

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXXV - ANNO 1978

I N D I C E

<p>CRIBARI E., FONTANA V., SCARTONI V., MORELLI I., MARSILI A. - Composti eterociclici azotati. Nota 8. Sintesi e proprietà di alcuni derivati isoindolonici idrogenati <i>Nitrogen heterocycles. Part 8. Synthesis and properties of some hydrogenated isoindolones</i></p>	Pag. 1
<p>LANDINI W., MENESINI E., SALVATORINI G. - Studi sulle Ittiofaune messiniane. I. Revisione delle collezioni « Capellini » e « De Bosniaski ». Studio di una nuova ittiofauna del « Tripoli » del Gabbro. (Nota preliminare) <i>Studies on the Messinian Ichthyofaunas. I.</i></p>	» 11
<p>GIACOMELLI G. P., SABA A., LARDICCI L. - Coupling of optically active organoboranes: alkanes containing two chiral centres <i>Boro alchili otticamente attivi: sintesi di alcani con due centri chirali</i></p>	» 39
<p>SIMONETTA A., DELLE CAVE L. - Notes on new and strange Burgess Shale fossils (Middle Cambrian of British Columbia) <i>Su due nuove specie di fossili del Cambriano Medio della Burgess Shale (Columbia Britannica)</i></p>	» 49
<p>FEDERICI P. R. - Una possibile copertura terziaria dell'unità Toscana delle Panie (A proposito di una morena di « macigno » nelle Alpi Apuane) <i>A possible tertiary covering of the Tuscan tectonic Unit of Panie (with reference to a « macigno » moraine in the Alpi Apuane)</i></p>	» 51
<p>SARTORI F. - Studi sedimentologici e mineralogici delle alluvioni recenti della pianura pisana. I sedimenti del sondaggio della Bigattiera, presso S. Piero a Grado (Pisa) <i>Sedimentological and mineralogical studies of the Pisan Plain Recent sediments: The sediments from La Bigattiera well, S. Piero a Grado (Pisa)</i></p>	» 61
<p>RISTORI G. G., CECCONI S., DANIELE E. - Indagini sulle caratteristiche delle smectiti presenti in alcuni suoli italiani <i>Studies on characteristics of smectites of some italian soils</i></p>	» 95
<p>ZAMMIT-MAEMPEL G. - <i>Laganum depressum</i> AGASSIZ (Echinoidea, Laganidae), a new record from the Maltese Tertiary <i>Prima segnalazione di Laganum depressum AGASSIZ nel Terziario dell'isola di Malta</i></p>	» 103
<p>DUCHI V. - Estrazione di mercurio da soluzioni acquose naturali e suo dosaggio mediante AAS <i>Mercury extraction from natural aqueous solutions and its determination through AAS</i></p>	» 117
<p>DUCHI V. - Determinazione di mercurio in fasi gassose naturali: dosaggio in fumarole dell'isola di Vulcano <i>Mercury determination in natural gaseous phases: Hg-content in the fumaroles of Vulcano Island</i></p>	» 127
<p>BENCINI R., CRISCUOLO A., FRANZINI M., LEONI L. - Cavità orientate nei pillows della formazione dei diabasi dell'Appennino centro-settentrionale <i>Orientated cavities in the pillow-lavas from Diabase formation of the Ligurian Ophiolitic series</i></p>	» 135

BATTAGLIA S., FRANZINI M., LEONI L. - Preferred orientation effects in the calcite and dolomite quantitative x-Ray diffraction analysis <i>Effetti di orientazione nella analisi quantitativa della calcite e della dolomite in diffrattometria di polveri a raggi-X</i>	» 147
DE POMPEIS C. - Resti di un villaggio della cultura di Ripoli a Città Sant'Angelo (Abruzzo) <i>Remains of a neolithic village belonging to the Ripoli culture found near Città S. Angelo (Abruzzo)</i>	» 161
PENNACCHIONI M. - Ritrovamenti preistorici di superficie nel Comune di Scanno (Abruzzo) <i>Surface Prehistoric Findings in the Scanno Territory (Abruzzo, Italy)</i>	» 171
RADMILLI A. M., MALLEGNI F., FORNACIARI G. - Recenti scavi nella Grotta dei Piccioni di Bolognano (Pescaro) e riesame dei resti scheletrici umani provenienti dai circoli <i>Recent excavation in the « Grotta dei Piccioni » near Bolognano (Pescara, Abruzzo) and reexamination of the human skeletal remains coming from the circle</i>	» 175
BENCINI R., CRISCUOLO A., LEONI L. - La serie sedimentaria sovrastante la formazione dei diabasi a Pàstina (Pisa) <i>The sedimentary series overlying the diabase formation at Pastina (Pisa, Italy)</i>	» 199
BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. - I geodi del marmo di Carrara <i>Geodes of Carrara marble</i>	» 221
BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. - Associazione blenda-wurtzite nei geodi del marmo di Carrara <i>A Sphalerite- Wurtzite paragenesis in Carrara marble geodes</i>	» 243
GRIFONI CREMONESI R., MALLEGNI F. - Testimonianze di un culto ad incinerazione nel livello a ceramica impressa della grotta riparo Continenza di Trasacco (L'Aquila) e studio dei resti umani cremati <i>Evidences of a cultural pattern with incineration rites in the « impresso » pottery level found in the « Continenza » cave near Trasacco (L'Aquila) and anthropological analysis of the buried remains</i>	» 253
VANNUCCI S. - Applicazione della microscopia elettronica alle indagini mineralogiche: identificazione della nordstrandite <i>Application of the electron microscopy to the mineralogical investigations: identification of the nordstrandite</i>	» 281
DALLAN NARDI L. & NARDI R. - Il quadro paleotettonico dell'Appennino settentrionale: un'ipotesi alternativa <i>Paleotectonic picture of the Northern Apennines: an alternative hypothesis</i>	» 289
BALDI F., BARGAGLI R. - Analisi sedimentologica e distribuzione di metalli in tracce nei sedimenti marini recenti davanti al parco della Maremma (Tirreno sett.) <i>Sedimentological analysis and trace metals distribution in the recent near shore sediments of Maremma Park (Tuscany)</i>	» 299
<i>Guido Tavani (1913-1978). Necrologio</i>	» 315
<i>Notiziario della Società</i>	» 329
<i>Elenco dei Soci per l'anno 1978</i>	» 331
<i>Statuto</i>	» 343
<i>Regolamento</i>	» 349

V. DUCHI (*)

DETERMINAZIONE DI MERCURIO
IN FASI GASSOSE NATURALI: DOSAGGIO IN FUMAROLE
DELL'ISOLA DI VULCANO

Riassunto — Viene descritto un metodo di prelevamento mediante estrazione diretta di mercurio da fasi gassose naturali da applicarsi specialmente in aree di vulcanismo attivo. La fase gassosa viene fatta gorgogliare per mezzo di aspirazione in soluzioni alcaline ed ossigenate contenenti idrochinone che riduce i complessi di mercurio presenti nel gas in Hg metallico o mantiene il metallo in fase vapore; il mercurio viene poi intrappolato su cartucce di oro o di argento.

L'analisi viene eseguita successivamente in laboratorio all'AAS senza fiamma.

Mediante questa tecnica sono stati analizzati campioni di gas di alcune fumarole di Vulcano.

Abstract — *Mercury determination in natural gaseous phases: Hg-content in the fumaroles of Vulcano Island.* A new method of Hg sampling through direct extraction from natural gaseous phases, especially feasible in active volcanism areas, is described. The gaseous phase is forced to bubble, through mechanical aspiration in basic and oxidizing solutions containing hydroquinone which reduces the Hg complexes in metallic Hg or maintains the metallic Hg in the vapour phase.

Hg, collected in gold or silver capsules, is successively analyzed by AAS flameless technique.

This technique is here applied for determining Hg contents in gas samples coming from fumaroles from the island of Vulcano.

INTRODUZIONE

L'analisi del contenuto di mercurio in fasi gassose naturali assume oggi importanza rilevante ai fini di prospezione mineraria

(*) Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica della Università degli Studi di Firenze - Via Lamarmora, 4 - Firenze. Lavoro eseguito con il contributo finanziario del CNR - Centro di studio per la Mineralogia e Geochimica dei Sedimenti - Firenze.

e di inquinamento ambientale, ma soprattutto per individuazione di aree ad anomalia termica. Infatti come elemento volatile e geo-chimicamente molto mobile (mobilità legata essenzialmente alle variazioni di temperatura) tende a concentrarsi e ad associarsi in fluidi caldi sia come metallo che come complesso clorurato e talvolta solfidrico.

Il tenore medio di Hg, ricavato dalla letteratura, in aria non inquinata è dell'ordine di 10 ng/m^3 (McCARTHY *et Al.*, 1970), questo valore aumenta anche di un ordine di grandezza in aria di zone mineralizzate principalmente a solfuri (JONASSON, 1972, McCARTHY, 1972, McNERNEY e BUSECK, 1973).

Vere e proprie sorgenti d'inquinamento naturale rappresentano invece le emanazioni vulcaniche (ESHLEMAN *et Al.*, 1971, O'LAFSSON, 1975); infatti indagini condotte in aree di vulcanismo attivo della Kamchatka, delle Haway e dell'Islanda (AIDIN'YAN e OZEROVA, 1966, CODERRE e STHEINTHORSSON, 1977; KARASIK e MOROZOV, 1966; ESHLEMAN *et Al.*, 1971; O'LAFSSON, 1975), hanno dato tenori di Hg, anche se variabili a seconda dei prodotti gassosi analizzati (aria, gas vulcanici e fumarolici) e della fase dell'attività vulcanica, dalle 100 alle 200 volte più grandi di quelli di ambienti non inquinati. Ancor più alti sono i contenuti di Hg nei fluidi provenienti dalle aree geotermiche di The Geysers e Cerro Prieto (ROBERTSON *et Al.*, 1977).

Per quanto riguarda le fasi gassose provenienti da fumarole in aree geotermiche, la determinazione di Hg normalmente viene effettuata sia sulla fase condensata che sui gas residuali (AIDIN'YAN e OZEROVA, 1966; ROBERTSON *et Al.*, 1977). Ad esempio, AIDIN'YAN e OZEROVA (WHITE *et Al.*, 1970), per fumarole comprese fra i 100° ed i 270° C , nella fase condensata riportano contenuti di Hg che variano rispettivamente dalle 0,3 alle 6 ppb, nella fase gassosa residuale invece dallo 0,3 ai 4 g/m^3 . Questi valori, pur sempre di grande utilità, non forniscono direttamente il contenuto di Hg nella fase gassosa naturale dove da calcoli approssimati varierebbe da 1 a 10 ng/dm^3 . CODERRE e STHEINTHORSSON, 1977 intrappolano invece il mercurio della fase gassosa in HNO_3 concentrato e poi lo dosano su una aliquota di questo all'AAS, riuscendo così a fornire direttamente i tenori di mercurio nei gas.

In questa nota viene dosato il Hg presente nelle fumarole del

cratere di Vulcano (*) perché, nell'ipotesi che il contenuto di mercurio in un sistema naturale sia in relazione diretta con la temperatura, può divenire, unitamente ad altri fattori, elemento interpretativo dell'evoluzione dell'attività vulcanica.

PREMESSA AL METODO

I primi tentativi di estrazione di Hg condotti su alcune fumarole di Vulcano nel giugno 1977 sono stati realizzati facendo gorgogliare in bevute, mediante aspirazione, i gas delle fumarole in soluzione acida per HCl contenente SnCl_2 per ridurre e mantenere allo stato metallico il mercurio presente nella fumarola intrappolata poi in cartucce di oro o di argento (DUCHI, in stampa).

La presenza di H_2S impedisce il recupero totale del mercurio poiché, dopo poco tempo di aspirazione dei gas fumarolici, la soluzione incomincia ad annerirsi per probabile formazione di solfuro di stagno. Infatti in laboratorio, mettendo a caldo (quasi all'ebollizione) in una bevuta con soluzione acida 2 ml di tioacetamide al 7%, si produce H_2S che è fatto gorgogliare in un'altra bevuta contenente una soluzione a titolo noto di Hg da estrarsi come sopra indicato; il rendimento dell'estrazione del mercurio viene in questo modo notevolmente ridotto.

TECNICA ESTRATTIVA E PROCEDURA

Il metodo di estrazione di Hg da fasi gassose è simile a quello proposto per le soluzioni acquose (DUCHI, in stampa) e proprio perché la problematica estrattiva era grosso modo la stessa, anche la loro risoluzione non poteva essere molto diversa; infatti da un certo momento in poi le due esperienze venivano portate avanti e condotte di pari passo.

Sinteticamente le operazioni che si svolgono in campagna per l'estrazione di Hg da campioni di gas sono le seguenti.

In bevute di pyrex da 250 ml si introducono 150 ml di acqua

(*) Queste ricerche sono state eseguite in stretta collaborazione con i ricercatori della unità operativa « Sorveglianza geochimica dei vulcani attivi » (responsabile prof. M. Martini, Firenze) del piano finalizzato Geodinamica.

deionizzata e si aggiungono 6 g di KCl, 6 g di NaOH, 5 ml di H₂O₂ 30% (sufficienti per ossigenare la soluzione e per rendere meno esotermica la reazione; per le acque vengono adoperati 10 ml), 2 ml di tioacetammide 7% e 6 g di idrochinone. Mediante aspirazione realizzata con una pompetta portatile a un flusso che può variare tra i 100 e 150 cm³/min con resa ottimale a 120 cm³/min, s'intrappola su cartucce di oro o di argento il mercurio rilasciato o mantenuto allo stato metallico dai reattivi in bevuta. Occorre poi aspirare per un tempo sufficiente a far fluire almeno un dm³ di gas; tuttavia la quantità di gas da aspirare è in relazione al contenuto di Hg nel gas stesso.

Successivamente il mercurio viene dosato in laboratorio all'AAS senza fiamma ad uno strumento Perkin-Elmer 303 seguendo sia le tecniche di estrazione da soluzioni acquose per ottenere la retta di taratura (DUCHI, in stampa) che quella per il dosaggio di Hg nelle rocce (DUCHI, 1976).

Reattivi e apparecchiatura

Per l'estrazione sul posto devono essere preparati i seguenti reattivi e il seguente materiale:

- KCl 6 g
- NaOH 6 g
- H₂O₂ 30%
- Soluzione tioacetammide 7%
- Idrochinone 6 g Fotopur o per sintesi
- H₂O deionizzata
- Bevute di pyrex da 250 ml con tappo munito di entrata e di uscita
- Cilindro graduato da 100 ml (per prelevare i 150 ml di H₂O deionizzata)
- Cartucce di oro o di argento (DUCHI, in corso di stampa)
- Tubicini al silicone Ø 6 mm per connessioni con la fumarola e con il sistema di pompaggio
- Pompetta portatile e misuratore di flusso

Pompetta e misuratore di flusso. Come pompetta aspirante è stato usato un aeratore GOLD MEDAL riadattato allargando il foro di entrata ed incollandovi un tubicino di plastica. Quest'ultimo viene collegato, tramite tubicini al silicone, alle cartucce di oro già

in batteria sulla bevuta. L'uscita della pompetta viene collegata al misuratore di flusso (in sostanza si tratta di un manometro ad acqua) costruito e tarato in laboratorio.

Il motorino della pompetta è alimentato a pile e quindi adatto per essere adoperato in campagna; per regolarizzare il flusso da aspirare è stato inserito un reostato in serie al circuito elettrico di alimentazione della pompetta. L'apparecchiatura completa viene schematicamente rappresentata in figura 1.

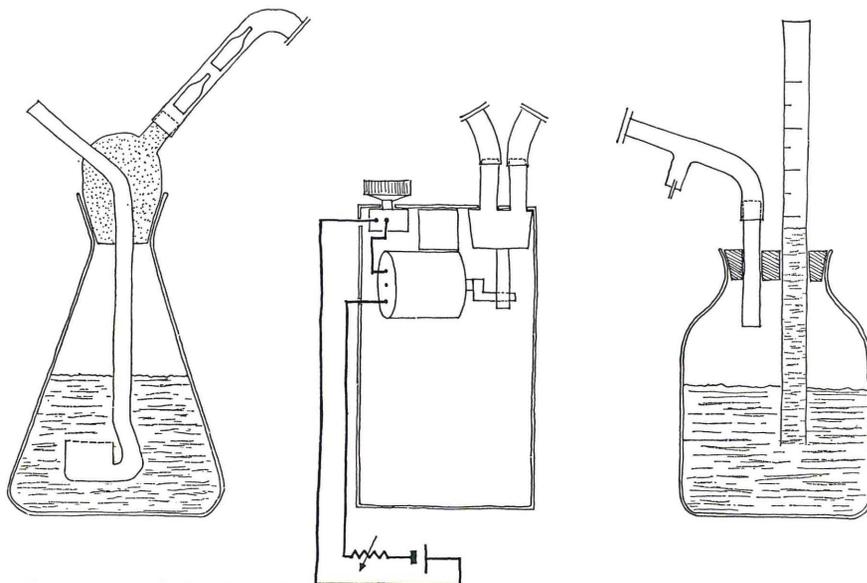


Fig. 1 - Rappresentazione schematica dell'apparecchiatura utilizzata per l'estrazione e la cattura di mercurio da fasi gassose naturali (ovvero da soluzioni acquose).

PRELEVAMENTO E ANALISI DI CAMPIONI DI FUMAROLE DI VULCANO

Il prelevamento e la cattura di mercurio da alcune fumarole di Vulcano sono stati realizzati durante il maggio 1978.

L'estrazione avveniva come descritto in precedenza per tempi di aspirazione che normalmente variavano tra i 10 e i 20 minuti; durante questo periodo la temperatura della soluzione nella bevuta poteva variare dai 50° agli 80° C a seconda della temperatura della fumarola campionata.

I volumi della fase gassosa aspirata dalla bevuta a flusso co-

stante sono soggetti pertanto a variazione. L'analisi è inficiata da un errore volumetrico che può essere valutato facilmente tramite la legge fondamentale dei gas: $PV = nRT$.

Operando pertanto in condizioni limite tra i 50° e gli 80° C la variazione di volume corrisponderebbe ai 323/353 con un errore massimo di circa il 10% da imputare alla metodologia di estrazione. Questo è l'errore che andrebbe a pesare sull'analisi quantitativa del mercurio, errore davvero trascurabile se si pensa alle molteplici condizioni di estrema variabilità a cui sono soggetti i sistemi naturali quali, ad es., le manifestazioni vulcaniche gassose e in particolare quelle fumaroliche.

L'ubicazione delle fumarole campionate sul cratere di Vulcano sono riportate sulla carta ripresa da DESSAU, 1934 (fig. 2) e i va-

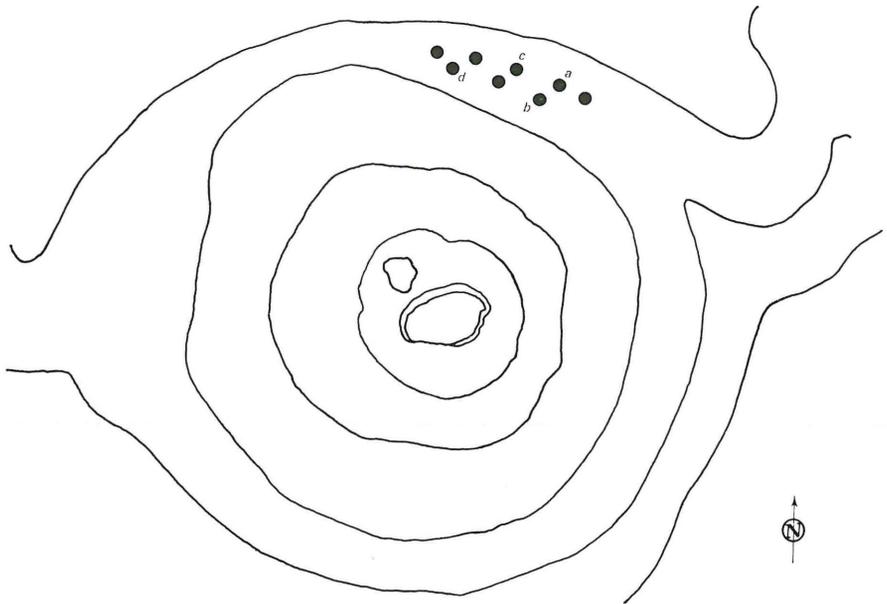


Fig. 2 - Ubicazione delle fumarole di Vulcano: a), b), c), d) fumarole campionate.

lori ottenuti dalle analisi dei campioni suddetti vengono riportati in tab. I. I tenori delle fumarole (a) e (d) corrispondono molto bene ai valori trovati da CODERRE e STHEINTHORSSON, 1977; il contenuto anomalo della fumarola (b) (oltre ad essere giustificato da

TABELLA I - *Contenuto di mercurio in fumarole di Vulcano (maggio 1978).*

Fumarola (*)	Flusso e tempo di aspirazione (min)			ng Hg	Volume aspirato (cm ³)	ng/dm ³ Hg
(a) 234° C	120	cm ³ /min	15	29	1800	16
(b) 265° C	120	»	5	96	1600	60
	100	»	10			
(c) 291° C	150	»	20	» 120	3000	(?)
(d) 231° C	100	»	20	30	2000	15

(*) Le lettere si riferiscono all'ubicazione delle fumarole riportata nella fig. 2. Il contenuto della fumarola (c) non è stato possibile valutarlo perché troppo alto.

una temperatura più alta) è probabilmente da attribuirsi alla nuova formazione di quest'ultima (qualche mese prima non era presente sul cratere). Il mercurio disperso nelle rocce, infatti, può essere stato mobilizzato dalla fumarola e trascinato in fase vapore (sotto specie chimiche non identificate) nell'atmosfera, dove è stato dosato in uno stadio di non ancora raggiunto equilibrio. Della fumarola (c) non è stato possibile determinare il contenuto perché troppo alto per la sensibilità del metodo in relazione anche alla quantità di gas aspirato.

CONCLUSIONI

La cattura di mercurio da fasi gassose naturali con il metodo qui proposto avviene mediante intrappolamento del medesimo su cartucce di oro o di argento da realizzarsi in campagna dopo aver fatto gorgogliare in una soluzione riducente per idrochinone il gas naturale da analizzare. Successivamente in laboratorio il contenuto di mercurio viene dosato all'ASS senza fiamma.

Questa tecnica, che può essere convenientemente usata per la determinazione di Hg in qualsiasi fase o ambiente gassoso naturale, è particolarmente indicata per dosare il mercurio in aree di vulcanismo attivo (in generale in zone di anomalia termica), quali i gas vulcanici e fumarolici, proprio perché riesce ad eliminare l'in-

terferenza dovuta all'H₂S che sempre accompagna manifestazioni naturali di questo genere.

A differenza di altre tecniche il metodo qui descritto fornisce direttamente i contenuti di Hg della fase gassosa naturale (vantaggio questo non trascurabile) e pertanto è anche quello meno sottoposto ad errori casuali.

BIBLIOGRAFIA

- AIDIN'YAN N. KH., OZEROVA N. A. (1966) - Behavior of Mercury in Recent Volcanism. *Sovrem. Vulkanizm*, **1**, 249-253.
- CODERRE J. A., STHEINTHORSSON S. (1977) - Natural Concentrations of Mercury in Iceland. *Geochim. Cosm. Acta*, **41**, 419-424.
- DESSAU G. (1934) - Nuovi studi su Vulcano. *La Rivista Scientifica*, **5** (11-12), 620-633.
- DUCHI V. (1976) - Determinazione del mercurio mediante spettrofotometria di assorbimento atomico senza fiamma: dosaggio in travertini dell'Italia centrale. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **1**, 243-260.
- DUCHI V. (1978) - Estrazione di mercurio da soluzioni acquose naturali e suo dosaggio mediante AAS. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, Ser. A, in stampa.
- ESHELMAN A., SIEGEL S. M., SIEGEL B. Z. (1971) - Is Mercury from Hawaiian Volcanoes a Natural Source of Pollution? *Nature*, **233**, 471-472.
- JONASSON I. R. (1972) - Mercury in Soil Gas Applied to Exploration for Sulphide Ores. *Geol. Surv. Canada, Paper Canada*, **72** (1A), p. 74.
- KARASIK M. A., MOROZOV V. I. (1966) - Distribution of Mercury in the Products of Mud Volcanoes of the Kerch-Tamin Province. *Geokhimiya*, **6**, 668-678.
- MCCARTHY J. H. Jr., MEUSCHKE J. L., FICKLIN W. H., LEARNED R. E. (1970) - Mercury in the Atmosphere. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **713**, 37-39.
- MCCARTHY J. H. Jr., (1972) - Mercury Vapor and other Volatile Components in the Air as Guides to Ore Deposits. *J. Geochem. Exploration*, **1**, 143-162.
- MCNERNEY J. J., BUSECK P. R. (1973) - Geochemical Exploration Using Mercury Vapor. *Econ. Geol. USA*, **8**, 1313.
- O'LAFSSON J. (1975) - Volcanic Influence on Seawater at Heimaey. *Nature*, **255**, 138-141.
- ROBERTSON D. E., CRECELIUS E. A., FRUCHTER J. S., LUDWICK J. D. (1977) - Mercury Emission from Geothermal Power Plants. *Science*, **196**, 1094-1097.
- WHITE D. E., HINKLE M. E., BARNES I. (1970) - Mercury contents of Natural Thermal and Mineral Fluids. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **713**, 25-28.

(ms. pres. il 30 ottobre 1978; ult. bozze il 10 gennaio 1979).