

ALMA MATER STUDIORUM A.D. 1088  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

---

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea in Scienze Geologiche  
Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali  
Relazione di Laurea

“Analisi geochemica delle acque iperacide  
del lago craterico del vulcano Kawah Ijen  
(Java, Indonesia)”

Candidato:  
Natalia Amanda  
Vergara Sassarini

Relatore:  
Prof. Bruno Capaccioni  
Correlatore:  
Dott. Dmitri Rouwet

---

---

Sessione Luglio 2015  
Anno Accademico 2014-2015

## Indice

|   |    |
|---|----|
| 1. Introduzione   | 3  |
| 2. Inquadramento geologico: caratteristiche generali e aspetti fisico-chimici | 4  |
| 3. Metodologia  | 6  |
| 3.1 Campionamento   | 6  |
| 3.2 Procedura Analitica   | 7  |
| 4. Risultati e Discussione  | 9  |
| 4.1 Composizione chimica delle acque  | 9  |
| 4.2 Variazione verticali e laterali dei parametri chimici misurati            | 12 |
| 4.3 Stato di saturazione delle principali specie mineralogiche                | 15 |
| 4.3.1 Descrizione generale  | 19 |
| 4.3.2 Modello di formazione delle sferule                                     | 19 |
| 5. Conclusioni  | 22 |

## 1. Introduzione

Approssimativamente il 16% dei 714 vulcani di età olocenica (o più giovani) ospitano un lago al suo interno (Delmelle & Bernard, 2000). Questi laghi si distribuiscono principalmente in corrispondenza di particolari ambienti geodinamici come archi insulari o margini continentali e si posizionano all'interno di crateri originatisi da eruzioni idrotermali, idrovulcaniche o magmatiche. Dato il particolare ambiente di formazione di questi bacini (Christenson et al., 2015), le condizioni fisico-chimiche delle loro acque riflettono l'influenza dei diversi "input" vulcanici quali gas e fluidi che risultano dall'interazione tra le acque sotterranee e i fluidi rilasciati da un corpo magmatico in profondità (Delmelle & Bernard, 2000).

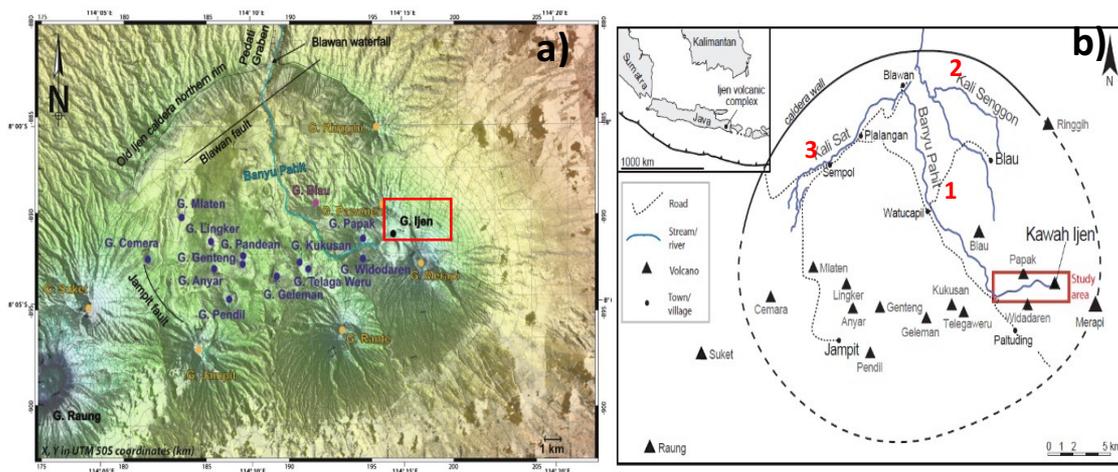
L'esistenza di questi laghi è determinata dal bilancio del flusso di calore vulcanico/idrotermale e dal raffreddamento atmosferico, così come dal regime di mixing idrodinamico (Pasternack & Varekamp, 1997; Hurst et al., 2012). Possiamo approssimare la geometria di questi laghi a una "scatola" all'interno della quale volume e variazioni di temperatura dipendono dagli apporti di calore e di acqua (ricarica da acque meteoriche, deflusso superficiale, apporto di fluidi dal vulcano) o dalle perdite (evaporazione, infiltrazione, straripamento) del lago stesso (Christenson et al., 2015). In *Pasternack e Varekamp, 1997*, vengono definite alcune delle caratteristiche fisiche principali che regolano la dinamica di questi laghi, ovverosia che 1) le temperature stazionarie di un lago dipendono direttamente dalla magnitudo dell'apporto di calore vulcanico relativo all'area superficiale del lago stesso. Laghi di piccole dimensioni hanno una bassa capacità di dissipare calore e, perciò, le loro temperature si innalzano velocemente anche con ridotti apporti di calore; laghi di ampie dimensioni sono tamponati contro le variazioni degli apporti di calore. 2) Sia la dissipazione di calore sia l'apporto di acque meteoriche sono funzione dell'area superficiale del lago e, quindi, ogni temperatura richiede di un certo tasso di precipitazione in modo da conservare la sua massa, indipendentemente dalle sue dimensioni. Infatti, modelli attuali sul bilancio energia/massa mostrano che sotto condizioni ambientali comuni, la maggior parte dei laghi vulcanici stazionari difficilmente riescono a conservare temperature tra i 45-50°C. Per questo motivo la distribuzione di questi sistemi stazionari si concentra nelle zone tropicali (approssimativamente il 70% dei laghi vulcanici moderni), dove temperatura e umidità giocano un ruolo fondamentale nel conservare l'equilibrio dinamico di questi sistemi (Pasternack & Varekamp, 1997).

Le acque presentano una grande variabilità composizionale. Esistono sistemi con pH neutri (~7) e acque molto diluite (TDS<100 mg/L) come nel caso del *Crater Lake* (Stati Uniti) oppure sistemi molto acidi (pH<1) e acque fortemente mineralizzate (TDS>100.000 mg/L) come nel del lago craterico del Kawah Ijen. Acque con caratteristiche intermedie in termini di acidità (pH ~2-6) e di TDS (<2000 mg/L) sono rappresentate da molti laghi vulcanici come il (pre-2007) *Kelut* in Indonesia, l'*Oyunuma* in Giappone e il lago *Nyos* in Cameroon (Delmelle & Bernard, 2000).

L'obiettivo del presente lavoro consiste nella caratterizzazione geochemica delle acque del lago craterico del Kawah Ijen e nella definizione dei principali processi che la controllano, come i processi di diluizione, degassamento e precipitazione di fasi minerali. Tale definizione è la base conoscitiva necessaria per una più realistica interpretazione delle eventuali variazioni geochemiche spazio-temporali.

## 2. Inquadramento Geologico: caratteristiche generali e aspetti fisico-chimici.

Il Kawah Ijen è un vulcano composto di composizione da basaltica a dacitica, localizzato all'interno della caldera pleistocenica Ijen (**Fig. 1a**), nella parte orientale dell'isola di Java (Indonesia) che ospita, come risultato della manifestazione superficiale del suo sistema idrotermale, il lago iperacido naturale più esteso al mondo (Caudron et al., 2015), con un volume di circa  $32 \times 10^6 \text{ m}^3$ , temperature maggiori di  $35^\circ\text{C}$  e un  $\text{pH} < 0,3$  (Delmelle et al., 2000). La caldera dell'Ijen si forma circa 50.000 anni fa, dopo il collasso dell'omonimo strato vulcano che, a sua volta, formava parte dell'Arco di Sunda, come risultato dalla subduzione della placca oceanica Indiana al di sotto del cratone di Sundaland (Caudron et al., 2015).



**Figura 1.**

- a) Edifici vulcanici attivi e non della Caldera Ijen con i principali sistemi di faglie (Caudron Et al., 2015)  
b) Lineamenti idrologici principali: 1. Banyu Pahit, 2. Kali Senggong, 3. Kali Sat (C. J. Palmer, 2014)

I lineamenti idrologici principali in questa zona sono il fiume acido Panyu Pahit, che nasce dal fianco occidentale del lago craterico Kawah Ijen, e i fiumi con acque neutre Kali Sat e Kali Senggong (**Fig.1b**) che drenano la parte occidentale e orientale della caldera, rispettivamente. Tutti questi sistemi idrici convergono a nord e abbandonando la caldera. Il Banyu Pahit si origina da una fenditura presente nella parte sudoccidentale del lago che permette il deflusso di acque acide verso valle: nei primi chilometri non si osservano notevoli variazioni composizionali (acidità), mentre dopo circa 8 km (Blawan Village), si nota una diminuzione dell'acidità (da 0,9 a 2,4) data dal mescolamento con acque sotterranee neutre (Delmelle & Bernard, 2000). Il Banyu Pahit continua il suo percorso al di fuori della caldera dopo l'incontro con i fiumi Kali Senggong e Kali Sat.

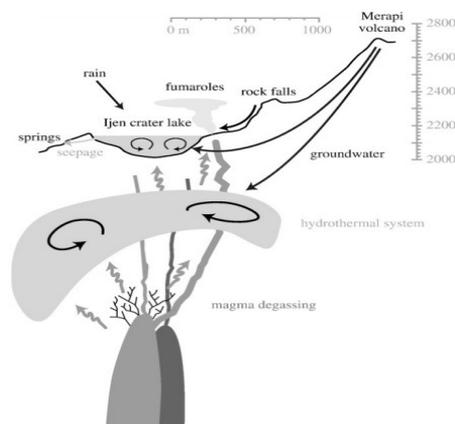
In base alle caratteristiche fisiche dei laghi vulcanici *Pasternack & Varekamp, 1997*, propongono una classificazione fisica di questi sistemi in base a tre parametri principali: a) la magnitudo dell'apporto di energia vulcanica/idrotermale, b) i regimi di mixing idrodinamici che trasportano il calore vulcanico in superficie, e c) la firma chimica del "input" di gas e le sue reazioni all'interno del lago che determinano la variabilità chimica delle acque e dei sedimenti. In accordo con questa classificazione, il lago craterico del Kawah Ijen corrisponde a un sistema in equilibrio dinamico e si posiziona all'interno della categoria "High Activity Lake", specificamente nella sezione dei laghi vulcanici di brine acide e fredde ( $T_{\text{lago}} < 35^\circ\text{C}$ ,  $0,3 < \text{pH} < 1,0$  e  $4 < \text{TDS} < 15\%$ ), anche se in periodi di attività si sono raggiunte temperature fino a  $45^\circ\text{C}$  (Caudron et al., 2015). Si tratta di un

sistema dove gli apporti di calore in profondità devono superare i corrispondenti apporti di calore in superficie. Il trasporto di calore e di massa avviene tramite un meccanismo di tipo “heat-pipe” (Pasternack & Varekamp, 1997; Van Hinsberg et al., 2010) (Fig. 2). Inoltre, uno strato di zolfo liquido in profondità potrebbe influire sul flusso di calore alla base del lago, come verrà approfondito nel presente caso di studio (Sezione 4.4).

Inoltre i laghi vulcanici appartenenti a questa categoria conservano la loro massa, sono termicamente stabili e si considera generalmente che sono perfettamente mescolati.

**Figura 2.**

In questo meccanismo gli apporti di acqua sono principalmente meteorici o provenienti da acque sotterranee, gli anioni provengono invece dai volatili emessi da un corpo magmatico profondo e i cationi, infine, dalle rocce incassanti o da crolli laterali. Si assume la presenza, al di sopra del corpo magmatico, di un sistema idrotermale asimmetrico dato dal flusso fortemente direzionale E-W delle acque sotterranee provenienti dal vulcano Merapi, che regola la geometria del corpo idrico (Van Hinsberg et al., 2010).

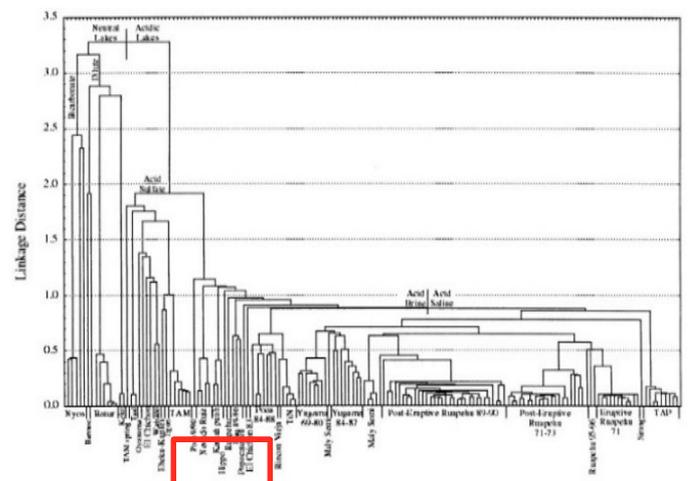


I laghi craterici possono essere visti come la manifestazione più superficiale di un sistema vulcanico-idrotermale profondo, dove la loro composizione chimica viene in gran parte determinata dal flusso e dalla composizione del fluido immesso in profondità.

I principali processi che determinano la grande variabilità composizionale (geochimica) di questi sistemi possono essere riassunti nel modo seguente: il flusso di gas vulcanici ad alta temperatura versus il grado di neutralizzazione (riferito alla storia dell'interazione acqua-roccia del lago) e la capacità di trasmissione del fluido nel sistema sottostante. Successivamente, dobbiamo tenere conto del grado di diluizione relativo alla concentrazione dei cationi (principalmente  $Mg^{2+}$ , considerato il più stabile in ambienti acidi).

Un primo approccio a una classificazione geochemica dei laghi vulcanici può essere conseguita tramite un'analisi a cluster (tecnica di analisi statistica, non parametrica, che raggruppa i dati in base alle caratteristiche condivise dei campioni in studio) (Fig. 3). Esso indica che la composizione dei fluidi può essere influenzata da tre processi principali quali **a)** la forza dell'apporto di gas vulcanico ( $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $F^-$ ) e le relative concentrazioni della solubilità di alcuni elementi pH-dipendenti come Al e Fe (interazione acqua-roccia), **b)** L'“input” di un fluido geotermale con un rapporto fra concentrazione di pH e cationi più debole rispetto ad **a**, e **c)** la magnitudo della precipitazione minerale, principalmente di calcio, solfati e silice. Inoltre, processi di evaporazione e diluizione influenzano le concentrazioni assolute, ma non influiscono nei rapporti elemento-elemento.

Osserviamo, nel livello superiore di questo diagramma a cluster, che la geochemica delle acque distingue laghi a chimismo neutro e laghi a chimismo acido. In seguito, possiamo distinguere due sub-unità all'interno del gruppo dei laghi acidi: **a)** acque acide-solfatiche con un TDS < 1%, **b)** laghi a brine e saline acide. Il lago craterico del Kawah Ijen, come accennato nei paragrafi precedenti, appartiene alla categoria delle brine acide, e dunque corrisponde a un sistema dove l'iniezione di brine acide calde è molto frequente e presenta uno strato subacqueo di zolfo allo stato liquido, caratteristico di questo tipo di laghi (Varekamp et al., 2000).



**Figura 3.** Cluster diagram (Varekamp et al., 2000). In rosso, la zona corrispondente all'ubicazione del Kawah Ijen

### 3. Metodologia

#### 3.1 Campionamento

Sono stati prelevati un totale di 24 campioni, in cinque punti diversi del lago (**Fig. 4**) a differenti profondità (0-17cm) (**Tab. 1**). Sono state misurate in sito temperatura, quota (Ijen 1, 2, 3) e alcune osservazioni inerenti alle condizioni superficiali del lago (presenza o meno di bolle di gas, onde, sferule di zolfo, ecc.). Inoltre, sono stati raccolti alcuni campioni di materiale solido, contenenti le sferule di zolfo trovatesi in superficie in prossimità ai punti di campionamento delle acque.

| date           | 15/9/14                                    | 15/9/14  | 16/9/14   | 16/9/14                   | 16/9/14  |
|----------------|--|--|---|---------------------------|--|
| T at depth (m) | Ijen 1                                     | Ijen 2   | Ijen 3  | Ijen 4                    | Ijen 5   |
| 0              | 33   | 31   | 31  | 31,3                      | 32,6   |
| 5              | 33,2                                       | 31,5   | 32,8  | 33                        | 32,6   |
| 10             | 33,2                                       | 31,5   | 32,9  | 33,5                      | 32,5   |
| 15             | 33,3                                       | 31,6   | 32,9  | 33,7                      | 32,2   |
| 17             | 33,4                                       | no sample, too shallow   | 32,8  | 33,7                      | 32,5   |
| Ta             | 24,2-26,2                                  | 17,5-19,3  | 23,8-25   | 23,8-25                   | 18,5   |
| NOTES          | wind speed 5m/s (C. Kern), waves 10-20 cm, | niche with S spherules, less waves, but "seiches" in closed niche, 5-10 cm waves | wind speed 2 m/s (C. Kern), started littles windy but less than 15/09/2014. bubbling + cold water input near (lower surface T?) | same conditions as Ijen 3 | wind still, no waves, no gas bubbling, spherules near but not covering the sampling spot |
| elevation      | 2170 m asl                                 | 2199 m asl   | the elevation of the lake level measured by GPS is relative... should be the same for all!                                      |                           |  |

**Tabella 1.** Temperatura misurata in °C rispetto alla profondità (0-17cm) ed osservazioni in sito. Ta = Tambiente.

Il prelievo delle aliquote di campione è stato eseguito utilizzando siringhe di 50 ml e 17 cm di lunghezza (pari alla profondità massima di campionamento) cominciando dalla superficie del lago a profondità 0 cm, fino al raggiungimento della profondità massima di

campionamento attraverso gradini di 5, 10, 15 e 17 cm, in modo tale da evitare il minimo tipo di disturbo dovuto a una possibile stratificazione termico-chimica del lago. La temperatura è stata misurata in sito con un termometro digitale e alcune delle condizioni superficiali del lago sono state osservate e riportate all'interno della **Tabella 1**. Data l'estrema acidità del lago è stata prelevata un'unica aliquota di 50 ml per l'analisi di cationi e anioni. I campioni sono stati conservati in bottiglie di polietilene munite di tappo a vite.



**Figura 4.** Punti di campionamento. La linea rossa indica i 900m di diametro del lago.

### 3.2 Procedura analitica

La procedura d'analisi dei campioni consiste principalmente in:

#### 1) *Diluizione dei campioni (Tab. 2)*

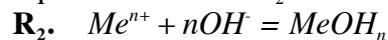
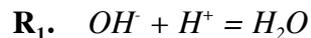
I campioni prelevati sono stati trattati in laboratorio prima della fase analitica strumentale. A causa del significativo incremento della densità della soluzione acquosa dovuto all'elevata concentrazione di sali disciolti ( $TDS \approx 100$  g/L ca.) è stato necessario operare una prima diluizione con metodo ponderare secondo la seguente procedura: con una pipetta di vetro graduata si preleva un'aliquota di campione di circa 1 ml che viene aggiunta ad un pallone di vetro di 100 ml direttamente posizionato sopra il piatto di una bilancia previamente calibrata (è stata utilizzata una bilancia di precisione alla quarta cifra decimale). Dopo aver pesato esattamente il volume aggiunto, si porta a volume con acqua bi-distillata (milli-Q). Al fine di raggiungere una diluizione totale di 1/5000, necessaria per la determinazione degli anioni in Cromatografica Ionica, si preleva 1 ml del campione già diluito in precedenza e, seguendo le modalità di diluizione sopracitate, si porta la soluzione a peso totale complessivo di 50 g ca. Si opera in modo analogo per la diluizione di cationi e metalli.

|                  | 1° diluizione | 2° diluizione | Diluizione totale |
|------------------|---------------|---------------|-------------------|
| <b>Anioni</b>    | 1/100         | 1/50          | 1/5000            |
| <b>Cationi</b>   |               |               |                   |
| K <sup>+</sup>   | 1/100         | 1/10          | 1/1000            |
| Na <sup>+</sup>  | 1/100         | 1/10          | 1/1000            |
| Ca <sup>2+</sup> | 1/100         | 1/25          | 1/2500            |
| Mg <sup>2+</sup> | 1/100         | 1/25          | 1/2500            |
| <b>Metalli</b>   | 1/10          |               |                   |

**Tabella 2.**  
Rapporti di diluizione per anioni, cationi e metalli, rispettivamente.

2) *Calcolo concentrazione pH attraverso titolazione potenziometrica con NaOH (Alcalimetria).*

La titolazione potenziometrica per la determinazione del pH (potenziale) si effettua attraverso una progressiva aggiunta di piccole aliquote di una soluzione titolante di NaOH 0,1M fino al raggiungimento di un pH = 7. Il pH viene misurato istante per istante da un elettrodo di vetro immerso nella soluzione durante l'intero ciclo di titolazione. La quantità di OH<sup>-</sup> aggiunto viene consumato attraverso le seguenti reazioni:



Un altro metodo per misurare il pH in condizioni di elevata acidità, consiste nella diluizione del campione *n*-volte e misura del pH direttamente tramite l'elettrodo a vetro nel diluito.

Come descritto sopra, i valori di acidità calcolati tramite titolazione potenziometrica con NaOH (pH potenziale) includono sia H<sup>+</sup> (acidità per H<sup>+</sup> cioè pH reale) che i metalli polivalenti di idrossidi insolubili (acidità per acidi di Lewis).

Per il calcolo del pH reale (quello associato esclusivamente a [H<sup>+</sup>]), si procede nel seguente modo:

- Si convertono i valori ottenuti tramite titolazione potenziometrica con NaOH in milliequivalenti (meq<sub>tot</sub>).
- Si convertono le concentrazioni (espresse in ppm) dei metalli polivalenti di idrossidi insolubili (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Mn<sup>4+</sup>) in meq<sub>Me</sub>.
- Si svolge la seguente sottrazione: meq<sub>tot</sub> - meq<sub>Me</sub>

Il calcolo del pH reale è:

$$pH_{reale} = -\log \left( \frac{meq_{tot} - meq_{Me}}{1000} \right) = -\log[H^+]$$

3) *Analisi ioni tramite tecniche cromatografiche.*

Per l'analisi di anioni ( $F^-$ ,  $Cl^-$  e  $SO_4^{2-}$ ) è stato utilizzato un cromatografo ionico (IC, Metrohm 881 compact IC pro).

4) *Analisi cationi ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) tramite spettrometria di assorbimento atomico (AAS, Thermo S series AA spectrometer).*

5) *Analisi di metalli con ICP-OES (Induced Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry).*

6) *Analisi campioni solidi al microscopio elettronico (SEM).*

Il campione solido consiste in sferule di circa 1-2 mm di diametro di colore giallo acceso e dall'odore caratteristico dello zolfo. Tali sferule formano ampi banchi galleggianti sulla superficie del lago.

Dopo metallizzazione ad oro, il campione è stato sottoposto ad analisi morfoscopica e chimica semi-quantitativa con Microscopio Elettronico a Scansione (SEM-EDAX), disponibile presso il dipartimento di Mineralogia dell'Università di Bologna.

## 4. Risultati e Discussione

### 4.1 Composizione chimica delle acque

Per lo scopo di questo lavoro, sono stati selezionati 20 campioni corrispondenti a 4 diverse zone di campionamento lungo il lago (Ijen 1, 3, 4 e 5) che verranno trattati nei seguenti paragrafi. Il campione Ijen 2 non è stato considerato data la mancanza dei dati riferiti alla profondità di 17 cm. Nella tabella seguente (**Tab. 3**) vengono riportate le concentrazioni (ppm) degli elementi fondamentali, insieme ai valori di temperatura ( $^{\circ}C$ ), pH (reale e potenziale) e profondità (cm).

|        | cm         | g/L   | $^{\circ}C$ |         | ppm      | ppm  | ppm  | ppm | ppm | ppm  | ppm  | ppm | ppm  | ppm   | ppm   |
|--------|------------|-------|-------------|---------|----------|------|------|-----|-----|------|------|-----|------|-------|-------|
| Nome   | Profondità | TDS   | T           | pH pot. | pH reale | Na   | K    | Ca  | Mg  | Al   | Fe   | Mn  | F    | Cl    | SO4   |
| Ijen 1 | 0          | 101   | 33,0        | -0,30   | -0,08    | 1139 | 1382 | 638 | 698 | 6144 | 2417 | 43  | 1440 | 21270 | 65430 |
| Ijen 1 | 5          | 99    | 33,2        | -0,28   | -0,04    | 1139 | 1421 | 645 | 720 | 6081 | 2404 | 43  | 1330 | 20460 | 64940 |
| Ijen 1 | 10         | 102   | 33,2        | -0,28   | -0,04    | 1143 | 1418 | 660 | 733 | 6122 | 2382 | 42  | 1460 | 21120 | 67290 |
| Ijen 1 | 15         | 102   | 33,3        | -0,27   | -0,02    | 1124 | 1550 | 648 | 727 | 6193 | 2386 | 42  | 1430 | 20620 | 66930 |
| Ijen 1 | 17         | 106   | 33,4        | -0,29   | -0,05    | 1104 | 1160 | 648 | 726 | 6209 | 2389 | 42  | 1510 | 21450 | 70330 |
| Ijen 3 | 0          | 93    | 31,0        | -0,17   | 0,12     | 875  | 1118 | 736 | 585 | 5475 | 1899 | 34  | 2660 | 21340 | 58350 |
| Ijen 3 | 5          | 108   | 32,8        | -0,25   | 0,04     | 1063 | 1348 | 667 | 707 | 6754 | 2364 | 42  | 2990 | 26340 | 66110 |
| Ijen 3 | 10         | 106   | 32,9        | -0,27   | 0,02     | 1065 | 1353 | 653 | 707 | 6834 | 2338 | 41  | 2310 | 24030 | 66240 |
| Ijen 3 | 15         | 107   | 32,9        | -0,27   | 0,02     | 1089 | 1377 | 646 | 709 | 6936 | 2382 | 42  | 2526 | 23668 | 67250 |
| Ijen 3 | 17         | 108   | 32,8        | -0,26   | 0,03     | 1057 | 1363 | 669 | 709 | 6939 | 2360 | 42  | 3190 | 25800 | 65720 |
| Ijen 4 | 0          | 82    | 31,3        | -0,11   | 0,23     | 777  | 838  | 736 | 470 | 5481 | 1618 | 29  | 1550 | 19120 | 51590 |
| Ijen 4 | 5          | 99    | 33,0        | -0,25   | 0,03     | 1028 | 1281 | 635 | 618 | 6637 | 2203 | 39  | 1800 | 21000 | 63850 |
| Ijen 4 | 10         | 101   | 33,5        | -0,27   | 0,01     | 1021 | 1100 | 625 | 649 | 6738 | 2277 | 40  | 1780 | 21290 | 65690 |
| Ijen 4 | 15         | 102   | 33,7        | -0,27   | 0,01     | 1029 | 1314 | 617 | 646 | 6939 | 2275 | 40  | 1470 | 20780 | 66870 |
| Ijen 4 | 17         | 102   | 33,7        | -0,27   | 0,02     | 1019 | 1074 | 613 | 646 | 6928 | 2289 | 40  | 1750 | 21580 | 66100 |
| Ijen 5 | 0          | 106   | 32,6        | -0,27   | 0,04     | 1032 | 1137 | 635 | 661 | 7312 | 2351 | 41  | 1600 | 21930 | 69500 |
| Ijen 5 | 5          | 110   | 32,6        | -0,27   | 0,04     | 1035 | 1121 | 636 | 664 | 7366 | 2354 | 41  | 2930 | 24490 | 69500 |
| Ijen 5 | 10         | 108   | 32,5        | -0,27   | 0,02     | 1055 | 1172 | 657 | 660 | 7226 | 2342 | 41  | 2800 | 21240 | 70690 |
| Ijen 5 | 15         | 111   | 32,2        | -0,27   | 0,04     | 1048 | 1133 | 655 | 669 | 7366 | 2341 | 41  | 2700 | 24310 | 70370 |
| Ijen 5 | 17         | 109   | 32,5        | -0,28   | 0,01     | 1044 | 1141 | 644 | 667 | 7190 | 2328 | 41  | 2380 | 23610 | 70040 |
| Min.   |            | 82,00 | 31,00       | -0,30   | -0,08    | 777  | 838  | 613 | 470 | 5475 | 1618 | 29  | 1330 | 19120 | 51590 |
| Max.   |            | 111   | 33,70       | -0,11   | 0,23     | 1143 | 1550 | 736 | 733 | 7366 | 2417 | 43  | 3190 | 26340 | 70690 |
| Var.   |            | 29,00 | 2,7         | 0,19    | 0,31     | 366  | 712  | 123 | 263 | 1891 | 799  | 14  | 1860 | 7220  | 19100 |

**Tabella 3.** Concentrazione degli elementi principali (ppm) in relazione alle diverse profondità (0-17cm), con i rispettivi valori di T ( $^{\circ}C$ ) e pH. Sotto, riportati i Valori massimi, minimi e variabilità naturale del lago calcolati per ogni elemento.

I risultati ottenuti mettono in evidenza alcune delle caratteristiche più importanti che contraddistinguono le acque di questo lago ossia:

a) i bassissimi valori di pH associati probabilmente a fenomeni di evaporazione, con relativo aumento della concentrazione di protoni, e alla presenza di acidi forti come acido solforico che raggiunge concentrazioni di circa 71000 ppm. I valori del pH potenziale (pHpot.), ovverosia quell'acidità che include anche gli acidi di Lewis, varia da -0,30 a -0,11, mentre il pH reale calcolato presenta valori negativi solo nel primo set di campioni (Ijen1) e mostra valori compresi tra -0,075 e 0,23;

b) elevata quantità di solidi disciolti (TDS) di valori compresi fra 84-111g/L.

Un primo approccio alla caratterizzazione geochimica di queste acque prevede l'utilizzo del diagramma di classificazione di Langelier-Ludwig modificato (Langelier-Ludwig, 1942); **Fig. 5**). Tale diagramma esprime le variazioni relative espresse in meq/L dei componenti fondamentali ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Il diagramma consiste in un quadrato lungo i cui lati vengono riportati i valori di reazione calcolati a partire dalle concentrazioni dei principali costituenti cationici e anionici. Si ottiene in questo modo un diagramma suddiviso in 4 campi dove, osservando la distribuzione dei campioni al loro interno, è possibile definire la "facies" idrochimica delle acque in questione. Nel presente caso di studio, è stato opportuno modificare alcuni parametri del diagramma classico a causa delle particolari condizioni di acidità e densità, utilizzando i seguenti rapporti:

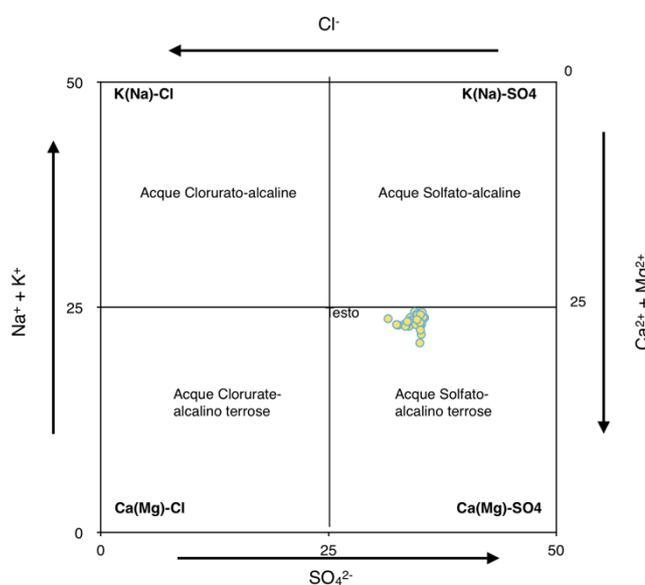
$$x_1 = 50 * (\text{SO}_4^{2-}) / (\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$$

$$x_2 = 50 * (\text{Cl}^-) / (\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$$

$$y_1 = [50 * (\text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})]$$

$$y_2 = [50 * (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+})]$$

In questo modo, i 4 campi del diagramma rappresentano dall'estremo superiore sinistro: 1) acque clorurato-alcaline; 2) acque solfato-alcaline; 3) acque clorurate-alcaino terrose; 4) acque solfato-alcaino terrose.

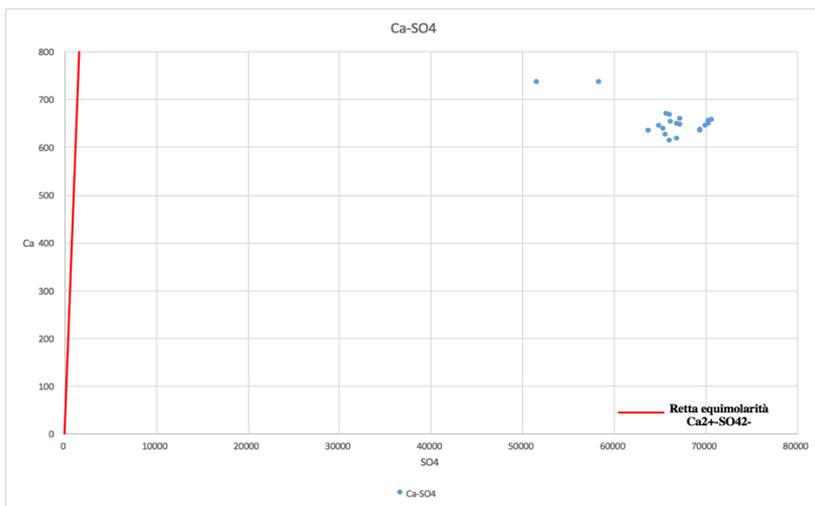


**Figura 5.** Diagramma di Langelier-Ludwig modificato per acque iperacide. Si osserva la disposizione dei punti all'interno del campo delle Acque Solfato-alcaino terrose.

Le acque del lago craterico del Kawah Ijen si posizionano dunque all'interno della categoria delle acque *Solfato-alcalino terrose* e non suggeriscono segni di mescolamento tra acque a chimismo diverso data la distribuzione spaziale dei punti che tendono a concentrarsi in un'area ridotta all'interno del quadrante, anche se non possiamo escludere fenomeni di diluizione.

Considerando il tipo di acqua, la grande quantità di solfati presenti in queste acque può avere due possibili provenienze:

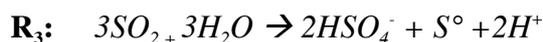
1. Dissoluzione di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gesso) e/o anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ).
2. Fluidi magmatici ricchi in  $\text{SO}_2$  (disproporzionamento del  $\text{SO}_2$ )



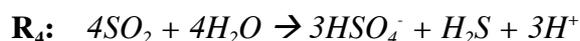
**Figura 6.** Rapporto delle concentrazioni di  $\text{Ca}^{2+}$  (in ordinate) e di  $\text{SO}_4^{2-}$  (in ascisse). La linea in rosso indica la retta di equimolarità fra calcio e solfato (gesso-anidrite).

Per definire la possibile origine di questa elevata quantità di solfati la si può confrontare con il rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$  atteso da dissoluzione di gesso. In **Fig. 6** la retta in rosso rappresenta la proporzione molare 1:1 fra calcio e solfato. Si osserva che i punti si discostano in modo evidente dalla retta di equimolarità verso destra, cioè mostrano un enorme eccesso di  $\text{SO}_4^{2-}$ . Questa particolare distribuzione indica che la presenza dei solfati non può essere imputata a fenomeni di dissoluzione del gesso.

L'unico processo che giustifica tale eccesso è il disproporzionamento di  $\text{SO}_2$ . Quando un fluido magmatico ricco in  $\text{SO}_2$  entra in questo sistema acquoso, subisce un processo di disproporzionamento (per ogni 3-4 moli di  $\text{SO}_2$  che entrano in contatto con la soluzione acquosa viene rilasciata 1 mole di  $\text{S}^\circ$ , oppure 1 mole di  $\text{H}_2\text{S}$ ) che implica la formazione di zolfo elementare ( $\text{S}^\circ$ ), secondo le seguenti reazioni (Delmelle & Bernard, 2000; Kusakabe et al., 2000):



oppure



Lo zolfo elementare si accumula nelle parti più profonde del lago, formando una sorta di "piscina" di zolfo allo stato liquido caratteristica di questo tipo di laghi (Varekamp et al., 2000; Delmelle & Bernard, 2000).

## 4.2 Variazioni verticali e laterali dei parametri chimici misurati.

Nei seguenti grafici vengono esposte le variazioni dei valori di pH (reale) e delle concentrazioni degli elementi chimici misurati rispetto alla profondità (0, 5, 10, 15 e 17 cm). In termini generali, si osserva una eterogeneità laterale della composizione dell'acqua, dimostrando la grande variabilità naturale del sistema. Per quanto riguarda le variazioni verticali, si vede come le concentrazioni tendono a diminuire mano a mano che si sale in superficie; questa tendenza, che si ripete lungo tutti i profili e per tutti gli elementi (a eccezione del calcio), è probabilmente data da un processo pervasivo di diluizione nello strato più superficiale, che porta sia alla diminuzione delle concentrazioni degli ioni presenti in soluzione che ad un aumento dei valori di pH e dunque a una diminuzione dell'acidità complessiva del sistema in superficie. Questi due processi saranno fondamentali nell'interpretazione dei fenomeni di precipitazione minerale che verranno esposti nei paragrafi seguenti.

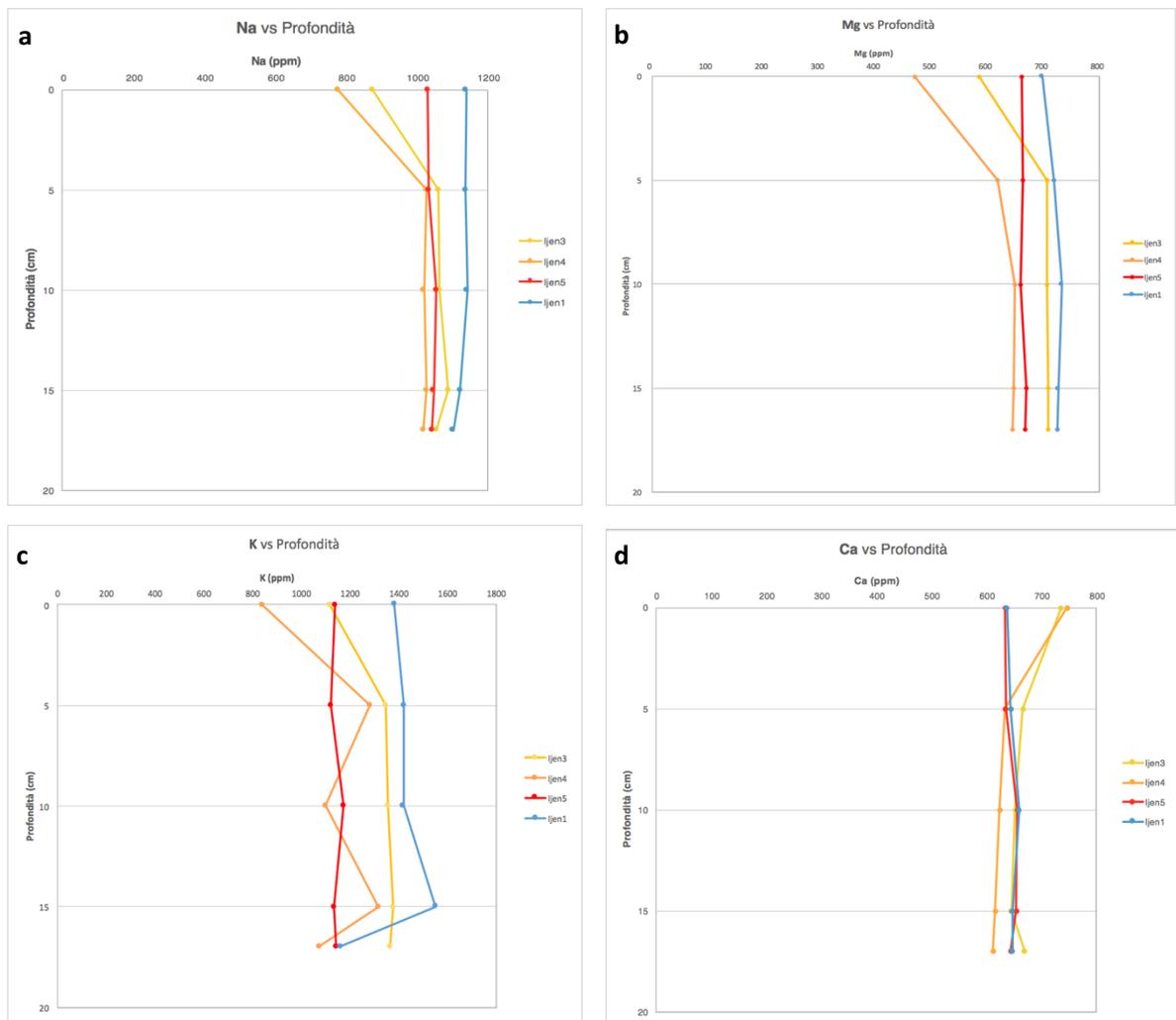
Come già documentato da diversi autori (Delmelle & Bernard 1994, 2000; Caudron et al., 2015), il lago craterico del Kawah Ijen presenta condizioni di acidità notevoli con valori che si aggirano intorno a  $0,3 > \text{pH} > 0,1$  e in alcune zone, come nel presente caso di studio (Ijen1, *in blu*), il pH può raggiungere anche valori negativi. Nel grafico di **Figura 7**, si osservano 2 tendenze: la prima (Ijen 3, 4, 5), denota un aumento dei valori di pH in superficie, dovuti probabilmente all'entrata di acque meteoriche e/o di dilavamento che determinano una diminuzione dell'acidità in superficie. La seconda (Ijen 1), sembra compiere un andamento completamente opposto e tende a diminuire i valori di pH negli strati più superficiali. Queste evidenti variazioni nel comportamento del pH e, in generale, di tutte le specie chimiche misurate, evidenziano la grande variabilità naturale del lago, anche nelle parti più superficiali.



**Figura 7.** Variazioni del pH (reale) con la profondità.

In **Fig. 8 (a, b, c, d)** si osserva l'andamento dei cationi presenti in soluzione ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) rispetto alla profondità; questi elementi non subiscono processi di degassamento e perciò sono buoni indicatori delle condizioni di stabilità del sistema idrologico.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e

Mg<sup>+</sup> (**Fig. 8 a, b, c**) presentano un comportamento analogo dove si osservano principalmente 2 tendenze: a) una diminuzione delle concentrazioni verso la superficie (Ijen 1, 3, 4); b) concentrazioni che rimangono per lo più invariate, come evidenziato dall'andamento dei campioni del gruppo Ijen 5. La diminuzione delle concentrazioni verso la superficie può essere interpretata come effetto della diluizione da parte di acque meteoriche e/o dilavamento. Data la disposizione geografica del lago nel sistema idrologico (il lato est è alimentato dalla ricarica meteorica proveniente dall'alto topografico del vulcano Merapi (**Fig. 2**)), l'entrata di acqua meteorica nel lago sembra essere un fattore di controllo dominante almeno negli strati più superficiali.



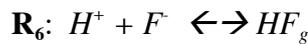
**Figura 8.** Andamento della concentrazione dei cationi con la profondità per a) Na<sup>+</sup>, b) Mg<sup>2+</sup>, c) K<sup>+</sup>, d) Ca<sup>2+</sup>

Per quanto riguarda il Ca<sup>2+</sup> (**Fig. 8d**), le variazioni delle concentrazioni al diminuire della profondità presentano 2 tendenze: la prima evidenzia una leggera diminuzione (Ijen 1 e 5). Questo andamento è concordante con i processi di diluizione sopramenzionati. La seconda (Ijen 3 e 4), indica un significativo aumento delle concentrazioni, principalmente nei primi 5 cm. Questo fenomeno potrebbe essere spiegato dall'entrata di acque di dilavazione

(ruscellamento superficiale) ricche in calcio che contribuiscono all'arricchimento dei fluidi in questo elemento.

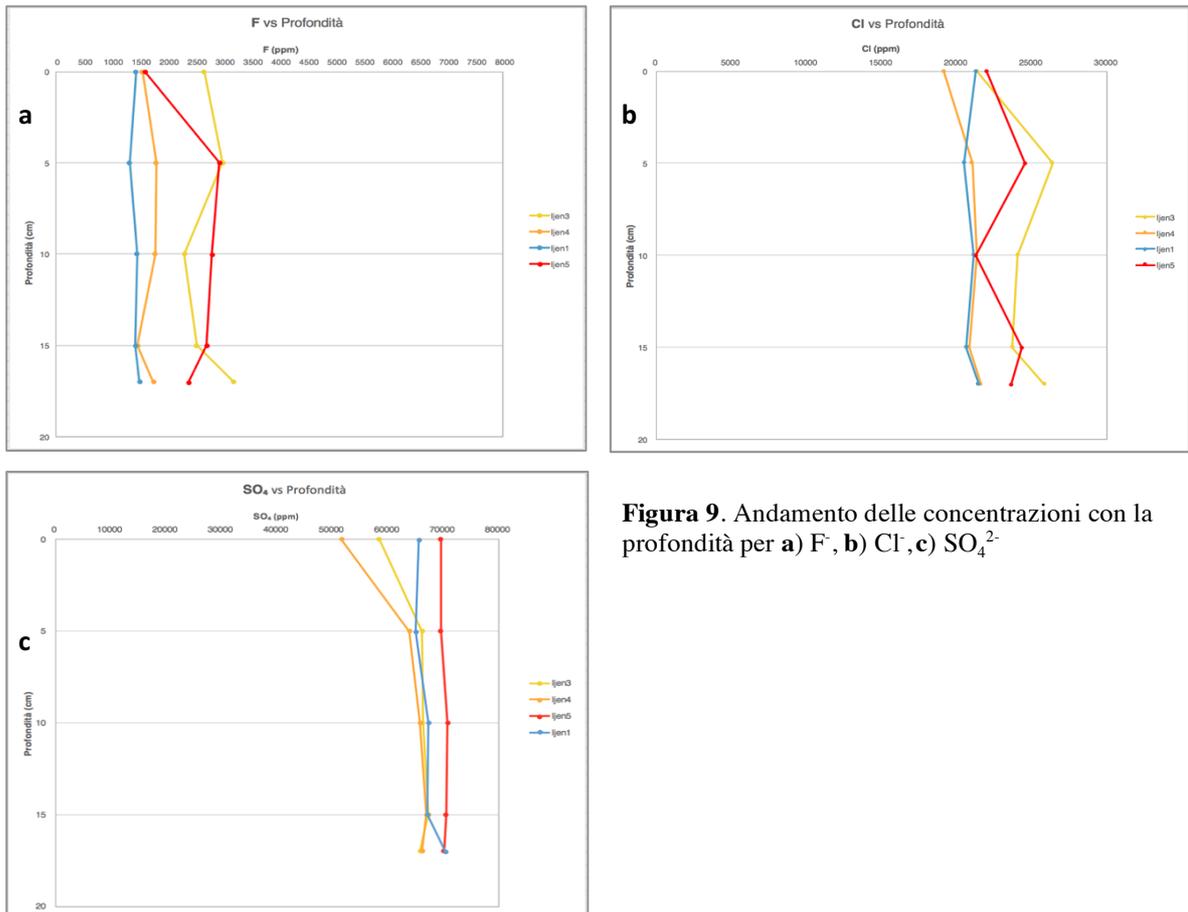
F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> formano parte del gruppo degli anioni presenti in soluzione e sono buoni indicatori delle condizioni dinamiche del lago dove il loro andamento denota processi di degassamento, diluizione e/o precipitazione.

In questo tipo di ambiente, dove il principale fattore di controllo che regola le interazioni chimiche e il comportamento dei diversi elementi in soluzione è dato dall'acidità (che raggiunge valori di pH anche negativi), l'acido più forte tende a rimanere in soluzione mentre gli acidi via via più deboli tendono a neutralizzarsi e a degassare. Anche acidi forti come HF e HCl possono essere liberati in fase gassosa per effetto delle seguenti reazioni (**R<sub>5</sub>** e **R<sub>6</sub>**):



Queste reazioni, in ambienti ad elevata acidità, tendono a spostare l'equilibrio verso destra per effetto della presenza di un acido più forte (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in grado di liberare grandi quantità di H<sup>+</sup>. L'idrolisi di Cl<sup>-</sup> e F<sup>-</sup> comporta la rimozione di protoni ed è teoricamente in grado di contribuire alla diminuzione dell'acidità totale.

In **Fig. 9 a, b e c** osserviamo però che le concentrazioni degli anioni tendono a diminuire in modo analogo ai cationi (**Fig. 9 c**). Questa osservazione dimostra che il principale fattore di controllo che agisce in superficie è dato non dal degassamento di acidi, ma dalla diluizione (non considerando l'effetto dell'evaporazione, che non è stato quantificato in questo studio).



**Figura 9.** Andamento delle concentrazioni con la profondità per a) F<sup>-</sup>, b) Cl<sup>-</sup>, c) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

### 4.3 Stato di saturazione delle principali specie mineralogiche

Nei paragrafi precedenti, sono stati descritti i principali andamenti delle concentrazioni lungo 17 cm di spessore verticale. Con l'eccezione di  $\text{Ca}^{2+}$  le concentrazioni tutti gli ioni manifestano una generale tendenza alla diminuzione verso la superficie del lago. Oltre ai processi di diluizione da parte di acque meteoriche o di dilavamento e ai possibili fenomeni di degassamento, un terzo fattore che determina un abbassamento delle concentrazioni è la precipitazione di fasi solide. Il lago craterico del Kawah Ijen, oltre alla sua acidità estrema, presenta una notevole quantità di solidi disciolti (TDS) con valori che superano anche i 100 g/L e che, in situazioni opportune di sovrassaturazione della soluzione acquosa, potrebbero precipitare sotto forma di minerali come l'anidrite o il gesso.

L'indice di Saturazione o *Saturation Index* (SI) rappresenta un'utile grandezza in grado di definire lo stato di saturazione di una determinata soluzione acquosa rispetto ad una determinata fase minerale e viene definito come:

$$S.I. = \log (IAP / Kps)$$

Dove *IAP* è il Prodotto di Attività Ionica o Ion Activity Product e *Kps* la costante di solubilità della fase solida.

Il prodotto delle Attività Ioniche (*IAP*) rappresenta il prodotto delle concentrazioni attive (cioè presenti e realmente partecipanti alle reazioni) delle specie ioniche in soluzione. In condizioni di saturazione, dove il soluto è in equilibrio con una fase solida a temperatura e pressione costante, il valore di *IAP* coincide con il prodotto di solubilità rappresentato dalla costante *Kps*. In una situazione di non-equilibrio attraverso processo di dissoluzione o precipitazione *IAP* aumenta o diminuisce fino al raggiungimento del valore della costante *Kps* e dunque fino al raggiungimento di un nuovo stato di equilibrio.

Un S.I. = 0 indicherà dunque, un sistema in stato di equilibrio, dove non sono in atto né processi di dissoluzione né processi di precipitazione ( $IAP = Kps$ ). Un valore di S.I. > 0, sarà indicativo di un sistema in condizioni di sovrassaturazione (precipitazione), dove il valore di  $IAP > Kps$ . Infine, un S.I. < 0 indicherà un sistema in condizioni di sottosaturazione (dissoluzione).

Nelle seguenti figure (**Fig.e 10, 11**) vengono riportati i valori dell'indice di saturazione per gesso, anidrite e per il fluoruro di alluminio ( $\text{AlF}_3$ ) in funzione della profondità (0, 5, 10, 15, 17 cm), per ogni gruppo di campioni analizzati (Ijen1, 3, 4 e 5). Questi valori sono stati calcolati utilizzando il software PHREEQC V.3 (Parkhurst and Appelo, 2013).

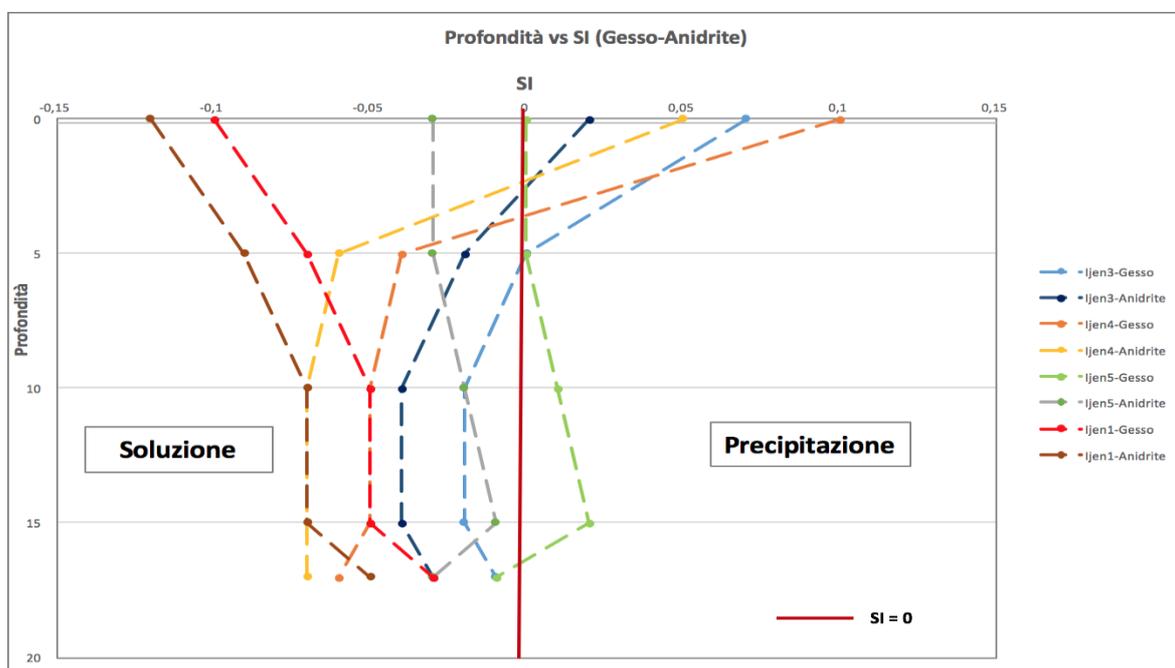
Nella tabella seguente, vengono riportati valori di profondità (cm), pH (reale), S.I. (gesso, anidrite e fluoruro di alluminio) e i valori dell'attività ionica di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . I valori in rosso indicano un  $S.I. \geq 0$ .

Dai dati riportati in tabella (**Tab. 4**) e dai grafici esposti in **Figure 10 e 11** si osserva che i valori di S.I. variano da negativi, cioè indicativi di condizioni di sottosaturazione a positivi, cioè indicativi di condizioni di sovrassaturazione. Con l'eccezione del profilo Ijen 5 i valori di S.I. per tutti i profili risultano negativi per le fasi considerate a profondità comprese tra 17 e 5 cm. Il profilo Ijen 1 si mantiene al di sotto di  $S.I. = 0$  per tutto lo spessore esaminato, mentre gli altri profili mostrano un significativo aumento fino a valori di  $S.I. > 0$  nel campione superficiale. Ciò significa che per i profili Ijen 3 e 4 sussistono le condizioni di

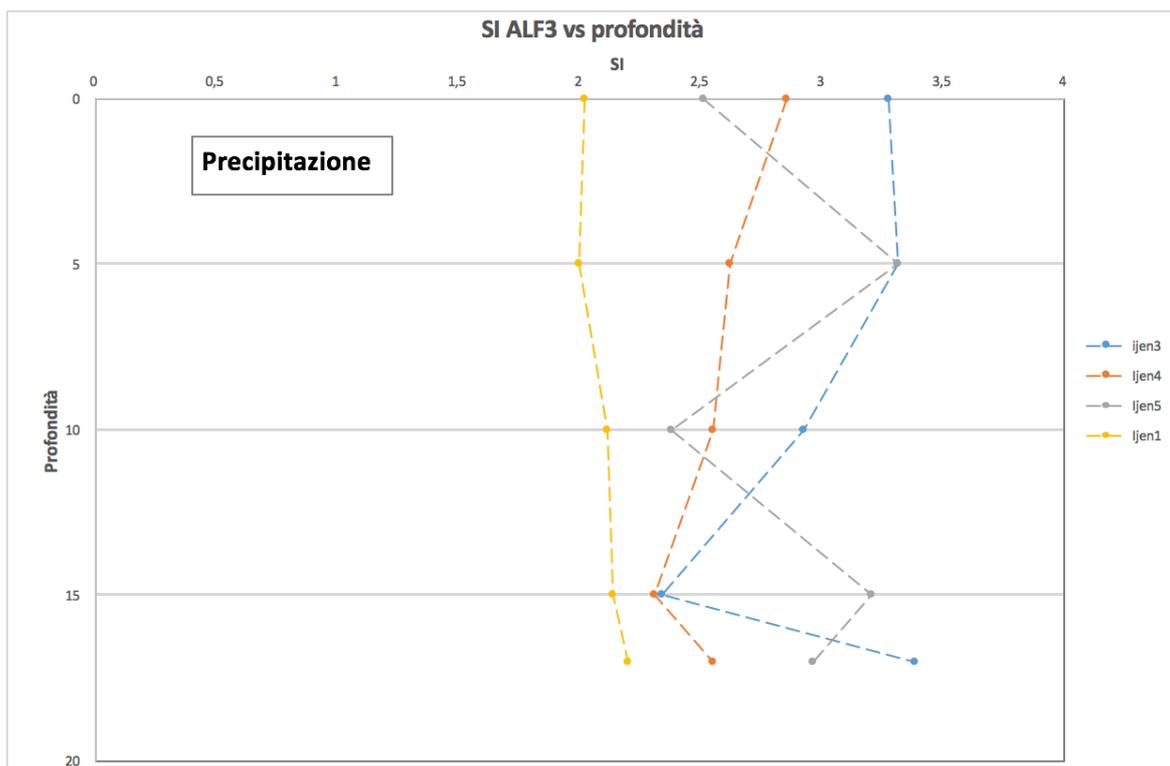
precipitazione di gesso o anidrite in prossimità della superficie, mentre condizioni di dissoluzione al di sotto di essa. Tale condizione paradossalmente corrisponde al livello caratterizzato da diluizione. Inoltre, si osserva che la precipitazione di gesso avviene prima (a profondità maggiori) rispetto all'anidrite, presentando valori di S.I. più elevati (Fig. 10). AlF3 è sempre sovrassaturo.

| Nome  | Depth | pH     | SI Gesso | SI Anidrite | AlF3 | Attività Ca2+ | Attività SO42- |
|-------|-------|--------|----------|-------------|------|---------------|----------------|
| ljen1 | 0     | -0,075 | -0,1     | -0,12       | 2,02 | 0,00247       | 0,00917        |
|       | 5     | -0,039 | -0,07    | -0,09       | 2    | 0,00246       | 0,00970        |
|       | 10    | -0,044 | -0,05    | -0,07       | 2,11 | 0,00250       | 0,01002        |
|       | 15    | -0,021 | -0,05    | -0,07       | 2,14 | 0,00242       | 0,01039        |
|       | 17    | -0,049 | -0,03    | -0,05       | 2,2  | 0,00239       | 0,01100        |
| ljen3 | 0     | 0,122  | 0,07     | 0,02        | 3,27 | 0,00184       | 0,01564        |
|       | 5     | 0,040  | 0        | -0,02       | 3,31 | 0,00238       | 0,01187        |
|       | 10    | 0,020  | -0,02    | -0,04       | 2,92 | 0,00237       | 0,01132        |
|       | 15    | 0,022  | -0,02    | -0,04       | 2,34 | 0,00235       | 0,01144        |
|       | 17    | 0,033  | -0,01    | -0,03       | 3,38 | 0,00241       | 0,01152        |
| ljen4 | 0     | 0,231  | 0,1      | 0,05        | 2,85 | 0,00252       | 0,01367        |
|       | 5     | 0,034  | -0,04    | -0,06       | 2,62 | 0,00232       | 0,01107        |
|       | 10    | 0,011  | -0,05    | -0,07       | 2,55 | 0,00230       | 0,01075        |
|       | 15    | 0,013  | -0,05    | -0,07       | 2,31 | 0,00226       | 0,01093        |
|       | 17    | 0,016  | -0,06    | -0,07       | 2,55 | 0,00225       | 0,01086        |
| ljen5 | 0     | 0,039  | 0        | -0,03       | 2,51 | 0,00225       | 0,01246        |
|       | 5     | 0,042  | 0        | -0,03       | 3,31 | 0,00224       | 0,01257        |
|       | 10    | 0,023  | -0,01    | -0,02       | 2,38 | 0,00234       | 0,01234        |
|       | 15    | 0,041  | 0,02     | -0,01       | 3,2  | 0,00230       | 0,01290        |
|       | 17    | 0,012  | -0,01    | -0,03       | 2,96 | 0,00231       | 0,01201        |

**Tabella 4.** Valori di profondità (cm), pH (reale), Indice di Saturazione per gesso, anidrite e fluoruro di alluminio (AlF<sub>3</sub>), rispettivamente. I valori in rosso segnano S.I. ≥ 0.



**Figura 10.** Indice di Saturazione in funzione della profondità per gesso e anidrite. La linea rossa verticale indica S.I. = 0 e divide, a sinistra, una zona sottosatura di non-precipitazione e, a destra, una zona sovrassatura di precipitazione.



**Figura 11.** Indice di saturazione per ALF3 in funzione della profondità. Tutti i campioni si trovano nella zona sovrassatura (precipitazione).

La sovrassaturazione in anidrite nei livelli diluiti di superficie può essere giustificata se si considera la speciazione di  $\text{SO}_4^{2-}$  in una soluzione iperacida. Le variazioni del pH influiscono sul rapporto fra l'attività delle specie ioniche  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HSO}_4^-$ : a  $\text{pH} < 0.5$  la specie parzialmente dissociata domina su quella completamente dissociata. Una prevalenza della specie  $\text{HSO}_4^-$  comporta la sottosaturazione di  $\text{CaSO}_4$  perché riduce l'attività della specie  $\text{SO}_4^{2-}$ . La prevalenza di  $\text{SO}_4^{2-}$  ne determina invece la sovrassaturazione.

Con lo scopo d'illustrare in modo diretto l'importanza di questo parametro, sono stati selezionati 2 campioni (Ijen 1 e 3) dai 4 profili analizzati nel presente caso di studio, per il calcolo dell'Indice di Saturazione a diversi pH che variano da un valore minimo di -0,1 fino ad un valore massimo di 2 a due diverse profondità (0-17 cm). Lo scopo di questo ciclo di pH è capire: **1)** l'influenza del pH sulla precipitazione dei minerali in questo intervallo di profondità (0-17 cm), **2)** l'influenza del pH sull'attività delle specie ioniche  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HSO}_4^-$  che, a loro volta influiscono nei processi di precipitazione, **3)** le condizioni di acidità necessarie per la precipitazione di minerali idrotermali come alunite ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) e jarosite, **4)** l'andamento dell'attività di  $\text{Ca}^{2+}$  e di  $\text{SO}_4^{2-}$  in relazione alla precipitazione di gesso e anidrite. I risultati ottenuti sono riportati in **Tab. 5**.

| Nome       | pH   | SI gesso | SI anidrite | SI ALF <sub>3</sub> | SI Fluorite | SI Alunite(Na) | SI Alunite (K) | SI sellaite | SI jarosite   | [Ca]    | [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] | [HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] | [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]/[HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] |
|------------|------|----------|-------------|---------------------|-------------|----------------|----------------|-------------|---------------|---------|----------------------------------|----------------------------------|---|
| ljen1-0cm  | -0,1 | -0,11    | -0,13       | 1,96                | -1,05       | -15,05         | -11,55         | -1,95       | sottosaturato | 0,00251 | 0,00871                          | 1,35000                          | 0,00645   |
|            | 0    | -0,05    | -0,07       | 2,2                 | -0,87       | -13,45         | -10,94         | -1,78       | sottosaturato | 0,00236 | 0,01068                          | 1,31400                          | 0,00813   |
|            | 0,5  | 0,21     | 0,18        | 3,37                | -0,06       | -10,6          | -8,09          | -0,95       | sottosaturato | 0,00153 | 0,02905                          | 1,13100                          | 0,02569   |
|            | 1    | 0,35     | 0,31        | 4,53                | 0,68        | -7,92          | -5,39          | -0,18       | sottosaturato | 0,00087 | 0,06983                          | 0,85950                          | 0,08124   |
|            | 1,5  | 0,41     | 0,37        | 5,78                | 1,46        | -5,16          | -2,63          | 0,61        | sottosaturato | 0,00054 | 0,12700                          | 0,49410                          | 0,25703   |
| ljen1-17cm | -0,1 | -0,08    | -0,1        | 2,02                | -1,01       | -13,99         | -11,56         | -1,9        | sottosaturato | 0,00251 | 0,00936                          | 1,46900                          | 0,00637   |
|            | 0    | -0,02    | -0,04       | 2,25                | -0,84       | -13,39         | -10,96         | -1,73       | sottosaturato | 0,00235 | 0,01148                          | 1,43100                          | 0,00802   |
|            | 0,5  | 0,23     | 0,21        | 3,41                | -0,04       | -10,57         | -8,13          | -0,9        | sottosaturato | 0,00150 | 0,03136                          | 1,23600                          | 0,02537   |
|            | 1    | 0,37     | 0,33        | 4,57                | 0,7         | -7,9           | -5,44          | -0,14       | sottosaturato | 0,00083 | 0,07577                          | 0,94460                          | 0,08021   |
|            | 1,5  | 0,42     | 0,38        | 5,82                | 1,48        | -5,14          | -2,68          | 0,64        | sottosaturato | 0,00051 | 0,13860                          | 0,54660                          | 0,25357   |
| ljen3-0cm  | -0,1 | -0,07    | -0,12       | 2,74                | -0,41       | -14,58         | -12,02         | -1,48       | sottosaturato | 0,00294 | 0,00817                          | 1,18800                          | 0,00687   |
|            | 0    | -0,01    | -0,05       | 2,98                | -0,23       | -13,97         | -11,41         | -1,31       | sottosaturato | 0,00277 | 0,01001                          | 1,15700                          | 0,00865   |
|            | 0,5  | 0,26     | 0,2         | 4,16                | 0,59        | -11,09         | -8,52          | -0,47       | sottosaturato | 0,00184 | 0,02722                          | 0,99420                          | 0,02738   |
|            | 1    | 0,41     | 0,34        | 5,32                | 1,34        | -8,39          | -5,81          | 0,31        | sottosaturato | 0,00106 | 0,06484                          | 0,74890                          | 0,08658   |
|            | 1,5  | 0,46     | 0,4         | 6,58                | 2,13        | -5,63          | -3,04          | 1,11        | sottosaturato | 0,00068 | 0,11600                          | 0,42380                          | 0,27371   |
| ljen3-17cm | -0,1 | -0,09    | -0,11       | 3,07                | -0,33       | -13,94         | -11,41         | -1,26       | sottosaturato | 0,00262 | 0,00886                          | 1,36400                          | 0,00650   |
|            | 0    | -0,03    | -0,05       | 3,31                | -0,15       | -13,33         | -10,81         | -1,08       | sottosaturato | 0,00246 | 0,01084                          | 1,32600                          | 0,00817   |
|            | 0,5  | 0,23     | 0,2         | 4,47                | 0,66        | -10,49         | -7,95          | -0,25       | sottosaturato | 0,00160 | 0,02933                          | 1,13400                          | 0,02586   |
|            | 1    | 0,37     | 0,33        | 5,63                | 1,41        | -7,8           | -5,25          | 0,52        | sottosaturato | 0,00091 | 0,07020                          | 0,85860                          | 0,08176   |
|            | 1,5  | 0,43     | 0,39        | 6,89                | 2,19        | -5,04          | -2,49          | 1,31        | sottosaturato | 0,00057 | 0,11730                          | 0,49230                          | 0,23827   |
|            | 2    | 0,45     | 0,41        | 8,21                | 3,03        | -2,15          | 0,41           | 2,16        | sottosaturato | 0,00044 | 0,17040                          | 0,20840                          | 0,81766   |

**Tabella 5.** Valori di pH (0,1; 0; 0,5; 1; 1,5; 2), S.I. per gesso, anidrite, fluoruro di alluminio (ALF<sub>3</sub>), alunite (Na, K), sellaite e jarosite. Sono stati riportati i valori dell'attività di Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> e il rapporto [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] / [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]. Valori in blu indicano S.I.>0. I dati sono stati analizzati con PHREEQC V.3.

Dai risultati ottenuti e riportati nella tabella sopra (**Tab.5**), si possono trarre le seguenti ipotesi:

1. Gesso e anidrite precipitano per pH ≥ 0,5. La K-Alunite inizia a precipitare a pH≈2 mentre che la Na-alunite non precipita mai in questi intervalli di pH. La fluorite inizia a precipitare a pH = 1 e il fluoruro di alluminio precipita a tutti i valori di pH considerati. La jarosite non precipita in questo intervallo di pH e presenta valori di S.I. compresi tra -20 e -40.
2. L'attività di SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tende a diminuire verso pH più bassi. L'attività della specie HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> mostra un trend opposto.
3. La precipitazione di gesso e anidrite avviene per valori del rapporto [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] ≥ 0,025 ca.

#### 4.4 Morfoscopie e analisi semi-quantitative al microscopio elettronico (SEM).

##### 4.4.1 Descrizione generale

Lungo la superficie del lago si osservano alcune zone ricoperte da una patina di materiale di aspetto sabbioso e di colore giallastro: si tratta di minuti aggregati sferoidali galleggianti di zolfo elementare.

Nelle Fig. **12**, **13** e **14** sono riportate immagini ottenute tramite microscopia elettronica a scansione (SEM). In **Fig. 12**, si riconoscono alcune sferule di zolfo di diverse dimensioni (10<sup>-2</sup> – 1 mm), quasi perfettamente sferiche, con cristalli sub-millimetrici di CaSO<sub>4</sub> (analisi puntuale in EDAX) alcuni perfettamente euedrali precipitati sulla sua superficie (**Fig. 13**). Questi cristalli ad habitus prismatico appiattivo si presentano sotto forma di aggregati che ricordano la tipica configurazione delle 'rose del deserto' oppure, nella minor parte dei casi, come cristalli isolati. Non presentano evidenti segni di alterazione e/o corrosione (arrotondamento degli spigoli).

La **Fig. 14** mostra la struttura interna di queste sferule. Lo spessore (**Fig. 14 a,b**) si aggira attorno ai 10-20  $\mu\text{m}$ . Le sferule, come dedotto dalle immagini, risultano vescicolate al loro interno.

Le condizioni di sovrassaturazione in  $\text{CaSO}_4$  dedotte sulla base dei valori di S.I. risultano coerenti con le analisi semi-quantitative realizzate al SEM-EDAX (**Fig. 15**), che rivelano la presenza di cristalli di gesso e/o anidrite sulla superficie delle sferule. Il fatto che questi cristalli presentino pochi o nulli segni di erosione/corrosione, indica che essi si sono formati e sono “rimasti” in superficie dove prevalgono condizioni di sovrassaturazione.

#### 4.4.2 Modello di formazione delle sferule

In base a forma e struttura delle sferule possiamo ipotizzare che la loro formazione e la loro capacità di galleggiamento in acqua sia associata alla presenza di vescicole gassose non intercomunicanti che ne riducono sensibilmente la loro densità apparente. Non potendo essere imputata al degassamento diretto dello zolfo, l'origine di tale vescicolazione potrebbe essere ricondotta all'interazione tra bolle di gas in risalita e lo zolfo liquido presente nella parte profonda del bacino. Tali bolle di gas nella loro rapida risalita strappano gocce di zolfo liquido dal fondo e le trasportano in superficie.

Per far sì che ciò avvenga, la densità complessiva della sferula deve essere minore della densità dell'acqua pari a  $1,07e^{-3} \text{ g/mm}^3$  (calcolata per un TDS=100 g/L e  $T^\circ\text{C}=32$ ), così da permetterne il galleggiamento.

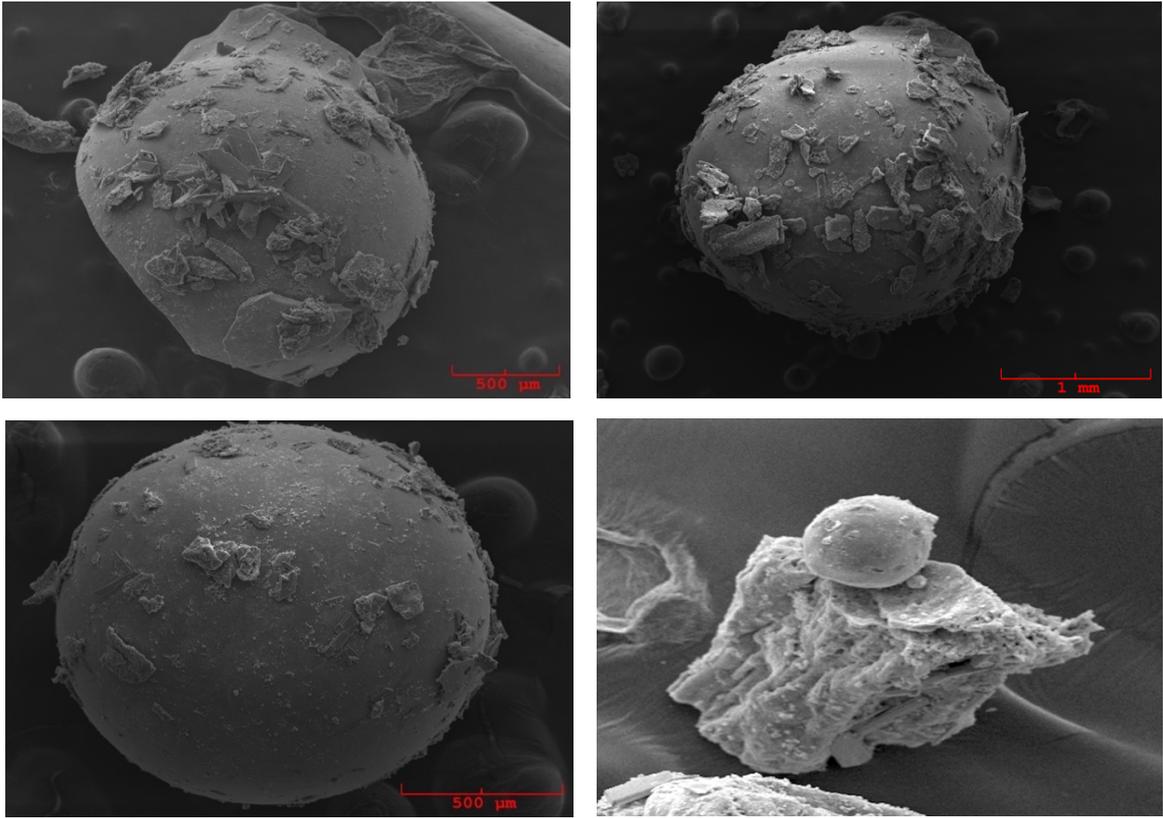
Se si ipotizza che le sferule abbiano un diametro medio di 1mm e uno spessore (delle pareti di zolfo) di 0,02mm .ca e tenendo conto che il volume di una sfera corrisponde a  $V_s = \frac{4}{3} \pi r^3$ , possono essere calcolati: *volume totale (Vt)*, *volume CO<sub>2</sub> (V<sub>CO2</sub>)* e *volume zolfo (V<sub>s</sub>)*

$$\begin{aligned} V_{tot.} &= 0,52 \text{ mm}^3 \\ V_{CO2} &= 0,46 \text{ mm}^3 \\ V_s &= 0,06 \text{ mm}^3 \end{aligned}$$

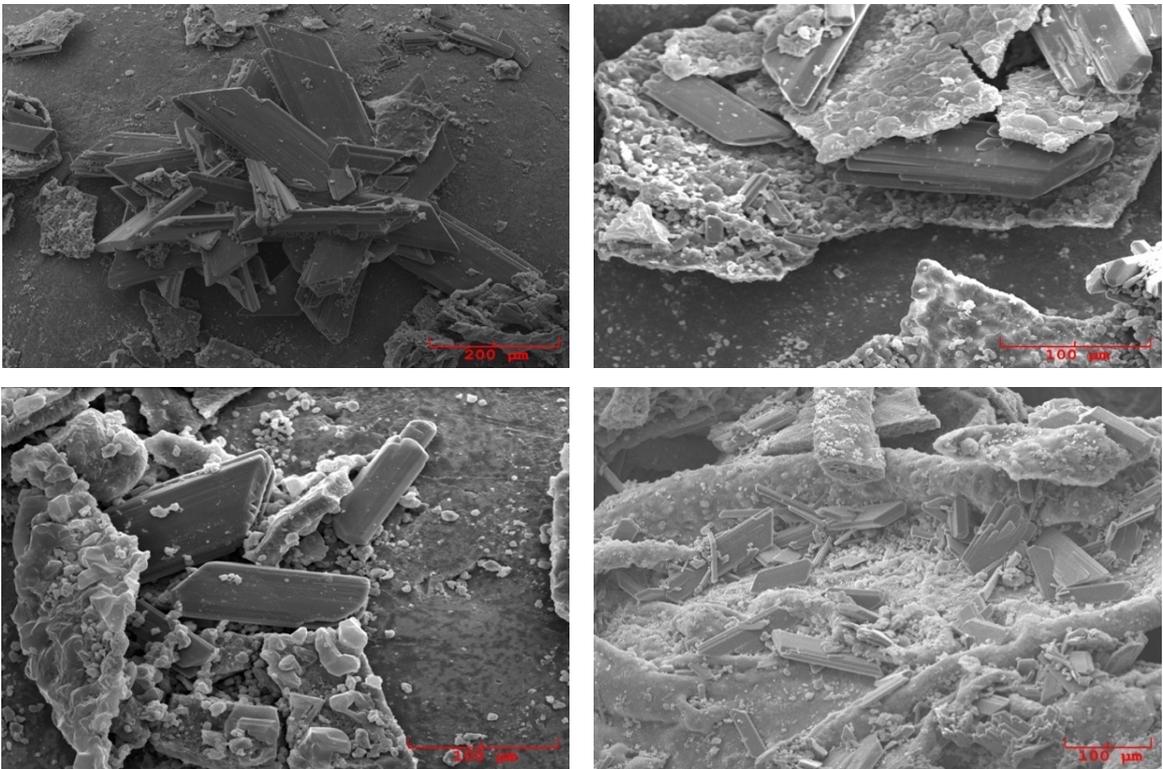
Se si sa, inoltre, che la densità dello zolfo e della CO<sub>2</sub> sono rispettivamente  $\rho_s = 2,07e^{-3} \text{ g/mm}^3$  e  $\rho_{CO2} = 0,46e^{-3} \text{ g/mm}^3$ , risulta possibile calcolare la densità totale della sferula:

$$\rho_{sferula} = \frac{V_s * \rho_s + V_{CO2} * \rho_{CO2}}{V_s + V_{CO2}} = 6,4e^{-4} \text{ g/mm}^3$$

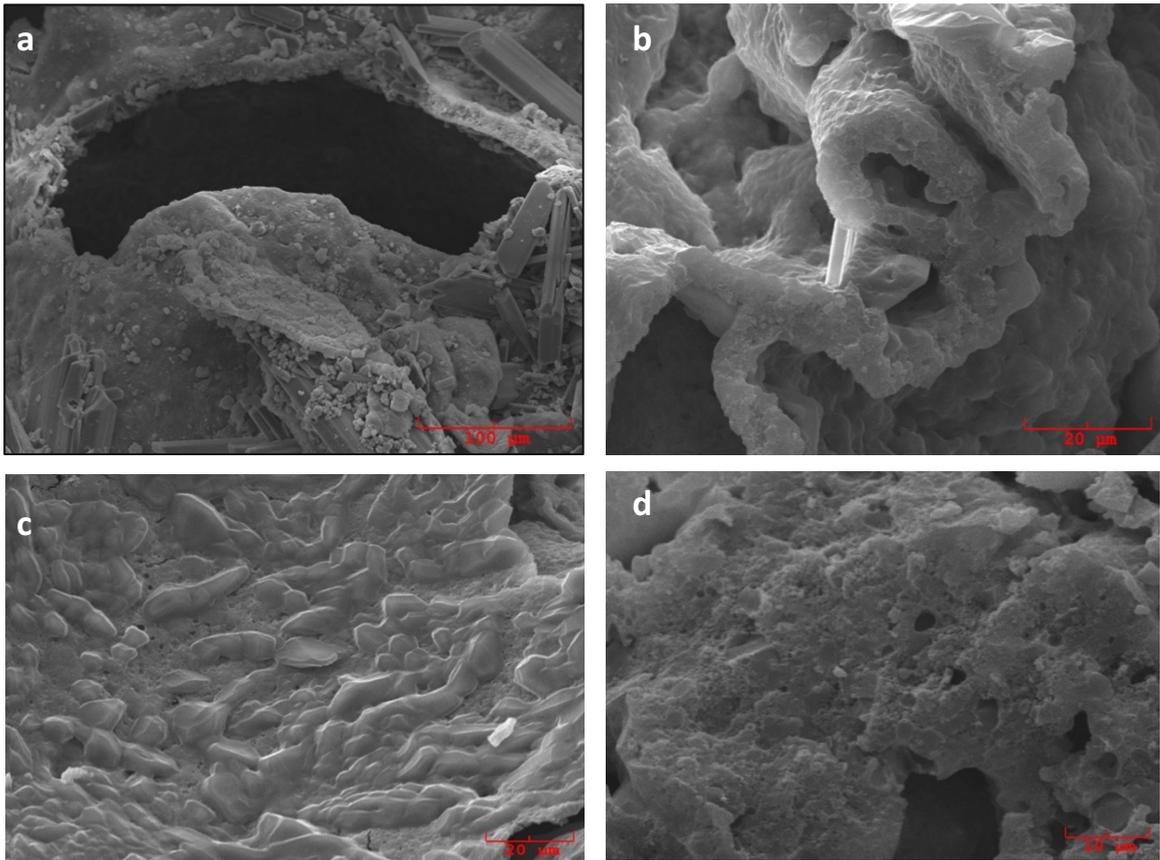
Si dimostra, dunque che la densità della sferula è più bassa della densità dell'acqua e pertanto essa tende a risalire per galleggiamento.



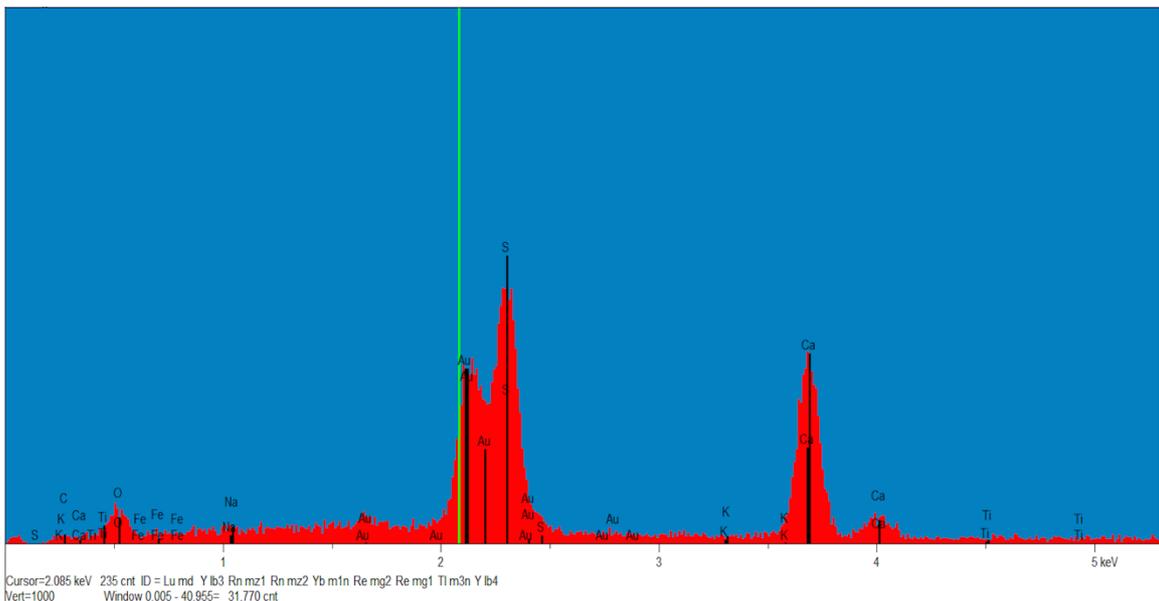
**Figura12.** Sferule di zolfo intatte.



**Figura 13.** Cristalli di gesso sulla superficie delle sferule.



**Figura 14.** Struttura interne delle sferule. In **a, b** si osservano gli spessori delle pareti di zolfo che formano la sferula.



**Figura 15.** Analisi semi-quantitativa degli elementi presenti nei cristalli di gesso-anidrite. I picchi di S e Ca e i loro rapporti indicano la presenza di solfati di calcio. I picchi di Au sono relativi alla metallizzazione ad oro realizzata per la preparazione del campione.

## 5. Conclusioni

Le acque del lago craterico Kawah Ijen mostrano elevati contenuti di sali disciolti con valori che raggiungono i 100 g/L e valori di acidità estremamente elevati, quantificabili in termini di pH potenziale (incluso gli acidi di Lewis presenti in soluzione) compreso tra -0,30 e -0,11 e valori di pH relativi all'attività dell'idrogeno compresi tra -0,08 e 0,23. I quattro profili analizzati mostrano variazioni di chimismo verosimilmente imputabili a locali apporti di acque superficiali (meteoriche o di dilavamento) e/o condensati d'attività esalativa (fumarole). La presenza di grande quantità di zolfo elementare che si manifesta sotto forma di micro sferule galleggianti è da imputare a processi di disproporzionamento all'interno del lago della  $\text{SO}_2$  provenienti dal degassamento magmatico e alla successiva rimozione dal fondo per effetto del degassamento diffuso.

Infine la presenza di cristalli di solfato di calcio aderenti alla superficie delle sferule di zolfo è compatibile con la precipitazione diretta di gesso dalla soluzione acquosa per effetto della raggiunta saturazione o sovrassaturazione in prossimità della superficie. In tali condizioni si assiste ad una modesta risalita del pH da imputare verosimilmente ai processi di diluizione già descritti.

Le variazioni di pH condizionano il rapporto tra le attività dello ione  $\text{HSO}_4^-$  e di  $\text{SO}_4^{2-}$  e quindi la solubilità dei solfati. Minerali tipici degli ambienti idrotermali come jarosite e alunite possono precipitare dalle acque del Kawah Ijen ma solo per risalite di pH a valori  $\approx 2$  nel caso dell'alunite e per  $\text{pH} \gg 2$  per la jarosite.

Interessante da notare come l'abbassamento delle concentrazioni in superficie per effetto dei processi di diluizione porti, paradossalmente, alla precipitazione di minerali come gesso e anidrite, prevalentemente in virtù dell'abbassamento dei livelli di acidità.

Infine, sulla base dei profili evidenziati in questo lavoro, non sembrano evidenziarsi significativi processi di degassamento per idrolisi dei cloruri e dei fluoruri.

## Bibliografia

- Caudron C., D. K. Syahbana, T. Lecocq, V. V. Hinsberg, W. McCausaland, A. Triantafyllou, T. Camelbeeck, A. Bernard, Surono, 2015. Kawah Ijen volcanic activity: a review. *Bull Volcanol* 77:16.
- Christenson B., Németh K., Rouwet D., Tassi F., Vandemeulebrouck J., Varekamp J.C., 2015. Volcanic Lakes In: D. Rouwet et al. (eds), *Volcanic Lakes, Advances in Volcanology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 1-23.
- Delmelle P., Bernard A., 1994. Geochemistry, mineralogy, and chemical modeling of the acid crater lake of Kawah Ijen Volcano, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol., 58, No. 11, pp. 2445-2460.
- Delmelle P., Bernard A., 2000. Downstream composition changes of acidic volcanic waters discharged into the Banyupahit stream, Ijen caldera, Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal research* 97: 1-4.
- Delmelle P., Bernard A., Kusakabe M., Fischer T.P, Takano B., 2000. Geochemistry of the magmatic-hydrothermal system of Kawah Ijen volcano, East Java, Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 97: 31-55-75.
- Hurst T., Christenson B., Cole-Baker J., 2012. Use of a weather buoy to derive improved heat and mass balance parameters for Ruapehu Crater Lake. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 235-236: 23-28.
- Kusakabe M., Komoda Y., Takano B., Abiko T., 2000. Sulfur isotopic effects in the disproportionation reaction of sulfur dioxide in hydrothermal fluids: implications for the  $^{34}\text{S}$  variations of dissolved bisulfate and elemental sulfur from active crater lakes. *Journal of Volcanology and Geothermal research* 97: 287-307.
- Langelier, W., Ludwig H., 1942. Graphical methods for indicating the mineral character of natural waters. *JWWA.*, v. 34, p. 335-352.
- Palmer C.J., 2014. Hydrogeochemistry of the upper Banyu Pahit River valley, Kawah Ijen volcano, Indonesia. MSc Thesis, Earth and Planetary Sciences, McGill University Montréal, QC, 106 p.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259: 312.
- Pasternack G.B., Varekamp J.C., 1997. Volcanic lake systematics. I. Physical constraints. *Bull Volcanol* 54: 494-503.
- Van Hinsberg V., Berlo K., Sumarti S., van Bergen M.J., Williams-Jones A., 2010. Extreme alteration by hyperacidic brines at Kawah Ijen volcanic, East java, Indonesia: II Metasomatic imprint and element fluxes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 196: 169-184.
- Varekamp J.C., Pasternack G.B., Rowe Jr. G.L., 2000. Volcanic lake systematics II. Chemical constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 97: 161-179.