

# Rapporti tecnici

## INGV

**Sistema di frantumazione minerali e rocce (crusher) per la stima delle concentrazioni elementari ed isotopiche dei gas nobili contenuti nelle inclusioni fluide**

# 87



## **Direttore**

Enzo Boschi

## **Editorial Board**

Raffaele Azzaro (CT)

Sara Barsotti (PI)

Mario Castellano (NA)

Viviana Castelli (BO)

Anna Grazia Chiodetti (AC)

Rosa Anna Corsaro (CT)

Luigi Cucci (RM1)

Mauro Di Vito (NA)

Marcello Liotta (PA)

Lucia Margheriti (CNT)

Simona Masina (BO)

Nicola Pagliuca (RM1)

Salvatore Stramondo (CNT)

Andrea Tertulliani - coordinatore (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](mailto:redazionecen@ingv.it)



# Rapporti tecnici INGV

## **SISTEMA DI FRANTUMAZIONE MINERALI E ROCCE (CRUSHER) PER LA STIMA DELLE CONCENTRAZIONI ELEMENTARI ED ISOTOPICHE DEI GAS NOBILI CONTENUTI NELLE INCLUSIONI FLUIDE**

Mariano Tantillo, Giuseppe Riccobono, Andrea Rizzo

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

# 87



## Indice

Introduzione .....	Pag. 5
1. Caratteristiche tecniche.....	Pag. 6
1.1 Descrizione.....	Pag. 6
1.2 Preparazione dei campioni.....	Pag. 7
1.3 Linea di purificazione.....	Pag. 8
1.4 Spettrometro di massa.....	Pag. 10
1.4.1 Elio e Neon.....	Pag. 10
1.4.2 Argon.....	Pag. 10
2. Risultati prove.....	Pag. 11
Bibliografia.....	Pag. 13



## Introduzione

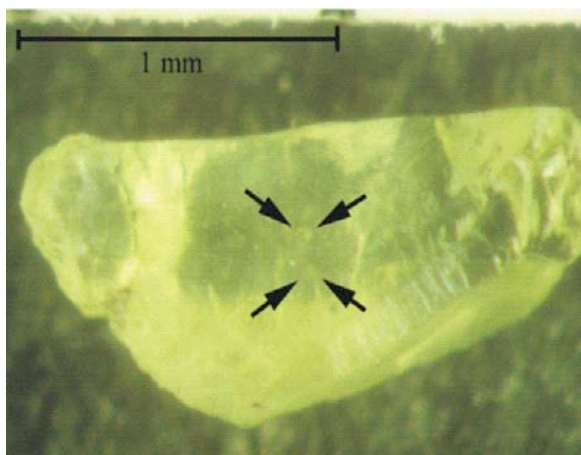
Lo studio delle inclusioni fluide presenti nei minerali (come ad esempio olivine e pirosseni), che costituiscono le rocce, è uno strumento ampiamente utilizzato nel campo petrologico-vulcanologico per identificare le caratteristiche chimico-fisiche del mantello. In particolare, attraverso l'analisi delle inclusioni fluide, si vogliono investigare le caratteristiche del magma che degassa al momento della formazione dei cristalli, e le sue evoluzioni nel tempo [Craig and Lupton, 1976; Mamyrin and Tolstikhin, 1984; Ozima and Podosek, 1983; Hilton et al., 1993; Patterson et al., 1997; Martelli et al., 2004; Shaw et al., 2006; Nuccio et al., 2008]. In questa ottica i gas nobili, meglio di qualsiasi altra specie in natura, sono un ottimo tracciante nella definizione dell'origine dei fluidi e, danno ottime indicazioni sui processi di degassamento magmatico che influenzano il mantello superiore. Infatti essi, in quanto inerti, non formano nessun composto, non subiscono processi di frazionamento isotopico in acqua e, dunque, mantengono informazioni sulla sorgente al momento del loro intrappolamento (Fig. 1). Tale intrappolamento consente un'investigazione *a posteriori* delle condizioni magmatiche originarie [Scarsi, 2000; Hilton et al., 2002].

Attualmente esistono differenti tecniche per lo studio delle inclusioni fluide in sistemi di *Ultra-High-Vacuum* (da ora innanzi UHV). Le più utilizzate sono: a) la frantumazione o *crushing* meccanico e b) la fusione ad alte temperature ( $T > 1200^\circ\text{C}$ ).

a) Per investigare esclusivamente il contenuto delle "bolle" di gas, il *crushing* meccanico è la tecnica più utilizzata e consiste nella frantumazione da parte di un pistone di acciaio mosso da un solenoide (campo elettromagnetico) che provoca colpi in sequenza [Marty et al., 1993]. Questo sistema è molto efficace poiché il residuo di minerali non frantumati è minimo o addirittura trascurabile. Tuttavia, il forte attrito tra il pistone di acciaio e le pareti del sistema, anch'esse di acciaio, aumenta il rilascio di  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  adsorbiti nelle porosità superficiali dell'acciaio ed innalza sensibilmente il *blank* della linea UHV. Inoltre, un altro problema che potrebbe sorgere dall'utilizzo di questo sistema è la liberazione di una parte dei gas intrappolati nel reticolo cristallino dei minerali frantumati (es.  $^3\text{He}$  cosmogenico), modificando talvolta, anche in maniera significativa, il risultato analitico finale.

In alternativa al pistone mosso dal campo magnetico viene, quindi, spesso utilizzato un sistema di frantumazione per pressione a schiacciamento crescente, come quello oggetto di questo studio [Stuart et al., 2000; Nuccio et al., 2008]. Tale sistema permette di mantenere nella linea UHV un *blank* molto contenuto e, soprattutto, evita che l'eccessiva frantumazione dei minerali liberi specie disciolte nel reticolo cristallino.

b) In alternativa alla frantumazione meccanica, spesso le inclusioni fluide vengono studiate per fusione progressiva dei minerali in una fornace che raggiunge i  $1800\text{-}2000^\circ\text{C}$  [Graham et al., 1992]. Tale sistema è molto utile perché consente di quantificare ed, eventualmente escludere, la componente di gas atmosferici adsorbiti e generalmente rilasciati intorno a  $400\text{-}600^\circ\text{C}$ . I gas intrappolati nelle "bolle", infatti, vengono generalmente liberati intorno a  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ . Tuttavia, l'elevato riscaldamento dei minerali può provocare il rilascio di alcune specie quali  $^3\text{He}$  cosmogenico e  $^4\text{He}$  di origine radiogenica prodotto per decadimento all'interno del reticolo cristallino di U e Th.



**Figura 1.** Particolare di inclusione fluida in minerale di olivina.

L'obiettivo principale degli esperimenti svolti nel Laboratorio Gas Nobili dell'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV) di Palermo è stato quello di mettere a punto un sistema che consentisse di monitorare il processo di rilascio dei gas intrappolati come inclusioni fluide all'interno dei cristalli costituenti le rocce vulcaniche e, successivamente, di quantificare la composizione chimica ed isotopica di alcuni gas nobili presenti in quantità minori ( $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$  ed  $\text{Ar}$ ). Sulla base degli esperimenti effettuati in passato in laboratorio e sulla base delle esperienze già maturate da altri scienziati in letteratura [Marty et al., 1993; Stuart et al., 2000], è stato dunque progettato un *crusher* idraulico mono-campione che consentisse di estrarre "*in vacuo*" i gas intrappolati all'interno di tali inclusioni fluide sia in uno *step* di schiacciamento unico, sia a *step* di pressioni progressivamente crescenti.

## 1. Caratteristiche tecniche

### 1.1 Descrizione

Il sistema di frantumazione (*crusher*) è stato sviluppato sfruttando il principio già usato in letteratura dello schiacciamento per pressione. In particolare, esso consta di un pistone disposto con la base rivolta verso l'alto e sorretto da quattro aste di acciaio. Tale pistone è in grado di scorrere verticalmente sotto la pressione esercitata dall'olio inserito all'interno di un circuito idraulico (Fig.2). Questo circuito è azionato da una serie di valvole che regolano il flusso del liquido e che permettono, quindi, di gestire il movimento del pistone stesso, e dunque della pressione da esso esercitata. Il circuito idraulico descritto è dotato di un manometro collegato in serie, in grado di restituire l'effettiva misura di pressione esercitata dal pistone sul porta-campione. Il pistone agisce su una piattaforma rettangolare realizzata in acciaio Aisi 316 LRN alla quale è connesso, nella sua parte inferiore, un cilindro di acciaio Aisi 316 LRN che si muove in senso verticale solidalmente alla piattaforma stessa. La base del cilindro permette di scaricare la pressione effettuata dal pistone sul porta-campione (Fig. 3). Tale porta-campione è posto a sua volta su un'altra base di acciaio Aisi 316 LRN dotata lateralmente di due fori disposti in maniera simmetrica rispetto al suo centro. I due fori sono collegati inferiormente ad un condotto orizzontale del diametro di 16 mm che ha lo scopo di collegare il sistema da un lato al gruppo di pompaggio, e dall'altro alla linea di purificazione. Ai due estremi sono presenti 2 valvole UHV che isolano il sistema. Le due basi di acciaio sono opportunamente collegate da un soffietto in acciaio inox (Fig. 4) che, oltre a garantire flessibilità tra le due parti, ha lo scopo di mantenere l'UHV all'interno della camera. I fori hanno lo scopo di favorire il pompaggio dell'aria all'interno del cilindro.

Le due piastre in acciaio inox (Fig. 4), che racchiudono il soffietto, sono munite internamente di due resistenze controllate da opportune unità di controllo., Queste resistenze permettono il riscaldamento del sistema tramite degassamento delle specie dalle pareti dell'acciaio. Tale procedura è indispensabile per il raggiungimento di pressioni dell'ordine di  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  mbar.

Il porta-campione è realizzato in acciaio inox, e successivamente è trattato con dei materiali a base di nitruri per ridurre la porosità superficiale dell'acciaio e, dunque, per diminuire il rilascio delle specie adsorbite in superficie (Fig. 5).

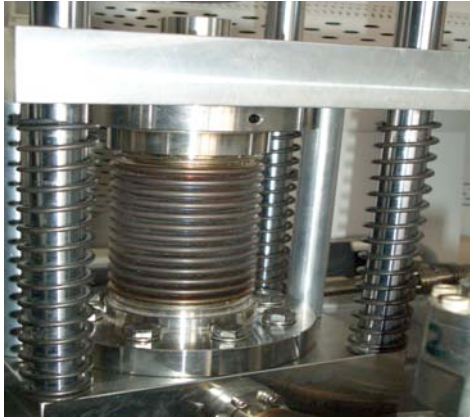


**Figura 2.** Sistema di frantumazione.



**Figura 3.** Particolare vaschetta porta campione.





**Figura 4.** Particolare sistema di macinazione.



**Figura 5.** Vaschette porta campione dopo trattamento.

## 1.2 Preparazione dei campioni

Prima dell'analisi dei gas intrappolati nelle inclusioni fluide è indispensabile seguire una serie di procedure propedeutiche alla riuscita dell'esperimento. Tali procedure sono cronologicamente obbligate e vanno dal campionamento della roccia vulcanica sino all'analisi vera e propria, al *crusher* e sono riassunte come segue:

- campionamento della lava;
- selezione del campione più cristallino;
- macinazione del campione di roccia tramite mulino (Fig. 6) ;
- setacciatura del campione macinato in frazioni comprese tra 0.5 e 2 mm (Fig. 7 e 8);
- separazione, al microscopio binoculare, dei cristalli dalle frazioni di roccia setacciate (Fig. 9);
- pulizia dei cristalli agli ultrasuoni in acido nitrico diluito al 5%;
- separazione dei cristalli con scoria da quelli effettivamente privi di impurità;
- pulizia dei cristalli puri con acqua demineralizzata e quindi con acetone in un bagno ad ultrasuoni;
- pulizia del porta-campione in un bagno ad ultrasuoni in acetone;
- caricamento del campione (generalmente 1 gr appartenente ad un'aliquota di granulometria omogenea);
- chiusura del sistema e connessione al sistema di pompaggio;
- riscaldamento del sistema a 120 °C per 12-24h;
- spegnimento del riscaldamento e ripristino UHV attraverso pompa ionica a temperatura ambiente.

Non appena il sistema ha raggiunto un vuoto in scala di  $10^{-9}$  mbar è possibile predisporre la misura del "blank" e successivamente la macinazione del campione.



**Figura 6.** Mulino per macinazione campione di roccia.



**Figura 7.** Setacciatore vibrante.



**Figura 8.** Setacci di precisione.



**Figura 9.** Microscopio per separazione cristalli.

### 1.3 Linea di purificazione

Come già detto in precedenza, il *crusher* è connesso sia al gruppo di pompaggio, rappresentato da una pompa turbomolecolare e da una pompa ionica, sia alla linea di purificazione del campione (Fig. 10).



**Figura 10.** Particolare linea di purificazione UHV.

La linea di purificazione ha l'obiettivo di eliminare dalla miscela gassosa, liberatasi dal campione, quelle specie che non siamo interessati ad investigare e che, quindi, rappresentano un ostacolo per l'analisi dei gas nobili. Essa consta di:

- un misuratore di vuoto nel range  $10^3$ - $10^{-10}$  mbar che permette di monitorare il vuoto in tutta la linea e di valutare il salto di pressione al momento della frantumazione
- n° 2 pompe *getters* del tipo GP10. Queste pompe *getters* basano il loro funzionamento sull'adsorbimento selettivo da parte di una particolare lega Zr-Al che presenta una diversa reattività in funzione della temperatura. In particolare, a temperatura ambiente, adsorbono principalmente  $H_2$ , mentre a temperature intorno ai 250-300 °C adsorbono  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  e altri composti del carbonio. Inoltre le *getters* sono munite di un circuito di raffreddamento ad acqua per ridurre il rilascio delle pareti dell'acciaio.
- n° 2 trappole a carbone attivo termo-stabili. Queste trappole, nella parte in acciaio che contiene il carbone attivo, sono munite di resistenze regolate da opportune unità di controllo in grado di gestire la temperatura di riscaldamento permettendo di controbilanciare la temperatura dell'azoto liquido (-196 °C). Tale peculiarità permette di eseguire un rilascio selettivo dei gas basandosi sulle temperature di condensazione delle specie in esame. Le trappole al carbone attivo hanno lo scopo di adsorbire l'Ar e separarlo da He e Ne residui in linea.
- un punto di pompaggio turbo-molecolare e un punto di pompaggio ionico per ripristinare le condizioni di UHV.
- un *loop* per l'introduzione dello standard contenuto in un'apposita bombola flangiata UHV.

- f) un quadrupolo del tipo Inficon Transpector 2 per la misura delle pressioni parziali di tutte le specie presenti dopo le fasi di purificazione. Questo strumento è munito di un *software* (Tware 32) molto versatile e funzionale che permette un monitoraggio continuo delle principali masse presenti nella linea prima e dopo il processo di frantumazione (Fig. 11). In prossimità del quadrupolo vi è un punto di pompaggio turbo-molecolare indipendente dal resto della linea in modo da mantenere le condizioni di UHV nel tratto di linea interessato anche quando questo è isolato dal resto del sistema.
- g) una trappola criogenica (*cold head*) a carbone attivo raffreddata attraverso un compressore di He fino a temperature di  $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A tale temperatura il carbone attivo è in grado di adsorbire Ne e He. La trappola criogenica è dotata di una resistenza e di un termoregolatore che consentono il rilascio separato di He ( $T = -223\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e Ne ( $T = -183\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e quindi l'analisi in sequenza delle specie rilasciate.

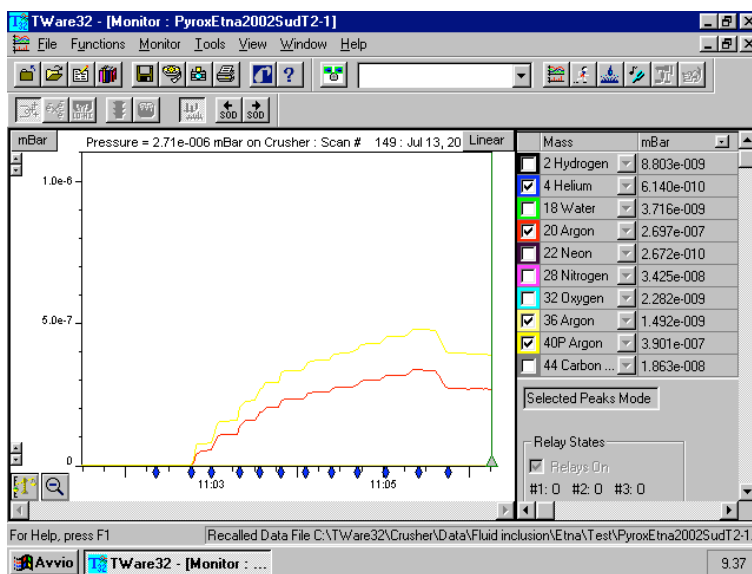


Figura 11. Curva di rilascio gas da inclusioni fluide.

La pressione di frantumazione del *crusher* si aggira intorno ai 200 bar nel caso del singolo *step* di *crushing*. A questa pressione la maggior parte del gas viene liberato anche se è stato osservato che, a pressioni maggiori (fino a 250 bar), viene rilasciata un'ulteriore quantità di gas. Una volta liberata la miscela di gas dalle inclusioni fluide, viene effettuata una lettura delle pressioni parziali delle principali specie liberate, e successivamente ha inizio il processo di purificazione. Il processo di purificazione consiste fondamentalmente in due fasi principali:

- nella prima fase, della durata di circa 15 minuti, le trappole al carbone attivo vengono isolate dal resto della linea. Il campione è quindi sottoposto solo all'azione delle *getters* poste a temperature diverse. Nell'arco di 10-15 minuti vengono adsorbite tutte le specie reattive eccetto i gas nobili.
- nella seconda fase di purificazione le trappole al carbone attivo, immerse in  $\text{N}_2$  liquido ( $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) vengono messe in linea e si attendono altri 10-15 minuti. A tale temperatura tutti i gas nobili, tranne He e Ne, condensano sul carbone attivo.

Al termine della purificazione viene eseguita una lettura delle pressioni parziali al quadrupolo per verificare l'efficacia della purificazione e per misurare le pressioni parziali delle masse non adsorbite (He e Ne). Dopo la scansione al quadrupolo il campione viene raccolto nella trappola criogenica a  $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$  per la separazione di He da Ne, quindi introdotto direttamente nello spettrometro per la misura isotopica del rapporto  $^3\text{He}/^4\text{He}$  e la misura del contenuto di  $^{20}\text{Ne}$  rispettivamente.

Una volta che He e Ne sono stati adsorbiti nella trappola criogenica, viene ripristinato il vuoto nella linea per predisporre l'analisi dell'Ar precedentemente adsorbito. Le trappole al carbone attivo vengono riscaldate fino alla temperatura della stanza ( $22\text{-}24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) per garantire il completo rilascio dell'Ar che può essere quindi introdotto nello spettrometro per l'analisi isotopica.

## 1.4 Spettrometro di massa

### 1.4.1 Elio e Neon

L'He purificato viene immesso nello spettrometro di massa a doppio collettore (Helix SFT) costruito per misurare simultaneamente le masse 3 e 4 (Fig. 12). Il flusso ionico relativo alla massa 4 viene misurato da un *detector* del tipo *Faraday Cup*, mentre quello relativo alla massa 3 può essere rilevato da un *Multiplier*. La differenza tra i vari *detectors* sta nell'amplificazione del segnale. Il *Multiplier* è circa 1000 volte più sensibile della *Faraday*. Un potere risolutivo di 600 al 5% dell'altezza del picco consente la separazione del picco relativo a  $^3\text{He}$  rispetto a HD e a  $\text{H}^3$ . I segnali di corrente relativi ai flussi di ioni sono misurati da due voltmetri che, attraverso la gestione di un *software*, restituiscono il rapporto  $^3\text{He}/^4\text{He}$  strumentale relativo all'analisi in corso. Durante un'analisi vengono generalmente effettuate 50 misure del rapporto isotopico dell'He al termine delle quali il *software* calcola il valore di  $^3\text{He}/^4\text{He}$  al momento dell'introduzione del campione (intercetta a tempo zero). La misura simultanea delle masse 3 e 4 consente una riduzione degli errori analitici. In particolare l'incertezza tipica è di circa l'1% sui campioni con rapporto isotopico nel *range* di quello atmosferico, mentre diventa  $\leq 0.5\%$  sui campioni più ricchi in  $^3\text{He}$ . Le concentrazioni di  $^4\text{He}$  e  $^{20}\text{Ne}$  nei campioni sono calcolate attraverso la comparazione delle altezze massime dei rispettivi picchi in Volt allo spettrometro con quelle ottenute nello *standard* atmosferico analizzato quotidianamente.

I risultati sono riportati in termini di R/Ra (dove R è il rapporto isotopico strumentale dell'elio misurato nel campione e Ra è il rapporto isotopico in atmosfera, uguale a  $1.39 \times 10^{-6}$ ). Tali valori vengono successivamente corretti per la contaminazione atmosferica sulla base della differenza misurata tra il rapporto  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  del campione e quello dell'aria ( $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  aria = 0.318). Gli errori sul R/Ra sono calcolati combinando le incertezze analitiche misurate nell'analisi relativa al campione e quella relativa allo standard.

### 1.4.2 Argon

L'Ar, una volta separato da He e Ne, viene introdotto nello spettrometro di massa (Argus) dotato di 5 collettori per l'analisi simultanea degli isotopi compresi tra massa 36 e 40 (Fig. 13). Tale strumento è il primo in commercio che consente la misura simultanea di tutti gli isotopi dell'Ar. In questo studio sono stati investigati gli isotopi di massa 36, 38 e 40 attraverso dei *detectors* di tipo *Faraday Cup*. Il *software* in dotazione programma 40 cicli di misura e, al termine dell'analisi, restituisce il valore in Volt della massa 36, 38 e 40 al momento dell'introduzione (intercetta a tempo zero). Le concentrazioni di  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$  e  $^{36}\text{Ar}$  nei campioni sono calcolate attraverso la comparazione delle altezze massime dei rispettivi picchi in Volt allo spettrometro con quelle ottenute nello *standard* atmosferico analizzato quotidianamente.

I dati sono elaborati in termini di rapporto  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  e  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  e normalizzati rispetto alla risposta strumentale con lo *standard* atmosferico ( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$  e  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0.1880$ ). Gli errori strumentali sono generalmente  $< 0.1\%$  per il  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  e  $< 0.5\%$  per il  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ .



Figura 12. Spettrometro di massa HELIX MCT.



Figura 13. Spettrometro di massa ARGUS.

## 2. Risultati prove

In questo studio sono stati analizzati una serie di campioni di olivine e pirosseni provenienti da aree vulcaniche differenti al fine di valutare l'effettiva funzionalità del sistema di frantumazione e di analisi. L'obiettivo principale è stato quello di analizzare tali campioni e verificare i risultati ottenuti su prodotti simili già investigati in letteratura per altri studi. Ogni campione è stato analizzato in doppio per testare la riproducibilità dei dati ottenuti.

In particolare, sono stati analizzati campioni di olivine e pirosseni contenuti nelle lave dell'Etna, eruttate nel periodo 2001-2005, ed olivine contenute in uno xenolite proveniente dal Vesuvio. I risultati sono riportati in tabella 1.

Campione	[He] moli/gr	[Ne] moli/gr	[Ar] moli/gr	R/Ra	<sup>4</sup> He/ <sup>20</sup> Ne	Rc/Ra	Err +/-	<sup>40</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar	Err (%)
OI 2001 LV	1.47E-12	1.32E-14	1.64E-11	6.85	111.1	6.86	0.053	305.1	0.023
OI 2001 LV	1.33E-12	1.50E-14	1.84E-11	6.84	88.6	6.87	0.058	305.3	0.018
Cpx 2001 LV	4.97E-13	2.58E-14	1.26E-11	6.52	19.3	6.62	0.065	299.0	0.017
Cpx 2001 LV	6.00E-13	2.18E-14	1.32E-11	6.55	27.5	6.62	0.071	298.6	0.025
OI 2002-2003 N	5.22E-13	1.85E-14	6.88E-12	6.77	28.2	6.84	0.072	310.0	0.053
OI 2002-2003 N	5.68E-13	1.75E-14	8.03E-12	6.78	32.4	6.84	0.096	307.9	0.027
Cpx 2002-2003 N	1.46E-13	1.49E-14	5.22E-12	6.44	9.8	6.64	0.106	303.1	0.037
Cpx 2002-2003 N	1.44E-13	2.09E-14	5.21E-12	6.33	6.9	6.60	0.114	300.7	0.032
OI 2002-2003 S	3.36E-13	3.31E-14	7.89E-12	6.41	10.2	6.60	0.078	-	-
OI 2002-2003 S	3.97E-13	1.22E-14	7.45E-12	6.56	32.6	6.62	0.096	308.0	0.041
Cpx 2002-2003 S	7.68E-14	2.36E-14	8.87E-12	5.92	3.2	6.48	0.116	299.4	0.057
Cpx 2002-2003 S	8.67E-14	3.26E-14	8.61E-12	5.79	2.7	6.48	0.136	298.2	0.028
OI 2004-2005	3.74E-13	8.98E-15	6.65E-12	6.53	41.6	6.58	0.094	309.2	0.035
OI 2004-2005	3.24E-13	8.95E-15	5.08E-12	6.51	36.2	6.56	0.076	308.1	0.041
Xenolite Vesuvio	2.70E-11	1.65E-13	1.67E-11	2.62	163.7	2.63	0.025	305.2	0.032
Xenolite Vesuvio	2.39E-11	1.81E-13	2.00E-11	2.60	132.3	2.60	0.029	303.8	0.028
Etna gas craterici	-	-	-	6.86	703.8	6.86	0.055	354.9	0.055
Vesuvio gas al suolo	-	-	-	2.58	123.9	2.58	0.014	301.3	0.126
AIR				1	0.318			295.5	

**Tabella 1.**

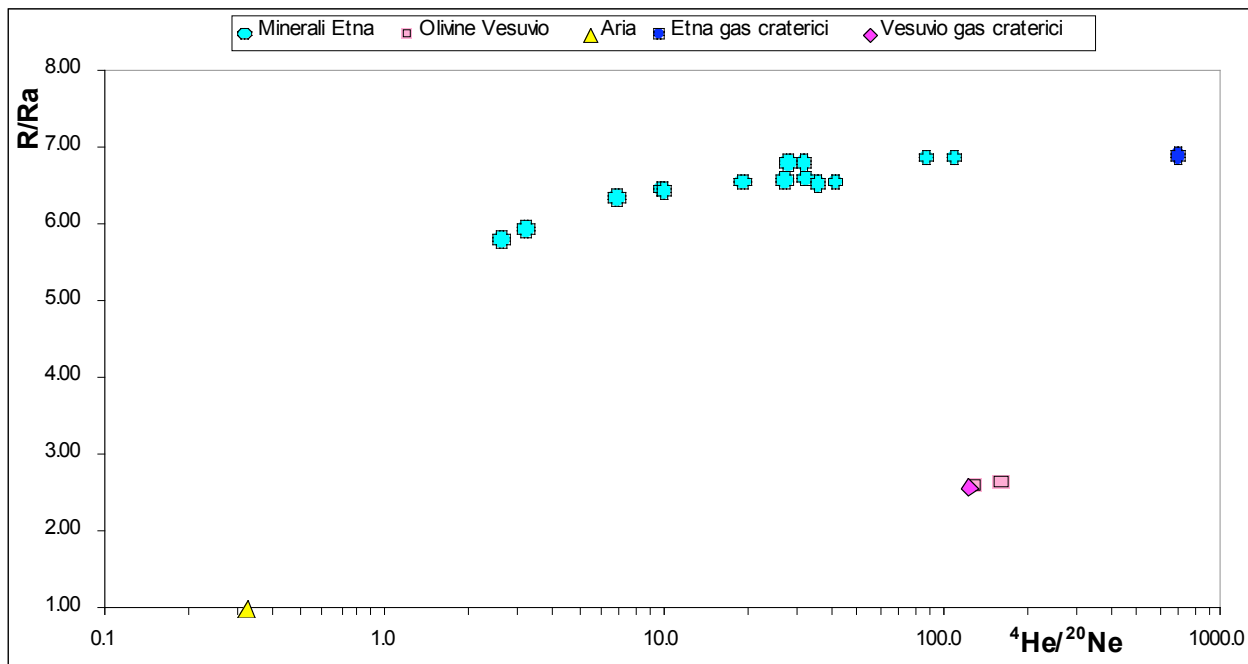
I campioni di olivine e pirosseni dell'Etna hanno mostrato concentrazioni di He variabili in un intervallo di  $10^{-13}$ - $10^{-12}$  mol/gr e contenuti di Ar in un intervallo di  $10^{-12}$ - $10^{-11}$  mol/gr. In particolare, i gas intrappolati nelle olivine hanno mostrato valori di concentrazione di He e Ar sistematicamente più elevati che nei pirosseni cogenetici. Tale variabilità è imputabile al differente contenuto di gas presente nelle inclusioni fluide dei minerali investigati, che si sono cristallizzati, evidentemente, a profondità diverse e in momenti diversi. E' altresì attribuibile al fatto che tali minerali sono stati eruttati da magmi petrologicamente differenti, in periodi anch'essi diversi. In ogni caso, le concentrazioni di He e Ar calcolate sono dello stesso ordine di grandezza di quelle misurate in analoghi prodotti Etnei analizzati in passato da Marty et al. [1994]. I rapporti isotopici  $^3\text{He}/^4\text{He}$  variano tra 6.0 e 6.9 Ra (Fig. 14), mentre i rapporti isotopici  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  ricadono nell'intervallo 298-310. Anche i rapporti isotopici di He e Ar, così come le concentrazioni elementari, sono in linea con i valori ottenuti in precedenti studi su prodotti analoghi [Marty et al., 1994; Nuccio et al., 2008], confermando anche il *marker* isotopico misurato nelle manifestazioni gassose di superficie [Tab. 1; Caracausi et al., 2003; Rizzo et al., 2006; Martelli et al., 2008].

Per quanto riguarda l'analisi delle olivine contenute nello xenolite del Vesuvio, esse hanno dato concentrazioni di He ed Ar di  $2.3$ - $2.7 \cdot 10^{-11}$  e  $1.7$ - $2.1 \cdot 10^{-11}$  mol/gr rispettivamente. Il rapporto isotopico dell'He è di circa 2.6 (Fig. 14), mentre quello dell'Ar è mediamente 304. I risultati ottenuti sono anche essi in accordo con studi precedenti effettuati nella stessa area vulcanica [Graham et al., 1993], ed in linea con quelli ottenuti nelle manifestazioni gassose Vesuviane (Tab. 1; Fig. 14).

Tutti i campioni sono stati analizzati in doppio evidenziando una discreta riproducibilità, anche in

considerazione della variabilità naturale che ci si può aspettare tra una popolazione di minerali e l'altra. Ciò conferma che il sistema di frantumazione, l'analisi e il ricalcolo messo a punto in questo studio si presta bene a questo tipo di investigazione.

La barra d'errore sulle misure del rapporto isotopico dell'He è generalmente inferiore a 0.1 Ra, confermando le potenzialità analitiche del sistema, che è in grado di analizzare piccole quantità di campione con precisione e sensibilità superiori agli altri sistemi in commercio.



**Figura 14.** Comparazione dei risultati ottenuti dall'analisi dei gas emessi in superficie e quelli ottenuti dall'analisi delle inclusioni fluide di olivine provenienti da prodotti eruttati nelle stesse aree vulcaniche.

## Bibliografia

- Caracausi, A., Favara, R., Giammanco, S., Italiano, F., Paonita, A., Pecoraino, G., Rizzo, A., and Nuccio, P.M., (2003). *Mount Etna: Geochemical signals of magma ascent and unusually extensive plumbing system*. *Geophys. Res. Lett.* 30, doi:10.1029/2002GL015463.
- Craig, H., and Lupton, J.E., (1976). *Primordial neon, helium and hydrogen in oceanic basalts*. *Earth Planet. Sci. Lett.* 31, 369–385.
- 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 Planet. Sci. Lett.* 110, 121–131.
- Graham, D.W., Allard, P., Kilburn, C.R.J., Spera, F.J., and Lupton, J.E., (1993). *Helium isotopes in some historical lavas from Mount Vesuvius*. *J. Volcan. Geotherm. Res.* 58, 359-366.
- Hilton, D.R., Hammerschmidt, K., and Friederichsen, H., (1993). *Helium isotope characteristics of Andean geothermal fluids and lavas*. *Earth Planet. Sci. Lett.* 120, 265-282.
- Hilton, D.R., Fisher, T.P., and Marty, B., (2002). *Noble gases and volatile recycling at subduction zones*. In: Porcelli D., Ballantine C.J., Wieler R. Eds., *Noble gases in Cosmochemistry and Geochemistry*. Mineral. Soc. of America, Washington, 319-370.
- Mamyrin, B.A., and Tolstikhin, I.N., (1984). *Helium Isotopes in Nature*. Elsevier, Amsterdam, 273 pp.
- Martelli, M., Nuccio, P.M., Stuart, F.M., Burgess, R., Ellam, R.M., and Italiano, F., (2004). *Helium-strontium isotope constraints on mantle evolution beneath the Roman Comagmatic Province, Italy*. *Earth Planet. Sci. Lett.* 224 (3-4), 295-308.
- Martelli, M., Caracausi, A., Paonita, A., and Rizzo, A., (2008). *Geochemical variations of air-free crater fumaroles at Mt Etna: new inferences for forecasting shallow volcanic activity*. *Geophys. Res. Lett.* 35, LXXXXX, doi:10.1029/2008GL035118.
- Marty, B., Meynier, V., Nicolini, E., Griesshaber, E., and Toutain, J.P., (1993). *Geochemistry of gas emanations: a case study of the Reunion hot spot Indian Ocean*. *Appl. Geochem.* 8, 141-152.
- Marty, B., Trull, T., Lussiez, P., Basile, I., and Tanguy, J.C., (1994). *He, Ar, O, Sr and Nd isotope constraints on the origin and evolution of Mount Etna magmatism*. *Earth Planet. Sci. Lett.* 126, 23-39.
- 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 Planet. Sci. Lett.* 272, 683–690.
- Ozima, M., and Podosek, F.A., (1983). *Noble gas geochemistry*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Patterson, D.B., Farley, K.A., and McInnes, B.I.A., (1997). *Helium isotopic composition of the Tabar-Lihir-Tanga-Feni island arc, Papua New Guinea*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61(12), 2485-2496.
- Rizzo, A., Caracausi, A., Favara, R., Martelli, M., Nuccio, P.M., Paonita, A., Rosciglione, A., and Paternoster, M., (2006). *New insights into magma dynamics during last two eruptions of Mount Etna as inferred by geochemical monitoring from 2002 to 2005*. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7, Q06008, DOI 10.1029/2005GC001175.
- Scarsi, P., (2000). *Fractional extraction of helium by crushing of olivine and clinopyroxene phenocrysts: effects on the  $^3\text{He}/^4\text{He}$  measured ratio*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3751– 3762.
- Shaw, A.M., Hilton, D.R., Fisher, T.P., Walker, J.A., and De Leeuw, G.A.M., (2006). *Helium isotope variations in mineral separates from Costa Rica and Nicaragua: Assessing crustal contribution, timescale variations and diffusion-related mechanisms*. *Chem. Geol.* 230, 124-139.
- 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 Planet. Sci. Lett.* 177, 273-285.





**Coordinamento editoriale e impaginazione**

Centro Editoriale Nazionale | INGV

**Progetto grafico e redazionale**

Laboratorio Grafica e Immagini | INGV Roma

© 2008 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**