

GIOVANNI PICCARDI \*

## ANALISI CHIMICA DEI GAS VULCANICI

RIASSUNTO. — Dall'esame della letteratura viene ricavata una breve illustrazione dei metodi analitici applicati alle esalazioni vulcaniche. Vengono prese in considerazione tanto le procedure per le analisi in loco quanto quelle per il prelievo di campioni e le successive analisi di laboratorio. Un breve cenno è riservato anche alle determinazioni dei componenti in tracce ed alle analisi di carattere ecologico.

ABSTRACT. — From the exam of literature a short review of analytical methods of volcanic exalations is obtained. Both procedures for field analysis and for sampling and laboratory analysis are taken into account. The determinations of trace components and ecologic analysis are also reported.

I gas vulcanici sono miscele abbastanza complesse, di composizione molto diversa e con fluttuazioni nel tempo, aventi temperature fra 80 e 1200° C a seconda del luogo di emissione. La presenza di composti di natura acida come acido cloridrico, biossido di zolfo e solfuro di idrogeno rendono inoltre la miscela particolarmente aggressiva nei confronti delle pareti dei tubi di convogliamento e dei recipienti di raccolta. È evidente che la determinazione della loro composizione chimica presenta notevoli difficoltà, aggravate dal fatto che il luogo di prelievo non è sempre agevole da raggiungere e, talvolta, « bombardato » da materiale piroclastico. I metodi analitici dei gas vulcanici vengono suddivisi in due classi che corrispondono a due concezioni diverse di tecniche analitiche: analisi in loco o analisi in laboratorio.

Per le analisi sul posto logicamente esistono dei vincoli che derivano dalla collocazione della sorgente da analizzare ed anche dalle condizioni ambientali in cui l'operatore viene a trovarsi. Un piccolo spettrografo a lastre o un semplice spettrofotometro possono essere portati in vicinanza del vulcano e permettere quindi una misura in emissione o in assorbimento. Nel 1938 VERHOOGEN (1939) aveva esaminato gli spettri di emissione dei gas del Nyamlagira nei quali erano visibili numerose bande. Successivamente DELSEMME (1960) riconobbe, nelle fiamme del Niragongo la presenza di Na, K e CuCl. MURATA (1960) esaminando emissione di fiamme del Kilauea individuò con certezza la banda del CuCl e poté indicare come 1 : 25 il rapporto in peso fra CuCl e Na. La capacità del biossido di zolfo di assorbire a 310 nm è stata usata da numerosi ricercatori per poter valutare l'emissione di questo gas da vulcani di diverse parti del mondo. Quale sorgente di radiazione ultravioletta fu usata la luce del cielo stesso. Poiché l'assor-

\* Istituto di Chimica Analitica dell'Università, via Gino Capponi 9, 50121 Firenze.

banza è, secondo la legge di Beer, proporzionale al prodotto concentrazione per spessore, esplorando trasversalmente l'intero « pennacchio », nota la velocità del vento, è possibile calcolare l'emissione oraria di  $\text{SO}_2$ . Nella tabella 1 sono raccolti i valori medi di emissione giornaliera ricavati spettroscopicamente. Questo genere di misure si dimostra difettoso in presenza di particelle solide a causa della diffusione delle radiazioni alle basse lunghezze d'onda. Per questo motivo le determinazioni effettuate durante periodi di eruzione con emissione di fumi e polveri possono portare a risultati errati. Inoltre il biossido di zolfo può essere parzialmente

TABELLA 1  
Valori medi dell'emissione giornaliera di  $\text{SO}_2$  di alcuni vulcani  
determinati con metodi spettroscopici

Vulcano	$\text{SO}_2/\text{tonn g}^{-1}$	Data	Riferimento	
O-Shima (Giap)	345	20/4/1971	Okita	1971
Asama (Giap)	142	1/6/1972	Moffat et al.	1972
Santiaguito (Guat)	420	1973	Stoiber et al.	1973
Fuego (Guat)	40	"	"	"
Pacaya (Guat)	260	"	"	"
San Cristobal (Nic)	360	"	"	"
Telica (Nic)	20	"	"	"
Momotombo (Nic)	50	"	"	"
Masaya (Nic)	180	"	"	"
Asama (Giap)	787	21/4/1974	Okita et al.	1975
Fuego (Guat)	216	10-12/1974	Crafford	1975
Kilauea (Haw)	280	9-19/2/1975	Stoiber et al.	1975
Sulfur Bank (Haw)	7	1975	"	"
Mauna Ulu (Haw)	30	1975	"	"
Etna (Ital)	3740	14,15,18/6/1975	Haulet et al.	1977
Asama (Giap)	268	16,17,20/9/1977	Ota et al.	1978
Etna (Ital)	3000	16/7-28/8/1977	Malinconico	1979

ossidato, ad alta temperatura, da parte dell'ossigeno ad acido solforico la cui presenza è stata riscontrata da CADLE et al. (1968 e 1971) nei fumi dei gas vulcanici. Poiché l'acido solforico non assorbe alla lunghezza d'onda usata nelle determinazioni della  $\text{SO}_2$  una parte dello zolfo emesso non viene così determinato. Anche la spettrofotometria infrarossa ha portato un contributo all'analisi dei gas vulcanici. Questa volta è stata usata una fontana di lava del Kilauea come sorgente di radiazioni. NAUGHTON ed al. (1969) individuarono nel campo 2,5-14,5  $\mu$  le bande di  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e ricavarono la concentrazione percentuale in volume dei tre gas che risultò rispettivamente del 95, 4 e 1%.

Allo scopo di individuare le fluttuazioni di composizione dei gas vulcanici è stato messo a punto da ELSKENS ed al. (1969) un dispositivo capace di misurare un parametro abbastanza significativo quale la concentrazione di biossido di carbonio. Un doppio sensore a termoconduttività, alimentato da una corrente di aria e gas vulcanico circa 100 : 1, misura la differenza di conducibilità prima e dopo l'assorbimento della  $\text{CO}_2$  effettuata da un filtro a calce sodata. Un filtro posto

all'ingresso del sensore blocca  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{SO}_2$ . Per mezzo di un sensore ad elettrolita solido ossido di ittrio/ossido di zirconio SATO ed al. (1973) misurarono la fugacità dell'ossigeno nei gas lavici dell'Etna a temperature intorno ai  $1000^\circ\text{C}$ .

Nel 1964 ELSKENS ed al. introdussero un nuovo metodo per la determinazione di alcuni componenti di gas vulcanici. Questa semplice e rapida tecnica si basa sull'uso di tubi Draeger preparati per lo studio dell'inquinamento industriale. L'applicazione ha richiesto qualche modifica al sistema di prelevamento (ELSKENS ed al., 1969) e molta attenzione nel loro uso (TONANI, 1971). L'accuratezza stimata è 10 % circa. I tubi Draeger hanno il pregio nella loro semplicità di uso e nella rapida risposta che ha permesso la loro applicazione allo studio delle fluttuazioni della composizione dei gas vulcanici (TAZIEFF, 1971; TAZIEFF ed al., 1963; *Id.*, 1972).

La possibilità di eseguire gascromatogrammi direttamente sull'orlo del vulcano e della fumarola è sembrato a molti l'unico mezzo per risolvere il problema della analisi di una miscela così complessa. Dopo un tentativo effettuato a Vulcano da CONRAD ed al. (1971) su gas precedentemente seccati su gel di silice, LE GUERN (LE GUERN, 1979; LE GUERN ed al., 1979) ha usato un gas-cromatografo che lavora a  $130^\circ\text{C}$  con la possibilità di analizzare direttamente il gas fumarolico. Evitando il raffreddamento del campione si impedisce la condensazione del vapor d'acqua che a sua volta provoca alcune reazioni fra i componenti alterando completamente le caratteristiche del gas analizzato.

Se si fa eccezione per il metodo gas-cromatografico descritto, le analisi in loco sono parziali e spesso anche poco accurate. D'altra parte il trasporto impone pesi ridotti e la necessità di operare in condizioni ambientali precarie (vento, fumi, pioggia) porta a difficoltà operative e possibilità di errori. Il grande vantaggio è dato dal fatto che il responso delle analisi è immediato e la determinazione può essere ripetuta più volte per avere subito una indicazione delle fluttuazioni di una stessa sorgente oppure la composizione di più sorgenti.

Le analisi in laboratorio non presentano gli inconvenienti delle analisi in loco e possono essere eseguite utilizzando una qualunque strumentazione per quanto sofisticata. Il risultato dell'analisi è però soggetto alla rappresentatività del campione che deve, anche a distanza di qualche giorno, fissare le caratteristiche del campione al momento del prelievo. Il tipo più semplice di prelevamento consiste nell'uso di tubi di vetro in cui è stato fatto precedentemente il vuoto e che, per aspirazione, raccolgono una certa quantità di gas vulcanico. Ma l'acqua, che spesso è il componente principale, per raffreddamento si condensa; in essa si sciolgono quindi gli acidi alogenidrici ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ) ed una modesta frazione di  $\text{SO}_2$ . Se oltre al biossido di zolfo è presente solfuro d'idrogeno l'equilibrio



si sposta rapidamente verso destra in presenza di acqua liquida. ALBERTSON ed al. (1943) che hanno studiato la precedente reazione in diversi solventi organici arrivano alla conclusione che il liquido si comporta da base di Brönsted provocando la ionizzazione dell' $\text{H}_2\text{S}$ . È evidente che un campione conservato in presenza di

acqua si altererà rapidamente facendo scomparire uno dei due componenti (quello in minore concentrazione) con formazione di zolfo elementare. Per questo motivo per molto tempo non è stato ritrovato  $H_2S$  nei gas delle fumarole ma solo  $SO_2$  e S nei tubi campionatori (JAGGAR, 1940; SIGVALDASON ed al., 1968). Ai fini del risultato dell'analisi è quindi importante conoscere il contenuto di entrambi i componenti come è stato fatto da GIGGENBACH ed al. (1976) che hanno determinato la  $SO_2$  per gas-cromatografia e lo zolfo mediante analisi per via umida. Considerato negativo dell'acqua sulla conservazione del campione, FABRE ed al. (1958) introdussero  $P_2O_5$  nei tubi a vuoto in modo tale da bloccare immediatamente il vapore al suo ingresso nel campionatore. Per verificare tale differenza effettuarono analisi per via chimica su campioni prelevati in tubi con e senza essiccante ed osservarono che solo in presenza di  $P_2O_5$  era possibile riscontrare un maggior contenuto di  $H_2S$ . Tali risultati sono stati successivamente confermati da numerosi autori che hanno ripetuto l'esperienza usando tubi con e senza  $P_2O_5$  (CHAIGNEAU ed al., 1960 a; Id., 1960 b; LE GUERN ed al., 1979). Un potenziale difetto dell'uso della  $P_2O_5$  risiede nella reazione (BAILEY ed al., 1888)



secondo la quale l'acido cloridrico, eventualmente presente, verrebbe sottratto alla miscela gassosa. Esaminando i risultati delle analisi effettuate su campioni prelevati con tubi a  $P_2O_5$  (CHAIGNEAU ed al., 1970; KRAFT ed al., 1977; LE GUERN, 1970) si osserva che non viene mai riportata la presenza di HCl ad eccezione di un unico dato trovato da CHAIGNEAU (1965). Non risulta evidente se l'acido cloridrico non è stato trovato nei campioni o se la sua determinazione non è stata effettuata. L'uso dei tubi a  $P_2O_5$  se risolve il problema della conservazione dei componenti del gas non permette ovviamente la determinazione della percentuale di  $H_2O$  nel campione. Per il dosaggio dell'acqua quindi sono stati effettuati contemporaneamente prelievi con tubi contenenti carburo di calcio che, reagendo con l'acqua, produce un ugual volume di acetilene facilmente dosabile con metodi strumentali (CHAIGNEAU ed al., 1960 a e 1960 b; LE GUERIN, 1970). D'altra parte il CaO che si forma non reagisce con  $CO_2$  ed  $SO_2$  (MELLOR, 1937) consentendo il dosaggio anche di questi gas. In pratica la formazione di  $Ca(OH)_2$ , prodotto dalla reazione del CaO con il vapore, può portare ad un assorbimento dei componenti acidi del gas esaminato. Un altro agente anidrificante, il cloruro di calcio fuso, è stato impiegato da CHEMINEE ed al. (1969) per la raccolta di campioni nell'analisi isotopica di gas vulcanici. Anche in questo caso da una tabella riportata dagli autori sulla composizione generale dei gas raccolti compaiono apprezzabili quantità sia di  $SO_2$  che di  $H_2S$ . Sempre allo scopo di bloccare reazioni collaterali capaci di modificare la composizione del campione NAUGHTON ed al. (1963) usarono lunghi tubi saldati alle estremità in cui era stato fatto il vuoto e contenenti gel di silice essiccato a  $350^\circ C$ . Sempre sullo stesso principio sono i recipienti di Dural usati da HUNTINGDON (1973) per il prelievo dei gas dell'Etna. Il motivo dell'ampia applicazione del sistema con tubi a vuoto si può attribuire sia alla facilità del prelievo mediante

una semplice apertura della valvola sia al fatto che, a parte l'acqua che sarà condensata od assorbita, gli altri componenti si ritrovano allo stato gassoso e quindi più facilmente analizzabili con la gas-cromatografia o la spettrometria di massa.

Se l'analisi dei gas viene effettuata per via chimica può risultare più conveniente assorbire i vari componenti in opportuna soluzione direttamente sul vulcano. Il trasporto del campione sotto forma di soluzione è così semplificato. Siccome i componenti del gas vulcanico sono per la maggior parte di natura acida le soluzioni di raccolta sono alcaline. SICARDI (1941 e 1955) ha usato per i prelevamenti un sistema idraulico costituito da una doppia bottiglia contenente una soluzione ammoniacale di nitrato di argento. Il solfuro di argento precipita al momento del prelievo mentre il cloruro di argento per semplice acidificazione del filtrato sul quale potranno essere facilmente determinati anche  $\text{SO}_2$  e  $\text{CO}_2$ . La tecnica dell'assorbimento su soluzioni alcaline è stata sviluppata in modo particolare dalla scuola giapponese con risultati soddisfacenti. L'assorbimento del gas acido e la contemporanea condensazione dell'acqua viene effettuato in recipienti opportuni o più semplicemente in una siringa graduata che permette così la lettura del volume dei gas non assorbiti. Il metodo è stato proposto da Oana, migliorato da MIZUTANI (1962) ed usato da molti altri (IWASAKI ed al., 1965; KUSAKABE, 1969; MIZUTANI, 1966; OZAWA, 1966 a; *Id.*, 1966 b; *Id.*, 1966 c). Sempre per la raccolta di campioni di gas vulcanici GIGGENBACH (1976 b) ha messo a punto una tecnica molto interessante che si basa sull'uso di un'ampolla provvista di rubinetto. In questa viene introdotto un dato volume di una soluzione di NaOH e successivamente estratta l'aria fino a che non si raggiunga l'ebollizione della soluzione stessa. Nel campionamento i gas acidi ( $\text{CO}_2$ , HCl,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ecc.) vengono assorbiti dalla soluzione alcalina mentre gli altri gas rimangono all'interno già pronti per l'analisi gas-cromatografica o con la spettrometria di massa.

Fra i metodi di assorbimento dei gas vulcanici merita ricordare soprattutto per la sua ingenuità quello illustrato da NOGUCHI ed al. (1963). Questi autori avevano disposto intorno alla bocca del cratere del monte Asama una serie di recipienti aperti contenenti soluzione di idrossido di potassio che veniva rinnovata settimanalmente. La concentrazione di  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , determinata successivamente, dava un'indicazione dell'emissione media del vulcano durante il periodo di esposizione. Con questo metodo fu osservato un aumento del contenuto di  $\text{S}_{\text{tot}}$  e di  $\text{Cl}^-$  e del rapporto fra i due proprio in precedenza dell'eruzione del novembre 1958.

Dopo il prelievo, sulle soluzioni alcaline è possibile conoscere il contenuto totale di zolfo per semplice ossidazione a solfato ma rimane il problema dell'individuazione del rapporto  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ . MIZUTANI (1962) ed OZAWA (1966 c) per ottenere una tale differenziazione effettuarono, su una porzione della soluzione alcalina, una successiva aggiunta di un sale di cadmio per precipitare CdS che può essere così determinato per via iodometrica. GIGGENBACH (1976 a, 1976 b) misurò sulla soluzione alcalina direttamente il grado di ossidazione medio e, noto il contenuto totale di zolfo, ricavò la concentrazione dei due componenti. Come alternativa propone l'impiego di un doppio recipiente di raccolta: il primo contiene una soluzione

acida di As(III) che blocca l' $\text{H}_2\text{S}$  sotto forma di  $\text{As}_2\text{S}_3$  che precipita, il secondo che contiene la soluzione di NaOH serve per l'assorbimento dei gas acidi rimanenti (GIGGENBACH, 1976 b). Al fine della differenziazione del contenuto dei due composti dello zolfo IWASAKI ed al. (1965) ed OZAWA (1966 a) preferiscono raccogliere il campione anzichè su soluzione alcalina in una soluzione di iodio in ioduro di potassio. Lo iodio ossida  $\text{SO}_2$  ad  $\text{SO}_4^{2-}$  ed  $\text{H}_2\text{S}$  ad S. Il solfato viene determinato come  $\text{BaSO}_4$  e corrisponde quindi al contenuto di  $\text{SO}_2$ . L' $\text{H}_2\text{S}$  si ricava, per differenza, dallo iodio ridotto.

Con i metodi di campionamento e di analisi descritti si dosano in generale i componenti principali i quali servono per la caratterizzazione del gas vulcanico. L'applicazione di metodi strumentali quali la gas-cromatografia e la spettrometria di massa ha permesso di individuare e dosare anche i componenti gassosi a livello di tracce. Alcune analisi riportano infatti le percentuali di COS, CO,  $\text{CS}_2$ , Ar, ecc.. Tuttavia le determinazioni di componenti minori vengono effettuate con tecniche specifiche ed i prelievi sono fatti in funzione dei vari dosaggi. Sono risultati molto utili per l'individuazione delle tracce i condensati ottenuti per semplice raffreddamento dei gas vulcanici. Sui condensati è stata rivelata la presenza di numerosi metalli Al, Ca, Mg, Na, K, Zn, altri quali Pb e Cu sia pure in minore concentrazione e Cd, Ag, Co, Sn, Sb a livello di tracce (BASHARINA, 1958; HONDA ed al., 1968; KRAFFT ed al., 1976; MARKHININ ed al., 1978 b; MENYAILOV ed al., 1978; MIKLISHANSKII ed al., 1979; MIZUTANI ed al., 1959; NAUGHTON ed al., 1974; NIKITINA ed al., 1976; OANA, 1962; PICCARDI ed al., 1979). La loro presenza nel vapore è collegata alla formazione di composti volatili ed in particolare ai cloruri (KRAUSKOPF, 1957; MIZUTANI, 1970; NAUGHTON ed al., 1976). Con le analisi gas-cromatografiche e a mezzo della spettrometria di massa sono stati inoltre determinati diversi idrocarburi saturi, non saturi ed anche aromatici presenti insieme al metano, che può costituire uno dei componenti principali dei vulcani di fango (GRAEBER ed al., 1979; LAGUNOVA, 1974).

Oltre alle ricerche sulla composizione generale dell'emanazione vulcanica esiste tutta una serie di lavori effettuati secondo altri criteri specifici. Uno dei più importanti è lo studio dell'inquinamento ambientale prodotto dai vulcani. Costituiscono un esempio le analisi dell'emissione di  $\text{SO}_2$  riportate nella prima tabella e le numerose indagini su questo tipo di inquinamento proseguite anche con tecniche diverse (LE GUERN ed al., 1977 a; Id., 1977 b; POLIAN ed al., 1979). Recentemente ZETTWOOG ed al. (1978) hanno individuato nel monte Etna la maggiore sorgente di biossido di zolfo nel Mediterraneo. Il mercurio, pur essendo uno dei componenti minori dei gas fumarolici, può raggiungere concentrazioni al di sopra dei livelli di sicurezza nei confronti della salute umana. È stato calcolato che la media annuale dell'emissione di mercurio del Sulfur Bank, dell'Erebus, delle fumarole di Islanda e della zona Kamchatka-Kurili oscilla fra 1 e  $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (AIDIN'YAN ed al., 1966; CODERRE ed al., 1977; SIEGEL ed al., 1978 a; Id., 1978 b). Sempre nel campo dell'inquinamento ambientale vanno classificate le ricerche sull'emissione di sostanze carcinogene. IL'NITSKII ed al. (1976 e 1977) hanno trovato sulle ceneri dei vulcani

della Kamchatka tracce di benzopirene ma danno indicazioni contraddittorie sulla quantità totale annua emessa in tutto il mondo. Tra i vari interessi è stata presa in considerazione da alcuni studiosi anche l'ipotesi di un'individuazione della possibile origine della vita nei prodotti di sintesi dei vulcani ed in particolare di quelli sottomarini. Le indagini hanno interessato quindi la ricerca di HCN, idrocarburi ed amminoacidi (MARKHININ ed al., 1978 a; MUKHIN, 1974; MUKHIN ed al., 1974).

Dall'esame dei risultati analitici ottenuti dalle determinazioni dei componenti del gas vulcanico si ritiene opportuno fare alcune considerazioni di carattere generale. Il materiale stesso di cui è costituito il tubo collettore o il recipiente di cam-

TABELLA 2

*Alcuni risultati della composizione percentuale (in volume) di fumarole di media temperatura della Fossa, Vulcano (Eolie)*

anno	1923 <sup>a</sup>	1937 <sup>b</sup>	1951 <sup>c</sup>	1970 <sup>d</sup>	1970 <sup>e</sup>	1978 <sup>f</sup>
°C	237	170	187	190	190	220
CO <sub>2</sub>	59,6	86,0	91,3	74,9	(80-99)	91,7
SO <sub>2</sub>	18,9	6,3	3,5	0,6		5,4
H <sub>2</sub> S	17,3	5,5	2,9	?		2,8
HCl	1,5	0,2	0,5			
CO				17,1	-	-
N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	2,7	2,0	1,8	5,9	?	0,05
H <sub>2</sub> O						78
	non determinato					
	- assente					

a ) Sicardi 1940b

d ) Chaigneau et al 1970

b ) Sicardi 1940a

e ) Conrad et al 1971

c ) Sicardi 1956

f ) Le Guern et al 1979

pionamento può essere critico data la natura aggressiva dei prodotti dell'esalazione (HCl, H<sub>2</sub>S, HF, ecc.). Vale a questo proposito ricordare gli alti contenuti di idrogeno (circa 30 %) trovati nel 1970 da HUNTINGDON (1973) nei gas dell'Etna e non riscontrati nelle analisi fatte lo stesso anno da LE GUERN (1973). Il contenuto di idrogeno dei campioni di HUNTINGDON è stato recentemente ricalcolato da GERLACH (1979) in base alle misure di fugacità dell'ossigeno di SATO ed al. (1973) ed in base agli equilibri corrispondenti alla temperatura di prelievo (GERLACH ed al., 1975). Il valore medio della percentuale di idrogeno (0,3 %) trovato secondo tali calcoli differisce notevolmente dall'elevato contenuto risultante dalle analisi di HUNTINGDON. Il problema dell'aggressività potrebbe essere risolto usando tubi di materiale plastico ma questo evidentemente si decompone alle alte temperature. D'altra parte anche l'uso di tubi di acciaio inossidabile può falsare i dati con presenza di Fe, Cr e Ni come osservato da GIGGENBACH ed al. (1976) nei condensati. I tubi

di titanio scelti dallo stesso GIGGENBACH (1976) hanno migliorato il procedimento grazie alle caratteristiche chimiche e meccaniche di tale materiale che tuttavia non è esente da fenomeni di corrosione. Sebbene la sua fragilità lo abbia fatto scartare da molti ricercatori il quarzo sembra tuttavia il materiale più adatto per la costruzione del tubo collettore di gas anche ad alta temperatura (LE GUERN, 1980). Quando si raccolgono i risultati di analisi fatte nel tempo, come per esempio in tabella 2 dove sono riportati i dati delle analisi pubblicate sulle esalazioni di media temperatura di Vulcano (Eolie) negli ultimi 60 anni risultano evidenti molte lacune ed anche qualche errata interpretazione. In queste analisi come in quelle effettuate su altri vulcani viene spesso trascurata la concentrazione del HCl anche se talvolta ne viene individuata la presenza. La percentuale di acqua è in molti casi ignorata pur essendo un componente importante per la caratterizzazione della sorgente eruttiva.

Ai fini di una più approfondita conoscenza dei vulcani e soprattutto della loro evoluzione nel tempo è necessaria una maggior precisazione sulla tecnica analitica adottata come pure sul tipo di materiale usato per i prelievi. Inoltre riportando i dati analitici occorre specificare soprattutto quali sostanze sono state ricercate in modo che la loro presenza o meno sia in relazione all'analisi effettuata.

#### BIBLIOGRAFIA

- AIDIN'YAN N. KH. e OZEROVA N. A. (1966) - *Behavior of Mercury in recent volcanism*. Sovrem. Vulkanizm., 1, 249-53.
- ALBERTSON N. F. e McREYNOLDS J. P. (1943) - *Mechanism of the reaction between H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> in liquid media*. J. Am. Chem. Soc., 65, 1690-1.
- BAILEY G. H. e FOWLER G. J. (1888) - *Some reactions of the halogen acids*. J. Chem. Soc., 53, 755-61.
- BASHARINA L. A. (1958) - *Fumarol gases of Klyuchevskii and Sheveluch volcanoes*. Trudy Lab. Vulkanol. Akad. Nauk SSSR, 13, 155-9.
- CADLE R. D. e FRANK E. R. (1968) - *Particles in the fume from the 1967 Kilauea eruption*. J. Geophys. Res., 73, 4780-3.
- CADLE R. D., WARTBURG A. F. e GRAHEK F. E. (1971) - *The proportion of sulfate to sulfur dioxide in Kilauea volcano fume*. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 503-7.
- CHAIGNEAU M. (1965) - *Sur les gaz volcaniques du Stromboli (Iles Eoliennes)*. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 261, 2241-4.
- CHAIGNEAU M., TAZIEFF H. e FABRE R. (1960 a) - *Sur l'analyse des émanations volcaniques de l'archipel des Nouvelles-Hebrides*. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 250, 1760-5.
- CHAIGNEAU M., TAZIEFF H. e FABRE R. (1960 b) - *Composition des gaz volcaniques du lac de lava permanent du Niragongo*. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 250, 2482-5.
- CHAIGNEAU M. e CONRAD K. (1970) - *Sur les gaz volcaniques de Vulcano (Iles Eoliennes)*. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 271, 165-7.
- CHEMINEE J., LETOLLE R. e OLIVE PH. (1969) - *Première données isotopiques sur des fumerolles de volcans italiens*. Bull. Volcanol., 32, 469-75.
- CODERRE J. A. e STEINTHORSSON S. (1977) - *Natural concentrations of mercury in Iceland*. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 419-24.
- CONRAD K., COUILLARD F., KRAFFT M. e BARTAIRE J. G. (1971) - *Analyse des gaz par un chromatographe portatif sur le volcan Vulcano (Iles Eoliennes)*. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 272, 928-31.

- CRAFFORD T. C. (1975) - *SO<sub>2</sub> emission of the 1974 eruption of volcan Fuego, Guatemala*. Bull. Volcanol., 39, 536-56.
- DELSEMMÉ A. H. (1960) - *Spectroscopie de flamme volcaniques*. Bull. Acad. Roy. Sci. Outre-mer, 6, 507-19.
- ELSKENS I., TAZIEFF H. e TONANI F. (1964) - *A new method for volcanic gas analysis in the field*. Bull. Volcanol., 27, 347-50.
- ELSKENS I., TAZIEFF H. e TONANI F. (1969) - *Investigation nouvelles sur les gaz volcaniques*. Bull. Volcanol., 32, 523-74.
- FABRE R. e CHAIGNEAU M. (1958) - *Sur les gaz volcaniques des fumerolles du Mont Pelé (Martinique) et de la Grande Soufriere de Basse-Terre (Guadelupe)*. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 247, 15-9.
- GERLACH T. M. (1979) - *Evaluation and restoration of the 1970 volcanic gas analyses from mount Etna, Sicily*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 6, 165-78.
- GERLACH T. M. e NORDLIE B. E. (1975) - *The C-O-H-S gaseous system, p. II. Temperature, atomic composition, and molecular equilibria in volcanic gases*. Am. J. Sci., 275, 377-94.
- GIGGENBACH W. F. (1976 a) - *Variations in the carbon, sulfur and chlorine contents of volcanic gas discharges from White Island, New Zeland*. Bull. Volcanol., 39, 15-27.
- GIGGENBACH W. F. (1976 b) - *A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples*. Bull. Volcanol., 39, 132-45.
- GIGGENBACH W. F. e LE GUERN F. (1976) - *The chemistry of magmatic gases from Erta'Ale, Ethiopia*. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 25-30.
- GRAEBER E. J., MODRESKI P. J. e GERLACH T. M. (1979) - *Compositions of gases collected during the 1977 east rift eruption, Kilauea, Hawaii*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 5, 337-44.
- HAULET R., ZETTWOOG P. e SABROUX J. C. (1977) - *Sulphur dioxide discharge from Mount Etna*. Nature, 268, 715-7.
- HONDA F. e MIZUTANI Y. (1968) - *Silicon content of fumarolic gases and the formation of a siliceous sublimate*. Geochemical J., 2, 1-9.
- HUNTINGDON A. T. (1973) - *The collection and analysis of volcanic gases from mount Etna*. Phil. Trans. Roy. Soc. London, A 274, 119-28.
- KRAFFT K. e CHAIGNEAU M. (1976) - *Sur les rapports entre chlores et brome dans les gaz volcaniques de douze volcans indonesiens (Sumatra, Java, Flores et Sulawesi)*. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 282, 341-3.
- KRAFFT K. e CHAIGNEAU M. (1977) - *Composition des gaz volcaniques émis par des volcans d'Indonésie*. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 284, 429-31.
- KRAUSKOPF K. B. (1957) - *Heavy metal content of magmatic vapor at 600° C*. Econ. Geol., 52, 786-807.
- KUSAKABE M. (1969) - *Atomic composition and chemical equilibrium of volcanic gases*. Geochim. J., 3, 141-51.
- JAGGAR T. A. (1940) - *Magmatic gases*. Am. J. Sci., 238, 313-53.
- IL'NITSKII A. P., BELITSKII G. A. e SHABAD L. M. (1976) - *Volcanoes and carcinogens*. Priroda (Moscow), 124-6.
- IL'NITSKII A. P., GUILDYS V., MISCHCHENKO V. S. e SHABAD L. M. (1977) - *Role of volcanoes in the formation of the natural level of carcinogenic substances*. Dokl. Acad. Nauk SSSR (biochem), 234, 717-9.
- IWASAKI I., OZAWA T., YOSHIDA M., KATSURA T. e KAMADA M. (1965) - *Chemical analysis of volcanic gases*. Bull. Volcanol., 28, 5-15.
- LAGUNOVA T. A. (1974) - *Carbon dioxide genesis in gases of mud volcanoes in the Kerch-Taman region*. Geokhimiya, 1711-6.
- LE GUERN F. (1970) - *Contribution a l'etude du chimisme des gaz éruptifs*. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 271, 2262-5.
- LE GUERN F. (1973) - *Collection and analysis of (Mount Etna's) volcanic gases*. Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 274, 129-35.
- LE GUERN F. (1979) - *Field measurements of volcanic gases*. L.P.I. Contrib., 368, 26-30.
- LE GUERN F. (1980) - *Comunicazione personale*.
- LE GUERN F., TAZIEFF H. e CARBONELLE J. (1977 a) - *Heat and gas transfer from Niragongo lava lake*. Trans. Am. Geophys. Union, EOS, 58, 920.

- LE GUERN F. e CARBONELLE J. (1977 b) - *Carbon sulfur contribution of two lava lakes to the atmosphere*. Trans. Am. Geophys. Union, EOS, 58, 921.
- LE GUERN F., BICOCCHI P., NOHL A. e TAZIEFF H. (1979) - *Analyse directe des gaz volcaniques*. C. R., Hebd. Seances Acad. Sci., 288, 867-70.
- MALINCONICO Jr. L. L. (1979) - *Fluctuations in SO<sub>2</sub> emission during recent eruptions of Etna*. Nature, 278, 43-5.
- MARKHININ E. K., URAKOV V. A. e PODKLETNOV N. E. (1978 a) - *Magmatic gas components on which the syntesis of prebiological system is based*. Dokl. Akad. Nauk SSSR (biochem.), 241, 231-4.
- MARKHININ E. K., URAKOV V. A., PODKLETNOV N. E. e PONOMAREV V. V. (1978 b) - *Gases of basaltic lava flows of the Tolbachik fissure eruption 1975-76*. Geol. Gefiz. Dannye Dol'shom Treshchinnom Tolbachninskom Izverzhennii 1975-76, 112-16.
- MELLOR J. W. (1937) - *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*. Longmans, Green and Co., London, 3, 663.
- MENYAILOV I. A., NIKITINA L. P., VERGASOVA L. P., GUSEVA R. V., SHAPAR V. N. e ROZHKOVA A. M. (1978) - *Chemistry and presence of metals in volcanic gases and their reaction products in new Tolbachik volcanoes in 1975*. Geol. Gefiz. Dannye Dol'shom Treshchinnom Tolbachninskom Izverzhennii 1975-6, 117-25.
- MIKLISHANSKII A. Z., YAKOVLEV YU. V., MENYAILOV I. A., NIKITINA L. P. e SAVEL'EV B. V. (1979) - *Geochemical role of the entry of chemical elements with the volatile component of active volcanism*. Geokhimiya, 1652-61.
- MIZUTANI Y. (1962) - *Chemical analysis of volcanic gases*. J. Earth Sci. Nagoya Univ., 10, 125-34.
- MIZUTANI Y. (1966) - *Apparatus for sampling of volcanic gases*. Bunseki Kagaku, 15, 509-11.
- MIZUTANI Y. (1970) - *Copper and zinc in fumarolic gases of Showashinzan volcano, Hokkaido, Japan*. Geochem. J., 4, 87-91.
- MIZUTANI Y. e MATSUO S. (1959) - *Successive observations of chemical components in the condensed water from fumarole of volcano Showa-Shinzan*. Kazan [2] 3, 119-27.
- MOFFAT A. J., KAKARA T., AKIMOTO T. e LANGAN L. (1972) - *Air note*. Environ. Measurements Inc. (San Francisco).
- MUKHIN L. (1974) - *Evolution of organic compounds in volcanic regions*. Nature, 251, 50-1.
- MUKHIN L., VASILEV V. N. e PONOMAREV V. V. (1974) - *Detection of hydrogen cyanide and its derivatives in regions of active volcanism*. Dokl. Akad. Nauk SSSR (biochem.), 215, 1253-4.
- MURATA K. J. (1960) - *Occurrence of CuCl emission in volcanic flames*. Am. J. Sci., 258, 769-72.
- NAUGHTON J. J., HEALD E. F. e BARNES Jr. I. L. (1963) - *The chemistry of volcanic gases. I. Collection and analysis of equilibrium mixtures by gas chromatography*. J. Geophys. Res., 68, 539-44.
- NAUGHTON J. J., DERBY J. V. e GLOVER R. B. (1969) - *Infrared measurements of volcanic gas and fume: Kilauea eruption, 1968*. J. Geophys. Res., 74, 3273-7.
- NAUGHTON J. J., LEWIS V. A., HAMMOND D. e NISHIMOTO D. (1974) - *The chemistry of sublimates collected directly from lava fountains at Kilauea volcano, Hawaii*. Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 1679-90.
- NAUGHTON J. J., GREENBERG V. A. e GOGUEL R. (1976) - *Incrustations and fumarolic condensates at Kilauea volcano, Hawaii: field, drill-hole and laboratory observations*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 1, 149-65.
- NIKITINA L. P. e MENYAILOV I. A. (1976) - *Zinc, lead, copper, and cadmium in a volcanic and hydrothermal vapor*. Byull. Volkanol. Stn. Akad. Nauk SSSR, 52, 62-70.
- NOGUCHI K. e KAMIYA H. (1963) - *Prediction of volcanic eruption by measuring the chemical composition and amount of gases*. Bull. Volcanol., 26, 367-78.
- OANA S. (1962) - *Volcanic gases and sublimates from Showashinzan*. Bull. Volcanol., 24, 49-57.
- OKITA T. (1971) - *Detection of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> gas in the atmosphere by Barringer Spectrometer*. Japan Spectroscopic Co. Rep. (Tokio).
- OKITA T. e SHIMOZURU D. (1975) - *Remote sensing measurements of mass flow of sulfur dioxide gas from volcanoes*. Kazan, 19, 151-7.
- OTA K., KAGIYAMA T. e MATSUO N. (1978) - *Remote sensing measurements of SO<sub>2</sub> emission from the volcano Asama*. Tokio Daigaku Jishin Kenkyusho Iho, 53, 533-42.

- OZAWA T. (1966 a) - *Chemical analysis of volcanic gases. I. Chemical analysis of fumarolic gas containing water vapor, hydrogen chloride, sulfur dioxide, hydrogen sulfide, carbon dioxide, etc.* Nippon Kagaku Zasshi, 87, 848-53.
- OZAWA T. (1966 b) - *Chemical analysis of volcanic gases. II. Rapid chemical analysis of volcanic gas containing water vapor, carbon dioxide, hydrogen sulfide, and nitrogen.* Nippon Kagaku Zasshi, 87, 853-5.
- OZAWA T. (1966 c) - *Chemical analysis of volcanic gases. III. Rapid determination of carbon dioxide, hydrogen, sulfide, nitrogen, and sulfur dioxide in fumarolic and hot spring gases having temperature near boiling point of water.* Nippon Kagaku Zasshi, 87, 959-62.
- PICCARDI G., MARTINI M. e CELLINI-LEGITTIMO P. (1979) - *On the presence of Cu, Zn, Cd, Sb, Bi, and Pb in the fumarolic gases of Vulcano (Aeolian islands).* Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrologia, 35, 627-32.
- POLIAN G. e LAMBERT G. (1979) - *Radon daughters and sulfur output from Erebus volcano, Antarctica.* J. Volcanol. Geotherm. Res., 6, 125-37.
- SATO M. e MOORE J. G. (1973) - *Oxygen and sulfur fugacities of magmatic gases directly measured in active vents of Mount Etna.* Phil. Trans. Roy. Soc. London, A 274 (1238), 137-46.
- SICARDI L. (1940 a) - *Stromboli e Vulcano nell'agosto 1937.* Atti Soc. Ital. Sci. Nat. Mus. Civ. Stor. Nat., Milano, 79, 125-39.
- SICARDI L. (1940 b) - *Il recente ciclo dell'attività fumarolica dell'isola di Vulcano.* Bull. Volcanol., 7, 85-138.
- SICARDI L. (1941) - *Di alcuni particolari metodi utilizzati nella captazione per le analisi dei gas emessi dalle fumarole dei vulcani,* Ann. Chim. Applicata, 32, 283-94.
- SICARDI L. (1955) - *Captazione ed analisi chimica dei gas della esalazione solfidrico-solforosa dei vulcani in fase solfatarica.* Bull. Volcanol., 17, 107-12.
- SICARDI L. (1956) - *Dell'esalazione solfidrico-solforosa nella attuale fase solfatarica dell'attività dell'isola di Vulcano e di alcune questioni ad essa inerenti.* Bull. Volcanol., 18, 159-68.
- SIEGEL S. M. e SIEGEL B. Z. (1975) - *Geothermal hazards. Mercury emission.* Environ. Sci. Technol., 9, 473-4.
- SIEGEL B. Z. e SIEGEL S. M. (1978 a) - *Mercury emission in Hawaii: Aerometric study of Kilauea eruption of 1977.* Environ. Sci. Technol., 12, 1036-9.
- SIEGEL S. M. e SIEGEL B. Z. (1978 b) - *Mercury fallout in Hawaii, water, air, soil pollution.* 9, 113-18.
- SIGVALDASON G. E. e ELISSON G. (1968) - *Collection and analysis of volcanic gases at Surtsey, Iceland.* Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 797-805.
- STOIBER R. E. e JEPSEN A. (1973) - *Sulfur dioxide contributions to the atmosphere by volcanoes.* Science, 182, 377-8.
- STOIBER R. E. e MALONE G. B. (1975) - *SO<sub>2</sub> emission at the crater of the Kilauea at Mauna Ulu and at Sulfur Bank, Hawaii.* Trans. Am. Geophys. Union, 56, 461.
- TAZIEFF H. (1971) - *New investigations on eruptive gases.* Bull. Volcanol., 34, 421-38.
- TAZIEFF H. e JATTEAU M. (1969) - *Measure dans l'infrarouge des paramètres physiques des gaz éruptifs.* C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 268, 767-70.
- TAZIEFF H., LE GUERN F., CARBONELLE J. e ZETTWOOG P. (1972) - *Etude chimique des fluctuations des gaz éruptifs du volcan Erta'Ale (Afar, Ethiopie).* C. R. Hebd. seances Acad. Sci., 274, 1003-6.
- TONANI F. (1971) - *Concept and techniques for the geochemical forecasting of volcanic eruptions in: The surveillance and prediction of volcanic activity* A review of methods and techniques. Unesco, Paris.
- VERHOOGEN J. (1939) - *New data on volcanic gases: the 1938 eruption of Nyamagira.* Am. J. Sci., 237, 656-72.
- ZETTWOOG P. e HAULET R. (1978) - *Experimental results on the sulfur dioxide transfer in the Mediterranean obtained with remote sensing devices.* Atmos. Environ., 12, 795-6.