

V. DUCHI (*), M. PAOLIERI (**)

LE ACQUE SOLFUREE DEL CHIANTI

Riassunto — Le sorgenti solfuree del Chianti sono associate ad emanazioni gassose. I gas, a prevalente composizione acida (CO_2 e H_2S), risalgono lungo una faglia che disloca gli «Scisti Policromi», andando ad interagire con acque superficiali di origine meteorica.

Le sorgenti risultano acide con pH da 2 a 5,5; esse esplicano una azione differenziata sulle rocce, acquisendo salinità diverse e chimismo variabile, da $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{-HCO}_3$ a $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{NH}_4)\text{-SO}_4$ ad $(\text{Al}, \text{Fe}, \text{NH}_4)\text{-SO}_4$.

Le fasi gassose dovrebbero originarsi nelle formazioni filladiche del basamento metamorfico a temperature moderate, stimabili attorno ai 120°C .

Abstract — *The sulfur springs of Chianti (Tuscany, Central Italy)*. The sulfur springs in the Chianti area (Tuscany), are associated with gaseous phases rising from depth. The gases, prevalently acidic in composition (CO_2 and H_2S), uprise along a fault off-setting the «Scisti Policromi» formation and interact with shallow waters of meteoric origin.

Springs are acidic with pH ranging from 2.0 to 5.5, and differentially alter the host-rocks, thus attaining different salinities and chemical compositions varying from $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{-HCO}_3$ to $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{NH}_4)\text{-SO}_4$ to $(\text{Al}, \text{Fe}, \text{NH}_4)\text{-SO}_4$.

The gaseous phases should originate from phyllitic rocks in the metamorphic basement at moderate temperatures, possibly around 120°C .

Key words — Sulfur springs; chemistry of waters and gases; origin of gases; geothermometry; Northern Apennines.

INTRODUZIONE

Nel cuore del Chianti Senese, in prossimità del paese di Vagliagli, nel comune di Radda, sgorgano alcune sorgenti fredde a cui sono associate emanazioni di gas, genericamente descritte in letteratu-

(*) Dipartimento di Scienze della Terra - Via La Pira 4 - 50121 Firenze.

(**) Lavoro eseguito con i fondi del Ministero Pubblica Istruzione (60%).

ra come acque solfuree (MERLA & BORTOLOTTI, 1967; FRANCALANCI, 1959).

I monti del Chianti sono stati interessati dai vari eventi geologici che hanno portato alla formazione dell'Appennino Settentrionale. Ad una prima fase compressiva e plicativa, durante la quale terreni appartenenti alle «Unità Liguri» sono sovrascorsi sui terreni della «Serie Toscana», è seguita una fase distensiva e disgiuntiva, la quale ha originato strutture rialzate (horst) e strutture ribassate (graben). In queste ultime si sono depositati sedimenti più recenti di origine marina e continentale (ABBATE *et al.*, 1970; BOCCALETTI *et al.*, 1982).

Nell'area del Chianti Senese dove vengono a giorno le acque solfuree affiorano prevalentemente formazioni delle «Unità Liguri» e, subordinatamente, formazioni della Serie Toscana («Scisti Policromi» e «Macigno»), e i depositi neogenici marini e continentali. Le sorgenti emergono e si allineano lungo una faglia ad andamento appenninico, che disloca la formazione degli «Scisti Policromi» (v. Fig. 1).

La presente ricerca completa l'indagine geochimica sui fluidi delle aree ad anomalia geotermica dell'Appennino Centro-Settentrionale iniziata alcuni anni fa con lo scopo di contribuire, mediante lo studio sistematico della composizione chimica delle acque e dei gas, alla comprensione del comportamento geochimico dei fluidi nella parte più superficiale della crosta terrestre.

In questo quadro le sorgenti solfuree del Chianti, anche se apparentemente meno importanti di molte altre manifestazioni termali della Toscana e del Lazio, risultano assumere, proprio perché fredde e accompagnate da intensa attività gassosa, un interesse scientifico particolare.

RISULTATI ANALITICI E LORO DISCUSSIONE

Sono stati prelevati tre campioni di acque solfuree (le uniche oggi reperibili nella zona) e dei gas liberi ad esse associati. Per confronto, sono stati prelevati anche un campione di acqua del Torrente Arbia e un campione di acqua di fonte. L'ubicazione dei punti di prelievo è riportata in Fig. 1.

Le tecniche analitiche usate per la determinazione dei costituenti fondamentali e in tracce sia nelle acque che nei gas sono riassunte in Tab. 1. I risultati ottenuti sono riportati nelle Tabb. 2 e 3.

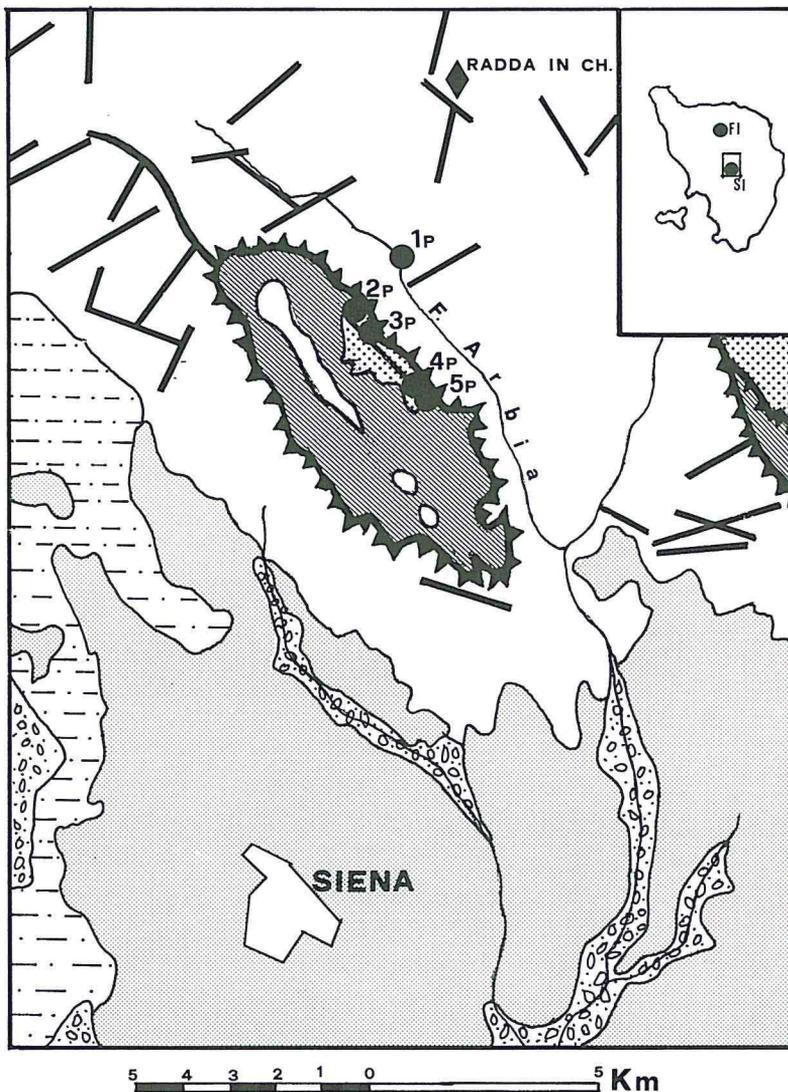


Fig. 1 - Carta geologica schematica del Chianti senese (da BOCCALETTI *et al.*, 1982, *ridis.*). 1) Alluvioni (Quaternario); 2) Sedimenti lacustri (Messiniano); 3) Sedimenti marini (Pliocene); 4) Formazioni appartenenti alle «Unità Liguri» (Cretaceo-Eocene); 5) Turbiditi arenacee «Macigno» (Oligocene); 6) Scisti policromi (Cretaceo-Oligocene); 7) Faglie; 8) Sovrascorrimenti; 9) Ubicazione dei campioni.

TAB. 1 - *Metodi analitici impiegati.*

HCO_3^-	Titolazione con HCl e metilarancio come indicatore
SO_4^{--}	Titolazione complessometrica di ritorno del Ba^{2+} in eccesso, dopo rimozione dei cationi per mezzo di resine scambiatrici
Cl^-	Titolazione di ritorno col metodo di Volhard
Ca^{++}	Titolazione complessometrica con calceina come indicatore
Mg^{++}	Calcolato per differenza dopo titolazione complessometrica di Ca^{++} e Mg^{++} con «puffertabletten» come indicatore
Na^+	Spettrofotometria di assorbimento atomico
K^+	Spettrofotometria di assorbimento atomico (dopo aggiunta nel campione di soluzione con 200 ppm Na^+)
Li^+	Spettrofotometria di assorbimento atomico
Fe	Spettrofotometria di assorbimento atomico
Mn	Spettrofotometria di assorbimento atomico
Zn	Spettrofotometria di assorbimento atomico
NH_4^+	Colorimetria col metodo di Nessler
Al^{3+}	Colorimetria col metodo Hach ^R

Acque. Sulla base del classico diagramma di LANGELIER e LUDWIG (1942) la composizione chimica delle acque esaminate risulta bicarbonato-alcalino terrosa per i campioni 1, 2 e 4, e solfato-alcalino terrosa per i campioni 3 e 5 (Fig. 2).

Mentre i campioni 1 (Torrente Arbia) e 2 (fonte S. Fedele), con temperature di 14-17°C, salinità < 500 mg/l e pH di 7,0-7,2, s'inquadrano molto bene fra le acque di origine superficiale, il campione 4 (sorgente Dievole) sembra differenziarsi da questa tipologia. Esso ha un pH=5,5 e una salinità di 809 mg/l, oltre che un più elevato contenuto di Ca (Tab. 2 e Fig. 3), e risente chiaramente dell'apporto gassoso. Il gas è costituito in prevalenza da composti acidi (CO_2 96,3% e H_2S 0,14%), i quali risalendo lungo la faglia e interagendo con le acque superficiali, ne abbassano il pH e ne aumentano l'aggressività nei confronti delle rocce, asportando da esse ioni metallici, in particolare Ca e Mg (v. Fig. 3).

Il chimismo dei campioni 3 e 5 non appare compiutamente definito sulla base del solo diagramma di Fig. 2, in quanto i cationi Na, K, Ca e Mg non sono i soli costituenti maggiori delle acque. In questo caso, i diagrammi ternari (Na+K)-(Ca+Mg)-(Al+Fe+ NH_4)

TAB. 2 - Risultati analitici delle acque di Radda in Chianti.

	F. Arbia 1	S. Fedele 2	Il Bagno 3	Dievole 4	Bottaccio 5
T (°C)	14	17	15	17	16,5
Cond.	0,49	0,48	4,70	0,95	2,40
pH	7,21	7,03	2,01	5,50	3,30
TDS	499	474	2972	809	1689
H ⁺	—	—	9800	3	501
Ca ²⁺	5,60	3,84	1,20	8,10	8,60
Mg ²⁺	0,50	1,36	1,40	1,10	2,80
Na ⁺	0,39	0,96	0,54	1,04	1,20
K ⁺	0,02	0,04	0,29	0,05	0,13
HCO ₃ ⁻	5,64	5,00	—	8,20	—
Cl ⁻	0,43	0,54	0,60	0,59	0,56
SO ₄ ²⁻	0,12	0,52	47,40	1,50	24,20
NH ₄ ⁺	8,6	5,7	1860	50	3214
SiO ₂	100	135	3830	280	1000
Li ⁺	< 0,7	1,5	7,1	0,7	9,3
Al ³⁺	—	—	25,6	—	—
Fe	—	—	110	—	140
Mn	—	—	0,8	—	10
Zn	—	—	0,8	—	1

Conducibilità in mmho/cm; Al³⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, K⁺, HCO₃⁻, Cl⁻ e SO₄²⁻ sono espressi in meq./l; H⁺, NH₄⁺ e Li⁺ sono espressi in µeq/l; SiO₂ in µmol/l; Fe, Mn e Zn in ppm. TDS = sali totali disciolti, espressi in mg/l.

e (HCO₃)-(Cl)-(SO₄) di Fig. 4 meglio si prestano per la classificazione chimica di queste acque fortemente atipiche.

Ne risulta che il campione n. 3 (sorgente «il Bagno») si caratterizza a chimismo (Al, Fe, NH₄)-SO₄ (solfato allumino-ferro-ammonico) e il campione n. 5 (sorgente «il Bottaccio») a chimismo (Ca, Mg, Fe, NH₄)-SO₄ (solfato alcalino terroso-ferro-ammonico).

Risulta chiaro dai diagrammi di Fig. 5 come il chimismo e la conducibilità siano in stretta correlazione con l'acidità delle acque, acidità dovuta all'apporto di fasi gassose, in particolare di H₂S, che risalendo dal profondo si immettono negli acquiferi superficiali.

Le sorgenti «il Bagno» e «il Bottaccio» assomigliano molto a

TAB. 3 - Risultati analitici dei gas (Vol. %) dei campioni di Radda in Chianti.

Camp.	H ₂	O ₂ +Ar	N ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ S	CH ₄ /CO ₂	H ₂ /CO ₂	H ₂ S/CO ₂	α	β	t _{calc} (°C)
3P	n.d.	0,003	6,73	92,48	0,73	0,067	$7,90 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-5}$	$7,24 \times 10^{-4}$	35,01	-7	114
4P	n.d.	0,005	3,35	96,23	0,28	0,136	$2,91 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-3}$	33,44	-7	123
5P	n.d.	0,009	4,28	95,22	0,39	0,102	$4,10 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-3}$	34,1	-7	120

n.d. = non determinabile (l'H₂ nel computo del calcolo di H₂/CO₂ viene considerato pari a 0.001).

$$t_{\text{calc}} (\text{°C}) = [24775(\alpha + \beta + 36.05)] - 273.15, \text{ dove } \alpha = 2 \log \frac{\text{CH}_4}{\text{CO}_2} - 6 \log \frac{\text{H}_2}{\text{CO}_2} - 3 \log \frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{CO}_2}$$

$$\beta = -7 \log P_{\text{CO}_2}$$

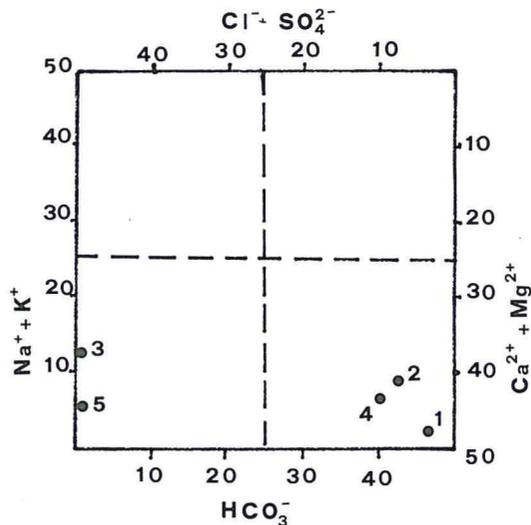


Fig. 2 - Diagramma quadrato di Langelier e Ludwig.

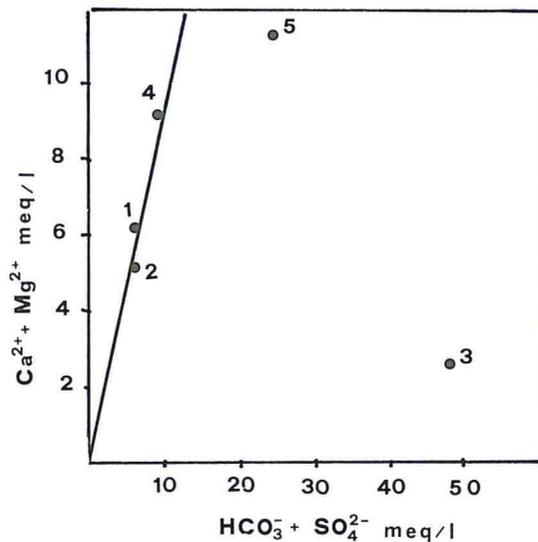


Fig. 3 - Diagramma di correlazione $\text{Ca} + \text{Mg}/\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$.

manifestazioni tipo «solfatarà» o «putizza», dove intenso e costante è l'apporto di gas, mentre ridotto è l'apporto di acqua.

L' H_2S che accompagna la fase gassosa tende ad ossidarsi (anche per l'intervento di tiobatteri) fino a H_2SO_4 nella fase acquosa, la quale, dato il limitato ricambio, acquisisce una forte acidità e una composizione nettamente solfatica. L'acqua de «il Bottaccio» ha

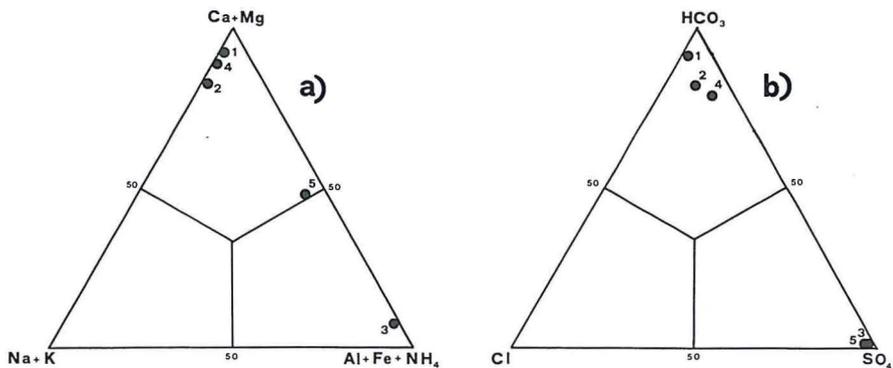


Fig. 4 - Diagrammi ternari relativi ai cationi (a) e agli anioni (b).

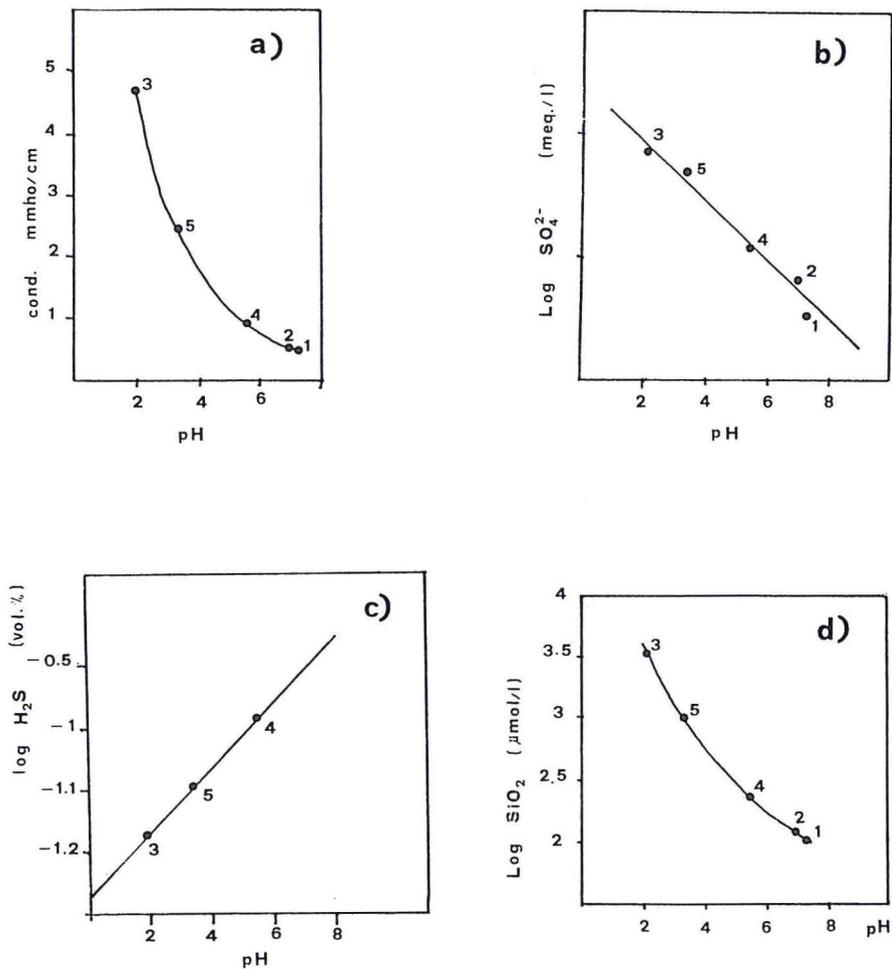


Fig. 5 - Diagrammi di correlazione: a) conducibilità/pH; b) $\log SO_4/pH$; c) $\log H_2S/pH$; d) $\log SiO_2/pH$.

pH=3,3, tale da alterare gli «scisti Policromi» a caolino, asportando prevalentemente metalli alcalino terrosi e ioni ferro. L'acqua de «il Bagno» ha pH=2, ed è ancora più aggressiva, riuscendo ad alterare lo stesso caolino portando in soluzione, oltre al ferro, grandi quantità di alluminio.

Infine le alte concentrazioni di NH_4^+ riscontrate nelle due acque, così come la presenza di CH_4 nella fase gassosa ad esse associata, sono da attribuirsi a decomposizione termica di materiale organico delle rocce, seguita da risalita dei volatili e interazione con gli acquiferi superficiali.

La SiO_2 in soluzione nelle acque sorgive esaminate deriva da processi di alterazione acida in ambiente superficiale ed è solo espressione indiretta degli equilibri profondi. Come prevedibile, le temperature stimate con il geotermometro a SiO_2 sono risultate tra loro del tutto discordanti (60, 110 e 180°C, rispettivamente per i campioni 4, 5 e 3) e sono verosimilmente poco attendibili.

Gas. I gas associati alle sorgenti del Chianti si manifestano con un forte ribollimento delle acque (pressioni > 1 atm) e sono costituiti in massima parte da CO_2 (92,5% - 96,23%). Altri componenti, presenti in percentuali variabili, sono N_2 , CH_4 , H_2S e $\text{O}_2 + \text{Ar}$; l' H_2 non è rilevabile (Tab. 3).

La CO_2 dovrebbe derivare da decarbonatazione di minerali carbonatici (TONANI, 1976; FYFE *et al.*, 1976 DUCHI & PRATI, 1985; DUCHI *et al.*, 1985) presenti nella formazione filladica del basamento metamorfico, decarbonatazione che in presenza di SiO_2 si realizza a temperature moderate.

Le concentrazioni di N_2 sono nettamente superiori a quelle osservate nei pozzi geotermici di Larderello e dell'Amiata che raggiungono il basamento, nei quali raramente i valori superano l'1-2%; valori più elevati, come in queste manifestazioni, indicano un contributo di N_2 di origine probabilmente atmosferica. Le bassissime concentrazioni di O_2 sono imputabili a processi ossidativi a carico dell' H_2S .

La presenza nei gas associati alle sorgenti del Chianti di piccole percentuali di CH_4 e di H_2S , per altro compatibili con quelle osservate in alcuni dei pozzi geotermici citati, suggerisce processi di decomposizione termica di materiale organico, la cui sede è verosimilmente da ricercarsi nel basamento metamorfico. Tuttavia non è da escludere che le concentrazioni di H_2S possano derivare anche

da processi di riduzione di solfati e/o decomposizione di solfuri metallici presenti nel basamento metamorfico.

CONCLUSIONI

Lo studio geochimico condotto sulle acque e i gas del Chianti nel comune di Radda ha fornito utili informazioni circa la genesi e l'evoluzione dei fluidi delle manifestazioni esaminate.

Le manifestazioni studiate, definite in letteratura come sorgenti solfuree, sono in effetti assimilabili a «solfatare», in cui una fase gassosa prevalentemente acida (CO_2 e H_2S), di origine profonda, risale lungo una faglia andando a interagire con acque superficiali di origine meteorica.

Le acque, a causa della acidità acquisita (pH da 2 a 5,5), esercitano una azione differenziata sulla roccia (Scisti Policromi), assumendo salinità variabili e modificando il proprio chimismo originale da bicarbonato-alcalino terroso a solfato-alcalino terroso-ferro-ammonico e a solfato allumino-ferro-ammonico.

L'origine dei gas è da ricercarsi probabilmente nelle formazioni filladiche del basamento e precisamente nei processi di decomposizione termica di carbonati e materia organica per quanto riguarda la CO_2 e il CH_4 , e in processi di decomposizione di materia organica o di riduzione di solfati e/o di decomposizione di solfuri metallici per quanto riguarda l' H_2S .

Per stimare le temperature profonde alle quali possono essersi sviluppati i processi sopra descritti, è stato applicato il geotermometro a gas di D'AMORE e PANICHI (1980).

Le temperature così calcolate sono risultate di 114-123°C (Tab. 3), che sono compatibili con quelle di 103-135°C stimate per altre aree limitrofe, quali il Graben di Siena (DUCHI e VALORI, 1990).

BIBLIOGRAFIA CITATA

- ABBATE E., BORTOLOTTI V., PASSERINI P., SAGRI M., SESTINI G. (1970) - Development of the northern Apennines geosyncline. *Sediment. Geol.*, **4**, 207-642.
- BOCCALETTI M., AA. VV. (1982) - Carta Strutturale dell'Appennino settentrionale, Foglio 3, Toscana, Progetto Finalizzato Geodinamica, C.N.R. Pubbl. n. 429.
- D'AMORE F., PANICHI C. (1980) - Evaluation of deep temperatures of hydrothermal system by a new gas geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 549-556.

- DUCHI V., PRATI F. (1985) - Indagine geochimica su acque e gas dei sistemi termali a bassa temperatura dell'area amiatina. *Boll. Soc. Geol. It.*, **104**, 527-538.
- DUCHI V., MINISSALE A., ROMANI L. (1985) - Studio geochimico su acque e gas dell'area geotermica del Lago di Vico, Mt. Cimini (Viterbo). *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, Serie A, **92**, 237-254.
- DUCHI V., VALORI A. (1990) - Chemical relations between natural fluid discharges in the Siena-Radicofani basins and geothermal well fluids at Mt. Amiata, Torre Alfina and Latera (Southern Tuscany - Northern Latium, Italy). *Journ. Volc. and Geoth. Res.* (In stampa).
- FRANCALANCI G.P. (1959) - Contributo per la conoscenza delle manifestazioni idrotermali della Toscana. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, Serie A, **65**, 372-432.
- FYFE W.S., PRICE N.J., THOMPSON A.B. (1982) - *Fluids in Earth Crust*, Elsevier, Amsterdam-New York.
- LANGELIER W.F., LUDWIG H.F. (1942) - Graphical methods for indicating the mineral character of natural waters. *Journ. Am. W.W. Assoc.*, **34**, 335-352.
- MERLA G., BORTOLOTTI V. (1967) - Note illustrative della carta geologica d'Italia, Foglio 113, Castelfiorentino. Ist. Pol. dello Stato, Roma.
- TONANI F. (1977) - Geotermia, In: «Enciclopedia della chimica», vol. VI, USES, Firenze.

(ms. pres. il 14 ottobre 1989; ult. bozze il 30 dicembre 1989).