

MARCELLO CARAPEZZA \*, PASQUALE M. NUCCIO \*, MARIANO VALENZA \*

## MISURE DELLA FUGACITÀ DELLO ZOLFO NELLE FUMAROLE DELL'ISOLA DI VULCANO \*\*

RIASSUNTO. — Nell'estate del 1979 i valori della fugacità dello zolfo ( $f_{S_2}$ ) nei gas fumarolici del Gran Cratere di Vulcano sono stati misurati con un sensore specifico. Le fumarole esaminate avevano valori di temperatura compresi tra i 130°C e i 280°C. La  $f_{S_2}$  variava, in questo range di temperatura, da  $10^{-12.7}$  atm a  $10^{-8.9}$  atm. Tali valori sono compresi tra quelli definiti dalle reazioni:



Questo andamento nei valori di  $f_{S_2}$  in funzione della temperatura è compatibile con interazioni gas-solido che darebbero luogo ad una fase solida contenente zolfo con un andamento, dalle temperature più alte a quelle più basse, del tipo  $\text{FeS} \rightarrow \text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4$ . Infine se queste interazioni gas-solido sono limitate o precluse si possono realizzare le condizioni idonee di  $T$  ed  $f_{S_2}$  compatibili con la stabilità dello zolfo liquido che darebbe luogo alla cosiddetta « eruzione di zolfo ».

ABSTRACT. — During the summer of 1979, the values of the sulphur fugacity ( $f_{S_2}$ ) in the fumarolic gases of the Gran Cratere of Vulcano have been determined using a specific sensor.

The monitored fumarole\* had temperatures ranging between 130°C and 280°C. In this range of temperature, the  $f_{S_2}$  changed from  $10^{-12.7}$  atm to  $10^{-8.9}$  atm. These values are inside those defined by the reactions:



The trend in the  $f_{S_2}$  values as function of the temperature suggests the possibility of interactions gas-solid and, as a consequence, the formation of a solid sulphuretted species exhibiting a trend, from higher to lower temperatures, of the kind:  $\text{FeS} \rightarrow \text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4$ . Finally, if the gas-solid interactions are limited or precluded it is possible to have  $T$  and  $f_{S_2}$  values compatible with the stability of liquid sulphur giving rise to the « eruption of flows of molten sulphur ».

### Introduzione

Insostituibile strumento per la sorveglianza dei vulcani attivi è un'approfondita conoscenza delle fasi fluide presenti nelle zone caratterizzate da un maggiore rischio. In questo senso la geochimica del vulcanismo ha rivolto un interesse sempre crescente alla composizione dei gas fumarolici e, soprattutto, alla possibilità di effettuarne un monitoraggio efficiente. Una sorveglianza ideale dovrebbe infatti partire dal presupposto di una valutazione perfetta delle quantità assolute di tutte le specie gassose presenti per essere in grado di valutarne le variazioni nel corso dei fenomeni evolutivi del vulcano in osservazione.

\* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, via Archirafi 36, 90123 Palermo. \*\* Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R.

Di particolare interesse sono, fra quelle specie gassose, i composti dello zolfo, giacchè essi sono presenti, in quantità rilevanti, nei vulcani di tutto il mondo, anche se in diverso stato d'attività. E tuttavia le difficoltà connesse alla loro identificazione, sono ancora assai grandi e riguardano la captazione, la separazione e l'analisi di tutti i composti dello zolfo. Lo zolfo è infatti presente nelle fasi gassose con più gradi di ossidazione compresi fra  $-2$  e  $+6$ . Fra quelle fasi,  $H_2S$  ed  $SO_2$  sono le più abbondanti e comunemente quasi sempre presenti, pur se in diversi rapporti. Il prevalere dell'una o dell'altra specie dipende da una serie di fattori (temperatura, composizione totale ecc...).

Nella letteratura scientifica sui gas fumarolici è possibile rinvenire persino dei dati relativi a composti dello zolfo presenti in quantità esigue o addirittura in tracce (per es.  $SO_3$ ,  $COS$ ).

Sulla base di queste considerazioni e di queste conoscenze può sembrare sorprendente che si abbiano pochissimi dati sulle quantità di  $S_2$  con grado di ossidazione eguale a 0, le cui quantità assolute e le cui variazioni possono avere un significato geochimico e anche chimico fisico di particolare interesse.

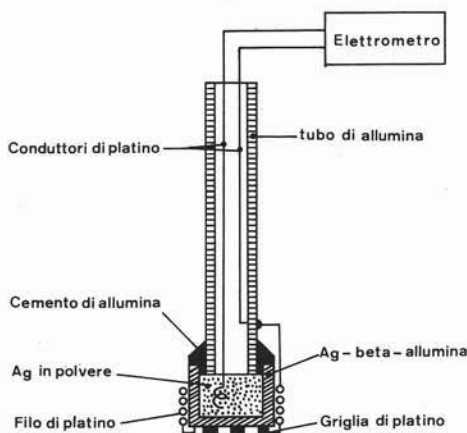
È chiaro che questa carenza di dati è strettamente connessa alle difficoltà sperimentali di un metodo analitico di facile esecuzione per la determinazione di  $S_2$  in presenza di altre specie gassose solforate. Il metodo deve infatti poter essere applicato in situ con le limitazioni imposte dalla severità dell'ambiente circostante e che sono sostanzialmente riconducibili alla necessità di poter trasportare piccoli pesi, all'aggressività chimica dei gas misurati, alla necessità di disporre di potenze elettriche molto limitate.

I soli dati di nostra conoscenza relativi a misure di fugacità dello zolfo effettuati direttamente su gas fumarolici, sono quelli di SATO e MOORE (1973) eseguiti sui gas fumarolici dell'Etna e comunque a temperatura relativamente elevata ( $T > 800^\circ C$ ). Considerata l'importanza che ha l'esatta conoscenza della fugacità dello zolfo nei gas fumarolici, per una migliore comprensione del loro comportamento soprattutto in relazione all'attività vulcanica, in questa nota vengono presentati ed interpretati i risultati delle misure di fugacità di zolfo effettuate direttamente nelle fumarole dell'isola di Vulcano.

### Metodo di misura

La fugacità dello zolfo ( $f_{S_2}$ ) nei gas fumarolici è stata misurata mediante un sensore specifico per  $S_{2(gas)}$ . Tale sensore schematizzato in fig. 1 è una cella elettrochimica che è stata costruita secondo il metodo di YAO e KUMMER (1967). La parte fondamentale dell'elettrodo è costituita di  $Ag-\beta$  allumina che agisce da elettrolita solido. Tale elettrolita è stato preparato trattando per  $2^h$  il  $Na-\beta$  allumina con  $AgNO_3$  fuso; in tal modo il  $Na^+$  viene rimpiazzato da ioni  $Ag^+$  nella struttura del solido. Il  $Na-\beta$  allumina è una fase non stechiometrica di formula generale  $(1+x) Na_2O \cdot Al_2O_3$  in cui il range di  $x$  è indeterminato. A partire da RANKIN e MERWIN (1916) esiste una ricca bibliografia sulle proprietà di tali composti e la

più completa è quella contenuta in G. FARRINGTON e BRIANT (1979). La caratteristica principale di tale composto è costituita dalla particolare posizione degli ioni  $\text{Na}^+$  in piani di conduzione relativamente aperti. In tali condizioni lo ione  $\text{Na}^+$ , può diffondere molto rapidamente facendo del solido un ottimo conduttore cationico.



SENSORE PER LA MISURA DELLA  
FUGACITÀ DELLO ZOLFO

Fig. 1. — Schema del sensore usato per la misura della  $f_{\text{S}_2}$ .

Quando lo ione  $\text{Na}^+$  viene sostituito da altri ioni come  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  etc., le proprietà fondamentali del solido non cambiano, anche se la conducibilità sarà

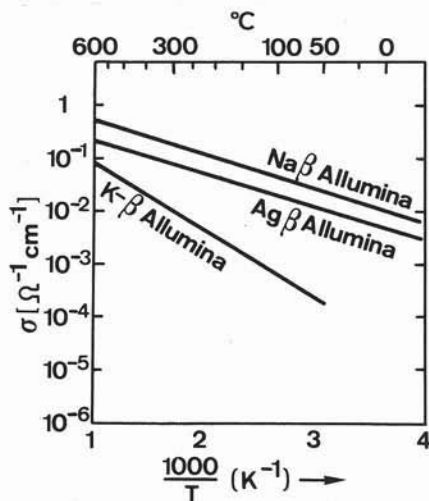
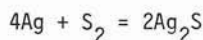


Fig. 2. — Conducibilità ionica della beta allumina con differenti ioni conduttori in funzione della temperatura.

naturalmente funzione del catione presente nella struttura della  $\beta$  allumina (fig. 2). Nella parte interna del sensore di fig. 1 c'è dell'Ag metallico in intimo contatto con le pareti dell'Ag- $\beta$  allumina, mentre la superficie esterna dell'elettrolita è ricoperta da uno strato sottile di  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Infine, due fili di Pt assicurano il contatto elettrico rispettivamente tra l'elettrometro e le due superfici (esterna ed interna) del sensore.

Il sensore funziona essenzialmente come una cella elettrochimica a concentrazione per l'Ag il cui potenziale chimico nel  $\text{Ag}_2\text{S}$  è controllato dal potenziale chimico dello zolfo.

La reazione totale che avviene nella cella è la seguente:



$$\Delta G_T = 2\Delta G_f^\circ(\text{Ag}_2\text{S}) - \Delta G_f^\circ(\text{S}_2) - RT \ln f_{\text{S}_2}$$

dalla relazione  $\Delta G_T = -nEF$  e dai valori di  $\Delta G_f^\circ(\text{Ag}_2\text{S})$  e  $\Delta G_f^\circ(\text{S}_2)$

si hanno le due seguenti equazioni:

$$T < 178^\circ\text{C} \quad \log f_{\text{S}_2} = \frac{1}{T} \left[ 20.155 E_{(\text{mv})} - 9789 \right] + 4.829$$

$$178 > T > 842 \quad \log f_{\text{S}_2} = \frac{1}{T} \left[ 20.155 E_{(\text{mv})} - 9173 \right] + 3.610$$

Maggiori dettagli per tale sensore sono dati in SATO (1971), che, come avanti ricordato, ha tra l'altro misurato con tale metodo i valori della  $f_{\text{S}_2}$  in fumarole dell'Etna (SATO e MOORE, 1973).

### Interpretazione dei risultati

La  $f_{\text{S}_2}$  è stata misurata in diverse fumarole dell'area craterica dell'isola di Vulcano nel mese di giugno del 1979. In fig. 3 sono ubicate le fumarole su cui si sono eseguite le misure.

TABELLA 1

*Valori della  $f_{\text{S}_2}$  misurati direttamente su fumarole di diverse temperature*

Fumarola	t°C	-log $f_{\text{S}_2}$
1	130	12.7
2	135	12.7
3	178	10.3
4	200	9.5
5	236	9.7
6	280	8.9

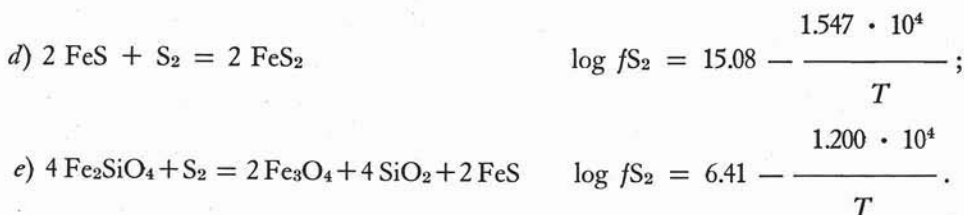
Nella tabella 1 sono riportati i valori della  $f_{\text{S}_2}$  e delle temperature misurate. L'accuratezza dei valori del  $\log f_{\text{S}_2}$  è di  $\pm 0.5$ .

Come si vede dalla tabella 1 i valori del  $\log f_{\text{S}_2}$  variano al variare della temperatura. L'andamento in funzione di  $T$  è meglio evidenziato dal grafico

$$\log f_{\text{S}_2} \rightarrow \frac{10^4}{T} \quad (\text{fig. 4}).$$

Nella figura 4 sono anche riportati i valori di  $\log f_{\text{S}_2}$  per le seguenti reazioni (BARNES, 1967):

- a)  $\text{S}_1 \quad \text{S}_g \quad \log f_{\text{S}_2} = 6.61 - \frac{0.586 \times 10^4}{T}$
- b)  $8/13 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S}_2 = 10/13 \text{FeS}_2 \quad 16/13 \text{FeSO}_4 \quad \log f_{\text{S}_2} = 9.77 - \frac{0.922 \cdot 10^4}{T}$
- c)  $3 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{S}_2 = 4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeS}_2 \quad \log f_{\text{S}_2} = 13.9 - \frac{1.268 \times 10^4}{T}$
- d)  $2 \text{FeS} + \text{S}_2 = 2 \text{FeS}_2 \quad \log f_{\text{S}_2} = 15.08 - \frac{1.5472 \times 10^4}{T}$
- e)  $4 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{FeS} + 4\text{SiO}_2 \quad \log f_{\text{S}_2} = 6.41 - \frac{1.2004 \times 10^4}{T}$



I valori della  $f_{\text{S}_2}$  cadono tra i campi definiti dalle reazioni *b*) e *c*). Nella stessa figura sono riportati i valori di  $f_{\text{S}_2}$  calcolati per magmi acidi (CHARMICHAEEL et al., 1974) e per i magmi basaltici del Kilauea nonché quelli misurati sull'Etna da SATO e MOORE (1973) con un sensore simile al nostro. Tali valori tra gli 800° e 1000° C, cadono tra i campi definiti dalle equazioni *d*) ed *e*).

Ipotizzando che i valori magmatici della  $f_{\text{S}_2}$  per Vulcano siano prossimi a quelli riportati in letteratura ( $\log f_{\text{S}_2} \approx -2$  per temperature comprese tra 800°-1000° C), ci si aspetta che, via via che i gas risalgono interagendo con le rocce, diano origine a minerali solfurei tipo pirite. Del resto la pirite è uno dei minerali solfurei più abbondanti nei tufi fumarolici di Vulcano. Tale minerale nei tufi dell'Acqua Calda raggiunge il 27 % (HONNOREZ, 1969). Incrostazioni di tale minerale sono state riscontrate anche nei blocchi ciettati durante l'ultima eruzione (PANICHI, 1914). Inoltre la pirite è stata riscontrata tra i minerali presenti nelle carote delle trivellazioni effettuate dall'AGIP nel 1956 in prossimità della spiaggia

di Vulcano. Si costituirebbe così una fase solida verosimilmente costituita da Fayalite-Magnetite-Pirite o Magnetite-Ematite-Pirite, in funzione anche dei valori della  $f_{\text{O}_2}$  che determina la stabilità o meno della Fayalite e/o Ematite.

I valori di  $f_{\text{S}_2}$  più attendibili dovrebbero pertanto stare tra le rette *c* ed *e*. Come si vede questo ragionamento è perfettamente valido ad alta temperatura (800° C - 1000° C). Per i valori di  $t < 300^\circ \text{C}$  i valori della  $f_{\text{S}_2}$  cadono al di sopra della retta *c*, e in particolare, si allontanano da questa sempre di più al diminuire della temperatura.

Questo comportamento può essere spiegato ammettendo che, per valori di  $T < 200^\circ \text{C}$ , la fase gassosa interagisce ulteriormente con le rocce più o meno alterate e comunque via via più ossidate, dando luogo alla formazione di solfati che, unitamente all'ematite ed al solfuro, tendono a tamponare la  $f_{\text{S}_2}$  che si muove lungo la retta *b*.

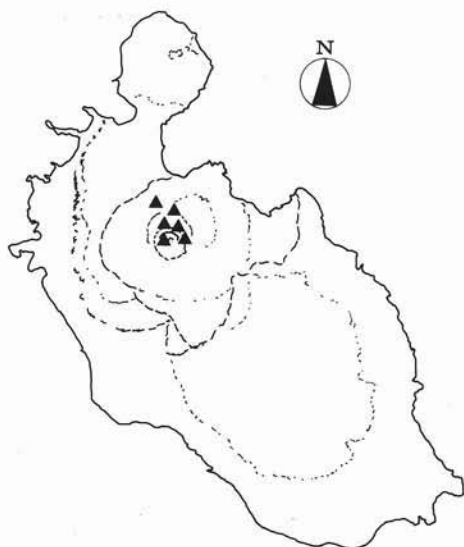


Fig. 3. — Isola di Vulcano: localizzazione delle principali fumarole in cui sono state eseguite le misure.

## Le eruzioni di zolfo a Vulcano

Nello schema generale delineato nel precedente paragrafo, può essere inquadrato il fenomeno delle « eruzioni » di zolfo liquido; un fenomeno grandioso e raro che a Vulcano deve essersi manifestato in più d'una occasione tanto da dar luogo ad un'attività estrattiva. Le più recenti occasioni in cui avvenne, fra il 1913 ed il 1923, trovarono già degli osservatori che ne diedero delle descrizioni; l'ultima volta, il 26 maggio 1923, vi fu uno spettatore d'eccezione, Ludovico Sicardi, a darne documentazione attentissima (1940). Alla sua pubblicazione si rinvia il lettore anche per una conoscenza di altri Autori che hanno prima di lui trattato l'argomento.

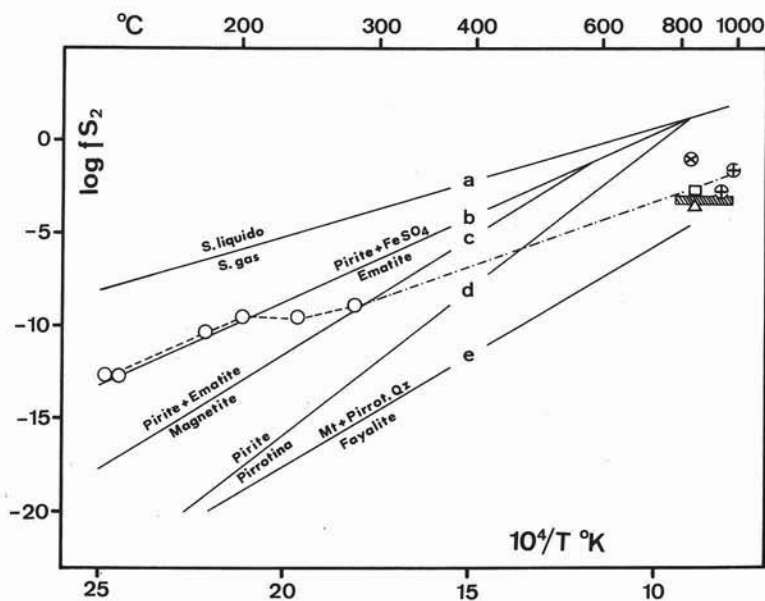


Fig. 4. — Valori della  $f_{S_2}$  misurati nelle fumarole dell'isola di Vulcano riportati in un grafico  $\log f_{S_2} \rightarrow \frac{10^4}{T}$ . Nella stessa figura sono riportati i valori di  $f_{S_2}$  di equilibrio calcolati per magmi acidi e basici. — Simboli adoperati: cerchi vuoti: Vulcano; cerchio con +: Mt. Crater, California; cerchio con X e triangolo: andesite e riolite Rambault serie; area tratteggiata: Kilauea; quadrato: Etna.

Le fuoruscite di zolfo liquido si sono sempre verificate in concomitanza di un aumento nella temperatura delle fumarole e sono state sempre molto imponenti; nel 1916 (30 tonn), nel 1917 (40 tonn), nel 1922 (10 tonn), nel 1923 (30 tonn). Alla luce delle interpretazioni date alle misure di fugacità di zolfo nel paragrafo precedente, è possibile dare adesso una spiegazione soddisfacente dei fenomeni osservati.

Esaminando la figura 4, si osserva che i valori della  $f_{S_2}$  nei gas fumarolici,

per valori di temperature prossimi a 300° C, sarebbero vicini a  $10^{-8}$  atm. Se si estrapolano tali valori con andamento sub-parallelo all'asse della temperatura viene intercettato il campo di stabilità dello zolfo liquido ad una temperatura di circa 130° C: questa temperatura corrisponde perfettamente a quella misurata nelle colate di zolfo del vulcano Siretoki-iso-san, Hokkaido (Giappone) avvenute nel 1889 e 1936 (KUNO, 1962).

Un processo siffatto è facilmente ipotizzabile come conseguenza di un aumentato flusso di gas che, del resto, è stato, per Vulcano e per la fuoriuscita del 1923, descritto da SICARDI che precisa addirittura la concomitanza della formazione di nuove fumarole. Nel caso di un aumento del flusso magmatico, viene meno la possibilità ai gas di reagire con le rocce: essi subirebbero solamente un raffreddamento. In questo caso lo zolfo non verrebbe fissato dalla fase solida e si realizzerebbe pertanto l'intersezione del campo di stabilità del liquido, in prossimità della superficie con conseguente emissione di zolfo allo stato liquido.

### Conclusioni

I valori della  $fS_2$  nei gas fumarolici di Vulcano variano in funzione della temperatura delle fumarole. Tale variazione definisce un trend nei valori della  $fS_2$  che può essere facilmente interpretato come l'esito di una continua interazione tra la fase gassosa e una fase solida costituita da solfuri, silicati ed ossidi. Dalle temperature più alte a quelle più basse le interazioni gas-solido determinerebbero la formazione di fasi solide contenenti zolfo con un trend del tipo



Infine, qualora le interazioni tra la fase gassosa con quella solida saranno precluse o limitate, i gas tenderanno, durante la loro risalita, semplicemente a raffreddarsi e la  $fS_2$  rimarrà pressochè costante. In questo caso si potranno raggiungere valori di  $T$  ed  $fS_2$  compatibili con la stabilità dello zolfo liquido, che darebbe origine alle cosiddette « eruzioni di zolfo ».

### BIBLIOGRAFIA

- BARNES H.L. (1967) - *Geochemistry of Hydrothermal ore deposits*. HOLT, REINEHART and WINSTON, Inc., New York.
- CARMICHAEL I., TURNER F., VERHOGEN J. (1974) - *Igneous Petrology*. McGraw Hill Book C., New York, 305.
- FARRINGTON G.C. e BRIANT J.L. (1979) - *Fast ionic transport in solids*. Science, 204, 1371-1379.
- HONNOREZ J. (1969) - *La formation actuelle d'un gisement sous-marin de sulfures fumarolliens à Vulcano (Mer Thyrrénienne)*. Partie I. Mineral. Deposita, 4, 114-131.