

ALMA MATER STUDIORUM A.D. 1088  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

---

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in Geologia e Territorio  
Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali

Tesi di Laurea Magistrale

Processi di degassamento di laghi craterici  
iperacidi: analisi del fenomeno attraverso i dati di  
prove di laboratorio e confronto con dati empirici.

Candidato:  
Vito Giuseppe Flemma

Relatore:  
Prof. Bruno Capaccioni

Correlatore:  
Dott. Dmitri Rouwet

---

---

Sessione Marzo 2016  
Anno Accademico 2014-2015



# Indice

1	Introduzione .....	7
2	Elementi di chimica delle soluzioni acquose .....	8
2.1	Gli acidi .....	8
2.2	L'acidità in natura .....	9
2.3	L'equilibrio chimico .....	10
2.4	L'acido cloridrico e il cloro .....	11
3	Elementi di Termodinamica .....	12
3.1	Introduzione e principio "zero" della termodinamica .....	12
3.2	Primo principio della termodinamica .....	12
3.3	Secondo principio della termodinamica .....	15
3.4	Terzo principio della termodinamica .....	15
3.5	Energia Libera .....	17
3.6	Cinetica chimica .....	18
3.6.1	Legge cinetica e ordini di reazione .....	18
4	Laghi craterici .....	20
4.1	Classificazione laghi craterici .....	22
4.2	Pericolosità associata ai laghi craterici iperacidi .....	26
4.2.1	Eruzioni freatiche e freatomagmatiche .....	26
4.2.2	Emissioni di gas .....	27
4.2.3	Infiltrazione di acque acide .....	27
5	Metodi analitici .....	28
5.1	Preparazione soluzione .....	28
5.2	Campionamento .....	30
5.3	Analisi in Cromatografia Ionica .....	31
6	Risultati .....	33
6.1	Dati sperimentali .....	33
6.2	Dati da laghi craterici reali .....	35
7	Trattamento e discussione dei dati .....	36
7.1	Test sperimentali .....	36
7.2	Elaborazione dati teorici .....	38
7.2.1	Coefficiente di partizione HClgas/liquido .....	38
7.2.2	Dissociazione dell'HCl .....	39
7.2.3	Relazione $[Cl^-]$ – pH .....	41
7.3	Confronto dati laghi craterici reali .....	43
8	Conclusioni .....	46

Bibliografia

Allegati

## Riassunto

Le condizioni iperacide presenti nelle acque di alcuni laghi craterici, combinate con altre proprietà chimico-fisiche quali densità e temperatura, possono favorire processi di degassamento anche di specie ad elevata solubilità e geochimicamente conservative in acque "normali". In questa tesi si sono studiati i meccanismi e l'influenza di tali proprietà nel processo di degassamento attraverso la ricostruzione in laboratorio delle condizioni iperacide che caratterizzano i laghi iperacidi in natura. Particolare attenzione è posta al comportamento dello ione  $\text{Cl}^-$ , diffusamente presente nelle acque crateriche e considerato fin ora tipicamente "conservativo". In condizioni di estrema acidità questo ione modifica la sua tendenza conservativa, attivando le sue caratteristiche di base coniugata. In tali condizioni infatti esso si lega agli ioni  $\text{H}^+$  presenti formando acido cloridrico molecolare ( $\text{HCl}$ ), parte del quale inevitabilmente degassa.

Lo studio di soluzioni preparate in laboratorio e poste a condizioni di temperatura, densità ed acidità iniziale differenti, sono stati raccolti una serie di dati relativi al pH e alle variazioni della concentrazione dello ione  $\text{Cl}^-$  imputabile a fenomeni di degassamento. I dati così ottenuti, sono stati poi confrontati con le caratteristiche chimico-fisiche di una serie di laghi craterici iperacidi esistenti in varie parti del mondo. Questo confronto ha consentito di definire più in dettaglio le cause ed i meccanismi che portano al degassamento di acidi forti ( $\text{HCl}$ ) da acque iperacide e il grado di influenza delle varie proprietà sopra citate in questo fenomeno naturale.



# 1 Introduzione

Numerosi lavori scientifici hanno studiato e analizzato le caratteristiche chimiche e fisiche dei laghi craterici iperacidi (Martinez et al., 2000; Tassi et al., 2008; Varekamp et al., 2009) ma pochi si sono concentrati sulle peculiarità dei fenomeni di degassamento che li caratterizzano.

I laghi craterici sono delle depressioni chiuse di forma subcircolare in genere localizzate sulla sommità di un edificio vulcanico. Possono essere considerati dei piccoli bacini endoreici, in grado di accumulare acque meteoriche di ruscellamento o provenienti dalle falde circostanti. La bassa permeabilità del fondo è un'altra condizione essenziale allo sviluppo di un lago craterico, limitando le perdite di acqua per infiltrazione.

Studi sulla composizione delle acque dei laghi craterici hanno evidenziato due principali processi in grado di determinarne la loro natura chimica (Varekamp et al., 2000):

- Risalita ed interazione con componenti gassose vulcaniche ad alta temperatura. In ambienti vulcanici attivi una significativa frazione di questi gas deriva dal degassamento diretto di porzioni di magma presente in profondità in condizioni subeffusive. Gas quali  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HF}$  vengono parzialmente o totalmente dissolti nelle acque innalzando la temperatura e abbassando anche fortemente il pH.
- Interazione delle acque del lago craterico con le rocce vulcaniche circostanti con idrolisi alcalina, solubilizzazione ed incremento della salinità.

Lo studio in questa tesi verte principalmente sul comportamento dello ione cloro ( $\text{Cl}^-$ ) contenuto nelle acque iperacide dei crateri vulcanici, in particolare attraverso le sue variazioni di concentrazione durante il processo di degassamento. Questo ione è particolare, in quanto considerato tra i componenti più conservativi in soluzione. Da ciò deriva il suo utilizzo nei programmi di sorveglianza dei vulcani attivi che prevedono l'analisi chimica periodica delle acque dei laghi craterici. Infatti la sua natura conservativa implica che non risulta subire significativi fenomeni di allontanamento dalla soluzione acquosa (precipitazione di fasi, adsorbimento, degassamento ecc.). In realtà il riconoscimento di  $\text{HCl}$  nell'atmosfera sovrastante laghi craterici di vulcani attivi ha indotto a riconsiderare questo aspetto. Se il  $\text{Cl}^-$  ha notoriamente una forte tendenza a rimanere ione isolato nelle soluzioni neutre o leggermente alcaline, in condizioni di estrema acidità esso cambia la sua tendenza fino a trasformarsi in una vera e propria base coniugata, legando ioni  $\text{H}^+$  e potenzialmente degassando come acido cloridrico ( $\text{HCl}$ ) in forma gassosa.

Per poter comprendere le condizioni per cui debba avvenire questo fenomeno e le proprietà che potrebbero influenzarlo, questo studio presuppone gli obiettivi riassunti di seguito:

- Analisi dei dati in termini di pH e di concentrazione dello ione  $\text{Cl}^-$ , prelevati da soluzioni in laboratorio che riproducono le condizioni iperacide che caratterizzano le acque dei laghi craterici naturali;
- Raccolta di dati empirici di campionamenti presenti in articoli e lavori scientifici pregressi, effettuati in laghi craterici iperacidi. Tali dati verranno poi confrontati con l'elaborazione dei dati di laboratorio per la comprensione delle dinamiche chimiche ed ambientali che portano al degassamento dei laghi craterici iperacidi. Una particolare attenzione si pone al legame presente tra la concentrazione di  $\text{Cl}^-$  in soluzione ed il degassamento annesso.

## 2 Elementi di chimica delle soluzioni acquose

### 2.1 Gli acidi

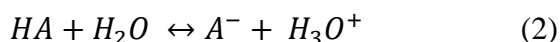
Tra le sostanze chimiche in soluzione acquosa si definiscono acidi tutte quelle sostanze in grado di cedere protoni, cioè ioni  $H^+$ , o accettare ioni ossidrile ( $OH^-$ , elettrofili), le basi sono sostanze in grado di cedere ioni ossidrile o accettare protoni (nucleofili). Nelle soluzioni acquose il rapporto tra ioni  $H^+$  e  $OH^-$  risulta controllato dall'equilibrio (1):

$$[H^+][OH^-] = K \text{ (costante di dissociazione dell'acqua)} \quad (1)$$

K assume valore  $10^{-14}$  a  $25^\circ C$

Una soluzione acquosa si definisce acida quando la concentrazione di ioni  $H^+$  supera quella di ioni  $OH^-$  basica se avviene il contrario ( $[OH^-] > [H^+]$ ) e neutra se le concentrazioni di  $H^+$  e  $OH^-$  sono uguali ( $10^{-7}$ ).

Le sostanze che producono in soluzione acidità o basicità possono essere forti o deboli. La loro forza è fondamentalmente definita dal loro grado di dissociazione. In generale un elettrolita (sostanza che si dissocia in soluzione) è forte quando in soluzione acquosa si può considerare completamente dissociato nei suoi ioni ed è debole quando la sua dissociazione è soltanto parziale. In questo caso, si stabilisce un equilibrio dinamico tra la parte dissociata e quella non dissociata. Secondo la teoria di Brønsted – Lowry un acido è rappresentato con una reazione di equilibrio (2):



Nella reazione (2) l'acido  $HA$  reagisce con la base  $H_2O$  per formare la base coniugata dell'acido ( $A^-$ ) e l'acido coniugato ( $H_3O^+$ ). Nel caso di un acido forte l'equilibrio della reazione è spostato completamente a destra (un acido forte è dunque coniugato con una base debole, che ha quindi una scarsa tendenza ad accettare ioni  $H^+$ ). Negli altri casi, la reazione di dissociazione è bilanciata da quella inversa di ricombinazione. Ciò vuol dire che in soluzione sono presenti sia ioni  $A^-$  e  $H_3O^+$  sia molecole  $HA$  indissociate. A seconda che queste siano di minor o maggior quantità rispetto agli ioni si può parlare di acidi medio forti, deboli, molto deboli e debolissimi. Per misurare la forza di un acido si utilizza la costante di acidità o di dissociazione acida ( $K_a$ ). Gli acidi che hanno i più alti valori di  $K_a$  e che quindi sono i più forti in natura sono : l'acido perclorico ( $HClO_4$ ), l'acido iodidrico ( $HI$ ), l'acido bromidrico ( $HBr$ ), l'acido solforico ( $H_2SO_4$ ), l'acido cloridrico ( $HCl$ ) e l'acido nitrico ( $HNO_3$ ).



## 2.2 L'acidità in natura

L'acidità di una soluzione acquosa si esprime come pH (3), dove:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (3)$$

La scala del pH per le soluzioni acquose e per le acque naturali si considera nell'intervallo 0 - 14. In realtà quest'intervallo è un *range* arbitrario nel quale la neutralità dell'acqua pura a 25°C viene posta esattamente al centro (pH=7.0). Valori di pH < 0 e > 14 sono molto rari ma comunque possibili in natura. I pH che scendono a valori < 0 testimoniano la presenza di condizioni estremamente acide. In natura tali condizioni sono state documentate in due ambienti geologici molto diversi tra loro: in aree vulcaniche attive a causa dei gas magmatici che contengono acidi molto forti come  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e nelle miniere di solfuri metallici a causa dell'ossidazione della pirite che produce acido solforico e rende le acque con cui è a contatto estremamente acide. Tra i valori di pH più bassi misurati in ambienti vulcanici val la pena ricordare alcune sorgenti termali nei pressi del vulcano Ebeko (pH  $\approx$  -1.7), le condense fumaroliche di del Kilauea Iki (pH = -0.3), le acque del lago craterico del vulcano Poás in Costa Rica (pH = -0.89) e infine il lago craterico acido Kawah Ijen dell'isola di Java con pH nell'intervallo 0.02-0.2 (Nordstrom et al., 2000) (Figura 1).



Per quanto riguarda le acidità associate alle mineralizzazioni a solfuri i valori di pH negativi sono una caratteristica ricorrente. Il più basso valore di pH mai misurato in ambiente naturale (-3.6) appartiene alle acque acide di miniera nelle Iron Mountain in cui l'estrema acidità determina la totale solubilizzazione delle rocce e concentrazioni di sali disciolti di centinaia di grammi per litro.

Figura 1: l'immagine raffigura i quattro luoghi in cui sono stati raccolti i campioni con i più bassi valori di pH conosciuti: a) vulcano Ebeko, Russia (<http://it.dreamstime.com/fotografia-stock-vulcano-di-ebeko-isola-di-paramushir-russia-image46989889>); b) vulcano Kilauea Iki, Hawaii (<http://pubs.usgs.gov/fs/fs132-98/>); c) cratere del vulcano Poás, Costa Rica (Todisco et al., 2015); d) vulcano Kawah Ijen, Indonesia (Rouwet et al., 2015).

## 2.3 L'equilibrio chimico

L'equilibrio chimico è un equilibrio dinamico che si raggiunge quando la velocità di reazione diretta diventa uguale alla velocità di reazione inversa: all'interno di questa condizione le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti non variano nel tempo.

L'equilibrio di una reazione è definito da una costante di equilibrio che si calcola come rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e il prodotto delle concentrazioni dei reagenti, espresse come molalità (moli/kg), con ciascuna concentrazione elevata ad una potenza pari al coefficiente stechiometrico di quella specie nell'equazione.

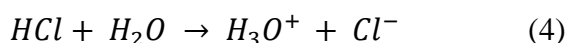
L'equilibrio chimico è legato alla termodinamica ossia quella scienza che studia le variazioni spontanee dei sistemi naturali e i criteri che le regolano. In particolare definito il sistema, la termodinamica consente di prevedere quali processi fisici e chimici sono possibili e in quali condizioni, e calcolare quantitativamente le proprietà dello stato di equilibrio.

Importante in termodinamica è il principio di Le Châtelier: "Se una reazione chimica viene sottoposta ad un cambiamento delle condizioni di reazione che la spostano dal suo stato di equilibrio allora la reazione procede verso una nuova condizione di equilibrio nella direzione in cui il cambiamento delle condizioni viene, almeno in parte, annullato." Queste condizioni che possono influenzare una reazione all'equilibrio chimico sono:

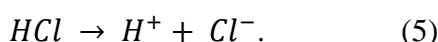
1. Concentrazione di un reagente o di un prodotto
2. Volume di reazione o pressione applicata. In generale, una diminuzione del volume di reazione provoca uno spostamento dell'equilibrio nella direzione del minor numero di moli di specie gassose
3. Temperatura. Un aumento di temperatura sposta una reazione all'equilibrio nella direzione in cui viene assorbito calore: in una reazione endotermica un aumento della temperatura provoca uno spostamento della reazione all'equilibrio verso destra, quindi verso i prodotti; in una reazione esotermica cioè una reazione che avviene con liberazione di energia, quando la temperatura aumenta l'equilibrio di reazione si sposta verso sinistra, quindi verso i reagenti

## 2.4 L'acido cloridrico e il cloro

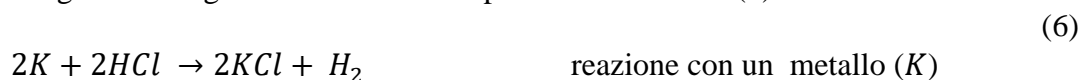
L'acido cloridrico è un acido binario con formula HCl (cloruro di idrogeno). A temperatura e pressione ambiente è un gas incolore ed estremamente corrosivo. E' pungente nell'odore, la sua solubilità in acqua è molto elevata ed è considerato tossico se respirato. Il cloruro di idrogeno è un composto relativamente stabile, infatti fino a 1500°C ha poca tendenza a dissociarsi negli elementi. Nella sua forma anidra non è molto attivo, mentre si comporta da acido forte quando è in soluzione acquosa, in cui si presenta molto dissociato (4):



che in forma semplificata (5) diventa:



L'acido cloridrico reagisce con i metalli che precedono l'idrogeno nella serie elettrochimica, con gli ossidi e gli idrossidi metallici per formare cloruri (6):



Questo acido inoltre reagisce sia con gli idrocarburi saturi e non saturi per dare composti di sostituzione, sia con i sali trasformandoli in cloruri e liberando gli acidi corrispondenti.

L'HCl gassoso è facilmente ottenibile facendo reagire del cloruro di sodio con l'acido solforico, proprio ciò che è stato fatto nel lavoro di questa tesi.

L'acido cloridrico rappresenta la forma molecolare del Cl<sup>-</sup>. Questo è l'elemento della tavola periodica con numero atomico 17 e appartenente al gruppo degli alogeni. E' di colore verde giallastro, è molto velenoso ed ha un odore estremamente sgradevole, inoltre ha un peso che equivale a due volte e mezzo quello dell'aria. In condizioni standard e in un esteso intervallo di temperature si presenta come una molecola biatomica Cl<sub>2</sub>. E' un potente agente ossidante oltre che sbiancante e disinfettante. Nella sua forma ionica ovvero Cl<sup>-</sup> è un componente non solo del sale da cucina comune ossia il cloruro di sodio, ma anche di molti altri composti. In natura è presente in quasi tutte le forme di vita, praticamente solo sotto forma di ione cloruro. Lo ione cloruro rappresenta oltre il 50% dei sali disciolti nei mari e negli oceani. Poiché in genere molto solubili in acqua, i pochi minerali di cloro quali halite (cloruro di sodio), silvite (cloruro di potassio) e carnalite (cloruro esaidrato di potassio e magnesio) si trovano solo nelle regioni aride, con assenza o comunque scarsissima presenza di acqua e in giacimenti sotterranei profondi. Nell'idrosfera il cloro è comunemente definito un elemento conservativo, ossia un elemento che non essendo coinvolto in processi di interazione con matrici solide, tende a rimanere permanentemente in soluzione acquosa.

## 3 Elementi di Termodinamica

### 3.1 Introduzione e principio “zero” della termodinamica

La Termodinamica è una branca della fisica che si occupa dei processi fisici che coinvolgono sistemi definiti attraverso scambi o conversione calore/lavoro. Essa utilizza un numero limitato di parametri che possono essere facilmente misurati in laboratorio e con i quali è possibile stabilire delle relazioni verificabili in modo sperimentale. Un sistema termodinamico è una porzione di universo materiale che viene preso come oggetto di studio da un punto di vista termodinamico. E tutto ciò che lo circonda è definito “ambiente del sistema”. L’unione del sistema con l’ambiente costituisce l’universo. A seconda di come interagiscono con l’ambiente circostante, i sistemi termodinamici possono essere classificati in diversi tipi: un sistema si definisce “chiuso” quando non si verificano scambi di materia con l’ambiente, ma può verificarsi qualunque tipo di scambio di energia, “aperto” se possono verificarsi tra sistema e ambiente sia scambi di materia che di energia; ed infine “isolato” se viene impedito un qualsiasi scambio di energia e di materia con l’ambiente.

Il mondo della termodinamica è governato da proprietà del sistema che posseggono determinati valori i quali dipendono solo dallo stato iniziale e finale del sistema e vengono definite “funzioni di stato”. Quando le funzioni di stato non variano nel tempo allora il sistema a cui appartengono si dice “in equilibrio”; nel momento in cui varia nel tempo una qualsiasi di queste variabili di stato, significa che il sistema sta subendo una trasformazione. La termodinamica è regolata da tre principi fondamentali più un principio definito “zero” implicito negli altri tre.

Quest’ultimo stabilisce che “se un un corpo A è in equilibrio termico con un corpo B, e il corpo B è a sua volta in equilibrio termico con un altro corpo C, allora A è senz’altro in equilibrio termico con il corpo C”. Esso viene usato per misurare la temperatura, qualora venga intesa come una proprietà che stabilisce se un corpo è in equilibrio termico con altri corpi oppure no. Quando due corpi a contatto hanno la stessa temperatura allora si possono considerare in equilibrio termico. Più in particolare l’equilibrio termico viene raggiunto quando due oggetti a contatto cessano di effettuare degli scambi di energia in forma di calore.

### 3.2 Primo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica è il cosiddetto “principio di conservazione dell’energia” secondo il quale “l’energia totale di un sistema isolato resta sempre costante”, ovverosia l’energia all’interno di una sistema chiuso o isolato non può essere né distrutta né creata ma può essere solo trasformata. Parlando appunto di sistemi chiusi, le tre grandezze che vengono associate a questo principio sono: calore, lavoro ed energia interna. Quest’ultima è definita anche come la capacità di un sistema di compiere un lavoro o di fornire calore. Esistono varie forme di energia: l’energia cinetica cioè l’energia associata ad un corpo in movimento, l’energia potenziale ossia quella legata alla posizione del corpo in un campo di forze conservative, l’energia di legame (a livello molecolare l’energia necessaria per rompere il legame formando due atomi neutri) e infine l’energia nucleare. L’energia interna ( $E$ ) in particolare è quindi definita come la sommatoria di tutte le forme di energie che possiede un sistema ad un determinata temperatura. Anche il lavoro è una forma

di energia e può essere di diversa natura: meccanico, elettrico, magnetico ecc... Il lavoro meccanico ( $W$ ) è definito come il prodotto della forza ( $F$ ) per lo spostamento ( $s$ ) (7):

$$W = F \cdot s \quad (7)$$

Se consideriamo invece il lavoro legato alla variazione di volume (8) si avrà che:

$$W = P \cdot \Delta V \quad (8)$$

Dove  $P$  è la pressione definita come il rapporto tra la forza  $F$  e la superficie  $A$  ( $P = F/A$ ) e  $\Delta V$  la variazione di volume.

L'altra forma di energia in senso termodinamico è il calore ( $Q$ ). Il calore è il tipo di energia che si forma per trasformazione spontanea da altre forme di energia e che viene immediatamente trasmessa ai sistemi circostanti;

In generale, in base a quanto detto in precedenza, si può affermare che il primo principio della termodinamica può essere espresso come:

$$\Delta E = Q - W \quad (9)$$

Ossia che la variazione di energia interna in un sistema chiuso in seguito ad una trasformazione è uguale alla differenza tra calore e lavoro scambiato da esso con l'ambiente circostante (9).

Il primo principio della termodinamica non permette di conoscere la direzione in cui evolvono spontaneamente i processi fisici e chimici e non è in grado di fornire alcun criterio per prevedere la spontaneità delle reazioni chimiche.

Le trasformazioni fisiche e chimiche sono regolate da due fattori ossia la tendenza a raggiungere lo stato di minima energia e la tendenza ad assumere lo stato di massimo disordine. Il grado di disordine di un sistema dipende dalla temperatura e dallo stato di aggregazione delle specie presenti: aumenta al crescere della temperatura quindi è massimo allo stato gassoso e minimo in quello solido.

Per poter stabilire in qualche modo se uno stato è più disordinato di un altro bisogna introdurre una nuova funzione di stato chiamata "Entropia", utilizzata successivamente per definire il secondo principio della termodinamica. Prima di fare ciò bisogna illustrare brevemente due tipi particolari di trasformazione che può subire un sistema per passare da uno stato iniziale allo stesso stato finale. Appurato il significato di equilibrio termodinamico, si definisce processo reversibile quella trasformazione che procede secondo il susseguirsi di infiniti stati di equilibrio e si distingue da un processo irreversibile per il fatto che può essere invertito in ogni momento tramite un cambiamento infinitesimo delle proprietà dell'ambiente ripercorrendo nella direzione opposta tutti gli stati di equilibrio precedentemente attraversati. Viceversa un processo irreversibile non può effettuare tale azione poiché non procede per stati di equilibrio ma effettua la trasformazione in una sola direzione.

In generale il lavoro compiuto dal sistema in un processo reversibile è maggiore del lavoro compiuto in un corrispondente processo irreversibile calcolato tra gli stessi due stati. La stessa cosa vale per il calore infatti la quantità di calore scambiata da un sistema in una trasformazione reversibile è maggiore rispetto a quella scambiata in una stessa trasformazione ma irreversibile.

Considerando trasformazioni in cui il lavoro è sotto forma di espansione o compressione, si possono considerare due casi particolari: trasformazioni a volume costante e trasformazioni

a pressione costante. Infatti in una trasformazione a volume costante il lavoro risulterà nullo (10). Infatti se:

$$\begin{aligned}\Delta V &= 0 & (10) \\ W &= P\Delta V = 0\end{aligned}$$

E utilizzando il primo principio della termodinamica (9) abbiamo che (11):

$$\Delta E_V = Q_V - W = Q_V - P\Delta V = Q_V - 0 \quad (11)$$

Dove  $Q_V$  e  $\Delta E_V$  rappresentano rispettivamente la quantità di calore e la variazione di energia interna considerati a volume costante. Quindi:

$$\Delta E = Q_V \quad (12)$$

Ciò significa che il calore assorbito o ceduto in una trasformazione che avviene a volume costante è uguale alla variazione di energia interna (12). Da ciò possiamo dedurre che il calore scambiato a volume costante  $Q_V$  può essere considerato una funzione di stato essendo uguale a  $\Delta E$ .

La maggior parte delle reazioni chimiche avvengono a pressione costante per cui il lavoro che sia assorbito oppure svolto non risulta essere più nullo. Infatti se noi consideriamo una trasformazione che avviene a pressione costante e che porta da uno stato iniziale 1 ad uno finale 2 si avrà che (13):

$$\Delta E = Q_P - W = Q_P - P\Delta V \quad (13)$$

Avendo preso in considerazione due stati si ha (14):

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad \text{e} \quad \Delta V = V_2 - V_1 \quad (14)$$

Quindi:

$$E_2 - E_1 = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

E infine:

$$(E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) = Q_P$$

Dove  $Q_P$  rappresenta il calore scambiato a pressione costante.

Per poter trattare processi che avvengono a pressione costante occorre introdurre una nuova funzione termodinamica chiamata entalpia (H) definita come:

$$H = E + PV \quad (15)$$

Siccome sia E che PV sono delle funzioni che dipendono solo dallo stato del sistema, risulta che anche l'entalpia sia definita come una funzione di stato per cui in base all'equazione (15) si può scrivere che:

$$\Delta H = Q_P \quad (16)$$

Ossia che il calore assorbito o ceduto in una trasformazione che avviene a pressione costante è uguale alla variazione di entalpia del sistema (16).

### 3.3 Secondo principio della termodinamica

Il secondo principio della termodinamica può essere enunciato in modi diversi:

- Con la formulazione di Clausius: “è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo”.
- Con la formulazione di Kelvin-Planck: “è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato preveda che tutto il calore assorbito da una sorgente omogenea sia interamente trasformato in lavoro”.
- Non è possibile - nemmeno in linea di principio - realizzare una macchina termica il cui rendimento sia pari al 100%.

Nella fisica moderna però il secondo principio della termodinamica viene definito tramite l'introduzione di una nuova funzione di stato detta entropia ( $S$ ) e asserisce che l'entropia di un sistema isolato lontano dall'equilibrio termico tende ad aumentare nel tempo finché non viene raggiunto l'equilibrio. Questa funzione è una grandezza che misura il disordine presente in un sistema fisico qualsiasi ed è fondamentale per introdurre il secondo principio della termodinamica. Per comprendere meglio il suo significato si può dire che quando un sistema passa da uno stato ordinato ad uno disordinato la sua entropia aumenta, ciò fornisce delle informazioni importanti sulla direzione in cui evolve in modo spontaneo il sistema. Per poter dare una definizione più precisa si può dire che se un sistema subisce una trasformazione isoterma (cioè a temperatura costante) reversibile infinitesima, durante la quale scambia la quantità di calore  $\delta Q_{rev}$  con l'ambiente, il suo contenuto di entropia varia di una quantità infinitesima pari a  $dS = \delta Q_{rev}/T$ . Per una trasformazione reversibile da uno stato 1 ad uno stato 2 la variazione finita di entropia (17) sarà quindi uguale a:

$$\Delta S = Q_{rev}/T \quad (17)$$

### 3.4 Terzo principio della termodinamica

Il terzo è ultimo principio della termodinamica è utilizzato per determinare il valore assoluto dell'entropia, ossia la funzione di stato legata al disordine di un sistema. Per le altre funzioni di stato quali energia libera e entalpia non è possibile determinarne un valore assoluto ma, come visto in precedenza nel primo principio della termodinamica, è possibile calcolarne solo le variazioni.

Questo principio è anche definito come teorema di Nerst e afferma che: alla temperatura dello zero assoluto, il valore dell'entropia di un cristallo perfetto di qualunque sostanza pura è zero. Quindi il valore assoluto dell'entropia (18) sarà:

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S_T - S_0 \quad (18)$$

dove  $S_T$  è il valore dell'entropia alla temperatura T e  $S_0$  è il valore di entropia alla temperatura di 0 K. Poiché per il terzo principio della termodinamica l'entropia a 0 K è zero si avrà che:

$$\Delta S = S_T \quad (19)$$

Ossia che il valore assoluto dell'entropia ad una certa temperatura può essere ricavato determinando la quantità di calore necessaria per scaldare la sostanza da 0 K alla temperatura T scelta (19). Se tale riscaldamento avviene a pressione di 1 atmosfera e coinvolge una sola mole di sostanza allora il valore di  $\Delta S$  calcolato corrisponde al valore di entropia molare standard ( $S^\circ$ ) di quella sostanza a quella determinata temperatura. I valori delle entropie standard calcolate a 25°C possono essere impiegate per calcolare la variazioni di entropia che si verifica nelle reazioni chimiche. Tale variazione è definita entropia standard di reazione (20) ed è uguale alla differenza tra la somma delle entropie standard dei prodotti e la somma delle entropie standard dei reagenti:

$$\Delta S^\circ = \sum iS^\circ_{(prodotti)} - \sum iS^\circ_{(reagenti)} \quad (20)$$

in cui  $i$  rappresenta il coefficiente stechiometrico di ogni singola specie all'interno della reazione.

Lo stesso discorso si può fare per la funzione di stato dell'entalpia, infatti grazie alla legge di Hess, legge che regola la termochimica (scienza che si occupa di applicare il primo principio della termodinamica allo studio di reazioni chimiche ed in particolare alla determinazione dei calori di reazione) è possibile determinare la variazione di entalpia di qualunque reazione. Tale legge stabilisce che "in una reazione chimica, l'effetto termico (calore scambiato) a pressione costante è indipendente dagli stati intermedi attraverso i quali si evolve il sistema e dipende solo dal suo stato iniziale e finale. Poiché le variazioni di entalpia dipendono dalle condizioni di pressione e temperatura della reazione, è conveniente definire delle condizioni *standard* o "di riferimento". Perciò utilizzando come riferimento 1 atmosfera per la pressione e 25°C per la temperatura, la variazione di entalpia di una reazione in cui tutte le sostanze coinvolte siano nella loro forma *standard* è definita variazione *standard* di entalpia ( $\Delta H^\circ$ ).

L'entalpia esiste anche come entalpia di formazione e rappresenta la variazione di entalpia di una sostanza relativa alla reazione di formazione di una mole del composto a partire dagli elementi che lo compongono; nel caso in cui sia il composto sia gli elementi di partenza si trovino nel loro stato *standard* allora il  $\Delta H$  della reazione rappresenta l'entalpia *standard* di formazione di quella determinata sostanza ( $H^\circ_f$ ). Per convenzione gli elementi nel loro stato *standard* hanno una entalpia di formazione uguale a zero, quindi in una semplice reazione in cui sono coinvolti elementi e composto, l'entalpia di formazione della reazione sarà uguale a quella della composto. Applicando la legge di Hess a quanto detto finora si avrà che in condizioni *standard* la variazione di entalpia (21) di qualsiasi reazione chimica è uguale alla differenza tra la somma delle entalpie di formazione dei prodotti e la somma delle entalpie di formazione dei reagenti:

$$\Delta H^\circ = \sum iH^\circ_{f (prodotti)} - \sum iH^\circ_{f (reagenti)} \quad (21)$$

dove  $i$  rappresenta il coefficiente stechiometrico di ogni singola specie all'interno della reazione chimica.



### 3.5 Energia Libera

Per poter ricavare un criterio di spontaneità di una trasformazione, considerando solo le proprietà del sistema indipendentemente dall'ambiente esterno è necessario introdurre una nuova grandezza termodinamica detta energia libera (G) (22) introdotta da J.W.Gibbs che lega l'entalpia con l'entropia e quindi può essere considerata anch'essa una funzione di stato. Infatti:

$$G = H - TS \quad (22)$$

Per un processo in cui si ha uno stato iniziale ed uno finale, che avviene a temperatura e pressione costante, è subito ricavabile l'equazione di Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (23)$$

che consente di ricavare la variazione di energia libera tra lo stato finale e lo stato iniziale attraverso la variazione di entalpia e entropia del processo stesso. Come si vede dall'equazione (23) è possibile calcolare il  $\Delta G$  della reazione se sono note l'entalpia e l'entropia ad una determinata T. Se le sostanze coinvolte nella reazione si trovano nelle condizioni *standard* allora si avrà la variazione di energia libera *standard*  $\Delta G^\circ$  (24):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (24)$$

Utilizzando infine i dati di entalpia e entropia *standard* di formazione è possibile ricavare i valori di energia libera molare *standard* di formazione ( $\Delta G_f^\circ$ ) (25) delle varie specie chimiche:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \quad (25)$$

Le energie libere molari *standard* di formazione possono essere usate per calcolare la variazione di energia libera di qualsiasi reazione chimica (26). Infatti:

$$\Delta G^\circ = \sum iG_f^\circ (\text{prodotti}) - \sum iG_f^\circ (\text{reagenti}) \quad (26)$$

### 3.6 Cinetica chimica

La cinetica chimica è quella branca della chimica delle reazioni chimiche, nello specifico considera la loro velocità e il loro meccanismo. Per velocità di una reazione chimica si intende la quantità di sostanza (espressa in concentrazione molare) reagente che viene consumata nell'unità di tempo, o viceversa la quantità di sostanza che viene prodotta in un'unità di tempo. La velocità di una reazione chimica viene determinata sperimentalmente mediante alcune apparecchiature più o meno complesse e dipende da numerosi fattori:

- Natura e concentrazione dei reagenti
- Area della superficie di separazione (superficie di contatto)
- Temperatura
- Eventuale presenza di catalizzatori

#### 3.6.1 Legge cinetica e ordini di reazione

Per lo studio cinetico di una reazione chimica è necessario determinarne in modo sperimentale la legge o equazione cinetica a cui è associata. Questa legge permette di creare una relazione tra la velocità di reazione e la concentrazione di uno o più reagenti elevata ad una esponente che non deve necessariamente coincidere con il coefficiente stechiometrico corrispondente della reazione (Palmisano & Schiavello, 2007). In una generica reazione (27):



si potrebbe ricavare la seguente legge cinetica (28):

$$v = k[A]^m[B]^n \quad (28)$$

dove  $k$  è la costante di velocità specifica e rappresenta la velocità iniziale della reazione quando i reagenti hanno concentrazione unitaria e  $m$  ed  $n$  sono degli esponenti non necessariamente uguali ad  $a$  e  $b$ . Le sue dimensioni dipendono dall'ordine globale della reazione a cui si riferisce.

Quest'ultimo risulta essere uguale alla somma degli esponenti della legge cinetica ( $m$  e  $n$ ) mentre si definisce ordine parziale della reazione quando è riferito ad un singolo reagente: esso è uguale all'esponente di tale reagente nella legge cinetica.

Da notare che la legge cinetica da sempre una velocità con segno positivo poiché essa fornisce la velocità di evoluzione del sistema.

Utilizzando i dati sperimentali è possibile ricavare l'ordine di una reazione rispetto ad un reagente  $A$  semplicemente diagrammando i risultati sperimentali della sua scomparsa in funzione del tempo. Quando viene misurata la concentrazione del reagente in funzione del tempo tali dati sperimentali dovrebbero allinearsi per formare una retta e quindi un'equazione associata (Pilling M.J. & Seaking P.W., 1995); e ciò può avvenire in 4 casi, di cui 3 rappresentati in Figura 2 che corrispondono a quattro ordini possibili di reazione rispetto al reagente  $A$ :

1. Reazione di ordine zero quando si ottiene una retta in un diagramma di variazione della concentrazione di  $A$  ( $[A]$ ) in funzione del tempo.

2. Reazione di primo ordine quando si ottiene una retta in un diagramma di variazione del logaritmo della concentrazione di A ( $\log [A]$ ) in funzione del tempo.
3. Reazione di secondo ordine quando si ottiene una retta in un diagramma di variazione del reciproco della concentrazione di A ( $1/[A]$ ) in funzione del tempo.
4. Reazione di ordine  $n + 1$  quando si ottiene una retta in un diagramma di variazione del reciproco della concentrazione elevata all'esponente  $n$  ( $1/[A]^n$ ) in funzione del tempo.

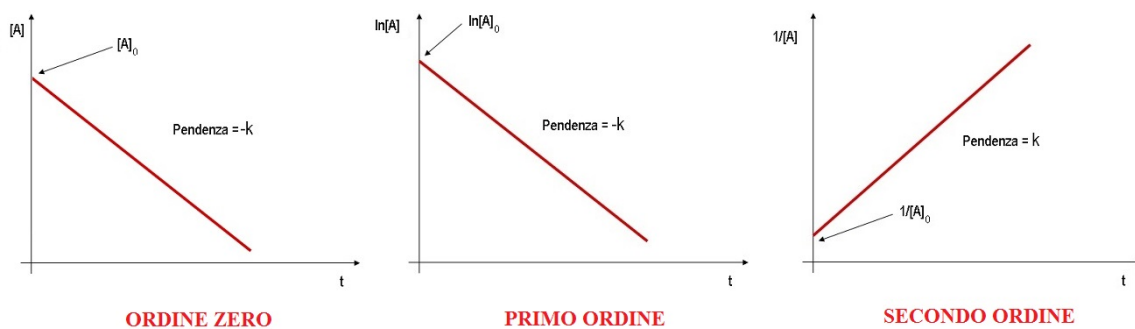
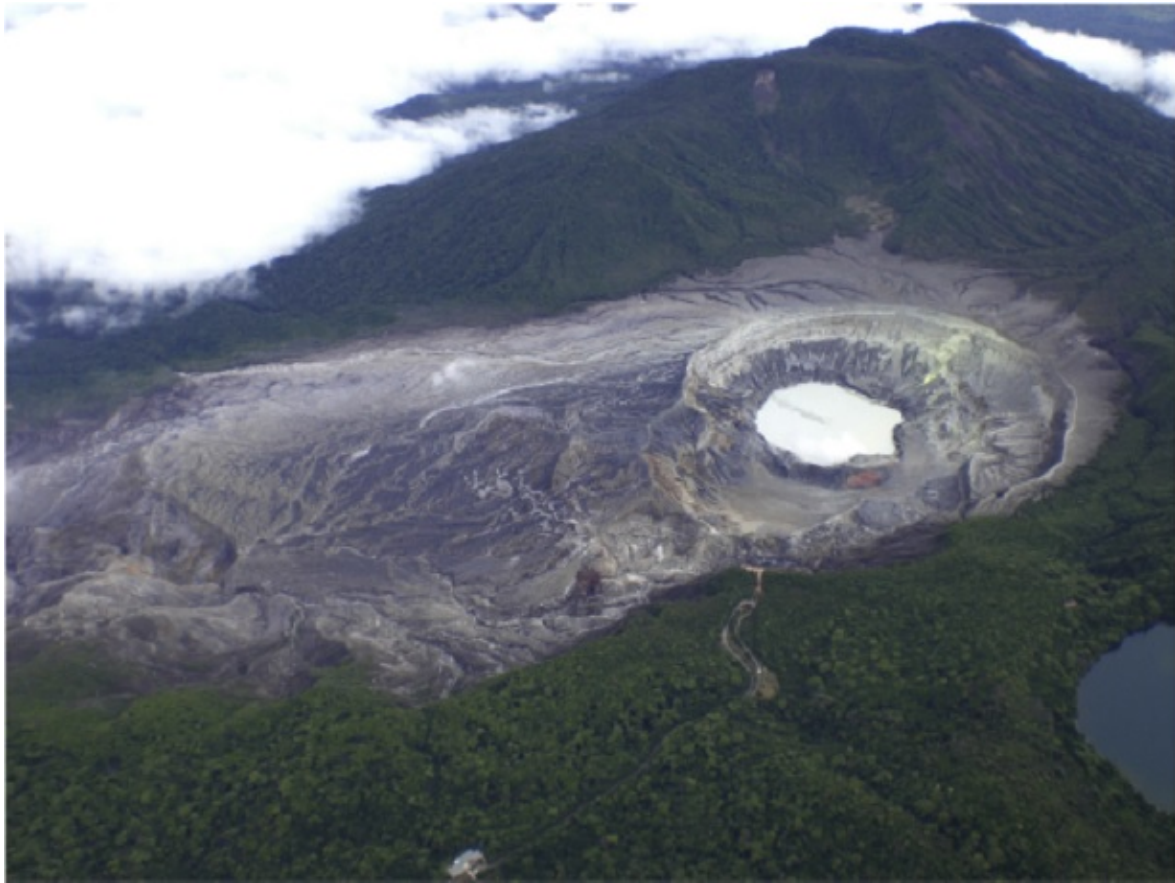


Figura 2: diagrammi rappresentati le reazioni di ordine zero (a sinistra), di primo ordine (al centro) e di secondo ordine (a destra) relativi ad un reagente predefinito A ([https://it.wikipedia.org/wiki/Ordine\\_di\\_reazione](https://it.wikipedia.org/wiki/Ordine_di_reazione)).

## 4 Laghi craterici

I laghi craterici o vulcanici sono dei laghi dentro depressioni (crateri) o caldere che si creano su un edificio vulcanico. L'acqua proviene principalmente dalle precipitazioni meteoriche o, ogni tanto, da sorgenti vicine (Figura 3)



*Figura 3: esempio di lago craterico: si osserva il lago Laguna Caliente associato al vulcano Poás (Rouwet et al., 2014).*

Lo sviluppo di laghi vulcanici avviene sia grazie alla morfologia a bordi rialzati dei crateri e delle caldere (depressioni chiuse), sia al fatto che le loro basi sono caratterizzate da una bassa permeabilità dovuta alla presenza di minerali secondari dopo la formazione del cratere. Infatti un lago craterico può esistere solo se rispetta determinate condizioni: morfologia e impermeabilità del fondo; esistenza di abbondanti precipitazioni (sia nevose, sia piovose); non troppo input di fluidi caldi vulcanici tale da evitare che il lago possa estinguersi per evaporazione (Brown et al., 1989; Pasternack & Varekamp, 1997).

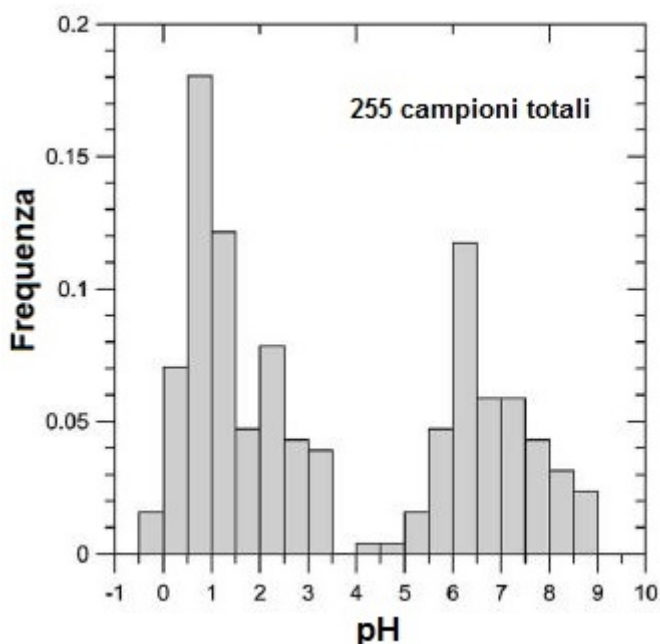


Figura 4: istogramma della distribuzione del pH di 255 campioni di laghi craterici (Marini et al, 2003).

Come illustrato nell'istogramma riportato in Figura 4, la maggior parte delle acque dei laghi craterici evidenzia una composizione che varia da molto acida (pH 0.5-1.5) a neutra (pH 6-6.5) (Marini et al., 2003). L'estrema acidità delle acque della maggior parte dei laghi craterici (Figura 5) è causata dal non-equilibrio chimico di queste acque con i minerali secondari contenuti nelle rocce circostanti, quali argille e zeoliti. Una seconda causa può essere una riacidificazione delle acque precedentemente giunte all'equilibrio, per input di gas acidi di origine magmatica e/o mediante la miscelazione con acque vulcaniche iperacide (Varekamp et

al., 2000).

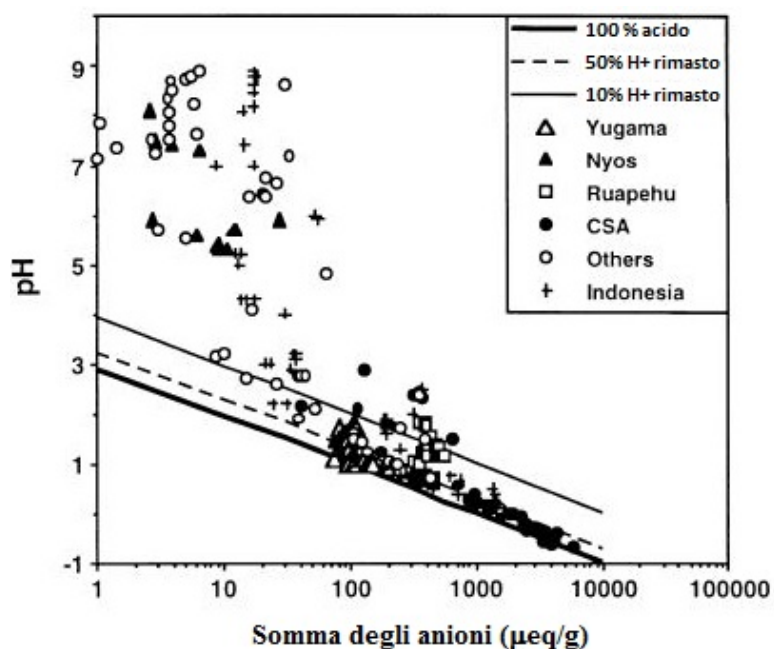


Figura 5: in questo grafico sono rappresentati dei campioni di laghi craterici come somma di anioni (in micro-equivalenti/g) rispetto ai valori di pH misurato. Una particolare attenzione si pone ai punti nella parte in basso a destra della figura che rappresentano laghi con PRA alto e quindi bassi valore di pH e alti valori di TDS (Varekamp et al, 2000).

## 4.1 Classificazione laghi craterici

Esistono diversi tipi di classificazione dei laghi craterici, oltre a quella su base genetica le più usate sono: i) in base al valore di PRA (*percentage residual acidity* o tasso di acidità residuale) e ii) alle proprietà fisico-chimiche delle loro acque:

- La classificazione in base al valore di PRA è illustrata nel grafico riportato in Figura 6 (già in Figura 5 si può osservare questo tipo di distribuzione) in cui i laghi vengono distinti in due gruppi: a) sistemi dominati dai gas vulcanici (*gas-dominated lakes*), in cui l'*input* di gas vulcanici è alto con un basso tempo di residenza all'interno delle acque. In questo sistema il valore di PRA è alto ed è maggiore rispetto al grado di neutralizzazione, causando l'estrema acidità di alcuni laghi; b) sistemi dominati dalla interazione acqua-roccia (*rock-dominated system*), in cui l'*input* dei gas vulcanici è di minore intensità e il tempo di residenza è maggiore (PRA basso) permettendo l'interazione con le rocce e l'aumento del grado di neutralizzazione con un conseguente aumento della diluizione e del pH delle acque (Varekamp et al., 2000).

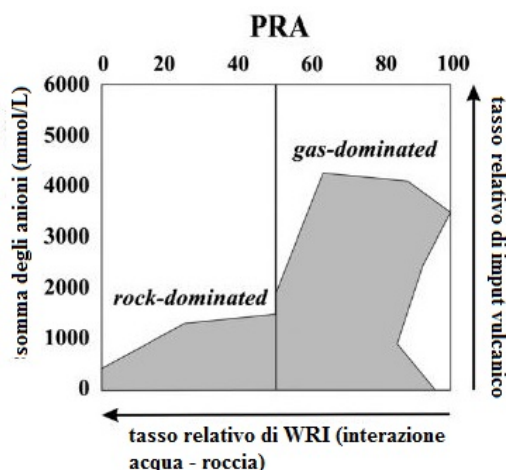


Figura 6: schema della classificazione dei laghi vulcanici in base al valore PRA (Rouwet et al., 2014).

- Un'ulteriore classificazione è stata proposta da Varekamp et al. (2000). Essa si basa sulle concentrazioni di  $\text{SO}_4 + \text{Cl}^-$  e sul valore del pH. Sono state definite in tale modo tre classi (Figura 7): la prima è costituita dai laghi dominati da  $\text{CO}_2$  ("CO<sub>2</sub>-dominated lakes") con la concentrazione di  $\text{SO}_4 + \text{Cl}^- < 10 \text{ mg/L}$  e  $5 < \text{pH} < 9$ . Alla seconda classe appartengono i laghi quiescenti ("quiescent lakes") con concentrazione di  $\text{SO}_4 + \text{Cl}^-$  compresa tra  $10 \text{ mg/l}$  e  $3000 \text{ mg/L}$  e  $1.5 < \text{pH} < 9$ ; infine la terza classe comprende i laghi craterici attivi ("active crater lakes") con concentrazione di  $\text{SO}_4 + \text{Cl}^- > 3000 \text{ mg/l}$  e  $-1.5 < \text{pH} < 3$ .

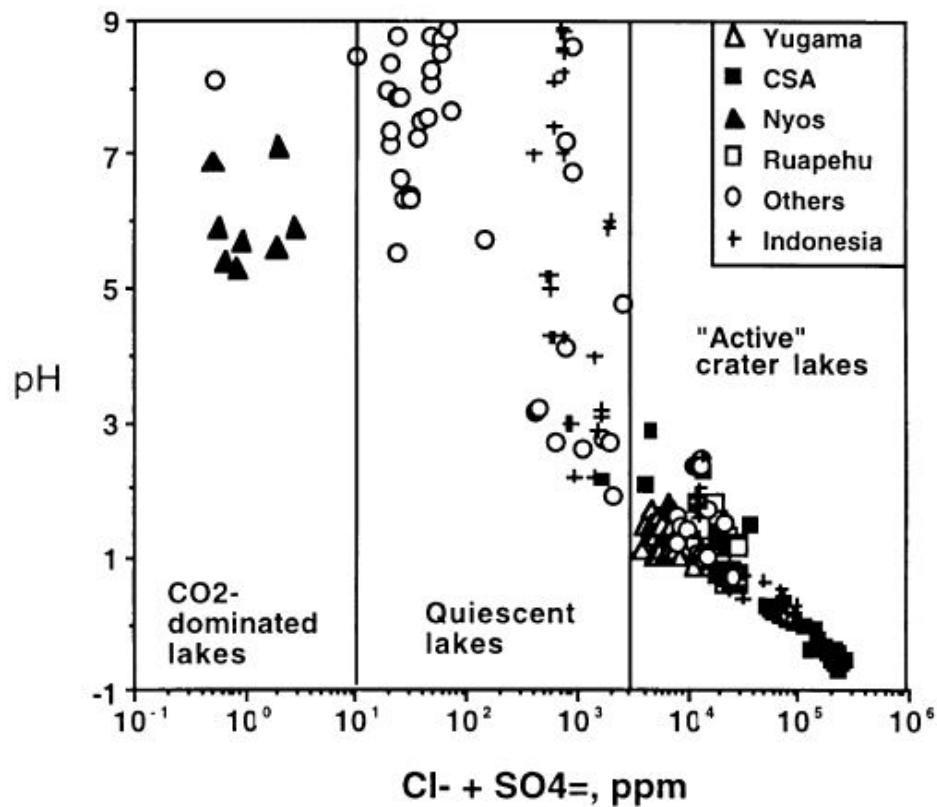


Figura 7: range composizionali dei laghi vulcanici in termini di  $\text{SO}_4 + \text{Cl}^-$  e pH. Vengono mostrate le tre sezioni in cui sono distribuiti i laghi craterici in base ai termini della classificazione: *CO<sub>2</sub> dominated lakes*, *Quiescent lakes* e *"Active" crater lakes*.

- I laghi craterici classificati secondo le loro proprietà fisico – chimiche sono suddivisi in 6 classi descritte da Pasternack & Varekamp (1997) (Figura 8).

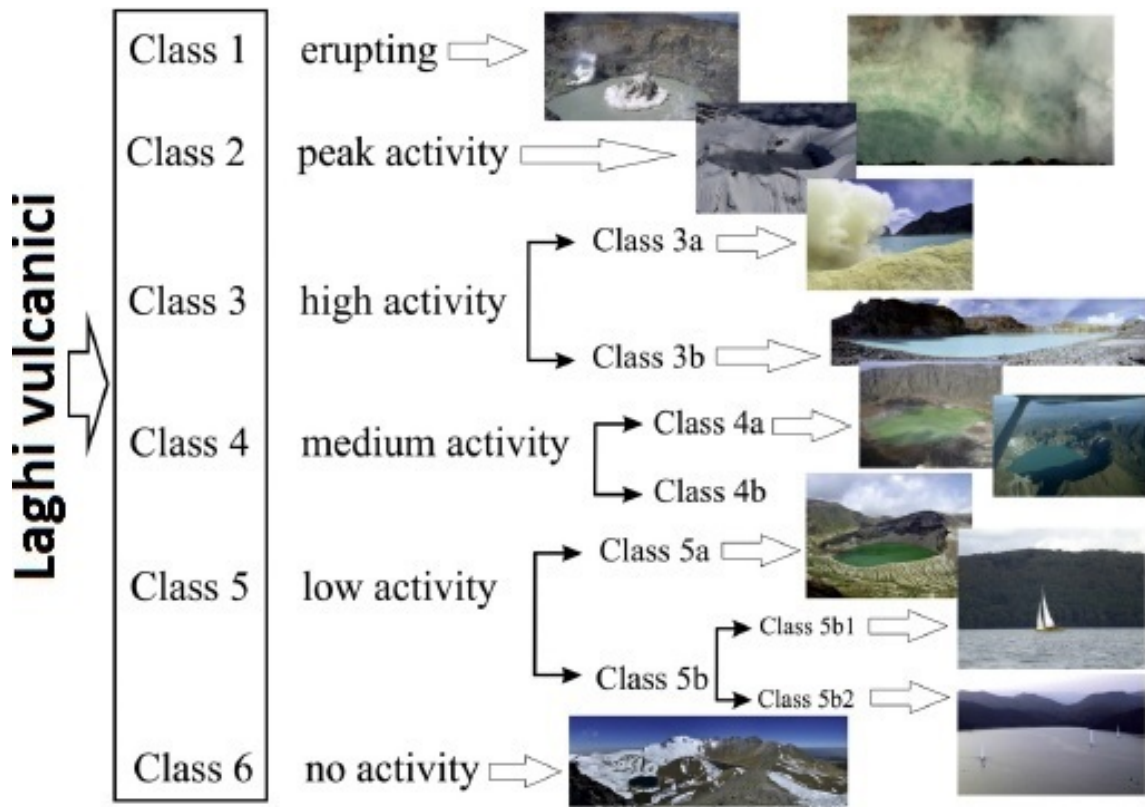


Figura 8: schema della classificazione fisica-chimica per i laghi vulcanici (semplificato e modificato da Pasternack & Varekamp, 1997). I laghi raffigurati sono dall'alto al basso: lago craterico Laguna Caliente del vulcano Poás (Costa Rica), lago craterico Yudamari del vulcano Aso (Giappone), lago craterico Ruapehu (Nuova Zelanda), Kawah Ijen (Indonesia), lago craterico Yugama del vulcano Kusatsu Shirane (Giappone), lago craterico El Chichón (Mexico), lago Pinatubo (Filippine), lago Zao (Giappone), lago Laacher See (Germania), Lago Nyos (Camerun), lago Nevado de Toluca (Mexico) (Rouwet et al., 2014).

1. Classe 1: include i laghi in eruzione (*erupting lakes*) caratterizzati da un volume variabile di acqua, una temperatura relativamente alta e una elevata acidità. L'aumento della temperatura dell'acqua del lago, causato dall'incremento dell'attività vulcanica, causa una elevata evaporazione delle sue acque e quindi può portare il lago all'estinzione. Le condizioni climatiche ottimali di sopravvivenza del lago sono quelle tropicali. Esempi di *erupting lakes* sono rappresentati dal Laguna Caliente (lago craterico del Vulcano Poás, Costa Rica) (Rouwet et al., 2010a) e dal lago craterico Copahue (Argentina). Quest'ultimo è scomparso dopo l'eruzione freatomagmatica di Dicembre 2012, ma si è subito ripristinato grazie ad una ricarica da acqua di fusione glaciale (Agusto et al., 2013);
2. Classe 2: comprende i laghi di massima attività (*peak activity lakes*), ossia laghi vulcanici iperacidi e che presentano una salinità delle acque molto elevata (TDS > 300 g/L).



3. Classe 3: laghi di alta attività (*high activity lakes*), sono compresi i laghi vulcanici acidi caldi (Classe 3a, caratterizzati da  $150 \text{ g/L} < \text{TDS} < 250 \text{ g/L}$  e  $35^\circ\text{C} < T < 45^\circ\text{C}$ ) e acidi freddi (Classe 3b, caratterizzati da  $40 \text{ g/L} < \text{TDS} < 150 \text{ g/L}$  e  $20^\circ\text{C} < T < 35^\circ\text{C}$ ) (Pasternack & Varekamp, 1997). Il pH molto basso ( $\text{pH} < 1,5$ ) di questi laghi è conseguenza dell'elevata salinità dei fluidi provenienti dal sistema magmatico-idrotermale;
4. Classe 4: comprende i laghi di media attività (*medium activity lakes*) in cui vi è una stabile iniezione di flussi dal fondale, ma che manca di un chiaro *input* di volatili vulcanici. Questi laghi sono interessati da un sistema idrotermale attivo che rilascia in essi vapori ricchi di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ; l'ossidazione del  $\text{H}_2\text{S}$  in  $\text{SO}_4$  comporta valori di pH acidi (2-2,5). Il valore di salinità di questi laghi ( $10 \text{ g/L} < \text{TDS} < 40 \text{ g/L}$ ) è più basso rispetto a quelli delle classi precedenti e la temperatura può essere variabile ma in generale è simile a quella ambientale.
5. Classe 5: comprende i laghi di bassa attività (*low activity lakes*) ossia quei laghi vulcanici che permettono da accumulo di acqua condensata da vapore, senza una costante iniezione di flussi dal fondo. Questa tipologia di laghi viene suddivisa in: laghi solfato acidi (*acid sulfate lakes*; Classe 5a) con  $\text{TDS} < 10 \text{ g/L}$  e laghi dominati da  $\text{CO}_2$  (*CO<sub>2</sub> dominated lakes*; Class 5b, chiamata anche *Nyos-type lakes*). In questo secondo caso la presenza di una significativa quantità di  $\text{CO}_2$  disciolta e la contemporanea assenza di  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{SO}_2$  implica un valore di pH intorno alla neutralità, che coincide con la classificazione dei laghi neutri di Marini et al.(2003).
6. Classe 6: laghi senza attività (*no activity lakes*), laghi vulcanici che contengono acque neutre diluite puramente di origine meteorica. In questa classe sono compresi probabilmente la maggior parte dei laghi vulcanici in vulcani recenti o estinti.

I laghi che vengono simulati in questo studio sono di tipo *erupting* e *peak activity lakes* per quanto riguarda le proprietà fisico – chimiche delle loro acque e di tipo *gas-dominated lakes* per quanto riguarda il loro indice PRA, infatti sono caratterizzati da bassi valori di pH, e valori elevati di PRA e TDS.

## 4.2 Pericolosità associata ai laghi craterici iperacidi

### 4.2.1 Eruzioni freatiche e freatomagmatiche

La presenza di un lago craterico sulla sommità di un vulcano attivo può condizionare in maniera significativa lo stile eruttivo o comunque caratterizzarne alcune fasi. L'interazione diretta o indiretta tra acqua e magma è di per se un fenomeno di tipo esplosivo, in quanto la temperatura del magma è enormemente superiore a quella di ebollizione dell'acqua a pressione atmosferica. L'interazione tra magma in risalita e un acquifero può essere anticipata da un'eruzione di tipo freatico (Figura 9) (Rouwet & Morrissey, 2014), ovvero una esplosione di vapore senza coinvolgimento diretto del magma. Questo tipo di eruzioni sono difficilmente prevedibili nonostante il monitoraggio continuo dei parametri fisico-chimici delle acque del lago (Christenson et al., 2007, 2010; Jolly et al., 2010; Kilgour et al., 2010). Le eruzioni freatiche sono sì violente ma con un basso indice di esplosività vulcanica, VEI (*Volcanic explosivity index* definito da Newhall & Self, 1982) (Morrissey et al., 2010; Rouwet et al., 2014; Rouwet & Morrissey, 2014). Non esiste una vera e propria classificazione per le eruzioni freatiche; spesso vengono distinte in base all'altezza della colonna di eruzione al di sopra della superficie del lago craterico (Mora-Amador et al., 2010).

Spesso le eruzioni freatiche anticipano le eruzioni freatomagmatiche, cioè eruzioni esplosive per interazione acqua/magma con coinvolgimento diretto del magma, molto più violente ed esplosive di quelle freatiche. Questo avviene quando c'è una diminuzione del livello dell'acqua all'interno del lago per effetto dell'evaporazione o per l'effetto dell'eruzione freatica stessa, provocando una diminuzione di pressione nel sottostante sistema di fessure magmatico-idrotermale e facilitando la risalita di magma.

Per monitorare il rischio legato all'attività freatica e freatomagmatica dei laghi craterici, è necessario porre particolare attenzione a determinati indicatori: un prolungato incremento della temperatura dell'acqua del lago, un aumento del livello superficiale del lago a causa della risalita del vapore dalle profondità del lago ed infine la comparsa di sferule di zolfo che galleggiano sulla superficie delle acque del lago (Hurst et al., 1991; Takano et al., 1994).



Figura 9: foto di un'eruzione freatica del lago craterico Laguna Caliente del vulcano Poás. I blocchi litici sono stati scagliati a 400 m di altezza. Foto del 25 febbraio 2014, presa da webcam dell'Osservatorio Vulcanologico e Sismologico del Costa Rica (OVSICORI-UNA).

## 4.2.2 Emissioni di gas

Un altro fattore di pericolosità associato ai laghi craterici iperacidi è rappresentato dalla emissione di gas potenzialmente pericolosi per le persone e l'ambiente circostante, in particolare gas acidi.

La pericolosità legata ad essi viene principalmente dal loro prolungato rilascio dalla superficie dei laghi craterici "attivi" (Varekamp et al., 2000). In aggiunta a ciò i gas acidi possono essere dissolti nelle acque meteoriche, provocando le piogge acide.

Il forte degassamento acido nei laghi vulcanici è favorito da: un'alta temperatura delle acque del lago, una forte ricarica a carattere acido dalle profondità, dal gorgoglio di degassamento sulla superficie del lago, dai grandi cicli convettivi del lago e dai forti venti che si abbattono sulla sua superficie (Rouwet and Ohba, 2014).

## 4.2.3 Infiltrazione di acque acide

L'ultima pericolosità legata all'attività dei laghi craterici riguarda aspetti di tipo ambientale legati alla possibile infiltrazione dei fluidi acidi nel sottosuolo circostante l'edificio vulcanico. Esistono principalmente due possibili conseguenze: la prima è legata al fatto che queste ultime finiscano per raggiungere il sistema idrogeologico causando la contaminazione di acquiferi, fiumi e terreni agricoli (Sriwana et al., 1998; Delmelle & Bernard, 2000; van Rotterdam-Los et al., 2008; van Hinsberg et al., 2010), la seconda riguarda una prolungata interazione acqua – roccia in condizioni estremamente acide, che favorisce la dissoluzione della parete rocciosa portando ad un indebolimento della stabilità dell'edificio vulcanico coinvolto (Kempter & Rowe, 2000; Wagner et al., 2003; Rouwet et al., 2010b; Delmelle et al., 2014).

Il caso più eclatante di contaminazione da infiltrazioni di acque acide riguarda il lago Kawah Ijen (Java, Indonesia) che contamina le acque del fiume Banyupahit (Figura 10) (Heikens et al., 2005; Löhr et al., 2005; Delmelle et al., 2014). Questa contaminazione provoca un'alta concentrazione di elementi tossici nelle acque fluviali, che sono ritenuti pericoli per la salute umana (Rouwet et al., 2014).



Figura 10: immagine satellitare (tratta da Google Earth) del lago craterico Kawah Ijen e del fiume Banyupahit (Java, Indonesia).

## 5 Metodi analitici

### 5.1 Preparazione soluzione

Per la prova di laboratorio sono state realizzate due soluzioni acquose in grado di riprodurre, in piccola scala, un lago craterico e il suo comportamento a diverse temperature e acidità. Per produrre le soluzioni acquose sono stati utilizzati: acqua distillata, NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 11), in grado di conferire alla soluzione una elevata acidità paragonata a quella delle acque di un reale lago craterico tipo *peak-activity, gas dominated*.



Figura 11: acido solforico (a sinistra) e del sale (NaCl; a destra) utilizzati per la preparazione delle soluzioni.

Per realizzare le soluzioni sono stati utilizzati due matracci (uno di volume 1L, l'altro di volume 500 ml), invece per l'esecuzione della prova sperimentale sono stati usati due grandi *becher* come quello presente in Figura 12 per aumentare l'interfaccia aria/acqua e facilitare il campionamento. E' stato successivamente utilizzato un fornello a piastra per riscaldare una delle due soluzioni in modo da mantenere una temperatura costante prestabilita, controllata da dei termometri al mercurio posizionati all'interno dei *becher* a contatto con la soluzione. Entrambi i *becher* contenenti le soluzioni sono stati posizionati al di sotto della cappa di aspirazione del laboratorio per rimuovere continuamente i prodotti del degassamento e simulare meglio il sistema aperto di un lago craterico (Figura 13).



Figura 12: uno dei due becher utilizzati per la sperimentazione.



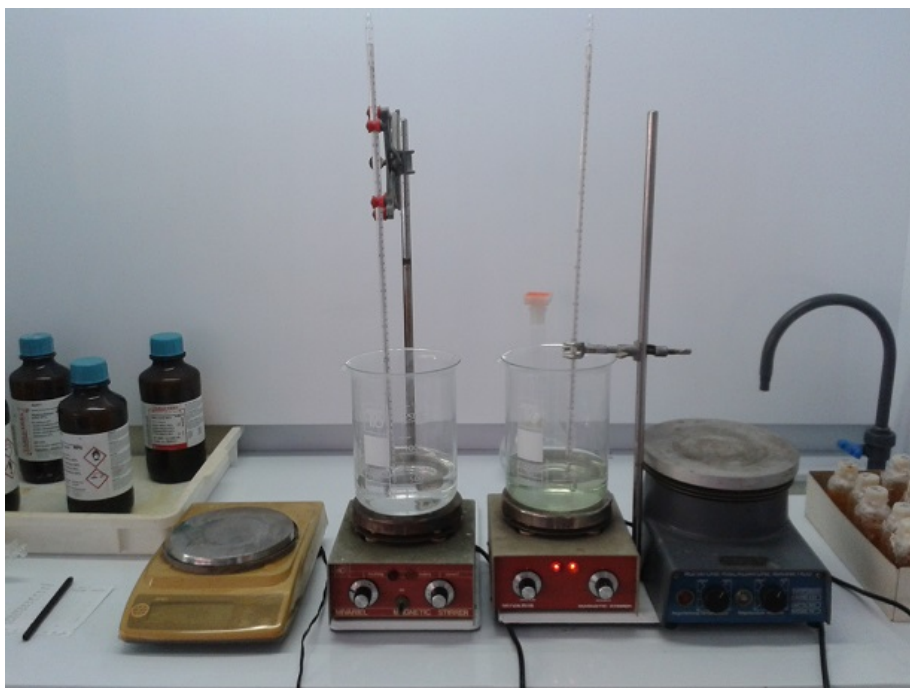


Figura 13: foto delle due soluzioni, una delle quali (quella a destra) è posta su di una piastra elettrica accesa che ne regola la temperatura. Entrambe sono situate al di sotto di una cappa di aspirazione e sono a contatto con un termometro a mercurio; da notare a sinistra una bilancia utile per misurare il peso delle soluzioni e riportare a volume queste dopo ogni campionamento.

Per la soluzione n°1 sono stati utilizzati 309g di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 59,45g di  $\text{NaCl}$ , il tutto portato a volume di 1L con acqua distillata, con un pH iniziale di  $-0,8$  e densità  $1,09 \text{ g/L}$ . Per la soluzione n°2 sono stati utilizzati 397,74g di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 29,7g di  $\text{NaCl}$  portati a volume di 500ml con acqua distillata, con un pH iniziale di  $-1,2$  e densità  $1,18 \text{ g/L}$ . In entrambe le soluzioni la concentrazione iniziale del  $\text{Cl}^-$  era di  $35000 \text{ ppm}$ . Le due soluzioni sono state sottoposte a due diverse temperature: una termostata a circa  $60^\circ\text{C}$  (sol. n°1) e l'altra a circa  $25^\circ\text{C}$  (sol. n°2). Dopo ogni campione prelevato, era necessario riportare a volume le soluzioni rimaste all'interno dei *becher*, cioè bisognava aggiungere acqua distillata fino a tornare al peso iniziale delle soluzioni.

I valori di pH sono stati ricavati mediante la titolazione acido-base dei campioni prelevati. I valori ricavati da questa operazione non sono i valori reali di pH poiché sono calcolati da campioni diluiti, quindi i valori originali sono stati ricavati eliminando l'effetto della diluizione.

## 5.2 Campionamento

Il campionamento è stato eseguito prelevando con una siringa poche gocce di soluzione (tra 0.5g e 1g) ad intervalli di tempo regolari: per la soluzione a 60°C inizialmente è stato fatto



*Figura 15: bilancia elettronica utilizzata per pesare i singoli campioni durante il campionamento.*

ad intervalli di un'ora, in seguito si è scelto di ridurre la frequenza a due o tre campioni al giorno; invece per la soluzione a 25°C si sono prelevati inizialmente due campioni al giorno, in seguito si è deciso di campionare una volta al giorno. La quantità di soluzione prelevata è stata inizialmente pesata con una bilancia elettronica come quella di Figura 14 ed in seguito inserita in un matraccio da 100 ml per poi essere diluita con acqua distillata. Per ogni campione sono stati annotati la data di campionamento, la sigla del campione e il peso della soluzione prelevata. I

campioni sono stati raccolti ad intervalli regolari di tempo, ma differenti per ogni singola soluzione. Sono stati raccolti un totale di 43 campioni, 29 dei quali sono stati utilizzati per le analisi di laboratorio (Figura 15).



*Figura 14: alcuni campioni prelevati durante la sperimentazione.*

### 5.3 Analisi in Cromatografia Ionica

Per la determinazioni del Cl<sup>-</sup> è stato utilizzato un cromatografo ionico modello Metrohm 881 Compact IC pro (Figura 16).



Figura 16: cromatografo utilizzato per l'analisi degli anioni dei campioni.

Con il termine cromatografia si indica un insieme di tecniche che hanno lo scopo di separare una miscela nei suoi componenti, per permetterne il riconoscimento qualitativo e quantitativo degli anioni. Questo tipo di tecnica è basato sulla distribuzione differenziale dei vari componenti fra due fasi, una denominata “fase fissa o stazionaria” e l’altra chiamata “fase mobile” (eluente), il quale fluisce in modo costante attraverso la fase fissa. Il procedimento di analisi procede per fasi successive: la prima è quella di introdurre il campione nella fase mobile, dopodiché la fase mobile viene fatta eluire in continuo attraverso la fase fissa ed infine vengono elaborati i risultati in particolari diagrammi.

Il risultato dell’interazione tra la fase mobile e quella fissa è riportato in un cromatogramma, ossia un grafico in cui sull’ordinata vi è la conducibilità elettrica e sull’ascissa il tempo di ritenzione. Si presenta come una serie di picchi ad ampiezza ed altezza variabili, la loro posizione rispetto all’asse delle ascisse serve per identificare i vari componenti del campione e l’area sottesa dai picchi a quantificarne la concentrazione. Ogni componente della miscela iniettata ha un tempo di ritenzione ossia il tempo che impiega ad interagire completamente con la fase fissa.

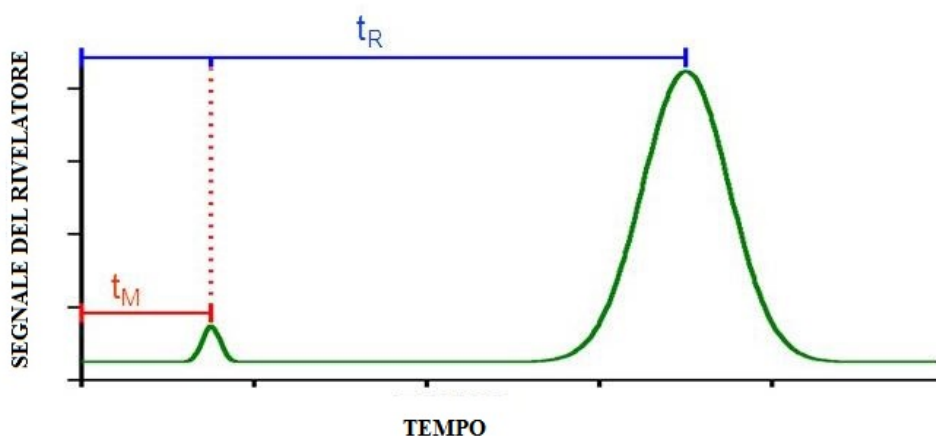


Figura 17: cromatogramma semplificato con il tempo morto <sup>TM</sup> e il tempo di ritenzione del primo elemento uscito dalla colonna cromatografica ( $t_R$ ). Immagine presa da Cromatografia Liquida - CLAE UNISULANÁLISE INSTRUMENTAL Prof. Denise Esteves Moritz.

Generalmente nei cromatogrammi viene registrato un primo picco più piccolo e distanziato rispetto agli altri, chiamato “tempo morto”  $t_M$ , che rappresenta una parte di soluzione che non ha avuto nessuna interazione con la fase fissa. In base a quanto si può osservare nella Figura 17, il  $t_M$  è sempre minore dei tempi di ritenzione dei singoli elementi  $t_r$ .

L’interazione tra fase fissa e mobile avviene all’interno di una colonna cromatografica, questa colonna si basa sulla teoria dei piatti teorici: idealmente la colonna cromatografica è composta di strati sottili chiamati piatti teorici, in ognuno dei quali si realizza la distribuzione equilibrata del soluto tra fase stazionaria ed eluente grazie all’azione dinamica della fase mobile in questione.

Tra le sostanze da separare e le due fasi (fissa e mobile) vi sono delle interazioni deboli per permettere sia il trattenimento sulla fase stazionaria che l’eluizione della parte mobile. Queste interazioni comprendono: legami a idrogeno, interazioni dipolo-dipolo ed interazioni dipolo-dipolo indotto.

Sulla base di queste possibili interazioni si possono distinguere cinque meccanismi di separazione: adsorbimento, ripartizione, scambio ionico, esclusione dimensionale e affinità. Le tipologie di cromatografia che si possono utilizzare in laboratorio sono varie, nel caso di questo studio è stata utilizzata un cromatografia ionica liquida su colonna.



## 6 Risultati

I dati raccolti e trattati in questa tesi sono di due tipologie differenti: dati sperimentali di laboratorio e dati di tipo empirico rappresentativi di diverse tipologie di laghi craterici.

### 6.1 Dati sperimentali

I dati sperimentali sono stati raccolti in un periodo che va dal 19 maggio 2015 al 2 luglio 2015. Sono stati raccolti un totale di 29 campioni, di cui 16 (Tabella 1), appartenenti alla soluzione mantenuta a 60°C e 13 (Tabella 2) appartenenti alla soluzione a temperatura ambiente.

#### Dati campioni soluzione n°1

Data	Ore Trascorse	Ora	Nome Campione	pH	ppm $Cl^-$
19/05/2015	8,50	18:00	Campione 6	-0,4393	21179
20/05/2015	32,50	18:00	Campione 11	-0,4199	20597
21/05/2015	53,00	14:30	Campione 14	-0,4259	21192
26/05/2015	173,50	15:00	Campione 17	-0,4216	19068
27/05/2015	196,50	14:00	Campione 18	-0,4228	18939
04/06/2015	389,50	15:00	Campione 19	-0,4176	19498
08/06/2015	486,50	16:00	Campione 20	-0,4216	18602
11/06/2015	558,50	16:00	Campione 22	-0,4203	18188
15/06/2015	654,00	15:30	Campione 23	-0,4198	18271
16/06/2015	678,00	16:00	Campione 24	-0,4137	18188
22/06/2015	821,50	15:30	Campione 25	-0,4062	17489
23/06/2015	845,50	15:30	Campione 26	-0,4116	17362
25/06/2015	891,50	13:30	Campione 27	-0,4056	16866
29/06/2015	990,00	16:00	Campione 28	-0,4041	16731
30/06/2015	1013,00	15:00	Campione 29	-0,4081	16600
02/07/2015	1061,50	15:30	Campione 30	-0,3956	16383

Tabella 1: informazioni dei campioni prelevati dalla soluzione n°1. In rosso sono evidenziati i valori anomali di concentrazione dello ione  $Cl^-$ .

I campioni della soluzione n°1 sono stati prelevati durante una sperimentazione di 1061,5 ore. Sono caratterizzati da valori di pH che vanno da un minimo di -0,4393, misurato nel campione prelevato dopo 8,5 ore, fino ad un massimo di -0,3956 dopo un tempo di 1061,5 ore. La concentrazione di  $Cl^-$  in soluzione varia da 21179 a 16383 ppm, misure relative al primo e all'ultimo campione della sperimentazione.

I campioni della soluzione n°2 sono stati prelevati durante una sperimentazione di 580 ore. Sono caratterizzati da valori di pH che vanno da un minimo di -0,7684, misurato nel campione prelevato dopo 1 ora, fino ad un massimo di -0,7158 dopo un tempo di 580 ore. Per quanto riguarda la concentrazione di  $Cl^-$  in soluzione, essa varia in un intervallo da 23287 ppm a 2665 ppm, misure relative al primo e all'ultimo campione della sperimentazione. Anche in questo caso, in rosso sono stati evidenziati dei valori della concentrazione di  $Cl^-$  reputati anomali.

## Dati campioni Soluzione n° 2

Data	Ore trascorse	Ora	Nome Campione	pH	ppm $Cl^-$
08/06/2015	1,0	12:30	1B	-0,7684	23287
08/06/2015	5,5	17:00	2B	-0,7460	19800
10/06/2015	52,5	16:00	3B	-0,7360	14035
11/06/2015	76,5	15:30	4B	-0,7311	10702
15/06/2015	172,5	15:30	5B	-0,7205	8264
16/06/2015	196,5	16:00	6B	-0,7200	7487
22/06/2015	339,5	15:00	7B	-0,7186	5443
23/06/2015	363,5	15:00	8B	-0,7085	4078
25/06/2015	410,0	13:30	9B	-0,7167	3863
29/06/2015	508,0	15:30	10B	-0,7090	3893
30/06/2015	531,5	15:00	11B	-0,7098	4336
01/07/2015	556,0	15:30	12B	-0,7100	3278
02/07/2015	580,0	15:30	13B	-0,7158	2665

Tabella 2: informazioni dei campioni prelevati dalla soluzione n°2. In rosso sono evidenziati i valori anomali di concentrazione dello ione  $Cl^-$ .

## 6.2 Dati da laghi craterici reali

I dati sperimentali ottenuti sono stati confrontati con dati empirici relativi a laghi craterici in varie parti del mondo. I dati utilizzati riguardano campionamenti effettuati dalla fine degli anni 90' fino alla fine della prima decade del 2000. I laghi craterici sono stati selezionati in base alla disponibilità dei dati e alle loro caratteristiche chimico-fisiche, in particolare:

1. Lago craterico “Laguna Caliente” del vulcano Poás (Costa Rica) – Tassi et al. (2009); Rouwet et al. (2016).
2. Lago craterico Copahue (Argentina) – Varekamp et al. (2009) + Dati non pubblicati
3. Lago craterico del monte Ruapehu (Nuova Zelanda) – Christenson (2000); Christenson et al. (2010).
4. Lago craterico Kawah Ijen (Indonesia) – Dati non pubblicati
5. Lago craterico Yugama del vulcano Kusatsu-Shirane (Giappone) – Ohba et al. (2008)
6. Lago craterico Rincón de la Vieja (Costa Rica) – Tassi et al. (2009); Dati non pubblicati.
7. Lago craterico El Chichón – Rouwet et al. (2008)

I dati di laghi craterici presi in considerazione sono di due tipologie: laghi in degassamento, cioè laghi craterici in cui risulta evidente un processo di degassamento che coinvolge vapore e gas e laghi non in degassamento, cioè laghi in cui tale evidenza risulta assente.

- I laghi in degassamento sono: Poás (Costa Rica), Kawah Ijen (Indonesia) e Copahue (Argentina) dopo il 2011. Le tabelle dei dati relativi a questi laghi, utilizzati in seguito per l'elaborazione dei grafici sono riportate in Allegato 1 e 3. Da questi dati si può ricavare che: i valori di pH variano da un minimo di -0.55 a un massimo 1.10, i valori di concentrazione del Cl<sup>-</sup> variano da 3,000 a 30,000 ppm, il *range* di temperatura è 15-60°C e un intervallo di densità compreso tra 1.02 e 1.15 g/L.
- I laghi non in degassamento sono: El Chichón (Messico), Yugama (Giappone), Copahue (Argentina) prima del 2011, Ruapehu (Nuova Zelanda) e Rincón de la Vieja (Costa Rica). Le tabelle dei dati relativi a questi laghi, in seguito utilizzati per l'elaborazione dei grafici sono riportate in Allegato 2, 4, 5, 6 e 7, rispettivamente. I dati mostrano che il *range* di pH è 0,30 – 3,30, l'intervallo di temperatura è 2-42°C, le concentrazioni del Cl<sup>-</sup> variano tra 13 a 9000 ppm e le densità variano da un minimo di 1,0003 g/L ad un massimo di 1,03 g/L.

In generale si può affermare che seppur esistono ampie sovrapposizioni, i laghi craterici in degassamento sono caratterizzati da valori di pH < 1.0, concentrazioni di Cl<sup>-</sup> in soluzione >3000 ppm, temperature medie più alte e valori di densità maggiori rispetto ai laghi non in degassamento.

## 7 Trattamento e discussione dei dati

### 7.1 Test sperimentali

I dati acquisiti attraverso i test sperimentali sono riportati nelle Tabelle 1 e 2. Dai valori di concentrazione di  $\text{Cl}^-$  determinati nei vari step risulta chiaramente che la soluzione n°2 ha subito una perdita di  $\text{Cl}^-$  molto più consistente della soluzione n°1 in un intervallo di tempo più breve. Ciò è evidenziato nel diagramma di Figura 18:

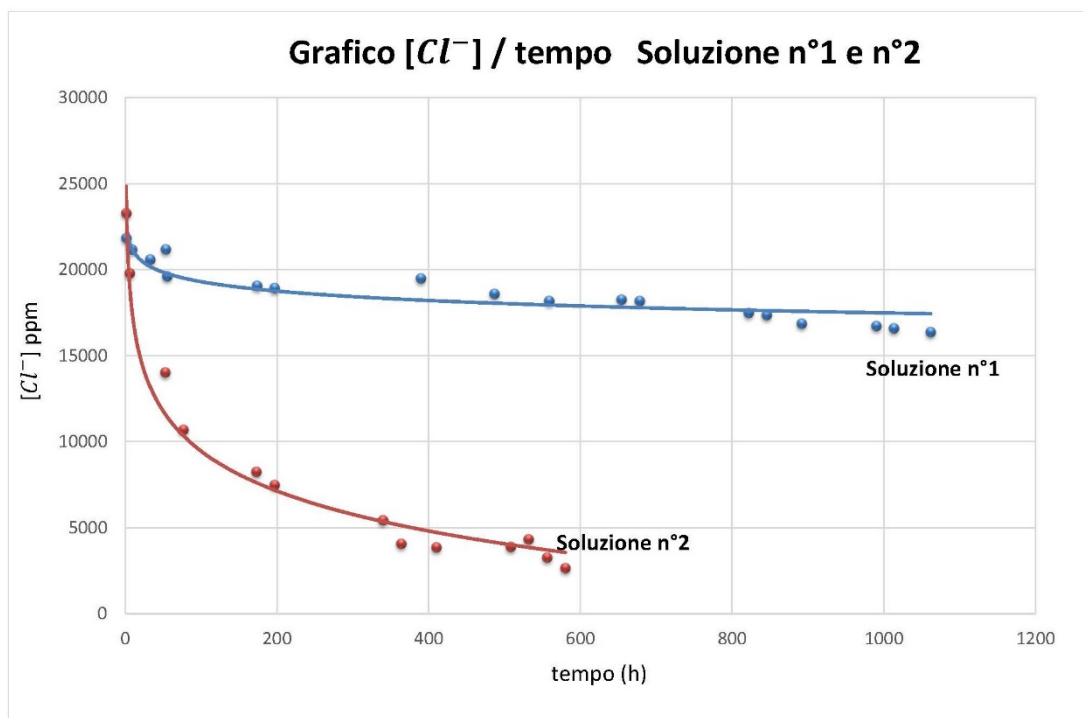


Figura 18: raffigura due curve che rappresentano l'andamento dei campioni raccolti dalle due soluzioni che dipende dalla concentrazione di cloro, (espressa in ppm) e dal tempo trascorso dall'inizio del campionamento, espresso in ore.

Viene raffigurato l'andamento della concentrazione dello ione  $\text{Cl}^-$  all'interno delle due soluzioni, in relazione all'intervallo di tempo trascorso dall'inizio della sperimentazione. In blu viene rappresentata la curva relativa alla soluzione a  $60^\circ\text{C}$  in rosso la soluzione a temperatura ambiente. Le curve sono state costruite in base al posizionamento dei punti corrispondenti ai campioni prelevati e si è utilizzata una linea di tendenza di tipo logaritmico. Si può osservare che in entrambe le curve vi è una diminuzione di concentrazione del  $\text{Cl}^-$  rispetto al tempo:

- La curva blu, che rappresenta la soluzione riscaldata a  $60^\circ\text{C}$ , presenta una perdita di concentrazione di  $\text{Cl}^-$  quantificata in 4,796 ppm in circa 1050 ore di esperimento.
- La curva rossa, che rappresenta la soluzione riscaldata a  $25^\circ\text{C}$ , presenta una perdita di concentrazione di  $\text{Cl}^-$  quantificata in 20,622 ppm in circa 600 ore di esperimento.  $\text{Cl}^-$

La soluzione n°2 ha perso una concentrazione di  $\text{Cl}^-$  5 volte superiore rispetto alla soluzione n°1, in circa metà del tempo.

I grafici in Figura 19 sono stati costruiti mettendo in relazione il reciproco della concentrazione dello ione  $\text{Cl}^-$  e il tempo trascorso dall'inizio della sperimentazione.

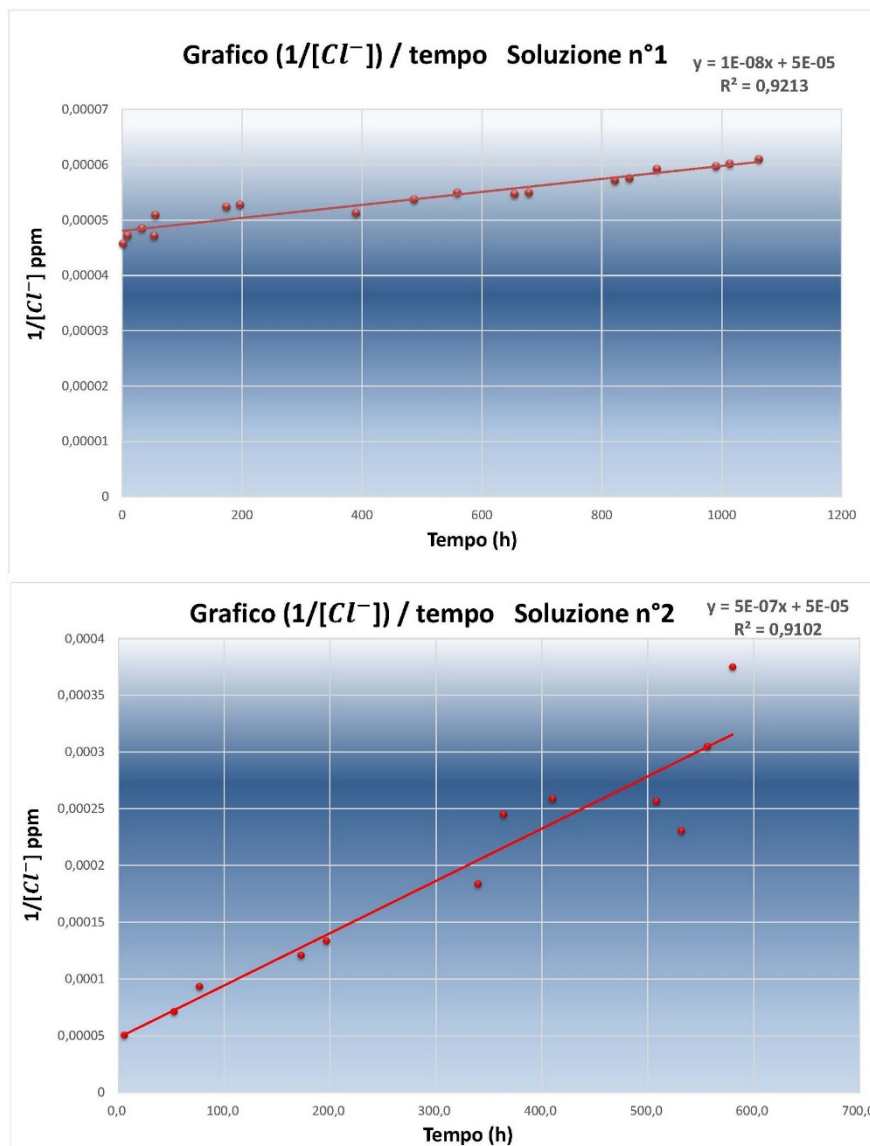


Figura 19: grafico che stabilisce l'ordine di reazione della soluzione n°1 (in alto) e della soluzione n°2 (in basso).

Dai grafici risulta che in entrambe le soluzioni vi è una proporzione lineare tra il reciproco della concentrazione e il tempo trascorso. Il coefficiente angolare del grafico della prima soluzione risulta minore rispetto a quello della seconda soluzione nonostante i grafici abbiano una scala differente. I valori di questi coefficienti corrispondono ai valori delle costanti cinetiche delle reazioni, rispettivamente di  $1 \cdot 10^{-8} \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$  per la soluzione n°1 e  $5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$  per la soluzione n°2. Questi due grafici dimostrano che in entrambe le soluzioni la reazione rispetto all'elemento  $\text{Cl}^-$  è di secondo ordine poiché la velocità di reazione è direttamente proporzionale al prodotto della concentrazione dei due reagenti,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}^+$ .

## 7.2 Elaborazione dati teorici

### 7.2.1 Coefficiente di partizione HClgas/liquido

Ogni molecola di composti gassosi tende a ripartirsi tra fase gassosa e fase liquida in funzione di una serie di parametri quali: temperatura; salinità della soluzione; natura della molecola. La tendenza di una specie molecolare a separarsi in fase gassosa rispetto alla fase liquida viene quantificata attraverso il coefficiente di ripartizione gas/liquido in accordo a:

$$K = \text{HClg}/\text{HCl}_{\text{aq}} \quad (29)$$

Il valore di tale coefficiente può essere calcolato utilizzando la relazione di Simonson & Palmer (1992):

$$\log K = -13,4944 - \frac{934,466}{T} - 11,0029 \log \rho + 5,4849 \log T \quad (30)$$

Dove:

K= coefficiente di partizione HCl vap/liq

T = temperatura (espressa in gradi Kelvin)

$\rho$  = densità della soluzione (g/L)

Utilizzando la equazione (30), nel diagramma di Figura 20 sono stati calcolati i valori del coefficiente di ripartizione HCl vap/liq per differenti valori di densità e T (°C).

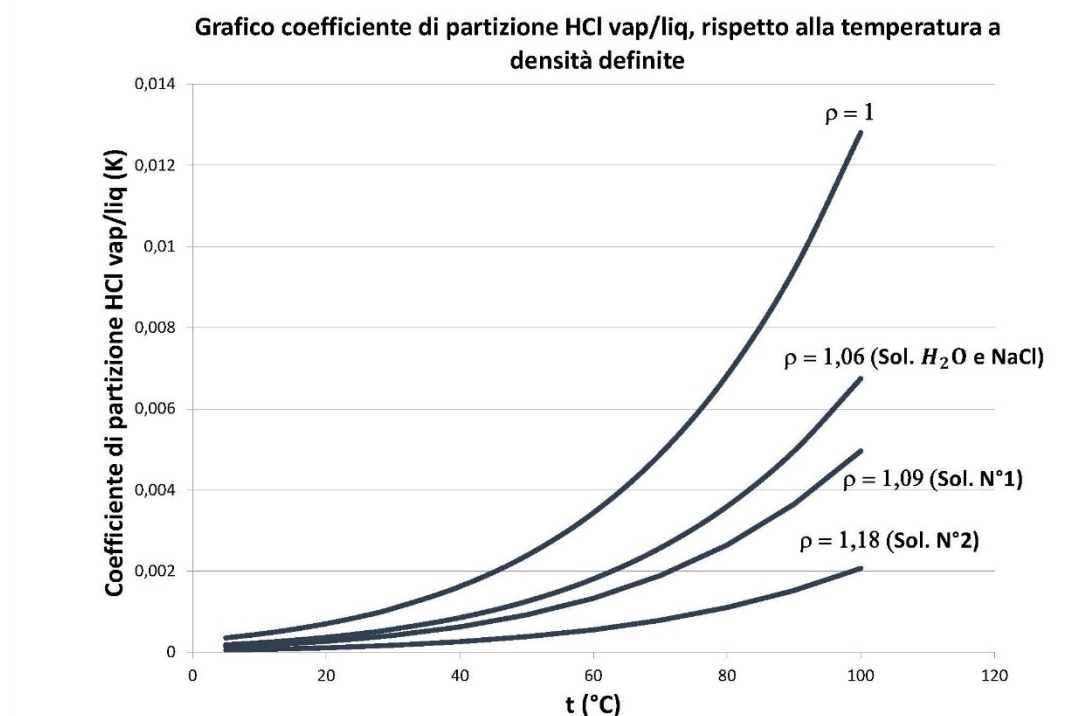


Figura 20: grafico che pone sugli assi il coefficiente di partizione HCl vap/liq (K) e la temperatura in °C. Le curve sono state costruite fissando la densità ( $\rho$ ) nella formula di sopra e la intervalli di temperatura da 5°C a 120°C.

Le densità utilizzate sono: la densità dell'acqua pura ( $\rho = 1 \text{ g/L}$ ), la densità di una soluzione di NaCl 1M ( $\rho = 1,06 \text{ g/L}$ ), la densità della soluzione n° 1 utilizzata nella sperimentazione ( $\rho = 1,09 \text{ g/L}$ ) e quella della soluzione n°2 ( $\rho = 1,18 \text{ g/L}$ ).

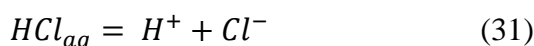
La distribuzione dei valori calcolati dei coefficienti di ripartizione mettono in evidenza quanto segue:

1. La densità della soluzione ha un effetto rilevante. A temperatura di  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  una diminuzione di densità da 1,18 a  $1 \text{ g/L}$  determina un aumento del valore di K di almeno 3-4 volte.
2. Ad elevati valori di densità (1,09-1,18 g/L) la temperatura determina un modesto incremento del coefficiente K; viceversa a bassi valori di densità l'effetto della temperatura diventa molto elevato: il massimo valore teorico a  $100^\circ\text{C}$  (0,014) si ottiene per una soluzione con  $\rho = 1$ .

Da tutto ciò consegue che le condizioni teoriche più favorevoli al degassamento si ottengono ad elevate temperature della soluzione e per densità relativamente basse.

### 7.2.2 Dissociazione dell'HCl

Come tutti gli anioni da idracidi e ossiacidi presenti in soluzione, anche il  $\text{Cl}^-$  tende ad equilibrarsi con la specie indissociata in accordo con:



Per gli acidi forti come lo stesso HCl tale equilibrio risulta totalmente spostato a destra. Il valore della costante di equilibrio ( $K_{eq}$ ) della reazione (31) può essere definito come:

$$\log K_{eq} = \log[\text{Cl}^-] + \log[\text{H}^+] - \log[\text{HCl}_{aq}] \quad (32)$$

Per il calcolo della costante di equilibrio relativa alla reazione (31) è stata utilizzata l'equazione che lega il valore dell'energia libera di Gibbs della reazione alle condizioni *standard* ( $\Delta G^\circ$ ) con la costante di equilibrio:

$$\log K_{eq} = - \frac{\Delta G}{1,364} \quad (33)$$

Il valore di  $K_{eq}$  che si ottiene è relativo alle condizioni standard, ovverosia a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm di pressione. Per ottenere i valori di  $K_{eq}$  a condizioni di temperatura diverse da quelle standard occorre utilizzare l'equazione di Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H^\circ - 0,001 T \Delta S^\circ \quad (34)$$

dove:

$\Delta G$  = variazione di energia libera

$\Delta H^\circ$  = variazione di entalpia *standard*

T = temperatura (in Kelvin)

$\Delta S^\circ$  = variazione di entropia *standard*

Una volta calcolato il valore di  $\Delta G$  ad una specifica temperatura il valore di  $K_{eq}$  a quella temperatura può essere calcolato in base a:

$$\log K_{eq} = -\frac{\Delta G}{0,004575 T} \quad (35)$$

Dove  $\Delta G$  è la variazione dell'energia libera della reazione a condizioni di temperatura diverse da quella standard,  $T$  è la temperatura assoluta e il valore 0,004575 deriva dal prodotto  $2,3025 \cdot R/1000$ , dove  $R$  è la costante dei gas perfetti (1,987 cal/deg \* mole).

I valori della  $K_{eq}$  non cambiano in maniera significativa al variare della temperatura, ciò significa che la temperatura non ha in pratica nessun effetto sulla dissociazione di HCl

E' stata ricavata successivamente la concentrazione dell'HCl<sub>aq</sub> grazie all'equazione (32) avendo noti la  $K_{eq}$ , la concentrazione di Cl<sup>-</sup> e il pH. Successivamente è stata applicata la formula (32) a tutti i campioni sperimentali, per ricavare il valore di concentrazione dell'HCl in forma vapore. Il grafico di Figura 21 mette in relazione la pressione parziale dell'HCl in forma vapore e il tempo trascorso.

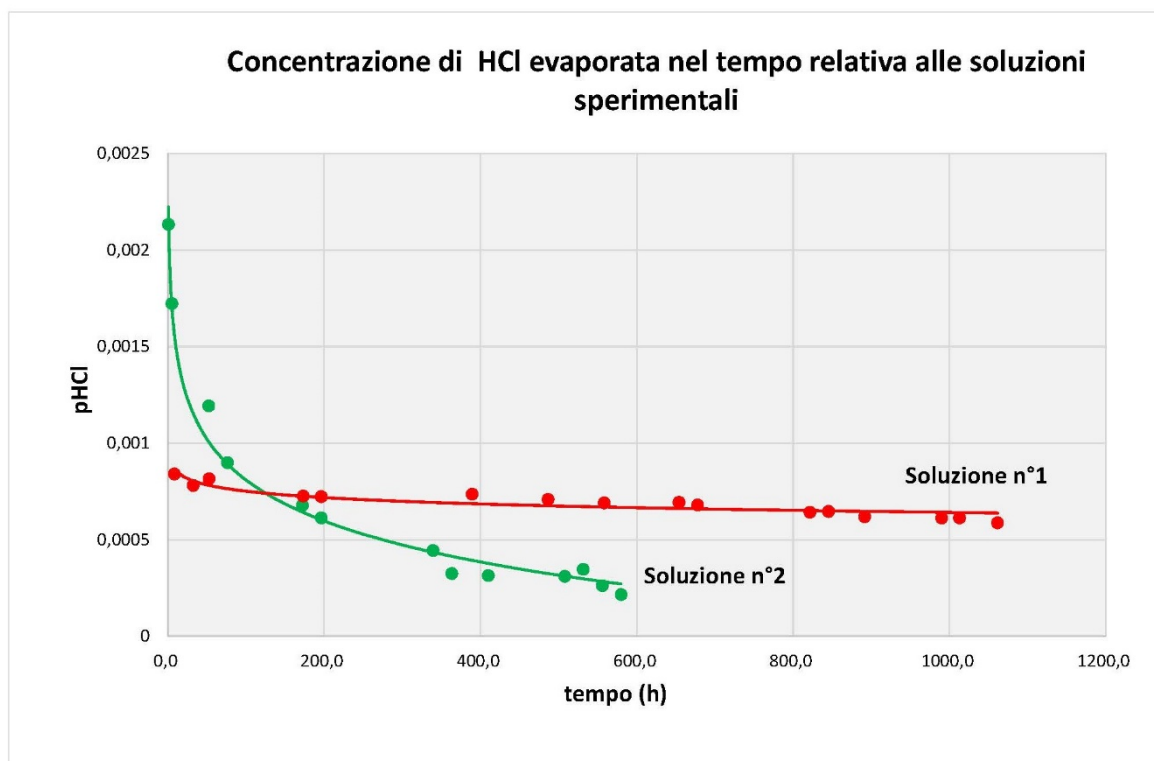


Figura 21: grafico che illustra la variazione di concentrazione dell'HCl gassoso delle soluzioni preparate in laboratorio in funzione del tempo trascorso dall'inizio della sperimentazione.

Si osserva che:

1. La soluzione n°1 (di colore rosso) degassa poco nell'unità di tempo, perdendo una quantità di HCl che alla fine è quasi la metà di quella iniziale (0,001-0,0005 pressioni parziali di HCl)
2. La soluzione n°2 (di colore verde) invece degassa più velocemente nell'unità di tempo, infatti l'attività iniziale di HCl è otto volte più grande di quella alla fine della sperimentazione (0,002-0,00025 pressioni parziali di HCl)



Sulla base di questi risultati si può dire che la soluzione n°2 degassa più velocemente perché ha una acidità iniziale più alta rispetto alla soluzione n°1, infatti ciò implica la presenza di una maggiore quantità di  $H^+$  liberi in soluzione che coinvolge altrettanti ioni di  $Cl^-$ . La conseguenza di ciò è una maggiore concentrazione di HCl in soluzione e quindi una porzione maggiore di HCl che degassa.

### 7.2.3 Relazione $[Cl^-]$ – pH

Il diagramma di Figura 22 mostra il rapporto che intercorre tra  $Cl^-$ , pH e attività della specie molecolare HCl alla temperatura di 5 e 50°C. I due diagrammi sono identici in quanto la variazione di entalpia ( $\Delta H$ ) della reazione non cambia con la temperatura, quindi non cambia nemmeno il valore di  $K_{eq}$ .

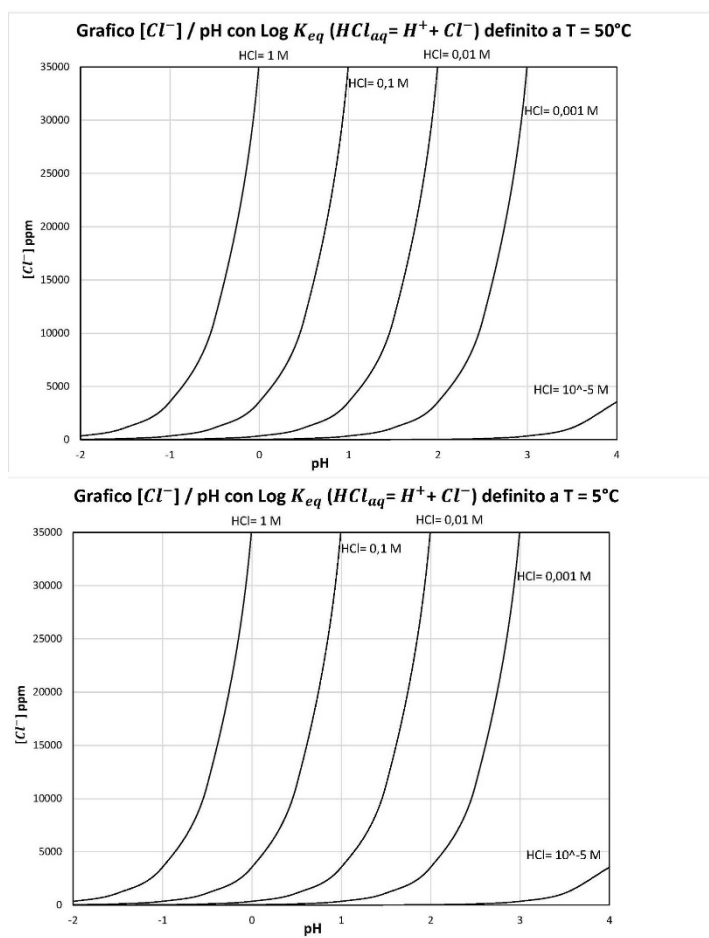


Figura 22: diagramma  $[Cl^-]$ /pH con curve tarate a concentrazioni di HCl in soluzione definite a 5 e 50°C.

Sono state utilizzate attività della specie HCl uguali a 1 M, 0.1 M, 0.01 M, 0.001 M e  $10^{-5}$  M (curve presenti nei grafici di Figura 22).

Da questo grafico si può ricavare che:

1. Una diminuzione di pH a parità di concentrazione di  $Cl^-$  provoca un aumento dell'attività di HCl in soluzione. Con 15000 ppm di  $Cl^-$ , passando da un pH=2 ad un pH= -1, la concentrazione di HCl in soluzione aumenta di 1000 volte. A pH = 0  $Cl^-$  e HCl risultano equimolari.

2. Un aumento di concentrazione di  $\text{Cl}^-$  in soluzione a parità di pH, provoca un aumento dell'attività di HCl in soluzione. Questo incremento avviene in modo esponenziale. A  $\text{pH}=1$  passando da 5000 ppm a 20000 ppm si ha un incremento dell'HCl pari a quasi un ordine di grandezza.

Da ciò ne consegue che il degassamento di HCl risulta favorito da elevate concentrazioni di  $\text{Cl}^-$  e bassi valori di pH.

### 7.3 Confronto dati laghi craterici reali

In Figura 23 nei digrammi di attività della specie HCl a 5 (Fig. 23a) e 50°C (Fig.23b) sono stati riportati i valori di concentrazione di Cl<sup>-</sup> e pH misurati nei laghi craterici selezionati.

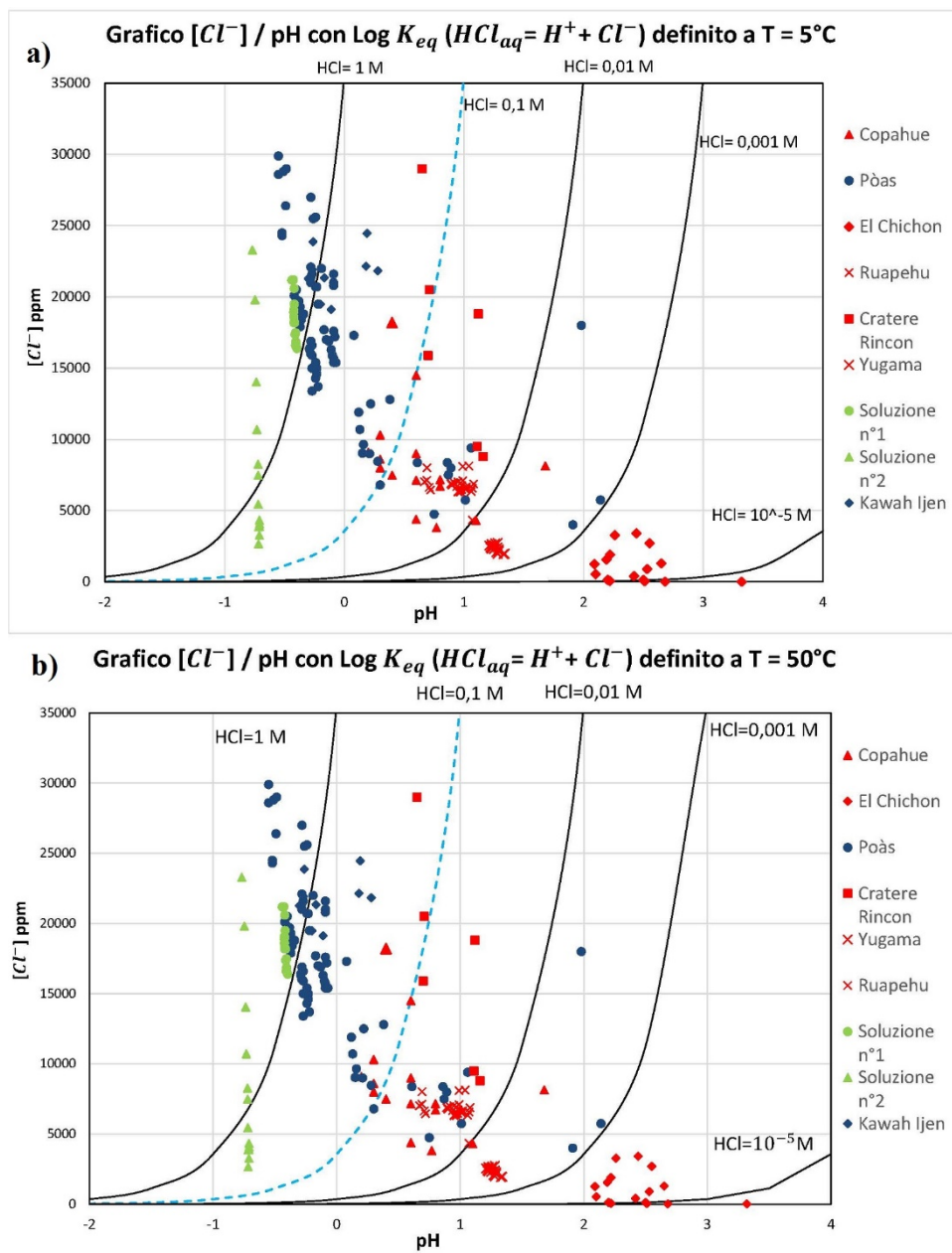


Figura 23: diagramma [Cl<sup>-</sup>]/pH con dati di laghi craterici in degassamento (in blu), laghi craterici in non degassamento (in rosso) e dati sperimentali (in verde) con curve tarate a concentrazioni di HCl in soluzione definite. La curva di colore azzurro tratteggiata rappresenta il limite tra degassamento e non degassamento. Le costanti di equilibrio (K) sono state calcolate con valori di energia libera (ΔG) a 5°C e a 50°C.

Come è evidenziato nel paragrafo precedente, i diagrammi sono molto simili perché la K<sub>eq</sub> non cambia con la temperatura. Da ciò consegue che l'equilibrio tra HCl e Cl<sup>-</sup> nella reazione di dissociazione in soluzione non cambia con la temperatura.

I dati relativi ai laghi craterici sono stati suddivisi in base all'esistenza o meno di evidenti processi di degassamento in atto (come definito nel paragrafo 6.2): simboli in blu per i laghi craterici degassanti, in rosso per quelli non degassanti. Si può osservare che:

- La maggior parte dei dati relativi ai laghi degassanti si trovano nella fascia di attività di HCl compresa tra 0.1 e 1 M, rispettivamente il Poás (Costa Rica), il Kawah Ijen (Indonesia) e il Copahue (Argentina) dopo il 2011 (Triangolo rosso in Figura 23a e 23b) (Tassi et al., 2009; Rouwet et al., 2016;).
- I campioni relativi ai laghi craterici non degassanti si collocano in un intervallo di attività di HCl compreso tra  $10^{-5}$  E 0.01 M e corrispondono a El Chichón (Messico), al Yugama (Giappone), al Copahue (Argentina) prima del 2011, al Rincón de la Vieja (Costa Rica) e al Ruapehu (Nuova Zelanda) (Christenson, 2000; Ohba et al., 2008; Rouwet et al., 2008; Varekamp et al., 2009; Christenson et al., 2010;).

In base a queste osservazioni, si può individuare un limite teorico che separa laghi craterici in degassamento da quelli non in degassamento, evidenziato in Figura 23 dalla linea azzurra tratteggiata. Il limite in questione corrisponde alla concentrazione di HCl = 0.1M.

Per quanto riguarda i dati sperimentali (in verde in Figura 23), essi si vanno a posizionare in corrispondenza dei laghi in degassamento, in una fascia compresa tra 0.1 e 1 M HCl.

Un esempio di come un lago craterico di un vulcano attivo può passare da una condizione di non degassamento ad una di degassamento ci è fornito dal lago craterico del vulcano Poás, i cui dati sono riportati in Allegato 1. Questo lago ha avuto un lungo periodo di non degassamento compreso tra il 1998 e il 2004 e un'attività di intenso degassamento a partire dal 2005 fino ai giorni nostri (Rouwet et al., 2016), come si evince dal grafico in Figura 24. Il passaggio a condizioni degassanti è evidenziato da una progressiva diminuzione dei valori di pH e parallelamente da un aumento di concentrazione di Cl<sup>-</sup> in soluzione, e conseguentemente della sua densità.

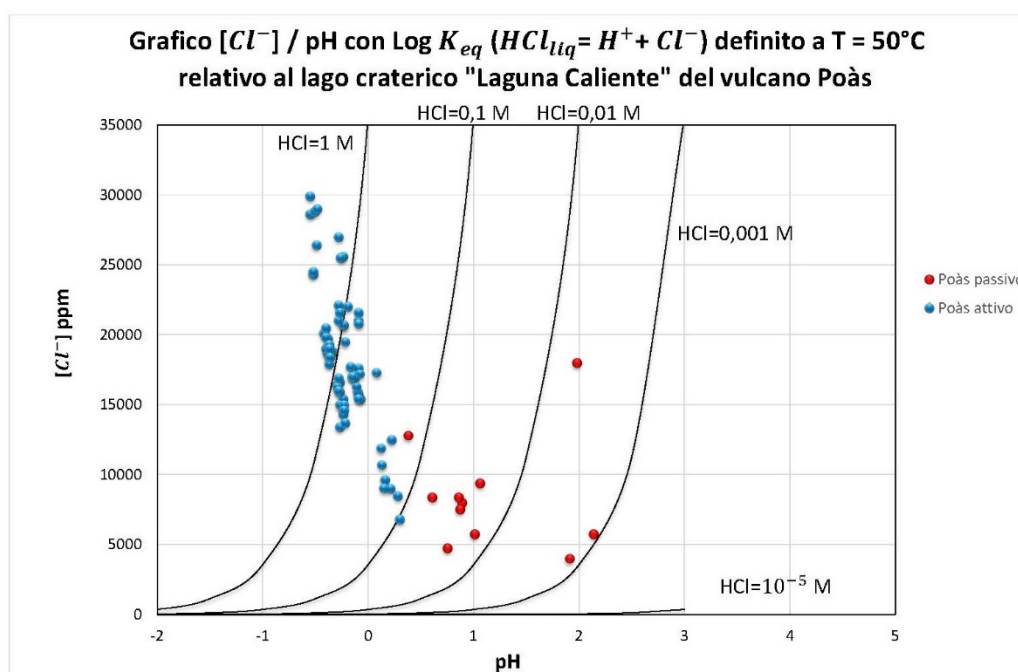


Figura 24: diagramma  $[Cl^-]/pH$  relativo al lago del vulcano Poás con curve tarate a concentrazioni di HCl in soluzione definite. La costante di equilibrio (K) è stata calcolata con valori di energia libera ( $\Delta G$ ) a  $50^\circ C$ . I pallini rossi corrispondono ai dati relativi al periodo di bassa attività degassante del lago, mentre quelli blu corrispondono al periodo di alta attività degassante.

Nel diagramma di Figura 25 i dati dei laghi craterici selezionati sono riportati in funzione della densità della soluzione e della temperatura misurata, mentre le linee continue rappresentano i valori calcolati del coefficiente di partizione gas/liquido

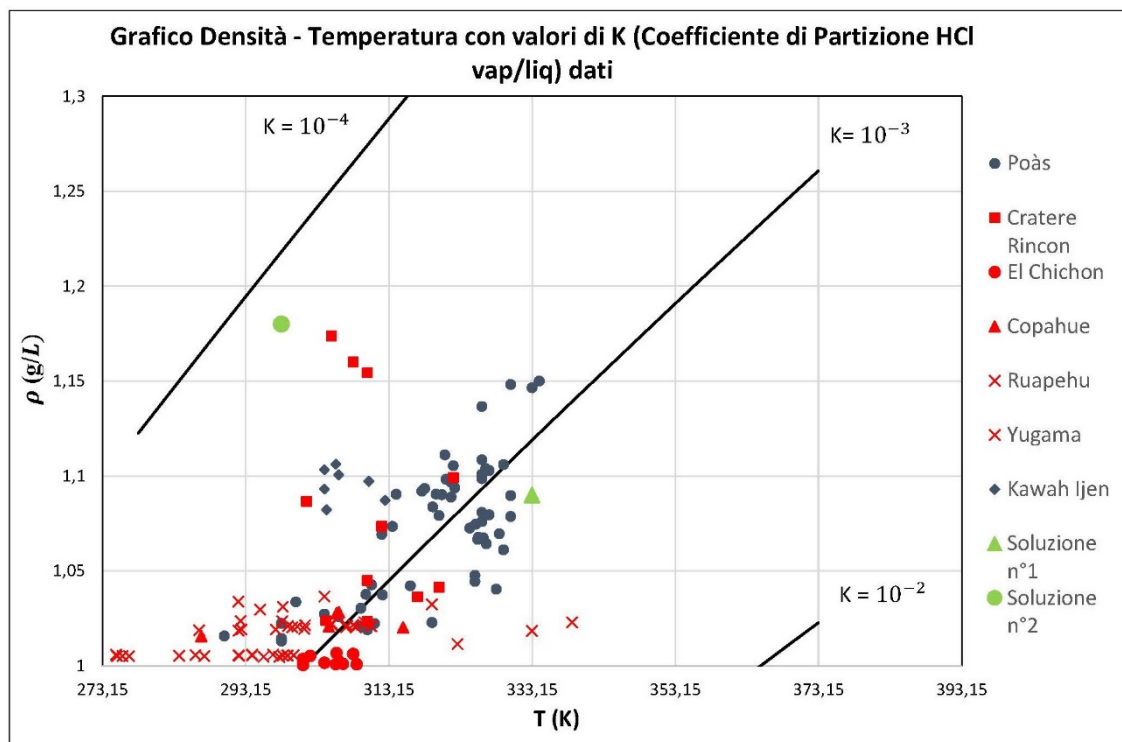


Figura 25: diagramma che mette in relazione la temperatura e la densità utilizzando la relazione con il coefficiente di partizione ( $K$ ) dell'HCl vap/liq.

La maggior parte dei dati si concentra intorno Alla retta corrispondente ad un coefficiente di partizione HCl vap/liq  $K=10^{-3}$ . I punti relativi alle due soluzioni preparate in laboratorio si trovano in due posizioni diverse del grafico: infatti la soluzione a  $60^{\circ}\text{C}$  (sol. n°1) si pone vicino alla retta con  $K=10^{-3}$ , mentre il punto relativo alla soluzione a  $25^{\circ}\text{C}$  (sol. n°2) si pone nei pressi della retta con  $K=10^{-4}$ . Ne consegue che:

1. Le acque crateriche a basse densità ( $\rho < 1,05 \text{ g/L}$ ) in generale corrispondono a laghi non degassanti, mentre le acque a densità maggiore ( $\rho > 1,05 \text{ g/L}$ ), pur avendo entrambe lo stesso valore di  $K$  ( $\approx 10^{-3}$ ). Ciò apparentemente contraddice quanto discusso nel paragrafo 7.2.1.
2. La temperatura non ha apparentemente una significativa influenza nel processo di degassamento, infatti la maggior parte dei dati (sia di laghi degassanti, sia non degassanti) sono in un *range* di temperatura di  $20\text{-}60^{\circ}\text{C}$ , mantenendo il valore di  $K$  intorno a  $10^{-3}$ .

L'apparente contraddizione al punto 1 in realtà è legata all'effetto che l'aumento della concentrazione di  $\text{Cl}^-$  ha sulla densità della soluzione. Essa suggerisce che l'effetto negativo che l'aumento della densità ha sul degassamento risulta largamente controbilanciato da quello positivo dell'aumento della concentrazione di  $\text{Cl}^-$ .

La temperatura sembra non avere influenza diretta sul processo di degassamento. Il suo aumento, favorendo il processo di evaporazione, determina l'aumento di  $\text{Cl}^-$  in soluzione e la diminuzione del pH, ovvero influenza sui fattori dominanti per il degassamento.

## 8 Conclusioni

Lo studio di cui ci si è occupati in questo lavoro di tesi riguarda il comportamento dello ione  $\text{Cl}^-$  in soluzione in condizioni di iperacidità. Nell'approccio classico del monitoraggio dei laghi craterici di vulcani attivi, le variazioni nella concentrazione di  $\text{Cl}^-$  nell'acqua è considerato un parametro indicativo di apporti di gas magmatici. Assumendo che il  $\text{Cl}^-$  rappresenti un componente perfettamente conservativo in soluzione un suo incremento, anche relativo, nel lago craterico, assume il valore di un indicatore di *unrest* vulcanico. I risultati di questo studio hanno portato alle seguenti conclusioni:

1. L'acidità risulta il parametro più importante per quanto riguarda la velocità del degassamento;
2. Nel processo di degassamento assumono un ruolo fondamentale la concentrazione di  $\text{Cl}^-$  in soluzione (da 3000ppm a 30000ppm) e i valori di pH (compresi tra -0,55 e 1,12). In base a questi ultimi si può ricavare che la attività di HCl in soluzione per un lago in degassamento è maggiore di 0,1 M.
3. Proprietà quali densità della soluzione e temperatura risultano di scarsa importanza. In base ai dati acquisiti in questo lavoro di tesi esse non influiscono in modo determinate nel processo di degassamento. L'effetto negativo della densità viene largamente controbilanciato da quello positivo della concentrazione di  $\text{Cl}^-$ . Infine l'aumento di temperatura non ha una grande influenza, tuttavia, il suo aumento, favorendo il processo di evaporazione, determina un aumento di concentrazione di  $\text{Cl}^-$  e una diminuzione dei valori di pH.

Tutto ciò dimostra che, in condizioni di estrema acidità, il  $\text{Cl}^-$  perde il comportamento conservativo che ha nelle soluzioni normali, assumendo le caratteristiche di base coniugata, combinandosi con ioni  $\text{H}^+$ . Queste condizioni portano al parziale degassamento dell'acido cloridrico. Durante questo processo svolgono un ruolo determinante proprietà quali pH e concentrazione di  $\text{Cl}^-$  in soluzione, mentre un effetto secondario è dato da proprietà quali temperatura e densità.

In base ai risultati di questo studio possiamo affermare che nel caso di laghi craterici iperacidi il monitoraggio vulcanico basato sull'analisi chimica periodica deve utilizzare con molta prudenza i dati sul  $\text{Cl}^-$ , in quanto le sue variazioni temporali possono essere in larga parte determinate da variazioni nel processo di degassamento e non da variazioni negli apporti da corpi magmatici in degassamento.

## Bibliografía

Agusto M., Tassi F., Caselli A.T., Vaselli O., Rouwet D., Capaccioni B., Chiodini G., 2013. Pre-eruptive diffuse acid steaming from a crater lake: the case of the Copahue volcano (Neuquen, Argentina). 8th Workshop on Volcanic Lakes. IAVCEI Commission on Volcanic Lakes, Japan, p. 34.

Boehrer B., Schultze M., 2008. Stratification of lakes. *Rev. Geophys.* 46 (RG2005/2008, 2006RG000210).

Brown G., Rymer H., Dowden J., Kapadia P., Stevenson D., Barquero J., Morales L.D., 1989. Energy budget analysis for Poás crater lake: implications for predicting volcanic activity. *Lett.Nature*, 339: 370-373.

Christenson B.W., 2000. Geochemistry of fluids associated with the 1995-1996 eruption of Mt.Ruapehu, New Zealand: signatures and processes in the magmatic-hydrothermal system. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97, 1-30.

Christenson B.W., Werner C.A., Reyes A.G., Sherburn S., Scott B.J., Miller C., Rosenberg M.J., Hurst A.W., Britten K.A., 2007. Hazards from hydrothermally sealed volcanic conduits. *EOS* 88 (50), 53-55.

Christenson B.W., Reyes A.G., Young R., Moebis A., Sherburn S., Cole-Baker J., Britten K.A., 2010. Cyclic processes and factors leading to phreatic eruption events: insights from the 25 September 2007 eruption through Ruapehu Crater Lake, New Zealand. *J.Volcanol. Geotherm. Res.* 191, 15-32.

Delmelle P., Bernard A., 2000. Downstream composition changes of acidic volcanic waters discharged into the Banyupahit stream, Ijen caldera, Indonesia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97, 55–75.

Delmelle P., Henley R.W., Opfergelt S., Detienne M., 2014. Summit acid crater lakes and flank instability in composite volcanoes. In: Rouwet D., Christenson B.W., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds.), *Volcanic Lakes*. Springer-Heidelberg.

González G., Mora-Amador R.A., Ramírez C.J. Rouwet D., 2013. Variations in physico-chemical features and seismicity related to phreatic activity for the two active crater lakes in Costa Rica: Poás and Rincón del la Veja volcanoes. 8th Workshop on Volcanic Lakes. IAVCEI Commission on Volcanic Lakes, Japan, p.36.

Heikens A., Sumarti S., van Bergen M., Widianarko B., Fokkert L., van Leeuwen K., Seinen W., 2005. The impact of hyperacid Ijen Crater Lake, risks of excess fluoride to human health. *Sci. Total Environ.* 346, 56–69.

Hurst A.W., Bibby H.M., Scott B.J., McGuinness M.J., 1991. The heat source of Ruapehu Crater Lake; deductions from the energy and mass balances. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 6, 1-21.

Jolly A.D., Sherburn S., Jousset P., Kilgour G., 2010. Eruption source processes derived from seismic and acoustic observations of the 25 September 2007 Ruapehu eruption, North Island, New Zealand. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 191, 33-45.

Kempton K.A., Rowe G.L., 2000. Leakage of Active Crater lake brine through the north flank at Rincón de la Vieja volcano, northwest Costa Rica, and implications for crater collapse. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97, 143–159.

Kilgour C., Manville V., Della Pasqua F., Graettinger A., Hodgson K.A., Jolly G.E., 2010. The 25 September 2007 eruption of Mount Ruapehu, New Zealand: directed ballistics, surtseyan jets, and ice-slurry lahars. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 191, 1-14.

Löhr A.J., Bogaard T.A., Heikens A., Hendriks M.R., Sumarti S., van Bergen M.J., Van Gestel C.A.M., Van Straalen N.M., Vroon P.Z., Widianarko B., 2005. Natural pollution caused by the extremely acidic crater lake Kawah Ijen, East Java, Indonesia. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 12 (2), 89–95.

Marini L., Vetusch Zuccolini M., Saldi G., 2003. The bimodal pH distribution of volcanic lake waters. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 121: 83-89

Martinez M., Fernandez E., Valdes J., Barboza V., Van der Laat R., Duarte E., Malavassi E., Sandoval L., Barquero J., Marino T., 2000. Chemical evolution and volcanic activity of the active crater lake of Poás volcano, Costa Rica, 1993-1997. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97: 127-141

Mora-Amador R., Ramírez-Umaña C., González G., Rouwet D., Rojas A., 2010. Laguna Caliente, Poás Volcano, Costa Rica: the most active crater lake of the world (2006-2010). Makavol, Fogo, International Meeting on Island Volcano Risk Management. 19.

Morrissey M.M., Gisler G., Weaver R., Gittings M., 2010. Numerical model of crater lake eruptions. *Bull. Volcanol.* <http://dx.doi.org/10.1007/s00445-010-0392-5>.

Newhall C.G., Self S., 1982. The Volcanic Explosivity Index (VEI): an estimate of explosive magnitude for historical volcanism. *J. Geophys. Res.* 87 (C2), 1231-1238.

Ohba T., Hirabayashi J., Nogami K., 2008. Temporal changes in the chemistry of lake water within Yugama Crater, Kusatsu-Shirane Volcano, Japan: implications for the evolution of the magmatic hydrothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 178, 134-144..

Nordstrom D. K., Alpers C. N., Ptacek C. J., Blowes D.W., 2000. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 254-258.

Palmisano L., Schiavello M. 2007. Elementi di chimica, EDISES S.r.l. Napoli, 197-201.

Pasternack G.B., Varekamp J.C., 1997. Volcanic lake systematic I. Physical constraints. *Bull volcanol*, 58: 528-538.

Pilling M.J., Seaking P.W., 1995. Oxford Science Publications. Reaction Kinetics, 9-13.

Rouwet D., Taran Y., Inguaggiato S., Varley N., Santiago Santiago J.A., 2008. Hydrochemical dynamics of the “lake-spring” system in the crater of El Chicon volcano (Chipas, Mexico). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178, 237-248.



Rouwet D., Morrissey M.M., 2014. Mechanism of crater lake breaching eruptions. In: Rouwet D., Christenson B.W., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds), Volcanic Lakes Springer-Heidelberg.

Rouwet D., Ohba T., 2014. Isotope fractionation and HCl partitioning during evaporative degassing from active crater lakes. In: Rouwet D., Christenson B.W., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds.), Volcanic. Lakes. Springer-Heidelberg.

Rouwet D., Mora-Amador R., Ramírez-Umaña C., 2010a. A combined Cl and isotope balance approach for Laguna Caliente, Poás: precursory signals for single phreatic eruptions during the ongoing eruptive cycle? 7th Workshop on Volcanic Lakes. IAVCEI Commission on Volcanic Lakes, Costa Rica (23).

Rouwet D., Mora-Amador R., Ramírez-Umaña C., González G., 2010b. Hydrogeochemical Model of the Irazú and Turrialba “Twin Volcanoes” (Costa Rica). AGU Fall Meeting.

Rouwet D., Tassi F., 2011. Geochemical monitoring of volcanic lakes. A generalized box model for active crater lakes. *Annals of Geophysics*, 54 (2), 161-173.

Rouwet D., Tassi F., Mora-Amador R., Sandri L., Chiarini V. 2014. Past, present and future of volcanic lake monitoring. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 272: 78-97.

Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J., 2015. Volcanic Lakes, *Advances in Volcanology. A view on volcanic lakes*, pp. 526.

Rouwet D., Mora-Amador R., Ramírez-Umaña C., González G. Inguaggiato S., 2016. Dynamic fluid recycling at Laguna Caliente (Poás, Costa Rica) before and during the 2006-ongoing phreatic eruption cycle (2005-10). In: Ohba T., Capaccioni B., Caudron C. (Eds) *Geochemistry and Geophysics of Active Volcanic Lakes*. Geological Society London, Special Publication in press.

Shinohara H., Yoshikawa S., Miyabuchi Y., 2015. Degassing Activity of a Volcanic Crater Lake: Volcanic Plume Measurements at the Yudamari Crater Lake, Aso Volcano, Japan In: Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds), *Volcanic Lakes, Advances in Volcanology*, 201-217.

Simonson J.M., Palmer D.A., 1992. Liquid-vapor partitioning of HCl (aq) to 350°C. *Geochimica et Cosmochimica acta*, vol. 57: 1-7.

Sriwana T., Van Bergen M.J., Sumarti S., de Hoog J.C.M., van Os, B.J.H., Wahyuningsih R., Dam M.A.C., 1998. Volcanogenic pollution by acid water discharges along Ciwidey River, West Java (Indonesia). *J. Geochem. Explor.* 62, 161–182.

Takano B, Saitoh H., Takano E., 1994. Geochemical implications of subaqueous molten sulfur at Yugama crater lake, Kusatsu-Shirane volcano, Japan. *Geochem. J.* 28, 199-216.

Tassi F., Vaselli O., Fernandez E., Duarte E., Martinez M., Delgado Huertas A., Bergamaschi F., 2009. Morphological and geochemical features of crater lakes in Cota Rica: an overview. *J. Limnol.* 68(2): 193-205.

Todesco M., Rouwet D., Nespoli M., Bonafede M., 2015. How steep is my seep? Seepage

In volcanic lakes, hints from numerical simulations. In: Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds), *Volcanic Lakes, Advances in Volcanology*, pp. 325.

Van Hinsberg V., Berlo K., Sumarti S., van Bergen M., Williams-Jones A., 2010. Extreme alteration by hyperacidic brines at Kawah Ijen volcanic, East Java, Indonesia: II Metasomatic imprint and element fluxes. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 196, 169–184.

Van Rotterdam-Los A.M.D., Vriend S.P., van Bergen M.J., van Gaans P.F.M., 2008. The effect of naturally acidified irrigation water on agricultural volcanic soils. The case of Asembagus, Java, Indonesia. *J. Geochem. Explor.* 96, 53–68.

Varekamp J.C., Pasternack G.B., Rowe Jr. G.L., 2000. Volcanic lake systematics II. Chemical constraints. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97: 161-179.

Varekamp J.C., Ouimette A.P., Herman S.W., Flynn K.S., Bermudez A., Delpino D., 2009. Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina. *Applied Geochemistry* 24, 208-220.

Wagner T.P., McKee C.O., Kuduon J., Kombua R., 2003. Landslide-induced wave in a small volcanic lake: Kasu Tephra Cone, Papua New Guinea. *Int. J. Earth Sci.* 92, 405–406.

**ALLEGATI: TABELLE DATI**



**Allegato 1. Dati del lago Laguna Caliente del vulcano Poás (Costa Rica)**

Data	pH	ppm [ $Cl^-$ ]
01/02/98	0,89	8000
01/02/99	0,38	12800
01/11/99	0,75	4750
01/02/00	1,06	9400
01/05/00	1,01	5750
01/06/00	0,61	8375
01/07/00	0,87	7500
01/11/01	2,14	5750
01/02/02	1,98	18000
01/04/02	1,91	4000
01/05/04	0,86	8375
26/12/05	0,22	12500
11/11/06	0,08	17300
15/02/07	-0,09	21000
09/03/07	-0,09	20800
11/04/07	-0,09	21600
30/06/07	-0,24	25600
30/07/07	-0,28	27000
06/01/08	-0,19	22000
16/06/08	-0,09	17600
10/07/08	-0,08	17200
08/12/08	0,21	9000
08/12/08	0,30	6800
08/12/08	0,28	8460
15/12/08	0,16	9640
15/12/08	0,12	11900
08/01/09	0,13	10700
31/03/09	0,15	9030
05/06/09	-0,07	15400
16/06/09	-0,09	15700
24/06/09	-0,10	15900
01/07/09	-0,11	16300
07/07/09	-0,09	15400
19/07/09	-0,13	16900
31/07/09	-0,15	17000
19/08/09	-0,17	17700
08/09/09	-0,15	17000
17/09/09	-0,23	20700
25/11/09	-0,24	20700
09/12/09	-0,28	21000
09/12/09	-0,22	19500
13/05/10	-0,28	22100
03/06/10	-0,27	21600
19/01/11	-0,39	18700
22/02/11	-0,40	19000
23/03/11	-0,42	20100

Data	T (°C)	Densità $g/cm^3$
01/02/98	37,00	1,019057
01/02/99	31,00	1,027271
01/11/99	25,00	1,012994
01/02/00	46,00	1,022801
01/05/00	36,00	1,020948
01/06/00	38,00	1,022352
01/07/00	33,00	1,025916
01/11/01	17,00	1,01572
01/02/02	27,00	1,033722
01/04/02	25,00	1,014447
01/05/04	25,00	1,022387
26/12/05	55,00	1,040374
11/11/06	56,00	1,061114
15/02/07	47,00	1,079152
09/03/07	54,00	1,079535
11/04/07	53,00	1,080806
30/06/07	53,50	1,103831
30/07/07	47,80	1,111146
06/01/08	41,00	1,090409
16/06/08	40,50	1,073488
10/07/08	39,00	1,069307
08/12/08	36,80	1,037639
08/12/08	36,10	1,030349
08/12/08	39,10	1,037414
15/12/08	37,60	1,042608
15/12/08	52,00	1,047648
08/01/09	52,00	1,044523
31/03/09	43,00	1,042145
05/06/09	53,60	1,064322
16/06/09	53,20	1,067339
24/06/09	52,50	1,067744
01/07/09	55,40	1,069583
07/07/09	52,40	1,06665
19/07/09	51,30	1,072559
31/07/09	52,10	1,074622
19/08/09	57,00	1,078678
08/09/09	53,00	1,076016
17/09/09	57,00	1,089711
25/11/09	49,20	1,093799
09/12/09	48,70	1,096808
09/12/09	48,70	1,088906
13/05/10	53,00	1,098656
03/06/10	48,00	1,098242
26/04/11	53,00	1,108498
22/09/11	61,00	1,150038
13/10/11	53,00	1,136617

26/04/11	-0,38	19700
30/06/11	-0,52	24300
06/07/11	-0,52	24500
30/07/11	-0,27	13400
10/08/11	-0,55	29900
22/09/11	-0,55	28600
13/10/11	-0,49	26400
27/10/11	-0,51	28800
04/11/11	-0,49	29000
27/12/11	-0,34	18800
15/02/12	-0,36	18700
21/03/12	-0,35	18700
05/04/12	-0,40	19800
26/04/12	-0,36	18800
30/04/12	-0,37	19300
30/05/12	-0,40	20500
29/08/12	-0,37	19000
12/09/12	-0,37	18400
26/09/12	-0,37	17900
11/10/12	-0,36	18400
10/01/13	-0,24	14300
23/01/13	-0,24	14900
28/01/13	-0,24	15400
27/02/13	-0,27	15000
20/03/13	-0,27	16600
03/04/13	-0,27	15900
03/05/13	-0,23	15000
08/05/13	-0,29	16400
09/05/13	-0,29	16300
14/06/13	-0,28	16000
27/06/13	-0,28	16900
04/09/14	-0,26	25500
17/09/14	-0,23	14600
24/09/14	-0,22	13700

27/10/11	60,00	1,146491
04/11/11	57,00	1,148170
27/12/11	53,00	1,100959
15/02/12	56,00	1,106035
21/03/12	54,00	1,102928
05/04/12	49,00	1,105431
03/05/13	46,10	1,083712
08/05/13	44,60	1,091998
09/05/13	45,00	1,093367
14/06/13	46,60	1,090499
27/06/13	47,40	1,090215



## Allegato 2. Dati del lago Copahue (Argentina)

Data	pH	ppm [ $Cl^-$ ]
15/03/97	0,30	10300
20/03/97	0,30	8600
06/01/98	0,30	8000
26/11/99	0,20	9100
17/01/01	1,10	4300
21/03/02	0,60	9000
18/01/03	0,60	14500
05/05/04	0,77	3805
20/08/04	0,60	4385
23/11/04	0,80	6700
15/09/05	0,80	7164
06/12/05	0,40	7486
08/04/06	0,60	7135
2012	0,40	18200

Data	T (°C)	Densità $g/cm^3$
05/05/04	13,80	1,015579
13/06/05	42,00	1,020198
15/09/05	31,60	1,020707
06/12/05	32,70	1,027736
08/04/06	33,00	1,028342

### Allegato 3. Dati del lago Kawah Ijen (Indonesia)

Data	pH	ppm [ $Cl^-$ ]
14/9/10	-0,30	21270
14/9/10	-0,28	21340
15/9/10	-0,17	21340
15/9/10	-0,11	19120
15/9/10	-0,27	21930
15/9/10	-0,20	19480
15/9/10	-0,26	23870
1990	0,18	22146
1992	0,19	24460
1993	0,28	21832

Data	T (°C)	Densità $g/cm^3$
14/9/10	33,00	1,1006
14/9/10	31,00	1,1033
15/9/10	31,00	1,0931
15/9/10	31,30	1,0822
15/9/10	32,60	1,1062
15/9/10	39,50	1,0872
15/9/10	37,20	1,0972



#### Allegato 4. Dati del lago Ruapehu (Nuova Zelanda)

Data	pH	ppm [ $Cl^-$ ]
18/01/94	0,71	6640
06/05/94	0,69	7130
07/12/94	0,72	6450
02/03/95	0,67	7020
18/07/95	0,69	8010
20/12/95	1,04	8130
26/03/95	1,07	4340
10/05/96	0,99	8100
01/03/06	0,92	6947
20/04/06	0,89	6884
02/06/06	0,90	6840
25/07/06	0,90	6777
01/11/06	0,94	6688
17/01/07	0,98	6483
19/02/07	0,97	6475
23/03/07	0,97	6304
30/05/07	0,95	6353
15/08/07	0,95	6304
28/09/07	1,06	6345
30/10/07	1,08	6869
20/11/07	1,02	6534
21/12/07	1,07	6576
12/01/08	1,01	6505
17/01/08	1,02	6651
06/03/08	1,01	6615
05/04/08	0,98	6746
15/05/08	0,97	6940
11/06/08	0,99	7094
10/07/08	0,95	7018

Data	T (°C)	Densità $g/cm^3$
18/01/94	25,20	1,031088
06/05/94	19,00	1,033793
07/12/94	22,00	1,029606
02/03/95	46,00	1,032422
18/07/95	31,00	1,036486
20/12/95	60,00	1,018427
26/03/95	49,60	1,011396
10/05/96	65,60	1,022867
01/03/06	28,30	1,021298
20/04/06	25,10	1,023492
02/06/06	32,00	1,022410
25/07/06	19,30	1,023552
01/11/06	27,20	1,020628
17/01/07	26,50	1,020310
19/02/07	28,20	1,019456
23/03/07	24,20	1,019129
30/05/07	19,40	1,019172
15/08/07	13,50	1,018678
28/09/07	19,00	1,018482
30/10/07	32,00	1,021656
20/11/07	34,00	1,020372
21/12/07	37,60	1,020871
12/01/08	35,30	1,020646
17/01/08	36,60	1,022825
06/03/08	34,20	1,020993
05/04/08	35,40	1,020219
15/05/08	37,40	1,020946
11/06/08	35,00	1,021521
10/07/08	25,90	1,020972

## Allegato 5. Dati del lago Rincòn de la Vieja (Costa Rica)

Data	pH	ppm [ $Cl^-$ ]
01/02/98	1,12	18800
01/02/99	1,16	8800
01/02/00	1,11	9500
01/02/01	0,70	15900
01/05/01	0,71	20500
01/07/01	0,65	29000
01/03/02	0,65	29000
01/04/02	0,30	63000

Data	T (°C)	Densità $g/cm^3$
01/02/98	47,00	1,041362
01/02/99	31,20	1,023814
01/02/00	37,00	1,023278
01/02/01	44,00	1,036272
01/05/01	37,00	1,044905
01/07/01	39,00	1,073615
01/03/02	39,00	1,073383
01/04/02	37,00	1,154322
01/05/03	35,00	1,159930
10/03/04	32,00	1,173733
01/07/04	28,50	1,086560
01/10/04	49,00	1,099252

## Allegato 6. Dati del lago Yugama (Giappone)

Data	pH	ppm [ $Cl^-$ ]
20/02/97	1,23	2640
24/06/97	1,23	2508
16/02/98	1,24	2470
16/06/98	1,28	2410
24/03/99	1,29	2280
15/07/99	1,34	1960
02/03/00	1,29	2140
26/07/00	1,33	1940
27/02/01	1,27	2088
08/08/01	1,25	2310
24/04/02	1,28	1980
20/08/02	1,29	2170
22/05/03	1,23	2340
12/08/03	1,22	2410
22/04/04	1,26	2686
16/08/04	1,21	2551
21/04/05	1,25	2581
14/07/05	1,28	2730

Data	T (°C)	Densità $g/cm^3$
20/02/97	1,90	1,005875
24/06/97	20,90	1,005997
16/02/98	20,90	1,005613
16/06/98	19,00	1,005473
24/03/99	2,80	1,005195
15/07/99	22,50	1,004721
02/03/00	2,00	1,005107
26/07/00	24,70	1,004728
27/02/01	3,70	1,005102
08/08/01	26,70	1,005525
24/04/02	14,20	1,005134
20/08/02	25,80	1,005364
22/05/03	19,10	1,005259
12/08/03	25,20	1,005372
22/04/04	13,00	1,005575
16/08/04	25,90	1,005479
21/04/05	10,70	1,005313
14/07/05	23,80	1,005881

## Allegato 7. Dati del lago El Chichòn (Messico)

Data	pH	ppm [ $Cl^-$ ]
01/11/98	2,20	140
01/11/99	2,68	13
01/06/00	2,53	900
01/01/01	2,55	2700
01/05/01	2,44	3413
01/07/01	2,26	3270
01/01/02	2,50	128
01/04/02	2,09	1254
01/03/03	2,51	42
01/04/03	2,22	60
01/11/03	2,19	1565
01/03/04	2,65	1294
01/06/04	2,22	1896
01/03/05	2,10	535
01/06/05	2,42	409
01/12/05	3,32	13

Data	T (°C)	Densità $g/cm^3$
01/11/98	28,00	1,002953
01/11/99	28,00	1,000396
01/06/00	33,00	1,002343
01/01/01	29,00	1,005254
01/05/01	32,70	1,006757
01/07/01	35,00	1,006285
01/01/02	35,50	1,000832
01/04/02	28,00	1,002940
01/03/03	32,60	1,000970
01/04/03	33,60	1,001049
01/11/03	28,00	1,003655
01/03/05	31,00	1,001567