

O. GIULIANI\*, G. MAGRO\*

## MESSA A PUNTO DI UNA LINEA DI PURIFICAZIONE PER LE MISURE SPETTROMETRICHE DELL'Ar NEI GAS FUMAROLICI

RIASSUNTO. — È stata messa a punto una linea ad alto vuoto per l'estrazione e la purificazione dell'Ar contenuto nei gas fumarolici. La linea permette la preparazione di campioni di Ar puro partendo direttamente dai gas prelevati alla fumarola. Con questa linea sono stati preparati numerosi campioni di gas prelevati alle fumarole dell'isola di Vulcano ed alcuni relativi alla solfatara dei Campi Flegrei nella quale, per la prima volta, viene messa in evidenza l'esistenza di  $^{40}\text{Ar}$  radiogenico.

ABSTRACT. — A high vacuum line was set up for extraction and purification of Ar in fumarole gas. Starting from gases sampled in fumaroles, pure Ar samples can be prepared by such a line. Several samples of fumarolic gases collected at Vulcano island and some at Solfatara, Phlegrean Fields, were prepared by means of the new line; for the first time the presence of  $^{40}\text{Ar}$  radiogenic was demonstrated at Solfatara.

### Introduzione

L'Argon è presente nell'atmosfera con tre isotopi:  $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$  e  $^{40}\text{Ar}$ ; quest'ultimo è prodotto dal decadimento radioattivo del  $^{40}\text{K}$ . Il rapporto isotopico  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  atmosferico è di 295,6.

In alcuni fluidi geotermici e vulcanici il valore di tale rapporto è risultato maggiore di quello atmosferico e ciò è spiegabile con la presenza di  $^{40}\text{Ar}$  radiogenico.

Infatti l' $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$  è « intrappolato » in rocce che contengono  $^{40}\text{K}$ ; un riscaldamento delle rocce od il contatto con un fluido caldo provocano la fuoriuscita dell' $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ ; inoltre, la maggiore affinità per la fase gassosa rispetto a quella liquida e la reattività chimica pressochè nulla rispetto agli altri componenti e, soprattutto, rispetto alle rocce attraversate porta la quantità di  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ , liberato in profondità, pressochè invariata verso la superficie. Nel caso di un sistema vulcanico attivo si intuisce come tali caratteristiche lo possano rendere un parametro utile per la sorveglianza; variazioni del contenuto di  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$  nei gas fumarolici possono essere direttamente correlabili con il diverso degassamento sia delle rocce che del magma determinate da spostamenti della colonna magmatica stessa.

Non vi sono molti esempi di questi studi in letteratura (MAZOR, 1977; MATSUO et al., 1978; MATSUBAYASHI et al., 1978) e, in ogni caso, vi sono delle differenze sia nei metodi di campionamento dei gas vulcanici per l'analisi dei gas rari, sia riguardo la separazione in laboratorio di questi. In genere il campione è costituito dai gas residui dalla condensazione ed assorbimento in una soluzione alcalina

\* Laboratorio di Geocronologia e Geochimica Isotopica, C.N.R., Pisa.

(NaOH o KOH). Tale tipo di campionamento non ha dato, nel nostro caso, risultati attendibili; si è perciò utilizzato un sistema di campionatura tale da separare i gas non condensabili da quelli condensabili, usando un condensatore immerso in un bagno di etere etilico per avere una temperatura di condensazione

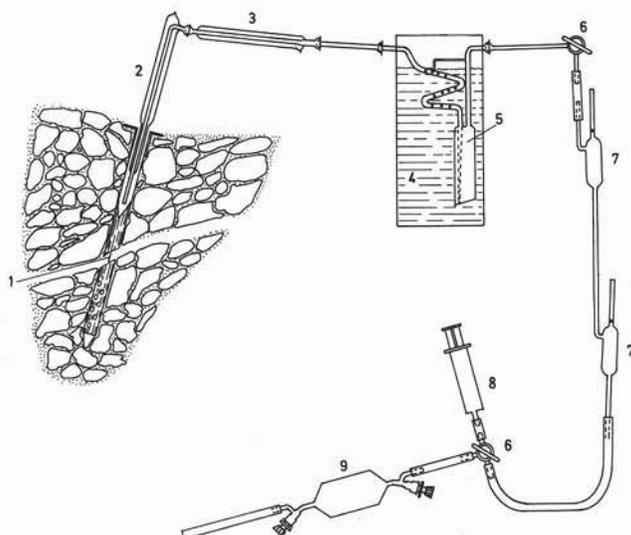


Fig. 1. — Linea di campionamento per i gas rari: 1) tubo di ferro; 2) tubo dewar angolare; 3) tubi dewar; 4) vasca contenente etere etilico; 5) condensatore; 6) rubinetto a tre vie; 7) fiale per il campionamento dell'Ar; 8) siringa da 50 cc. a tre vie; 9) bottiglie per il campionamento dei gas non condensabili.

costante come è illustrato in fig. 1 (CIONI e CORAZZA, 1980). Si è posto così il problema di separare l'Argo direttamente dalla miscela di gas non condensabili prelevati alle fumarole di Vulcano (isole Eolie) ed alla Solfatara di Pozzuoli.

La linea di purificazione progettata a tale scopo è mostrata in fig. 2.

### Linea di purificazione

L'intera linea, costruita in vetro pyrex, è sotto alto vuoto ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  torr); il sistema di pompaggio (fig. 2: *H* e *I*) è costituito da una pompa rotativa con cui si ottiene un vuoto primario dell'ordine di  $10^{-3}$ , a cui segue una pompa a diffusione di vapori di Hg con la quale si ottiene un vuoto finale di  $10^{-8}$  torr.

L'intera linea viene riscaldata prima di ogni purificazione; nella cassa riscaldante (fig. 2: *P*) si ha una temperatura attorno ai  $300^{\circ}\text{C}$  che consente l'eliminazione di ogni gas residuo eventualmente presente nella linea.

Le ampolle, in vetro pyrex e di volume e geometria ben determinate, contenenti i campioni di gas fumarolico incondensabile a  $35^{\circ}\text{C}$ , sono saldate alla linea (fig. 2: *A*). Il campione viene così espanso nel volume limitato dalla valvola  $F_1$  ed il manometro a mercurio (fig. 2: *O*); questo volume è stato determinato con accuratezza. Dopo un breve tempo di riequilibrio la miscela gassosa è espansa nella parte di linea compresa tra le valvole  $F_1$  e  $F_3$ . Si ha qui una prima separazione dei componenti, sia nella spirale (fig. 2: *C*) raffreddata alla temperatura dell'azoto liquido, che sui setacci molecolari (fig. 2: *D*) raffreddata alla temperatura di una miscela di acetone e ghiaccio secco ( $-78^{\circ}\text{C}$ ), rimangono intrappolate

le specie chimiche principali presenti come  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$  e  $H_2S$ . La trappola a carbone attivo, in bagno di azoto liquido, raccoglie la frazione residua composta essenzialmente dai gas rari eccetto  $N_2$  e  $H_2$ . Tale frazione viene quindi espansa nel tratto di linea tra le valvole  $F_3$  e  $F_5$  e portata sul forno a Titanio riscaldato ad una temperatura attorno agli  $800^\circ C$ . Si ha qui la completa purificazione della miscela residua, poichè tutti i residui di gas attivi eventualmente presenti reagiscono e vengono assorbiti dal Titanio, mentre i gas rari (principalmente Ar) passano inalterati e sono raccolti in una trappola di carbone attivo in un bagno di azoto liquido.

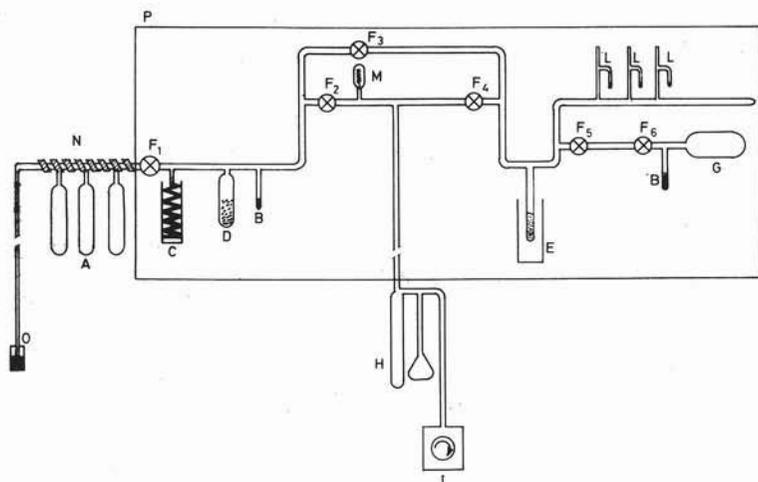


Fig. 2. — Schema della linea ad alto vuoto per la purificazione dei gas vulcanici.

È necessario quindi prelevare una quantità nota da un volume conosciuto di questi gas per la misura. Si espandono e si equilibrano i gas rari in un volume noto (fig. 2: *G*), se ne preleva, quindi, per un certo numero di volte, una frazione conosciuta, pari al volume compreso tra le due valvole  $F_5$  e  $F_6$ . Si assorbono i prelievi, che sono generalmente tre, su un tubo munito di « break-off » (fig. 2: *L*) contenente carbone attivo, in un bagno di azoto liquido; questo viene staccato e portato allo spettrometro di massa per la misura. La frazione rimanente viene anch'essa assorbita analogamente ai prelievi, quindi staccata dalla linea e conservata.

Il gas ottenuto da questa linea è una miscela praticamente pura di He, Ne, Ar, Kr e Xe, dove il componente di gran lunga maggiore, come già detto, è senz'altro l'Argon. Non si commette un grande errore considerando il gas come composto quasi esclusivamente di Argon.

La misura delle abbondanze isotopiche viene effettuata allo spettrometro di massa con il metodo statico, usando come spike quantità perfettamente note di  $^{38}Ar$ .

L'interpretazione dello spettro ed i calcoli successivi permettono di risalire alla quantità di  $^{40}Ar$  radiogenico, presente nel campione, espressa in ml/l.

### Conclusioni

I campioni fino ad ora analizzati hanno mostrato la presenza di  $^{40}\text{Ar}$  radiogenico sia nelle fumarole di Vulcano che nei Campi Flegrei (la Solfatara). È stato notato, in particolare, come la quantità di  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad.}}$  (dell'ordine di  $1 \times 10^{-2}$  ml/l) presente alle fumarole del cratere attivo di Vulcano, sia compatibile con le quantità ottenibili per il degassamento di un basamento cristallino contenente tenori di K del 3-5 % e con un'età presumibile di 200 m.a. (FERRARA et al., 1979). La presenza di inclusi di natura sialica, dello stesso tipo del cristallino affiorante nei Peloritani (DE FIORE, 1922; KELLER et al., 1974), sia nei prodotti emessi nella eruzione del 1888-1890, che nelle colate trachi-basaltiche più antiche, portano ad ipotizzare che Vulcano si imposti su un basamento cristallino simile a quello affiorante sui Peloritani. Le quantità di  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad.}}$  presente nei campioni di Vulcano spiaggia è invece molto piccola rispetto a quella ottenuta per il cratere. Il rapporto  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  è poco più grande di quello atmosferico ( $\approx 300$ ); si suppone quindi che, a differenza dei gas fumarolici al cratere, vi sia un « inquinamento » costante di Argon atmosferico che funziona da tamponante rispetto alla componente profonda dei gas. È noto come vi siano diversi acquiferi sotto Vulcano spiaggia (sondaggio AGIP; COSENTINO et al., 1970); è quindi l'Argon atmosferico disciolto nell'acqua sia marina che meteorica di questi acquiferi ad agire da tamponante.

I valori dell' $^{40}\text{Ar}_{\text{rad.}}$  nel tempo (dal gennaio 1979 ad oggi) non hanno mostrato sensibili variazioni nè al cratere di Vulcano nè alla spiaggia.

Per i Campi Flegrei sono stati misurati pochi campioni di gas fumarolici provenienti dalla Solfatara di Pozzuoli. Le prime osservazioni hanno messo in risalto la presenza di  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad.}}$ ; il rapporto isotopico  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  ha un valore medio di 330.

### BIBLIOGRAFIA

- CIONI R. e CORAZZA E. (1981) - *Medium-temperature fumarolic gas sampling*, in stampa su « Bulletin Volcanologique ».
- CIONI R., CORAZZA E., FERRARA G. e GIULIANI O. (1979) - *Sulla presenza di  $^{40}\text{Ar}$  nei gas delle fumarole dell'isola di Vulcano*, SIMP, Convegno di Primavera, Torino 1979.
- COSENTINO P. (1970) - *Rapporto tecnico sulla campagna geoelettrica preliminare eseguita nell'Isola di Vulcano*. Rapporto 3, Contratto CNR 69.00544 115.3316.2, Palermo, gennaio 1970.
- DE FIORE O. (1922) - *Vulcano (Isole Eolie)*. Volume di supplemento n. III della Rivista Vulcanologica, editore Immanuel Friedlaender, Napoli 1922.
- FERRARA G. e GIULIANI O. (1979) - *First data on radiogenic  $^{40}\text{Ar}$  content of the gases fumaroles of Vulcano island (Eolian Islands, southern Tyrrhenian Sea)*, IAVCEI Symposium, IUGG XVII General Assembly, Canberra 1979.
- KELLER J. (1974) - *Petrology of some volcanic rock series of the Aeolian Arc*. Contr. Miner. and Petrol., vol. 46, 29.
- MATSUBAYASHI O., MATSUO O., KANCOKA I. e OZIMA M. (1978) - *Rare gas abundance pattern of fumarolic gases in Japanese volcanic areas*, in « Terrestrial rare gases » edited by E. C. Alexander, Jr., M. Ozima, 1978.
- MATSUO S., SUZUKI M. e MIZUTANI Y. (1978) - *Nitrogen to Argon ratio in volcanic gases*, in « Terrestrial rare gases » edited by E. C. Alexander Jr., M. Ozima, 1978.
- MAZOR E. (1977) - *Geothermal tracing with atmospheric and radiogenic noble gas*. Geothermics, vol. 5, 21.