

G. BERTI (*), R. CARRARA (**), G. CORTECCI (*)

PROBLEMI CONNESSI ALLA MISURA IN DINAMICA
DELLA COMPOSIZIONE ISOTOPICA
DELL'ARGON NEI FLUIDI GEOTERMICI

Riassunto — È stata determinata la frazione di eccesso di ^{40}A radiogenico in campioni di argon separati da due fluidi geotermici del campo di Larderello, sulla base di misure delle abbondanze degli isotopi di massa 40 e 36 presenti nel gas. Esse sono state ottenute per analisi spettrometrica in dinamica e sono risultate affette da errori sistematici. Viene presentato un criterio di elaborazione dei risultati che permette di migliorarne la significatività.

Abstract — *Problems related to the dynamic mode measurement of the isotopic composition of Argon from geothermal fluids.* The ^{40}A radiogenic fraction excess in the argon from two steam jets of the Larderello geothermal field was determined by measuring the ^{40}A and ^{36}A abundances in the gas. These abundances were measured by spectrometric analysis in dynamic mode and appear to be affected by systematic errors. We present a method of data processing to improve the experimental significance of the obtained isotopic values.

Key words — Argon, isotopic composition, geothermal fluids, dynamic spectrometry, data processing.

INTRODUZIONE

È noto che le acque dei fluidi geotermici di Larderello sono di origine meteorica (CRAIG, 1963). Tuttavia, il rapporto fra le abbondanze isotopiche $^{40}\text{A}/^{36}\text{A}$ dell'argon in essi contenuto risulta maggiore di quello atmosferico (FERRARA et al., 1963). L'eccesso in ^{40}A è verosimilmente dovuto all'apporto di argon radiogenico ($^{40}\text{A}_p$)

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa.

(**) Dipartimento di Fisica, Università di Pisa.

per decadimento radioattivo del ^{40}K presente nel basamento scistoso-quarzitico. La conoscenza delle variazioni nel tempo e nello spazio dell'eccesso di ^{40}A nei fluidi di Larderello è di sicuro interesse nell'ambito di una valutazione dell'evoluzione idrologica del sistema geotermico. Infatti, le variazioni temporali dell'eccesso di ^{40}A possono essere utilizzati per stimare la quantità di fluido nel serbatoio in tempi diversi e, quindi, per valutare i tempi di residenza nel sottosuolo del fluido stesso (FERRARA et al., 1963). Inoltre, processi di diluizione dei fluidi ad opera di acque meteoriche di infiltrazione recente potrebbero essere evidenziati abbinando misure di eccesso di argon radiogenico a misure del contenuto di altri componenti quali il ^{222}Rn (D'AMORE et al., 1976). Per i motivi sopra esposti, è stata intrapresa alcuni anni fa una ricerca che si propone la determinazione dell'eccesso di ^{40}A nei fluidi di Larderello (BERTI et al., 1979).

LA FRAZIONE DI ECCESSO DI ARGON RADIOGENICO

In un fluido geotermico l' ^{40}A può essere di origine atmosferica e radiogenica, mentre l' ^{36}A è esclusivamente di origine atmosferica. Quindi, la frazione di argon radiogenico in un fluido è costituito da ^{40}A ed esprimibile come:

$$\varepsilon = \frac{A_r}{A_{\text{tot}}} = \frac{{}^{40}\text{A}_r}{{}^{40}\text{A}_r + {}^{40}\text{A}_{\text{af}} + {}^{36}\text{A}_{\text{af}}} \quad (1)$$

in cui i suffissi r ed af indicano, rispettivamente, le componenti di origine radiogenica ed atmosferica nel fluido. La (1) non è una definizione operativa di ε , perché ovviamente la quantità di $^{40}\text{A}_r$ non può essere misurata direttamente. Essa può essere resa operativa nella forma.

$$\varepsilon = \frac{R_f - R_{\text{af}}}{R_f + 1} \quad (2)$$

in cui

$$\varepsilon = \left(\frac{{}^{40}\text{A}}{{}^{36}\text{A}_a} \right)_f \quad \text{e} \quad R_{\text{af}} = \left(\frac{{}^{40}\text{A}_a}{{}^{36}\text{A}_a} \right)_{\text{af}}$$

sono i rapporti delle abbondanze isotopiche nel fluido f. Sia R_f che R_{af} possono essere determinati sperimentalmente, in quanto

^{36}A è esclusivamente di origine atmosferica e il rapporto R_{af} è quindi uguale a quello dell'argon atmosferico ($^{40}\text{A}_a/^{36}\text{A}_a = 295.5$) e, come tale, misurabile a partire da campioni d'aria. Sostituendo nella (2) si ottiene:

$$\varepsilon = \frac{{}^{40}\text{A}_f {}^{36}\text{A}_a - {}^{40}\text{A}_a {}^{36}\text{A}_f}{\text{A}_f {}^{36}\text{A}_f + {}^{36}\text{A}_f {}^{36}\text{A}_a} \quad (3)$$

che esprime l'eccesso di $^{40}\text{A}_r$ in funzione delle abbondanze isotopiche misurabili direttamente. Dato che nel nostro caso le grandezze che compaiono nella 2 e 3 sono indipendenti, l'errore su ε risulta uguale rispettivamente a:

$$\Delta\varepsilon = \frac{R_{af} + 1}{(R_f + 1)^2} \Delta R_f - \frac{1}{R_f + 1} \Delta R_{af} \quad (4)$$

e

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon = & \frac{{}^{36}\text{A}_f ({}^{40}\text{A}_a + {}^{36}\text{A}_a)}{{}^{36}\text{A}_a ({}^{40}\text{A}_f + {}^{36}\text{A}_f)^2} \Delta {}^{40}\text{A}_f - \frac{{}^{36}\text{A}_f}{{}^{36}\text{A}_a ({}^{40}\text{A}_f + {}^{36}\text{A}_f)} \Delta {}^{40}\text{A}_a - \\ & - \frac{{}^{40}\text{A}_f ({}^{40}\text{A}_a + {}^{36}\text{A}_a)}{{}^{36}\text{A}_a ({}^{40}\text{A}_f + {}^{36}\text{A}_f)^2} \Delta {}^{36}\text{A}_f + \frac{{}^{40}\text{A}_a {}^{36}\text{A}_f}{({}^{36}\text{A}_a)^2 ({}^{40}\text{A}_f + {}^{36}\text{A}_f)} \Delta {}^{36}\text{A}_a \end{aligned} \quad (5)$$

ANALISI ISOTOPICHE

I campioni di fluido analizzati sono stati purificati all'atto del campionamento da H_2S , CO_2 e vapore acqueo, e sono costituiti essenzialmente da N_2 , CH_4 e A. L'analisi gas-cromatografica di un campione (Lago 7; data di prelevamento 31.1.1966) ha dato la seguente composizione chimica percentuale:

N_2	73.5	±	1.5
A + O_2	.9	±	.1
CH_4	25.5	±	1.5
CO	.2	±	.1
H_2	.3	±	.1

La purificazione dell'argon da sottoporre all'analisi spettrometrica è stata effettuata seguendo la procedura di FERRARA et al. (1963). Per una descrizione dettagliata dell'apparecchiatura usata e delle procedure di analisi, vedasi BERTI et al. (1979).

A seguito dei risultati, piuttosto incoraggianti, ottenuti a carico di porzioni di aria che costituiscono lo standard di riferimento, con valori di $^{40}\text{A}/^{36}\text{A} = 294.4 \pm 1.8$, sono stati analizzati due fluidi geotermici relativi ai pozzi Gabbro 7 (data di campionamento 30.12.1965) e Lago 6 (data di campionamento 31.1.1966), i quali, per la loro localizzazione rispettivamente a NE e a SE del bacino di Larderello, avrebbero dovuto essere caratterizzati da contenuti in $^{40}\text{A}_r$ apprezzabilmente diversi.

ESAME DEI RISULTATI

I risultati ottenuti per il campione di flusso Gabbro 7 sono riportati in Tab. 1.

I valori dei rapporti isotopici (R), con i loro errori, relativi alle serie di misura eseguite e i diagrammi di frequenza parziale e totale degli stessi sono riportati in Fig. 1. Essi risultano compresi fra 293 e 319, con un addensamento di valori intorno a 303. Analoga situazione si osserva in Tab. 2 e Fig. 2 per lo standard atmosferico. I valori di R risultano compresi tra 280 e 317, con un addensamento attorno a 293. Il valore di ϵ , calcolato mediante la relazione (2), risulta uguale a 0.033 (3,3%), con una precisione del 24%. L'analisi di un'altra porzione del campione Gabbro 7 ha dato risultati notevolmente diversi (Tab. 3 e Fig. 3). Si nota: a) una diminuzione progressiva e marcata dei valori di R nel corso delle due serie di misure eseguite; b) i valori di R si distribuiscono su un ampio intervallo dando luogo a due insieme di valori. La diminuzione dei valori di R è molto probabilmente imputabile ad un processo di frazionamento isotopico, connesso con la marcata diminuzione di pressione del gas osservata nel corso dell'analisi ed i cui effetti risultano più accentuati a carico della specie di massa maggiore (^{40}A). Ovviamente, in questo caso i dati di R non possono essere in alcun modo utilizzati per il calcolo dell'eccesso di argon radiogenico. Il calo di pressione è riconducibile al fatto che, non essendo nota a priori la quantità di gas a disposizione per l'analisi, essa è risultata insufficiente relativamente alle caratteristiche tecnico-operative del sistema d'ingresso allo spettrometro di massa e alla geometria del sistema di analisi dello spettrometro stesso. La bassa precisione (24%) riscontrata nel calcolo di ϵ per il campione Gabbro 7, ci ha indotti a migliorare il processo

TABELLA 1 - Intensità di massa e rapporti isotopici del campione Gabbro 7.

^{40}A	^{36}A	R
918 \pm 3	2.97 \pm 0.04*	309 \pm 5
881 \pm 4	2.88 \pm 0.04*	306 \pm 5
872 \pm 5	2.8 \pm 0.05*	311 \pm 8
866 \pm 5	2.79 \pm 0.05*	310 \pm 8
862 \pm 5	2.77 \pm 0.05*	311 \pm 8
853 \pm 4	2.79 \pm 0.05*	306 \pm 8
866 \pm 2	2.88 \pm 0.04*	301 \pm 5**
860 \pm 2	2.88 \pm 0.04*	299 \pm 5**
848 \pm 2	2.79 \pm 0.04*	304 \pm 5**
842 \pm 2	2.78 \pm 0.04*	303 \pm 5**
834 \pm 2	2.78 \pm 0.04*	300 \pm 5**
829 \pm 2	2.70 \pm 0.04*	305 \pm 5**
819 \pm 3	2.75 \pm 0.04*	298 \pm 5
813 \pm 2	2.7 \pm 0.04*	301 \pm 5
805 \pm 2	2.6 \pm 0.04*	307 \pm 5
798 \pm 2	2.6 \pm 0.04*	307 \pm 5
792 \pm 2	2.61 \pm 0.04*	303 \pm 5
1045 \pm 3	3.47 \pm 0.03	301 \pm 3
1014 \pm 3	3.37 \pm 0.03	301 \pm 3
985 \pm 3	3.26 \pm 0.03	302 \pm 3
955 \pm 3	3.14 \pm 0.03	304 \pm 3
935 \pm 3	3.13 \pm 0.03	299 \pm 3
912 \pm 2	3.03 \pm 0.03	301 \pm 3
890 \pm 2	2.99 \pm 0.03	298 \pm 3
1049 \pm 2	3.45 \pm 0.03	304 \pm 3
1023 \pm 2	3.45 \pm 0.03	305 \pm 3
1003 \pm 2	3.28 \pm 0.03	306 \pm 3
980 \pm 3	3.16 \pm 0.03	310 \pm 4
953 \pm 2	3.13 \pm 0.03	305 \pm 4
935 \pm 3	3.04 \pm 0.03	308 \pm 4
1028 \pm 3	3.36 \pm 0.03	306 \pm 3
1009 \pm 2	3.30 \pm 0.03	306 \pm 3
979 \pm 2	3.20 \pm 0.03	306 \pm 3
966 \pm 2	3.13 \pm 0.03	309 \pm 4
943 \pm 2	3.08 \pm 0.03	306 \pm 4

Condizioni iniziali:

pressione: 1.8×10^{-7} torr (testa B.A.), 10^{-8} torr (I. pump)

sorgente: 50 μA (trap), 1V (i.r.); (**) 1.02V (i.r.) (i.r. = ion repeller)

valvola micrometrica 233.5

zeri: 0.02 (scala 10), 2 (scala 1000)

(*) -0.41 (scala 10), 2 (scala 1000)

fondo: 1.15 (^{40}A)

pressione iniziale di misura 4×10^{-7}

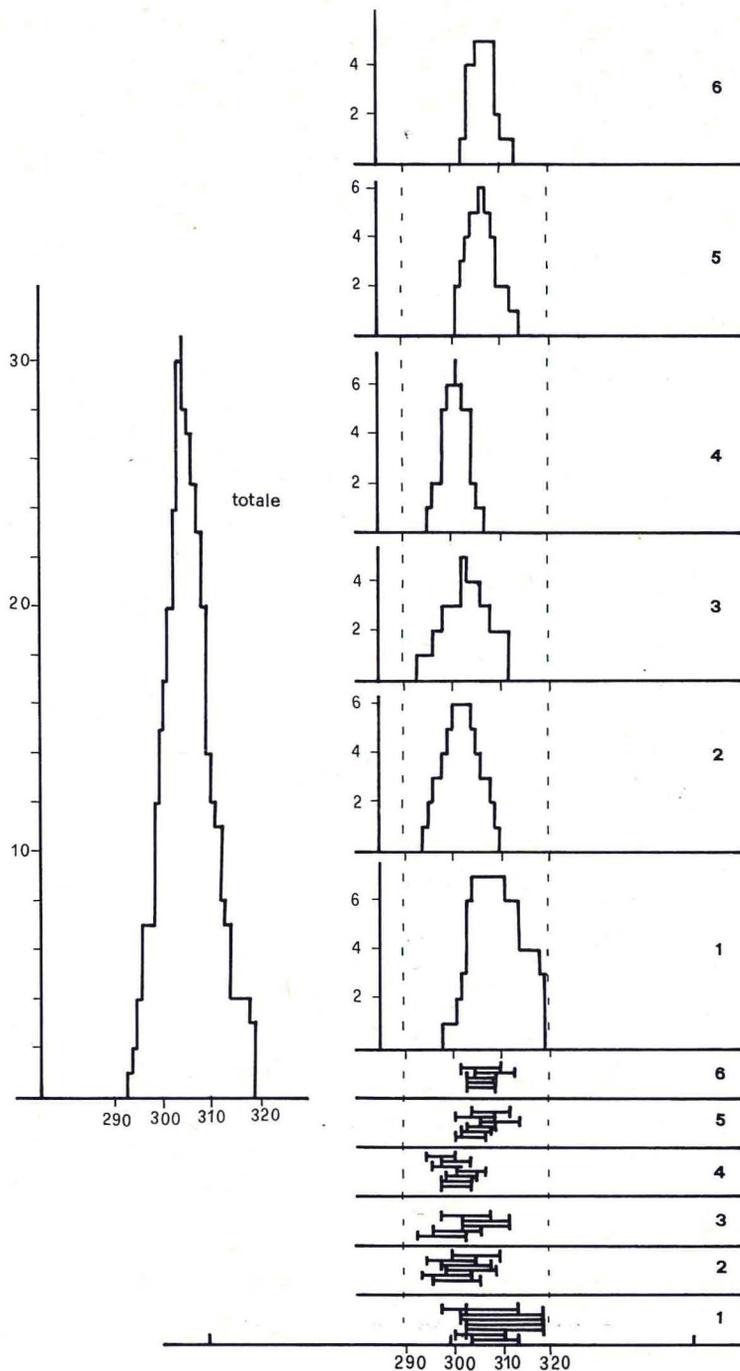


Fig. 1 - Rapporti $^{40}\text{A}/^{36}\text{A}$ del campione Gabbro 7 relativi a più serie di misure: istogrammi di frequenza e valori misurati con il loro errore (—).

TABELLA 2 - Intensità di massa e rapporti isotopici dello standard atmosferico relativo al campione Gabbro 7.

^{40}A	^{36}A	R
918 \pm 3	3.22 \pm 0.02	292 \pm 2
912 \pm 2	3.02 \pm 0.02	302 \pm 2
898 \pm 3	3.02 \pm 0.04	297 \pm 4
885 \pm 3	2.95 \pm 0.03	300 \pm 4
874 \pm 3	2.94 \pm 0.02	297 \pm 2
866 \pm 2	2.90 \pm 0.03	299 \pm 3
863 \pm 2	2.88 \pm 0.03	300 \pm 3
892 \pm 3	3.05 \pm 0.02	293 \pm 2
828 \pm 1	2.94 \pm 0.03	282 \pm 2
808 \pm 2	2.83 \pm 0.02	286 \pm 2
924 \pm 2	2.94 \pm 0.02	314 \pm 3
894 \pm 2	2.88 \pm 0.03	310 \pm 3
889 \pm 4	3.06 \pm 0.02	291 \pm 2
860 \pm 2	2.98 \pm 0.02	289 \pm 2
839 \pm 2	2.93 \pm 0.02	286 \pm 2
907 \pm 2	3.07 \pm 0.03	295 \pm 3
853 \pm 2	2.93 \pm 0.03	291 \pm 3
829 \pm 2	2.86 \pm 0.02	290 \pm 2
831 \pm 2	2.89 \pm 0.02	288 \pm 2
826 \pm 2	2.71 \pm 0.02	305 \pm 2
827 \pm 2	2.81 \pm 0.02	294 \pm 2
822 \pm 2	2.82 \pm 0.02	292 \pm 2
819 \pm 2	2.80 \pm 0.02	293 \pm 2

Condizioni iniziali:

pressione: 2.1×10^{-7} torr (testa B.A.), 10^{-8} torr (I. pump)

sorgente: 50 μA (trap), 1V (ion repeller)

valvola micrometrica 231.5

zeri: -0.06 (scala 10), 2 (scala 1000)

fondo: 1.2 (^{40}A)

pressione iniziale di misura da 3.4×10^{-7} a 4.4×10^{-7}

di elaborazione dei dati, esaminando direttamente le distribuzioni delle abbondanze isotopiche delle due specie in questione e relative alle serie di misure effettuate. Questa procedura ci ha permesso di assegnare alle abbondanze isotopiche valori statisticamente più significativi. Essi sono risultati:

$$^{40}\text{A} = 869 \pm 9$$

$$^{36}\text{A} = 2.77 \pm 0.08$$

da cui risulta:

$$R = 313 \pm 13$$

(6)

Per lo standard atmosferico attraverso lo stesso procedimento si ricavano i valori:

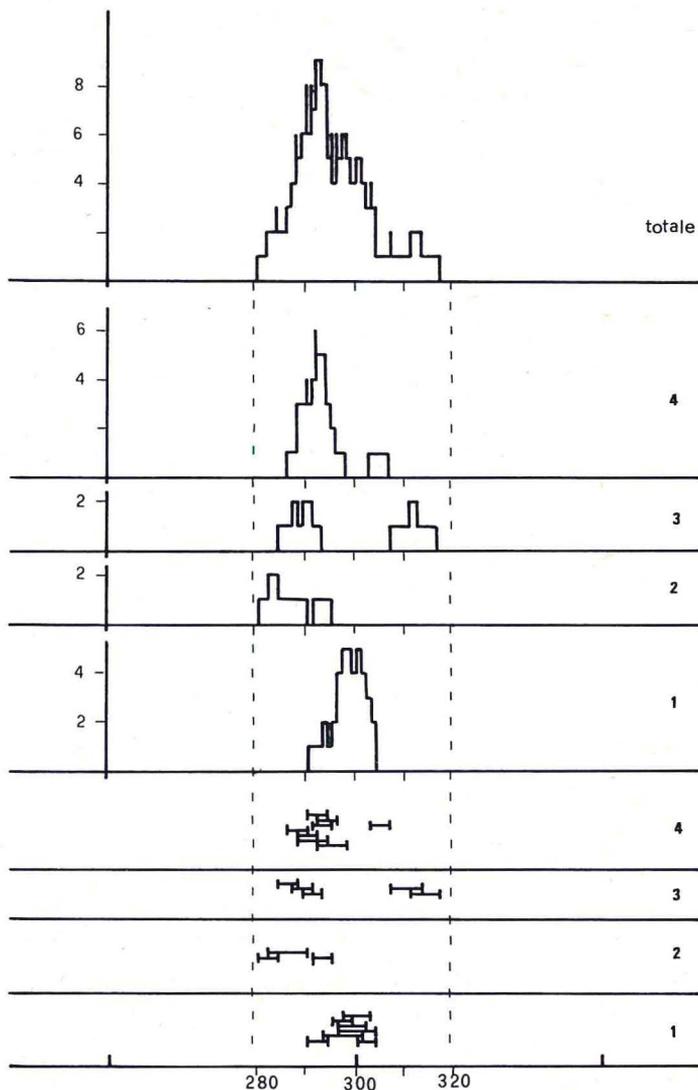


Fig. 2 - Rapporti $^{40}\text{A}/^{36}\text{A}$ dello standard atmosferico relativo al campione Gabbro 7. Tali rapporti si riferiscono a più serie di misure: istogrammi di frequenza e valori misurati con il loro errore (—).

TABELLA 3 - Intensità di massa e rapporti isotopici di una seconda porzione del campione Gabbro 7.

^{40}A	^{36}A	R
948 \pm 2	3.18 \pm 0.02	298 \pm 3
913 \pm 2	2.96 \pm 0.03	308 \pm 4
882 \pm 3	2.95 \pm 0.02	299 \pm 3
799 \pm 2	2.6 \pm 0.02	307 \pm 3
771 \pm 3	2.49 \pm 0.03	310 \pm 5
741 \pm 2	2.53 \pm 0.02	293 \pm 3
729 \pm 3	2.5 \pm 0.03	292 \pm 5
702 \pm 3	2.43 \pm 0.03	289 \pm 5
670 \pm 5	2.28 \pm 0.03	294 \pm 5
630 \pm 4	2.27 \pm 0.03	278 \pm 5
608 \pm 3	2.13 \pm 0.03	286 \pm 5
846 \pm 3	2.63 \pm 0.03	322 \pm 5
763 \pm 3	2.40 \pm 0.03	318 \pm 5
697 \pm 3	2.18 \pm 0.03	320 \pm 6
652 \pm 3	2.05 \pm 0.02	318 \pm 5
595 \pm 3	1.90 \pm 0.02	313 \pm 5
552 \pm 2	1.74 \pm 0.03	317 \pm 7
399 \pm 2*	1.43 \pm 0.03*	279 \pm 7
338 \pm 4*	1.17 \pm 0.03*	289 \pm 11

Condizioni iniziali:

pressione: 1.4×10^{-7} torr (testa B.A.), 10^{-7} torr (I. pump)

sorgente: 50 μA (trap), 1V (ion repeller)

valvola micrometrica 236.5

zeri: 0.02 (scala 10), 2 (scala 1000)

fondo: 2.2 (^{40}A)

(*) pressione iniziale in rapida diminuzione

$$^{40}\text{A} = 829 \pm 8$$

$$^{36}\text{A} = 2.9 \pm 0.1$$

da cui risulta:

$$R = 286 \pm 14$$

(7)

Il valore di ϵ , ricavato mediante la (2), risulta 0.086 con una precisione dell'11%. Una precisione migliore e pari all'8.7%, si ottiene calcolando mediante la (3). In questo caso l'eccesso di ^{40}A radiogenico risulta uguale all'8.9%.

L'analisi del campione prelevato dal pozzo Lago 6, eseguita mediante registrazione su carta dei picchi di intensità delle due specie isotopiche, ha dato i seguenti valori medi:

$$\begin{aligned}
 {}^{40}\text{A} &= 1729 \pm 144 \\
 {}^{36}\text{A} &= 5.9 \pm 0.9 \\
 \text{R} &= 296 \pm 15
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

L'analisi di tre standard atmosferici eseguita nello stesso modo ha dato i seguenti risultati medi:

$$\begin{aligned}
 {}^{40}\text{A} &= 1894 \pm 133 \\
 {}^{36}\text{A} &= 6.9 \pm 0.6 \\
 \text{R} &= 274 \pm 7
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Il valore di R per lo standard atmosferico risulta notevolmente più basso del valore reale e dei valori misurati nel corso dell'analisi del campione Gabbro 7. Tuttavia, la buona riproducibilità del-

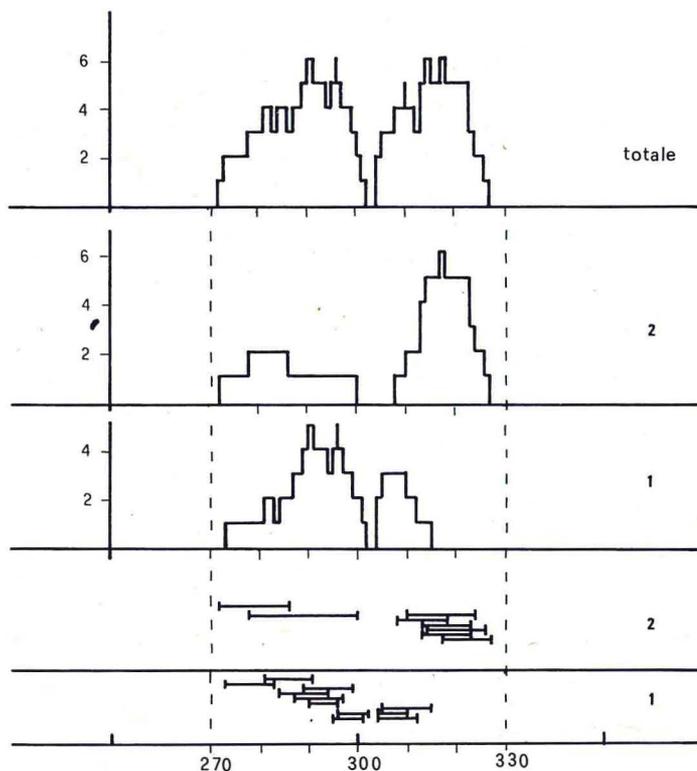


Fig. 3 - Rapporti ${}^{40}\text{A}/{}^{36}\text{A}$ di una seconda porzione del campione Gabbro 7. Essi sono relativi a più serie di misure: istogrammi di frequenza e valori misurati con il loro errore (—).

la misura suggerisce che le condizioni strumentali durante l'analisi del campione e dello standard dovrebbero essere state molto simili. In tale ipotesi e sulla base della (2), l'eccesso di argon radiogenico risulta pari al 7% con una precisione della misura del 16%. Tale precisione è stata calcolata considerando lo scarto medio delle misure.

CONCLUSIONI

Relativamente al campione Gabbro 7, l'elaborazione statistica dei dati ha portato a valori di eccesso di argon radiogenico diversi a seconda dei criteri impiegati, e pari al 3.3% e 8.9%. La precisione ottenuta mediante l'elaborazione qui presentata è migliore di quella che si ottiene calcolando la frazione di eccesso dai rapporti isotopici desunti dai diagrammi di Fig. 1 e 2. Sulla base di quanto abbiamo osservato nel corso delle analisi eseguite, l'esame in dinamica sembra aumentare la differenza di comportamento fluidodinamico delle due specie isotopiche in questione e risulta quindi particolarmente critico per strumenti a monocollettore quale quello usato, in cui la commutazione per la ricezione e la focalizzazione delle differenti masse viene eseguita manualmente.

BIBLIOGRAFIA

- BERTI G., CORTECCI G., LEONE G., Pochini A. (1979) - Prospezione dell'Argon radiogenico nei fluidi del bacino geotermico di Larderello. *Atti del I Seminario Informativo delle Unità Operative del CNR: P.F. Energetica, Sottoprogetto Energia Geotermica*, Roma 12-18 dicembre 1979.
- CRAIG H. (1963) - The Isotopic Geochemistry of Water and Carbon in Geothermal Areas. *Nuclear Geology of Geothermal Areas*, Ed. E. Tongiorgi, Spoleto 9-13 settembre 1963.
- D'AMORE F., FERRARA G.C., NUTI S., SARBOUX J.C. (1976) - Variations in Randon-222 content and its implications in a geothermal field. *Int. Cong. Thermal waters, Geothermal Energy and Volcanism of the Mediterranean Area*, Athens 1976.
- FERRARA G., GONFIANTINI R., PISTOIA P. (1963) - Isotopic composition of Argon from steam jets of Tuscany. *Nuclear Geology on Geothermal areas*, Ed. E. Tongiorgi, Spoleto 9-13 settembre 1963.
- LEVINSON A.A. (1974) - Appendix C: Worked Statistical Examples. *Introduction to Exploration Geochemistry*, Applied Publishing Ltd. Wilmette Illinois USA 561-562.