciones de temperatura y fugacidad de oxígeno regulan la variación en la composición de las incrustaciones fumarólicas. A través de las asociaciones mineralógicas observadas en estas incrustaciones se puede estimar las condiciones de temperatura y fugacidad de oxígeno que predominaron durante el depósito o precipitación de estas.

Los cálculos de los modelos, como se menciona anteriormente, se realizan con el paquete de cómputo HSC (Roine et al., 1994) que contiene una base de datos de más de 7600 compuestos e incluye el programa SGM para el cálculo de la composición en equilibrio de mezclas heterogéneas complejas (Eriksson, 1975).

La tabla 6 muestra un promedio de las concentraciones medidas de los gases y de los metales de los condensados del Colima, utilizada para modelar la deposición de minerales de los gases del volcán Colima.

**Tabla 6 Composición promedio de los gases y metales del Colima (tomada de Taran et al., 2001).**

Principales especies de gases y elementos trazas	Datos de entrada (raw material)	Concentraciones medidas
	Mol %	
H <sub>2</sub> O	96.7	89.18 – 98.65
H <sub>2</sub>	0	
O <sub>2</sub> *	0	
H <sub>2</sub> S	0	
SO <sub>2</sub>	0.90	0.20 – 2.79
S <sub>2</sub>	0	
CO <sub>2</sub>	2.20	0.82 – 9.23
CO	0	
COS	0	
CH <sub>4</sub>	0	
HCl	0.35	0.11 – 0.49
HF	0.024	0.006 – 0.051
	μmol/mol	
Na	232	188 – 288
K	100	79 – 120
Zn	17	13.9 – 22.9
Ca	0.64	0.54 – 0.77
Cu	0.21	0.12 – 0.26
V	0.17	0.058– 0.375
Mo	0.069	0.017 – 0.034
Cd	0.0045	0.0072 – 0.12
Pb	0.0029	0.0068 – 0.042
Au	0.000002	0.000001 – 0.000046
**Te	0.2	

\* Para un sistema abierto la fugacidad de oxígeno es controlada por diferentes búferes sólidos (adicionando 1 mol de cada uno a los datos de entrada). Para un sistema cerrado con mezcla de aire se adicionan 10 mol% de O<sub>2</sub> a los datos de entrada. Para un sistema cerrado la  $f_{O_2}$  es controlada por un "búfer de gas" (H<sub>2</sub>S(g) = SO<sub>2</sub>(g)) o no es necesario introducir búferes.

\*\* Concentración de Te estimada a partir de los condensados de varios volcanes.

### **Precipitación de cloruros de Na y K vs sulfatos de Na y K.**

La ausencia de los cloruros de Na y K en los precipitados del volcán Colima se debe a las condiciones oxidantes del medio, donde el HCl y el SO<sub>3</sub> compiten en las reacciones gas-gas y gas-sólido.

Bajo condiciones reductoras y una relación típica de S:Cl en gases volcánicos del orden de 3 a 1 esta competencia conduce a la coexistencia de cloruros y sulfatos en los minerales precipitados.

Modelo para minerales de Na en diferentes condiciones de oxidación (Fig. 11.1):

- En un sistema cerrado, sin introducir búferes que controlen la fugacidad de oxígeno la halita (NaCl) y la thernardita (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se encuentran precipitando conjuntamente.
- Condiciones de oxidación medias (búfer HM). La thernardita es estable en un rango de T° entre 400 y 800°C.
- Condiciones de oxidación altas (búfer Cu<sub>2</sub>O/CuO). Solamente precipita la thernardita (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Este mismo modelo se obtiene para los minerales de K.

En conclusión; la ausencia de cloruros de Na y K en los minerales precipitados de los gases del volcán Colima se debe a las condiciones muy oxidantes del medio, lo cual es consecuencia de la mezcla de aire con los gases magmáticos antes de entrar en los tubos de sílice.

### Minerales de Mo y Cd.

Los sulfuros de Cadmio (CdS) o las soluciones sólidas CdS-ZnS son minerales comunes en los experimentos de tubos de sílice con gases volcánicos reductores (Bernard, 1985; Symonds, 1993).

Modelo para minerales de Cd en diferentes condiciones de oxidación (Fig. 11.2):

- En un sistema cerrado, sin introducir búferes que controlen la fugacidad de oxígeno no precipita ningún mineral de Cd.
- Condiciones de oxidación medias (búfer HM). El modelo indica que la greenokita no precipita pero en el medio quedan  $\text{CdCl}_2(\text{g})$  y  $\text{Cd}(\text{g})$ .
- Condiciones de oxidación altas (búfer  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ) y libre de  $\text{O}_2$ . El sulfato de cadmio comienza a precipitar a los  $450^\circ\text{C}$  cerca de la temperatura final de enfriamiento de los experimentos realizados en este trabajo.

El sulfuro de molibdeno (molibdenita  $\text{MoS}_2$ ) es un mineral común en los precipitados de gases volcánicos de alta temperatura (en experimentos de tubo de sílice o en incrustaciones naturales). La concentración de Mo en los vapores de alta temperatura del volcán Colima es del orden de  $5 \cdot 10^{-6}$  mol%, similar a las reportadas en otros volcanes calco-alcalinos (Bernard, 1985; Symonds and Reed, 1993; Taran et al., 1995). La especie volátil más estable en los vapores volcánicos es  $\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{g})$  (Symonds and Reed, 1993). Para la modelación de los minerales de Mo hay que considerar la composición de Ca, debido a que existe un compuesto muy estable como es  $\text{CaMoO}_4$ . Entre las fases sólidas anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), powelita ( $\text{CaMoO}_4$ ) y molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) existe una competencia por el Ca y el Mo

Modelos para minerales de Mo en diferentes condiciones de oxidación (Fig. 11.3):

- En un sistema cerrado, sin introducir búferes que controlen la fugacidad de oxígeno el Mo se presenta como  $\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{g})$  y menos abundante como óxidos y oxiclорuros volátiles. La fase sólida más estable es  $\text{CaSO}_4$ .
- Condiciones de oxidación bajas (búfer NNO). Gases volcánicos reducidos transportan Mo principalmente como  $\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{g})$  a temperaturas mayores de  $800^\circ\text{C}$ . Abajo de  $800^\circ\text{C}$   $\text{CaMoO}_4$  comienza a precipitar y es reemplazada por la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) a temperaturas inferiores a  $500^\circ\text{C}$ . La fase sólida más estable es  $\text{CaSO}_4$ .
- Condiciones de oxidación medias (búfer HM). La fase sólida más estable es  $\text{CaSO}_4$ . A los  $450^\circ\text{C}$  comienza a precipitar  $\text{MoS}_2$ .
- Condiciones de oxidación muy altas (búfer  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ) y en un sistema cerrado con exceso de  $\text{O}_2$ , el Mo se presenta como  $\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{g})$  y menos abundante como óxidos y oxiclорuros gaseosos. La fase sólida más estable sigue siendo  $\text{CaSO}_4$ .

De tal forma que la deficiencia de minerales de Mo, pero la presencia de Mo en los precipitados (análisis químicos) puede ser explicada por la dispersión de las partes volátiles de las especies de Mo entre los minerales de Ca.

### **Minerales de Vanadio.**

Minerales de V no han sido reportados en otros experimentos con tubos de sílice (Taran et al., 2001) a diferencia de los sublimados del Colima, donde los sulfatos de puro V y los sulfatos de Na-K enriquecidos en V son fases minerales abundantes en las zonas Z4, Z5 y Z6 del tubo (fotos D y E de la Fig. 8).

Los óxidos de vanadio ( $V_2O_5$ ) como fase sólida y los oxiclорuros volátiles de V son estables a altas temperaturas y bajo diferentes condiciones de oxidación (sin búfer, HM,  $Cu_2O/CuO$ )- Fig. 11.4.

Los cálculos muestran que los sulfatos de vanadio ( $VOSO_4$  – datos termoquímicos solo se encontraron para esta especie) precipitan a unos 400–450°C en condiciones de oxidación muy altas( $Cu_2O/CuO$ ).

### Oro.

Los cálculos del modelo se hicieron para una concentración inicial de oro de 0.2  $\mu g/kg$  y  $f_{SO_2} = 0.01$  bar.

Los resultados del modelo indican (Fig. 11.5):

- El Au comienza a precipitar a temperaturas mayores de los 800°C, cuando la  $f_{O_2}$  es alta.(Esto debe ocurrir antes de que el gas entre en el tubo de sílice).
- Con  $f_{H_2} = 10^{-5}$  bar (HM-búfer) el Au precipita entre 500 y 400°C; y si la  $f_{H_2}$  es controlada por un buffer de gas el Au precipita a un poco menos de 400°C , que corresponde a la  $T^\circ$  final de enfriamiento del experimento del presente trabajo.

### Minerales de Te.

Los óxidos de telurio ( $TeO$ ) en general son estables a altas temperaturas y bajo diferentes condiciones de oxidación ( sin búfer, HM,  $Cu_2O/CuO$ )- Fig. 11.6 No se pudo realizar modelos para otras especies de telurio (como los sulfatos de telurio precipitados a unos 500-600°C del tubo 1, fotos J,K yL de la Fig. 8)) por no contar con los datos termoquímicos necesarios



### Minerales de Zn.

Para las soluciones sólidas de  $\text{NaKSO}_4(\text{V};\text{Cu},\text{Zn})$  presentes de forma abundante en la segunda mitad del tubo 1 en un rango de temperaturas de 440-600°C (zonas Z4,Z5 y Z6) no existen datos termoquímicos, por lo que los modelos para el Zn no comprenden estas especies minerales.

Los modelos para minerales de Zn en diferentes condiciones de oxidación se muestran en la Fig. 11.7

- En un sistema cerrado, sin introducir búferes que controlen la fugacidad de oxígeno no precipita ningún mineral de Zn.
- Condiciones de oxidación medias (búfer HM). El modelo indica que el  $\text{ZnS}$  comienza a precipitar a los 450°C.
- Condiciones de oxidación altas (búfer  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ): El sulfato de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ ) comienza a precipitar a los 550°C (foto c de la Fig. 8).

### Minerales de Pb.

Los resultados del modelo para los minerales de Pb se muestran en la Fig. 11.8 e indican que la anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) precipita en general a altas temperaturas y en las diferentes condiciones de oxidación (sin búfer, HM,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ), siendo más estable bajo condiciones de alta fugacidad de oxígeno. No se encontraron datos termoquímicos que permitieran modelar especies como PbO (Litargio), la cual precipita en los tubos a los 600-700°C (foto H de la Fig. 8).

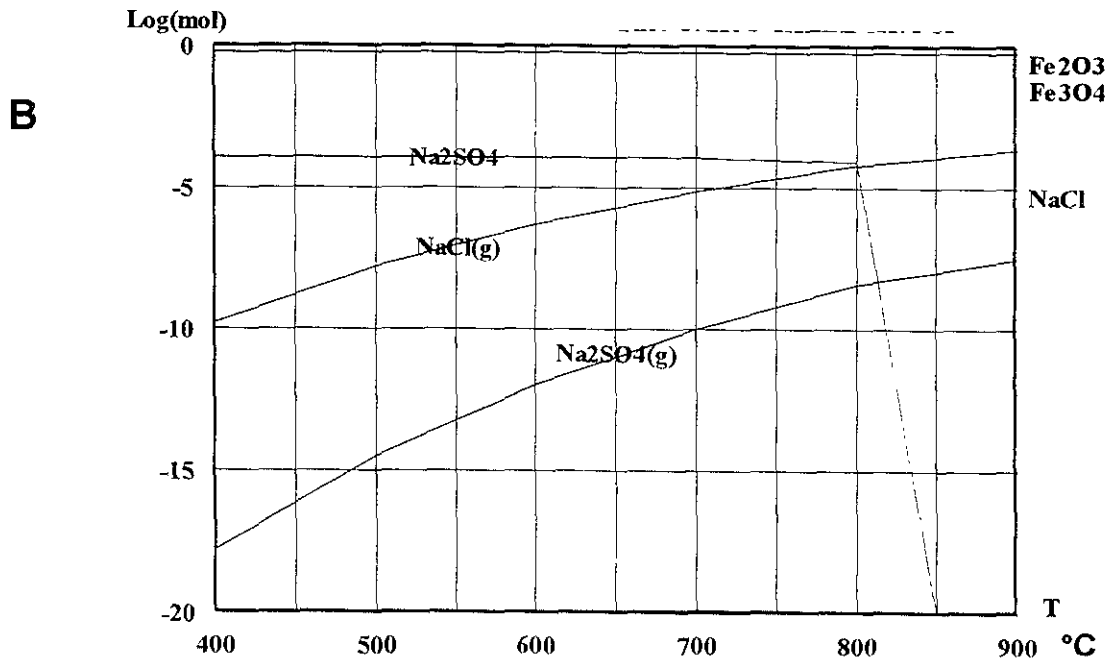
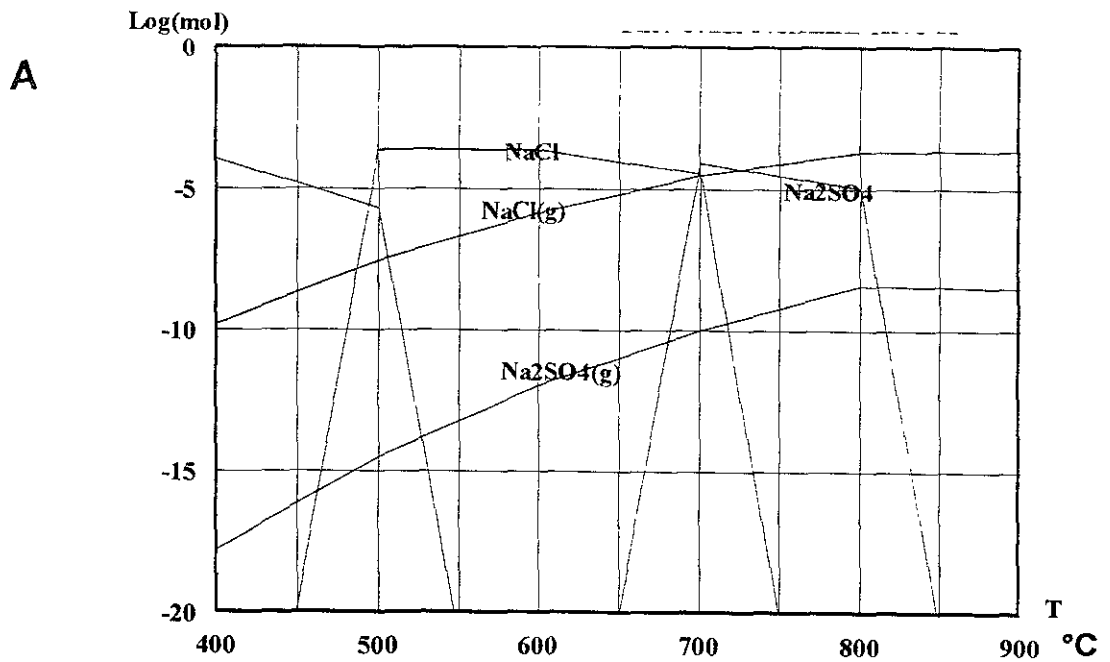


Fig. 11.1 Modelos para los minerales de Na en diferentes condiciones de oxidación: (A) sin búfer; (B) búfer  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  y (C) búfer  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ .

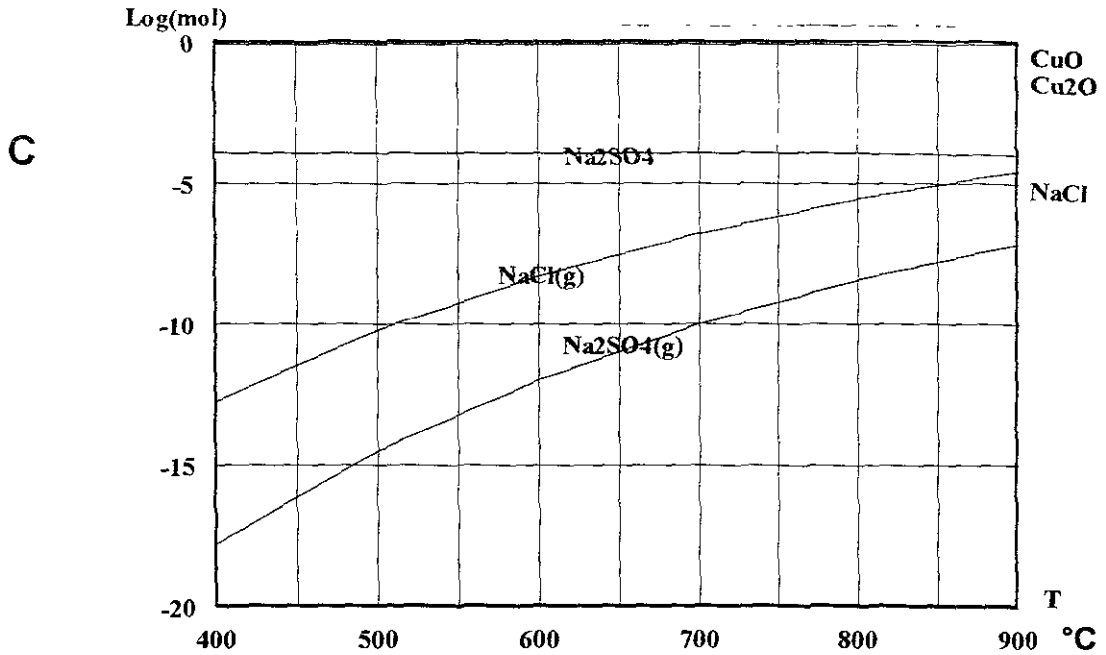


Fig. 11.1 (continuación)

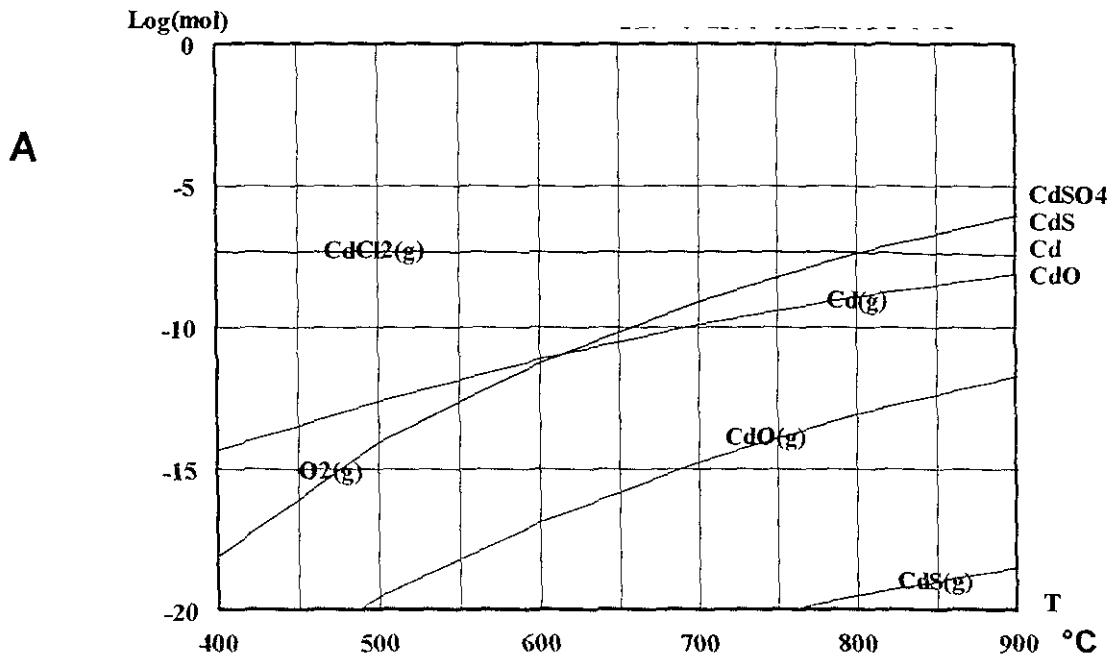


Fig. 11.2 Modelos para minerales de Cd en diferentes condiciones de oxidación: (A) sin búfer; (B) búfer  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  y (C) búfer  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .

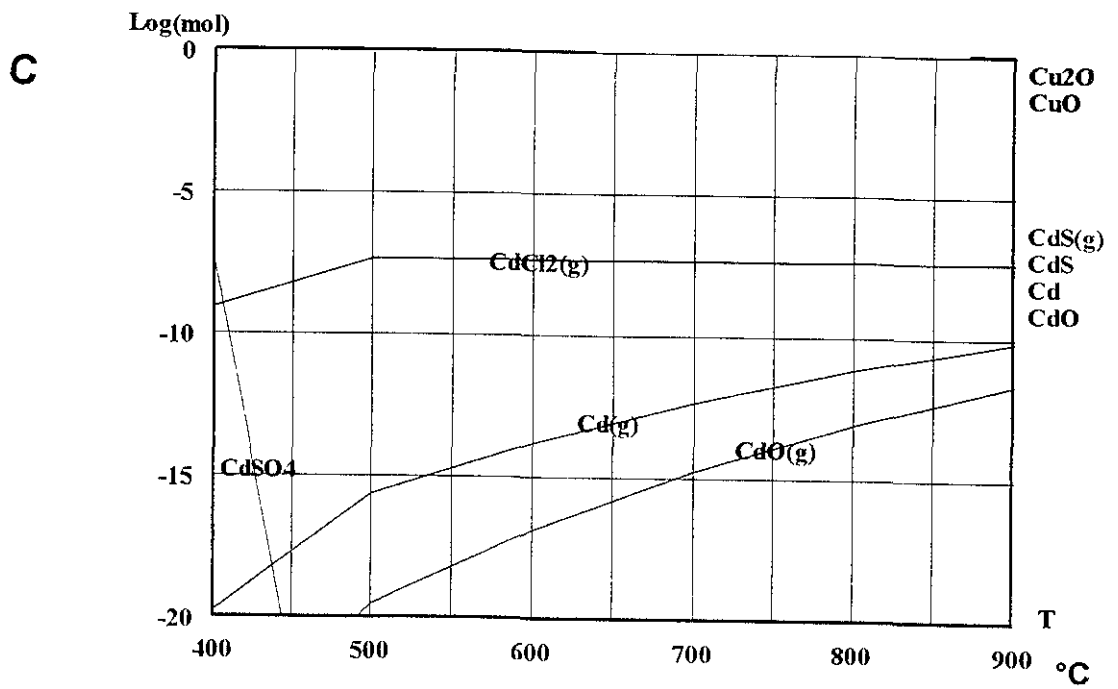
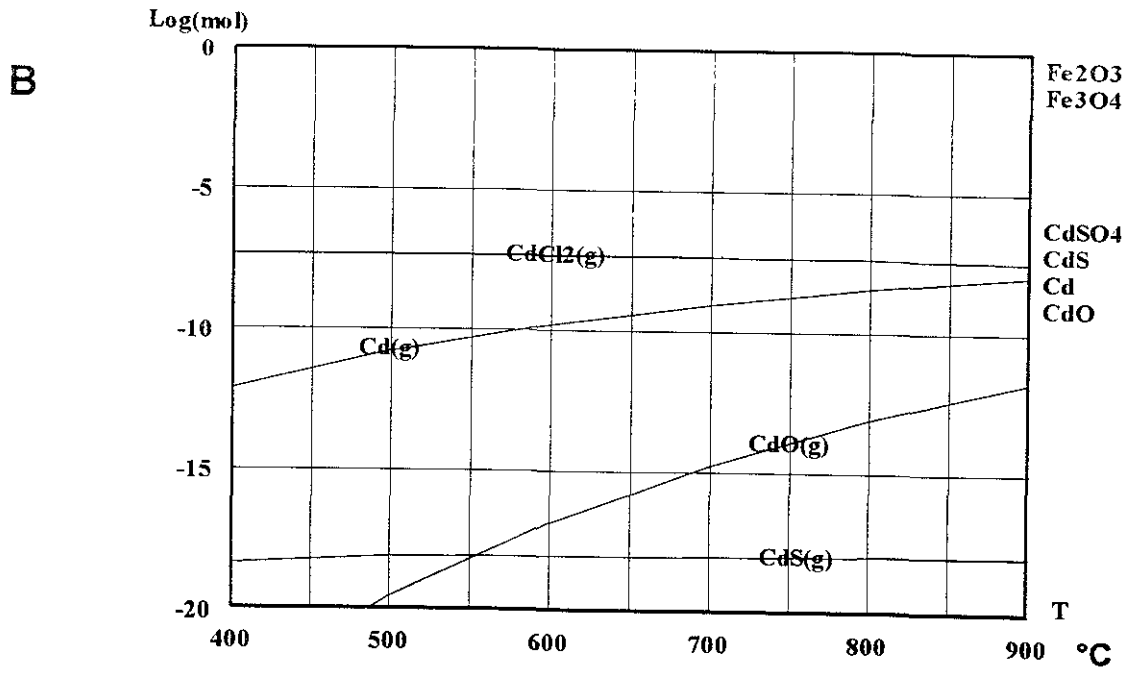


Fig. 11.2 (continuación).

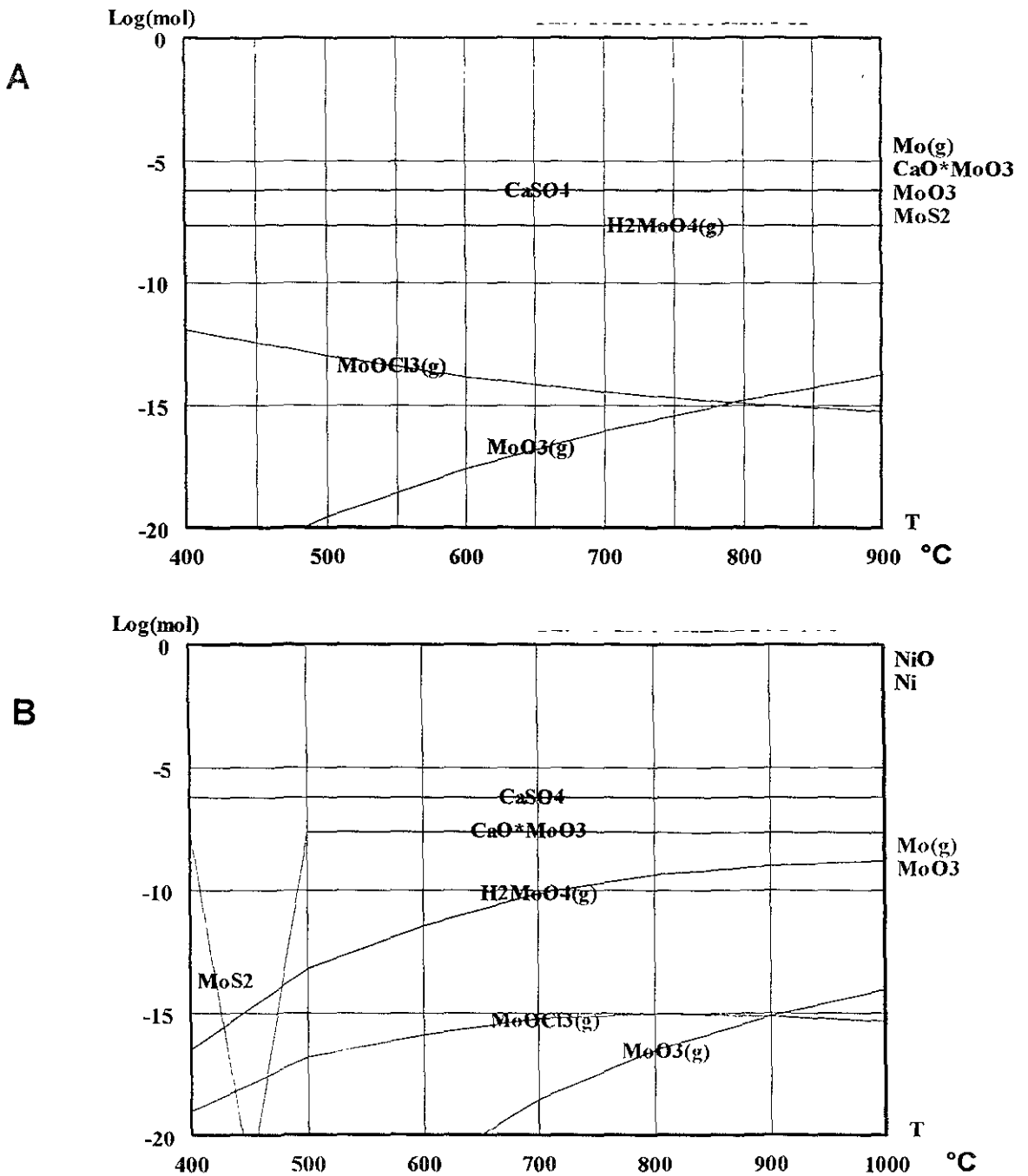


Fig. 11.3 Modelos para minerales de Mo en diferentes condiciones de oxidación: (A) sin búfer; (B) búfer Ni/NiO; (C) búfer  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  y (D) búfer  $Cu_2O/CuO$ .

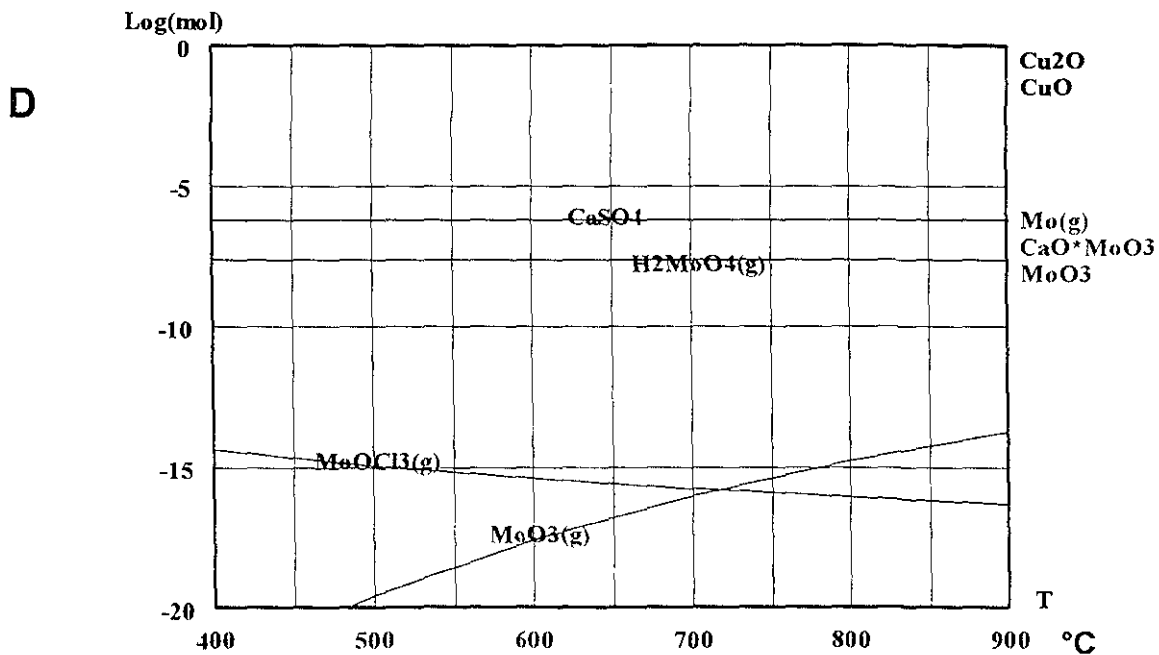
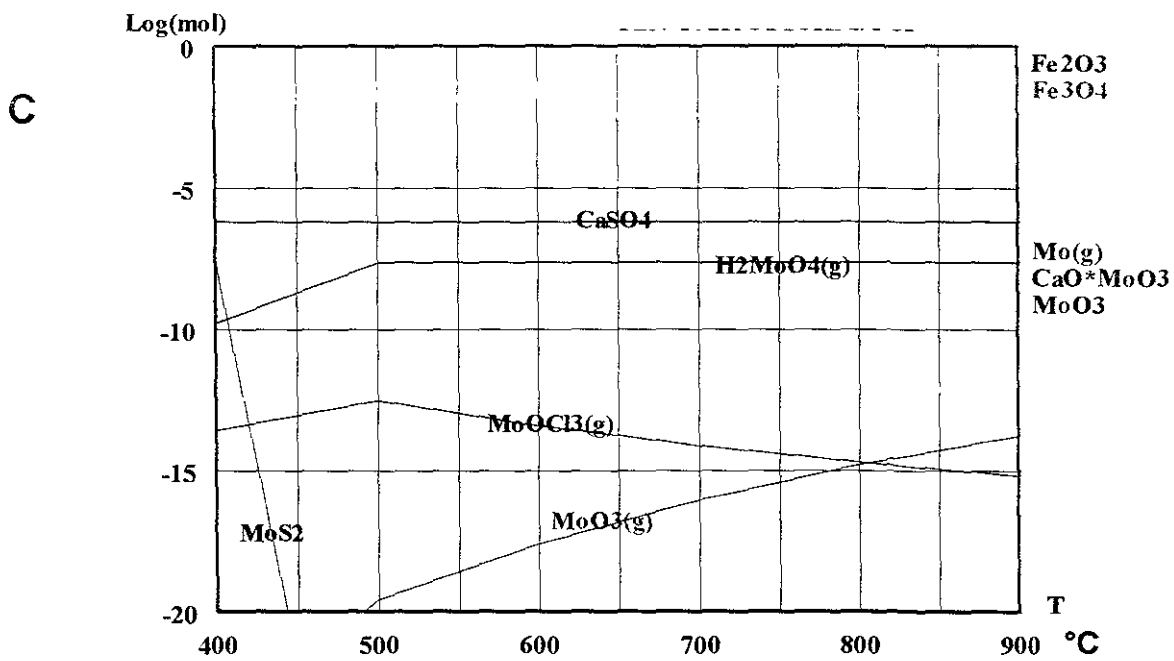


Fig. 11.3 (continuación)

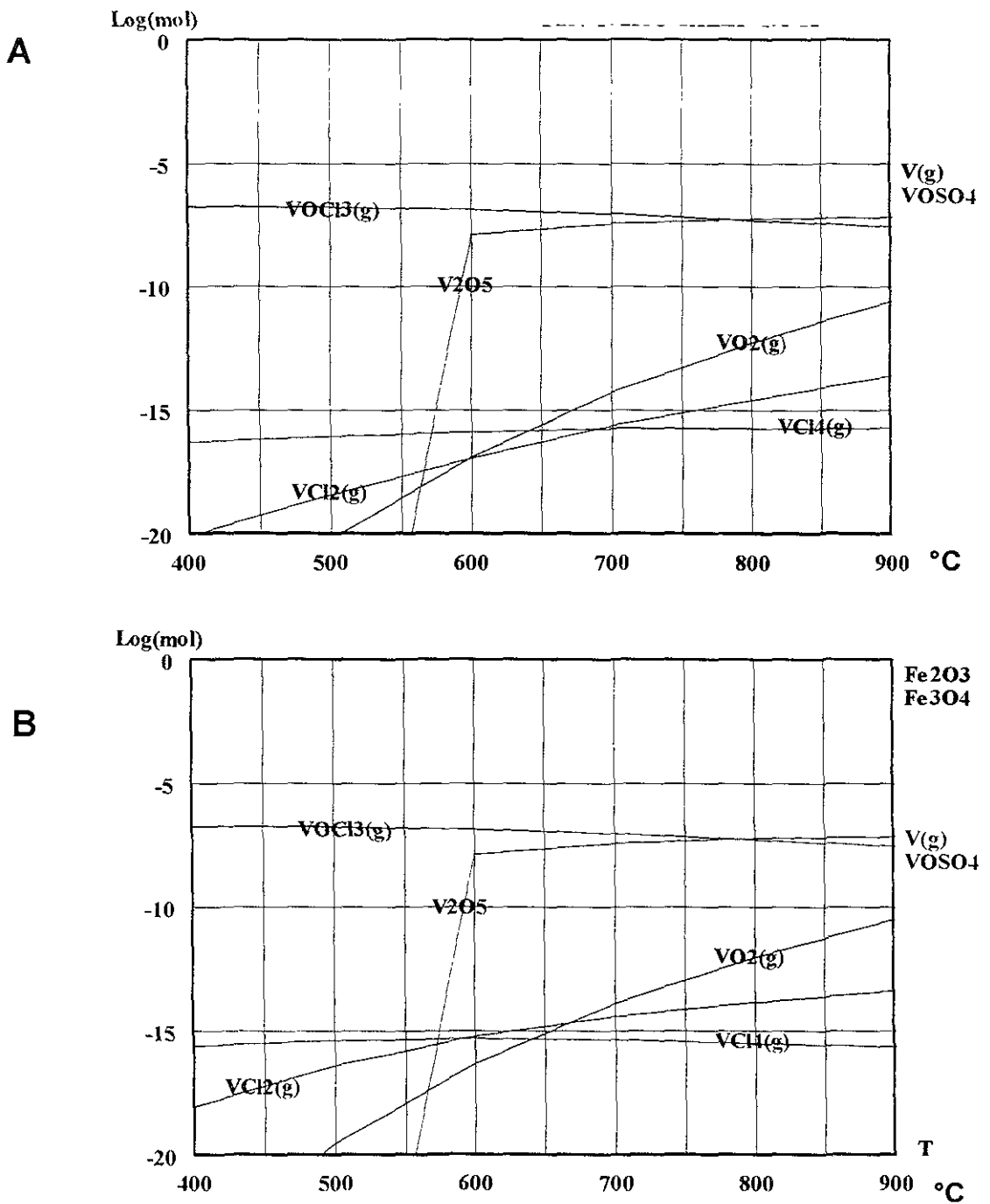


Fig. 11.4 Modelos para minerales de V en diferentes condiciones de oxidación: (A) sin búfer; (B) búfer  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  y (C) búfer  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .

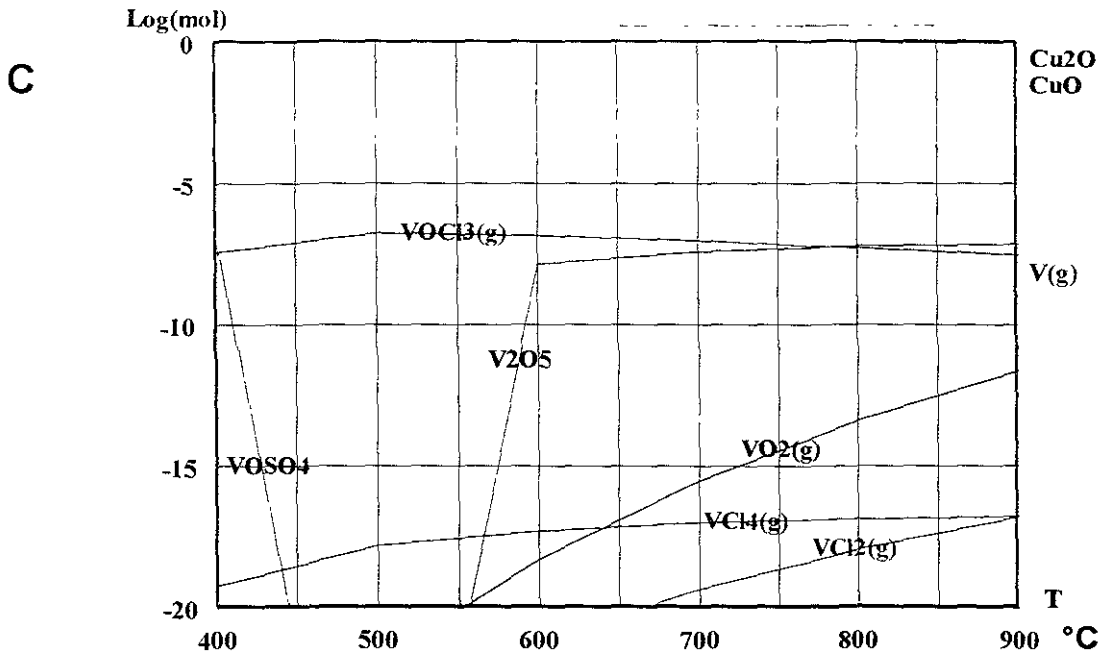


Fig. 11.4 (continuación).

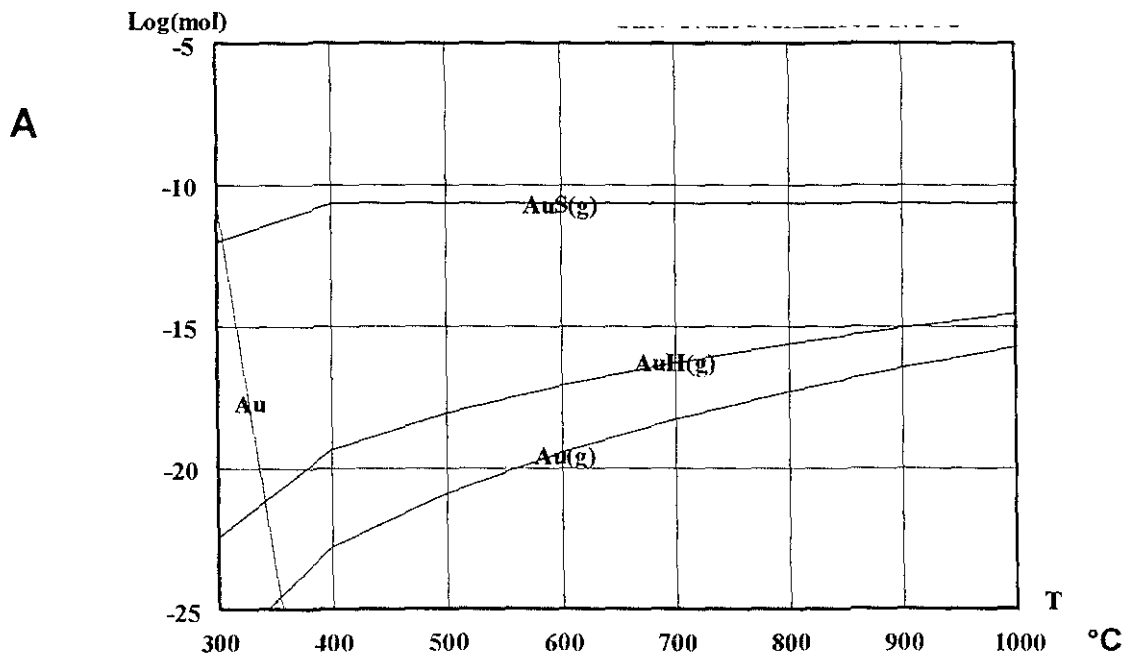


Fig. 11.5 Modelos para minerales de Au en diferentes condiciones de oxidación: (A) búfer de gas; (B)  $f_{O_2}=0.1$  bar; (C) búfer  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  y (D) búfer  $Cu_2O/CuO$ .



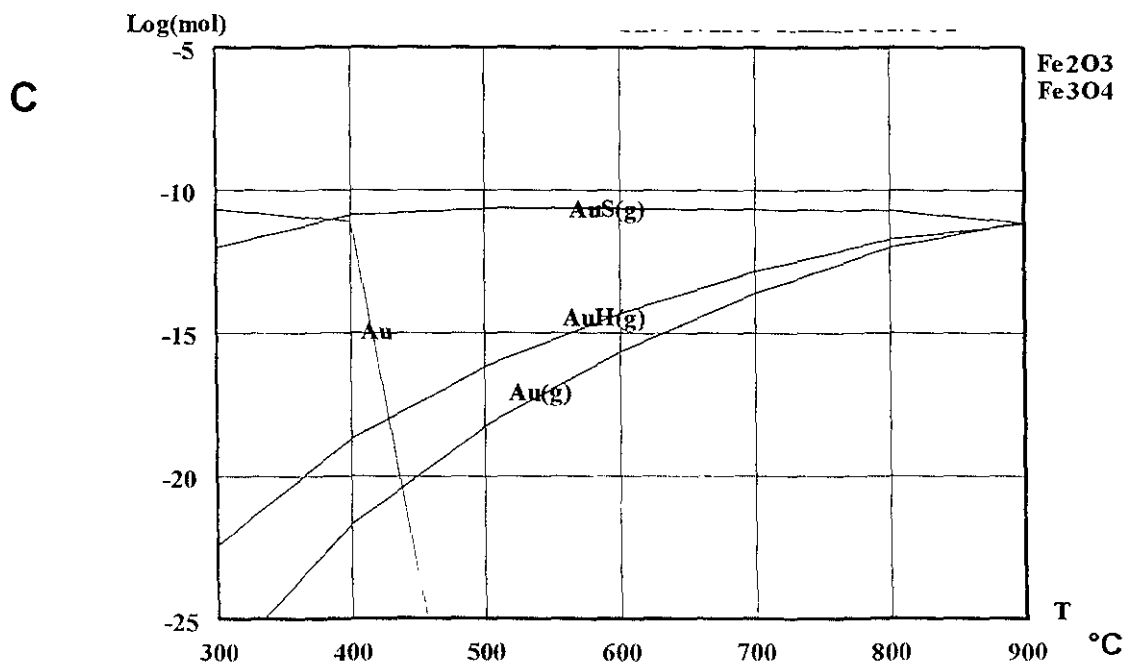
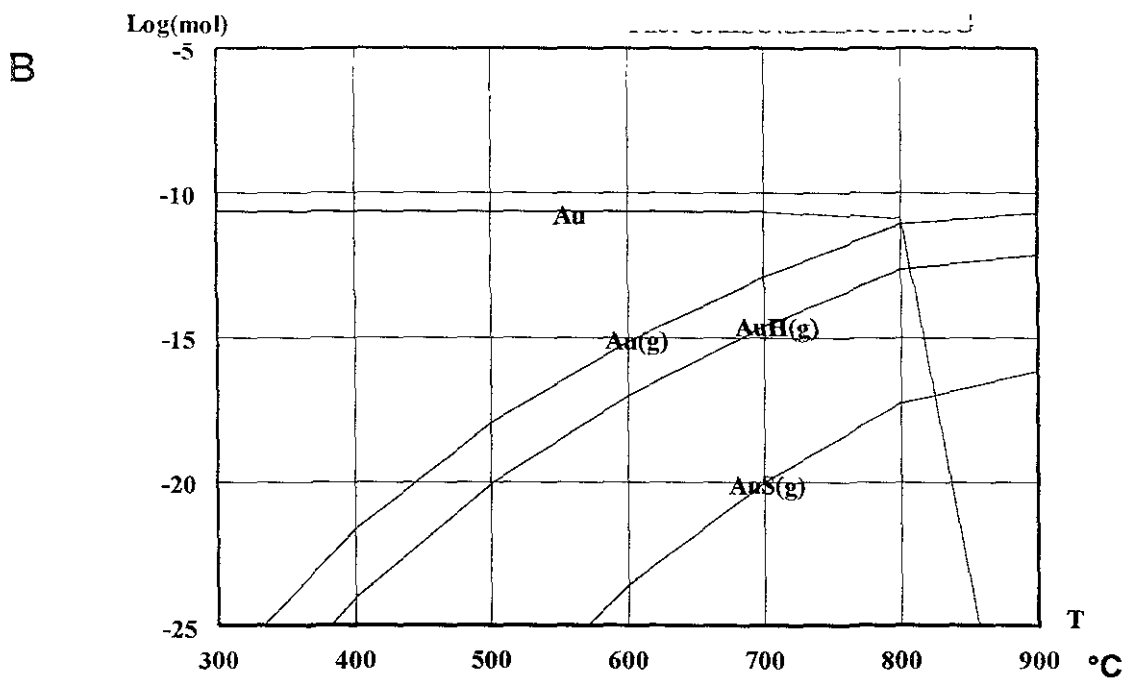


Fig. 11.5 (continuación).

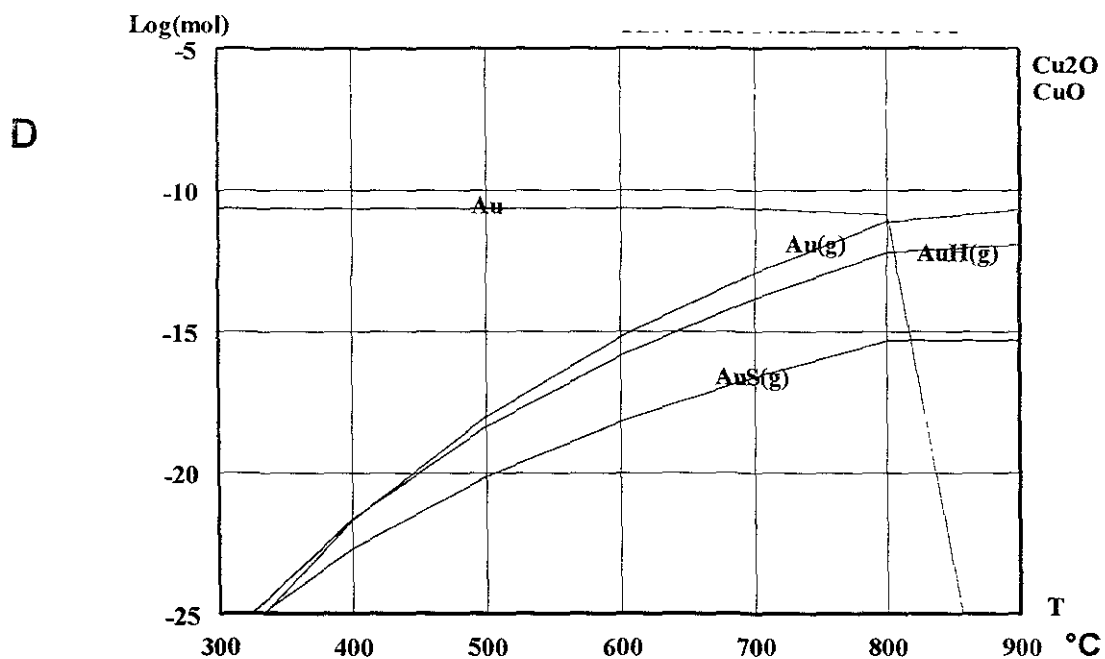


Fig. 11.5 (continuación).

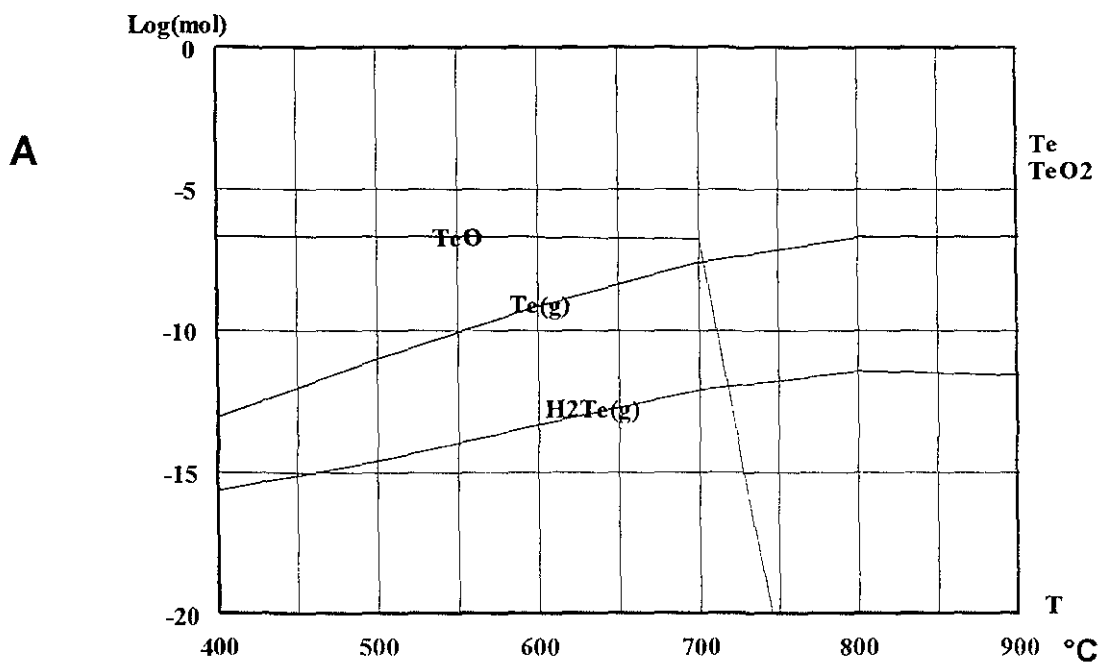


Fig. 11.6 Modelos para minerales de Te en diferentes condiciones de oxidación: (A) sin búfer; (B) búfer  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  y (C) búfer  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .

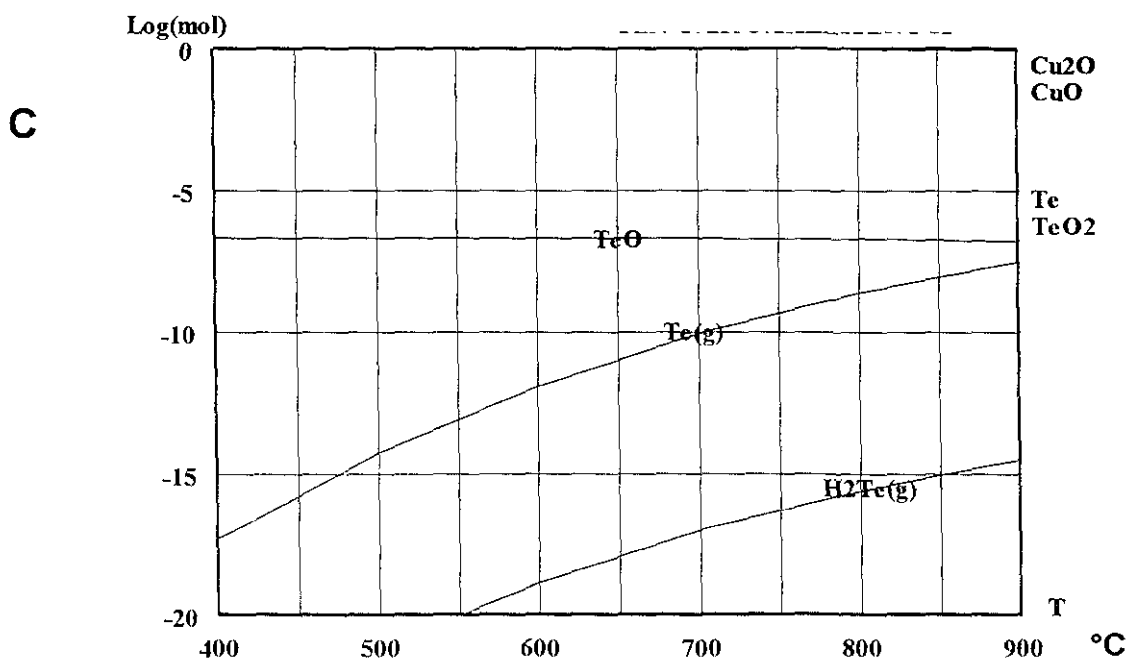
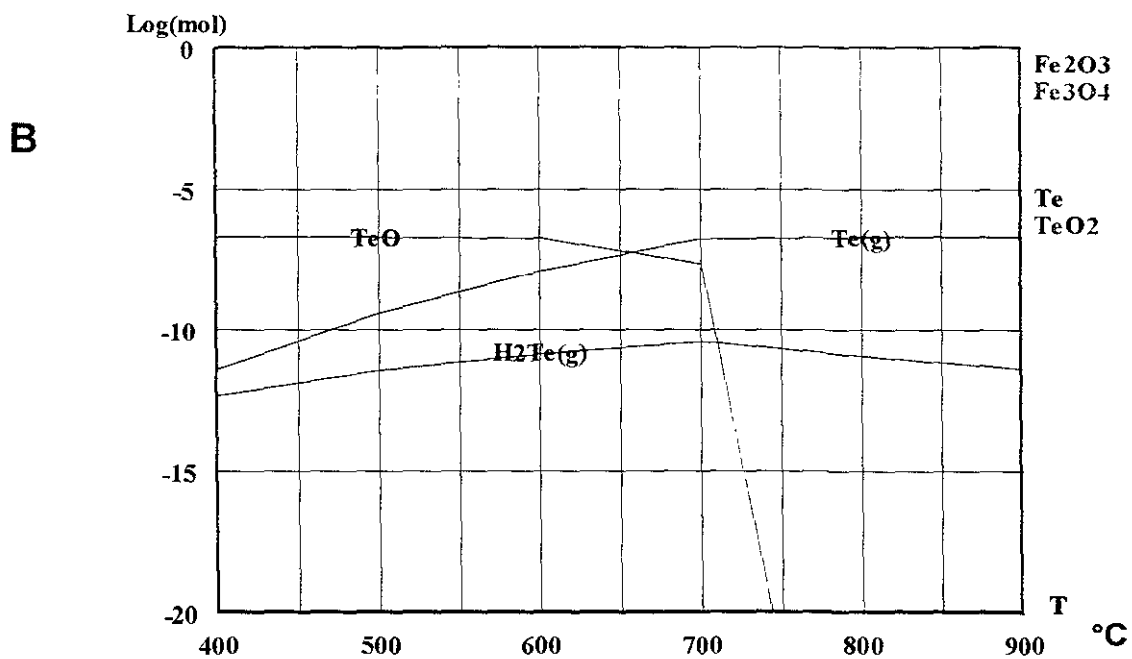


Fig. 11.6 (continuación).

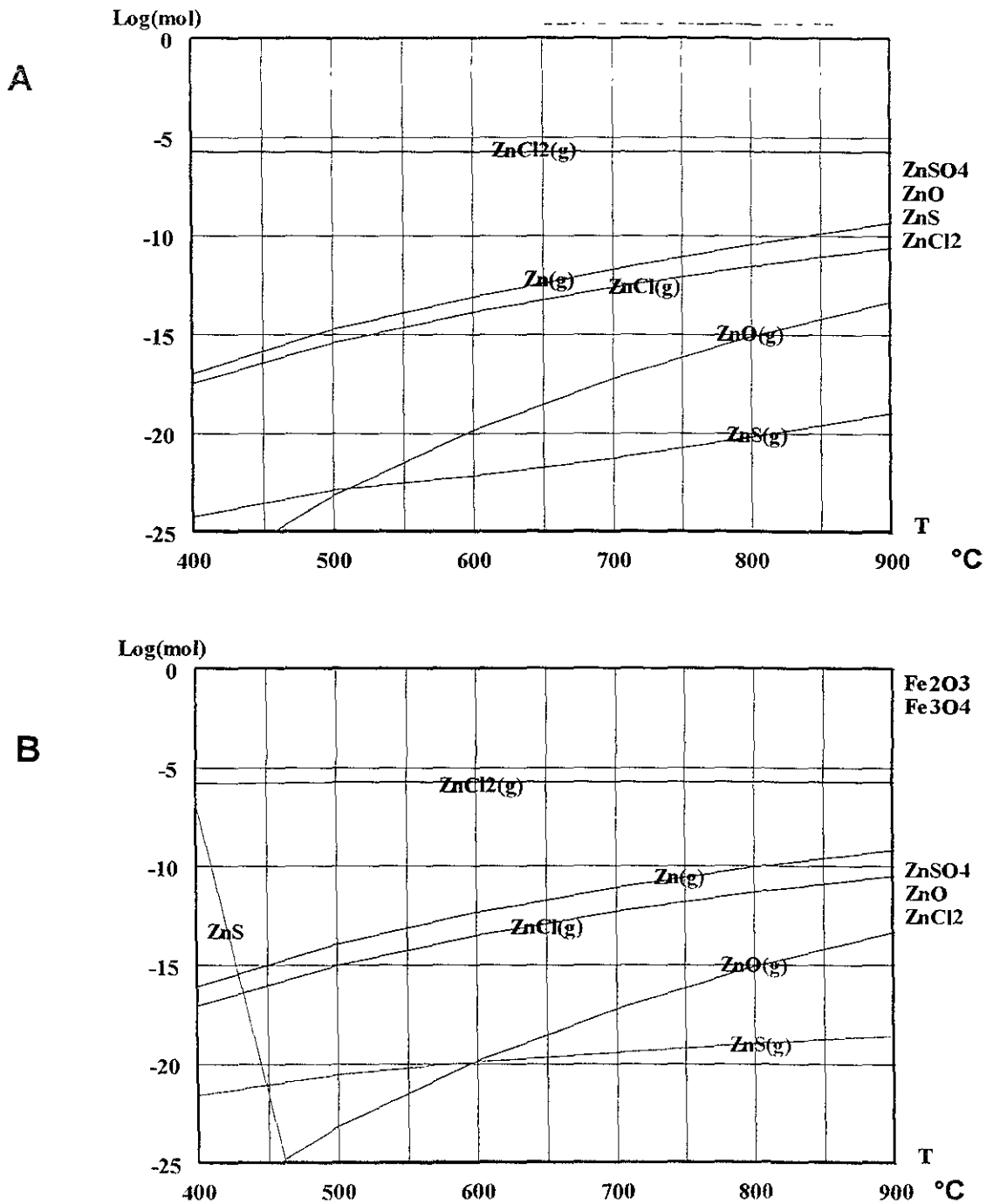


Fig. 11.7 Modelos para minerales de Zn en diferentes condiciones de oxidación: (A) sin búfer; (B) búfer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y (C) búfer Cu<sub>2</sub>O/CuO.

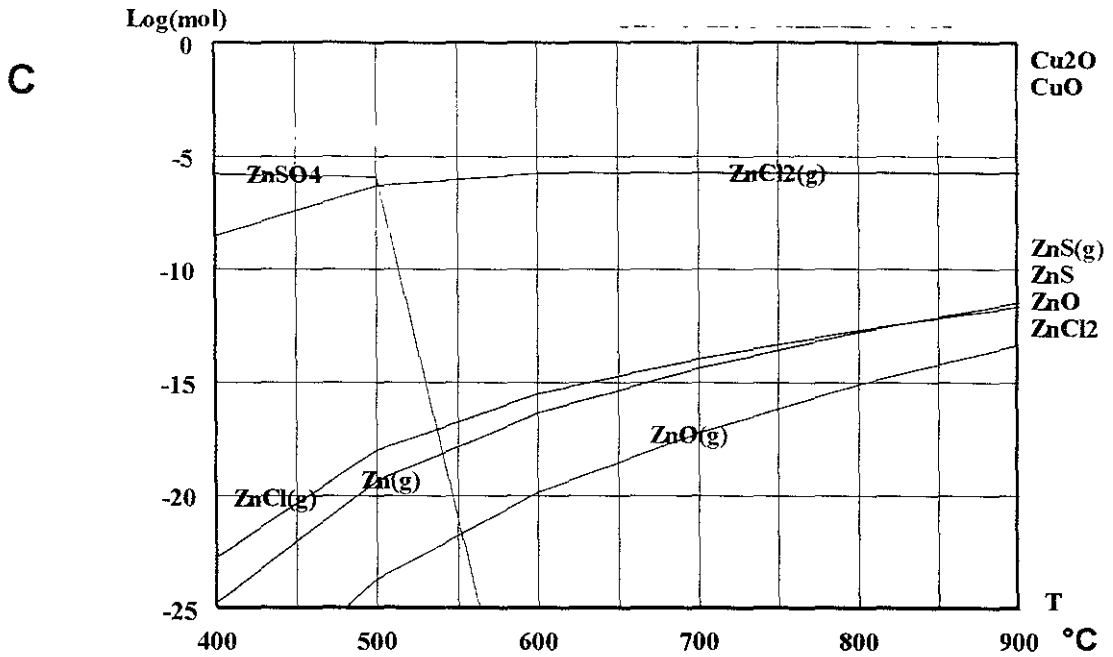


Fig. 11.7 (continuación).

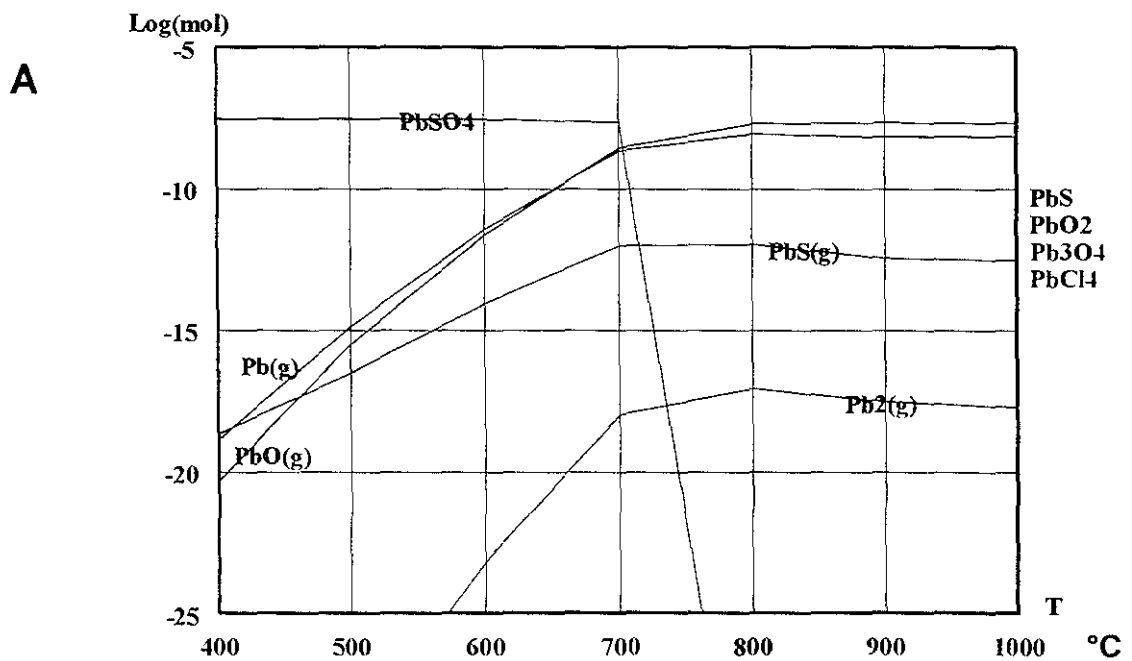


Fig. 11.8 Modelos para minerales de Pb en diferentes condiciones de oxidación: (A) sin búfer; (B) búfer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y (C) búfer Cu<sub>2</sub>O/CuO.

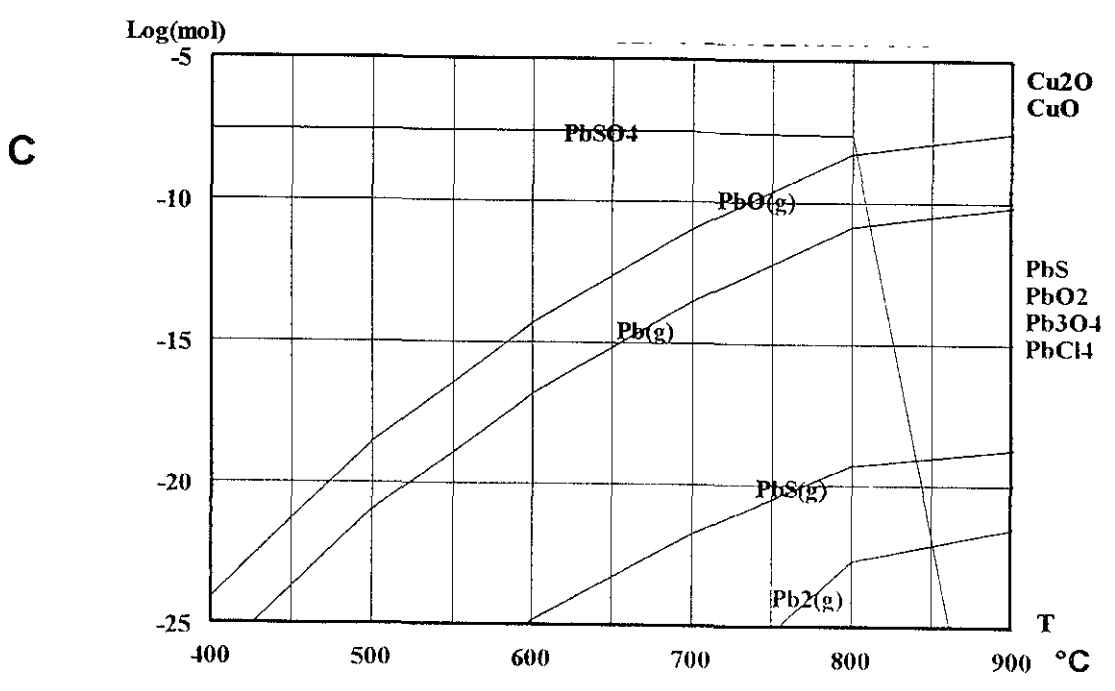
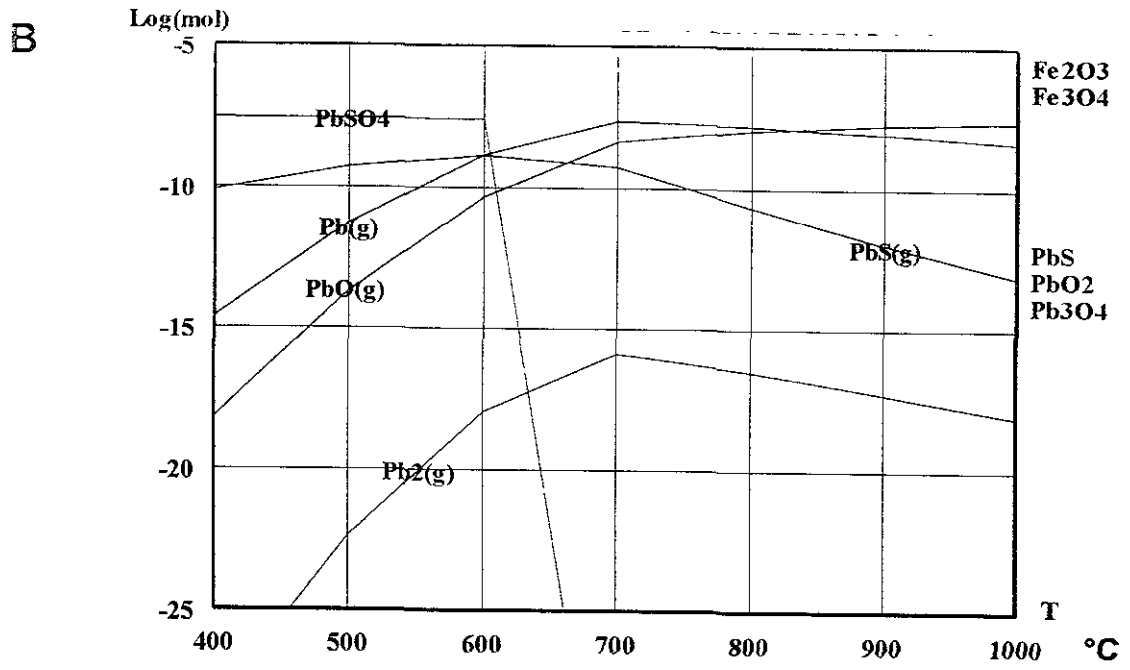


Fig. 11.8 (continuación).

## VI CONCLUSIONES

1. El muestreo de los sublimados volcánicos en los tubos de sílice permite el estudio detallado de la química y la mineralogía de los sublimados formados en las fumarolas volcánicas. Este método es más efectivo cuando se multiplica con otros métodos como SEM-EDS, DRX, ICP-MS y cuando la interpretación de los datos obtenidos se combina y se confirma con el modelado termoquímico.
2. Los gases volcánicos del Colima son altamente oxidados debido a su mezcla con el aire dentro de la parte superior del edificio volcánico. La composición de los gases del Colima es típica de los volcanes de las zonas de subducción (Taran et al., 1989; Giggenbach, 1992), pero todas las especies reducidas son reemplazadas por otras oxidadas, a diferencia de otros volcanes, que también presentan fumarolas de alta temperatura. Debido a la alta fugacidad de oxígeno los compuestos de azufre oxidados depositados en el Colima son completamente diferentes de otros grupos de minerales más característicos de las incrustaciones naturales precipitadas en la superficie en contacto con el aire.
3. A diferencia de otros volcanes con gases reducidos, donde la halita, silvita y los sulfuros metálicos enriquecidos en Mo y Cd son los minerales principales, los gases del Colima depositan sulfatos de Na y K enriquecidos en V y Pb, sulfatos de puro vanadio y sulfatos de mezclas de Cu-Zn-Pb-Fe, en lugar de cloruros y sulfuros típicos para los gases reducidos. Minerales de Mo y Cd están ausentes en los sublimados del Colima debido a que sus formas oxidadas son altamente volátiles. Oro nativo, sulfatos de vanadio y sulfatos de telurio (un nuevo mineral) precipitados en los tubos de sílice del Colima son minerales nunca antes observados en otros volcanes.

4. Las concentraciones de elementos traza en los gases del Colima, son en general similares a las de la mayoría de los volcanes calco-alcálicos, así como la concentración de los metales, excepto por su enriquecimiento en V, Zn y Cu; sin embargo la composición química de los precipitados a lo largo del tubo de sílice difiere significativamente de la de otros volcanes: En los precipitados del Colima los elementos más abundantes son el V y el Te, y las concentraciones de Mo y Cd son inferiores en varios ordenes de magnitud.
5. Las bajas concentraciones de las tierras raras en los precipitados del Colima a lo largo del tubo de sílice muestran un comportamiento poco volátil de estos elementos a diferencia de los metales que si son transportados por los gases volcánicos de altas temperaturas.
6. Los precipitados de oro nativo a partir del vapor de alta temperatura y altamente oxidado del volcán Colima encontrados en el tubo 1, en un rango de temperatura de 550-600°C en asociación con sulfatos enriquecidos en Na, K y V vienen a confirmar el primer hallazgo de oro nativo en experimentos de tubo de sílice en volcanes reportado por Taran et al., 2001.
7. Todas estas diferencias, de acuerdo con el modelado termoquímico son el resultado de la alta fugacidad de oxígeno de los gases del Colima, debido a la mezcla del gas magmático con el aire de temperatura cercana a la magmática.



## VII RECOMENDACIONES

1. En este trabajo de tesis se estudió la geoquímica y mineralogía de los precipitados depositados en los tubos de sílice insertados en las fumarolas de alta temperatura (826°C) y con gases altamente oxidados debido a su mezcla con el aire dentro del edificio volcánico; estas fumarolas surgieron en el cráter del volcán Colima antes de la erupción de 1998-1999. Actualmente han sido localizadas nuevas fumarolas igualmente de altas temperaturas, pero los gases volcánicos no se encuentran en interacción con el aire atmosférico, es decir predomina un ambiente reductor. Esta situación nos da la oportunidad de comparar los sublimados de alta temperatura precipitados a partir de gases volcánicos de alta y baja fugacidad de oxígeno del volcán Colima, por lo tanto es recomendable aprovechar esta ocasión y llevar a cabo experimentos con tubos de sílice en estas nuevas fumarolas.
2. Se recomienda determinar las concentraciones de elementos trazas y la mineralogía de las incrustaciones volcánicas naturales del Colima para compararlas con la geoquímica y mineralogía de los sublimados precipitados en los tubos de sílice.
3. Los experimentos con tubos de sílice es una técnica de muestreo que implica un amplio margen de error, en cuanto a la determinación de las zonas de temperatura dentro del tubo. Es recomendable seguir esforzándose por mejorar esta técnica para poder obtener un gradiente térmico más preciso con la finalidad de disminuir el margen de error y obtener datos más confiables.
4. La composición de los condensados del volcán Colima en general es típica de los volcanes de zonas de subducción con excepción del vanadio, el cual

se encuentra en concentraciones muy abundantes con relación a los otros volcanes. Sería recomendable estudiar el porque de esta situación.

5. Para darle continuación al presente estudio sería recomendable establecer una comparación entre los datos geoquímicos y mineralógicos de los sublimados e incrustaciones volcánicas del Colima con la geoquímica y mineralogía de los yacimientos hidrotermales de alta oxidación del azufre, debido a la similitud que existe entre los procesos de precipitación de minerales en sistemas abiertos altamente oxidantes y de baja presión y los procesos de formación de algunos yacimientos hidrotermales de alta sulfidación, y de esta forma establecer modelos de formación de elementos constituyentes de minerales de menas.
6. Actualmente disponemos de programas informativos que permiten modelar los procesos químicos dinámicos de sistemas con varios componentes. Cabe señalar que a pesar de que estos programas incluyen bases de datos termodinámicos muy extensas, para miles de compuestos, a la fecha no se cuenta con los suficientes datos termodinámicos para compuestos volátiles de alta temperatura y para algunas fases sólidas de Au, Te y V entre otras, por lo tanto la obtención de datos termodinámicos experimentales de calidad es fundamental para obtener resultados correctos y más completos.

## VIII REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Allard, P., 1983. The Origin of Hydrogen, Carbon, Sulphur, Nitrogen and Rare Gases in Volcanic Exhalations: Evidence from Isotope Geochemistry, *Developments in Volcanology I. Forecasting Volcanic Events*. Tazieff y Jc Sabroux (Eds). Elsevier, Amsterdam, p 337-386

Araña, S. V y Ortiz, R., 1984. *Volcanología*. Editorial Rueda, Madrid, 510pp.

Arribas, Jr. et al., 1995. *Geology, Geochronology, Fluid Inclusions, and Isotope Geochemistry of the Rodalquilar Gold Alunite Deposit, Spain*. *Economic Geology*, Vol. 90, pp 795-822.

Avdeiko, G. P., Volynets, O. N., Antonov, A.Y., and Tsvetkov A.A., 1992. Kurile island arc volcanism: structural and petrological aspects. *Tectonophysics* 199, 271-287.

Bernard, A., 1985. *Les Mecanismes de Condensation des Gaz Volcaniques (chimie, minéralogie et équilibres des phases condensées majeures et mineures)*. PhD thesis, University of Bruxelles, Belgium, 412pp.

Bernard, A., Symonds, R.B., Rose, W.I., 1990. Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature magmatic fluids. *Appl. Geochem.* 5, 317-326.

Borisenko, L.F., Serafimova, E.K., Kasakova, M.E., Shumayatskaya, N.V., 1970. First find of crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the products of a volcanic eruption in Kamchatka. *Dokl. (Trans.) Acad. Sci. USSR* 193, 683-686 (in Russian).

Carroll, M.R., Webster, J.D., 1994. Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine and fluorine in magmas In: Carroll, M.R., Holloway, J.R. (Eds.). *Volatiles in Magmas*. *Miner. Soc. Am.*, pp 231-279.

Connor, C.B., Clement, B.M., Song, X., Lane, S.B., West Thomas, J., 1993. Continuous monitoring of high-temperature fumaroles on an active lava dome, Volcán Colima, Mexico: Evidence of mass flow variation in response to atmospheric forcing. *J Geophys. Res.* 98. 19 713-19 722.

Cortes, A.C., Gavilanes, J.C., Ramos, J.G., Fernández, R., Uribe, R.M., Saucedo, R., Cuevas, A.M., 1998. Morfología y geología actual de la cima del volcán de Colima. 6th Int Meeting "Colima Volcano", Univ. Of Colima, p. 106 (abstr ).

Eriksson, G., 1975. Thermodynamic studies of high-temperature equilibria, SOLVGASMIX, a computer program for calculation of equilibrium compositions in multiphase system. Chem. Scr. 8, 100-103.

Fritz, P. and Fontes, J.Ch., 1980. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Elsevier, Amst., 545pp.

Faivre-Pierret, R. y Le Guern, F., 1983. Health Risks linked with Inhalation of Volcanic Gases and Aerosols, Developments in Volcanology I. Forecasting Volcanic Events. Tazieff y Jc Sabroux (Eds). Elsevier, Amsterdam, p 69-82.

Fulginiti, P., Sbrana A., 1998. Presence of native gold and tellurium in the active high-sulfidation hydrothermal system of the La Fossa volcano (Vulcano, Italy). J. Volcanol. Geotherm. Res. 86, 187-198.

García, P. N. , Londoño, C. A. , Rojas, G. N., Rodríguez, V.L.A., 1987. Estudio geoquímico de los fluidos emanados del macizo volcánico del Ruiz (1ª. Parte), (Cuadernos de investigación CINDEC Universidad Nacional de Colombia, Sección Manizales) 11, 24p.

Gammons, C.H., Yu, Y., Williams-Jones, A.E., 1997. The disproportionation of gold(I) chloride complexes at 25 to 200°C. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 1971-1983.

Getahun, A., Reed, M.H., Symonds, R.B., 1996. Mount St. Augustine volcano fumarole wall rock alteration: mineralogy, zoning, composition and numerical models of its formation process. J. Volcanol. Geotherm. Res. 71, 73-107.

Giggenbach, W.F., 1975. A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. Bull Volcanol. 39, 132-145.

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

Korzhinsky, M.A., Tkachenko, S.I., Bulgakov, R.F., Shmulovich, K.I., 1996. Condensate composition and native metals in sublimates of high-temperature gas streams of Kudryavy volcano, Iturup islands, Kuriles. *Geochem. Int.* 34, 1057-1064.

Le Guern, F., 1988. *Ecoulements gazeux réactifs á hautes températures, mesures et modélisation*. These de doctorat, Université Paris, 7, 314 pp.

Le Guern, F. Y Bernard, A., 1982. A new method for sampling and analyzing sublimates. Application to Merapi volcano, Java. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 12, 133-146.

Luhr, J.F., 1993. Slab-derived fluids and partial melting in subduction zones: insight from two contrasting Mexican volcanoes (Colima and Ceboruco). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 54, 1-18.

Luhr, J. F., Carmichael, I.S.E., 1990a. Petrological monitoring of cyclical eruptive activity at Volcán Colima, Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 42, 235-260.

Luhr, J. F., Carmichael, I.S.E., 1990b. Geology of volcán Colima. *Boletín* 107, UNAM, Instituto de geología, 107pp.

Meeker, K. A., Chuang, R.L., Kyle, P.R., Palais, J.M., 1991. Emission of elemental gold particles from Mount Erebus, Ross Island, Antarctica. *Geophys. Res. Lett.* 18, 1405-1408.

Newton, R.C., Navrotsky, A., Wood, B.J., 1981. *Thermodynamics of Minerals and Melts*. Springer-Verlag, New York, 303pp.

Ostapenko, V.F., 1970. Petrology of calderas of the Kurilian Islands: Medvezhya and Zavaritsky calderas. In *Geology and Geophysics of the Pacifics*, Proc. Sakhalin Res. Inst. 25, 159-176 (in Russian).

Ozawa, T., 1996. Chemical analysis of volcanic gases containing water vapour, hydrogen chloride, sulfur dioxide, hydrogen sulfide, carbon dioxide, etc. *Nippon Kagaku Zasshi* 87, 848-853.

Popolitov, E.I., and Volynets, O.N., 1981. Geochemical Features of Quaternary Volcanism of Kurile-Kamchatka Island Arc. Nauka (in Russian).

Quisefit, J.P., Toutain, J.P., Bergametti, G., Javoy, M., Cheynet, B., Person, A., 1989. Evolution versus cooling of gaseous volcanic emissions from Momotombo volcano, Nicaragua: thermodynamical model and observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2591-2608.

Roine, A., 1994. HSC, Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. Ver. 2.03. Outokumpu Res. Oy, Finland.

Rollinson, H.R., 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Scientific & Technical and John Wiley, New York, 352p.

Serafimova, E.K., 1979. Mineralogy of Sublimates of Kamchatkan Volcanoes. Nauka, Moscow (179pp: in Russian).

Stoiber, R.E., Rose, W.I., 1974. Fumarole incrustations at active Central American Volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 495-516.

Symonds, R.B., 1993. Scanning electron microscopy observations of sublimates from Merapi Volcano, Indonesia. *Geochemical Journal*, Vol. 26, pp.337-350.

Symonds, R. B., 1992. Getting of gold from the gas: How recent advances in volcanic gas research have provided new insight on metal transport in magmatic fluids. *Rep. Geol. Surv. Jpn* 279, 170-175.

Symonds, R. B., Gerlach, T.M., 1996. The interaction of magmatic gas with cold meteoric water: numerical modeling and implications for gas monitoring of volcanoes. *Crater Lakes, Terrestrial Degassing and Hyper-Acid Fluids in the Environment*. Chapman Conference. P.31 (abstr).

Symonds, R.B., Reed, M.H., 1993. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems: calculation methods, thermochemical data and applications to studies of high-temperature volcanic gases with example from Mount St. Helens. *Am. J. Sci.* 293, 758-864.

Symonds, R.B., Rose, W.I., Gerlach, T.M., Briggs, P.H., Harmon, R.S., 1990. The evaluation of gases, condensates and SO<sub>2</sub> emissions from Augustine volcano, Alaska: the degassing of a Cl-enrich volcanic system. *Bull. Volcanol.* 52, 355-374.

Symonds, R.B., Rose, W.I., Bluth, G.J.S., Gerlach, T.M., 1994. volcanic gas studies: methods, results and applications. In: Carroll, M.R., Holloway, J.R. (Eds.). *Volatiles in Magmas*. *Miner. Soc. Am.*, vol. 1-66.

Taran, Y.A., Pokrovsky, B.G., Doubik, Y.M., 1989. Isotopic composition and origin of water in andesítica magmas. *Dokl. Acad. Sci. USSR* 304, 440-443.

Taran, Y.A., Hedenquist, J.W., Korzhinsky, M.A., Tkachenko, S.I., Shmulovich, K.I., 1995. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kurile Islands. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1749-1761.

Taran, Y. A., Bernard, A., Gavilanes, J. C. And Africano, F. 2000. Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico. *Applied Geochemistry* 15: 337-346.

Taran, Y., Gavilanes, J.C., Cortés, A., Armienta, M.A., 2000. Chemical precursors to the 1998-1999 eruption of Colima volcano, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, volumen 17, número 2, p.111-124.

Taran, Y., Bernard, A., Gavilanes, J.C., Lunezheva, E.S., and Armienta, M.A., 2001. Chemistry and mineralogy of high-temperature volcanic gases from Colima volcano, Mexico. Implications for magmatic gas-atmosphere interaction. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 108, 245-264.

Tazieff, H. and Sabroux, J.C., 1983. *Forecasting Volcanic Events*. Elsevier, Amst, 635pp.

Vergasova, L.P., Naboko, S.I., Serafimova, E.K., 1982. Exhalation of native gold. *Dokl. (Trans) Acad. Sci. USSR* 264, 201-203 (in Russian).

Wahrenberger, C.M., 1997. Some aspects of the chemistry of volcanic gases. PhD thesis Swiss Federal Inst. of Technology, Zurich, 212 pp.

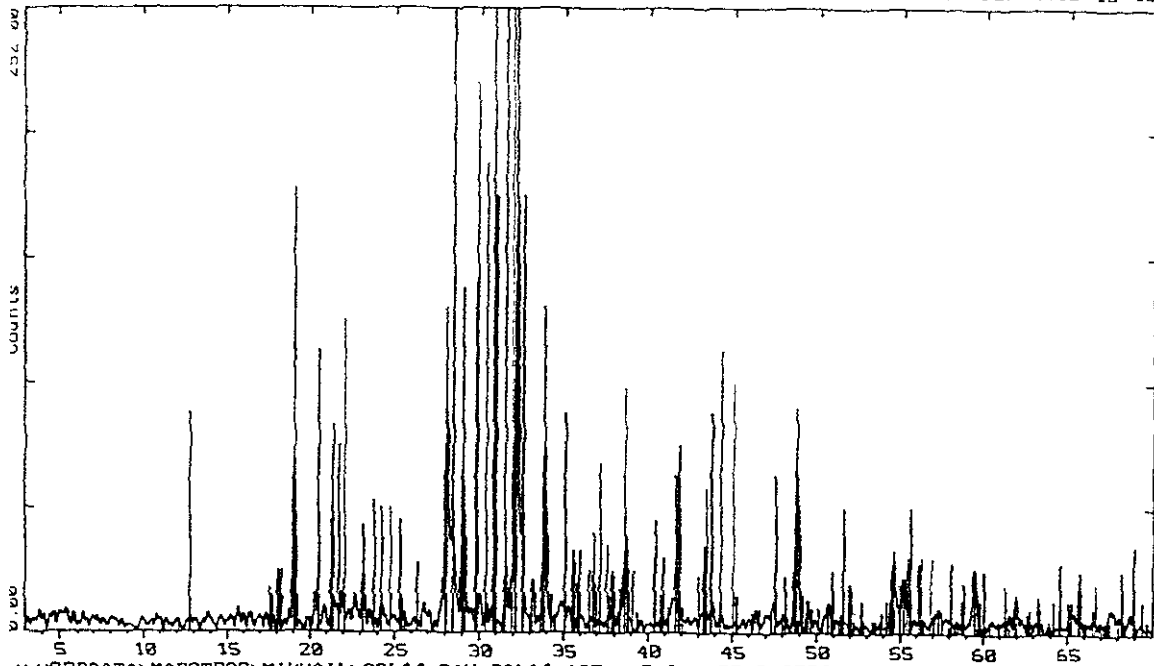
Webster, J.D., 1997. Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1017-1029

Wedepohl, K.H. (Executive Ed.), 1969-1978. *Handbook of Geochemistry*, 5 volumes. Springer: Berlin.

Zoller, W.H., Parrington, J.R., Phelan, J.M., 1983. Iridium enrichment in airborne particles from Kilauea volcano, January, 1983. *Science* 222, 118-121.

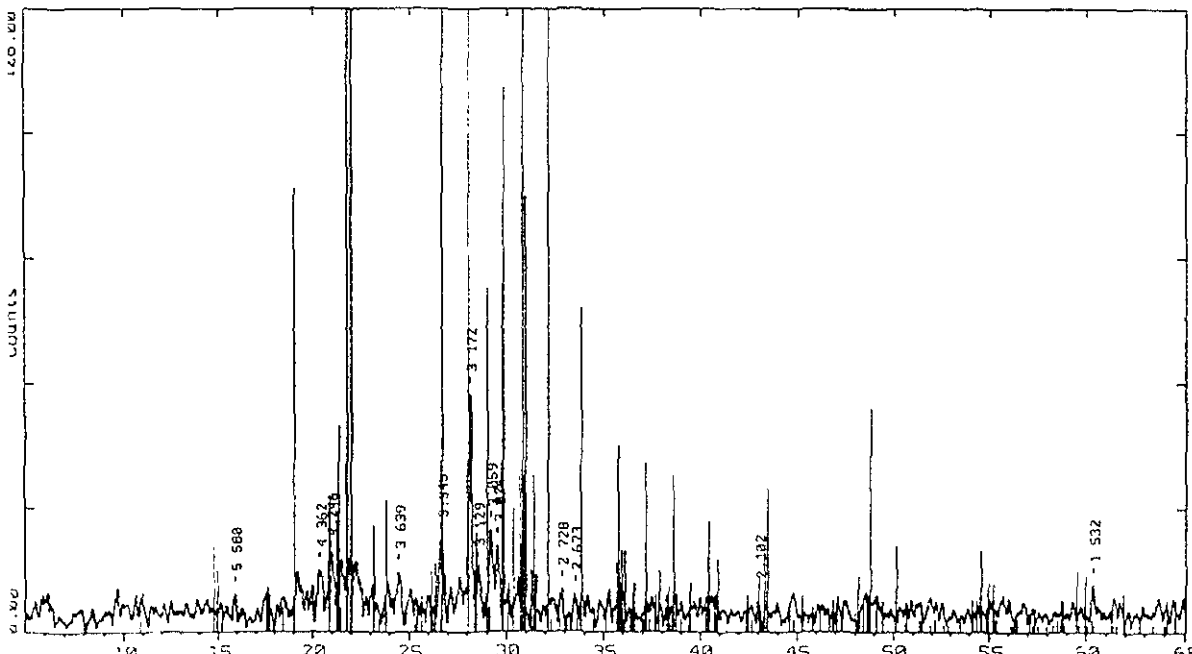


-Theta - Scale UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE H. 03-Jun-2000 13 15

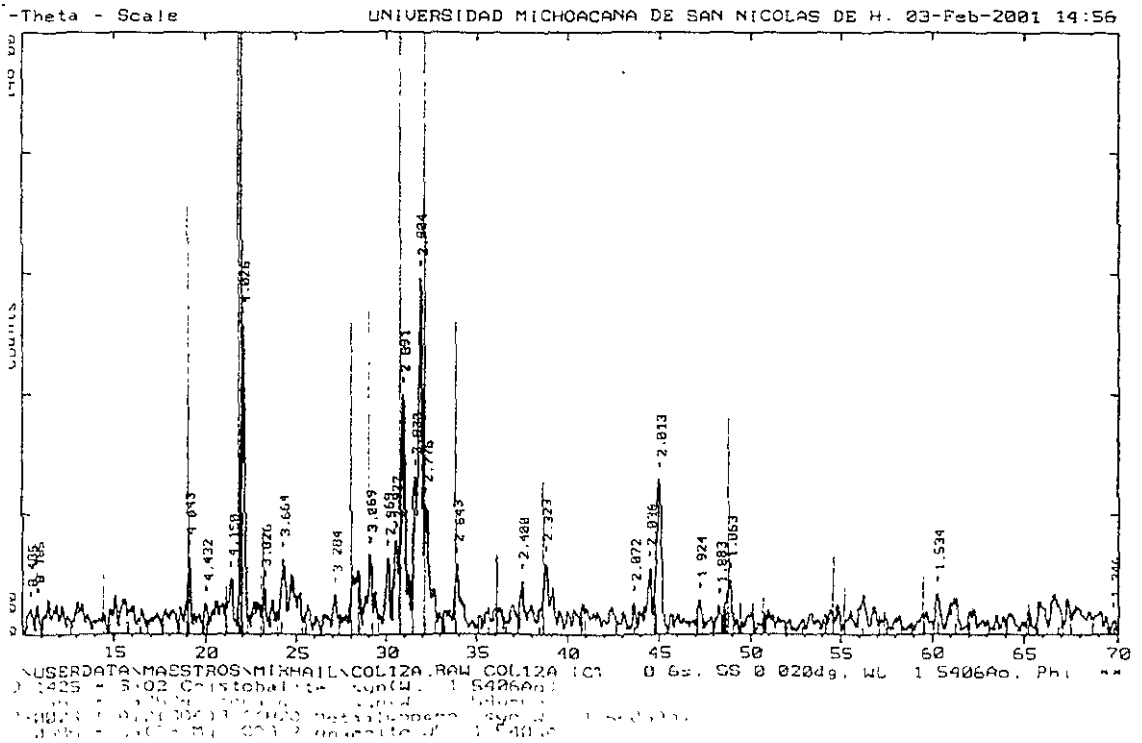
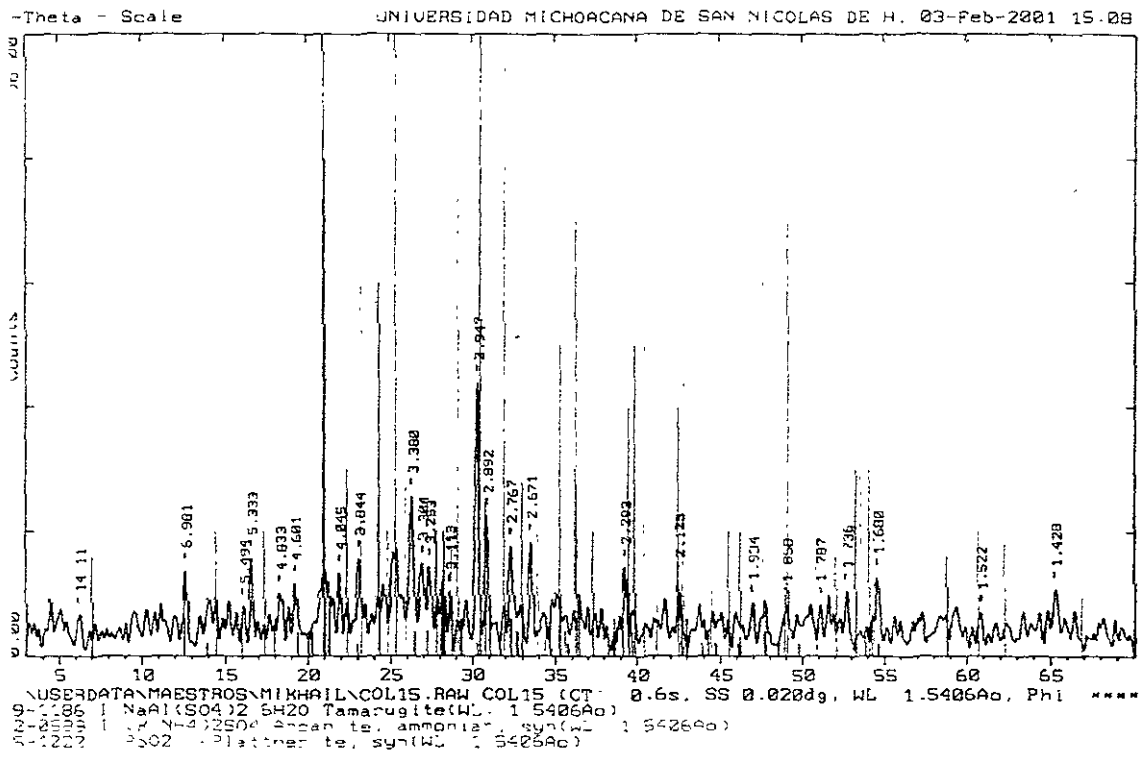


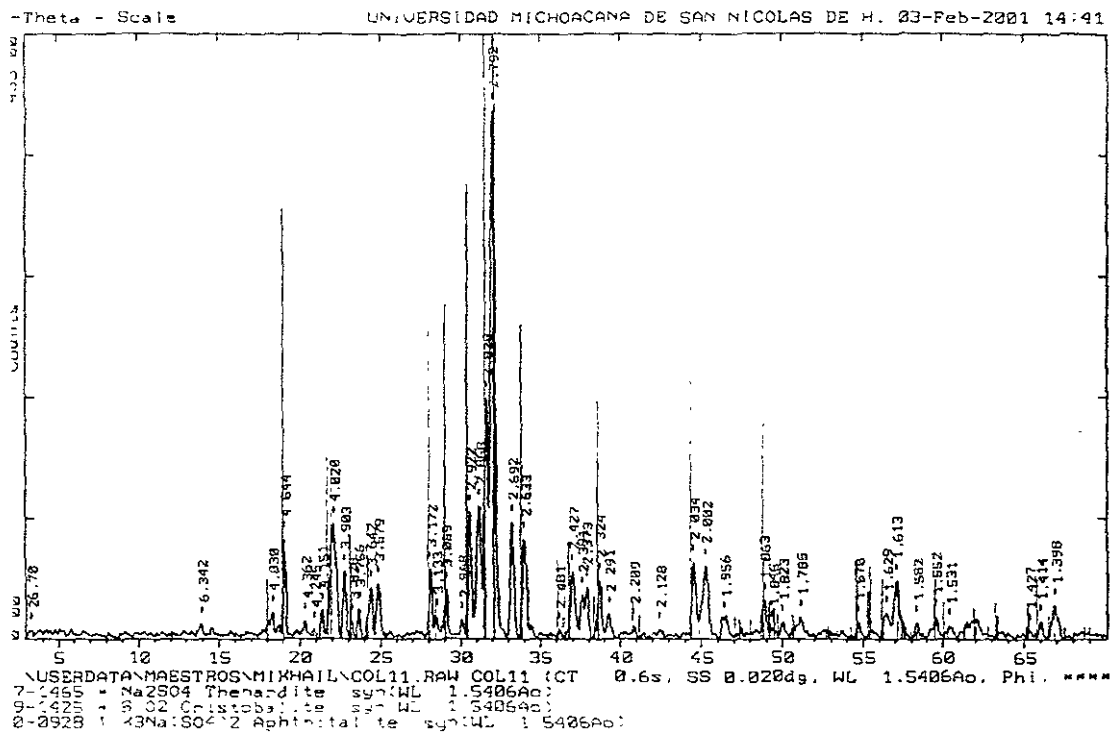
USERDATA\MAESTROS\MIKHAIL\COL14.RAW COL14 (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, Phi: \*\*\*\*  
 7-1465 \* Na2SO4 Thenardite, syn(WL: 1.5406Ao)  
 0-0927 \* KNaSO4 Potassium Sodium Sulfate(WL: 1.5406Ao)  
 4-1414 0 K2SO4 Arcanite, syn(WL: 1.5406Ao)  
 0-0928 \* K3Na(SO4)2 Aphthitalite, syn(WL: 1.5406Ao)  
 9-1015 \* K2Pb(SO4)2 Palmierite, syn(WL: 1.5406Ao) ?

-Theta - Scale UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE H. 03-Jun-2000 14 10

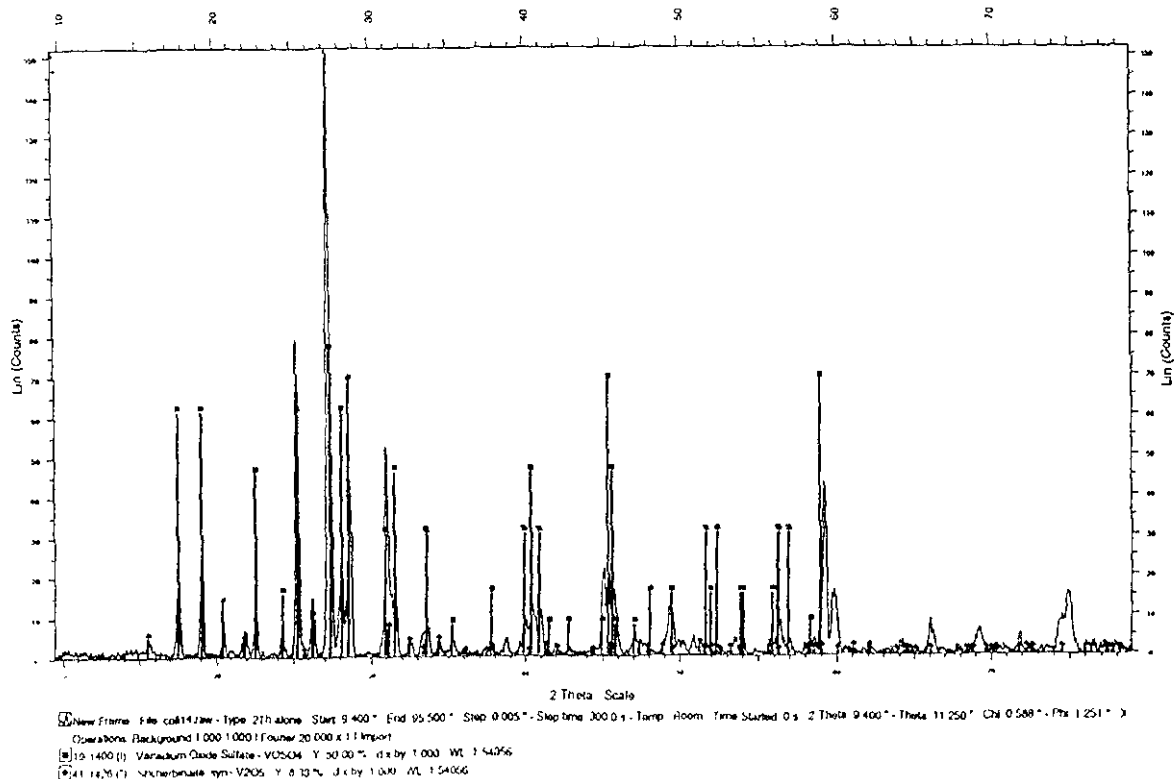


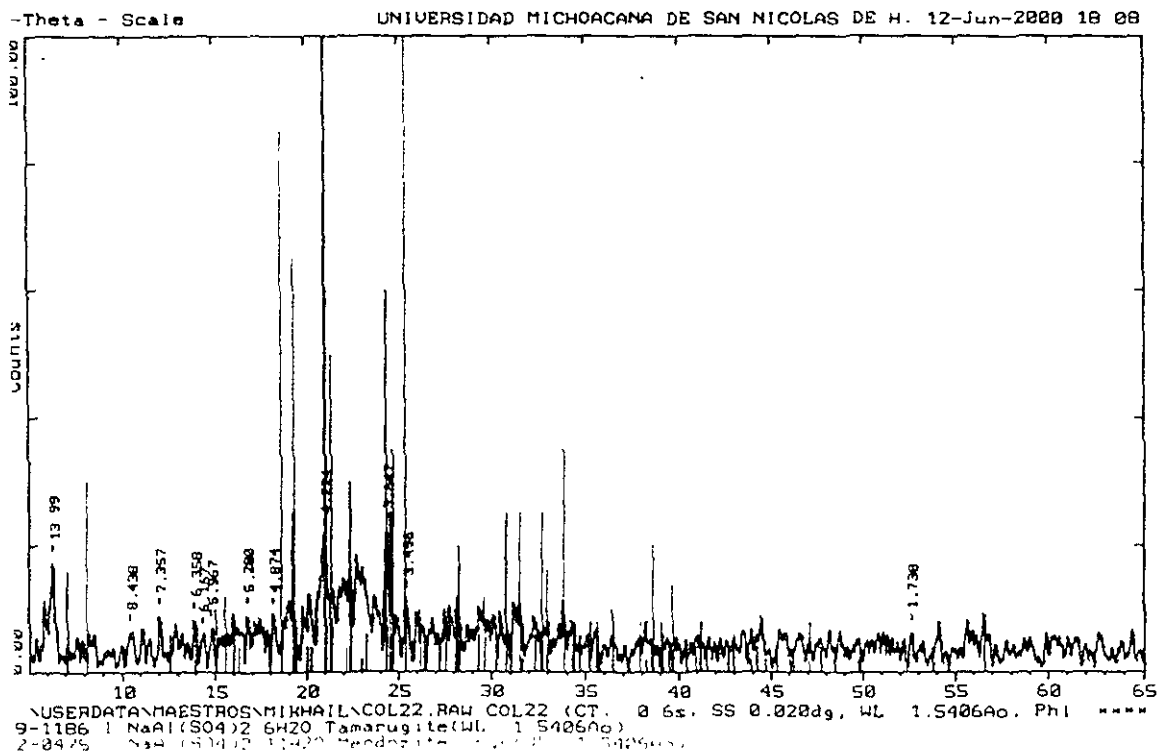
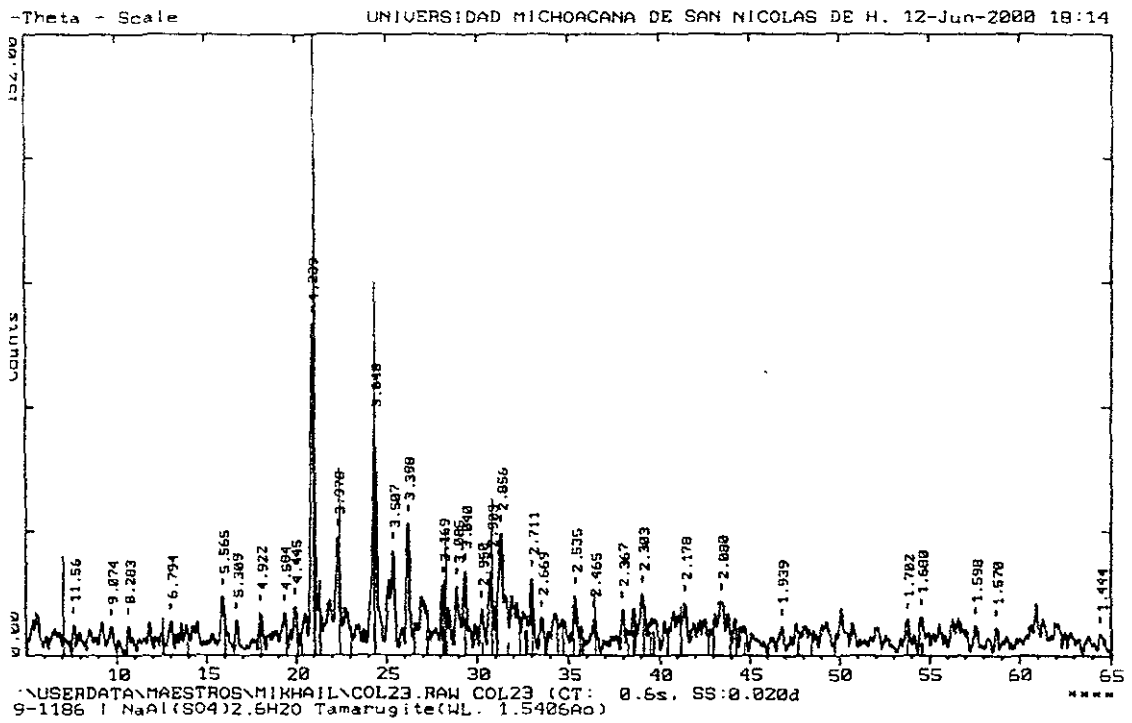
USERDATA\MAESTROS\MIKHAIL\COL18.RAW COL18 (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, Phi: \*\*\*\*  
 9-1425 \* 3.02 Cristobalite, syn(WL: 1.5406Ao)  
 7-1465 \* Na2SO4 Thenardite, syn(WL: 1.5406Ao)  
 4-1414 0 K2SO4 Arcanite, syn(WL: 1.5406Ao)  
 0-0440 0 9102 xH2O Opal(WL: 1.5406Ao)  
 3-1151 \* 3102 Quartz, syn(WL: 1.5406Ao)

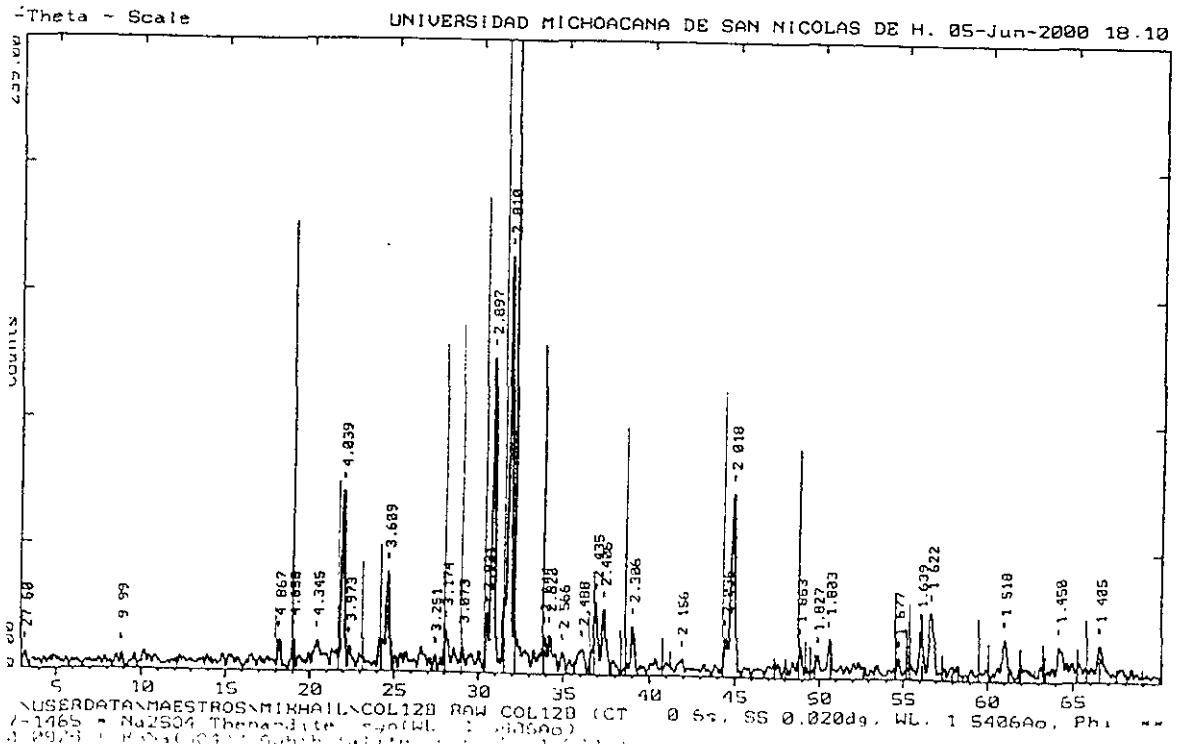
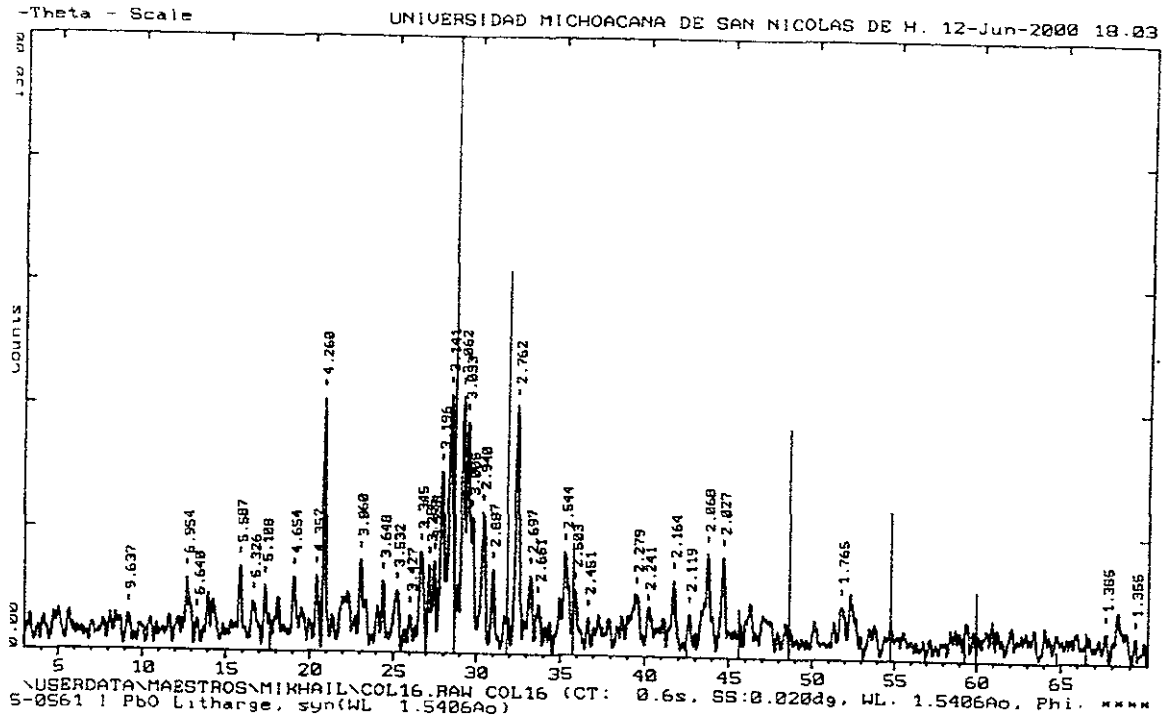




colima







IX ANEXO 1 DIFRACTOGRAMAS

