

Studio chimico ed isotopico della solfatara di Pozzuoli: ipotesi sull'origine e sulle temperature profonde dei fluidi

LUCA BOLOGNESI, PIETRO NOTO, SERGIO NUTI

Istituto Internazionale per le Ricerche Geotermiche del C.N.R., Piazza Solferino 2, 56100 Pisa

RIASSUNTO. — Studi di geochimica tradizionale ed isotopica effettuati sui fluidi emessi alla Solfatara di Pozzuoli hanno permesso di trarre conclusioni nuove ed interessanti sulla genesi dei fluidi stessi e sulle temperature profonde.

Dalla composizione isotopica del vapore si è dedotto che questo si origina per ebollizione di acqua meteorica già fortemente interagita con le rocce e rimasta nel sottosuolo per oltre 30 anni. Questa conclusione capovolge quanto precedentemente accettato in letteratura e cioè che il vapore si originasse da acqua di mare contenuta nelle vulcaniti; viene inoltre ipotizzato che le aree di ricarica siano rappresentate dagli affioramenti calcarei presenti nella regione. Sulla base della composizione isotopica del carbonio si ritiene che l'anidride carbonica derivi essenzialmente dal termometamorfismo di rocce carbonatiche marine con apporti di anidride carbonica di origine magmatica. L'azoto e l'elio sono chiaramente di origine non atmosferica, dati i loro elevatissimi rapporti con l'argon, prodotto a sua volta in gran parte da processi radiogenici.

L'applicazione di geotermometri chimici a gas ed isotopici ha permesso di ipotizzare distinti intervalli di temperatura attribuibili a diversi ambienti profondi e concordanti con le misure effettuate nei pozzi geotermici della zona.

Parole chiave: geochimica, geotermia, geotermometria, isotopi, gas.

CHEMICAL AND ISOTOPIC STUDY OF POZZUOLI SOLFATARA: HYPOTHESIS ABOUT FLUID'S ORIGIN AND DEEP TEMPERATURES

ABSTRACT. — Traditional and isotopic geochemical studies conducted on the fluids from Pozzuoli Solfatara have led to new and interesting conclusions with regard to the origins of the fluids and their deep temperatures. The isotopic composition of the steam suggests that the latter is the result of the boiling of meteoric water that has previously interacted with the rocks and remained in the underground for more than 30 years. This conclusion is in total contradiction to the theory previously

held valid in the literature that this steam was originally seawater within the volcanites. The recharge areas are identified in the limestone units existing in the region. On the basis of the carbon isotopic composition, the carbon dioxide would appear to derive mainly from the thermometamorphism of marine carbonates, with some carbon dioxide of magmatic origin. Nitrogen and helium are clearly of non-atmospheric origin, considering their very high ratios with argon, which is mostly the result of radiogenic processes. Application of gas chemical and isotopic geothermometers has led to the definition of several different temperature intervals for different depth intervals, in agreement with the data obtained through measurements in the geothermal boreholes in this zone.

Key words: geochemistry, geothermics, geothermometry, isotopes, gas.

Introduzione

L'area dei Campi Flegrei è un distretto fumarolico attivo collocato su uno horst di direzione antiappenninica, NE-SW. Questa struttura ospita due complessi vulcanici: Ischia a Sud-Ovest ed appunto i Campi Flegrei a Nord-Est. L'ultima eruzione vulcanica in quest'area fu quella del 1538 che originò Monte Nuovo; gli studi vulcanologici, petrologici e geofisici finora condotti indicano che l'attività vulcanica dei Campi Flegrei è alimentata da una camera magmatica che si trova sotto l'abitato di Pozzuoli (ARMIENTI et al., 1983; ARMIENTI et al., 1984).

La parte superiore della sequenza litostrografica (600-900 m) è composta da rocce vulcaniche che sono andate soggette a processi di alterazione idrotermale con conse-

guente argillificazione; queste rocce agiscono quindi da copertura impermeabile mentre le formazioni più profonde, rappresentate da alternanze fratturate di lava e tufi, hanno caratteristiche tali da costituire un serbatoio. La forte anomalia termica crea alte temperature nel serbatoio, provocando la separazione delle masse di gas e di vapore da quella del liquido. I sistemi di fratture radiali e circolari esistenti in gran numero nell'area dei Campi Flegrei facilitano l'ascesa dei fluidi geotermici che appaiono in superficie sotto forma di fumarole e sorgenti calde. Dal luglio 1982 quest'area è stata interessata da un sollevamento verticale del suolo ($2 \div 3$ mm al giorno), seguito, a partire dai primi mesi del 1983, da un marcato aumento dell'attività sismica; questa fase a notevole intensità è quindi proseguita durante quasi tutto il 1984.

Studi di geochimica isotopica nell'area flegrea sono stati fatti per la prima volta negli anni '70 (BALDI et al., 1975; CORTECCI et al., 1978). Nel novembre 1982 si sono ricominciati gli studi in questa zona con l'intento di aumentare le conoscenze sui processi chimico-fisici che determinano il fenomeno dell'attività solfatarica. In particolare questi studi si ripromettevano di:

- 1) determinare l'origine dei fluidi;
- 2) accertare se in profondità esistono condizioni di equilibrio chimico e/o isotopico;
- 3) a quali temperature questi equilibri sono ipotizzabili.

A più riprese nel corso di tre anni abbiamo fatto analisi chimiche dei gas ed isotopiche dei gas e delle condense di vapore delle manifestazioni fumaroliche presenti nella Solfatarà di Pozzuoli. Dapprima è stata studiata la fumarola denominata convenzionalmente « Forum Vulcani » o « Soffione » (NUTI et al., 1983; NOTO et al., 1984; NUTI et al., 1985); dopo il collasso di questa gli studi sono proseguiti sulla manifestazione, a poche decine di metri, detta « Bocca Grande ».

Metodi di campionamento ed analisi

L'analisi chimica dei componenti gassosi nei fluidi geotermici in uso presso l'I.I.R.G.

viene effettuata su due tipi diversi di campioni, ciascuno prelevato consecutivamente almeno tre volte: il gas « totale » secco, il quale contiene tutte le specie gassose presenti in origine, ed il gas « residuo », che risulta arricchito in alcuni componenti. Per la raccolta del campione di gas totale, al fluido captato dalla manifestazione vengono fatte attraversare due trappole in serie immerse in una miscela refrigerante di alcool e ghiaccio secco alla temperatura di -80°C ; in questa fase si ha la separazione del vapore mentre i gas si raccolgono in un portacampioni. Per il prelievo del campione di gas residuo, il fluido viene invece raccolto direttamente in portacampioni di circa 250 cc di volume contenenti da 50 a 100 cc di una soluzione 4N di NaOH; la CO_2 e l' H_2S , che alla Solfatarà rappresentano circa il 99 % del gas secco, reagiscono con l'NaOH ed i rimanenti risultano perciò arricchiti in media più di cento volte.

TABELLA 1

Caratteristiche di lavoro per l'analisi gas-cromatografica — Work parameters for the gas-cromatographic analyses

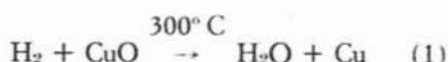
Gas da determinare	Gas di trasporto	Tipo di colonna gascromatografica	$t(^{\circ}\text{C})$ della colonna gascromatografica
N_2, CH_4	He	setacci molecolari 5Å da 2 metri	70 - 90
Ar, O_2	He	setacci molecolari 5Å da 2 metri	-40
He, H_2	Ar o N_2	setacci molecolari 5Å da 5,3 metri	35

L'analisi dei componenti il gas residuo viene effettuata mediante un gas-cromatografo Perkin-Elmer mod. 3920 con integratore digitale, usando i parametri di tabella 1. La CO_2 e l' H_2S vengono determinati per via umida nella soluzione di NaOH con la quale hanno reagito: la concentrazione della prima si calcola titolando con HCl da pH 8,25 a pH 3,80 una parte della soluzione, mentre l' H_2S si determina aggiungendo al campione una quantità nota di I_2 e titolandone l'eccesso con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. L'analisi gascromatografica del campione di gas totale permette una verifica delle concentrazioni di questi due componenti. Determinata la quantità totale delle specie gassose, per differenza si ricava la quantità in peso di acqua e quindi il rapporto gas/vapore.

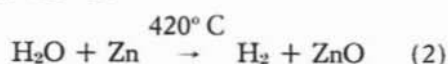
Sui campioni prelevati sono state eseguite

misure di composizione isotopica. Sul vapore condensato a -80°C si determinano le composizioni isotopiche dell'idrogeno e dell'ossigeno, mentre sul gas secco opportunamente purificato viene eseguita la determinazione della composizione isotopica del carbonio e dell'ossigeno della CO_2 ; la composizione isotopica del CH_4 e dell' H_2 viene determinata sul campione di gas residuo.

La separazione dell'idrogeno si ottiene facendo passare i gas sopra CuO a 300°C , secondo la reazione:



L'acqua prodotta viene fatta reagire con zinco a 420°C :



La composizione isotopica dell'idrogeno così ottenuto viene quindi determinata mediante spettrometria di massa.

Per determinare la composizione isotopica del metano il gas residuo, privato dell'idrogeno col metodo sopra descritto, viene fatto fluire su CuO a 820°C , facendo avvenire la reazione:



Misurando il $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 così ottenuta si ottiene la composizione isotopica del car-

TABELLA 2

Composizione chimica del gas secco della Solfatara Forum Vulcani di Pozzuoli in % in volume, rapporti gas/vapore in moli gas/moli H_2O , percentuali (in moli) di acqua nel fluido totale — Chemical composition of the dry gas in Forum Vulcani Solfatara, Pozzuoli, in % by vol., gas/steam ratios in moles gas/moles H_2O , percentage (in moles) of water in the total fluid

	CO_2	H_2S	N_2	H_2	CH_4	$\text{Ar}(\times 10^4)$	$\text{He}(\times 10^4)$	g/v	H_2O
01/03/1983	98.2	0.99	0.32	0.22	0.034	4.3	1.6		
04/03/1983	98.3	0.98	0.29	0.20	0.031	3.9	1.4		
29/03/1983	98.5	0.76	0.28	0.19	0.029	3.4	7.2	0.165	85.84
13/04/1983	98.8	0.70	0.29	0.20	0.030	4.0	6.8	0.179	84.82
03/05/1983	98.0	0.92	0.27	0.19	0.031	3.0	8.0	0.185	84.39
11/09/1983	98.7	0.63	0.27	0.17	0.032	3.0	8.3	0.159	86.28
24/11/1983	98.9	0.57	0.26	0.16	0.026	4.5	6.0	0.151	86.88
15/05/1984	98.9	0.51	0.43	0.14	0.010	28.0	13.0	0.358	76.63

TABELLA 3

Composizione chimica del gas secco della Solfatara Bocca Grande di Pozzuoli in % in volume, rapporti gas/vapore in moli gas/moli H_2O , percentuali (in moli) di acqua nel fluido totale — Chemical composition of the dry gas in Bocca Grande Solfatara, Pozzuoli, in % by vol., gas/steam ratios in moles gas/moles H_2O , percentage (in moles) of water in the total fluid

	CO_2	H_2S	N_2	H_2	CH_4	$\text{Ar}(\times 10^4)$	$\text{He}(\times 10^4)$	g/v	H_2O
24/11/1983	98.2	1.16	0.33	0.180	0.0190	27.0	6.8	0.190	84.03
15/05/1984	98.1	0.91	0.35	0.150	0.0100	15.0	18.2	0.202	83.19
19/02/1985	99.0	0.51	0.45	0.092	0.0035	2.7	6.8	0.287	77.70
19/03/1985	98.2	0.55	0.46	0.096	0.0032	5.6	8.6	0.285	77.82
17/05/1985	99.0	0.42	0.51	0.130	0.0046	12.0	8.9	0.351	74.02
22/10/1985	98.9	0.49	0.50	0.110	0.0070	10.0	6.9	0.333	75.02

TABELLA 4

Composizione isotopica del fluido campionato alla Solfatara Forum Vulcani di Pozzuoli — Isotopic composition of the fluid collected at Forum Vulcani Solfatara, Pozzuoli

	$\delta^{18}\text{O}$ (H_2O)	δD (H_2O)	U.T. (H_2O)	$\delta^{18}\text{O}$ (CO_2)	$\delta^{13}\text{C}$ (CO_2)	$\delta^{13}\text{C}$ (CH_4)	δD (CH_4)	δD (H_2)
24/11/1982	-1.1	-28.4						
01/03/1983	-1.3	-30.7		23.1	-1.7			
04/03/1983	-1.1	-28.8		23.4	-1.7			
29/03/1983	-1.4	-29.3	0.0±0.8	23.1	-1.7			
13/04/1983				23.0	-1.7			
03/05/1983								-420
14/06/1983	-1.0	-27.9		23.4	-1.8			
16/06/1983	-1.3	-29.1	0.6±0.9	24.1	-1.6	-22.4	-242	
11/09/1983	-1.1	-29.4						
12/09/1983	-1.1	-29.0						
24/11/1983	-1.1	-30.2	0.2±0.7	25.5	-1.7			
15/05/1984	-2.5	-29.1	0.0±0.9					-445

$\delta^{18}\text{O}$ e δD vs SMOW, $\delta^{13}\text{C}$ vs PDB;

$\delta\text{‰} = (R \text{ campione} - R \text{ standard}) / R \text{ standard} \times 1.000$;

R = rapporto in numero di atomi tra l'isotopo più abbondante di quell'elemento.

bonio del metano. L'acqua ottenuta dalla combustione del metano viene fatta reagire con zinco a 420°C , secondo la reazione (2); la composizione isotopica dell'idrogeno così ottenuto sarà quella dell'idrogeno del CH_4 .

I risultati delle analisi chimiche del gas secco in % in volume di Forum Vulcani e Bocca Grande sono riportati nelle tabelle 2 e 3; le tabelle 4 e 5 contengono le rispettive composizioni isotopiche.

TABELLA 5

Composizione isotopica del fluido campionato alla Solfatara Bocca Grande di Pozzuoli — Isotopic composition of the fluid collected at Bocca Grande Solfatara, Pozzuoli

	$\delta^{18}\text{O}$ (H_2O)	δD (H_2O)	U.T. (H_2O)	$\delta^{18}\text{O}$ (CO_2)	$\delta^{13}\text{C}$ (CO_2)	δD (H_2)
24/11/1983	-1.5	-30.3		22.5	-1.5	
15/05/1984	-1.4	-29.9				
19/02/1985	-1.9	-29.2	0.6±0.9			
19/03/1985				23.2	-1.9	
17/05/1985	-2.3	-30.8	0.3±0.9	22.6	-2.0	
22/10/1985	-2.1	-30.7		23.7	-1.9	-471

$\delta^{18}\text{O}$ e δD vs SMOW, $\delta^{13}\text{C}$ vs PDB;

$\delta\text{‰} = (R \text{ campione} - R \text{ standard}) / R \text{ standard} \times 1.000$;

R = rapporto in numero di atomi tra l'isotopo più abbondante di quell'elemento.

Risultati e discussione

Considerazioni sulla genesi dei fluidi

I rapporti azoto/argon dei gas della Solfatara sono di circa un ordine di grandezza superiori al valore atmosferico (tabelle 6 e 7) ed oltretutto l'argon è in gran parte non atmosferico, avendosi arricchimenti in argon radiogenico che possono raggiungere anche valori del 30 % (MAGRO et al., 1985); ciò significa che si possono ipotizzare rapporti $\text{N}_2/\text{Ar}_{\text{atm.}}$ anche superiori a 2000 e ciò esclude un consistente apporto di azoto atmosferico al fluido della Solfatara. A titolo di curiosità si può osservare che questi rapporti sono superiori a quelli massimi osservati nelle aree geotermiche toscane (D'AMORE e NUTI, 1977).

Anche l'elio non è di origine atmosferica, dato che il rapporto He/Ar nell'aria è di $5,7 \times 10^{-4}$ mentre i valori del rapporto alla Solfatara, compresi tra 0,4 e 2,8, possono superare anche valori osservati nel bacino di Larderello, che variano tra 0,5 e 2 (NUTI, 1984). In figura 1 è rappresentata la variazione nel tempo dei rapporti N_2/Ar ed He/Ar nei gas della Solfatara.

Le proporzioni relative di elio, azoto ed argon suggeriscono tre principali sorgenti per fluidi geotermici (GIGGENBACH, 1979):

1) acque sotterranee sature di gas atmosferici, caratterizzate da bassi contenuti in elio e da un rapporto N_2/Ar vicino a 38;

TABELLA 6

Rapporti tra alcune specie chimiche del gas della Solfatara Forum Vulcani di Pozzuoli — Ratios of some chemical species in the gas from Forum Vulcani Solfatara, Pozzuoli

	$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$	N_2/Ar	He/Ar
01/03/1983	99.2	0.22	29.1	744	0.37
04/03/1983	100.3	0.20	31.6	744	0.36
29/03/1983	129.6	0.25	26.2	824	2.12
13/04/1983	141.1	0.29	23.3	725	1.70
03/05/1983	106.5	0.21	29.6	900	2.67
11/09/1983	156.7	0.27	19.7	900	2.76
24/11/1983	173.5	0.28	21.9	578	1.33
15/05/1984	193.9	0.27	51.0	154	0.46

TABELLA 7

Rapporti tra alcune specie chimiche del gas della Solfatara Bocca Grande di Pozzuoli — Ratios of some chemical species in the gas from Bocca Grande Solfatara, Pozzuoli

	$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$	N_2/Ar	He/Ar
24/11/1983	84.7	0.16	61.1	122	0.25
15/05/1984	107.8	0.16	91.0	233	1.21
19/02/1985	194.1	0.18	145.7	1667	2.51
19/03/1985	178.5	0.17	171.9	821	1.54
17/05/1985	235.7	0.31	91.3	425	0.74
23/10/1985	201.8	0.22	70.0	500	0.69

2) una componente magmatica, con rapporti N_2/Ar dell'ordine di 800, ricavata dalla composizione dei gas emessi da alcuni vulcani attivi della Nuova Zelanda;

3) una sorgente crostale, avente alti contenuti in elio, associata a sistemi a bassa permeabilità e lenta circolazione.

Le proporzioni relative di questi tre gas nei fluidi della Solfatara sono riportate in figura 2; l'evidente allineamento dei campioni tra la componente magmatica e quella crostale conferma che non esiste in queste manifestazioni un contributo sensibile da parte della componente atmosferica. Per confronto sono stati inseriti nel diagramma esempi tratti dal campo geotermico di Larderello e da quello di Wairakei; mentre il primo mostra una situazione analoga a quella della Solfatara, i fluidi del secondo sono ali-

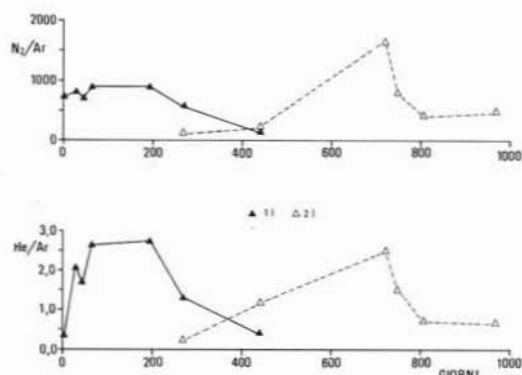


Fig. 1. — Variazione nel tempo dei rapporti N_2/Ar ed He/Ar nei gas della Solfatara; in ascissa sono riportati i giorni progressivi a partire dall'1-3-1983. 1) = Forum Vulcani; 2) = Bocca Grande. — Temporal variation of the ratios N_2/Ar and He/Ar in the gases of Solfatara; the abscissa shows the number of days after 1 march 1983. 1) = Forum Vulcani; 2) = Bocca Grande.

mentati da acqua di infiltrazione relativamente recente.

Per la composizione isotopica dell'elio nell'atmosfera si assume un valore del rapporto $^3He/^4He = 13,84 \times 10^{-7}$ (CLARKE et al., 1976), mentre per l'elio della crosta tale rapporto assume valori inferiori a 10^{-7} (MORRISON e PINE, 1955). Misure di questo tipo alla Solfatara hanno indicato un valore del rapporto $^3He/^4He = 38 \times 10^{-7}$ (POLYAK et al., 1979) rivelando quindi la presenza di elio di provenienza magmatica, la cui composizione isotopica è notoriamente più alta di quella atmosferica (TORGERSEN and JENKINS, 1982).

Abbiamo visto nelle tabelle 2 e 3 che la CO_2 rappresenta oltre il 98 % del gas totale secco campionato alla Solfatara. In natura grandi quantità di anidride carbonica si possono formare nei seguenti modi:

- per termometamorfismo di carbonati sedimentari marini;
- per ossidazione della frazione organica dei sedimenti;
- per degassamento dei magmi.

In fig. 3 sono riportati i campi di variabilità del $\delta^{13}C$ di origine magmatica varia tra $-5,5$ e $-7,5$ (PINEAU et al., 1976; MOORE et al., 1977; ALLARD, 1979) mentre quello del carbonio dei sedimenti carbonatici marini è compreso tra -1 e $+1$; la

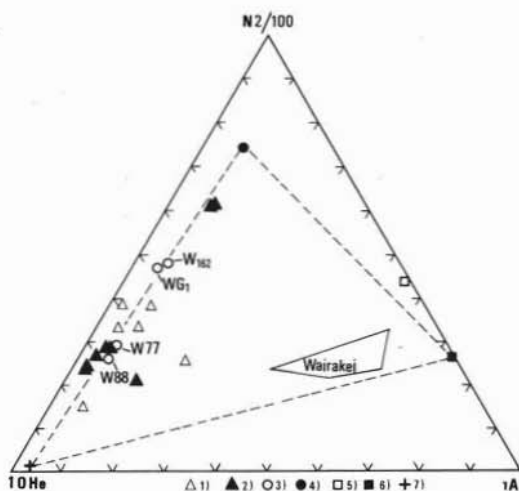


Fig. 2. — Proporzioni relative di He, N_2 ed Ar nei campioni studiati, a confronto con campioni provenienti da aree geotermiche e con i punti rappresentativi delle possibili componenti genetiche; 1) Bocca Grande; 2) Forum Vulcani; 3) Larderello; 4) componente magmatica; 5) composizione atmosferica; 6) composizione delle acque saturate in gas atmosferici (a $20^\circ C$); 7) componente crostale. — Relative proportion of He, N_2 and Ar in the studied samples, compared with samples from other geothermal areas and with the representative points of possible genetic components. 1) Bocca Grande; 2) Forum Vulcani; 3) Larderello; 4) magmatic component; 5) atmospheric composition; 6) composition of air-saturated water (at $20^\circ C$); 7) crustal component.

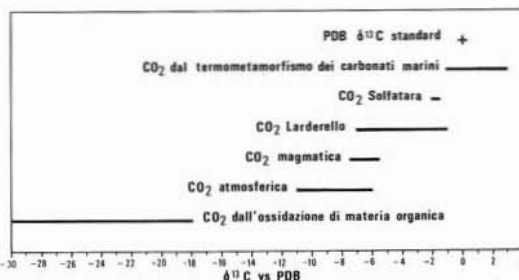


Fig. 3. — Campi di variabilità del $\delta^{13}C$ vs PDB nella CO_2 di alcuni sistemi naturali. — Variability fields of $\delta^{13}C$ vs PDB in the CO_2 from some natural systems.

CO_2 originata da termometamorfismo di questi è sistematicamente arricchita in ^{13}C dello 0-2 ‰, rispetto ai carbonati di partenza (BOTTINGA, 1969). Il valore del $\delta^{13}C$ della CO_2 emessa alla Solfatara, compreso tra -2 e $-1,5$ (tabelle 4 e 5), indica che questo gas è in parte di derivazione magmatica ed

in parte prodotto dal metamorfismo termico di rocce carbonatiche marine; le altre componenti rappresentate in figura 3 non sono infatti in grado di sviluppare masse quantitativamente importanti di anidride carbonica. Le formazioni carbonatiche sedimentarie responsabili della componente crostale

della CO_2 si identificano probabilmente nei calcari mesozoici che dagli affioramenti appenninici a NE sprofondano progressivamente verso il mare attraversando in profondità la pianura campana (CAMELI et al., 1975) alla quale appartengono i Campi Flegrei (fig. 4).

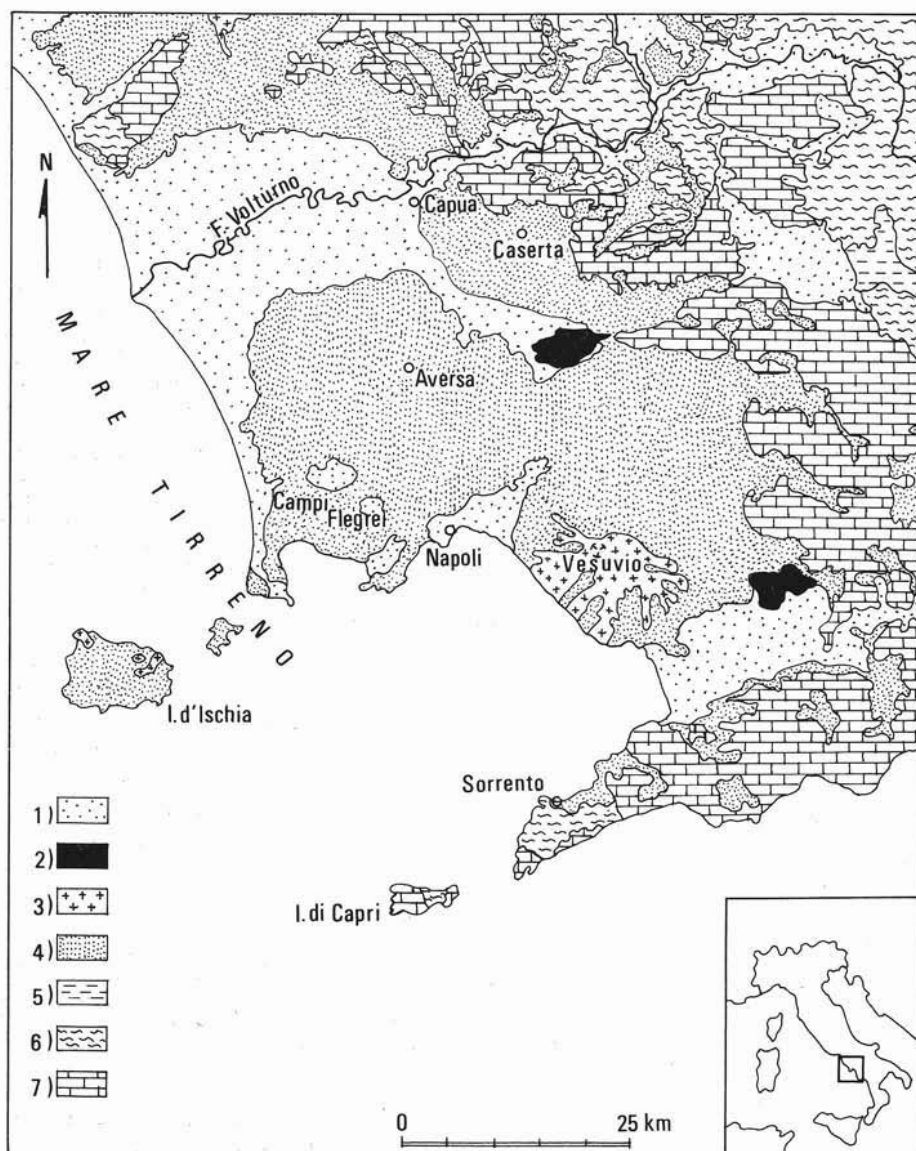


Fig. 4. — Carta geologica schematica dell'area napoletana. - 1) depositi alluvionali recenti; 2) travertini; 3) prodotti lavici; 4) prodotti piroclastici; 5) argille, sabbia, ghiaia; 6) flysch marnoso scistoso; 7) calcari, calcari dolomitici, dolomie. — Geological Sketch map of the Neapolitan area. - 1) recent alluvial deposits; 2) travertines; 3) lavas; 4) pyroclastics; 5) clays, sands, gravels; 6) marlyshaly flysch; 7) limestones, dolomitic limestones, dolomites.

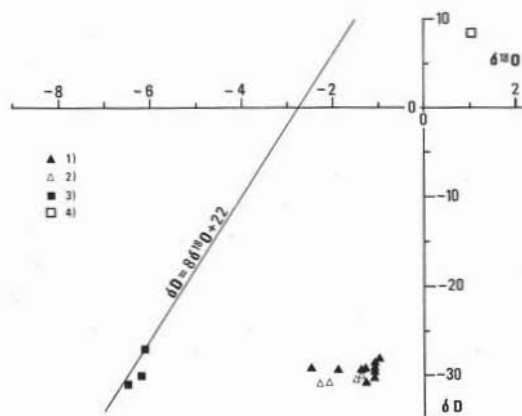


Fig. 5. — Composizione isotopica delle manifestazioni della Solfatara confrontata con la retta meteorica locale e con la composizione isotopica dell'acqua di mare del Golfo di Pozzuoli. 1) Forum Vulcani; 2) Bocca Grande; 3) acque di sorgenti fredde della zona; 4) acqua di mare del Golfo di Pozzuoli. — Isotopic composition of the Solfatara manifestations compared with the local meteoric line and with the isotopic composition of seawater from the Gulf of Pozzuoli. 1) Forum Vulcani; 2) Bocca Grande; 3) local cold spring waters; 4) seawater from Gulf of Pozzuoli.

In fig. 5 la composizione isotopica del vapore della Solfatara viene confrontata con la retta meteorica calcolata dalle analisi di sorgenti fredde della zona (BALDI et al., 1975) e con la composizione isotopica dell'acqua di mare del Golfo di Pozzuoli ($\delta^{18}\text{O} = 1,1$; $\delta\text{D} = 8,2$), ottenuta come media di tre campioni prelevati successivamente a diversa distanza dalla costa, le cui determinazioni isotopiche concordavano nei limiti dell'errore sperimentale, e quindi corretti per l'influenza dei cationi disciolti (SOFER e GAT, 1972). La posizione in figura dei nostri campioni indica che l'acqua che alimenta il serbatoio da cui si originano i vapori della Solfatara è di origine meteorica. Infatti la composizione isotopica dell'idrogeno è confrontabile con quella delle acque meteoriche locali, aventi un δD compreso tra -27 e -31 , ed incompatibile con sensibili apporti di acqua di mare; quella dell'ossigeno presenta lo « shift » dell'ossigeno-18 caratteristico di tutte le aree geotermiche ad alta entalpia del mondo, dovuto ad uno scambio isotopico con le rocce.

L'assenza di tritio nel vapore della Solfatara (tabelle 4 e 5) indica che i tempi di residenza dell'acqua nel serbatoio sono supe-

riori ai 30 anni e che non si hanno contributi di acque meteoriche recenti.

Calcolando tramite l'equazione della retta meteorica il $\delta^{18}\text{O}$ del vapore della Solfatara prima dell'interazione con le rocce ed applicando successivamente l'equazione (valida per le aree peritirreniche dell'Italia centrale; ZUPPI et al., 1974):

$$h \text{ (in metri)} = -1.000 \times (\delta^{18}\text{O} + 5,14) / 3,44 \quad (4)$$

che mette in relazione le quote di assorbimento delle acque meteoriche con il loro $\delta^{18}\text{O}$ medio, si ricava che per i fluidi della Solfatara le quote medie di alimentazione sono comprese tra i 320 ed i 430 metri; in corrispondenza di queste quote troviamo, a Nord e ad Est della Solfatara, gli affioramenti di calcari mesozoici che abbiamo ipotizzato attraversare in profondità la pianura campana sotto i Campi Flegrei e che probabilmente costituiscono la via preferenziale di alimentazione del vapore della Solfatara.

Geotermometria

Per una valutazione delle temperature profonde dell'area in studio, si sono applicati geotermometri isotopici e geotermometri chimici a gas.

I geotermometri isotopici sono stati largamente usati nei vari campi geotermici del mondo. Il principio su cui si basano è che il frazionamento isotopico tra composti in equilibrio termodinamico ed isotopico è determinato dalla temperatura; pertanto la differenza di composizione isotopica in ciascuna coppia di componenti di un fluido geotermico può, in teoria, essere sfruttata per valutare la temperatura del sistema in profondità. Naturalmente si deve supporre che l'equilibrio isotopico sia stato raggiunto e che le composizioni isotopiche non siano variate durante la risalita del fluido alla superficie.

Il geotermometro isotopico basato sul frazionamento del carbonio tra anidride carbonica e metano è stato il primo ad essere usato in un tentativo di valutare la temperatura profonda di serbatoi geotermici negli U.S.A. (CRAIG, 1953). Successivamente è stato applicato in altri campi geotermici, per esempio in Nuova Zelanda (HULSTON e

TABELLA 8

Temperature calcolate alla Solfatara di Pozzuoli mediante i geotermometri isotopici — Temperatures calculated for Pozzuoli Solfatara using isotope geothermometers

Forum Vulcani (t° media emergenza = 148°C)			
	1000 ln α	t (°C)	
$\Delta D(CH_4 - H_2)$	267.6	392	(a)
$\Delta^{13}C(CO_2 - CH_4)$	21.05	352	(b)
$\Delta D(H_2O - H_2)$	559.25 + 516.43	266 + 296	(c)
$\Delta^{18}O(CO_2 - H_2O)$	26.28 + 24.14	149 + 167	(d)
Bocca Grande (t° media emergenza = 157.3°C)			
	1000 ln α	t (°C)	
$\Delta D(H_2O - H_2)$	605.59	237	(c)
$\Delta^{18}O(CO_2 - H_2O)$	24.65 + 23.80	162 + 171	(d)

(a) Equazione calcolata dai dati di RICHET et al. (1977):

$$1000 \ln \alpha = -238.28 + 288.9 \times 10^3 \times T^{-1} + 31.86 \times 10^6 \times T^{-2}$$

dove $\alpha = (D/H)CH_4 / (D/H)H_2$, con T espressa in °K.

(b) Equazione calcolata dai dati di RICHET et al. (1977):

$$1000 \ln \alpha = -9.56 + 15.25 \times 10^3 \times T^{-1} + 2.432 \times 10^6 \times T^{-2}$$

dove $\alpha = (^{13}C/^{12}C)CO_2 / (^{13}C/^{12}C)CH_4$, con T espressa in °K.

(c) Equazione calcolata dai dati di RICHET et al. (1977):

$$1000 \ln \alpha = -217.3 + 396.8 \times 10^3 \times T^{-1} + 11.76 \times 10^6 \times T^{-2}$$

dove $\alpha = (D/H)H_2O / (D/H)H_2$, con T espressa in °K.

(d) Equazione calcolata dai dati di RICHET et al. (1977):

$$1000 \ln \alpha = -8.87 + 7.849 \times 10^3 \times T^{-1} + 2941 \times 10^6 \times T^{-2}$$

dove $\alpha = (^{18}O/^{16}O)CO_2 / (^{18}O/^{16}O)H_2O$, con T espressa in °K.

McCABE, 1962 b; LYON e HULSTON, 1980) ed estesamente in Italia (FERRARA et al., 1963; PANICHI et al., 1977, 1979; NOTO et al., 1979 a; NUTI et al., 1980). Le temperature calcolate con questo geotermometro sono da 50 a 150° C più alte di quelle misurate direttamente nei pozzi. Secondo Lyon e Hulston questo significa che le tempera-

ture isotopiche CO_2-CH_4 non rappresentano situazioni di equilibrio a livello delle profondità dei sondaggi ma a profondità maggiori; ciò sembra confermato dal parallelismo che si nota a Larderello tra la distribuzione geografica delle temperature isotopiche e quella delle temperature misurate, sebbene le prime siano considerevolmente più elevate delle seconde (NOTO et al., 1979 b). Le stesse considerazioni sono valide per il frazionamento dell'idrogeno tra metano ed idrogeno (NOTO et al., 1979 a).

Il geotermometro basato sul frazionamento del deuterio tra l'acqua allo stato di vapore e l'idrogeno dà invece temperature in buon accordo con quelle misurate in profondità in tutti i campi geotermici dove è stato usato ed in particolare in Islanda (ARNASON, 1977) ed in Italia (PANICHI et al., 1979; NOTO et al., 1979 a). Pertanto il geotermometro isotopico acqua-idrogeno viene ritenuto uno dei più utili nella esplorazione geotermica.

Il geotermometro isotopico basato sul frazionamento dell'ossigeno tra anidride carbonica ed acqua è stato estesamente applicato a Larderello (PANICHI et al., 1977; PANICHI et al., 1979). Salvo poche eccezioni le temperature calcolate in questo modo erano uguali o poco più elevate di quelle misurate al bocca-pozzo; questo significa che la temperatura isotopica corrisponde alla temperatura effettiva del fluido nell'ultimo tratto di risalita data la veloce riequilibrio tra anidride carbonica ed acqua.

In tabella 8 si riportano le temperature calcolate con i quattro diversi geotermometri, utilizzando le equazioni di RICHET et al. (1977); nelle figure 6 e 7 si mostrano le composizioni isotopiche in funzione della temperatura nei sistemi CO_2-CH_4 e CH_4-H_2 dei gas della Solfatara di Pozzuoli e, per comparazione, dei fluidi prodotti in alcuni campi geotermici.

In un tentativo di calcolare la temperatura profonda mediante l'applicazione della geotermometria geochimica a gas, in questa fase dello studio dei fluidi della Solfatara di Pozzuoli ci siamo limitati a considerare due soli geotermometri: quello basato sull'equilibrio della reazione di riduzione dell'anidride carbonica ad opera dell'idrogeno e quello empirico di D'AMORE e PANICHI (1980).

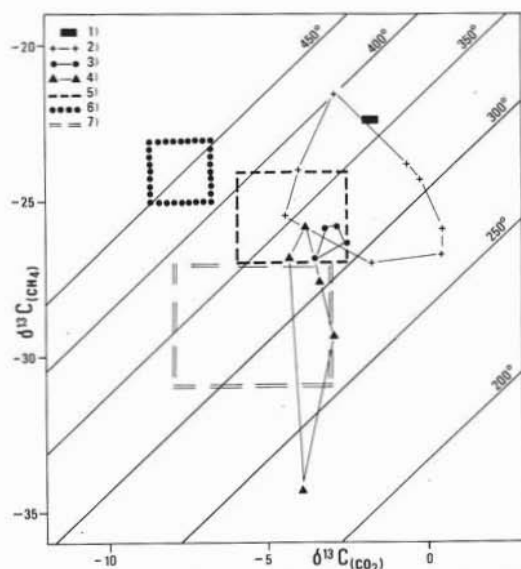


Fig. 6. — $\delta^{13}\text{C}$ in funzione della temperatura (in $^{\circ}\text{C}$) nel sistema $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ nei gas della Solfatara di Pozzuoli (Forum Vulcani) e, per comparazione, nei fluidi prodotti in alcuni campi geotermici. 1) Solfatara di Pozzuoli; 2) Larderello; 3) Travale; 4) Radicondoli; 5) White Island; 6) Ketethai; 7) Nuova Zelanda. — $\delta^{13}\text{C}$ versus temperature ($^{\circ}\text{C}$) in the system $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ in the gas from Pozzuoli Solfatara (Forum Vulcani) and in the fluids produced in some geothermal fields. 1) Pozzuoli Solfatara; 2) Larderello; 3) Travale; 4) Radicondoli; 5) White Island; 6) Ketethai; 7) New Zealand.

Il primo dei due si basa sulla reazione:



ed affinché questa possa venire utilizzata come geotermometro occorre ovviamente che abbia luogo e che raggiunga le condizioni di equilibrio nel serbatoio. Secondo alcuni autori (GUNTER, 1978; PANICHI et al., 1979) questa reazione non avviene o quanto meno non in ambienti geotermici, mentre per altri (HULSTON e MCCABE, 1962 a; D'AMORE e NUTI, 1977) questa non solo ha luogo ma raggiunge le condizioni di equilibrio in ambienti geotermici naturali; per altri ancora (FRENCH, 1966; GUNTER e MUSGRAVE, 1971; NUTI et al., 1980) il metano deriva almeno in parte da reazioni diverse dalla (5).

Per un sistema naturale piuttosto stabile fisicamente e chimicamente come quello dei Campi Flegrei riteniamo ragionevole considerare che le specie chimiche presenti in profondità si trovino in uno stato di equi-

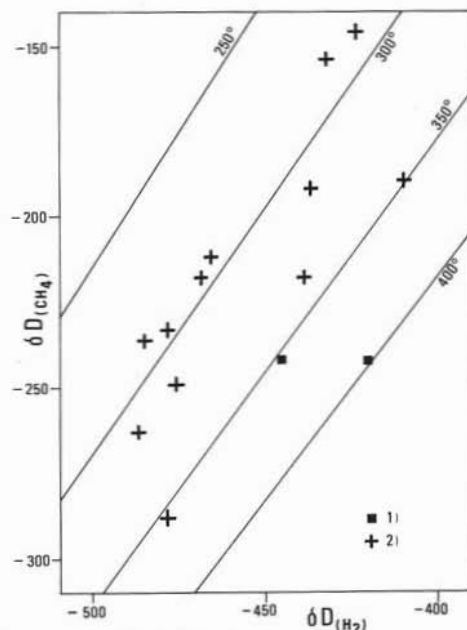


Fig. 7. — δD in funzione della temperatura (in $^{\circ}\text{C}$) nel sistema $\text{CH}_4\text{-H}_2$ nei gas della Solfatara di Pozzuoli (Forum Vulcani) e, per comparazione, nei fluidi prodotti nel campo geotermico di Larderello. 1) Solfatara di Pozzuoli (Forum Vulcani); 2) Larderello. — δD versus temperature ($^{\circ}\text{C}$) in the system $\text{CH}_4\text{-H}_2$ in the gas from Pozzuoli Solfatara (Forum Vulcani) and in the fluids produced at Larderello geothermal field. 1) Pozzuoli Solfatara (Forum Vulcani); 2) Larderello.

librio chimico nel sistema bifase. Questo equilibrio tenderà a tamponare eventuali apporti o sottrazioni selettive delle varie fasi gassose, per cui riteniamo che il valore della costante di equilibrio della reazione (5), funzione della sola temperatura, nel nostro caso sia calcolabile dalle concentrazioni del gas nella sola fase vapore. Anche ammesso comunque che nel serbatoio sia raggiunto l'equilibrio, bisogna assumere che la velocità di reazione sia di ordini di grandezza inferiore alla velocità di risalita del fluido cosicché i rapporti tra le specie chimiche al punto di campionamento non risultino alterati rispetto alle condizioni profonde; di conseguenza le sole grandezze che variano sono quelle fisiche, cioè la temperatura, che è l'incognita che cerchiamo, e la pressione. L'insieme delle assunzioni esposte per l'utilizzo di questo geotermometro trova contemporaneamente giustificazione e forza, come vedremo successivamente, dal confronto tra le temperature

calcolate con i vari geotermometri e soprattutto dal confronto tra le temperature calcolate e quelle misurate nei pozzi geotermici della zona.

Per la reazione (5) si può calcolare la costante di equilibrio in termini di pressione parziale:

$$K_c = (P_{CO_2} \times P_{H_2}^4) / (P_{CH_4} \times P_{H_2O}^2) \quad (6)$$

Essendo per un gas i :

$$P_i = X_{v_i} \times P_t \quad (7)$$

dove X_{v_i} è la frazione molare del gas i nella fase vapore e P_t la pressione totale del sistema, possiamo riscrivere la (6) come:

$$K_c = (X_{v_{CO_2}} \times X_{v_{H_2}}^4 \times P_t^4) / (X_{v_{CH_4}} \times P_{H_2O}^2) \quad (8)$$

In termini logaritmici:

$$\log K_c = \log X_{v_{CO_2}} + 4 \log X_{v_{H_2}} - \log X_{v_{CH_4}} + 4 \log P_t - 2 \log P_{H_2O} \quad (9)$$

Le frazioni molari delle specie chimiche sono state calcolate dalle analisi riportate nelle tabelle 2 e 3.

Per la pressione totale del sistema si è assunto che questa sia condizionata dalla coesistenza di vapore ed acqua liquida e che sia pertanto uguale alla tensione di vapore dell'acqua alla temperatura dell'equilibrio; la pressione parziale dell'acqua è stata calcolata come prodotto della frazione molare dell'acqua per la pressione totale.

Inizialmente si è ricavato $\log K_c$ dall'equazione (9), ad una pressione totale corrispondente alla temperatura misurata; dalla equazione:

$$\log K_c = 10.76 - 9323 / T (^{\circ}K) \quad (10)$$

(GIGGENBACH, 1980) è stata quindi calcolata T , che si suppone essere la temperatura di equilibrio della reazione (5). Poiché questa temperatura non è compatibile con l'esistenza di un sistema bifase alla pressione totale precedentemente utilizzata nell'equazione (9), si ricalcola $\log K_c$ con la pressione totale corrispondente alla temperatura trovata. Dal nuovo valore di $\log K_c$ si ottiene una nuova temperatura di equilibrio mediante l'equazione (10) e si continua iterativa-

TABELLA 9

Temperature di equilibrio in $^{\circ}C$ della reazione $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$ calcolate dai gas della Solfatara — Equilibrium temperatures in $^{\circ}C$ of the reaction $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$ calculated for the Solfatara Gases

Manif.	Data	P_t (atm)	P_{H_2O} (atm)	$\log K_c$	$t (^{\circ}C)$
F. V.	29/03/1983	28.2	24.2	-7.72	231
F. V.	13/04/1983	34.0	28.9	-7.35	242
F. V.	03/05/1983	32.4	27.4	-7.44	239
F. V.	11/09/1983	21.7	18.7	-8.24	218
F. V.	24/11/1983	19.8	17.2	-8.42	213
F. V.	15/05/1984	63.8	48.9	-6.11	280
B. G.	24/11/1983	37.5	31.5	-7.15	247
B. G.	15/05/1984	39.6	32.9	-7.05	250
B. G.	19/02/1985	45.9	35.6	-6.76	259
B. G.	19/03/1985	50.1	39.0	-6.58	264
B. G.	17/05/1985	93.5	69.2	-5.35	306
B. G.	22/10/1985	56.8	42.6	-6.34	272

mente fino a quando la temperatura calcolata corrisponde alla pressione utilizzata per il calcolo della costante di equilibrio. Si assumono queste condizioni di pressione e temperatura essere le condizioni di equilibrio del sistema.

La tabella 9 riporta le temperature di equilibrio della reazione (5) calcolate col procedimento descritto.

Il secondo geotermometro non è invece basato sul raggiungimento dell'equilibrio in una reazione chimica ma sull'osservazione empirica dell'esistenza di certi rapporti tra le specie chimiche in un fluido geotermico e la temperatura nel serbatoio. Questa relazione lega la temperatura ad una funzione inversamente proporzionale, a meno di alcune costanti numeriche, a due fattori, α e β . Il primo è:

$$\alpha = 2 \log (CH_4 / CO_2) - 6 \log (H_2 / CO_2) - 3 \log (H_2S / CO_2) \quad (11)$$

e poiché i rapporti tra le specie gassose, espresse in volume %, vengono forniti analiticamente, non esiste alcun problema sulla sua determinazione. Il secondo fattore è:

$$\beta = -7 \log P_{CO_2} \quad (12)$$

per il calcolo del quale gli autori suggeriscono delle rigide valutazioni, cioè di assumere per la pressione parziale dell'anidride

carbonica dei valori discreti e diversi tra loro di un ordine di grandezza, secondo il seguente schema:

$$a) P_{CO_2} = 0.1 \text{ atm.} \quad (\beta = 7) \\ \text{se } CO_2 < 75 \text{ vol.}\%;$$

$$b) P_{CO_2} = 1 \text{ atm.} \quad (\beta = 0) \\ \text{se } CO_2 > 75 \text{ vol.}\%;$$

$$c) P_{CO_2} = 10 \text{ atm.} \quad (\beta = -7) \\ \text{se } CO_2 > 75 \text{ e } CH_4 > 2H_2, H_2S > 2H_2 \\ (\text{vol.}\%).$$

La temperatura quindi si calcola dall'equazione:

$$t(^{\circ}C) = [24775 / (\alpha + \beta + 36.05)] - 273.15 \quad (13)$$

Noi abbiamo applicato rigidamente le condizioni sopra esposte, ottenendo i risultati della colonna 1 di tabella 10. Ritenendo non attendibili non soltanto i valori di temperatura così ottenuti ma anche quelli di P_{CO_2} , che secondo le indicazioni degli autori è stata assunta uguale ad 1 atmosfera, abbiamo ricalcolato le temperature con un valore di $P_{CO_2} = 10 \text{ atm.}$ ($\beta = -7$), ottenendo i valori della colonna 2 di tabella 10 che, come vedremo nelle conclusioni, sono più attendibili dei precedenti. Infine, per omogeneità di ragionamento, sono stati ricavati i valori di temperatura col sistema iterativo già descritto per il calcolo della temperatura di equilibrio della reazione (5), assumendo che la pressione totale del sistema sia uguale alla tensione di vapore dell'acqua; la P_{CO_2} viene facilmente calcolata come prodotto della frazione molare dell'anidride carbonica per la pressione totale. Le temperature così calcolate sono riportate in colonna 3 di tabella 10.

Come abbiamo visto precedentemente, i sistemi di equilibrio isotopico CO_2-CH_4 e CH_4-H_2 danno, ovunque finora sperimentati, indicazioni di temperature superiori a quelle del serbatoio. Applicando questi geotermometri alla Solfatara abbiamo ottenuto indicazioni di temperature di $352 \div 392^{\circ}C$; il collasso di Forum Vulcani e la recente sensibile diminuzione della concentrazione del metano a Bocca Grande ha impedito la rac-

TABELLA 10

Temperature in $^{\circ}C$ calcolate col geotermometro D'AMORE - PANICHI (1980) alla Solfatara — Temperatures in $^{\circ}C$ calculated from the geothermometer of D'AMORE and PANICHI (1980) for Solfatara

Manif.	Data	α	1	2	P_{CO_2} (atm) (calcolato)	β (calcolato)	3
F. V.	29/03/1983	15.564	207	282	8.6	-6.5	277
F. V.	13/04/1983	15.576	207	282	10.1	-7.0	282
F. V.	03/05/1983	15.357	209	285	11.9	-7.5	291
F. V.	11/09/1983	16.190	201	274	6.0	-5.5	256
F. V.	24/11/1983	16.304	200	273	5.1	-5.0	250
F. V.	15.05.1984	15.967	203	277	23.6	-9.6	311
B. G.	24/11/1983	14.777	214	292	16.4	-8.5	312
B. G.	15/05/1984	15.008	212	289	16.6	-8.5	310
B. G.	19/02/1985	16.152	201	275	19.4	-9.0	301
B. G.	19/03/1985	15.840	204	279	22.1	-9.4	310
B. G.	17/05/1985	15.742	205	280	33.5	-10.7	329
B. G.	22/10/1985	16.338	200	273	23.4	-9.6	306

Col. 1 = temperature ricavate secondo le indicazioni degli autori; col. 2 = temperature ricavate assumendo $P_{CO_2} = 10$ atmosfere; col. 3 = temperature ricavate calcolando P_{CO_2} col procedimento iterativo descritto nel testo. — Col. 1 = temperatures obtained by the method indicated by these authors; col. 2 = temperatures obtained by assuming $P_{CO_2} = 10$ atmospheres; col. 3 = temperatures obtained by calculating P_{CO_2} with the iterative procedure described in the text.

colta di quantità di questo gas sufficienti per ulteriori analisi isotopiche. Le temperature ottenute sono comunque consistenti con quelle misurate dall'Agip al di sotto della zona propilitica, come quella massima di $420^{\circ}C$ nel pozzo S. Vito 1 ad una profondità di oltre 3000 metri in rocce tufacee termometamorfosate con paragenesi a biotite, orneblenda e diopside.

Abbiamo anche visto il significato delle temperature calcolate con il geotermometro H_2O-H_2 ; questo ci indica per Forum Vulcani temperature di $266 \div 296^{\circ}C$ ed in un campione di Bocca Grande $237^{\circ}C$, che dovrebbero essere temperature della zona produttiva alimentante le manifestazioni della Solfatara.

Infine dal geotermometro CO_2-H_2O si ricava, come previsto, un arco di temperature oscillante tra i 150 ed i $170^{\circ}C$, corrispondente alla parte finale del condotto di risalita dei fluidi.

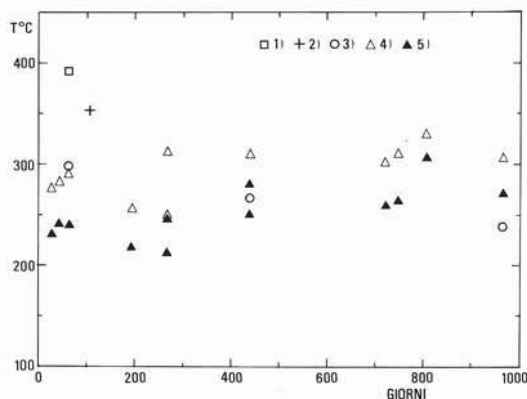


Fig. 8. — Andamento nel tempo delle temperature (in °C) calcolate con vari geotermometri. In ascissa sono riportati i giorni progressivi a partire dal 1° marzo 1983. 1) $\Delta D(\text{CH}_4\text{-H}_2)$; 2) $\Delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2\text{-CH}_4)$; 3) $\Delta D(\text{H}_2\text{O-H}_2)$; 4) geotermometro D'AMORE-PANICHI (1980) modificato nel calcolo della reazione: $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$. — Temporal variation of temperature (°C) calculated from various geothermometers. The abscissa shows the number of days after 1st march 1983. 1) $\Delta D(\text{CH}_4\text{-H}_2)$; 2) $\Delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2\text{-CH}_4)$; 3) $\Delta D(\text{H}_2\text{O-H}_2)$; 4) geothermometer of D'AMORE and PANICHI (1980), modified for computation of P_{CO_2} ; 5) equilibrium temperature of the reaction: $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$.

Dai geotermometri chimici a gas, applicati col procedimento iterativo descritto precedentemente, si hanno indicazioni di temperature comprese in un intervallo che corrisponde a quello già indicato dal geotermometro isotopico $\text{H}_2\text{O-H}_2$, a quello ipotizzato per la zona produttiva propilitica della regione dallo studio delle acque termali dei Campi Flegrei (ANTRODICCHIA et al., 1985) ed agli intervalli di temperatura misurati dall'Agip nella stessa zona propilitica durante la perforazione dei pozzi geotermici dell'area. Lo studio delle acque termali ha permesso agli autori di affermare che queste sorgenti e pozzi sono alimentati da fluidi geotermici circolanti nelle zone fratturate caratterizzate da paragenesi fillitico-propilitiche e/o propilitiche; le temperature stimate con geotermometri chimici dalla composizione chimica della componente termale delle acque, ricavata dalla applicazione di modelli di mixing, indicavano un intervallo di $210\div 280^\circ\text{C}$ per queste zone che rappresentano il primo serbatoio esistente nei Campi Flegrei al di sotto delle formazioni impermeabili. Le misure in

pozzo effettuate dall'Agip mostrano una discreta variabilità di temperatura per la zona propilitica, variabilità sia areale sia legata alla profondità del punto di misura. In ogni modo queste temperature variano tra i $200\div 250^\circ\text{C}$ nella zona fillitico-propilitica compresa tra i $500\div 600$ metri e gli $850\div 1000$ metri di profondità con clorite, adularia, illite ed epidoto come paragenesi idrotermale e gli oltre 300°C della zona propilitico-potassica più profonda con adularia, albite, epidoto, quarzo e pirrotina (CIOPPI et al., 1980).

In figura 8 è riportato l'andamento nel tempo delle temperature calcolate con vari geotermometri.

Conclusioni

Lo scopo principale del presente lavoro è quello di aumentare le conoscenze su di un sistema vulcanico di grande interesse quale è quello rappresentato dai Campi Flegrei.

Soprattutto da un punto di vista di geo-chimica tradizionale ed isotopica, pochi lavori di letteratura hanno affrontato il tema dell'origine e della temperatura profonda dei fluidi emergenti nel distretto; per quanto riguarda questo aspetto la Solfatara è stata studiata da BALDI et al. (1975), da CORTECCI et al. (1978) e da NUTI et al. (1985). I primi si sono occupati dell'origine del vapore, giungendo alla conclusione che questo deriva da un processo di ebollizione di acqua essenzialmente marina contenuta nelle vulcaniti; ciò escluderebbe una derivazione da acqua molto profonda circolante in un serbatoio carbonatico che secondo tali autori giace sotto le vulcaniti ed è connesso con gli affioramenti calcarei degli Appennini. Legata a queste conclusioni è la loro ipotesi che tra le due formazioni, vulcaniti e rocce carbonatiche, esista una separazione efficace che impedisce ogni importante scambio di fluidi.

Le nostre conclusioni sull'origine del vapore sono esattamente opposte. È indubbio, dalla composizione isotopica dell'idrogeno del vapore, che l'acqua che alimenta il serbatoio da cui si originano i fluidi della Solfatara sia di origine meteorica; tale composizione è infatti incompatibile con sensibili apporti di acqua di mare alla formazione del vapore.

L'ubicazione del serbatoio nella serie stratigrafica è nota dai risultati dei numerosi sondaggi effettuati dall'Agip nella regione. La successione litostratigrafica nell'area dei Campi Flegrei (CROPPY et al., 1980) è formata, dall'alto verso il basso, da:

- 180-350 m di tufo pomiceo subaereo;
- 650-750 m di tufite caotica costituita da conglomerati tufacei;
- 250-300 m di lave latitiche e trachitiche con alternanza di tufi e tufiti;
- 100-200 m di sequenza vulcano-sedimentaria formata da tufite caotica, sottili letti sabbioso-siltoso-marnosi, tufi e lave latitiche;
- circa 350 m di tufo caotico marino con alternanze di lave latitiche.

Nei primi 600 ÷ 900 metri sono stati osservati fenomeni di argillificazione e cloritizzazione connessi alla alterazione idrotermale delle rocce vulcaniche che danno a questo intervallo un carattere di copertura impermeabile. Al di sotto di queste formazioni si hanno invece rocce fratturate costituenti il serbatoio; queste presentano paragenesi idrotermali del tipo fillitico-propilitico e propilitico caratterizzate dalla presenza di quarzo, albite, microclino ed epidoto.

Da questa situazione si ricava che l'acqua meteorica contenuta nel serbatoio non può essere di assorbimento locale, data la natura praticamente impermeabile degli affioramenti. Sulla base della composizione isotopica del vapore abbiamo calcolato che le quote medie di assorbimento delle acque che alimentano il circuito emergente alla Solfatara sono comprese approssimativamente tra i 300 ed i 450 metri; affioramenti permeabili corrispondenti a queste quote si trovano a Nord e ad Est della Solfatara e sono costituiti dai calcari mesozoici che si immergono verso SW. Se questo è l'inizio del circuito alimentante le manifestazioni termali dei Campi Flegrei, cioè non solo la Solfatara ma anche le sorgenti ed i pozzi della zona, si devono allora contraddire i precedenti lavori di letteratura anche relativamente alla esistenza di scambio di fluidi tra le formazioni calcaree profonde e quelle sovrastanti, essendo dimostrato che la circolazione termale principale avviene in sede fillitico-propilitica e propilitica sia dalle osservazioni dirette

dell'Agip sia da lavori recenti (ANTRODICHIA et al., 1985), come detto precedentemente.

L'assenza di tritio nel vapore ci indica soltanto una permanenza sotterranea dell'acqua superiore ai 30 anni, perfettamente logica nel caso di un circuito come quello da noi ipotizzato; lo spostamento verso valori più positivi della composizione isotopica dell'ossigeno è caratteristico di ogni area geotermica del mondo e rivela un'interazione tra l'acqua e la roccia che la contiene, cioè uno scambio isotopico dell'ossigeno che avviene solo in condizioni di alta entalpia.

L'anidride carbonica, principale componente gassoso del fluido della manifestazione, ha una composizione isotopica piuttosto costante. Il suo valore è troppo negativo per essere ascritto esclusivamente ad un termometamorfismo di rocce carbonatiche marine; pur se questo fenomeno rappresenta l'origine probabile della maggior parte della anidride carbonica che si manifesta alla superficie, si deve ammettere un apporto di CO_2 di origine magmatica per giustificare il valore di $\delta^{13}\text{C} = -1,7$ vs PDB. D'altra parte, se la maggior parte della quantità di anidride carbonica è di origine termometamorfica, bisogna ammettere la presenza sotto i Campi Flegrei delle formazioni carbonatiche marine, evidentemente situate a profondità maggiori di quelle raggiunte dalle perforazioni dell'Agip, che non le hanno intercettate.

L'azoto e l'elio non sono di origine atmosferica, dati i loro eccessi rispetto all'argon. Il primo è probabilmente prodotto dalla decomposizione termica dei composti azotati mentre il secondo deriva in gran parte dal decadimento radioattivo degli elementi α -emittenti, con apporti di elio di degassamento magmatico; anche l'argon mostra notevoli eccessi di argon radiogenico.

Esaurito il discorso sulla genesi dei fluidi si può riassumere una situazione termometrica dalla sintesi dei dati di diversa origine in nostro possesso, che può essere schematizzata come segue:

- $t(^{\circ}\text{C})$ 148 ÷ 158 - profondità 0 m:
manifestazioni fumaroliche superficiali (Forum Vulcani e Bocca Grande); temperature misurate direttamente;
- $t(^{\circ}\text{C})$ 150 ÷ 170 - profondità pochi metri:
condotto di risalita; temperatura de-

sunta dal geotermometro isotopico $\Delta^{18}\text{O}$ ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$);

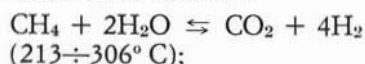
$t(^{\circ}\text{C})$ 210÷330 - profondità 500 ÷ circa 2600 m:

zone filitico propilitica e propilitica, rappresentanti il primo serbatoio geotermico della zona sotto la copertura impermeabile, alimentante i pozzi Agip e la Solfatara. Temperature desunte:

- dal geotermometro isotopico $\Delta\text{D}(\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2)$ (237÷296° C);

- dal geotermometro D'AMORE - PANICHI modificato nel calcolo della P_{CO_2} (250÷329° C);

- dal calcolo della temperatura di equilibrio della reazione:



- dai geotermometri chimici applicati alla componente termale delle acque delle sorgenti e pozzi della zona, ricavata dal-

l'applicazione di modelli di mixing da ANTRODICCHIA et al. (1985) (210 ÷ 280° C).

Questi intervalli di temperatura calcolati corrispondono perfettamente alle misure di temperatura effettuate dall'Agip nei pozzi geotermici dei Campi Flegrei;

$t(^{\circ}\text{C})$ 352÷392 - profondità da circa 2600 a circa 3000 m:

temperature a profondità maggiori del primo serbatoio, desunte dai geotermometri isotopici $\Delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2\text{-CH}_4)$ e $\Delta\text{D}(\text{CH}_4\text{-H}_2)$;

$t(^{\circ}\text{C})$ 420 - profondità oltre 3000 m:

temperatura misurata dall'Agip in rocce termometamorfiche nel pozzo S. Vito 1.

Ringraziamenti. — Gli autori sono grati al personale del Laboratorio Isotopico dell'Istituto Internazionale per le Ricerche Geotermiche per la collaborazione prestata durante i campionamenti e per l'esecuzione delle analisi chimiche ed isotopiche; ringraziano inoltre il sig. G. GORI per l'esecuzione dei disegni che accompagnano il testo.

BIBLIOGRAFIA

- ALLARD P. (1979) - $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios in magmatic gases from ridge volcanism in Afar. *Nature*, 282, 56-58.
- ANTRODICCHIA E., CIONI R., CHIODINI G., GAGLIARDI R., MARINI L. (1985) - *Geochemical temperatures of the thermal waters of Phlegrean Fields (Naples, Italy)*. 1985 GRC Int. Symp. on Geoth. Energy, August 26-30, 1985, Hawaii.
- ARMIENTI P., BARBERI F., BIZOUARD H., CLOCCIATTI R., INNOCENTI F., METRICH N., ROSI M., SBRANA A. (1983) - *The Phlegrean Fields: magma evolution within a shallow chamber*. *J. Volcan. Geotherm. Res.*, 17, 289-311.
- ARMIENTI P., BARBERI F., INNOCENTI F. (1984) - *A Model of the Phlegrean Fields Magma Chamber in the Last 10,500 Years*. *Bull. Volcanol.*, 47, II, 349-358.
- ARNASON B. (1977) - *Hydrothermal systems in Iceland traced by deuterium*. *Geothermics*, 5, 125-151.
- BALDI P., FERRARA G.C., PANICHI C. (1975) - *Geothermal Research in Western Campania (Southern Italy): Chemical and Isotopic Studies of Thermal Fluids in the Campi Flegrei*. *Proc. 2nd U.N. Symp. on the Development and Use of Geothermal Resources*, San Francisco, 1, 687-697.
- BOTTINGA Y. (1969) - *Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 49-64.
- CAMELI G.M., RENDINA M., PUXEDDU M., ROSSI A., SQUARCI P., TAFFI L. (1975) - *Geothermal Research in Western Campania (Southern Italy): Geological and Geophysical Results*. *Proc. 2nd U.N. Symp. on the Development and Use of Geothermal Resources*, San Francisco, 1, 315-327.
- CIOPIPI D., GHELARDONI R., PANCI G., SOMMARUGA C., VERDIANI G. (1980) - *Demonstration project: evaluation of the Mofete high enthalpy reservoir (Phlegrean Fields)*. *Proc. 2nd International Seminar on the Results of EC Geothermal Energy Research*, Strasbourg, 291-302.
- CLARKE W.B., JENKIS W.J., TOP Z. (1976) - *Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ^3He* . *Inter. J. Appl. Rad. Isotopes*, 27, 515-522.
- CORTECCI G., NOTO P., PANICHI C. (1978) - *Environmental isotopic study of the Campi Flegrei (Naples, Italy) Geothermal Field*. *Journal of Hydrology*, 36, 143-159.
- CRAIG H. (1953) - *The geochemistry of the stable carbon isotopes*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3, 53-92.
- D'AMORE F., NUTI S. (1977) - *Notes on the chemistry of geothermal gases*. *Geothermics*, 6, 39-45.
- D'AMORE F., PANICHI C. (1980) - *Evaluation of deep temperatures of hydrothermal systems by a new gas geothermometer*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 549-556.

- FERRARA G.C., FERRARA G., GONFIANTINI R. (1963) - Carbon isotopic composition of carbon dioxide and methane from steam jet of Tuscany. In: Nuclear Geology of Geothermal Areas. Ed. Tonigorgi E., Pisa, 175-282.
- FRENCH B.M. (1966) - Some geological implications of equilibrium between graphite and C-H-O gases at high temperatures and pressures. *Rev. Geophys.*, 4, II, 223-253.
- GIGGENBACH W.F. (1979) - The chemistry of geothermal gases. Lecture Notes DSIR Petone.
- GIGGENBACH W.F. (1980) - Geothermal gas equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 2021-2032.
- GUNTER B.D. (1978) - C_1 - C_4 hydrocarbons in hydrothermal gases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 137-139.
- GUNTER B.D., MUSGRAVE B.C. (1971) - New evidence on the origin of methane in hydrothermal gases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 113-118.
- HULSTON J.R., MCCABE W.J. (1962 a) - Mass spectrometer measurements in the thermal areas of New Zealand. Part 1: carbon dioxide and residual gas analyses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 383-397.
- HULSTON J.R., MCCABE W.J. (1962 b) - Mass spectrometer measurements in the thermal areas of New Zealand. Part 2: carbon isotopic ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 399-410.
- LYON G.L., HULSTON J.R. (1980) - The significance of methane isotope geothermometers in some New Zealand geothermal areas. *Proceed. 3rd WRI, Edmonton*, 117-118.
- MAGRO G., FERRARA G., GIULIANI O. (1985) - $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ variations in the fumarolic gases of Vulcano (Aeolian Islands) and Solfatara (Plegraean Fields). 1985 IAVCEI Scientific Assembly - 16-21 Sept. 1985 - Giardini Naxos (Italy).
- MOORE J.C., BATCHELDER J.N., CUNNINGHAM C.F. (1977) - CO_2 -filled vesicles in mid-ocean basalt. *J. Volcan. Geotherm. Res.*, 2, 309-327.
- MORRISON P., PINE J. (1955) - Radiogenic origin of helium isotopes in rock. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 62, 69-92.
- NOTO P., NUTI S., PANICHI C. (1979 a) - Study of the isotopic fractionations of the main components of the geothermal fluids. Interpretation of the results from Italian geothermal areas. Final report to the IAEA, Research Contract n. 1912/RB.
- NOTO P., NUTI S., PANICHI C., GONFIANTINI R. (1979 b) - Environmental isotopes in geothermal water investigation. *Proc. 2 Arbeitstagung Isotope in der Natur, Leipzig*, 243-262.
- NOTO P., NUTI S., CAPRAI A. (1984) - Isotopic and chemical geothermometers applied at Pozzuoli Solfatara, Phlegraean Fields, Italy. *ECOG VIII, Braunlage*.
- NUTI S. (1984) - Elementary and isotopic compositions of noble gases in geothermal fluids of Tuscany, Italy. *Geothermics*, 13, 215-226.
- NUTI S., NOTO P., FERRARA G.C. (1980) - The system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{H}_2$ at Trivale, Italy: tentative interpretation. *Geothermics*, 9, 287-295.
- NUTI S., CAPRAI A., NOTO P. (1983) - Applicazione di geotermometri chimici ed isotopici alla Solfatara di Pozzuoli. 55° Congresso SIMP, Palermo.
- NUTI S., CAPRAI A., NOTO P. (1985) - Hypothesis on the origin of steam and on the deep temperatures of the fluids of Pozzuoli Solfatara (Campania, Italy). 1985 GRC Int. Symp. on Geoth. Energy, August 26-30, 1985, Hawaii.
- PANICHI C., FERRARA G.C., GONFIANTINI R. (1977) - Isotope geothermometry in the Larderello geothermal field. *Geothermics*, 5, 81-88.
- PANICHI C., NUTI S., NOTO P. (1979) - Remarks on the use of isotopic geothermometers in the Larderello geothermal field. *Proc. IAEA, Int. Symp. Isotope Hydrology, Neuharberg*, II, 613-630.
- PINEAU F., JAVOY M., BOTTINGA Y. (1976) - $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of rocks and inclusions in popping rocks of the Mid-Atlantic Ridge and their bearing on the problem of isotopic composition of deep seated carbon. *Earth Plan. Sc. Lett.*, 29, 413-421.
- POLYAK B.G., PRASOLOV E.M., BUACHIDZE G.L., KONONOV V.L., MAMYRIN B.A., SUROVTSEVA L.I., KHABARIN L.V., YUDENICH V.S. (1979) - Isotopic distribution of helium and argon isotopes of fluids in the alpine-appennine region and its relationship to volcanism. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1979, 247, V, 1220-1225.
- RICHER P., BOTTINGA Y., JAVOY M. (1977) - A review of H, C, N, O, S and Cl stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 5, 65.
- SOFER Z., GAT J.R. (1972) - Activities and concentrations of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solutions: Analytical and geophysical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 15, 232.
- TORGENSEN T., JENKIS W.J. (1982) - Helium isotopes in geothermal systems: Iceland. The Geysers, Raft River and Steamboat Springs. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 739-748.
- ZUPPI G.M., FONTES J.C., LETOLLE R. (1974) - Isotopes du milieu et circulation d'eaux sulfurées dans le Latium. In: *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology. Proceedings of a Symposium, IAEA, Vienna*, I, 341-361.