

Sul significato della presenza di metano nelle manifestazioni esalative e idrotermali

ALFONSO DI NOI

1. - PREMESSA.

Già da alcuni anni F. Penta (¹) ha posto il problema del significato genetico da attribuire agli idrocarburi riscontrati in talune manifestazioni esalative ed idrotermali naturali.

Sull'argomento lo scrivente ha condotto uno studio, del quale col presente articolo dà in sintesi i risultati.

È da notare, anzitutto, che lo studio in parola è stato condotto soltanto su basi chimico-fisiche. Ciò comporta implicitamente la necessità di un controllo su altre basi.

Sono stati esaminati alcuni equilibri schematici, allo scopo di studiarne l'andamento in condizioni di pressione e temperatura paragonabili a quelle che si presume caratterizzino le masse ignee più o meno profonde. È implicita, in questa fase dello studio, l'ipotesi semplificativa che i prodotti gassosi in seno ai fusi, o rifusi, siano chimicamente inerti rispetto alla massa silicatica.

Per quanto riguarda l'approssimazione dei calcoli si è ritenuto di non introdurre le correzioni per la «fugacità», conformemente a quanto fatto da A. J. Ellis (²) in un recentissimo lavoro.

Ciò perchè il carattere puramente indicativo dell'indagine non giustifica la maggiore laboriosità dei calcoli che i coefficienti di fugacità comporterebbero. Basta pensare che i calcoli sono riferiti a miscugli ipotetici, aventi funzione di « modello » dei fenomeni studiati, per i quali è stata assunta una composizione iniziale, la composizione, cioè, relativa a condizioni normali di pressione e temperatura, che, a rigore, è arbitraria.

D'altro canto, è anche da osservare che in concomitanza con le pressioni maggiori, sono in genere da attendersi anche temperature più elevate, per cui è presumibile che i coefficienti di fugacità non siano tanto discosti dall'unità da togliere ai risultati il loro valore, sia pure soltanto indicativo.

Per quanto riguarda poi l'aspetto cinetico del problema, esso non ha importanza che in casi particolari, data la scala geologica dei tempi che, in generale, interessano.

Sono da attendersi eccezioni solo nei processi vulcanici particolarmente veloci; non tanto nei fenomeni effusivi, poichè le elevate temperature della lava rendono elevate anche le velocità di reazione, quanto nei fenomeni esplosivi, che sono accompagnati da grandi e repentine variazioni di pressione e temperatura.

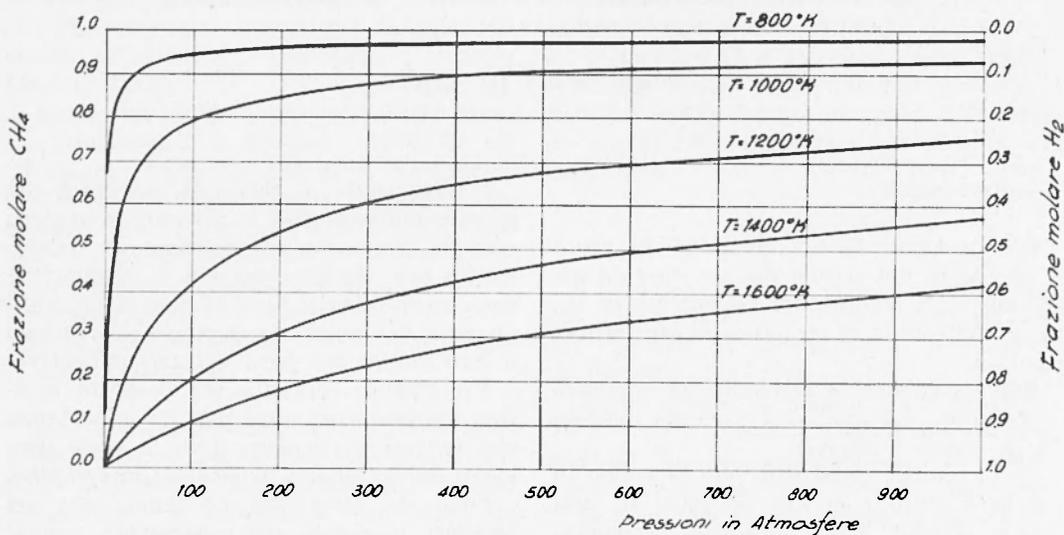
Circa il campo delle temperature che interessano, un primo elemento di riferimento è fornito dalle misure relative alle lave fuse.

Se la letteratura è sufficiente a fornire elementi circa le temperature delle lave effondenti ed appare legittima l'estrapolazione per i magmi estremamente superficiali, non altrettanto può dirsi per quelli profondi. Comunque come valore massimo assumeremo quello di 1300 °C che A. Rittmann (³) attribuisce al magma subcrostale.

Molto più basse sarebbero, viceversa, le temperature relative alle masse plutoniche propriamente dette. Bowen, citato da Wahlstrom (⁴), ad esempio, osserva che la temperatura di granitizzazione in particolari condizioni può variare nell'intervallo 300-650 °C; d'altro canto, Rittmann segnala una temperatura massima di 800 °C.

Per quanto riguarda, poi, le pressioni è apparso opportuno limitare il campo ai valori compresi tra quelli relativi alla libera atmosfera e alla profondità dell'ordine di grandezza della diecina di migliaia di metri, ossia, in cifre tonde, tra 1 e 3000 atmosfere.

A pressione atmosferica la dissociazione è molto spinta per temperature di 1000°K, pari a 727 °C; nelle dette condizioni la frazione molare di equilibrio non raggiunge il valore di 0,14; per temperature superiori ai 1400°K, corrispondenti a 1127 °C, la dissociazione è praticamente completa.



ISOTERME DELLA REAZIONE $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$
 In ordinata sono riportate le frazioni molarie del metano e dell'idrogeno in equilibrio per varie condizioni di pressione e temperatura.

Fig. 1

2. - PIROLISI DEL METANO.

La prima reazione schematica studiata è quella di pirolisi del metano secondo la



Le costanti di equilibrio relative alle varie temperature sono state riprese da G. Egloff⁽⁶⁾; i risultati dei calcoli sono rappresentati in fig. 1.

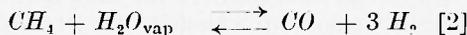
La pirolisi del metano è favorita dalle alte temperature e dalle basse pressioni.

Per quanto riguarda le condizioni di temperatura, la dissociazione non si verifica praticamente più al disotto dei 600°K, pari a 327 °C. A questo valore, infatti, l'entità della frazione molare di metano in equilibrio è maggiore di 0,94 alla pressione atmosferica, ed è prossima all'unità a 20 atmosfere.

Bisogna ancora aggiungere, però, che l'equilibrio alle alte temperature, è sensibilmente influenzato dalle pressioni, per cui la frazione molare, almeno nel campo di temperature che ci interessa, è sempre superiore a 0,3 se la pressione supera le 500 atm.

3. - REAZIONE FRA METANO E ALTRI COMPONENTI DEI GAS MAGMATICI.

La decomposizione del metano può aver luogo anche secondo le seguenti reazioni



Di queste è stato studiato l'andamento, nell'ipotesi che i sistemi iniziali siano mi-

scugli stechiometrici dei composti che figurano al secondo membro. Si è potuto accertare che l'andamento quantitativo delle reazioni non è sostanzialmente diverso, almeno dal punto di vista che qui interessa.

Poichè i gas magmatici sono formati in prevalenza da vapor d'acqua, e ciò sposta sensibilmente l'equilibrio delle reazioni [1] e [2] nel senso della decomposizione del metano, lo studio della [1] è stato ulteriormente approfondito; è stato, cioè, esaminato il comportamento di una miscela di H_2O , CO_2 e H_2 avente la seguente composizione iniziale (espressa mediante le frazioni molari)

$$n_{H_2O} = 0,89, \quad n_{CO_2} = 0,10, \quad n_{H_2} = 0,01.$$

Nei calcoli sono stati introdotti i valori delle costanti di equilibrio riportati da A. J. Ellis, nel campo di temperatura fra 400 e 1000° K, mentre per i valori 1200° e 1600° K si è proceduto al calcolo mediante le formule approssimate di Ulich.

I risultati sono riportati in tabella 1 e rappresentati nelle fig. 2 e 3.

È da avvertire, ancora, che la frazione molare del metano è stata convenzionalmente ritenuta trascurabile per valori inferiore a 10^{-7} .

Il calcolo dimostra che, per temperature inferiori a 500° K (corrispondenti a 227° C) se la pressione supera qualche centinaio di atmosfere, il metano è praticamente indecomposto; inoltre, anche per basse pressioni, la frazione molare del metano inde-

composto è superiore al 50% del massimo valore possibile in relazione alla composizione iniziale; ciò corrisponde a un valore di n_{CH_4} sempre superiore a 0,0015.

Per temperature comprese tra i 500° e i 700° K, ossia per l'intervallo 227° ÷ 427° C, la frazione molare del CH_4 è ancora notevole, salvo che per pressioni di poche atmosfere.

Per temperature superiori ai 1000° K la frazione molare del CH_4 diminuisce sensibilmente, in particolare a 1600° K, corrispondenti a 1327° C il metano praticamente scompare fintanto che la pressione non supera le 500 atmosfere. Per pressioni superiori a questo valore permane sempre una certa frazione indissociata, tanto più grande quanto più elevata è la pressione.

4. - INTERFERENZA DI ALTRE REAZIONI. - REAZIONE DEL GAS D'ACQUA E DISSOCIAZIONE DEL VAPOR D'ACQUA.

Volendo studiare un modello di ulteriore approssimazione, è stata presa in esame una reazione, per così dire secondaria, la quale, inserendosi nell'andamento della precedente ne influenza l'equilibrio.

Come reazione secondaria è stata considerata la così detta reazione del gas d'acqua. È stato cioè, preso in esame il sistema di equilibrio

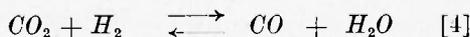


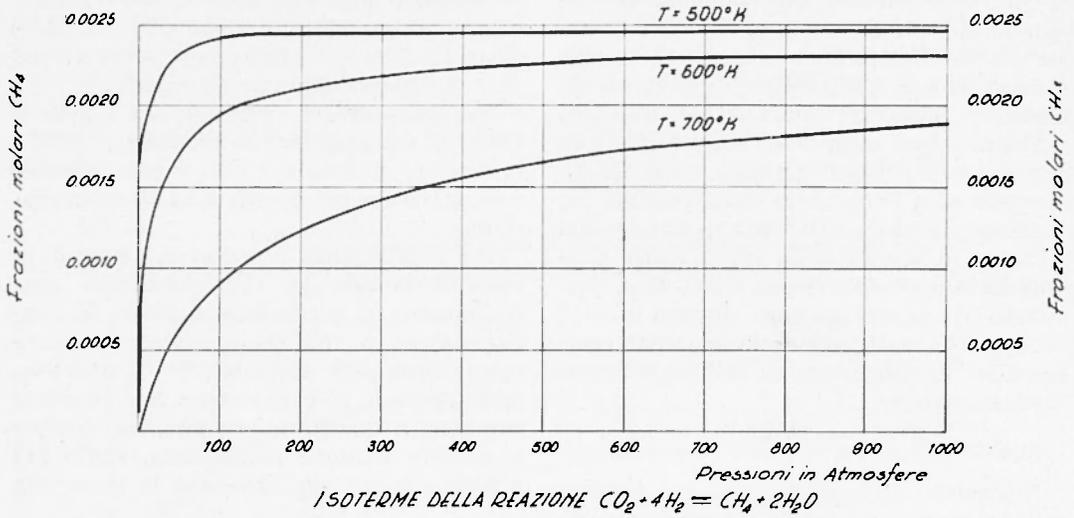
Tabella 1

Reazione: $CO_2 + 4 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2 H_2O$

Frazioni molari di CH_4 in equilibrio per varie condizioni di pressione e temperatura

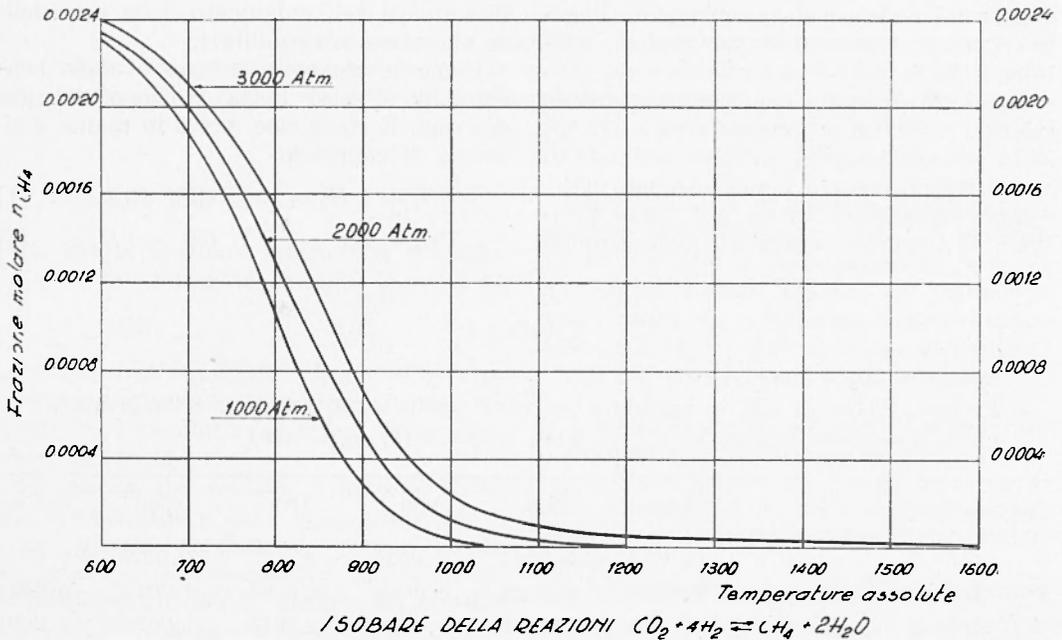
La composizione iniziale è: $n_{H_2O} = 0,89$; $n_{CO_2} = 0,10$; $n_{H_2} = 0,01$

P (Atmosfere)	1	100	500	800	1000	2000	3000
$T = 500^\circ K$	0,0016	0,0024	~ 0,0025	~ 0,0025	~ 0,0025	~ 0,0025	~ 0,0025
$T = 600^\circ K$	0,0001	0,0019	0,0022	0,0023	0,0023	0,0023	0,0024
$T = 700^\circ K$	trasc.	0,0009	0,0017	0,0018	0,0019	0,0020	0,0021
$T = 1000^\circ K$	trasc.	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$T = 1200^\circ K$	trasc.	trasc.	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
$T = 1600^\circ K$	trasc.	trasc.	trasc.	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$



In ordinata sono riportate le frazioni molari di CH_4 in equilibrio per varie condizioni di pressione e temperatura; il sistema ha composizione iniziale: $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,89$; $n_{\text{CO}_2} = 0,10$; $n_{\text{H}_2} = 0,01$.

Fig. 2



In ordinata sono riportate le frazioni molari di CH_4 in equilibrio per varie condizioni di equilibrio; il sistema ha composizione iniziale $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,89$; $n_{\text{CO}_2} = 0,10$; $n_{\text{H}_2} = 0,01$.

Fig. 3

I valori delle costanti d'equilibrio per la reazione [4] sono stati desunti da J. Egger (⁶).

L'effetto della reazione [4] è ovviamente quello di sottrarre CO_2 alla reazione [1], ostacolando in tal modo la formazione del CH_4 . La tonalità termica fa prevedere questa azione tanto più intensa quanto più elevata è la temperatura; d'altro canto tale azione è indipendente dalla pressione, perchè la [4] decorre senza variazione di volume.

Ora noi abbiamo visto quale sia il comportamento della [1] alle alte temperature, e, in particolare, come il CH_4 sia instabile a 1600°K sotto pressioni relativamente basse. Nel delineato campo di pressione e temperature la reazione del gas d'acqua non avrà altro risultato notevole che far comparire nel miscuglio gassoso il CO . Più interessante appare, quindi, l'effetto della reazione [4], nei riguardi della stabilità del metano, sotto forti pressioni.

Alle basse temperature, già sappiamo come la formazione del CH_4 sia favorita, ma non saranno da prevedere sensibili interferenze da parte della reazione del vapor d'acqua, poichè essa è ostacolata in quelle condizioni di temperature. Per queste ragioni si è ritenuto opportuno limitare lo studio dell'influenza della formazione del gas d'acqua alle alte temperature e alle alte pressioni.

I risultati dei calcoli, sempre nell'ipotesi che la composizione iniziale sia quella già detta, sono riportati in tabella 2.

Dal confronto dei dati riportati in tabella 2 con quelli di tabella 1 segue che la reazione del gas d'acqua amplia verso più alte pressioni il campo di instabilità del metano pur senza variare sostanzialmente il quadro generale precedentemente delineato.

Altra interferenza con la [1] sarebbe da attendere per la dissociazione del vapor d'acqua. Viceversa un rapido calcolo orientativo, effettuato per condizioni di bassa pressione e alta temperatura, che sono le più favorevoli alla dissociazione del vapor d'acqua, ha portato a stabilire che tale influenza, a causa del valore della costante di equilibrio di quest'ultima reazione, è tanto modesta da essere trascurabile nei limiti di approssimazione assunti.

In conclusione possiamo dire che il quadro delineato circa la stabilità del metano in precedenza mediante lo schema



resta sostanzialmente inalterato anche prendendo in considerazione la reazione del gas d'acqua e la dissociazione termica del vapor d'acqua.

Nè, d'altro canto, nuovi elementi qualitativi sono da attendersi considerando come partecipante all'equilibrio generale anche la dissociazione termica del metano.

5. - DEDUZIONI.

Vediamo ora di trarre qualche conclusione da quanto precedentemente esposto.

Tabella 2

Sistema di reazioni $CO_2 + 4 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2 H_2O$ $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$
 Frazioni molari di CH_4 in equilibrio per varie condizioni di pressione e temperatura.
 La composizione iniziale del sistema è: $n_{H_2O} = 0,89$; $n_{CO_2} = 0,10$; $n_{H_2} = 0,01$

P (Atmosfere)	T = 1200° K	T = 1600° K
100	tr.	tr.
500	9 . 10 ⁻⁷	tr.
800	2 . 10 ⁻⁶	tr.
1000	4 . 10 ⁻⁶	1 . 10 ⁻⁷
2000	2 . 10 ⁻⁵	4 . 10 ⁻⁷
3000	3 . 10 ⁻⁵	9 . 10 ⁻⁷

Per quanto riguarda la possibilità di equilibrio del metano si dovrebbe dedurre che essa è esclusa in ambiente caratterizzato da elevata temperatura (intorno ai 1000 °C) e bassa pressione (prossima all'atmosferica).

Detto ambiente chimico-fisico pare identificabile, dal punto di vista vulcanologico, con l'ambiente caratteristico del vulcanesimo di piattaforma.

Detto vulcanesimo è, come noto, caratterizzato da un'attività prevalentemente effusiva, per cui i fluidi possono seguire, al graduale variare della pressione, una trasformazione chimico-fisica restando in equilibrio con l'ambiente. Dalla lava, una volta pervenuta a giorno, può liberarsi un miscuglio gassoso di composizione corrispondente alle condizioni di pressione e temperatura determinate dalla lava fusa e dalla pressione atmosferica.

In questo quadro si inserisce l'assenza di metano riscontrata da L. Day e E. S. Shepherd (7) nelle classiche ricerche dei gas emessi dal Kilauea.

Sensibilmente diverso da quello ora considerato è l'ambiente chimico-fisico caratteristico dei vulcani di materiali incoerenti avendo questi, come è noto, un'attività caratterizzata da fenomeni prevalentemente esplosivi.

Poichè la fase esplosiva è preceduta da una fase preparatoria, durante la quale la pressione raggiunge valori elevati, se in questa fase le condizioni sono favorevoli alla stabilità del metano, la velocità del fenomeno esplosivo, il rapido abbassamento di temperatura causato dall'espansione dei gas, e la conseguente diminuzione delle velocità di reazione, giustificerebbero la presenza di metano nei prodotti gassosi che si sprigionano nell'atmosfera.

In altri termini, in concomitanza con i fenomeni esplosivi, sarebbero da attendersi veri e propri fenomeni di «tempera» del sistema gassoso per cui esso conserverebbe una composizione prossima a quella relativa alla fase di alta pressione precedente l'esplosione.

Esaminiamo ora l'ambiente del plutonismo tipico; esso è caratterizzato da una temperatura sensibilmente inferiore e da pressioni superiori rispetto ai valori caratteristici dell'ambiente vulcanico di piattaforma.

Circa la temperatura sono da attendersi, secondo Rittmann, valori massimi dell'ordine degli 800 °C. La pressione è in relazione alla profondità: per profondità dell'ordine della diecina di migliaia di metri la pressione sarà dell'ordine di grandezza di qualche migliaio di atmosfere.

Secondo quanto precedentemente esposto l'ambiente plutonico sarebbe compatibile con la stabilità del metano.

Infine, per quanto riguarda l'ambiente subvulcanico e ipoabissico, non possiamo stabilire un quadro semplice; ciò perchè da caso a caso possono variare sensibilmente gli effetti combinati delle diverse pressioni e temperature.

CONCLUSIONI.

Quanto precede mette in evidenza come gli idrocarburi contenuti dai fluidi termali non possano riguardarsi, come tali, prova della non juvenilità, in senso lato, dei fluidi stessi.

È infatti lecito ritenere che solo in taluni casi tali idrocarburi possano essere interpretati con sicurezza come secondari, nel senso di non originali, del «magma» e in questa ipotesi essi possono aver origine per una duplice via: una volta che fluidi termali abbiano abbandonato le masse ignee che li hanno generati, per reazioni chimiche in seno ai fluidi stessi e senza apporto di materia da parte dei terreni attraversati; oppure per scambio di materia con i terreni, per reazioni chimiche o fenomeni puramente fisici o mediante ambedue i meccanismi.

Inoltre è da ritenere che, per particolari condizioni di pressione o temperatura, anche in seno alle masse ignee possono permanere indissociate quantità di metano analiticamente rilevabili, e, in questo caso, l'idrocarburo sarebbe juvenile, ovvero originario della massa magmatica.

Roma (S. Pietro in Vincoli), *Centro di Studio per la Geologia Tecnica del C.N.R. presso l'Istituto di Geologia Applicata e di Giacimenti Minerari della Facoltà d'Ingegneria, Università di Roma*, Agosto 1958.

RIASSUNTO

Da alcuni anni è stato posto il quesito se la presenza di idrocarburi in seno a fluidi esalativi e idrotermali sia da interpretare come indizio di non «juvenilità» dei fluidi stessi.

Allo scopo di raccogliere qualche idea in proposito, lo scrittore ha studiato per via teorica alcuni equilibri chimici, cercando in un primo tempo di vedere quali condizioni di pressione e temperatura siano compatibili con la stabilità del metano, inquadrando, quindi, i risultati dello studio chimico-fisico nei vari ambienti «ignei» (magmatici in senso lato e classico).

Le conclusioni di detta analisi sarebbero che gli idrocarburi riscontrati in vari fluidi termali naturali non possono considerarsi prova di non juvenilità. Ciò perchè in ambienti di alte pressioni e di temperature non molto elevate, quali quelle del plutonismo tipico, il metano non è completamente dissociato.

La completa dissociazione del metano, viceversa, sembrerebbe verificarsi nell'ambiente del vulcanesimo di piattaforma. Questo è caratterizzato, come è noto, da un'attività di tipo prevalentemente effusivo; il tranquillo decorso di essa dovrebbe permettere ai fluidi termali di mantenersi in equilibrio termodinamico con l'ambiente, il quale, essendo caratterizzato da elevatissime temperature e pressioni decrescenti fino all'atmosfera, via via che il magma effonde, sarebbe incompatibile con la stabilità del metano.

ABSTRACT

In the last few years the question has been raised if presence of hydrocarbons in exhalative and hydrothermal fluids can or cannot be considered as a suggestion of non "juvenile" origin of these fluids. With the aim of picking' up some ideas about this problem the Autor studied theoretically some chemical equilibria, trying at first to see what pressure and temperature conditions are compatible with the stability of methane. Afterwards, the result of this physico-chemical study were

compared with the known conditions of the different igneous milieus (magmatic in the wide and classical meaning).

The conditions of such analysis would be that hydrocarbons found in various fluids do not exclude juvenilism; this because at high pressures and not very high temperatures, like these reigning in the typical plutonic conditions, methane is not completely dissociated.

Complete dissociation of methane, on the contrary, seems to take place in the conditions of continental plateau vulcanism. This one is characterised, as known, by an activity of a mostly effusive type; the activity proceeds quietly and should allow the thermal fluids to remain in thermodynamical equilibrium with the medium.

During the effusion, indeed, temperatures remain very high, while pressures decrease down to the atmospheric value, as magma is flowing; these conditions would therefore be incompatible with the stability of methane.

BIBLIOGRAFIA

- (1) PENTA, F., *Caratteristiche e genesi delle manifestazioni esalativo-idrotermali naturali*, Atti XLV riunione della SIPS, Napoli, 1954. — Vedi anche PENTA, F., e DI NOI, A., *Sul significato genetico degli idrocarburi nelle manifestazioni esalative ed idrotermali*, «Chimica e Ingegneria», 1, Roma, 1956. A queste due note si rimanda per la terminologia, qui, adoperata.
- (2) ELLIS, A. J., *Chemical equilibrium in magmatic gases*, «American Journal of Science», 255, 6, 416-431 (1957).
- (3) RITTMANN, A., *Vulcani: Attività e genesi*, Ed. Politecnica S. A., Napoli, 1944.
- (4) WAHLSTROM, E. E., *Introduction to theoretical igneous petrology* Wiley & Sons Inc., New York, 1950.
- (5) EGLOFF, G., *The reaction of pure hydrocarbons*, «Reinhold Pub. Corp.», New York, 1937.
- (6) EGGERT, J., *Trattato di chimica fisica ed elettrochimica*, 6ª Ediz. Italiana, Ed. Hoepli, Milano, 1949.
- (7) CLARKE, F. W., *The data of Geochemistry*, «U. S. Geological Survey Bull.», 770, 1924.