SCUOLA DOTTORALE IN

GEOLOGIA DELL'AMBIENTE E DELLE RISORSE

(SDIGAR)

Sezione Geologia dell'Ambiente e Geodinamica

Ciclo XXIV

INDAGINE SPERIMENTALE DELLE PROPRIETÀ TERMODINAMICHE E VOLUMETRICHE DEI MAGMI ALCALINI ITALIANI

Danilo Di Genova

A.A. 2011/2012

Tutor
Dott. Claudia Romano

Direttore SDIGAR
Prof. Domenico Cosentino

Revisori
Prof. B.T. Poe
Università degli studi di Chieti

Prof. M. Gaeta
Università degli Studi La Sapienza

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE 1

2. ASPETTI TEORICI 4

2.1 RILASSAMENTO STRUTTURALE 4

2.2 STRUTTURA DEI FUSI SILICATICI, VISCOSITÀ E STATO DELL'ARTE 11

2.2.1 I VOLATILI NEI FUSI SILICATICI 14

2.3 REOLOGIA DEI MAGMI: ASPETTI TEORICI 18

2.4 PARAMETRIZZAZIONE DELLA VISCOSITÀ 28

2.4.1 LEGGE DI ARRHENIUS 29

2.4.2 LEGGE DI TAMMAN VOGEL FULCHER 30

2.4.3 S^{CONF}: TEORIA DELL'ENTROPIA CONFIGURAZIONALE (ADAM E GIBBS, 1965). 31

2.5 CALORE SPECIFICO ED ENTROPIA CONFIGURAZIONALE 34

2.5.1 CALORE SPECIFICO VIBRAZIONALE E CONFIGURAZIONALE 36

2.5.2 DETERMINAZIONE PER VIA CALORIMETRICA DELL'ENTROPIA CONFIGURAZIONALE 39

2.6 PROPRIETÀ VOLUMETRICHE DEI LIQUIDI SILICATICI 42

3. METODOLOGIA SPERIMENTALE 45

3.1 MATERIALI DI PARTENZA 45

3.2 MISURE SPERIMENTALI 49

3.2.1 MICROSONDA 49

3.2.2 SINTESI CON VOLATILI 50

3.2.3 DENSITÀ 51

3.2.4 TITOLAZIONE KARL-FISCHER (KFT) 52

3.2.5 MISURE DI SPETTROSCOPIA (FTIR) 53

3.2.6 VISCOSITÀ AD ALTA TEMPERATURA (T > 1000°C) 54

3.2.7 VISCOSITÀ A BASSA TEMPERATURA (T < 820°C) 55

3.2.8 DILATOMETRIA 58

3.2.9 CALORIMETRIA 59

4. RISULTATI DELLE MISURE SPERIMENTALI 61

4.1 ANALISI CHIMICHE E CONTENUTO IN VOLATILI 61

4.2 MISURE DI VISCOSITÀ AD ALTA E BASSA TEMPERATURA 67

4.3 CALORIMETRIA 74

4.4 DENSITÀ E DILATOMETRIA **83**

5. DISCUSSIONE **89**

5.1 VISCOSITÀ **89**

5.1.1 PARAMETRIZZAZIONE VFT DEI CAMPIONI STUDIATI. EFFETTO DELLA COMPOSIZONE E H_2O SULLA VISCOSITÀ 89

5.1.2 PARAMETRIZZAZIONE VFT DEI CAMPIONI STUDIATI. EFFETTO DELLA COMPOSIZONE E H_2O SULLA VISCOSITÀ 97

5.1.3 FRAGILITÀ 105

5.1.4 VARIAZIONE DEGLI STILI ERUTTIVI 110

5.1.5 EFFETTO DELLA CO_2 SULLA VISCOSITÀ 113

5.1.6 PARAMETRIZZAZIONE DELLA VISCOSITÀ TRAMITE LA TEORIA DI ADAM E GIBBS (1965) 124

5.2 EFFETTO DELL'H2O SUL CALORE SPECIFICO **141**

5.3 EFFETTO DELL'H2O SUL VOLUME DEI LIQUIDI SILICATICI **141**

6. CONCLUSIONI **149**

7. BIBLIOGRAFIA **152**

1. INTRODUZIONE

I processi magmatici e vulcanici (fusione parziale, risalita lungo il condotto, cristallizzazione, cinetica di degassamento, frammentazione e stile eruttivo), insieme alla fluidodinamica dei sistemi silicatici, e alla morfologia e tessitura dei flussi e dei depositi sono tutti fattori governati sia dalle proprietà di trasporto (viscosità e densità) sia dalle proprietà termodinamiche dei fusi silicatici. Queste ultime sono rappresentate dalle proprietà calorimetriche e da tutte le variabili termodinamiche di primo (entalpia, entropia, volume) e di secondo ordine (calore specifico, compressibilità adiabatica e espansività termica isobarica). Tali proprietà dipendono dalla temperatura, pressione, composizione chimica, contenuto in volatili, cristalli, bolle e stress applicato.

La viscosità controlla i meccanismi di trasporto, lo stile eruttivo e i processi fisico-chimici (il degassamento e la cristallizzazione) che avvengono nei fusi magmatici. La viscosità di un magma può variare fino a 15 ordini di grandezza, da 10^{-1} a 10^{14} Pa s, in funzione della composizione chimica del fuso, della temperatura e pressione, e del contenuto in cristalli e bolle (Webb and Dingwell, 1990; Dingwell et al., 1992; Dingwell, 1996; Papale, 1999; Llewellin et al. 2002; Llewellin and Manga, 2005; Vetere et al., 2006; Ardia et al., 2008; Giordano et al., 2009; Vona et al., 2011). La combinazione di questi parametri è responsabile delle grandi differenze negli stili eruttivi osservate nei sistemi vulcanici (Papale, 1999; Polacci et al., 2004).

Insieme alla viscosità, anche la densità e la sua variazione rispetto a T, P e alla composizione chimica, è di fondamentale importanza per studiare i processi di segregazione di fuso dalla roccia sorgente, di differenziazione magmatica (es: frazionamento convettivo e gravitativo) e per determinare le forze di spinta agenti, la direzione e la velocità di trasporto del magma durante la sua storia pre-, sin- e post-eruttiva. Lo studio dell'espansività termica (variazione di volume del fuso in funzione della temperatura) permette di determinare la variazione di densità dei magmi di diversa composizione.

Alcune proprietà termodinamiche (entalpia, entropia e volume) forniscono informazioni sull'equilibrio chimico e quindi sull'energia interna dei fusi e dei cristalli. Queste proprietà, insieme a quelle ad esse collegate (calore specifico, espansività termica), variano al variare della temperatura e alla composizione, condizionando i processi di fusione parziale, cristallizzazione frazionata, magma mixing, assimilazione e convezione, trasporto advettivo di calore, essoluzione di volatili e degassamento.

Infine le variazioni e l'interazione tra la temperatura, pressione, composizione chimica e stress applicato influenzano la transizione vetrosa, il limite cinetico che separa il comportamento fragile (non rilassato) da quello duttile di un fuso silicatico (rilassato). Tale limite incide fortemente nella determinazione degli stili eruttivi e quindi sulla pericolosità e sul rischio vulcanico.

H_2O e CO_2 sono i due volatili più abbondanti presenti nei sistemi silicatici. Conoscere l'effetto di tali specie, su tutte le proprietà sopra elencate, è di fondamentale importanza in quanto la loro presenza determina notevoli variazioni delle stesse. Una adeguata conoscenza delle proprietà di trasporto e termodinamiche, in funzione della temperatura, pressione, composizione chimica e volatili disciolti è necessaria per la formulazione di modelli termodinamici capaci di descrivere le variazione chimico-fisiche di un corpo magmatico durante la sua storia. La bontà di qualunque modello termodinamico che possa predire la variazione di tutte le proprietà e degli equilibri tra fuso e fasi cristalline, nel più ampio spettro composizionale possibile, dipende fortemente dalla qualità e quantità di dati termodinamici usati per la costruzione e calibrazione del modello stesso.

Sebbene il numero di indagini sperimentali sulle proprietà fisico-chimiche dei magmi sia in aumento, rimangono ancora molte incertezze nel valutare la loro variazione in funzione dei diversi parametri chimico-fisici. Si rende quindi necessaria la determinazione diretta di queste proprietà in sistemi multicomponente naturali di specifico interesse. Questo lavoro intende caratterizzare e investigare le proprietà reologiche e termodinamiche dei vetri e liquidi silicatici naturali, allo scopo di ampliare le conoscenze sulle relazioni tra tali proprietà, temperatura e composizione (incluso l'effetto di H_2O, CO_2). In particolare è stata investigata la viscosità e l'energia di attivazione del flusso viscoso dei liquidi silicatici in funzione della T e della composizione, anche in presenza di H_2O e CO_2. E' stato dunque derivato l'effetto di tali specie volatili sulla temperatura di transizione vetrosa (T_g), sulla densità e sul calore specifico di magmi naturali di diversa composizione. Infine, è stata anche investigata l'entropia configurazionale dei liquidi, e quella residuale a T_g al fine di parametrizzare la variazione della viscosità in funzione della T e della composizione utilizzando la teoria di Adam & Gibbs (1965).

Le misure di viscosità sono state svolte utilizzando le tecniche del cilindro concentrico e della micropenetrazione. Un calorimetro a scansione differenziale è stato utilizzato per misure la variazione di temperatura di transizione vetrosa nei singoli campioni, la variazione del calore specifico e dell'entropia configurazionale dei liquidi. Infine è stato impiegato un dilatometro verticale per la determinazione dell'espansività termica dei liquidi, e quindi della loro densità a diverse T, in funzione della composizione chimica e del contenuto in acqua. Lo studio

dell’espansività termica dei campioni investigati ha infine reso possibile la determinazione del volume parziale molare dell’acqua nei fusi silicatici.

I risultati di questo lavoro contribuiscono ad ampliare le conoscenze sulle proprietà fisico-chimiche dei magmi naturali, e possono essere utilizzati per implementare la formulazione dei modelli termodinamici esistenti (es. Papale, 1999) comunemente utilizzati per descrivere possibili scenari eruttivi in aree soggette a rischio vulcanico.

2. Aspetti teorici

2.1 Rilassamento strutturale e transizione vetrosa

Conoscere i processi di rilassamento delle proprietà fisico-chimiche, nell'intervallo di transizione vetrosa, è indispensabile al fine di operare delle corrette interpretazioni dei risultati ottenuti da misure dilatometriche e calorimetriche. Questo perché tali misure vengono effettuate riscaldando il campione dallo stato vetroso fino a quando, dopo un determinato tempo τ definito come tempo di rilassamento strutturale, esso assume le caratteristiche proprie di un liquido.
Definiamo ora il rilassamento strutturale e il modo in cui è possibile, partendo da un fuso silicatico, ottenere un solido (vetro) in grado di conservare le proprietà fisiche di un liquido.
Quando un fuso silicatico, che si trova in uno stato di equilibrio, è soggetto a cambiamenti di una proprietà termodinamica intensiva (P, T, composizione), risponde assumendo un nuovo stato, sempre di equilibrio, coerente con i cambiamenti avvenuti. Tuttavia l'adattamento ad un nuovo equilibrio non è istantaneo, come la perturbazione applicata, ma può essere cosi lento da non poter essere osservato a scala sperimentale o addirittura essere cinematicamente impedito. Il tempo necessario per arrivare a questo nuovo equilibrio è definito tempo di rilassamento strutturale τ. Per una data proprietà (es. Entalpia), questo tempo può essere approssimato usando la seguente relazione di Maxwell (1867):

$$\tau = \frac{\eta_N}{G_\infty} \qquad \text{-2.1-}$$

dove G_∞ è il modulo di taglio rispetto ad una viscosità di $\log_{10} = 10\pm5$ (Dingwell and Webb, 1990), mentre η_N è la viscosità di taglio Newtoniana.
Un liquido silicatico raffreddato lentamente comincia a cristallizzare al raggiungimento della temperatura di fusione (T_m). In Fig 2.1 viene riportato l'andamento delle proprietà termodinamiche del primo ordine (entalpia, volume, entropia) rispetto alla T. Osservando la figura si nota che, raffreddando il liquido, si registra una discontinuità nella variazione della proprietà presa in considerazione una volta raggiunta T_m.

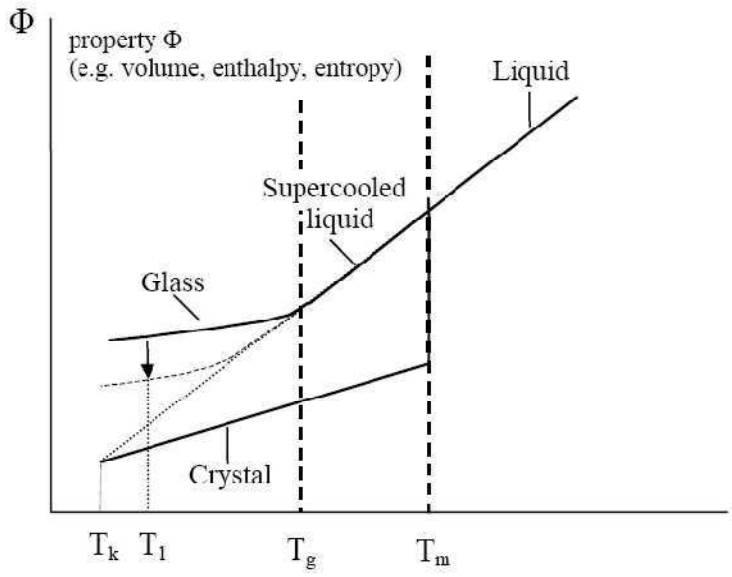

Figura 2.1: Andamento rispetto alla temperatura delle proprietà termodinamiche di primo ordine. Raffreddare un fuso velocemente al di sotto della temperatura di fusione T_m (temperatura di fusione) produce un liquido sovraraffreddato (metastabile), o un vetro in condizione di disequilibrio. La transizione da un fuso metastabile allo stato vetroso è marcato dalla temperatura di transizione vetrosa T_g. La freccia indica le variazione delle proprietà di primo ordine che accompagnano il rilassamento strutturale se la temperatura è tenuta a T_1. T_k è la temperatura di Kauzmann.

Se invece il fuso è raffreddato velocemente può non cristallizzare anche al di sotto della sua T_m, e formare un liquido sovraraffreddato (Fig. 2.1) che si trova in una configurazione di equilibrio termodinamico metastabile. Raffreddando ulteriormente un liquido di questo tipo si giunge ad intervallo denominato "intervallo di transizione vetrosa" (Fig. 2.2).
Questo intervallo di temperatura separa il liquido dallo stato vetroso e viceversa. Di seguito portiamo la definizione secondo Wong and Angell, 1976 e Dingwell and Webb, 1989:

"La transizione vetrosa è definita come quel fenomeno nel quale una fase solida amorfa esibisce, con il cambiamento della temperatura, un cambiamento improvviso nelle derivate delle proprietà termodinamiche come la capacita termica ed espansività termica da valori di caratteristici di un corpo solido a valori tipici di un liquido".

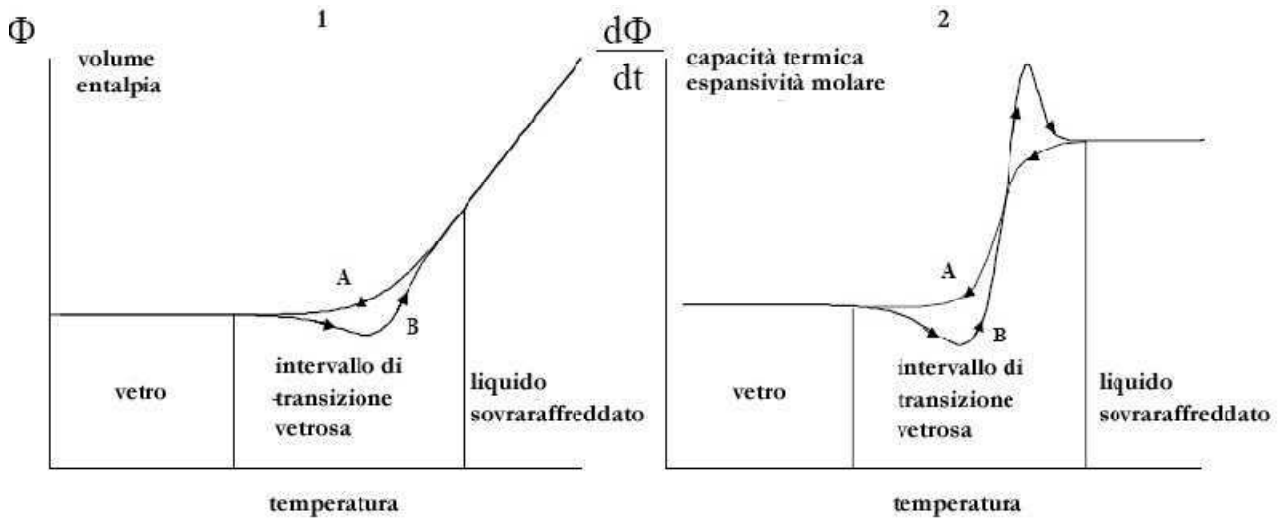

Figura 2.2: Andamento delle proprietà termodinamiche di primo ordine (1: entalpia, volume) e di secondo ordine (2: capacità termica, espansività molare) di un vetro o di un liquido sovraraffreddato durante il raffreddamento (A) o riscaldamento (B).

La temperatura di transizione è un limite di tipo cinetico in quanto per uno stesso materiale può localizzarsi a temperature diverse. Questo perché, come vedremo tra poco, c'è una stretta relazione tra l'intervallo di transizione vetrosa, la velocità alla quale viene applicata la perturbazione (raffreddamento o deformazione per esempio) e il tempo di rilassamento strutturale.

Nello stato vetroso il liquido cesserà di avere un comportamento fluido. I vetri silicatici congelati dai liquidi preservano una configurazione che può essere approssimata alla struttura all'equilibrio del liquido ad una temperatura fittizia indicata come T_f (Tool and Eichilin, 1931). Riscaldando ad un tasso appropriato il sistema, da uno stato vetroso verso la regione metastabile relativa al liquido sovra raffreddato, si riequilibrerà alla stessa temperatura limite alla quale, raffreddandolo, si era congelato. Per capire al meglio questi aspetti è fondamentale comprendere appieno il fenomeno del rilassamento strutturale.

Fenomenologia del rilassamento strutturale

Il rilassamento strutturale caratteristico dei fusi silicatici è di due tipi, vibrazionale e configurazionale. Quello vibrazionale può essere considerato istantaneo durante le misurazioni. Il rilassamento che si osserva, invece, è il risultato dei cambiamenti configurazionali avvenuti nella sostanza. In accordo con le leggi di *Le Châtelier*, i cambiamenti configurazionali rappresentano le variazioni di entropia e di volume che consentono all'energia libera di *Gibbs* di diminuire

ulteriormente in risposta alle variazioni di temperatura e pressione. Questi cambiamenti configurazionali avvengono ogni qualvolta la struttura di una sostanza varia.

Rilassamento durante il raffreddamento e riscaldamento

Il raffreddamento e il riscaldamento di un liquido o di un vetro ad un tasso $q = dT/dt$ possono essere suddivisi in una serie di piccoli intervalli istantanei di temperatura (ΔT) seguiti da intervalli isotermici $\Delta t = \Delta T/q$.

In Fig. 2-3 è mostrato l'andamento dell'entalpia di un liquido durante fasi di raffreddamento e riscaldamento. La linea tratteggiata rappresenta sia la T che l'entalpia di equilibrio H_e. La linea continua rappresenta l'entalpia (H) misurata.

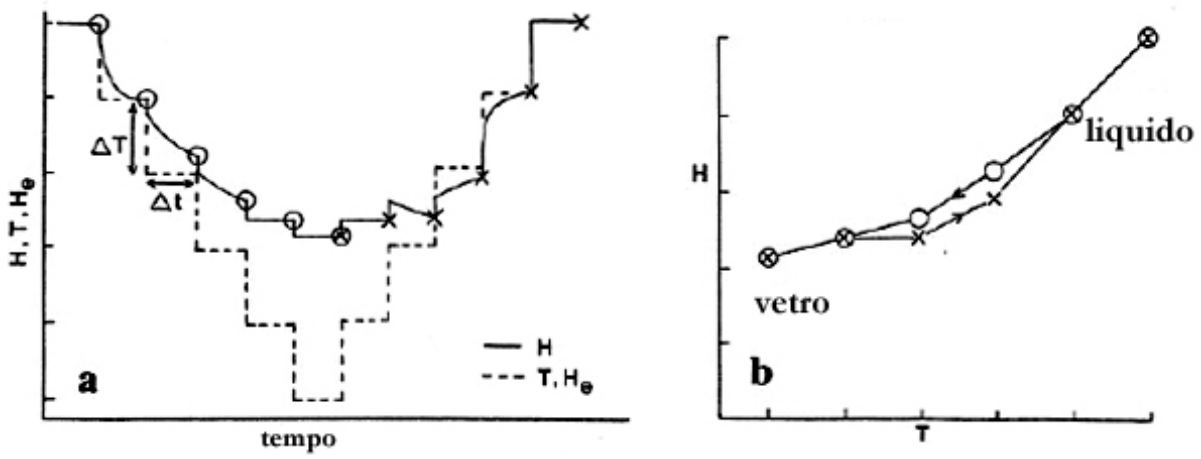

Figura 2.3: variazione della temperatura, entalpia di equilibrio ed entalpia misurata rispetto al tempo (a) e dell'entalpia rispetto alla temperatura durante il riscaldamento e raffreddamento nella regione di transizione vetrosa (b).

Nella Fig. 2.3a possono essere riconosciuti tre casi particolare relativi al rilassamento strutturale in funzione della temperatura:

$\Delta t \gg \tau$

Osservando il primo salto di temperatura il tempo di rilassamento τ è sufficientemente breve rispetto all'intervallo di tempo Δt ($\Delta t \gg \tau$). Il sistema è in grado di equilibrarsi e mostrare un andamento che porta ad un valore di entalpia H coincidente con quello teorico di equilibrio H_e proprio del liquido;

$\Delta t \approx \tau$

A temperature più basse il tempo di rilassamento τ aumenta (rispetto al Δt) e il sistema è così incapace di equilibrarsi completamente ($\Delta t \approx \tau$);

$\Delta t << \tau$

Al diminuire della temperatura il tempo necessario per equilibrarsi aumenta sempre più fino a quando non si ha più un rilassamento strutturale nell'intervallo Δt ($\Delta t << \tau$) e il sistema esibisce solo il rapido cambiamento (vibrazionale) di entalpia. L'entalpia è congelata ad un valore più alto rispetto al suo valore di equilibrio. In questo stato il sistema si comporta come un vetro.

In Fig. 2.2b si osserva l'andamento dell'Entalpia rispetto la temperatura. La regione intermedia di temperatura nella quale il sistema passa da comportamento liquido a quello di tipo vetroso ($\Delta t \approx \tau$) è la transizione vetrosa. In questa regione la curva H vs T è differente a seconda se si riscalda o raffredda il liquido. Per questo motivo precedentemente è stata definita la transizione vetrosa come un fenomeno di origine cinetica e, sempre per questo motivo, non deve essere confusa con le transizioni termodinamiche, come la fusione di un cristallo o la vaporizzazione di un liquido, che possono aver luogo all'equilibrio.

Dipendenza della T_g dal tasso di raffreddamento e riscaldamento

Nella parte superiore della Fig. 2.4 è mostrato l'andamento dell'entalpia rispetto la temperatura a differenti tassi di raffreddamento ($q_q > q_b$) (Moynihan et al., 1976; Moynihan, 1995). Durante il raffreddamento l'entalpia diminuisce costantemente passando dallo stato liquido a quello vetroso attraverso la transizione vetrosa. Se si osserva l'andamento della capacità termica rispetto la temperatura ($C_p = dH/dT$), quello che si registra è un andamento sigmoidale. Un cambiamento nel tasso (q) di raffreddamento o di riscaldamento provoca una variazione del tempo di rilassamento (τ) nella regione di transizione vetrosa. Dato che il tempo di rilassamento (τ) dipende dalla temperatura, ne segue che un cambiamento nel tasso di riscaldamento o raffreddamento cambierà la localizzazione della regione di transizione vetrosa e della T_g. In particolare, come mostrato in Fig. 2.4 l'aumento del tasso di raffreddamento o riscaldamento sposta sia la regione di transizione vetrosa che la T_g verso più alte temperature.

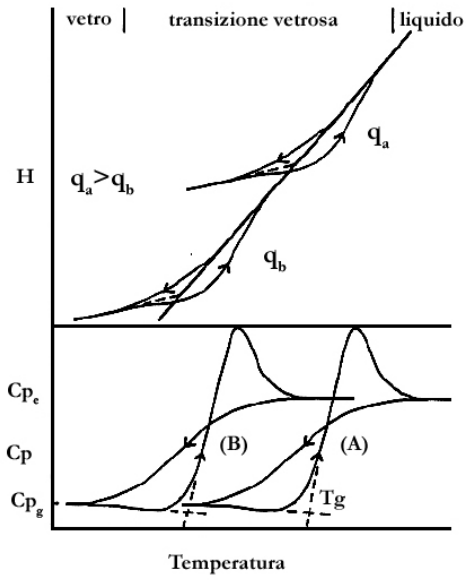

Figura 2.4: entalpia (H) e capacità termica (Cp) rispetto la temperatura durante il riscaldamento e raffreddamento attraverso la transizione vetrosa con due diversi tassi qa>qb.

L'attraversamento da parte di un magma di questo intervallo corrisponde, come riportato fin qui, ad attraversare due diversi campi di stabilità contraddistinti da altrettanti comportamenti meccanici diversi. Uno corrisponde ad comportamento di tipo liquido, cioè elastica - duttile (viscosa) ovvero in grado di assorbire la deformazione applicata da una perturbazione esterna (T o stress), e l'altro di tipo solido, tipicamente definito vetroso, corrispondente ad un comportamento di tipo fragile dove il magma frammenta. E' chiaro quindi che l'attraversamento della transizione vetrosa, riveste un'importanza elevatissima nelle eruzione vulcaniche (Dingwell and Webb, 1990; Sato et al., 1992; Dingwell, 1996; Papale, 1999) proprio perché l'intersezione di questo limite cinetico durante un evento eruttivo può avere conseguenze catastrofiche.

In Fig. 2.5 viene riportato e riassunto quanto fin qui appena detto. Nella figura è mostrata infatti la dipendenza della transizione vetrosa dalla temperatura e dal tasso di deformazione al quale un magma è sottoposto. La risposta allo stress applicato sarà di tipo elastico o viscoso a seconda del rapporto tra la durata della perturbazione applicata e il tempo di rilassamento strutturale. Ne deriva che se il tempo di rilassamento strutturale di un magma è minore del tempo di applicazione della deformazione, la risposta è di tipo fluido. Al contrario, se il tempo di rilassamento strutturale è maggiore del tempo di applicazione della deformazione la risposta sarà di tipo fragile.

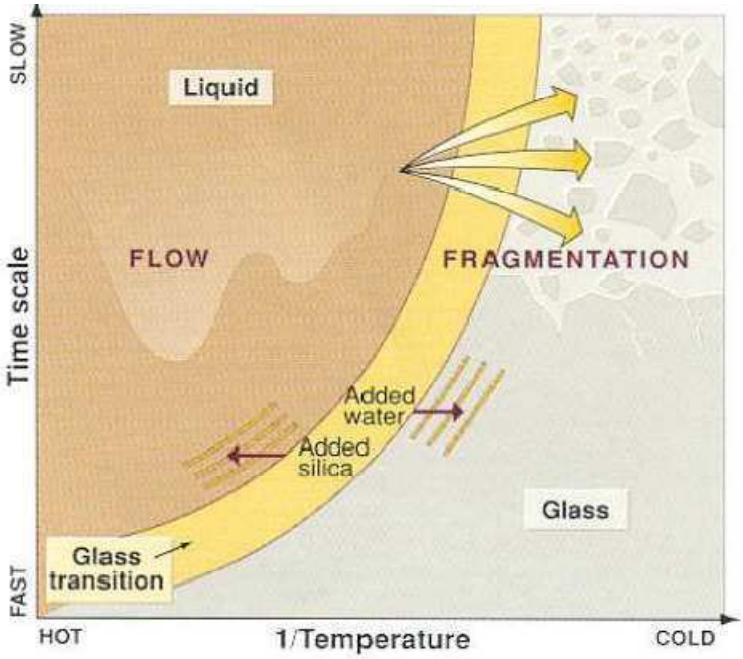

Figura 2.5. Variazione della temperatura di transizione vetrosa rispetto all'inverso della temperatura (1/T). Deformazioni più lente del tempo di rilassamento di un liquido viscoso inducono un comportamento fluido e rilassato del fuso. Per deformazioni il cui ordine di grandezza è paragonabile a quello della transizione vetrosa, la risposta di un fuso silicatico sarà di tipo elastico per bassi tassi di deformazione, mentre sarà di tipo pseudo plastico e successivamente fragile per tassi di deformazione elevati. La transizione vetrosa può essere attraversata diverse volte durante la formazioni di vetri. Questo può verificarsi durante il processo di frammentazione magmatica. La variazione del contenuto di acqua e silice può variare notevolmente la temperatura alla quale la transizione vetrosa avviene. Quindi sia la differenziazione magmatica che il degassamento sono entrambi processi che influenzano il comportamento meccanico di un fuso durante un'eruzione (*Dingwell, 1996*).

2.2 Struttura dei fusi silicatici, viscosità e stato dell'arte

La struttura dei fusi silicatici varia in funzione della composizione, temperatura, pressione e fugacità di ossigeno (Kushiro, 1975, 1980; Hess, 1980; Stebbins, 1989; Mo et al., 1982; Mysen and Virgo, 1985; Dingwell and Virgo, 1988; Mysen et al., 1982, 1983, 1984, I985a,b,c; Bottinga et al., 1981, 1982; Murdoch et al., 1985; Kirkpatrick et al., 1986).

I tetraedri TO_4^{4-} sono le unità fondamentali dei fusi e cristalli silicatici. L'ossigeno che connette due di questi tetraedri è chiamato ossigeno ponte (BO) (Fig. 2.6). I cationi in coordinazione tetraedrica (T) sono il Si^{4+},Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+} e vengono chiamati cationi formatori di struttura (Bottinga e Weill, 1972). Gli ossigeni che collegano un tetraedro con un poliedro non tetraedrico sono chiamati ossigeni non ponte (NBO), mentre i cationi che coordinano questi poliedri non tetraedrici sono chiamati cationi modificatori di struttura (Bottinga e Weill, 1972*)* e sono Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, F^- e H_2O (Mysen, 1988). In generale, i cationi formatori di struttura si definiscono tali in quanto si uniscono tra di loro a formare polimeri di diversa complessità che costituiscono l'impalcatura silicatica. I cationi cosiddetti modificatori di struttura invece, interrompono queste catene polimeriche creando legami più deboli (NBOs) che possono essere facilmente spezzati.

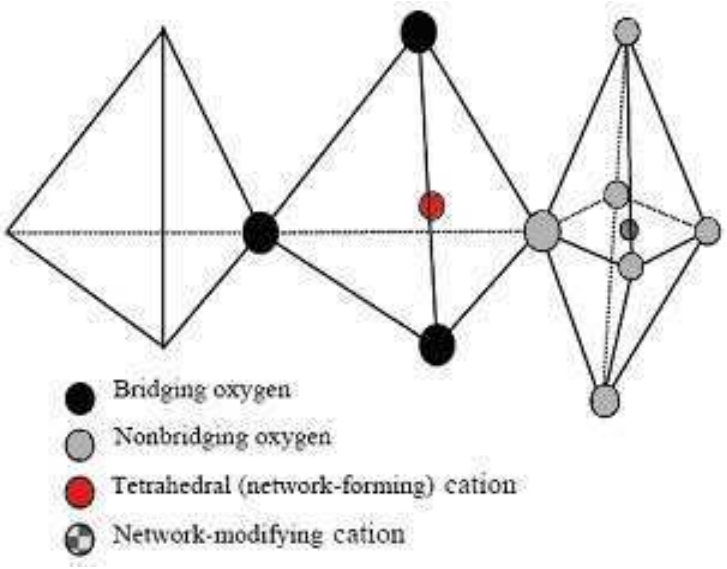

Figura 2.6: Rappresentazione di ossigeni ponte, non ponte e cationi formatoti e modificatori di struttura (modificata da Mysen, 1988).

In particolare se consideriamo un sistema complesso come quello di un fuso magmatico, il silicio svolge il ruolo di formatore di struttura, mentre i metalli alcalini ed in misura minore gli alcalino-

terrosi rappresentano i modificatori di struttura. Gli altri elementi maggiori hanno un ruolo strutturale nel magma che varia con la sua composizione. E' questo il caso dell'alluminio in coordinazione tetraedrica se vi è sufficiente disponibilità di metalli alcalini od alcalini terrosi per compensare dall'esterno la deficienza di carica positiva che si stabilisce nel tetraedro; il Titanio che ha coordinazione tetraedrica se il fuso è sufficientemente depolimerizzato; il Ferro che allo stato trivalente ha coordinazione tetraedrica nei fusi depolimerizzati mentre allo stato bivalente è sicuramente un modificatore di struttura.

Il rapporto tra gli ossigeni non ponte e i cationi formatori di struttura [Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, B^{3+}, Ge^{4+}, Ti^{4+}, P^{5+} (Mysen, 1988)] $\frac{NBO}{T}$ esprime il grado di polimerizzazione dei fusi silicatici. Questo rapporto varia tra 0 per fusi completamente polimerizzati a 4 per fusi non aventi ossigeni ponte. Molte delle proprietà dei fusi silicatici (proprietà termodinamiche, di trasporto, equilibrio della fase liquida) dipendono proprio dalla proporzione di NBO. I valori per la maggior parte dei magmi variano tra 0 e 1, dove un aumento del rapporto indica un magma sempre più mafico. Per calcolare il rapporto $\frac{NBO}{T}$ di un fuso è necessario determinare sperimentalmente quali cationi, e in che proporzione, sono formatori di struttura e modificatori di struttura (Mysen, 1988).

Un sistema costituito solo da SiO_2 rappresenta un fuso completamente polimerizzato nel quale tutte le unità strutturali primarie sono costituite da tetraedri centrati dal silicio le quali a loro volta si aggregano per dare origine a delle unità o cluster di dimensioni maggiori. In queste unità, ciascun ossigeno ponte è a sua volta collegato a due Si^{4+} in coordinazione tetraedrica ed esiste un'impalcatura tridimensionale completamente interconnessa di tetraedri. In un tetraedro SiO_2, il valore medio della distanza Si-O e del legame Si-O-Si sono 1.62 Å e 142° (Whittaker and Muntus, 1970). L'introduzione dell'alluminio, come formatore di struttura, nel fuso silicatico tende ad aumentare il valore medio della distanza T-O (Al-O = 1.72 Å) mentre l'angolo medio T-O-T decresce (Al-O-Al = 123°) (Whittaker and Muntus, 1970) (Fig. 2.7). In generale, ad un aumento della distanza media di legame T-O ed ad una diminuzione dell'angolo di legame T-O-T corrisponde un indebolimento della forza di tali legami e di conseguenza una generale destabilizzazione della struttura.

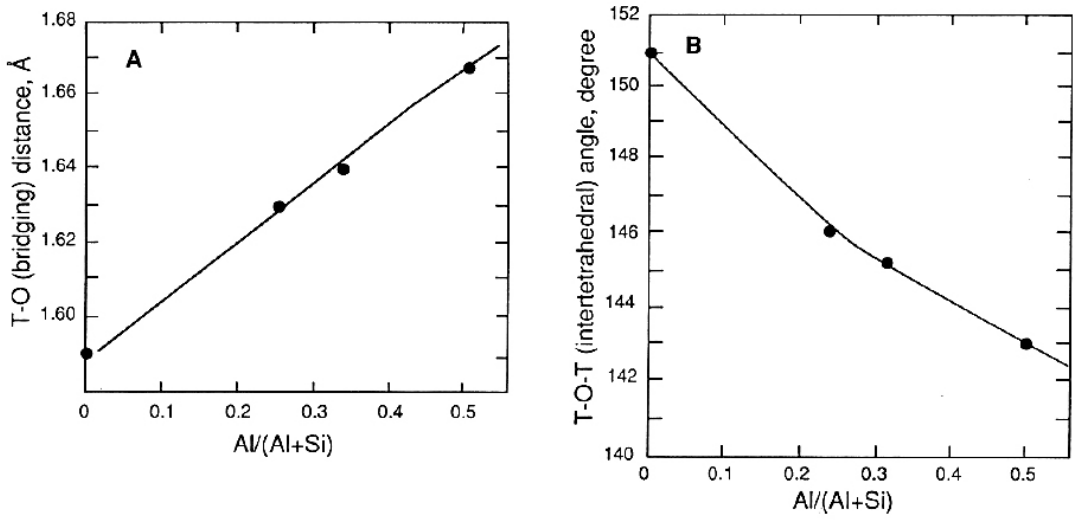

Figura 2.7: Lunghezza del legame T-O e angolo del legame T-O-T in fusi al-silicatici (da Konnert e Karle, 1973; Taylor e Brown, 1979a, b).

L'introduzione di un catione per bilanciare la carica dell'alluminio porta ad aumentare ulteriormente la distanza media T-O e a diminuire l'angolo T-O-T. Questo si verifica a causa della competizione per legare con l'ossigeno da parte dei due cationi tetraedrici (Si e Al) e del catione alcalino o alcalino terroso. Mantenendo fisso il rapporto $\frac{\mathrm{Al}}{\mathrm{Al+Si}}$ si osserva come esista una correlazione positiva tra $\frac{\mathrm{Z}}{\mathrm{r}}$ del catione bilanciatore di carica e il grado di perturbazione della struttura (espresso come allungamento del legame T-O e diminuzione dell'angolo T-O-T). In altre parole, l'introduzione di cationi nella struttura a bilanciare l'alluminio in coordinazione tetraedrica porta ad una generale destabilizzazione della struttura in funzione diretta della forza di campo del catione coinvolto (per cationi alcalini il grado di perturbazione sarebbe K < Na < Li (Navrotsky et al., 1985). Le terre alcaline, che hanno raggio cationico più piccolo ed alta forza di campo, tendono a legare fortemente con gli ossigeni portando ad un indebolimento del legame T-O che diventa più lungo e più debole (Navrotsky et al., 1985). Come vedremo dopo, tuttavia questo scenario strutturale non ha un riscontro immediato con il comportamento fisico di tali magmi.

Come detto in precedenza, in presenza di un eccesso di alcali o di terre alcaline rispetto alla quantità richiesta per bilanciare l'alluminio (o il ferro) in coordinazione tetraedrica si verifica una depolimerizzazione della struttura. I cationi in eccesso vengono chiamati modificatori di struttura ed essi spezzano le catene polimeriche creando ossigeni non ponte (NBO).

Il Fe^{3+} può presentarsi come costruttore o modificatore di struttura a seconda del rapporto $\frac{\mathrm{Fe^{3+}}}{\sum \mathrm{Fe}}$ (Virgo e Mysen, 1985), mentre il Fe^{2+} generalmente è considerato essere modificatore di struttura.

Dato che sia il ferro ferrico che ferroso sono abbondanti nei magmi, una variazione nello stato di ossidazione del ferro può variare significativamente il grado di polimerizzazione del fuso, e quindi la sua viscosità. Il rapporto $\frac{Fe^{3+}}{\sum Fe}$ è anche importante per capire la storia petrogenetica di rocce magmatiche in quanto questo rapporto varia in funzione della temperatura (Kennedy, 1948; Sack et al., 1980; Thornber et al., 1980), fugacità di ossigeno (Fudali, 1965) e pressione (Mysen e Virgo, 1978, 1983, 1985; Mo et al., 1982).

L'alluminio si presenta in coordinazione tetraedrica nei fusi silicatici purché ci sia disponibilità di cationi monovalenti o bivalenti (alcali o terre alcaline) necessari per bilanciare la carica elettrica (Taylor and Brown, 1979a,b; Seifert et al., 1982; Navrotsky et al., 1982,1985; McMillan et al., 1982; McKeown et al., 1984; Mysen et al., 1980a, b, 1981a, 1982, 1985c), altrimenti si comporta, come il ferro, da modificatore di struttura.

2.2.1 I volatili nei fusi silicatici

L'acqua

La presenza delle componenti gassose nei fusi silicatici induce forti dei forti cambiamenti in molte proprietà fisiche (conducibilità elettrica, densità, temperatura di liquidus, etc.), prime tra tutte le proprietà reologiche. Il volatile più abbondante nei magmi è l'acqua, seguita dalla CO_2. In questo paragrafo darò una breve descrizione dello stato dell'arte riguardante la configurazione strutturale dei magmi in presenza si tali componenti volatili disciolte.

La solubilità dell'acqua H_2O nei fusi aluminosilicatici è una funzione complessa di composizione, temperatura e in minor modo pressione (Stolper, 1982; Dingwell e Webb, 1990; Zhang et al., 1991). L'acqua è disciolta nei fusi aluminosilicatici come gruppo ossidrilico OH^- o come acqua molecolare H_2O. Il ruolo strutturale del gruppo ossidrilico nei fusi è tuttora oggetto di dibattito; si pensa che reagisca con gli ossigeni ponte e che quindi depolimerizzi il fuso (Burnham, 1975; Stolper, 1982; Sykes and Kubicki, 1993; Sykes and Kubicki, 1994), di seguito vengono riportate le relative reazioni:

$$Si - O - Si + H_2O \leftrightarrow 2\ Si - OH \qquad -2.2-$$

$$Si - O - Al + H_2O \leftrightarrow Si - OH + Al - OH \qquad -2.3-$$

$$Al - O - Al + H_2O \leftrightarrow 2\ Al - OH \qquad -2.4-$$

Allo stesso tempo è possbile che un H^+ sostituisca un elemento alcalino o (terra alcalina) nel bilanciare l'alluminio in un tetraedro e di conseguenza un OH^- si leghi con il catione alcalino o (terra alcalina) *(*Burnham, 1975; Stolper, 1982; Sykes and Kubicki, 1993; Sykes and Kubicki, 1994 kohn et al. 1994):

$$Na^+ (Al – O – Si) + H_2O \leftrightarrow Si – OH – Al + NaOH \qquad -2.5-$$

Studi di spettroscopia (Fraser, 1977; Xue e Kanzaki, 2004, 2008; Mysen e Cody, 2005) insieme a modelli (Moretti, 2005) suggeriscono la contemporanea presenza, nel fuso silicatico, di gruppi liberi di OH^- insieme a gruppi SiOH e AlOH, prodotti dalla dissociazione di acqua e dalla distruzione dell'impalcatura aluminosilicatica:

$$2\ Si – O – M + H_2O = Si – O – Si + 2\ MOH \qquad -2.6-$$

dove per M si intende un catione modificatore di struttura. In questa reazione si può osservare che, aggiungendo una molecola di H_2O, si ha la formazione di un ossigeno ponte e quindi, di conseguenza, una polimerizzazione della struttura silicatica.

La CO_2

La CO_2, come l'acqua, è presente nei fusi silicatici in forma parzialmente dissociata, come CO_2 molecolare e in forma carbonatica CO_3^{2-} (Mysen et al. 1975). La concentrazione delle due specie è una funzione complessa della composizione chimica, in termini specialmente della quantità di silice e della presenza di cationi Na+, Ca+ e Mg+ (Brey e Green, 1976; Mysen et al., 1976; Fine e Stolper, 1985; Fine, 1986). Viceversa la proporzione delle specie disciolte non sembra essere dipendente dalla concentrazione totale di CO_2 (Fine e Stolper, 1985; Fine 1986).

Blanke e Brooker (1994) mostrano che la CO_2 nei basalti e in magma basici alcalini come basaniti, leucititi e nefeliniti si discioglie esclusivamente come CO_3^{2-}. Fogel e Rutherford (1990) indicano invece che nelle rioliti l'anidride carbonica è presente unicamente in forma molecolare. Per quanto riguarda le composizioni intermedie come l'andesite, Mysen et al. (1975) e King et al.

(1996), dimostrano la contemporanea presenza di CO_2 molecolare e CO_3^{2-}. Allo stesso modo, Blanke e Brooker (1994), verificano che anche nella fonolite coesistono le due specie.

La dissoluzione dello ione carbonato nei fusi basici è funzione della natura e dell'abbondanza dei cationi Ca, K ed Na (Dixon, 1997). In particolare CO_3^{2-} è maggiormente solubile nei basalti alcalini rispetto alle tholeiiti. Per quanto riguarda la presenza di CO_2 molecolare in fusi acidi, si registrano scarse variazioni di solubilità e questo può essere dovuto ad una scarsa reattività della CO_2 con i fusi fortemente polimerizzati (Lowerstern, 2000).

Il meccanismo di dissoluzione della CO_2 nei fusi silicatici è ancora controverso. Mysen e Virgo 1980, tramite misure Raman su di in un liquido albitico (fortemente polimerizzato), indicano che la presenza di uno ione carbonato fa si che due atomi Na^+ abbandonino il ruolo di bilanciatori di carica, in un tetraedro centrato da Al^{3+}, per formare un complesso $Na_2CO_3^2$, depolimerizzando il fuso (creando NBO). Anche Taylor (1990) interpreta spettri Raman ottenuti da nefeliniti contenenti CO_2 come l'evidenza di alluminio situato non più in posizione tetraedrica ma in coordinazione [6] AlO_6. Kohn et al. (1991) presentano uno studio svolto su vetri albitici e nefelinitici saturi in CO_2, dimostrano che tutto l'Al rimane in posizione tetraedrica invocando un meccanismo nel quale lo ione carbonato si trova tra due tetraedri ("*network carbonate*" Fig. 2.8b). Allo stesso modo anche Kubici e Stolper (1994) sostengono che l'alluminio rimanga in coordinazione tetraedrica, ma individuano un'altra configurazione più stabile relativa alla presenza del "*network carbonate*" riportate in Fig. 2.8a. Gli autori sostengono che la configurazione di tipo b sia più instabile perché caratterizzata da legami più deboli tra CO_3^{2-} e la struttura silicatica.

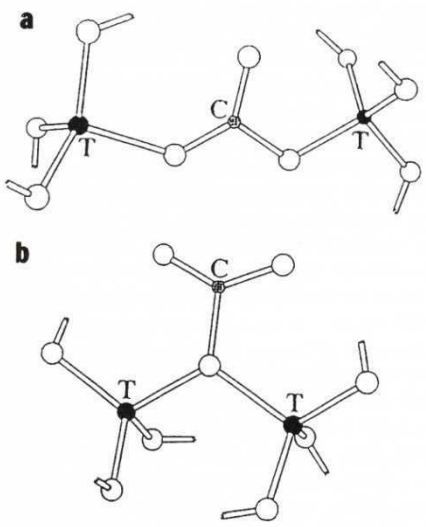

Fig.2.8: "Network carbonate" come definito da a) Kubici e Stolper (1994) e da b) Kohn et al. (1991).

Per quanto riguarda l'effetto della CO_2 in fusi depolimerizzati alcuni studi, svolti ad alta pressione in sistemi diopside – fosterite – silice (Kushiro, 1975; Eggler e Rosenhauer, 1978) e studi di sprettroscopia (Mysen, 1976), sostengono che l'effetto sia quello di polimerizzare la struttura. Questa conclusione è supportata da studi di spettroscopia effettuati su vetri contenenti CO_2 (Sharma et al., 1979). Mysen e Virgo (1980b) dimostrano tramite misure di spettroscopia Raman che in fusi depolimerizzati come sodamelilite ($NaCaAlSi_2O_7$ con NBO/T = 0.67) e diopside ($CaMgSi_2O_6$ NBO/T = 2) l'aumento di CO_2 provochi un aumento di polimerizzazione. Questo perché secondo gli autori il carbonato formerebbe dei complessi chiamati "*metal carbonate*" tramite l'interazione con ossigeni NBO. Sia la reattività degli NBO che la relativa polimerizzazione configgono con il modello proposto per l'albite da Mysen e Virgo (1980a) e Taylor (1990). Sharma (1979) interpreta gli spettri Raman relativi alla sodamelite e al diopside, smentendo la formazione di complessi "*metal carbonate*" a causa della natura distorta dello ione carbonato.

Riassumendo, l'unità base che costituisce i fusi silicatici è rappresentata dal tetraedro centrato dal silicio, T-O e le variazioni riguardanti la struttura e le proprietà dei fusi silicatici sono fortemente legate alle variazioni della forza dei legami T-O, correlate a loro volta alla lunghezza del legame T-O e l'angolo di legame T-O-T. I volatili (H_2O e CO_2) si dissolvono all'interno del fuso silicatico tramite meccanismi complessi che prevedono depolimerizzazione o viceversa polimerizzazione in funzione della composizione chimica. Quindi la relazione tra "forza media " del fuso e concentrazione del volatile, e quindi l'effetto che essa ha sulle proprietà fisiche del magma, non è di facile interpretazione.

Una delle proprietà fisiche del magma fortemente correlata alla forza di legame dei fusi silicatici è la viscosità. La viscosità può essere infatti considerata come una misura della forza dei legami chimici all'interno del fuso che devono essere spezzati affinché il sistema si muova. Dal punto di vista microscopico, il flusso viscoso è legato alla rottura e riformazione dei legami T-O, quindi direttamente legato alla loro forza.

2.3 Reologia dei magmi: aspetti teorici

Il flusso viscoso è un processo di deformazione in cui l'energia meccanica applicata al materiale viene, interamente o parzialmente, dissipata sotto forma di calore. La grandezza che caratterizza il fenomeno è la viscosità (η), ossia la resistenza opposta dal materiale a fluire sotto l'azione dello sforzo. La viscosità viene espressa quantitativamente mediante due parametri fondamentali: lo sforzo e la velocità di deformazione.

Osservando la Fig. 2.9. si osserva che la deformazione indotta dalla forza F al fluido ideale e:

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \qquad \text{-2.7-}$$

All'interno del fluido e presente un gradiente di velocità $\left(u = \frac{dx}{dt}\right)$:

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dy} = \frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dy}\right) = \frac{d\gamma}{dt} \qquad \text{-2.8-}$$

Quindi il gradiente di velocità $\frac{du}{dy}$ è uguale alla velocità di deformazione $\frac{d\gamma}{dt}$.

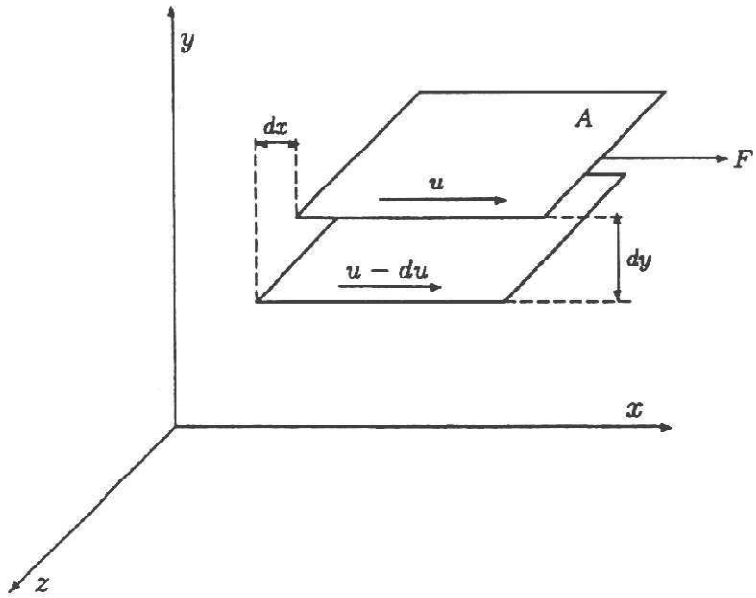

Figura 2.9: sforzo e velocità di deformazione di taglio.

Il coefficiente di proporzionalità tra sforzo di taglio $\tau = \frac{F}{A}$ e il gradiente di deformazione $\dot{\gamma}$ è la viscosità η:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \qquad \text{-2.9-}$$

Dimensionalmente la viscosità si esprime come prodotto tra uno sforzo e un tempo (1 Pa s = 1 dyn s cm^{-2} = 10 poise).

L'Eq. 2.9 è nota come legge di Newton. Se η e costante, cioè indipendente da τ e $\dot{\gamma}$ il fluido viene definito come newtoniano e si deforma nel momento stesso in cui lo sforzo viene applicato. Quando, invece, una relazione lineare tra sforzo e velocità di deformazione esiste a partire da un determinato valore di sforzo applicato che deve essere superato prima che si abbia una apprezzabile deformazione, si parla di comportamento non newtoniano di tipo Bingham. Il valore di sforzo che deve essere superato perche in queste sostanze si realizzi una apprezzabile deformazione e chiamato yield strenght (soglia di snervamento).

I fluidi che non seguono l'Eq. 2.9 sono definiti non newtoniani e mostrano un andamento della viscosità non lineare rispetto all'intensità dello sforzo: se essa aumenta si definiscono liquidi dilatanti, mentre se diminuisce i liquidi sono detti pseudoplastici (Fig. 2.10).

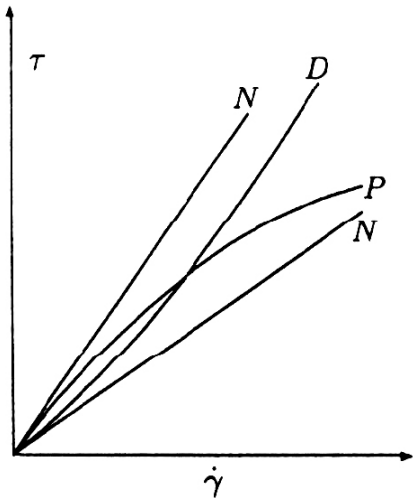

Figura 2.10: curve di flusso. N: fluidi newtoniani; P: fluidi pseudoplastici; D: fluidi dilatanti

In questa tesi verrà investigato un comportamento viscoso di tipo newtoniano, che in condizioni naturali si verifica generalmente in condizioni di alta temperatura e in assenza di una cristallizzazione dominante. Prima di vedere come tale proprietà varia in funzione della temperatura, composizione e tenore in volatili dei fusi silicatici, è necessario definire la viscosità da un punto di vista atomico.

Sotto l'azione di una perturbazione esterna, la viscosità può essere considerata come una misura della forza dei legami chimici all'interno del fuso che devono essere spezzati affinché il sistema si muova. Dal punto di vista microscopico il meccanismo di flusso viscoso è quindi legato alla rottura e ricostruzione dei legami T – O, è quindi direttamente legato alla loro forza. In Fig. 2.7 è riportata la relazione viscosità temperatura per alcuni fusi silicatici di interesse geologico. La prima osservazione che si può fare dall'esame di tale figura è come la viscosità diminuisca fortemente (più di 10 ordini di grandezza) all'aumentare della temperatura. L'effetto della temperatura è infatti quello di fornire energia al sistema sotto forma di energia vibrazionale e di rendere quindi più facile la rottura e la ricostruzione dei legami alla base del meccanismo di flusso viscoso. L'effetto composizionale è anch'essa legato in prima misura alla forza del legame T-O.

Un fuso costituito da sola SiO_2, completamente polimerizzato, è infatti più viscoso di qualunque altro fuso silicatico con chimismo più complesso (Urbain et al., 1982; Hetherington et al., 1964, Fig. 2.11). Ciò si verifica poiché un fuso costituito da sola SiO_2 non ha al suo interno nessun tipo di modificatore di struttura (H_2O, Na^+, K^+, Ca_2^+, Mg_2^+, Fe_2^+, F^-) e quindi la sua viscosità dipende principalmente dalla forza dei legami Si – O – Si.

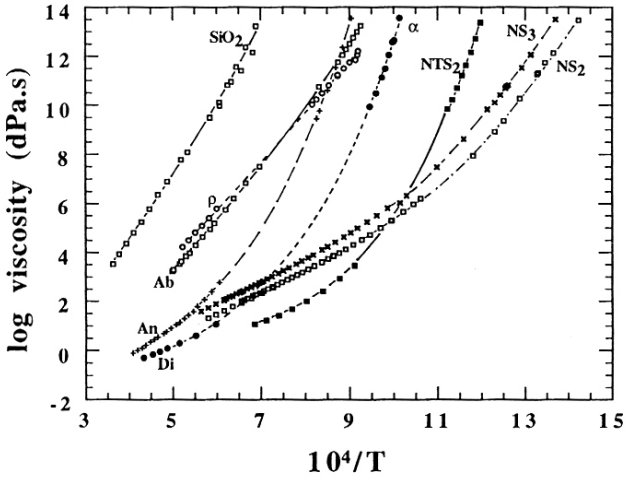

Figura 2.11: Relazione viscosità - temperatura per alcuni fusi silicatici. SiO_2: Urbain et al., (1982) e Hetherington et al., (1964); $NaAlSi_3O_8$ (Ab): Urbain et al. (1982) e Taylor and Rindone (1970); $CaAl_2Si_2O_8$ (An): Urbain et al. (1982) e Cukierman and Uhlmann (1973); $CaMgSi_2O_6$ (Di): Urbain et al., (1982) e Neuville and Richet (1991); Riolite (ρ) e Andesite (α): Neuville et al., (1993); $Na_2TiSi_2O_5$ (NTS2): Bouhifd and Richet (1995); $Na_2Si_2O_5$ (NS2) e $Na_2Si_3O_7$ (NS3): Bockris et al., (1955), Fontana and Plummer (1979) e Poole (1948).

L'aggiunta di modificatori di struttura come elementi alcalini o H_2O produce una forte depolimerizzazione e diminuzione della viscosità [Bockris et al., 1955 in figura 2.11 per le composizioni $Na_2Si_2O_5$ (NS_2) e $Na_2Si_3O_7$ (NS_3)]. Come già osservato precedentemente, gli elementi alcalini possono svolgere un duplice ruolo nei fusi silicatici. Essi si comportano come bilanciatori di carica se i tetraedri sono coordinati da elementi trivalenti come per esempio Al^{3+} o Fe^{3+}. Quando però gli alcali presenti nel fuso raggiungono una concentrazione tale da non essere più necessari per bilanciare l'alluminio in coordinazione tetraedrica, si parla di peralcalinità, e in questo caso gli alcali in eccesso si comportano da modificatori di struttura. In sistemi binari SiO_2-MO (M_2O), l'introduzione di alcali porta ad una rottura di legami ponte, ad una conseguente depolimerizzazione del fuso ed ad una sua destabilizzazione, da cui risulta una diminuzione della viscosità (Fig. 2.12).

Nei sistemi ternari SiO_2-Al_2O_3-MO (M_2O), il comportamento degli alcali come modificatori di struttura è simile. Gli studi effettuati sulla peralcalinità nei fusi aluminosilicatici hanno evidenziato che essa produce infatti una depolimerizzazione della struttura. Ciò avviene perché, gli alcali (o terre alcaline) in eccesso rispetto all'alluminio si comportano come modificatori di struttura, interrompendo le catene tetraedriche della struttura silicatica.

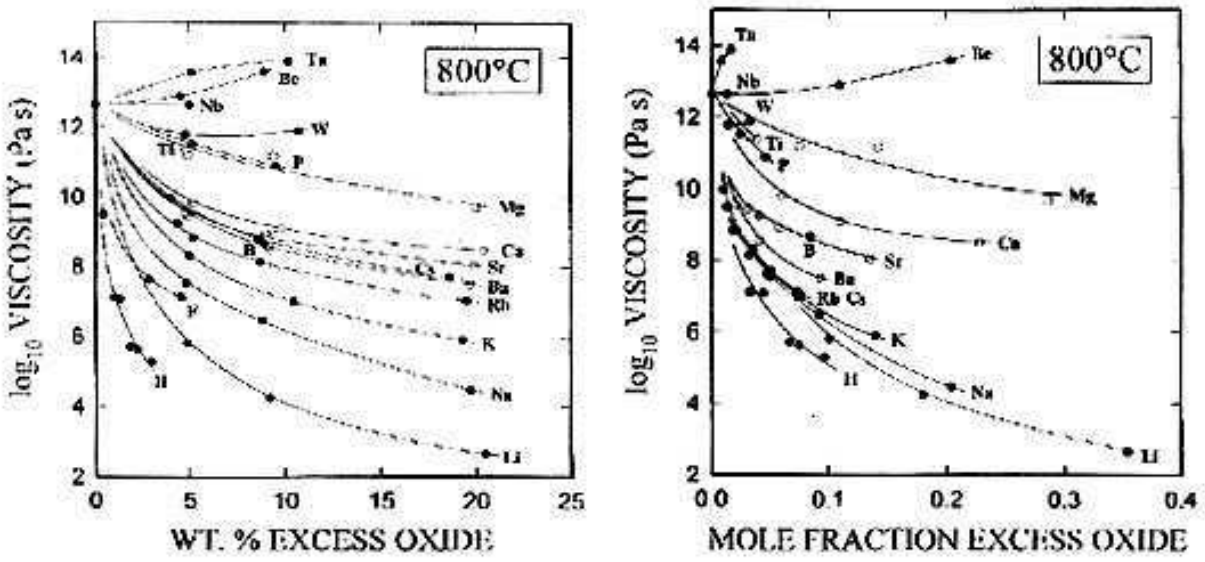

Figura 2.12: Effetto di diversi componenti sulla viscosità di un fuso aplogranitico ad 800°C (Hess et al., 1995).

Hess et al. (1995) osservano inoltre che esiste una correlazione positiva tra il raggio ionico dei cationi alcalini aggiunti e la viscosità (a parità di moli aggiunte). In altre parole a parità di peso percentuale e di carica, la viscosità diminuisce con il diminuire del raggio ionico (Cs>Rb>K>Na>Li,

F). Ciò accade perché l'introduzione di questi atomi nella struttura porta ad una sua generale destabilizzazione in funzione diretta della forza di campo $\left(\frac{Z}{r}\right)$ del catione coinvolto (Navrotsky et al., 1985). Maggior è la forza di legame M – O, più debole sarà il legame (Si, Al) – O, con conseguente destabilizzazione della struttura. Questo aspetto si traduce in una diminuzione della viscosità.

Oltre agli elementi alcalini anche le terre alcaline svolgono un duplice ruolo sia di bilanciatori di carica che di modificatori di struttura. Come per gli alcali, l'aggiunta di terre alcaline in eccesso rispetto alla quantità necessaria per bilanciare l'alluminio produce uno spiccato comportamento non-Arrheniano dei fusi aluminosilicatici. La diminuzione della viscosità causata dall'aggiunta di terre alcaline è più marcata per i cationi con raggio maggiore e meno efficiente per i cationi con raggio minore, secondo il seguente ordine: Ba>Sr>Ca>Mg>Be, quindi con andamento apparentemente opposto a quello relativo agli elementi alcalini. Inoltre, la diminuzione di viscosità legata all'introduzione delle terre alcaline come modificatori di struttura è inferiore rispetto alla stessa in presenza di alcali come modificatori, e questo a dispetto delle considerazioni energetiche fin ora riportate. Possibili interpretazioni di questo andamento verranno discusse di seguito.

Anche la presenza dell'allumino contribuisce a rendere il comportamento reologico dei sistemi ternari SiO_2-Al_2O_3-MO (M_2O) più complesso. Esso infatti gioca il duplice ruolo di modificatore di struttura o formatore di struttura a seconda del rapporto Al_2O_3/MO+M_2O.

Nei sistemi metaluminosi (Romano et al., 2001) la viscosità per fusi aluminosilicatici $XAlSi_3O_8$ anidri (X = Li, Na, K, $Ca_{0.5}$, $Mg_{0.5}$), a temperatura costante, segue l'ordine K > Na > Li. Questo *trend* è legato alla forza di campo $\left(\frac{Z}{r}\right)$ dei cationi bilanciatori di carica. Infatti l'introduzione di un catione bilanciatore di carica porta ad un ulteriore allungamento del legame T - O e un raccorciamento dell'angolo T - O - T. Questo avviene a causa della competizione nel legarsi con un ossigeno tra il catione tetraedrico (T) e l'elemento alcalino (M) bilanciatore. Quindi maggiore è la forza di campo più importante sarà la destabilizzazione dei legami T-O e maggiore sarà la diminuzione della viscosità proporzionalmente alla riduzione della forza di campo (K > Na > Li).

La sostituzione di calcio e magnesio al posto degli alcali, sempre in fusi $XAlSi_3O_8$ anidri (X = Li, Na, K, $Ca_{0.5}$, $Mg_{0.5}$), non conferma questo *trend* legato alla forza di campo cationica. Le terre alcaline, avendo un minore raggio cationico e carica 2^+ hanno una maggiore forza di campo, e di conseguenza, si legano con più forza con gli ossigeni lasciando i restanti legami T-O maggiormente destabilizzati. Questo dovrebbe portare ad una minore viscosità nei sistemi M2+$AlSi_3O_8$ rispetto ai

sistemi M+AlSi3O8. Si osserva tuttavia, (a bassa T), come nel caso di Hess et al. (1995), l'andamento opposto. Nuovamente Whittingon et al. (2001) notano come a dispetto delle considerazione energetiche di cui sopra, i fusi naturali ricchi in elementi alcalini (fonoliti), presentino, a parità di altri elementi, viscosità inferiori ai fusi naturali ricchi in elementi alcalino terrosi (trachiti).

Nei sistemi peraluminosi, Dingwell et al. (1998) osservano che partendo da un fuso sintetico anidro metaluminoso HPG8 (SiO_2+Al_2O_3+Na_2O+K_2O) aggiungendo Al_2O_3 in eccesso (2%) la viscosità aumenta per poi rimanere costante (Al_2O_3 in eccesso pari 5%) mentre l'energia di attivazione del flusso viscoso rimane sempre costante.

Un altro fattore che determina variazioni sulle proprietà reologiche dei fusi riguarda il ferro. Non e' ben chiaro l'effetto della variazione $\frac{Fe^{3+}}{\sum Fe}$, sulla viscosità dei fusi silicatici. Come ricordato in precedenza, sulla base di analisi spettroscopiche, il Fe^{2+} si comporta come un modificatore di struttura in molti fusi (Cukierman & Uhlmann, 1974; Dingwell & Virgno, 1997; Dingwell, 1991). Il Fe^{3+} ha un ruolo strutturale più ambiguo e si può comportare sia da formatore di struttura in coordinazione tetraedrica che da modificatore. Una ulteriore complicazione si ha quando la temperatura del sistema aumenta e produce una diminuzione del rapporto $\frac{Fe^{3+}}{\sum Fe}$ (Virgo e Mysen, 1985). Così, i sistemi contenenti ferro divengono sempre più depolimerizzati all'aumentare della temperatura.

Come abbiamo già accennato, la presenza dell'acqua in fuso alluminosilicato produce dei forti cambiamenti in molte proprietà fisiche (conducibilità elettrica, densità, temperatura di liquidus, etc.), prime tra tutte le proprietà reologiche.

L'effetto sulla viscosità da parte dell'acqua su fusi aluminosilicati $XAlSi_3O_8$ (X = Li, Na, K, $Ca_{0.5}$, $Mg_{0.5}$) e peralcalini è stato investigato per la prima volta da Dingwell et al., (1996). Innanzitutto si osserva come l'acqua riduca drasticamente la viscosità del fuso e come tale diminuzione sia maggiore per piccole aggiunte iniziali di acqua (Fig 2.13). Arrivati a circa il 2-3 wt% H_2O l'ulteriore diminuzione di viscosità diventa minima. Questo effetto e' stato poi successivamente riscontrato per moltissime composizioni, sia naturali che sintetiche (Dingwell et al., 1998a,b; Romano et al., 2000; Romano et al., 2001; Whittington et al., 2000, 2001, Vetere et al., 2006; Ardia et al., 2008; Giordano et al., 2009;).

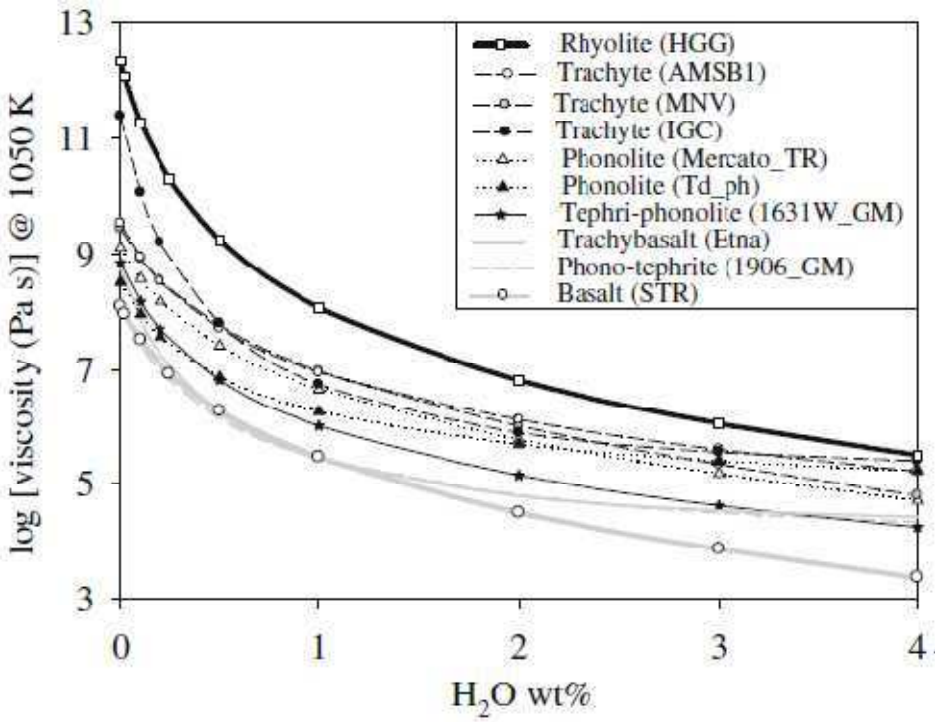

Figura 2.13: Effetto dell'acqua sulla viscosità ad una temperatura di 1050 K per una serie di composizioni naturali (Giordano et al., 2009)

La diminuzione di viscosità riscontrata dai diversi autori è stata interpretata come dovuta ad un meccanismo predominante di dissociazione e conseguente depolimerizzazione dell'acqua nel fuso silicatico, sebbene tale effetto sia poi differente per le composizioni acide e le composizioni mafiche e vari anche a seconda del tenore in acqua disciolto nel magma (Giordano et al., 2008).

Il lavoro di Dingwell et al. (1998b) mette in luce alcuni punti interessanti circa l'effetto dell'acqua sulla viscosità dei magmi. Gli autori confrontano la viscosità in funzione dell'acqua tra composizioni metaluminose (HPG8 da Dingwell et al., 1996), peraluminose (HPG8Al02 e HPG8Al05 da Dingwell et al., 1998a) e peralcaline (Dingwell et al., 1998b). I dati sono riportati in Fig. 2.14, da cui si osserva che la variazione di viscosità mostra un andamento simile per le varie composizioni e che l'iniziale grande differenza nella temperatura dell'isokoma si riduce rapidamente per piccole aggiunte di acqua per poi rimanere costante con contenuti di acqua dall'1 al 3%, come osservato per molte composizioni.

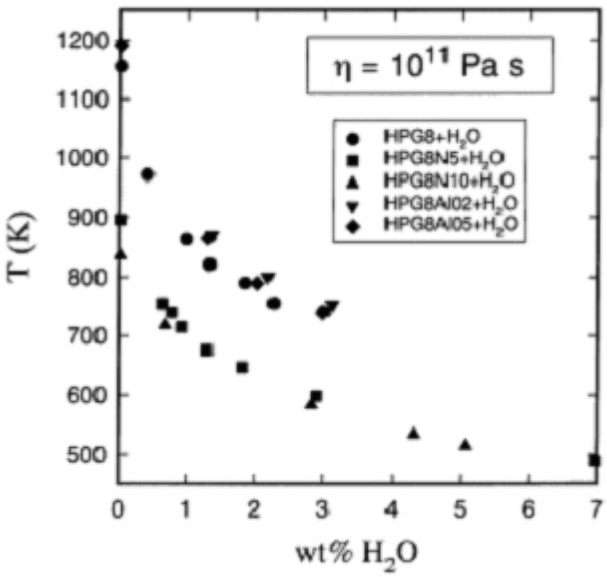

Figura 2.14: Isokome 10^{11} (Pa s) che mostrano il diverso effetto sulla viscosità da parte dell'acqua su fusi granitici metaluminosi (HPG8), peraluminosi (HPG8Al02) e peralcalini (HPG8N5, HPG8N10).

Dall'esame del grafico si osserva come anche in presenza di acqua rimangano nettamente separati i campi dei fusi silicatici per alcalini, con viscosità sempre minori, e i fusi meta luminosi e pera luminosi, con viscosità costantemente maggiori. Effetti sulla viscosità dovuti a piccole differenze composizionali tendono a scomparire con l'aggiunta dell'acqua.

Un altro componente molto importante che influenza le proprietà fisico chimiche e reologiche dei fusi silicatici è l'anidride carbonica. Dopo l'H_2O la CO_2 è il volatile più comune presente nei sistemi magmatici, in particolare nelle composizioni basiche (Lesne et al., 2010). In alcuni casi, nei gas emessi da magmi basaltici, il tenore in CO_2 può addirittura superare la concentrazione dell' H_2O probabilmente a causa della sua elevata concentrazione in alcune regioni del mantello terrestre (Gerlach, 1980; Giggenbach, 1997). Per questo motivo comprendere il comportamento della CO_2 nei fusi silicatici è un aspetto determinate per una corretta parametrizzazione della viscosità e per fornire, ad esempio, vincoli sul comportamento dei *reservoirs* basaltici, sull'evoluzione del degassamento di questi sistemi e quantificare i volumi di CO_2 emessi in atmosfera. Ad oggi, inoltre, non si hanno ancora delle adeguate conoscenze delle variazioni che l'introduzione della CO2 provoca sulle proprietà fisico – chimiche dei sistemi silicatici.

I pochi lavori esistenti in letteratura riportano infatti risultati contrastanti e talora contradditori.

Brearley e Montana (1988) presentano uno studio, svolto ad alta pressione, sulla viscosità di fusi polimerizzati ($NaAlSi_3O_8$) e depolimerizzati (melilite $NaCaAlSi_2O_7$ NBO/T = 0.67). Gli autori

concludono che l'effetto della CO_2 sia funzione della composizione, ed in particolare ~~si registra una~~ registrano per la composizione albitica, una diminuzione della viscosità di 1.4 ordini di grandezza a 1400°C, per un contenuto di CO_2 pari a 0.5wt%. Contrariamente nel fuso melilitico non si ha nessuno effetto apparente.

Bourgue e Richet (2001) effettuano misure di viscosità su un liquido Si – K (SiO2 = 56.9 mol% NBO/T = 1.51). Gli autori mostrano una diminuzione di viscosità di due ordini di grandezza a 750 K per un contenuto in CO_2 pari a 3.5wt%. Aggiungendo 1wt% di CO_2 si osserva una diminuzione di un ordine di grandezza a 750 K, quasi trascurabile (0.04 unità logaritmiche) da 1000 K a 1400 K.

Nowak et al., (2003) ipotizzano che la speciazione della CO_2 in CO_3^{2-} e $CO_{2\ mol}$ possa essere disaccoppiata dalla struttura silicatica, in quanto la speciazione della CO_2 si verifica anche sotto T_g. Allo stesso tempo ipotizzano che questo equilibrio a bassa T possa essere provocato da una fortissima influenza della CO_2 proprio su T_g, diminuendola profondamente. Questo provocherebbe, in linea teorica, quindi un marcata diminuzione di viscosità.

Morizet et al. (2007) presentano uno studio sulla variazione di T_g per vetri fonolitici e jadeitici. In questo studio l'effetto della CO_2 su T_g, e quindi sulla viscosità, è nullo.

Considerata la scarsità di questi studi, la limitata varietà di composizioni chimiche prese in esame (tutte sintetiche) e le contraddizioni riscontrate, rimane ad oggi ancora poco chiaro sia l'effetto della CO_2 sulle proprietà fisico chimiche dei magmi che la sua speciazione in essi.

Gli studi elencati in questo capitolo, sulla viscosità dei fusi silicatici in condizioni anidre ed in presenza di H_2O e/o CO_2, sono stati in parte, condotti su materiali sintetici con lo scopo di individuare l'effetto di singoli contributi composizionali sulla viscosità e hanno quindi dato luogo a parametrizzazioni della viscosità per ristretti intervalli composizionali oppure semplicemente per composizioni sintetiche. Successivamente altri studi (Giordano et al., 2000; Giordano and Dingwell, 2003; Romano et al., 2003, Giordano et al., 2004) hanno focalizzato l'attenzione su materiali naturali molto più complessi. La produzione di dati di viscosità provenienti da centinaia di misure effettuate in un ampio intervallo di composizioni ha permesso la costruzione di modelli non Arrheniani basati su parametri composizionali, come la somma dei modificatori di struttura (SM, Giordano and Dingwell, 2003) oppure l'eccesso di alcali (AE, Giordano et al., 2006), che in parte prendono in considerazione le relazioni tra proprietà fisiche e struttura dei fusi, menzionate qui di sopra, o modelli puramente empirici (Hui and Zhang, 2007). Giordano and Dingwell (2003), hanno prodotto un modello anidro multicomponente che però evidenzia problemi per composizioni

peralcaline. Giordano et al. (2006) forniscono un altro modello, sempre anidro, che rappresenta un'implementazione rispetto al precedente. Tuttavia anch'esso evidenzia problemi per le composizioni peralcaline e inoltre considera la presenza costante di Fe^{2+} e Fe^{3+} al 50%. Attualmente esistono solo due modelli che prendono in considerazione la viscosità dei fusi silicatici naturali in presenza di acqua, il modello di Hui and Zhang (2007) ed il modello di Giordano et al. (2009). Entrambi i modelli rappresentano di certo un passo in avanti rispetto alle conoscenze precedenti, sebbene entrambi presentino delle limitazioni, che verranno discusse di seguito. Quindi, in definitiva, si può affermare che allo stato attuale non è ancora possibile produrre un unico modello che consideri l'influenza di tutte le variabili composizionali fin qui descritte.

2.4 Parametrizzazioni della viscosità

La prima parametrizzazione della viscosità per fusi silicatici multicomponente assumeva una dipendenza Arrheniana della viscosità dalla temperatura (Shaw, 1972; Bottinga e Weil, 1972). Successivi studi (Richet, 1984; Angell, 1985; Persikov, 1991; Richet & Bottinga, 1995; Baker, 1996; Hess & Dingwell, 1996; Toplis et al., 1997, Giordano and Dingwell, 2003; Russell et al. 2003; Giordano et al., 2006) hanno mostrato che la relazione Arrheniana e le espressioni derivate da essa (Shaw, 1972; Bottinga & Weill, 1972) sono insufficienti per descrivere la viscosità di fusi silicatici in ampi intervalli di temperatura e con bassi tenori di silice (es. Neuville et al., 1993).

Questa osservazione ad oggi è definitivamente accettata grazie alla produzione di dati sperimentali ottenuti tramite misure svolte su sistemi silicatici naturali multicomponente (Giordano e Dingwell, 2003; Giordano et al., 2003; Whittington et al., 2000; Whittington et al., 2001; Giordano et al., 2000; Hess e Dingwell, 1996; Dingwell et al., 1996; Dingwell et al., 1998 a, b, 2000; Hess et al., 2001; Bouhifd et al., 2004; Webb et al., 2004).

Per sopperire all'inadeguatezza dei modelli Arrheniani sono stati prodotti modelli empirici, utilizzando materiali sintetici, che inizialmente ricoprivano solo ristretti intervalli composizionali (Hess & Dingwell, 1996; Richet et al. 1996; Giordano et al. 2000, 2004; Whittington et al., 2000, 2001) e che sono stati poi successivamente estesi a ricoprire ampi spazi composizionali su sistemi multicomponente anidri (Giordano e Dingwell 2003; Russell e Giordano, 2005; Giordano et al. 2006) e idrati (Hui e Zhang, 2007; Giordano et al., 2009) grazie alla sempre più ampia disponibilità di dati sperimentali.

A dispetto del grande aumento del numero di contributi sperimentali e di modelli sul comportamento reologico dei magmi, un modello generale capace di descrivere l'andamento della viscosità al variare della composizione e del contenuto in volatili ancora non esiste.

Questo perché i modelli, pur nella loro validità generale, riportano risultati contraddittori per specifiche aree composizionali, (ad esempio per magmi per alcalini, o nel caso di magmi particolarmente ricchi in ferro) e la presenza di volatili non è stata ancora parametrizzata con sufficiente accuratezza. Il ruolo della speciazione dell'acqua non è stato ancora individuato, la presenza ed il ruolo degli altri volatili, come CO_2, F, Cl e specie contenenti S è ancora del tutto oscuro.

Qui di seguito vengono riportate diverse parametrizzazioni utilizzate per formulare modelli capaci di predire la variazione della viscosità in funzione della temperatura e della composizione chimica.

2.4.1 Legge di Arrhenius

L'equazione meglio conosciuta che descrive la dipendenza della viscosità di un liquido dalla temperatura è la legge di *Arrhenius*:

$$\log \eta = A_{Arr} + \frac{B_{Arr}}{T} \qquad \text{-2.10-}$$

dove A_{Arr} è il logaritmo della viscosità a temperatura infinita, B_{Arr} è il rapporto tra l'energia di attivazione E_a e la costante dei gas R; T è la temperatura assoluta.
Questa espressione è un'approssimazione di una equazione più complessa derivata da *Eyring absolute rate theory* (Eyring, 1936; Glastone et al., 1941). In questa teoria l'energia di attivazione (Kj/mole) è funzione della composizione e non della temperatura.
Usando la legge di Arrhenius, Shaw (1972) deriva un semplice modello per descrivere la viscosità di un fuso Newtoniano come la somma di contributi η_i dovuti ai singoli ossidi costituenti il fuso:

$$\ln \eta\,(T) = \sum_i x_i \ln \eta_i = \sum_i x_i \left(A_i + \frac{B_i}{T}\right) \qquad \text{-2.11-}$$

dove x_i indica la frazione molare dell'ossido i, mentre A_i e B_i sono costanti sperimentali del componente i.
Successivi studi (Richet, 1984; Persikov, 1991; Richet and Bottinga, 1995; Baker, 1996; Hess and Dingwell, 1996; Toplis et al., 1997) hanno mostrato che la relazione Arrheniana e le espressioni derivate da essa (Shaw, 1972; Bottinga and Weill, 1972) sono insufficienti per descrivere la viscosità di fusi in ampi intervalli di temperatura e con bassi tenori di silice (Neuville et al., 1993).

2.4.2 Legge di Tammann Vogel Fulcher

Un'altra descrizione adeguata della dipendenza della viscosità dalla temperatura è data dall'equazione empirica a tre parametri TVF (Vogel, 1921; Tammann and Hesse, 1926; Fulcher, 1925):

$$\ln \eta = A_{TVF} + \frac{B_{TVF}}{T - T_0} \qquad \text{-2.12-}$$

dove A_{TVF}, B_{TVF} e T_O sono costanti che descrivono rispettivamente il termine pre-esponenziale, la pseudo-energia di attivazione e la temperatura TVF.

In accordo con la formulazione di Angell (1985), l'Eq. 2.12 può essere riscritta:

$$\eta(T) = \eta_0^{\frac{DT}{T - T_0}} \qquad \text{-2.13-}$$

dove η_0 è il termine pre-esponenziale, D (l'inverso della fragilità F) è l'indice della fragilità e T_0 è la temperatura TVF, che è la temperatura alla quale la viscosità diverge.

Angell (1985) tramite il parametro D, definito come indice di fragilità, distingue due comportamenti estremi dei liquidi silicatici; forti *"strong"* e fragili *"fragile"* (Fig. 2.15). Alti valori di D corrispondono a liquidi "*strong*" e il loro comportamento si avvicina al caso. Mentre i liquidi *"fragile"* mostrano una forte variazione di viscosità con la temperatura.

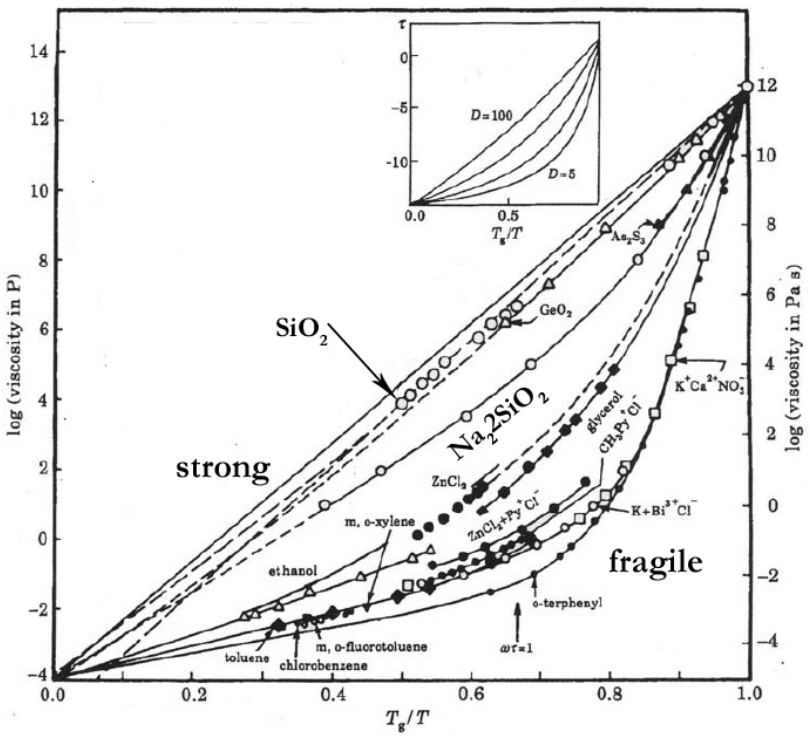

Figura 2.15: grafico arrheniano che indica il comportamento fragile e duttile (Angell 1985).

La classificazione *"strong – fragile"* è quindi usata per indicare la sensibilità del liquido a cambiamenti di temperatura. In particolare, mentre i liquidi "fragili" assumono facilmente diversi stati configurazionale se sottoposti a perturbazioni termiche, i liquidi "strong" mostrano una solida resistenza ai cambiamenti strutturali, anche se vengono applicate ampie variazioni di temperatura. Liquidi che sono strong glass formers, per esempio i materiali che presentano un reticolo covalente come SiO_2, resistono a questi cambiamenti. Così l'ammontare di entropia configurazionale nel liquido è relativamente piccola così come la variazione di calore specifico. I liquidi fragili, caratterizzati da legami non direzionali di tipo ionico o di van der Waals, hanno elevata entropia configurazionale nello stato liquido e quindi ΔC_p a T_g è grande.

2.4.3 S^{conf}: teoria dell'entropia configurazionale (Adam and Gibbs, 1965)

Come indicato precedentemente, una alternativa alla relazione di Arrhenius e a quella TVF, è quella che tiene conto della teoria dell'entropia configurazionale (Adam and Gibbs 1965; Richet 1984). L'applicazione di questa teoria alla viscosità dei magmi ad oggi trova un limite nella scarsità di dati relativi al calore specifico di fusi silicatici idrati (Baker 1996; Davis 1999).

Adam and Gibbs (1965) generalizzarono ed estesero un lavoro precedente di Gibbs and Di Marzio (1958) dove si utilizzava la teoria dell'entropia configurazionale (S_{conf}) per spiegare le proprietà di rilassamento di liquidi sovraraffreddati.

Adam and Gibbs (1965) suggerirono che il flusso viscoso in un liquido avviene attraverso il riarrangiamento cooperativo di gruppi di molecole nei liquidi, con una probabilità w(T): inversamente proporzionale al tempo di rilassamento strutturale τ:

$$w(T) = A^{-\frac{B_e}{T \cdot S_{conf}}} \qquad \text{-2.14-}$$

dove A (frequenza o fattore pre-esponenziale) e B_e sono dipendenti dalla composizione e in maniera trascurabile dalla temperatura rispetto al prodotto $T \cdot S_{conf}$. B_e è una costante proporzionale all'energia libera di Gibbs che impedisce l'arrangiamento cooperativo:

$$S_{conf}(T) = K_B \ln \Omega \qquad \text{-2.15-}$$

Dove K_B è la costante di Boltzmann e Ω rappresenta il numero di tutte le configurazioni possibili del sistema. Dato che il tempo di rilassamento strutturale τ è inversamente proporzionale alla probabilità *w(T)* che i gruppo di molecole hanno per riarrangiarsi, dall'Eq. 2.14 si ottiene:

$$\tau = A'^{\frac{B_e}{T \cdot S_{conf}}} \qquad \text{-2.16-}$$

dove A' rappresenta il tempo di rilassamento a temperatura infinita, ed è dell'ordine di 10^{-13} sec in quanto corrisponde alle vibrazioni atomiche che rimangono l'unico aspetto rilavante, di una struttura silicatica, a questa T.

Considerato un ipotetico liquido con S^{conf} pari a zero, le possibilità di scambio tra le diverse unità strutturali sono pari a zero. Di conseguenza la viscosità è pari a infinito. Nel caso in cui ci siano disponibili, per il liquido, solamente due configurazioni, è necessario che il riarrangiamento di tutte le unità strutturali avvenga contemporaneamente. In questo caso la probabilità che tale spostamento si verifichi è estremamente bassa, ma non pari a zero come nel caso precedente. All'aumentare dell'entropia configurazionale, l'arrangiamento cooperativo di unità strutturali può verificarsi con maggiore probabilità in regioni del liquido sempre più piccole. La viscosità

diminuisce, quindi, all'aumentare di S^{conf}. Di conseguenza il tempo di rilassamento strutturale è determinato dalla probabilità che ha un volume microscopico di subire variazioni configurazionali. Questa teoria fu usata come base per nuove formulazioni (Richet, 1984; Richet et al., 1986) negli studi di viscosità. Infatti questi autori dimostrarono che la teoria del rilassamento di Adam e Gibbs può essere applicata alla viscosità di fusi silicatici attraverso l'espressione:

$$\ln \eta = A_e + \frac{B_e}{T \cdot S_{conf}(T)} \qquad \text{-2.17-}$$

dove A_e è un termine pre-esponenziale, B_e relazionato alla barriera di energia potenziale che ostacola il riarrangiamento strutturale del liquido, e S_{conf} rappresenta la quantità degli stati dinamici permessi per riarrangiarsi nella nuova configurazione.
Assumendo che $S_{conf}(T_g)$ è costante al di sotto della transizione vetrosa, l'Eq. 2.17 può essere riscritta includendo il calore specifico configurazionale Cp^{conf} in funzione della T:

$$\ln \eta = A_e + \frac{B_e}{\left(S_{conf}(T_g) + \int_{T_g}^{T} \frac{Cp^{conf}}{T} dT\right) T} \qquad \text{-2.18-}$$

dove $S_{conf}(T_g)$ è l'entropia configurazionale del fuso alla transizione vetrosa.

2.5 Calore specifico ed Entropia configurazionale

Il calore specifico è una proprietà termodinamica di fondamentale importanza per effettuare modelli termici dei processi magmatici, per studiare gli equilibri di fase e, in generale, per lo studio delle proprietà fisiche dei liquidi silicatici. Tramite lo studio del calore specifico è possibile raccogliere informazioni sull'entropia configurazionale dei liquidi, che rappresenta un parametro chiave nella formulazione della teoria di Adam e Gibbs (1965).

Il calore specifico viene definito come la quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di una unità di massa di 1 °C. Nel sistema internazionale l'unità di misura è il J kg^{-1} K^{-1}. Questa grandezza dipende dalla composizione e dalla temperatura, ed è descritta dalla seguente equazione:

$$\left(C_p = \frac{dH}{dT}\right) \qquad \text{-2.19-}$$

dove H rappresenta l'entalpia.

Navrotsky (1995) indica che, per molti liquidi silicatici, il calore specifico di un liquido (C_{pl}) silicatico è indipendente dalla temperatura. Questo aspetto trova una sua importanza rilevante nella determinazione del calore specifico configurazionale, che verrà definito nelle prossime righe.

Molti modelli (Stebbins et al., 1984; Richet e Bottinga, 1985; Lange e Navrotsky, 1992; Courtial e Richet, 1993), assumono che il C_{pl} non varia con T, e viene espresso come funzione lineare di singoli calori specifici molari degli ossidi, indipendenti, oltre che da T, anche dalla composizione chimica totale. Per quanto riguarda il calore specifico di un vetro (C_{pg}), Stebbins et al. (1984) e Richet (1987) derivano delle equazioni empiriche in grado di parametrizzare Cpg come funzione lineare dei Cp parziali molari degli ossidi. All'aumentare della T gli atomi della struttura di un vetro divengono sempre più eccitati e questo si riflette in un aumento del C_{pg}.

In alcuni casi, ad esempio per liquidi aluminosilicatici e in particolar e per quelli contenenti elementi alcalini, il calore specifico non risulta essere una semplice sommatoria dei C_p parziali molari dei singolo ossidi moltiplicati per le rispettive frazioni molari. Si osservano comportamenti non ideali per quel che riguarda specialmente Al_2O_3 (Stebbins et al., 1984; Richet e Bottinga 1984a,b; Richet e Neuville 1992). Per questo motivo l'assunzione di un mixing ideale dei singoli ossidi non può essere generalizzato a tutti i liquidi silicatici. Ad oggi non è ancora chiaro quale sia

l'intervallo composizionale dove è possibile affermare che il mixing ideale sia valido, come non è del tutto chiaro quale siano, microscopicamente, i motivi che introducono dei termini di mixing. Trovare risposte per questi casi è di importanza rilevante per creare dei modelli in grado di parametrizzare le proprietà termodinamiche dei liquidi silicatici.

Per quanto riguarda il calore specifico parziale molare dell'acqua i dati ad oggi sono insufficienti. Casey et al. (1976) riporta il C_p^{H2O} (78 J/mol K) vetri aventi composizioni chimica SiO_2 con un contenuto in acqua fino a 1200 ppm. Maschmeyer(1980) indica il C_p^{H2O} pari a 87 J/mol K per vetro silicato contenente 6% di H_2O. Bouhifd et al. (2006) riportano dati per una fonolite, albite, trachite e leucogranito sintetici indicando che il calore specifico parziale molare dell'H_2O è pari a 85 J/mol K. Inoltre forniscono anche il C_p molare dell'acqua molecolare e di OH- pari rispettivamente a 41 ± 14 e 153 ± 18 J/mol K.

Aumentando la temperatura di un vetro, si osserva un graduale aumento del Cp fino al raggiungimento della transizione vetrosa.

Una volta giunti alla transizione vetrosa, si osserva una brusca variazione nella curva di calore specifico (Fig.2.16), la cui estensione riflette la fragilità del liquido (Angell, 1985, 1988).

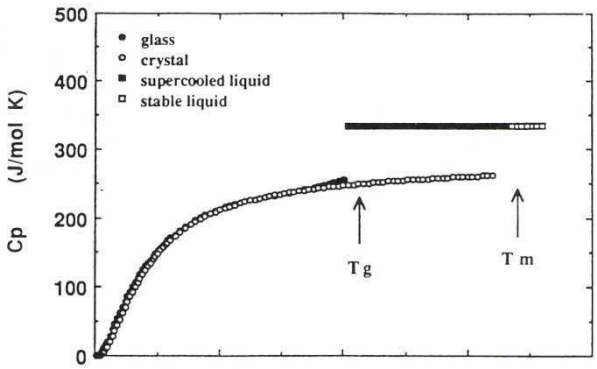

Fig. 2.16: Calore specifico di un cristallo, vetro e un liquido di composizione $CaMgSi_2O_6$ (Navrotsky, 1994).

Il Cp e S^{conf} hanno entrambi una grande importanza per quanto riguarda i modelli termodinamici utilizzati per studiare il raffreddamento di camere magmatiche, i processi di cristallizzazione e i processi eruttivi. Entrambi questi parametri termodinamici variano in funzione delle composizione chimica e della temperatura. Inoltre il Cp^{conf} fornisce informazioni sulla variazione della S^{conf} in funzione della temperatura che, a sua volta, influenza tutte le proprietà di rilassamento dei fusi silicatici tra le quali la più importante è la viscosità.

2.5.1 Calore specifico vibrazionale e configurazionale

Nei solidi la posizione degli atomi è determinata dai minimi di potenziali atomici. In Fig. 2.17 viene riportato come i minimi energetici nei quali sono posizionati gli atomi siano separati da barriere che hanno diverse altezze e forme. Ipotizziamo di cedere del calore al vetro: a basse temperature l'aumento di T che si registrerebbe è associato all'aumento di energia vibrazionale, tramite l'aumento dell'ampiezza delle vibrazioni degli atomi che costituiscono il reticolo del vetro. Il C_p in questione è di sola natura vibrazionale e il materiale si comporta come un solido. Continuando a cedere altro calore al vetro si avrà ad un certo momento il superamento, da parte degli atomi, delle barriere di energia potenziale che separano i diversi stati configurazionali. L'atomo raggiunge l'energia necessaria per passare da una posizione ad un'altra, quindi da una configurazione ad un'altra; in altre parole, il sistema passa dallo stato solido (caratterizzato esclusivamente da vibrazioni degli atomi intorno a posizioni fisse) allo stato liquido (caratterizzato dalla possibilità di movimento degli atomi in diversi stati configurazionali). Una volta verificata questa variazione configurazionale, si osserverà un eccesso di C_p rispetto al $C_p^{vibr.}$. Questo è il contributo configurazionale, C_p^{conf} che rappresenta la parte di calore fornito ad un corpo per innalzare la temperatura, e che è utilizzato per aumentare il potenziale energetico (e non l'energia vibrazionale). Tale contributo configurazionale, necessariamente positivo, permette l'identificazione dello stato liquido. La transizione vetrosa può quindi essere interpretata come *onset* dell'esplorazione da parte della materia di nuove posizioni caratterizzate da più alti valori di potenziale atomico (Goldstein, 1969).

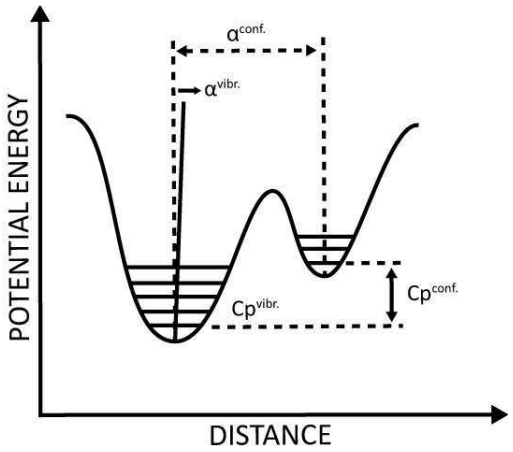

Figura 2.17: Rappresentazione schematica del potenziale interatomico di una sostanza amorfa. Le frecce indicano le variazioni di energia o i minimi di energia associati al contributo vibrazionale o configurazionale del calore specifico. Le

frecce indicano anche il contributo vibrazionale e configurazionale del coefficiente di espansione termica associato alle distanze interatomiche $\alpha = \frac{1}{r}\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_P$.

Come sottolineato nel paragrafo precedente, in un vetro la capacità termica è determinata dalla distribuzione dell'energia cinetica lungo dei livelli energetici vibrazionali. Per questo motivo, nei vetri, si definisce che la capacità termica è di tipo vibrazionale e viene indicata come C_{pg}.

Nei sistemi silicatici è possibile assumere che la transizione vetrosa (passaggio dallo stato solido amorfo allo stato liquido) si verifica quando il calore specifico del vetro C_{pg} (T_g), aumentando all'aumentare della T, si avvicina al limite armonico di Dulong Petit di 3R/g atom, dove R rappresenta la costante dei gas ideali. Questa correlazione è stata inizialmente dimostrata da Haggerty et al., 1968 e successivamente dimostrata da Richet e Bottinga (1986) e da Martens et al. (1987). Questo limite infatti rappresenta il valore massimo del calore specifico di un vetro a volume costante (C_v) e descrive il limite teorico, per una mole di sostanza, per il quale si hanno solo ed esclusivamente gradi di libertà vibrazionali (stato solido). Il modello si basa infatti sull'assunto che la temperatura in un solido, a livello microscopico, è determinata dall'ampiezza delle vibrazioni reticolari del solido.

Dato che i vetri silicatici hanno una piccola espansione termica, il calore specifico a pressione costante (C_p) e quello a volume costante (C_v) differiscono di meno di 1%. Per questo motivo questo limite armonico è applicabile anche alla variazione di C_p in funzione della T. Nonostante differenze significative nella forza di legame relative a delle variazioni composizionali, i silicati esibiscono la transizione vetrosa al raggiungimento del limite Dulong - Petit.

La misura termodinamica di questi cambiamenti configurazionali, tra vetro e liquido, è data dal calore specifico configurazionale C_p^{conf}, che rappresenta l'energia necessaria, non per aumentare la temperatura, ma per raggiungere un nuovo equilibrio configurazione al variare di T. C_p^{conf} deriva dalla differenza tra il C_p del liquido misurato ed il C_p vibrazionale del liquido. Nel caso di sistemi silicatici si assume che il C_p vibrazionale non vari in modo significativo al di sopra della temperatura di transizione vetrosa (Richet e Bottinga, 1986). Quindi:

$$C_p^{conf}(T) = C_{pliq}(T) - C_{pg}(T_g) = C_{pliq}(T) - 3R \qquad \text{-2.20-}$$

dove C_{pliq} (T) è il C_p del liquido alla temperatura T e C_{Pg} (Tg) è la capacità termica del vetro alla temperatura di transizione vetrosa. Tramite l'Eq. 2.20 è possibile determinare per via calorimetrica il calore specifico configurazionale del liquido. Come indicato nel precedente capitolo, il calore specifico configurazionale assume un ruolo fondamentale nella formulazione della teoria di Adam & Gibbs (1965). Infatti tramite questa teoria è possibile relazionare la fragilità dei fusi alla dipendenza dalla temperatura dell'entropia configurazionale, a sua volta determinata dalla capacità termica configurazionale (Richet, 1984).

L'eq. 2.20 indica che la capacità termica configurazionale (Cp^{conf}) è approssimata alla differenza tra la capacità termica del liquido misurato C_{pliq} e C_{pg} (T_g) che altro non è che il limite Dulong – Petit. Per questo motivo la dipendenza dalla composizione del C_{pliq} e del Cp^{conf} è la medesima (Mysen and Richet, 2005).

Il calore specifico configurazionale dei liquidi silicatici è stato investigato da numerosi autori e si sono individuate specifiche dipendenze composizionali. Mentre per molti sistemi silicatici e aluminosilicatici si riscontra una variazione lineare del Cp^{conf} con la composizione, in altrettanti casi sono stati osservati deviazioni dalla linearità e quindi contributi non ideali.

In generale, Il Cp^{conf}, sia in fusi silicatici sia in fusi aluminosilicatici, aumenta con il diminuire del contenuto in silice (REF, e anche Bouhifd et al., 1998, Toplis et al., 2001). Inoltre il Cp^{conf} non dipende significativamente dalla temperatura e varia praticamente in modo lineare con la composizione nelle soluzioni silicatiche SiO_2 – Li_2O, Na_2O, CaO e BaO. Mentre per quanto riguarda il sistema binario SiO_2 – K2O si registra un aumento del Cp^{conf} con la temperatura e una variazione rispetto alla composizione non è lineare.

A parità di contenuto in SiO_2 , inoltre, il Cp^{conf} aumenta all'aumentare della carica Z del catione e al diminuire del suo raggio (Stebbins et al., 1982; Richet and Bottinga, 1985, Webb, 2008).

Solvang (2002) e Solvang et al. (2005) studiano il Cp^{conf} di un serie di fuso CaO-Al_2O_3-SiO_2 aventi un contenuto costante di SiO_2 pari a 50% mol, mostrando che il Cp^{conf} aumenta da 7 e 24 J mol^{-1} K^{-1} al diminuire del rapporto CaO / Al_2O_3 nel fuso compreso tra 50 CaO – 50 SiO_2 e 25 CaO – 25 Al_2O_3 – 50 SiO_2.

Bouhifd et al. (2008) determinano l'effetto dell'acqua sul Cp^{conf} per dei liquidi aluminosilicatici sintetici di composizione albitica, fonolitica e trachitica. Osservano che il Cp^{conf} è positivamente correlato al contenuto in acqua. L'incremento è essenzialmente provocato dall'effetto dell'acqua

sul calore specifico del vetro che diminuisce sensibilmente rispetto al limite armonico Dulong – Petit di 3 R g atom^{-1} K^{-1}.

2.5.2 Determinazione per via calorimetrica dell'entropia configurazionale

Nel precedente paragrafo è stato definito il calore specifico configurazionale come l'energia necessaria per far si che nella sistema silicatico avvengano delle variazioni strutturali. La misura che esprime l'estensione degli stati configurazionali è definita come entropia configurazionale (S^{conf}) ed è definita, a partire da Cp^{conf}, come segue:

$$S^{conf}(T) = S^{conf}(T_g) + \int_{T_g}^{T} \frac{C_p^{conf}}{T} dT \qquad \text{-2.21-}$$

Tramite questa equazione è possibile calcolare la variazione dell'entropia configurazionale in funzione della temperatura. Per ottenere questo dato è necessario determinare S^{conf} (T_g). l'entropia configurazionale del liquido congelata alla transizione vetrosa (S^{conf} (T_g)) è pari all'entropia residua di un vetro a 0 K.

$$S_g(0) = S^{conf}(T_g) \qquad \text{-2.22-}$$

L'entropia residua può essere determinata da misure sia di calore specifico che da misure dirette di entropia di fusione, come mostrato in Fig. 2.18 per la composizione $CaMgSi_2O_6$.

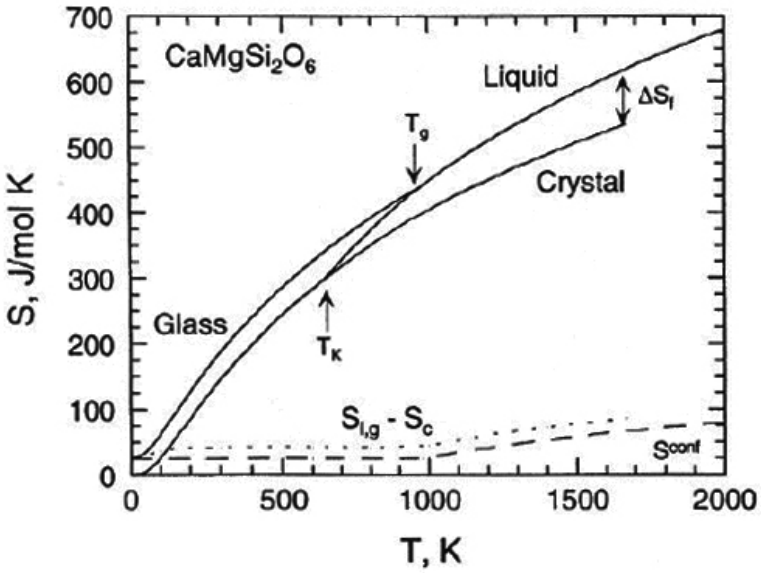

Figura 2.18: Entropia di un vetro ($S_{l,g}$) di un cristallo (S_c) aventi composizione diopsidica ($CaMgSi_2O_6$). Viene inoltre riportata l'entropia configurazionale (S^{conf}). Da notare come la differenza di entropia tra un liquido e un cristallo non è uguale all'entropia configurazionale di un liquido, differendo di circa il 50%. Questo perché l'entropia vibrazionale di un liquido differisce molto da quella di un cristallo (Richet and Neuville 1992).

Il calcolo, che si basa sulla terza legge dell'entropia delle fasi cristalline, è possibile esclusivamente per composizioni per le quali si conosce la temperatura di cristallizzazione congruente all'equilibrio e l'entalpia di cristallizzazione:

$$S^{conf}\left(T_g\right) = S_g(0\ K) = \int_0^T \frac{C_{pc}}{T} dT + \Delta S_m + \int_{T_m}^{T_g} \frac{C_{pl}}{T} dT + \int_{T_g}^{0} \frac{C_{pg}}{T} dT \qquad \text{-2.23-}$$

Dove T_m e ΔS_m (in figura riportato come ΔS_f) rappresentano rispettivamente la temperatura di equilibrio e l'entropia di fusione, e C_{pc} è il calore specifico del cristallo. Combinando le ultime tre equazioni è possibile infine ottenere l'entropia configurazionale ad una data T:

$$S^{conf}(T) = S^{conf}\left(T_g\right) + \int_{T_g}^{T} \frac{C_p^{conf}}{T} dT \qquad \text{-2.24-}$$

Osservando questa equazione si capisce come il contributo dell'entropia residua è importante a temperature vicine a T_g. A più alte temperature, tale contributo rappresenta solo un piccola parte dell'entropia configurazionale.

In conclusione vengono indicati due limiti che rendono impossibile la determinazione, per via calorimetrica, di S^{conf}:

-L'Eq. 2.23 $S_g(0) = S^{conf}(T_g)$ è applicabile ai soli liquidi che mostrano fusione congruente.

-Osservando la Fig. 2.17, si capisce che l'entropia residua sia una piccolissima quantità relativa alla differenza tra due quantità molto più grandi. Quindi la determinazione dell'entropia configurazionale esclusivamente per via calorimetrica, laddove possibile, è soggetta ad un errore consistente.

Un'altra opzione, scelta in questo lavoro, è quella di determinare S^{conf} tramite misure di viscosità per tutte le composizione silicatiche naturali.

2.6 Proprietà volumetriche dei liquidi silicatici

Conoscere la variazione della densità di liquidi silicatici in funzione della temperatura, pressione e composizione chimica è un aspetto fondamentale per lo studio dei processi magmatici. Una opportuna conoscenza del volume, e dell'espansività termica dei liquidi silicatici, è alla base di ogni studio che ha come obiettivo quello di comprendere ogni variazione di densità e la costruzione di equazioni di stato PVT.

Il primo studio che ha parametrizzato la variazione della densità di fusi silicatici, a pressione ambiente, è quello di Bottinga and Weil, 1970. In questo studio gli autori, ipotizzano che il volume del liquido è uguale alla somma del volume dei singoli ossidi che costituiscono il fuso, secondo questa relazione:

$$V_{liq}(T) = \sum X_i V_i (T) \qquad -2.25-$$

Dove $V_{liq}(T)$ rappresenta il volume molare del liquido, X_i la frazione molare e V_i è il volume parziale molare dell'ossido i del fuso. Questa parametrizzazione presuppone che il volume parziale molare dei singoli ossidi sia indipendente dalla composizione. Nel 1982 Bottinga et al. proposero, per quanto riguarda il volume molare di Al_2O_3, una dipendenza lineare dalla composizione causata da variazioni strutturali nel fuso associate alla presenza di Al_2O_3.

Successivamente Lange and Carmichael (1987) grazie all'aumento della qualità delle misure (misure svolte tramite la tecnica Double bob) e alla quantità di dati a disposizione, dimostrarono per composizioni multicomponente senza ferro che il volume del liquido può essere descritto con una funzione lineare della composizione (Eq.6.1) con la sola eccezione del TiO_2.

Secondo Dingwell and Brearley (1998), Fe_2O_3 è un altro componente con volume molare parziale dipendente dalla composizione complessiva del fuso silicatico. Questo perché il Fe^{3+} è in grado di occupare sia i siti tetraedrici che quelli ottaedrici.

L'espansività termica dei liquidi è legata alla vibrazione molecolare provocata dall'aumento di temperatura. Nel caso del legame covalente Si - O, l'aumento della temperatura provoca effetti trascurabili sull'espansività termica. Il meccanismo più importante che regola l'espansività nei fusi silicatici è la variazione dell'angolo di legame Si - O - Si. I fusi ricchi in silice presentano una bassa espansività rispetto a fusi contenenti alluminio, questo perché il legame Al-O-Si è più soggetto a

effetti termici rispetto al legame Si - O - Si. Infatti dV_{SiO2}/dT è praticamente zero, mentre dV_{Al2O3} / dT è 2.62 * 10^{-3} cm^3 $mol^{-1}K^{-1}$.

Per quanto riguarda i cationi alcalini e alcalino terrosi si osserva una relazione tra l'aumento della forza di campo, definita come $Z/(r)^2$ dove Z è la carica del catione e r il suo raggio, e la diminuzione dell'espansività termica (Shannon and Prewitt, 1969). Lange and Carmichael (1990) hanno svolto delle misure di densità su quattro diversi liquidi silicatici naturali (Ugandite, Tholeiite, Andesite e Riolite peralcalina) in funzione di T e della fugacità di ossigeno. Hanno osservano che liquidi poveri in SiO_2 e ricchi in alcali e Fe_2O_3 mostrano una maggiore espansività termica. L'effetto dell'aumento di SiO_2 dall'Andesite alla Riolite sull'espansività termica è bilanciato dall'elevato contenuto in alcali di quest'ultima composizione.

Potuzak et al. (2006a) calcolano i volumi parziali molari e l'espansività termica di diversi campioni all'interno del sistema An-Wo-Geh in un ampio intervallo di T. Alla luce dei risultati presentati, osserva che nei sistemi binari e ternari l'espansività termica sia indipendente dalla T, in un intervallo compreso tra T_g e $T_{liquidus}$.

Potuzak et al. (2006b) per la prima volta determinano l'espansività di tre liquidi multicomponente naturali (basalto dell'Etna, tefrifonolite del Vesuvio 1631 e una basanite dello Slapany) in un ampio intervallo di T (298 – 1803 K). L'espansività termica molare a $T_{supercooled}$ varia da 16.86 ± 0.48 10^{-4} cm^3 mol^{-1} K^{-1} per il basalto/basanite, a 18.99 ± 0.48 48 10^{-4} cm^3 mol^{-1} K^{-1} per il trachibasalto, e 20.98 ± 0.62 10^{-4} cm^3 mol^{-1} K^{-1} per la tefrifonolite.

Ogni modello che ha come obiettivo quello di descrivere la densità dei fusi silicatici in funzione della composizione, T e P, deve contenere, al suo interno, informazioni riguardanti il volume parziale molare di H_2O e CO_2. Questo perché nei magmi acqua e anidride carbonica possono raggiungere elevate concentrazioni.

Purtroppo i dati relativi al volume molare parziale dell'acqua e della CO_2 nei vetri e liquidi silicatici sono molto scarsi e quindi i risultati non sono conclusivi.

Per i vetri, Richet et al. (2000) confermano quanto riportato da Burnham e Davis (1971) a T e P ambiente, fornendo un volume parziale molare dell'acqua pari a 12 cm^3 mol^{-1}.

Per i liquidi gli unici dati esistenti in letteratura sono quelli di Ochs e Lange (1997, 1999) e di Bouhifdt et al. (2001). Ochs e Lange (1997, 1999) riprendendo dati di HP e HT di Burnham e Davis (1971), dimostrano che l'acqua si comporta come gli altri ossidi esibendo un volume molare parziale, indipendente dalla composizione, pari a 22.9 cm^3 mol^{-1} ad una T di 1273 K e pressione

ambiente. Tuttavia, il loro modello si basa su esperimenti limitati dal punto di vista composizionale e di intervallo di temperatura considerato.

Bouhifd et al. (2001) riportano misure svolte su una fonolite sintetica idrata, tramite dilatometro, in un intervallo di T compreso tra temperatura ambiente e 50°C sopra T_g. Il volume molare dell'acqua risulta indipendente dal contenuto in acqua sia per il vetro che per il liquido, con valori di 11 cm^3 mol^{-1} e 17.1 cm^3 mol^{-1} rispettivamente a 300 e 800K. Viene anche riportato il valore di espansività termica molare dell'acqua nel vetro (8 10^{-5} K^{-1}) e nel liquido (36.5 10^{-5} K^{-1}).

Spera and Bergman (1980) hanno determinato il volume molare parziale della CO_2 per diverse composizioni (Albite, Jadeite, Nephelina, Andesite, Tholeiite e Olivina Melitite). Gli autori forniscono un valore di VCO_2 di 33.4 cc/mol che sembra rimanere costante per un ampio spettro di composizioni nonostante diversi contenuti di CO_2 molecolare e CO_3^2.

Stolper and Holloway (1988) derivano inoltre valori di VCO_2 in liquidi basaltici a partire da dati di solubilità, utilizzando una tecnica simile a quella di Spera and Bergman (1980). Il VCO_2 presentato da Stolper and Holloway (1988), per liquidi basaltici, è di 33 cm^3 mol^{-1}in accordo con quello presentato da Spera and Bergman (1980).

Bourgue e Richet (2001) riportano dati relativi ad un liquido silicatico sintetico ricco in potassio. Gli autori mostrano che la densità del vetro diminuisce all'aumentare della concentrazione di CO_2, indicando un volume molare di CO_2 nel vetro pari a 25.6 cm^3 mol^{-1}. Per quanto riguarda l'espansività termica del liquido (α) contenente CO_2 gli autori affermano che l'apporto della CO_2 è scarso fornendo α = 12.3 10^{-5} K^{-1}. Per quanto riguarda l'acqua, in un liquido avente composizione fonolitica, il coefficiente di espansività termica del liquido è di 36.5 10^{-5} K^{-1}.

Concludendo è stato mostrato che sebbene il numero di indagini sperimentali sulle proprietà volumetriche dei magmi sia in aumento, tali studi sono effettuati per la maggior parte su sistemi sintetici semplici. Inoltre, nonostante l'effetto sulla variazione di densità di fusi silicatici da parte dell'acqua sia maggiore rispetto a quello della CO_2, quest'ultimo non può essere trascurato. In particolare per quanto riguarda i magmi fortemente sottosaturi; in questi fusi silicatici, infatti, la CO_2 presenta un'elevate solubilità e quindi può svolgere un ruolo determinante nella rapida ascesa di questi magmi verso la superficie. Si rende quindi necessaria la determinazione diretta di queste proprietà in sistemi multicomponente naturali di specifico interesse.

3. Metodologia sperimentale

3.1 Materiali di partenza

Al fine di indagare le proprietà fisico – chimiche dei fusi silicatici naturali, ed in particolare la loro variazione in funzione della composizione chimica e dei volatili, sono stati scelti materiali di partenza naturali omogeneamente distribuiti in un diagramma TAS (Fig. 3.1).

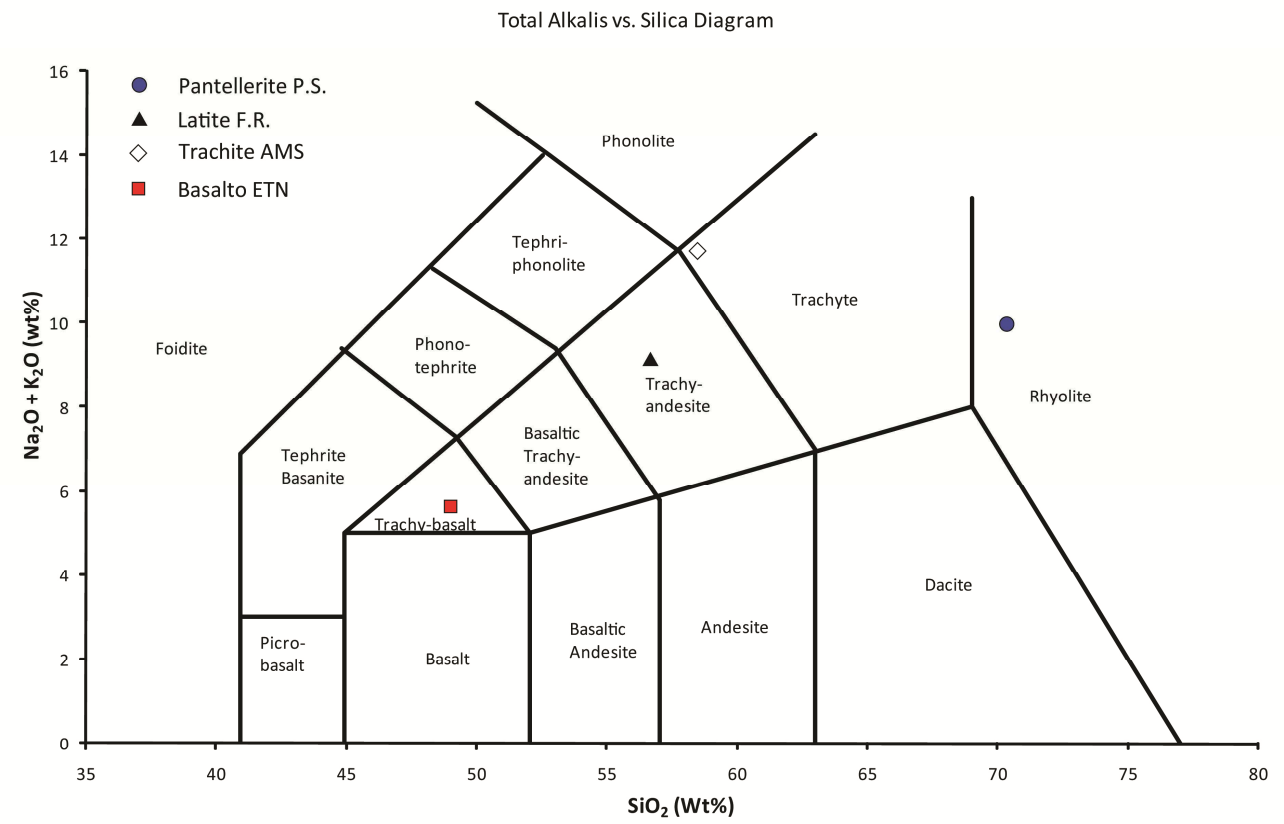

Fig 3.1: Diagramma TAS per i campioni naturali utilizzati in questo studio.

Per meglio classificare i campioni utilizzati in questo studio è necessario richiamare altri due diagrammi. La latite di Fondo Riccio e la trachite di Agnano Montespina, caratterizzate da una composizione chimica alta in potassio, vengono riportate in Fig.3.2 nek diagramma Peccerillo e Taylor, (1976). Per quanto riguarda la classificazione della pantellerite, in Fig.3.3 viene riportato il diagramma di Mac Donald (1972) FeO vs Al_2O_3 relativo alle pantellerite e comenditi.

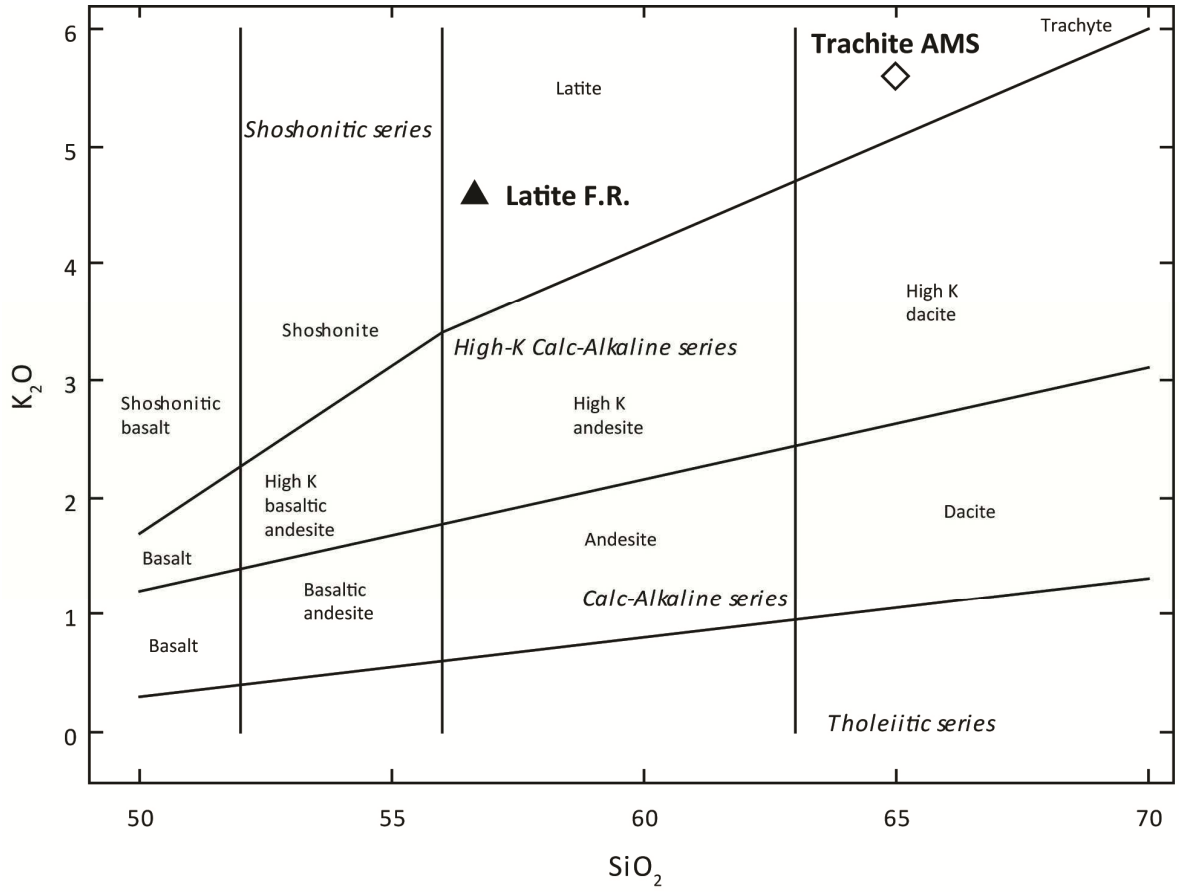

Fig. 3.2: Grafico SiO_2 vs K_2O Peccerillo e Taylor (1976) relativo alla latite di Fondo Riccio.

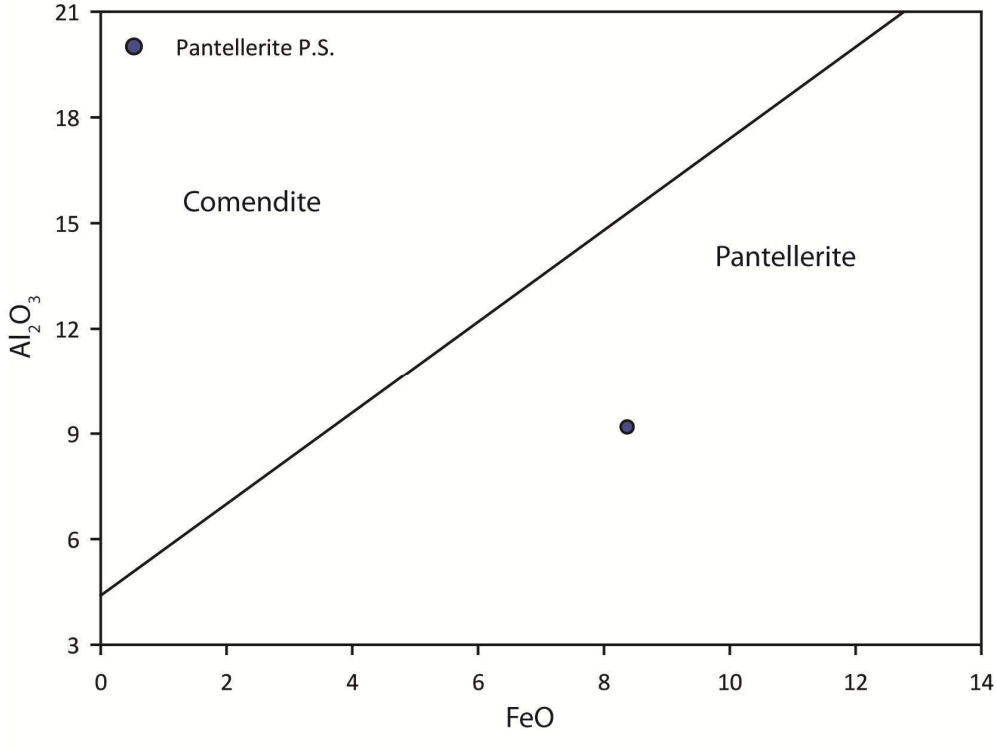

Fig. 3.3: Grafico FeO vs Al_2O_3 Mac Donald (1974) relativo alla pantellerite di Punta Spadillo.

La distribuzione chimica dei campioni presi in esame è rappresentativa di diversi fenomeni eruttivi osservabili nei sistemi vulcanici. Una composizione basica (basalto), caratterizzata da bassa viscosità, caratteristica di un vulcanismo essenzialmente effusivo, e tre diverse composizioni più evolute rappresentative di fenomeni vulcanici sempre più esplosivi (latite, pantellerite e trachite).

La prima composizione è rappresentata da un trachibasalto dell'Etna appartenente all'eruzione 1991-1993, proveniente dal flusso lavico in Val Calanna a circa 6.5 Km dalla bocca eruttiva (Calvari et al., 1994). L'eruzione del 1991-1993 rappresenta una delle eruzione più durevoli e volumetricamente importanti degli ultimi 3 secoli (Calvari et al., 1994; Armienti et al., 1994). Il campione analizzato mostr un indice di porfiricità compreso traa 30 e 33 vol.%, anche se valori più bassi sono stati trovati nelle due colate laviche emesse alla base del Cratere di Sud Est (19 vol.%) e valori più alti sono stati registrati sporadicamente nel campo lavico della Valle del Bove (~ 35 vol.%). La fase più abbondante è rappresentata da plagioclasio (17-20 vol.%), seguita da olivina e clinopirosseno (6-11 e 2-4 vol.% rispettivamente).

La latite di Fondo Riccio appartiene ad un'eruzione esplosiva (9.5 ka) di tipo stromboliano verificatasi in un centro eruttivo situato nel versante occidentale del complesso vulcanico del monte Gauro, nella caldera dei Campi flegrei (Cannatelli et al., 2007). Il deposito è costituito da livelli cineritici e scoriacei (Di Vito et al., 1999). Questo prodotto rappresenta la composizione meno evoluta se comparata con gli altri prodotto eruttati nell'area flegrea. Contiene come componenti principali clinopirosseni e plagioclasi, mentre olivina e biotite sono meno abbondanti.

La terza composizione analizzata in questo lavoro è la riolite peralcalina di Punta Spadillo, situata lungo la costa Nord dell'isola di Pantelleria dove affiorano colate laviche porfiriche (Fig.X.4). Il campione di partenza, una lava pantelleritica, appartiene al domo di Khaggiar, datato 5.5 ka (Civetta et al., 1984, 1988), che costitusce l'ultima sequenza eruttiva del VI ciclo di attività di Pantelleria (10-4 ka, Civetta et al., 1984 ;Orsi et al., 2003). L'edificio è costituito alla base da un domo di lava interessato da un collasso settoriale (Mahood and Hildreth, 1986) a cui cono associate colate laviche a bassa densità che hanno raggiunto distanze fino a 2 km.

La lava di Punta Spadillo è chimicamente una pantellerite, con circa 65-68% in SiO_2, 7% di FeO_{tot} e 8-10% di Al_2O_3 (Tab. 1-1). In sezione sottile essa appare una lava vacuolare (10% di vacuoli), porfirica e glomeroporfirica; con un grado di porfiricità di circa 40%, contentente i seguenti fenocristalli: 30% anortoclasio; 5% clinopirosseno egirinaugitico; 3% cossirite; 1.5% fayalite; 0.5% magnetite. La pasta di fondo è feltrosa/ialopilitica, con ca. 40% di vetro e ca. 60% di microliti, quasi

tutti di anortoclasio, con sporadici microliti di clinopirosseno e cossirite. Non contiene né anfibolo né quarzo modali.

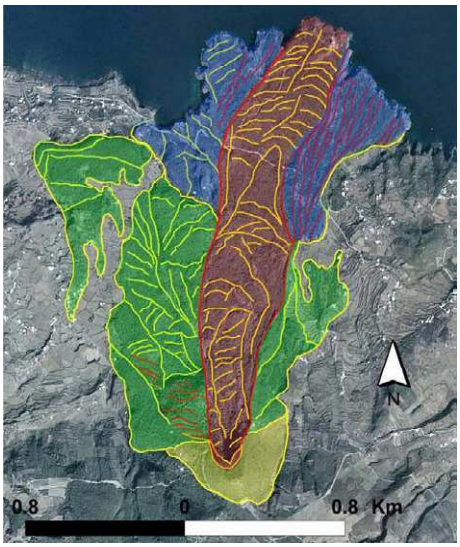

Fig 3.4: Località di campionamento della lava di Punta Spadillo (Isola di Pantelleria).

La Trachite di Agnano Montespina (4.1 ka) appartiene ad un'eruzione esplosiva avvenuta nella zona di Agnano, localizzata nel settore NE del blocco risorgente della caldera dei Campi Flegrei. Questa eruzione rappresenta l'evento di magnitudo maggiore verificatosi negli ultimi 14.9 ka nell'area flegrea, di fatto si stima che un'area di circa 200 km^2 fu investita da flussi piroclastici. Il volume complessivo dell'eruzione è stimato intorno a 1.2 km^3. L'eruzione di tipo pliniana-subpliniana ha prodotto una sequenza complessa di depositi di ricaduta alternati a depositi freatomagmatici e surge (De Vita et al., 1999; Piochi et al., 2008). E' composta da pomici da angolari a sub-arrotondante e frammenti di litici. Le pomici variano da grigio a a grigio scuro e variano da microvescicolate con vescicole allungate ad ampiamente vescicolate. Sono abbondantemente porfiriche con fenocristalli di feldspato, pirosseno e biotite.

3.2 Misure Sperimentali

La roccia di partenza (~100 grammi) è stata polverizzata, posizionata in un crogiolo e portata a fusione ad una temperatura di 1400°C in un forno *Nabertherm* $MoSi_2$ fino ad ottenere una completa omogeneizzazione e perdita di volatili. Successivamente il fuso è stato raffreddato in aria in modo tale da ottenere un vetro che successivamente è stato analizzato tramite una microsonda per ottenere le diverse composizioni chimiche.

Utilizzando questo materiale di partenza sono stati prodotti campioni contenenti volatili, con 4 differenti tenori in H_2O e CO_2 per ciascuna composizione iniziale, mediante sintesi ad alta pressione e temperatura. E' stata utilizzata un'autoclave a riscaldamento interno ad una temperatura variabile tra 1100 e 1200°C ed una pressione di 4Kbar.

La densità a temperatura ambiente dei diversi campioni, con e senza volatili, è stata misurata utilizzando il principio di Archimede

Per verificare sia l'effettivo tenore in H_2O e CO_2 delle sintesi idrate che l'eventuale perdita in volatili dopo le misure, sono state utilizzate le tecniche Karl-Fischer- Tritation (KFT) e FTIR (Fourier-transform-infrared).

La misure di bassa viscosità ($10^{-0.5}$ – 10^5 Pa sec) sono state effettuate in un intervallo di temperatura compreso tra 1050 e 1430 °C in un cilindro concentrico. Le misure di alta viscosità da 10^8 a $10^{12.5}$ Pa sec in condizioni di bassa temperatura (da 350°C a 820°C), dove la cinetica di cristallizzazione ed essoluzione è significativamente ridotta, sono state svolte tramite un dilatometro verticale *Setaram* opportunamente modificato per ottenere una configurazione di micropenetrazione. Lo stesso strumento è stato utilizzato per le misure di espansività sui diversi campioni. Le misure calorimetriche (T_g e C_p) sono state svolte utilizzando un Calorimetro a scansione differenziale (DSC). Di seguito sono descritte in dettaglio le metodologie analitiche adottate.

3.2.1 Microsonda

Le analisi chimiche dei vetri prodotti dalla fusione ad alta temperatura sono state effettuate tramite una microsonda SX50, equipaggiata con 5 spettrometri WDS e uno spettrometro EDS presso il CNR – Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria di Roma. Le analisi sono state

svolte utilizzato le seguenti condizioni operative: 15 Kv tensione di accelerazione del fascio, 15 ηA corrente del fascio, 10 µm diametro del fascio. Utilizzando i seguenti standard: Wollastonite per Si e Ca; Ortoclasio per K; Jadeite per Na; Corindone per Al; Magnetite per Fe; Rutilo per Ti; Periclasio per Mg; Mn metallo per Mn; Cr metallo per Cr; Apatite per P.

3.2.2 Sintesi con volatili

Sono stati sintetizzati, per ciascuna composizione, quattro campioni con contenuti in acqua variabili da 0.3%, a 6.2% wt%. Le capsule in platino prodotte hanno un diametro di 3 mm e una lunghezza 13 mm (Fig. 1-1) e sono state prodotte presso l'*Institut des Sciences de la Terre d'Orlèans, CNRS/INSU-Universitè d'Orlèans-Universitè Francois Rabelais*. Le capsule relative ai campioni di pantellerite sono state prodotto presso l'*Institute für Mineralogie - Universität Hannover*.

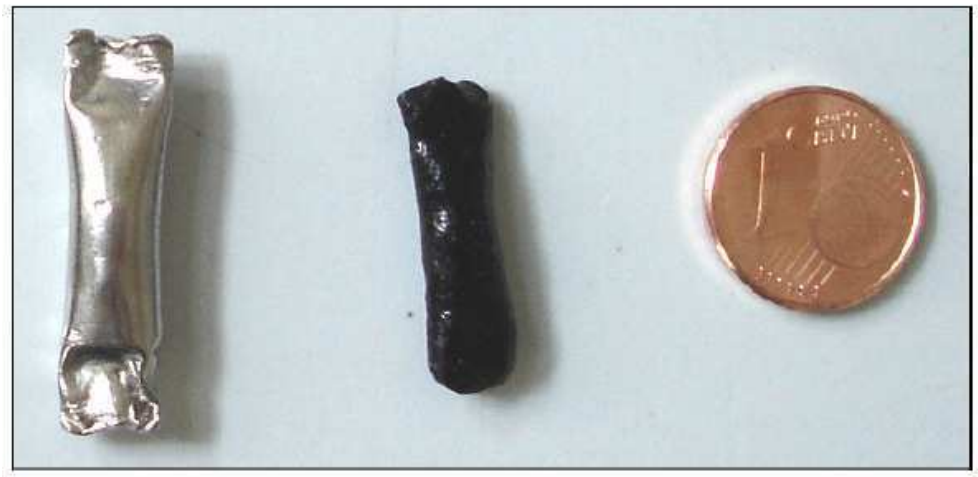

Figura 3.4: capsula in platino dopo un esperimento. Al centro: materiale sintetizzato idrato.

Le sintesi sono state effettuate, presso il dipartim in un'autoclave a riscaldamento interno (IHPV, internal heated pressure vessel) ad una temperatura variabile tra 1100 e 1200°C ed una pressione di 4Kbar. Successivamente i campioni sono stati raffreddati istantaneamente in aria evitando così la formazione di cristalli.

La IHPV può raggiungere 1500 ± 10 K in un intervallo di pressione di 1-10 ± 0.02 Kbar. L'autoclave consiste in un involucro tubolare di metallo ad alta resistenza meccanica le cui estremità sono chiuse da una serie di guarnizioni metalliche necessarie per evitare perdite di pressione. Il forno a

resistenza (solitamente una spirale di filo di Pt o W) è posto internamente al corpo dell'autoclave e quindi sottoposto a pressione insieme al campione ed agli elementi elettrici di riscaldamento e controllo.

Il diametro esterno del cilindro varia da 15 a 30 cm mentre il diametro interno e' compreso tra 2.5–5 cm. La camicia dell'autoclave deve essere costantemente raffreddata (tramite una serpentina esterna) in modo da aumentare la resistenza del metallo alla pressione interna. Attraverso i dadi di chiusura dell'autoclave passano le connessioni elettriche, le termocoppie di controllo e i tubi che portano la pressione, trasmessa in questo caso da un gas inerte (Ar, CO_2, N). Una pompa con intensificatore inietta il gas all'interno dell'autoclave.

3.2.3 Densità

La densità a temperatura ambiente dei diversi campioni è stata misurata utilizzando il principio di Archimede, impiegando una bilancia Semimicro MS105 Mattler Tolede insieme ad etanolo. Le misure sono state eseguite su campioni precedentemente raffreddati con un tasso di raffreddamento noto.

Il peso di ogni campione è stato misurato inizialmente in aria e poi in etanolo. La densità del vetro (ρ_{glass}) è stata calcolata tramite questa relazione:

$$\rho = \frac{[\rho_{etanolo}(T) * m_{aria}]}{[m_{aria} - m_{etanolo}]} \qquad \text{-3.1-}$$

dove m_{aria} e $m_{etanolo}$ rappresentano rispettivamente il peso del campione in aria e immerso nell'etanolo. Per ogni campione sono state effettuate almeno 3 misure. $\rho_{etanolo}$ rappresenta la densità dell'etanolo alla temperatura di misure. I dati ottenuti tramite questa misura hanno una precisione di 0.001 g/cm^3.

3.2.4 Titolazione Karl-Fischer (KFT)

Successivamente alle sintesi idrate sono state effettuate misure tramite titolazione Karl-Fischer (Lindner and Rupert, 1969; Turek et al., 1976; Farzaneh and Troll, 1977; Westrich, 1987) presso l'*Institute für Mineralogie - Universität Hannover* allo scopo di misurare il reale contenuto in acqua nei vetri. Il vantaggio nell'utilizzare questo metodo risiede nella scarsa quantità di materiale necessario per ottenere un risultato di elevata qualità (ca. 20 mg). E' il miglior metodo per determinare il contenuto di acqua contenuto nei minerali e nei vetri (e.g. Holtz et al., 1992, 1993, 1995; Behrens et al., 1996; Ohlhorst et al., 2001).

Non sono necessari standards per calibrare lo strumento, ogni giorno vengono controllate le condizioni dell'apparato tramite la perdita di acqua da una polvere di muscovite. Il tasso di riscaldamento utilizzato per riscaldare è tra 50-100°C/min. Una rappresentazione schematica di un apparato KFT è dato in Fig. 3-5.

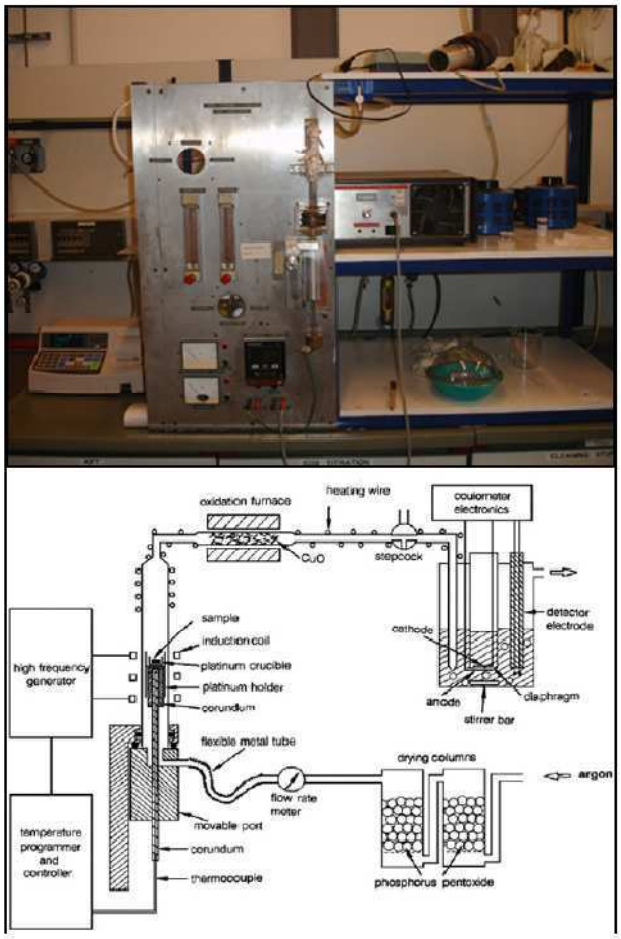

Figura 3.5: Schema di un apparato KFT di Behrens et al. (1996).

Per svolgere la misura vengono preparati singoli frammenti di vetro (10-30 mg) vengono posizionati in un crogiolo dove il vetro è riscaldato fino a 1300°C utilizzando un generatore ad alta frequenza (Fa. Linn, HTG 1000/1.3). La temperatura è misurata con una termocoppia (di tipo S) $Pt/Pt_{90}Rh_{10}$ posta 3 mm al di sotto del campione.
L'acqua liberata dal vetro è quindi trasportata da un flusso d'argon nella cella di titolazione dove reagisce con iodio generato elettrodinamicamente dall'anodo, secondo la reazione:

$$I_2 + SO_2 + H_2O \leftrightarrow 2HI + SO_3 \qquad \text{-3.2-}$$

Lo iodio generato è in proporzione diretta alla quantità di elettroni prodotti, secondo la legge di Faraday:

$$2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e^- \qquad \text{-3.3-}$$

una mole di I_2 reagisce quantitativamente con una mole di acqua e quindi 1 mg di acqua è equivalente a 10.71 coulombs. In base a questo principio, il tenore in acqua viene direttamente determinato dalla quantità di elettricità richiesta per l'elettrolisi. Tale quantità è misurata con un elettrometro (Mitsubishi CA 05, Hannover). La titolazione inizia da 4 a 6 minuti dopo l'avvio del riscaldamento e dure approssimatamene tra 7 e 10 minuti.

3.2.5 Misure di spettroscopia (FTIR)

Sono state effettuate delle misure di spettroscopia FTIR, presso il laboratorio di spettroscopia del dipartimento di Geologia di Roma Tre, allo scopo di quantificare il contenuto e la speciazione sia di H_2O che CO_2, prima e dopo le misure sperimentali. Le misure sono state eseguite misure presso il laboratorio di microspettroscopia FTIR del dipartimento di scienze Geologiche, tramite un microscopio FTIR *NicPlan*. Il microscopio è dotato di un detector MCT raffreddato ad idrogeno. Lo spessore dei campioni analizzati è compreso tra 100 e 500 µm. Per ogni campione sono stati acquisiti circa 5 spettri, corretti tramite una linea di base di tipo lineare o di tipo polinomiale del terzo ordine (Ohlhorst et al., 2001).
Il contenuto totale di H_2O e la speciazione sono stati calcolati utilizzando le due bande 4500 e 5200 cm^{-1}, attribuite rispettivamente allo stiramento (*stretching*) e piegamento (*bending*) dello ione OH^-

e della molecola di acqua (Scholze, 1960; Stolper 1982; Newmann et al., 1986), tramite la legge Beer - Lambert:

$$c_{mol\,H_2O} = \frac{18.02\,A_{mol\,H_2O}}{d \cdot \rho \cdot \varepsilon_{H_2O}} \qquad c_{OH^-} = \frac{18.02\,A_{OH^-}}{d \cdot \rho \cdot \varepsilon_{OH^-}}$$

dove $c_{mol\,H_2O}$ e c_{OH^-} rappresentano rispettivamente la concentrazione dell'acqua molecolare e dello ione OH^- espressa come wt%, 18.02 è il peso molecolare dell'acqua, $A_{mol\,H_2O}$ e A_{OH^-} indicano il l'altezza del picco di assorbimento a 5200 e 4500 cm^{-1}, d lo spessore del campione espresso in µm, ρ la densità espresso in gl^{-1}, ε_{H_2O} e ε_{OH^-} i coefficienti di assorbimento lineare molare espressi in l $mole^{-1}$ cm^{-1}.

3.2.6 Viscosità ad alta temperatura (T>1000°C)

Il vetro di partenza è stato inserto in un crogiuolo cilindrico ($Pt_{80}Rh_{20}$, 5.1 cm di altezza, 2.56 cm diametro interno, 0.1 cm spessore) e portati a fusione. La viscosità ad alta temperatura e pressione ambiente è stata misurata tramite l'utilizzo di un cilindro concentrico *Anton Paar RheolabQC*, seguendo la procedura di Dingwell (1986, 1989a,b) (Fig. 3.6), presso il laboratorio di vulcanologia sperimentale del dipartimento di Geologia dell'Università di Roma Tre.

La parte sommitale dello strumento a cilindri concentrici aziona un'asta (*spindle*) che ruota su se stessa con una velocità angolare costante. Tale velocità viene variata ogni volta che si inizia una nuova misura (da 0.5 a 100 rpm). L'esperimento consiste nel misurare il momento torcente esercitato sull'asta dal campione fuso. Il dispositivo di registrazione (Brookfield model RVDT - Rotary Variable Displacement Transducer) è posto sempre nella parte sommitale. L'equazione utilizzata per calcolare la viscosità (η) è la seguente:

$$\eta = \frac{\text{torque} \cdot \left(-\frac{r^2_{spindle}}{r^2_{crogiuolo}} \right)}{4\pi l \Omega r^2_{spindle}} \qquad \text{-3.3-}$$

dove l rappresenta la profondità di immersione dello spindle nel fuso silicatico e Ω la velocità angolare.

Lo strumento viene calibrato con un vetro Soda-Lime-Silica NBS No.710 la cui viscosità in funzione della temperatura è conosciuta. Il cilindro concentrico può determinare viscosità a pressione ambiente tra 10^{-1} e 10^{5} Pa sec con una precisione ± 0.05 log10 Pa sec. Dopo aver effettuato le misure di viscosità ad alta temperatura i fusi sono stati raffreddati rapidamente in modo tale da evitare la cristallizzazione. Da questi vetri sono ottenute delle carote (8 mm di diametro) che hanno costituito il materiale di partenza per produrre poi le sintesi idrate.

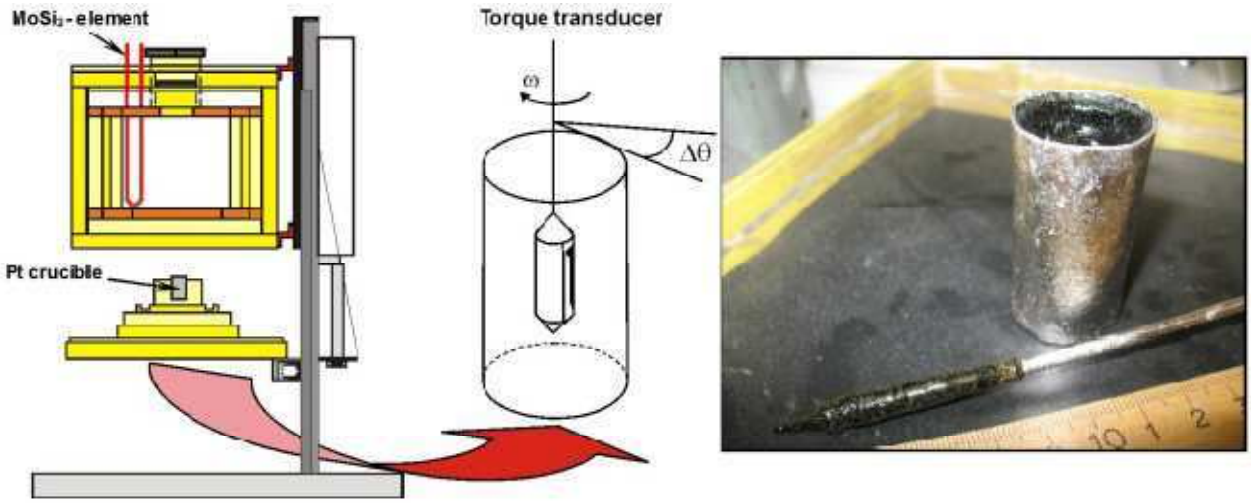

Figura 3.6: Schema di un cilindro concentrico (sinistra). A destra una foto del crogiuolo di misura e dello spindle dopo una misura.

3.2.7 Viscosità a bassa temperatura (T<820°C)

Le misure di alta viscosità sono state effettuate sui campioni sintetizzati utilizzando la tecnica della micropenetrazione, in un intervallo di temperatura compreso tra 350°C e 820°C a pressione ambiente. L'intervallo di viscosità misurato è compreso tra 10^{8} e $10^{12.5}$ Pa sec. a partire dal vetro, presso il laboratorio di vulcanologia sperimentale del dipartimento di Geologia dell'Università di Roma Tre.

La tecnica di micropenetrazione (Hess et al., 1995a; Hess, 1996) consiste nel determinare il tasso con il quale un'asta (*indeter*) con terminazione emisferica in iridio penetra dall'alto verso il basso sulla superficie lucidata del campione. Le misure sono state effettuate usando un dilatometro verticale *Setaram*. Il campione è posizionato all'interno di una camera riscaldata e attraversata da argon (Fig. 3.7).

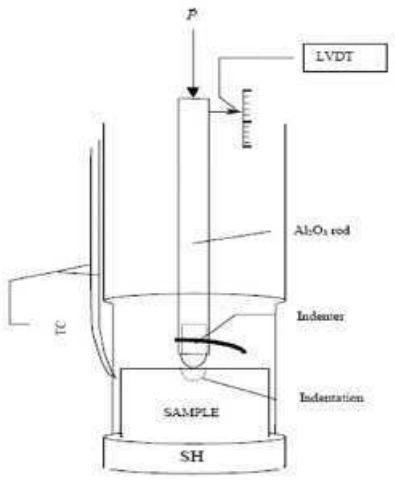

Figura 3.7: Dilatometro utilizzato per le misure di viscosità

Nell'altra estremità è presente un trasduttore (LVDT) che trasforma il movimento dell'asta in una differenza di potenziale elettrico. La viscosità assoluta è determinata tramite la seguente equazione (Pocklington, 1940; Tobolsky & Taylor, 1963):

$$\eta = \frac{0.1875 * P * t}{r^{0.5} * \alpha^{1.5}} \qquad \text{-3.4-}$$

dove 0.1875 è una costante geometrica, P è la forza applicata, r è il raggio dell'indenter, t è il tempo di penetrazione e α è la profondità di penetrazione. La forza applicata per effettuare le misure è di 1.2 N. L'errore strumentale è di ± log10 0.06 Pa s.

Questa tecnica permette di determinare viscosità fino a 1100°C in un intervallo di $10^{8.5}$ e 10^{12} Pa s evitando problemi di vescicolazione. Un vantaggio nell'utilizzare questa tecnica è che necessita di piccole quantità di campione. I campioni idrati possono arrivare da avere uno spessore fino a 1mm. Per correggere queste differenze negli spessori vengono effettuate delle correzioni empiriche determinate misurando diversi standard (sodium-calcium-silica glass of the Deutsche Glastechnische Gesellschaft - DGG) con spessori di 0.5mm e 1mm. 50

I campioni si riscaldano con un tasso di 25 K/min. fino ad una temperatura di 100 K inferiore a quella della misura e negli ultimi 100 K con un tasso di 5°C/min. A questo punto si attendono 10 minuti alla stessa temperatura per permettere alla struttura di rilassarsi. Successivamente si rilascia l'asta per favorire la penetrazione dell'asta nel campione e quindi effettuare la misura. Per ogni campione sono state effettuate almeno 3 misure in un intervallo complessivo di circa 100 °C

al di sopra della temperatura di transizione vetrosa partendo dal valore più alto di temperatura e scendendo successivamente di 30°C per ogni misura. La temperatura di transizione vetrosa è stata determinata per via dilatometrica. I dati di penetrazione ottenuti dalla misura sono stati elaborati usando un software di Hess, 1996 (dil802V © by Bahr Thermoanalyse Gmbh). Essoluzioni o altri processi cinetici possono essere identificati osservando la geometria dei tracciati.

3.2.8 Dilatometria

Le misure sono stata svolta utilizzando un dilatometro *Setaram Setsys*, presso il laboratorio di vulcanologia sperimentale del dipartimento di Geologia dell'Università di Roma Tre. Il campione viene posizionato all'interno di una camera riscaldata e attraversata da Argon. Questa tecnica permette di determinare l'espansività termica di cilindri di vetro, tramite l'utilizzo di un'asta di silicio poggiata sulla superficie del campione. Questo strumento permette di variare il peso esercitato dall'asta sul campione cilindrico. Per le misure di espansività è stato impostato un peso pari a 2 grammi. Tale peso assicura il contatto tra il campione e l'asta ed allo stesso tempo assicura una libera espansione al campione stesso.

Il campione viene riscaldato dalla temperatura ambiente fino a circa 50°C al di sopra della T_g. Durante questa fase un trasduttore (LVDT) trasforma il movimento dell'asta in una differenza di potenziale elettrico tramite il quale è possibile misurare lo spostamento di alcuni µm. Il movimento dell'asta è stato calibrato rispetto ad uno standard rappresentato da un cristallo di zaffiro. I dati di espansività di riferimento sono presi dal National Bureau of Standards. Le misure vengono effettuate riscaldando il campione una prima volta di 5 K/min fino a circa 50°C al di sopra della Tg, permettendo così il rilassamento strutturale del liquido sovra raffreddato. Successivamente viene completata la misura riscaldando nuovamente il campione a 5 K/min. Tramite quest'ultima misura si ottiene la variazione in lunghezza relativa $\delta L / L_0$ (dove δL è l'incremento della variazione in lunghezza ad una data T e L_0 è la lunghezza iniziale) in funzione della temperatura.

Il coefficiente di espansione termica lineare viene calcolato a partire da questi dati:

$$\alpha_{lin} = \frac{1}{L_0}\frac{\delta L}{\delta T} \qquad \text{-3.5-}$$

Considerando il vetro silicatico come un materiale isotropico, Il coefficiente di espansione termica di volume (α_{volume}) è pari a 3 volte α_{lin}.

I volumi molari dei diversi liquidi sovraraffreddati sono stati determinati combinando le misure di espansività con quelle calorimetriche, assumendo che il rilassamento del volume e quello dell'entalpia siano equivalenti nell'intervallo di transizione vetrosa (Webb et al., 1992). Questa tecnica si rende necessaria perché non è possibile misurare direttamente l'espansività termica dei liquidi sovraraffreddati a causa della deformazione viscoso che si registra subito dopo l'attraversamento della regione di transizione vetrosa (Fig 3.8).

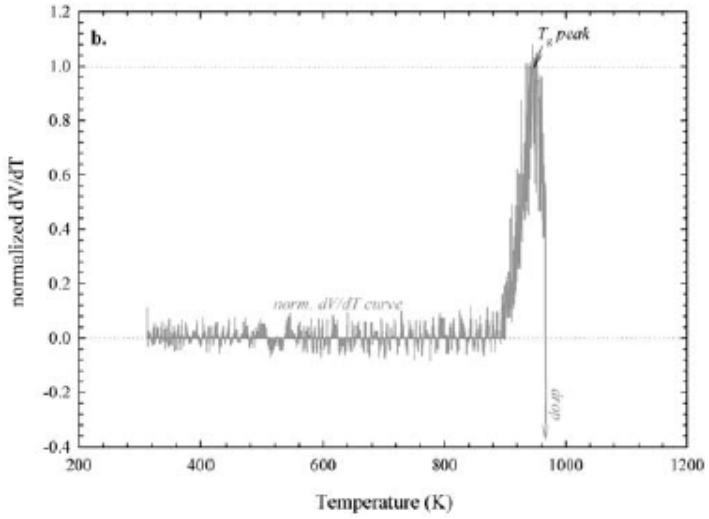

Figura 3.8: Curva di espansività normalizzata (da cambiare)

Utilizzando questo metodo è così possibile confrontare l'andamento della variazione del Cp in funzione della T con quello dell'espansività, nella regione di transizione vetrosa. Tale confronto permette di ricostruire l'effettivo andamento della curva di espansività termica dalla quale è possibile ottenere il volume del liquido sovraraffreddato (Potuzak and Dingwell, 2006).

L'equazione utilizzata è la seguente:

$$V_{liq}(T) = V_{glass}(300K) \exp\left[\alpha_{glass}(T_{liq} - 300) + \alpha_{liq}(T - T_{liq})\right]$$

Dove α_{glass} e α_{liq} sono rispettivamente i coefficienti di espansività termica molare del vetro e del liqudo. T_{liq} rappresenta la temperatura di rilassamento del liquido.

3.2.9 Calorimetria

La temperatura di transizione vetrosa (T_g) e il calore specifico (C_p) dei campioni anidri, contenenti H_2O e CO_2 sono stati misurati utilizzando un calorimetro a scansione differenziale (DCS Netzsch 404C, Fig.3.9), presso il laboratorio di vulcanologia sperimentale del dipartimento di Geologia dell'Università di Roma Tre . La calorimetria a scansione differenziale è una tecnica di analisi termica che registra le variazioni di entalpia del materiale in esame in funzione della temperatura, od in funzione del tempo a temperatura fissata. La sua versatilità trae origine dal fatto che la maggior parte delle trasformazioni fisiche o delle reazioni chimiche producono variazioni di energia nel sistema.

Il principio di funzionamento della DSC si basa sulla richiesta di uguaglianza tra le temperature del riferimento e del campione; per questo motivo le unità riscaldanti e i sensori di temperatura sono incorporati, distintamente, nei portacampioni. La differenza nelle temperature rivelata dai sensori fornisce un segnale di correzione per le potenze delle unità di riscaldamento incaricate di realizzare la coincidenza tra le temperature. La differenza tra le energie fornite dai riscaldatori è quindi misurata e registrata come funzione lineare del tempo e della temperatura. D'altra parte, un circuito di controllo della temperatura media confronta il valor medio fra le temperature rivelate sul campione e sul riferimento con quella selezionata dal programmatore di temperatura. Questa tecnica calorimetrica è quindi in grado di misurare la velocità differenziale di flusso di calore, coincidente a pressione costante con la variazione di entalpia, ed il segnale registrato fornisce l'andamento del calore specifico C_p al variare della temperatura.

Una varietà di informazioni possono essere ricavate da adeguate analisi di curve DSC, in particolare, per transizioni del prim'ordine le temperature iniziali e finali dell'evento termico, la temperatura del picco massimo, la quantità di materiale coinvolta nella transizione e, per transizioni di tipo vetroso, la determinazione del valore di T_g (Andreozzi 1997).

La procedura sperimentale comporta tre steps successivi: inizialemente si effettua una linea di base (entrambi i crogiuoli Pt-Rh vuoti), poi una misura dello standard (un crogiuolo vuoto e uno contenente zaffiro) e infine la misura del campione (un crogiuolo vuoto e uno contenete il campione). Come riferimento per il calore specifico dello standard di zaffiro sono stati utilizzati i dati forniti da Robie et al. (1979).

I campioni di vetro (circa 50mg) sono stati lucidati per permettere un contatto ottimale con la base del crogiuolo. Durante le misure è stato impiegato un flusso di Azoto (20 lt/min). Il calorimetro è stato calibrato in un intervallo di temperatura compreso tra 25 e 1000°C. La precisione della

misura è di circa ±0.7% per i dati relativi al vetro e di circa ±2% per quelli del liquido sovraraffreddato. L'accuratezza è di ±1% per il vetro e di ±3% per il liquido sovraraffreddato.

Per ogni campioni sono state effettuate 3 diverse misure a 3 diversi tassi di riscaldamento: 20 – 10 e 5 K/min. La prima misura viene svolta riscaldando il campione a 20 K/min fino a circa 50 gradi dopo la transizione vetrosa. Questo permette un completo rilassamento della struttura silicatica. Successivamente il campione viene raffreddato a 20 K/min fino a temperatura ambiente. A questo punto è possibile iniziare le 3 misure a 3 diversi tassi di riscaldamento precedentemente indicati. I valori di T_g vengono riferiti al picco della curva di C_p.

Le misure effettuate al calorimetro sono state utilizzate anche per valutare il verificarsi di essoluzione di volatili, o cristallizzazione, durante le misure di viscosità a bassa T.

Fig. 3.9: Schema di un apparato KFT di Behrens et al. (1996). (da cambiare)

4 Risultati delle misure sperimentali

4.1 Analisi chimiche e contenuto in volatili

In Tab. 1 vengono riportate le analisi chimiche e il contenuto in acqua dei campioni utilizzati per le misure sperimentali svolte in questo lavoro. In Fig. 4.1 viene riportato un grafico TAS (Le Bas et al., 1986) relativo ai 4 campioni anidri di partenza.

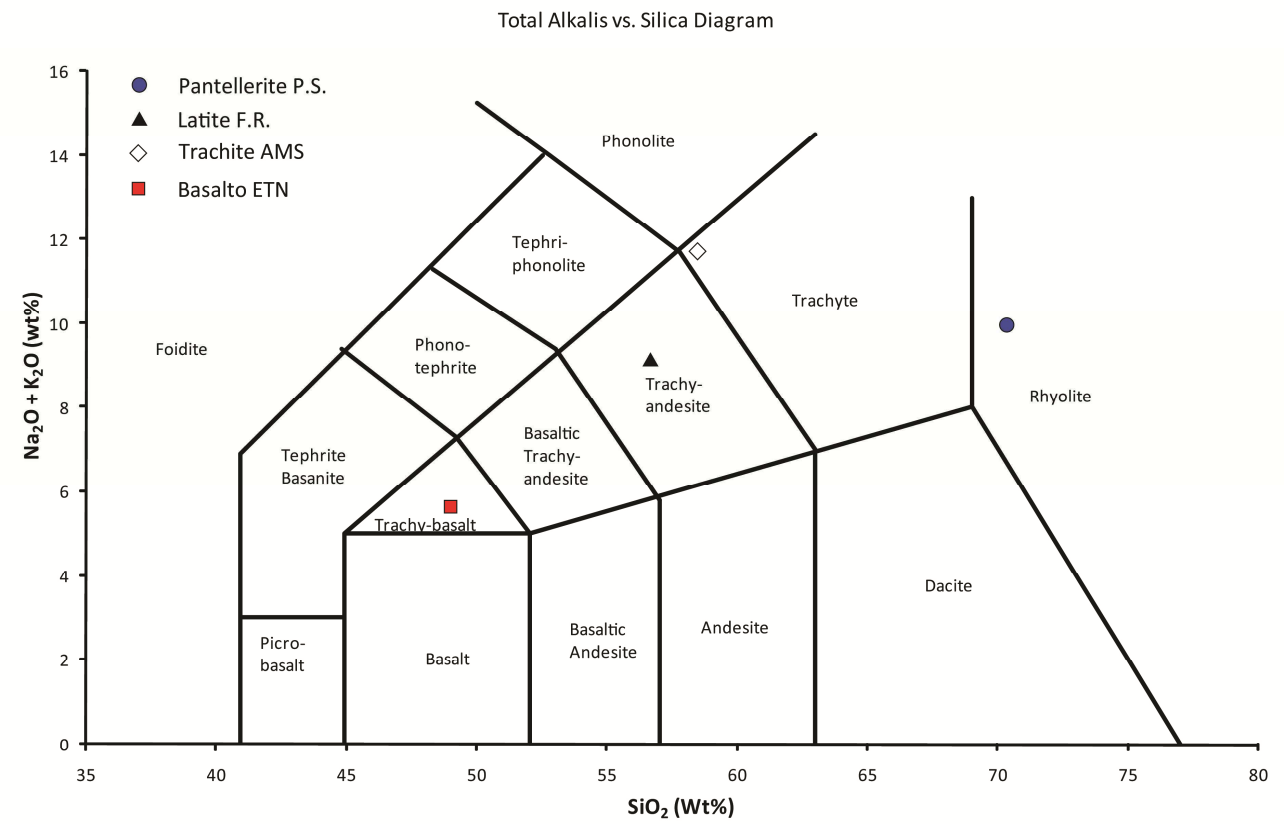

Fig 4.1: Grafico TAS relativo alle analisi chimiche dei campioni utilizzati in questo studio.

Le quattro diverse composizioni chimiche hanno un contenuto in silice che varia da 49 wt% (basalto) a 70.35 wt% (pantellerite). Come mostrato nel capitolo precedente vengono riportati anche i diagrammi Peccerillo e Taylor (1976) per la latite di Fondo Riccio (Fig.4.2) e quello di Mac Donald (1972) per la pantellerite (Fig.4.3).

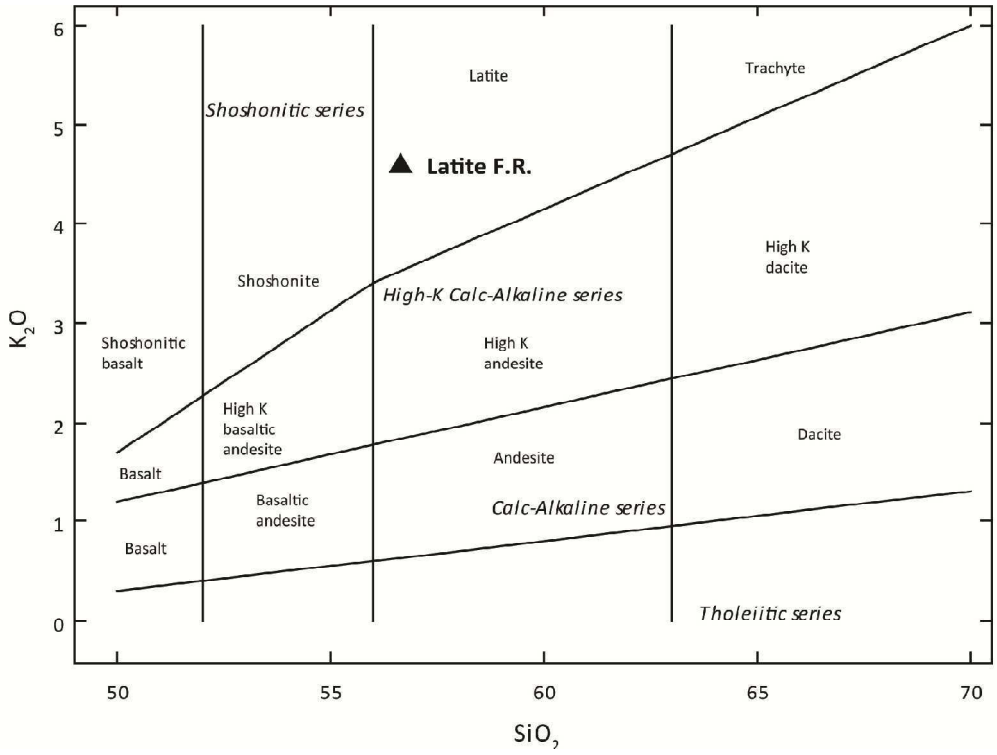

Fig 4.2: Grafico SiO_2 vs K_2O Peccerillo e Taylor (1976) relativo alla latite di Fondo Riccio.

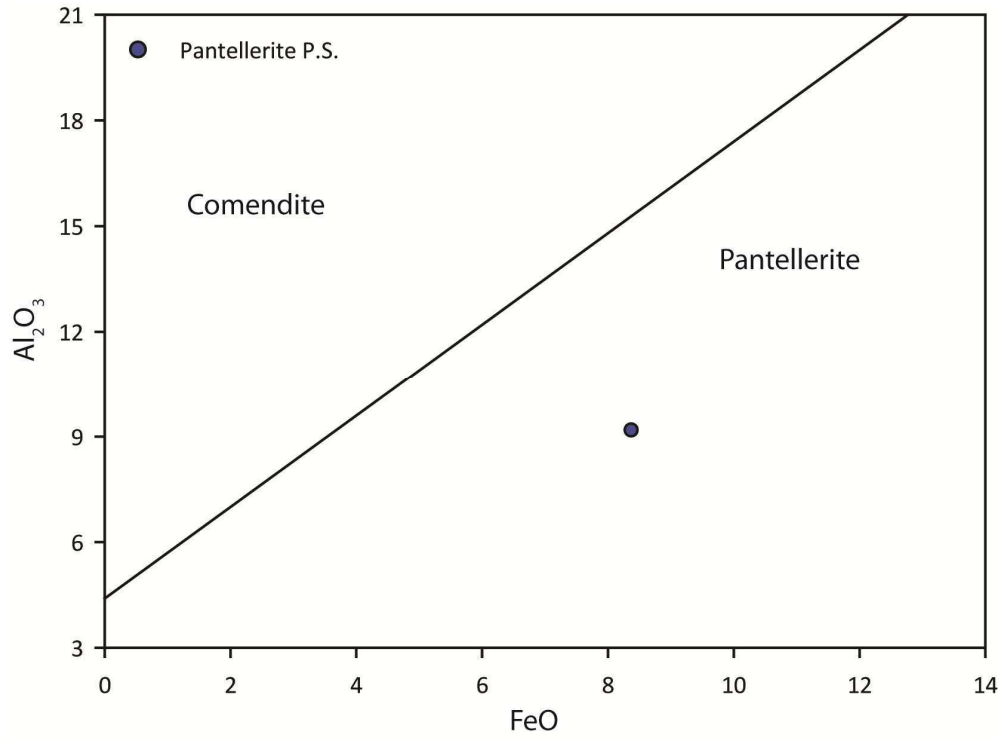

Fig 4.3: Grafico FeO vs Al_2O_3 Mac Donald (1974) relativo alla pantellerite di Punta Spadillo.

Utilizzando le analisi chimiche sono stati calcolati dei parametri composizionali riportati in Tab. 1-1: **NBO/T** (numero di ossigeni non ponte per tetraedro definito in mol% da Mysen, 1988), **SM**

Tabella 1.

(a)

wt %	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO_{TOT}	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	BaO	Cr_2O_3	H_2O (KFT)
Pantellerite dry	70.35 (±0.20)	0.49 (±0.04)	9.15 (±0.05)	-	5.54 (±0.15)	3.40 (±0.11)	0.39 (±0.06)	0.08 (±0.02)	0.58 (±0.05)	5.87 (±0.08)	4.10 (±0.08)	0.03 (±0.00)	-	-	0.02 (±0.00)
Pantellerite 0.72	69.89	0.49	9.09	-	5.50	3.37	0.38	0.08	0.57	5.83	4.07	0.04	-	-	0.72 (±0.04)
Pantellerite 1.16	69.56	0.51	9.08	-	5.07	3.75	0.38	0.08	0.59	5.76	4.02	0.02	-	-	1.16 (±0.02)
Pantellerite 2.11	68.67	0.49	9.00	-	4.05	4.77	0.36	0.06	0.60	5.82	4.02	0.04	-	-	2.11 (±0.05)
Pantellerite 3.55	68.43	0.49	8.94	-	3.82	4.81	0.39	0.08	0.57	5.17	4.02	0.03	-	-	3.55 (±0.04)
Trachite AMS dry	58.46 (±0.19)	0.40 (±0.05)	18.64 (±0.05)	4.57 (±0.07)	-	-	0.10 (±0.01)	1.48 (±0.03)	4.28 (±0.07)	3.77 (±0.04)	8.00 (±0.06)	0.19 (±0.02)	0.09 (±0.01)	0.00 (±0.00)	0.02 (±0.00)
Trachite AMS 1.29	57.72	0.39	18.40	4.51	-	-	0.10	1.46	4.23	3.72	7.90	0.19	0.09	0.00	1.29 (±0.07)
Trachite AMS 2.57	56.97	0.38	18.16	4.45	-	-	0.10	1.44	4.18	3.67	7.80	0.19	0.09	0.00	2.57 (±0.08)
Trachite AMS 3.67	56.33	0.38	17.96	4.40	-	-	0.10	1.42	4.13	3.63	7.71	0.19	0.09	0.00	3.67 (±0.07)
Trachite AMS 4.78	55.68	0.38	17.75	4.35	-	-	0.10	1.41	4.08	3.59	7.62	0.18	0.09	0.00	4.78 (±0.09)
Latite F.R. dry	56.63 (±0.24)	0.82 (±0.04)	18.00 (±0.05)	6.70 (±0.17)	-	-	0.17 (±0.03)	2.41 (±0.06)	5.60 (±0.13)	4.61 (±0.08)	4.56 (±0.09)	0.46 (±0.06)	-	0.01 (±0.00)	0.02 (±0.00)
Latite F.R. 1.59	55.74	0.81	17.72	6.59	-	-	0.17	2.37	5.51	4.53	4.49	0.46	-	0.01	1.59 (±0.07)
Latite F.R. 2.69	55.12	0.80	17.52	6.52	-	-	0.17	2.34	5.45	4.48	4.44	0.45	-	0.01	2.69 (±0.06)
Latite F.R. 3.76	54.51	0.79	17.33	6.45	-	-	0.17	2.32	5.39	4.43	4.39	0.45	-	0.01	3.76 (±0.07)
Latite F.R. 6.32	53.06	0.77	16.87	6.27	-	-	0.16	2.26	5.25	4.32	4.28	0.43	-	0.01	6.32 (±0.07)
Basalto ETN dry	48.99 (±0.16)	1.70 (±0.03)	17.05 (±0.13)	10.11 (±0.19)	-	-	0.25 (±0.22)	5.57 (±0.08)	10.22 (±0.12)	3.75 (±0.11)	1.87 (±0.07)	0.48 (±0.07)	-	0.01 (±0.00)	0.02 (±0.00)
Basalto ETN 1.37	48.32	1.68	16.82	9.97	-	-	0.24	5.49	10.08	3.70	1.84	0.47	-	0.01	1.37 (±0.04)
Basalto ETN 2.61	47.72	1.66	16.60	9.84	-	-	0.24	5.42	9.95	3.66	1.82	0.46	-	0.01	2.61 (±0.04)
Basalto ETN 3.67	47.20	1.64	16.42	9.74	-	-	0.24	5.36	9.84	3.62	1.80	0.46	-	0.01	3.67 (±0.08)
Basalto ETN 3.76	47.15	1.64	16.41	9.73	-	-	0.24	5.36	9.84	3.61	1.80	0.46	-	0.01	3.76 (±0.10)

(b)

moli %	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO_{TOT}	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	BaO	Cr_2O_3	H_2O	NBO/T	A_{EX}	SM	GFW	N
Pantellerite dry	77.76	0.41	5.96	-	2.30	3.14	0.36	0.13	0.68	6.29	2.89	-	-	-	0.07	0.11	3.22	13.57	66.40	3.122
Pantellerite 0.72	75.79	0.40	5.81	-	2.25	3.06	0.35	0.12	0.67	6.13	2.82	-	-	-	2.60	0.17	3.14	15.75	65.16	3.119
Pantellerite 1.16	74.58	0.39	5.72	-	2.21	3.01	0.35	0.12	0.66	6.03	2.77	-	-	-	4.15	0.20	3.09	17.09	64.43	3.117
Pantellerite 2.11	72.08	0.38	5.53	-	2.14	2.91	0.33	0.12	0.63	5.83	2.68	-	-	-	7.36	0.28	2.98	19.88	62.87	3.113
Pantellerite 3.55	68.51	0.36	5.25	-	2.03	2.77	0.32	0.11	0.60	5.54	2.55	-	-	-	11.95	0.40	2.84	23.84	60.65	3.108
Trachite AMS dry	65.43	0.33	12.29	4.28	-	-	0.10	2.47	5.14	4.09	5.71	0.00	0.04	0.04	0.08	0.10	-2.52	19.95	67.20	3.126
Trachite AMS 1.29	62.43	0.32	11.73	4.08	-	-	0.09	2.36	4.90	3.90	5.45	0.04	0.04	0.00	4.66	0.25	-2.40	23.66	64.94	3.121
Trachite AMS 2.57	59.61	0.30	11.20	3.90	-	-	0.09	2.25	4.68	3.73	5.21	0.04	0.04	0.00	8.97	0.35	-2.29	27.16	62.82	3.115
Trachite AMS 3.67	57.32	0.29	10.77	3.75	-	-	0.08	2.16	4.50	3.58	5.01	0.04	0.04	0.00	12.46	0.45	-2.21	29.98	61.10	3.111
Trachite AMS 4.78	55.14	0.28	10.36	3.61	-	-	0.08	2.08	4.33	3.45	4.82	0.03	0.03	0.00	15.79	0.55	-2.12	32.67	59.46	3.107
Latite F.R. dry	62.33	0.68	11.68	6.17	-	-	0.16	3.95	6.60	4.92	3.21	0.22	-	0.01	0.07	0.20	-3.62	22.37	66.15	3.073
Latite F.R. 1.59	58.89	0.64	11.03	5.83	-	-	0.15	3.73	6.24	4.64	3.03	0.21	-	0.01	5.60	0.33	-3.42	26.74	63.49	3.069
Latite F.R. 2.69	56.63	0.62	10.61	5.61	-	-	0.15	3.59	6.00	4.47	2.91	0.20	-	0.01	9.22	0.43	-3.28	29.60	61.75	3.067
Latite F.R. 3.76	54.55	0.60	10.22	5.40	-	-	0.14	3.46	5.78	4.30	2.81	0.19	-	0.01	12.55	0.52	-3.16	32.22	60.14	3.064
Latite F.R. 6.32	49.99	0.55	9.37	4.95	-	-	0.13	3.17	5.30	3.94	2.57	0.17	-	0.01	19.86	0.76	-2.89	37.97	56.62	3.059
Basalto ETN dry	52.48	1.37	10.76	9.06	-	-	0.23	8.89	11.73	3.90	1.28	0.22	-	0.01	0.07	0.45	-5.73	31.41	64.39	2.925
Basalto ETN 1.37	50.04	1.31	10.26	8.64	-	-	0.21	8.48	11.18	3.72	1.22	0.21	-	0.01	4.73	0.57	-5.46	34.69	62.23	2.928
Basalto ETN 2.61	47.93	1.25	9.83	8.28	-	-	0.21	8.12	10.71	3.56	1.17	0.20	-	0.01	8.75	0.69	-5.22	37.50	60.37	2.931
Basalto ETN 3.67	46.22	1.21	9.48	7.98	-	-	0.20	7.83	10.33	3.43	1.13	0.19	-	0.01	11.99	0.79	-5.03	39.78	58.86	2.934
Basalto ETN 3.76	46.08	1.20	9.45	7.96	-	-	0.20	7.81	10.30	3.42	1.12	0.19	-	0.01	12.26	0.80	-5.01	39.97	58.74	2.934

NBO/T = (Mysen, 1988)

$A_{EX} = Na_2O + K_2O - Al_2O_3$

SM = (Fe_{tot} / 2 + MnO + MgO + CaO + Na_2O + K_2O)

GFW = Grammo formula peso

Numero di atomi per GFW

(somma in mol% dei modificatori di struttura calcolato tramite Giordano and Dingwell, 2003) e l'eccesso di alcali **AE** rispetto all'alluminio. Il rapporto tra gli ossigeni non ponte e i cationi formatori di struttura (NBO/T) esprime il grado di polimerizzazione dei fusi silicatici. Molte delle proprietà dei fusi silicatici (proprietà termodinamiche e di trasporto ad esempio) dipendono proprio dalla proporzione di ossigeni non ponte. Il basalto dell'Etna mostra il più alto grado di depolimerizzazione 0.45 accompagnato dal maggiore contenuto di modificatori di struttura (31.41 mol%). Contrariamente la riolite peralcalina di Pantelleria mostra il minor grado di depolimerizzazione 0.11 (ovvero presenta la più alta polimerizzazione) insieme al più basso contenuto di modificatori di struttura (13.57 mol%). I 2 rimanenti campioni con contenuto in silice intermedio, latite 56.63 wt% e trachite 58.46 wt%, mostrano valori intermedi di NBO/T ed SM rispettivamente di 0.20; 22.37 e 0.14; 19.95. Il terzo ed ultimo parametro composizionale AE indica che solo la pantellerite presenta un eccesso di alcali (3.22 mol%) rispetto all'alluminio.

Le misure dell'effettivo contenuto in acqua nei campioni idrati sono state effettuate tramite titolazione Karl-Fischer (Tab. 1) e misure FTIR (Tab. 2). Quest'ultime sono state utilizzate anche per stimare la speciazione dell'acqua in H_2O_{mol} e OH^- dei campioni utilizzati nelle misure di calore specifico. I risultati vengono riportati in Tab. 2 mentre in Fig. 4. 4-5 sono riportati gli spettri FTIR relative alle misure svolte sulla pantellerite e sul basalto dell'Etna. I coefficienti di assorbimento utilizzati per la pantellerite sono quelli forniti da Newman et al. (1986), per il basalto quelli relativi a Dixon et al. (1994) mentre quelli utilizzati per la trachite AMS sono quelli indicati da Di Matteo et al. (2006). Per quanto riguarda la latite non ci sono, ad oggi, dati relativi ai coefficienti di assorbimento. Il contenuto in CO_2 delle sintesi è stato misurato mediante spettroscopia FTIR ed in Fig. 4.6 vengono riportati gli spettri ottenuti tramite le misure effettuate sul basalto dell'Etna. I risultati di tutte le misure sono riportati in Tab. 2. I coefficienti di assorbimento utilizzati per il basalto sono quelli forniti da Fine e Stolper (1986). Per interpretare gli spettri FTIR della latite ugualmente sono stati utilizzati quelli indicati da Fine e Stolper (1986).

Tabella 2.

Campione	Densità (g l^{-1})	Spessore (µm)	Assorbanza					H_2O_{mol} wt%	OH^- wt%	H_2O wt%	CO_3^{2-} ppm
			Reference	A_{5200}	A_{4500}	A_{3550}	A_{1500}				
Pantellerite 0.72	2522 (±1)	363	Newman et al. 86	0.028	0.034			0.34	0.39	0.73 (±0.09)	
Pantellerite 1.16	2507 (±2)	280	-	0.032	0.042			0.51	0.62	1.13 (±0.08)	
Pantellerite 2.11	2473 (±4)	260	-	0.072	0.054			1.25	0.87	2.13 (±0.05)	
Pantellerite 3.55	2420 (±2)	349	-	0.191	0.083			2.53	1.02	3.55 (±0.02)	
Trachite AMS 1.29	2515 (±2)	447	Di Matteo et al. 04	0.033	0.060			0.39	0.61	1.00 (±0.10)	
Trachite AMS 2.57	2472 (±1)	297	-	0.079	0.065			1.43	1.01	2.44 (±0.03)	
Trachite AMS 4.78	2416 (±2)	399	-	0.248	0.108			3.40	1.28	4.68 (±0.03)	
Basalto ETN 1.37	2760 (±1)	519	Dixon et al. 95	0.037	0.040			0.74	0.74	1.48 (±0.09)	
Basalto ETN 2.61	2741 (±2)	473	-	0.076	0.058			1.70	1.20	2.90 (±0.03)	
Basalto ETN 3.67	2718 (±3)	300	-	0.067	0.038			2.40	1.26	3.66 (±0.05)	
Basalto ETN 3.76	2722 (±2)	245	-	0.055	0.032			2.44	1.32	3.76 (±0.02)	
Latite F.R. I CO_2	2618 (±2)	456			3.2 rifare men		0.208			1.17 (±0.02)	204
Latite F.R. II CO_2	2618 (±2)	388				1.33	0.531			0.35 (±0.02)	613
Latite F.R. III CO_2	2618 (±2)	329				1.56	0.607			0.49 (±0.02)	827
Basalto ETN I CO_2	2871 (±3)	475				0.5	0.693			0.33 (±0.02)	596
Basalto ETN II CO_2	2871 (±3)	392				1.43	1.241			0.36 (±0.04)	1294
Basalto ETN III CO_2	2871 (±3)	343				1.14	1.524			0.33 (±0.02)	1816

Accuratezza spessore ± 2 µm.

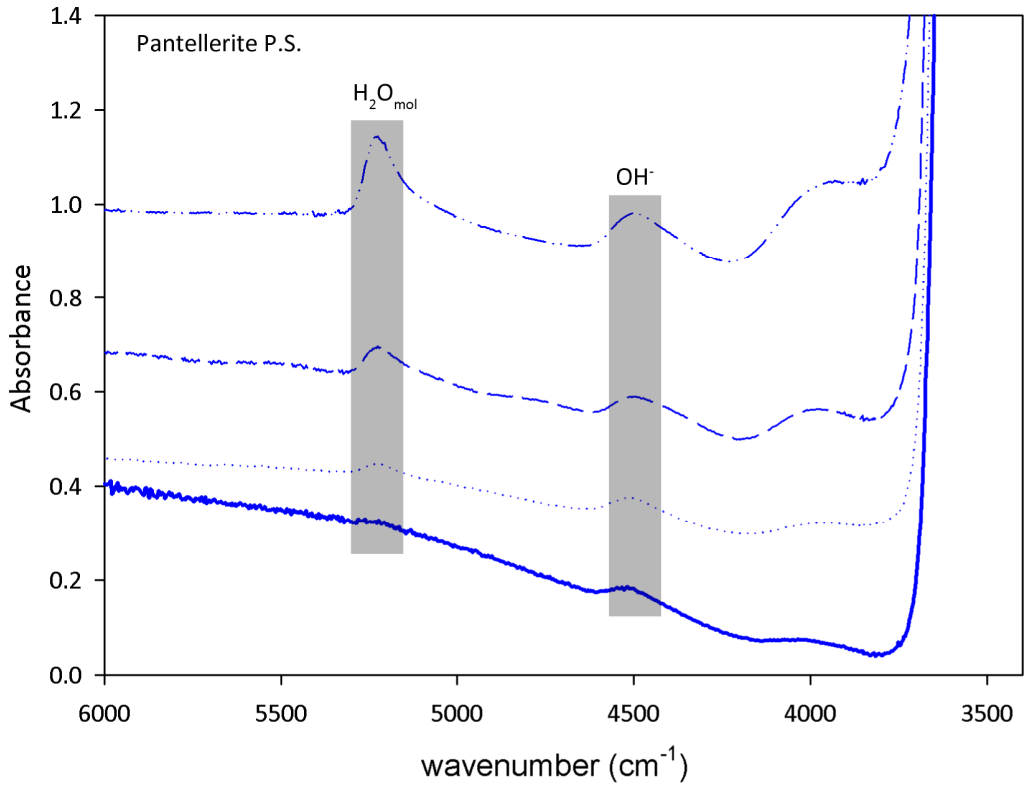

Fig 4.4: Spettri FTIR ottenuti dai campioni di pantellerite contenenti diversi wt% di H_2O. Vengono riportare le 2 bande relative all'acqua molecolare e all'OH^-. Le curve non sono normalizzate rispetto lo spessore e sono state traslate lungo l'asse y.

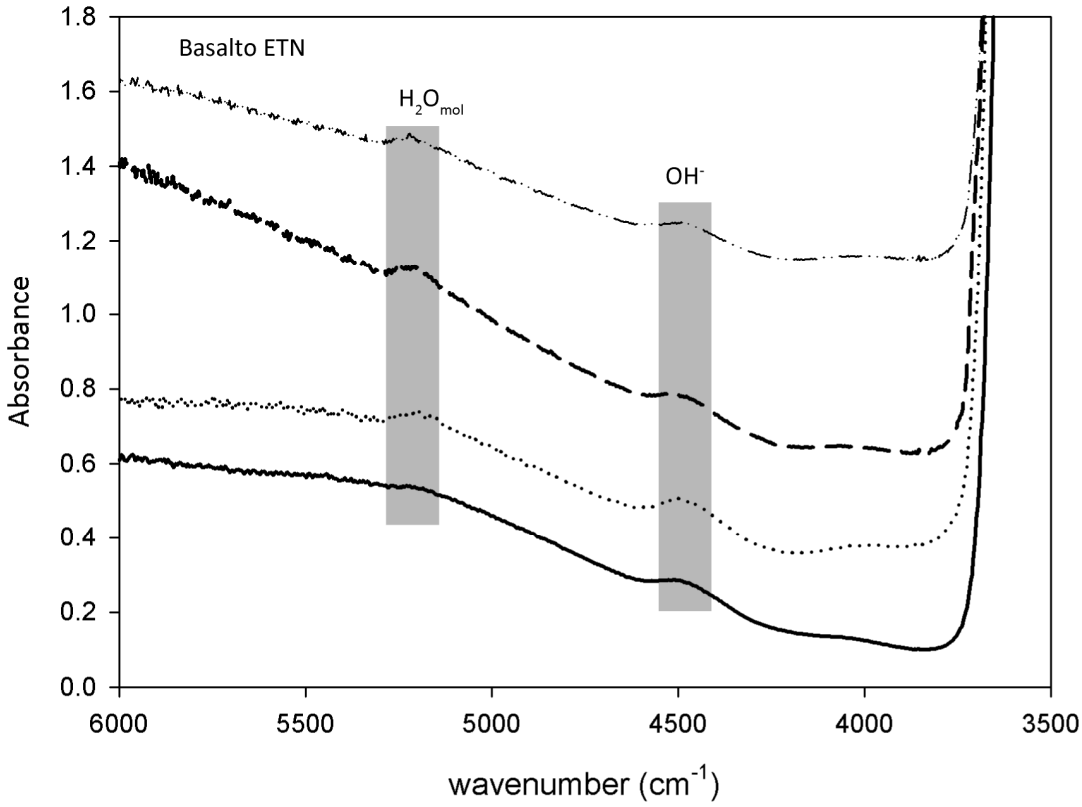

Fig 4.5: Spettri FTIR ottenuti dai campioni trachi-basaltici di ETNA contenenti diversi wt% di H_2O. Vengono riportare le 2 bande relative all'acqua molecolare e all'OH^-. Le curve non sono normalizzate rispetto lo spessore e sono state traslate lungo l'asse y.

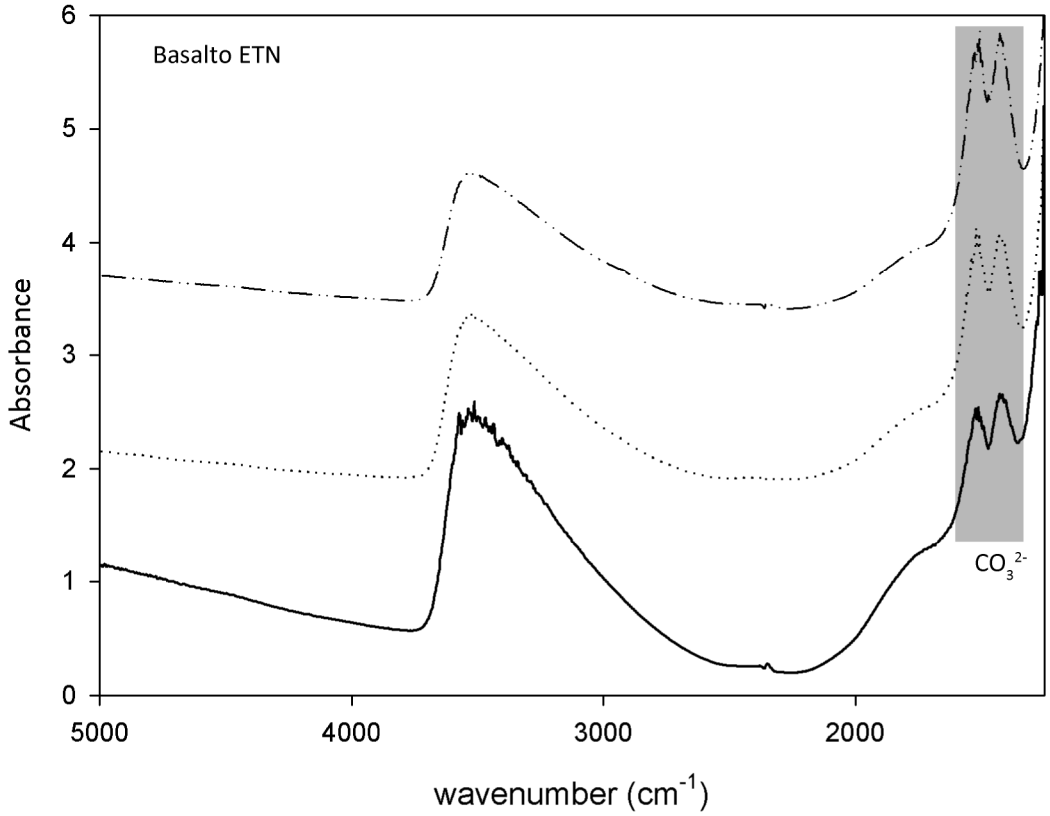

Fig 4.6: Spettri FTIR ottenuti dai campioni trachi-basaltici di ETNA contenenti CO_3^{2}. Le curve non sono normalizzate rispetto lo spessore e sono state traslate lungo l'asse y.

4.2 Misure di viscosità ad alta e bassa temperatura

Le misure di viscosità sono state effettuate dopo aver calibrato il dilatometro verticale Setaram con un vetro standard DGG (std err. = 0.04). La bontà della calibrazione è stata confermata effettuando delle misure di viscosità su pantelleriti e confrontando le misure con dati precedentemente ottenuti sugli stessi campioni presso il dipartimento di Mineralogia dell'Università "*Ludwig Maximilians*" di Monaco di Baviera, utilizzando un dilatometro verticale Bahr 802 V. Tutti i dati sono riportati in Fig. 4.7.

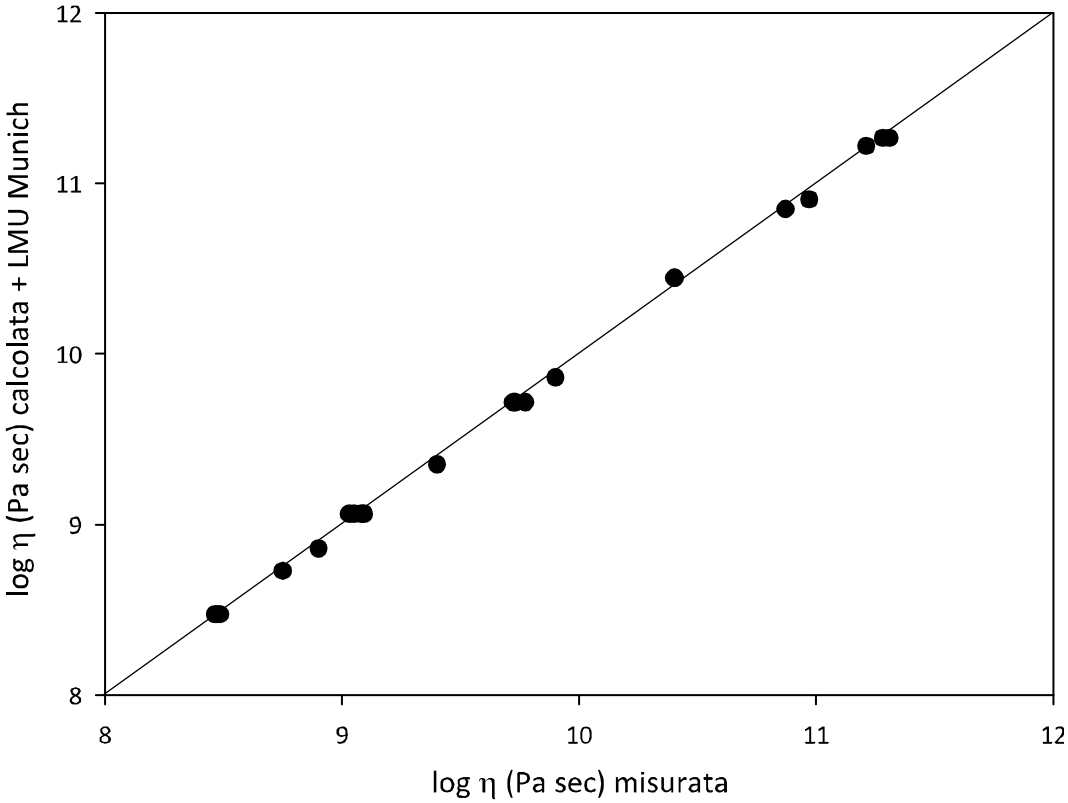

Fig 4.7: Confronto tra i dati misurati tramite il dilatometro Setaram verticale utilizzando lo standard DGG e i dati calcolati. Inoltre vengono confrontati dati misurati su pantelleriti anidre e idrate con dati ottenuti presso il dipartimento di Mineralogia di Monaco (LMU).

In Tab. 3 vengono riportate le misure di viscosità ad alta e bassa temperatura, su campioni anidri e idrati, per le quattro composizioni utilizzate in questo lavoro. Le misure di alta temperatura sui campioni anidri sono state svolte sulla latite di Fondo Riccio, in un intervallo di T compreso tra 1700 e 1500 °C. I dati di viscosità ad alta T per le restanti composizioni sono stati ripresi da Romano et al. (2003) per la trachite di Agnano Montespina, da Giordano and Dingwell (2003) per il basalto dell'Etna. I dati di alta e bassa T della pantellerite di Punta Spadillo sono quelli relativi a Di Genova et al., in prep. I dati di viscosità idrati a bassa T del basalto di Etna sono stati calcolati, per il contenuto in volatili relativo ai campioni utilizzati in questo lavoro, tramite l'equazione fornita da Giordano et al. (2003). Questo perché il materiale di partenza di questo lavoro e di quello di Giordano et al. (2003) è il medesimo.

In Fig. 4.8 sono riportati i dati di viscosità per i campioni anidri, rispetto all'inverso della temperatura, in un intervallo compreso tra 590°C e 1550°C.

Tabella 3.

Campione	H_2O wt%	T°C	log η (Pa s)	Campione	H_2O wt%	T°C	log η (Pa s)
Pantellerite dry[1]	0.02	1400	2.44	Latite F.R. dry	0.02	1427	1.83
Pantellerite dry[1]	0.02	1350	2.67	Latite F.R. dry	0.02	1378	2.08
Pantellerite dry[1]	0.02	1300	2.91	Latite F.R. dry	0.02	1326	2.35
Pantellerite dry[1]	0.02	1250	3.18	Latite F.R. dry	0.02	1277	2.65
Pantellerite dry[1]	0.02	1200	3.47	Latite F.R. dry	0.02	1226	2.98
Pantellerite dry[1]	0.02	1150	3.77	Latite F.R. dry	0.02	720	11.25
Pantellerite dry[1]	0.02	1100	4.11	Latite F.R. dry	0.02	740	10.60
Pantellerite dry[1]	0.02	1050	4.47	Latite F.R. dry	0.02	760	10.19
Pantellerite dry[1]	0.02	650	9.29	Latite F.R. dry	0.02	780	9.82
Pantellerite dry[1]	0.02	635	9.64	Latite F.R. dry	0.02	800	9.38
Pantellerite dry[1]	0.02	590	10.80	Latite F.R. dry	0.02	820	8.90
Pantellerite dry[1]	0.02	680	8.69	Latite F.R. dry	0.02	700	12.17
Pantellerite 0.72[1]	0.72	520	9.28	Latite F.R. 1.59	1.59	520	11.66
Pantellerite 0.72[1]	0.72	520	9.32	Latite F.R. 1.59	1.59	540	11.01
Pantellerite 0.72[1]	0.72	520	9.22	Latite F.R. 1.59	1.59	560	10.27
Pantellerite 0.72[1]	0.72	490	9.94	Latite F.R. 1.59	1.59	580	9.85
Pantellerite 0.72[1]	0.72	460	11.13	Latite F.R. 2.69	2.69	440	12.03
Pantellerite 0.72[1]	0.72	475	10.75	Latite F.R. 2.69	2.69	470	11.02
Pantellerite 1.16[1]	1.16	450	10.10	Latite F.R. 2.69	2.69	490	10.22
Pantellerite 1.16[1]	1.16	430	10.86	Latite F.R. 2.69	2.69	455	11.42
Pantellerite 1.16[1]	1.16	480	9.25	Latite F.R. 2.69	2.69	510	9.48
Pantellerite 1.16[1]	1.16	500	8.73	Latite F.R. 3.76	3.76	420	11.44
Pantellerite 2.11[1]	2.11	430	9.41	Latite F.R. 3.76	3.76	440	10.78
Pantellerite 2.11[1]	2.11	400	10.40	Latite F.R. 3.76	3.76	400	12.39
Pantellerite 2.11[1]	2.11	460	8.67	Latite F.R. 6.32	6.32	360	12.40
Pantellerite 3.55[1]	3.55	400	8.85	Latite F.R. 6.32	6.32	380	11.54
Pantellerite 3.55[1]	3.55	370	9.97	Latite F.R. 6.32	6.32	400	10.65
Pantellerite 3.55[1]	3.55	355	10.56	Basalto ETN dry[3]	0.02	1545	0.18
Pantellerite 3.55[1]	3.55	385	9.39	Basalto ETN dry[3]	0.02	1520	0.26
Trachite AMS dry[2]	0.02	1496	2.49	Basalto ETN dry[3]	0.02	1496	0.34
Trachite AMS dry[2]	0.02	1446	2.74	Basalto ETN dry[3]	0.02	1471	0.43
Trachite AMS dry[2]	0.02	1397	3.01	Basalto ETN dry[3]	0.02	1446	0.52
Trachite AMS dry[2]	0.02	1348	3.30	Basalto ETN dry[3]	0.02	1422	0.62
Trachite AMS dry[2]	0.02	1299	3.62	Basalto ETN dry[3]	0.02	1397	0.72
Trachite AMS dry[2]	0.02	1249	3.96	Basalto ETN dry[3]	0.02	712	10.82
Trachite AMS dry[2]	0.02	1200	4.33	Basalto ETN dry[3]	0.02	716	10.70
Trachite AMS dry[2]	0.02	1151	4.73	Basalto ETN dry[3]	0.02	731	10.23
Trachite AMS dry	0.02	660	11.56	Basalto ETN 1.37[4]	1.37	530	12.06
Trachite AMS dry	0.02	690	11.06	Basalto ETN 1.37[4]	1.37	545	11.30
Trachite AMS dry	0.02	730	10.58	Basalto ETN 1.37[4]	1.37	560	10.60
Trachite AMS dry	0.02	760	9.77	Basalto ETN 2.61[4]	2.61	590	9.38
Trachite AMS dry	0.02	790	9.23	Basalto ETN 2.61[4]	2.61	480	12.05
Trachite AMS 1.29	1.29	520	11.86	Basalto ETN 2.61[4]	2.61	495	11.21
Trachite AMS 1.29	1.29	550	11.16	Basalto ETN 2.61[4]	2.61	515	10.20
Trachite AMS 1.29	1.29	580	10.35	Basalto ETN 2.61[4]	2.61	530	9.53
Trachite AMS 2.57	2.57	440	11.94	Basalto ETN 3.67[4]	3.67	440	12.28
Trachite AMS 2.57	2.57	500	10.15	Basalto ETN 3.67[4]	3.67	460	11.03
Trachite AMS 2.57	2.57	470	11.10	Basalto ETN 3.67[4]	3.67	480	9.95
Trachite AMS 3.67	3.67	400	12.04	Basalto ETN 3.76[4]	3.76	440	12.06
Trachite AMS 3.67	3.67	430	10.57	Basalto ETN 3.76[4]	3.76	460	10.83
Trachite AMS 4.78	4.78	360	11.97	Basalto ETN 3.76[4]	3.76	480	9.77

[1] Dati relativi a Di Genova et al., in prep. [2] Romano et al., 2003. [3] Giordano and Dingwell 2006. [4] Calcolati da Giordano and Dingwell 2006. Accuratezza della temperautra di ±0.5°C per le misure di bassa T, e di ±1°C per i dati di alta T. Le misure di viscosità hanno un'accuratezza di ±0.7, quantificato tramite misure effettuate su standard DGG.

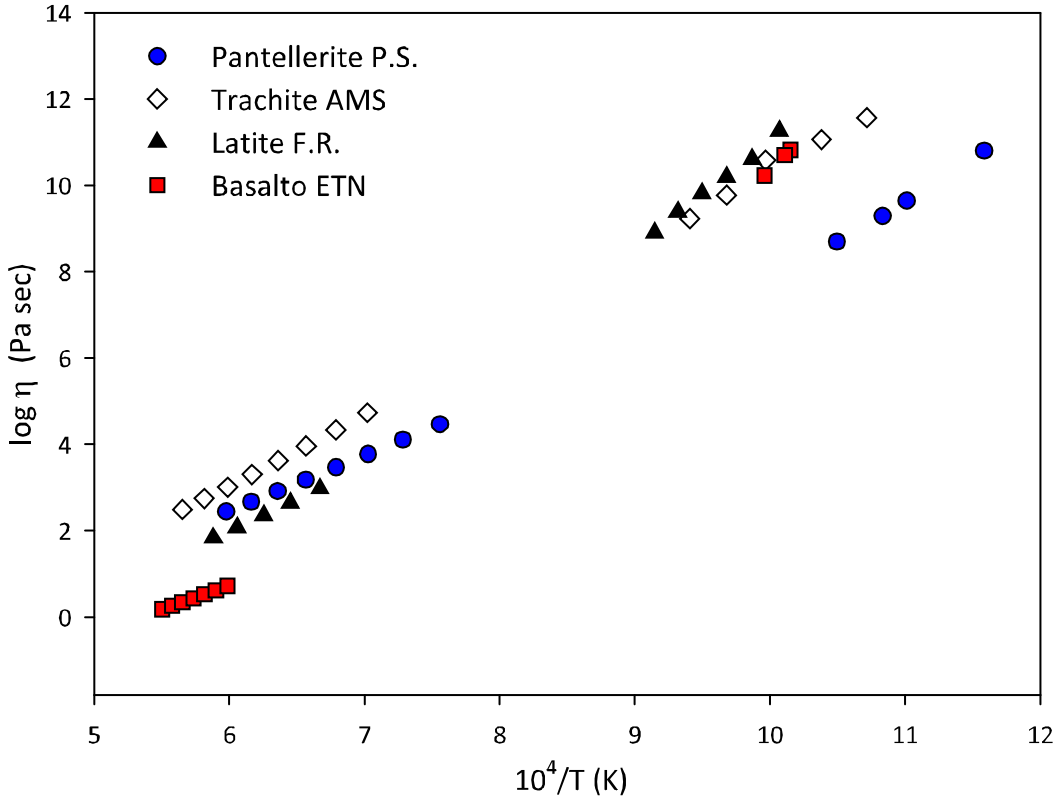

Fig 4.8: Viscosità dei campioni anidri ad alta e bassa T. I dati della pantellerite sono ripresi da Di Genova et al., in prep. Quelli di alta T della trachite AMS e del basalto dell'Etna sono ripresi rispettivamente da Romano et al. 2003 e da Giordano and Dingwell 2006.

Nel ristretto intervallo di T, relativo alle misure di bassa T o di alta T, l'andamento della viscosità per i quattro campioni è di tipo Arrheniano. Tuttavia se si confrontano i dati di alta e bassa T si può osserva come la dipendenza dalla temperatura della viscosità varia da debolmente (pantellerite) a fortemente non-Arrheniana (basalto) nell'intervallo di viscosità che va da 10^0 a 10^{12} Pa sec. In particolare si nota come le tre composizioni maggiormente polimerizzate (latite, trachite e pantellerite) ad alta T mostrano una viscosità nettamente maggiore del basalto, mentre a bassa T questa differenza scompare con l'eccezione della pantellerite che esibisce una viscosità straordinariamente bassa. Questo aspetto è il riflesso del comportamento *strong/fragile*, discusso nel capitolo precedente, tipico dei fusi silicatici. E' quindi fondamentale prestare attenzione nell'estrapolare le misure di alta/bassa temperature in condizioni di T tipiche dei processi vulcanici.

In Fig. 4.9 vengono riportati i dati di viscosità a bassa T ottenuti dai campioni anidri e idrati, tramite misure di micropenetrazione. Come osservato in Fig 4.8 nell'intervallo di viscosità indagato (10^8 - 10^{12} Pa sec) l'andamento rispetto alla temperatura è di tipo Arrheniano.

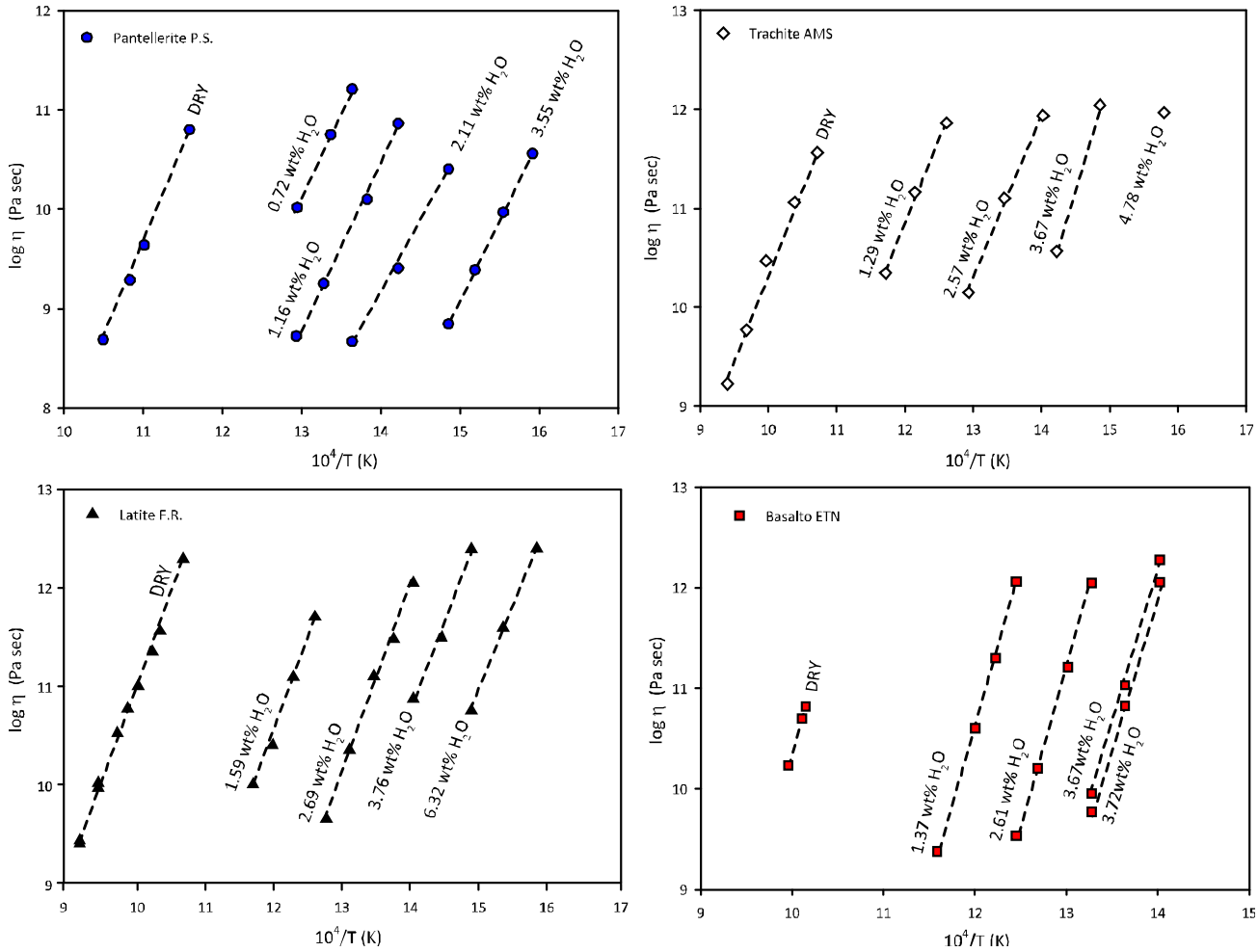

Fig 4.9: Viscosità dei campioni anidri ed idrati a bassa T. I dati della pantellerite sono ripresi da Di Genova et al., in prep. Quelli idrati relativi al basalto dell'Etna sono calcolati tramite Giordano and Dingwell 2006.

Come sottolineato in precedenza i dati relativi ai quattro set di campioni idrati per il basalto dell'Etna sono stati calcolati tramite l'equazione fornita da Giordano and Dingwell (2003), mentre quelli relativi alla pantellerite sono ripresi da Di Genova et al., in prep.

In Fig. 4.10 vengono riportate le isokome (curve a viscosità costante) 10^{12} Pa sec dei quattro campioni utilizzati in questo lavoro, in funzione del contenuto in acqua. Nonostante l'alto contenuto in SiO_2 la pantellerite mostra la viscosità più bassa rispetto alla trachite, al basalto e alla latite. Questa drastica diminuzione è provocata dall'eccesso di alcali (3.22 mol%). Come evidenziato da diversi studi (Richet et al, 1996;. Dingwell et al, 1996;. Schulze et al, 1996; Holtz et al, 1999; Romano et al, 2001; Whittington et al, 2001; Giordano et al, 2004) l'aggiunta di acqua determina una diminuzione della viscosità, in accordo con quanto mostrato in Fig. 4.9. Tale diminuzione è più forte aggiungendo il primo 1 wt% di acqua e tra le quattro composizioni

investigate l'effetto è leggermente maggiore per la pantellerite. Successivamente all'aumentare del contenuto in acqua si osserva una più lieve diminuzione della viscosità.

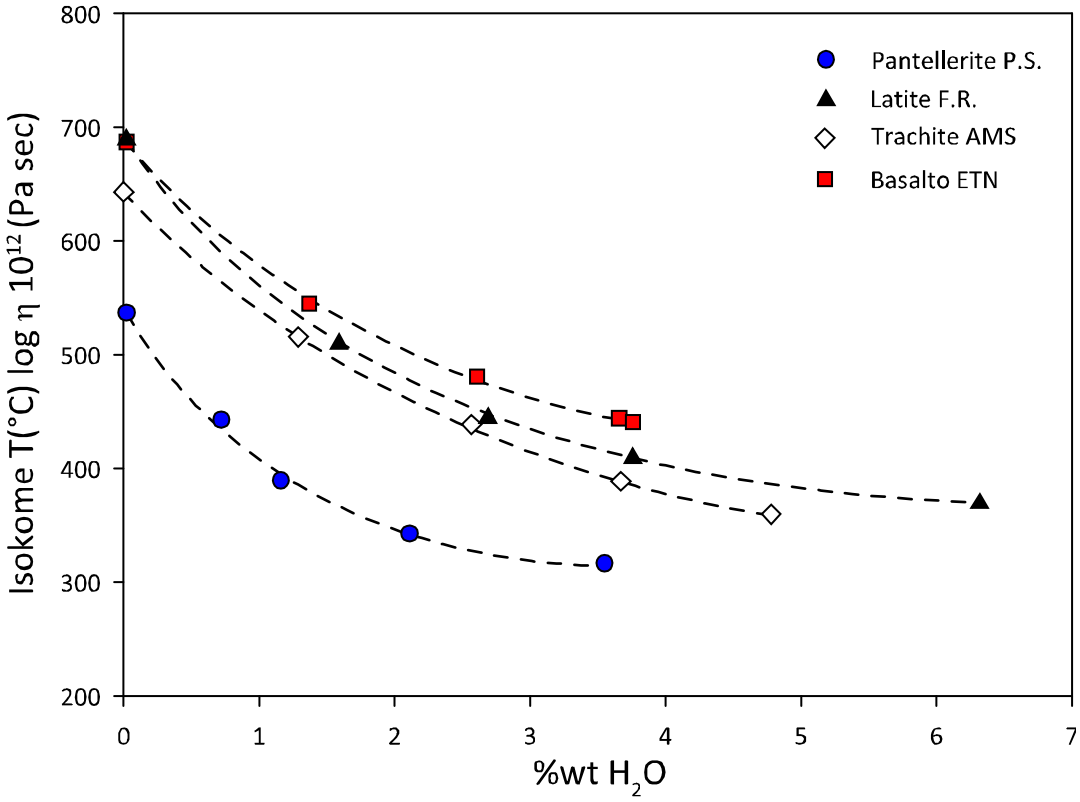

Fig 4.10: Isokome 10^{12} relative ai 4 campioni analizzati in questo lavoro.

In Tab. 4 vengono riportate le misure di viscosità in funzione della temperatura e del contenuto dello ione CO_3^{2-} effettuate sulla latite di Fondo Ricco e sul basalto dell'Etna. In Fig. 4.11 sono riportate le misure di viscosità rispetto all'inverso della temperatura. Nell'intervallo di viscosità indagato l'andamento rispetto alla temperatura è di tipo Arrheniano, e l'introduzione della CO_3^{2-} sembra produrre diversi effetti. Infatti nella latite si osserva una variazione di viscosità al variare del contenuto in CO_3^{2-} mentre il basalto non presenta alcuna variazione.

Tabella 4.

Campione	**CO_3^{2-} ppm**	**T°C**	**log η (Pa s)**
Latite F.R. I CO_2	385	550	11.93
Latite F.R. I CO_2	385	580	10.94
Latite F.R. I CO_2	385	620	9.61
Latite F.R. I CO_2	385	600	10.31
Latite F.R. I CO_2	385	600	10.17
Latite F.R. I CO_2	385	580	10.88
Latite F.R. II CO_2	1156	590	11.48
Latite F.R. II CO_2	1156	620	10.82
Latite F.R. II CO_2	1156	650	10.17
Latite F.R. II CO_2	1156	600	11.13
Latite F.R. II CO_2	1156	600	11.12
Latite F.R. III CO_2	1559	620	10.52
Latite F.R. III CO_2	1559	600	10.91
Latite F.R. III CO_2	1559	640	10.12
Latite F.R. III CO_2	1559	580	11.64
Latite F.R. III CO_2	1559	600	10.95
Basalto ETN I CO_2	596	620	10.41
Basalto ETN I CO_2	596	650	9.20
Basalto ETN I CO_2	596	605	11.03
Basalto ETN I CO_2	596	635	9.94
Basalto ETN I CO_2	596	590	11.77
Basalto ETN II CO_2	1294	580	12.23
Basalto ETN II CO_2	1294	605	11.13
Basalto ETN II CO_2	1294	635	9.88
Basalto ETN II CO_2	1294	650	9.21
Basalto ETN III CO_2	1816	605	10.98
Basalto ETN III CO_2	1816	590	11.65
Basalto ETN III CO_2	1816	620	10.26
Basalto ETN III CO_2	1816	650	9.11

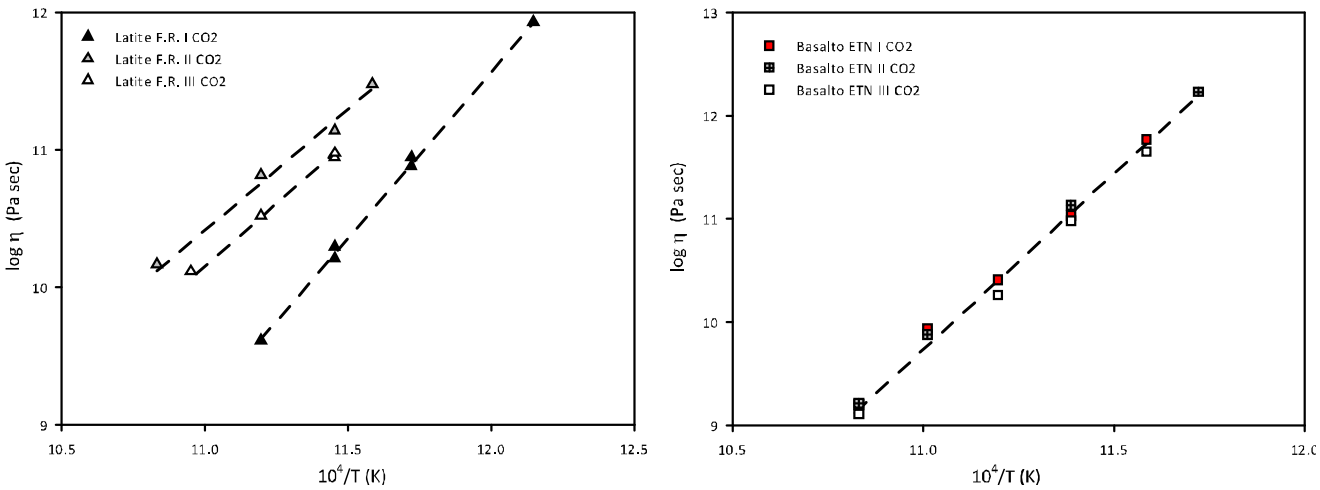

Fig 4.11: Viscosità della latite e del basalto in funzione della T e della CO_3^{2-}.

4.3 Calorimetria

Al fine di caratterizzare la variazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) in funzione del tasso di raffreddamento e riscaldamento, e per quantificare il Cp^{liq} e il Cp^{conf} dei diversi campioni, sono state eseguite delle misure a diversi tassi di riscaldamento e raffreddamento (5, 10, 20 K min^{-1}). Svolgere le misure a tre tassi di riscaldamento / raffreddamento diversi è stato necessario, oltre per verificare che la T_g diminuisce al diminuire del tasso applicato, anche per accertare che durante le misure non si siano attivati processi di cristallizzazione / essoluzione.

I valori di T_g misurati sono relativi all'onset (Tg_{onset}), al picco (Tg_{peak}) e al liquido stabile Tg_{liq}) della curva di Cp come mostrato in Fig. 4.12.

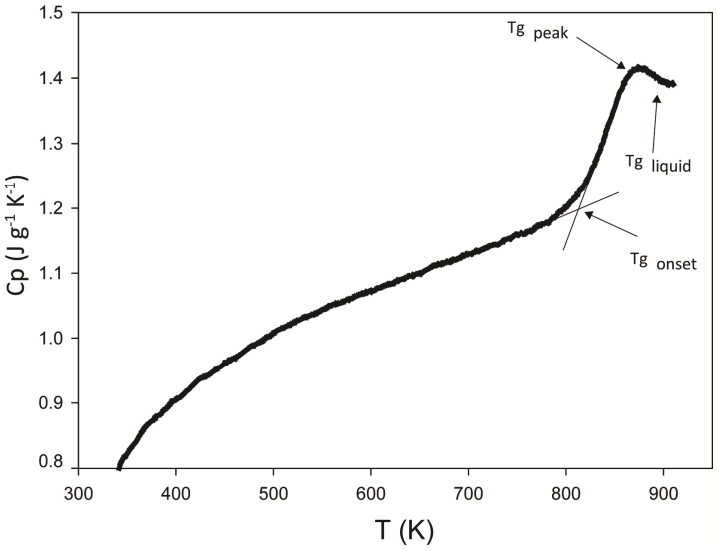

Fig 4.12: Variazione di Cp in funzione di T. Vengono riportati i 3 punti utilizzati per definire la temperatura di transizione vetrosa.

In Tab. 5 sono riportate le T_g in funzione dei diversi tassi di riscaldamento / raffreddamento, della composizione e del contenuto in volatili.

Fig. 4.13 mostra la correlazione tra le Tg^{peak} e Tg^{onset} ottenute dalle misure effettuate sulle diverse composizioni chimiche contenenti H_2O e CO_2, in funzione dei 3 diversi tassi di riscaldamento / raffreddamento. La correlazione di tipo lineare indica che l'ampiezza dell'intervallo di transizione vetrosa è indipendente dalla composizione, dal contenuto in volatili e dal trattamento termico subito dai campioni.

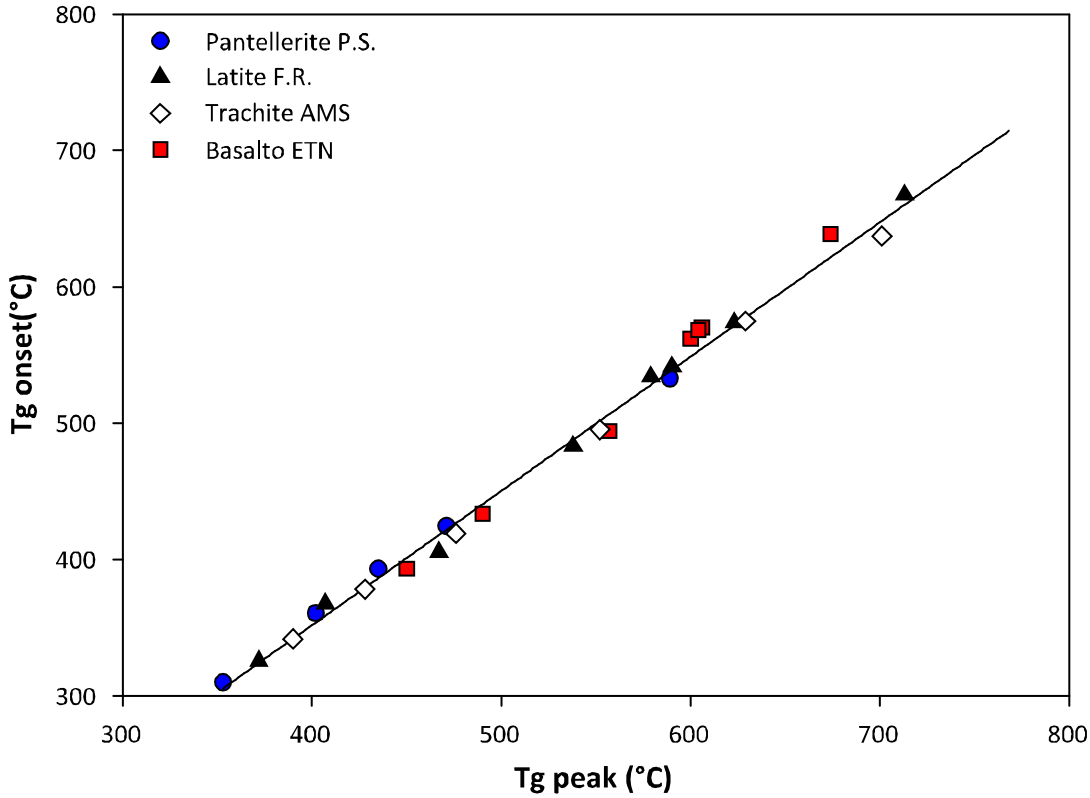

Fig 4.13: Confronto tra le temperature di transizione di onset e picco identificate dalla curva di Cp.

In Fig.4.14 viene riportata la variazione della temperatura di transizione vetrosa in funzione del contenuto in acqua e della storia termica per ogni campione. La pantellerite di Punta Spadillo mostra sistematicamente le T_g più basse. In condizioni anidre presenta una T_g compresa tra 521.3 e 602°C. Contrariamente la latite di Fondo Riccio e la trachite di Agnano Montespina esibiscono, in assenza di acqua disciolta nel sistema, le T_g più elevate comprese tra 712 – 650°C e 714 – 634°C rispettivamente. Il basalto dell'Etna mostra delle T_g comprese tra 681 - 630°C in condizioni anidre. Aggiungendo acqua nel fuso silicatico si osserva una evidente diminuzione della temperatura di

Tabella 5.

Campione	H_2O wt%	CO_3^{2-} ppm	T_g^{onset} (°C)			T_g^{peak} (°C)			T_g^{liquid} (°C)			$C_{pliq}(T)$	C_p^{conf}
			20	10	5	20	10	5	20	10	5		
Pantellerite dry	0.02 (±0.00)		539.4	532.9	521.3	602	589	575	633	619	603	91.63	11.16
Pantellerite 0.72	0.72 (±0.04)		429.8	424.7	413.3	480	471	462	514.6	492.7	479.8	91.46	12.18
Pantellerite 1.16	1.16 (±0.02)		400.4	393.2	385.6	447	435	428	480.6	460	450.2	91.03	12.92
Pantellerite 2.11	2.11 (±0.05)		370.8	360.6	351	412	402	396.2	440	417.4		90.34	13.68
Pantellerite 3.55	3.55 (±0.04)		317.6	310.1	301.2	363	353	344	390.4	373.5		86.12	14.28
Trachite AMS dry	0.02 (±0.00)		641.1	637.2	634.1	714	701	701	729	714	705	89.37	9.83
Trachite AMS 1.29	1.29 (±0.07)		506.3	495.3	486.2	561	552	545	575	575	561	89.62	12.27
Trachite AMS 2.57	2.57 (±0.08)		427.3	419.2	409.3	482	476	455	495.9	481.6	467	86.06	11.87
Trachite AMS 3.67	3.67 (±0.07)		385.5	378.3	373.5	439	428	419	447.7	434.7	435.4	84.32	12.04
Trachite AMS 4.78	4.78 (±0.09)		351.6	341.8	333.1	401	390	380	415.8	402.4	392.7	83.25	11.00
Latite F.R. dry	0.02 (±0.00)		664	656	650	712	704	697	729	720	711	87.45	10.72
Latite F.R. 1.59	1.59 (±0.07)		492.1	483.3	469.8	550	538	538	563	559	558	87.62	19.24
Latite F.R. 2.69	2.69 (±0.06)		418.3	405.7	400.1	482	467	448	485	469	453.1	88.05	16.12
Latite F.R. 3.76	3.76 (±0.07)		374.8	367.9	360.8	418	407	398	423.3	421.7	403.4	85.58	14.49
Latite F.R. 6.32	6.32 (±0.07)		334.4	325.7	317.5	383	372	364	405	376.2	368.9	81.14	14.04
Basalto ETN dry	0.02 (±0.00)		641.8	636.2	630.1	681.0	673.0	666.0	693			96.59	24.40
Basalto ETN 1.37	1.37 (±0.04)		505.9	496.3	488.7	564.0	556.0	550.0	589	585		95.57	26.95
Basalto ETN 2.61	2.61 (±0.04)		435.6	433.5	431.7	502	486.4	479.7	512			88.70	20.53
Basalto ETN 3.67	3.67 (±0.08)		397	393.2	386.5	457.0	450.0	445.0	471			85.35	13.54
Basalto ETN 3.76	3.76 (±0.10)		388.2	382	378	456.0	447.0	435.0	471			85.76	13.75
Latite F.R. I CO_2		204	541.7	534.1	525.6	588	579	571		600	599		
Latite F.R. II CO_2		613	580.9	573.9	565.1	625	617	609	641	630	634		
Latite F.R. III CO_2		827	549.7	541.6		594	590.1		625	605			
Basalto ETN I CO_2	0.37 (±0.02)	596	577.7	570	563.5	616.0	606.0	598.0	633	623			
Basalto ETN II CO_2	0.33 (±0.02)	1294	569.6	561.7	553.9	609.0	600.0	591.0	635	620	621		
Basalto ETN III CO_2	0.33 (±0.02)	1816	574.9	568.4	561.8	614.0	604.1	598.0	632	629	628		

transizione vetrosa. L'effetto maggiore nel diminuire T_g viene registrato nei campioni che presentano un più elevato grado di polimerizzazione, ovvero la trachite AMS (NBO/T = 0.10) e la latite di Fondo Riccio (NBO/T = 0.20). Si osserva infatti una variazione da 714°C, in condizioni anidre, a 439°C per un contenuto in acqua pari a 3.67 wt% nel caso della trachite AMS e una variazione che va da 712°C a 418°C per un contenuto in acqua di 3.76 wt% per la latite di Fondo Riccio. Mentre per la pantellerite e per il basalto si registrano variazioni comprese tra 602 e 363 °C (anidro – 3.55 wt% H_2O) e tra 681 e 457 (anidro – 3.67 wt% H_2O) rispettivamente. E' quindi di fondamentale importanza studiare la variazione della temperatura di transizione vetrosa in funzione del contenuto in volatili e della storia termica.

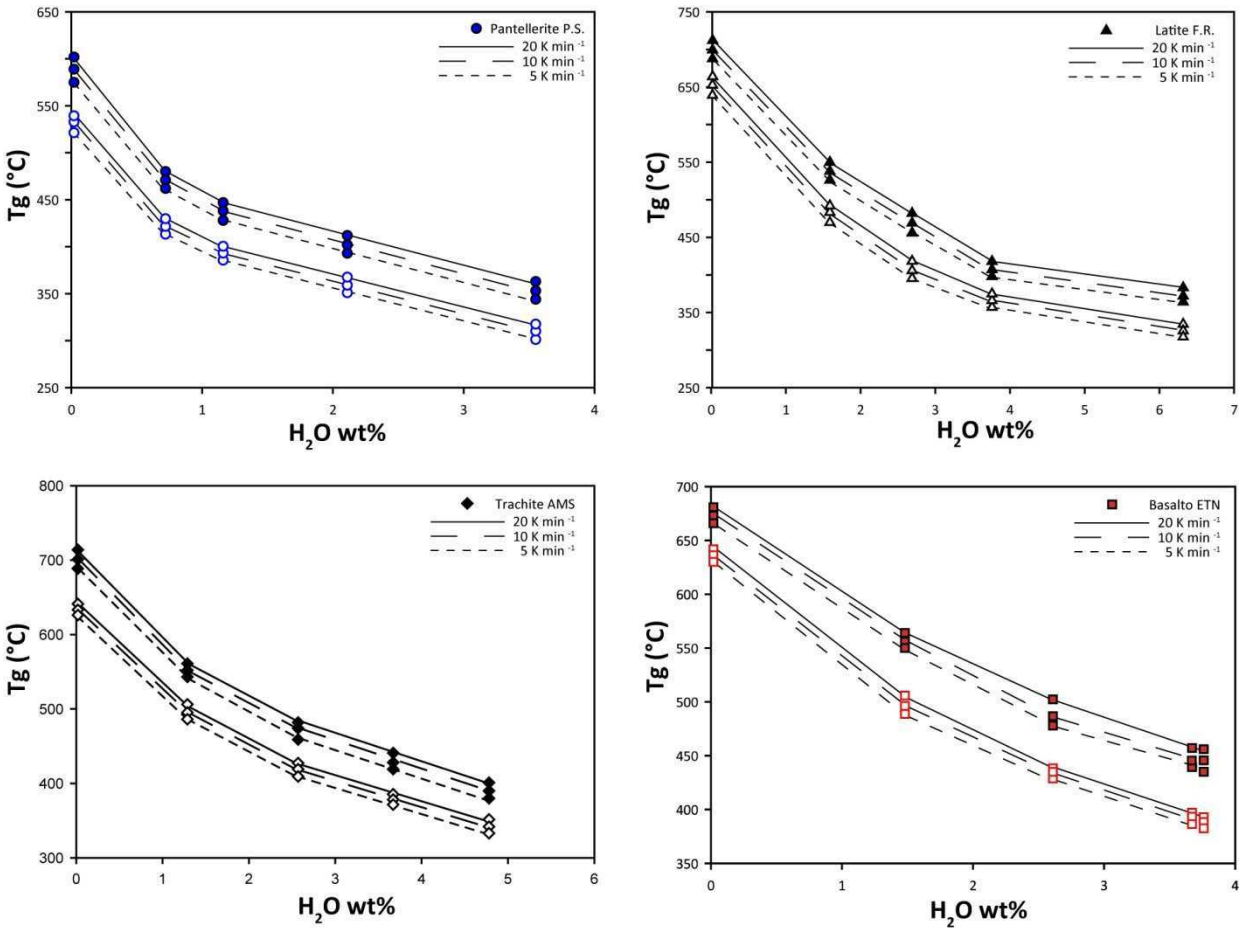

Fig 4.14: Variazione della T_g in funzione del contenuto in acqua e della storia termica per ogni composizione analizzata in questo lavoro. I simboli pieni indicano T_g^{peak} (±1), mentre quelli vuoti T_g^{onset} (±2.5).

In Fig. 4.15 è possibile osservare il rapporto tra la temperatura di transizione vetrosa e il tasso di riscaldamento. In figura vengono riportate le tre diverse T_g (onset, peak e liquid) misurate per il

campione di pantellerite anidro. Sull'asse delle ascisse viene riportato *-log q* (°C sec^{-1}), dove q rappresenta il tasso di raffreddamento / riscaldamento. I tassi utilizzati in questo studio sono di 20, 10 e 5°C min^{-1} che corrispondono rispettivamente a 0.48, 0.79 e 1.08 *-log q* (°C sec^{-1}). Per ogni campione analizzato i valori più alti di T_g si registrano nei cicli di raffreddamento / riscaldamento caratterizzati dal più alto tasso come mostrato in Fig. 4.15 per il campione di pantellerite anidro.

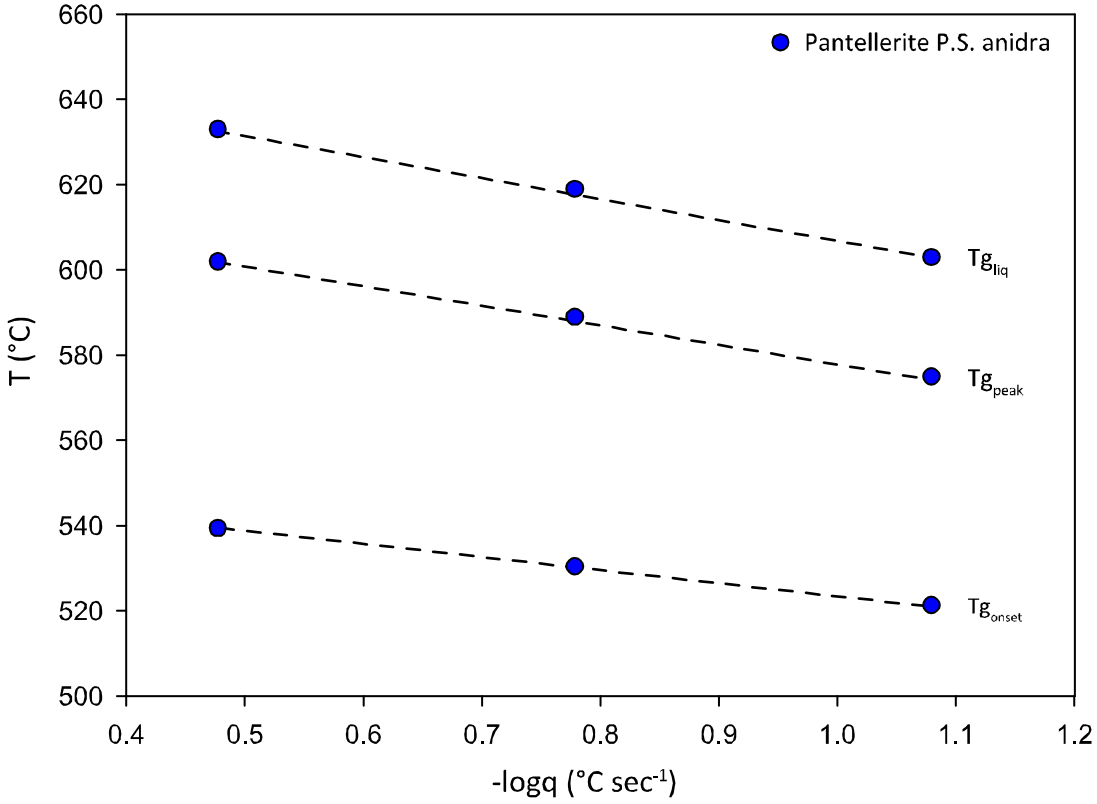

Fig 4.15: Effetto del tasso di riscaldamento/raffreddamento sulla Tg della pantellerite anidra.

In Fig. 4.16 si può osservare la relazione tra T_g e il tasso di riscaldamento al variare del contenuto in acqua. In figura viene riportate le T_g^{onset} rispetto a *-log q* (°C sec^{-1}) dei 4 campioni di pantellerite (1 anidro e 3 idrati). La variazione di T_g^{onset} misurata per i 4 campioni rispetto al tasso di raffreddamento è equivalente. Non si osserva quindi alcuno effetto dell'acqua sulla relazione tra la T_g e il tasso di raffreddamento. La temperature di transizione vetrosa aumenta all'aumentare del tasso di raffreddamento / riscaldamento, e diminuiscono fortemente all'aumentare del tenore in acqua.

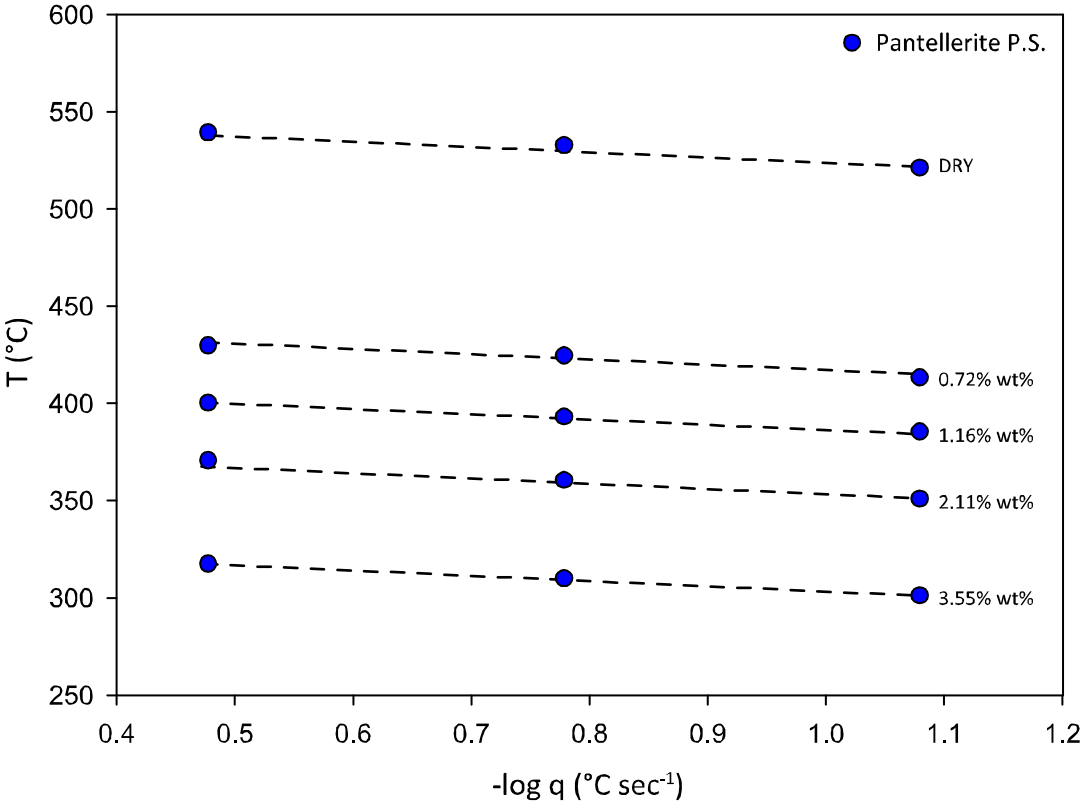

Fig. 4.16: Effetto del tasso di riscaldamento/raffreddamento sulla Tg^{onset} della pantellerite anidra e idrata.

In Fig 4.17-18 si può osservare l'effetto dell'acqua sulla T_g ad un tasso di riscaldamento pari a 20 K min^{-1} rispettivamente per Tg^{onset} e Tg^{liquid}. La T_g è fortemente dipendente dal contenuto d'acqua, essa diminuisce all'aumentare del contenuto in acqua. Questo effetto è molto pronunciato fino a circa l'1% in peso di acqua presente nel fuso silicatico. La pantellerite mostra T_g regolarmente più basse rispetto alle altre 3 composizioni analizzate. L'iniziale diminuzione della T_g è più forte per la latite di Fondo Riccio e la Trachite di Agnano Montespina rispetto al basalto dell'Etna e alla pantellerite. I campioni anidri latitici e trachitici mostrano i valori più alti di T_g.

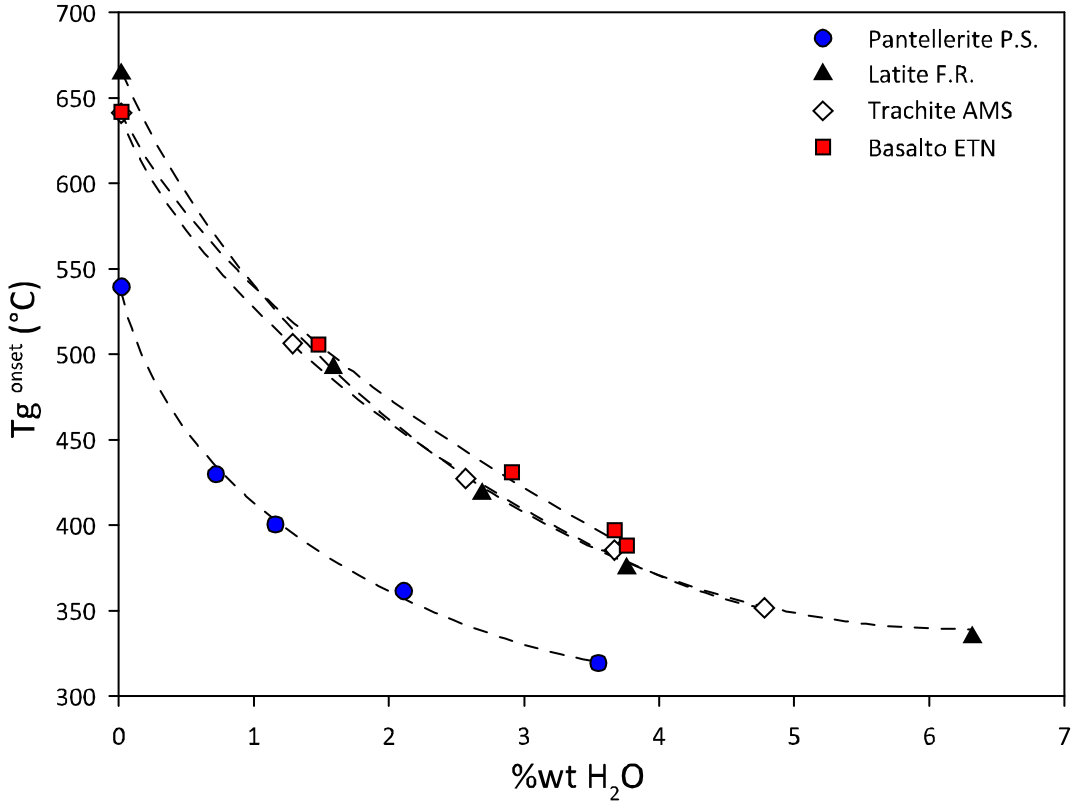

Fig. 4.17: variazione della Tg^{onset} in funzione del contenuto in acqua, ad un tasso di riscaldamento pari a 20 K min^{-1}.

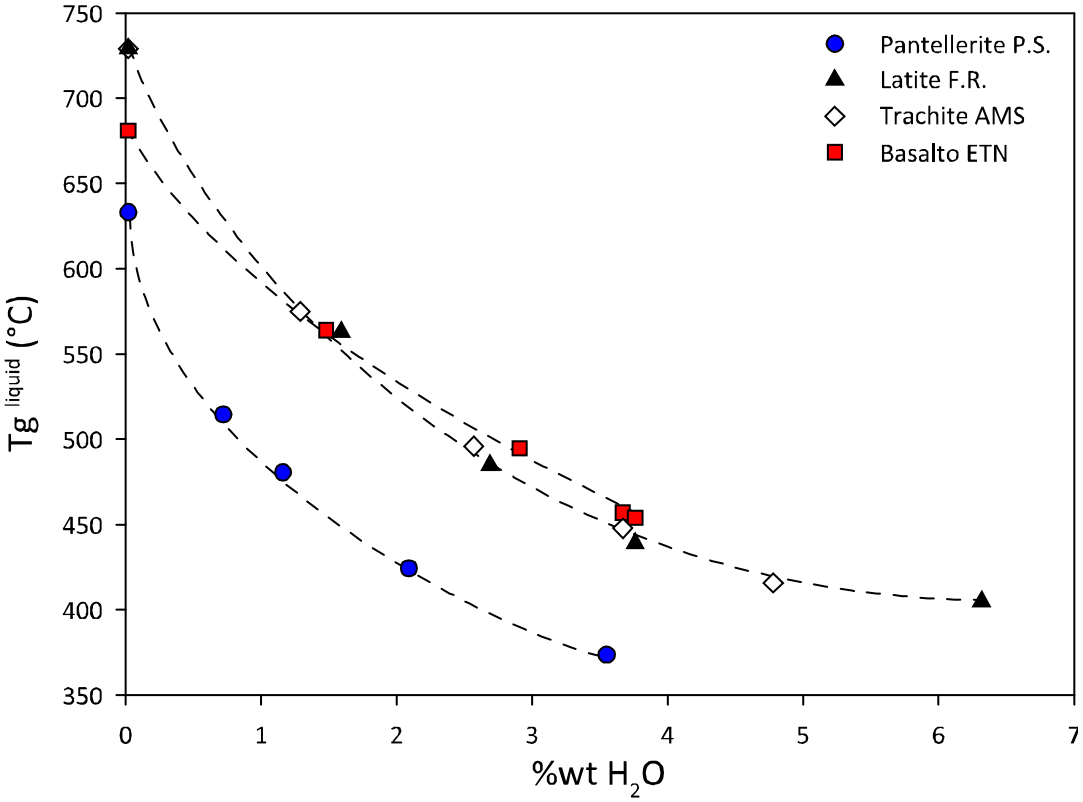

Fig. 4.18: della Tg^{liquid} in funzione del contenuto in acqua, ad un tasso di riscaldamento pari a 20 K min^{-1}.

Nelle Fig.4.19 e Fig.4.20 vengono riportate le variazioni di T_g in funzione del contenuto in CO_3^{2-} e della storia termica per il basalto dell'Etna e per la latite di Fondo Riccio.

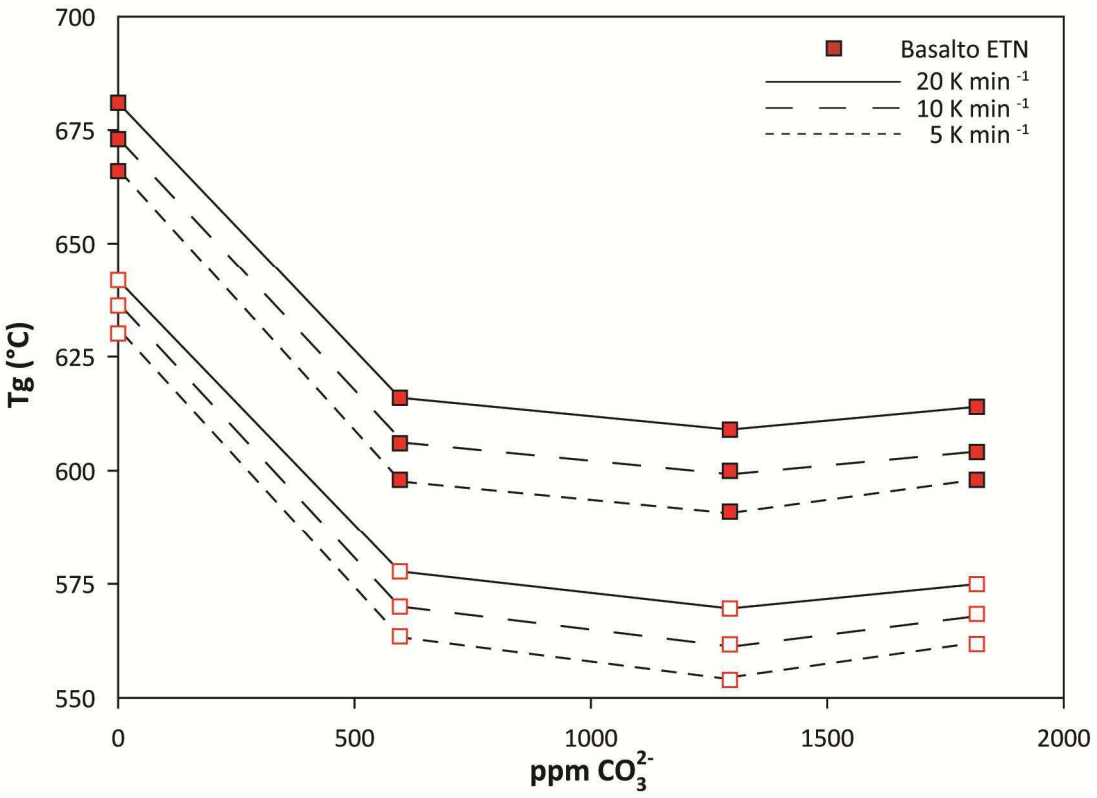

Fig. 4.19: Variazione della T_g in funzione del contenuto in CO_3^{2-} e della storia termica per il basalto dell'Etna. I simboli pieni indicano T_g^{peak} (±1), mentre quelli vuoti T_g^{onset} (±2.5).

Entrambe le figure mostrano come l'aggiunta di anidride carbonica produca una evidente diminuzione della temperature di transizione vetrosa. L'effetto sembra essere maggiore per la latite di Fondo Riccio rispetto a quello esibito dal basalto dell'Etna.

Aggiungendo circa 400 ppm CO_3^{2-} si osserva una riduzione di circa 125°C per la latite, ed una diminuzione di circa 60°C per il basalto. Ulteriori aggiunte di ppm di CO_3^{2-} nel fuso provocano delle variazioni dissimili tra le 2 diverse composizioni. Nel basalto non si osserva un vero e proprio cambiamento della Tg, e infatti la temperatura di transizione vetrosa si attesta intorno a 610°C da 600 a 1600 ppm di CO_3^{2-}. Per quanto riguarda la latite si nota una variazione della T_g non omogenea, che varia da 588°C (400 ppm CO_3^{2-} – 20 K min^{-1}) a 625°C (1156 ppm CO_3^{2-} - 20 K min^{-1}) e infine 594°C (1559 ppm CO_3^{2-} - 20 K min^{-1}).

Questo andamento apparentemente irregolare sarà discusso nel prossimo capitolo, dove verrà preso in considerazione il contenuto in acqua dei singoli campioni determinato tramite spettroscopia FTIR.

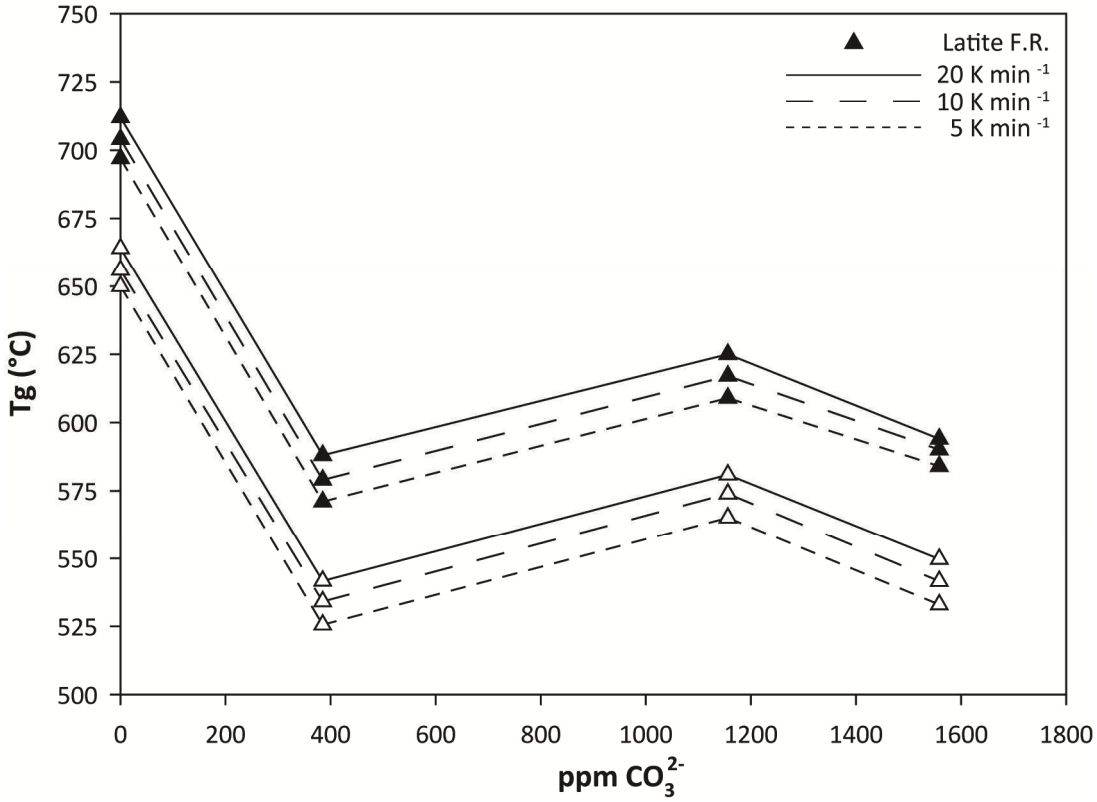

Fig 4.20: Variazione della T_g in funzione del contenuto in CO_3^{2-} e della storia termica per la latite di Fondo Riccio. I simboli pieni indicano T_g^{peak} (±1), mentre quelli vuoti T_g^{onset} (±2.5).

4.5 Densità e dilatometria

Le densità determinate a temperatura ambiente utilizzando il metodo di Archimede sono riportate in Tab.6. Osservando i dati si vede come la densità aumenta al diminuire del contenuto in silice. Infatti la latite di Fondo Riccio (56.63 wt% SiO_2) mostra una densità anidra pari a 2691 g l^{-1}, maggiore rispetto a quella della trachite (58.46 wt% SiO_2) pari a 2627 g l^{-1}. Aggiungendo acqua nei campioni la densità diminuisce. La latite con 6.32 wt% di H_2O presenta una densità a temperatura ambiente di 2460 g l^{-1}, mentre la trachite con 4.78 wt% di H_2O mostra una densità di 2416 g l^{-1}.

Il volume molare anidro calcolato per entrambi i campioni è pari a 27.02 cm^3 mol^{-1} per la trachite e di 26.93 cm^3 mol^{-1} per la latite. La presenza di acqua provoca una diminuzione del volume molare, e infatti la latite con 6.32 wt% di H_2O esibisce un volume molare pari a 22.28 cm^3 mol^{-1}, mentre la trachite con 4.78 wt% di H_2O presenta un volume di 24.60 cm^3 mol^{-1}.

Per ottenere i coefficienti di espansività del vetro e del liquido, in funzione della composizione chimica e del contenuto in H_2O, sono state effettuate misure dilatometriche e calorimetriche. Le misure sono state condotte sulla latite di Fondo Riccio e sulla Trachite di Agnano Montespina applicando gli stessi cicli termici per entrambe le misure. I campioni precedentemente raffreddati a 5 K min^{-1} sono stati riscaldati allo stesso tasso con lo scopo di determinare la T_g e l'espansione termica molare. La temperatura di transizione vetrosa è rappresentata dal flesso della curva di variazione relativa della lunghezza ($\partial L/L_0$) in funzione della temperatura (Fig. 3.21 – 22). In Tab.6 vengono riportate le temperature di transizione vetrosa determinate per via dilatometrica (T_g^{dil}) e per via calorimetrica (T_g^{cal}). È importante sottolineare che entro l'errore sperimentale (± 5 K) le T_g ottenute coincidono.

Nelle Fig. 4.21 – 22 vengono riportati i risultati delle misure dilatometriche per la latite e la trachite. Come si è potuto osservare nelle Fig. 4.17 – 18 l'effetto dell'acqua sulla temperatura di transizione vetrosa è quello di provocare una forte diminuzione della stessa. Tale effetto è più importante per i primi wt% di acqua disciolti.

Tabella 6.

Campione	H_2O wt%	Densità (g l^{-1})	T_g^{dil} (°C)	T_g^{cal} (°C)	$V_{glass\ mol.}$ (50°C)	$\alpha_{glass.}$ (°C^{-1})	T_{SC} (°C)	$\alpha_{liquido}$ (T_{SC})	$V_{liq.\ Mol.}$ (°C-1) (327 °C)	$V_{liq.\ mol.}$ (°C-1) (527 °C)
Trachite AMS dry	0.02 (±0.00)	2627 (±1)	706.1	701.0	27.02	5.47E-05	709.0	6.85E-05	26.79	27.16
Trachite AMS 1.29	1.29 (±0.07)	2515 (±2)	542.0	537.0	25.82	5.57E-05	555.0	1.32E-04	25.49	26.17
Trachite AMS 2.57	2.57 (±0.08)	2472 (±1)	414.0	412.0	25.41	5.69E-05	469.8	1.48E-04	25.28	26.05
Trachite AMS 4.78	4.78 (±0.09)	2416 (±2)	377.0	374.0	24.60	6.93E-05	388.7	1.83E-04	24.98	25.91
Latite F.R. dry	0.02 (±0.00)	2691 (±1)	693.4	692.0	26.93	4.61E-05	700.0	6.19E-05	26.62	26.95
Latite F.R. 2.69	2.69 (±0.06)	2554 (±2)	460.9	458.0	24.12	4.99E-05	466.3	1.396E-04	24.12	24.80
Latite F.R. 3.76	3.76 (±0.07)	2513 (±2)	406.6	402.0	23.90	5.46E-05	407.7	1.491E-04	24.01	24.73
Latite F.R. 6.32	6.32 (±0.07)	2460 (±3)	367.3	363.0	22.28	6.57E-05	373.2	1.816E-04	22.49	23.32

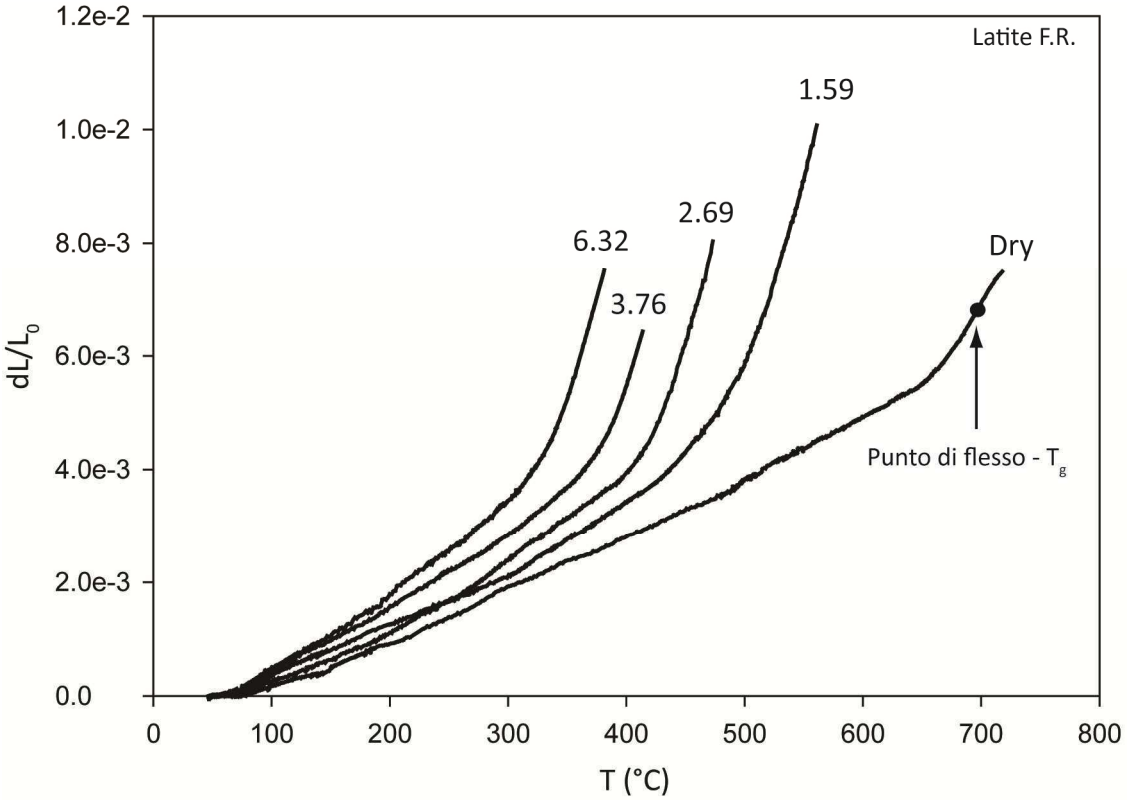

Fig 4.21: Variazione della dilatazione termica lineare in funzione della temperatura e del contenuto in acqua per la latite di Fondo Riccio. Il campione viene riscaldato con un tasso pari a 5 K^{-1}. I numeri indicano il contenuto in acqua espresso in wt%.

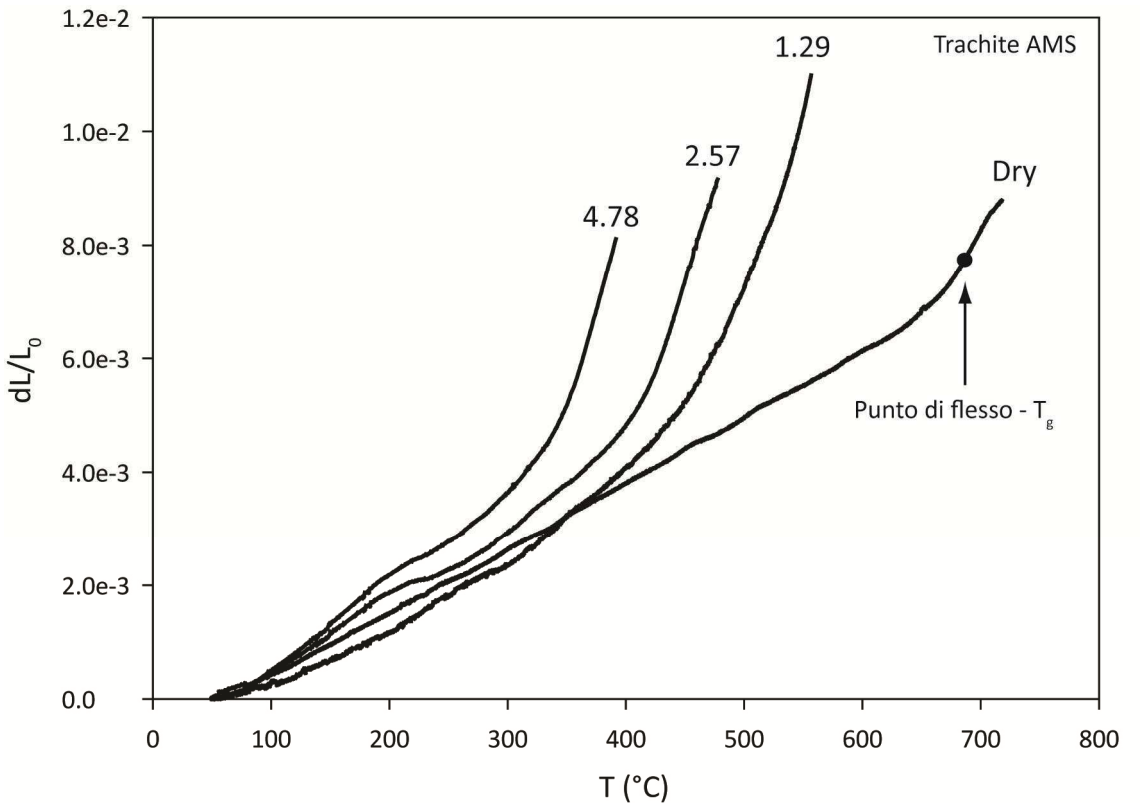

Fig 4.22: Variazione della dilatazione termica lineare in funzione della temperatura e del contenuto in acqua per la trachite di Agnano Montespina. Il campione viene riscaldato con un tasso pari a 5 K^{-1}. I numeri indicano il contenuto in acqua espresso in wt%.

Osservando le curve in Fig. 4.21 – 22, ed in particolare la porzione della curva relativa allo stato vetroso, si nota come all'aumentare dell'acqua disciolta nel vetro non si osserva una sensibile variazione della pendenza della curva, che rappresenta il coefficiente di espansione termica $\alpha_{lineare}$. Tali coefficienti per il vetro sono riportati in Tab. 6. Contrariamente a quello che accade nello stato vetroso, quando all'aumentare della T il campione attraversa la transizione vetrosa ed entra nello stato liquido, si osserva come l'effetto dell'acqua sia quello di aumentare sensibilmente la pendenza della curva. Tale aumento cresce all'aumentare del contenuto di H_2O disciolta nel fuso.

Dai dati riportati nelle figure Fig. 4.21 – 22 si è quindi ottenuta la variazione del coefficiente di espansione termica lineare ($\alpha_{lineare} = \frac{1}{L_0}\frac{\partial L}{\partial T}$ Fig. 3.23) e l'espansività termica $\partial V/\partial T$ riportata in Fig.4-24. Il punto di flesso nelle curve riportate nelle figure Fig. 4.21 – 22, equivalente al picco della temperatura di transizione vetrosa, corrisponde al picco della curva relativa al coefficiente di dilatazione termica lineare (Fig. 4.23) ed al picco della curva di espansività termica $\partial V/\partial T$ riportata in Fig.4-24.

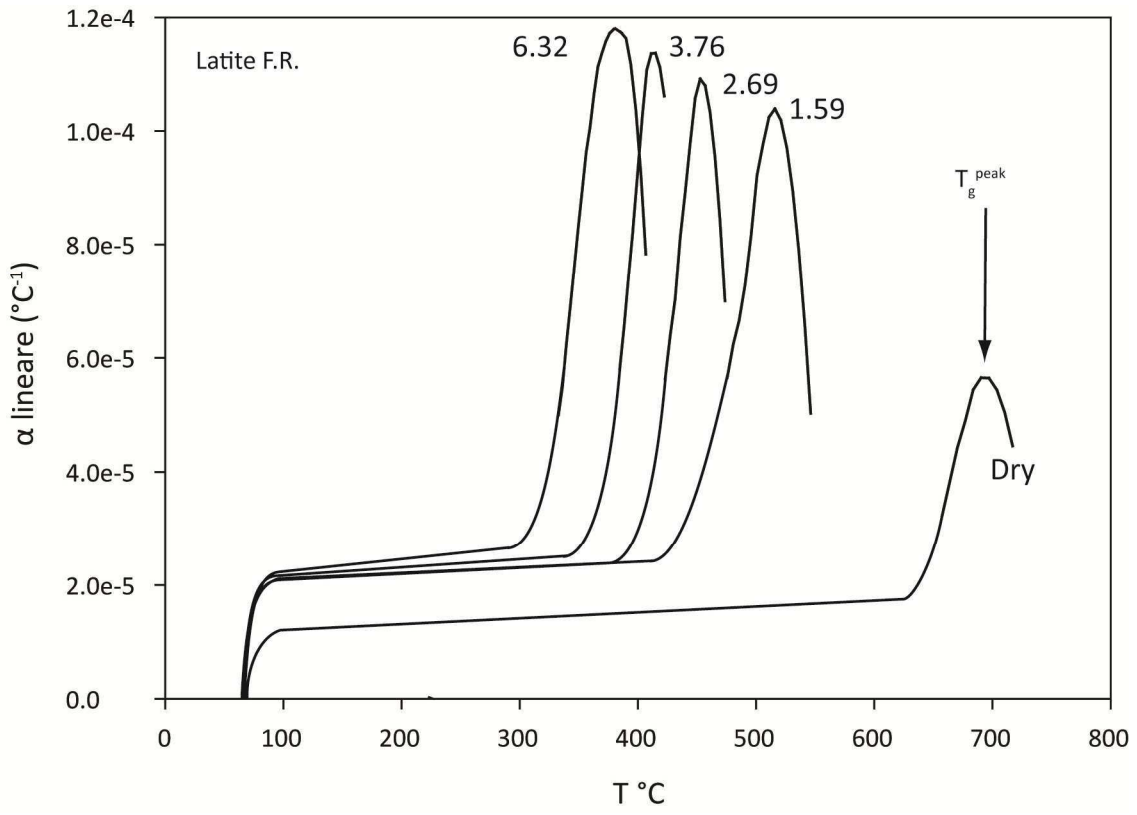

Fig. 4.21: Coefficienti di espansione termica lineare in funzione della temperatura e del contenuto in acqua per la latite di Fondo Riccio. I numeri indicano il contenuto in acqua espresso in wt%. Il campione viene riscaldato con un tasso pari a 5 K^{-1}.

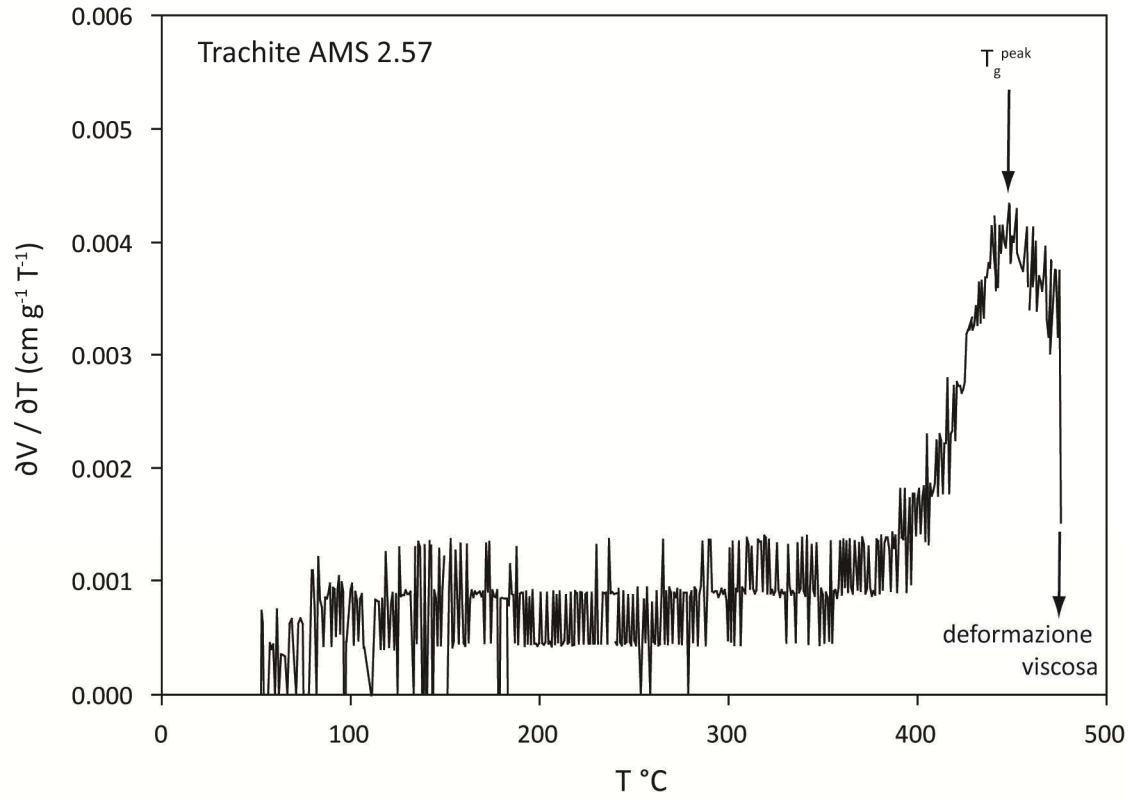

Fig. 4.24: Variazione dell'espansività termica in funzione della temperature per la trachite contenente il 2.57 wt.% di acqua. In figura viene riportata la temperatura di transizione vetrosa dilatometrica e l'avvio delle deformazione viscosa.

Dalla curva riportata in Fig. 4.24 è possibile ottenere il coefficiente di espansività termica del liquido in funzione della composizione chimica e del contenuto in acqua. Per ottenere tale coefficiente è necessario normalizzare la curva di espansività termica $\partial V/\partial T$ secondo la procedura indicata da Webb et al. (1992) che si basa sull'equivalenza dei parametri di rilassamento del volume e dell'entalpia nella regione di transizione vetrosa.

L'utilizzo di questa procedura si rende indispensabile perché le misure dilatometriche registrano l'effetto delle deformazioni viscose provocate dall'azione della forza di gravità sul campione durante l'attraversamento della transizione vetrosa. Le deformazioni viscose impediscono l'osservazione diretta dell'espansività termica del liquido. L'effetto della gravità è mostrato in Fig.4-24 dove si può osservare un brusco salto della curva $\partial V/\partial T$ subito dopo il picco della T_g.

La procedura di normalizzazione necessita, oltre che della curva riportata in Fig.4-24, anche della curva relativa alla variazione del calore specifico in funzione della T (Fig.4-25 a). Infatti tramite la curva di C_p è possibile individuare la temperatura di rilassamento del liquido sovraraffreddato (T_{SC}) che permette l'identificazione del coefficiente di espansività del liquido.

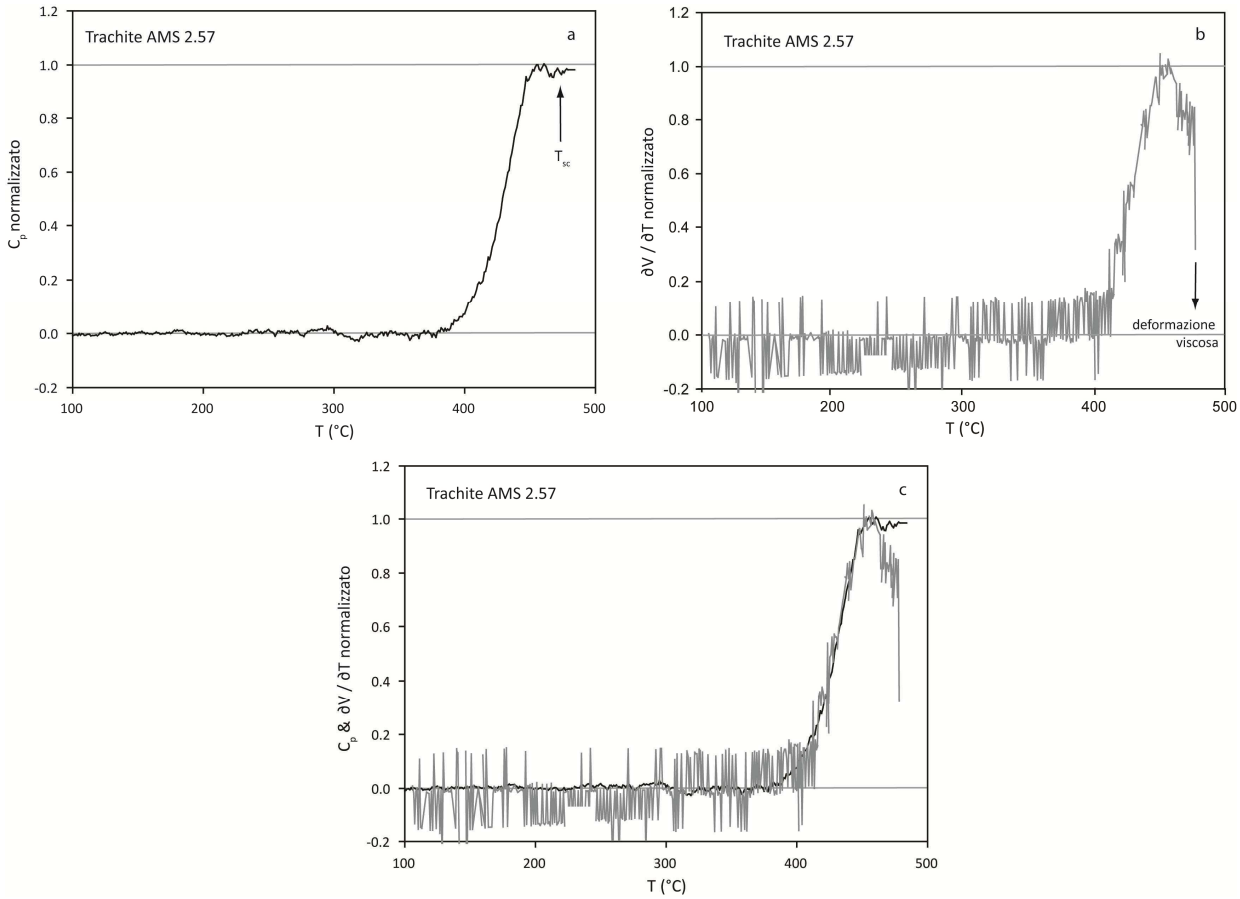

Fig 4.25: Procedura di normalizzazione per derivare l'espansività termica del liquido utilizzando la metodologia di Webb et al. (1992): (a) mostra la curva normalizzata di calore specifica, T_{SC} indica la T di rilassamento del liquido supercooled (T_{sc}) osservabile

dalla misura caloriemtrica; (b) rappresenta la curva di espansività termica normalizzata dove T_{sc} non è osservabile a causa della deformazione viscosa del campione. Entrambe le curve sono ottenute riscaldando i campioni allo stesso tasso pari a 5 K min^{-1}. La normalizzazione si effettua ponendo uguale a zero i dati di entrambe le curve relativi allo stato vetroso, e uguale a 1 i valori di picco (T_g).

Dai coefficienti di espansività termica lineare del vetro ($\alpha_{glass\ lin.}$) si osserva un lieve ma sistematico aumento all'aumentare del contenuto in acqua. La latite anidra presenta un $\alpha_{glass\ lin.}$ di 4.61 10^{-5} °C^{-1} mentre la latite con 6.32 wt% di H_2O mostra un $\alpha_{glass\ lin.}$ di 6.57 10^{-5} °C^{-1}. La trachite di Agnano Montespina in assenza di acqua esibisce un $\alpha_{glass\ lin.}$ di 5.47 10^{-5} °C^{-1} mentre la trachite con 4.78 wt% di H_2O mostra un $\alpha_{glass\ lin.}$ di 6.93 10^{-5} °C^{-1}.

La variazione dei coefficienti di espansività termica del liquido in funzione del contenuto in acqua, evidenza come α_{liquid} aumenta all'aumentare del contenuto in acqua. Infatti si passa da 6.85 10^{-5} °C^{-1} per la trachite anidra a 1.83 10^{-4} °C^{-1} per la trachite con 4.78 wt% di H_2O. Mentre per la latite di Fondo Riccio si osserva una variazione compresa tra 6.19 10^{-5} °C^{-1} per la latite anidra e 1.81 10^{-4} 10^{-4} °C^{-1} per la latite con 6.32 wt% di H_2O.

5. Discussione

5.1 Viscosità

5.1.1 Parametrizzazione VFT dei campioni studiati. Effetto della composizione e H_2O sulla viscosità

In Fig. 5.1 vengono riportate le parametrizzazioni dei dati di viscosità anidra misurati ad alta e bassa temperatura. Le parametrizzazioni sono state effettuate utilizzando l'espressione di Vogel-Fulcher-Tamman (Vogel, 1921; Fulcher, 1925; Tammann and Hess, 1926):

$$\log \eta = A_{VFT} + \frac{B_{VFT}}{T(K) - C_{VFT}} \qquad \text{-5.1-}$$

dove η la viscosità espressa in Pa sec, T (K) la temperatura assoluta, A_{VFT} il fattore pre - esponenziale, B_{VFT} la pseudo energia di attivazione e C_{VFT} la temperatura VFT.

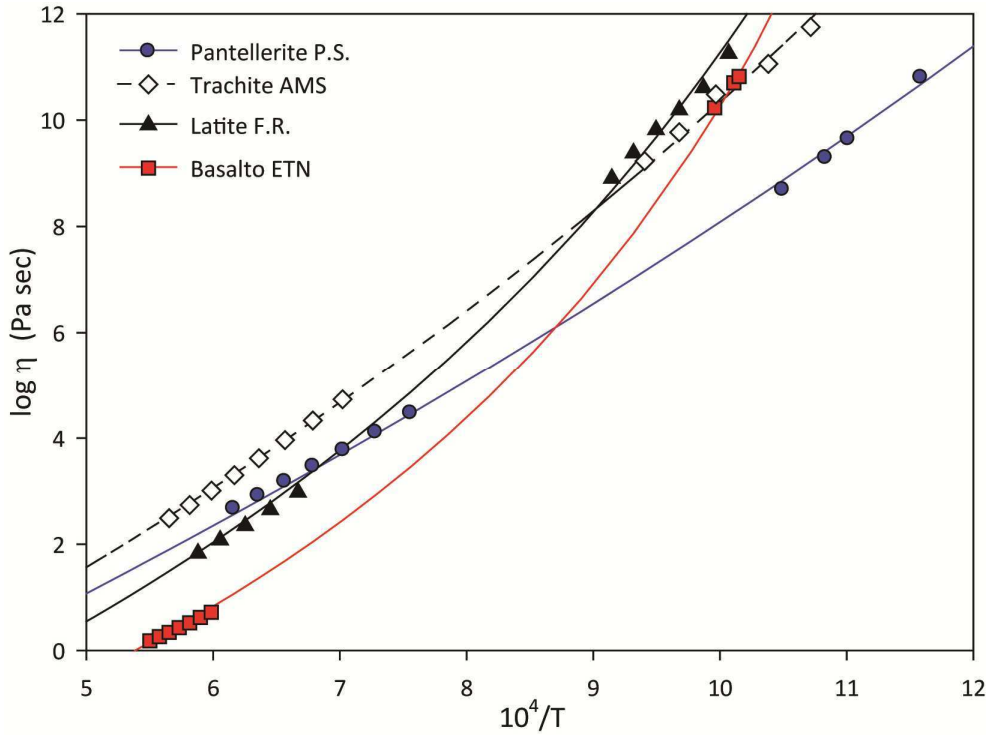

Fig. 5.1: Viscosità anidre dei campioni utilizzati in questo studio. Le curve rappresentano le parametrizzazioni VFT svolte tramite l'equazione 1.

La variazione dei parametri A_{VFT}, B_{VFT} e C_{VFT} per ogni composizione verrà discussa in seguito insieme ai dati relativi alle misure di viscosità effettuate sui campioni idrati.

In Fig.5.1, dove la viscosità viene riportata rispetto all'inverso della T, si può osservare come, per tutte le composizioni investigate, la viscosità diminuisca fortemente all'aumentare della temperatura. Questo andamento, come vedremo meglio in seguito, riflette l'aumento dell'energia a disposizione del fuso per spezzare e ricostruire legami T-O, meccanismo che è alla base del flusso viscoso. La diminuzione di viscosità all'aumento della T non è uguale per tutte le composizioni. Si osserva infatti una variazione quasi lineare (arrheniana) della viscosità rispetto alla temperatura per la trachite AMS e per la Pantellerite, ed un comportamento di tipo non-Arrheniano mostrato dalla latite e dal trachibasalto.

Questi diversi andamenti portano a intersezioni a diverse temperature, tra le curve di parametrizzazione dei quattro diversi campioni.

Come discusso nel capitolo 2, questi due andamenti rappresentano rispettivamente il comportamento dei liquidi silicatici di tipo *strong* e *fragile*. Il duplice comportamento rispecchia la natura microscopica dei fusi silicatici e può essere chiarito richiamando la teoria di Adam-Gibbs (1965) per i flussi viscosi presentata nel capitolo 2 che qui riportiamo per la discussione:

$$\log \eta = A_e + \frac{B_e}{T(K) \cdot S_{conf}(T)} \qquad \text{-5.2-}$$

dove il logaritmo della viscosità è espresso in funzione dei parametri A_e, B_e e S_{conf}.

A_e è il parametro pre-esponenziale mentre B_e è correlato alla barriera di energia potenziale necessaria per attivare il flusso viscoso. Entrambi questi parametri sono indipendenti dalla temperatura ma dipendenti dalla composizione. S_{conf} rappresenta l'entropia configurazionale del liquido alla temperatura T, ed è proporzionale al numero di configurazioni (Ω) possibili che può assumere il sistema per riarrangiarsi a seguito di una perturbazione:

$$S_{conf}(T) = K_B \ln \Omega \qquad \text{-5.3-}$$

K_B è la costante di Boltzmann. In accordo con questa teoria, il trasporto di materia in un liquido si verifica tramite riarrangiamento cooperativo delle più piccole unità strutturali presenti nel fuso (gruppi di atomi o gruppi di molecole) ed è direttamente correlato al numero di stati configurazionali disponibili. S_{conf} dipende dalla temperatura secondo la seguente relazione:

$$S_{conf}(T) = S_{conf}(T_g) + \int_{Tg}^{T} \frac{Cp_{conf}}{T} \cdot dT \qquad \text{-5.4-}$$

Dove S_{conf} (T_g) rappresenta l'entropia configurazione del liquido a T_g e Cp_{conf} è il calore specifico configurazionale della fase liquida. All'aumentare di T la S_{conf} (T) del liquido aumenta e così l'arrangiamento cooperativo delle unità strutturali può verificarsi con maggiore probabilità nel liquido. Questo significa che all'aumentare della T la viscosità diminuisce. Attraverso la dipendenza di S_{conf} da T, questa teoria è utilizzata per spiegare il comportamento non-Arrheniano dei liquidi silicatici. Bottinga et al., 1995 distinguono la relazione tra la variazione della viscosità con la temperatura in due regimi:

1 - un primo regime di **alta viscosità** e bassa T (**10^9 – 10^{12} Pa s**)

2 - un secondo regime di **bassa viscosità** e alta T (**10^0 – 10^5 Pa s**)

Per quest'ultimo regime, la viscosità può essere considerata proporzionale alla forza media di legame del fuso, mentre per la prima occorre anche tenere presente il movimento cooperativo tra le diverse specie esistenti nel liquido silicatico. In parole più semplici è possibile considerare il fuso silicatico come un *network* di atomi di ossigeno nel quale sono distribuiti i diversi cationi (Toplis et al., 1997). Ad alta temperatura il flusso viscoso è proporzionale alla forza di legame degli ossigeni con i cationi, e tutto ciò che la modifica (contributo topologico), mentre a bassa T diventa importante anche la distribuzione dei cationi ed il *mixing* delle varie specie chimiche all'interno dell'impalcatura di ossigeni (contributo chimico).

In Fig. 5.2a vengono riportate le misure e le parametrizzazioni relative ai dati di viscosità ad alta T, in un intervallo di temperatura compreso tra 1700°C e 850°C e di viscosità compreso tra 10^0 e 10^6 Pa sec. In Fig. 5.2b è invece mostrato il regime di alta viscosità (10^6 - 10^{12} Pa sec) nell'intervallo di temperatura di 850 - 550°C.

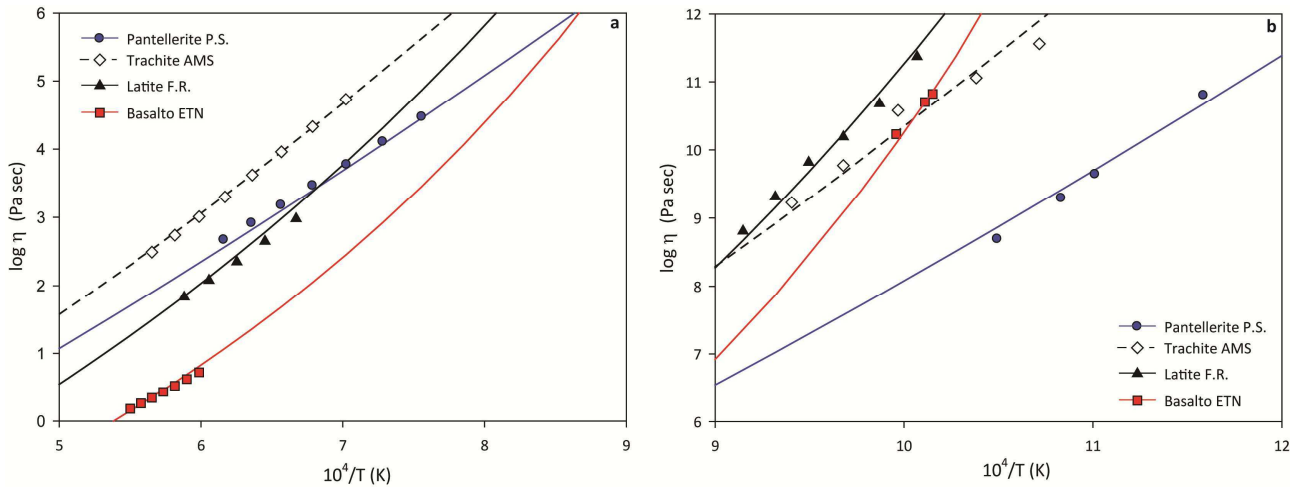

Fig. 5.2: (a) viscosità anidra ad alta T, (b) viscosità anidra a bassa T. Le curve rappresentano le parametrizzazioni VFT svolte tramite l'equazione 1.

Nel regime di bassa viscosità (Fig. 5.2a) ad alta T il trachibasalto mostra le viscosità inferiori rispetto a tutte le altre composizioni. Al diminuire della temperatura si hanno delle variazioni, infatti a 1200°C circa ($10^4/T = 8.3$) la viscosità del basalto uguaglia quella della pantellerite. Per quanto riguarda la trachite di Agnano Montespina si nota come essa abbia sistematicamente la viscosità maggiore. La latite di Fondo Riccio mostra delle viscosità leggermente inferiori alla pantellerite da 1700°C ($10^4/T = 5$) a 1480°C ($10^4/T = 6.8$), per poi assumere una viscosità sempre più alta al diminuire della T e diventare, a T =840°C ($10^4/T = 9$) Il fuso più viscoso tra quelli qui investigati. Come indicato precedentemente, in questo regime di alta temperatura è possibile trovare una relazione tra la viscosità e la forza media di legame degli atomi presenti nel fuso. Questo perché il meccanismo di flusso viscoso consiste nella rottura e riformazione di legami T – O e pertanto è funzione lineare della forza media di tali legami, essi stessi correlati al contenuto in SiO_2 e al rapporto NBO/T, che esprime il grado di polimerizzazione del fuso e cioè la quantità di ossigeni ponte (BO) e non ponte (NBO) per unità tetraedrica.

L'aggiunta di alcali o terre alcaline alla struttura silicatica infatti avviene attraverso la rottura dell'impalcatura silicatica e la formazione di ossigeni non ponte (NBO) a spese di ossigeni ponte (BO), come descritto dalla seguente equazione:

T – O – T (BO) + M – O – M (O liberi) = 2T – O – M (NBO) -5.5-

I legami T-O-M (ossigeni non ponte NBO) sono più deboli rispetto ai legami T-O-T (ossigeni ponte BO), quindi la forza di legame media del liquido diminuisce provocando una diminuzione della viscosità. Più è basso il valore di NBO/T, maggiormente polimerizzato sarà il fuso.

In Fig.5.3 riportiamo la relazione tra NBO/T e la viscosità ad una temperatura di 1200°C ($10^4/T$ = 8.3). La trachite è caratterizzata dalla struttura maggiormente polimerizzata (NBO/T= 0.10, scrivi sempre 0.10) e infatti presenta la viscosità più alta. Contrariamente il basalto possiede una struttura estremamente depolimerizzata (NBO/T= 0.45) esibendo una viscosità di 2.5 ordini di grandezza inferiore rispetto a quella della trachite. La latite con un NBO/T = 0.20, presenta viscosità intermedie tra il basalto e la trachite. La pantellerite presenta una viscosità intermedia pur avendo il più alto contenuto in SiO_2 70.35% ed un valore di NBO/T molto simile alla trachite (0.11).

Questo ultimo aspetto introduce delle eccezioni, che verranno discusse in seguito, nella relazione NBO/T e viscosità nel regime di alta temperatura, che possono essere spiegate tenendo presente la peralcalinità della pantellerite.

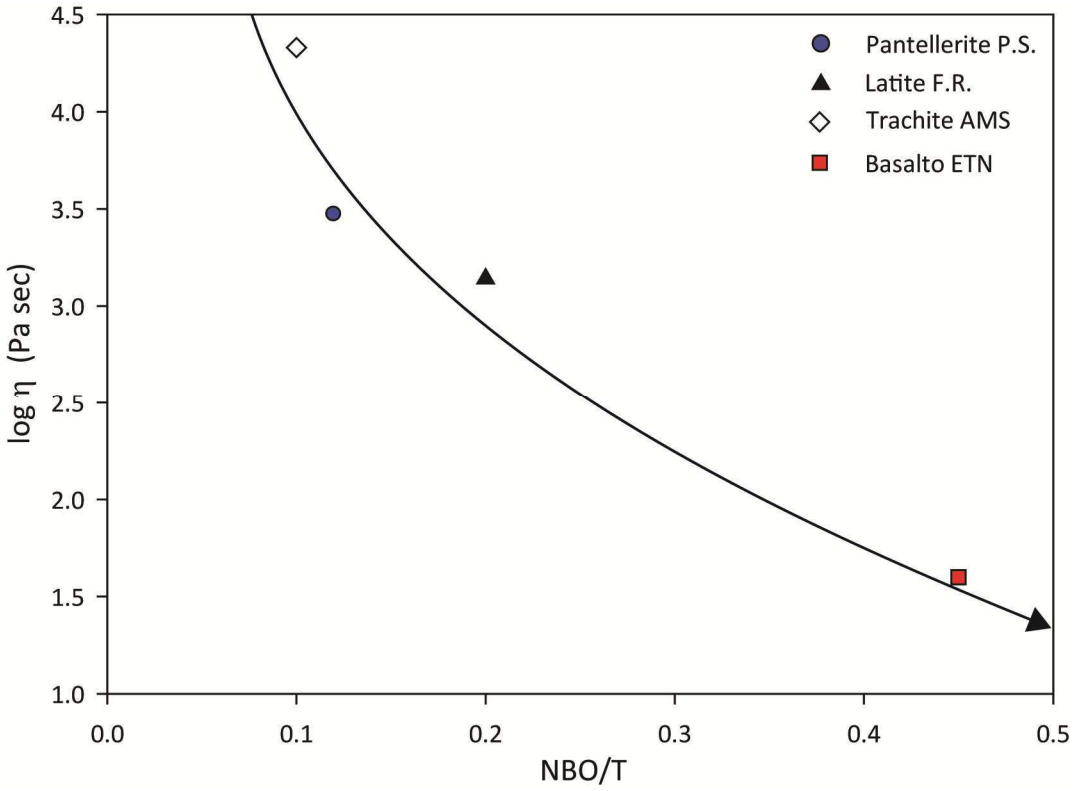

Fig. 5.3: relazione tra NBO/T e la viscosità ad una temperatura di 1200°C. All'aumentare della depolimerizzazione del fuso la viscosità diminuisce.

La relazione inversa tra viscosità e grado di polimerizzazione del fuso, espresso tramite il parametro NBO/T non sembra essere valida nel regime di bassa T e alta viscosità (10^7 - 10^{12} Pa sec) (Fig. 5.2). Infatti la latite di Fondo Riccio e in parte il basalto dell'Etna, che ad alta temperatura mostrano i valori di viscosità minori, in questo intervallo di T esibiscono le viscosità più alte (più alte addirittura della trachite) mentre la pantellerite mostra dei valori di viscosità straordinariamente bassi. Questo fenomeno accade perché al diminuire della T l'energia disponibile per rompere i legami T-O è minore, e diventano quindi importanti differenze energetiche minori, dovute ai contributi chimici di mixing, che ad alta temperatura sono trascurabili.

Tra i vari fattori chimici che possono contribuire al flusso viscoso alle basse T, il rapporto tra gli alcali e le terre alcaline sembra costituire un parametro molto importante.

In accordo con quanto osservato da alcuni autori Hess et al. (1996); Hummel and Arndt (1985); Whittington et al. (2001); Romano et al. (2001), a bassa T la viscosità dei sistemi ricchi in alcali sembra essere minore rispetto alla viscosità dei sistemi ricchi in terre alcaline. E questo viene confermato osservando il rapporto alcali/terre alcaline = 11.3 della pantellerite rispetto a quello della latite (0.77).

Si può affermare, in accordo con studi precedenti (Hess et al. (1996); Hummel and Arndt (1985); Whittington et al. (2001); Romano et al. (2001)) che la presenza di terre alcaline faccia aumentare la fragilità del liquido. Un fuso ricco di terre alcaline (ad esempio un basalto) sarà un liquido molto fragile e come tale avrà una viscosità molto alta alle basse T e molto bassa alle alte T.

La causa di questo diverso comportamento risiede proprio nell'esistenza di due diversi regimi di viscosità nei quali il flusso viscoso sembra essere governato da parametri diversi (contributo topologico e contributo chimico).

Alle alte T è predominante la forza media del legame T-O nel determinare il flusso viscoso. In presenza di cationi ad alta forza di campo, il legame M-O risulta essere particolarmente forte a scapito del legame T-O, che risulta indebolito e destabilizzato. La rottura e la riformazione dei legami (e quindi il flusso viscoso) sarà quindi facilitata in presenza di cationi alcalino terrosi.

A bassa T, diventa anche importante il contributo chimico di mixing.

Ciò accade perché il fuso silicatico è costituito da una serie di polimeri a diverso grado di polimerizzazione (le specie Q), la cui distribuzione segue delle leggi complesse. La distribuzione di tali polimeri, l'ordine disordine del Si e dell'Al, la presenza di cationi formatori a coordinazione [5] e [6], la presenza di anelli a 4-5-6 tetraedri, costituiscono alcune dei possibili stati configurazionali

del liquido silicatico. In termini elementari, maggiore è lo stato di disordine del sistema, quindi maggiore è il numero di tali stati configurazionali, e maggiore l'entropia configurazionale, più facile sarà la loro riorganizzazione per consentire il movimento di flusso viscoso e minore la viscosità. Per quel che riguarda in particolare gli alcali e le terre alcaline, ci sono delle differenze in termini di come tali specie possono modificare lo stato di disordine del sistema. Un catione alcalino terroso deve associarsi a due atomi di ossigeno non ponte (NBO) come modificatore di carica, a differenza di un catione alcalino, il quale essendo monovalente, si associa ad un solo atomo di ossigeno non ponte (NBO) per raggiungere la neutralità elettrostatica. Nel primo caso, l'associazione con 2 ossigeni aumenta le dimensioni dell'unità configurazionale più piccola che deve venire riarrangiata per attivare il flusso viscoso, inducendo una conseguente diminuzione della sua entropia configurazionale, e quindi risultando in viscosità più elevate (Romano et al., 2001). Quindi in generale i liquidi silicatici con una maggiore concentrazioni di elementi alcalino terrosi possiedono un numero inferiore di configurazioni disponibili nel sistema e quindi una minore entropia configurazionale ed una viscosità maggiore.

Viceversa, liquidi ricchi in alcali possiedono alle basse temperature una grande mobilità, anche se fortemente polimerizzati , come ad esempio accade per i magmi di Pantelleria.

Successivamente, insieme ad un più ampio spettro di composizioni chimiche, verranno svolte ulteriori considerazioni relative alla variazione di viscosità nel regime di bassa T. In particolare verrà discussa la variazione della fragilità dei liquidi in funzione di T e della composizione chimica.

Nelle considerazioni fatte finora si è tenuto conto delle variazioni di viscosità in condizioni anidre, senza valutare il ruolo dell'acqua nella struttura silicatica. Per stabilire l'effetto dell'acqua e per svolgere dei confronti con altre composizioni, si è utilizzata la parametrizzazione indicata dall'equazione 1. In questa parametrizzazione A_{VFT} è stato considerato costante e indipendente dalla composizione (Russel et al., 2003), mentre l'effetto dell'acqua è stato incorporato nei parametri B_{VFT} e C_{VFT} tramite queste relazioni:

$$B_{VFT} = b_1 + b_2 \cdot H_2O \qquad \text{-5.6-}$$

$$C_{VFT} = c_1 + c_2 \cdot \log(1 + H_2O) \qquad \text{-5.7-}$$

dove b_1, b_2, c_1 e c_2 sono parametri di fit e H_2O è il contenuto in acqua espresso in mol%. Il parametro A_{VFT} è fissato a -4.55 ($\eta = 10^{-4.55}$ Pa s, Giordano et al., 2008) per la trachite di Agnano Montespina e la latite di Fondo Riccio, mentre per la pantellerite è stato fissato a -1.04 ($\eta = 10^{-1.04}$

Pa s) perché non è stato possibile ottenere una parametrizzazione accettabile imponendo un valore di A pari a -4.55. Per questo motivo il parametro A non può essere considerato uguale per tutte le composizioni chimiche.

Di seguito in Tab.7 vengono riportati i valori dei singoli parametri per ogni composizione. In Fig. 5.4 vengono riportate le parametrizzazione e il confronto tra i dati misurati e quelli calcolati.

Parametro (Eq. 1-6-7)	**a**	**b_1**	**b_2**	**c_1**	**c_2**	Std. Err
Pantellerite	-1.04	4313	8.58	511.01	-245.65	0.24
±	0.3	264.3	1.32	21.72	9.29	
Trachite AMS	-4.55	10391	-131.9	307.1	-149.69	0.18
±		185	18.12	14.09	13.5	
Latite F.R.	-4.55	7518	-3.45	532.65	-263.96	0.27
±		223	0.84	15.85	10.13	
Basalto ETN	-4.55	5637	-80.52	624.64	-169.21	0.23
±		138.39	13.39	10.44	10.33	

Tab. 7: Parametri utilizzati nel fit VFT (eq.1-6-7) per i campioni utilizzati in questo studio.

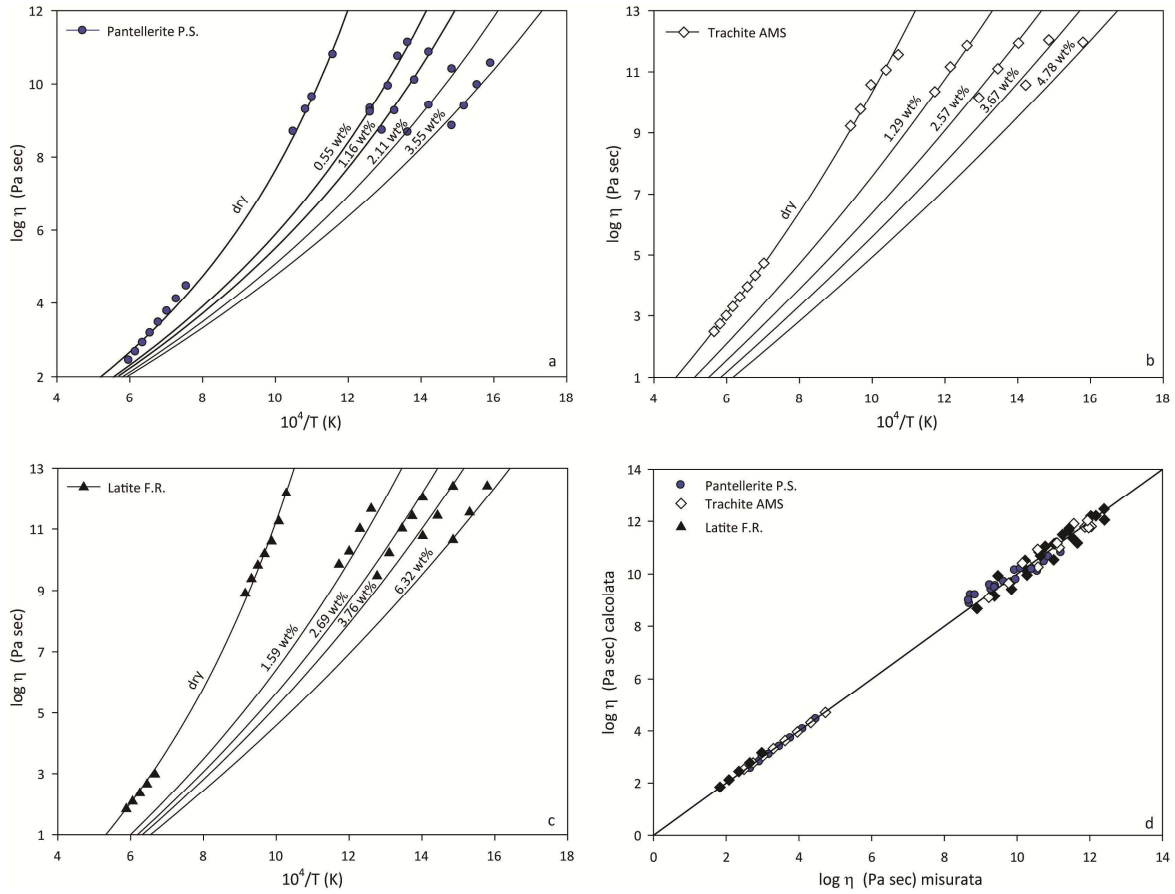

Fig. 5.4: Parametrizzazione VFT (eq.1-6-7) dei dati di viscosità anidra e idrata per i campioni la pantellerite (a), la trachite AMS (b) e la latite di Fondo Riccio (c). Nel riquadro (d) vengono riportati i dati misurati e i dati calcolati.

Osservando la figura si vede come l'effetto dell'acqua, per tutte le composizioni prese in esame, sia quello di diminuire la viscosità del liquido. Tale diminuzione sembra essere più evidente per iniziali aggiunte di acqua.

Un'ulteriore discussione sull'effetto dell'acqua sulla viscosità dei liquidi qui esaminati verrà svolta nel prossimo paragrafo nel quale le composizioni qui esaminate verranno messe a confronto con alcuni dati selezionati di letteratura.

5.1.2 Confronto con magmi della serie alcalina italiana

Per effettuare un confronto con dati di viscosità relativi ad altri campioni noti in letteratura si è scelto di utilizzare i dati forniti da Giordano et al. (2009), dove le misure di viscosità utilizzate per il confronto sono state ri-parametrizzare tramite l'Eq. 1. Si è deciso di procedere in questo modo per semplificare i confronti ed evitare artefatti prodotti dalle diverse equazioni fornite dagli autori. I parametri sono riportati in Tab. 8. I campioni scelti per svolgere il confronto sono di seguito elencati insieme ad una breve descrizione delle caratteristiche più importanti delle eruzioni alle quali sono associati:

In letteratura sono state effettuate moltissime misure sperimentali. Per esempio in Giordano et al. 2008 viene presentato un modello di viscosità in funzione del contenuto in acqua, il database utilizzato si basa su 1774 dati misurati. Un confronto generale sarebbe fuori dagli scopi di questo lavoro. Si è scelto in questa tesi di prediligere un confronto con alcune composizioni specifiche appartenenti al vulcanismo plio-pleistocenico italiano. Le composizioni sono state scelte in modo da offrire una variabilità chimica sufficiente a mettere in evidenza alcune specifiche e importanti correlazioni tra viscosità e chimismo dei magmi (Fig. 5.5).

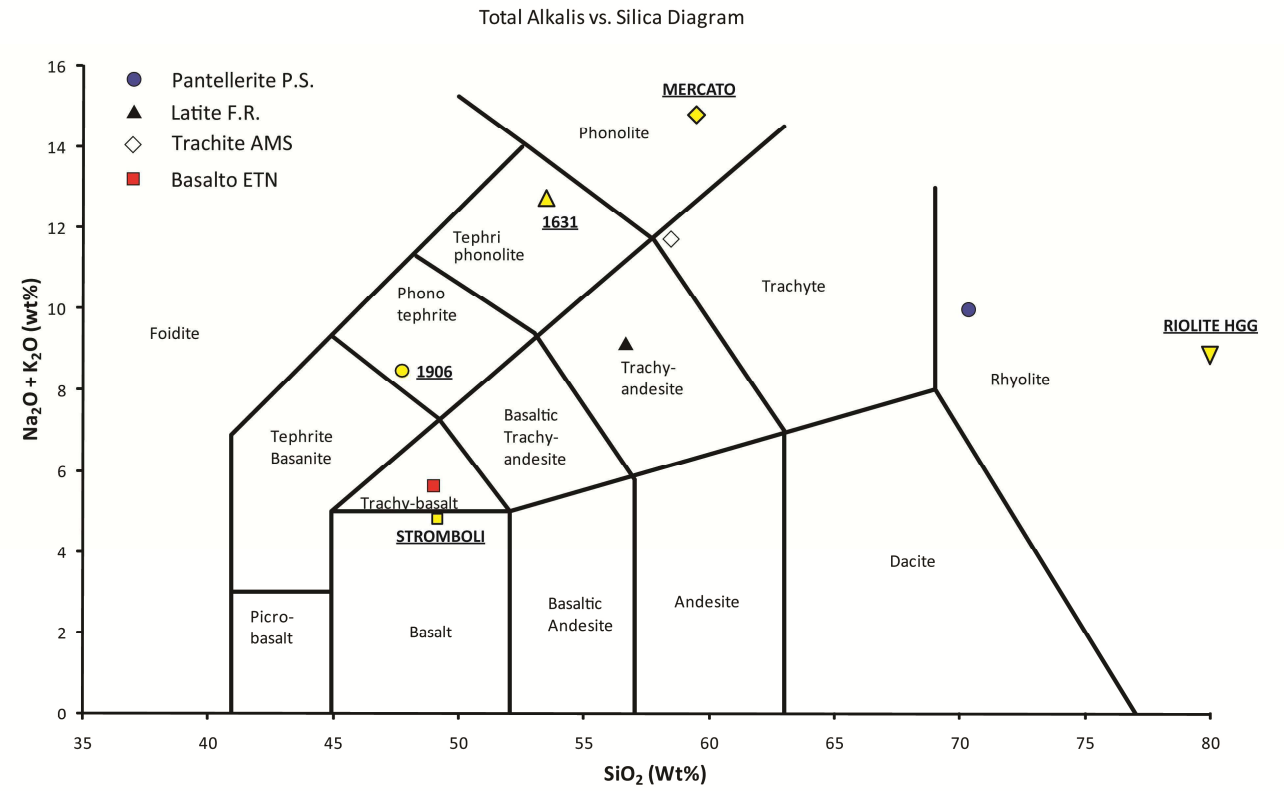

Fig. 5.5: TAS dei campioni utilizzati in questo lavoro insieme alle composizioni chimiche utilizzate per svolgere il confronto.

Mercato 7.9 ka A.C. (fonolite), Vesuvio. L'eruzione di Mercato rappresenta la più vecchia eruzione **pliniana** del secondo periodo di attività del Vesuvio (Aulinas et al., 2008). Questa eruzione si è verificata dopo un periodo di quiescenza di circa 7 ka seguita da un periodo di attività della durata di 4 ka. In questo periodo sono state prodotte fonoliti potassiche e fono-tefriti potassiche.

Eruzione del 1906 (fono-tefrite), Vesuvio. E' un'eruzione di tipo **strombolina violenta**. Rappresenta l'eruzione più intensa verificatasi nel periodo recente di attività del Vesuvio dopo l'eruzione del 1631 (Scandone et al., 2008; Cioni et al., 2008). Chimicamente è l'eruzione meno ricca in silice dell'ultimo periodo di attività del Vesuvio (Scandone et al., 2008; Cioni et al., 2008). Insieme all'eruzione di Mercato questi due eventi rappresentano i termini estremi del potenziale esplosivo del Vesuvio in termini di magnitudo, stile eruttivo e composizione chimica.

Eruzione del 1631 (tefri-fonolite), Vesuvio. Questa eruzione chimicamente si colloca tra le due eruzione sopra menzionate. Insieme all'eruzione della trachite di Agnano Montespina (Campi Flegrei 4.4 ka A.C.) rappresenta attualmente il riferimento del più pericoloso scenario eruttivo in caso di riattivazione dei due vulcani. Le ricostruzioni della dinamica delle eruzioni, e la relativa

dispersione dei prodotti, sono utilizzati per la preparazione di carte di rischio in difesa degli abitanti (Rosi and Santacroce, 1984; Scandone et al., 1991; Rosi et al., 1993).

Il basalto HK di Stromboli relativo alla fase parossistica del 23 Aprile 2003 (Giordano et al., 2006; Misiti et al., 2009).

Riolite HGG (Ardia et al., 2008). Questa composizione sintetica analoga di una riolite è stata ampiamente studiata da Ardia et al. (2008) e Caricchi et al. (2007) dal punto di vista reologico, ed è stata utilizzata da Polacci et al. (2004) per svolgere simulazioni numeriche relative alla risalita nel condotto. Questa composizione è scelta in quanto rappresenta un prodotto tipico di eruzioni fortemente esplosive.

Parametro (Eq. 6-7)	b_1	b_2	c_1	c_2	Std. Err
Riolite HGG	12660	-91.8	-66.5	289	0.26
±	617	5.3	6.6	26	
Mercato	10085	-64.96	312.2	-212.7	0.21
±	145	16.72	13.4	14.5	
1906	6054	25.47	572.8	-209.4	0.16
±	81	12.8	6.6	8.6	
1631	8206	-35.06	437.3	-227.8	0.16
±	95	12.59	7.9	9.2	
Stromboli	6101	-63.66	567	-160.3	0.21
±	74	10.02	6.6	8	

Tab. 8: Parametri utilizzati nel fit VFT (eq.1-6-7) per i campioni utilizzati in questo studio. Per tutti i campioni A è pari a -4.55, tranne che per la riolite HGG dove A = -4.28. Da Giordano et al., 2009.

Nelle Fig. 5.6-7 vengono riportate rispettivamente le variazioni della viscosità per tutte le composizioni prese in esame, in funzione della temperatura in condizioni anidre, e in funzione del contenuto in acqua ad una temperatura di 1050 K. Osservando il regime di bassa viscosità (10^0–10^5 Pa s) in Fig. 5.5 si nota come le differenze tra i diversi liquidi possano essere descritte in funzione del parametro NBO/T (Tab.8), come già mostrato in Fig.5.3 per i campioni analizzati in questo studio. Infatti la riolite HGG di Ardia et al. (2008), che rappresenta un fuso completamente

polimerizzato (NBO/T=0), esibisce la viscosità più alta. Seguono la fonolite di Mercato, la trachite di Agnano Montespina e la pantellerite rispettivamente con NBO/T pari a 0.05, 0.10 e 0.11. La latite di Fondo Riccio e la tefri-fonolite del 1631 mostrano delle viscosità ancora più basse essendo caratterizzate da un NBO/T di 0.20 e 0.26. Infine il trachibasalto dell'Etna, insieme al basalto HK di Stromboli e alla fono-tefrite del 1906 esibiscono le più basse viscosità in assoluto. Questo perché questi fusi sono i maggiormente depolimerizzati avendo infatti dei valori di NBO/T pari a 0.45, 050 e 0.56 rispettivamente.

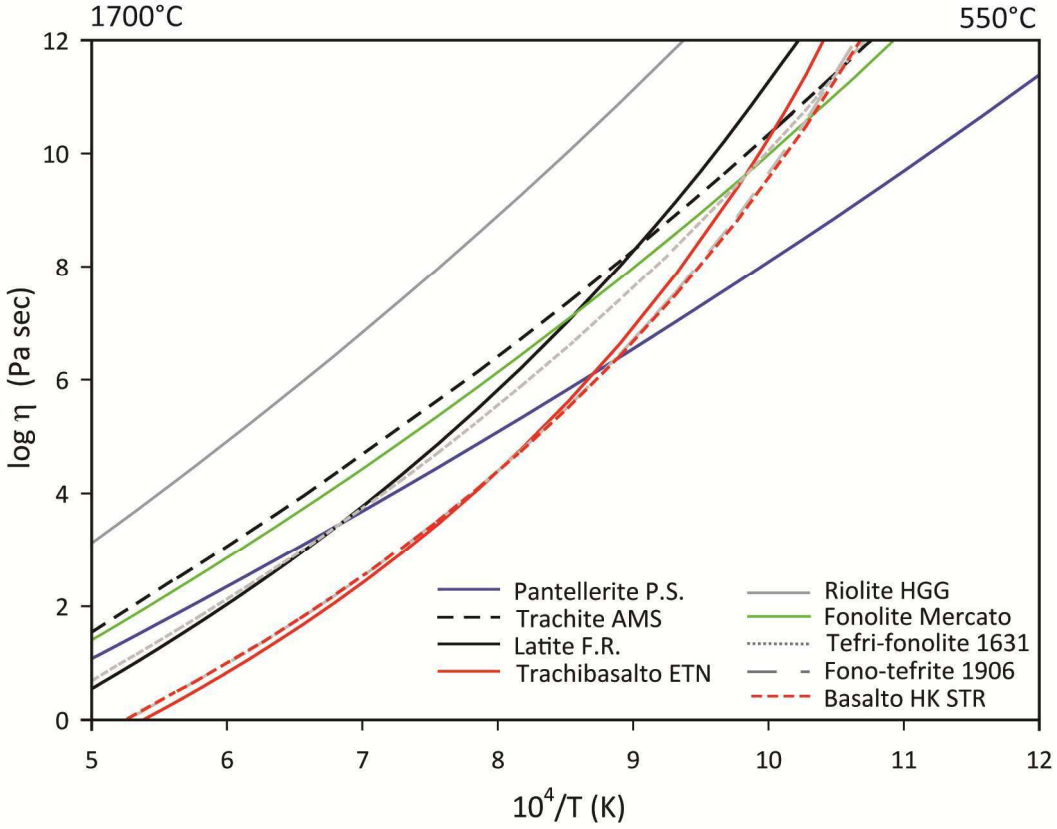

Fig. 5.6: Viscosità anidre dei campioni utilizzati per il confronto in questo studio. Le curve rappresentano le parametrizzazioni VFT svolte tramite l'equazione 1.

Per quanto riguarda il regime di alta viscosità è possibile richiamare quanto appena detto nel paragrafo 5.1.1 relativamente alle quattro composizioni analizzate in questo lavoro. E cioè che le composizioni che presentano un'elevata concentrazioni di alcali rispetto all'alluminio e un rapporto elevato tra elementi alcalini rispetto a quelli alcalino terrosi, presentano le viscosità minori. Contemporaneamente, la presenza degli elementi alcalino terrosi favorisce il comportamento di tipo fragile. Per esempio, la fonolite di Mercato è la composizione che presenta il minor contenuto in elementi alcalino terrosi (SM = 17.4 mol%), esibendo un comportamento

(*strong*) molto lontano da quello di un liquido tipicamente fragile, che invece viene mostrato dal basalto di Stromboli (SM = 31.2 mol%) e dalla fono tefrite 1906 (SM = 32.8 mol%). Un comportamento intermedio viene osservato nella trefri-fonolite 1631 (SM = 24.5 mol%). Un andamento marcatamento *strong* viene mostrato dalla Riolite HGG che non presenta elementi alcalino terrosi nella propria struttura silicatica.

Per quanto riguarda l'effetto dell'acqua sulla viscosità delle composizione prese in esame in questo paragrafo (Fig. 5-7), si osserva come la viscosità diminuisca fortemente all'aumentare del contenuto in acqua, anche se in maniera diversa a seconda delle composizioni. Infatti la diminuzione è più marcata per i fusi più polimerizzati, come per la riolite di Ardia et al. (2008), rispetto a quella osservata per fusi meno polimerizzati, come esibito dal trachibasalto dell'Etna.

Aggiungendo il 5 wt% di acqua nella riolite HGG si osserva una diminuzione della viscosità di più 6 ordini di grandezza, mentre per il trachibasalto dell'Etna di circa 3 ordini.

Per tutte le composizioni si registra una più marcata diminuzione della viscosità quando nel liquido viene disciolto il primo peso percento di acqua. Aggiungendo ulteriore acqua nel sistema si osserva una diminuzione meno pronunciata. Confrontando le diverse curve si nota come la riolite HGG sia sistematicamente il liquido con più alta viscosità, seguito subito dopo dalla trachite AMS. Seguono la fonolite di Mercato e la latite di Fondo.

La pantellerite, la tefri-fonolite del 1931, la fono-tefrite del 1906 e il trachibasalto dell'Etna mostrano viscosità del tutto simili. Per un tenore di acqua pari al 3% le viscosità di Mercato e della trachite AMS assumono praticamente gli stessi valori. Il basalto HK di stromboli presente una viscosità simile a quella del trachibasalto dell'Etna, per poi assumere una viscosità di circa un ordine di grandezza inferiore con il 3% wt di acqua circa.

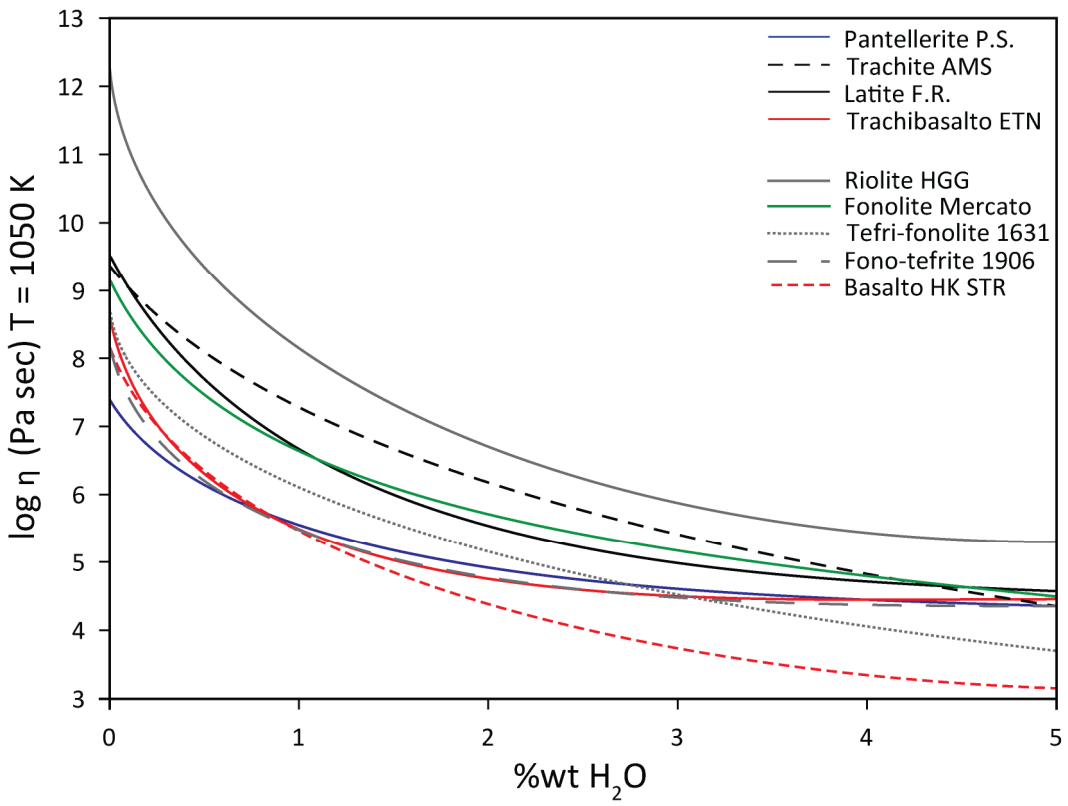

Fig. 5.7: Variazione della viscosità in funzione del contenuto in acqua a T = 1050K calcolate tramite l'equazione 1. I parametri VFT sono riportati in Tab. 7-8.

Il comportamento reologico del magma in presenza di acqua è indubbiamente complesso e merita un approfondimento. Per quale motivo l'effetto dell'acqua cambia al variare del tenore stesso di acqua? Per quale motivo l'effetto della stessa è diverso al variare della composizione anidra del fuso? Conseguenza interessante di questo andamento è che, dato la maggiore diminuzione di viscosità a seguito dell'introduzione dell'acqua per composizioni più polimerizzate rispetto a composizioni più depolimerizzate (ad esempio confrontare la trachite di AMS o la fonolite di Mercato con la fono tefrite del 1906 o il trachibasalto dell'Etna), per tenori in acqua elevati la viscosità di liquidi depolimerizzati come il basalto diventa maggiore rispetto a liquidi fortemente polimerizzati come la trachite.

In generale la diminuzione della viscosità in presenza di acqua può essere interpretata come dovuta ad un effetto di depolimerizzazione dell'acqua. Qual è il meccanismo di dissoluzione dell'acqua nei fusi silicatici?

La dissoluzione dell'acqua avviene tramite la formazione di gruppi OH^- e molecole di H_2O (Stolper, 1982a,b). Non è ancora del tutto chiaro il ruolo, e quindi l'effetto sulla struttura silicatica, della specie OH^-. I modelli di dissoluzione più comuni, basati prevalentemente su studi di spettroscopia

NMR e Raman, propongono che questa avvenga tramite la rottura dei legami tetraedrici, depolimerizzando la struttura e quindi diminuendo la viscosità, secondo queste reazioni (Burnham, 1975; Stolper, 1982a,b; Sykes and Kubicki, 1993, 1994; McMillan, 1994):

$$Si – O – Si + H_2O \leftrightarrow 2\ Si – OH \quad -9-$$

$$Si – O – Al + H_2O \leftrightarrow Si – OH + Al – OH \quad -10-$$

$$Al – O – Al + H_2O \leftrightarrow 2\ Al – OH \quad -11-$$

Altri autori (Kohn et al., 1989, 1992, 1994, 1998; Kohn, 2000) invocano reazioni più complesse come la protonazione, cioè l'addizione di un protone (H^+) ad un tetraedro coordinato dall'alluminio. Questa reazione produce la sostituzione di un elemento bilanciatore di carica (alcalino o alcalino terroso) da parte di un protone e la formazione di un gruppo NaOH e di un ossigeno non ponte secondo la seguente reazione:

$$Na^+ (Al – O – Si) + H_2O \leftrightarrow Si – OH – Al + NaOH \quad -12-$$

La reazione di protonazione provoca una diminuzione della viscosità tramite l'indebolimento del legame T – O – T, senza produrre rotture dei legami tetraedrici. Secondo alcuni autori le tre reazioni precedenti di depolimerizzazione possono operare contemporaneamente alla reazione di protonazione (Robert et al., 2011), mentre secondo altri autori (Kohn, 2000; Holtz et al., 1995; Mysen, 1992) indicano che le reazioni 9 - 10 siano prevalenti in fusi ricchi in silice, mentre la reazione di protonazione sia predominante in fusi ricchi in $NaAlO_2$.
Studi di spettroscopia (Fraser, 1977; Xue e Kanzaki, 2004, 2008; Mysen e Cody, 2005) insieme a modelli (Moretti, 2005) suggeriscono la contemporanea presenza, nel fuso silicatico, di gruppi liberi di OH^- insieme a gruppi SiOH e AlOH, prodotti dalla dissociazione di acqua e dalla distruzione dell'impalcatura aluminosilicatica:

$$2\ Si – O – M + H_2O = Si – O – Si + 2\ MOH \quad -13-$$

dove per M si intende un catione modificatore di struttura. In questa reazione si può osservare che, aggiungendo una molecola di H_2O, si ha la formazione di un ossigeno ponte e quindi, di conseguenza, una polimerizzazione della struttura silicatica.

Ipotizzando che tutte queste reazioni di dissociazione siano contemporaneamente presenti, con contributi diversi, nei fusi silicatici (reazioni di depolimerizzazione 9-10-11, indebolimento - 12 polimerizzazione - 13), si potrebbe affermare che l'effetto complessivo della dissoluzione dell'acqua dipenda dall'importanza relativa di tali reazioni nel liquido in esame.

Si può affermare che l'effetto dell'acqua nel ridurre la viscosità sia possibile tramite la rottura dell'impalcatura silicatica, e la conseguente creazione di gruppi SiOH e AlOH (reazioni 9 – 10 – 11), o tramite l'indebolimento della la struttura mediante protonazione e formazione di specie Si – OH – Al (reazione 12).

La reazione di dissociazione (13) porterebbe invece ad un aumento di polimerizzazione con conseguente aumento di viscosità.

E' stato osservato (Mercier et al, 2009; Di Muro et al, 2009) come le reazioni di depolimerizzazione siano dominanti in fusi ricchi in silice, mentre la reazione 13 sia importante nei liquidi depolimerizzati. L'effetto più forte dell'acqua sulla diminuzione della viscosità in liquidi polimerizzati (ad esempio la riolite di Ardia o la trachite di AMS) quindi potrebbe essere dovuto alla maggiore abbondanza delle molecole AlOH e SiOH, dall'assenza di gruppi OH liberi e da un maggiore effetto complessivo di depolimerizzazione (Giordano et al., 2009), quindi ad una prevalenza delle reazioni di dissociazione 9-10-11-12. Viceversa, l'effetto minore dell'acqua per composizioni più depolimerizzate (ad esempio basalto dell'Etna o fono-tefrite 1906) potrebbe essere dovuto ad un contributo più significativo della reazione di dissociazione 13 che, polimerizzando il fuso, stempererebbe l'effetto di depolimerizzazione e quindi di diminuzione della viscosità dovuto alle altre reazioni.

Con lo stesso principio si potrebbe spiegare il perché l'effetto dell'acqua nel diminuire la viscosità sia così forte con l'aggiunta iniziale di un piccolo tenore in acqua e vada progressivamente diminuendo all'aumentare del tenore in acqua disciolto. Se ipotizziamo che l'iniziale meccanismo prevalente di dissociazione dell'acqua sia tipo equazione 9-10-11-12, cioè di depolimerizzazione (o proto nazione), per successive aggiunte di acqua, il liquido si troverà ad essere via via sempre più depolimerizzato e quindi crescerà il contributo della reazione 13 di polimerizzazione, che come visto prima, tenderà a ridurre progressivamente l'effetto dell'acqua sulla diminuzione di viscosità.

Calcoliamo ora la variazione di fragilità in funzione del tenore in acqua.

5.1.3 Fragilità dei liquidi ed implicazioni strutturali

In precedenza sono stati definiti due diversi regimi di viscosità, ad alta e bassa T, regolati da contributi chimici e topologici. E' stata definita la fragilità per spiegare i diversi *trend* di variazione di viscosità osservati rispetto a T. La fragilità fornisce informazione su come la struttura del fuso e le proprietà reologiche variano in funzione delle perturbazioni di tipo termico (degassing magmatico o raffreddamento prodotto da interazione magma acqua) o meccanico (variazione di regimi di *stress-strain* durante la risalita del magma lungo un condotto), stimando quanto un liquido silicatico devi dal comportamento Arrheniano (Giordano et al., 2009). La definizione della fragilità è importante in quanto definisce la temperatura limite di transizione vetrosa di un magma. I liquidi fragili esibiscono un comportamento spiccatamente non Arrheniano ed un'elevata energia di attivazione apparente a T_g (Angell 1985). Tale comportamento è dovuto al fatto che in risposta ad una perturbazione termica reagiscono variando l'organizzazione della struttura silicatica, a differenza dei liquidi *strong*. Per quantificare la fragilità è possibile utilizzare l'indice m, noto come *steepness index m* (Plazek and Ngai, 1991; Bohmer and Angell, 1992; Nascimento e Arparicio, 2007):

$$m = \left.\frac{d(\log_{10}\eta)}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)}\right|_{T-T_g} = \frac{B_{VFT}}{T_g\left(1-\frac{C_{VFT}}{T_g}\right)^2} \qquad \text{-5.8-}$$

dove B_{VFT}, C_{VFT} e T_g sono parametri propri di ogni liquido frutto della parametrizzazione riportata nell'Eq.1. La fragilità di un fuso anidro dipende in primo luogo dal grado di polimerizzazione, aumentando all'aumentare del grado di depolimerizzazione (Hess et al., 1995). In Tab.9 vengono riportati i diversi indici *m* relativi ai campioni presi in considerazione in questo capitolo, insieme al parametro NBO/T. Come abbiamo accennato in precedenza, anche la quantità di modificatori di struttura (SM) contribuisce alla variazione della fragilità. Infatti m aumenta all'aumentare di SM.

	NBO/T	m	SM
Pantellerite	0.11	32.9	13.6
Trachite AMS	0.10	24.5	19.9
Latite F.R.	0.20	35.7	22.4
Basalto ETN	0.45	46.3	31.4
Riolite HGG	0	22.3	7.3
Mercato	0.05	25.0	16.6
1631	0.26	31.1	24.1
Stromboli	0.50	42.0	31
1906	0.56	42.5	33.1

Tab.9: NBO/T calcolato secondo Mysen, 1988 e *steepness index m* (Plazek and Ngai, 1991) calcolato tramite la parametrizzazione VFT di Eq.1.

Come indicato all'inizio del capitolo (Fig.5.2) i fusi maggiormente depolimerizzati e ricchi in elementi alcalino terrosi come il trachibasalto dell'Etna, il basalto HK di Stromboli e la fono-tefrite 1906 esibiscono la fragilità più alta, avendo infatti i valori di *m* più elevati. Per questo motivo questi liquidi presentano le più basse viscosità ad alta temperatura (NBO/T elevato), mentre a bassa T mostrano le viscosità tra le più alte. In Fig. 5.8 viene riportata la variazione del parametro *m* in funzione del contenuto in acqua per tutte le composizione prese in esame fino ad ora, sulla base della parametrizzazione TVF. Dalla figura si nota come l'aumento di acqua nel fuso silicatico provochi una diminuzione della fragilità di tutte le composizione prese in esame. La diminuzione della fragilità all'aumentare del contenuto in acqua è più marcata per i fusi più depolimerizzati rispetto a quella osservata per i fusi più polimerizzati. La latite di Fondo Riccio, caratterizzata da un valore di NBO/T intermedio pari a 0.20, esibisce la più marcata diminuzione di *m* al variare di H_2O.

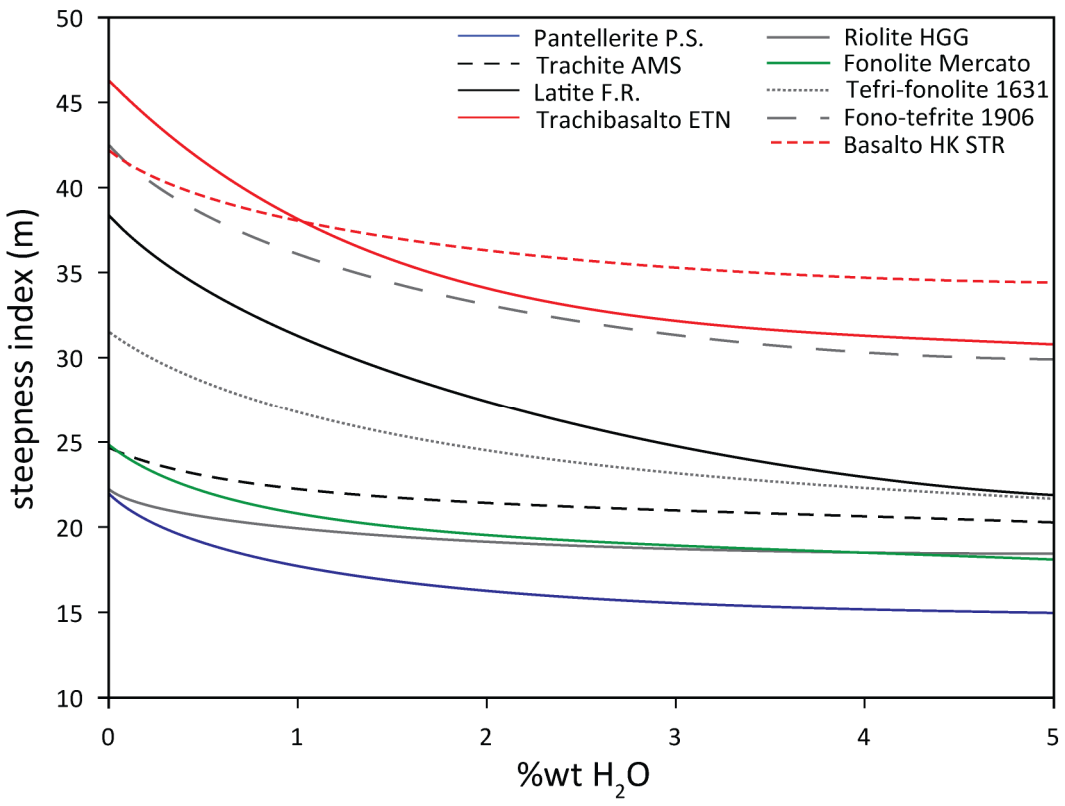

Fig. 5.8: Variazione dello steepness index (m, Eq. 8) in funzione del contenuto in acqua.

La diminuzione della fragilità del fuso in presenza di acqua sembra contraddire quanto affermato in precedenza circa l'effetto depolimerizzante dell'acqua. Se l'acqua depolimerizza il fuso silicatico, dovrebbe in teoria renderlo più fragile (come ad esempio per un basalto) non meno fragile, come apparentemente si osserva. Volendo cercare di dare una spiegazione a questo effetto inaspettato, si potrebbe dire, come osservato in precedenza, che all'aumentare del tenore in acqua il fuso diviene via via più depolimerizzato e questo comporta una variazione degli equilibri di dissociazione dell'acqua con un contributo più importante della reazione di polimerizzazione (la 13) e che questo possa contribuire a diminuire la fragilità del liquido. Oppure si potrebbe pensare che le reazioni di dissociazione dominanti nel liquido siano la 12 (di protonazione) e la 13 (di polimerizzazione) e che la diminuzione di viscosità sia dovuta, non tanto ad una depolimerizzazione del fuso quanto ad un indebolimento delle forze di legame che avviene però contemporaneamente ad una sua polimerizzazione con conseguente diminuzione di fragilità.

Tutto ciò è ovviamente possibile ma difficilmente dimostrabile. Alternativamente, i risultati mostrati in Fig. 5.8 potrebbero anche essere il risultato di un procedimento artificioso di fitting e quindi non rispondenti a realtà. Esploriamo a questo proposito i dati di letteratura.

Per definire *m* è necessario seguire quanto riportato da Laughlin e Uhlmann (1972) e da Angell (1991) i quali utilizzano il grafico Log η vs. T_g/T (Cap. 2). Utilizzando questo tipo di grafico, e calcolando T_g (log η = 12 Pas sec) non tramite la parametrizzazione VFT ma direttamente tramite i dati misurati a bassa T, è possibile effettuare confronti tra le diverse composizioni evitando artifici prodotti da fitting. Per esempio Richet et al. (1996) indicano un leggero aumento della fragilità all'aumentare del contenuto in acqua in andesiti sintetiche. Gli autori mostrano un grafico Log η vs. T_g/T evidenziando un impercettibile aumento della curvatura all'aumentare del contenuto in acqua nell'intervallo di viscosità 10^{10} – 10^{13} Pa sec. Per evitare artificiosità dovute al procedimento di fitting, abbiamo ricalcolato *m* a partire dai dati di viscosità a temperature prossime a Tg. Calcolando in questa maniera il parametro *m*, per le diverse composizioni, però si osserva però che passa da 35.7 in condizioni anidre a 29.9 con il 3.46% di acqua, mostrando quindi una diminuzione della fragilità. Allo stesso modo, anche Whittington et al. (2000) si osserva una lieve, se non assente, diminuzione della fragilità all'aumentare di H_2O in una tefrite sintetica (da 49.6 per 0 wt% di H_2O a 47 per 1.36 wt% di H_2O), e una forte diminuzione della fragilità all'aumentare di H_2O in una basanite sintetica (da 50.2 per 0 wt% di H_2O a 41.6 per 1.35 wt% di H_2O). Romano et al. (2001) osservano che, per liquidi sintetici di composizione feldspatica, la fragilità aumenta con il contenuto di acqua. Ricalcolando il parametro *m* per i diversi contenuti in acqua di 0, 0.81, 1.95 e 3 wt% di H_2O si ottengono valori pressoché uguali e cioè 24.1, 22.7, 27.1 e 25.3. Anche Misiti et al. (2006) riportano un aumento della fragilità con il contenuto di acqua per la trachite AMS dei Campi Flegrei. Ricalcolando il parametro *m* per i diversi contenuti in acqua di 0, 1.15, 2.04 e 3.8 wt % si ottengono, anche in questo caso, valori pressoché uguali e cioè 24.3, 21.1, 23.5 e 24.1. Whittington et al. (2004) indicano che per un liquido di tipo albitico si passa da un comportamento di tipo Arrheniano in condizioni anidre, contraddistinto da un valore di *m* pari a 24.3, ad un andamento fortemente di tipo non Arrheniano aggiungendo circa l'1.5 wt% di H_2O, che non corrisponde ad una grande diminuzione dell'indici di fragilità (m=22.5).

Sempre Whittington et al. (2004) riporta dati di viscosità relativi ad un leucogranito naturale. Aggiungendo acqua si nota come il liquido silicatico diventi sempre più Arrheniano e infatti i valori di *m* calcolati confermano questo aspetto passando da 29.0 per la composizione anidra a 18.6 per un tenore in acqua pari a 3.14 wt%.

Nei campioni utilizzati in questo lavoro si osservano scarse e non lineari variazioni di fragilità all'aumentare del contenuto in acqua. Per la pantellerite si passa da m = 23.7 in condizioni anidre, a 27.1 con il 3.55 wt% di acqua. Per quanto riguarda la latite di Fondo Riccio m varia da 28.2 a 29.1

con il 6.32 wt% di acqua. Non ci sono dati a sufficienza per calcolare m relativi al set completo di campioni idrati della trachite AMS. Il valore relativo alla composizione anidra ben si accosta a quello calcolato tramite o dati di Misiti et al. (2006), cioè di 24.5. Infine, i valori di *m* calcolati per il basalto dell'Etna di Giordano et al. (2003) variano da 52.5 a 46 per un contenuto in H_2O di 2.31 wt%.

Quindi in definitiva, dai calcoli effettuati dai dati di letteratura non emerge un andamento chiaro. Dai dati ricalcolati di questo studio, sebbene non completi, emerge un leggero ma consistente aumento di fragilità all'aumentare del tenore in acqua, che è in accordo con un meccanismo di dissoluzione dell'acqua per depolimerizzazione. La sola eccezione è rappresentata dal trachibasalto che presenta una marcata diminuzione di fragilità.

Quanto osservato in Fig.5.8, cioè che la fragilità apparentemente diminuisce con l'introduzione dell'acqua, è un risultato artificioso ed è frutto della geometria imposta per la parametrizzazione delle curve di viscosità, Eq. 5-6-7.

Sebbene non adatta a dare stime significative di *m*, la parametrizzazione TVF è sicuramente di fondamentale importanza per costruire modelli di previsione della viscosità in funzione della T e della composizioni chimica. E' inoltre uno strumento irrinunciabile al fine di svolgere confronti tra le viscosità di diverse composizioni. Non è però affidabile nel calcolo di *m* in quanto il *fitting* imposto influenza la sua determinazione che deve invece essere effettuata a partire dai dati di viscosità misurati.

5.1.4 Variazione degli stili eruttivi

In Fig. 5.9 viene riportata la variazione della viscosità in funzione del contenuto in acqua ad un temperatura corrispondente a quella eruttiva stimata per ogni sistema vulcanico. Nella didascalia delle figura sono riportati i riferimenti bibliografici utilizzati per valutare le T eruttive.

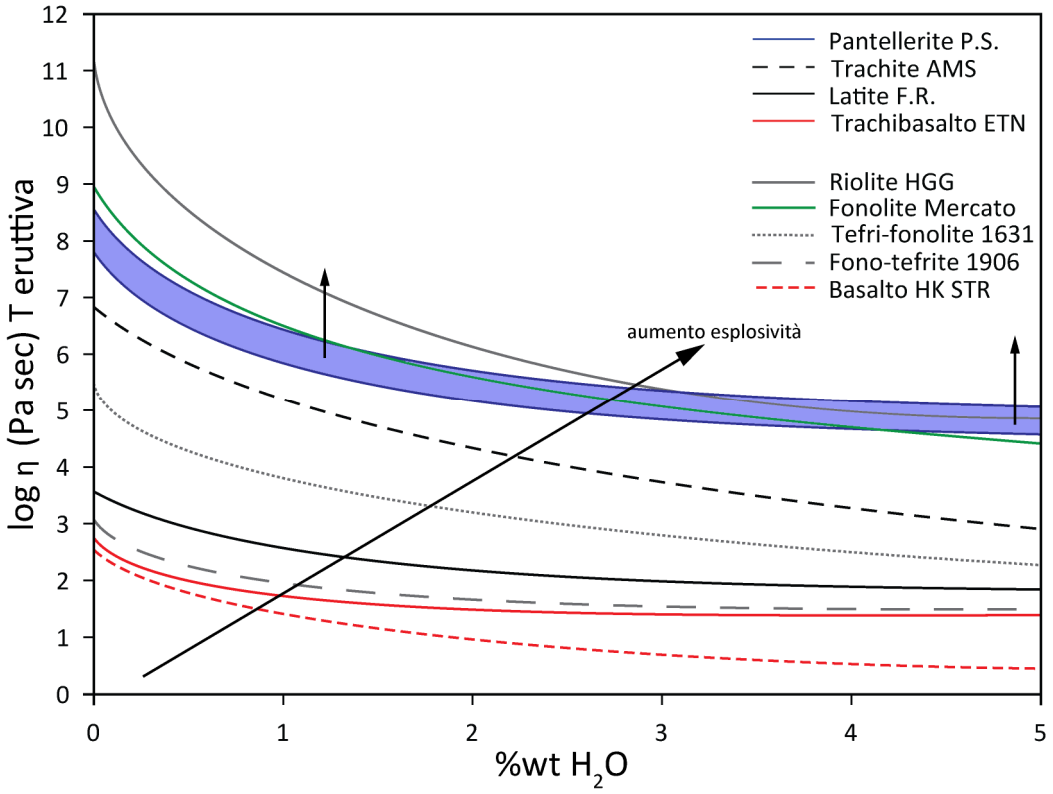

Fig. 5.9: Variazione della viscosità in funzione del contenuto in acqua a temperatura eruttiva. Le temperature sono le seguenti: 830°C per la riolite HGG (Ardia et al., 2008); 785°C per la fonolite di Mercato (Scaillet et al., 2008); 1100°C per la fono-tefrite 1906 (Scaillet et al., 2008); 945°C per la trachite AMS (Piochi et al., 2008); 1125°C per il trachibasalto dell'Etna (Giordano e Dingwell, 2003); 1135°C per la latite di Fondo Riccio (Cannatelli et al., 2007) e 1150°C per il basalto HK di Stromboli (Misiti et al., 2009). Le frecce verticali indicano l'aumento di viscosità provocato dalla presenza di particelle solide (cristalli + bolle), come discusso nel testo. Modificata da Giordano et al., 2009.

La riolite HGG ($T_{erutt.}$= 830°C) presenta la viscosità sistematicamente più alta. La pantellerite di Punta Spadillo ($T_{erutt.}$= 700 - 750°C) esibisce una viscosità anidra di circa tre ordini di grandezza inferiore alla riolite HGG, simile a quella della fonolite di Mercato ($T_{erutt.}$= 785°C) e maggiore di quella della trachite AMS ($T_{erutt.}$= 945°C). Il trachibasalto dell'Etna ($T_{erutt.}$= 1125°C) insieme alla fono-tefrite 1906 del Vesuvio ($T_{erutt.}$= 1100°C) esibiscono viscosità di circa due ordini di grandezza inferiori della tefri-fonolite 1631 del Vesuvio ($T_{erutt.}$= 977°C), quattro ordini di grandezza inferiori della trachite e sei ordini di grandezza in meno rispetto alla riolite HGG. Il basalto HK di Stromboli

($T_{erutt.}$= 1150°C) mostra la viscosità più bassa. La viscosità della latite di Fondo Riccio ($T_{erutt.}$= 1135°C) si attesta a valori intermedi tra quelli della tefri-fonolite 1631 e la fono-tefrite 1906.

L'esame di questa figura offre interessanti spunti di discussione.

Innanzitutto è interessante confrontare la Fig. 5.9 con la Fig. 5.8. Mentre nei grafici finora riportati la pantellerite mostrava sempre una viscosità sempre molto bassa, inferiore o uguale a quella di un basalto, nella figura qui riportata la viscosità della Pantellerite invece acquisisce valori molto alti più in sintonia con magmi di natura riolitica. Questo per ricordare che in natura il comportamento reologico del magma è determinato in egual misura dalla composizione chimica del magma e dalla temperatura e che magmi ricchi in silice, sono solitamente eruttati a temperature anche centinaia di gradi inferiori rispetto alle temperature tipicamente basaltiche con un conseguente aumento di viscosità che sostanzialmente indebolisce se non maschera del tutto l'effetto composizionale. Quando "normalizzato" per la temperatura, i magmi qui esaminati presentano una variazione in viscosità che riflette molto bene semplicemente il loro tenore in silice. Quindi la viscosità diminuisce dalla riolite (calco alcalina o per alcalina), alla trachite, alla fonolite, latite, tefrite e basalto. E' interessante notare come questa scala di viscosità rifletta piuttosto bene gli stili eruttivi riscontrati in natura. Quindi il comportamento del solo liquido silicatico, senza tener conto della presenza dei cristalli, delle bolle e del regime de formativo, in prima approssimazione è sufficiente per definire lo stile eruttivo di un vulcano.

Queste variazioni di viscosità in funzione delle diverse temperature eruttive sono in accordo con l'ampio spettro di stili eruttivi associati a questi magmi (Giordano et al., 2009). Per esempio, le eruzioni di tipo effusivo e hawaiane sono associate a magmi poveri in silice, come la fono-tefrite 1906 del Vesuvio, il trachibasalto dell'Etna e il basalto HK di Stromboli. Allo stesso modo, le grandi eruzioni pliniane sono solitamente associate a magmi ricchi in silice come la fonolite di Mercato. La tefri-fonolite 1631, caratterizzata da un contenuto in silice intermedio è associata ad un'eruzione di tipo sub-pliniana. Un discorso più dettagliato merita la pantellerite. L'isola di Pantelleria è il luogo dove si sono succeduti nel tempo stili eruttivi molto differenti tra loro. Si passa dalla messa in posto di colate laviche e domi più o meno viscosi, ad eruzioni debolmente esplosive fino alla nota eruzione pliniana che ha prodotto il Tufo verde (50 ka Cornette et al., 1983) generando la caldera dei Cinque Denti (Mahood & Hildreth, 1986 o Caldera del Monastero Civetta et al. 1984).

Quali possono essere i fattori che controllano questi stili eruttivi?

Lowestern e Mahood (1991) sostengono che, per il vulcanismo dell'Isola di Pantelleria, non ci sono correlazioni tra il contenuto in acqua in condizioni pre-eruttive ed esplosività. Concludendo che tutto ciò che riguarda il controllo strutturale del magma in risalta risulta fondamentale nella definizione dell'esplosività delle eruzioni di Pantelleria, più del contenuto in volatili.

Contemporaneamente Barclay et al. (1996) indicano che l'ampia gamma di stili eruttivi registrati sulla Major Island (eruzioni peralcaline) non sono strettamente correlati alle variazioni di volatili, ma possono riflettere cambiamenti nella velocità di risalita di magma, che a loro volta possono provocare una variazione nell'efficienza del degassamento.

Difficile stimare l'effetto dei volatili sugli stili eruttivi emessi a Pantelleria. Stime sulla quantità dei volatili nelle diverse eruzioni sono infatti molto scarse e i dati contradditori.

Ad esempio, Il contenuto di 1.4 wt.% H2O misurato nel Tufo Verde da Lowestern e Mahood (1991) è considerato troppo basso da altri autori (Gioncada e Landi, 2009). Allo stesso tempo Gioncada e Landi (2009) nelle pomici emesse durante le eruzioni di bassa intensità verificatesi a Pantelleria stimano un contenuto in acqua molto alto pari al 5.2 wt%.

Osservando la Fig. 5.9 si nota come l'effetto dell'acqua sulla viscosità di Pantelleria sia piccolo rispetto agli altri liquido altamente viscosi, associati ad eruzioni marcatamente esplosive, assimilabile più ad un comportamento di tipo basaltico piuttosto che ad una riolite. Introducendo il 4% wt. di H_2O nel liquido pantelleritico si nota una diminuzione di viscosità di circa 3 ordini di grandezza. Mentre per la riolite HGG e per la fonolite di Mercato si osserva rispettivamente una diminuzione di ben sei ordini di grandezza per la prima e di quattro ordini di grandezza per la seconda.

In condizioni anidre, la viscosità massima raggiunta dal liquido pantelleritico è circa 10^8 Pa s (Fig. 5.9), che corrisponde, secondo Papale (1999) e Polacci et al. (2004) al limite minimo di viscosità raggiunto il quale un magma in risalita lungo un condotto vulcanico può frammentare.

Quindi l'aumento di viscosità che si verifica durante il degassamento di una riolite calco alcalina è di 5 - 6 ordini di grandezza e si raggiungono valori fino a 10^{11} 10^{12} Pas, mentre nel caso di una riolite per alcalina, l'aumento di viscosità è decisamente più modesto e si raggiungono valori limite non superiori a 10^8 Pas, al limite delle condizioni minime necessarie per avere la frammentazione fragile. E' probabile che questo modesto aumento di viscosità dovuto al degassamento non sia sufficiente per spiegare l'intensità delle grandi eruzioni esplosive presenti a Pantelleria. In questo caso, potrebbe essere probabilmente determinante l'effetto delle sospensioni solide e gassose che

aumentando di diversi ordini di grandezza la viscosità della miscela magmatica, possono indurre comportamenti fragili e reologici più consoni a stili eruttivi fortemente esplosivi.

5.1.5 Effetto della CO_2 su T_g e viscosità

Comprendere il comportamento della CO_2 nei fusi silicatici, ed il suo effetto sulle proprietà fisico – chimiche, è un aspetto importante poiché l'anidride carbonica è un gas che spesso è presente abbondantemente nei magmi naturali. Può accadere infatti che nei gas emessi da magmi basaltici, la concentrazione di CO_2 sia in grado di superare la concentrazione dell' H_2O (Gerlach, 1980; Giggenbach, 1997). Ad oggi, inoltre, non si hanno ancora delle adeguate conoscenze delle variazioni che l'introduzione di tale volatile provoca sulle proprietà fisico – chimiche dei sistemi silicatici.

In questo paragrafo verranno presentate sia le misure calorimetriche (T_g) che le misure di viscosità svolte sulla latite di Fondo Riccio che sul trachibasalto dell'Etna entrambi contenenti CO_2.

Tramite le misure FTIR svolte sui entrambi i set di campione (Fig. 5.10 e Fig. 5.11) è stato possibile accertare che la CO_2 presente nei campione è esclusivamente sotto forma d CO_3^{2-}. Difatti è noto in letteratura che la CO_2 può disciogliersi nei fusi silicatici sia come CO_2 molecolare o come gruppi di carbonato CO_3^{2-} (Fine e Stolper 1985, 1986; Morizet et al. 2002), e che la speciazione è funzione della composizione chimica ma non del contenuto totale di CO_2 (Brey e Green, 1976; Mysen et al., 1976; Fine e Stolper, 1985; Fine, 1986). L'intensità della banda a 2.350 cm^{-1}, che non è stata registrata negli spettri FTIR (Fig. 5.9 e Fig. 5.10) è attribuita alla vibrazione ν_3 corrispondente alla vibrazione antisimmetrica della CO_2 molecolare (Fine e Stolper 1985, 1986). Contemporaneamente i picchi a 1.515 e 1.435 cm^{-1}, registrati negli spettri, corrispondono ad un allungamento antisimmetrico dei gruppi CO_3^{2-} (Fine e Stolper 1986). La sola presenza di CO_3^{2-} nei campioni utilizzati in questo lavoro è inoltre in accordo con altri studi svolti sempre su composizioni basiche (Pan et al 1991.; Behrens et al. 2009; Nowak et al. 2004; Lesne et al., 2010).

In letteratura sono stati proposti diversi meccanismi (Mysen e Virgo 1980a,b; Fine e Stolper 1985; Kohn et al., 1991; Carrol e Stolper 1993; Kubicki e Stolper 1994) per spiegare il ruolo strutturale del carbonato e della CO_2 molecolare, e in questo lavoro sono stati riportati nel capitolo 2. I diversi meccanismi proposti possono provocare sia una depolimerizzazione sia una polimerizzazione della struttura stessa, sia effetti scarsi sul network silicatico (CO_2).

In questo lavoro è stato investigato l'effetto dell'introduzione di CO_2 sulla viscosità e sulla temperatura di transizione vetrosa di alcuni liquidi silicatici.

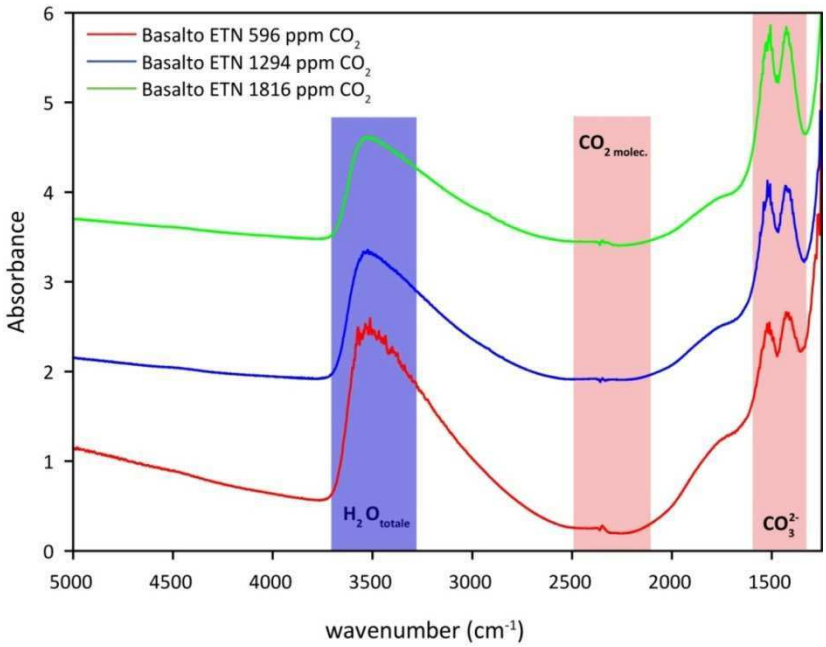

Fig. 5.10: Spettri FTIR ottenuti dai campioni trachibasaltici di Etna contenenti CO_3^{2-}. Le curve non sono normalizzate rispetto lo spessore e sono state traslate lungo l'asse y. Vengono riportati i picchi relativi allo ione carbonato e all'acqua totale. Da notare l'assenza di CO_{2mol}.

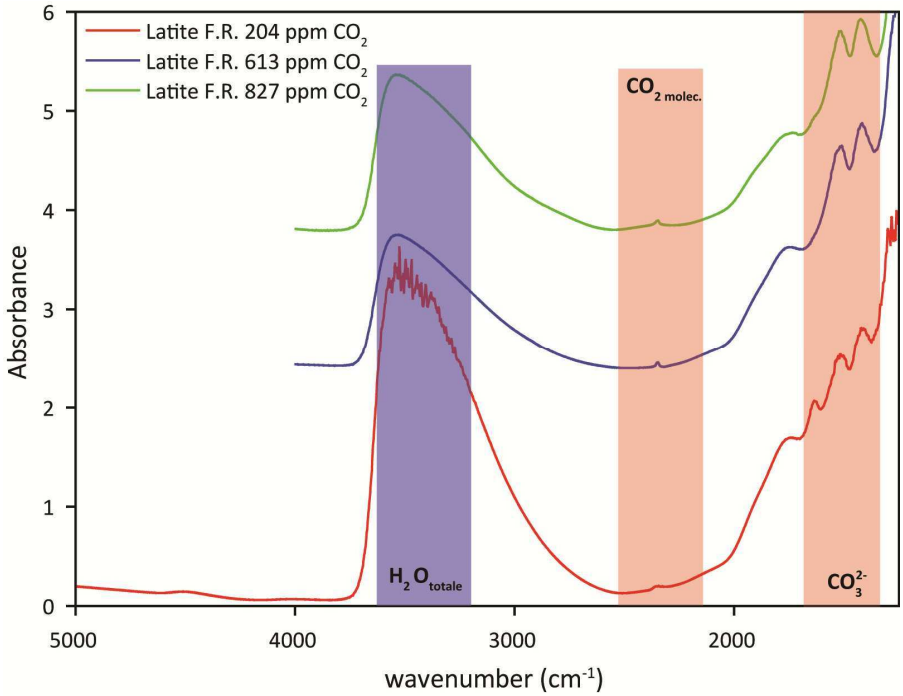

Fig. 5.11: Spettri FTIR ottenuti dalla latite di Fondo Riccio contenenti CO_3^{2-}. Le curve non sono normalizzate rispetto lo spessore e sono state traslate lungo l'asse y. Vengono riportati i picchi relativi allo ione carbonato e all'acqua totale. Da notare l'assenza di CO_{2mol}.

In Fig. 5.12 vengono riportate le misure di T_g effettuate sia sui campioni di trachibasalto contenenti 596, 1294 e 1816 ppm di CO_3^{2-} che sul campione anidro.

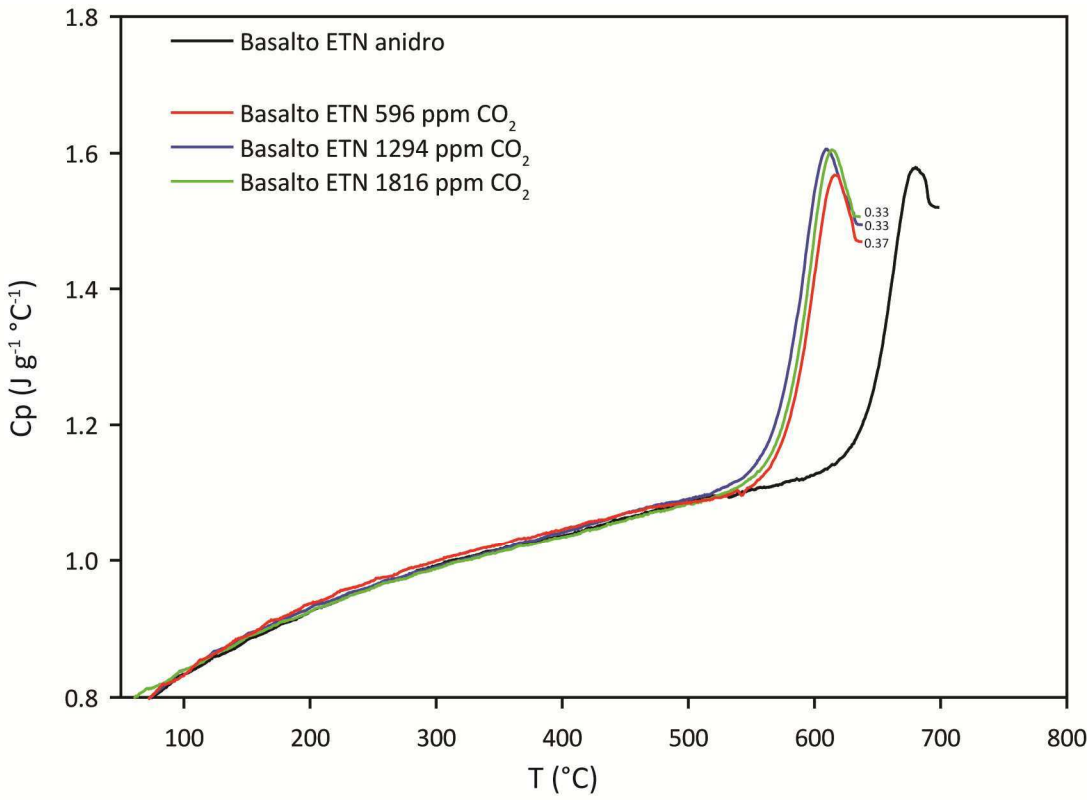

Fig. 5.12: Variazione di calore specifico in funzione della T e del contenuto in CO_3^{2-} ad un tasso di riscaldamento pari a 20 °C min^{-1}, per i campioni dell'Etna. La Tg scelta corrisponde al picco delle curve. I numeri indicano il contenuto in acqua misurato tramite spettro scia FTIR.

Dalla figura si osserva che rispetto al campione anidro la T_g dei campioni contenenti CO_2, definita per tutti i campioni ad un tasso di 20 K min^{-1} al picco delle curve, si localizza a temperatura inferiore.

Allo stesso modo, in Fig. 5.13 vengono riportate le misure di T_g effettuate sulla latite di Fondo Riccio contenente 204, 613 e 827 ppm di CO_3^{2-} insieme a quella effettuata sul campione di latite anidra. Esaminando le diverse curve si osserva, come per il campione di trachibasalto, che le T_g dei campioni contenenti CO_3^{2-} sono inferiori rispetto al dato ottenuto sul campione anidro.

Una differenza importante si osserva tra i due set di campioni contenenti CO_3^{2-} e cioè che, le T_g (*peak*) dei campioni dell'Etna non variano in funzione della concentrazione di CO_3^{2-} mentre quelle relative alla latite son ben distinte e, apparentemente, diminuiscono non linearmente rispetto al contenuto in CO_3^{2-} (Fig. 5.13).

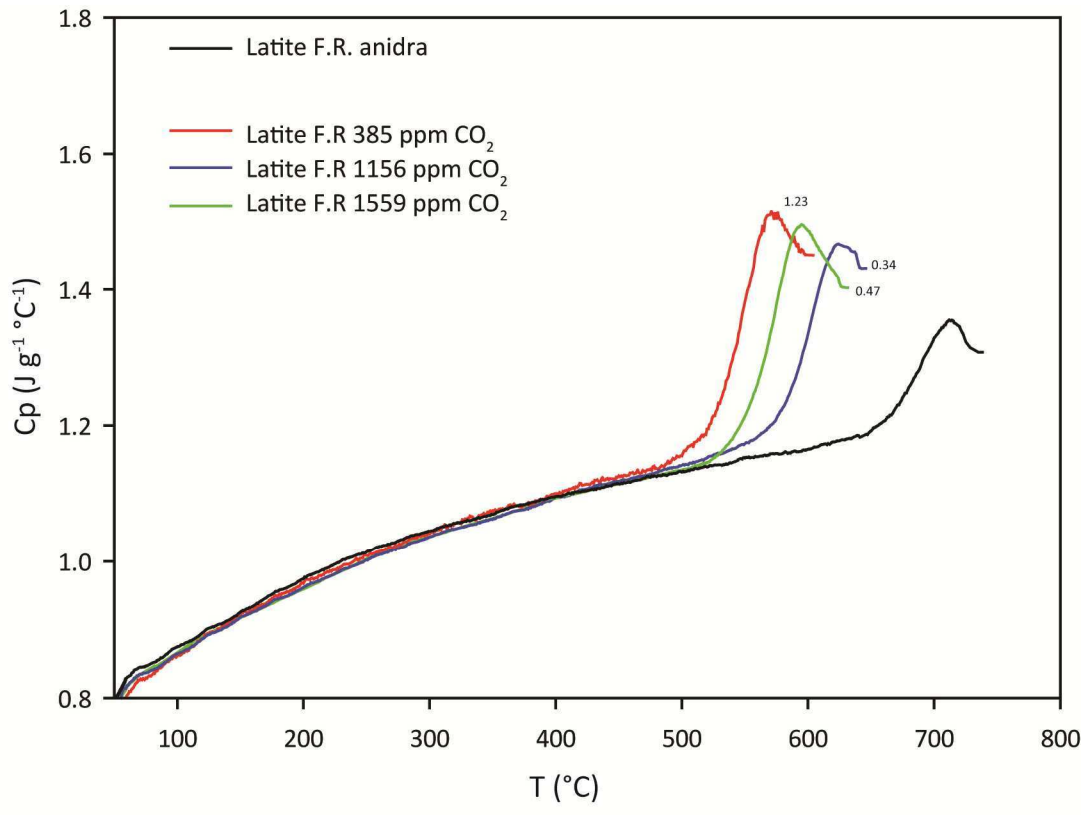

Fig. 5.13: Variazione di calore specifico in funzione della T e del contenuto in CO_3^{2-} ad un tasso di riscaldamento pari a 20 °C min^{-1}, per i campioni di Fondo Riccio. La Tg scelta corrisponde al picco delle curve. I numeri indicano il contenuto in acqua misurato tramite spettro scia FTIR.

.

Per poter valutare realmente il reale effetto dell'anidra carbonica sulla variazione di T_g è necessario tenere in considerazione il contenuto in acqua di ogni campione. Infatti, nonostante non sia stata aggiunta acqua durante la preparazione delle capsule per effettuare le sintesi HP-HT, il contenuto in H_2O dei vetri prodotti varia tra 0.33 e 0.36 wt% per il trachibasalto e tra 0.34 e 1.23 per la latite. E' possibile ipotizzare diversi meccanismi di incorporamento dell'acqua nei vetri: essa potrebbe derivare dall'ossalato di argento ($Ag_2C_2O_4$) utilizzato per introdurre CO_2 nella struttura silicatica che può contenere acqua adsorbita (fino al 5 wt%). Tuttavia, la fonte più probabile di H_2O è quella che vede la riduzione del ferro in ferro ferroso durante gli esperimenti di sintesi (Holloway et al. 1992), tramite la seguente reazione:

$$Fe_2O_3 + H_2 \leftrightarrow 2\ FeO + H_2O \qquad \text{-5.9-}$$

In Fig. 5.14 è mostrata la variazione di T_g in funzione del contenuto in CO_3^{2-} per i campioni dell'Etna. Viene riportata anche la T_g misurata relativa sul campione anidro (T_g = 681°C), e la T_g calcolata (tramite i dati misurati dall'intero set di campioni idrati) per un contenuto in acqua pari allo 0.35 wt% (653°C) corrispondente al valore medio di H_2O misurato nei 3 campioni di trachibasalto (0.33, 0.36 e 0.33 wt%) come riportato anche in Fig. 5.12 e Tab. 2. La riduzioni di T_g per i 3 campioni contenenti anidride carbonica rispetto al campione anidro è di 65 e 67°C per i campioni caratterizzati da un contenuto in CO_3^{2-} di 596 e 1816 ppm, mentre è di 72°C per il campione con un contenuto in CO_3^{2-} intermedio (e con il contenuto in H_2O più alto pari a 0.36 wt%) pari a 1294 ppm. Sottraendo l'effetto dell'acqua si ottiene una diminuzione di circa 40°C, rispetto al campione anidro, per un contenuto in CO_3^{2-} compreso tra 596 e 1816 ppm (Fig. 5.14).

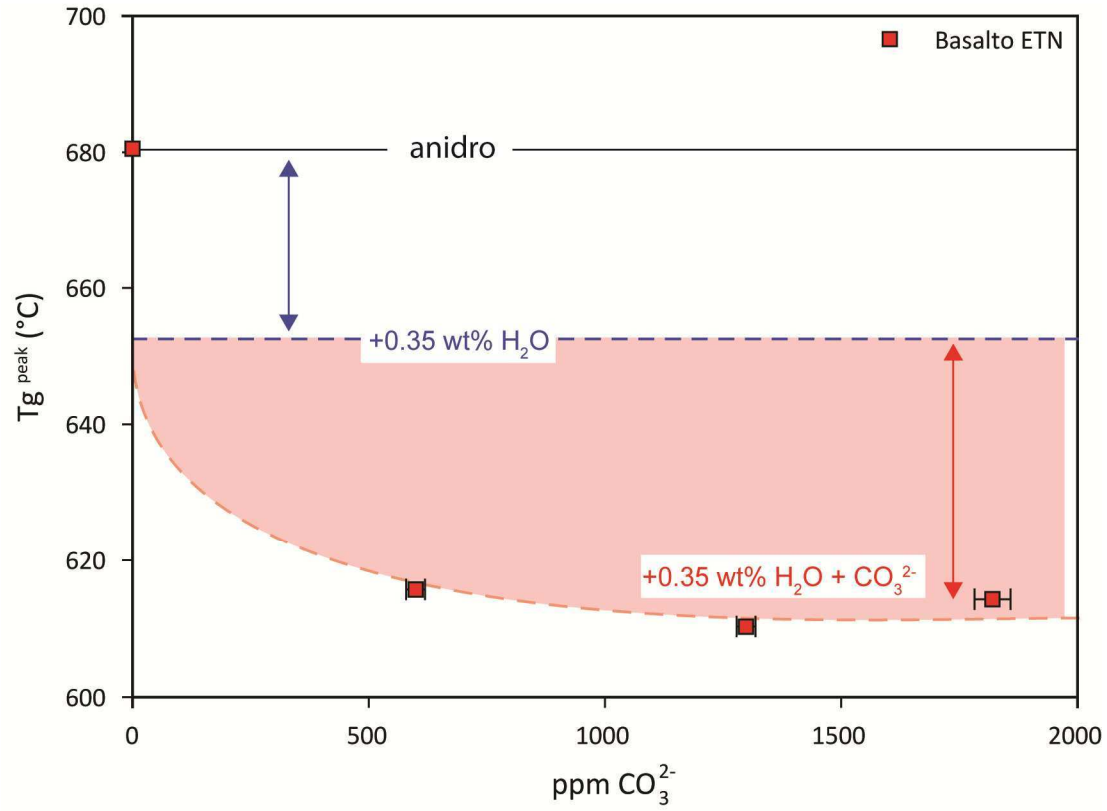

Fig. 5.14: Variazione della Tg^{peak} in funzione del contenuto in CO_3^{2-}, per il trachibasalto dell'Etna. La retta azzurra corrisponde alla T_g calcolata tramite i dati misurati sui campioni idrati, per un contenuto in acqua pari a 0.35 wt%.

Come per la figura precedente, in Fig. 5.15 viene riporta la variazione di T_g in funzione del contenuto in CO_3^{2-} per i campioni di Fondo Riccio. La T_g relativa sul campione anidro è pari a 712°C, mentre le rette orizzontali mostrano le diverse T_g calcolate per i tre diversi contenuti in acqua relativi ai tre campioni contenenti CO_3^{2-} (0.34, 0.74 e 1.23 H_2O wt%). Diversamente per

quanto accade nel basalto, in questo caso è più difficile quantificare l'effetto complessivo dell'anidride carbonica sulla T_g e confrontarlo con quanto osservato nella figura precedente. Per questo motivo si è scelto di svolgere una normalizzazione rispetto alla T_g anidra.

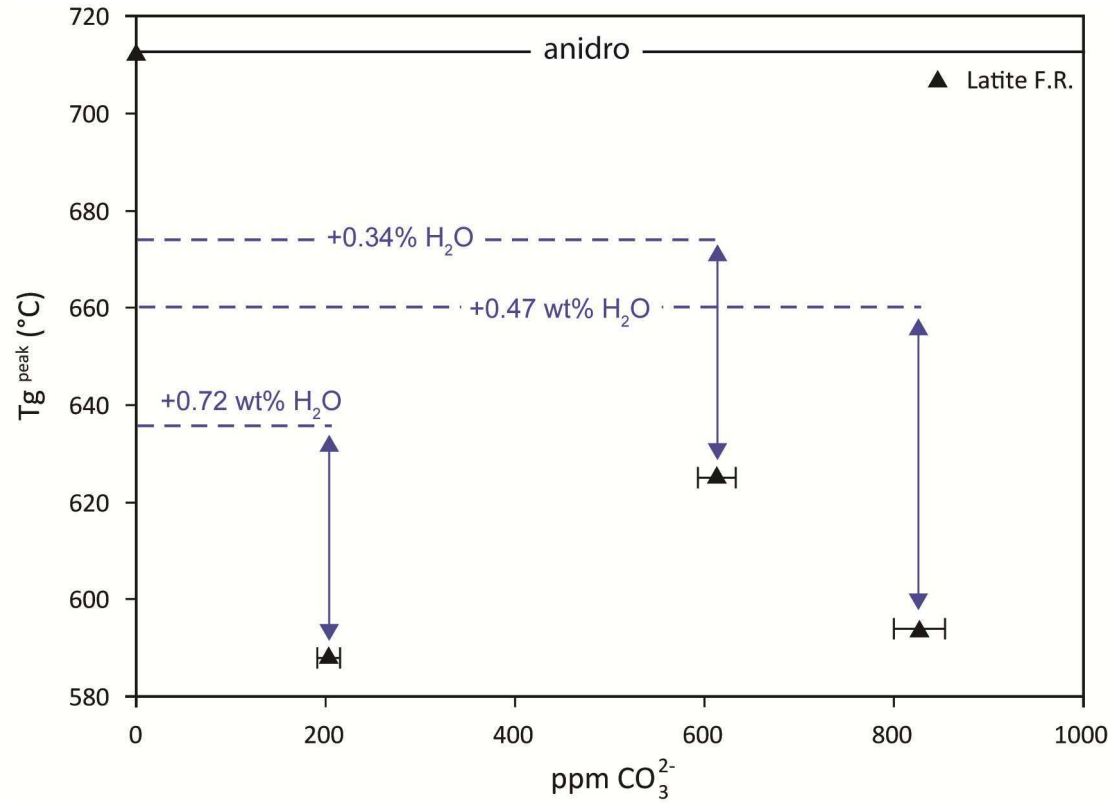

Fig. 5.15: Variazione della Tg^{peak} in funzione del contenuto in CO_3^{2-}, per la latite di Fondo Riccio. Le rette azzurre corrispondono alle T_g calcolate tramite i dati misurati sui campioni idrati. I contenuti in acqua indicati corrispondono al contenuto in acqua misurato nei tre campioni contenenti CO_3^{2-}.

Sottraendo l'effetto dell'acqua è possibile stimare l'efficacia della CO_3^{2-} sulla variazione di T_g, sia per il trachibasalto che per la latite:

$$\Delta T_g(\%) = \frac{\left(T_g^{CO_3^{2-}} - T_g^{H_2O}\right)\cdot 100}{T_g^{anidra}} \qquad \text{-5.10-}$$

dove $T_g^{CO_3^{2-}}$, $T_g^{H_2O}$ e T_g^{anidra} rappresentano rispettivamente la T_g misurata del campione contenente CO_3^{2-}, la T_g calcolata con il contenuto in acqua per ogni campione e la T_g misurata del campione anidro.

Nelle figure 5.16 - 17 vengono riportate le diminuzione di T_g in funzione di CO_3^{2-} in termini di ΔT_g per il basalto e per la latite.

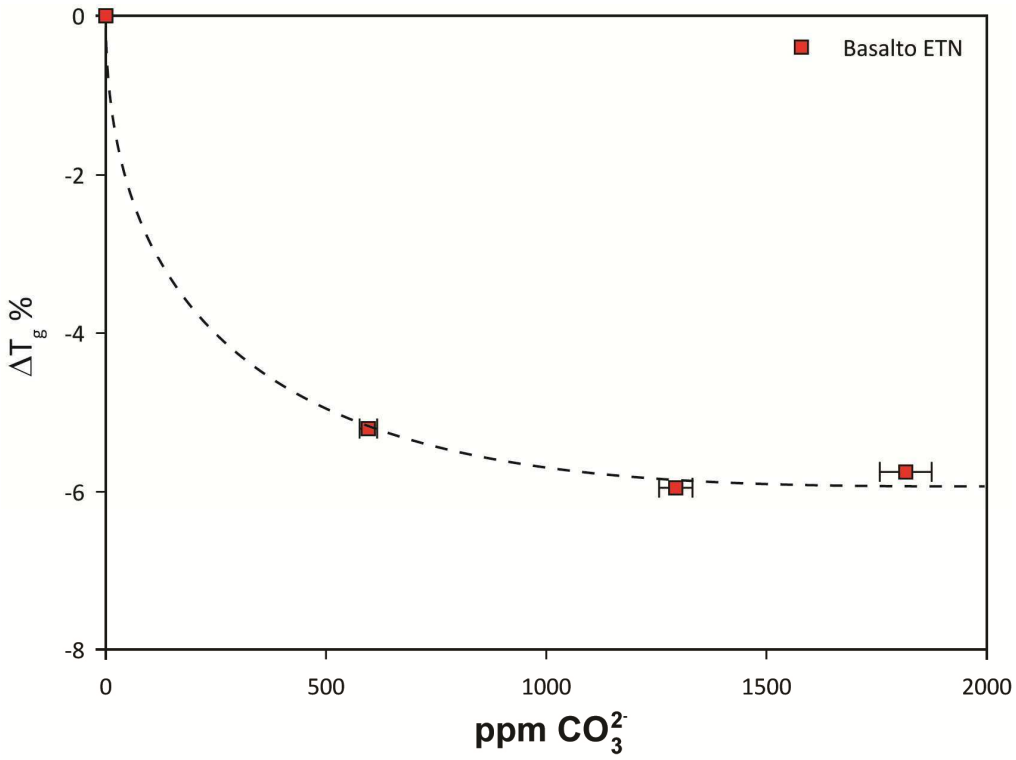

Fig. 5.16: ΔTg % in funzione del contenuto in CO_3^{2-} per il trachibasalto.

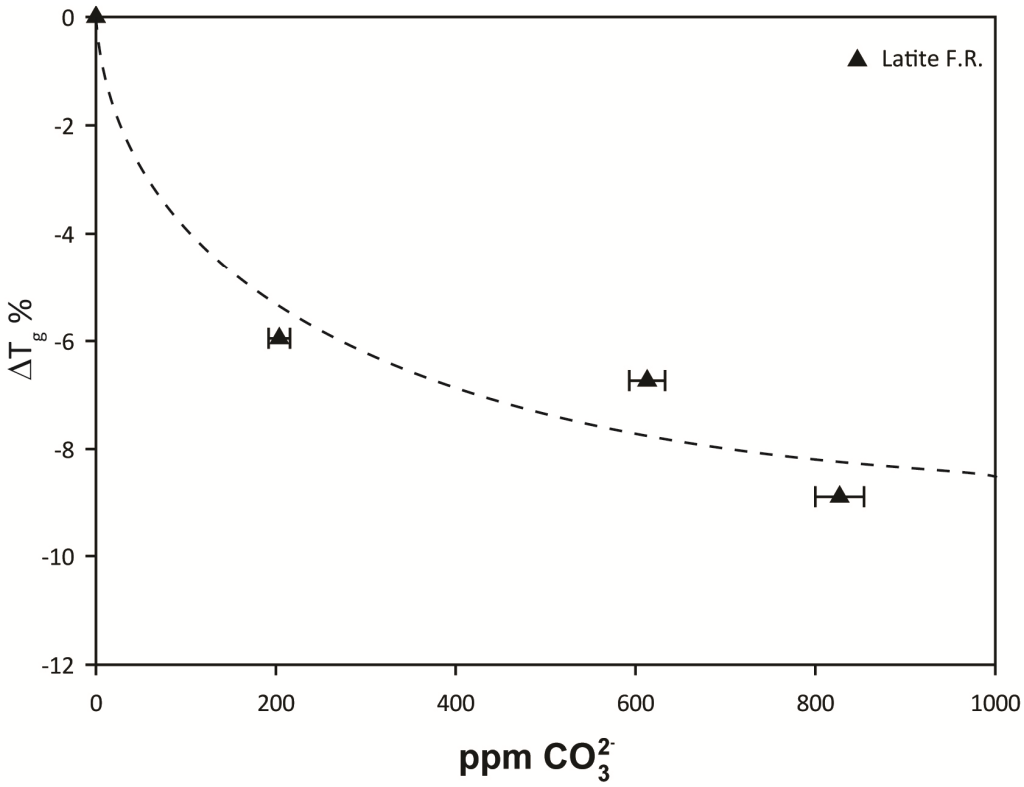

Fig. 5.17: ΔTg % in funzione del contenuto in CO_3^{2-} per la latite.

Osservando i due grafici è possibile affermare che l'introduzione di CO_2 nella struttura silicatica produce una diminuzione della T_g per entrambe le composizioni chimiche studiate. Sebbene l'effetto sia comune, sia per il basalto che per la latite, è possibile evidenziare una chiara differenza. Infatti nel caso del basalto, che rappresenta una fuso fortemente depolimerizzato (NBO/T = 0.45), la diminuzione di T_g con l'introduzione di CO_2 si stabilizza a partire da circa 800 ppm e, fino a quasi 2000 ppm, ad una percentuale rispetto alla T_g anidra di circa 5.6%. Per quanto riguarda la latite, che esibisce una struttura più polimerizzata rispetto al basalto (NBO/T = 0.20), si registra una diminuzione del 9% per un contenuto di CO_3^{2-} pari a 827 ppm. Questo confronto è del tutto simile a quanto riportato in precedenza per l'effetto dell'acqua sulla diminuzione di T_g, e cioè che l'introduzione dell'H2O abbia un effetto più marcato in fusi polimerizzati. Infine è possibile ipotizzare che, come per il basalto, anche per la latite si abbia, a partire da 800 pmm di CO_3^{2-}o una stabilizzazione della diminuzione di T_g all'aumentare del contenuto di anidride carbonica.

Infine nelle Fig. 5.18 – 5.19 vengono riportate le misure di Tg effettuate sia sui campioni idrati che su quelli contenenti CO_3^{2-}. Nella prima figura sull'asse delle ascisse viene riportato il contenuto di acqua + CO_3^{2-}. Dalla figura è possibile osservare l'effetto di ulteriore diminuzione della Tg da parte dell'anidride carbonica rispetto a quello prodotto dall'H_2O.

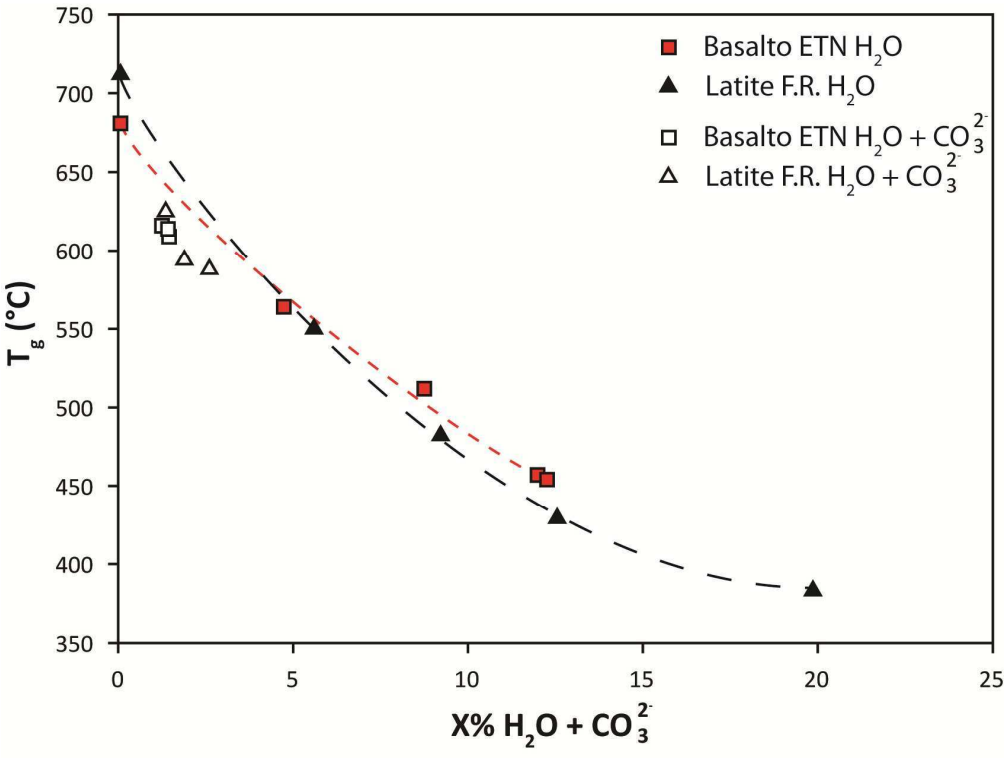

Fig. 5.18: Confronto tra la variazione della T_g in funzione di CO_3^{2-} e H_2O espressi in frazione molare %.

In Fig. 5.19 sull'asse x viene riportato il contenuto di acqua e CO_3^{2-} separatamente. E' interessante notare come l'effetto dell'anidride carbonica, sulla diminuzione della temperatura di transizione vetrosa, sia maggiore rispetto a quello provocato dall'acqua.

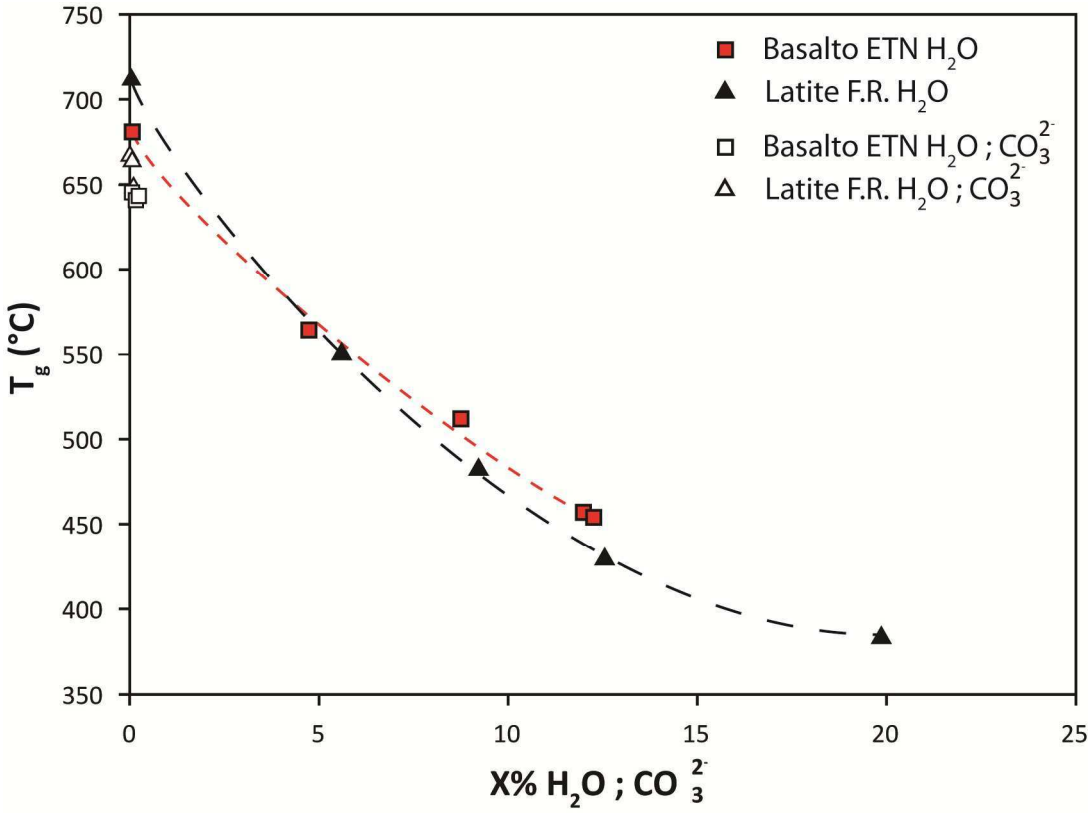

Fig. 5.19: Confronto tra la variazione della T_g in funzione di CO_3^{2-} o H_2O espressi in frazione molare %.

In Fig. 5.20 vengono riportate le misure di viscosità effettuate sia sui campioni contenenti CO_3^{2-} che su quelli anidri. Per entrambe le composizioni si vede come l'effetto dell'anidre carbonica sia quello di diminuire la viscosità.

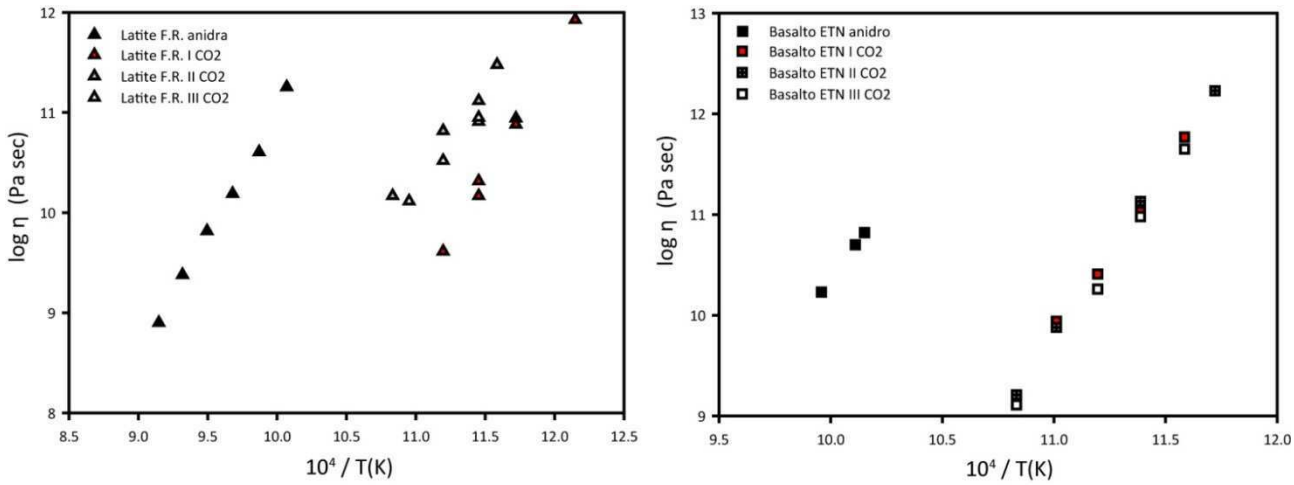

Fig 5.20: Viscosità della latite e del basalto in funzione della T e della CO_3^{2-}.

Per svolgere un adeguato confronto, ed evitare estrapolazioni di dati, si è scelto di utilizzare una curva isokoma (curva a viscosità costante) pari a 10^{10} Pa sec che ricade nell'intervallo di viscosità misurato (Fig. 5.21).

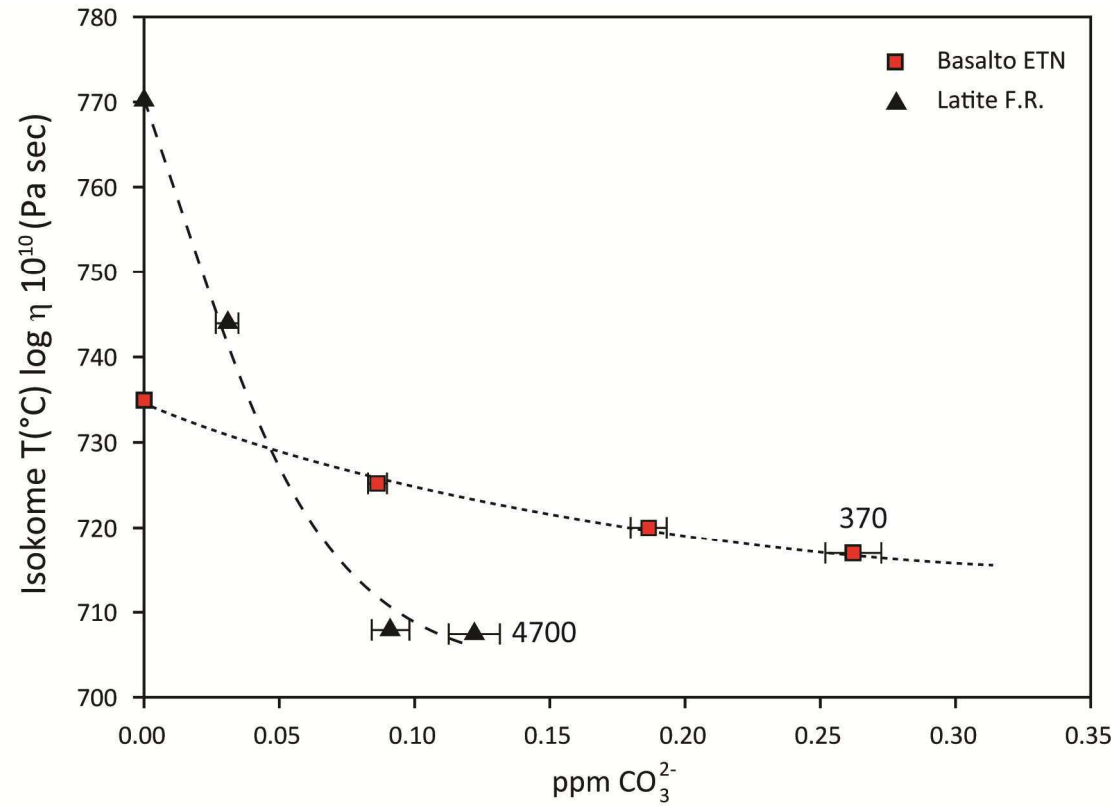

Fig. 5.21: Curve isokome (10^{10} Pa sec) in funzione di CO_3^{2-} relative ai campioni dell'Etna e di Fondo Riccio. I numeri riportati rappresentano la concentrazione in ppm di H_2O necessaria per ottenere la stessa diminuzione mostrata in figura.

Il confronto è svolto tenendo costante la viscosità, in questo modo si evita di utilizzare qualunque parametrizzazione proprio perché la viscosità scelta (10^{10} Pa sec) è compresa nell'intervallo di misura indagato in questo lavoro tramite il micropenetrometro. La curva che si ottiene è nota come "curva isokoma" e mostra come varia la temperatura, in questo caso in funzione di CO_3^{2-}, a viscosità costante. Osservando le due curve isokome si deriva che, come per quanto osservato nelle figure 5.16 – 17, l'anidride carbonica diminuisce la temperatura isokoma (quindi la viscosità) per entrambe le composizioni prese in esame, e che l'effetto più forte si registra nel fuso maggiormente polimerizzato e cioè la latite di Fondo Riccio. Nella figura vengono anche riportati le concentrazioni in ppm di acqua necessarie per ottenere la stessa diminuzione nella curva isokoma. E' interessante notare che, per la latite, una diminuzione della $T^{isokoma}$ da 770 a circa 710°C si ottiene introducendo circa 800 ppm di CO_3^{2-} mentre lo stesso risultato è possibile ottenerlo aggiungendo, ad un liquido di partenza anidro, circa 4700 ppm di H_2O ovvero sei volte il quantitativo di CO_3^{2-}. Contrariamente nel basalto sembra essere più marcato l'effetto depolimerizzante dell'H_2O (370 ppm di H_2O contro circa 1800 di CO_3^{2-}).

Concludendo è possibile affermare che nei campioni analizzati in questo studio l'effetto complessivo della CO_2 sia quello di diminuire fortemente la viscosità e la Tg del liquido silicatico, sia per composizioni più mafiche (basalto) sia per composizioni più acide (latite).La diminuzione è maggiore per composizioni più acide, in accordo con quanto osservato per l'acqua.

In generale, per poter fare delle reali considerazioni vulcanologiche, si dovrebbero avere a disposizione un set di dati di viscosità e T_g a maggiore contenuto di CO_2. Tuttavia, i risultati presentati rappresentano un indizio molto interessante, in quanto, se confermati a maggiori tenori di CO_2, indicherebbero che, a differenza di quanto comunemente ritenuto, un degassamento di CO_2 in profondità potrebbe portare ad un forte aumento di viscosità con conseguenze importanti per ciò che riguarda lo stile eruttivo dei vulcani.

Studi strutturali (Cap. 2) invocano un meccanismo di dissociazione diverso della CO_2 in fusi mafici e in fusi acidi, con polimerizzazione dei primi e depolimerizzazione dei secondi.

I nostri studi non sono in accordo con questi risultati in quanto per entrambe le composizioni (mafiche e acide) la viscosità sembra diminuire con l'introduzione della CO_2, ed in entrambi i casi l'introduzione della CO_2 è esclusivamente sotto forma di carbonato.

In accordo con quanto proposto da White and Montana (1990), ipotizziamo una reazione di depolimerizzazione provocata dall'aggiunta di CO_2 del tipo:

$$5\ KAlSi_3O_8 + CO_2 = 3\ KAlSiO_5^{2-} + 12\ SiO_2 + CO_3^{2-} + 2Al^{3+} + 2K^+ \qquad -5.11-$$

dove si osserva la rimozione di ossigeni ponte e la formazioni di gruppi CO_3^{2-}. Questi gruppi favorirebbero l'allontanamento degli atomi K^+ dal sito di bilanciatori di carica in tetraedri coordinati dall'Al^{3+}, per trasformarli in modificatori di struttura. La conseguenza sarebbe quindi un aumento di NBO/T e, quindi, una riduzione di viscosità.

Alternativamente è possibile che si verifichi la formazione del "network carbonate" individuata da Kubici e Stolper (1994), mostrata in Fig. 5.22. In questo caso l'Al rimarrebbe in coordinazione tetraedrica, ma l'introduzione del CO_3^{2-} porterebbe alla creazione di legami deboli facilmente spezzabili ed quindi ad una progressiva diminuzione di viscosità.

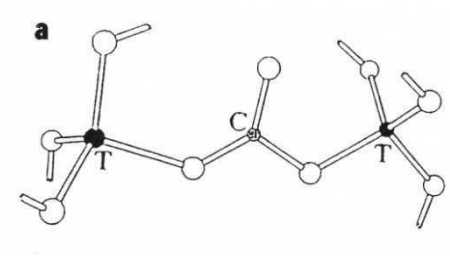

Fig.5.22: "Network carbonate" come definito da Kubici e Stolper (1994).

Dato l'effetto maggiore della CO_2 nella latite piuttosto che nel basalto, è possibile che entrambi questi meccanismi siano attivi con un contributo prevalente del secondo (network carbonate) per le composizioni più mafiche e un contributo maggiore della reazione di depolimerizzazione, più efficace nel ridurre la viscosità, per le composizioni più acide.

Un modo per verificare queste ipotesi, o nel caso per formularne delle altre, è sicuramente quello di svolgere ulteriori misure di viscosità con dei contenuti in CO_2 maggiori, unitamente ad indagini di spettroscopia Raman che possono fornire informazioni sulla coordinazione dell'alluminio [4 nel sito tetraedrico o 6 come modificatore] e dello ione carbonato.

4.1.5 Parametrizzazione della viscosità tramite la teoria di Adam & Gibbs (1965)

In questo paragrafo verrà mostrata la parametrizzazione della viscosità misurata, per i quattro campioni studiati in questo lavoro, tramite la teoria dell'entropia configurazionale (S_{conf} – paragrafo 2.3.3).

Qui di seguito riportiamo l'equazione che mette in relazione la viscosità con S_{conf}:

$$\ln \eta = A_e + \frac{B_e}{T \cdot S_{conf}(T)} \qquad \text{-5.12-}$$

dove T è la temperatura in K, A_e è un termine pre-esponenziale costante, B_e rappresenta un termine relazionato alla barriera di energia potenziale che ostacola il riarrangiamento strutturale del liquido (Richet 1984), e S_{conf} rappresenta la quantità degli stati dinamici permessi per riarrangiarsi nella nuova configurazione.

Rispetto alla parametrizzazione della viscosità tramite la relazione TVF mostrata precedentemente, la parametrizzazione Adam & Gibbs (1965) esibisce delle particolarità che riportiamo qui di seguito. Come indicato per esteso nel paragrafo 2.3.3, è che questo tipo di parametrizzazione è frutto di una teoria termodinamica, al contrario della relazione TVF che è una legge empirica.

Le parametrizzazioni esistenti utilizzano legge empiriche del tipo TVF che riproducono bene i dati nell'ambito dell'intervallo composizionale e di T e P per il quale sono state parametrizzate. Tuttavia, essendo basate su *fit* empirici e non su relazioni fisico-chimiche, quando estrapolate al di là delle condizioni sperimentale per le quali sono state effettuate, falliscono. Quindi al fine di ottenere un modello generale di viscosità applicabile a qualunque composizione e ampio intervallo di T e P, è necessario trovare delle precise leggi termodinamiche, che siano valide ed estrapolabile in qualsiasi regime di X, P e T.

Per questo, in questo lavoro abbiamo combinato per la prima volta per composizioni naturali, i dati misurati di viscosità con i dati misurati di calore specifico al fine di derivare una legge di viscosità a partire dalla teoria di Adam and Gibbs.

Come riportato ampiamente nel paragrafo 2.5, le strutture dei vetri rappresentano la struttura di un liquido "congelata" ad una temperatura corrispondente alla transizione vetrosa, ed è per questo motivo che, al variare della T, nei vetri non si osservano variazioni configurazionali. Di conseguenza l'entropia configurazione di un vetro è uguale all'entropia residua a 0 K. Il passaggio dalla stato vetroso a quello liquidi avviene quando, riscaldando, il vetro giunge alla transizione vetrosa (T_g), dove il C_p misurato si attesta intorno al limite armonico di Dulong Petit pari a 3R g atom^{-1}. I cambiamenti configurazionali che si verificano in questo passaggio sono associati al calore specifico configurazione Cp^{conf} (paragrafo 2.5), qui di seguito riportiamo le relazioni tra il Cp^{conf}, il calore specifico del liquido, quello del vetro e l'entropia configurazionale (S^{conf}):

$$C_p^{conf} = C_{p\ liq.} - C_{p\ glass}(T_g) \quad \text{-5.13-}$$

$$S^{conf}(T) = S^{conf}(T_g) + \int_{T_g}^{T} \frac{C_p^{conf}}{T} dT \quad \text{-5.14-}$$

Tramite misure calorimetriche è possibile misurare T_g, C_{pliq} e C_{pglass}. Quindi, in conclusione, sostituendo L'Eq. 14 nell'Eq. 12 è possibile stabilire la relazione tra viscosità ed S^{conf} lasciando solamente tre parametri liberi, A_e e B_e e S^{conf} (T_g).

Il parametro A_e che rappresenta il logaritmo della viscosità per T che tende ad infinito in questo studio è stato fatto variare seguendo diversi valori riportati in letteratura. Inizialmente è stato fissato a -3.2 ± 0.7 log Pa sec seguendo quanto riportato da Russell et al. (2003). Gli autori, nel loro lavoro, utilizzano due parametrizzazioni per una serie di dati di viscosità, una VFT e una Adam & Gibbs (1965) indicando che A_{VFT} è pari a -4.3 ± 0.7 log Pa sec, mentre A_{AG} (A_e nell'Eq.16) è pari a -3.2 ± 0.7 log Pa sec. Successivamente è stato scelto il valore di -4.55 log Pa sec seguendo quanto riportato da Giordano et al. (2006) che si basa sulla frequenza vibrazionale del *network* silicatico per T che tende ad infinito. Si è poi utilizzato il valore -2.6 seguendo quanto riportato da Toplis et al. (1998) e da Webb (2008). Infine si è scelto di svolgere ulteriori prove facendo variare il parametro A_e in funzione del contenuto in acqua, come viene riportato anche in Whittington et al. (2009), nel seguente modo:

$$A_e = a_1 + a_2 X_{H_2O} \quad \text{-5.15-}$$

C'è infine da sottolineare che Richet et al. (1996) indica che questo parametro non è sensibile al contenuto in acqua, per un contenuto di H_2O fino al 5 wt%.

Il valore di S^{conf} (T_g), come riportato nel paragrafo 2.5, può essere determinato sperimentalmente solo per le composizioni caratterizzate da fusione congruente. Per questo motivo è quindi necessario trattare questo dato come una variabile da determinare tramite *fitting* insieme al parametro B_e. Riportiamo qui di seguito le equazioni, riprese da Whittington et al. (2009), utilizzate per parametrizzare entrambi i termini:

$$B_e = b_1 + b_2 X_{H_2O} + b_3 X_{H_2O}\left[1 - X_{H_2O}\right] \quad \text{-5.16-}$$

$$S^{conf}(T_g) = c_1 + c_2 X_{H_2O} - c_3 R\left[X_{H_2O} \ln X_{H_2O} + \left(1 - X_{H_2O}\right)\ln\left(1 - X_{H_2O}\right)\right] \quad \text{-5.17-}$$

dato che il parametro B_e è relazionato alla barriera di energia potenziale che ostacola il riarrangiamento strutturale del liquido, è stata scelta una relazione semplice che considerasse insieme un termine silicatico e quello contenente H_2O. Il termine S^{conf} (T_g), che riflette l'entropia configurazionale congelata nel vetro a Tg, è stata approssimata ad una relazione di mixing ideale (Whittington et al., 2009).

Per effettuare la parametrizzazione Adam & Gibbs (1965), come riportato all'inizio del paragrafo, è necessario calcolare il calore specifico configurazionale dei campioni presi in considerazione. I valori di Cp^{conf} calcolati, a partire dall'Eq. 13, sono riportati in Tab.5 e mostrati in Fig.5.23 in funzione del contenuto in acqua.

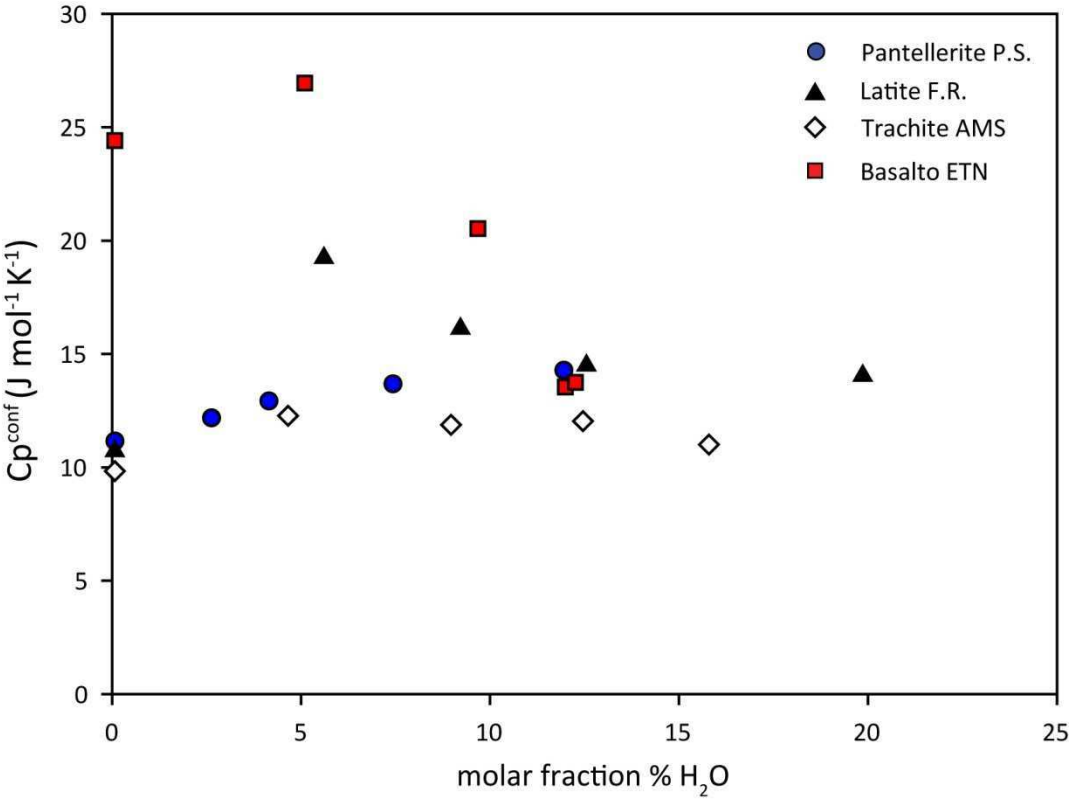

Fig. 5.23: Variazione del Cp^{conf} (T_g) per le quattro composizioni studiate in questo lavoro in funzione del contenuto in acqua.

Secondo quanto riportato nella teoria A&G, la fragilità dei fusi silicatici è legata alla dipendenza dalla temperatura dell'entropia configurazionale, che a sua volta è determinata a partire dal Cp^{conf} (Richet, 1984). Osservando la Fig.5.23 si nota innanzitutto che il basalto esibisce Cp^{conf} maggiore rispetto alle altre composizioni. In effetti questo è in accordo con quanto riportato in precedenza per quanto riguardo la fragilità del basalto, maggiore rispetto a quella delle altre composizioni. A conferma di ciò in Fig.5.24 riportiamo la relazione tra m e Cp^{conf} in condizioni anidre.

.

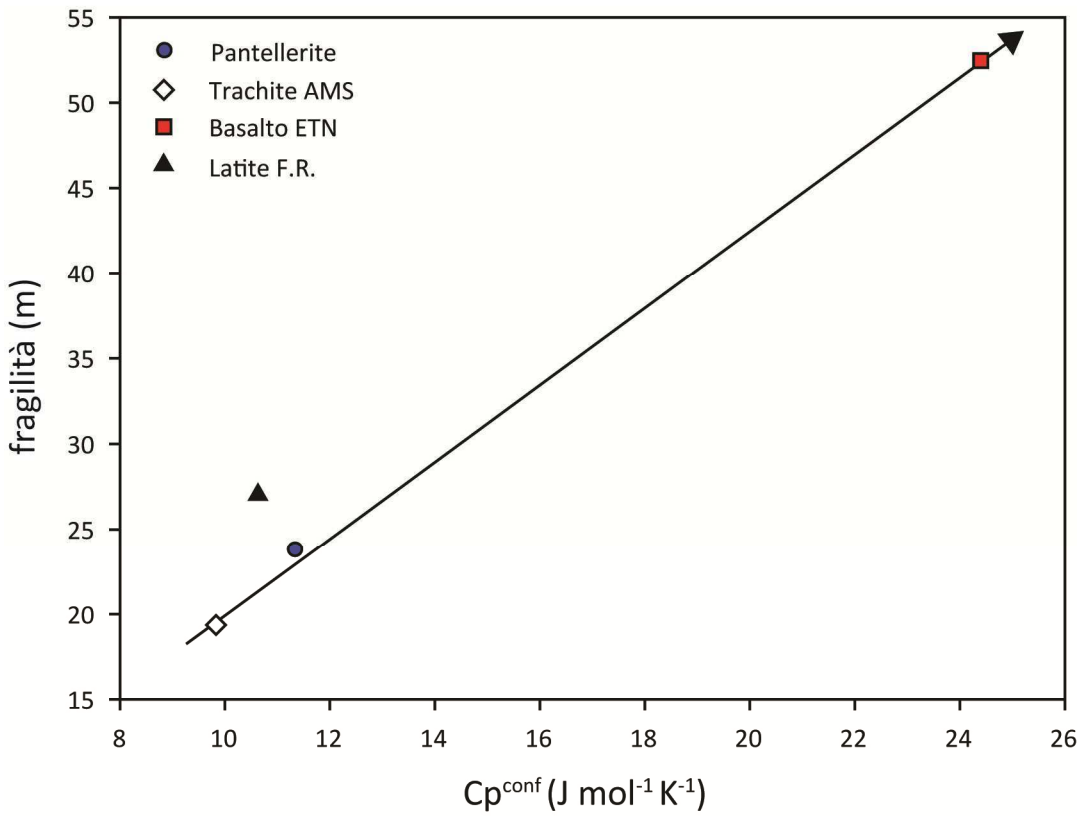

Fig. 5.24: Variazione della fragilità in funzione del calore specifico configurazionale misurato nei diversi campioni.

In figura si osserva una relazione pressoché lineare, con la sola eccezione della latite di Fondo Riccio. Questo aspetto verrà discusso in seguito insieme alla parametrizzazione Adam e Gibbs (1965) per la stessa composizione.

Ritornando alla Fig. 5.23, si nota ancora come il leggero aumento del Cp^{conf} (T_g) all'aumentare del contenuto in acqua registrato nella pantellerite, nella trachite e nella latite, è coerente con il leggero aumento delle loro fragilità determinato dalle misure di viscosità effettuate nel regime di bassa T, come riportato nel paragrafo 5.1.2. Diversamente, nel basalto si registra una netta diminuzione del Cp^{conf} al variare del contenuto in acqua. Questo andamento è connesso con la diminuzione di fragilità misurata nel basalto, che passa da m = 52.5 in condizioni anidre a 46 per un contenuto in acqua pari a 12.3 X%.

In Tab. 10 vengono riportati tutti i risultati dei diversi fit elaborati per ogni composizione. Per ciascuna parametrizzazione viene riportato l'errore standard (SE) e la deviazione standard quadratica media (rmsd).

Tabella 10.

	A_e		B_e			$S^{conf}(T_g)$			rsmd	st.Err. Est
	a_1	a_2	b_1	b_2	b_3	c_1	c_2	c_3		
Pantellerite	-4.55	0.00	6.98E+05	-7.51E+06	3.45E+06	5.20E+01	-8.72E+02	2.25E+01	0.14	0.16
Pantellerite	-3.20	0.00	-1.92E+08	1.32E+09	6.25E+09	-1.75E+04	9.56E+05	-7.30E+03	0.56	0.62
Pantellerite	-2.60	0.00	-3.42E+08	-1.11E+09	6.23E+09	-3.34E+04	5.55E+05	-3.31E+03	0.67	0.75
Pantellerite	-6.53	-87.62	-1.46E+07	-1.11E+08	-3.18E+07	-9.84E+02	1.46E+03	-3.25E+02	0.14	0.17
Pantellerite	-1.04	0.00	1.49E+05	-3.77E+06	2.38E+06	1.41E+01	-4.29E+02	9.41E+00	0.48	0.53
Trachite AMS	-4.55	0.00	4.27E+05	-3.21E+05	-2.18E+06	2.76E+01	-2.18E+02	4.06E+00	0.11	0.12
Basalto ETN	-4.55	0.00	2.83E+05	-9.38E+06	8.89E+06	1.41E+01	-4.59E+02	1.61E+01	0.05	0.06
Latite F.R.	-4.55	0.00	3.31E+05	-1.31E+06	-9.61E+05	2.10E+01	-2.50E+02	4.96E+00	0.64	0.72

Per la pantellerite sono state svolte cinque parametrizzazioni, variando A_e nel seguente modo: i primi tre tentavi sono stati effettuati tenendo il valore di A_e fisso, come riportato all'inizio di questo paragrafo (-4.55, -3.2 e -2.6). Un quarto tentativo è stato svolto facendo variare A_e in funzione del contenuto in acqua, come riportato nell'Eq. 19. E, infine, una quinta parametrizzazione è stata testata prendendo in considerazione A_{VFT} calcolata tramite la parametrizzazione TFV riportata nel paragrafo 5.1 di questo lavoro.

Osservando *SE* e *rmsd* riportati in Tab.9 si nota come la parametrizzazione con A_e = -4.55 log Pa s per la pantellerite, che viene riportata in Fig.5.25, sia la migliore.

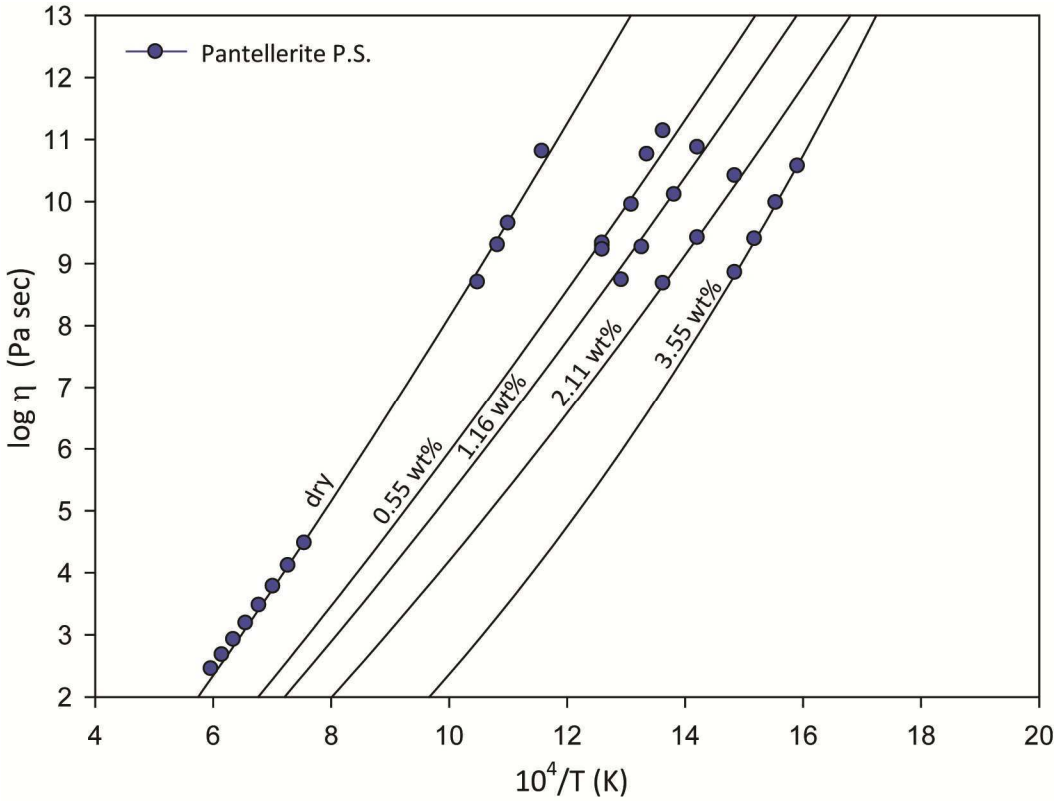

Fig. 5.25: parametrizzazione A&G per la pantellerita, con Ae = -4.55 log Pa s.

Al fine di effettuare adeguati confronti tra le diverse parametrizzazioni, si è scelto di procedere per le restanti tre composizioni assumendo A_e fisso è uguale a -4.55 log Pa s. Nelle Fig.5. 26 - 27 vengono riportate le parametrizzazione della viscosità tramite la relazione AD per i campioni relativi alla trachite e al trachibasalto.

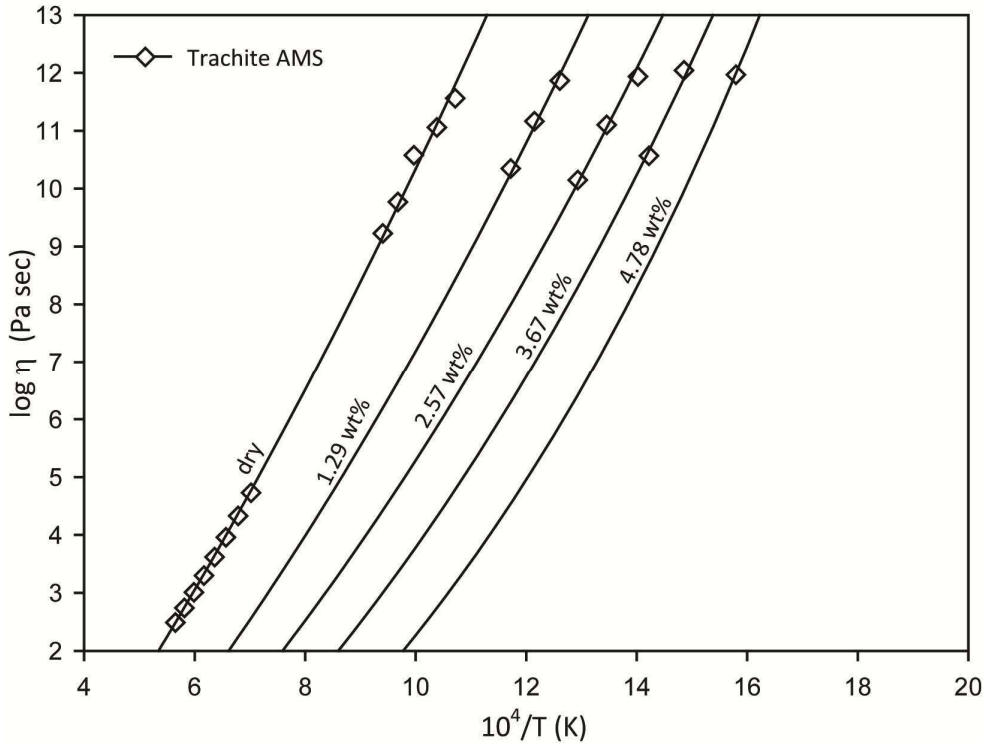

Fig. 5.26: parametrizzazione A&G per la trachite, con Ae = -4.55 log Pa s.

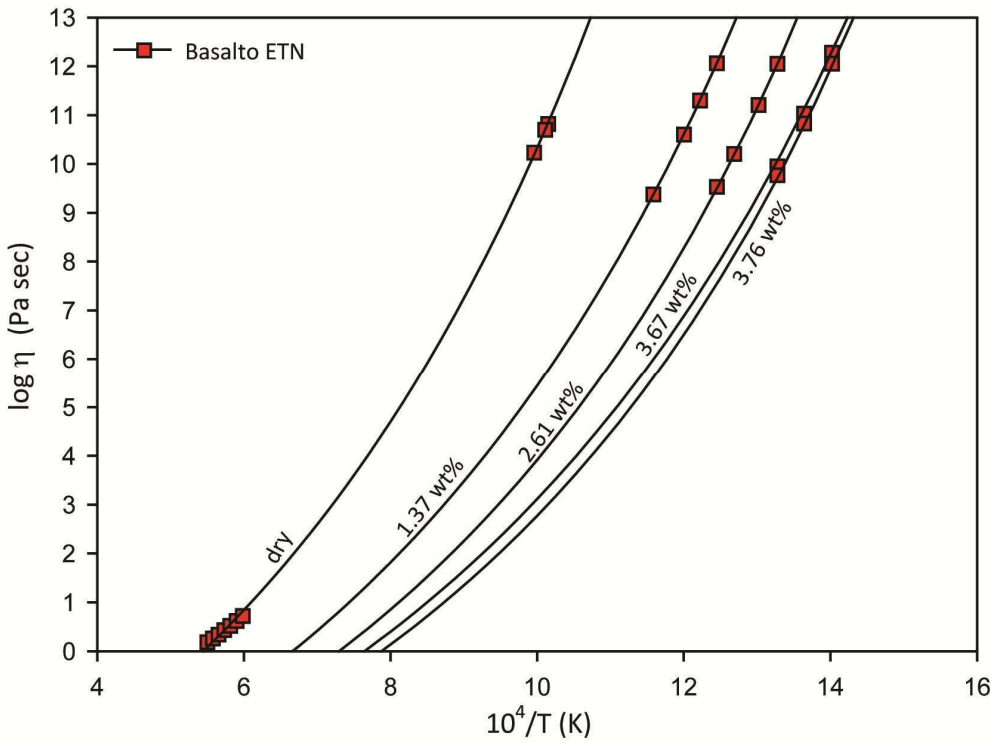

Fig. 5.27: parametrizzazione A&G per il trachibasalto, con Ae = -4.55 log Pa s.

Non è stato possibile effettuare una parametrizzazione soddisfacente per la latite di Fondo Riccio, in quanto i valori *SE* e *rmsd* che contraddistinguono il fit sono troppo elevati. Non è chiaro quale sia l'origine. Si può supporre che possa essere determinato dall'andamento del Cp^{conf} ed in particolare dal valore misurato tramite il campione anidro. Infatti è possibile ipotizzare che il Cp^{conf} anidro della latite di Fondo Riccio sia troppo basso, dato che esibisce lo stesso valore di due composizione maggiormente polimerizzate come la pantellerite e la trachite. Questo sembra essere confermato anche dalla Fig.5.24.

In Fig. 5.28 vengono riportate le variazioni dei parametri B_e e S^{conf} (T_g) in funzione del contenuto in acqua per le tre composizioni esaminate.

Come riportato in precedenza, il parametro B_e è relazionato alla barriera di energia potenziale che ostacola il flusso viscoso del liquido. La teoria di Adam e Gibbs (1965) indica che questo parametro è dato da:

$$B_e = n_p \, \Delta_\mu \, s_c^* \, k^{-1} \qquad \text{-5.18-}$$

Dove n_p rappresenta il numero totale di particelle presenti nel sistema, Δ_μ la barriera di energia potenziale media che ostacola il riarrangiamento cooperativo, s_c^* l'entropia configurazionale

dell'unità più piccola presente nel liquido e k la costante di Boltzmann. Riprendendo quanto riportato da Richet (1984) e Bottinga e Richet (1996) e cioè che un singolo valore di B_e è necessario per descrivere la variazione di viscosità di un fuso silicatico a patto che si conosca il suo C_p, questo fa si che tutto ciò che si trovi a destra dell'Eq. 18 non dipenda dalla T. Più semplicemente i parametri Δ_μ e s_c^*, che caratterizzano il meccanismo (o i meccanismi) di riarrangiamento di flusso viscoso in un fuso, non variano al variare della T. Dalla Fig. 5.28 è possibile affermare che il parametro B_e varia pressoché in modo lineare con il contenuto in acqua per tutte e tre le composizioni e, in particolare, diminuisce al suo aumentare. Questo lascia intendere che sia Δ_μ e s_c^* diminuiscano insieme o che uno dei due possa rimanere costante lasciando l'altro diminuire all'aumentare del contenuto in acqua. Ulteriori informazioni sul parametro s_c^* possono essere ricavate esaminando la variazione di S^{conf} (T_g) in funzione di H_2O.

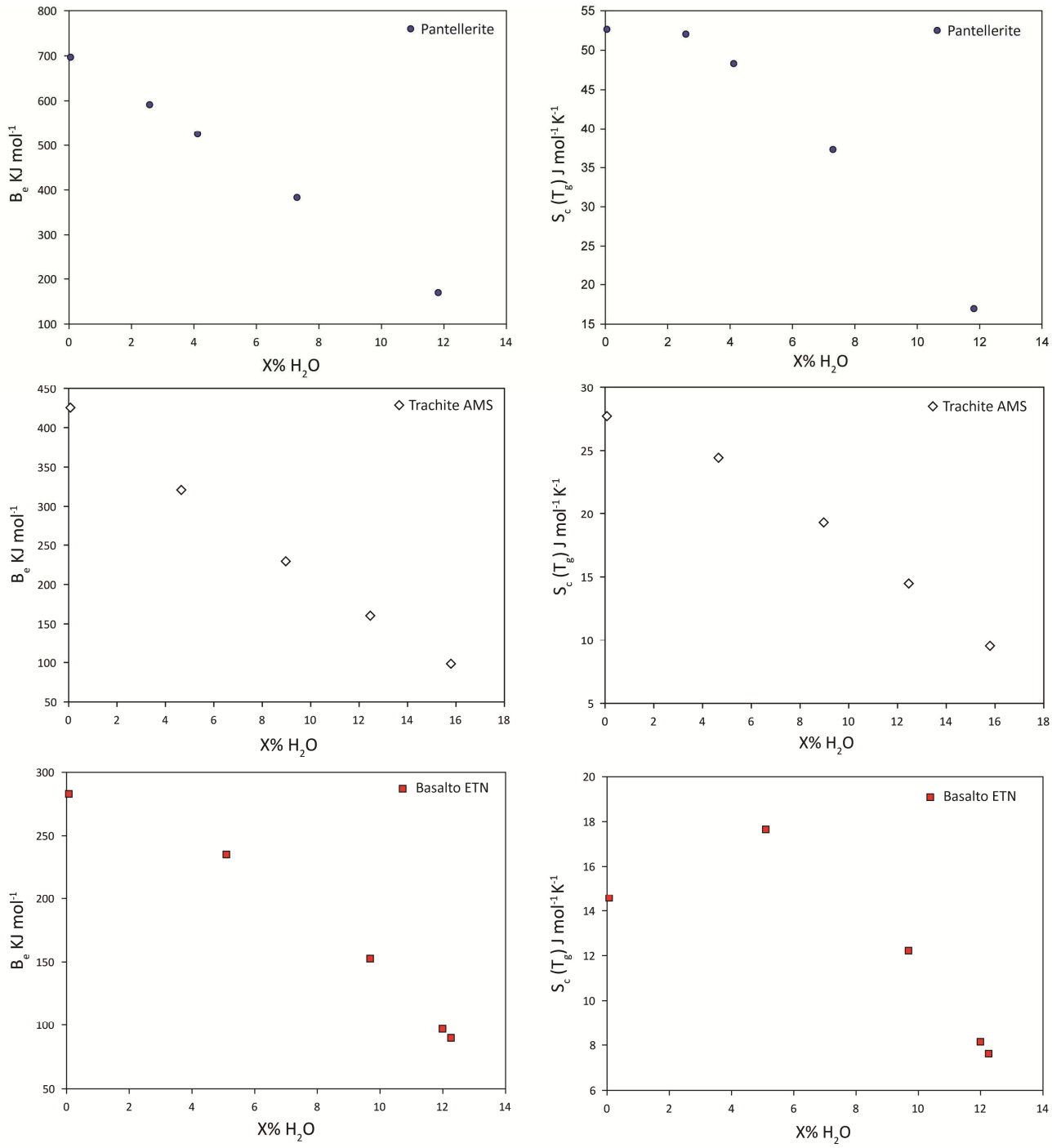

Fig. 5.28: variazione dei parametri relativi al fit Adam e Gibbs (1965) in funzione del contenuto in acqua (Ae = -4.55 log Pa s).

Come riportato in questo lavoro, non è possibile misurare S^{conf} (T_g) per fusi silicatici e ad oggi ancora non esiste un modello in grado di calcolare l'entropia configurazionale a T_g. Questo perché non si hanno adeguate conoscenze tra la relazione che intercorre tra S^{conf} (T_g) e la composizione chimica. In generale però è possibile affermare che l'entropia configurazionale macroscopica è il prodotto della somma delle S^{conf} delle singole unità che costituiscono il fuso e quindi:

$$S^{conf}(T_g) = N_t(T_g)\, s_c^* \qquad -5.19-$$

dove $N_t(T_g)$ rappresenta il numero di sottosistemi a T_g (sottosistema si riferisce a quanto riportato nella teoria A&G e cioè la più piccola regione in grado di riorganizzarsi). Dalla Fig.5.28 è possibile osservare in generale che, all'aumentare del contenuto in acqua, S^{conf} (T_g) diminuisce. Come per il parametro B_e è possibile affermare che all'aumentare del contenuto in acqua s_c^* e/o $N_t(T_g)$ diminuiscono.

Da quanto appena detto risulta difficile capire quali parametri siano effettivamente responsabili della variazione di B_e o S^{conf} (T_g), questo perché non è possibile determinare s_c^*. Effettuando però il rapporto tra l'Eq. 18 e 19, è possibile ottenere:

$$\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)} = \frac{z^*(T_g)\Delta\mu}{k} \qquad -5.20-$$

dove $z^*(T_g)$ rappresenta il rapporto tra n_p e $N_t(T_g)$ che rappresenta, a sua volta, la dimensione dell'unità più piccola che deve riarrangiarsi a T_g, come riportato nella teoria di Adam e Gibbs (1965). Per questo motivo il rapporto $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ può variare in funzione sia della dimensione dell'unità più piccola che deve riarrangiarsi a T_g, o in funzione della barriera di energia potenziale media (Δ_μ) necessaria per attivare il flusso viscoso. In Fig. 5.29 viene riportata la variazione di questo rapporto in funzione del contenuto in acqua. Osservando la figura si vede come, per tutte e tre le composizioni, si registra una diminuzione all'aumentare del contenuto in acqua. Assumendo che il parametro $z^*(T_g)$ sia costante nei *network liquids* come quelli silicatici come riportato da Toplis (1998), Bottinga e Richet (1996), Duval et al (1990), Sokolov et al. (1993) e Moynihan e Schoroeder (1993) possiamo ipotizzare che la diminuzione di $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$, all'aumentare del contenuto in acqua, possa essere associato ad una diminuzione dell'energia di attivazione (Δ_μ).

Analizzando l'Eq. 12, e impostando che a T_g la viscosità sia pari 10^{12} Pa sec e tendendo il parametro A_e = -4.55 Pa sec, il rapporto $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ diviene uguale a 12 T_g - A_e. Dato che A_e è una costante, il rapporto $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ dovrebbe quindi ricalcare la variazione di T_g. Osservando la Fig. 5.29 effettivamente quello che si registra è che la variazione di $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ riflette la variazione della temperatura di transizione vetrosa mostrata in questo capitolo.

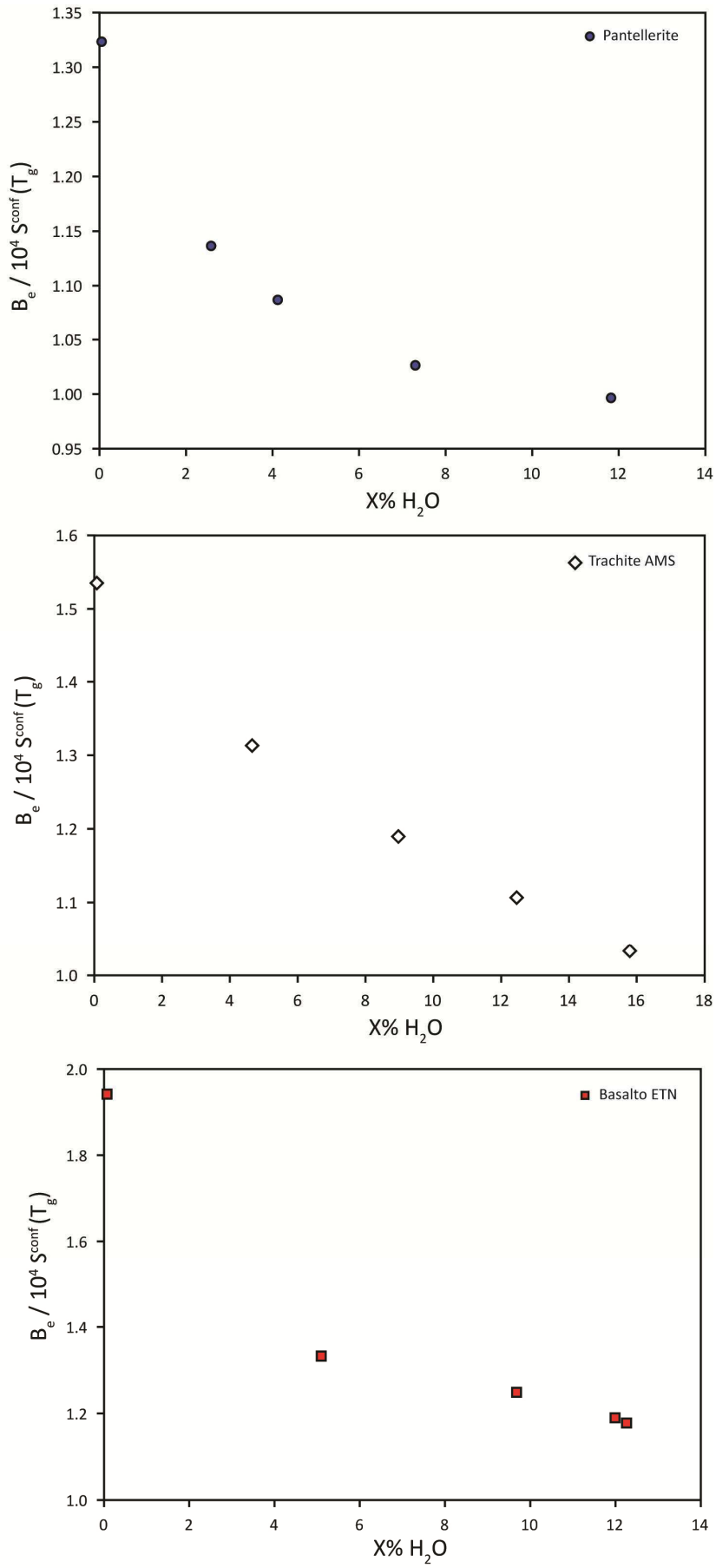

Fig. 5.29 Variazione di $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ calcolata in funzione del contenuto in acqua.

In conclusione è possibile affermare che il rapporto $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ è funzione di (Δ_μ) che è controllato, a sua volta, dai meccanismi microscopici responsabili del flusso viscoso. Il parametro $z^*(T_g)$ può essere considerato costante in accordo con quanto riportato da Toplis (1998). Questo aspetto trova ulteriori conferme osservando i valori anidri di $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ in figura. Infatti i valori più alti sono quelli relativi al basalto, mentre quelli più bassi sono quelli della pantellerite. Ciò significherebbe che il basalto esibisce Δ_μ più elevato e, di conseguenza, la viscosità più elevata a T_g, come in effetti riportato in Fig.5.1 di questo capitolo. Allo stesso tempo la pantellerite è la composizione che esibisce la viscosità più bassa a T_g.

Una volta confrontate le variazioni di B_e e $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ per le tre diverse composizioni chimiche e discusso nel dettaglio da quali parametri termodinamici sono dipendenti, è stata effettuata una parametrizzazione di B_e e $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ in funzione della composizione chimica del fuso silicatico. L'obiettivo di questa parametrizzazione è quello di fornire una prima ipotesi di modello di viscosità formulato su base fisica, a partire dalla teoria di Adam e Gibbs (1965).

La variazione del parametro B_e riportata nella Fig. 5.28, relazionata alla barriera di energia potenziale (Δ_μ) che ostacola il flusso viscoso del liquido tramite l'Eq. 18, è stata parametrizzata prendendo in considerazione il contenuto in elementi alcalini e alcalino terrosi rispetto all'alluminio e silicio. Questo perché l'energia necessaria per attivare il flusso viscoso è la diretta espressione della forza di legame T (Si, Al) – O, che a sua volta diminuisce con la presenza di elementi del primo e secondo gruppo. Dalla Fig. 5.28 si osserva che la pantellerite presenta l'energia di attivazione maggiore, mentre il basalto quella minore e la trachite quella intermedia. La variazione rispetto al contenuto in acqua è lineare e il gradiente di diminuzione è maggiore per la pantellerite e minore per il basalto. Di seguito viene riportata l'equazione utilizzata per parametrizzare la variazione di B_e in funzione di H_2O per le tre diverse composizioni chimiche:

$$B_e = a\,H_2O + b \qquad \text{-5.21-}$$

dove a (gradiente) e b (energia di attivazione anidra) diminuiscono all'aumentare del rapporto tra elementi alcalini (A) e alcalino terrosi (AE) rispetto ai costruttori si struttura (Si e Al), nel seguente modo:

$$a = -69748.86\left(\frac{A+AE}{Si+Al}\right)^2 + 46508.28\left(\frac{A+AE}{Si+Al}\right) - 9000.37 \qquad \text{-5.22-}$$

$$b = -6954.55\left(\frac{A+AE}{Si+Al}\right)^2 - 5082.61\left(\frac{A+AE}{Si+Al}\right) + 1211.19 \qquad \text{-5.23-}$$

In Fig.5.30 viene riportata la parametrizzazione di B_e ottenuta tramite le equazioni 21, 22 e 23.

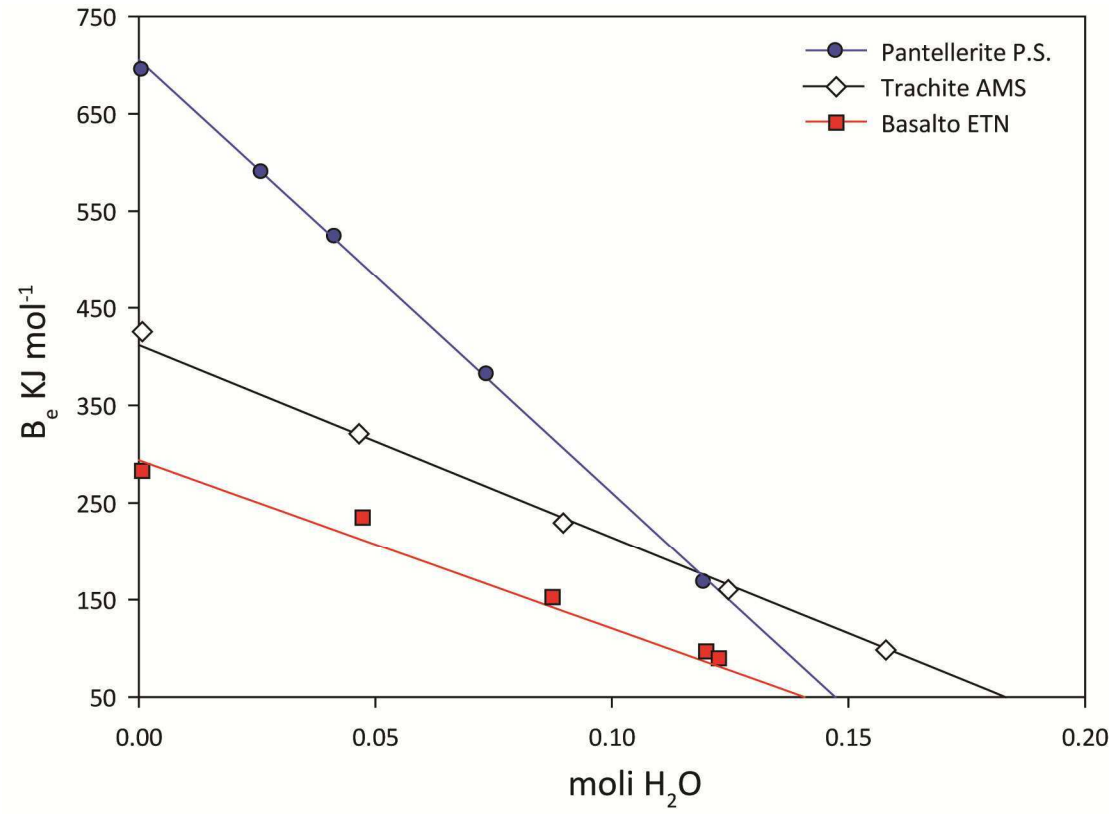

Fig. 5.30: parametrizzazione di Be in funzione della composizione chimica e dell'acqua effettuata tramite l'Eq. 25, 26 e 27.

Il rapporto $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ in funzione della composizioni chimica e del contenuto in acqua (Fig. 5.28), dipendente anch'esso principalmente da Δ_μ (Eq. 24), ed è stato parametrizzato (Fig.5.31) utilizzando una equazione di tipo iperbolico in quanto, come sottolineato precedentemente, questo rapporto ricalca la variazione della T_g rispetto all'H_2O:

$$\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)} = y_o + \frac{c\ H_2O}{d+\ H_2O} \qquad \text{-5.24-}$$

dove y_0, che rappresenta il valore di $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ anidro, è funzione lineare del contenuto in elementi alcalino terrosi:

$$y_0 = 0.32(Ca + Mg) + 13.00 \qquad \text{-5.25-}$$

questo significa che, in condizioni anidre, il rapporto $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ (quindi T_g) cresce all'aumentare della concentrazione del contenuto in calcio e magnesio, come riportato abbondantemente in questo capitolo nel paragrafo riguardante la fragilità dei liquidi. E questo è ciò che si osserva in Fig. 5.31 dove il trachibasalto dell'Etna, che rappresenta il campione con la più alta concentrazione di elementi alcalino terrosi, esibisce $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ più elevato, mentre la pantellerite, che rappresenta il campione con il più basso contenuto in calcio e magnesio, presenta $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ minore.

Il parametro *c* dell'Eq.24, che aumenta all'aumentare della differenza tra $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ anidro e $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ minimo, è funzione lineare del contenuto dell'alluminio. E' quindi massimo per il trachibasalto e minimo per la pantellerite:

$$c = -1.04\ Al + 1.99 \qquad \text{-5.26-}$$

mentre il parametro d è funzione dell'indice di peralcalinità AI $\left(\frac{Na+K}{Al}\right)$, ed è massimo per $\left(\frac{Na+K}{Al}\right) = 1$, che rappresenta il limite per discriminare le rocce peralcaline.

$$d = -0.71AI + 1.44\ AI - 0.51 \qquad \text{-5.27-}$$

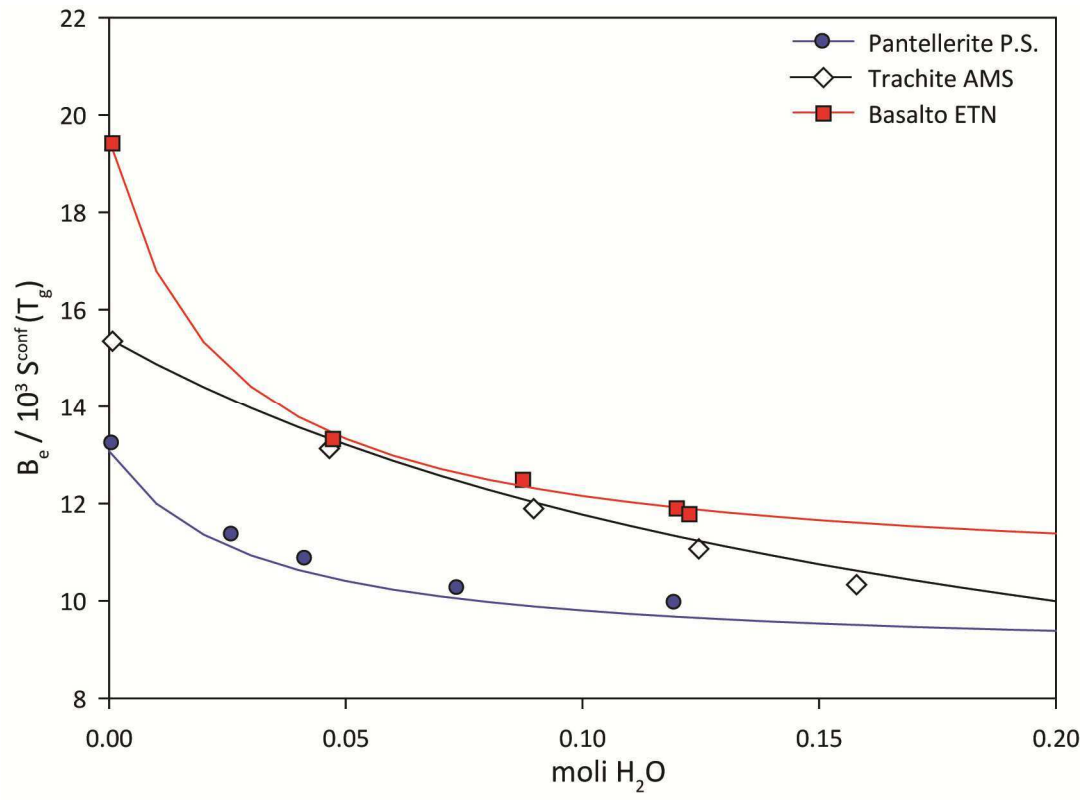

Fig. 5.31: parametrizzazione di $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ in funzione della composizione chimica e dell'acqua effettuata tramite l'Eq. 29, 30 e 31.

Per quanto riguarda la parametrizzazione del calore specifico configurazionale (Fig. 5.31), sono stati utilizzati anche i dati forniti da Bouhifd et al. (2006) relativi ad una fonolite, una trachite e un'albite. E' stata utilizzata la seguente equazione:

$$C_p^{conf} = e\,H_2O^2 + f\,H_2O + g \qquad \text{-5.28-}$$

dove *g* rappresenta il calore specifico configurazionale anidro che aumenta all'aumentare del contenuto in calcio e magnesio, come riportato nella Fig. 5.24 dove viene mostrata la relazione lineare tra il Cp^{conf} anidro e la fragilità dei liquidi.

$$g = 7.67\left(\frac{Ca+Mg}{Al}\right)^2 - 8.17\left(\frac{Ca+Mg}{Al}\right) + 12.06 \qquad \text{-5.29-}$$

mentre i parametri *e* ed *f* sono funzione di $\frac{NBO}{T}$:

$$e = -3480.15\,\frac{NBO^2}{T} - 2397.40\,\frac{NBO}{T} + 111.95 \qquad \text{-5.30-}$$

$$f = 180.6\frac{NBO}{T} + 26.68 \qquad -5.31-$$

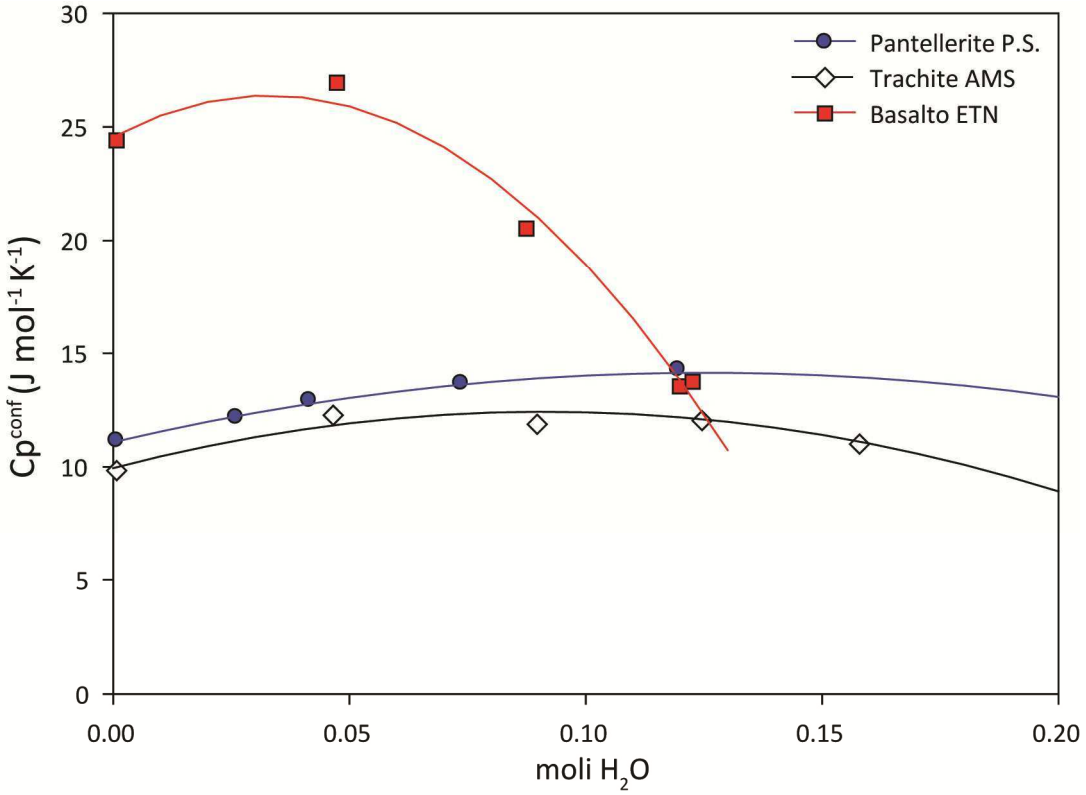

Fig. 5.31: parametrizzazione di Cp^{conf} in funzione della composizione chimica e dell'acqua effettuata tramite l'Eq. 32, 33, 34 e 35.

Utilizzando questi parametri è stato possibile applicare la teoria di Adam e Gibbs, a partire dalle singole composizioni chimiche, con una deviazione standard pari a 0.15.

Sottolineiamo che questa prima parametrizzazione della viscosità, formulata su base fisico – composizionale, è soddisfacente per le tre composizioni chimiche analizzate in questo lavoro. Allo stesso tempo la parametrizzazione del calore specifico composizionale è stata effettuata prendendo in considerazione dati presenti in letteratura. In futuro sarà fondamentale tentare di riprodurre i dati di viscosità presenti in letteratura partendo da questa parametrizzazione, cercando di rendere il modello il più possibile attendibile per un ampio *range* composizionale.

5.2 Effetto dell'acqua sul calore specifico

La presenza di acqua esercita una forte influenza sulle proprietà fisico – chimiche dei fusi silicatici essendo uno dei parametri fondamentali che controlla gli equilibri di fase, la risalita di un magma, e, più in generale, i processi petrologici e vulcanici. Fin qui abbiamo mostrato l'effetto dell'H_2O su una delle proprietà di trasporto più importanti, la viscosità. E' stato sottolineato come l'effetto dell'acqua sulla viscosità sia molto importante e come esso dipenda dalla composizioni chimica del fuso e dalla concentrazione totale di H_2O e CO_2. Infine è stato mostrato come la viscosità sia relazionata all'entropia configurazionale (S^{conf}) tramite la teoria di Adam e Gibbs (1965). Conoscere la variazione del calore specifico (e quindi di S^{conf}) in funzione del contenuto in acqua è di notevole importanza al fine di ampliare le attuali conoscenze sulla variazione dell'entropia configurazionale dei fusi silicatici naturali.

I dati riguardanti il calore specifico dell'acqua ad oggi sono insufficienti. Casey et al. (1976) riporta dati relativi al C_p^{H2O} (78 J/mol K) in vetri aventi composizioni chimica SiO_2 con un contenuto in acqua fino a 1200 ppm. Maschmeyer(1980) indica il C_p^{H2O} pari a 87 J/mol K per vetro silicato contenente 6% di H_2O. Bouhifd et al. (2006) riportano dati per una fonolite, albite, trachite e leucogranito sintetici indicando che il calore specifico parziale molare dell'H_2O è pari a 85 J/mol K. Inoltre forniscono anche il C_p molare dell'acqua molecolare e di OH- pari rispettivamente a 41 ± 14 e 153 ± 18 J/mol K.

Al fine di estrapolare il calore specifico molare dell'acqua nei fusi silicatici sono state effettuate misure calorimetriche (cap. 4.3) sui campioni anidri e idrati, con lo scopo di determinare il calore specifico di ogni singolo liquido (Cp^{liq}). I dati sono riportati in Tab. 5. In Fig. 5.32 viene riportata la variazione del Cp^{liq} in funzione del contenuto in acqua. Dalla figura si osserva che la relazione tra l'H_2O è il calore specifico non è lineare. Infatti si nota come inizialmente il Cp^{liq} rimanga costante all'aumentare del contenuto in acqua (fino a 2 wt%) per poi esibire una marcata diminuzione, in tutte e quattro le composizioni analizzate. Questo andamento rispetto alla variazione dell'H_2O può essere spiegato prendendo in considerazione la speciazione dell'acqua (H_2O_{mol} e OH^-) misurata nei diversi campioni, escludendo la composizione di Fondo Riccio in quanto in letteratura non sono presenti i coefficienti di estinzione (Fig. 5.33).

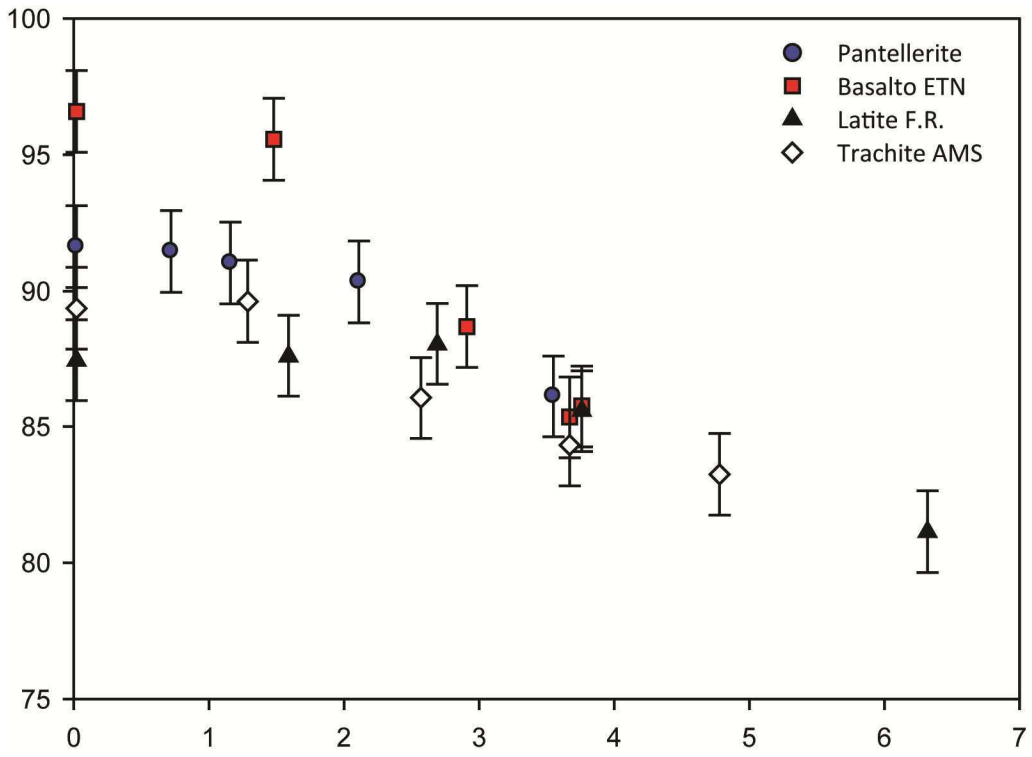

Fig. 5.32 Variazione del Cp_{liq} misurato in funzione del contenuto in acqua.

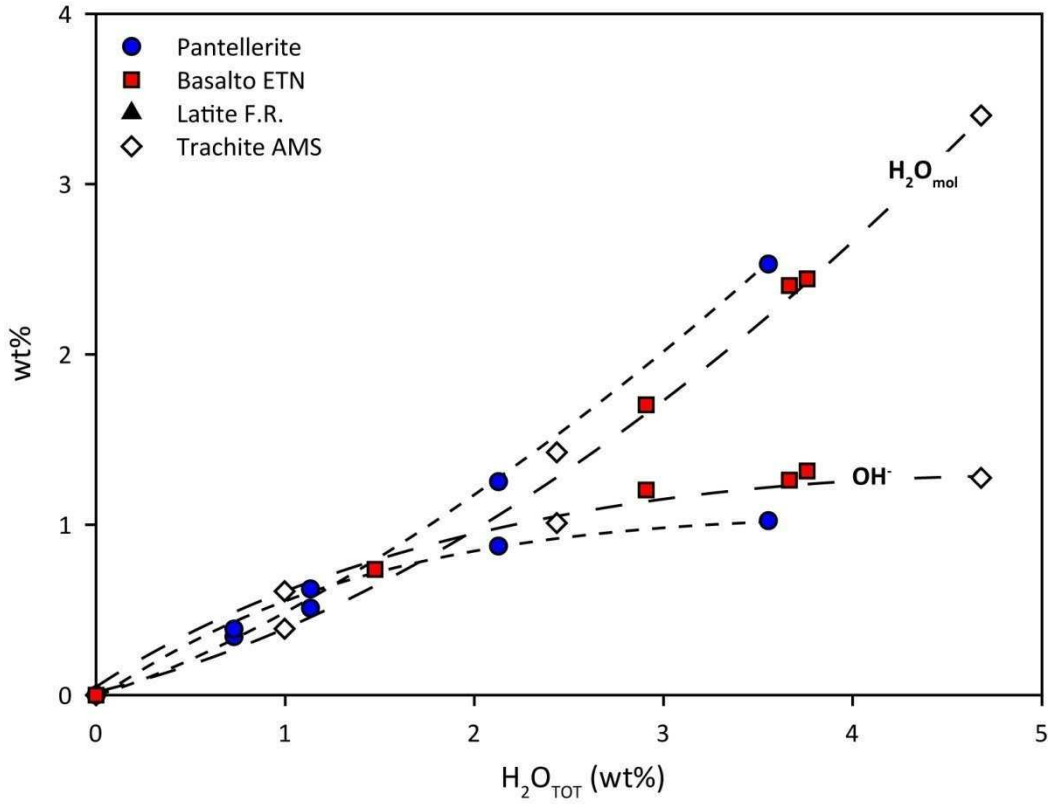

Fig. 5.33: Variazione del Cp_{liq} misurato in funzione del contenuto in acqua.

Osservando la figura si nota che per un contenuto in acqua pari al 2 wt%, e cioè fino a dove il Cp_{liq} rimane costante (Fig. 5.32), il contenuto in H_2O_{mol} e OH^- risulta essere il medesimo, mentre all'aumentare del contenuto in acqua totale si registra sia un aumento di H_2O_{mol} (con l'OH^- che mostra una concentrazione inferiore e pressoché costante) che una forte diminuzione di Cp_{liq} indicata precedentemente (Fig. 5.32). Da queste osservazione si capisce come ci sia una forte relazione tra la variazione del calore specifico del liquido e la speciazione dell'acqua. Si è quindi deciso di determinare il calore specifico parziale molare sia di H_2O_{mol} e OH^- nei tre fusi.

Per derivare il calore specifico parziale molare dell'acqua si è scelto di trattare il liquido silicatico come una miscela pseudobinaria costituita dal fuso anidro e da sola H_2O (H_2O_{mol} + OH^-). Per questo motivo l'equazione utilizzata per determinare il Cp^{H2O} molecolare e dell'OH^- è stata ottenuta partendo da quella utilizzata da Bouhifd et al. (2006):

$$C_{p\,liq.}^{idrato} = x_{H2O}\, C_{p\,H2O} + (1 - x_{H2O})\, C_{p\,liq.}^{anidro} \qquad \text{-5.32-}$$

modificandola nel seguente modo:

$$C_{p\,liq.}^{idrato} = x_{H2O\,mol.} C_{p\,H2O\,mol} + x_{OH-}\, C_{p\,OH-} + (1 - x_{H2O})\, C_{p\,liq.}^{anidro} \qquad \text{-5.33-}$$

dove x_{H2O}, $x_{H2O\,mol.}$, x_{OH-} rappresentano rispettivamente la frazione molare dell'acqua totale, dell'acqua molecolare e dell'OH^-, mentre $C_{p\,H2O\,mol}$ e $C_{p\,OH-}$ il calore specifico parziale molare dell'acqua molecolare e dell'OH^-.

Il risultato di questa parametrizzazione è mostrato in Fig.5.34 dove il calore specifico parziale molare dell'OH^- è pari a 69.4 J mol^{-1} K^{-1} mentre quello dell'H_2O_{mol} è 13.9 J mol^{-1} K^{-1}. Gli unici dati presenti in letteratura sono quelli forniti da Bouhifd et al. (2006), per una fonolite e una trachite sintetiche, che indica un $C_{p\,OH-}$ di 153 J mol^{-1} K^{-1} e un $C_{p\,H2O\,mol}$ di 41 J mol^{-1} K^{-1}.

Questo ci porta a concludere che sebbene le misure svolte in questo lavoro ci indicano che il calore specifico dell'acqua (molecolare e dell'OH^-) sia indipendente dalla composizioni chimica per i fusi analizzati in questo lavoro, non lo è se prendiamo in considerazione altre composizioni. Quanto appena affermato trova ulteriori conferme dall'impossibilità nel parametrizzare i dati di Cp^{liq} di Bouhifd et al. (2006) con i dati di $C_{p\,OH-}$ e $C_{p\,H2O\,mol}$ forniti in questo lavoro. E viceversa, cioè è impossibile riprodurre i dati di Cp^{liq} misurati in questo lavoro tramite i dati di di $C_{p\,OH-}$ e $C_{p\,H2O\,mol}$ forniti da Bouhifd et al. (2006).

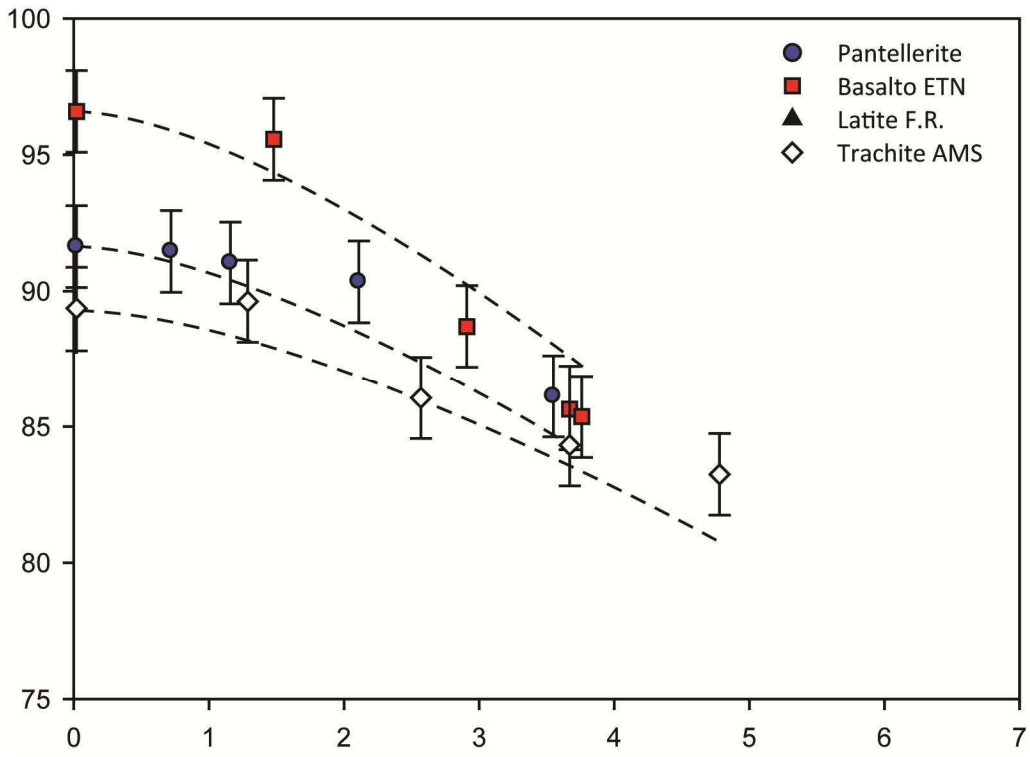

Fig. 5.34 Parametrizzazione (Eq.26) della variazione del Cp_{liq} misurato in funzione del contenuto in acqua.

Per rimarcare questo aspetto riportiamo infine il $C_{p\ H2O\ tot.}$ calcolato da Bouhifd et al. (2006) tramite l'Eq.25 che è pari 85 J mol^{-1} K^{-1}. Utilizzando la stessa equazione applicata ai nostri dati si ottiene un calore specifico parziale molare del'acqua di 47 J mol^{-1} K^{-1}.

5.3 Effetto dell'acqua sul volume dei liquidi silicatici

Come riportato nel paragrafo precedente, le proprietà fisico – chimiche dei magmi, e i processi che tali proprietà influenzano, dipendo molto anche dal contenuto in acqua presente nei fusi silicatici. Ne sono un esempio sia i processi di risalita del magma che quelli euruttivi che dipendono fortemente dal contenuto in H_2O del liquido magmatico. In particolare la comprensione del rapporto tra la temperatura ed il volume dei magmi è essenziale per determinare la velocità di trasporto di un magma in risalita. La densità, che governa le forze di galleggiamento associate al trasporto delle miscele silicatiche (liquido + cristalli + bolle) è in questo senso un parametro fondamentale. Ad oggi la quantità di dati relativi al volume molare dell' H_2O è scarso . In questo paragrafo verranno mostrate le misure svolte sul volume, in funzione dell'acqua, della latite di Fondo Riccio e della trachite di Agnano Montespina.

Nelle figure 5.35 e 5.36 vengono mostrano i coefficienti di espansività termica (α) del vetro e del liquido per entrambe le composizioni prese in esame. Ambedue i coefficienti (α_{glass} e α_{liquid}) variano linearmente con il contenuto di acqua, inoltre l'effetto dell'acqua sulla espansione termica del vetro è basso. Questa osservazione conferma quanto riportato da Shelby e McVay (1976), Jewell et al. (1990), Jewell e Shelby (1992) che dimostrano la scarsa influenza dell'acqua per una serie di vetri contenenti fino a 1850 ppm di acqua. Allo stesso modo Bouhifd et al. (2001) riportano la stessa conclusione su dei vetri fonolitici sintetici, per un contenuto in acqua fino al 3.2 wt%.

Per quanto riguarda la fase liquida, si registra una marcata differenza tra il coefficiente di espansività termica (α) tra la fase anidra e quella idrata. Per esempio nella trachite si osserva un aumento di α da 6.8 10^{-5} (K^{-1}), in condizioni anidre, a 1.83 10^{-4} (K^{-1}) per il campione idrato contenente il 15,8% mol H_2O. Per quanto riguarda la composizione latitica si osserva un aumento di α da 6,18 10^{-5} (K^{-1}) per nel campioni anidro a 1.81 10^{-4} (K^{-1}) per il campione caratterizzato dal 19.9% mol H_2O.

E' interessante sottolineare che la differenza che si registra tra l'espansività dei vetri e dei liquidi, parallelamente a quanto visto nei paragrafi precedente riguardo il calore specifico del vetro e del liquido, riflette l'esistenza di contributi configurazionali all'espansività del liquido.

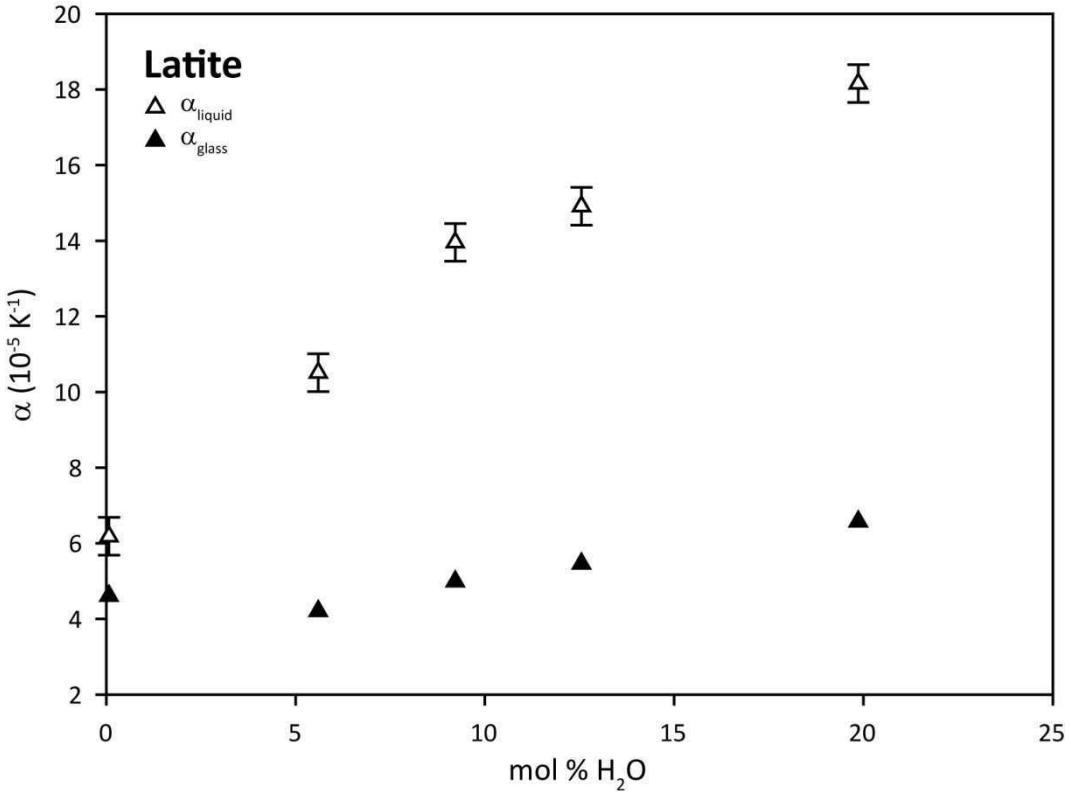

Fig. 5.35: Coefficienti di espansività termica del vetro e del liquido per la latite di Fondo Riccio.

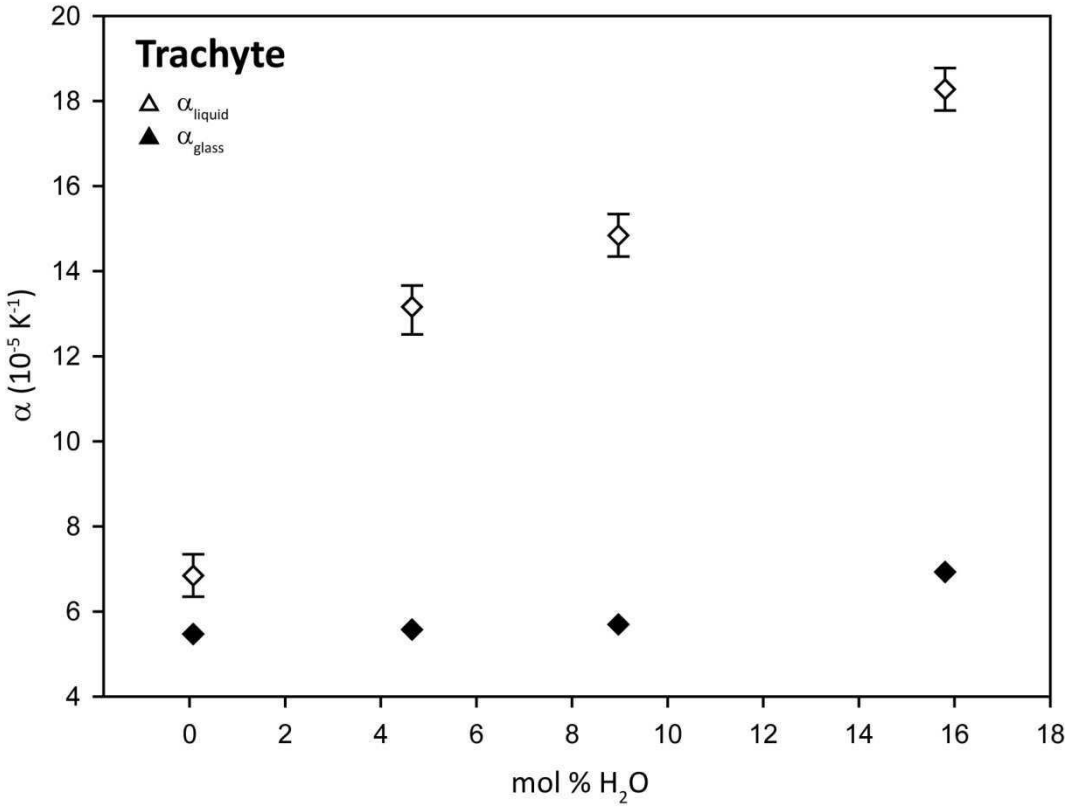

Fig. 5.36: Coefficienti di espansività termica del vetro e del liquido per la trachite di Agnano Montespina.

Per stimare i volumi anidri e idrati dei campioni utilizzati in questo lavoro è stata utilizzata la seguente equaione:

$$V_{liq}\ (T) = V_{glass}(25°C)\ \exp\ [\alpha_{glass}(T_{liq} - 25) + \alpha_{liq}(T - T_{liq}) \qquad \text{-5.34-}$$

dove $V_{glass}(25°C)$ è il volume del vetro misurato a temperatura ambiente, riportato in Tab. 6, tramite il metodo di Archimede. α_{glass}e α_{liq} sono i coefficienti di espansività del vetro e del liquido misurati e T_{liq} è la temperatura di rilassamento misurata utilizzando il calorimetro, riportata in Tab. 6.

Nelle figure 5.37 e 5.38 vengono mostrati i volumi calcolati, sia per la latite che per la trachite, a 600 e 800 K. Sono state scelte queste due temperatura per effettuare un confronto con i dati riportati da Bouhifd et al. (2001) per una fonolite sintetica. A 600 K il volume parziale molare dell'acqua nella trachite è di 21.19 $cm^3\ mol^{-1}$, nella latite è di 9.59 $cm^3\ mol^{-1}$, mentre Bouhifd et al. (2001) riporta, per la fonolite, 15.32 $cm^3\ mol^{-1}$. Mentre a 800 K il V_{molH2O} nella trachite è di 23.96 $cm^3\ mol^{-1}$, 11.54 $cm^3\ mol^{-1}$ per la latite e 17.06 $cm^3\ mol^{-1}$ per la fonolite di mentre Bouhifd et al. (2001). Questi dati di V_{molH2O} diversi per ogni composizioni indicano che il volume molare dell'acqua, nei fusi silicatici, non può essere considerato indipendente dalla composizione.

Tramite i V_{molH2O} calcolati a 800 e 600 K è possibile calcolare la variazione del volume molare dell'acqua, nella trachite e nella latite, in funzione della temperatura. Le Eq. 28 e 29 mostrano le relazione V_{molH2O} – T:

$$V_{H2O\ TRACHITE} = 16.7 + 13.8\ 10^{-3}T\ (K) \qquad \text{-5.35-}$$

$$V_{H2O\ LATITE} = 6.4 + 9.8\ 10^{-3}T\ (K) \qquad \text{-5.36-}$$

Questi risultati possono essere confrontati con quanto riportato da Ochs e Lange (1999). In questo lavoro gli autori sostengono che il volume molare parziale dell'acqua è indipendente dalla composizione chimica del fuso, fornendo un valori di riferimento di 22.9 $cm^3\ mol^{-1}$ a 1000°C. Utilizzando l'Eq. 28 e 29 è possibile calcolare, a 1000°C, un V_{molH2O} nella trachite di 34.3 $cm^3\ mol^{-1}$ e di 18.9 $cm^3\ mol^{-1}$ nella latite.

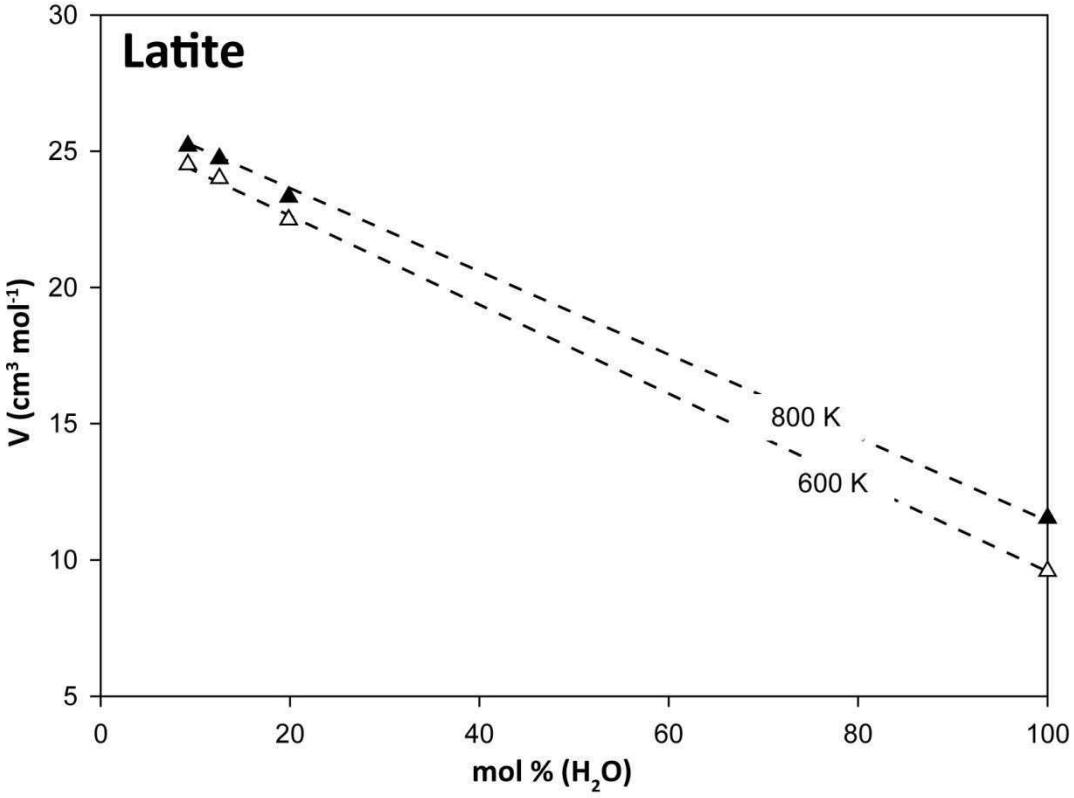

Fig. 5.37: Volume molare in funzione dell'acqua per la latite di Fondo Riccio.

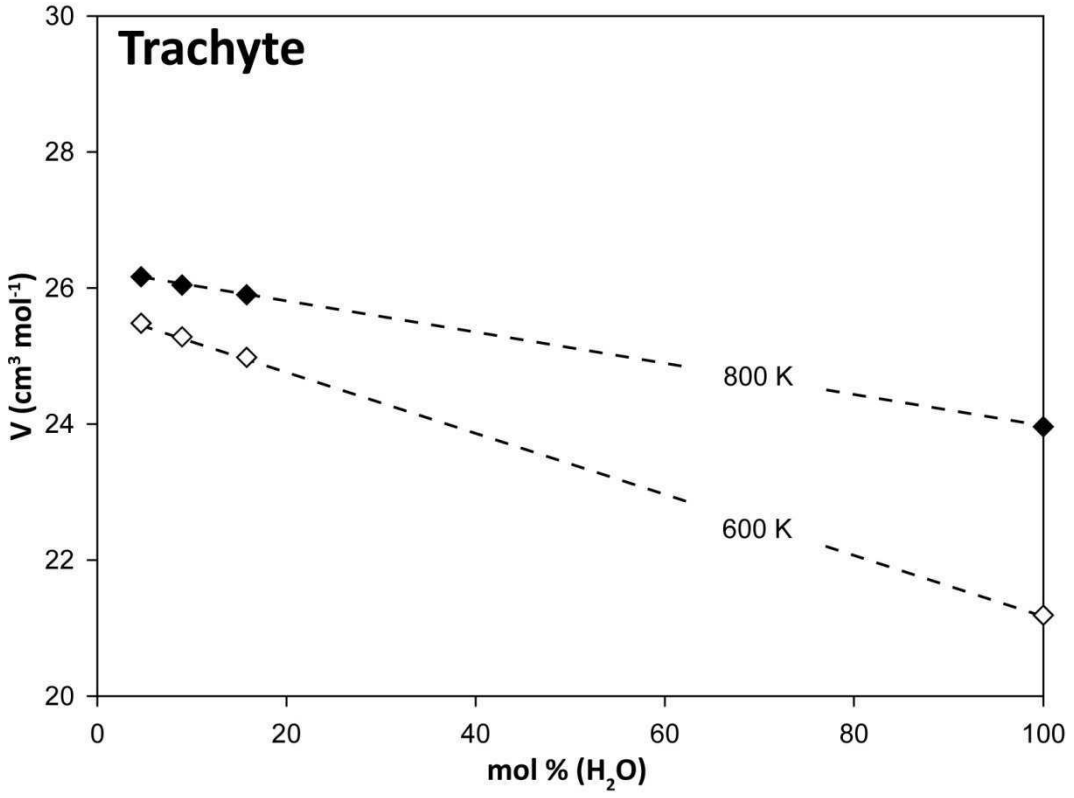

Fig. 5.38: Volume molare in funzione dell'acqua per la trachite di Agnano Montespina.

4.1.1. Applicazioni vulcanologiche (da svolgere)

6. Conclusioni

Il presente lavoro ha avuto come oggetto lo studio delle proprietà fisico – chimiche dei magmi alcalini italiani (Etna, Campi Flegrei e Pantelleria) come la viscosità, l'espansività termica, la densità, il calore specifico e l'entropia configurazionale in funzione della composizione chimica, del contenuto in acqua e anidride carbonica. Queste proprietà sono molto importanti perché rappresentano i parametri indispensabili che controllano gli equilibri di fase, la risalita di un magma, gli stili eruttivi e più in generale i processi petrologici e vulcanici. Nel Capitolo 2 sono stati discussi i limiti che ad oggi impediscono una completa conoscenza della variazione in funzione di T e composizione chimica delle proprietà sopra indicate.

Le misure sperimentali sono state condotte su campioni anidri, idrati (con tenori in acqua variabili da 0.5 a 6.3 wt% in peso) e contenenti CO_2 (con tenori variabili da 200 a 1800 ppm), sintetizzati in un'autoclave a riscaldamento interno a partire dalla composizione naturale.

La caratterizzazione delle proprietà reologiche è stata eseguita a P atmosferica in un intervallo di viscosità compreso tra $10^{-0.5}$ e 10^{12} Pa sec, nell'intervallo di temperatura tra 1050 e 1400°C tramite cilindro concentrico, e tra 350 e 900°C utilizzando un dilatometro verticale. I risultati sperimentali mostrano che la viscosità è un parametro fondamentale che controlla l'esplosività dei magmi. La presenza di alcali, e in particolare del sodio, produce una drastica riduzione della viscosità per la Riolite peralcalina di Pantelleria rispetto alle composizioni con un contenuto in silice simile, come per esempio la trachite di Agnano Montespina. Dallo studio dell'andamento della viscosità in un ampio intervallo di T è stato possibile verificare che la presenza di elementi alcalino terrosi è un fattore che influenza la fragilità dei liquidi. Il trachibasalto dell'Etna e la latite di Fondo Riccio rappresentano i campioni caratterizzati da un comportamento spiccatamente non Arrheniano (comportamento fragile). E' stato inoltre dimostrato che sebbene la parametrizzazione TFV rappresenti un valido strumento per costruire modelli di viscosità in funzione della temperatura e composizione chimica, essa non è adeguata per la determinazione della fragilità dei liquidi.

L'aggiunta di percentuali crescenti di acqua produce una riduzione della viscosità di tutti i liquidi analizzati rispetto alle composizioni anidre, sebbene tale effetto risulti più marcato per il primo 1% di H_2O aggiunta. Allo stesso tempo, la presenza di anidride carbonica provoca una riduzione della viscosità che, nell'intervallo di CO_2 misurato, comparabile con quello rilevato nei magmi naturali

tramite inclusioni fluide, risulta essere maggiore rispetto a quello registrato nei campioni contenenti esclusivamente acqua.

Combinando le misure calorimetriche con le misure di viscosità è stato possibile applicare la teoria di Adam e Gibbs (1965), che relaziona l'entropia configurazionale al flusso viscoso, per predire la viscosità sulla base delle proprietà fisiche del fluido (al contrario delle parametrizzazioni empiriche TFV). Sono stati parametrizzati i due parametri B_e e $\frac{B_e}{S^{conf}(T_g)}$ (relazionati alla barriera di energia potenziale (Δ_μ) che ostacola il flusso viscoso del liquido) in funzione della composizione chimica del fuso e del contenuto in acqua. Questo studio rappresenta il primo tentativo di parametrizzazione della viscosità utilizzando la teoria di Adam e Gibbs (1965) sulla base dei dati di calore specifico configurazionali presentati in questo lavoro e in Bouhifd et al. (2006).

Dalle misure calorimetriche è stato possibile determinare che il calore specifico dei liquidi silicatici contenenti acqua è funzione della speciazione dell'H_2O in $H2O_{molecolare}$ e OH^-. E' stato quindi calcolato il calore specifico parziale molare dell'acqua ($H2O_{molecolare}$ e OH^-) nei fusi silicatici. Il risultato di questa parametrizzazione indica che il calore specifico parziale molare dell'OH^- è pari a 69.4 J mol^{-1} K^{-1} mentre quello dell'H_2O_{mol} è 13.9 J mol^{-1} K^{-1}. Questi dati sono diversi da quelli forniti da Bouhifd et al. (2006), gli unici presenti ad oggi in letteratura, per una fonolite e una trachite sintetiche. Per questo motivo affermiamo che non è possibile assumere il C_p indipendente dalla composizione chimica. Questo aspetto ha una notevole importanza in quanto il calore specifico è una proprietà termodinamica fondamentale per la costruzione di modelli termici dei processi magmatici, per studiare gli equilibri di fase e per raccogliere informazioni sull'entropia configurazionale dei liquidi.

Oltre che sulla viscosità e sul calore specifico, l'acqua ha un forte effetto sulla densità dei magmi. E' stato calcolato il volume parziale molare dell'acqua nei vetri e liquidi silicatici, insieme all'espansività termica, per la trachite di Agnano Montespina e per la latite di Fondo Riccio. Le misure sono state svolte combinando la tecnica della dilatometria verticale con le misure calorimetriche. Dai dati ottenuti è possibile affermare che il volume parziale dell'acqua è indipendente dal contenuto in acqua ma è funzione della composizione chimica. A 600 K infatti il volume parziale molare dell'acqua nella trachite è di 21.19 cm^3 mol^{-1}, mentre nella latite è di 9.59 cm^3 mol^{-1}. A 800 K il V_{molH2O} nella trachite è di 23.96 cm^3 mol^{-1} e 11.54 cm^3 mol^{-1} per la latite. Questi dati ampliano le conoscenze sul volume e sull'espansività termica dei liquidi silicatici, che rappresentano due parametri alla base di ogni studio che ha come obiettivo quello di comprendere la variazione di densità e di velocità dei magmi lungo la risalita nel condotto

vulcanico. Insieme ai dati di viscosità e calorimetrici, questi dati volumetrici rappresentano un *dataset* indispensabile per la corretta formulazione di modelli capaci di prevedere il degassamento magmatico. Per questo motivo rappresentano quindi dei parametri di fondamentale importanza per la mitigazione del rischio vulcanico.

7. Bibliografia

Adam, G. and Gibbs, J.H., 1965. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *Journal of Chemical Physics* **43**, 139 - 146.

Angell, C.A. 1985. Strong and fragile liquids. In K.L. Ngai and G.B. Wright, Eds., Relaxations in complex systems, p. 3-11. U.S. Department of Commerce National Technical Information Service, Springfield, Virginia.

Ardia, P., Giordano, D., and Schmidt, M. W., 2008. A model for the viscosity of rhyolite as a function of H2O-content and pressure: A calibration based on centrifuge piston cylinder experiments*. Geochimica Et Cosmochimica Acta* **72**, 6103 - 6123.

Armienti P., Clocchiatti R., D´Orazio M., Innocenti F., Petrini R., Pompilio M., Tonarini S., Villari L.., 1994. The long-standing 1991-1993 Mount Etna eruption: petrography and geochemistry of lavas. *Acta Vulcanologica*, **4**, 15 - 28.

Baker, D.R. 1996. Granitic melt viscosities: Empirical and configurational entropy models for their calculation. *Am. Mineral*., **81**, 126 - 134.

Behrens, H. 1995. Determinations of water solubilities in high-viscosity melts: an experimental study of $NaAlSi_3O_8$ and $KAlSi_3O_8$. *Eur. J. Mineral*. **7**, 905 - 920.

Behrens, H., Romano, C., Nowak, M., Holtz, F., Dingwell, D.B., 1996. Near-infrared spectroscopic determination of water species in glasses of the system $MAlSi_3O_8$ (M= Li, Na, K): an interlaboratory study. *Chem. Geol*. **128**, 41 - 63.

Bottinga Y. and Weill D. F. 1970. Densities of liquid silicate systems calculated from partial molar volumes of oxide components. *American Journal of Science* **269**, 169 - 182.

Bottinga, Y. and Weill, D. 1972. The viscosity of magmatic silicate liquids: a model for calculation. *Am. Jour. Sci*. **272**, 438-475.

Bottinga, Y., Weill, D.F., and Richet, P., 1981. Thermodynamic modeling of silicate melts. *Thermodynamics of Minerals and Melts*, pp. 207-247. Edited by R.C. Newton, A. Navrotsky and B.J. Wood. Springer Verlag, New York.

Bottinga Y., Weill D., and Richet P., 1982. Density calculations for silicate liquids. - I. Revised method for aluminosilicate compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 909 - 919.

Bottinga, Y., Richet, P., Sipp, A. 1995. Viscosity regimes of homogeneous silicate melts. *Am. Mineral*. **80**, 305 - 318.

Bouhifd, M.A., Courtial, P., Richet, P., 1998. Configurational heat capacities: alkali vs. alkaline-earth aluminosilicate liquids. *J. Non - Cryst. Solids* **231**, 169 – 177.

Bouhifd, M.A., Sipp, A., Richet, P., 1999. Heat capacity, viscosity, and configurational entropy of alkali titanosilicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2429 - 2437.

Bouhifd M. A., Whittington A., J. R. Pascal, 2006. Effect of water on the heat capacity of polymerized aluminosilicate glasses and melts. *Geoch. et Cosmoch. Acta* **70** 711 - 722.

Calvari S., Coltelli M., Neri M., Pompilio M., Scribano V., 1994. The 1991-1993 Etna eruption: chronology and lava flow-field evolution. *Acta Vulcanologica*, **4**, 1 - 14.

Cannatelli C., Lima A., Bodnar R.J., De Vivo B., Webster J.D., Fedele L., 2007. Geochemistry of melt inclusions from the Fondo Riccio and Minopoli 1 eruptions at Campi Flegrei (Italy). *Chemical Geology*, **237**, 418 – 432.

Civetta, L., Cornette, Y., Crisci, G. et al. 1984. Geology, geochronology and chemical evolution of the island of Pantelleria. *Geological Magazine*, **121**, 541 - 562.

Civetta, L., Cornette, Y., Gillot, P.Y. and Orsi, G. 1988. The eruptive history of Pantelleria (Sicily Channel) in the last 50 ka. *Bullettin of Volcanology*, **50**, 47 - 57.

Cohen, M.H. and Grest, G.S. 1979. Liquid-glass transition, a free volume approach. *Phys. Rev*. **20**, 1077 - 1098.

Davis, M.J. 1999. The effect of water on the viscosity of silicate melts: a configurational entropy approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 167 - 173.

De Vita S., Orsi G., Civetta L., Carandente A., D'Antonio M., Deino A., di Cesare T., Di Vito M. A., Fisher R. V., Isaia R., Marotta E., Necco A., Ort M., Pappalardo L., Piochi M., Southon J., 1999. The Agnano-Monte Spina eruption (4100 years BP) in the restless Campi Flegrei caldera (Italy*), Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **91**, 269 -301.

Di Vito M. A., Isaia R., Orsi G., Southon J., de Vita S., D'Antonio M., Pappalardo L., Piochi M., 1999. Volcanism and deformation since 12,000 years at the Campi Flegrei caldera (Italy), *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **91**, 221 – 246.

Dingwell, D.B., 1986. Viscosity-temperature relationships in the system $Na_2Si_2O_5$-$Na_4Al_2O_5$. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1261 - 1265.

Dingwell, D.B., 1989a. Shear viscosities of ferrosilicate liquids. *Am. Mineral.* **74**, 1038 - 1044.

Dingwell, D.B., 1989b. Effect of fluorine on the viscosity of dipside liquid. *Am. Mineral.* **74**, 333 - 338.

Dingwell, D.B., 1995. Relaxation in silicate melts: Some applications, in Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts, *Rev. Mineral., vol.* **32**, edited by J. F. Stebbins, P. F. McMillan, and D. B. Dingwell, pp. 21–66, Mineral. Soc. of Am., Washington, D. C.

Dingwell, D. B., 1996. The effect of water on the viscosity of a haplogranitic melt under P-T-X conditions relevant to silicic volcanism. Contrib. Mineral. Petrol. **124**, 19 - 28.

Dingwell, D.B., Brearley, M. 1988. Melt densities in the CaO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2 system and the compositional dependence of the partial molar volume of ferric iron in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2815 - 2825.

Dingwell, D.B., Webb, S.L., 1989. Structural relaxation in silicate melts and non-Newtonian melt rheology in geologic processes, *Phys. Chem. Mineral.*, **16**, 508 - 516.

Dingwell, D.B., Webb, S.L., 1990. Structural relaxation in silicate melts. *Eur. J. Mineral.*, **2**, 427 - 449.

Dingwell, D. B., Knoche, R., Webb, S. L., and Pichavant, M., 1992. The effect of B2O3 on the viscosity of haplogranitic liquids. *American Mineralogist* **77**, 457 - 461.

Eyring, 1936. Absolute rate theory. *Jour. Chem. Phys*. **3**, 340-375.

Gibbs, J.H. and Di Marzio, E.A. (1958). Nature of glass transition and the glassy state. *J. Chem. Phys*. **28**, 373-383.

Giordano, D., Russell, J. K., and Dingwell, D. B., 2008. Viscosity of magmatic liquids: A model. *Earth and Planetary Science Letters* **271**, 123 - 134.

Glastone, S., Laidler, K.J., Eyring, H. 1941. The theory of rate processes. 486 p McGraw - Hill, New York.

Goldstein, M., 1969. Viscous liquids and the glass transition. V. Sources of the excess specific heat of the liquid. *J. Chem. Phys*. **64**, 47674774.

Götze, W. 1991. Aspects of structural glass transitions. In J.P. Hansen, D. Levesque, and J. Zin-Justin, Eds., Liquids, freezing, and the glass transition, Volume **1**, 292 - 503.

Farzaneh, A.,TroII , G,. 1977: Pyrohydrolysis for the rapid determination of small and large amounts of fluorine in fluorides, silicate minerals and rocks using an ionselective electrode. *Geochcm. J.* (Japan) **11**, 177-181.

Fine, G., Stolper, E., 1985a. Dissolved carbon dioxide in basaltic glasses: concentrations and speciation. *Earth and Planetary Science Letters*, 76, 263 – 278.

Fine, G., Stolper, E., 1985b. The speciation of carbon dioxide in sodium aluminosilicate glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **91**, 105 - 121.

Fudali, F. 1965. Oxygen fugacity of basaltic and andesitic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 1063-1075.

Fulcher, G.S. 1925. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Am. Ceramic Soc. J*. **8**, 339-355.

Haggerty, J.S., Cooper, A.R., Heasley, J.H., 1968. Heat capacity of three inorganic glasses and liquids and supercooled liquids. *Phys. Chem. Glasses* **9**, 47 - 51.

Hess, P.C., 1980. Polymerization model for silicate melts. Ch. 1. *Physics of Magmatic Processes*, edited by RB. Hargraves, Princeton University Press, Princeton, **58**.

Hess, K-U. 1996. Zur Temperaturabhangigkeit der Viskositat von haplogranitischen Schmelzen. Doctoral Thesis, University of Bayreuth.

Hess, K.U., Dingwell, D.B., Webb, S.L., 1995. The influence of excess alkalis on the viscosity of a haplogranitic melt. *Am. Mineral*. **80**, 297 - 304.

Hess, K.U., Dingwell, D.B. 1996. Viscosities of hydrous leucogranitic melts: A non- Arrhenian model. *Am. Mineral*. **81**, 1297-1300.

Holtz, F., Behrens, H., Dingwell, D.B., Taylor, R.P. 1992. Water solubility in aluminosilicate melts of haplogranitic compositons at 2 kbar. *Chem. Geol*. **196**, 289 - 302.

Holtz, F., Dingwell, D.B., Behrens, H. 1993. Effects of F, B_2O_3 and P_2O_5 on the solubility of water in haplogranitemelts compared to natural silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol*. **113**, 492 - 501.

Holtz, F., Behrens, H., Dingwell, D.B., Johannes, W. 1995. H_2O solubility in haplogranitic melts: compositional, pressure and temperature dependence. *Am. Mineral*. **80**, 94 - 108.

Hummel, W. and Arndt, J. 1985. Variation of viscosity with temperature and composition in the plagioclase system. *Contrib. Mineral. Petrol*, **90**, 83 - 92.

Kennedy, G.C., 1948. Equilibrium between volatiles and iron oxides in rocks. *Amer. J. Sci.*, **246**, 529 - 549.

Kirkpatrick, RJ., Oestrike, R., Weiss, C.A., Smith, K.A., and Oldfield, E., 1986. High resolution 27Al and 29Si NMR spectroscopy of glasses and crystals along the join $CaMgSi_2O_6$-$CaAl_2SiO_6$. *Amer. Mineral.*, **71**, 705 - 711.

Kushiro, I., 1975. On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis; regularities in the shift of the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene, and silica minerals. *American Journal of Science* **275**, 411 - 431.

Kushiro, I., 1980. Viscosity, density and structure of silicate melts at high pressures, and their petrological applications. *Physics of Magmatic Processes*, edited R.s. Hargraves, pp. 93 - **121**. Princeton University Press, Princeton, NJ.

Johari G., P., 1976. Glass transition and secondary relaxations in molecular liquids and crystals. *Annals of the New York Academy of Sciences* **279**, 117 - 140.

Lange R. A. and Carmichael I. S. E., 1987. Densities of Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2 liquids: New measurements and derived partial molar properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 2931-2946.

Lange R. A. and Carmichael I. S. E., 1990. Thermodynamic properties of silicate liquids with emphasis on density, thermal expansion and compressibility. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **24**; 25 – 64.

Lindner, B., Rupert, V., 1969. An Improved Method for the Determination of Bound Water in Rocks, Minerals and Other Solids. *Z. Anal. Chem*., **248**, 21 - 24.

Llewellin, E. W., Mader, H. M., and Wilson, S. D. R., 2002. The rheology of a bubbly liquid. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **458**, 987 - 1016.

Llewellin, E. W. and Manga, A., 2005. Bubble suspension rheology and implications for conduit flow. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **143**, 205 - 217.

Mahood, G. A., Hildreth, W., 1986. Geology of the Peralkaline volcano at Pantelleria, Strait of Sicily. *Bull Volcano.l* **48**, 143 - 172.

McKeown, D. A., Galeener, F.L., and Brown, G.E. 1984. Raman studies of the Al coordination in silica-rich sodium aluminosilicate glasses and some related minerals. *J. Noncrystall. Solids*, **68**, 361-378.

McMillan, P., Piriou, B., and Navrotsky, A. 1982. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate and silicapotassium aluminate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2021-2037.

Mo, X., Carmichael, I.S.E., Rivers, M., and Stebbins, J., 1982. The partial molar volume of Fe_20_3 in multicomponent silicate liquids and the pressure dependence of oxygen fugacity in magmas. *Mineral. Mag.*, **45**, 237 - 245.

Moynihan, C., 1995. Structural relaxation and the glass transition, in Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts. *Rev. Mineral., vol.* **32**, edited by J. F. Stebbins, P. F. McMillan, and D. B. Dingwell, pp. 21 - 66.

Moynihan, C.T., Easteal, A.J., Debolt, M.A., Tucker, J., 1976. Dependence of fictive temperature of glass on cooling rate. *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1–2), 12 - 16.

Mysen, B.O., 1988. Structure and properties of Silicate Melts. Elsevier, Amsterdam, 354 pp.

Mysen,B.O., Virgo, D. 1978. Influence of pressure, temperature and bulk composition on melt structures in the system NaAlSi2O6-NaFeHSi2O6. *Am. J. Sci.*, **278**, 1307 -1322.

Mysen, B.O., Virgo, D. 1983. Effect of pressure on the structure of iron-bearing silicate melts. Carnegie Inst. Washington Year Book, 82,321-325.

Mysen, B.O., Virgo, D., 1985. Iron-bearing silicate melts: relations between pressure and redox equilibria. *Phys. Chem. Minerals.*, **12**, 191 - 200.

Mysen, RO., Virgo, D., and Seifert, F.A., 1982. The structure of silicate melts: implications for chemical and physical properties of natural magma. *Rev. Geophys.*, **20**, 353 - 383.

Mysen, RO., Virgo, D., Danckwerth, P., Seifert, F.A., and Kushiro, I., 1983. Influence of pressure on the structure of melts on the joins $NaAlO_2$-SiO_2, $CaAl_2O_4$-SiO_2 and $MgAl_2O_4$-SiO_2, *Neues. Jahrb. Mineral. Abh.*, **147**, 281 - 303.

Mysen, RO., Virgo, D., and Seifert, F.A., 1984. Redox equilibria of iron in alkaline earth silicate melts: relationships between melt structure, oxygen fugacity, temperature and properties of iron-bearing silicate liquids. *Amer. Mineral.*, **69**, 834 - 847.

Mysen, RO., Virgo, D., Neumann, E.-R, and Seifert, F.A., 1985a. Redox equilibria and structural states of ferric and ferrous iron in melts in the system CaO- MgOAl2O3- SiO2 - Fe-O: relationships between redox equilibria, melt structure and liquidus phase equilibria. *Amer. Mineral.*, **70**, 317 - 331.

Mysen, RO., Virgo, D., and Seifert, F.A., 1985b. Relationship between properties and structure of aluminosilicate melts. Amer. Mineral., 70, 88 - 105.

Mysen, RO., Virgo, D., Scarfe, CM., and Cronin, D.J. 1985c. Viscosity and structure of iron- and aluminum-bearing calcium silicate melts. *Amer. Mineral.*, **70**, 487 - 498.

Mysen, B.O., Richet, P., 2005. Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure. Elsevier, Amsterdam.

Murdoch, J.B., Stebbins, J.F., and Carmichael, I.S.E., 1985. High-resolution 29Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: The effect of network-modifying cations*. Amer. Mineral.*, **70**, 332 - 343.

Navrotsky, A., Peraudeau, P., McMillan, P., and Coutoures, J.-P. 1982. A thermochemical study of glasses and crystals along the joins silica-calcium aluminate and silica-sodium aluminate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2039 - 2049.

Navrotsky, A., Geisinger, K.L., McMillan, P., and Gibbs, G.V., 1985. The tetrahedral framework in glasses and melts-influences from molecular orbital calculations and implications for structure, thermodynamics, and physical properties*. Phys. Chem. Minerals* **11**, 284 - 298.

Neuville, D.R., Courtial, P., Dingwell, D.B., Richet, P. 1993. Thermodynamic and rheological properties of rhyolite and andesite melts. *Contrib. Mineral. Petrol*. **113**, 572 - 581.

Newmann, S., Stolper, E.M., Epstein, S. 1986. Measurement of water in rhyolitic glasses: calibration of an infrared spectroscopic technique. *Am. Mineral*. **71**, 1527 - 1541.

Ohlhorst, S., Behrens, Holtz, F. 2001. Compositional dependence of molar absorptivities of nearinfrared OH^- and H_2O bands in rhyolitic to basaltic glasses*. Chem. Geol*. **174**, 5 - 20.

Orsi, G. 2003. Geology and Volcanism of Pantelleria. Annual Workshop of the Working Group of the European Seismological Commission, Seismic Phenomena Associated with Volcanic Activity, Field Trip, 23-28 September 2003, Pantelleria (Sicily).

Papale, P., 1999. Strain-induced magma fragmentation in explosive eruptions. *Nature* **397**, 425 - 428.

Persikov, E.S. 1991. The viscosity of magmatic liquids: experiment, generalized patterns. A model for calculation and prediction*. Applications. In Adv. Phys. Geochem*. **9**, 1 - 40.

Piochi, M., M. Polacci, G. De Astis, A. Zanetti, A. Mangiacapra, R. Vannucci, D. Giordano, 2008. Texture and composition of pumices and scoriae from the Campi Flegrei caldera (Italy): Implications on the dynamics of explosive eruptions, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **9**.

Pocklington, H.C., 1940. Rough measurement of high viscosities. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **36**, 507 - 508.

Polacci, M., Papale, P., Giordano, D., Del Seppia, D., Romano, C., 2004. Dynamics of magma ascent and fragmentation in trachitic versus rhyolitic eruptions *J. Volcanol. Geoth. Res.* **131**, 93 - 108.

Potuzak M., Dingwell D.B., 2006. Temperature - dependent thermal expansivities of multicomponent natural melts between 993 and 1803 K. *Chemical Geology*, **229**, 10 – 27.

Richet, P. 1984. Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochimica et Cosmoc. Acta* **48**, 471 - 483.

Richet, P., 1987. Heat capacity of silicate glasses. *Chem. Geol*. **62**, 111 - 124.

Richet, P. Robie, R.A. and Hemingway, B.S. 1986. Low-temperature heat capacity of diopside glass (CaMgSi2O6): a calorimetric test of the configurational-entropy theory applied to the viscosity of liquid silicates. *Geochim Cosmochim. Acta* **50**, 1521 - 1533.

Richet, P., Bottinga, Y. 1985. Heat capacity of aluminium-free liquid silicate. *Geochim Cosmochim. Acta* **49**, 471-486.

Richet, P., Bottinga, Y., 1986. Thermochemical properties of silicate glasses and liquids: a review. *Rev. Geophys*. **24**, 1 - 25.

Richet P, Neuville D.R., 1992. In: Saxena S (ed.) Thermodynamic data systematics and estimation. Springer - Verlag New York, Inc. New York, pp 132 - 160.

Richet, P., Bottinga, Y. 1995. Rheology and configurational entropy of silicate melts. In Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts, (Eds. J.F. Stebbins, P.F. McMillan and D.B. Dingwell), *Rev. in Mineral*., **32**, 67-94.

Richet, P., Bouhifd, M.A., Courtial, P., Tèqui, C., 1997. Configurational heat capacity and entropy of borosilicate melts. *J. Non-Cryst. Solids* **211**, 271 - 280.

Richet, P., Polian, A., 1998. Water as a dense icelike component in silicate glasses. *Science* **281**, 396 - 398.

Richet, P., Whittington, A., Holtz, F., Behrens, H., Ohlhorst, S., Wilke, M., 2000. Water and the density of silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol*. **138**, 337 - 347.

Rivers, M.L., Carmichael, I.S.E., 1987. Ultrasonic Studies of Silicate Melts. *J. Geophys. Res*., **92**, 9247 - 9270.

Robie R. A., Hemingway B. S., and Fisher J. R. 1979. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.5 K and 1 bar (10 Pascals) and at higher temperatures. *U.S. Geological Survey bulletin*. **1452**, 428 - 446.

Sack, RO., Carmichael, I.S.E., Rivers, M., and Ghiorso, M.S., 1980. Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **75**, 369 - 377.

Sato, H., Fugii, T. and Nakada, S. 1992. Crumbling of dacite dome lava and generation of pyroclastic flows at Unzen volcano. *Nature*, **360**, 664-666.

Scholze, H. 1960. Zur frageTechnologichal as der Unterscheidung zwischen H2O-Molekeln und OH-Gruppen in Glaesern und Mineralen. *Naturwissenschaften* **47**, 226 - 227.

Seifert, F.A., Mysen, B.O., and Virgo, D. 1982. Three-dimensional network melt structure in the systems SiO_2-$NaAlO_2$, SiO_2-$CaAl_2O_4$ and SiO_2-$MgAl_2O_4$. *Amer. Mineral.* **67**, 696 - 718.

Shannon, R. D. and Prewitt, C. T., 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B*. **25**, 925 - 946.

Shaw, H. R., 1972. Viscosities of magmatic silicate liquids - Empirical method of prediction. *American Journal of Science* **272**, 870 - 893.

Spera, F.,J, Bergman, S. C., 1980. Carbon Dioxide in igneous petrogenesis: I. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **74**, 55 - 66.

Stebbins J.F., Weil D.F. , Carmichael I.S.E., 1982. The high temperature liquid glass and glass heat content and the heats of fusion of diopside, albite, sanidine, and nepheline. *Am. Mineral*., **68**, 717 – 738.

Stebbins, J.F., Carmichael, L.S.E., Moret, L.K. 1984. Heat capacity and entropy of silicate liquids and glasses. *Contrib. Mineral. Petrol*. **86**, 131 - 148.

Stebbins, J.F., 1989. Effects of temperature and composition on silicate glass structure and dynarnics: Si-29 NMR results. *J. Non crystall*.

Stolper, E. 1982. Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol*. **81**, 1 - 17.

Stolper E., Holloway, J. R. 1988. Experimental determination of the solubility of carbon dioxide in molten basalt at low pressure, *Earth and Planetary Science Letters*, **87**, 397 – 405.

Tauber, P. and Arndt, J. 1987. The relationship between viscosity and temperature in the system anorthite-diopside. *Chem. Geol*. **62**, 71 - 81.

Tammann, G. and Hesse, W. 1926. Die Abhangigkeit der Viskositat von der Temperatur bei unterkuhlten Flussigkeiten. *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie* **156**, 245 - 257.

Taylor, M., and Brown, G.E. 1979a. Structure of mineral glasses. The feldspar glasses $AlSi_3O_8$, $KAlSi_30_8$, and $CaAl_2Si_2O_8$. *Geochim.Cosmochim.Acta*, **43**, 61 - 77.

Taylor, M., and Brown, G.E. 1979b. Structure of mineral glasses. II. The SO_2-$NaAlSiO_4$ join. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1467 - 1475.

Thornber, C.R., Roeder, P.L., and Foster, J.R., 1980. The effect of composition on the ferric-ferrous ratio in basaltic liquids at atmospheric pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 525 - 533.

Tobolsky, A.V. and Taylor, R.B., 1963. Viscoelastic properties of a simple organic glass. *J.Phys.Chemistry* **67**, 2439 - 2442.

Tool, A. Q., Eichilin, C. G., 1931. Variations caused in the heating curves of glass by heat treatment, *J. Am. Ceram. Soc.*, **14**, 276 - 308, 1931.

Toplis, M.J., Dingwell, D.B., Hess, K.-U., Lenci, T. 1997. Viscosity, fragility and configurational entropy of melts along the join SiO2-NaAlSiO4. *Am. Mineral*. **82**, 979 - 990.

Toplis, M.J., Gottsmann, J., Knoche, R., Dingwell, D.B., 2001. Heat capacities of haplogranitic glasses and liquids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1985 - 1994.

Turek A., Riddle C., Cozens B.J., Tetley N.W., 1976. Determination of chemical water in rock analysis by Karl Fischer titration, *Chemical Geology*, **17**, 261 - 267.

Vetere, F., Behrens, H., Holtz, F., and Neuville, D. R., 2006. Viscosity of andesitic melts – new experimental data and a revised calculation model. *Chemical Geology* **228**, 233 - 245.

Virgo, D. and Mysen, B., 1985. The structural state of iron in oxidized vs. reduced glasses at 1 atm: A 57Fe Mössbauer study. *Physics and Chemistry of Minerals* **12**, 65-76.

Vogel, D.H. 1921. Temperaturabhangigkeitsgesetz der Viskositat von Flussigkeiten. *Physikalische Zeitschrift* **22**, 645-646.

Vona, A., Romano, C., Giordano, D., 2011. The rheology of crystal-bearing basaltic magmas from Stromboli and Etna. Geochimica et Cosmochimica Acta **75**.

Webb S. L., 1992. Shear, volume, enthalpy and structural relaxation in silicate melts. *Chemical Geology* **96**, 449 - 457.

Webb, S. L., and Dingwell, D. B., 1990. The onset of Non-Newtonian rheology of silicate melts – A fiber elongation study. *Phys. Chem. Minerals* **17**, 125 - 132.

Westrich H.R., 1987. Determination of water in volcanic glasses by Karl-Fischer titration, *Chemical Geology*, **63**, 335-340.

Wong, J., Angell, C. A., 1976. *Glass Structure by Spectroscopy*, 864 pp., Marcel Dekker, New York.