

Caratterizzazione isotopica della CO₂ presente nelle manifestazioni gassose dell'Isola di Vulcano

SALVATORE CANNATA, SERGIO HAUSER, FRANCESCO PARELLO, MARIANO VALENZA
Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica, Via Archirafi, 36, 90123 Palermo

RIASSUNTO. — È stata misurata la composizione isotopica del carbonio e dell'ossigeno dell'anidride carbonica presente in alcune manifestazioni esalative e nel suolo dell'Isola di Vulcano. I valori di $\delta^{13}\text{C}$ ottenuti permettendo di distinguere diversi tipi di CO₂ e precisamente:

— valori di $\delta^{13}\text{C}$ intorno a $-0.50/00$, misurati nelle fumarole dell'area craterica. Tali valori suggeriscono una genesi legata alla decomposizione termica di rocce carbonatiche.

— Valori di $\delta^{13}\text{C}$ intorno a $-3.00/00$, misurati nelle fumarole dell'area di Vulcano Porto (vasca di fango). Tali valori sono compatibili con una CO₂ geneticamente analoga a quella del cratere che ha subito una riequilibrio, con conseguente negativizzazione, in acquiferi superficiali a temperature inferiori.

— Valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra -2.2 e $+3.30/00$, relativi all'area perimetrale alla base del Gran Cratere. Una certa «disomogeneità» riscontrata in quest'ultimo gruppo è imputabile a differenti tempi di residenza della CO₂, geneticamente simile a quella craterica, negli acquiferi più superficiali.

— Valori di $\delta^{13}\text{C}$ intorno a $-200/00$, caratterizzanti l'area compresa tra la Colonia Marina ed il Sea House Residence. Tali valori sono compatibili con un'origine organica della CO₂.

I valori di $\delta^{18}\text{O}$ mostrano una netta differenziazione tra i campioni prelevati nelle fumarole dell'area craterica (intorno a $+190/00$) ed i campioni dell'area di Vulcano Porto (tra $+30$ e $+400/00$).

Un'analisi delle variazioni temporali dei valori di $\delta^{13}\text{C}$, nella fumarola di più alta temperatura dell'area craterica, ha messo in evidenza una correlazione positiva tra questo parametro e la temperatura misurata. Viene infine evidenziata la stretta relazione tra i valori di $\delta^{13}\text{C}$ e tenori di CO₂ nel suolo.

Parole chiave: Geochimica, Isotopi, Anidride Carbonica, Manifestazioni Gassose, Vulcano.

ISOTOPE CO₂ CHARACTERIZATION IN THE GASEOUS MANIFESTATIONS OF VULCANO ISLAND

ABSTRACT. — Results of a survey on the isotopic composition of CO₂ emission from fumaroles and soil at the Vulcano Island are reported.

Samples from fumaroles of the crater area show $\delta^{13}\text{C}$ values close to $-0.50/00$, pointing out an origin related to the thermal decomposition of carbonates. A close direct relationship between these values and the measured temperature has been also observed.

$\delta^{13}\text{C}$ values close to $-3.00/00$, were obtained in the mud pool at the «Baia di Levante» in the Vulcano Porto area. These samples are likely to have been affected by re-equilibration of the CO₂ in shallow aquifers.

Soil-CO₂ samples, collected around the base of the volcanic structure, have showed $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from -2.2 to $+3.30/00$.

Finally, isotopically light CO₂ ($\delta^{13}\text{C}$ around $-200/00$) has been found in the «Colonia Marina» and «Sea House Residence» area. It is clearly related to an organic origin. A significative difference between the oxygen isotopic composition of the samples from the crater area ($+190/00$) and the Vulcano Porto zone ($+30$, $+400/00$) is also occurring.

Key words: Geochemistry, Isotopes, Carbon Dioxide, Gaseous Manifestations, Vulcano.

Introduzione

Dall'ultima eruzione, 1888-1890, l'isola di Vulcano, come tutte le aree vulcaniche attive, è sede di un degassamento abbastanza intenso, che ha subito nel tempo variazioni sia

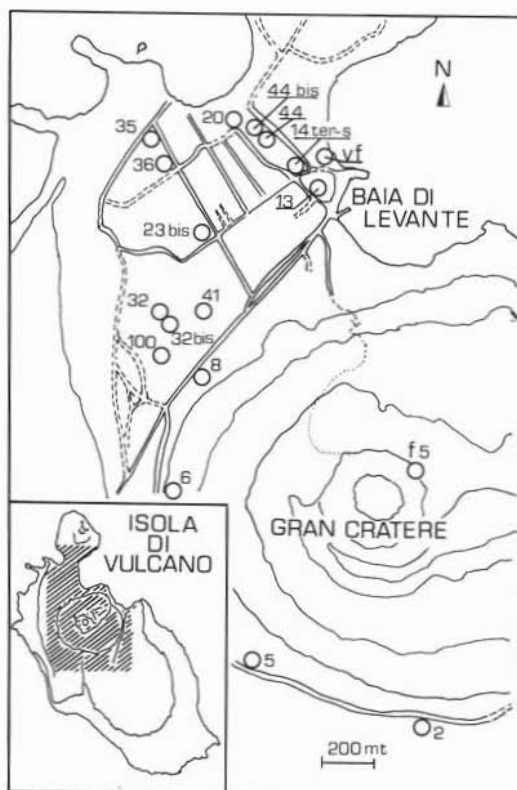


Fig. 1. — Ubicazione dei punti di campionamento. — Location of the sampling points.

nella composizione sia nella temperatura dei fluidi emessi. Il componente più abbondante dei gas «secchi» delle fumarole è l'anidride carbonica.

Tale gas in alta concentrazione può provocare grave danno all'organismo fino a portarlo in alcuni casi alla morte. Si pongono quindi, in aree vulcaniche soggette a più o meno intenso degassamento, problemi di «gas-hazard».

Già da novembre 1984 è stato iniziato, da parte dell'Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Palermo in collaborazione con l'istituto di Geochimica dei Fluidi del C.N.R., un programma di prospezione dei tenori di anidride carbonica nel suolo allo scopo di individuare e definire le aree maggiormente esalanti (BADALAMENTI et al., 1984) e quindi a maggior rischio.

Un contributo alla comprensione delle modalità di degassamento può venire dallo stu-

dio isotopico, in quanto si possono ottenere dati determinanti per la caratterizzazione genetica dell'anidride carbonica. Nel periodo che va da novembre 1984 a febbraio 1987 sono state effettuate 6 campagne di campionamento per evidenziare eventuali variazioni temporali.

Distribuzione delle manifestazioni termali e gassose dell'Isola di Vulcano

Allo stato attuale le principali manifestazioni presenti nell'area sono (CARAPEZZA et al., 1981) (Fig. 1):

- le fumarole del Gran Cratere;
- le fumarole della Baia di Levante, le «mofete» della piana di Vulcano Porto;
- le fumarole sottomarine presenti in diversi punti lungo il periplo dell'isola;
- le acque termali dei pozzi di Vulcano Porto.

Le fumarole del Gran Cratere, con una temperatura massima di 330°C, vengono distinte da quelle di bassa temperatura ($T \leq 100^\circ\text{C}$) presenti alla spiaggia di Levante anche in base alle caratteristiche chimiche. CARAPEZZA et al., (1979) hanno proposto un modello geochimico per spiegare la diversità esistente tra i due gruppi di fumarole, in base al quale le fumarole del Gran Cratere vengono alimentate direttamente da un acquifero profondo, mentre le fumarole di bassa temperatura sarebbero il risultato di riequilibrazioni in acquiferi superficiali. L'interpretazione fornita dal suddetto modello, per quanto concerne le fumarole della spiaggia, era stata già avanzata anche da altri autori (SICARDI, 1941; ALLARD, 1973; CIONI et al., 1984). Infine nell'area di Vulcano Porto sono anche presenti numerosi pozzi con acque le cui temperature variano tra 20 e 60°C circa. Da un punto di vista geochimico, sono state differenziate (MARTINI e TONANI 1970a) in: acque clorurato-alcaline, clorurato-solfato-alcaline e carbonatiche. È stata inoltre ipotizzata l'esistenza di un acquifero profondo che alimenterebbe le manifestazioni superficiali più importanti e di un acquifero superficiale composto da acqua meteorica più o meno contaminato da acqua marina e variamente influenzato dall'apporto di vapori fumarolici (MARTINI e TONANI, 1970b).

Successivamente MARTINI (1980) ha proposto una delimitazione geografica delle fenomenologie dei processi che contribuiscono al chimismo delle acque stesse, individuando tre zone con caratteristiche chimico-fisiche peculiari.

Recentemente CARAPEZZA et al., (1983) hanno differenziato in base ai rapporti isotopici dell'idrogeno e dell'ossigeno, tre diverse famiglie di acque. Una prima famiglia può essere considerata di origine meteorica; una seconda sarebbe dovuta al miscelamento, in proporzioni variabili, di acqua meteorica con acqua marina; l'ultima, invece, sarebbe generata dall'interazione di acqua meteorica con acqua di condensazione dei vapori fumarolici.

Metodi di campionamento e misura

Sono stati raccolti campioni di gas dalle fumarole del cratere, dalla vasca di fango della Baia di Levante e dal suolo nell'area di Vulcano Porto.

Le procedure di campionamento sono molteplici e sono state scelte tenendo conto della natura delle varie manifestazioni. Le tecniche adottate sono schematizzate nella Fig. 2 (a, b, c, d) e brevemente si possono così riassumere:

la Fig. 2a è relativa al campionamento delle fumarole del cratere. Il vapor d'acqua viene condensato tramite un condensatore ad etere; i gas secchi vengono raccolti in un portacampione precedentemente evacuato. La Fig.

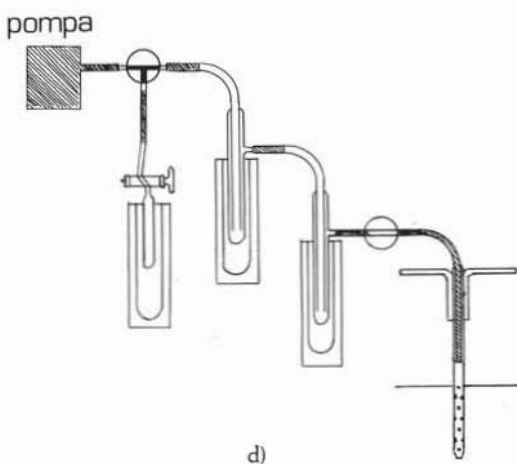
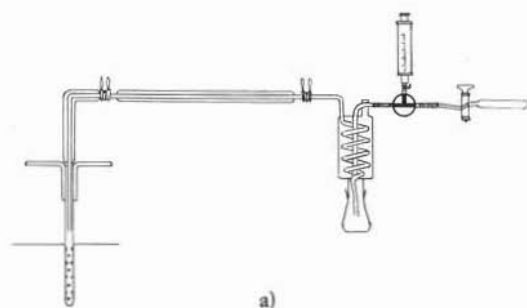
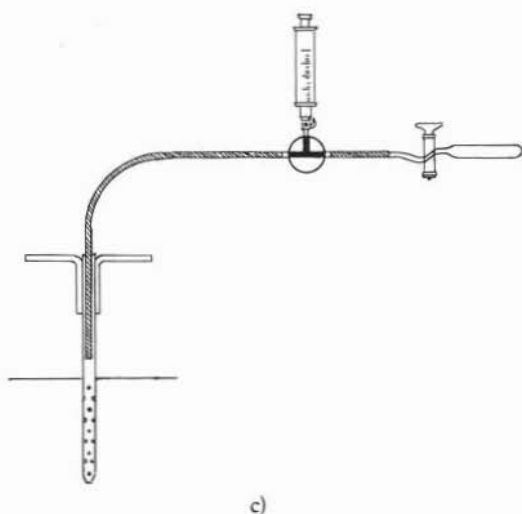
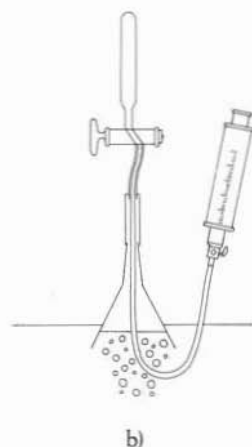


Fig. 2. — Schema dei metodi di campionamento utilizzati a) fumarole Gran Cratere; b) gas gorgoglianti nella vasca di fango; c) gas nel suolo in aree di alto flusso; d) gas nel suolo in aree di basso flusso. — Sampling techniques used at different sites: a) fumaroles at the crater; b) bubbling gases from the mud pool; c) gas from soil in high flux areas; d) gas from soil in low flux areas.

TABELLA 1

Risultati analitici dei campioni analizzati —
Analytical results of the analyzed samples

PERIODO	SITO DI CAMPIONAMENTO	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$
AGOSTO 78	F 5 (T=303°C)	- 0.8	+19.2
MAGGIO 83	F 5 (T=276°C)	- 1.4	+20.4
MAGGIO 84	F 5 (T=331°C)	- 0.1	+19.2
GIUGNO 84	F 5 (T=319°C)	+ 0.1	+19.1
MAGGIO 85	F 5 (T=314°C)	- 0.5	+19.0
APRILE 86	F 5 (T=333°C)	- 0.2	+20.2
MAGGIO 86	F 5 (T=329°C)	- 0.5	+20.7
LUGLIO 86	F 5 (T=324°C)	- 0.5	+20.4
FEBBRAIO 87	F 5 (T=319°C)	- 0.3	+18.4
AGOSTO 78	V F	- 0.4	+33.6
MAGGIO 83	V F	- 2.3	+33.7
MAGGIO 84	V F	- 2.7	+33.4
GIUGNO 84	V F	- 3.1	+34.6
NOVEMBRE 84	V F	- 2.8	+33.0
MAGGIO 85	V F	- 1.6	+31.9
APRILE 86	V F	- 3.0	+31.4
MAGGIO 86	V F	- 3.2	+31.6
LUGLIO 86	V F	- 3.1	+32.5
FEBBRAIO 87	V F	- 2.6	+31.0
MAGGIO 84	32	- 0.6	+34.8
LUGLIO 84	32	- 0.3	+39.1
MAGGIO 85	32	+ 0.3	+38.3
MAGGIO 86	32	+ 0.3	+36.2
LUGLIO 86	32	+ 0.9	+36.1
FEBBRAIO 87	32	+ 0.1	+35.7
MAGGIO 84	32bis	- 1.4	+35.2
LUGLIO 84	32bis	- 1.2	+33.0
NOVEMBRE 84	32bis	- 0.1	+34.8
MAGGIO 85	44	-12.5	+38.6
MAGGIO 86	44	-21.8	+34.0
LUGLIO 86	44	-20.5	+35.2
FEBBRAIO 87	44	-21.1	+36.5
APRILE 86	8	- 0.8	+25.8
LUGLIO 86	8	- 0.6	+24.5
FEBBRAIO 87	8	- 0.7	+24.4
APRILE 86	14ter	- 4.1	+35.9
MAGGIO 86	35	-20.8	+37.3
FEBBRAIO 87	35	-20.3	+36.3
MAGGIO 86	44bis	-17.4	+36.3
LUGLIO 86	2	+ 1.2	+41.5
FEBBRAIO 87	2	+ 0.6	+38.2
LUGLIO 86	5	0.0	+37.7
FEBBRAIO 87	5	- 1.1	+34.9
LUGLIO 86	6	+ 3.0	+38.3
FEBBRAIO 87	6	+ 3.3	+35.6
LUGLIO 86	13	- 1.2	+35.4
FEBBRAIO 87	13	- 1.1	+35.2
LUGLIO 86	14s	-21.0	+44.1
LUGLIO 86	41	- 2.2	+39.4
FEBBRAIO 87	20	-21.2	+31.8
FEBBRAIO 87	23bis	-20.2	+33.8
FEBBRAIO 87	36	-19.7	+39.1
FEBBRAIO 87	100	- 0.5	+23.5

2b mostra il campionamento dei gas gorgoglianti. L'imbuto di raccolta viene riempito di gas ed il portacampione viene aperto e fatto equilibrare con il gas da campionare. Nella Fig. 2c è schematizzato il metodo di campionamento per aree ad alti tenori di CO_2 al suolo. Il campione viene fatto equilibrare con il portacampione e successivamente viene data una sovrappressione con la siringa.

Infine la Fig. 2d) è relativa al campionamento al suolo in zone a bassi tenori di CO_2 .

Il campione viene arricchito mediante il passaggio in due trappole raffreddate alla temperatura della miscela Etanolo-Azoto liquido e quindi trasferito nel portacampione.

I campioni sono poi stati purificati in loco tramite una linea da vuoto portatile adottando le usuali procedure di laboratorio.

Le misure sono state effettuate con uno spettrometro Varian Mat 250 e vengono riportate in unità delta per mille, essendo:

$$\delta^0/00 = \frac{R_{\text{camp}} - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} 10^3$$

dove $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ o ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$

I valori di δ sono riferiti agli standards internazionali PDB e V-SMOW rispettivamente per il carbonio e l'ossigeno.

La riproducibilità, in relazione al campionamento ed all'analisi, è risultata essere $\pm 0.2^0/00$ per il carbonio e $\pm 0.5^0/00$ per l'ossigeno.

Discussione dei risultati ottenuti

L'ubicazione dei punti di campionamento delle diverse manifestazioni gassose è riportata in Fig. 1.

I punti di campionamento sono stati scelti in base ad una maglia di punti fissi utilizzata per le campagne di prospezione dei tenori di CO_2 (BADALAMENTI et al., 1984).

I risultati delle determinazioni isotopiche sono riportati in Tab. 1 e rappresentati graficamente in Fig. 3.

Per quanto riguarda le fumarole del Gran Cratere, il campionamento ha interessato specificatamente la fumarola denominata F5 nella quale è sempre stata misurata la temperatura più elevata (attualmente 319°C). Saltuariamente sono state campionate altre fumarole senza comunque notare differenze di rilievo tra i valori di $\delta^{13}\text{C}$. Nella zona di Vulcano Porto (Baia di Levante) invece, è stato campionato il gas gorgogliante nella vasca di fango. Infine sono stati prelevati campioni di gas dal suolo nell'area di Vulcano Porto, in zone sia ad alti che a bassi tenori di CO_2 .

Dall'analisi dei dati e dalla Fig. 3 è possibile differenziare, in prima approssimazione, alcune aree principali:

— l'area del Gran Cratere che, attraverso

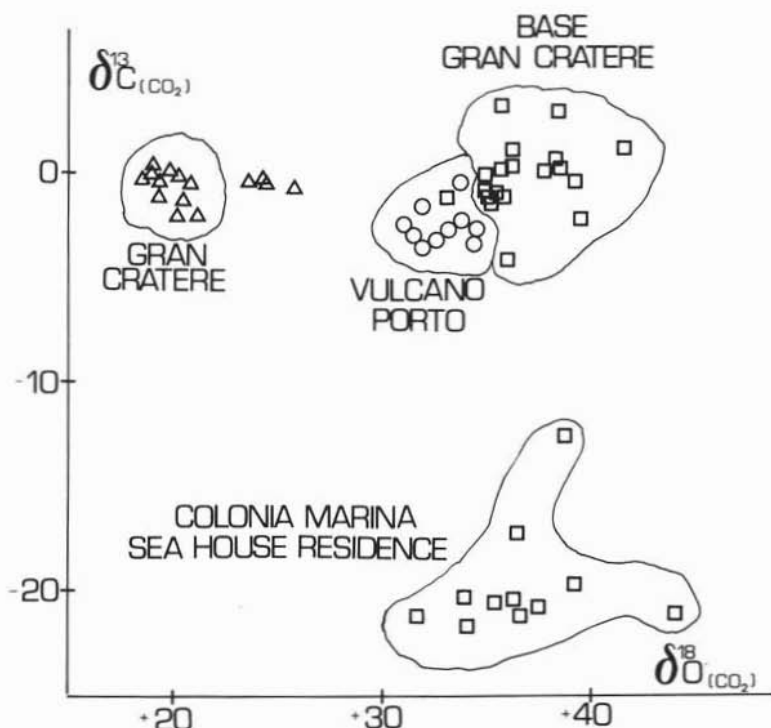


Fig. 3. — Grafico $\delta^{13}\text{C}$ — $\delta^{18}\text{O}$. I simboli rappresentano: Δ = fumarole di alta e bassa temperatura (F5, n. 8 e n. 100); $\circ$ = vasca di fango (Baia di Levante); $\square$ = campioni al suolo in aree di alto e basso flusso. — $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ diagram. The symbols represent: Δ = high end low temperature fumaroles (F5, no. 8 and no. 100); $\circ$ = mud pool (Baia di Levante); $\square$ = samples from soil in high and low flux areas.

le numerose fumarole, esala una CO₂ con valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra -1.4 e $+0.10/00$ e valori di $\delta^{18}\text{O}$ tra $+18.4$ e $+20.7/00$;

— la vasca di fango nella baia di Levante di Vulcano Porto, con una composizione isotopica del carbonio più negativa rispetto al cratere con valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra

-3.1 e $-0.4/00$, e valori del $\delta^{18}\text{O}$ tra $+31.0$ e $+34.6/00$;

— l'area compresa tra la «Colonia Marina» ed il «Sea Hourse Residence» (punti di campionamento 14 s, 20, 23 bis, 35, 36, 44 e 44 bis), che presenta valori del $\delta^{13}\text{C}$ notevolmente più negativi dei precedenti. I valo-

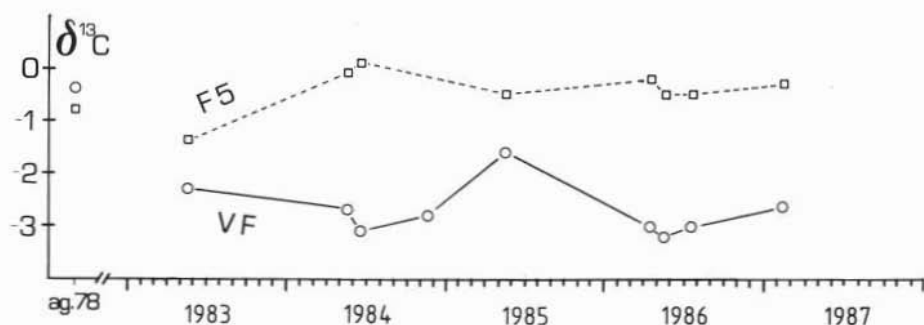


Fig. 4. — Variazioni temporali del $\delta^{13}\text{C}$. I quadrati si riferiscono ai campioni della fumarola F5, i cerchi alla vasca di fango. I segmenti congiungenti i punti non rappresentano trend evolutivi. — The $\delta^{13}\text{C}$ temporal variations: the squares refer to the F5 fumarole and the circles to the mud pool. The segments between the points don't represent any trend.

ri ottenuti vanno da -21.8 a -12.5 ‰ per il $\delta^{13}\text{C}$ e da $+33.8$ a $+41.0$ ‰ per il $\delta^{18}\text{O}$;

— l'area alla base del Gran Cratere (punti di campionamento 2, 5, 6, 8, 13, 32, 32 bis, 41 e 100) dove sono presenti anche numerose «mofete», caratterizzata da valori meno omogenei. Lungo la strada che costeggia l'edificio vulcanico si hanno valori isotopici del $\delta^{13}\text{C}$ fino a $+3.3$ ‰, e valori del $\delta^{18}\text{O}$ compresi tra $+34.9$ e $+41.5$ ‰. Nelle «mofete» si ha un $\delta^{13}\text{C}$ compreso tra -2.2 e $+0.9$ ‰, quindi intermedio tra i valori della vasca (Vulcano Porto) ed i valori relativi all'area del Gran Cratere (F5). Anche qui il $\delta^{18}\text{O}$ si mantiene nell'intervallo $+34$, $+39$ ‰.

Per l'area del Gran Cratere, i dati si riferiscono al periodo che va dall'agosto 1978 al febbraio 1987 (Fig. 4, spezzata F5). Da un valore di $\delta^{13}\text{C}$ di -0.8 ‰, relativo al 1978, si passa ad un valore di -1.4 ‰, nel 1983, a cui segue una positivizzazione fino ad un valore massimo di $+0.1$ ‰, nel mese di giugno 1984. Da allora si è avuto un assestamento intorno a -0.3 ‰. Tutti i valori cadono, comunque, nell'intervallo che va da -5 a $+5$ ‰ che viene considerato tipico per una CO_2 proveniente dalla decomposizione termica di rocce carbonatiche marine (CRAIG, 1953). Tale ipotesi genetica era stata da altri formulata in precedenti lavori (CHEMINEE et al., 1969; CARAPEZZA et al., 1981; ALLARD, 1978, 1983; RICCHIUTO et al., 1986).

Anche se le variazioni isotopiche nel tempo sono piuttosto modeste è possibile evidenziare una correlazione lineare positiva tra i valori della composizione isotopica del carbonio e la temperatura massima misurata alle fumarole F5 (Fig. 5). Nell'intervallo di temperatura compreso tra 270 e 330°C (limiti di temperatura che la fumarola F5 ha raggiunto nel corso dei campionamenti) i valori di $\delta^{13}\text{C}$ mostrano una positivizzazione di 1.3‰. Questa variazione è in accordo con la curva di equilibratura $\text{CO}_2(\text{g})$ -Calcite, in funzione della temperatura (BOTTINGA, 1968) che però mostra, per lo stesso intervallo di temperatura, un incremento del fattore di frazionamento di circa 0.8‰ a parità di composizione isotopica del carbonio di partenza.

L'anidride carbonica nella vasca di fango della Baia di Levante (Vulcano Porto) (Fig.

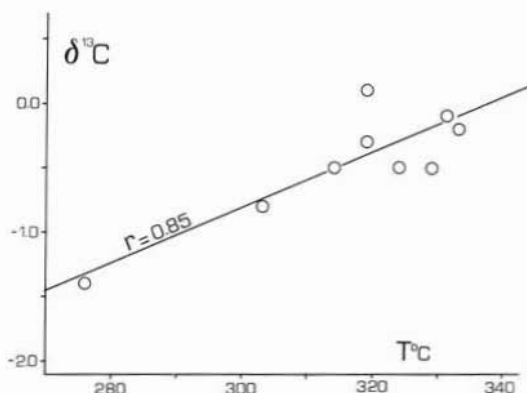


Fig. 5. — Valori di $\delta^{13}\text{C}$ e di temperatura misurati alla fumarola F5. — The $\delta^{13}\text{C}$ and temperature values measured at the F5 fumarole.

4, spezzata VF) presentava nel 1978 un $\delta^{13}\text{C}$ di -0.4 ‰. Con la ripresa dei campionamenti (maggio 1983) si è avuta una modesta evoluzione da un valore iniziale di -2.3 ‰ ad un valore di -3.0 ‰ nel giugno 1984. Successivamente, dopo una leggera crescita fino ad un valore di -1.6 ‰ (maggio 1985) il trend si è stabilizzato intorno al precedente valore di -3.0 ‰.

BADALAMENTI et al. (1984) hanno ipotizzato l'esistenza di un'unica sorgente di CO_2 che alimenterebbe i diversi tipi di manifestazioni gassose. I valori di $\delta^{13}\text{C}$ di questa anidride carbonica «primaria» dovrebbero essere simili a quelli riscontrati nelle emissioni a più alta temperatura (le fumarole del Gran Cratere). I valori mediamente più negativi del $\delta^{13}\text{C}$ riscontrati nella Baia di Levante di Vulcano Porto sarebbero allora causati da processi di riequilibrio tra la CO_2 e gli acquiferi più superficiali a temperatura inferiore. La netta differenza nei valori di $\delta^{18}\text{O}$, tra i campioni prelevati al cratere ed alla baia di Levante (Vulcano Porto), confermerebbe tale possibilità. Infatti una riequilibrio, a temperature più basse, porterebbe ad un progressivo arricchimento in ^{18}O nella CO_2 rispetto all'acqua.

I valori relativi alla zona alla base del Gran Cratere (punti di campionamento 2, 5, 6, 8, 13, 32, 32 bis, 41 e 100) risultano più positivi di quelli relativi alla Baia di Levante di Vulcano Porto e, in alcuni casi, anche più positivi degli stessi valori ottenuti al Gran Cratere.

re. Una possibile spiegazione potrebbe trovarsi considerando il fattore di frazionamento per il sistema CO₂(g)-HCO₃⁻. Questo è stato ampiamente studiato da vari autori (MALININ et al., 1967; MOOK et al., 1974) e la peculiarità che le caratterizza è che, intorno a 150°C, si ha un'inversione del fattore di frazionamento stesso cosicché, mentre a temperature in-

feriori ai 150°C è la fase HCO₃⁻ ad arricchirsi in $\delta^{13}\text{C}$ a temperature superiori la fase che si arricchisce è la CO₂. I valori ottenuti potrebbero indicare la presenza, ad una certa profondità di un «acquifero» a temperatura superiore ai 150°C, dove la CO₂ «primaria» si riequilibra. Per spiegare la contemporanea presenza, in termini areali, di valori sia più

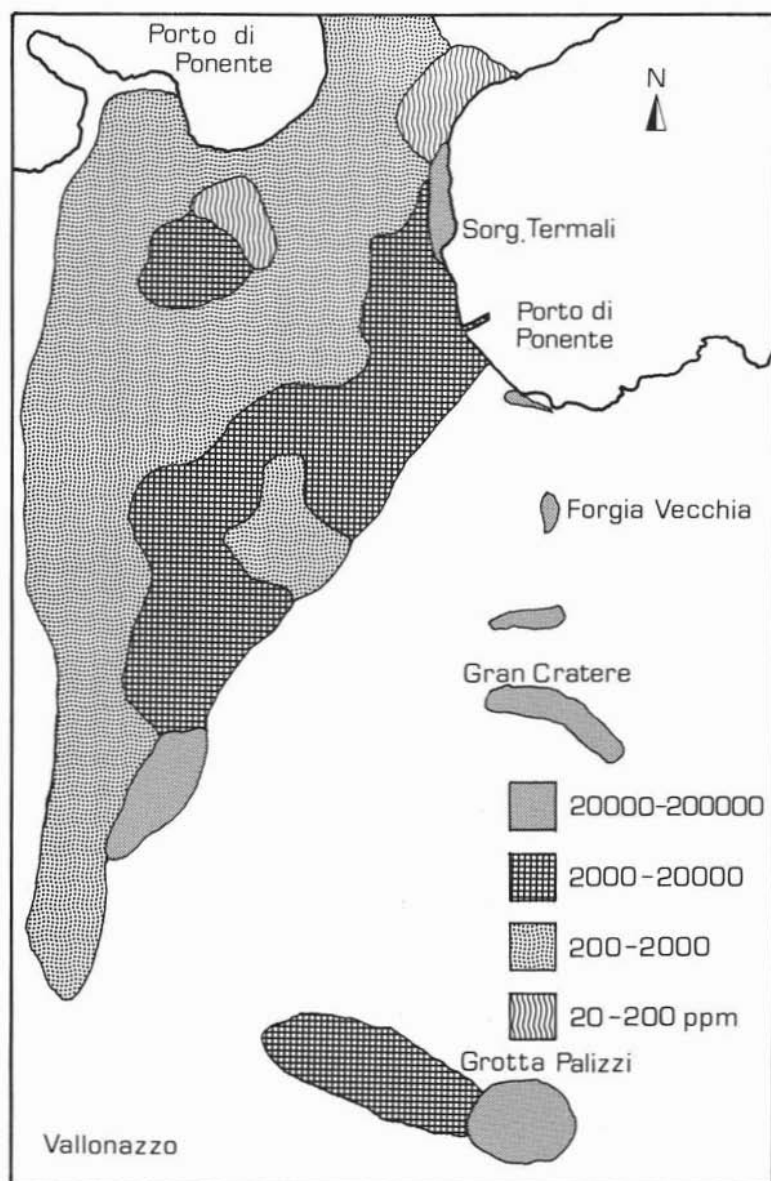


Fig. 6. — Mappa dei tenori di CO₂ al suolo (da BADALAMENTI et al., 1986). Le concentrazioni sono espresse in parti per milione (ppm). — Map of the CO₂ content from soil (after BADALAMENTI et al., 1986). Concentrations are in part per million (ppm).

positivi che negativi rispetto al valore iniziale bisogna ipotizzare che la CO_2 in alcuni siti di quest'area ha maggiormente conservato memoria di questa equilibrizzazione forse perché fuoriuscita in corrispondenza di zone di più intensa fratturazione, e quindi di più diretta comunicazione con la superficie. Questo porterebbe a concludere che vi possono essere dei punti di «gorgogliamento» della CO_2 nell'acquifero superficiale, con tempi di residenza piuttosto brevi, coesistenti con punti dove la CO_2 ha maggiore possibilità di riequilibrarsi. Anche i tenori di CO_2 misurati al suolo (BADALAMENTI et al., 1986) risultano per questa area alquanto variabili confermando l'attendibilità di questa ipotesi. La CO_2 emessa nell'area compresa tra il «Sea House Residence» e la «Colonia Marina» (punti di campionamento 14 s, 20, 23 bis, 35, 36 44 e 44 bis) presenta valori di $\delta^{13}\text{C}$ intorno a -20‰ . Valori così negativi del $\delta^{13}\text{C}$ sono relativi all'anidride carbonica prodotta da decomposizione di sostanza organica. Vi è certamente anche il contributo di un'altra CO_2 che ha leggermente positivizzato il $\delta^{13}\text{C}$ (valore medio accettato per una CO_2 di origine organica: -25 , -30‰) e questo contributo potrebbe venire o da una CO_2 atmosferica ($\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$) o dalla CO_2 vulcanica più o meno riequilibrata ($\delta^{13}\text{C} = 0$, -3‰).

Conclusioni

Dall'esame dei risultati ottenuti e dalla discussione fin qui condotta emerge che le modalità di degassamento dell'anidride carbonica dalle emissioni naturali e dal suolo di Vulcano sono molteplici ed influenzate in maniera più o meno vistosa dalla interazione con i vari acquiferi presenti. È infatti possibile distinguere almeno quattro tipi di CO_2 localizzati in aree ben definite e cioè:

- 1) Gran Cratere ($\delta^{13}\text{C}$ tra -1.4 e $+0.1\text{‰}$) legata alla decomposizione termica di rocce carbonatiche;
- 2) Vulcano Porto (vasca di fango, $\delta^{13}\text{C}$ tra -3.1 e -0.4‰) originariamente simile alla precedente ma differenziatasi per riequilibramenti successive in acquiferi superficiali a bassa temperatura con conseguente

negativizzazione;

- 3) «Colonia Marina» - «Sea House Residence» ($\delta^{13}\text{C}$ tra -21.8 e -12.5‰) legata ad un'origine organica;
- 4) Base Gran Cratere ($\delta^{13}\text{C}$ tra -2.2 e $+3.3\text{‰}$) dove i tempi di residenza e le temperature degli acquiferi giocano un ruolo determinante.

Esaminando la cartina dei tenori di CO_2 al suolo (Fig. 6) (BADALAMENTI et al., 1986), è possibile fare dei confronti fra i dati isotopici ed i tenori stessi.

Le zone caratterizzate da CO_2 di tipo 1 e 2 presentano alti tenori di CO_2 .

La zona caratterizzata da una CO_2 di origine principalmente organica (tipo 3) presenta tenori piuttosto bassi di CO_2 .

Infine la zona alla base del Gran Cratere, l'area che dalla Grotta dei Palizzi arriva fino quasi alla Baia di Levante che mostra una disomogeneità nei valori isotopici. Ciò è compatibile con il tipo di emissioni presenti. Infatti, accanto ad un degassamento diffuso, intermedio tra i due precedenti, esistono dei massimi puntiformi (conc. $> 90\%$ in volume) riferibili alla presenza di «mofete» e di fumarole di bassa temperatura, come per esempio i punti di campionamento 8 e 100 (fumarole a 82.5°C , misura effettuata nel febbraio 1987). Le analisi delle acque dei pozzi di questa zona, d'altronde, avevano già mostrato chiari indizi di apporto di valore fumarolico (CARAPEZZA et al., 1983).

Questa distribuzione areale, assieme alla prospezione dei tenori, mostra che è estremamente importante tenere sotto controllo alcune zone rispetto ad altre ai fini di una sorveglianza geochimica dell'attività del vulcano.

Sembra, inoltre, che vi sia una correlazione positiva tra la temperatura delle fumarole e la composizione isotopica del carbonio. Se così fosse, anche questo parametro geochimico potrebbe essere promettente per seguire l'evoluzione dell'attività vulcanica.

Ricerca eseguita con il contributo finanziario dell'Istituto di Geochimica dei Fluidi del C.N.R.

BIBLIOGRAFIA

- ALLARD P. (1981) - *Composition isotopique et origine des constituents majeurs des gaz volcaniques; eau, carbone et*

- soufre. PhD Thesis, Université Paris VII, France, 380 pp.
- ALLARD P. (1983) - *Stable isotope composition of fumarolic gases from Vulcano*. Eolian Island Arc. XVIII IUGG Assembly, IAVCEI Symposium, Hamburg, p. 5.
- BADALAMENTI B., GUERRIERI S., HAUSER S., TONANI F., VALENZA M. (1984) - *Considerazioni sulla concentrazione e sulla composizione isotopica della CO₂ presente nelle manifestazioni naturali e nell'atmosfera dell'isola di Vulcano*. Miner. Petrogr. Acta, 39, 367-378.
- BADALAMENTI B., BELLIA S., CARAPEZZA M., GUERRIERI S., HAUSER S., ITALIANO F., NUCCIO P.M., PARELLO F., VALENZA M. (1986) - *Sorveglianza vulcanica dei campi flegrei e delle isole Eolie durante il periodo 1984-1986*. G.N.V.-C.N.R. Bollettino 1986, 519-530.
- BORRINGA Y. (1968) - *Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system Calcite - Carbon dioxide - Water*. Jour. Phys. Chemistry, 72, 800-808.
- CARAPEZZA M., HAUSER S., NUCCIO P.M., VALENZA M. (1979) - *Genesi ed evoluzione delle fumarole dell'Isola di Vulcano in un modello geochimico interpretativo*. U.O. 317 - Pubbl. 235 del P.F.G., 385-433.
- 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.
- CARAPEZZA M., DONGARRÀ G., HAUSER S., LONGINELLI A. (1983) - *Preliminary isotopic investigation on thermal waters from Vulcano Island, Italy*. Miner. Petrogr. Acta, 27, 221-232.
- CHEMINEE J., LETOLLE R., OLIVE P. (1969) - *Premieres données isotopiques sur des fumaroles de volcans italiens*. Proceedings of XVI IUGG Assembly, IAVCEI Symposium, Zürich.
- CIONI R., D'AMORE F. (1984) - *A genetic model for the crater fumaroles of Vulcano Island (Sicily, Italy)*. Geothermics, 13, 4, 375-384.
- CRAIG H. (1953) - *The geochemistry of the stable carbon isotopes*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 3, 53-92.
- MALININ S.D., KROPOTOVA O.I., GRINENKO V.A. (1967) - *Experimental determination of $\delta^{13}\text{C}$ exchange constants in CO₂(g)-HCO₃ (Soln.) system under hydrothermal conditions*. Geokhimiya, 8, 927-935.
- MARTINI M., TONANI F. (1970a) - *Risultati del rilevamento geochimico di Vulcano 1969*. Rapp. 1 C.N.R. 69.00544 115.3316.2.
- MARTINI M., TONANI F. (1970b) - *Rilevamento idrogeochimico di Vulcano*. Rapp. 1A C.N.R. 69.00544 115.3316.2.
- MARTINI M. (1980) - *Geochemical survey on the phreatic waters of Vulcano (Aeolian Island, Italy)*. Bull. Volcanol., 43-1, 265-274.
- MOOK W.G., BOMMERSON J.C., STAVERMAN W.H. (1974) - *Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous Carbon dioxide*. Earth and Planetary Sci. Letters, 22-2, 169-176.
- RICCHIUTO T., BERTRAMI R., ANTRONICCHIA E. (1986) - *Isotopic and chemical composition of fluid from hot springs, fumaroles and mofettes on the islands of Vulcano and Lipari*. V Symposium on water-rock interaction, Reykjavik, Iceland, pp. 440-444.
- SICARDI L. (1941) - *Il recente ciclo dell'attività fumarolica dell'isola di Vulcano*. Bull. Volcanol., 7, 85-140.