

DONATELLA DE RITA\*, DANIELA DOLFI\*, CARLO TERSIGNI\*, RAFFAELLO TRIGILA\*

ALCUNI RISULTATI SPERIMENTALI  
 SULLA SOLUBILITÀ DELL'H<sub>2</sub>O NELLA «IGNIMBRITE CAMPANA»  
 A P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> FRA 10.000 E 30.000 p.s.i.\*\*

RIASSUNTO. — È stata effettuata la determinazione della solubilità dell'H<sub>2</sub>O nel campione IC 1 dell'ignimbrite campana a P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> pari a 10.000, 15.000 e 30.000 p.s.i. per temperature comprese fra i 780° C ed i 960° C. I valori della solubilità negli intervalli di temperatura riferiti, sono compresi fra il 2 % circa a 10.000 p.s.i. ed il 6,50 % circa a 30.000 p.s.i., e riguardano campioni parzialmente cristallizzati. A questo riguardo viene valutata l'influenza della cinetica di cristallizzazione in rapporto alla solubilità dell'H<sub>2</sub>O nei confronti del tipo di eruzione vulcanica e della sua pericolosità.

ABSTRACT. — Water solubility of IC 1 sample from the «ignimbrite campana» has been determined in the range of P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10.000 - 30.000 p.s.i. and of 780° C - 960° C. The results, from the solubility experiments, refer always to the sub-liquidus region and give values of more than 2 % at 10.000 p.s.i. and of more than 6 % at 30.000 p.s.i. The role of crystallization kinetics and the volatiles solubility as physio-chemical components for the control of volcanic eruptions has been evaluated finally.

### Introduzione

Crescente interesse vanno acquistando gli studi concernenti le modalità di eruzione vulcanica soprattutto per la prevenzione dei rischi legati alla crescente urbanizzazione in aree attive. Poichè la pericolosità di un'eruzione vulcanica è strettamente connessa al suo contenuto in volatili, ed al modo con cui questi vengono liberati (particolarmente H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>), lo studio della loro solubilità, per T e P caratteristiche del regime vulcanologico, costituisce una componente valida nella costruzione di un modello quantitativo dal quale si possa giungere alla stima dell'energia rilasciata durante l'eruzione nell'unità di tempo.

Vari autori, già in passato, si sono interessati della determinazione della solubilità dell'H<sub>2</sub>O sia in fusi magmatici di varia composizione che in singole specie mineralogiche (KENNEDY, 1948; YODER e TILLEY, 1956, 1962; OSBORN, 1959, 1962; TILLEY, 1960). Per quanto riguarda i fusi silicatici, le composizioni maggiormente studiate sono quelle più rappresentate in natura: graniti, basalti, andesiti. Tutti gli

\* Istituto di Mineralogia e Petrografia - Roma.

\*\* Lavoro eseguito con il contributo CNR (n. 76.00927-89) nell'ambito del programma finalizzato Geodinamica - Sub progetto 3 - Tema di ricerca: «Modellistica delle eruzioni vulcaniche».

Autori sono unanimi nell'ammettere che, in fusi acidi, basici e ultrabasici, la solubilità dell' $H_2O$  sia funzione diretta della sua tensione di vapore, almeno nell'intervallo di pressioni che vanno fino a 10 kbar (fig. 1).

KHITAROV e KADIK (1973) hanno dimostrato che a  $P_{H_2O} = 1$  kbar, i fusi acidi possono dissolvere a  $1200^\circ C$  circa il 3,3% in peso di  $H_2O$ , quelli basici circa il 3%, gli ultrabasici il 2%. A 5 kbar si ha una solubilità rispettivamente del 13%, 8%, 4,5%. Sostanzialmente corrispondenti sono i valori riportati da HAMILTON et Al. (1964), che a  $1100^\circ C$  danno per i basalti e le andesiti solubilità di circa il 3% ed il 4,5% ad 1 kbar e dell'8,5% e 10% a circa 5 kbar. Va peraltro sottolineato che eventuali discordanze fra i risultati forniti da questi Autori e quelli di altri

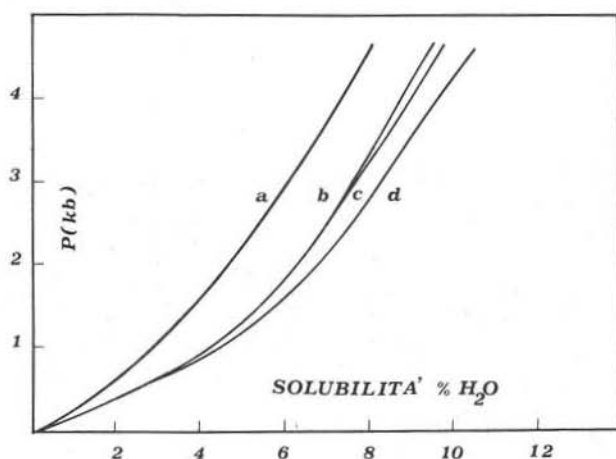


Fig. 1. — Andamento della solubilità % dell' $H_2O$  in funzione della pressione: a) Basalto Columbia River  $T = 1100^\circ C$ ; b) Andesite M. Hood  $T = 1100^\circ C$ ; c) Albite  $T = 900^\circ-750^\circ C$ ; d) Ignimbrite campana  $T = 950^\circ C$ .

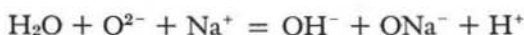
(GORANSON, 1931; BURNHAM et Al., 1962) possono essere dovute, oltre che ad un diverso metodo d'indagine, anche al fattore temperatura che agendo sul rapporto cristalli-fuso, influenza e la quantità di quest'ultimo e la sua composizione chimica.

Scarsa attenzione, invece, è stata posta alle rocce alcaline. È stato osservato, ad ogni modo, che la solubilità dell' $H_2O$  in fusi allumosilicatici aumenta parallelamente con il valore della frazione molare dei cationi alcalini (OSTROVSKJ et Al., 1964). BOWEN e TUTTLE (1950) determinarono la solubilità dell' $H_2O$  in un fuso sienitico a  $854^\circ C$  e  $P_{H_2O} = 1000 \text{ kg/cm}^2$ . Il valore trovato, pari al 7,5%, è considerevolmente superiore al 2,79% ottenuto da KHITAROV (1959) a  $900^\circ C$  e alla stessa  $P$ , per un fuso a composizione granitica.

L'influenza della temperatura sulla solubilità dell' $H_2O$  nel fuso è molto limitata rispetto a quella della pressione. GORANSON (1931) e BURNHAM e JAHNS (1962), per

esperienze ad 1 kbar e T comprese tra 600° C e 1200° C, riportano per sistemi di varia composizione, una diminuzione della solubilità dello 0,3 e dello 0,2 % rispettivamente, per ogni 100 gradi di aumento della temperatura. BURNHAM (1975) inoltre, sottolinea che l'effetto termico sulla solubilità dell'H<sub>2</sub>O è in relazione diretta con il contenuto dell'H<sub>2</sub>O disciolta; così ad esempio il fattore 0,2 al 4,2 % di solubilità diviene 0,4 all'8,4 % e così di seguito.

Passi definitivi per la comprensione del meccanismo di solubilizzazione sono stati compiuti quando fu notata, per pressioni fino ai 10 kbar una relazione lineare tra la solubilità dell'H<sub>2</sub>O e la radice quadrata della pressione nei fusi a composizione alcalisilicatica (RUSSEL, 1957; KURKJIAN e RUSSEL, 1958; HAMILTON et Al., 1964). Successivamente BURNHAM (1975) ha costruito un modello atto a spiegare il meccanismo di solubilizzazione dell'H<sub>2</sub>O in fusi silicatici. Tale modello, derivato dallo studio del sistema NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O, comporta una reazione tra l'H<sub>2</sub>O e gli ossigeni che uniscono tetraedri (Al, Si)O<sub>4</sub> adiacenti. Si ha in tal modo, una produzione di ioni OH<sup>-</sup> che viene ancora incrementata quando, in fusi contenenti cationi trivalenti in coordinazione tetraedrica, come ad esempio nei feldspati, la presenza del catione a coordinazione diversa dalla precedente, favorisce un ulteriore scambio secondo la reazione:



L'H<sub>2</sub>O, quindi, entrerebbe in soluzione nelle miscele silicatiche sotto forma ionica e non come molecole discrete, almeno per pressioni fino a 10 kbar. Considerando i magmi quali miscele prevalentemente silicatiche in cui, quindi, l'H<sub>2</sub>O entra in soluzione con un meccanismo assimilabile a quello sopra riportato. BURNHAM (1975) confronta l'andamento della solubilità dell'H<sub>2</sub>O nell'albite, con quello di fusi a composizione variabile da basaltica a pegmatitica. I valori di solubilità risultano pressochè identici per i vari sistemi, purchè il chimismo dei diversi fusi venga normalizzato ad una mole di cationi scambiabili in accordo con la stechiometricità dell'albite. Tutto ciò comporta che, a parità di altre condizioni, su base equimolare con l'albite, la solubilità dell'H<sub>2</sub>O risulta indipendente dal chimismo della miscela.

### Caratteri del materiale di partenza e tecniche sperimentali

Gli esperimenti sono stati effettuati sul campione IC1 (analisi chimica in tab. 1) appartenente al deposito vulcanico denominato « tufo grigio campano » od « ignimbrite campana ». Questo è una singola unità vulcanica con caratteristiche tessiturali tipiche di un *Ash flow* ed è stata emessa circa 30.000 anni or sono da una frattura ad andamento appenninico localizzata all'incirca tra Napoli e Villa Literno.

La composizione chimica e mineralogica dell'*Ash flow* è abbastanza variabile, anche all'interno dei singoli affioramenti, in relazione a processi di alterazione epimagmatica, in genere più imponenti al tetto e nelle zone prossime a quelle di fuoriuscita.

Il campione IC1 proviene dalla Cava di Sant'Anna, a circa 20 km E-SE di Napoli; appartiene alla facies grigia ed è stato raccolto nella parte centrale della coltre, spessa circa 15 metri. La mineralogia ed il chimismo sembrano rispecchiare sufficientemente bene i caratteri del presunto fuso originario a composizione trachitica. La cristallinità è abbastanza scarsa (< 10 %); la forma originaria dei frammenti di vetro è conservata; la tessitura è eutassitica. La massa di fondo mostra segni di adularizzazione; sanidino, plagioclasio, clinopirosseno salitico e diopsidico, opachi e biotite, sono i minerali principali.

TABELLA 1

*Ignimbrite Campana (Camp. IC 1). Analisi chimica*

	<u>Campione in toto</u>	<u>Vetro (p.d.f.)</u>
SiO <sub>2</sub>	60.70	61.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.54	18.71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.12	2.84
FeO	0.37	0.37
MgO	0.55	0.43
CaO	2.50	2.10
Na <sub>2</sub> O	5.54	5.53
K <sub>2</sub> O	7.26	7.43
TiO <sub>2</sub>	0.43	0.38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	0.14
MnO	0.20	0.20
PC	0.51	0.34
H <sub>2</sub> O	-	0.02
Tot.	99.54	96.83

Gli esperimenti a pressione atmosferica sono stati effettuati in capsule di platino entro forno verticale equipaggiato con dispositivo per il «quenching» (YODER e TILLEY, 1962). Le modalità sperimentali e le apparecchiature di controllo sono quelle descritte da TRIGILA (1969).

Gli esperimenti sotto pressione di H<sub>2</sub>O, e cioè nelle condizioni di  $P_{H_2O} = P_{tot}$ , sono stati effettuati mediante apparecchiature del tipo convenzionale a forno esterno («cold seal pressure vessel») le cui caratteristiche sono già state descritte (TRIGILA, 1974). Il campione, finemente polverizzato e calcinato per 24 ore è inserito in tubicini Ag<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> assieme a quantità note di H<sub>2</sub>O sicuramente eccedenti quella di saturazione. La quantità di H<sub>2</sub>O che entra in soluzione nel fuso alle varie condizioni di P e T è stata determinata sottraendo al valore iniziale quello dell'acqua in eccesso che viene perduta dal campione dopo l'esperimento mediante evaporazione in forno

termostato a 110° C. Per un maggiore controllo sull'attendibilità dei risultati, tutti i campioni, dopo l'esperimento, sono stati sottoposti ad analisi termogravimetrica (1). I risultati che presentavano discordanze significative con i due metodi, sono stati scartati.

### Relazioni di fase a pressione atmosferica

Per ricostruire l'andamento del processo di cristallizzazione in superficie è stata effettuata una serie di esperimenti a pressione atmosferica tra 950° C e 1200° C.

TABELLA 2

*Ignimbrite Campana (camp. IC 1). Solubilità dell'H<sub>2</sub>O a 10.000, 15.000, 30.000 p.s.i.*

P/Campione	Temperatura °C	Solubilità %
<u>10.000 p.s.i.</u>		
10	956	2.45
11	944	2.29
12	924	2.28
13	921	1.21
<u>15.000 p.s.i.</u>		
21	958	5.10
22	920	3.56
23	910	3.29
24	892	2.31
25	890	3.41
<u>30.000 p.s.i.</u>		
32	949	6.85
33	930	6.76
34	882	6.20
35	857	5.59
37	779	4.40

La  $p_{O_2}$  è stata controllata sia mediante tampone Ni-NiO, sia in sistema chiuso, per riprodurre i valori di  $p_{O_2}$  del campione al momento della sua solidificazione sulla superficie terrestre. I risultati ottenuti sono paragonabili a quelli che, nelle stesse condizioni sperimentali, si ottengono per analoghi litotipi alcalino-potassici della Regione Comagmatica Romana (DOLFI et Al., 1976; TRIGILA, 1969).

L'intervallo liquidus-solidus valutabile in 140° C  $\pm$  5° C si sposta verso più alte temperature quando gli esperimenti vengono effettuati con tampone Ni-NiO

(1) Termoanalizzatore Mettler: velocità di riscaldamento 10° C/min.; DTA 5 V/min.; DTG mg/min. La termocoppia usata è del tipo Pt/Pt-Rh 10 %; microcontenitori in Pt/Pt-Rh 5 % con guaina protettiva.

(1140° C =  $T_{liq.}$ ) rispetto a quelli effettuati in sistema chiuso con il campione all'interno di capsule di quarzo (1095° C =  $T_{liq.}$ ). In questo secondo caso il processo di cristallizzazione riguarda la comparsa pressochè contemporanea della magnetite, del clinopirosseno e del plagioclasio in prossimità del liquidus, cioè al di sotto dei 1100° C. Ciò malgrado, il campione rimane così scarsamente cristallizzato da non mostrare riflessi distinguibili all'indagine diffrattometrica fino a 1040° C  $\pm$  5° C, quando incomincia a precipitare il sanidino. La cristallizzazione di questo minerale influisce radicalmente sul rapporto vetro-cristalli che raggiunge valori unitari poco sopra i 1000° C. Un siffatto andamento che porta il tenore in fasi cristalline da meno del 5% a più del 50% in poche decine di gradi, è sicuramente il carattere saliente del processo di cristallizzazione. Infatti se, come vedremo, queste composizioni hanno valori di solubilità dell'H<sub>2</sub>O che crescono velocemente con la pressione, una rapida cinetica di cristallizzazione è il fattore che, anche a modesta profondità, può condurre alla sovrassaturazione in H<sub>2</sub>O indipendentemente dall'intervento di una brusca caduta della pressione esterna.

### Solubilità dell'H<sub>2</sub>O fino a 30.000 p.s.i.

In tabella 2 sono riportati i risultati relativi ai % di solubilità dell'H<sub>2</sub>O nel campione IC1 per valori diversi di T e P. È di evidenza immediata la relazione di proporzionalità fra solubilità e pressione. Questa relazione è chiaramente visualizzata in fig. 1 dove, accanto alle curve *a*, *b* e *c* della letteratura, relative a composizioni diverse, viene riportata anche la curva *d*, riferentesi al campione in esame e ricostruita per una T = 950° C. Dal confronto fra i differenti andamenti delle curve riportate in figura, di cui: *a*) basalto di Columbia River (HAMILTON et AL., 1964); *b*) andesite di M.te Hood (HAMILTON et AL., 1964); *c*) albite (BURNHAM, 1975); *d*) ignimbrite campana (camp. IC1) (presente lavoro), si nota come per il litotipo in studio la solubilità aumenti con la pressione molto più rapidamente che non negli altri, nei quali il chimismo è meno ricco di elementi alcalini. Tale constatazione, d'altro canto, è una conferma dell'ipotesi di OSTROVSKY (1964), dei risultati sperimentali di BOWEN e TUTTLE (1950) e si inquadra perfettamente nel modello proposto da BURNHAM (1975).

Sempre dall'esame della tab. 2, sembrerebbe che nell'ambito degli esperimenti effettuati la temperatura abbia, parimenti alla pressione, un effetto positivo, anche se meno determinante, sulla solubilità dell'H<sub>2</sub>O. È bene a questo punto ricordare che in ogni caso i dati riportati si riferiscono al sistema cristalli-fuso, in quanto le temperature degli esperimenti non hanno mai superato quella del liquidus per le diverse pressioni.

In tabella 3 vengono riportati i dati relativi alla cinetica di cristallizzazione per le isobare 30.000 e 15.000 p.s.i.. I risultati mettono subito in evidenza il ruolo di fondente esercitato dall'H<sub>2</sub>O nel sistema soggetto ad elevata pressione. A parità di

temperatura infatti i prodotti ottenuti a 30.000 p.s.i. hanno più vetro di quelli trattati a 15.000.

Malgrado il numero ridotto di determinazioni traspare inoltre il carattere discontinuo del processo di cristallizzazione: lento in una prima fase e più rapido successivamente (2).

In conclusione, i valori in assoluto della solubilità dell'H<sub>2</sub>O, se da un lato possono fornire un'idea dell'energia sprigionabile nel corso di un'eruzione vulcanica, dall'altro non sono immediatamente utilizzabili ai fini di una valutazione del rischio

TABELLA 3

*Ignimbrite Campana (camp. IC 1). Andamento della cristallizzazione*

n. camp.	P(p.s.i.)	T°(C)	V (vetro)	F (femici)	S (sialici)	O (opachi)	P (pori)	%X.111	V/X.111
32	30.000	949	92.0	4.9	-	3.1	-	8.0	11.500
33	30.000	930	90.1	6.1	0.3	3.5	-	9.9	9.101
35	30.000	857	79.4	13.6	2.6	3.6	0.8	20.0	3.970
21	15.000	958	88.0	6.5	-	5.5	-	12.0	7.333
23	15.000	910	85.5	10.7	1.0	1.1	1.7	12.8	6.679
24	15.000	892	73.3	22.8	1.0	2.8	0.2	26.6	2.755

che è senz'altro dipendente da molti altri fattori, fra cui anche l'energia liberata nell'unità di tempo. Essa è a sua volta legata anche al valore dell'intervallo liquidus-solidus e quindi alle variazioni di viscosità del sistema che, di conseguenza, vengono ad acquistare una grande importanza tra le variabili che influiscono sul meccanismo eruttivo.

Nel caso specifico dell'ignimbrite campana, il tipo di eruzione spiccatamente lineare, unitamente alla scarsa cristallinità del materiale ed al tenore veramente modesto dell'H<sub>2</sub>O in soluzione nel vetro, indirizzano a ritenere probabile un meccanismo eruttivo controllato più dalla tettonica che non dalla cinetica di cristallizzazione di un fuso saturo in H<sub>2</sub>O.

In quest'ultima eventualità, infatti, a causa della pendenza negativa della curva del « liquidus », una diminuzione di pressione avrebbe portato all'inevitabile cristallizzazione del fuso durante la risalita.

Diverso è invece il caso di un magma sottosaturo in H<sub>2</sub>O o con una fase volatile costituita da una miscela ad alto tenore in CO<sub>2</sub>. Per esso la prudenza positiva della curva del « liquidus » può favorire la persistenza del fuso anche fino in superficie dove con le esplosioni legate all'eruzione si avrebbe un « quenching » naturale del

(2) Date le veramente esigue dimensioni dei cristalli, il metodo adottato (tavolino integratore Swift equipaggiato con microscopio Leitz Ortolux con obiettivo ad immersione) presenta un'accuratezza ed una precisione che sono direttamente proporzionali all'incidenza della frazione vetrosa. L'errore totale stimato mediante analisi ripetute con tre diversi operatori risulta pari all'1% relativo se il vetro è più del 90%, al 3% relativo se il vetro è più dell'80%.



liquido e la produzione di quei minuscoli frammenti vetrosi che sono l'elemento più caratteristico della formazione ignimbratica.

*Ringraziamenti.* — Si ringraziano vivamente i colleghi INNOCENTI e SANTACROCE dell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa per avere gentilmente fornito il campione in studio ed i dati chimici e vulcanologici.

#### BIBLIOGRAFIA

- BOWEN N. L., TUTTLE O. F. (1950) - *The system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O*. J. Geol., 58, 489-511.
- BURNHAM C. W., JAHNS R. H. (1962) - *A method for determining the solubility of water in silicate melts*. Am. J. Sci., 260, 721-745.
- BURNHAM C. W. (1975) - *Water and magmas; a mixing model*. Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 1077-84.
- DOLFI D., FARINATO R., TRIGILA R., HAMILTON D. L. (1976) - *Some experimental and thermodynamic evidences bearing on the origin of potassic volcanics from Central Italy*. (In stampa).
- GORANSON R. W. (1931) - *The solubility of water in granite magmas*. Am. J. Sci., 22, 481-502.
- HAMILTON D. L., BURNHAM C. W., OSBORN E. F. (1964) - *The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas*. J. Petrol., 5, 21-39.
- KENNEDY G. C. (1948) - *Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks*. Am. J. Sci., 246, 529-549.
- KHITAROV N. I., LEBEDEV E. B., RENGARTEN E. V., ARSEN'EVA R. V. (1959) - *The solubility of water in basaltic and granitic melts*. Geochemistry, 5, 479-492.
- KHITAROV N. I., KADIK A. A. (1973) - *Water and carbon dioxide in magmatic melts and peculiarities of melting process*. Contr. Mineral. Petrol., 41, 205-215.
- KURKJIAN C. R., RUSSEL L. E. (1958) - *Solubility of water in molten alkali silicates*. J. Soc. Glass. Tech., 42, 130-144.
- OSBORN E. F. (1959) - *Role of oxygen pressure in the crystallization and differentiation of basaltic magma*. Am. J. Sci., 257, 609-647.
- OSBORN E. F. (1962) - *Reaction series for subalkaline igneous rocks based on different oxygen pressure conditions*. Am. Min., 47, 211-226.
- OSTROVSKY I. A., ORLOVA G. P., RUDNITSKAYA E. S. (1964) - *On the stoichiometry of the dissolution of water in alkali aluminosilicate melts*. Dokl. AN SSSR, 157, 1146-1148.
- RUSSEL L. E. (1957) - *Solubility of water in molten glass*. I. Soc. Glass. Tech., 41, 304-317.
- TILLEY C. E. (1960) - *Differentiation on hawaiian basalts: some variants in lava suites of dates Kilauean eruptions*. J. Petrol., 1, 47-55.
- TRIGILA R. (1969) - *Sulla genesi dei magmi a carattere mediterraneo - I*. Per. Min., 38, 625-653.
- TRIGILA R. (1974) - *Sulla genesi dei magmi a carattere mediterraneo - II*. Per. Min., 43, 403-451.
- YODER H. L., TILLEY C. E. (1956) - *Natural tholeiite basalt-water system*. Carnegie Inst., Washington Y.B., 55, 169-170.
- YODER H. S. jr., TILLEY C. E. (1962) - *The origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic systems*. J. Petrol., 3, 342-532.