

NARA CORADOSSI, LAURA MALECI

IL RAPPORTO Br/Cl IN ALCUNI PRODOTTI DI ESALAZIONE VULCANICA

RIASSUNTO. — E' stato determinato il contenuto di bromo e di cloro in alcuni prodotti fumarolici raccolti in varie località italiane: Stromboli e Vulcano (Isole Eolie), Etna (Sicilia) ed in una etiopica: Alu (Dancalia).

I campioni studiati sono costituiti da croste ed efflorescenze le cui fasi cristalline sono state identificate mediante esame diffrattometrico ai raggi X.

Si tratta di sublimati a cloruro di ammonio prevalente; solo pochi campioni sono costituiti da miscugli di solfato di calcio e cloruro di sodio.

Il bromo è stato dosato mediante spettrografia di fluorescenza di raggi X; il cloro è stato determinato per via chimica, usando il metodo volumetrico secondo Volhard.

I campioni a cloruro di ammonio, raccolti all'Etna, a Vulcano ed all'Alu, hanno in media un rapporto Br/Cl di 0,032, mentre i sublimati, sempre a cloruro di ammonio, raccolti al cratere di Stromboli, hanno un rapporto Br/Cl di 0,013.

I sublimati, costituiti da miscugli di cloruri e solfati, raccolti a Stromboli, hanno un contenuto di bromo inferiore, ma il rapporto Br/Cl è dello stesso ordine come negli altri campioni.

I valori ottenuti mettono in evidenza differenze nel tenore di bromo e di cloro nei campioni esaminati. Tali differenze dipendono in alcuni casi dalla diversa natura mineralogica, in altri no.

Dopo avere esaminato le informazioni disponibili nella letteratura, vengono discussi i risultati ottenuti, tenuto conto delle idee avanzate fin qui dagli studiosi.

ABSTRACT. — The contents of bromine and chlorine have been determined in several volcanic sublimates from italian volcanoes: Stromboli and Vulcano (Aeolian Isles), Etna (Sicily), and from ethiopian volcano Alu (Danakil).

The X-Ray data of these sublimates indicate that they occur as salmiak, and more seldom as a mixture of halite, gypsum and anhydrite.

Bromine has been determined by micro X-Ray fluorescence spectroscopy, and chlorine by Volhard's method.

The mean Br/Cl ratios, in salmiak samples, are found to be 0.032 for Vulcano, Etna, and Alu and 0.013 for Stromboli.

The Br/Cl ratios in halite, gypsum and anhydrite samples range from 0.014 to 0.024 (mean 0.018).

The differences in the Br/Cl ratios obviously may depend on the mineralogical composition, but sometimes not at all.

The results are discussed and other views are examined.

Introduzione

L'interesse per lo studio delle fasi fluide naturali, nell'ampio campo di temperature che va dalle condizioni magmatiche a quelle della superficie terrestre, è sempre crescente. Questo giustifica la realizzazione di uno studio sistematico delle manifestazioni vulcaniche.

Sia l'analisi dei gas emessi che lo studio dei sublimati, in linea di principio, danno indicazioni sulla natura dei gas vulcanici.

E' desiderabile esaminare quanto più possibile sia i gas liberati che i prodotti « sublimati » ad essi associati.

L'analisi sistematica nel tempo, dei gas vulcanici e dei loro sublimati, mettendo in evidenza eventuali correlazioni fra variazione di composizione ed attività eruttiva, fornirà dati scientifici utili circa l'evoluzione della fase gassosa, contribuendo così alla previsione di eventi parossistici.

Questi studi hanno perciò anche un certo significato pratico.

In questo lavoro ci si limita a considerare gli acidi alogenici HCl e HBr. Nelle tabelle che riportano la composizione dei gas magmatici compaiono normalmente HCl e HF, mentre più raramente sono indicati anche HBr e HI.

Per quanto riguarda i vulcani italiani, la presenza di bromo in un campione di silvite vesuviana era stata rivelata da G. Carobbi (1924).

Più recentemente, il bromo è stato determinato in alcuni prodotti fumarolici del Vesuvio e dell'Etna, da G. Carobbi e N. Coradossi (1962).

Ricordiamo poi le ricerche realizzate da Y. Mizutani (1962), T. Sugiura ed al. (1963), F. Honda (1970 a) e (1970 b), su vulcani giapponesi.

In questi lavori si indaga prevalentemente sul comportamento degli alogeni nei gas vulcanici.

Nel presente lavoro si discutono i dati sperimentali e le idee avanzate fin qui dagli studiosi, e si presenta un gruppo di determinazioni

di bromo, effettuate su una collezione di prodotti sublimati raccolti nel corso di una serie di missioni vulcanologiche in varie località italiane: Stromboli e Vulcano (Is. Eolie), Etna (Sicilia) ed in una etiopica: Alu (Dancalia).

Parte sperimentale

DESCRIZIONE DEI CAMPIONI (¹)

Il materiale esaminato è costituito da incrostazioni ed efflorescenze. In questo lavoro i campioni sono indicati con la classificazione originaria delle note di campagna. Questo porta ad una certa eterogeneità di notazioni ma, trattandosi di materiale destinato ad essere studiato da diverse persone, evita molti rischi di errore e di confusione.

Vengono qui indicati e descritti soltanto i campioni utilizzati per la determinazione del bromo.

Di ogni campione sono state identificate le fasi cristalline presenti mediante esame diffrattometrico ai raggi X.

a) *Materiali prelevati dalle bocche attive di Stromboli:*

C_6F_4 , C_8F_4 , C_2F_5 , (prelevati nel 1962); C_3F_{10} , C_4F_{10} , C_5F_{10} , C_6F_{10} (prelevati nel 1963).

Il numero che segue la lettera C in queste sigle indica un prelievo distinto; il numero che segue la lettera F indica la fumarola.

Per comodità del lettore viene riportata una descrizione dettagliata dell'aspetto del cratere e delle ubicazioni dei campioni, che provengono da note di terreno.

Nell'aprile 1962, il cratere di Stromboli presentava cinque bocche, indicate in fig. 1 con numeri romani. La bocca I era costituita in realtà da due bocche di emissione separate che abbiamo chiamate Ia e Ib.

I campioni sopra indicati, raccolti durante le missioni del 1962, provengono dalle fumarole indicate in fig. 1 con i numeri arabi 4 e 5.

(¹) I campioni esaminati sono stati raccolti durante ripetute missioni vulcanologiche, realizzate sotto la guida di H. Tazieff e F. Tonani, con il concorso del C.N.V. (Bruxelles) e la collaborazione dell'I.I.R.V. (Catania).

Nel maggio del 1963, l'aspetto dello Stromboli era parzialmente cambiato: i due camini della bocca I si erano riuniti, formando una unica bocca di emissione, inclinata, dove la lava si trovava a poche

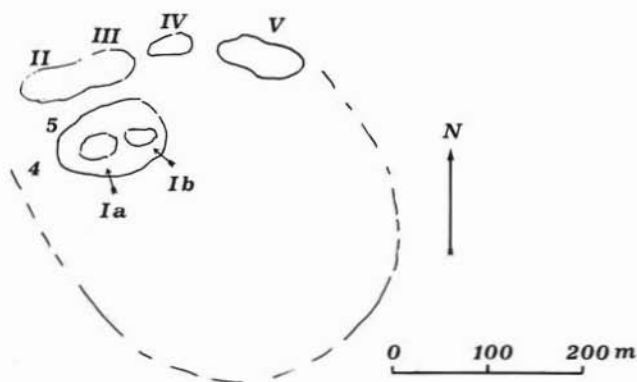


Fig. 1. — Cratere di Stromboli.
Fumarole campionate nel 1962.

decine di metri dal bordo. Fra i crateri IV e V si era aperto un nuovo cratere, indicato in fig. 2 con VI, mentre il cratere V appariva riempito da una frana a grossi blocchi. Sul fianco del cratere V si era

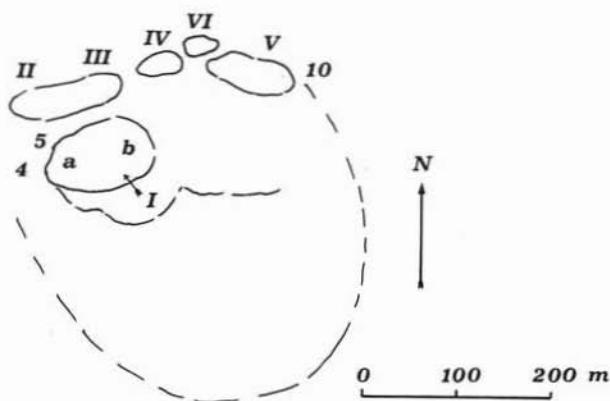


Fig. 2. — Cratere di Stromboli.
Fumarole campionate nel 1963.

aperta una fessura dalla quale usciva il vapore denso e bianco di una nuova fumarola, indicata in fig. 2 con il numero 10, e nella quale era stata osservata una temperatura di 312°C. In fig. 3 è disegnato il cratere di Stromboli, come si presentava nel 1963.

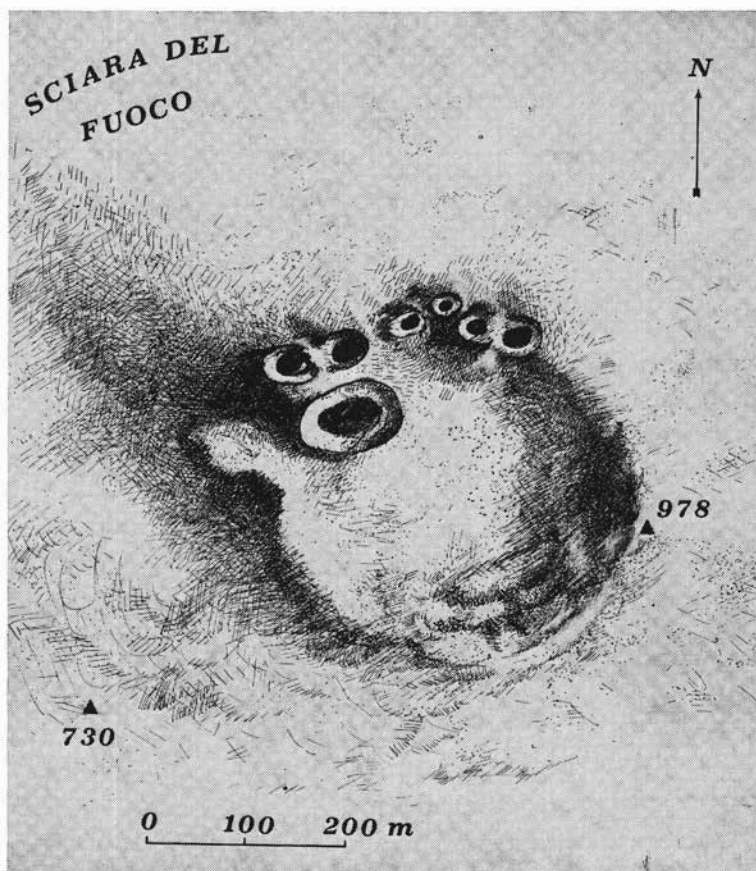


Fig. 3. — Cratere di Stromboli, nel 1963.

Campioni raccolti nell'aprile 1962:

C_6F_4 : materiale di colore giallastro chiaro, nel quale si trovano anche numerosi cristallini di augite frammentati. E' un miscuglio costituito essenzialmente di gesso e di anidrite.

C_8F_4 : massa igroscopica di colore giallo chiaro, con cristallini di augite frammisti. E' costituito essenzialmente di anidrite e di gesso.

C_2F_5 : « sublimato » costituito da minuti cristalli di colore giallo, igroscopici, mescolati a materiali sottili che sono risultati essere prevalentemente augite.

L'esame diffrattometrico ai raggi X di questo campione ha indicato trattarsi prevalentemente di halite.

La temperatura della fumarola nella zona nella quale sono stati raccolti i campioni sopra elencati era di 250°C circa.

Campioni raccolti nel maggio 1963:

C_3F_{10} , C_4F_{10} , C_5F_{10} e C_6F_{10} . Sono tutti rappresentati da efflorescenze bianche formate da cristalli aghiformi di salmiak.

b) *Materiali raccolti a Vulcano:*

1 V, 2 V, 3 V, 4 V, 8 V, 11 V, 12 V, 19 V, 21 V, 22 V, 32 V.

Questi campioni sono stati raccolti alle fumarole situate sull'orlo del Gran Cratere (versante NO e SO). Nella fig. 4 sono indicati i punti di prelievo quali risultano dalle note di terreno disponibili. La localizzazione dei campioni è qualitativamente corretta, ma non ci sono riferimenti topografici esatti a punti riconoscibili sul terreno.

Questi sublimati sono tutti costituiti da cristalli aghiformi bianchi di salmiak, che formano talora delle croste, assai compatte, dello spessore medio di 5 mm sul suolo attorno agli orifizi di uscita del gas. Il campione 8 V è un miscuglio di salmiak e di sassolite che sono stati raccolti, per quanto era possibile, separatamente. Qui si è studiato solo il salmiak. Esami qualitativi rivelano bromo anche nella sassolite che è probabilmente, a sua volta, più o meno mescolata con salmiak.

Poiché questa serie, assai numerosa, è rappresentata da campioni prelevati in epoche differenti, questi vengono elencati qui sotto in dettaglio ed in ordine cronologico.

Camp. 1 V, gennaio 1967; bordo della Grande Fossa di Vulcano.

Camp. 2 V, febbraio 1968; bordo della Grande Fossa di Vulcano.

Camp. 3 V, 4 V, 8 V, giugno 1969; bordo della Grande Fossa di Vulcano.

Camp. 12 V, aprile 1970; bordo della Grande Fossa di Vulcano.

Camp. 19 V e 21 V, ottobre 1970; bordo della Grande Fossa di Vulcano.

Camp. 32 V, luglio 1970; bordo della Grande Fossa di Vulcano.

La temperatura delle fumarole dalle quali provengono i campioni era in media di 195°C.

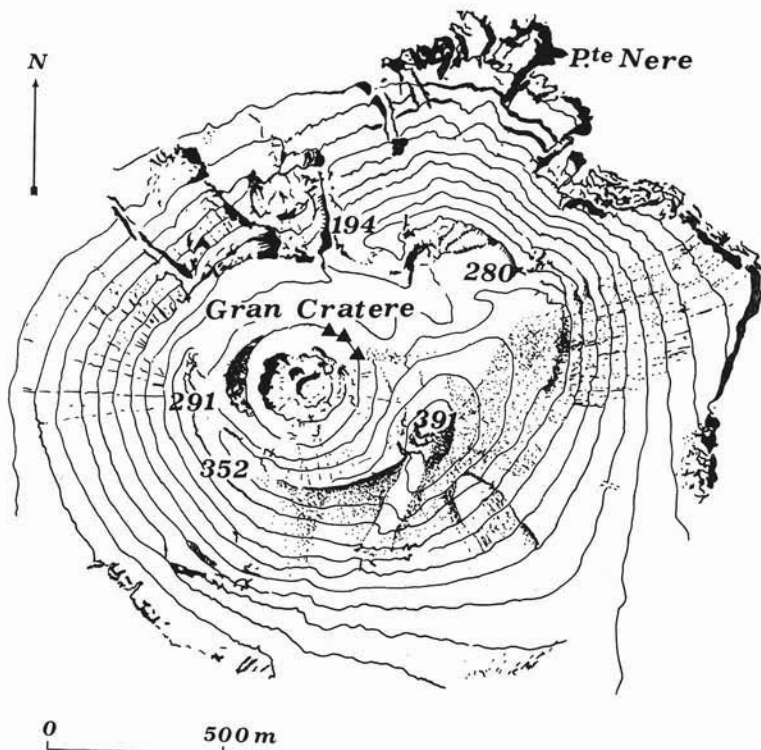


Fig. 4. — Cratere di Vulcano con indicazione delle fumarole campionate (indicate con un triangolo).

c) *Materiali provenienti dall'Etna:*

1 E, 2 E, 10 E, 12 E, 13 E.

Tutti i campioni sono stati raccolti nel settembre 1962, in corrispondenza di una grande fumarola sulla piattaforma che esisteva allora presso il cratere centrale, alla sommità del vulcano, fig. 5 ⁽²⁾.

⁽²⁾ La fotografia relativa alla fumarola campionata si trova in: Rittmann A. (1963) - Les volcans et leur activité, Masson et Cie Ed., Paris, pag. 33.

Sono croste od efflorescenze bianche, formate prevalentemente da salmiak; i campioni 12 E, 13 E contengono anche una piccola quantità di halite.

La temperatura delle diverse bocche di questa fumarola era compresa fra 160°C e 210°C.

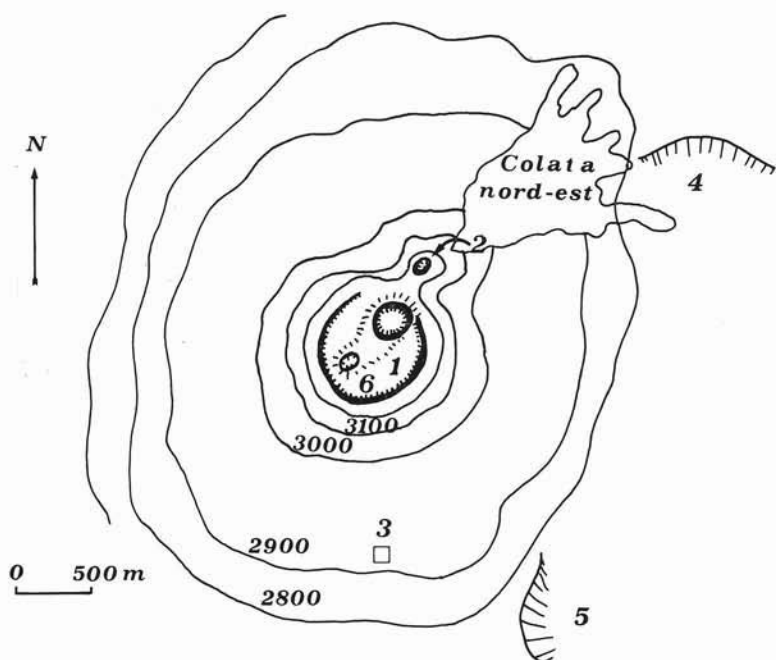


Fig. 5. — Cratere dell'Etna. 1: Cratere centrale; 2: Bocca N.E.; 3: Osservatorio; 4: Valle del Leone; 5: Valle del Bove; 6: Fumarole studiate nel 1962.

d) *Materiale dell'Alu.* Si tratta di un solo campione, costituito da cristallini bianchi di salmiak. Esso è stato raccolto da M. Martini nel corso di una missione diretta da G. Marinelli e H. Tazieff, nel gennaio-febbraio 1968.

La sua descrizione, insieme a quella del campo di fumarole studiate, si trova in una pubblicazione che presenta alcuni dati sui prodotti dell'attività vulcanica della catena dell'Erta Ale (Dancalia), (M. Martini, 1969).

e) *Condensati*. Sono stati analizzati anche tre prodotti di condensazione del getto di gas delle fumarole a salmiak di Vulcano (I. Elskens, F. Tonani 1970).

Essi corrispondono ai campioni 3 V, 4 V e 8 V, raccolti nel giugno 1969 ed al campione 11 V, raccolto nell'aprile 1970.

METODO DI DETERMINAZIONE DEL BROMO

Il dosaggio del bromo è stato effettuato mediante spettrografia di fluorescenza di raggi X. Sono state usate due procedure diverse secondo i casi: una con standard interno ed una per « aggiunta ».

I campioni per l'analisi sono stati prelevati da aliquote di minerale, conservato in pesafiltri entro essiccatore a CaCl_2 per lungo tempo.

a) I campioni a solfato di calcio, tutti con tenori di bromo inferiori allo 0,1%, sono stati analizzati con il metodo dello standard interno, già utilizzato e messo a punto in un lavoro precedente (G. Carobbi e N. Coradossi, 1962).

Il selenio, scelto come elemento di riferimento, è stato aggiunto sotto forma di SeO_2 , solido. E precisamente, sia ai campioni che alle miscele di riferimento, a concentrazione nota di bromo, è stato aggiunto il 2% in peso di SeO_2 .

Le miscele di riferimento sono state preparate pesando i diversi solfati, aggiungendovi, mediante microburetta, le quantità richieste di una soluzione titolata di bromo, preparata partendo da bromuro di potassio.

Queste miscele sono state poi essiccate sotto epiradiatore in quarzo, e quindi omogeneizzate in mortaio di agata.

Sono state preparate cinque miscele di riferimento corrispondenti alle seguenti concentrazioni di bromo nei campioni:

100 - 200 - 400 - 800 - 1000 ppm Br

I campioni e le miscele di riferimento venivano poste in apposite lastre di plexiglas e costipate per mezzo di una leggera pressione.

Si determinava poi l'intensità della radiazione di fluorescenza del bromo e dello standard interno (v. oltre).

In fig. 6 è riportata la retta di taratura costruita con i valori ottenuti da ripetute misure.

b) I campioni costituiti in prevalenza da cloruri hanno tenori di bromo spesso superiori allo 0,1%. E' dunque possibile sciogliere il campione e prelevare piccole aliquote sulle quali si può ancora determinare il bromo. Si è perciò preferito in questo caso seguire, almeno nelle sue linee essenziali, la procedura mediante aggiunta descritta da H. J. Rose e F. Cuttitta (1968).

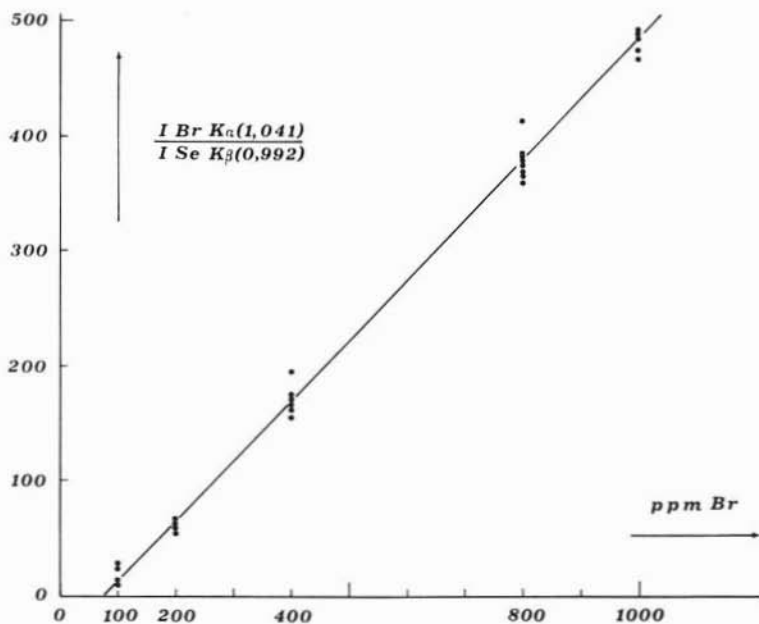


Fig. 6. — Curva di taratura utilizzata per la determinazione del bromo usando il selenio come standard interno.

Le soluzioni dei campioni sono state portate a volume in matraccio tarato, in modo da avere una soluzione corrispondente a circa 5 mg per ogni ml di soluzione del minerale, essiccato come sopra specificato.

E' stata quindi preparata una serie di soluzioni a contenuto noto di bromo (in forma di KBr). A queste è stata aggiunta anche una quantità di cloruro ammonico, esente da bromo, corrispondente a quella delle soluzioni da analizzare: in tal modo si è ritenuto di poter evitare l'esecuzione di quelle verifiche sull'effetto di matrice che sa-

rebbero altrimenti pur sempre necessarie, anche con il metodo di aggiunta.

Aggiungendo 0,1 ml di ciascuna soluzione a titolo noto di bromo ad 1 ml di soluzione del campione, si ottengono le diverse aggiunte di bromo, mentre per il resto le soluzioni sono identiche.

Ogni aliquota della soluzione così preparata è stata gocciolata per intero su 500 mg di polvere di cellulosa.

Sono state usate capsule di pyrex, rese idrofughe mediante trattamento con silicone, perché in tal modo la soluzione rimane tutta nella cellulosa e non si formano depositi di sale sul fondo del recipiente.

Per ogni campione sono state preparate cinque aliquote corrispondenti alle seguenti quantità di bromo:

$$x; x + 25 \mu\text{g Br}; x + 50 \mu\text{g Br}; x + 75 \mu\text{g Br}; x + 100 \mu\text{g Br}$$

oltre ad una prova « in bianco » con la soluzione di cloruro ammonico.

Dopo essiccamento sotto epiradiatore in quarzo, la polvere è stata omogeneizzata in mortaio di agata, quindi compressa sotto forma di pasticca spessa 1,5 mm, di 2,3 cm di diametro, che ha un'eccellente resistenza meccanica.

La tecnica ora descritta, che nel nostro caso è di applicazione particolarmente comoda, ha anche il vantaggio di eliminare in buona parte l'effetto matrice. Portando in soluzione il campione si eliminano eventuali impurezze, che spesso rimangono anche dopo un'accurata selezione al microscopio binoculare, come residui insolubili di roccia, cristallini di augite, e così via.

Infine, la radiazione di fondo che si ha con la matrice di cellulosa è talmente più bassa rispetto a quella del campione solido, che nonostante l'uso di quantità piccole (equivalenti a 5 mg del minerale) si possono raggiungere sensibilità uguali o maggiori.

Una delle curve di calibrazione costruita con i dati ottenuti per il metodo di « aggiunta » è riportata come esempio in fig. 7. In ascissa, sono riportate le concentrazioni; in ordinata, il numero di impulsi dovuti alla radiazione $\text{Br K}\alpha$, ottenuta sottraendo il fondo spettrale dall'intensità totale. Il fondo è stato stimato uguale all'intensità misurata nella porzione di spettro vicino alla riga $\text{Br K}\alpha$.

I risultati ottenuti con i due metodi descritti sono indicati nella tabella I.

Le determinazioni di bromo nei condensati sono state eseguite con la procedura di aggiunta descritta sopra.

Ciascun millilitro della soluzione è stato neutralizzato con NaOH, esente da bromo, quindi è stato evaporato nel solito modo su un supporto di cellulosa.

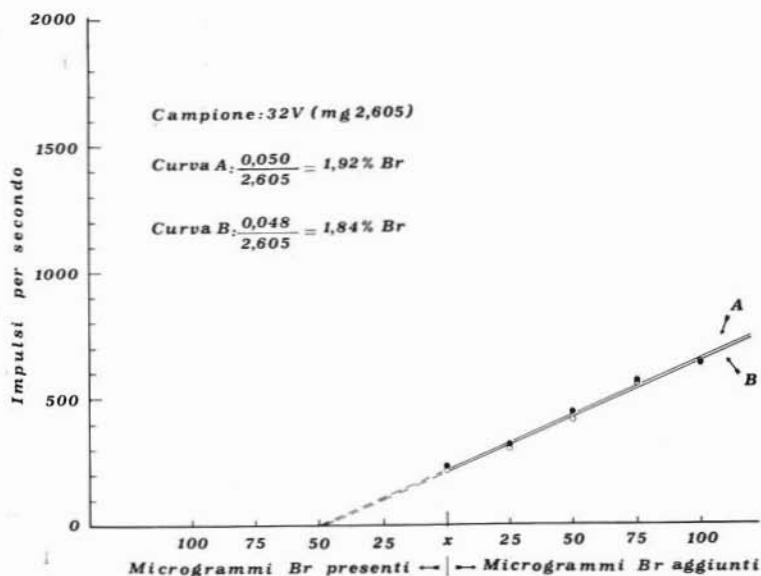


Fig. 7. — Esempio di curva di taratura ottenuta per la determinazione del bromo con metodo di aggiunta.

Registrazione degli spettri

Le registrazioni degli spettri di fluorescenza di raggi X sono state eseguite con l'apparecchio General Electric XRD-6.

Le condizioni strumentali sono le seguenti:

Anticattodo: wolframio.

Rivelatore: contatore a scintillazione, finestra 0,005" Be, cristallo 0,04 NaI.

Cristallo monocromatore: LiF ($2d = 4,028$).

Condizioni di eccitazione del tubo: 45 KV, 15 mA.

Riga analitica: Br $K\alpha$ (I° ordine), 2θ teorico = 29,96.

Riga di riferimento (quando utilizzata): Se $K\beta$ (I° ordine), 2θ teorico = 28,52.

Conteggio: statico, a tempo prefissato, sugli angoli corrispondenti alla massima intensità osservata delle righe.

Sensibilità e costante di tempo, secondo i casi.

METODO DI DETERMINAZIONE DEI CLORURI

Per la determinazione dei cloruri è stato usato il metodo volumetrico secondo Volhard, in una semplice versione semi-microchimica.

Il cloruro di argento è stato separato per centrifugazione, e l'eccesso di ioni argento titolato nel liquido sovrastante, sia nella stessa provetta, sia trasportandolo in un altro recipiente, ma comunque senza che il cloruro di argento potesse reagire con il solfocianuro di potassio.

Risultati delle determinazioni

I valori ottenuti sono riassunti nella tabella I. Essi mettono in evidenza, nei materiali studiati, delle differenze nel tenore di bromo e di cloro. Alcune di queste dipendono in modo ovvio dalla diversa natura mineralogica, altre no.

La concentrazione di un elemento « minore », in un dato materiale, non ha però molto significato se considerata in senso assoluto. Essa dovrà essere correlata almeno con quella dell'elemento di cui è vicariante.

Nel caso presente conviene considerare perciò il rapporto Br/Cl il cui valore esprime tanto il rapporto fra due elementi vicarianti quanto, in molti casi, il contenuto di bromo di una fase ben definita (cloruro di ammonio, di sodio e/o di potassio).

L'osservazione dei dati di tabella I indica che, mentre i sublimati di cloruro di ammonio raccolti all'Etna, a Vulcano ed all'Alu, hanno in media un rapporto Br/Cl di $3,2 \times 10^{-2}$, i sublimati, sempre a cloruro di ammonio, raccolti al cratere di Stromboli, hanno un rapporto medio Br/Cl di $1,27 \times 10^{-2}$.

La distribuzione di frequenza dei valori del rapporto Br/Cl, riportata in fig. 8 indica, appunto, l'esistenza delle due « popolazioni », corrispondenti ai rapporti sopra menzionati.

Le variazioni osservate non sembrano essere in relazione con il periodo di raccolta dei campioni, come indicano i rapporti trovati nei sublimati di Vulcano.

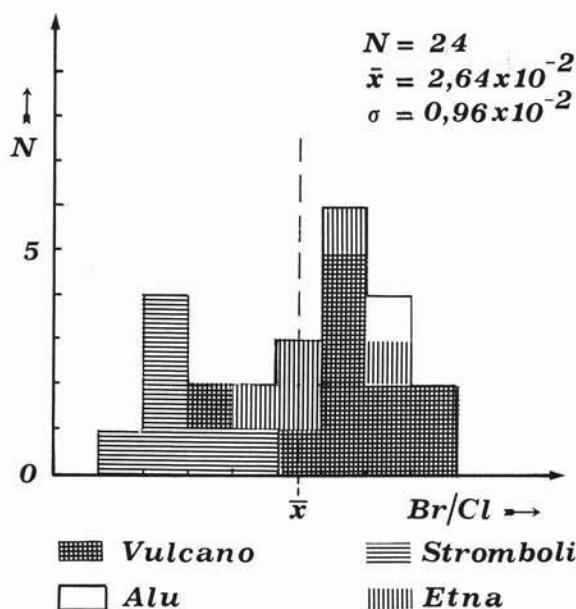


Fig. 8. — Istogramma che indica la frequenza del rapporto Br/Cl per i « sublimati » di Stromboli, Vulcano, Etna ed Alu.

Vi sono poi sublimati, costituiti da miscugli di cloruri e solfati, nei quali il contenuto di bromo è assai più basso. Il rapporto Br/Cl vi è tuttavia dello stesso ordine di grandezza come in tutti gli altri campioni.

Crediamo perciò che il bromo così trovato sia presente nei cloruri alcalini, difficilmente separabili nei materiali analizzati, anche se questi cloruri sono stati riconosciuti mineralogicamente in un solo caso. Il materiale analizzato è costituito infatti da masse di minuti cristalli, spesso deliquescenti.

Il rapporto Br/Cl nei condensati è nettamente inferiore al suo valore nei sublimati corrispondenti, come si vede bene in tabella I.

TABELLA I. — *Contenuto di bromo e di cloro nei sublimati di Stromboli, Vulcano, Etna, Alu ed in alcuni « condensati ».*

Campione	Natura mineralogica	Br%	Cl%	Br/Cl × 10 ²
STROMBOLI				
C ₆ F ₄ 1962	Gesso + anidrite	0,0165	9,79	1,68
C ₆ F ₄ 1962	Anidrite + gesso	0,0348	1,46	2,38
C ₂ F ₅ 1962	Halite + solfati	0,042	3,00	1,4
C ₉ F ₁₀ 1963	Salmiak	0,894	65,16	1,4
C ₁ F ₁₀ 1963	Salmiak	0,567	65,07	0,87
C ₆ F ₁₀ 1963	Salmiak	0,855	66,31	1,2
C ₆ F ₁₀ 1963	Salmiak	0,844	65,29	1,29
VULCANO				
1 V 1967	Salmiak	2,07	64,26	3,2
2 V 1968	Salmiak	2,19	54,08	4,0
3 V 1969 (giugno)	Salmiak	2,61	64,58	4,05
4 V 1969 (giugno)	Salmiak	2,42	67,65	3,58
8 V 1969 (giugno)	Salmiak + sassolite	2,04	64,81	3,15
11 V 1970 (aprile)	Salmiak	2,16	64,34	3,3
12 V 1970 (ottobre)	Salmiak	2,44	66,18	3,7
19 V 1970 (luglio)	Salmiak	1,75	64,64	2,7
21 V 1970 (luglio)	Salmiak + sassolite	0,84	53,54	1,56
22 V 1970 (luglio)	Salmiak	2,07	64,03	3,2
32 V 1970 (luglio)	Salmiak	1,88	64,28	2,9
ETNA				
1 E 1962	Salmiak	1,53	47,27	3,2
2 E 1962	Salmiak	2,32	64,51	3,6
10 E 1962	Salmiak + halite	1,50	61,51	2,4
12 E 1962	Salmiak + halite	1,43	57,10	2,5
13 E 1962	Salmiak + halite	1,72	61,87	2,8
ALU				
— 1968	Salmiak	2,25	66,10	3,4
Condensato 1969 (1)				0,05
Condensato 1970 (2)				0,12
Condensato 1970				0,17

(1) Condensato corrispondente ai campioni: 3 V, 4 V, 8 V.

(2) Condensato corrispondente al campione: 11 V.

Inoltre, se si confrontano i valori del rapporto Br/Cl nel condensato del gas e nel salmiak depositato intorno agli orifizi della stessa fumarola, si ottiene:

Anno di raccolta	$\frac{(\text{Br/Cl})_{\text{gas}}}{(\text{Br/Cl})_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$	T °C
1969	0,014	196
1970	0,044	194

E' evidente che una differenza nel tenore di bromo nella fase gassosa, nei due diversi prelevamenti (tab. I) è responsabile della differenza del rapporto di ripartizione.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Come si è detto, le determinazioni di bromo in gas e sublimati vulcanici sono poche.

Carobbi (1924) ha trovato nella silvite circa 200 ppm Br (Br/Cl circa $0,06 \times 10^{-2}$).

Carobbi e Coradossi (1962), hanno trovato negli alogenuri alcalini tenori compresi fra 145 e 367 ppm Br. In particolare, era stato osservato che il rapporto Br/Cl cresceva con la temperatura della fumarola da $0,025 \times 10^{-2}$ a $0,068 \times 10^{-2}$. Nei sublimati a cloruro ammonico erano presenti quantità variabili fra 620 e 1270 ppm Br, con un rapporto Br/Cl compreso fra $0,10 \times 10^{-2}$ e $0,19 \times 10^{-2}$.

Altri valori del rapporto Br/Cl sono riportati da Noguchi ed al. (1961), Mizutani (1962), ancora Noguchi ed al. (1963), Sugiura (1963), Yoshida ed al. (1965), per campioni di cloruro ammonico e di cloruri alcalini.

L'insieme delle informazioni che risultano disponibili si trova riassunta nelle tabelle II e III, rispettivamente per i sublimati e per i gas.

I dati a noi noti sulla ripartizione fra gas e salmiak, osservata direttamente, esistono solo per lo Showashinzan (Y. Mizutani, 1962) e per Vulcano (presente lavoro). Si tratta in tutti e due i casi di fumarole di media temperatura (intorno ai 200 °C); e solo nel secondo

TABELLA II. — *Rapporto Br/Cl in sublimati vulcanici.*

Località	Br/Cl $\times 10^2$ Cloruro ammonico	Br/Cl $\times 10^2$ Cloruro alcalino	Numero campioni
Vesuvio (1924) ⁽¹⁾		0,063	1
Vesuvio (1944) ⁽²⁾		0,047	7
Etna (1910) ⁽²⁾	0,19		1
Etna (1947) ⁽²⁾	0,14		2
Etna ⁽²⁾	0,095		2
Iwatesan ⁽⁴⁾	0,04-0,96		3
Showashinzan (1959) ⁽³⁾	3,26-3,55		2
Miyakejima ⁽⁵⁾	{ a) 0,18-0,75 { b) 0,35-1,02		
Miyakejima ⁽⁵⁾		0,05	1
Iwojima ⁽⁵⁾		0,12	2
Tokachidake ⁽⁵⁾	0,58		
Stromboli (1962)		1,82	3
Stromboli (1963)	1,19		4
Vulcano (1967)	3,2		1
Vulcano (1968)	4,0		1
Vulcano (1969)	3,59		3
Vulcano (1970)	2,89		6
Etna (1962)	2,9		5
Alu (1968)	3,4		1

⁽¹⁾ Carobbi G. (1924).

⁽²⁾ Carobbi G., Coradossi N. (1962).

⁽³⁾ Mizutani Y. (1962).

⁽⁴⁾ Noguchi K., Goto T., Ueno S., Ichikuni M. (1961).

⁽⁵⁾ Yoshida M., Makino I., Yonehara N., Iwasaki I. (1965).

caso si poteva disporre di informazioni esatte e dettagliate sulle precise relazioni di terreno fra il sublimato ed il getto di gas (I. Elskens ed al., 1970).

Riportiamo qui di seguito questi valori:

	NH ₄ Cl	gas
Showashinzan (1959)	$3,3 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-3}$
Vulcano (1969)	$3,6 \times 10^{-2}$	$0,5 \times 10^{-3}$
Vulcano (1970)	$3,3 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-3}$

In tutti e due questi casi l'arricchimento di bromo rispetto al cloro e nella fase solida rispetto al gas è piuttosto forte (circa cento volte a Vulcano nel 1969, circa venti volte a Vulcano nel 1970 ed allo Showashinzan nel 1959).

TABELLA III. — *Rapporto Br/Cl nei condensati di gas vulcanici.*

Località	Br/Cl $\times 10^2$	T °C
Showashinzan (1954) ⁽¹⁾	0,15 0,21 0,28	760 525 220
Showashinzan (1954-1960) ⁽²⁾	0,13 (0,09-0,22)	(813-187)
Showashinzan (1955) ⁽³⁾	0,30 0,31 0,27	760 525 220
Nasudake (1960-1966) ⁽³⁾	0,09 (0,009-0,26)	(489-97)
Miharayama (1959) ⁽²⁾	0,17 0,18	388 392
Issaikyoama (1956) ⁽²⁾	0,17	213
Issaikyoama (1958)	0,24 0,14	217 141
Kuju-Içyama (1960) ⁽²⁾	0,12	508
Sheveluch (cratere centrale) (1953, settembre) ⁽⁴⁾	0,027	280
Sheveluch (cratere centrale) (1953, dicembre) ⁽⁴⁾	0,29	210
Sheveluch (fumarole centrali) (1954) ⁽⁷⁾	0,10	260
Sheveluch (fumarole centrali) (1957) ⁽⁷⁾	0,08	240
Suelich (cupola, parte centrale) (1953) ⁽⁴⁾	0,1	295
Suelich (cupola, parte esterna) (1953)	1,24	180
Suelich (cupola) ⁽⁷⁾	0,037	360
Bylinkina (1952) ⁽⁷⁾	400,0	360
Bylinkina (corrente di lava) (1953) ⁽⁷⁾	151,0	220
Beliankin (1953) ⁽⁷⁾	3,08	520
Beliankin (corrente di lava) (1953) ⁽⁷⁾	21,8	640
Ebeko (cratere centrale) (1955) ⁽⁵⁾	18,43	100
Kilauea Iki (1959) ⁽⁶⁾	0,36	328
Santa Maria (1932) ⁽⁶⁾	0,02	300
Vulcano (1969)	0,05	196
Vulcano (1970)	0,15	194

⁽¹⁾ Nemoto T. ed al. (1957).

⁽²⁾ Sugiura T. ed al. (1963).

⁽³⁾ Honda F. (1970 a).

⁽⁴⁾ Basharina L. A. (1956).

⁽⁵⁾ Ivanov V. V. (1957).

⁽⁶⁾ White D. E. ed al. (1963).

⁽⁷⁾ Basharina L. A. (1965).

⁽⁸⁾ Oana S. (1962).

Dal punto di vista chimico, nella reazione di scambio:



il bromo tende effettivamente ad arricchirsi nella fase solida, e questo effetto, dato il segno del calore di reazione, deve essere maggiore a bassa temperatura. La tensione di vapore misurata per il bromuro di ammonio puro è, d'altra parte, circa dieci volte minore di quella del cloruro.

D'accordo con ciò, Mizutani (1962) aveva indicato nella differenza della tensione di vapore esistente fra NH_4Br ed NH_4Cl la causa dell'alto rapporto Br/Cl da lui osservato nei sublimati a cloruro di ammonio.

Più recentemente, Honda (1970) ha esaminato il problema considerando il valore della costante di equilibrio della reazione di scambio (1) ed ha analizzato la fase gassosa.

E' da tenere presente che il valore di questa costante riportato da Honda è stato ottenuto mediante calcolo nell'approssimazione di Nernst, mancando dati termodinamici per il calcolo rigoroso.

Inoltre, apparentemente Honda riporta nei suoi diagrammi il solo rapporto HBr/HCl , che è la costante di equilibrio della reazione (1) solo se si esclude la formazione di soluzioni solide. Oltre ad essere assai discutibile ciò toglierebbe molto significato alle concentrazioni ed al rapporto di ripartizione osservato nei solidi che verrebbero allora a dipendere da una quantità di fattori estensivi e locali.

Secondo l'interpretazione di Honda, i risultati ottenuti indicano che i rapporti HBr/HCl osservati nei gas vulcanici sono inferiori a quelli calcolati per la reazione (1); cioè in condizioni fumaroliche di bassa temperatura il bromuro di ammonio è instabile rispetto all' HBr e, contrariamente a quanto osservato, non dovrebbe aversi arricchimento di bromo nelle fasi solide.

Come si è detto, però, i calcoli di Honda sono basati sull'ipotesi che si tratti di due fasi solide pure, NH_4Cl e NH_4Br . Non crediamo che questo sia il caso durante la deposizione di NH_4Cl sublimato per attività fumarolica, tuttavia non sono state effettuate prove capaci di dimostrarlo.

Per il momento si preferisce trattare i nostri risultati qualitativamente, dato il loro piccolo numero e l'evidente dispersione delle osservazioni nella letteratura: sia questa dovuta ad errori di osservazione od a fattori naturali, non fa differenza a questo fine.

Anche così, tuttavia, rimangono motivi di perplessità. Il tenore relativo medio di bromo nei cloruri sublimati è simile al tenore medio rispetto al cloro nei gas. E' quasi impossibile che tutti abbiano prelevato « sublimati » in luoghi e momenti nei quali il bromo era scarso, e « condensati » in luoghi e momenti nei quali il bromo era abbondante, in un decina di casi diversi. E' tuttavia anche poco probabile che per l'appunto solo nei due casi nei quali sublimati e gas sono stati analizzati vi sia stato un rapporto di ripartizione diverso, del tutto anomalo. Specialmente se si considera la ripartizione fra gas e sublimati come un fenomeno fisico ben individuato e regolare, i dati sono contraddittori.

Se tutti i dati vengono accettati come sostanzialmente validi, a prescindere da queste perplessità, dobbiamo dire che normalmente il bromo si ripartisce equamente fra i gas ed i loro sublimati, ma che in qualche caso (e per l'appunto i pochi casi studiati in modo completo) si arricchisce nei sublimati.

I dati da noi ottenuti per Vulcano mostrano importanti variazioni nel rapporto di distribuzione ad un anno di distanza (1969-1970) e con fumarole apparentemente immutate per il resto, variazioni essenzialmente dovute ad un cambiamento di composizione della fase gassosa, che non trova riscontro in un mutamento parallelo nei sublimati.

E' chiaro che, in teoria, una deposizione parziale e frazionata, od una sublimazione completa in un solo stadio dovrebbe condurre a risultati diversi: eppure sublimati raccolti a Vulcano in condizioni di giacitura diverse non presentano grandi differenze fra loro.

In conclusione, tenuto conto della variabilità dei dati, le informazioni disponibili sono ancora troppo poche per tentare una sintesi dei risultati, ed un'analisi dettagliata dei fattori che agiscono localmente. Resta del tutto dubbio se variazioni nella composizione dei sublimati (che avrebbero il vantaggio di essere più facili da raccogliere) possano servire come un'indicazione di variazioni nella composizione del gas.

Convieni quindi per ora considerare l'arricchimento eccezionale del bromo in certi sublimati come un fenomeno locale, che non trova riscontro in regolarità geochimiche, ed occuparci solo del rapporto Br/Cl nelle emanazioni (sublimati o gas che siano). Questo rapporto è abbastanza costante nei cinque o sei vulcani per i quali sono disponibili dati, ad eccezione dell'Ebeko, Beliankin, e Bilinkina in Kamchatka, che presentano tenori di bromo assolutamente straordinari.

Per avere un valore ben definito con cui trattare, possiamo prendere la media aritmetica di questi dati, escludendo i valori anomali con $Br \gg Cl$, del Kamchatka; esso è perciò dell'ordine di $0,1-0,5 \times 10^{-2}$.

Considerazioni sulla natura, composizione e giacitura delle emissioni fumaroliche di media temperatura suggeriscono che esse risultino essenzialmente dall'ebollizione di acque saline profonde.

TABELLA IV. — *Rapporti Br/Cl nelle acque sotterranee (*)*.

Br/Cl $\times 10^2$		Br/Cl $\times 10^2$		Br/Cl $\times 10^2$	
Campi petroliferi a NaCl	0,50 0,30 0,35 0,10 0,08 0,43 1,20 0,29 0,16 0,10 0,50	Campi petroliferi a NaCl-CaCl ₂	0,37 0,53 0,32 0,59 0,55 0,81 1,40 0,05 0,52 0,20 0,00 0,46	Acque a solfati e bicarbonati	0,59 0,12 0,41 1,00 0,40 0,50
				Acque a NaCl e bicarbonati	0,35 0,08 0,10 0,38 0,51
Campi petroliferi tipo NaCl	0,04 0,14 0,26 0,10 0,07 0,04 0,73 0,78 0,27 0,16	Campi petroliferi tipo NaCl-CaCl ₂	0,18 0,06 0,32 0,19 0,05 0,34 0,00 0,80 0,00 0,43 0,12 0,21	Geyser vule.	0,37 0,01 0,02 1,30 0,03 0,16 0,36 0,00 1,10 0,15 0,19
Acqua mare	0,35				

(*) White D. E., Hem J. D., Waring G. A. (1963) - *Chemical composition of subsurface waters*. Data of Geochemistry, VI ed., Ch. F. Geol. Survey, Prof. Paper 440-F.

Nel caso dell' Isola di Vulcano, questo problema è stato esaminato più da vicino, ed i risultati ottenuti confermano tale ipotesi, nel caso particolare di questo vulcano.

I dati rilevanti per un' interpretazione delle determinazioni di bromo si trovano pertanto riuniti nelle tabelle IV e V (la prima riassume una compilazione di D. E. White (1963) relativamente ai rapporti Br/Cl nelle acque sotterranee; la seconda uno studio della ripartizione del bromo nei prodotti di evaporazione di bacini salati).

TABELLA V. — *Rapporto Br/Cl in prodotti solidi evaporitici.*

Natura mineralogica		Br/Cl × 10 ²
H ₂ O marina		0,35
Brines	Lago N° 5 ⁽¹⁾	0,33
NaCl	Lago N° 5 ⁽¹⁾	0,32-1,43
NaCl + MgSO ₄ · 7H ₂ O (KCl)	Lago N° 5 ⁽¹⁾	1,48-1,75
NCl + MgSO ₄ · 7H ₂ O + KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O	Lago N° 5 ⁽¹⁾	1,78-2,2
Evaporiti, Usol'sk	(Bacino Angara-Lena) ⁽²⁾	0,054
Evaporiti, Polovinkino	(Bacino Angara-Lena) ⁽²⁾	0,056
Evaporiti, Kutulik	(Bacino Angara-Lena) ⁽²⁾	0,04
Evaporiti, Tyret	(Bacino Angara-Lena) ⁽²⁾	0,064
Evaporiti, Atovsk	(Bacino Angara-Lena) ⁽²⁾	0,059
Evaporiti, Balykhtinsk	(Bacino Angara-Lena) ⁽²⁾	0,054
Evaporiti, Zayarsk	(Bacino Angara-Lena) ⁽²⁾	0,040
Salgemma + kainite ⁽³⁾	(camp. 1)	0,031
Salgemma + kainite	(camp. 2)	0,035
Salgemma + kainite	(camp. 3)	0,027
Salgemma + kainite	(camp. 4)	0,023
Kainite + salgemma	(camp. 5)	0,29
Salgemma + kainite	(camp. 6)	0,024
Kainite	(camp. 7)	0,59
Kainite	(camp. 8)	0,62
Kainite	(camp. 9)	0,7
Kainite + salgemma	(camp. 10)	0,35
Salgemma + kainite	(camp. 11)	0,06
Carnallite + salgemma	(camp. 12)	0,74

⁽¹⁾ Valyashko M. G. (1956).

⁽²⁾ Ogienko V. S. (1959)

⁽³⁾ Barbieri M., Penta A. (1968).

Si può osservare, dunque, che la maggior parte delle acque sotterranee ha un rapporto Br/Cl che corrisponde a quello dell'acqua marina, e comunque alla prima fase di cristallizzazione (deposizione di NaCl), con poca o nessuna differenziazione nella distribuzione del cloro e del bromo.

Alcune di queste acque contengono bromo e cloro in un rapporto tale, che si può pensare derivate dalla dissoluzione completa di salgemma dei primi stadi di precipitazione.

E' del tutto logico che queste due possibilità rappresentino la quasi totalità dei casi osservati.

In generale, quando un'acqua profonda si limita a bollire, fornisce un miscuglio di vapore e di gas pressoché neutro, fortemente arricchito di sostanze volatili come l'ammoniaca e l'acido borico, e quasi privo di cloruro (tranne per l'acqua trascinata con il gas).

Si trovano fumarole a cloruro ammonico spesso acide, e cioè con HCl ed HF oltre al cloruro ammonico, quando le parti superficiali permeabili ed aeree di apparati vulcanici (ed in genere di sistemi idrotermali) diventano sede di accumulazioni di solfo, acido solforico, anidride solforosa (secondo i casi).

Non è improbabile che gli alogeni provenienti dalle acque salate sotterranee vengano in questi casi liberati come idracidi. Secondo uno schema di questo tipo, il rapporto Br/Cl osservato nelle emanazioni vulcaniche studiate è perfettamente plausibile, visto che riproduce il valore di tale rapporto più diffuso nelle acque sotterranee, che più probabilmente possono essere all'origine di fumarole a cloruro ammonico.

Nel contesto descritto sopra, il valore del rapporto Br/Cl non può offrire una prova conclusiva di per sé.

Può essere utilizzato come un indizio che si somma con i molti altri già noti, e cioè: tenore di ammoniaca, presenza di acido borico, composizione della fase gassosa, nel caso specifico dell'isola di Vulcano.

Questa possibilità lascia spazio anche per casi eccezionali, con alti tenori di bromo, che potrebbero corrispondere ai rari, eccezionali arricchimenti osservati nelle « brines » dei campi di idrocarburi.

BIBLIOGRAFIA

- BARBERI M., PENTA A. (1968) - *Osservazioni geochimiche sulla serie evaporitica miocenica di San Cataldo (Caltanissetta)*. Per. Min., 37, 777-804.
- BASHARINA L. A. (1956) - *The fumaroles of Sheveluch volcano during Sept.-Dec. 1953*. Akad. Nauk SSSR, Lab. Vulk., Vulk Stantsii Biull., 24, 21-27.
- BASHARINA L. A. (1965) - *Gases of Kamchatka volcanoes*. Bull. Volc., 28, 95-105.
- CAROBBI G. (1924) - *Sulla presenza del bromo e del tallio nella silvite dell'eruzione vesuviana del 1906*. Ann. R. Oss. Vesuv., ser. III, 1.
- CAROBBI G., CORADOSSI N. (1962) - *Il bromo in alcuni prodotti fumarolici del Vesuvio e dell'Etna*. Atti Acc. Naz. Lincei, ser. VIII, 33, 3-12.
- ELSKENS I., TONANI F. (1970) - *Geochimica dei gas vulcanici per fini di previsione dell'attività vulcanica esplosiva*. Rapporto n. 1 - MARTINI M., TONANI F.: *Risultati del rilevamento geochimico*. Contratto C.N.R. 69.00544, Palermo.
- HITCHON B., BILLINGS G. K., KLOVAN J. E. (1971) - *Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin. III. Factors controlling chemical composition*. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 567-598.
- HONDA F. (1970 a) - *A possible process for the fluctuation of halogen abundances in fumarolic gases*. Geoch. J., 3, 187-200.
- HONDA F. (1970 b) - *Geochemical study of iodine in volcanic gases. II. Behavior of iodine in volcanic gases*. Geoch. J., 3, 201-211.
- IVANOV V. V. (1957) - *The present hydrothermal activity of the volcano Ebeko on the isle Paramushir*. Geochemistry, 1, 79-92.
- MARTINI M. (1969) - *Studio di prodotti fumarolici di alcuni vulcani della catena dell'Ertà Ale (Etiopia)*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 25, 79-92.
- MIZUTANI Y. (1962) - *Volcanic sublimates and incrustations from Showashinzan*. J. Earth Sc., Nagoya Univ., 10, 2, 149-164.
- NEMOTO T., HAYAKAWA M., TAKAHASHI K., OANA S. (1957) - *Report on the geological, geophysical, and geochemical studies of Showashinzan, Usu volcano*. Geol. Survey Japan, Dept. 170.
- NOGUCHI K., GOTO T., UENO S., ICHIKUNI M. (1961) - *Chemical components of fumarolic gases from Iwatesan volcano*. Bull. Volc. Soc. Japan (Kazan), 2nd ser., 5, 163-166.
- OANA S. (1962) - *Volcanic gases and sublimates from Showashinzan*. Bull. Volc., 24, 49-57.
- OGIENKO V. S. (1959) - *Distribution of bromine in the rock salt of the Angara-Lena salt basin and the possibility of finding potassium salts*. Geochemistry, 8, 893-900.
- ROSE H. J., CUTTITTA F. (1968) - *X-ray fluorescence spectroscopy in the analysis of ores, minerals, and waters*. Advance in X-ray analysis, 11, 23-39.
- SUGIURA T., MIZUTANI Y., OANA S. (1963) - *Fluorine, chlorine and iodine in volcanic gases*. J. Earth Sc., Nagoya Univ., 11, 2, 272-278.
- VALYASHKO M. G. (1956) - *Geochemistry of bromine in the process of salt deposition and the use of the bromine content as a genetic and prospecting criterion*. Geochemistry, 6, 571-589.
- WHITE D. E., WARING G. A. (1963) - *Volcanic emanations*. Data of Geochemistry, VI ed., Geol. Survey, Prof. Paper 440-K, pp. 22K e 23K.