

## CONSIDERAZIONI SULLA CONCENTRAZIONE E SULLA COMPOSIZIONE ISOTOPICA DELLA CO<sub>2</sub> PRESENTE NELLE MANIFESTAZIONI NATURALI E NELL'ATMOSFERA DELL'ISOLA DI VULCANO

BENEDETTO BADALAMENTI

Istituto di Geochimica dei Fluidi del C.N.R., 90100 Palermo

SERGIO GURRIERI, SERGIO HAUSER, FRANCO TONANI, MARIANO VALENZA

Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, via Archirafi 36, 90100 Palermo

**RIASSUNTO.** — Sono stati misurati, in tre differenti periodi, i tenori di CO<sub>2</sub> nell'aria nella zona di Vulcano Porto.

Sono stati altresì misurati i tenori di tale gas anche nella zona della Forgia Vecchia e lungo i canali ad essa adiacenti. In entrambi i casi è stato rilevato che i tenori di CO<sub>2</sub> risultano più elevati dei valori normali dell'aria. Sia la distribuzione che l'entità delle anomalie osservate risultano correlate a diverse cause quali: distanza dai centri di emissione, morfologia del terreno, condizioni atmosferiche.

È stato evidenziato che le aree morfologicamente depresse costituiscono zone di potenziale « gas hazard » dovuto all'accumulo di CO<sub>2</sub>.

Infine i dati isotopici sul  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  di tale gas consentono di affermare che la genesi di tale gas sia legata alla interazione tra fluidi idrotermali e sedimenti carbonatici. Le differenze isotopiche tra le varie manifestazioni (fumarole del cratere, fumarole della spiaggia di levante e mofete) vengono spiegate in termini di diversa interazione dei fluidi profondi con acquiferi più superficiali.

**ABSTRACT.** — The CO<sub>2</sub> content in the air of « Vulcano Porto » area was measured at three different periods of the year 1984.

It has been also measured in the « Forgia Vecchia » area and along the ravines near by. Both areas show amount of CO<sub>2</sub> higher than the normal atmospheric value. Several causes may be responsible of the observed anomalies: distance from the emission centres, geomorphological features and meteorological conditions.

Areas characterized by morphological depression might be zones of potential « gas hazard », due to CO<sub>2</sub> accumulation.

The carbon and oxygen isotopic composition of the analyzed carbon dioxide samples pointed out that the genesis of the gas is related to the interaction of hydrothermal fluids with carbonate sediments.

The isotopic differences among several manifestations (fumaroles of the crater and of the beach and mofetes) are explained as the effect of the different interactions between deep fluids and surface aquifers.

### Introduzione

È ben noto che tutte le aree vulcaniche attive sono soggette a più o meno intenso e diffuso degassamento.

Uno dei maggiori componenti presenti nella fase gassosa di alcune eruzioni esplosive, di fumarole, acque termali e non è l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) (BARNES and Mc COY, 1979; WHITE et al., 1973; JOHNSTON, 1978). Questo fatto giustifica ampiamente l'interesse di ricerca in aree vulcaniche volte a chiarire sia gli aspetti genetici di tale gas che la sua abbondanza (in termini di concentrazione nelle manifestazioni gassose ed in termini di quantità assoluta come flussi verso l'atmosfera) in relazione all'attività vulcanica.

L'Isola di Vulcano è sottoposta ormai da alcuni anni ad un'assidua sorveglianza geochimica al fine di seguirne l'evoluzione nell'attività vulcanica che, dall'ultima eruzione (1888-1890) è stata essenzialmente caratterizzata dalla presenza di una tipica attività fumarolica ed idrotermale più o meno intensa.

Allo stato attuale le principali manifestazioni presenti nell'Isola sono:

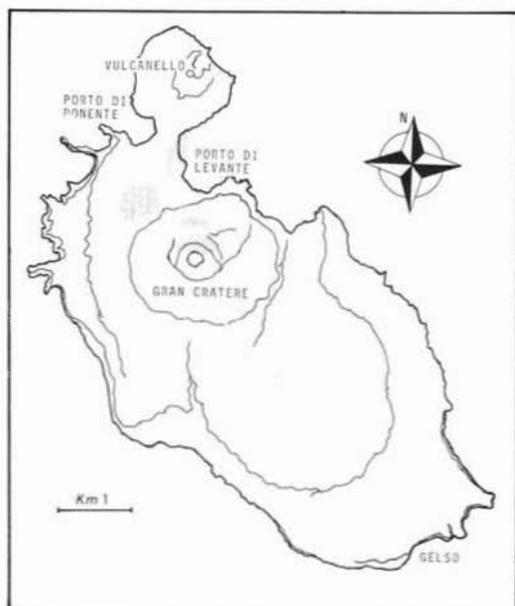


Fig. 1. — Ubicazione delle principali manifestazioni gassose nell'area di Vulcano Porto.

- a) le fumarole del Gran Cratere;
- b) le fumarole della Baia di Levante; le mofete in alcune zone di Vulcano Porto e lungo la costa dell'intera isola;
- c) le acque termali dei pozzi di Vulcano Porto.

In ciascuna di queste manifestazioni è presente un tenore di  $\text{CO}_2$  evidentemente variabile a seconda del tipo di manifestazione.

Negli ultimi mesi (da aprile 1984), si sono attivate (o comunque è aumentato l'output gassoso) delle « mofete » alla base del Gran Cratere e precisamente nell'area compresa tra il Camping Sicilia ed il Campo Sportivo. L'attivazione di queste zone di degassamento, ubicate all'interno dell'area più densamente popolata dell'isola, pone tra l'altro dei problemi non trascurabili di « gas habard » (CARAPEZZA et al., 1984).

Gli scopi di questo lavoro sono:

1) la valutazione delle principali aree esalanti e la definizione dei tenori di  $\text{CO}_2$  nell'atmosfera della zona di Vulcano Porto al fine di valutare potenziali rischi dovuti ad accumuli di gas;

2) la definizione dei valori  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  nella  $\text{CO}_2$  delle principali manifestazioni per tentare di capirne la genesi e le eventuali relazioni tra i circuiti di alimentazione.

### Aree esalanti e composizione dei gas

Come già detto nell'introduzione le principali manifestazioni gassose possono essere distinte in tre gruppi e precisamente: le fumarole del Cratere, quelle della spiaggia di Levante ed alcune mofete nella zona di Vulcano Porto. La composizione chimica dei gas secchi associati a queste manifestazioni è quella riportata nella tab. 1.

Mentre nella fig. 1 sono riportate le aree principali dove sono presenti le manifestazioni gassose.

Come si può vedere dai dati della tab. 1 il costituente principale per i diversi tipi di manifestazioni risulta comunque la  $\text{CO}_2$ . Per quanto concerne i problemi relativi a potenziali rischi dovuti ad accumulo di gas si è focalizzata l'attenzione alla zona di Vulcano Porto e alla zona della Forgia Vecchia perchè sono le aree esalanti più prossime al centro abitato.

Nei prossimi paragrafi verranno dati i risultati delle tre campagne di misure effettuate nel febbraio, maggio e luglio del 1984.

TABELLA 1

*Composizione chimica media dei gas secchi delle principali manifestazioni dell'Isola di Vulcano*

	cratere	spiaggia	mofete
$\text{CO}_2$	93	95	98
$\text{H}_2\text{S}$	2.8	2.4	-
$\text{SO}_2$	3.0	-	-
$\text{N}_2$	1.2	0.95	2
$\text{O}_2$	0.1	0.04	-
$\text{CH}_4$	$8 \times 10^{-4}$	0.14	-
$\text{H}_2$	$4 \times 10^{-3}$	1.2	-
$\text{CO}$	$2 \times 10^{-3}$	$13 \times 10^{-3}$	-
$\text{T}^\circ\text{C}$	300	98	30

Le concentrazioni sono espresse in % (in volume).

## Rilevamento dei tenori di CO<sub>2</sub> nella zona di Vulcano Porto

### Metodo di misura

Il contenuto di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera è stato determinato mediante uno spettrofotometro MIRAN IA della Foxboro Analytic, che può operare a diverse lunghezze d'onda e lunghezza della cella. Le condizioni strumentali a cui si è operato sono rispettivamente:

lunghezza d'onda	$\lambda$	= 4,29 Å
lunghezza della cella	$L$	= 3,75 m
fenditura (Slit)	$S$	= 1
sensibilità (range)	$R$	= 0,25
costante di tempo	$Ct$	= 4
registratore (sens.)	$F.S.$	= 1 volt
velocità carta	$Vc$	= 2 cm/min.

Con queste condizioni strumentali il limite minimo di rilevabilità è di 5 ppm di CO<sub>2</sub>. Le misure sono state effettuate in diversi punti dell'isola nell'aria a circa m 1,50 dal suolo. L'aria veniva aspirata mediante la pompa dello spettrometro che rinnova l'aria all'interno della cella in circa due minuti primi. Per ogni punto di misura si è registrato l'output dello spettrometro mediante un registratore a carta in modo da controllare l'andamento del segnale nel tempo e potere quindi controllare le eventuali variazioni indotte da cause esterne (per es. passaggio di automezzi).

Lo strumento è stato preventivamente tarato con miscele note di aria-CO<sub>2</sub>. La stabilità dello strumento è stata controllata durante il tempo delle misure ripetendo più volte le operazioni di taratura.

Oltre alle misure puntiformi si sono effettuati dei profili di concentrazione mediante misure continue ponendo la sonda di prelievo dell'aria nella parte anteriore del furgone e muovendosi ad una velocità costante di circa 100 mt/min.

Infine, durante l'ultimo ciclo di misure, in una zona compresa tra il Camping Sicilia ed il Campo Sportivo dove ad aprile era stata accertata la presenza di numerosi punti di emissione di CO<sub>2</sub>, si è misurato in un punto al suolo il contenuto di CO<sub>2</sub> continuamente per un periodo di 48 ore.

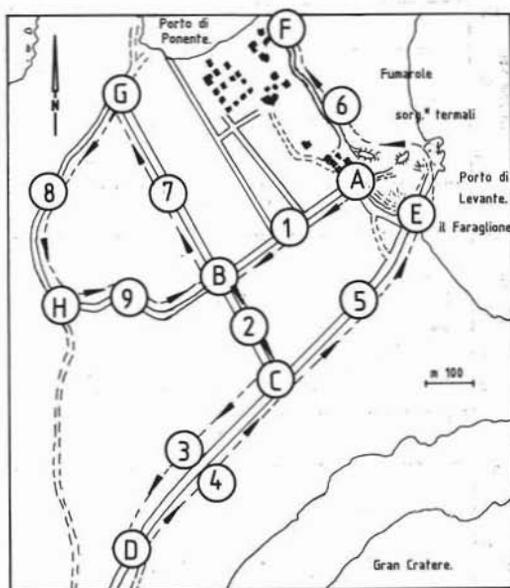


Fig. 2. — Percorsi lungo i quali sono stati effettuati i profili di concentrazione di CO<sub>2</sub>.

### Risultati dei profili di concentrazione

Durante la prima campagna (febbraio) si sono effettuati dei profili di concentrazione della CO<sub>2</sub> facendo delle misure continue col furgone in movimento ad una velocità pressochè costante di circa 100 m/min. I percorsi lungo cui si sono effettuate le misure sono riportati nella fig. 2. Tali percorsi sono stati suddivisi in nove profili (fig. 2, numeri da 1 a 9) e con delle frecce si sono indicati i versi di percorrenza, infine ogni profilo è delimitato anche da due lettere.

Le concentrazioni di CO<sub>2</sub> misurate in tali profili sono riportate nelle fig. 3 a e 3 b.

Come si può vedere da queste figure la concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'aria risulta quasi sempre al di sopra dei tenori normali (340 ppm vol.) mediamente di circa 50 ppm. Sono anche presenti dei picchi, comunque sempre al di sotto dei 100 ppm, la cui localizzazione dipende chiaramente da diversi fattori quali distanza dai centri di emissione, condizioni atmosferiche etc.

### Risultati delle misure puntiformi

Durante il 1984 sono state effettuate tre campagne di misure e precisamente la prima

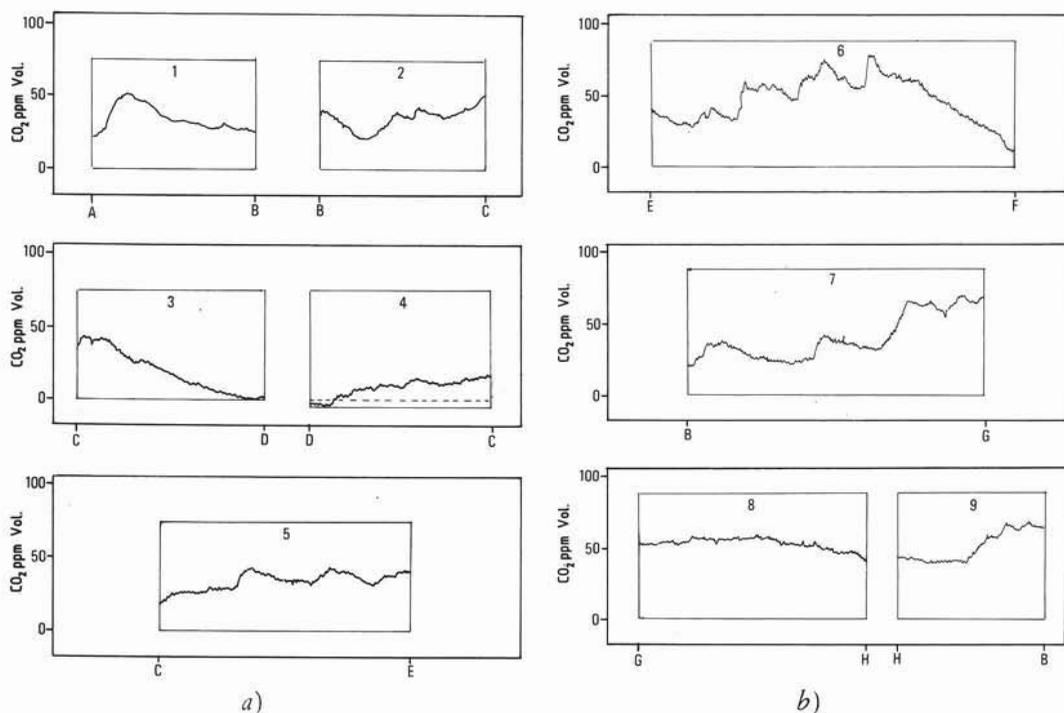


Fig. 3. — Profili di concentrazione di CO<sub>2</sub> lungo i percorsi indicati in fig. 2. Lo zero delle ordinate coincide con il tenore di CO<sub>2</sub> nell'aria di riferimento (340 ppm).

a febbraio, la seconda a maggio e infine l'ultima a luglio.

L'ubicazione dei punti di misura è riportata nella fig. 4; i relativi contenuti di CO<sub>2</sub> in eccesso rispetto all'aria di riferimento (340 ppm) sono riportati nella tab. 2.

Come già evidenziato dai profili di concentrazione anche le misure puntiformi confermano la presenza di una certa quantità di CO<sub>2</sub> nell'aria al di sopra dei tenori normali. Inoltre anche se le misure di cui si dispone sono limitate, si può intravedere la tendenza di un aumento nei tenori di CO<sub>2</sub> da febbraio a luglio. Tale aumento diventa inequivocabile nei punti da 8 a 11 di tab. 2. Tali punti ricadono in prossimità dell'area in cui si sono riattivate delle mofete, infatti alla fine di aprile di quest'anno venivano segnalati nella zona a nord del Camping Sicilia e precisamente lungo il bordo più settentrionale della cosiddetta colata del Campo Sportivo (fig. 4) la presenza di animali morti (uccelli, conigli, lucertole ecc.) e la contemporanea morte di alcune piante (ginestre ecc.). Questo fenomeno, segnalato dal sig. Enzo Muscarà agli

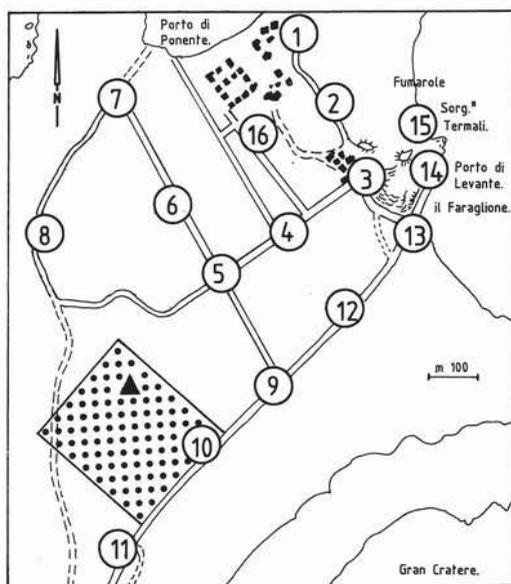


Fig. 4. — Ubicazione dei punti di misure discrete del contenuto di CO<sub>2</sub> nell'aria. L'area tratteggiata si riferisce a manifestazioni di CO<sub>2</sub> comparse nell'aprile 1984. Il triangolo indica l'ubicazione del punto in cui è stata effettuata la misura continua per 48 ore.

TABELLA 2  
Tenori di CO<sub>2</sub> relativi ai punti localizzati in fig. 4

Punto di misura	CO <sub>2</sub> in eccesso rispetto all'aria						Note per la localizzazione dei punti di misura
	23-2-84		3-5-84		3-7-84		
	ppm vol.	mg/m <sup>3</sup>	ppm vol.	mg/m <sup>3</sup>	ppm vol.	mg/m <sup>3</sup>	
1	0	0	25	50	5	10	Fine stradella "Sabbie Nere"
2	30	60	45	90	15	30	Di fronte Bar "Blue Moon"
3	50	100	60	120	50	100	Incrocio Cassa di Risparmio
4	0	0	50	100	20	40	Di fronte Chiesa
5	0	0	15	30	25	50	Incrocio panificio-Lanterna Blu
6	5	10	15	30	25	50	Metà strada panificio-Colonia marina
7	15	30	10	20	40	80	Incrocio Colonia marina
8	0	0	20	40	40	80	Albergo "Orsa Maggiore"
9	15	30	15	30	55	110	Incrocio strada per il Piano
10	n.d.	n.d.	15	30	60	120	Di fronte "Camping Sicilia"
11	0	0	15	30	60	120	200 mt. verso il Piano da Centrale ENEL
12	0	0	10	20	n.d.	n.d.	Di fronte Tabacchi Muscarà
13	0	0	20	40	n.d.	n.d.	Di fronte Bar Remigio
14	80	160	40	80	n.d.	n.d.	Centro Faraglioni
15	n.d.	n.d.	200	400	n.d.	n.d.	Accanto Stazione "IGF-IMPG"
16	10	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Alle spalle Hotel "Eoliano"
	Vento assente leggera pioggia		brezza da S-W (2-3 m/sec)		brezza incostante da W (2-3 m/sec)		Condizioni meteorologiche durante le misure

autori di questa nota, faceva scattare immediatamente un intervento a Vulcano per chiarire la natura dei fenomeni in corso.

Questo intervento è consistito nel determinare il contenuto di CO<sub>2</sub> nell'aria e in alcuni punti ad ovest del Camping Sicilia e precisamente all'interno dell'area caratterizzata dalla presenza di numerose ginestre secche. Sono state fatte diverse misure a varie quote dal suolo (fino a circa 2 mt) e sono stati individuati alcuni punti (buche delle dimensioni di una tana di coniglio) da cui fuoriusciva CO<sub>2</sub> al 98 %, il rimanente 2 % essendo costituito da aria.

I dati ottenuti possono sinteticamente riassumersi con i seguenti risultati:

a) presenza di diversi centri di emissione da cui fuoriesce essenzialmente CO<sub>2</sub> (98 %);

b) emanazione diffusa dal suolo. In zone pianeggianti la concentrazione di CO<sub>2</sub> è dell'ordine di 400 ppm (in vol.) in eccesso rispetto all'aria di riferimento (340 ppm) e quindi in valore assoluto è dell'ordine di 800 ppm. In zone morfologicamente depresse il tenore di CO<sub>2</sub> aumenta notevolmente di qualche ordine di grandezza in funzione di vari parametri quali: morfologia, condizioni atmosferiche, presenza di centri di emissione di cui al punto a);

c) il tenore di CO<sub>2</sub> al suolo è di 50-60 ppm in valore

Nella parte centrale di quest'area, in prossimità della casa del sig. Franco Campisi, si è registrato in continuo il tenore di CO<sub>2</sub> al suolo per la durata di 48 ore circa.

I risultati sono riportati in fig. 5. Come si può vedere da questo grafico il tenore di CO<sub>2</sub> subisce delle variazioni notevoli nell'arco delle 24 ore. Infatti si passa da valori di 200 ppm (in eccesso rispetto all'aria) durante il giorno a valori prossimi al migliaio di ppm. Tale valore massimo si registra con precisione intorno alle ore 21 (ora legale) per poi cominciare a decrescere fino a riportarsi ai valori iniziali intorno alle ore 5-6 del mattino. Come si può vedere questo andamento si ripete in modo pressochè identico per i due giorni presi in esame.

### Rilevamento dei tenori di CO<sub>2</sub> nella zona «Forgia Vecchia»

#### Metodo di misura

Il rilevamento ha carattere di cronico.

Le misure sono state effettuate sia in modo schematico, i risultati ottenuti sono

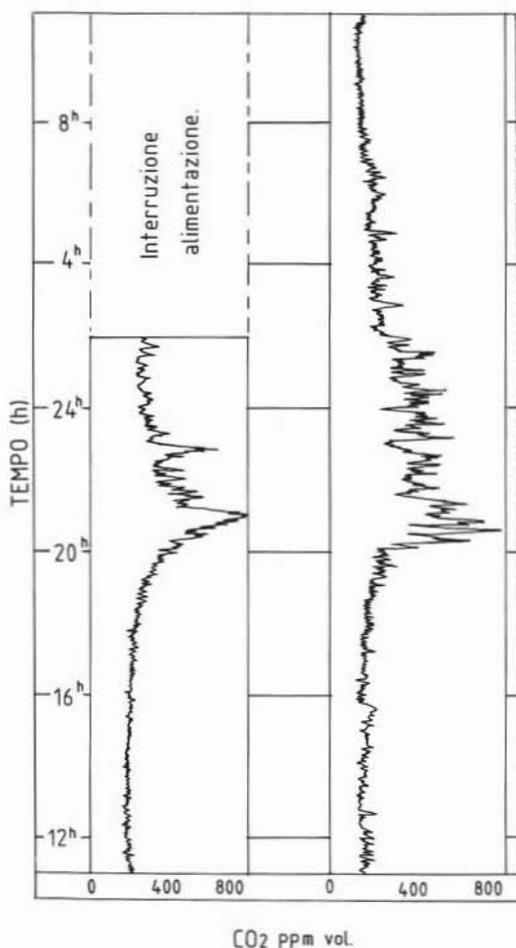


Fig. 5. — Regrazioni continue del tenore di  $\text{CO}_2$  al suolo dalle ore 11 a.m. del 7-7 alle ore 11 a.m. del 9-7-1984. Per l'ubicazione del punto di misura vedi fig. 4. Lo zero di concentrazione coincide con il tenore di  $\text{CO}_2$  nell'aria di riferimento (340 ppm).

In relazione ai tenori di  $\text{CO}_2$  misurati si sono usati tubi di diversa sensibilità (1%, 0,1%, 0,01%). Questi tubi, se opportunamente adoperati, consentono una facile ed accurata determinazione di  $\text{CO}_2$ . La precisione delle misure è del 10%, la sensibilità è in funzione del tipo di tubo impiegato.

### Risultati delle misure

Le fig. 3 e le fig. 7-8-9 mostrano, in forma grafica, i risultati ottenuti.

che al suolo, in varie fessure ed anfratti, ed in fori di circa 20 cm di profondità opportunamente fatti.

Anche questo rilevamento ha evidenziato la presenza di tenori di  $\text{CO}_2$  abbastanza alti anche se variabili e non confinabili in una ben definita area. Ciò potrebbe dipendere, a nostro avviso, da fattori ambientali quali per esempio la maggiore o minore possibilità di areazione dei siti. I grafici riportati in fig. 10, relativi ai rilevamenti 9a e 10a, ne sono un esempio.

Per minimizzare l'influenza di questi fattori esterni si sono effettuate delle misure in fori di circa 20 cm. Come è possibile vedere nelle fig. 7 e 8, laddove esistono misure sia al suolo che in buche, queste ultime hanno dato tenori molto più alti. Inoltre, nei punti dove è stata riscontrata una maggiore concentrazione di  $\text{CO}_2$  si è anche trovata, quasi sempre, una temperatura del suolo più alta. I valori misurati, dentro le buche, sono dell'ordine dei 40-50°C.

Anche in questo caso, la vegetazione è risultata essere un indice della maggiore o minore presenza di  $\text{CO}_2$ . Infatti in prossimità di vegetazione secca, i tenori non sono stati quasi mai inferiori al 3%. La stessa vegetazione secca, depositata sul terreno, sembra poter funzionare da trappola per la  $\text{CO}_2$ . Misure effettuate sopra e sotto un tale strato hanno mostrato variazioni di qualche ordine di grandezza.

Si è notato infine che variazioni di temperatura ambiente, e verosimilmente di pressione, possono determinare fenomeni di stratificazione del gas rispetto all'aria. È plausibile pensare, allora, che i canali caratterizzanti la « Forgia Vecchia » possono risultare, oltre che zone di emissione, anche zone di convogliamento del gas.

### Indagine isotopica

#### Metodo di campionamento

Sono stati raccolti dei campioni di gas delle fumarole del cratere, della spiaggia di levante e delle « mofete » presenti in prossimità del Camping Sicilia. Ad ogni sito di prelievo si è impiegata un'opportuna tecnica di campionamento.



Fig. 6. — Zone di rilevamento dei tenori di  $\text{CO}_2$  nell'area della «Forgia Vecchia» e limitrofe.

Infatti mentre nella spiaggia di levante si è convogliato il gas, gorgogliante nella vasca di fango, mediante un imbuto capovolto e quindi si è campionato utilizzando una tecnica analoga a quella normalmente usata per i gas liberi, al cratere si è proceduto in maniera differente. Dopo aver piantato un fiorretto metallico nella fumarola, il gas è stato canalizzato mediante un tubo Dewar e, dopo che il sistema era andato a regime, si è prelevato il gas con un portacampione precedentemente evacuato. Sono stati anche presi dei campioni a valle di un condensatore a etere

per separare la  $\text{CO}_2$  dalla  $\text{H}_2\text{O}$  ed apprezzare eventuali differenze con i campioni presi con la procedura precedente.

Nella zona delle « mofete » si è proceduto al campionamento connettendo un imbuto, posto nel punto di maggiore emissione, ed un portacampione in cui era stato fatto precedentemente il vuoto. Quando il sistema era a regime, il portacampione veniva aperto ed equilibrato con il gas presente nell'imbuto. Prima di richiudere il portacampione veniva data una leggera sovrappressione mediante una siringa.

TABELLA 3  
Tenori di CO<sub>2</sub> nella zona A di fig. 6

Nel canalone principale:		
N.	Conc. CO <sub>2</sub>	Note
1	0.1 % vol	al suolo
2	5.0 "	sotto un masso
3	0.3 "	al suolo, terreno giallo
4A	0.4 "	poco al di sotto del precedente
4B	7.0 "	zona fumarolizzata di colore rosso
5A	7.0 "	sulle pareti del canalone
5B	3.5 "	tubo Draeger infilato nella sabbia
Serie di calanchi più piccoli:		
6	0.1 "	in un piccolo valloncetto
7	0.15 "	vicino a ginestre con base ingiallita
8	0.6 "	sotto un enorme masso
9	4.0 "	punto caldo
10	3.3 "	risalendo, sotto un masso
11	0.4 "	risalendo, verso le ginestre gialle
12	0.4 "	scendendo, 200 m dal precedente sotto le ginestre
13	0.6 "	striscia di ginestre secche

Tutti i campioni sono stati purificati in loco mediante una linea portatile per la separazione dei gas. Sfruttando infatti varie miscele refrigeranti è stato possibile ottenere

un campione puro di CO<sub>2</sub> che in laboratorio è stato in seguito usato per la determinazione della sua composizione isotopica.

I valori ottenuti sono riportati secondo l'usuale notazione:

$$\delta\text{‰} = \frac{R_{\text{campione}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \cdot 10^3$$

ed i valori di  $\delta$  riferiti agli standard internazionali (PDB per il carbonio e SMOW per l'ossigeno).

#### Risultati delle misure

In tab. 4 sono riportati i risultati ottenuti. Vengono riportati a scopo di confronto, dei valori ottenuti in periodi precedenti.

I valori di  $\delta^{13}\text{C}$  variano da circa +2 a -2 ‰ per quanto riguarda il cratere e da circa +1 a -3 ‰ per Vulcano Porto.

I valori  $\delta^{18}\text{O}$  risultano più costanti, con un valore medio intorno a +19 ‰, per le fumarole di più alta temperatura, e +33 ‰ per i campioni di Vulcano Porto e per le fumarole di più bassa temperatura. Come è possibile notare vi sono delle marcate fluttuazioni temporali nel  $\delta^{13}\text{C}$  mentre risulta praticamente costante nel tempo il  $\delta^{18}\text{O}$ , anche se nettamente diverso tra il cratere e Vulcano Porto.

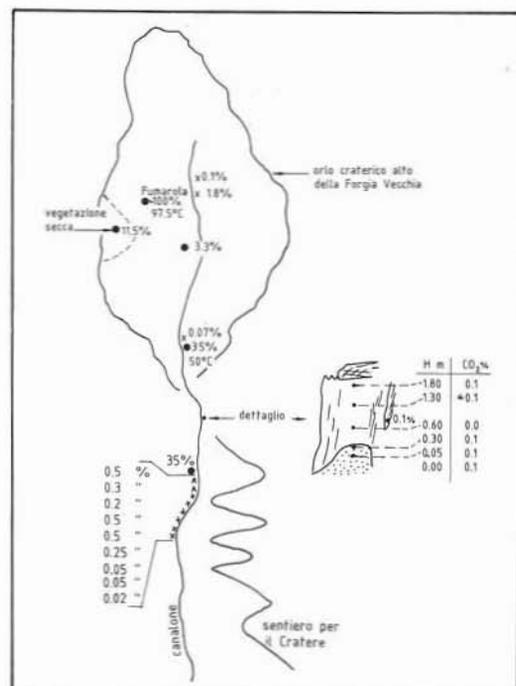


Fig. 7. — Tenori di CO<sub>2</sub> nella zona B di fig. 6. I simboli «x» e «o» si riferiscono a misure fatte rispettivamente nell'aria, o al suolo, e nei fori.

È noto che la composizione isotopica del carbonio della CO<sub>2</sub> può, in linea di massima, discriminare la sua origine. Per esempio, una CO<sub>2</sub> di origine organica ha un valore di δ<sup>13</sup>C compreso tra -30 e -15‰ (se non interessata in altre reazioni di frazionamento, CAROTHERS e KHARAKA, 1980) mentre una CO<sub>2</sub> proveniente dal degassamento del mantello superiore dovrebbe avere un intervallo tra -8 e -5‰ (PINEAU et al., 1976; MOORE et al., 1977). Una CO<sub>2</sub> proveniente

dalla decomposizione termica di carbonati marini ha invece un intervallo che va da -5 a +5‰, con un valore medio prossimo a 0‰ (CRAIG, 1953 e 1963).

Come si può vedere dalla tab. 4 i valori da noi finora ottenuti cadono tutti in quest'ultimo intervallo per cui è ragionevole pensare che questa sia la sua origine. Inoltre è possibile distinguere la CO<sub>2</sub> emessa dalle fumarole del cratere dalla CO<sub>2</sub> della spiaggia di levante e da quella delle « mofete » presenti

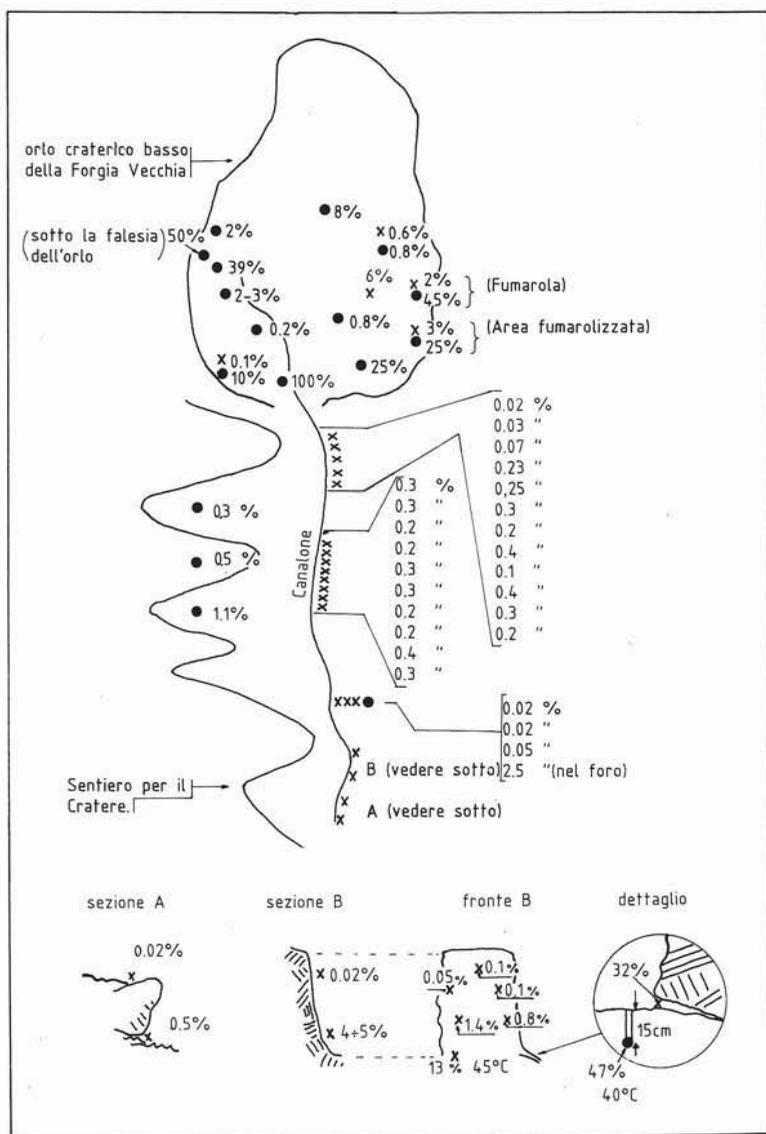


Fig. 8. — Tenori di CO<sub>2</sub> nella zona C di fig. 6. I simboli « x » e « o » si riferiscono a misure fatte rispettivamente nell'aria, o al suolo, e nei fori.

TABELLA 4

Valori della composizione isotopica della CO<sub>2</sub> nei gas fumarolici del cratere e nelle emanazioni di Vulcano Porto

Campioni del Cratere				
N°	data	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	note
1	Agosto 1978	-1.02	+19.0	Fumarola, T=232°C
2	"	-0.84	+19.0	Fumarola F5, T=303°C
3	"	-0.72	+19.3	" "
4	Gennaio 1983	-1.98	+20.3	Fumarola F5, T=285°C
5	Maggio 1983	-2.12	+21.2	Fumarola F5, T=288°C
6	"	-0.90	+22.4	Fumarola F1, T=210°C
7	"	-1.40	+20.4	Fumarola F5, T=276°C
8	"	-0.90	+36.4	Fum. dentro il cratere, T=113°C
9	Giugno 1983	-2.13	+11.9	Fumarola F5
10	Maggio 1984	+2.01	+23.7	Fumarola F5, T=331°C
11	"	+1.97	+17.9	" "
12	"	+1.84	+18.9	Fum. F5, T=331°C, a monte del condensatore
13	"	+2.17	+18.5	Fum. F5, T=331°C, a valle del condensatore
14	"	+1.99	+17.9	Frattura GBC, T=307°C
15	"	+1.87	+34.2	Fum. sul viottolo, T=98.8°C
16	Luglio 1984	-0.04	+19.3	Fum. F5, T=319°C, a monte del condensatore
17	"	-0.09	+19.3	come N.16
18	"	+0.26	+19.8	Fum. F5, T=319°C, a valle del condensatore
19	"	+0.29	+18.9	come N.18
Campioni di Vulcano Porto				
20	Agosto 1978	-0.59	+33.3	Spiaggia di Levante
21	"	-0.18	+33.8	" "
22	Maggio 1983	-2.10	+36.3	A mare, spiaggia di levante
23	"	-2.30	+33.7	Spiaggia di Levante, vasca con fango
24	Maggio 1984	-0.95	+31.7	come N.23
25	"	-0.75	+34.8	come N.25
26	"	-1.10	+31.4	Vasca accanto alla precedente
27	Luglio 1984	-2.81	+34.0	Vasca di fango, spiaggia di levante
28	"	-3.32	+35.1	come N.27
29	Maggio 1984	+0.22	+34.2	Mofete nella zona del Camping Sicilia
30	"	+1.25	+33.8	" " "
31	Luglio 1984	-0.97	+33.9	" " "
32	"	-0.27	+35.6	" " "
33	"	-1.48	+32.3	" " "
34	"	-0.89	+33.7	" " "

I valori sono espressi in  $\delta$  per mille e riferiti a PDB per il carbonio e SMOW per l'ossigeno. I campioni n. 6, 7, 8, 22 e 23 sono stati campionati ed analizzati da I. BARNES e W. EVANS dell'USGS, Menlo Park, California.

nell'area del Camping Sicilia. Infatti esistono anche se in misura contenuta, delle differenze nei relativi valori di  $\delta^{13}\text{C}$ .

Sembra plausibile ammettere che la sorgente profonda che alimenta i tre diversi tipi di manifestazioni sia la stessa e che i valori di  $\delta^{13}\text{C}$  di questa CO<sub>2</sub> « primaria » debbano essere prossimi a quelli riscontrati nelle fumarole del cratere. In tale caso i valori più negativi riscontrati nei gas delle

« mofete » e delle fumarole della spiaggia di levante sarebbero un chiaro indizio di riequilibrazioni che avvengono allorchè i gas interagiscono con acquiferi più superficiali. Inoltre il fatto che la CO<sub>2</sub> delle mofete sia più simile a quella del cratere che a quella della spiaggia fa pensare che la CO<sub>2</sub> primaria nella zona del Camping Sicilia, debba subire minori interazioni con acquiferi superficiali di quanto non avvenga nella zona della spiag-

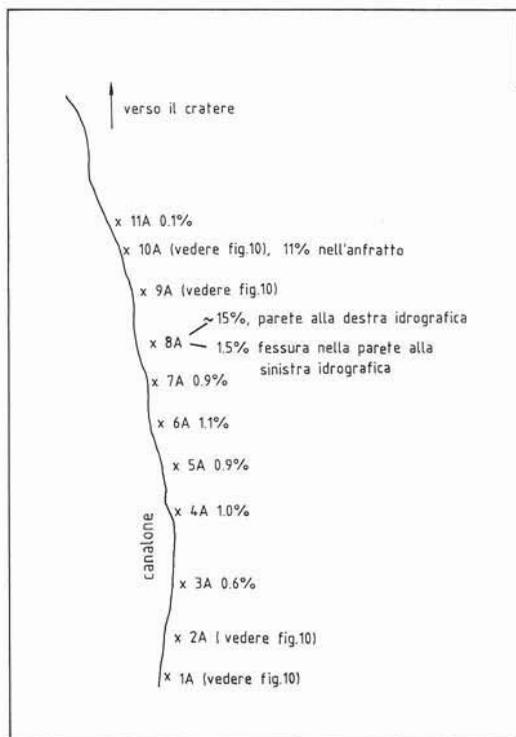


Fig. 9. — Tenori di CO<sub>2</sub> nella zona D di fig. 6.

gia di levante. Ciò, del resto, sarebbe anche in accordo con quanto osservato in un precedente studio (CARAPEZZA et al., 1983) riguardante la composizione isotopica dell'H<sub>2</sub>O dei pozzi di Vulcano.

Infine, anche se questo tipo di indagine è stata intrapresa da poco tempo, è possibile fare qualche considerazione sulle fluttuazioni temporali osservate soprattutto nell'area craterica. Ammettendo infatti che l'origine di questa CO<sub>2</sub> sia l'esito dell'interazione tra fluidi e sedimenti carbonatici, le variazioni isotopiche osservate in superficie potrebbero riflettere variazioni nel fattore di frazionamento che controlla la distribuzione isotopica del carbonio tra le possibili fasi presenti nel sistema. Un parametro che influenza tale fattore di frazionamento è evidentemente la temperatura. Pertanto le variazioni isotopiche potrebbero essere in prima approssimazione un indizio di variazione dei valori di temperatura in profondità e potrebbero quindi essere correlate alle variazioni dell'attività vulcanica.

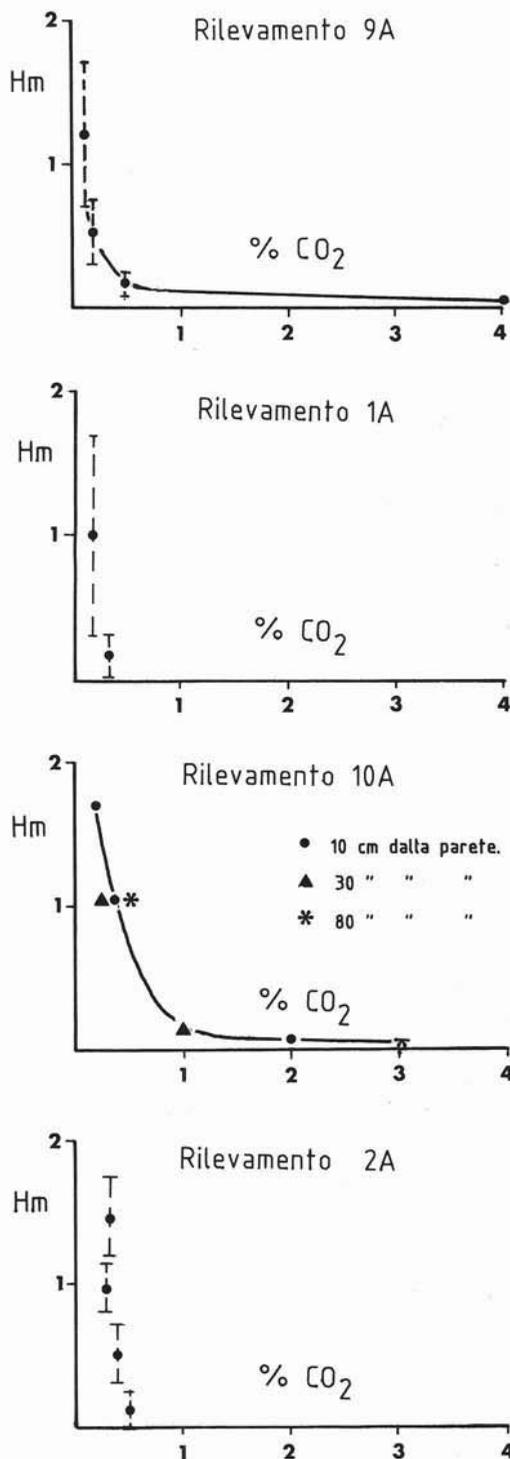


Fig. 10. — Gradienti verticali ed orizzontali dei tenori di CO<sub>2</sub> in alcuni punti di misura all'interno del canale della zona D di fig. 6.

### Considerazioni conclusive

Le misure effettuate hanno chiaramente messo in evidenza che il tenore di CO<sub>2</sub> nell'aria, nella zona di Vulcano Porto, risulta mediamente più elevato dei valori normali. Esistono delle aree in cui tale tenore si innalza di qualche ordine di grandezza rispetto ai valori normali. Tali aree sono generalmente poste in prossimità di manifestazioni gassose (fumarole, mofete). Un dato rilevante che controlla probabilmente l'accumulo della CO<sub>2</sub> è la morfologia del terreno. È stato infatti evidenziato che laddove esistono depressioni naturali (es. canali della Forgia Vecchia, zona limitrofa al Camping Sicilia) si ha un aumento del tenore di CO<sub>2</sub>. Tale tenore è anche funzione di altri parametri quali: distanza dai centri di emissione, condizioni atmosferiche etc. La presenza di queste zone preferenziali di accumulo di gas all'interno di una area abitata pone necessariamente dei problemi in termini di « gas hazard ». Basti

ricordare che proprio a Vulcano, pochi anni or sono, due bambini persero la vita per asfissia in una buca poco più profonda di un metro, perchè tale buca si era saturata con CO<sub>2</sub>.

Si ritiene pertanto estremamente utile la possibilità di monitorizzare il tenore di CO<sub>2</sub> nell'aria almeno in una serie di punti che allo stato attuale sono praticamente anomali nel tenore di tale gas. Inoltre i risultati ottenuti lungo i canali della Forgia Vecchia, indicano molto chiaramente come questi possano, sotto opportune condizioni, canalizzare la CO<sub>2</sub> verso le aree pianeggianti ai piedi del Gran Cratere.

Per quanto concerne la genesi della CO<sub>2</sub>, i dati isotopici acquisiti fanno propendere per un'origine metamorfica e più precisamente per una interazione tra fluidi e sedimenti carbonatici. Le variazioni temporali potrebbero essere un indizio di variazioni chimico-fisiche profonde probabilmente legate all'evoluzione dell'attività vulcanica.

### BIBLIOGRAFIA

- BARNES I., MC COY G.A. (1979) - *Possible role of mantle derived CO<sub>2</sub> in causing two « phreatic » explosions in Alaska*. *Geology*, 7, 434-435.
- CARAPEZZA M., DONGARRÀ G., HAUSER S., LONGINELLI A. (1984) - *Preliminary isotopic investigations on thermal waters from Vulcano Island, Italy*. *Miner. Petrogr. Acta*, 27, 221-232.
- CARAPEZZA M., NUCCIO P.M., VALENZA M. (1984) - *Scenario di possibili eventi vulcanici e loro conseguenze nell'isola di Vulcano (isole Eolie)*. IGF-CNR, Palermo, 20 giugno 1984.
- CAROTHERS W.W., KHARAKA Y.K. (1980) - *Stable carbon isotopes in oil-field waters, implications for the origin of CO<sub>2</sub>*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 323-332.
- CRAIG H. (1953) - *The geochemistry of the stable carbon isotopes*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3, 53-92.
- CRAIG H. (1963) - *The isotope geochemistry of water and carbon in geothermal areas*. E. Ton-  
giorgi (editor), *Nuclear Geology on Geothermal Areas*, Spoleto, 17-55.
- JOHNSTON D.A. (1978) - *Volatiles, magma mixing, and mechanism of eruption of Augustine Volcano, Alaska*. University of Washington, Ph. D. Dissertation, p. 177.
- MOORE J.B., BACHELDER J.N., CUNNINGHAM C.G. (1977) - *CO<sub>2</sub>-filled vesicles in mid-ocean basalt*. *J. Volcanol., Geotherm. Res.*, 2, 309-327.
- PINEAU P., LAVOY M., BOTTINGA Y. (1976) -  *$\delta^{13}C/\delta^{12}C$  ratios of rocks and inclusions in popping rocks of the Mid-Atlantic Ridge and their bearing on the problems of isotopic compositions of deep-seated carbon*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 29, 413-421.
- WHITE D.E., BARNES I., O'NEIL J.R. (1973) - *Thermal and mineral waters of non-meteoritic origin, California Coast Ranges*. *Geol. Soc. of Ann. Bull.*, 84, 547-560.