
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GUIDO CAROBBI, NARA CORADOSSI

Il bromo in alcuni prodotti fumarolici del Vesuvio e dell'Etna

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 33 (1962), n.1-2, p. 3-12.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_33_1-2_3_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Ferie 1962 (Luglio-Agosto)

NOTE DI SOCI

(Ogni Nota porta a piè' di pagina la data di arrivo o di presentazione).

Geochimica. — *Il bromo in alcuni prodotti fumarolici del Vesuvio e dell'Etna.* Nota (*) di GUIDO CAROBBI e NARA CORADOSSI, presentata dal Socio G. CAROBBI.

Diversi anni or sono uno di noi, constatata la scarsità delle nostre conoscenze sulla geochimica degli alogeni e specialmente del bromo, volle tentare il dosaggio delle tracce di bromo e di iodio in alcuni prodotti fumarolici vesuviani [1].

Col metodo della fucsina decolorata fu trovato lo 0,03 % di Br nei cristalli di silvite che incrostavano un grande blocco di leucotefrite rigettato nella famosa eruzione dell'aprile 1906; l'iodio risultò assente. Nel 1897 R. V. Matteucci [2] aveva riferito che da due spiragli del campo delle fumarole stabilitosi sul fianco NW del gran cono, dopo la frattura apertasi il 3 luglio 1895, sfuggiva una emanazione gassosa che «all'odore sembrava ricca di bromo e iodio»; questa osservazione non provava la presenza del bromo al Vesuvio ma esaltava la necessità di ricerche precise che tuttavia non potevano essere fatte, con la necessaria esattezza ed estensione a molti campioni, con i metodi disponibili nel 1924.

Attualmente la geochimica del bromo non ha fatto grandi progressi come dimostra il lavoro ampio e assai recente (1956) di C. W. Correns [3] sulla geochimica degli alogeni. Pertanto ci è sembrato opportuno riprendere le indagini anche perché la spettrografia di fluorescenza a raggi X offre adesso un metodo di dosaggio sicuro e sufficientemente esatto.

(*) Pervenuta all'Accademia il 24 luglio 1962.

I geochimici si occupano specialmente della diffusione dei cationi e assai meno degli anioni, tuttavia gli alogeni non sono trascurati, in particolare sulla geochimica del cloro e anche del fluoro si hanno molte notizie. Invece molto scarse sono le nostre conoscenze sul bromo e sull'iodio dal punto di vista geochimico.

Nelle rocce magmatiche il bromo può essere contenuto nelle miche, in alcuni anfiboli e pirosseni, nell'apatite e anche nei feldspati. Nelle rocce plutoniche il contenuto di bromo oscilla fra 1 e 8 p.p.m., il rapporto Cl/Br è difficile a stabilirsi perché troppo pochi e incerti sono i dati sul bromo, tuttavia può dirsi che è compreso fra un massimo di circa 300 ed un minimo di poche unità. Nelle vulcaniti il contenuto di bromo è dello stesso ordine di grandezza di quello delle rocce intrusive e non può dirsi se sia maggiore nelle acide o nelle basiche dati i pochi dati disponibili. Nelle rocce intrusive non sembra esserci alcuna relazione fra i contenuti di silice e quelli di bromo o di altri alogeni.

Nei sedimenti il bromo è presente in quantità dello stesso ordine di grandezza dei contenuti delle rocce magmatiche: 5 p.p.m. in alcune quarziti, per esempio, 8 p.p.m. in alcuni loess, nelle rocce pelitiche sembra essere contenuto in quantità maggiore, nelle argille e poi nei minerali argillosi è spesso presente bromo. Krejci-Graf e Leipert [4] trovarono notevoli quantità di bromo in argille ricche di materie organiche, fino a 58 p.p.m. In media per le argille trovarono solamente 1,5-4,1 p.p.m. e per i sedimenti circa 3 p.p.m. Br.

Nelle rocce calcaree la quantità di bromo oscilla fra 1,6 e 5,5 p.p.m. ma sembra in gran parte dovuta alla presenza in esse di residui di organismi marini.

Nel suolo il bromo è presente con un minimo di 0,33 p.p.m. nei suoli argillosi ed un massimo di 25 p.p.m. nelle terre rosse. Il rapporto Cl/Br varia da un minimo di 4 nelle terre rosse ad un massimo di 860 nei terreni dei deserti (terre grige). In alcune bauxiti sono state trovate 2,3 p.p.m. di Br.

Per i depositi evaporitici non vi sono molti dati; il recente lavoro di M. G. Valyashko [5] ha fornito utili informazioni sulla geochimica del bromo nei processi di deposizione salina.

Nella cristallizzazione dell'acqua del mare il bromo resta nel residuo e la curva della sua concentrazione ha un primo flesso all'inizio della separazione del salgemma (con aumento del contenuto in bromo del liquido), un secondo all'inizio della separazione dell'epsomite, ed altri due all'inizio della cristallizzazione della carnallite e poi della bischofite.

Il salgemma che si separa per primo contiene 0,005-0,006 % di Br, nelle successive separazioni i cristalli hanno un contenuto di bromo sempre maggiore raggiungendo alla fine della cristallizzazione lo 0,05-0,06 % di Br. Dal valore del rapporto Br/Cl è possibile stabilire la posizione stratigrafica dei cristalli di salgemma. Anche la silvite e la carnallite mostrano un contenuto di bromo crescente nei cristalli formati in successive deposizioni durante l'aumento della concentrazione della soluzione madre.

D'Ans e Kuhn [6] danno per il salgemma un tenore di circa 300 p.p.m. di bromo e segnalano, fra l'altro, un suo sensibile arricchimento nei minerali di magnesio.

In complesso, nei sedimenti, il contenuto medio di Br sembra essere di 3,9 p.p.m. (Cl 154 e F 650). Per le rocce metamorfiche non vi sono dati sufficienti per giungere a conclusioni generali.

Non abbiamo trovato analisi di gas vulcanici con dati relativi al bromo.

In molte acque minerali sono presenti tracce di bromuri. Nell'acqua dei geysir di Reykjames, Barth [7] ha trovato 77 p.p.m. di Br ed un rapporto $Br/Cl = 1/330$ (mentre nell'acqua del mare è $1/293$).

METODO DI DOSAGGIO.

Il bromo è stato dosato col metodo della fluorescenza a raggi X, usando un apparecchio General Electric X RD-5 e un cristallo monocromatore di LiF.

Un esame qualitativo preliminare dei vari campioni ha fornito valori approssimativi e solo indicativi della concentrazione dell'elemento in esame, ma indispensabili per la preparazione delle miscele a titolo noto di Br da servire per la costruzione dei diagrammi di taratura.

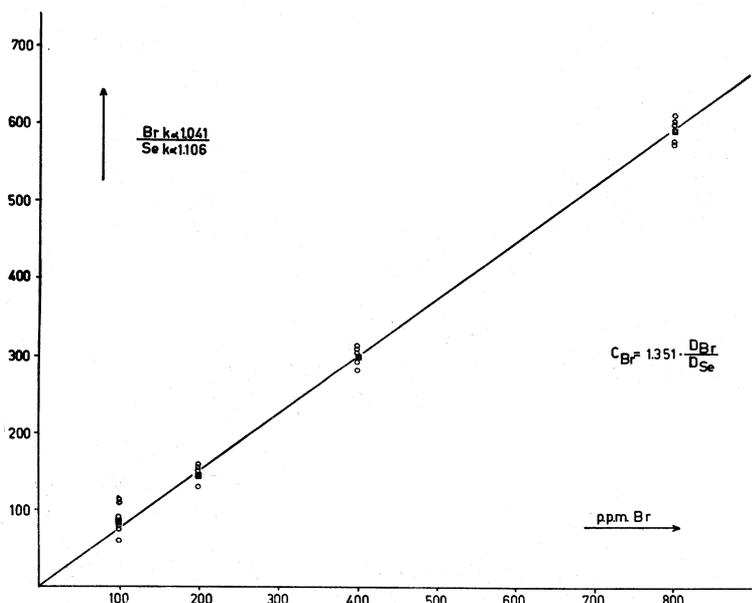


Fig. 1.

Per un'analisi quantitativa accurata si è proceduto poi alla scelta dell'elemento da aggiungere in quantità costante, come standard interno, sia ai campioni che ai miscugli a tenore noto e variabile di Br.

L'elemento scelto è stato il selenio perché meglio rispondente ai necessari requisiti, infatti:

1° la riga $K\alpha$, diffratta sotto l'angolo $2\theta = 31,88$ da un cristallo analizzatore di LiF, cade vicino alla riga $K\alpha$ del Br, diffratta sotto l'angolo $2\theta = 29,96$;

- 2° il selenio è risultato assente nei campioni in esame;
 3° il selenio è disponibile sotto forma di polvere facilmente utilizzabile (SeO_2);
 4° la riga del selenio usata nelle misure corrisponde ad una energia di eccitazione minore e pertanto non viene assorbita dal Br.

TABELLA I.

CAMPIONE	F %	Cl %	Br p. p. m.	Br media p.p.m.	Cl/Br
Vesuvio					
1 1944	0,25	52,82	144-127-137-114	130	4063
2 1944	0,01	52,45	437-352-239	343	1529
2 bis 1944	0,01	53,83	326-237-350-353	316	1703
3 1944	0,01	52,69	197-128	162	3252
3 bis 1944	1,25	53,69	176-292-245-236	237	2265
5 1944	0,03	53,44	360-218-522	367	1456
8 1944	0,10	54,03	144-150-141	145	3726
9 1929		21,92	67-60	63	3478
10 1933	3,08	50,22	53-32-37	41	11800
11 1933		43,59	232-385-283	300	1453
12 1930		36,16	1446-1374-1580-1475	1469	246
15 I 1933		(*)	assente		
15 II 1933		42,30	30-46	38	1113
16 1922		51,14	1586-1601-1658-1316	1540	332
17 1930		41,83	199-202	200	2091
18 1933			assente		
20 I 1933		21,08	563	563	374
20 II 1933		31,46	1374-1355-1359	1363	231
21 1933		50,81	71-55	63	8065
22 1925			assente		
24 1933		0,60	assente		
25 1929		48,56	58	58	8372
26 I 1934	10,93	6,10	1288-1516-1260	1455	42
26 II 1934	22,70	2,49	526-540-467-538	518	46
26 III 1934	18,83	1,12	431-407	419	26
27 1934		43,43	796	796	546
28 1913		assente	assente		
29 1913		assente	assente		
30 1933	5,16	42,30	46	46	9196
31 1933	ass.	28,80	188	188	
32 1933	1,65	(*)	114-77	90	
33 1933	0,20	53,65	367-379-379	375	1470
Vulcano					
19 campioni					
assente					
Etna					
1		64,95		620	1047
2		65,04		650	1000
3 1910		65,88		1270	519
5 1947		65,09		960	678
7		65,34		870	751

(*) Il cloro non è stato dosato per esaurimento del campione.

Il prodotto salino nel quale era da dosare il bromo è stato mescolato con SeO_2 (1 %) ed il miscuglio, dopo omogeneizzazione in mortaio di agata, spalmato su opportuna lastrina di plexiglass.

Le miscele di confronto a titolo noto di bromo sono state preparate mescolando NaCl e KCl (nella proporzione 1 : 1 in peso) con l'1 % di SeO_2 ; il bromo è stato aggiunto sgocciolando sul miscuglio una soluzione titolata di KBr. Ci siamo assicurati, ovviamente, dell'assenza di bromo e di selenio negli alogenuri alcalini usati per la preparazione di dette miscele (almeno in quantità rivelabili con l'apparecchio usato).

Per la costruzione della retta di taratura (fig. 1) abbiamo fatto i conteggi degli impulsi, a tempo costante, su miscugli contenenti: 100, 200, 400, 800 p.p.m. di bromo. Nel diagramma sono riportate in ascissa le concentrazioni di bromo, in ordinata il rapporto fra le intensità della riga del bromo e le intensità della riga del selenio.

Per ogni miscuglio sono state effettuate varie letture di conteggio, ripetendole in giorni diversi variando la posizione della lastrina e rinnovando talvolta la polvere sulla lastrina stessa.

È stata così ottenuta, per ognuno dei quattro punti della retta di taratura, una media di 7-8 valori.

Per i pochi casi nei quali erano da esaminare miscugli a solfati la retta di taratura è stata costruita con miscugli artificiali a solfati, ai quali è stato aggiunto il selenio in quantità inferiore (0,1 %) rispetto a quello aggiunto nei miscugli a cloruri; infatti la riga del selenio utilizzata come riferimento risulta particolarmente esaltata nei campioni a solfati.

I risultati complessivi ottenuti sono riuniti nella Tabella I.

DESCRIZIONE DEI CAMPIONI E CONTENUTO IN BROMO.

a) *Materiali vesuviani:*

Campioni n. 1, 2, 2 *bis*, 3, 3 *bis*, 5, 8. - Questi campioni sono stati raccolti al Vesuvio nel 1944 e precisamente sul margine occidentale della valanga costeggiante ad W la colata lavica principale presso il colle Margherita. La data e la temperatura di raccolta sono le seguenti:

1	28 dicembre 1944	250°
2	15 maggio 1944	700°
2 <i>bis</i>	15 maggio 1944	700°
3	22 agosto 1944	500°
3 <i>bis</i>	22 agosto 1944	500°
5	13 giugno 1944	700°
8	19 giugno 1944	600°

Sono croste bianche costituite da miscugli di alite e silvite dove Cipriani [8] dosò tracce di argento e Tonani [9] il fluoro con i seguenti risultati:

n. 1: 2.500 p.p.m. di F; n. 2 e 3: contenuti di fluoro dell'ordine di 100 p.p.m.; n. 2 *bis*: 100 p.p.m.; n. 3 *bis*: 12.500 p.p.m.; n. 5: 300 p.p.m.; n. 8: 990 p.p.m.

L'esame spettrografico di fluorescenza ha confermato la presenza di tracce di Pb, Cu, Zn, Fe, Mn, e Rb già identificate da Cipriani il quale in alcuni campioni aveva anche trovato: Li, Tl, Sr, V, Ti, Ni.

Si può affermare che il contenuto di bromo è massimo nei campioni prelevati in maggio-giugno dalle fumarole a 700° (316-343-367) decresce nei campioni prelevati in giugno-agosto nelle fumarole a 600°-500° (237-162-145 p.p.m.) ed è minimo nei prodotti raccolti nel dicembre quanto la temperatura era scesa a 250°. Il rapporto Cl/Br ha quindi valori massimi nelle fumarole a bassa temperatura e minimi in quelle ad alta.

Ciò in perfetto accordo col fatto che i punti di ebollizione dei bromuri alcalini sono minori di quelli dei cloruri e pertanto alle maggiori temperature deve corrispondere un maggior contenuto di bromuri. Dai risultati del Tonani si potrebbe invece dedurre, sia pure con qualche eccezione, che il fluoro si comporta in modo inverso e cioè che il suo contenuto è minimo nelle fumarole a più elevata temperatura. Ciò si accorda col fatto che il fluoro non si trova nelle fumarole come fluoruro alcalino ma invece come fluoborato e fluosilicato e la formazione di fluoruri deriva dall'idrolisi dei fluoborati.

N. 9. - Il campione 9 è un miscuglio a cloruri e solfati alcalini raccolto alla base del conetto eruttivo nel fondo del cratere vesuviano nel marzo 1929. Contiene il 21,92 % Cl e 29,72 % SO₄. L'analisi di fluorescenza mostra la presenza di tracce di Cu, Zn, Pb, Mn, Rb, oltre a piccole quantità di ferro; la diffrattometria rivela la presenza di alite quale costituente fondamentale insieme a solfati di alluminio e potassio e di alluminio e sodio, la silvite è molto subordinata.

N. 10. - È un miscuglio salino nel quale M. Alfani [10] identificò la glauberite; in esso F. Tonani [9] dosò 3,08 di F e 0,002 % di B. Si tratta di sublimazioni formatesi su una piccola colata lavica sopra le pendici del conetto e collegate all'attività eruttiva intercraterica di fine aprile 1933. Nell'analisi fu trovato Cl 12,30 % SO₃ 4,15, K₂O 16,85, Na₂O 9,93, H₂O 25,26; ma si trattava di altre porzioni del miscuglio.

N. 11. - Il campione è costituito da croste a cloruri e solfati alcalini raccolte nelle fumarole ad alta temperatura nel fondo del cratere vesuviano nel dicembre 1933-gennaio 1934. In esse Naldoni [11] trovò la clorocalcite. Fra i costituenti minori identificati, allora per via spettrografica normale ed adesso anche colla spettrografia di fluorescenza, figurano B, Ti, P, Cu, Ni, Rb (oltre ai normali costituenti accessori come Al, Fe, Si). L'analisi dava: Cl 43, 59 % SO₃ 12,81, K₂O 14,74, Na₂O 37,57, H₂O 0,66.

N. 12. - Il prodotto n. 12 venne raccolto sul fondo del cratere vesuviano dalla guida Alfonso Sannino nel 1930; è costituito essenzialmente da alite e silvite. Il cloro dosato volumetricamente risulta eguale al 36,16 %. La qualitativa di fluorescenza mostra la presenza di tracce di Rb, Pb, Cu, As, Zn, Fe, Mn.

L'esame diffrattometrico conferma la presenza di alite e silvite, dominanti nel miscuglio.

N. 15. - Il miscuglio n. 15 è costituito da incrostazioni saline giallo-arancio raccolte sulle fratture di cunicoli e voccolilli delle lave vesuviane scaturite dal fontanile apertosi il 3 giugno 1933 alla base del conetto eruttivo nel fondo del cratere [10]. Tali lave sopra elevarono il fondo del cratere e poi defluirono dall'orlo NE in valle dell'Inferno e quindi nel vallone grande nel versante di Terzigno. Le incrostazioni sono costituite in parte da cloruri alcalini. La parte giallo-arancio delle incrostazioni non era stata analizzata.

N. 16. - Il materiale n. 16 è stato raccolto sulle pareti di un voccolillo della cupola lavica esistente nel fondo del cratere vesuviano nel settembre 1922 [12]. Sono incrostazioni sulle lave profondamente alterate da vapori di HCl e formatesi per cristallizzazione da cloruri alcalini fusi; esse erano accompagnate da mitscherlichite.

N. 17. - Il miscuglio salino n. 17 raccolto nel dicembre 1930 nelle fumarole del fondo del cratere vesuviano contiene picromerite cuprifera [12] ma l'alite e la silvite sono i costituenti dominanti (Cl 41,83 %).

N. 18. — È il materiale a solfati nel quale uno di noi rinvenne la mercallite [13]. Non contiene cloruri.

N. 20. — Il n. 20 è un miscuglio a cloruri alcalini delle lave del fondo del cratere raccolto nel dicembre 1933 finora non studiato dal punto di vista mineralogico. L'esame diffrattometrico dimostra la presenza di alite e silvite.

N. 21. — Anche il n. 21 è costituito da croste saline vesuviane finora non studiate e raccolte in una cavità delle lave intercrateriche del novembre 1933. La spettrografia di fluorescenza ha mostrato la presenza di tracce di Pb, Cu, Fe, Rb, e Mn nel n. 20, nell'altro è presente Sr ma assente il Pb.

N. 22. — Il n. 22 è un miscuglio a fluoborati raccolto il 5 luglio 1945 sul fondo del cratere vesuviano [14]; contiene pochi cloruri (1,30% Cl nella parte solubile in acqua).

N. 24. — Il campione 24 è quello raccolto sulle fenditure del fontanile apertosi il 3 giugno 1933 alla base del conetto eruttivo nel fondo del cratere vesuviano. In esso C. Minguzzi aveva ritrovato la portlandite [15]. Il Cl presente è solo lo 0,60%, si comprende perciò l'assenza di Br.

N. 25. — I sublimati gialli del campione 25 sono stati raccolti nel gennaio 1929 e non erano finora stati analizzati.

N. 26. — I prodotti n. 26 furono raccolti a A. Malladra il 7 febbraio 1934 nella grotta cunicolo delle lave del dicembre 1933 nel quadrante NE del fondo del cratere vesuviano. Essi contengono mercallite, hieratite, ralstonite e matteuccite [16].

N. 27. — Il miscuglio salino n. 27 è stato raccolto da A. Malladra nell'ottobre 1934 in un cunicolo dal quale fluirono le lave da gennaio a giugno 1934 nel fondo del cratere vesuviano.

N. 30. — Le croste saline n. 30 sono di un voccolillo delle lave del giugno 1933; in esse M. Alfani ritrovò la polyhalite [10] e F. Tonani vi dosò il fluoro [9]. Il miscuglio dove fu ritrovata la polyhalite conteneva il 42,3 di Cl, quello della glauberite il 47,22%.

N. 31 e 32. — I sali di ferro dei campioni 31 e 32 provengono dalle fumarole a cloruri e solfati del maggio-giugno 1933 [17].

N. 33. — Il n. 33 è un miscuglio di alite e silvite raccolto sulle fenditure di un voccolillo formatosi sul percorso delle lave nel giugno 1933; in esso F. Tonani dosò il fluoro [9].

Per i campioni da 9 a 33 si può ripetere quanto è stato detto per i campioni del 1944. Nelle fumarole ad alta temperatura con prodotti di sublimazione o di cristallizzazione da masse fuse il contenuto di bromo è sempre elevato e cioè il valore del rapporto Cl/Br è sempre inferiore a 4000. Tale il caso dei campioni:

9, 11, 12, 16, 17, 20 (I e II), 26 (I, II e III), 27, 31, 33.

Invece nei campioni:

10, 15, 21, 25 e 30

il contenuto di bromo è sempre basso ed i valori del rapporto Cl/Br sono sempre superiori a 4000 e talvolta molto elevati. Si tratta di miscugli salini che spesso hanno subito, una ricristallizzazione in ambiente acquoso e che comunque si sono formati a basse temperature. Il campione n. 9 può essere considerato di transizione fra i due gruppi perciò il valore $Cl/Br = 3478$ lo abbiamo considerato il limite che divide e caratterizza i due gruppi di campioni. Il bromo è risultato assente (nelle nostre condizioni analitiche) nei miscugli:

18, 22, 24, 28, 29.

Il campione 18 è il materiale nel quale fu ritrovata la mercallite ed è privo di cloruri; il n. 22 contiene solamente 1,30% Cl ed è costituito in gran parte da fluoborati (ferruccite); il n. 24 è il campione nel quale fu identificata la

portlandite e contiene 0,60% Cl; gli allumi sono i costituenti fondamentali dei miscugli 28 e 29 (Cl 0,31%). Pertanto si comprende come tutti questi campioni non contengano bromo almeno in quantità apprezzabili coi nostri metodi di lavoro.

b) *Materiale dell'Etna:*

Il bromo è stato identificato in quantità variabili fra 620 e 1270 p.p.m. in 5 campioni di salmiak delle fumarole etnee.

c) *Campioni di Vulcano:*

In 19 campioni di sublimati di Vulcano il bromo è risultato assente almeno entro i limiti di sensibilità del nostro metodo.

Tuttavia si trattava di miscugli salini con solfati dominanti.

Per concludere si può affermare che il contenuto di bromo nei prodotti delle fumarole è maggiore in quelle ad alta temperatura e minore in quelle a bassa temperatura, cioè il rapporto Cl/Br cresce al diminuire della temperatura.

Per la maggioranza dei miscugli salini analizzati si è trovato, inoltre, che i valori del rapporto Cl/Br sono superiori a quelli noti per le rocce e per l'idrosfera.

Le due questioni devono essere discusse separatamente.

Circa il contenuto maggiore di bromo nelle fumarole ad alta temperatura si possono dare due interpretazioni possibili. Si può pensare che i miscugli delle fumarole a bassa temperatura, cioè raffreddate, abbiamo soggiornato per maggior tempo ad alta temperatura e quindi siano più povere di bromuri alcalini più volatili dei cloruri. Oppure si può ricorrere a considerare, nell'atmosfera dei gas magmatici un equilibrio: fra i cloruri già sublimati cioè cristallizzati e bromuri gassosi da una parte e cloruri alcalini gassosi e bromuri cristallizzati dall'altra. Lo spostamento dell'equilibrio verso i primi è esotermico ed ogni aumento di temperatura porta ad un aumento di bromuri solidi.

Naturalmente in molti casi delle fumarole a bassa temperatura la diminuzione di bromo rispetto a quelle di alta temperatura è semplicemente dovuta al fatto che si tratta di miscugli salini ricristallizzati da soluzioni acquose e quindi i bromuri presenti in tracce sono rimasti nella soluzione.

Il raggio ionico del Br è 1,96 mentre quello del Cl è 1,78 Å; ciò è in accordo con la maggiore volatilità dei cloruri ed anche col fatto, ben noto, che nella evaporazione della soluzione e formazione dei sedimenti i bromuri si concentrano nelle ultime porzioni del cristallizzato. La possibilità di sostituzione parziale del Cl con Br nel reticolo dei cloruri alcalini, constatata ancora una volta con le nostre indagini, è in pieno accordo con la vicinanza dei raggi ionici dei due alogeni.

Per la seconda questione occorre rilevare che il valore medio del rapporto Cl/Br da noi trovato è superiore a quelli noti nella letteratura come appare nella seguente tabella:

	Cl/Br
media prodotti studiati circa	2.500
idrosfera	300
granodioriti	200
basalti	100
meteoriti	40

Cioè si deve concludere che il magma vesuviano è impoverito di bromo rispetto agli altri materiali terrestri. Costruendo una curva che dia la variazione dei valori del rapporto Cl/Br con la temperatura (riportando cioè sulle ascisse l'inverso della temperatura e sulle ordinate il log del rapporto Cl/Br) ed estrapolando si giunge alla conclusione che alla temperatura del magma il valore di tale rapporto è di circa 1000. Naturalmente trattandosi di pochi campioni per i quali si conosce esattamente la temperatura il risultato ha solo il valore di un indizio.

Tuttavia si potrebbe allora concludere che il magma si è arricchito di alogenuri attraversando zone evaporitiche ricche dei primi prodotti della cristallizzazione delle soluzioni marine. Prodotti che, secondo le ricerche già citate di Valyashko, sono molto meno ricchi di bromo dell'acqua del mare dalla quale provengono cioè sono caratterizzati da un valore molto alto del rapporto Cl/Br.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. CAROBBI, *Sulla presenza del bromo e del tallio nella silvite dell'eruzione vesuviana del 1906*, « Annali del R. Osservatorio vesuviano », serie III, vol. I (1924).
- [2] R. V. MATTEUCCI, *L'apparato dinamico dell'eruzione vesuviana del 3 luglio 1895*, « Rend. R. Accad. Scienze fisiche e matematiche di Napoli », fasc. IV, 1896; Idem, luglio 1897.
- [3] W. CARL CORRENS, *The geochemistry of the Halogens*, « Physics and Chemistry of the Earth », vol. I (1956) Pergamon Press, London & New York.
- [4] K. KREJCI-GRAF, T. LEIPERT *Bromgehalte in mineralischen kohligen und bituminösen Ablagerungen*, « Z. prakt. Geol. », 44, 177 (1936).
- [5] M. G. VALYASHKO, *The geochemistry of bromine in the process of halogenesis and the utilisation of the content of bromine as a genetic and prospecting criterion*, « Geoch. Publ. Acad. Sci. URSS », n. 6, p. 33 (1956); S. I. TOMKEIEFF, *Geochemistry in the U.S.S.R. (1954-1956)*, « Physics and Chemistry of the Earth », vol. 3. Pergamon Press, London.
- [6] J. D'ANS und R. KÜHN, *Ueber den Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalisalzlagernstätten*, « J. Kali », 34, 42, 59, 77 (1940).
- [7] T. F. W. BARTH, *Volcanic geology, hot springs and geysers of Iceland*, Pubbl. 587. Carnegie Inst. Washington (1950). Ved. anche: CORRENS [3] p. 200.
- [8] C. CIPRIANI, *Sulla diffusione di tracce di argento fra i prodotti dell'attività fumarolica vesuviana*, « Rendiconti della società mineralogica italiana », vol. 9 (1953).
- [9] F. TONANI, *Contributo alla conoscenza della geochimica del F. Il contenuto di fluoro di alcuni prodotti fumarolici dell'isola di Vulcano e del Vesuvio*, « Atti della Soc. Toscana di Scienze nat. », serie A, vol. 64, p. 152 (1957).
- [10] M. ALFANI, *Sulla presenza della glauberite e della polyhalite fra i prodotti dell'attività fumarolica vesuviana del maggio-giugno 1933*, « Annali del R. Oss. Vesuviano », serie IV, vol. 3, p. 71 (1934).

-
- [11] K. M. NALDONI, *Nuovo ritrovamento della clorocalcite fra i prodotti delle fumarole vesuviane ad alta temperatura*, «Atti della Soc. toscana di scienze nat. Processi verbali», vol. 54, n. I (1947).
- [12] G. CAROBBI, *Contributi allo studio di alcuni prodotti delle fumarole del fondo del cratere vesuviano*, «Atti della Soc. dei Naturalisti e matem. di Modena», vol. 64 (1933).
- [13] G. CAROBBI, *Mercallite: nuovo minerale fra i prodotti dell'attività fumarolica vesuviana del 1933*, «Rend. della R. Acc. Naz. dei Lincei», serie VI, vol. 21, fasc. 5 (1935).
- [14] G. CAROBBI, *Sulla presenza di un nuovo minerale fra i prodotti dell'attività fumarolica del Vesuvio*, «Period. di Min.», vol. 4, fasc. 3 (1933).
- [15] C. MINGUZZI, *Sulla presenza della portlandite fra i prodotti vesuviani*, «Periodico di min.», vol. 8, fasc. I (1937).
- [16] G. CAROBBI, *Floruro di alluminio, magnesio e calcio, bisolfato sodico, mercallite ed hieratite fra i prodotti dell'attività fumarolica vesuviana del 1934*, «Atti della Reale Acc. di scienze, lettere ed arti di Modena», serie V, vol. I (1936).
- [17] M. ALFANI, *Sui sali di ferro delle fumarole vesuviane a cloruri e solfati alcalini del maggio-giugno 1933*, «Annali del R. Oss. Vesuviano», serie IV, vol. 3 (1934).