

Fluttuazioni del rapporto Br/Cl nelle esalazioni fumaroliche di Vulcano (Isole Eolie) e in alcuni prodotti delle loro reazioni

NARA CORADOSI, LAURA PINARELLI, GIAN LUIGI BERTOLINI

Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, Via G. La Pira 4, 50121 Firenze

RIASSUNTO. — È stato determinato il rapporto Br/Cl in numerosi campioni di NH_4Cl (salmiak) ed in condensati raccolti nel periodo 1977-1982 alle fumarole situate al bordo del cratere di Vulcano (I. Eolie).

Nel salmiak i tenori di bromo sono compresi fra il 2 % ed il 19 %; si osservano cioè, per la prima volta, contenuti di bromo superiori al 3 % in campioni di NH_4Cl di origine fumarolica. Conseguentemente anche il rapporto Br/Cl mostra valori molto elevati, e varia da $2,4 \cdot 10^{-2}$ a $31,2 \cdot 10^{-2}$.

Il rapporto Br/Cl nei gas è notevolmente inferiore a quello dei sublimati, ed è compreso fra $1,1 \cdot 10^{-3}$ e $5,8 \cdot 10^{-3}$.

In base ai risultati ottenuti si può osservare:

(1) un progressivo aumento del rapporto Br/Cl nella fase solida e nella fase gassosa nei campioni corrispondenti al periodo 1970 (dati di letteratura)-1978, parallelamente ad un aumento di temperatura. Questa circostanza può essere attribuita o ad una accresciuta pressione parziale di bromo nel materiale primitivo, oppure a fenomeni di frazionamento. In quest'ultimo caso si tratterebbe di una mobilitazione di NH_4Cl accumulatosi ad una certa profondità nel sottosuolo durante periodi di attività fumarolica ridotta.

Dopo il 1978 il rapporto Br/Cl ha mantenuto valori pressoché costanti, come anche la temperatura.

(2) Un sensibile arricchimento di bromo e quindi un alto rapporto Br/Cl in alcuni campioni di salmiak. Ciò viene attribuito a deposizione secondaria da soluzioni sovrassature di cloruro ammonico, a loro volta formatesi per dissoluzione della fase solida originaria (sublimata).

Le informazioni ottenute sembrano rappresentare una base per valutare le caratteristiche del bromo ai fini di sorveglianza vulcanica, in quanto indicano che il cloruro di ammonio solido risponde in modo diretto a variazioni del contenuto di Br nella fase gassosa. Inoltre è più semplice ed immediato il campionamento dei sublimati rispetto a quello dei gas fumarolici.

Parole chiave: gas fumarolici, sublimati, rapporto Br/Cl, sorveglianza vulcanica, Vulcano (Isole Eolie).

FLUCTUATIONS OF THE Br/Cl RATIO IN VOLCANIC EXHALATIONS AND IN SOME OF THEIR REACTION PRODUCTS FROM VULCANO, AEOLIAN ISLANDS, ITALY

ABSTRACT. — Bromine/chlorine ratios in NH_4Cl (salmiak) and in condensates collected from 1977 to 1982 at the crater fumaroles of Vulcano (Aeolian Islands) were determined.

Bromine contents in salmiak range from 2 to 19 %; this is the first reported occurrence of Br contents higher than 3 % in fumarolic NH_4Cl . Br/Cl are relatively high, ranging from $2,4 \cdot 10^{-2}$ to $31,2 \cdot 10^{-2}$.

Br/Cl ratios in gases are markedly lower, ranging from $1,1 \cdot 10^{-3}$ to $5,8 \cdot 10^{-3}$.

Both temperature and the Br/Cl ratios increase from 1970 (literature data) to 1978, in solid and gaseous phases. The bromine increase can be related to higher amounts of bromine in the magma chamber, or to possible changes in the composition of fumarolic gas with time, caused by local fractionation processes. The last case could be the result of a mobilization of NH_4Cl deposited in the vents under the surface during periods of reduced fumarolic activity.

From 1978 to onward, both Br/Cl ratios and temperature remained almost constant.

A few samples of NH_4Cl show a very high Br contents. This occurrence can be ascribed to growth from an aqueous supersaturated phase, and not from the vapour phase.

The systematic study of NH_4Cl sublimates can be important in volcanic surveillance programs, especially because sampling of sublimates is easier and quicker than gas sampling.

Key words: fumarolic gases, sublimates, Br/Cl ratio, volcanic surveillance, Italy (Vulcano, Aeolian I.).

Introduzione

Questo studio costituisce un ulteriore passo avanti nelle ricerche sui cloruri alcalini di origine fumarolica di alcuni vulcani italiani

condotte da CAROBBI e CORADOSSI (1962); CORADOSSI e MALECI (1972); BERTOLINI e CORADOSSI (1980).

Il contenuto di bromo può essere un dato significativo per caratterizzare l'attività fumarolica. Insieme agli altri alogeni, F, Cl e I, esso è infatti sempre presente nei gas vulcanici, dove però viene di rado determinato. Ancora più raramente è determinato nelle fasi solide.

Gli ioni bromuro e cloruro sono vicarianti e quindi il bromo entra nel reticolo cristallino dei cloruri. Ciò è confermato dall'osservazione di molti prodotti naturali e dagli studi sperimentali sugli alogenuri di ammonio che mostrano la completa solubilità fra NH_4Cl e NH_4Br solidi, ottenuti per esempio per cristallizzazione da soluzioni acquose (ANSELMO e SMITH, 1959).

Sono simili anche le condizioni di formazione degli idracidi HCl , HBr , che si trovano nelle fasi gassose.

D'altronde, per una data concentrazione di bromo (per esempio rispetto al cloro) nella fase gassosa, ne osserveremo una corrispondente concentrazione nella fase solida (per esempio cloruri) in equilibrio con essa. Ad un aumento della pressione parziale di bromo del gas deve corrispondere un aumento di bromo nel solido sublimato da esso.

In molte fumarole in fase di attività di solfatara si formano notevoli quantità di cloruro di ammonio sublimato, per certi aspetti più facile da raccogliere del gas corrispondente, che quindi può essere un buon materiale di studio.

Una serie di prelievi condotti in maniera sistematica per vari anni alle fumarole di Vulcano, ha permesso di studiare il comportamento del bromo (e del cloro) nelle fasi solide (NH_4Cl) e nelle fasi gassose associate (condensati).

Abbiamo quindi una prima base per valutare la possibilità di sorvegliare il contenuto di bromo (e quindi la composizione della fase gassosa) mediante prelievi di campioni di sublimati (fasi solide in equilibrio con i gas), in particolare cloruro di ammonio. Siccome, per di più, i prelievi coprono il periodo di sviluppo di un'anomalia di temperatura o più in generale dell'attività emanativa, i dati permettono anche di valutare le caratteristiche del bromo ai fini della sorveglianza vulcanica.

Descrizione delle fumarole

Numerose manifestazioni fumaroliche caratterizzano l'attività vulcanica presente attualmente al cratere di Vulcano (Isole Eolie). Tali emanazioni, distribuite prevalentemente lungo le due direzioni NW e NE, che costituiscono le direzioni tettoniche principali di Vulcano (FRAZZETTA et al., 1977), sono localizzate in corrispondenza del versante NO-SO e nei campi fumarolici della Baia di Levante (Acqua Calda, Caminiti, Mare di Acqua Bollente). Fra i due gruppi di fumarole esistono differenze importanti di composizione chimica, di temperatura, di potenziale redox, che influenzano fortemente la natura delle relative mineralizzazioni (VALETTE e PICOT, 1981).

Per gli scopi del presente lavoro sono state prese in esame alcune delle fumarole di media temperatura situate sull'orlo del Gran Cratere (fumarole del secondo tipo secondo ST. CLAIRE DÉVILLE, 1855), la cui caratteristica costante è data dalla presenza di cloruro di ammonio.

La figura 1 *a* rappresenta una veduta d'insieme della zona fumarolizzata, la figura 1 *b* mostra in dettaglio l'ubicazione delle fumarole dalle quali sono stati prelevati i campioni esaminati.

Parte sperimentale

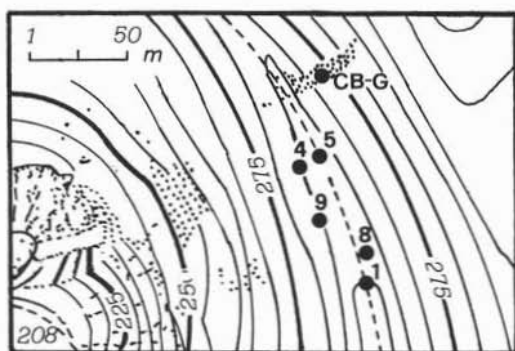
Descrizione dei prelievi

I punti di prelievo delle fumarole sono indicati nella figura 1 *b*. Nella maggior parte degli interventi il materiale è stato raccolto ad una sola fumarola, indicata nel testo come F5. Questa fumarola è formata dall'associazione di diversi orifizi di uscita del vapore non tutti sempre attivi contemporaneamente. Una tale distribuzione spaziale favorisce l'accumularsi di una discreta quantità di cloruro di ammonio cristallizzato sotto forma di efflorescenze bianche, talora trasformate in vere e proprie croste più o meno compatte, con spessore variabile da pochi millimetri a oltre un centimetro (figura 2).

Quest'area di emissione fumarolica è stata suddivisa, per maggiore semplicità di riferimento nella discussione, in otto settori: nel settore *H* è localizzato il foro di uscita principale del vapore che è stato da noi visto sempre attivo, mentre negli altri settori sono



a)



b)

Fig. 1. — Cratere di Vulcano: (a) veduta d'insieme della zona fumarolizzata; (b) localizzazione delle fumarole campionate. — Vulcano crater: (a) general view of the fumarolic area; (b) location of the studied fumaroles.

stati attivi in modo discontinuo altri fori secondari (tabella 1).

Durante i prelievi effettuati da giugno 1977 a marzo 1979, il cloruro di ammonio è stato prelevato soltanto nel settore H; a partire da maggio 1979 sono stati effettuati prelievi ovunque fosse disponibile una quantità sufficiente di materiale.

Alla fumarola F5 sono stati raccolti complessivamente 108 campioni; un gruppo minore di 25 campioni proviene da altre fumarole situate anch'esse sul bordo del cratere.

La determinazione del bromo è stata effettuata anche in una serie di condensati del getto di vapore delle fumarole. Modalità di raccolta e di analisi sono riportate in MARTINI et al. (1980 e 1981) per i campioni del periodo giugno 1977 - marzo 1978, e in

CIONI et al. (1978) e CIONI e CORAZZA (1981) per i campioni del periodo maggio 1979 - giugno 1981.

Metodi analitici

Tutti i campioni di cloruro di ammonio analizzati sono stati selezionati al microscopio binoculare in modo da disporre di materiale per quanto possibile puro, successivamente identificato come salmiak mediante esame diffrattometrico ai raggi X.

Determinazione dei bromuri. Ogni campione, pesato, è stato trattato con una soluzione circa 0,5N NaOH allo scopo di eliminare l'ione NH_4^+ che interferirebbe nella determinazione del bromo con il metodo qui usato. Quindi è stato portato a volume con acqua bidistillata in modo da ottenere una

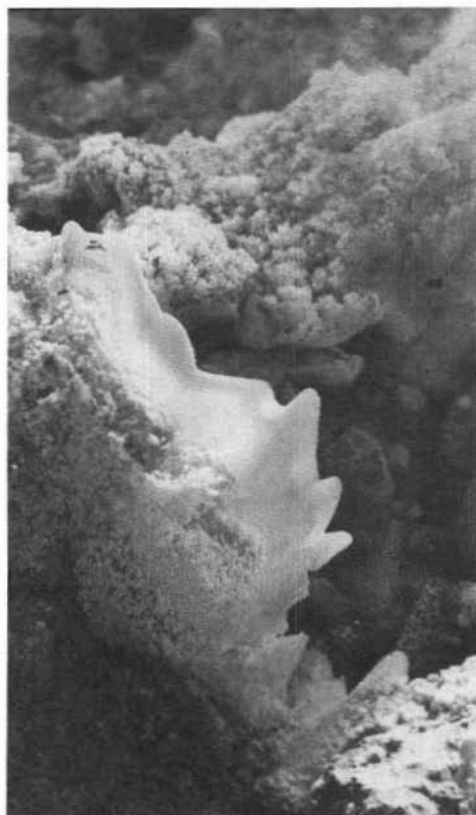


Fig. 2. — Fumarola di media temperatura con cristallizzazioni di salmiak. — Salmiak crystals at a medium temperature fumarole.

TABELLA 1

Prelievi di campioni di salmiak alla fumarola F5 nei settori corrispondenti ai fori di uscita del vapore — Collection of samples of salmiak at the different output sites inside F5 (see text)

DATA PRELIEVO	DENOMINAZIONE DEI CAMPIONI							
	A	B	C	D	E	F	G	H
5/79	C5 F5	C4 F5	C3 F5	C7 F5	C2 F5	C1 F5		C6 F5
5/80				C1 F5 C2 F5 C3 F5				
10/80	C2 F5	C6 F5					C3 F5	C4 F5 C5 F5
11/80	C6 F5			C4 F5		C1 F5 C2 F5		C5 F5
12/80		C4 F5				C3 F5		
3/81	C9 F5		C7 F5	C5 F5	C6 F5	C2 F5 C3 F5 C4 F5		C12 F5
4/81	C1 F5						C4 F5	
6/81	C11 F5 C12 F5		C15 F5 C15 F5	C3 F5 C5 F5 C6 F5	C10 F5	C4 F5	C1 F5 C2 F5 C7 F5	
12/81		C4 F5 C5 F5 C6 F5	C2 F5 C3 F5 C7 F5			C1 F5 C12 F5		C9 F5
5/82	C1 F5	C2 F5	C3 F5	C5 F5				

TABELLA 2

Contenuto di bromo e di cloro nei campioni di NH_4Cl di Vulcano (I. Eolie) — Bromine and chlorine contents for the NH_4Cl samples of Vulcano

CAMPIONE	DATA PRELIEVO	$t^\circ\text{C}$	BreX	Br%	Cl%	Cl%	Br/Cl $\times 10^{-2}$	Br/Cl $\times 10^{-2}$
C1 F3	6/77	241	5,00		58,05		5,17	
C2 F3	6/77		5,53	5,26	57,29	57,66	6,16	5,66
C1 F4	6/77	153	1,55		64,62		2,40	
C1 F5	6/77	212	3,07		61,96		4,95	
C1 F6	6/77	216	2,63		60,71		4,36	
C1 F5	12/77		4,08		55,08		7,40	
C2 F5	12/77	210	3,72	3,80	60,93	58,00	6,10	6,75
C1 F6	12/77		3,32		58,64		5,65	
C2 F6	12/77	216	4,09	3,70	63,79	61,21	6,42	6,03
C1 F9	2/78	251	3,40		41,30		5,55	
C1 F5	5/78		5,07		60,29		8,41	
C2 F5	5/78		11,38		61,22		18,61	
C3 F5	5/78		9,18		59,26		15,50	
C4 F5	5/78		4,28		62,19		6,88	
C5 F5	5/78	291	8,55	8,12	61,60	60,86	13,88	10,63
C6 F5	5/78		6,92		62,07		11,15	
C7 F5	5/78		8,41		60,86		13,82	
C8 F5	5/78		9,31		60,83		15,30	
C9 F5	5/78		10,78		58,94		18,01	
C10 F5	5/78		7,56		61,39		12,31	
C1 F6	5/78	285	4,20		61,87		6,80	
C1 F8	5/78	253	8,76		62,90		13,93	
C1 F11	5/78		5,31		62,38		5,51	
C2 F11	5/78	245	5,05	5,18	52,59	57,47	9,60	6,55
C1 F5	7/78		5,06		62,96		8,03	
C2 F5	7/78	279	7,33	6,20	58,55	60,75	12,52	10,28
C1 F10	7/78	261	5,15		63,12		8,07	
C1 C8-6	7/78	290	2,33		58,83		3,97	
C1 F5	9/78	301	3,13		63,56		4,93	
C1 F5	3/79		4,70		61,55		7,64	
C2 F5	3/79	300	2,26	3,85	59,92	61,53	5,77	6,20
C3 F5	3/79		4,54		63,12		7,20	
C1 F8	3/79	231	4,00		59,56		6,72	
C1 F9	3/79		2,47		64,30		3,84	
C2 F9	3/79	232	2,28	3,07	62,77	63,92	3,63	4,79
C3 F9	3/79		4,46		64,69		6,90	
C1 F5	5/79		5,98		66,36		9,01	
C2 F5	5/79		4,09		64,72		6,32	
C3 F5	5/79		11,34		61,16		15,54	
C4 F5	5/79	290	10,97	8,77	62,33	63,45	17,54	14,05
C5 F5	5/79		19,10		60,75		31,24	

(continua)

soluzione avente una concentrazione compresa fra 2 e 5 mg/ml di campione. Su aliquote di tale soluzione il bromo è stato ossidato a bromato con ipoclorito di sodio (VAN DER MEULEN, 1931) e determinato per via volumetrica titolando l'iodio ad esso equivalente con una soluzione standard di tiosolfato di sodio, in presenza di molibdato di ammonio come catalizzatore (BEHNE, 1953).

Le determinazioni sono state sempre replicate almeno in doppio e in molti casi anche più volte.

Il coefficiente di variazione per le analisi ripetute è di circa il 4,5 %.

Questa procedura è stata preferita a quella spettrometrica di fluorescenza di raggi X, utilizzata in un lavoro precedente (CORADOSSI e MALECI, 1972) per la sua maggiore rapidità di esecuzione, tenuto conto che sensibilità e riproducibilità dei due metodi sono dello stesso ordine (BERTOLINI, 1980).

Determinazione dei cloruri. Su aliquote delle soluzioni alcaline sono stati determinati i cloruri con il metodo volumetrico secondo Volhard: il cloruro d'argento è stato separato per centrifugazione e l'eccesso di ioni argento è stato titolato con una soluzione standard di KCNS. Le determinazioni sono state sempre replicate. Il coefficiente di variazione per analisi ripetute è 3,39 %.

Risultati delle determinazioni

I risultati delle determinazioni di bromo e di cloro nei 133 campioni di cloruro di ammonio esaminati, sono riportati nella tabella 2, insieme alle temperature misurate alla bocca delle fumarole. I campioni sono ordinati secondo la data di prelievo. Nella prima fase di questo studio sono stati prele-

Segue Tabella 2

CAMPIONE	DATA PRELIEVO	t°C	BrZ	BrE	ClZ	ClE	Br/Cl $\times 10^{-2}$	Br/Cl $\times 10^{-2}$
C6 F5	5/79	300	5.99		85.05		9.50	
C7 F5	5/79		5.91		85.73		5.95	
C1 F5	7/79		4.89		82.86		6.51	
C2 F5	7/79		4.26		83.25		6.75	
C3 F5	7/79		4.35		82.50		6.96	
C4 F5	7/79	312	5.57	4.23	82.15	82.75	5.74	6.58
C5 F5	7/79		4.13		83.32		6.52	
C6 F5	7/79		4.35		85.82		6.89	
C7 F5	7/79		4.18		82.33		6.71	
C1 F5	10/79		5.99		83.45		6.79	
C2 F5	10/79	315	6.04	5.41	57.74	61.36	10.46	8.90
C3 F5	10/79		6.22		62.91		9.45	
C1 F11	10/79	295	5.71		62.59		9.12	
C2 F11	10/79		6.32	6.01	81.81	82.20	10.22	9.67
C1 F5	1/80	314	5.06		60.98		8.30	
C1 F5	5/80		4.41		62.32		7.08	
C2 F5	5/80		4.11		64.18		6.40	
C3 F5	5/80	308	2.55	4.37	38.35	56.84	6.60	7.58
C4 F5	5/80		6.41		62.53		10.25	
C1 F5	5/80		5.40		60.69		8.88	
C2 F5	5/80	300	2.16	3.55	62.95	55.58	3.43	6.50
C3 F5	5/80		5.09		45.02		7.18	
C1 F5	10/80		5.51		60.42		5.81	
C2 F5	10/80		5.76		61.61		6.10	
C3 F5	10/80		4.34		60.96		7.12	
C4 F5	10/80	300	3.58	3.67	59.12	60.75	5.72	6.04
C5 F5	10/80		2.41		59.40		4.06	
C6 F5	10/80		4.55		62.45		7.28	
C7 F5	10/80		3.81		61.52		6.21	
C1 F5	11/80		5.10		55.62		9.15	
C2 F5	11/80		7.25		61.96		11.70	
C3 F5	11/80	301	6.27	5.83	65.80	61.42	9.63	9.47
C4 F5	11/80		5.41		62.08		8.71	
C5 F5	11/80		5.14		64.55		7.96	
C1 F5	12/80		4.05		58.07		6.97	
C2 F5	12/80	310	5.90	5.45	81.71	80.78	9.56	8.90
C3 F5	12/80		6.34		62.25		10.18	
C1 F5	3/81		3.62		65.54		5.70	
C2 F5	3/81		4.55		62.09		7.30	
C3 F5	3/81		2.85		45.33		6.29	
C4 F5	3/81		3.60		67.01		5.37	
C5 F5	3/81		3.66		63.64		5.75	
C6 F5	3/81	297	3.89	3.82	84.40	82.59	6.04	6.15
C7 F5	3/81		5.30		64.15		8.26	

(continua)

Segue Tabella 2

CAMPIONE	DATA PRELIEVO	t°C	BrZ	BrE	ClZ	ClE	Br/Cl $\times 10^{-2}$	Br/Cl $\times 10^{-2}$
C8 F5	3/81		5.69		65.85		5.60	
C9 F5	3/81		3.13		61.75		5.07	
C10 F5	3/81		3.75		64.53		5.81	
C11 F5	3/81		4.00		64.02		6.25	
C1 F5	4/81		4.34		63.50		6.52	
C2 F5	4/81	304	4.03	4.08	83.20	83.35	8.38	8.45
C1 F5	6/81		2.95		65.88		4.48	
C2 F5	6/81		3.86		64.99		5.94	
C3 F5	6/81		3.32		54.25		6.12	
C4 F5	6/81		2.51		64.32		3.90	
C5 F5	6/81		3.03		65.70		4.61	
C6 F5	6/81		2.80		63.45		4.10	
C7 F5	6/81		3.34		60.61		5.51	
C8 F5	6/81	290	3.46	3.29	64.32	63.57	5.38	5.19
C9 F5	6/81		3.32		65.97		5.19	
C10 F5	6/81		3.63		64.71		5.61	
C11 F5	6/81		2.81		63.97		4.39	
C12 F5	6/81		3.61		65.46		5.51	
C13 F5	6/81		2.88		61.67		4.67	
C14 F5	6/81		4.22		64.65		6.54	
C15 F5	6/81		3.88		65.71		5.90	
C1 CR-6	6/81		4.09		64.20		6.37	
C2 CR-6	6/81		3.57		66.92		5.35	
C3 CR-6	6/81	292	2.67	3.72	66.60	64.43	4.01	5.78
C4 CR-6	6/81		4.70		64.65		7.27	
C5 CR-6	6/81		3.55		59.76		5.94	
C1 F5	12/81		2.42		65.40		5.70	
C2 F5	12/81		2.73		60.04		4.50	
C3 F5	12/81		3.10		64.95		4.93	
C4 F5	12/81		3.76		65.37		5.75	
C5 F5	12/81	280	2.15	2.65	65.16	64.57	3.27	4.10
C6 F5	12/81		2.58		64.41		4.00	
C7 F5	12/81		2.89		65.58		4.41	
C8 F5	12/81		2.08		64.14		3.24	
C9 F5	12/81		2.05		65.51		3.11	
C1 F5	5/82		4.88		63.80		7.64	
C2 F5	5/82		5.99		63.05		6.35	
C3 F5	5/82		2.14	3.58	46.52	59.90	4.32	5.95
C4 F5	5/82		4.02		55.73		7.21	
C5 F5	5/82		2.85		67.33		4.23	
C1 F5	9/82		2.90		64.00		4.53	
C2 F5	9/82		2.90		64.76		4.60	
C3 F5	9/82		3.01		66.23		4.55	
C4 F5	9/82		3.03		56.23		5.39	
C5 F5	9/82	281	2.53	3.61	44.01	63.72	3.50	5.35
C6 F5	9/82		4.31		45.01		2.55	
C7 F5	9/82		3.52		63.58		5.22	
C8 F5	9/82		4.00		65.10		7.36	

vati campioni di diverse fumarole, ridotte successivamente di numero sulla base dei risultati via via ottenuti. In particolare, a partire dal 1980, il nostro interesse si è indirizzato alla fumarola F5, in corrispondenza della quale sono stati raccolti più campioni nello stesso giorno, come indicato nella tabella 1.

Questa modalità di campionamento permette di disporre oltre al materiale sublimato in tempi diversi, di materiale sublimato in zone diverse della stessa fumarola e praticamente nello stesso tempo. Si può sperare così di porre in evidenza differenze di composizione chimica fra punti diversi e in tempi diversi.

Nella tabella 2 è riportato per ogni gruppo di campioni anche il valore medio. Si deve notare che, se pure raccolti lo stesso giorno, i campioni rappresentano però il prodotto di cristallizzazione di fasi gassose dif-

ferenti, e quindi di sublimazione in un periodo di tempo più lungo.

L'esame dei dati di tabella 2 evidenzia anzitutto la presenza di campioni a contenuto di bromo assai elevato, superiore all'8 %. Il valore più frequente è intorno al 4 %. Solo una piccola parte dei campioni mostra contenuti di bromo inferiori al 3 %. I tenori di bromo molto alti compaiono per la prima volta nei sublimati raccolti nel maggio 1978. Alla fumarola F5, per esempio, si osserva un campione con l'11,38 % Br; valori dello stesso ordine di grandezza si osservano di nuovo nel mese di maggio 1979, sempre alla fumarola F5 dove un campione contiene 19,1 % Br. A partire dal mese di luglio 1979, il bromo non presenta più valori così alti, pur restando ancora superiore al valore medio di 2,61 % osservato alle stesse fumarole nel periodo 1967-1970 (CORADOSSI e MALECI, 1972). A questo valore si avvicina solo un gruppo di nove

TABELLA 3

Contenuto di bromo e di cloro nei condensati di gas delle fumarole di Vulcano (I. Eolie) — Bromine and chlorine contents for the condensates of Vulcano fumaroles

FUMAROLA	DATA PRELIEVO	T°C	Br mg/ml $\times 10^2$	Cl mg/ml	Br/Cl $\times 10^3$
F5	6/77	216	8.1	32.2	2.12
F8	6/77	175	3.8	33.2	1.14
F5	12/77	210	2.7	25.5	1.06
F8	12/77	175	5.8	21.4	2.71
F9	12/77	194	6.7	23.5	2.85
F5	2/78	246	10.6	22.3	4.75
F8	2/78	231	8.5	28.3	5.04
F9	2/78	251	7.5	29.3	2.56
F5	5/78	291	6.1	19.4	3.14
F9	5/78	265	5.2	21.6	2.41
F5	9/78	301	3.9	18.8	2.07
F5	3/79	300	4.1	15.7	2.99
F9	3/79	232	5.2	18.1	2.87
F1	5/79	208	2.8	16.3	1.72
F5	5/79	290	7.8	16.5	4.73
F1	6/79	246	2.9	18.3	1.58
F5	6/79	289	4.5	17.6	2.56
F1	7/79	288	2.0	18.3	1.09
F5	7/79	312	4.4	36.0	1.22
CB-6	7/79	277	3.5	18.1	1.93
F1	10/79	277	3.9	15.6	2.50
F5	10/79	316	4.3	14.4	2.99
CB-6	10/79	301	3.4	15.1	2.25
F1	12/79	269	4.3	14.1	3.05
F5	12/79	315	5.0	12.7	3.90
F1	1/80	267	2.9	16.1	1.80
F5	1/80	314	4.5	15.5	2.97
F1	3/80	265	3.9	14.0	2.79
F5	3/80	308	4.7	15.2	3.09
F1	5/80	250	4.3	16.8	2.56
F5	5/80	300	5.5	16.4	3.27
F1	7/80	242	3.5	18.4	1.90
F5	7/80	301	10.6	18.3	5.79
F1	10/80	237	2.7	19.2	1.41
F5	10/80	300	4.9	16.8	2.92
F1	11/80	263	3.6	13.4	2.69
F5	11/80	301	3.7	12.5	2.96
F1	12/80	270	4.3	15.5	2.77
F5	12/80	310	2.9	14.2	2.04
F1	3/81	294	4.0	19.2	2.08
F5	3/81	297	7.0	18.4	3.80
F1	6/81	279	4.9	20.3	2.41
F5	6/81	290	6.2	20.1	3.03

campioni, raccolti sempre alla fumarola F5, nel mese di dicembre 1981, che conteneva in media il 2,65 % Br.

Nella tabella 2 è riportato anche il rapporto Br/Cl che presenta valori medi compresi fra 4 e 14×10^{-2} . Un solo campione (C5F5, raccolto nel maggio 1979) presenta un valore molto alto: 31×10^{-2} .

Poichè con il metodo analitico usato per la titolazione dei cloruri vengono precipitati quantitativamente anche i bromuri, il rapporto considerato è in realtà Br/Cl+Br. Questo non modifica sostanzialmente l'anda-

mento della distribuzione osservata perchè il bromo è solo una piccola frazione del totale.

Nella tabella 3 sono riportati i tenori di bromo e di cloro nei condensati di gas. Essi corrispondono in molti casi ai prelievi dei sublimati di cloruro di ammonio.

Considerando le fumarole nel loro insieme, il tenore di bromo è compreso fra 0,02 e 0,108 mg/ml (valore medio 0,049 mg/ml Br, circa) e il tenore di cloro fra 12,5 e 38,2 mg/ml (valore medio 19,3 mg/ml Cl).

Le differenze della quantità di bromo in campioni prelevati in tempi diversi alla stessa fumarola sono talora relativamente alte; il contenuto di cloro è invece piuttosto costante. Fanno eccezione pochi campioni con valori elevati, alcuni prelevati alle fumarole F5, F8, F9, nel periodo giugno 1977 - febbraio 1978, ed uno corrispondente al campione F5 del luglio 1977. I valori del rapporto Br/Cl, notevolmente inferiori a quelli ottenuti per i sublimati, sono compresi fra 0,073 e $0,58 \times 10^{-2}$, con un valore medio di $0,26 \times 10^{-2}$.

Anche la temperatura, riportata nella tabella 3, presenta un aumento importante nel periodo giugno 1977 - settembre 1978. Ad esempio, alla fumarola F5 la temperatura è cambiata da 210° a oltre 300° C, rimanendo poi costantemente intorno a 300° C durante tutto il periodo interessato dal campionamento.

Discussione dei risultati

Generalità

L'insieme dei valori ottenuti dalle analisi dei sublimati di cloruro di ammonio e dei condensati del getto di vapore delle fumarole di Vulcano mette in evidenza alcune caratteristiche di distribuzione del bromo e del cloro. In particolare, ci riferiamo all'incremento del tenore di bromo rispetto al cloro nella fase gassosa e nella fase solida corrispondente, osservabile fra il 1970 e il 1977, all'arricchimento eccezionale e raro di bromo in alcune delle fasi esaminate e alla costanza del contenuto di bromo in alcuni dei periodi studiati.

Consideriamo nell'ordine i vari aspetti del problema.

Br/Cl nei gas

La letteratura indica che, generalmente parlando, il rapporto Br/Cl nei gas vulcanici è in media $0,2 \times 10^{-2}$, come si può osservare dai dati riportati nella tabella 4.

I rapporti Br/Cl ottenuti per le fumarole di Vulcano sono nella norma. Nel 1979-1980 è stato ottenuto il massimo valore del rapporto Br/Cl. Tale rapporto negli anni successivi al 1978 è stato in media due volte maggiore rispetto ai valori del 1969-1970. Questa differenza si verifica anche per le fasi solide corrispondenti.

L'aumento del rapporto Br/Cl è associato all'accresciuta attività fumarolica (CARAPEZZA et al., 1981) e al cambiamento della temperatura, che è salita da 195° C (1969-1970) a poco oltre 300° C (1978) (MARTINI, 1978). La temperatura merita di essere considerata tra i fattori che possono avere determinato la variazione della pressione parziale di bromo nel gas. A parte la differenza fra gli anni 1969-1970 e quelli successivi al 1977, per il resto il rapporto Br/Cl nel vapore sembra restare piuttosto costante in ciascun periodo (figura 3). Nella figura 3 si può osservare inoltre che il rapporto Br/Cl nei condensati della fumarola F1, segue lo stesso andamento di quello della fumarola F5, sembra quindi plausibile che i fenomeni osservati siano caratteristici dell'intera emissione fumarolica della Fossa. Data la piccola quantità di basi presenti, il cloruro e il bromuro nel vapore delle fumarole devono trovarsi sotto forma di idracidi.

Br/Cl nel salmiak

Allo scopo di valutare il significato degli alti tenori di bromo e delle sue fluttuazioni, osservate nel cloruro di ammonio solido prelevato nel maggio 1978 alla fumarola F5, i prelievi effettuati successivamente a questo periodo sono stati condotti con criteri diversi.

Si sono scelti campioni in maniera tale da mettere in evidenza le eventuali relazioni fra ubicazione e momento del prelievo e composizione chimica. Tenendo presente questo obiettivo, alcuni campioni sono stati prelevati da un'unica incrostazione supponendo che questa si fosse formata gradualmente. Altri campioni sono stati raccolti invece lo stesso giorno, ma in zone diverse e della

TABELLA 4

Rapporto Br/Cl nei condensati di gas di alcuni vulcani — Br/Cl ratios for the fumaroles condensates of some volcanoes

VULCANO	Br/Cl $\times 10^2$	T °C	Rif.
SHOWASHINZAN	0,31	760	(6)
	0,27	525	"
	0,30	220	"
SHOWASHINZAN	0,13	(813-187)	(7)
	(0,09-0,26)		
NASUDAKE	0,14	489	(7)
	0,16	352	"
	0,04	195	"
NASUDAKE	0,13	(480-308)	(4)
	0,077	(270- 97)	"
ISSA(KYORYAMA	0,24	217	"
	0,17	213	"
	0,14	141	"
KIJU-TOYAMA	0,12	508	"
SHEVELUCH	0,097	295	(1)
	1,22	180	"
	0,027	280	"
	0,29	210	"
	0,10	260	(2)
	0,08	240	"
	0,04	360	"
KLUCHEVSKOI	0,28	360	"
	0,46	220	"
	0,19	520	"
	0,24	640	"
EBEKO	0,07	100	(5)
KILAUEA (KI)	0,56	328	(8)
SANTA MARIA (GUATEMALA)	0,02	300	"
VULCANO	0,05	196	(3)
	0,15	194	"

(1) BASHARINA L.A. (1956)

(2) BASHARINA L.A. (1965)

(3) CORADISSI e MALECI (1972)

(4) RONDA F. (1970)

(5) IVANOV V.V. (1957)

(6) GANA S. (1962)

(7) SUGIURA ET AL. (1963)

(8) WHITE ET AL. (1963)

stessa fumarola. In quest'ultimo caso si può disporre, fra l'altro, del valore medio di bromo (e di cloro) corrispondente all'attività esalativa di più giorni. In ambedue i casi i controlli sono stati fatti in campioni appartenenti alla fumarola F5.

Nella tabella 2 sono chiaramente individuabili i gruppi di campioni corrispondenti ai criteri sopra indicati. Un primo gruppo è costituito da dieci campioni (da C1F5 a C10F5) scelti da un'unica crosta, prelevata nel settore H (v. tabella 1) nel mese di maggio 1978. In questo caso si ottiene perciò una serie d'informazioni relative a cristallizzazioni successive nel tempo, attribuibili probabilmente anche a processi diversi dalla pura e semplice sublimazione.

È evidente un aumento sensibile del bromo che, in media, è cresciuto da meno del 4 % a circa l'8 % fra due periodi relativamente vicini (giugno-dicembre 1977 e maggio 1978) mentre le singole frazioni presentano tenori molto diversi fra loro. I valori osservati in questo caso indicano dunque

variazioni importanti del contenuto di bromo nella fase solida.

AQUILANO et al. (1984) hanno studiato la morfologia del salmiak con particolare attenzione alle condizioni di formazione dei cristalli, trovando che il cloruro di ammonio di Vulcano ha effettivamente le forme da aspettarsi per un sublimato, e che deve essersi depositato sotto forte sovrassaturazione.

CORADOSSI e PINARELLI (1984) hanno inoltre riconosciuto forme riconducibili a precipitazione da soluzioni acquose. Tali forme non sono comuni, e probabilmente risultano dall'azione di nebbie di condensato. Lo studio al SEM ha messo in evidenza cristal-

strutture tubulari che ricordano ancora l'originaria distribuzione dendritica dei cristalli di salmiak (figura 5). Proprio in questo tipo di associazione sono stati ottenuti i valori di bromo più alti e/o variabili.

Ambedue i casi dimostrano inequivocabilmente la ricristallizzazione da soluzione acquosa.

L'interesse di tali circostanze ai fini del presente studio nasce dal fatto che il bromo viene ridistribuito in modo eterogeneo, irregolarmente, sicchè si trovano poi nella realtà materiali con concentrazioni di bromo molto superiori o inferiori alla media caratteristica per il sublimato originario.

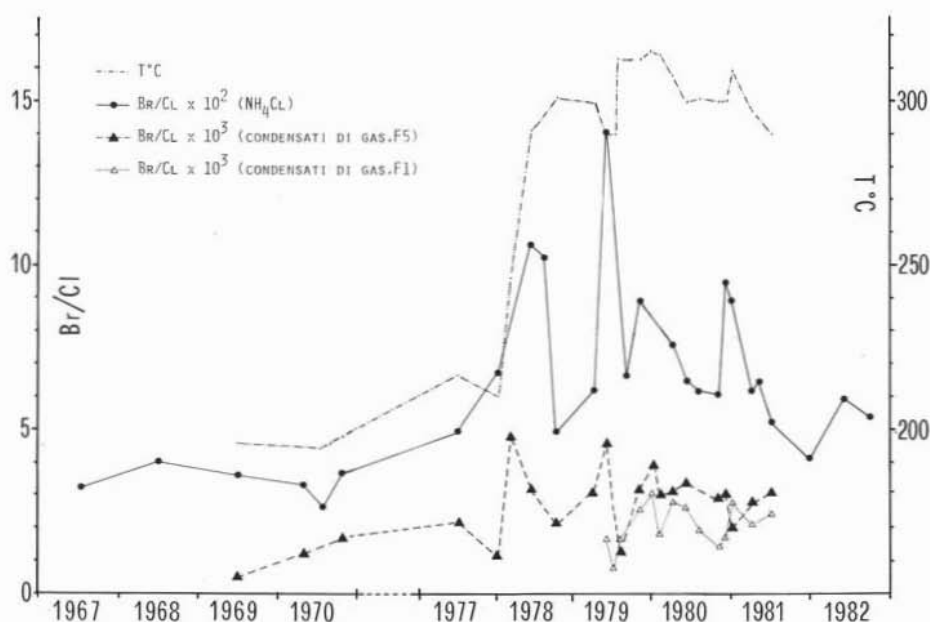


Fig. 3. — Rapporti Br/Cl nel salmiak e nei condensati di gas di Vulcano nei periodi 1967-1970 (CORADOSSI e MALECI, 1972) e 1977-1982 (presente lavoro). — Br/Cl ratios in salmiak and condensate samples of Vulcano from 1967 to 1970 (CORADOSSI N. and MALECI L.) and from 1977 to 1982 (present paper).

lizzazioni che sembrano tappezzare la superficie delle forme scheletriche originarie del sublimato, come si può vedere nella figura 4.

Più significativo è il caso delle concrezioni. Tali si sono rivelati essere i depositi che incrostano in strati spessi anche più di un centimetro il suolo di alcune fumarole. In questo caso l'esame al SEM ha evidenziato

Conclusioni

I fatti principali emersi dalle osservazioni sono stati l'aumento del rapporto Br/Cl nel periodo 1970-1978, ed il presentarsi in alcuni casi di valori altissimi. L'aumento del rapporto Br/Cl fra il 1970 e il 1978 segue l'analogo aumento nella fase gassosa. Come

verrà discusso in modo più dettagliato in altro paragrafo, questo corrisponde all'equilibrio di sublimazione (gas-solido). L'effetto del concomitante aumento di temperatura su tale equilibrio non può venire messo in evidenza sulla base dei dati raccolti fin qui.

Quanto all'elevata concentrazione di bromo in alcuni dei solidi analizzati, noi proponiamo l'ipotesi che essi siano il risultato del frazionamento che deve avere generalmente luogo nei processi di dissoluzione e riprecipitazione, il cui verificarsi è testimoniato dalla morfologia dei prodotti studiati.

Riassumiamo i fatti essenziali: i sublimati sono generalmente più omogenei delle incrostazioni formate per dissoluzione e riprecipitazione. Alcune determinazioni del tenore di bromo di singoli cristalli (CORADOSSI e MAZZI, in corso di stampa) hanno mostrato fino al 24,7 % di bromo nel salmiak (ossia 30,28 % di bromuro nel cloruro); mentre le analisi di campioni in massa non mostrano eterogeneità superiori al 19 % Br di bromo nel salmiak.

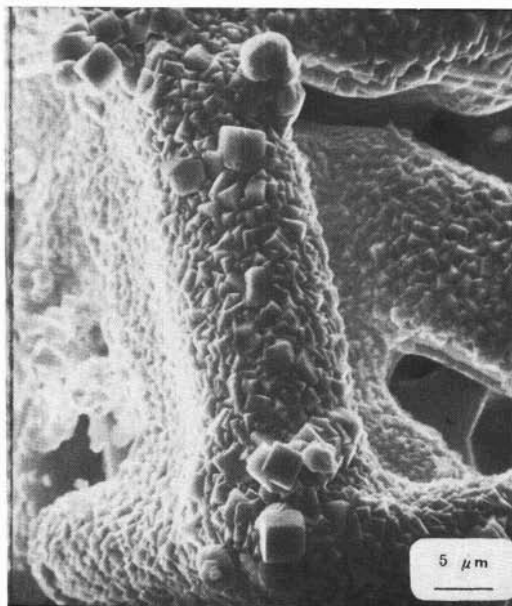
molto ricchi di bromo non siano che il prodotto della cristallizzazione finale delle soluzioni che hanno rideposto il salmiak in forma di incrostazione. È noto infatti che il bromuro e il cloruro di ammonio sono bensì solubili in tutte le proporzioni, ma la fase solida è più povera di bromo della soluzione con cui si trova in equilibrio.

L'aumento del rapporto Br/Cl nelle emissioni tra il 1970 e il 1978 (o forse addirittura tra il 1977 e il 1978 in concomitanza con l'aumento della temperatura alle fumarole) allo stato attuale delle nostre conoscenze non può venire attribuito con sicurezza ad una causa naturale unica.

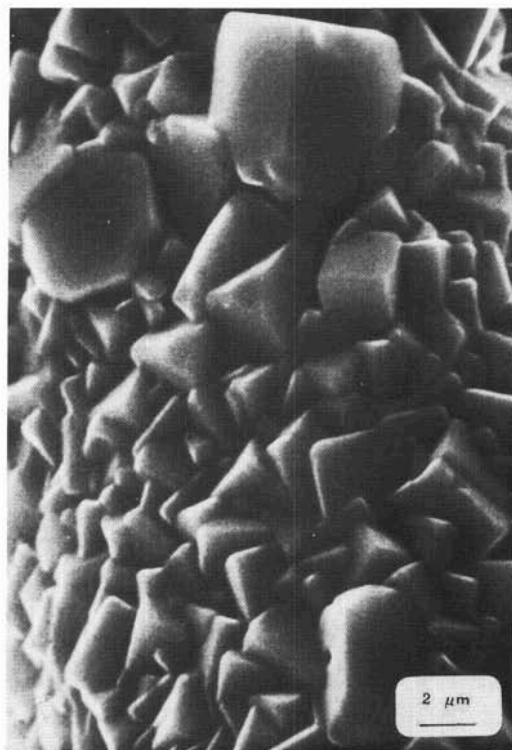
Noi abbiamo esaminato due ordini di ipotesi, mutuamente esclusive:

- 1) è aumentata la concentrazione di bromo rispetto a quella del cloro nel materiale primitivo;
- 2) la fonte è rimasta la stessa, ma ha avuto luogo un fenomeno di frazionamento.

La prima possibilità è sia più semplice, sia più significativa, ma tutto sommato è



a)



b)

Fig. 4. — Microfotografia al SEM. (a) cristallizzazioni di salmiak che tappezzano la struttura originaria del sublimato; (b) particolare di (a). — SEM photomicrographs: (a) salmiak recrystallized on the previous skeletal aggregate; (b) detail of (a).

Ci sembra dunque evidente che i cristalli

un *deus ex machina*, e può infatti venire dimostrata solo dall'assenza di altre spiegazioni (perlomeno finché non si possa disporre di un campione rappresentativo del materiale primitivo).

La seconda possibilità non ci sembra si possa escludere al momento attuale, sebbene non appaia molto probabile. Infatti, si potrebbe pensare che durante le fasi di attività meno intensa con temperature più basse, si potesse accumulare nel sottosuolo una quantità di cloruro di ammonio solido sublimato. Questo sarebbe più ricco di bromo e verrebbe rievaporato nei periodi di riscaldamento, dando luogo ad un'emanazione più ricca di bromo. Per esempio, poichè i solidi sono una trentina di volte più ricchi di bromo dei gas, basterebbe meno del 10 % di salmiak rievaporato rispetto al cloruro ammonico del vapore per produrre l'aumento osservato.

La plausibilità di questa possibilità appare rafforzata da osservazioni di terreno, secondo cui per esempio a Stromboli una fase di aumento dell'attività e delle temperature nel 1967 vide la comparsa di una fumarola formata da puro vapore di cloruro ammonico al suo punto di sublimazione alla pressione

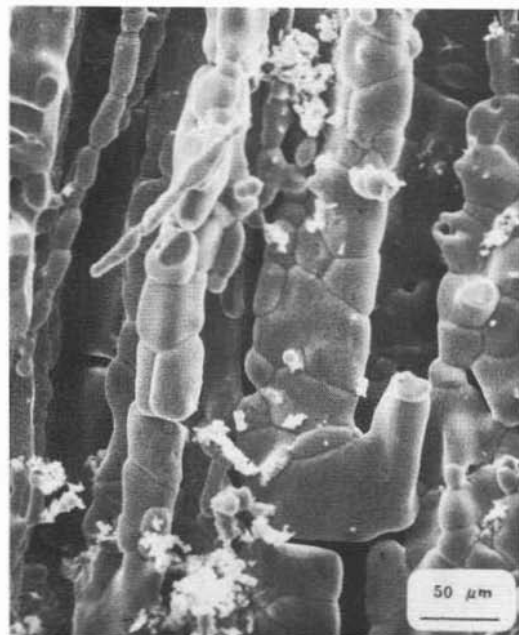
atmosferica (com. verbale di F. Tonani). Noi non siamo però riusciti a dimostrare in modo chiaro che il vapore delle fumarole della Fossa di Vulcano possa effettivamente depositare salmiak nel sottosuolo, che possa venire rievaporato in una successiva fase di maggiore attività. La difficoltà risiede nella scarsità di dati sugli equilibri chiamati in causa, e nell'incertezza sulle concentrazioni di ammoniaca nei condensati.

Il problema viene quindi lasciato a questo punto. I dati sull'evoluzione successiva delle fumarole potranno dare una risposta indipendente dalle difficoltà suddette, oppure queste potranno venire direttamente affrontate con una ricerca più approfondita.

Peraltro ci sembra dimostrata la possibilità di utilizzare i prelievi di sublimati di salmiak ai fini della sorveglianza di questo parametro.

Ringraziamenti. — Gli autori ringraziano il prof. F. TONANI per la lettura critica del testo e per i preziosi suggerimenti.

Lavoro realizzato parzialmente con il contributo del Centro di Studio per la Mineralogia e Geochimica dei Sedimenti del C.N.R. di Firenze.



a)



b)

Fig. 5. — Microfotografie al SEM. Strutture tubulari con originaria distribuzione dendritica del salmiak: (a) parzialmente visibile; (b) non più evidente. — SEM photomicrographs. Tubular shapes showing the original dendritic forms: (a) partially or (b) no more evident.

BIBLIOGRAFIA

- ANSELMO V.C., SMITH N.O. (1959) - *Lattice constants of ammonium chloride - ammonium bromide solid solutions*. J. Phys. Chem., 63, 1344.
- AQUILANO D., FRANCHINI ANGELA M., BEDARIDA F., CORADOSSI N. (1984) - *Crystal habit and growth conditions of NH₄(Cl,Br) solid solutions from Vulcano Island (Italy)*. Rend. SIMP, 39, 705-710.
- BASHARINA L.A. (1956) - *The fumaroles of Sheveluch volcano during - Sept.-Dec. 1953*. Akad. Nauk SSSR, Lab. Vulk., Vulk. Stantsii Biull., 24, 21-27.
- BASHARINA L.A. (1965) - *Gases of Kamchatka volcanoes*. Bull. Volcanol., 28, 95-105.
- BEHNE W. (1953) - *Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom*. Geochim. Cosmochim. Acta, 3, 186-215.
- BERTOLINI G.L., CORADOSSI N. (1980) - *Fluttuazioni del rapporto Br/Cl in alcuni prodotti di emanazione vulcanica di Vulcano (Isole Eolie)*. Rend. SIMP, 36, 777-778.
- BERTOLINI G.L. (1980) - *Rapporto Br/Cl in campioni di emanazione vulcanica delle fumarole di Vulcano (Isole Eolie)*. Tesi di Laurea.
- CARAPEZZA M., NUCCIO P.M., VALENZA M. (1981) - *Genesis and evolution of the fumaroles of Vulcano (Aeolian Islands, Italy): a geochemical model*. Bull. Volcanol., 44 (3), 547-563.
- CAROBBI G., CORADOSSI N. (1962) - *Il bromo in alcuni prodotti fumarolici del Vesuvio e dell'Etna*. Atti Acc. Naz. Lincei, 33, ser. VIII, 3-12.
- CIONI R., CORAZZA E., DI PAOLA M., FERRARA G., FRATTA M., PESCIA A. (1978) - *Rapporto sull'intervento straordinario a Vulcano*. U.O. 3.1.10., P.F. Geodinamica del C.N.R.
- CIONI R., CORAZZA E. (1981) - *Medium-temperature fumarolic gas sampling*. Bull. Volcanol., 44 (1), 23-29.
- CORADOSSI N., MALECI L. (1972) - *Il rapporto Br/Cl in alcuni prodotti di esalazione vulcanica*. Rend. SIMP, 28 (1), 53-76.
- CORADOSSI N., MAZZI F. (1984) - *Variazione di α con il contenuto di bromo nel cloruro di ammonio naturale (salmiak) di Vulcano (Isole Eolie)*. (In corso di stampa).
- CORADOSSI N., PINARELLI L. (1984) - *Morfologia del salmiak raccolto alle fumarole di Vulcano (Is. Eolie): cristallizzazione da vapore e da soluzione*. (In corso di stampa).
- FRAZZETTA G., LA VOLPE L., SHERIDAN M.F. (1983) - *Evolution of the Fossa cone, Vulcano*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 17, 329-360.
- HONDA F. (1970) - *A possible process for the fluctuation of halogen abundances in fumarolic gases*. Geochem. J., 3, 187-200.
- IVANOV V.V. (1957) - *The present hydrothermal activity of the volcano Ebeko on the isle Paramushir*. Geochemistry, 1, 79-82.
- MARTINI M. (1978) - *Le fumarole di Vulcano: a) La temperatura*. P.F. Geodinamica del C.N.R., pubblic. n. 105.
- MARTINI M., PICCARDI G., CELLINI LEGITTIMO P. (1980) - *Geochemical surveillance of active volcanoes: data on the fumaroles of Vulcano (Aeolian Islands, Italy)*. Bull. Volcanol., 43, 255-263.
- MARTINI M., PICCARDI G., CELLINI LEGITTIMO P. (1981) - *The effect of variations in rainfall on the chemical composition of Vulcano fumaroles (Italy)*. Bull. Volcanol., 44 (1), 109-113.
- OANA S. (1962) - *Volcanic gases and sublimates from Showashinzan*. Bull. Volcanol., 24, 49-57.
- SAINT-CLAIRE DEVILLE C. (1855) - *Mémoire sur la nature et la distribution des fumaroles dans l'éruption du Vesuve du 1^{er} mai 1855*. Bull. Soc. Géol. Fr., ser. 2, 13, 606-643.
- SUGIURA T., MIZUTANI Y., OANA S. (1963) - *Fluorine, chlorine and iodine in volcanic gases*. J. Earth Sci., Nagoya Univ., 11 (2), 272-278.
- VALETTE J.N., PICOT P. (1981) - *Les dépôts fumarolliens terrestres et marins de l'île Vulcano (Italie)*. Bull. Volcanol., 44 (1), 11-23.
- VAN DER MEULEN J.H. (1931) - *Brom jodometrische undersøchingen*. Chem. Weekblan, 28, 82.
- WHITE D.E., WRING G.A. (1963) - *Volcanic emanations*. Data of Geochemistry, VI ed., Geol. Survey, Prof. Paper 440K, 22K and 23K.