

**The Organic Chemistry of Volcanic Gases
at Vulcano (Aeolian Islands, Italy)**

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of

Doctor of Natural Sciences

presented by

Florian Maximilian Schwandner

Dipl. Geol-Paläontol., Freie Universität Berlin

born August 13th, 1970

citizen of the Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. T.M. Seward
Prof. Dr. V.J. Dietrich
Dr. A. P. Gize

Inst. of Mineralogy and Petrography, ETH Zürich
Inst. of Mineralogy and Petrography, ETH Zürich
Dept. of Earth Sciences, University of Manchester (UK)

examiner
co-examiner
co-examiner

2002

Abstract

In order to assess the source strength, composition and formation of trace organic constituents in volcanic gas emissions, we collected a total of 48 samples of sorbent-trapped volcanic gases, sublimates, condensates from active vents of the La Fossa crater on the island of Vulcano (Aeolian Islands, Italy) as well as ambient and industrial air, during three sampling campaigns in the years 1999, 2000 and 2001. Previously, trace organic gas analyses from volcanic sources have been limited by analytical problems such as the strong sulfur, halogen acid and water matrix that is deleterious to sensitive trace organic analysis by GC-MS. We developed a novel analytical and sampling approach that allows reliable, sensitive and quantitative analysis by *Short-Path Thermal Desorption-Solid Phase Microextraction-Cryotrapping-Gas Chromatography/Mass Spectrometry* (SPTD-SPME-CF-GC-MS).

In a total of 158 GC-MS analyses we detected and selectively quantified well over 100 compounds in each sample. We found alkanes, alkenes, arenes, phenols, aldehydes, carboxylic acids, esters, ketones, nitriles, furans, PAH's and their halogenated, methylated and sulfonated derivatives, as well as various heterocyclic compounds including thiophenes. Most compounds are present at concentrations well above laboratory, ambient air, adsorbent and field blank levels. For some analytes (e.g., CFC-11, CH₂Cl₂, CH₃Br), concentrations are up to several orders of magnitude greater than even mid-latitude industrial urban air maxima. Air or laboratory contamination is negligible or absent on the basis of inert gas and noble gas isotopic measurements.

The organic compounds are interpreted as the product of inorganic, abiogenic gas-phase radical reactions. On the basis of isomer abundances, *n*-alkane distributions and the substitution pattern the compounds are considered to have been formed by high temperature (e.g., 900 °C) alkyl free radical reactions and halide electrophilic substitution on arenes, alkanes and alkenes.

Model global volcanic halocarbon fluxes from our own and published compositional data on a number of halocarbons have been obtained by scaling to published volcanic CO₂ fluxes. This yields global halocarbon fluxes in the range from 1.0x 10⁻⁹ Tg y⁻¹ (CClF₃) to 1.2 x 10⁻⁴ Tg y⁻¹ (CH₃Cl). Methyl bromide (CH₃Br) and methyl iodide (CH₃I) are estimated to have a volcanic model source strength of up to 1.3 x 10⁻⁶ Tg y⁻¹, however, it is noted that other brominated

compounds were identified. The significance of organic emissions from quiescent volcanic degassing as opposed to explosive eruptions to stratospheric chemistry is that the negligible aqueous solubility of most emitted organic compounds does not lead to a quantitative tropospheric washout effect as postulated for explosive volcanic HCl and HF emissions.

Simple modeling suggests that episodic, catastrophically large, explosive events such as flood basalt eruptions do not impact the short-term ozone chemistry to the same magnitude as today's anthropogenic emissions but may modify the natural atmospheric reactive balance over much longer (geological) time spans. In addition, the apparent abiogenic organic chemistry of volcanic gases may give insights into the possible hydrothermal origin of early life on Earth, as indicated by the presence of simple amino acids, nitriles, and alkanolic acids.

In order to clarify the source of these compounds we have sampled soil gas emissions of organic compounds and determined CO₂ fluxes along a profile spanning from the vegetated base of the active La Fossa cone (Vulcano Island, Italy) over the unvegetated volcanic flank, the crater rim and base, into fumarolic areas.

The results indicate that a) the majority of volatile organic compounds in the soil gas show significant increases in concentration towards the crater and fumaroles, b) emissions of the halocarbon CFC-11 (CCl₃F) correlate well with soil CO₂ fluxes measured on site ($R^2=0.91 \pm 0.02$) and both increase towards the crater and fumaroles, and c) diffusive emissions therefore contribute significantly to the volcanic halocarbon source strength. Other ozone depleting substances were found in concentrations significantly above those found in field and system blanks, including CH₃Br, CH₃Cl, CH₃I, C₂H₅Br, and chlorinated benzenes. Abundances range from upper pptv to ppmv (e.g. CFC-11: max. 1200 pptv diffusive, 3700 pptv fumarolic/dry gas, dry air: 268 pptv). On the basis of these results, the natural volcanic source strength of halocarbon emissions to the atmosphere requires re-evaluation and correction to higher values.

Zusammenfassung

Drei Beprobungskampagnen wurden in den Jahren 1999, 2000 und 2001 auf dem aktiven La Fossa Vulkan auf der Insel Vulcano (Aeolische Inseln, Italien) durchgeführt, um die Quellstärken, Zusammensetzung und Formationsprozesse organischer Spurengase in vulkanischen Exhalationen zu charakterisieren. Weil der quantitative Erfolg früherer Studien an analytischen Problemen scheiterte, wurde ein neuer Ansatz zur Beprobung und Analyse entwickelt und erprobt.

Bei der Beprobung wurden Kondensat (Schwefel, Wasser, Halogensäuren) von Spurengas getrennt und auf Festphasen-Adsorbentien fixiert. Die Analyse erfolgte mittels der Technik *“Kurzpfad-thermische Desorption mit Wiederauffangen mittels Festphasenmikroextraktion und nachfolgender gaschromatographisch-massenspektrometrischer Analyse”* (Englisch: *Short-Path Thermal Desorption-Solid Phase Microextraction-Cryotrapping-Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, SPTD-SPME-CF-GC-MS). Zur Entwicklung und Anwendung wurden insgesamt 158 GC-MS-Analysen durchgeführt, davon 48 an Proben von vulkanischem Material (Fumarolengase, Sublimate, Kondensate und Bodengase) sowie einige zusätzliche inorganische Gasanalysen).

Weit über 100 Komponenten wurden in jeder Probe durch einzelne Massenfragment-Analyse der Daten identifiziert, mit Hilfe von relativen Retentionsindizes bestätigt und ausgewählte Komponenten (vor allem halogenierte Kohlenwasserstoffe) quantifiziert. Blindprobenwerte waren durchwegs deutlich unterhalb der Probenwerte. Die Komponentengruppen beinhalteten Alkane, Alkene, Arene, Phenole, Aldehyde, Karboxylsäuren, Ester, Ketone, Nitrile, Furane, Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und deren halogenierte, methylierte und sulfonierte Derivate.

Einige Analyten zeigten Konzentrationen weit über atmosphärischen Hintergrundwerten. Kontamination wurde aufgrund sorgfältiger Blindprobenanalyse im Feld und im Labor ausgeschlossen. Die organische Spurencemie dieser vulkanischen Gase wird als das Resultat von Hochtemperatur-Radikal-Gasphasenreaktionen interpretiert. Auf Grundlage von Isomerverteilungen schliessen wir auf Alkylradikal-Reaktionen und elektrophile Substitution an Arenen und Alkanen.

Die Quellstärken der vulkanischen Exhalationen wurde unter Zuhilfenahme von eigenen gemessenen und publizierten CO₂-Entgasungsdaten modelliert. Globale jährliche Quellstärken erreichten dabei 1.0×10^{-9} Tg y⁻¹ (CClF₃) bis 1.2×10^{-4} Tg y⁻¹ (CH₃Cl). Methylbromid (CH₃Br) und Methyljodid (CH₃I) werden auf bis zu 1.3×10^{-6} Tg y⁻¹ geschätzt.

Die Bedeutung dieser Werte zeigt, dass nicht-explosive Entgasungen ungehindert bis zur Tropopause aufsteigen können, weil sie aufgrund des Fehlens von Kondensationskernen (Aschenteilchen) nicht ausgewaschen werden, wie es bei explosiven Eruptionen der Fall ist. Diffuse Bodenentgasungen wurden am gleichen Vulkan beprobt, um die Quellen und Bildungsprozesse zu beurteilen. Die spurenchemischen Daten sowie die CO₂-Entgasungsdaten belegen, dass der Vulkan mit seinen Entgasungen die bei weitem stärkste Quelle darstellt. Natürliche Quelldaten von Ozonzerstörenden Substanzen müssen folglich global neu interpretiert werden.