

NARA CORADOSSI \*

## I S U B L I M A T I

RIASSUNTO. — Dopo un breve cenno storico relativo allo studio dei prodotti di esalazione vulcanica, vengono indicati i vari tipi di emissioni gassose vulcaniche e loro fasi solide associate o « sublimati ». Seguono alcune considerazioni sulle relazioni dei sublimati con la temperatura e la composizione della fase gassosa, nonché delle possibili cause di arricchimento di alcuni elementi minori.

ABSTRACT. — A short historical account in relation to the study of exhalative products is given. The different kinds of gaseous volcanic emissions and their associated solid phases or « sublimates » are indicated. Possible relationships of the sublimate species with temperature and gaseous phases composition, as well as possible enrichment in some minor elements, are considered.

### Premessa

Questa relazione è una breve sintesi delle notizie relative allo studio delle fasi solide associate all'attività vulcanica e indicate spesso come « sublimati ».

I primi lavori scientifici che trattano in maniera sistematica dei minerali dei vulcani attivi sono pubblicati da mineralogisti italiani (ZAMBONINI, 1910 e 1935; PANICHI, 1924; DE FIORE, 1942) e si riferiscono ai vulcani italiani Vesuvio, Vulcano ed Etna. La ricerca paziente e accurata di detti autori ha reso disponibili informazioni mineralogiche preziose insieme ad una vasta e interessante bibliografia.

Tralascio di elencare, per ovvî motivi, i numerosi singoli studiosi che con le loro ricerche hanno contribuito alla stesura di queste opere. Farò una sola eccezione, che in questa occasione ritengo doverosa, quella che si riferisce alle ricerche del prof. Guido Carobbi.

Il Carobbi, collaboratore di Ferruccio Zambonini dal 1923 al 1930, ha dato infatti un contributo importante allo studio dei materiali della zona vulcanica vesuviana.

Fra i molti suoi lavori sull'argomento in questione, ricordo soprattutto quelli che si riferiscono ai ritrovamenti di minerali nuovi per il Vesuvio, e cioè: la *manganolangebeinite*,  $K_2Mn_2(SO_4)_2$  (ZAMBONINI e CAROBBI, 1924); la *mitscherlichite*,  $K_2CuCl_4 \cdot H_2O$  (ZAMBONINI e CAROBBI, 1925); l'*avogadrite*,  $KBF_4$  (CAROBBI, 1926); la *malladrite*,  $Na_2SiF_6$  (ZAMBONINI e CAROBBI, 1926 a); l'*atacamite*,  $Cu_2(OH)_3Cl$

\* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, via La Pira 4, 50121 Firenze.

(CAROBBI, 1928); l'aluminite,  $\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (CAROBBI, 1932); la ferruccite,  $\text{NaBF}_4$  (CAROBBI, 1933); il fluoruro di Al, Mg, Ca, ed il fluoruro di potassio, KF (CAROBBI, 1936), quest'ultimo riconosciuto da STRUNZ (1956) come *carobbiite*; la *matteuccite*,  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (CAROBBI e CIPRIANI, 1952).

Ed ancora, le ricerche che hanno portato a stabilire, per il Vesuvio, la presenza di composti solubili di vanadio (CAROBBI, 1926 b) e di molti elementi non ancora segnalati nei prodotti di esalazione delle lave vesuviane, e cioè: tungsteno, cromo, metalli delle terre rare, arsenico, zinco, cobalto, niobio e tantalio (ZAMBONINI e CAROBBI, 1926 c).

Eventi vulcanici nuovi, associati all'evoluzione delle Scienze e dell'interesse per i fenomeni ad essi inerenti, hanno determinato il moltiplicarsi delle ricerche nel campo vulcanologico. Lo studio delle associazioni mineralogiche nelle aree vulcaniche ne costituisce un esempio.

È importante rilevare però la differenza sostanziale fra i lavori « vecchi » e quelli « nuovi » e cioè il passaggio da una ricerca importante, ma essenzialmente descrittiva, a studi teorico-sperimentali che, sulla base di considerazioni termodinamiche, costituiscono un valido aiuto nell'interpretazione delle composizioni osservate.

Nell'intento di dare un quadro comparativo dei minerali formati durante l'attività vulcanica e di chiarire le modalità della loro deposizione, questa relazione viene suddivisa nei seguenti paragrafi: tipi di emissioni vulcaniche gassose, sublimati, sublimati ed equilibri, sublimati ed elementi minori, conclusioni.

### Tipi di emissioni vulcaniche gassose

Le emissioni di gas e vapori provenienti dal condotto principale e/o dalle fessure distribuite variamente intorno alla zona craterica sono conosciute con il nome di *fumarole*.

Alle fumarole sono associati prodotti che si possono raccogliere allo stato gassoso ed allo stato solido.

I prodotti delle fumarole cambiano con la temperatura, come fu rilevato per la prima volta dal DÉVILLE (1855), lo scienziato francese che ha dedicato tutta la sua attività scientifica allo studio dei fenomeni vulcanici. Egli affermava che « ...l'on a deux moyens de mesurer, d'une manière générale, l'intensité de ces forces (volcaniques) en un point donné, savoir: la température des fumarolles et la nature de leurs éléments qui, rangés dans l'ordre suivante, paraissent (au moins pour le Vesuve et dans l'éruption actuelle), correspondre à des tensions volcaniques de moins en moins grandes: chlorures alcalins, un peu d'acide sulfurique et sulfates - fumarolles anidres (premier ordre); acide chlorhydrique et sulfureux, accompagnés de vapeur d'eau (deuxième ordre); vapeur d'eau avec très petites quantités d'acide sulphydrique ou de soufre natif (troisième ordre); enfin, vapeur d'eau (quatrième ordre).

Questa classificazione, nelle sue linee generali, può essere valida anche oggi:

la temperatura rappresenta effettivamente uno dei parametri più importanti per distinguere i vari tipi di fumarole. Verranno perciò considerate qui le emissioni gassose vulcaniche partendo da quelle più calde fino a quelle più fredde.

(1) *Fumarole del primo tipo*: si osservano durante l'attività magmatica eruttiva, sotto forma di getti di gas e di vapori che fuoriescono dai crateri e dalla lava fusa che fluisce all'esterno. Queste emissioni hanno temperature che vanno dal migliaio di gradi fino a 400-300° C. Esse corrispondono alle « fumarole secche » di Déville. In realtà, l'acqua rappresenta il costituente più abbondante anche in questo tipo di emissioni: anidride carbonica, ossido di carbonio, acido cloridrico e fluoridrico, gas dello zolfo (dall'idrogeno solforato all'anidride solforica), idrogeno, caratterizzano insieme ai cloruri volatili queste emissioni.

(2) *Fumarole del secondo tipo*: si osservano nelle zone più lontane dai centri di emissione della lava, distribuite e localizzate nelle fessure delle colate laterali. Esse sono molto più frequenti e abbondanti nei periodi di quiescenza dell'attività vulcanica. Questo tipo di fumarole corrisponde alle « fumarole acquose » di Déville.

La loro temperatura è compresa fra 300 e 100° C. Dal punto di vista della loro composizione sono caratterizzate dall'alto contenuto di vapor d'acqua, che può raggiungere anche il 99 % in volume; gli altri componenti del miscuglio gassoso sono gli stessi delle emissioni precedenti e cioè composti gassosi del carbonio, dello zolfo, acidi alogenici, ma si osserva il progressivo aumento di CO<sub>2</sub> e di H<sub>2</sub>S e la corrispondente diminuzione di CO, H<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, HF.

La caratteristica costante di queste emissioni è data dalla presenza di *cloruro ammonico*. Poiché questo sale sublima a 335° C, quando la temperatura si avvicina a 300° C, i vapori liberati depositano per sublimazione cristalli di NH<sub>4</sub>Cl intorno alle fessure di uscita del getto di vapore. Questa temperatura corrisponde alla maggiore probabilità di deposizione in quanto la quantità massima di fase solida che può sublimare diminuisce rapidamente con la temperatura a causa della diminuita tensione di vapore.

(3) *Fumarole del terzo tipo*: appartengono a questa categoria le fumarole con temperatura minore o uguale a 100° C. Queste emissioni possono essere prodotte da condizioni e sistemi completamente differenti; così, in alcuni casi corrispondono ad attività eruttiva estremamente ridotta e possono trovarsi localizzate sia nei crateri eruttivi che nella parte alta dei vulcani.

La loro composizione chimica è data da N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (quanta ne permette la temperatura), H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>. In altri casi, invece, queste emissioni sono dovute all'acqua di pioggia che vaporizza a contatto delle rocce calde; e la composizione chimica relativa ne sarà una diretta testimonianza.

(4) *Fumarole del quarto tipo*: sono rappresentate dalle emissioni con temperature inferiori a 80° C e più comunemente sono note come *mofete*. Dal punto di vista composizionale sono caratterizzate da vapor d'acqua e anidride carbonica.

Le mofete possono essere in relazione a fluidi magmatici oppure a soluzioni profonde in aree geotermiche.

## Sublimati

Ciascun tipo di emissione gassosa è caratterizzato anche dalla deposizione di fasi solide: *sublimati e/o incrostazioni fumaroliche*. Questi termini sono usati talora indifferentemente per indicare i prodotti solidi associati all'attività fumarolica indipendentemente dal loro processo di formazione. Così, mentre *incrostazione fumarolica* ha un significato più estensivo, non legato ad un particolare processo fisico, *sublimato* corrisponde invece ad una trasformazione fisica ben definita e dovrebbe perciò essere usato soltanto per indicare i prodotti formati per condensazione diretta dai gas vulcanici.

La differenza è importante in quanto, nel caso di una fase solida formata per sublimazione, si avrà un'informazione immediata e diretta della temperatura e del tipo di fumarola.

Non va dimenticato che gli studiosi che si occuparono in modo sistematico dei fenomeni vulcanici, come DÉVILLE (1855, 1856 a, b, c; DÉVILLE e LEBLANC, 1859), FOUQUÉ (1866), SILVESTRI (1867), LASAULX (1880), LACROIX (1907), associarono sempre a ciascuna categoria di fumarole le fasi solide corrispondenti.

In particolare, a prescindere da alcune differenze, poco rilevanti, fra i criteri di classificazione seguiti, c'è un accordo generale per quanto riguarda le fasi solide caratteristiche di ciascuna categoria.

Il LACROIX (1907) indica, per esempio, che ad alta temperatura predominano i sali di potassio e di sodio (cloruri e solfati), il punto di fusione dei quali fornisce un'indicazione approssimata del valore minimo della temperatura corrispondente a questa categoria di fumarole. A questi sali possono essere associati, se pure in quantità minore, cloruri di rame, piombo e manganese; solfati e ossidi, soprattutto di ferro.

Con il diminuire della temperatura, le fumarole sono caratterizzate, sempre secondo il Lacroix, dall'abbondanza di acidi liberi come HCl e SO<sub>2</sub>, i quali attaccano energeticamente le rocce attraversate sottraendo elementi e i cui prodotti di reazione diventano prevalenti rispetto agli apporti profondi. In conseguenza di ciò possono formarsi una grande quantità di prodotti diversi, a temperature sempre più basse.

Le fasi solide più frequenti sono ancora i cloruri, fra i quali predominano quelli di ferro e di potassio, con quantità minori e variabili di cloruri di sodio, alluminio, calcio e magnesio; di solfuri di arsenico; di solfo.

Quando la temperatura è intorno a 300° C si osservano le abbondanti sublimazioni di cloruro di ammonio, al quale è talora associato il solfato di ammonio.

Quando la temperatura è intorno a 100° C, la fase solida prevalente diventa lo solfo.

La relazione fra fase solida e temperatura rappresenta dunque un parametro importante nello studio sistematico dei minerali delle fumarole.

## Sublimati ed equilibri

I dati termodinamici disponibili attualmente permettono di calcolare, anche se con le inevitabili approssimazioni, le composizioni elementari di equilibrio alle varie temperature e la forma dei composti principali e minori presenti allo stato gassoso o di aerosol nei gas fumarolici.

TABELLA 1

Composizioni (%) misurate (A) e calcolate (B) dei condensati fumarolici sui prodotti quenziati a 827° C (da NAUGHTON et al., 1976)

	Ossidato		Ridotto	
	(A)	(B)	(A)	(B)
Na	0.66	0.73	3.06	4.29
K	0.24	0.28	0.90	1.61
Ca	0.44	0.64	0.15	4.03
Mg	0.15	0.41	0.63	2.37
Fe	1.26	0.47	1.08	2.78
Cu	0.042	0.22	0.42	1.33
Zn	0.36	0.41	0.10	2.45
Cl	6.49	7.20	63.23	57.64
F	0.97	2.24	21.25	13.40
SO <sub>4</sub>	88.90	87.40	9.17	10.06

È possibile indicare così le fasi solide possibili mediante considerazioni teoriche per una data composizione del miscuglio gassoso, alla temperatura considerata.

Un contributo importante allo studio delle relazioni fra composizione della fase gassosa e delle fasi solide è contenuto nei lavori di STROIBER e ROSE (1974) e di NAUGHTON et al. (1976), dove le osservazioni naturali sono confrontate con studi teorici e sperimentali.

Le composizioni di equilibrio calcolate, ad esempio, per i gas fumarolici del Kilauea (NAUGHTON et al., 1976) indicano che ad alta temperatura (827° C) predominano, in condizioni ossidanti, i solfati e, in condizioni riducenti, gli alogenuri, come mostrato in tab. 1.

Le fasi solide condensabili in condizioni ossidanti a bassa temperatura (127° C) e compatibili con il miscuglio gassoso di composizione corrispondente alla temperatura quenziata di 827° C sono: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

TABELLA 2

Minerali fumarolici e composti trovati al vulcano Kilauea (Hawaii, 1969-1974)

(da NAUGHTON et al., 1976).

Nome	Composizione	Nome	Composizione
1. Solfo	S	10. Bloedita	Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
2. Opale	SiO <sub>2</sub> ·n H <sub>2</sub> O	11. Alunogeno	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O
3. Gesso	CaSO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	12. -	(Na, K) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
4. Falstonite	Al <sub>2</sub> (F, OH) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	13. Halotrichite	FeAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·22H <sub>2</sub> O
5. Thenardite	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14. Pickeringite	MgAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·22H <sub>2</sub> O
6. Kroehnkite	Na <sub>2</sub> Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15. Halite	NaCl
7. -	CuSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	16. Kieserite	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O
8. Anidrite	CaSO <sub>4</sub>	17. Selenio	Se
9. Aphthitalite	K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		

TABELLA 3  
Minerali delle fumarole vulcaniche

Nome	Composizione	Località	Nome	Composizione	Località
Selenio	Se	ED, KH, VS	Sassolite	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	AE, ED, SJ, VL, VS
Solfo	S	AC, AE, CM, ED, EP, KH, IN, MC, MP, SI, SJ, TA, VA, VL, VS	Ilsemannite	Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ·nH <sub>2</sub> O	AC, VA
Calcocite	Cu <sub>2</sub> S	VA	Halite	NaCl	AC, CM, ED, EP, KH, MC, ME, MU, MC, RL, SI, SIC, SP, TA, VP, VS
Galena	PbS	VA, VP, VS	Silvite	KCl	AC, CM, ED, MU, MC, SI, SIC, SP, VB, VP, VS
Blenda	ZnS	VA, VS	Carobbitte	KF	VT
Calcopirite	CuFeS <sub>2</sub>	ED, VS	Salmiak	NH <sub>4</sub> Cl	AC, ED, SIC, SJ, VP, VS
Pirrotina	FeS	ED, VS	Fluorite	CaF <sub>2</sub>	AC, KN, VS
Covellina	CuS	IM, VA, VS	Sellaite	MgF <sub>2</sub>	VS
Realgar	AsS	ED, VP, VS	Lawrencite	FeCl <sub>2</sub>	KN, PG, VS
Orpimento	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	VS	Scacchite	MnCl <sub>2</sub>	VS
Bismutinite	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	VII	Cloromagnesite	MgCl <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	VS
Pirite	FeS <sub>2</sub>	ED, VA, VP, VS	Idrofillite	CaCl <sub>2</sub>	IE, VS
Marcasite	FeS <sub>2</sub>	KV	Cotunnite	PbCl <sub>2</sub>	VS
Molibdenite	MoS <sub>2</sub>	VS	Nanodtite	CuCl <sub>2</sub>	VI
Cannizzarite	Pb <sub>3</sub> Bi <sub>5</sub> S <sub>11</sub>	VII, VW	Eriocalcite	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	VS
Cuprite	Cu <sub>2</sub> O	VS	Cloroaluminite	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	AC, KN, ME, VS
Tenorite	CuO	AC, ED, SP, VS	Atacamite	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl	KV, VS
Massicotite	PbO	VS	Bäumlerite	KCaCl <sub>3</sub>	VS
Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	AC, KN, PM, SJ, VA, VI, VP, VS	Pseudocotunnite	F <sub>2</sub> PbCl <sub>4</sub>	VS
Ematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AC, AJ, ED, KH, PM, SJ, VA, VD, VP, VS	Avogadrite	KBF <sub>4</sub>	KV, VS
Cassiterite	SnO <sub>2</sub>	EC	Mitscherlichite	F <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	VS
Quarzo	SiO <sub>2</sub>	ED, KV, SJ, VP, VS	Eritrosite	F <sub>2</sub> FeCl <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O	VS
Cristobalite	SiO <sub>2</sub>	AC, MP, SJ	Kremersite	(K, NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeCl <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O	VS
Tridimite	SiO <sub>2</sub>	ED, KN, KV, VP, VS	Hieratite	K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	KN, KV, VBE, VS
Opale	SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	AE, ED, KH, VP, VS	Criptohalite	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	AC, KN, TA, VS
Scherbinitite	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AC, KB	Malladrite	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	VS

(continua)

CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; mentre in condizioni riducenti e ad alta temperatura, prevalgono: NaCl, CaF<sub>2</sub>, MgO, FeS, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuS, ZnS, ZnO; infine, SiO<sub>2</sub> è ugualmente ripartita nei due ambienti.

Le osservazioni naturali confermano, per il Kilauea, le previsioni calcolate; infatti, come si può osservare nella tab. 2, che riporta tutti i minerali trovati in ordine di abbondanza, le fasi cristalline più frequenti sono: thenardite (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), anidrite (CaSO<sub>4</sub>), gesso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), insieme ai solfati di rame, magnesio e ferro.

Questo è soltanto un esempio, altri vulcani presentano associazioni mineralogiche differenti, qualitativamente e quantitativamente, ma saranno sempre essenzialmente solfati e cloruri nei quali i cationi e i loro rapporti relativi potranno, invece, essere diversi. Infatti, la natura dei cationi trasportati allo stato gassoso o di aerosol e la loro quantità relativa dipendono dalla composizione chimica della lava e delle rocce interessate dalla risalita dei fluidi caldi, fortemente corrosivi.

Si può spiegare così la presenza di una grande varietà di specie mineralogiche, alcune delle quali meno frequenti o addirittura molto rare ed alle quali verrà accennato nel paragrafo seguente.

segue Tab. 3

Bararite	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	VPA	Ferrinatrice	$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	KV, VS
Rinneite	$\text{K}_3\text{NaFeCl}_6$	VS	Pollalite	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	VS
Cloromanganokalite	$\text{K}_4\text{MnCl}_6$	VS	Voltaite	$(\text{K}, \text{Fe})_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	KV, VP, VS
Ralstonite	$\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	AC, EP, KH, KN, KV, TA, VCC	Tamarugite	$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AC
Nahcolite	$\text{NaHCO}_3$	VM	Allume potassico	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	AC, ED, KN, ME, TA, VP, VS
Trona	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ED, VS	Allume sodico	$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	AC, CM, EP, KN
Calcite	$\text{CaCO}_3$	ED, KV, VS	Bassanite	$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	AC, TA, VS
Siderite	$\text{FeCO}_3$	ED, VS	Kieserite	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	AC, KH
Aragonite	$\text{CaCO}_3$	ED, KV, SIC, VS	Szolmolnokite	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	AC
Termonatrite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ED, VS	Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	AC, ED, KH, KN, MC, ME, MP, NC, RL, SJ, TA, VA, VP, VS
Natron	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	ED, VS	Calcantite	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	AC, KN, VS
Mercallite	$\text{KHSO}_4$	VCI	Esadrite	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AC, KN
Mascagnite	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	ED, VP, VS	Melanterite	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	KV, VS
Glaserite	$\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$	AC, EE, EH, KN, MC, NC, PM, SJ, VS	Epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	KV, VS
Palmierite	$(\text{K}, \text{Na})_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$	KV, VS	Roemerite	$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	KV
Thenardite	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	AC, EE, KH, KN, MC, NC, PM, SJ, VS	Pickeringite	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	AE, KH, KN, SIC
Bartina	$\text{BaSO}_4$	ED, VA	Halotrichite	$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	AC, KH, KN, OV, RL
Anglesite	$\text{PbSO}_4$	VS	Coquimbite	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	AE, KV, VP, VS
Anidrite	$\text{CaSO}_4$	AC, AE, EE, EP, KH, KN, MC, TA, VS	Alunogeno	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	AC, KH, KN, RL, SJ, VS
Zincosite	$\text{ZnSO}_4$	VS	Clorotitionite	$\text{K}_2\text{CuCl}_2\text{SO}_4$	VS
Calciocianite	$\text{CuSO}_4$	AC, VS	Sulfosalite	$\text{Na}_6(\text{SO}_4)_2(\text{F}, \text{Cl})$	KV
Glauberite	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$	VS	Linarite	$\text{PbCu}(\text{OH})_2\text{SO}_4$	VS
Langbeinite	$\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_2$	AC	Alunite	$\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	SIC, VS
Manganolangbeinite	$\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$	VS	Jarosite	$\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	AC, KV, TA, VS
Matteuccite	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	VCC	Kainite	$\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	KV
Mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	ED, KV, VP, VS	Aluminate	$\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	VS
Singenite	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	VS	Fibroferrite	$\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	KV
Kroehnkite	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	KH	Metavoltina	$\text{K}_2\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	KV, VP, VS
Loewite	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	KV	Copiapite	$\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	KV
Bloedite	$\text{Na}_2\text{Hg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	AC, KH, KV	Dolerofanite	$\text{Cu}_2\text{OSO}_4$	VS
Schönite	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	KV, VS			

### Sublimati ed elementi minori

Cloruri e solfati di sodio, potassio, calcio, magnesio, alluminio, ferro; ossidi di silicio e di ferro; cloruro di ammonio; solfo, rappresentano i composti più comuni dei «sublimati». Il loro studio chimico mostra spesso un arricchimento di elementi in tracce, le cui concentrazioni possono raggiungere anche valori elevati.

Di questi elementi, i più abbondanti sono: F, Br, B, P, As, Zn, Cu, Pb, Mn, Sn; i meno abbondanti: Li, Be, Ag, Ni, Co, V, Mo, Ga, Ge, Ti, Zr, Cr, Cd, Sb, Sr, Ba, Se, Te.

Il tenore di micro-elementi dipende essenzialmente, come per i costituenti maggiori, dalla composizione chimica della lava. Così, ad esempio, gli studi di NABOKO (1959) effettuati ai vulcani della penisola di Kamchatka e delle Isole Kurili, mettono in evidenza la relazione fra prodotti fumarolici e lava: cloruro di rame e solfati di vanadio sono trovati rispettivamente fra i prodotti fumarolici del vulcano Kliuchevsky, basaltico ricco in rame ed il vulcano Sheveluch, andesitico con alto contenuto di vanadio.

Talora questi metalli possono formare solfuri e ossidi, ne sono un esempio la *tenorite*,  $\text{CuO}$ , trovata per la prima volta dal SILVESTRI (1867) fra i prodotti fumarolici dell'Etna e da lui chiamata allora melaconite; il *realgar*,  $\text{AsS}$ , indicato



come « caratteristico delle fumarole acide del 1906 al Vesuvio » dal LACROIX (1907); la *cassiterite*,  $\text{SnO}_2$ , trovata alle fumarole dell'Etna (CORSONI, 1967); e poi ancora, *blenda*,  $\text{ZnS}$ ; *galena*,  $\text{PbS}$ ; *covellina*,  $\text{CuS}$ ; *calcocite*,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; *galenobismutite*,  $\text{PbBiS}_4$ ; *bismutina*,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; *cannizzarite*,  $\text{Pb}_3\text{B}_5\text{S}_{11}$ ; *scacchite*,  $\text{MnCl}_2$ ; *cotunnite*,  $\text{PbCl}_2$ ; *sassolite*,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; per ricordarne solo alcuni.

TABELLA 4

Chiave per le località ed i riferimenti bibliografici

Sigle	Località	Autore e data	Sigle	Località	Autore e data
AC	America Centrale	Stoiber e Rose Jr. (1974)	RL	Réunion, Oc. Indiano	Lacroix (1936)
AE	Erta Ale, Etiopia	Martini (1969)	RE	Rugarama, Zaïre	Deliens (1975)
AJ	Asama, Giappone	Iwasaki et al. (1969)	SI	Stromboli, Italia	Ponte (1917)
CM	Colima, Messico	Stoiber (1967)	SIC	Stromboli, Italia	Coradossi e Corsini (1967)
EC	Etna, Italia	Corsini (1967)	SIG	Stromboli, Italia	Capaldi et al. (1978)
ED	Etna, Italia	Di Franco (1942)	SJ	Showashinzan, Giappone	Mizutani (1962)
EE	Etna, Italia	Elskens et al. (1969)	SP	Stromboli, Italia	Ponte (1917)
EP	El Misti, Perù	Birnie e Hall (1974)	TA	Tristan de Cunha	Baker et al. (1964)
IE	Izalco, San Salvador	Stoiber e Rose (1974)	VA	Valle 10.000 Fumi, Alaska	Sies (1929)
KH	Kilauea, Hawaii	Naughton et al. (1976)	VB	Vulcano, Italia	Bergeat (1899)
KB	Kamachatka, URSS	Borishenko et al. (1970)	VBE	Vulcano, Italia	Bellini (1919)
KN	Kamchatka, Kurili, URSS	Naboko (1974)	VCC	Vesuvio, Italia	Carobbi e Cipriani (1952)
KV	Kamchatka, URSS	Naboko (1959)	VCI	Vesuvio, Italia	Carobbi (1935)
KW	Kilauea, Hawaii	Washington e Merwin (1921)	VD	Vesuvio, Italia	Déville Sainte-Claire (1857)
MC	Mihaga, Congo	Egoroff (1965)	VI	Vesuvio, Italia	Lacroix (1907)
ME	Merapi, Indonesia	Hartmann (1933)	VIZ	Vulcano, Italia	Zambonini et al. (1924)
MP	Pelee, Martinica	Lacroix (1905)	VL	Vulcano, Italia	Fanichi (1912)
MU	Mugago, Congo	Verhaeghe (1958)	VM	Vesuvio, Italia	Matteucci (1897)
NC	Nyiragongo, Zaïre	Harman et al. (1960)	VP	Vulcano, Italia	Fanichi (1924)
OY	Yakeyama, Giappone	Ichimura (1949)	VPA	Vulcano, Italia	Palache et al. (1951)
PG	Pacaya, Guatemala	Stoiber e Rose (1974)	VS	Vesuvio, Italia	Zambonini (1935)
PM	Paricutin, Messico	Foshag e Gonzalez (1956)	VW	Vulcano, Italia	Wolfe (1938)

Arricchimenti importanti di Cu, Zn e Pb sono stati trovati da DELIENS (1975) nei sublimati dell'eruzione del 1971 del Rugarama (Kivu, Zaïre) e da ANGUS e DAVIS (1976) nei sublimati e nei prodotti di alterazione del Vesuvio e di Vulcano.

Tenori importanti di Ag, furono riscontrati in fumarole a cloruro sodico del Vesuvio da CIPRIANI (1952).

Concentrazioni elevate di Cu, Zn, Cd, Sb, Bi, Pb sono state trovate da PICCARDI et al. (1979) nei condensati di gas fumarolici di Vulcano. Il processo di arricchimento viene qui attribuito essenzialmente alla dissoluzione di solfuri metallici dispersi nelle rocce da parte dei gas fumarolici ricchi di vapor d'acqua e acido cloridrico.

Infine, alti tenori di Pb e di Sr sono presenti nei sublimati del vulcano El Misti (Perù), come trovato da BIRNIE e HALL (1974).

Per quanto riguarda gli alogeni, il fluoruro è sempre presente sia a formare minerali indipendenti, fluoruri e fluosali, sia come costituente minore di molti sublimati (TONANI, 1957).

Arricchimenti significativi di bromo sono stati trovati nei sublimati di cloruro di ammonio raccolti allo Showashinzan (MIZUTANI, 1962), all'Etna (CAROBBE e CORADOSSI, 1962), all'Etna e a Vulcano (CORADOSSI e MALECI, 1972).

Il trasporto dei metalli nella fase gassosa sembra avvenire prevalentemente



sotto forma di cloruri (o fluoruri), come suggeriscono studi sperimentali (NAUGHTON et al., 1976) e osservazioni (NABOKO, 1959; STOIBER e ROSE, 1974).

Gli spettrogrammi ottenuti dai gas vulcanici ad alta temperatura per il Kilauea (MURATA, 1960) e per il Nyiragongo (DELSEMME, 1960; CHAIGNEAU et al., 1960) hanno permesso di rilevare la presenza di CuCl.

MIZUTANI (1970) indicò nella correlazione positiva fra tenore di rame e di zinco e quello di cloro nei gas vulcanici dello Showashinzan, una prova significativa del loro trasporto sotto forma di specie clorate.

### Conclusioni

Nella tab. 3 sono riportati i minerali delle fumarole vulcaniche, con l'indicazione delle località di ritrovamento. Ciascuna sigla corrisponde ad un vulcano e costituisce la chiave per il riferimento bibliografico, riportato nella tab. 4.

In questa rappresentazione schematica risulta evidente il gran numero di specie mineralogiche trovate fino ad oggi nelle zone vulcaniche attive e, con buona approssimazione, anche la loro frequenza relativa.

Si può osservare così la netta prevalenza di solfati e cloruri rispetto a solfuri, ossidi e carbonati; la maggiore frequenza dello solfo, degli ossidi di ferro (ematite e magnetite), dei cloruri di sodio e di potassio, dei solfati di sodio, potassio, calcio, alluminio.

Questa distribuzione conferma dunque quanto è stato detto, al più si può dire che i solfati, a differenza di altre specie mineralogiche, possono essere considerati sempre non un vero e proprio sublimato, nè un prodotto di reazione fra i componenti dei gas vulcanici, ma più verosimilmente un prodotto di reazione fra i gas fumarolici e le rocce, oppure, in certi casi, veri e propri prodotti di alterazione di quest'ultime.

I minerali fumarolici costituiscono pertanto una testimonianza preziosa della composizione dei gas vulcanici e della loro temperatura.

Lo studio mineralogico e geochimico dei sublimati, purchè non limitato alla sola ricerca di specie mineralogiche rare o nuove, ma condotto sistematicamente insieme allo studio dei gas e delle rocce associate può fornire indicazioni non solo del chimismo del materiale vulcanico, ma forse anche della previsione dell'attività vulcanica, dopo un'adeguata base analitica ancora da definire.

### BIBLIOGRAFIA

- ANGUS J. C., DAVIS G. R. (1976) - *Base metal enrichment in volcanic sublimates and secondary alteration products from Vesuvius and Vulcano*. Min. Mag., 40, 481-486.
- BAKER P. E., GASS I. G., HARRIS P. G., LE MAITRE R. W. (1964) - *The volcanological report of the Royal Society Expedition to Tristan de Cubna*. Phil. Trans. Roy. Soc., London, A 256, 439-575.

- BELLINI R. (1919) - *Alcuni sublimati di Vulcano*. Soc. Naturalisti, 11, 71-74.
- BERGÉAT A. (1899) - *Die äeolischen Inseln*. München, 349 pp..
- BIRNIE R. W., HALL J. (1974) - *The geochemistry of El Misti Volcano, Perù fumaroles*. Bull. Volcan., 38, 1-15.
- BORISHENKO L. F., SERAFIMOVA E. K., KAZAKOVA M. E., SHUMYATSKAYA N. O. (1970) - *First find of crystalline  $V_2O_5$  in the products of volcanic eruption in Kamchatka*. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 193, 683-686.
- CAPALDI G., GUERRA I., LO BASCIO A., LUONGO G., RAPOLLA A., SCARPA R., DEL PEZZO E., MARTINI M., GHIARA M. R., LIRER L., MUNNO R., LA VOLPE L. (1978) - *Stromboli and Its 1975 Eruption*. Bull. Volcan., 41-3, 259-285.
- CAROBBI G. (1926) - *Ricerche sopra alcune notevoli sublimazioni vesuviane*. Rend. R. Accad. Naz. Lincei, ser. 6, 4, 382-384.
- CAROBBI G. (1928) - *Sulla presenza dell'atacamite fra le incrostazioni della lava vesuviana del 1631*. Rend. R. Accad. Sc. Fis. Mat. Nat., Napoli, ser. 3, 34, 1-6.
- CAROBBI G. (1932) - *Sulla presenza dell'alluminite fra i prodotti dell'attività fumarolica del Vesuvio*. Period. Min., 3, 204-210.
- CAROBBI G. (1933) - *Sulla presenza di un nuovo minerale fra i prodotti dell'attività fumarolica del Vesuvio*. Period. Min., 4, 3-15.
- CAROBBI G. (1935) - « *Mercallite* » un nuovo minerale fra i prodotti dell'attività fumarolica vesuviana del 1933. Rend. R. Accad. Naz. Lincei, ser. 6, 21, 385-393.
- CAROBBI G. (1936) - *Fluoruro di alluminio, magnesio e calcio, bisolfato sodico, mercallite ed hieratite fra i prodotti dell'attività fumarolica vesuviana del 1934*. Atti R. Accad. Sc. Lettere e Arti, Modena, ser. 5, 1, 3-12.
- CAROBBI G., CIPRIANI C. (1952) - *Ralstonite e bisolfato sodico (matteuccite) fra i prodotti delle fumarole vesuviane*. Rend. Accad. Naz. Lincei, ser. 8, 12, 23-29.
- CAROBBI G., CORADOSSI N. (1962) - *Il bromo in alcuni prodotti fumarolici del Vesuvio e dell'Etna*. Rend. Accad. Naz. Lincei, ser. 8, 33, 3-12.
- CHAIGNEAU M., TAZIEFF H., FABRE R. (1960) - *Composition of volcanic gases in the lava lake of Nyragongo*. C. R. Acad. France, 250, 2482.
- CIPRIANI C. (1953) - *Sulla diffusione di tracce di argento fra i prodotti dell'attività fumarolica vesuviana*. Rend. Soc. Min. Ital., 9, 37-47.
- CORADOSSI N., CORSINI F. (1968) - *La natura mineralogica dei più frequenti prodotti fumarolici dello Stromboli (I. Eolie) nel periodo 1961-1967*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., ser. A, 75-2, 1-23.
- CORADOSSI N., MALECI L. (1972) - *Il rapporto Br/Cl in alcuni prodotti di esalazione vulcanica*. Rend. Soc. It. Min. Petrol., 28, 53-76.
- CORSINI F. (1967) - *La cassiterite fra i prodotti fumarolici dell'Etna*. Rend. Accad. Naz. Lincei, ser. 8, 42-4, 530-537.
- DELIENS M. (1975) - *Les sublimés volcaniques du Rugarama (Région du Kivu, République du Zaïre)*. Bull. Volcan., 38, 124-135.
- DELSEMME A. H. (1960) - *Spectroscopie de flammes volcaniques*. Bull. Séances A.R.S.O.M., N.S., 6-3, 507-519.
- DÉVILLE SAINTE-CLAIRE C. (1855) - *Mémoire sur la nature et la distribution des fumarolles dans l'éruption du Vesuve du 1<sup>er</sup> mai 1855*. Bull. Soc. Géol. Fr., ser. 2, 13, 606-643.
- DÉVILLE SAINTE-CLAIRE C. (1856 a) - *Mémoire sur les émanations volcaniques*. Bull. Soc. Géol. Fr., ser. 2, 14, 254-280.
- DÉVILLE SAINTE-CLAIRE C. (1956 b) - *Recherches sur les produits des volcans de l'Italie Méridionale*. C. R. Acad. Fr., 42, 1167-1171.
- DÉVILLE SAINTE-CLAIRE C. (1856 c) - *Neuvième lettre à M. Elie de Beaumont sur les phénomènes éruptifs de l'Italie Méridionale*. C. R. Acad. Fr., 43, 1-6.
- DÉVILLE SAINTE-CLAIRE C., LEBLANC F. (1859) - *Mémoire sur la composition chimique des gaz rejetés par les événements volcaniques de l'Italie Méridionale*. Mém. Ac. Sc., 16, 5-63.
- DI FRANCO S. (1942) - *Mineralogia Etna*. Atti Accad. Gioenia Sc. Nat., Catania, ser. 6, 5, 1-175.
- ELSKENS I., TAZIEFF H., TONANI F. (1969) - *Investigations nouvelles sur les gaz volcaniques*. Bull. Volcan., 33, 523-574.
- EGOROFF B. (1965) - *L'éruption du volcan Mihaga en 1954*. Inst. Parcs Nat. du Congo (Exploration du Parc Nat. Albert Mission d'Etudes Volc.), IV.

- FOSHAG W. F., GONZALEZ J. (1956) - *Birth and development of Paricutin Volcano*. U. S. Geol. Surv. Bull., 965 D.
- FOUQUÉ F. (1866) - *Rapport sur les phénomènes chimiques de l'éruption de l'Etna en 1865*. C. R. Acad. Fr., 62, 1-50.
- HARTMANN M. A. (1933) - *Bijdrage tot de Kennis von Gassen, Sublimatie-en interstatrom produkten en thermal wateven in de ladoes*. Dienst Mijnb. Ned. Indies, 12, 117-131.
- HEALD E. F., NAUGHTON J. J., BARNES I. L. (1963) - *The chemistry of volcanic gases*. J. Geophys. Res., 68, 539-557.
- HERMAN R. V., VANDERSTAPPEN R., HUBAUX A. (1960) - *Sublimés du Nyiragongo (Kivu)*. Bull. Séances A.R.S.O.M., N.S., 6, 961-971.
- ICHIMURA T. (1949) - *Yakeyama Volcano*. Jap. J. Geogr., 58, 203-209.
- IWASAKI I., OZAWA T., YOSHIDA M., KATSURA T., IWASAKI B., KAMADA M. (1966) - *Differentiation of magmatic emanation*. Bull. Tokyo Inst. Techn., 74, 1-57.
- LACROIX A. (1905) - *Le sulfate de soude des fumarolles secondaires, à haute température de la Montagne Pelée*. Bull. Soc. Min. Fr., 28, 60-68.
- LACROIX A. (1907) - *Les minéraux des fumarolles de l'éruption du Vesuve en avril 1906*. Bull. Soc. Fr. Min., 30, 219-266.
- LACROIX A. (1936) - *Le volcan actif de l'Île de la Réunion et ses produits*. Paris, 1-297 pp.
- LASAUUX VON A. (1880) - *Der Aetna*. Verlag von Wilhelm ed., Leipzig.
- MARTINI M. (1969) - *Studio di prodotti fumarolici di alcuni vulcani della catena dell'Erta Ale*. Rend. Soc. It. Min.Petrol., 25, 79-92.
- MATTEUCCI R. V. (1897) - *Sul bicarbonato sodico prodottosi sulle lave dell'eruzione vesuviana principitata il 3 luglio 1895*. Rend. R. Accad. Sc. Fis. Mat., Napoli, II, 1-12.
- MIZUTANI Y. (1962) - *Volcanic sublimates and incrustations from Showashinzan*. J. Earth Sci., Nagoya Univ., 10, 135-148.
- MIZUTANI Y. (1970) - *Copper and zinc in fumarolic gases of Showashinzan volcano, Hokkaido, Japan*. Geochim. J., 4, 87-91.
- MUELLER R. F. (1970) - *Energetics of HCl and HF in volcanic emanations*. Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 737-744.
- MURATA K. J. (1960) - *Occurrence of CuCl emission in volcanic flames*. Am. J. Sci., 258, 769-772.
- NABOKO S. I. (1959) - *Volcanic exhalations and products of their reactions as exemplified by Kamchatka-Kuriles volcanoes*. Bull. Volcan., Ass. Volc. UGGI, II, 20, 121-136.
- NABOKO S. I. (1964) - *Contemporary volcanoes and gas hydrothermal activity*. Geologiya SSSR, 31, 323-387.
- NAUGHTON J. J., GREENBERG V. A., GOGUEL R. (1976) - *Incrustations and fumarolic condensates at Kilauea Volcano, Hawaii: field, drill-hole and laboratory observations*. J. Volc. Geotherm. Res., 1, 149-165.
- NOGUCHI K. (1961) - *Chemical composition of fumarolic gases from the volcano Iwate*. Bull. Volcan. Soc. Jap., 5, 162-189.
- OANA S. (1962) - *Volcanic gases and sublimates from Showashinzan*. Bull. Volcan., 24, 49-51.
- PALACHE C., BERMAN H., FRONDEL C. (1951) - *The sistem of Mineralogy*. 2 vols., Wiley ed. V, 5, 1-15.
- PANICHI U. (1912) - *Sullo zolfo di Vulcano (Isole Eolie)*. Atti Accad. Gioenia Sc. Nat., Catania. *Sb, Bi, and Pb in the fumarolic gases of Vulcano (Aeolian Islands)*. Rend. Soc. It. Min. Scienze (detta dei XL), III, 19, 3-55.
- PANICHI U. (1924) - *Contributo allo studio dei minerali dell'Isola di Vulcano*. Mem. Soc. It. Scienze (detta dei XL), III, 19, 3-55.
- PICCARDI G., MARTINI M., 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. It. Min. Petrol., 35, 627-632.
- PONTE G. (1917) - *Le fumarole a tenorite ed a cloruri alcalini nella lava dello Stromboli*. Rend. R. Accad. Naz. Lincei, 26, 641-646.
- SATO M., WRIGHT T. L. (1966) - *Oxygen fugacities directly measured in magmatic gases*. Science, 153, 1103-1105.
- SCACCHI A. (1888) - *Catalogo dei minerali vesuviani. Lo spettatore del Vesuvio e dei Campi Flegrei*. Atti R. Ist. Incoraggiamento, Napoli, I, 5, 8.
- SILVESTRI O. (1867) - *I fenomeni vulcanici presentati dall'Etna nel 1863-64-65-66 considerati in rapporto alla grande eruzione del 1865*. Atti Accad. Gioenia, III, 1, 179.

- STOIBER R. E. (1967) - *Products of fumaroles, Colima volcano, Mexico*. Amer. Phil. Soc. Yearb., 295-297.
- STOIBER R. E., EBERL D. (1969) - *Fumaroles of Guatemala*. Publ. Geol. ICAITI (Guatemala), 2, 39-43.
- STOIBER R. E., ROSE W. I. Jr. (1971) - *Sublimates at volcanic fumaroles of Cerro Negro, Nicaragua*. Proc. 3rd Reunion Cent. Am. Geol., San José Costa Rica, feb. 1971, 10-11.
- STOIBER R. E., ROSE W. I. Jr. (1974) - *Fumaroles incrustations at active Central American volcanoes*. Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 495-516.
- STRUNZ H. (1956) - *Carobbiit, ein neues Mineral*. Rend. Soc. Min. Ital., 12, 212-213.
- TONANI F. (1957) - *Contributo alla conoscenza della geochimica del fluoro. Il contenuto di fluoro di alcuni prodotti fumarolici dell'Isola di Vulcano e del Vesuvio*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., A, 64, 152-183.
- VERHAEGE M. A. P. (1958) - *Exploration du Volcan Mugago*. Inst. des Parcs Nat. du Congo. (Exploration du Parc Nat. Albert Mission d'Etudes Volc.), III, 5 pp.
- WASHINGTON H. S., MERWINN H. E. (1921) - *Aphthalite from Kilauea*. Am. Min., 6, 121-125.
- WOLFE C. W. (1938) - *Cannizzarite and Bismuthinite from Volcano*. Am. Min., 23, 790-798.
- ZAMBONINI F. (1910) - *Mineralogia Vesuviana*. Atti R. Accad. Sc. Fis. Mat., Napoli, ser. 2, 7, 51 pp.
- ZAMBONINI F. (1930) - *Le ricerche chimiche eseguite sui materiali della zona vulcanica della Campania*. Boll. Soc. Geol. It., 49, 1-231.
- ZAMBONINI F. (1935) - *Mineralogia Vesuviana*. Atti R. Accad. Sc. Fis. Mat., Napoli, suppl. 20, II ed., 463 pp.
- ZAMBONINI F., CAROBBI G. (1924) - *Sulla presenza fra i prodotti dell'attuale attività del Vesuvio, del composto  $Mn_2K_4(SO_4)_2$* . Ann. R. Osserv. Vesuv., ser. 3, 1, 23-26.
- ZAMBONINI F., CAROBBI G. (1925) - *Sulla presenza fra i prodotti dell'attuale attività del Vesuvio del tetracloro-cupriato potassico diidrato  $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$* . Annali R. Osserv. Vesuv., ser. 3, 2, 7-10.
- ZAMBONINI F., CAROBBI G. (1926 a) - *Sulla presenza del fluo-silicato sodico e di quello di potassio fra i prodotti dell'attuale attività del Vesuvio*. Rend. R. Accad. Naz. Lincei, ser. 6, 4, 171-175.
- ZAMBONINI F., CAROBBI G. (1926 b) - *Ricerche chimiche sulle incrostazioni gialle della lava vesuviana del 1631*. Annali R. Osserv. Vesuv., ser. 3, 3, 1-28.
- ZAMBONINI F., DE FIORE O., CAROBBI G. (1924) - *Su un solfobismutito di piombo di Vulcano*. Annali R. Osserv. Vesuv., ser. 3, 1, 31-36.
- ZIES E. G. (1929) - *The Valley of 10,000 Smokes, the fumarolic incrustations and their bearing on ore deposition*. Nat. Geogr. Soc. Tech. Paper, 1, IV, 61-79.