

P. FULIGNATI (\*), P. MARIANELLI (\*), A. SBRANA (\*)

## CONCENTRAZIONE E SPECIAZIONE DELL'ACQUA IN INCLUSIONI SILICATICHE DELL'ERUZIONE VESUVIANA DEL 472AD

**Riassunto** - Questo lavoro presenta nuovi dati di concentrazione e speciazione dell'acqua nei magmi vesuviani. L'eruzione presa in esame è quella del 472AD (eruzione di Pollena). Sono state studiate inclusioni silicatiche della frazione juvenile ed in rocce di cristallizzazione alla parete (sieniti a feldspatoidi) mediante spettroscopia FTIR. Le concentrazioni di acqua determinate ricoprono un ampio intervallo che va da 1,5 a 8,1% in peso, utilizzando valori dei coefficienti di assorbività molare di letteratura e calcolati appositamente per questo lavoro. Questa significativa variabilità è in accordo con le diverse condizioni chimico-fisiche di cristallizzazione dei minerali ospiti. I dati relativi alla speciazione dell'acqua in queste inclusioni evidenziano inoltre un generale accordo con gli andamenti sperimentali della speciazione nei vetri fonolitici.

**Parole chiave** - Inclusioni silicatiche, FTIR, speciazione dell'acqua, Vesuvio, eruzione di Pollena.

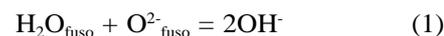
**Abstract** - *Water concentration and speciation in silicate melt inclusions of the 472AD Vesuvian eruption.* This work presents new data about water concentration and speciation in Vesuvian magmas. We studied silicate melt inclusions from juvenile products and from fooid-bearing syenite cognate xenoliths of the 472AD eruption (Pollena eruption) by using FTIR spectroscopy. Water concentration was measured by using molar absorptivity coefficients from literature compilation and values calculated in this work. A wide range (from 1.5 to 8.1 wt.%) of total water concentrations is observed. This large variability agrees with the different chemical-physical conditions of crystallization of host minerals. The water speciation for these inclusions shows a general agreement with the experimental relationships found in phonolitic glasses.

**Key words** - Silicate melt inclusions, FTIR, water speciation, Vesuvius, Pollena eruption.

### INTRODUZIONE

L'acqua è il componente volatile più abbondante presente nei magmi, e l'essoluzione di fasi acquose durante la decompressione del magma condiziona fortemente la dinamica eruttiva (Wilson, 1980; Woods, 1995; Zhang *et al.*, 1997a). La presenza di acqua disciolta nei magmi condiziona significativamente anche le proprietà reologiche dei liquidi silicatici come ad esempio

la viscosità (Hess & Dingwell, 1996), la densità (Lange, 1994) e la sequenza di cristallizzazione (Wyllie, 1979). Una corretta caratterizzazione dei processi magmatici richiede la determinazione accurata della concentrazione di acqua totale ( $H_2O_{tot}$ ) e delle singole specie acquose nei vetri silicatici. L'acqua infatti non è presente nel fuso silicatico semplicemente come bolle microscopiche di fluido intrappolato ma deve essere considerata come una vera specie chimica disciolta come dimostrato da Stolper (1982). Nei fusi silicatici l'acqua si trova disciolta come gruppi ossidrilici (OH) e come acqua molecolare ( $H_2O_{mol}$ ) in accordo con la reazione:



preceduta dalla dissoluzione eterogenea



(Mc Millan, 1994)

Le proporzioni di acqua disciolta come OH<sup>-</sup> o come  $H_2O_{mol}$  in funzione del contenuto totale di  $H_2O_{tot}$  possono condizionare la diffusività dell'acqua nei liquidi silicatici e nei vetri (Zhang & Stolper, 1991; Watson, 1994), ed il frazionamento degli isotopi dell'idrogeno tra fuso silicatico e frazione di vapore (Dobson *et al.*, 1989). Inoltre la speciazione dell'acqua nei fusi silicatici è funzione del tempo di raffreddamento e può essere utilizzata per stimare il tempo di raffreddamento delle rocce (Zhang *et al.*, 1997b). La spettroscopia all'infrarosso (IR) rappresenta una tecnica microanalitica rapida e non distruttiva per analisi quantitative di  $H_2O_{tot}$ ,  $H_2O_{mol}$  e OH, caratterizzata da elevata precisione ed accuratezza (Ihinger *et al.*, 1994).

Nel presente lavoro questa metodologia è stata utilizzata per determinare il contenuto in  $H_2O$  nei vetri relativi all'eruzione Vesuviana del 472AD. Sono state studiate una trentina di inclusioni vetrose a composizione fonolitica ospitate in cristalli provenienti da un campione della frazione juvenile (fonolite) e da uno xenolite di sienite a feldspatoidi (rocce che cristallizzano nelle porzioni periferiche della camera magmatica, Fulignati *et al.*, 1999).

(\*) Dipartimento di Scienze della Terra, via S. Maria 53, 56126 Pisa.

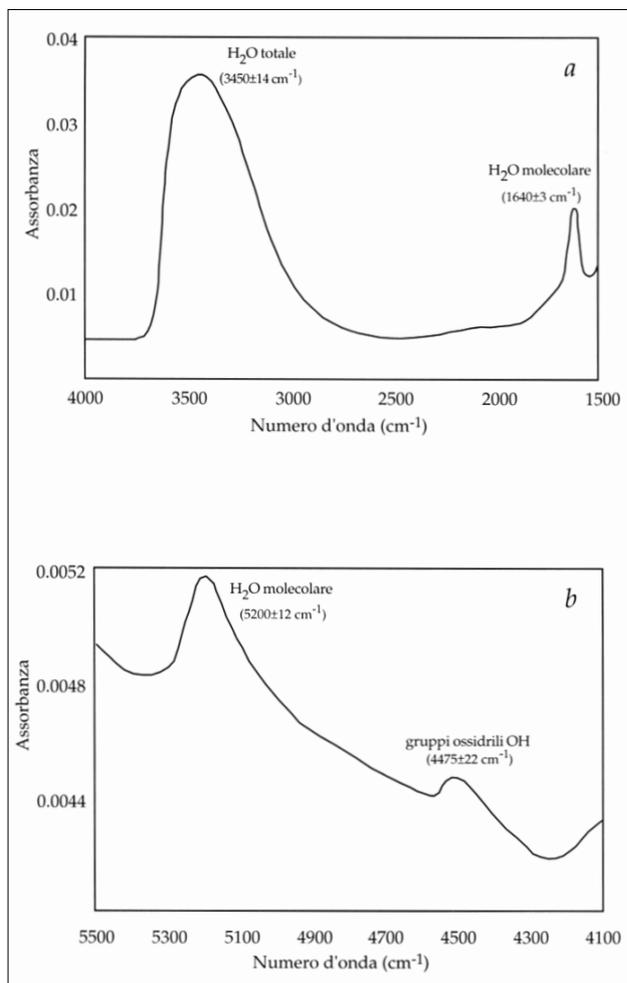


Fig. 1 - Spettro infrarosso di una inclusione silicatica studiata in questo lavoro (campione VS93-205i32E1): (a) bande di assorbimento relative all'acqua totale ( $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ ) ed all'acqua molecolare ( $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ ); (b) bande di assorbimento relative all'acqua molecolare ( $\sim 5200 \text{ cm}^{-1}$ ) ed ai gruppi ossidrilici ( $\sim 4500 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### TECNICHE ANALITICHE

È stato condotto uno studio petrografico di inclusioni silicatiche per la scelta di inclusioni idonee per lo studio in spettrometria infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR). Sono state selezionate inclusioni silicatiche (vetro + bolla di contrazione  $\pm$  minerali figli) di dimensioni superiori a  $20 \mu\text{m}$  e le inclusioni scelte sono state portate ad affioramento su entrambi i lati e lucidate su due superfici piano-parallele.

Il contenuto dei componenti volatili maggiori,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , disciolti nelle inclusioni vetrose è stato determinato mediante FTIR utilizzando uno spettrometro Nicolet 560 Magna collegato ad un microscopio Olympus presso il laboratorio di inclusioni fluide del Dipartimento di Scienze della Terra della Università di Pisa. Gli spettri sono stati raccolti con una risoluzione di 8

$\text{cm}^{-1}$  ed un numero di scansioni variabile tra 512 e 1024. Le percentuali di  $\text{H}_2\text{O}$  sono state determinate utilizzando la calibrazione usata da Newman *et al.* (1986). Le concentrazioni C sono state calcolate secondo la legge di Beer-Lambert (Ihinger *et al.*, 1994):

$$C = P_m A / d \rho \epsilon \quad (3)$$

dove  $P_m$  è il peso molecolare dell' $\text{H}_2\text{O}$ , A è l'assorbanza, d è lo spessore,  $\rho$  è la densità del vetro ed  $\epsilon$  è il coefficiente di assorbimento molare. Lo spessore dell'inclusione vetrosa analizzata è stato misurato otticamente al microscopio con un errore di  $\pm 2-3 \mu\text{m}$ .

#### RISULTATI E DISCUSSIONE

Gli spettri FTIR raccolti evidenziano i picchi relativi alle bande di assorbimento dell' $\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 1a, b). Poiché non sono stati evidenziati vantaggi nell'utilizzo delle assorbanze integrate rispetto alla misura dell'altezza dei picchi (Silver & Stolper, 1989), per quantificare le analisi abbiamo utilizzato l'altezza dei picchi per le bande di interesse. Nell'area spettrale corrispondente alle bande di assorbimento della  $\text{CO}_2$  (presente nei fusi silicatici speciatata come  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{CO}_{2(\text{mol})}$ ) lo spettro si presenta piatto; questo suggerisce che la concentrazione di  $\text{CO}_2$  è inferiore al limite di detezione (50-100 ppm). Il picco relativo alla banda di assorbimento a  $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$  (OH nei gruppi ossidrilici e nell' $\text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}$ ) è ben evidente in tutti i campioni analizzati (Fig. 1a) e risulta generalmente spostato verso energie più basse a causa del contenuto in silice (Silver *et al.*, 1990); questa banda viene comunemente utilizzata per la determinazione dell' $\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}$ . Anche il picco a  $1630 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}$ ) è sempre presente. I picchi relativi all' $\text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}$  a  $\sim 5200 \text{ cm}^{-1}$  ed all'OH a  $\sim 4500 \text{ cm}^{-1}$  sono osservabili solo nei campioni più spessi (Fig. 1b). Nei campioni più sottili l'assorbanza assoluta di queste due bande è troppo bassa e disturbata dalla sovrapposizione di frange di interferenza e non può essere misurata. Dove possibile, le concentrazioni di  $\text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}$  e OH sono state ricalcolate considerando l'altezza dei picchi a  $\sim 5200 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 4500 \text{ cm}^{-1}$  rispettivamente. I valori di  $\epsilon$  utilizzati sono quelli proposti per fonoliti sodiche da Carroll & Blank (1997). Questi valori sono utilizzabili anche per le fonoliti potassiche del Vesuvio, data la scarsa dipendenza composizionale delle assorbività molari relative a queste bande. Beherens *et al.* (1996) hanno infatti dimostrato che le differenze di assorbività molare tra vetri sodici e vetri potassici sono inferiori al 10%. Poiché i picchi relativi al  $\text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}$  a  $\sim 5200 \text{ cm}^{-1}$  e al OH a  $\sim 4500 \text{ cm}^{-1}$  sono osservabili solo in pochi campioni, l' $\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}$  per i rimanenti campioni è stata determinata sulla base dell'assorbanza relativa al picco a  $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 1). Per le bande a  $\sim 3550$  e  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ , sempre presenti nei nostri spettri, non sono però disponibili valori sperimentali di  $\epsilon$  per composizioni simili a quelle in esame. Il valore di  $\epsilon$  per la banda a  $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$  è stato ricalcolato in modo da ottenere una corrispondenza con i dati derivati dalle bande a  $\sim 5200$  e  $\sim 4500 \text{ cm}^{-1}$ . Il valore di  $\epsilon$  utilizzato per la ban-

Tab. 1 - Concentrazione di acqua totale (VS93-205, sienite; VS88-38, juvenile).

Campione	Spessore (µm)	Assorb. H <sub>2</sub> O <sub>tot</sub> (3550 cm <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>tot</sub> 3550 cm <sup>-1</sup> (wt.%)
VS93-205 i3 E2	23	0,502	2,23
VS93-205 i3 E3	23	0,481	2,14
VS93-205 i4 E1	25	0,479	1,96
VS93-205 i4 E3	25	0,508	2,08
VS93-205 i9 E2	32	0,658	2,09
VS93-205 i9 E3	32	0,571	1,81
VS93-205 i10 E1	18	0,366	2,08
VS93-205 i10 E3	18	0,378	2,15
VS93-205 i14 E2	18	0,296	1,71
VS93-205 i12 E2	17	0,680	4,09
VS93-205 i12 E3	17	0,679	4,09
VS93-205 i18 E2	20	0,458	2,34
VS93-205 i18 E3	20	0,466	2,38
VS93-205 i19 E3	19	0,275	1,52
VS93-205 i19 E4	19	0,250	1,38
VS93-205 i21 E1	21	0,332	1,60
VS93-205 i21 E2	21	0,328	1,58
VS93-205 i21 E3	21	0,346	1,67
VS93-205 i22 E1	15	0,252	1,75
VS93-205 i22 E2	15	0,250	1,73
VS93-205 i30 E2	54	0,683	1,29
VS93-205 F2 E1	20	0,276	1,41
VS93-205 F3 E1	18	0,371	2,11
VS93-205 F4 E1	32	0,658	2,10
VS93-205i31E2	18	0,467	2,65
VS93-205i31E3	18	0,425	2,42
VS93-205 i6 E1	16	1,151	7,36
VS93-205 i6 E3	16	1,100	7,03
VS93-205 i20 E1	14	1,118	8,17
VS93-205 i20 E2	14	1,090	7,96
VS93-205 i15 E1	19	0,721	3,99
VS93-205 i15 E3	19	0,740	4,09
VS93-205 i27 E1	19	0,607	3,27
VS93-205 i27 E2	19	0,586	3,15
VS93-205 i27 E3	19	0,599	3,22
VS93-205i32E1	39	1,254	3,29
VS93-205i32E2	39	1,227	3,22
VS88-38c2E1	35	1,155	3,38
VS88-38c2E2	35	1,146	3,35
VS88-38 F2 E1	16	0,415	2,74
VS88-38 F2 E2	16	0,390	2,57
VS88-38 F2 E3	16	0,421	2,78
VS88-38 F2 E4	16	0,384	2,53
VS88-38 F2 E5	16	0,393	2,59
VS88-38 F1 E1	16	0,423	2,70
VS88-38 F1 E2	16	0,430	2,75
VS88-38 F1 E3	16	0,422	2,70
VS88-38 i26 E1	23	0,511	2,27
VS88-38 i26 E2	23	0,564	2,51

da a ~3550 cm<sup>-1</sup> è stato calcolato utilizzando la legge di Beer-Lambert, considerando il valore di H<sub>2</sub>O<sub>tot</sub> determinato dalla somma di H<sub>2</sub>O<sub>mol</sub> e di OH. Il valore di ε<sub>3550</sub> ottenuto è di 69 ± 3 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> che è statisticamente consistente con i valori di 67 e 70 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> proposti da Stolper (1982) e Silver & Stolper (1989) per basalti e rioliti. Per quanto riguarda l'assorbività molare relativa alla banda a ~1630 cm<sup>-1</sup>, è stato calcolato un valore di ε = 25 ± 3 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> sulla base della costanza del rapporto tra assorbanze per unità di

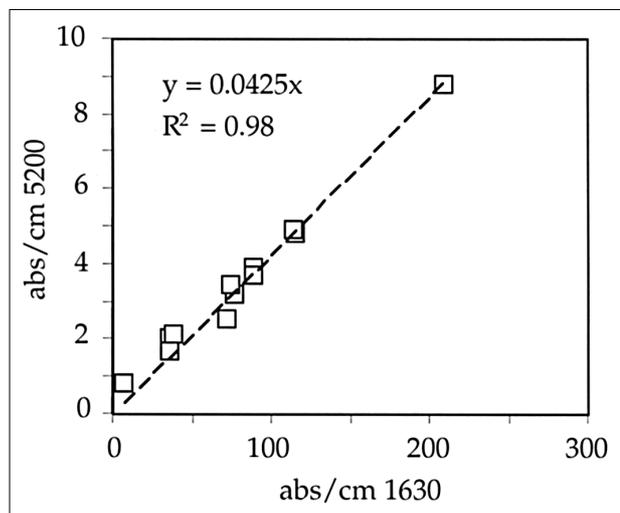


Fig. 2 - Correlazione lineare tra le assorbanze normalizzate allo spessore dell'inclusione relative alle bande a ~5200 cm<sup>-1</sup> e 1630 cm<sup>-1</sup>.

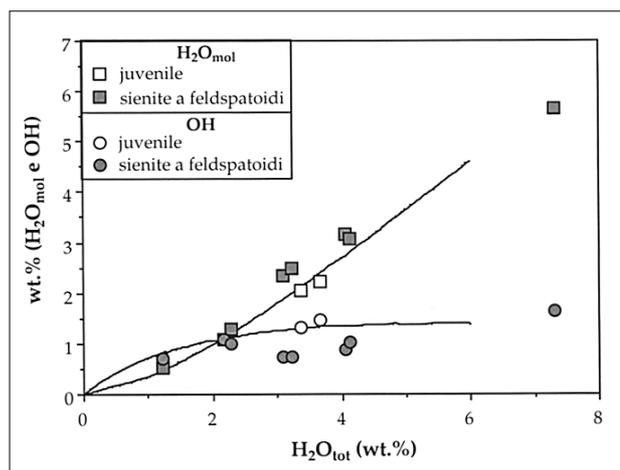


Fig. 3 - Concentrazioni di acqua molecolare (quadrati) e gruppi ossidrilici (cerchi) rispetto al contenuto totale di acqua. Le curve rappresentano le relazioni H<sub>2</sub>O<sub>mol</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>tot</sub> e OH-H<sub>2</sub>O<sub>tot</sub>.

spessore e gli ε per le bande a ~5200 e ~1630 cm<sup>-1</sup> ( $\text{abs}_{5200}/\text{abs}_{1630} = \epsilon_{5200}/\epsilon_{1630}$ ) dimostrata da Newman *et al.* (1986) ed osservata anche nel nostro caso (Fig. 2, Tab. 2).

Le concentrazioni di acqua nelle inclusioni studiate sono molto variabili e ricoprono un intervallo che va da 1,5 a 8,1% in peso (Tab. 1). I dati relativi alla speciazione dell'acqua in queste inclusioni (Tab. 2) evidenziano un generale accordo con gli andamenti teorici della speciazione nei vetri proposta da Silver *et al.* (1990) con un regolare aumento di acqua molecolare con l'aumentare del contenuto totale in acqua ed un aumento asintotico del gruppo ossidrilico fino ad un valore massimo di circa 1,5% in peso (Fig. 3). Questi

Tab. 2 - Speciazione dell'acqua e concentrazione totale di H<sub>2</sub>O, calcolata come somma di H<sub>2</sub>O<sub>mol</sub> e OH.

Campione	Spessore ( $\mu\text{m}$ )	Assorb. H <sub>2</sub> O <sub>mol</sub> (5200 cm <sup>-1</sup> )	Assorb. OH (4500 cm <sup>-1</sup> )	Assorb. H <sub>2</sub> O <sub>mol</sub> (1630 cm <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>mol</sub> 5200 cm <sup>-1</sup> (wt. %)	OH 4500 cm <sup>-1</sup> (wt. %)	H <sub>2</sub> O <sub>tot</sub> (5200+4500 cm <sup>-1</sup> ) (wt. %)
<b>Sienite a feldspatoidi</b>							
VS93-205 i3 E2	23	0,005	0,004	0,082	1,28	1,00	2,29
VS93-205 i3 E3	23	0,005	0,003	0,090	1,37	0,92	2,28
VS93-205 i30 E2	54	0,004	0,006	0,037	0,52	0,71	1,23
VS93-205 F4 E1	32	0,005	0,005	0,114	1,08	1,09	2,18
VS93-205 i6 E3	16	0,014	0,004	0,335	5,65	1,65	7,30
VS93-205 i15 E1	19	0,009	0,003	0,213	3,09	1,03	4,12
VS93-205 i15 E3	19	0,009	0,003	0,213	3,16	0,89	4,05
VS93-205i32E1	39	0,015	0,004	0,350	2,50	0,73	3,23
VS93-205i32E2	39	0,014	0,004	0,347	2,35	0,74	3,10
<b>Juvenile</b>							
VS88-38c2E1	35	0,011	0,007	0,270	2,05	1,32	3,37
VS88-38c2E2	35	0,012	0,008	0,260	2,22	1,45	3,67

dati di speciazione dell'acqua concordano bene (anche per elevate concentrazioni totali di acqua) anche con i dati sperimentali di Carroll & Blank (1997) ottenuti su fonoliti sodiche e con i dati di Cioni (2000) ottenuti su fonoliti potassiche del Vesuvio (eruzione del 79AD).

La speciazione dell'acqua nei campioni studiati mostra alcune piccole differenze tra le inclusioni della frazione juvenile e quelle provenienti dalle rocce di parete. Queste ultime mostrano generalmente un contenuto in H<sub>2</sub>O<sub>mol</sub> più elevato ed in OH più basso rispetto a quelli teorici (Fig. 3). Le inclusioni presenti nella frazione juvenile, al contrario, cadono sulle curve teoriche. La dissociazione dell'acqua in un fuso silicatico (vedi equazione 1) dipende direttamente dalla temperatura (Mc Millan, 1994 e riferimenti citati), di conseguenza al variare della temperatura, il rapporto tra le specie OH/H<sub>2</sub>O tende a riequilibrarsi fino alla temperatura di chiusura del sistema che corrisponde alla temperatura di transizione vetrosa (la transizione vetrosa è una barriera cinetica che divide il comportamento dei fusi silicatici in due tipi, liquido e vetroso; Dingwell & Webb, 1990). La temperatura di transizione vetrosa è direttamente proporzionale alla velocità di raffreddamento (Dingwell & Webb, 1990). L'abbondanza relativa dei gruppi ossidrilici presenti nei vetri è quindi legata alla velocità di raffreddamento. In accordo con questi risultati Silver *et al.* (1990) hanno interpretato lo spostamento dei dati di speciazione dell'acqua in rioliti, rispetto alle curve teoriche, come dovuti ad un raffreddamento relativamente lento. Nel caso delle inclusioni silicatiche presenti nelle sieniti a feldspatoidi studiate in questo lavoro, la distribuzione dei dati di speciazione di acqua rispetto alle curve teoriche (Fig. 3) potrebbe indicare un raffreddamento meno rapido rispetto a quello che ha interessato la frazione juvenile.

#### RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano Massimo D'Orazio per i commenti ed i suggerimenti che hanno contribuito a migliorare la qualità del manoscritto. La ricerca è stata svolta con il contributo finanziario del GNV-INGV.

#### BIBLIOGRAFIA

- Behrens H., Romano C., Nowak M., Holtz F., Dingwell D.B., 1996. Near-infrared spectroscopic determination of water species in glasses of the system MAI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (M = Li, Na, K): an interlaboratory study. *Chem. Geol.* 128: 41-63.
- Carroll M.R., Blank J.G., 1997. The solubility of H<sub>2</sub>O in phonolitic melts. *Am. Mineral.*, 82: 549-556.
- Cioni R., 2000. Volatile content and degassing processes in the AD 79 magma chamber at Vesuvius (Italy). *Contrib. Mineral. Petrol.* 140: 40-54.
- Dingwell D.B., Webb S.L., 1990. Relaxation in silicate melts. *Eur. J. Mineral.* 2: 427-449.
- Dobson P.F., Epstein S., Stolper E.M., 1989. Hydrogen isotope fractionation between coexisting vapor and silicate glasses and melts at low pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53: 2723-2730.
- Fulignati P., Marianelli P., Sbrana A., 1999. Essoluzione di una fase fluida ipersalina dalle porzioni periferiche della camera magmatica dell'eruzione Vesuviana del 472AD. Evidenze dallo studio delle inclusioni fluide. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.* 106: 55-60.
- Hess K., Dingwell D.B., 1996. Viscosities of hydrous leucogranitic melts: A non-Arrhenian model. *Am. Mineral.* 81: 1297-1300.
- Ihinger P.D., Hervig R.L., Mc Millan P.F., 1994. Analytical methods for volatiles in glasses. In: Carroll M.R., Holloway J.R. (eds). Volatiles in magmas. *Rev. Mineral.* 30: 67-121.
- Lange R.A., 1994. The effect of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and F on the density and viscosity of silicate melts. In: Carroll M.R., Holloway J.R. (eds). Volatiles in magmas. *Rev. Mineral.* 30: 331-369.
- Mc Millan P.F., 1994. Water solubility and speciation models. In: Carroll M.R., Holloway J.R. (eds). Volatiles in magmas. *Rev. Mineral.* 30: 131-156.
- Newman S., Stolper E.M., Epstein S., 1986. Measurement of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique. *Am. Mineral.* 71: 1527-1541.
- Silver L.A., Stolper E.M., 1989. Water in albitic glasses. *J. Petrol.* 30: 667-709.

- Silver L.A., Ihinger P.D., Stolper E.M., 1990. The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.* 104: 142-162.
- Stolper E.M., 1982. The speciation of water in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: 2609-2620.
- Watson E.B., 1994. Diffusion in volatile-bearing magmas. In: Carroll M.R., Holloway J.R. (eds). Volatiles in magmas. *Rev. Mineral.* 30: 371-411.
- Wilson L., 1980. Relationships between pressure, volatile content, and ejecta velocity in three types of volcanic explosions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 8: 297-313.
- Woods A.W., 1995. The dynamics of explosive volcanic eruptions. *Rev. Geophys.* 33: 495-530.
- Wyllie P.J., 1979. Magmas and volatile components. *Am. Mineral.* 64: 469-500.
- Zhang Y., Stolper E.M., 1991. Water diffusion in basaltic melts. *Nature* 351: 306-309.
- Zhang Y., Sturtevant B., Stolper E.M., 1997a. Dynamics of gas-driven eruptions: Experimental simulations using CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-polymer system. *J. Geophys. Res.* 102: 3077-3096.
- Zhang Y., Jenkins J., Xu Z., 1997b. Kinetics of the reaction H<sub>2</sub>O + O = 2OH in rhyolitic glasses upon cooling: geospeedometry and comparison with glass transition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 2167-2173.

(ms. pres. il 25 novembre 2002; ult. bozze il 31 dicembre 2003)

