

Rapporti tecnici

INGV

**Tecnica di estrazione ed analisi della
concentrazione e della composizione
isotopica dell'anidride carbonica
contenuta nelle inclusioni fluide**

238



Direttore

Enzo Boschi

Editorial Board

Raffaele Azzaro (CT)

Sara Barsotti (PI)

Mario Castellano (NA)

Viviana Castelli (BO)

Rosa Anna Corsaro (CT)

Luigi Cucci (RM1)

Mauro Di Vito (NA)

Marcello Liotta (PA)

Simona Masina (BO)

Mario Mattia (CT)

Nicola Pagliuca (RM1)

Umberto Sciacca (RM1)

Salvatore Stramondo (CNT)

Andrea Tertulliani - Editor in Chief (RM1)

Aldo Winkler (RM2)

Gaetano Zonno (MI)

Segreteria di Redazione

Francesca Di Stefano - coordinatore

Tel. +39 06 51860068

Fax +39 06 36915617

Rossella Celi

Tel. +39 06 51860055

Fax +39 06 36915617

redazionecen@ingv.it



Rapporti tecnici INGV

TECNICA DI ESTRAZIONE ED ANALISI DELLA CONCENTRAZIONE E DELLA COMPOSIZIONE ISOTOPICA DELL'ANIDRIDE CARBONICA CONTENUTA NELLE INCLUSIONI FLUIDE

Mimma Emanuela Gennaro¹, Paolo Cosenza², Giuseppe Riccobono², Mariano Tantillo²,
Fausto Grassa², Andrea Rizzo²

¹UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO (Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare - DiSTeM)

²INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo)

238

Indice

Introduzione	5
1. Modalità di studio delle inclusioni fluide	6
1.1 Scelta dei campioni e procedura di preparazione	6
1.2 Descrizione del sistema	7
1.3 Modalità di estrazione e di purificazione	9
2. Analisi isotopica della CO ₂	10
3. Risultati e discussione	12
Conclusione	15
Ringraziamenti	15
Bibliografia	16

Introduzione

Le inclusioni fluide sono piccole bolle di gas che vengono intrappolate nei cristalli durante la loro formazione, e rappresentano uno strumento molto utile per la comprensione delle caratteristiche genetiche della roccia contenente i minerali in cui si trovano. Esse infatti conservano memoria delle condizioni di formazione dei cristalli, consentendone uno studio a posteriori.

Tali inclusioni possono essere individuate in tutti i tipi di rocce: magmatiche, metamorfiche e sedimentarie, ma anche in rocce lunari ed extraterrestri.

Nel caso specifico delle rocce magmatiche, che rappresentano una delle principali applicazioni, lo studio delle inclusioni fluide è utilizzato per individuare le caratteristiche del mantello, le dinamiche magmatiche intra-croscali e le condizioni di degassamento del magma durante la sua risalita. Le fasi mineralogiche generalmente investigate sono olivine e pirosseni, le cui caratteristiche cristallografiche consentono una conservazione delle inclusioni senza scambi con il reticolo cristallino stesso o con la roccia circostante. Hanno dimensioni dell'ordine del micron, raramente superano il millimetro. Sono state identificate diverse tipologie di inclusioni, legate alla modalità di formazione. Precisamente, vengono definite primarie le inclusioni intrappolate nei cristalli durante la loro crescita o nel vetro durante il suo raffreddamento all'interno della camera magmatica e/o durante la risalita del magma; sono secondarie quelle che vengono intrappolate durante la rimarginazione delle fratture sviluppatasi nel cristallo dopo la sua formazione. Esistono poi le inclusioni pseudo-secondarie che si formano con la stessa modalità delle secondarie, ma in questo caso le fratture e la loro successiva "cicatrizzazione" sono contemporanee alla crescita dei cristalli [Roedder 1983].

Indipendentemente dal tipo di inclusione presente, è importante lo studio della composizione chimica ed isotopica dei volatili ivi contenuti. Tali inclusioni possono contenere CO₂, H₂O, N₂, CH₄, come specie dominanti, e gas nobili quali He, Ar, Ne, generalmente in traccia. I gas nobili sono degli importanti traccianti geochimici per individuare la sorgente dei fluidi contenuti nelle inclusioni, e rappresentano anche degli ottimi indicatori di processo consentendo la valutazione del degassamento magmatico o di fenomeni di contaminazione atmosferica e/o crostale che il magma può subire durante la sua risalita verso la superficie [Nuccio et al., 2008; Martelli et al., 2011; Correale et al., 2012]. Ne segue che i campi di applicazione dello studio dei gas nobili nelle inclusioni fluide sono svariati. Per esempio, Nuccio et al. [2008] per la prima volta confrontarono le caratteristiche genetiche dei fluidi intrappolati in minerali eruttati sull'Etna tra il 2001 ed il 2005 con i gas esalati in superficie nello stesso periodo, confermando lo stretto legame tra i gas emessi in superficie ed i volatili disciolti nel magma, e rafforzando il loro utilizzo come indicatori delle dinamiche magmatiche in profondità. In altri casi, invece, lo studio dei gas nobili contenuti nelle inclusioni fluide ha consentito di definire le caratteristiche del mantello [Martelli et al., 2011; Correale et al., 2012].

Come già anticipato, le inclusioni fluide formatesi in contesti magmatici spesso contengono CO₂ come fase gassosa dominante, il cui studio della composizione chimica ed isotopica consente di ricavare informazioni complementari a quelle ottenute con altri traccianti geochimici, quali per esempio i gas nobili. Infatti, l'anidride carbonica è una specie poco solubile nei fusi silicatici e viene essolta a profondità relativamente elevate, consentendo di riconoscere e modellizzare i processi di degassamento che il magma subisce durante la depressurizzazione [Deines, 2002; Aubaud et al., 2005; Aubaud et al., 2006; Paonita et al., 2012]. In altri casi, lo studio della CO₂ contenuta in xenoliti ultramafici consente di ottenere informazioni sulla composizione ed evoluzione dei fluidi che circolano nel mantello [Pineau and Mathez, 1990; Yang et al., 2001], ma anche di individuare processi di contaminazione/assimilazione che il magma può subire durante il suo stazionamento nel sistema di alimentazione da parte di sedimenti carbonatici costituenti il basamento crostale [Deines, 2002].

La principale difficoltà nello studio della composizione chimica ed isotopica della CO₂ contenuta nelle inclusioni è rappresentata dal meccanismo di estrazione della CO₂ e dalla quantità assoluta che viene rilasciata, spesso insufficiente per le analisi isotopiche.

In generale esistono due tecniche di estrazione dei gas dalle inclusioni fluide: il *crushing* e lo *step heating*.

La macinazione meccanica o *crushing* è la tecnica più utilizzata, ed è distruttiva poiché prevede la frantumazione del materiale, precedentemente preparato, sottoponendolo ad elevate pressioni [Stuart et al., 2000; Nuccio et al., 2008; Tantillo et al., 2009].

Questo metodo è stato utilizzato ampiamente da vari studiosi [Roedder et al., 1963; Pineau e Mathez, 1990; Yang et al., 2001; Aubaud et al., 2005] al fine di determinare la composizione chimica ed isotopica dei volatili contenuti nelle inclusioni (CO₂ e gas nobili), e prevede l'utilizzo di un portacampione in acciaio all'interno del quale vengono inseriti i cristalli da macinare, ed in seguito sottoposto allo schiacciamento. Tuttavia, questo metodo ha rilevato una serie di problematiche che vanno tenute in considerazione preventivamente. Talvolta, tra il pistone e le pareti del portacampione si può generare un certo attrito che può innescare il rilascio di gas (H₂, CO₂), comportando un *blank* di queste specie che potrebbe influenzare l'esito dei risultati. Inoltre va considerata l'efficienza del *crushing*: è possibile infatti che dopo la procedura rimanga una parte di campione non macinato, riducendo dunque il possibile rilascio di fluidi a scapito della precisione analitica. Infine, le polveri prodotte dalla frantumazione dei cristalli rappresentano una fonte aggiuntiva di adsorbimento per alcune specie gassose liberate dalle inclusioni (CO₂ e H₂O), producendo una sottostima delle abbondanze elementari ed un possibile frazionamento isotopico.

Lo *step heating* è un'altra tecnica di analisi distruttiva che consiste nella fusione progressiva dei minerali ospitanti le inclusioni fluide, a partire da 200°C fino a 1500-2000°C [Pineau e Mathez, 1990; Graham et al., 1992; Deines 2002]. Il pregio di questa metodologia è rappresentato dalla facilità con cui è possibile quantificare i gas atmosferici adsorbiti, che in genere vengono rilasciati durante il riscaldamento a temperature tra 200 e 600 °C. È anche possibile distinguere tra il contenuto di gas rilasciato dalle inclusioni fluide, che generalmente crepitano al di sotto di 1000°C, e quello rilasciato dal reticolo cristallino al momento della fusione totale. Il maggior pregio di questa tecnica consiste nel totale rilascio dei fluidi intrappolati, ma non sempre è possibile distinguere i fluidi rilasciati dalle inclusioni fluide e quelli provenienti dal reticolo cristallino. Nel caso dell'applicazione ai gas nobili, l'inconveniente di questa tecnica è il rilascio di alcune specie radiogeniche (⁴He) prodotte dal decadimento di U e Th eventualmente presenti nei minerali, che rischiano di compromettere l'esito dello studio.

Esistono anche delle metodologie di analisi non distruttive che vengono spesso utilizzate per l'identificazione dei gas intrappolati nelle inclusioni, come per esempio la microspettrometria con laser Raman, la quale però permette soltanto di quantificare chimicamente le specie gassose [Yang et al., 2001].

La determinazione della composizione isotopica dei gas liberati dalle inclusioni fluide, indipendentemente dalla tecnica utilizzata, avviene mediante l'utilizzo di uno spettrometro di massa.

Questo lavoro descrive la procedura di lavoro ed il sistema sviluppato per l'estrazione, la quantificazione e l'analisi isotopica della CO₂ contenuta nelle inclusioni fluide intrappolate in cristalli e vetri di rocce. Sono state effettuate delle prove mirate per testarne il funzionamento e per valutarne pregi e difetti. Tali prove hanno riguardato campioni naturali già studiati ed utilizzati come *reference* interno. L'applicazione è stata poi effettuata su campioni provenienti da rocce vulcaniche e xenoliti ultramafici rappresentativi di contesti geodinamici differenti, alcuni di questi già studiati per altri aspetti geochimici.

1. Modalità di studio delle inclusioni fluide

1.1 Scelta dei campioni e procedura di preparazione

Il presente studio è focalizzato su alcuni campioni naturali appositamente selezionati per testare il sistema di estrazione ed analisi isotopica della CO₂. In particolare, sono stati analizzati alcuni vetri MORB (Mid Ocean Ridge Basalts) particolarmente vescicolati [Marty, 1995] e dei cristalli di olivine e clinopirosseni separati da rocce magmatiche provenienti dalle isole Azzorre (Faial, Portogallo) e da xenoliti ultramafici rinvenuti nelle lave alcaline Iblee (Sicilia Orientale, Italia).

I vetri naturali presentano composizione chimica ed isotopica della CO₂ nota (vedere paragrafo 3) e per questo motivo sono stati utilizzati come campioni di riferimento per le prove di precisione ed accuratezza.

Per quanto riguarda i cristalli delle Azzorre e degli Iblei non si hanno informazioni sulla composizione isotopica della CO₂, ma soltanto sui gas nobili contenuti nelle inclusioni fluide dei minerali provenienti dagli Iblei [Correale et al., 2012]. Nel caso degli xenoliti Iblei, Sapienza et al. [2005] investigarono la composizione chimica delle inclusioni fluide, attraverso studi microtermometrici, concludendo che queste erano a CO₂ pura. Questi campioni sono stati sottoposti, per la prima volta, a studi per la caratterizzazione isotopica della CO₂ nelle inclusioni fluide e rappresentano dunque un'applicazione della tecnica messa a

punto. La scelta di utilizzare questi campioni è stata guidata dall'opportunità di verificare le informazioni ottenute con altri traccianti geochimici.

Sia i frammenti di vetro che i cristalli di olivina e clinopirosseni presentano una granulometria media maggiore di 0.5 mm. In generale, al fine di ottimizzare l'efficienza di macinazione del *crusher* si è cercato di usare la granulometria maggiore possibile. La quantità di campione utilizzata è stata scelta in base alla sua disponibilità ed al contenuto di CO₂ atteso; nel caso delle prove effettuate in questo lavoro, essa varia da un minimo di 0.03 g ad un massimo di quasi 0.6 g. Le stime del peso sono state effettuate tramite bilancia analitica di precisione (Fig. 1).

I gas rilasciati dal *crushing* sono stati quantificati manometricamente. La stima delle abbondanze elementari di aria (N₂+O₂+Ar), H₂O e CO₂ è stata effettuata mediante l'utilizzo di opportuni calcoli utilizzando l'equazione di stato dei gas ($n = PV/RT$).

Prima dell'analisi vera e propria, il campione da analizzare viene sottoposto ad una adeguata preparazione. Tale procedura dipende dal tipo di campione che si sta per analizzare e dalle finalità analitiche. Nel caso di rocce vulcaniche, dopo il campionamento, i campioni vengono frammentati tramite mulino. Successivamente si procede alla setacciatura con maglie di diametro 1, 0.50 e 0.250 cm. La separazione dei minerali dalle singole frazioni granulometriche avviene manualmente attraverso l'osservazione al microscopio binoculare, partendo dalla granulometria più grande [Tantillo et al., 2009].

Nel caso di rocce cumulitiche particolarmente ricche di minerali, la frantumazione del campione avviene manualmente.



Figura 1. Bilancia analitica.

I cristalli separati sono sottoposti a pulizia in vaschetta ad ultrasuoni con acido nitrico diluito al 6.5% e successivamente con acqua demineralizzata (millipore). Ciò ha lo scopo di rimuovere parte della scoria o dei depositi spesso presenti attorno ai minerali. I cristalli vengono deumidificati in forno per qualche ora e successivamente sottoposti ad un'ulteriore selezione. Infatti, tramite microscopio binoculare vengono selezionati i cristalli realmente puliti e privi di roccia circostante o di altre impurità che possono compromettere l'esito degli esperimenti.

Così preparato, il campione può essere pesato e caricato nel portacampione in acciaio (Fig. 2) per essere sottoposto allo schiacciamento mediante *crusher*. Ulteriori dettagli sulle tecniche di preparazione dei campioni possono essere trovati in Nuccio et al. [2008], Tantillo et al. [2009], Martelli et al. [2011] e Correale et al. [2012].

1.2 Descrizione del sistema

Il sistema utilizzato è costituito da un *crusher* (Fig. 3) e sfrutta il principio dello schiacciamento meccanico per pressione, già adottato per l'estrazione dei gas nobili (He, Ne e Ar) [Tantillo et al., 2009]. Il

sistema di frantumazione è costituito da un pistone con la base rivolta verso l'alto, sorretta da quattro aste di acciaio. Il pistone esercita una pressione di circa 200 bar su una piastra in acciaio inox Aisi 316 LRN sulla quale viene posizionato il portacampione contenente i minerali da frantumare.

Il pistone scorre verticalmente per effetto della pressione esercitata dall'olio inserito all'interno di un circuito idraulico al quale è collegato un manometro che mostra la pressione effettivamente esercitata.

Il portacampione utilizzato consiste in un tubo di acciaio con un diametro interno di circa 1 cm e con una lunghezza di circa 10 cm (Fig. 2).

Esso è connesso ad una linea in vetro pyrex (di seguito descritta) mediante un tubo flessibile in metallo, che ha la funzione di smorzare eventuali tensioni durante la frantumazione. Una volta caricato il campione, sia il flessibile che il portacampione sono avvolti con una resistenza elettrica e riscaldati fino a temperatura di circa 200°C. Tale operazione è indispensabile sia per velocizzare il degassamento del sistema, sia per impedire l'adsorbimento e/o il rilascio di gas da parte delle pareti del portacampione, ma soprattutto per evitare l'adsorbimento da parte delle polveri residue della frantumazione.



Figura 2. Portacampione all'interno del quale vengono inseriti i cristalli: a destra prima del *crushing*, a sinistra dopo il *crushing*.

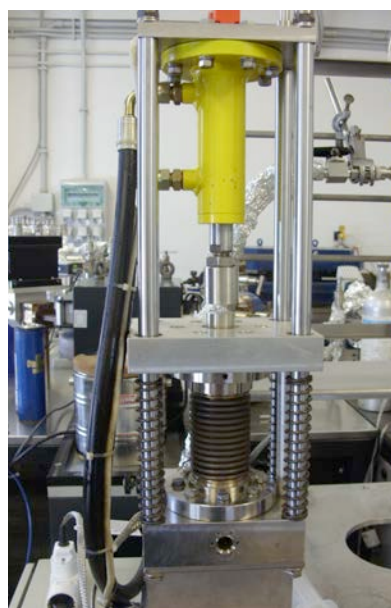


Figura 3. Sistema di frantumazione o *crusher*.

Per la purificazione della CO₂ e separazione dalla miscela gassosa rilasciata dalle inclusioni fluide, viene utilizzata una linea da vuoto in vetro alla quale si collega il tubo flessibile ed il porta campione ad una estremità ed il sistema di pompaggio all'altra (Fig. 4). L'utilizzo del vetro pyrex, sebbene fragile, è da preferire rispetto a materiali più resistenti quali l'acciaio, in quanto limita l'adsorbimento del gas rilasciato sulle pareti della linea stessa, ed è comunemente utilizzato in tutti i sistemi di estrazione e purificazione dei gas per analisi isotopiche di CO₂ e H₂O. È suddivisa in due parti, separate da un rubinetto in vetro tedesco con grasso "Apiezon" tipo "N". La prima (a sinistra) è costituita da una trappola per la purificazione delle specie gassose estratte ed è direttamente connessa al sistema di frantumazione attraverso una valvola swagelok. A questa prima parte della linea, in alto è collegato un misuratore di pressione (MKS con *range* di misurazione: 10⁻³-10 mbar) che misura le pressioni dei gas rilasciati dalle inclusioni fluide in un preciso tratto della linea dal volume noto (16 cm³ circa). La seconda parte della linea (a destra) ha un alloggiamento conico 13/5 al quale viene connesso il campionatore in vetro che ospiterà il campione di gas una volta purificato.

Il sistema di pompaggio è rappresentato da una pompa turbo molecolare (Varian TPS-compact con flusso di circa 40 l/min) che assicura una pressione di esercizio interna alla linea dell'ordine dei 10⁻⁴ mbar.



Figura 4. Linea in vetro per la purificazione della CO₂ dalla miscela gassosa rilasciata dalle inclusioni fluide dopo macinazione dei cristalli tramite crusher (a sinistra nella foto).

1.3 Modalità di estrazione e purificazione

Una volta caricati i cristalli nel tubo portacampione, prima di eseguirne la frantumazione, si procede al riscaldamento del sistema e si attende il raggiungimento delle condizioni di vuoto (10^{-3} - 10^{-4} mbar) all'interno della linea in vetro. In questa maniera, eventuali specie gassose adsorbite attorno alla superficie dei cristalli e sulle pareti del sistema di estrazione saranno rimosse. Di conseguenza il gas che verrà rilasciato dalle inclusioni fluide non sarà contaminato da fluidi di altra provenienza.

Una volta raggiunto il vuoto si procede alla frantumazione dei cristalli. Il portacampione viene liberato dal nastro riscaldante e viene inserito ancora caldo tra la piastra in acciaio del crusher e il pistone (Fig. 2), che eserciterà la pressione di 200 bar sul portacampione, frammentando il materiale (cristalli o vetro) al suo interno. I gas rilasciati si espandono attraverso il tubo flessibile (avvolto ancora dalla resistenza calda) fino a raggiungere la prima trappola della linea. Va precisato che il processo di frantumazione del campione avviene con la prima trappola della linea collegata ed immersa in azoto liquido ($T=-196^{\circ}\text{C}$), in modo da ridurre al minimo il rischio di adsorbimento del gas appena estratto nelle polveri (residuo dello schiacciamento dei cristalli) e nelle pareti del tubo portacampione e del flessibile in metallo.

A questo punto, la miscela gassosa rilasciata dal *crushing* verrà separata in due frazioni: la prima, costituita da CO₂ e H₂O sarà bloccata in fase solida all'interno della trappola, mentre la seconda rimarrà in fase gassosa. Questi gas sono costituiti da gas atmosferici (N₂+O₂+Ar) e da gas incondensabili (gas nobili) verosimilmente rilasciati dalle inclusioni fluide.

Una volta completato il *crushing*, il sistema di estrazione viene isolato definitivamente dalla linea in vetro e si procede alla misurazione della pressione dei gas non condensati nella trappola ad azoto liquido, che consentirà di effettuare una stima del contaminante atmosferico liberato dalla frantumazione dei cristalli (vedere paragrafo 1.1). Dopo che è stata misurata la pressione dei gas incondensabili, viene ripristinato il vuoto nella linea. Successivamente, la trappola viene "riscaldata", utilizzando una miscela di azoto liquido e alcool etilico (Fig. 5) fino a una temperatura di circa -100°C . Ciò consentirà alla CO₂ di essere nuovamente liberata in fase gassosa, e quantificata in termini di pressione, mentre l'acqua rimarrà ancora intrappolata in fase solida. La CO₂ liberata dalla prima trappola verrà nuovamente intrappolata, questa volta nel portacampione (seconda trappola), precedentemente vuotato ed immerso in azoto liquido. Quando il misuratore di pressione ha raggiunto il valore di "background", siamo sicuri che tutta la CO₂ è stata trasferita nel portacampione, senza rischio di frazionamento chimico ed isotopico. A questo punto, è possibile ripristinare il vuoto nel primo tratto di linea, la miscela criogenica viene sostituita con dell'acqua a temperatura ambiente al fine di liberare l'eventuale H₂O rilasciata durante il *crushing*, di cui verrà effettuata

la misura di pressione. Come già detto in precedenza, attraverso le misure di pressione parziale del gas verranno effettuate le stime finali di concentrazione.

Per la determinazione isotopica è conveniente che il portacampione che contiene la CO₂ sia a pressione atmosferica. Per tale motivo si sostituisce il tubo metallico ormai schiacciato (Fig. 3), dove erano contenuti i cristalli, con un campionatore a due vie contenente elio puro (elio ricerche SOL 5.6). L'elio viene fatto espandere a pressione atmosferica in tutta la linea fino alla seconda trappola, ancora immersa in azoto liquido per trattenere la CO₂ precedentemente condensata. La scelta dell'elio è condizionata dal fatto che esso è un gas inerte, quindi non può reagire con la CO₂, e dal fatto che durante la successiva analisi allo spettrometro di massa esso rappresenta il gas *carrier* utilizzato.

L'intera procedura di frantumazione, di purificazione e di conservazione della CO₂ è particolarmente breve (circa 20 minuti), a dispetto dei lunghi tempi di attesa per il raggiungimento del vuoto (anche 3 ore).

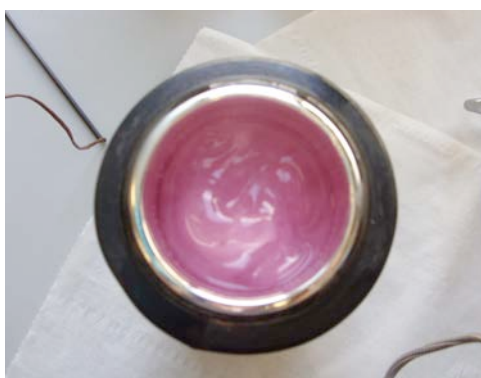


Figura 5. Miscela di azoto liquido e alcool etilico utilizzata per il rilascio della CO₂.

2. Analisi isotopica della CO₂

La determinazione del rapporto isotopico ¹³C/¹²C della CO₂ rilasciata dalle inclusioni fluide è stata effettuata tramite uno spettrometro di massa THERMO (Finningan) DELTA plus XP-IRMS collegato ad un gas cromatografo TRACE GC e ad un'interfaccia THERMO (Finningan) GC/C III. Tutta la strumentazione è collocata nel laboratorio degli isotopi stabili dell'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia di Palermo, solitamente utilizzata per la determinazione del δ¹³C in CO₂ e CH₄, δ¹⁵N in N₂ e δD in CH₄.

Lo spettrometro THERMO DELTA plus XP-IRMS usa una sorgente di ioni (per impatto di elettroni) e regge un voltaggio di 3 kV; esso funziona con un flusso continuo di He (*gas carrier*): 0.99 cm³/min. Il campo magnetico è generato da un elettromagnete controllato da un regolatore di corrente di alta precisione e garantisce una trasmissione quasi del 100%. L'effettivo raggio magnetico di deflessione per C/H/O/N/S è di 180 mm. I collettori utilizzati dallo spettrometro si trovano lungo il piano focale definito dall'intero raggio di deflessione ed usano fino ad 8 *Faraday cups (detector)* utili per la soppressione degli elettroni secondari. Tutti i collettori sono uniti ad un amplificatore che presenta un range dinamico lineare di 50 V.

Il gas cromatografo TRACE GC utilizza l'elio come *gas carrier* ed una colonna PORAPLOT-Q di lunghezza 30 m e con un diametro interno di 0.32 mm, tenuta ad una temperatura costante di 50°C. Alla fine della colonna si trova una trappola NAFION con la funzione di bloccare l'acqua. Il tempo di ritenzione della CO₂ è di circa 420 secondi. Tuttavia, nello specifico, trattandosi di un campione di CO₂ già purificato, per questi tipi di campioni il gas cromatografo non effettua alcuna separazione ma viene utilizzato come sistema per introdurre il gas allo spettrometro di massa.

Lo spettrometro di massa IRMS e il gas cromatografo sono connessi all'interfaccia THERMO (Finningan) GC/C III (Fig. 6), che permette di introdurre allo spettrometro sia il campione gassoso che il gas di riferimento (*reference gas*).

Il campione gassoso viene introdotto attraverso un sistema che è costituito da un *loop* in acciaio inox di volume noto (50 µl), da una valvola a due posizioni con 6 porte Valco® e da una pompa rotativa che

assicura il raggiungimento del vuoto fino ad 10^{-2} mbar prima dell'introduzione del campione (Fig. 7). Un misuratore di pressione EBRO consente sia di verificare la tenuta a vuoto del sistema di ingresso, sia di misurare la pressione di introduzione di ciascun campione.

Poiché i campioni ottenuti dal *crushing* dei minerali hanno una concentrazione di CO₂ inferiore al 2% il campione viene iniettato direttamente nella colonna attraverso il sistema *on column injection*.



Figura 6. Interfaccia gascromatografo collegato allo spettrometro di massa.

Tutta la strumentazione è gestita dal software ISODAT NT, che assicura il controllo del sistema, l'acquisizione e la valutazione dei dati.

Lo strumento ha una precisione interna (intesa come deviazione standard su 10 misure del gas *reference*) migliore dello 0.06‰ ed una precisione esterna (intesa come deviazione standard su 10 misure di uno stesso campione) migliore dello 0.15‰; il limite di detezione è di circa 400 ppm di CO₂.

All'inizio delle misure isotopiche viene effettuata la calibrazione dello strumento, utilizzando dei gas (*standards*) interni di cui si conosce il valore di composizione isotopica $\delta^{13}\text{C}$. Nello specifico sono stati utilizzati il MIX 1 (CO₂ 100%) che ha un $\delta^{13}\text{C}=+0.33\%$ vs PDB ed il MIX 50 (CO₂ 45,5%, resto He) con $\delta^{13}\text{C}=-6.68\%$ vs PDB. Per ciascuno dei due standard si effettuano almeno 3 introduzioni e la deviazione standard delle misure deve essere migliore della precisione esterna (0.15‰). La calibrazione viene effettuata confrontando le medie dei valori ottenuti con il valore reale di ciascuno dei due standard. La retta ottenuta attraverso la regressione lineare dei dati deve avere pendenza 1 ± 0.05 (pendenza => massima linearità del sistema => condizioni ottimali di lavoro).

I campioni gassosi da analizzare e i gas standard vengono sottoposti alla medesima procedura analitica.

L'errore analitico del metodo (*crushing*, purificazione ed analisi) è 0.3‰ stimato dalla deviazione standard di 12 misure dello stesso campione di minerali (olivina delle Azzorre).

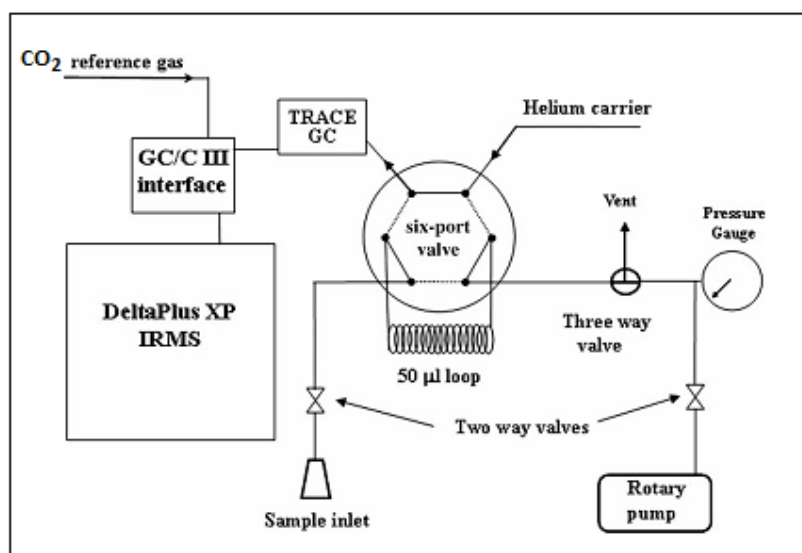


Figura 7. Schema di funzionamento delle strumentazioni utilizzate per determinare il rapporto isotopico.

3. Risultati e discussione

Al fine di testare l'affidabilità della tecnica di estrazione delle inclusioni fluide ed analisi $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ sono state condotte delle prove mirate. Queste hanno riguardato:

- la stima del *blank*;
- la valutazione di eventuali frazionamenti chimici ed isotopici;
- la precisione ed accuratezza analitica.

Le prove di *blank* sono state effettuate per valutare la tenuta del vuoto e la pulizia del sistema. I risultati analitici sono stati soddisfacenti, poiché il contenuto di gas rilasciato dalla linea è più di due ordini di grandezza inferiore della quantità minima di CO_2 rilasciata dai campioni analizzati in questo lavoro. Le tre misure più elevate di CO_2 misurata durante il *blank* sono state analizzate per la composizione isotopica, mostrando valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra -16,99‰ e -19,81‰ (Tab. 1). Tali rapporti isotopici sono fortemente negativi rispetto ai campioni misurati, ed anche rispetto ad una CO_2 atmosferica ($\delta^{13}\text{C} = -8‰$), suggerendo un probabile frazionamento isotopico della stessa. Se ne deduce, che eventuali contributi del sistema sui campioni naturali porterebbero ad un'apprezzabile diminuzione dei rapporti isotopici, quindi ad un'estrema variabilità del *dataset*.

Per testare la procedura di purificazione ed intrappolamento della CO_2 , si è introdotto all'interno della linea un gas a composizione isotopica nota: si tratta di CO_2 pura (100%), corrispondente al *reference* (MIX1) generalmente utilizzato nel laboratorio degli isotopi stabili della Sezione di Palermo per la calibrazione dello spettrometro di massa (vedere paragrafo 2). Il MIX 1 è stato introdotto attraverso una fiala di vetro pyrex connessa al flessibile, ed è stato sottoposto alla stessa procedura di purificazione adottata durante il *crushing*. La CO_2 separata è stata intrappolata ed analizzata allo spettrometro. I risultati analitici ottenuti hanno mostrato valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra -0,24‰ e 0,85‰, con una precisione analitica (1σ) dello 0,34‰ ed un'accuratezza ($\Delta = \delta_{\text{reale}} - \delta_{\text{mis}}$) migliore di 0,1‰, confermando l'affidabilità del sistema messo a punto (Tab. 1, Fig. 8). Non sono state rilevate evidenze di frazionamento chimico ed isotopico attribuibili alla procedura messa a punto.

A questo punto si è proceduto all'analisi di campioni solidi (vetri) contenenti inclusioni fluide. In particolare sono stati selezionati, tramite la procedura già descritta precedentemente (vedere paragrafo 1.1), dei vetri naturali MORB (CH 98-DR11, -DR15) con concentrazione di CO_2 e del $\delta^{13}\text{C}$ noti (DR11: $\text{CO}_2 = 1,28 \mu\text{mol/g}$ e $\delta^{13}\text{C} = -4,57$; DR15: $\text{CO}_2 = 3,51 \mu\text{mol/g}$ e $\delta^{13}\text{C} = -4,56$). Questi campioni, infatti, sono stati già studiati

da Cyril Aubaud presso l'IPG di Parigi e, per le caratteristiche di omogeneità mostrate, sono oggi utilizzati come *reference* interno nel suo laboratorio.

Le misure effettuate con il sistema messo a punto in questo lavoro hanno mostrato contenuti di CO₂ nel range 1.2-9.3 μmol/g e valori di δ¹³C compresi tra -4.5 e -5.2‰ (Tab. 1), in linea con le misure effettuate da Aubaud (comunicazione personale). A fronte di una elevata accuratezza delle misure isotopiche, il contenuto di CO₂ stimato ha mostrato una maggiore variabilità. Ciò è comunque imputabile alla naturale variabilità del contenuto di inclusioni fluide e relativa pressione di intrappolamento, che ci si può aspettare nei prodotti studiati, nonché alle inevitabili incertezze sulla quantificazione del residuo di campione non macinato.

Verificata quindi l'affidabilità del sistema messo a punto, si è proceduto ad un'applicazione su prodotti naturali di cui non si conosceva il contenuto di CO₂ e la relativa misura isotopica. Al fine di studiare due contesti geodinamici differenti, nonché differenti fasi mineralogiche, sono state selezionate delle olivine da scorie basaltiche delle Isole Azzorre (Faial, Portogallo) e dei pirosseni separati da uno xenolite ultramafico (pirossenite) rinvenuto nelle lave alcaline Iblee (Sicilia Orientale, Italia).

Nella tabella 1 sono riportati i risultati analitici ottenuti. In particolare è riportata la stima in mol/g di aria, CO₂ e H₂O e il valore di composizione isotopica della CO₂ espressa come δ¹³C vs PDB.

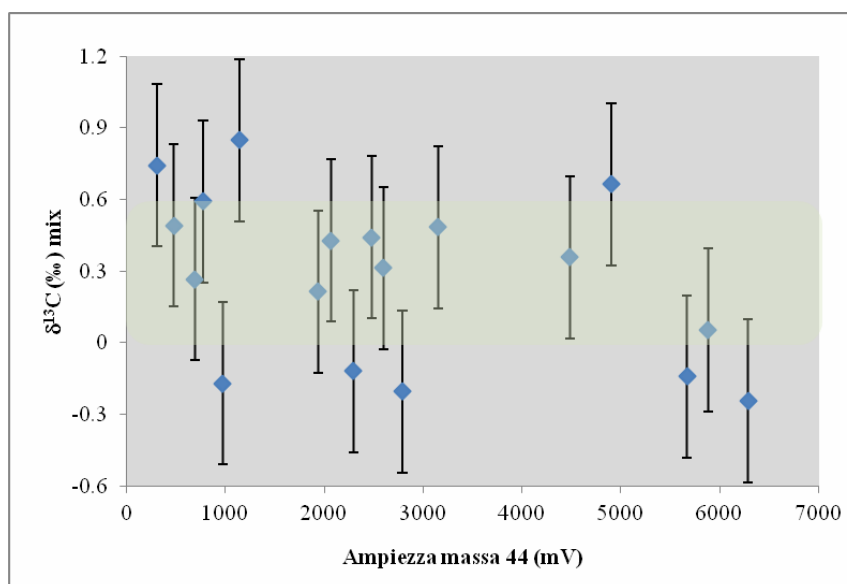


Figure 8. Relazione tra il valore isotopico (δ¹³C) e l'ampiezza della massa isotopica 44 della CO₂ per i campioni interni (MIX 1). È riportata la barra di errore (1σ=0.34‰) per i valori del δ¹³C. Tutti i dati rientrano nel range 0.28±0.34‰ (rettangolo in verde).

Per quanto riguarda le olivine dell'isola Faial (Azzorre) la concentrazione di CO₂ misurata varia tra 3.6·10⁻⁷ e 6.3·10⁻⁷ mol/g, mentre il δ¹³C è compreso tra -4.4 e -2.8‰ (Tabella 1 e Fig. 9) con una precisione analitica dello 0.50%. Poiché queste misure sono in assoluto le prime effettuate su prodotti solidi provenienti da quest'area vulcanica, non è possibile fare delle valutazioni comparative dirette. Studi geochimici sui gas nobili intrappolati nelle inclusioni fluide di prodotti campionati nella medesima area hanno comunque evidenziato un'origine dei fluidi da magma di tipo MORB [Moreira et al., 1999; Moreira and Allegre, 2002]. Va ricordato che i valori di δ¹³C della CO₂ rilasciati in questo contesto geodinamico riportano generalmente un range di -4.0±0.5‰ [Javoy and Pineau, 1991]. Misure isotopiche condotte sui fluidi emessi in superficie (gas gorgoglianti, gas dal suolo) hanno mostrato valori di δ¹³C intorno a -4‰ [Ferreira and Oskarsson, 1999; Jean-Baptiste et al., 2009], rafforzando le indicazioni indirette provenienti dallo studio dei gas nobili. Sulla base di queste evidenze, i risultati preliminari ottenuti in questo studio confermerebbero l'origine attesa tipo MORB, dimostrando l'affidabilità delle misure condotte.

I clinopiroseni degli Iblei hanno evidenziato contenuti di CO₂ variabili tra $7.4 \cdot 10^{-7}$ e $1.1 \cdot 10^{-6}$, con rapporti isotopici compresi tra -3.4 e -1.6‰ (Tabella 1 e Fig. 9). Le misure elementari ed isotopiche hanno mostrato una precisione analitica dello 0.61‰, verosimilmente attribuibile alla naturale variabilità del campione attesa per studi di questo tipo. Anche in questo caso si tratta di misure preliminari, per cui non è possibile effettuare comparazioni dirette. Tuttavia, studi geochimici sui gas nobili sono stati recentemente condotti sullo stesso prodotto, rivelando un'affinità con un mantello impoverito sebbene non perfettamente nel range di valori attesi per un MORB [Correale et al., 2012]. Da ciò se ne deduce che i valori di $\delta^{13}\text{C}$ attesi per la CO₂ di origine mantellica rilasciata dalle inclusioni fluide debbano essere $\leq 4.0 \pm 0.5\%$, coerentemente a quanto da noi misurato.

campione	Fase mineralogica	peso [g]	CO ₂ [mol/g]	H ₂ O [mol/g]	Aria [mol/g]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]
Blank 2			6.19E-08	7.43E-08	1.67E-07	-16.99
Blank 3			1.61E-08	8.23E-08	1.18E-08	-18.26
Blank 4			1.42E-08	9.10E-08	1.11E-08	-19.81
Mix 3a			1.31E-06	1.61E-08	2.29E-08	-0.14
Mix 3b			1.31E-06	1.61E-08	2.29E-08	-0.17
Mix 4a			1.91E-06	2.60E-08	3.16E-08	0.36
Mix 4b			1.91E-06	2.60E-08	3.16E-08	0.60
Mix 5a			1.09E-06	2.29E-08	1.05E-08	0.66
Mix 5b			1.09E-06	2.29E-08	1.05E-08	0.27
Mix 6a			5.03E-07	1.80E-08	1.73E-08	0.43
Mix 6a			5.03E-07	1.80E-08	1.73E-08	0.74
Mix 8			3.99E-07	1.73E-08	2.48E-09	0.49
Mix 10			2.81E-07	1.55E-08	1.73E-08	0.85
Mix 11			4.69E-07	2.48E-08	1.80E-08	0.22
Mix 12			5.90E-07	2.54E-08	2.10E-08	0.44
Mix 14			6.36E-07	6.99E-08	2.29E-08	0.31
Mix 17			1.36E-06	3.10E-08	3.28E-08	-0.24
Mix 18			6.33E-07	4.02E-08	1.98E-08	-0.20
Mix 19			4.73E-07	2.48E-08	1.11E-08	-0.12
Mix 20			1.28E-06	3.34E-08	3.03E-08	0.05
Mix 21			6.76E-07	5.88E-08	3.28E-08	0.48
DR11	vetro	0.19	1.21E-06	2.64E-08	9.89E-09	-5.20
DR15/1	vetro	0.10	3.59E-06	8.38E-08	1.80E-08	-4.50
DR15/2	vetro	0.10	9.26E-06	0	3.01E-8	-4.71
Azzorre 1	olivine	0.51	4.05E-07	0	4.25E-09	-3.78
Azzorre 2	olivine	0.53	4.51E-07	0	3.53E-09	-3.69
Azzorre 3	olivine	0.50	3.63E-07	1.10E-07	5.37E-09	-4.10
Azzorre 4	olivine	0.53	5.47E-07	0	3.62E-09	-3.15
Azzorre 5	olivine	0.52	5.85E-07	0	2.39E-09	-4.44
Azzorre 7	olivine	0.54	6.35E-07	0	3.65E-09	-3.47
Azzorre 8	olivine	0.52	6.00E-07	0	3.59E-09	-3.90
Azzorre 9	olivine	0.54	5.13E-07	0	2.28E-09	-2.84
Azzorre 10	olivine	0.11	4.36E-07	1.13E-08	5.66E-09	-4.09
Azzorre 11	olivine	0.53	3.75E-07	0	3.53E-09	-3.09
Azzorre 12	olivine	0.52	3.78E-07	3.56E-09	3.56E-09	-3.22
Iblei 1	clinopiroseni	0.32	1.09E-06	0	1.57E-08	-2.91
Iblei 2	clinopiroseni	0.33	1.08E-06	1.86E-07	9.50E-09	-3.10
Iblei 3	clinopiroseni	0.32	7.69E-07	8.65E-08	7.69E-09	-2.40
Iblei 4	clinopiroseni	0.31	9.40E-07	2.03E-09	8.11E-09	-2.50
Iblei 5	clinopiroseni	0.31	7.43E-07	0	5.91E-09	-3.37
Iblei 7	clinopiroseni	0.34	9.20E-07	2.98E-07	3.66E-09	-1.57
Iblei 8	clinopiroseni	0.34	9.89E-07	2.38E-07	5.54E-09	-2.60

Tabella 1. Risultati analitici degli esperimenti effettuati con il sistema sviluppato.

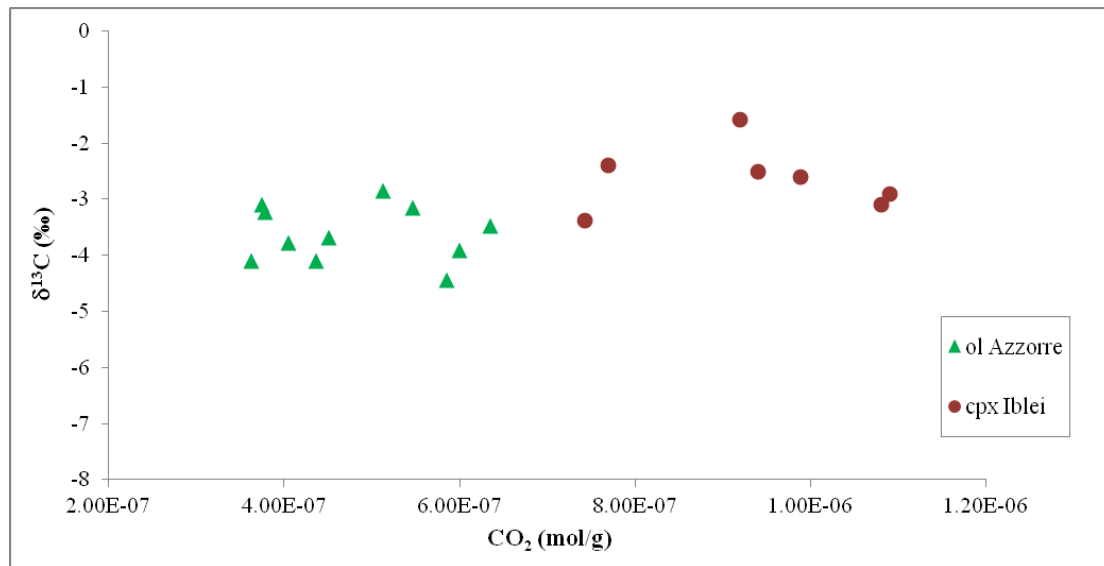


Figure 9. Relazione tra il valore del rapporto isotopico $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) e il contenuto di CO_2 nelle olivine delle Azzorre (triangoli) e nei clinopirosseni degli Iblei (cerchi).

Conclusioni

Il presente studio ha consentito di definire un metodo affidabile per l'estrazione e la purificazione della CO_2 rilasciata dalle inclusioni fluide intrappolate in cristalli magmatici. La procedura permette di frantumare meccanicamente i cristalli tramite *crushing*, rilasciando una miscela gassosa dalla quale viene purificata la CO_2 tramite una linea in vetro pyrex. L'anidride carbonica rilasciata viene quantificata in termini di abbondanza elementare e successivamente analizzata per determinare la composizione isotopica, espressa come $\delta^{13}\text{C}$. L'affidabilità del sistema è stata testata attraverso alcune analisi preliminari condotte su un *reference* interno e successivamente su vetri naturali già analizzati in un altro laboratorio che effettua studi analoghi. Le analisi condotte sul MIX 1 hanno confermato i valori del rapporto isotopico attesi ($\sim +0.33\text{‰}$), così come i vetri naturali che hanno evidenziato un $\delta^{13}\text{C} \sim -4.5\text{‰}$. Una volta testato il sistema, si è proceduto ad un'applicazione a due sistemi naturali mai studiati per finalità simili. Le olivine delle Azzorre (Faial, Portogallo) e i clinopirosseni degli Iblei (Sicilia Orientale, Italia), le cui inclusioni fluide rilasciate si sono rivelate a CO_2 pura, hanno mostrato $\delta^{13}\text{C}$ variabili rispettivamente tra -4.4 e -2.8‰ e tra -3.4 e -1.6‰ . Questi risultati indicano un'origine da magma tipo MORB per quanto riguarda le olivine delle Azzorre, il che appare coerente con il contesto geodinamico di formazione. I valori ottenuti per i pirosseni Iblei sono leggermente meno negativi rispetto ad un tipico "*depleted mantle*", suggerendo una lieve contaminazione dello stesso, coerentemente con quanto dedotto attraverso altri traccianti geochimici quali per esempio il rapporto isotopico di He-Sr-Nd condotto sugli stessi minerali.

Ringraziamenti

Si ringrazia il Dr. Edoardo Angelone, che ha effettuato il tirocinio formativo presso l'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, per l'aiuto fornito durante la fase preliminare del collaudo del sistema, e la Dr.ssa Alessandra Correale per avere gentilmente messo a disposizione il campione pirossenitico Ibleo.

Bibliografia

- Aubaud C., Pineau F., Hekinian R. and Javoy R., (2005). *Degassing of CO₂ and H₂O in submarine lavas from the Society hotspot*. Earth and Planetary Science Letters 235, 511-527.
- Aubaud C., Pineau F., Hekinian R. and Javoy R., (2006). *Carbon and hydrogen isotope constraints on degassing of CO₂ and H₂O in submarine lavas from the Pitcairn hotspot (South Pacific)*. Geophysical Research Letters 33. L02308. doi:10.1029/2005GL024907.
- Correale A., Martelli M., Paonita A., Rizzo A., Brusca L., Scribano V., (2012). *New evidence of mantle heterogeneity beneath the Hyblean Plateau (southeast Sicily, Italy) as inferred from noble gases and geochemistry of ultramafic xenoliths*. Lithos 132-133, 70-81.
- Deines P. (2002). *The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths*. Earth-Science Reviews 58, 247-278.
- Graham D.W., Humphris S.E., Jenkins W.J., and Kurz M.D., (1992). *Helium isotope geochemistry of some volcanic rocks from Saint Helens*. Earth and Planetary Science Letters 110, 121-131.
- Ferreira T., and Oskarsson N., (1999). *Chemistry and isotopic composition of fumaroles discharges of Furnas caldera*. Journal of Volcanology and Geothermal Research 92, 169-179.
- Javoy M. and Pineau F., (1991). *The volatiles record of a ‘popping’ rock from the Mid-Atlantic ridge at ¹⁴N: Chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles*. Earth and Planetary Science Letters 107, 598-611.
- Jean-Baptiste P., Allard P., Couthinho R., Ferreira T., Fourrè E., Queiroz G., Gaspar J.L., (2009). *Helium isotopes in hydrothermal volcanic fluids of the Azores archipelago*. Earth and Planetary Science Letters, doi: 10.1016/j.epsl.2009.02.009.
- Martelli M., Bianchini G., Beccaluva L., Rizzo A., (2011). *Helium and argon isotopic compositions of mantle xenoliths from Tallante and Calatrava, Spain*. Journal of Volcanology and Geothermal Research 185, 172-180.
- Marty B., (1995). Nitrogen content of the mantle inferred from N₂-Ar correlation in oceanic basalts. Letters to Nature.
- Moreira M., Doucelance R., Dupré B., Kurz M., Allègre C.J., (1999). *Helium and lead isotope geochemistry in the Azores archipelago*. Earth and Planetary Science Letters 169, 189-205.
- Moreira M., Allègre C.J., (2002). *Rare gas systematics on Mid Atlantic Ridge (37°-40°)*. Earth and Planetary Science Letters 198, 401-416.
- Nuccio P.M., Paonita A., Rizzo A. and Rosciglione A., (2008). *Elemental and isotope covariation of Noble gases in mineral phases from Etnean volcanics erupted during 2001-2005. and genetic relation with peripheral gas discharges*. Earth and Planetary Science Letters 272, 683-690.
- Paonita A., Caracausi A., Iacono-Marziano G., Martelli M., Rizzo A., (2012). *Geochemical evidence for mixing between fluids exsolved at different depths in the magmatic system of Mt Etna (Italy)*. Geochimica et Cosmochimica Acta 84, 380-394.
- Pineau F. and Mathez E.A., (1990). *Carbon isotopes in xenoliths from the Hualalai Volcano, Hawaii. and the generation of isotopic variability*. Geochimica et Cosmochimica Acta 54, 211-227.
- Roedder E., Ingram B., Hall W.E., (1963). *Studies of fluid inclusions III: extraction and quantitative analysis of inclusions in milligram range*. Economic Geology 58, 353-374.
- Roedder E., (1983). *Geobarometry of ultramafic xenoliths from Loihi Seamount, Hawaii, on the basis of CO₂ inclusion in olivine*. Earth and Planetary Science Letters 66, 369-379.
- Sapienza G., Hilton D.R., Scribano V., (2005). *Helium isotopes in peridotite mineral phases from Hyblean Plateau xenoliths (southeastern Sicily, Italy)*. Chem. Geol. 219, 115-129.
- Stuart F.M., Ellam R.M., Harrop P.J., Fitton J.G. and Bell B.R., (2000). *Constraints on mantle plumes from the helium isotopic composition of basalts from the British Tertiary Igneous Province*. Earth and Planetary Science Letters 177, 273-285.
- Tantillo M., Riccobono G., Rizzo A., (2009). *Sistema di frantumazione minerali e rocce (crusher) per la stima delle concentrazioni elementari ed isotopiche dei gas nobili contenuti nelle inclusioni fluide*. Rapporti tecnici-INGV 87.
- Yang X.Y., Zheng F., Liu D. and Dai J., (2001). *Chemical and Carbon Isotope Compositions of Fluid Inclusions in Peridotite Xenoliths and Eclogites from Eastern China: Geodynamic Implications*. Physics and Chemistry of the Earth (A). 26. No. 9-10, 705-718.

Coordinamento editoriale e impaginazione

Centro Editoriale Nazionale | INGV

Progetto grafico e redazionale

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2012 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata, 605

00143 Roma

Tel. +39 06518601 Fax +39 065041181

<http://www.ingv.it>



Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia