

**SOME ASPECTS OF THE CHEMISTRY
OF VOLCANIC GASES**

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCE

presented by

Christoph Martin Wahrenberger
Dipl. Natw. ETH

born August 19th 1966
citizen of Zurich

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. T.M. Seward	Inst. of Mineralogy and Petrography, ETH Zurich	examiner
Prof. Dr. V. Dietrich	Inst. of Mineralogy and Petrography, ETH Zurich	co-examiner
Prof. Dr. K. Shmulovich	Inst. of Experimental Mineralogy, Chernogolovka, Moscow	co-examiner

Contents

Abstract	iv
Zusammenfassung	vii
1 Introduction	1
1.1 Exsolution and ascent of a fluid phase	2
1.1.1 Bubble nucleation and ascent in the melt	2
1.1.2 The ascent of a volcanic gas - the model of GIGGENBACH, 1987	2
1.2 Motivation and objectives of this study	4
1.3 Structure of this study	4
2 Case studies in volcanic gases: Kudriavy	5
2.1 Introduction	5
2.1.1 Setting	5
2.1.2 Previous work and objectives	5
2.2 Gas chemistry of Kudriavy	7
2.2.1 Main constituents	7
2.2.2 Condensate composition	15
2.2.3 Natural sublimate assemblages	18
2.2.4 Summary and conclusions	20
3 Case studies in volcanic gases: Vulcano	25
3.1 Introduction	25
3.1.1 Aeolian Islands - Settings	25
3.1.2 The island of Vulcano	27
3.1.3 Physical boundary conditions for the volcanic-hydrothermal system	29
3.1.4 Gas studies at Vulcano - Introductory remarks	29
3.2 Gas chemistry of Vulcano from 1994 to 1996	31
3.2.1 Main constituents	31
3.2.2 Condensate composition	41
3.2.3 Natural sublimate assemblage	47
3.3 Summary and comments	50
4 Trace element transport in volcanic gases	53
4.1 Introduction	53
4.1.1 General	53
4.1.2 Numerical basis	54
4.2 High temperature gas phase transport at Kudriavy	55
4.2.1 Introduction	55
4.2.2 Input composition	56
4.2.3 Equilibrium calculations	60
4.3 Gas phase transport at Vulcano	99
4.3.1 Introduction	99

4.3.2	Numerical outline and input compositions	99
4.3.3	Equilibrium calculations	102
4.4	General discussion	116
5	Halogenide systematics in volcanic gases	119
5.1	Introduction	119
5.2	Total halogenide ratios in volcanic gases	120
5.2.1	Introduction	120
5.2.2	Results and discussion	120
5.3	Stable chlorine isotopes	124
5.3.1	Introduction	124
5.3.2	Results and discussion	126
5.4	Conclusions and comments	128
6	Organic compounds in volcanic gases	131
6.1	Introduction	131
6.1.1	General overview	131
6.1.2	Previous studies - introductory remarks	132
6.1.3	Aims and structure of this study	134
6.2	Sampling and analytical techniques	134
6.2.1	Requirements and choice of techniques	134
6.2.2	Adsorbent sampling of large gas volumes	135
6.3	Results and Discussion	145
6.3.1	Thermochemical stability and origin of organic constituents	145
6.3.2	Halocarbon flux to the troposphere by volcanoes	156
6.4	Conclusions	159
7	Summary, discussion and outlook	161
7.1	Summary and discussion	161
7.2	Outlook	165
A	Collection and analysis of absorption gas samples	167
A.1	Wet chemical analysis of the absorbent	168
A.2	Ne-carrier Gas-chromatography	168
A.2.1	Introduction	168
A.2.2	Analytical setup	168
A.2.3	Theoretical characterization	169
A.2.4	Practical considerations	171
A.2.5	Summary	172
B	Analysis and collection of volcanic gas condensates	173
B.1	Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)	173
B.1.1	Sample preparation	174
B.1.2	Analytical setup	174
B.2	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES)	176
B.3	Discussion	177
C	Collection and analysis of sublimates	179
C.1	Phase identification	179
C.2	Crystal chemistry	180
D	Determination of stable chlorine isotopes	181
E	Thermochemical database	183
E.1	Gaseous species	184
E.2	Gaseous C-O-H-S-Cl-Br-F-I(=X) system	192

E.3	Thermochemical data of $\text{B}(\text{CH}_3)_3$	193
E.4	Gaseous organic species	194
E.5	Condensed species	196
F	Data	205
F.1	Gas data	207
F.2	Condensate data	210
F.3	Sublimation tube data	218
G	References	221
	Acknowledgments	234
	Curriculum Vitae	235

Abstract

This study investigates two volcanic systems with respect to the chemistry of their gas emissions: Vulcano, Italy where the waning stages of a period of unrest (1987-1995) have been observed from 1994-1996. The crisis culminated in 1992 when the maximum gas temperature reached 689°C. Kudriavy, Kuriles, Russia was chosen as an example for a high temperature volcanic system (gas temperature up to 920°C).

Vulcano is a highly dynamic system in space and time. The observed maximum gas temperature was 580°C in 1994, declining to 522°C since spring 1995 (last measurement April 1997). The $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)_m$ ratios changed from 13.1 in 1994 to 6.2 in fall 1996. $(\text{H}_2\text{O}/\text{S}_t)_m$ ratios changed from 270 to 99. CO_2/N_2 increased from 101 to 130. Simultaneously, the temperature of the system dropped by 50-70°C. The equilibrium in the gas phase is obtained under near surface pressure conditions in partial exchange with the host rock. It is possible that higher pressure conditions prevail in the peripheral parts of the volcanic system. Comparing with the literature data suggests that the central sector of the crater has undergone a significant pressure decrease in 1988/89 in response to the onset of a heating phase in 1987/88.

The actual composition of the magmatic end member gas is unknown as the changes in $(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O})_m$ ratios are not necessarily related to changes in the magmatic source. However, the source is Cl depleted reflecting a largely degassed or initially Cl depleted magmatic source. Major amounts of the Cl measured are contributed to the gas from two external sources: from a residual brine originating from evaporation of seawater at depth and from shallow admixture of a composite fluid. On basis of the average $\log(\text{I}/\text{Cl})_m$ values which are lower than those of rainwater (-4.5- -5 vs. -3.5), the shallow admixing fluid is interpreted to be a mixture between seawater and water derived from initially meteoric sources. The sealing of the volcano by anhydrite precipitation is not thought to be an efficient process at Vulcano. The mixing ratio of sea- and meteoric water is hypothesized to change with time. Vulcano gases transported 70-90ppm of trace elements in 1994, the majority (40-80ppm) being boron. Other important trace elements are Pb and Bi. The total amount transported dropped by 30-50% in response to the temperature decrease between 1994 and fall 1996. Major parts of these trace elements are derived from gas-rock interaction. The contribution of the magmatic source to the trace elemental composition of the gas is unknown. Sublimate mineralogy is dominated by several Pb-Bi sulfides (e.g. cannizzarite). Remarkable is the formation of a variety of halogenide minerals at temperatures below 300°C (e.g. barberiite).

Kudriavy gas chemistry is largely stable with time. $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)_m$ in high temperature gases (920°C) is 79, $(\text{H}_2\text{O}/\text{S}_t)_m$ is approximately 85. The majority of halogenides is contributed by the magmatic source. In contrast to Vulcano, the halogenide content of the gas decreases with decreasing temperature mainly because of admixture with hydrothermal waters. However, results from the stable chlorine isotopic composition ($\delta^{37}\text{Cl}$ up to 2.7permil) suggest the existence of an external source of chlorine contributing to the measured chemistry. The nature of this source is yet unknown. 920°C gases are interpreted to reflect by larger parts the chemistry of the magmatic source. The same applies to its trace elements (20-30ppm, not considering K). Important elements transported are Pb, Bi, Sn and In as well as the highly volatile elements Te, As and Se. There is no evidence for the entrainment of deep or shallow seawater at Kudriavy as judged from the systematics of halogenide ratios. Kudriavy sublimate mineralogy can be subdivided into five separate groups where Pb-Bi sulfides, Mo minerals (e.g. molybdenite, ilsemannite), Cd-Zn sulfides (e.g. greenockite, wurtzite), a range of iron oxides and some Mg-Fe silicates (e.g. olivine) are dominant.

Trace elements in both systems are transported dominantly as volatile chloride complexes (e.g. TiCl_4 , CuCl etc.). Notable exceptions are the Mo-group elements (transported as oxoacids), the Sn-group elements and the highly volatile elements of the V and VI group of the periodic table (dominantly transported as sulfide complexes). The halogenides, Br and I, have a significant role

in the transport of these elements at temperatures below 600°C. The sublimation of minerals such as halite/sylvite ((Na,K)Cl), molybdenite (MoS₂) and silicates can only be incompletely modelled because of shortcomings in the degassing models used and the available thermochemical database. The trace element composition of sulfide sublimates from Vulcano indicates the transport of trace elements which are actually not detected in the condensate.

Organic constituents can be efficiently sampled by the use of adsorption traps. Over 70 different compounds have been shown to occur at Kudriav and Vulcano, dominantly benzene and its derivatives toluene, xylenes and C₃ – isomers. Concentrations are suggested to range from 10 to several 100 ppb. On basis of the identification of nine halocarbons volcanoes are suggested to be background emitters of CFC's to the atmosphere. Flux estimates for quiescent degassing of major CFC's such as [11] and [12] are above 10-100kg⁻¹. Even though five orders of magnitude higher than previously estimated on the basis of theoretical constraints, quiescently discharging volcanoes are unimportant sources in comparison to present day anthropogenic emissions.

Zusammenfassung

Die vorliegende Studie befasst sich mit der Gaschemie zweier grundsätzlich verschiedener vulkanischer Systeme: Kudriavy, Iturup, Russische Föderation als Beispiel für ein hochtemperiertes (bis 920°C) und Vulcano, Sizilien, Italien als Beispiel für ein mitteltemperiertes System (580-520°C (1994-1996)). Vulcano wurde während dreier Jahre in den abklingen Stadien einer Aktivitätsperiode beobachtet, die 1992 mit einer maximalen Gastemperatur von 689°C ihren Höhepunkt erreicht hatte. Alle Daten von Kudriavy beziehen sich auf das Jahr 1995.

Vulcano ist ein zeitlich und räumlich extrem variables System. Zwischen 1994 und Herbst 1996 fiel das molare $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)_m$ -Verhältnis von 13.1 auf 6.2, $(\text{H}_2\text{O}/\text{S}_t)_m$ von 270 auf 99. Gleichzeitig stieg das $(\text{CO}_2/\text{N}_2)_m$ Verhältnis von 101 auf 130. Diese Veränderungen werden in einen Zusammenhang mit einem Temperaturrückgang von circa 50-70°C gesehen. Die Zusammensetzung des magmatischen Ursprungsgases ist weitgehend unbekannt, da die Änderungen des $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)_m$ Verhältnisses nicht ohne weiteres mit einer Veränderung in der magmatischen Quelle in Zusammenhang gebracht werden können. Auf jeden Fall ist diese Quelle jedoch Cl arm. Vermutlich hat das Ursprungsmagma dieses Element während längerer Zeit entgast. Als Alternative liesse sich eine junge, aber von Beginn an Cl arme Quelle postulieren. Der Hauptanteil des im Gas gemessenen HCl wird von zwei externen Quellen beigetragen: einerseits von einer residualen Salzlösung, die durch Eindampfen von Meerwasser in der Tiefe entstand, andererseits von der oberflächennahen Mischung mit einem weiteren Fluid. Aufgrund der tiefen $\log(\text{I}/\text{Cl})_m$ Werte im Vergleich zu meteorischem Wasser (-4.5- -5 vs. -3.5) wird angenommen, dass dieses Fluid eine Mischung aus Meerwasser und meteorischen Wasser ist. Aufgrund der vorhandenen Daten kann noch nicht zwischen älterem Grundwasser und rein meteorischem Wasser unterschieden werden. Die Gase von Vulcano transportierten 1994 circa 70-90ppm an Spurenelementen. Davon wurden 40-80ppm alleine durch das Element Bor beigetragen. Weitere wichtige Elemente sind Pb and Bi. Die absolute Menge von transportierten Spurenelementen fiel, wiederum in Abhängigkeit von der Temperatur des Gases, bis 1996 um 30-50% ab. Ein Hauptteil dieser Elemente wird durch Reaktionen zwischen Gas und Gestein bei erhöhten Temperaturen mobilisiert. Es ist unbekannt, inwieweit die magmatische Quelle zur gemessenen Spurenelementchemie beiträgt.

Kudriavy ist im Vergleich zu Vulcano ein zeitlich sehr stabiles System das Hochtemperaturgase mit zum Teil sehr hohen Geschwindigkeiten (bis 110ms⁻¹) emittiert. Die $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)_m$ und $(\text{H}_2\text{O}/\text{S}_t)_m$ Werte liegen bei 79 beziehungsweise 85. Es kann gezeigt werden, dass der Hauptanteil der Halogenide im Hochtemperaturgas aus magmatischer Quelle stammt. Im Unterschied zu Vulcano wird dieser Gehalt mit abnehmender Temperatur geringer. Die Verhältnisse stabiler Chlorisotopen deuten jedoch auch auf eine externe Cl Quelle unbekanntem Ursprungs hin ($\delta^{37}\text{Cl}$ bis +2.7permill). Der Hauptanteil der Spurenelemente (bis zu 30ppm unter Vernachlässigung des K) wird durch die magmatische Quelle beigetragen. Wichtige transportierte Spurenelemente neben den hochflüchtigen Se, Te und As sind Bi, Sn sowie In.

Aufgrund zweier **thermodynamischer Modelle** wird angenommen, dass die meisten der Spurenelemente durch Chlorkomplexe in der Gasphase transportiert werden (z.Bsp. TiCl_4 , CuCl etc.). Erwähnenswerte Ausnahmen sind die Elemente der Mo-Gruppe (als Oxosäuren transportiert), der Sn-Gruppe sowie der V und VI Periode (als Sulfide transportiert). Die Halogenide Br und I spielen eine wichtige Rolle im Bereich unter 600°C als Komplexbildner von Übergangsmetallen wie zum Beispiel Kupfer. Die Simulation von Feststoffbildungen durch direkte Sublimation aus der Gasphase ist momentan nur unzufriedenstellend möglich. Dies wird einerseits durch die Tatsache begründet, dass die gegenwärtigen physikalischen Modelle des Gastransportes noch ungenügend sind, andererseits dadurch, dass momentan nur ein eingeschränkter Satz thermodynamischer Daten verfügbar ist.

Organische Anteile im Gas können effizient mit Feststoffadsorbentien beprobt werden. Eine

neue analytische Methode führte zur qualitativen Identifizierung von über 70 verschiedenen organischen Verbindungen. Die Hauptanteile sind Benzol und dessen Derivate Toluol, die Xylole und die C₃-Isomere. Die Konzentration von Benzol wird auf 10 bis mehrere 100ppb geschätzt. Unter anderem wurden neun verschiedene halogenierte Kohlenwassertoffe identifiziert. Eine Minimumabschätzung des globalen Fluxes von FCKW's aus vulkanischer Quelle resultiert in Massen von circa 10-100kgy⁻¹ für FCKW-[11] und [12]. Dies ist um fünf Grössenordnungen höher als bisher vermutet. Jedoch ist die Menge im Vergleich zu anthropogenen Emissionen sehr gering (sechs Grössenordnungen Differenz). Auch aufgrund chemischer Argumente muss angenommen werden, dass der Einfluss der gemessenen Stoffe auf die Atmosphäre gering ist.