

P. FULIGNATI (*), A. SBRANA (*)

IDROGEOCHIMICA DEI FLUIDI IDROTERMALI DI SAN GIULIANO TERME (PI)

Riassunto - Questo lavoro presenta nuovi dati relativi alla idrogeochimica dei fluidi idrotermali che emergono nell'area di S. Giuliano Terme. Il fine è quello di ottenere una migliore definizione del modello concettuale del sistema idrotermale stesso. A tal proposito oltre ai principali ioni in soluzione sono stati analizzati, per la prima volta in queste acque, anche alcuni elementi in tracce (Cu, Cr, Fe, Mn, Co, As, Zn, Ni). Inoltre, i dati ottenuti in questo studio sono stati confrontati con dati esistenti in letteratura con il fine di valutare gli effetti causati dal notevole incremento dell'emungimento di fluidi, realizzato negli ultimi dieci anni, sulle caratteristiche chimico-fisiche di queste acque. I risultati di questo studio hanno messo in evidenza che la componente termale delle acque di S. Giuliano ha una composizione solfato-calcica indicativa di una circolazione in un acquifero profondo costituito da rocce carbonatico-evaporitiche (Calcare Cavernoso) ad una temperatura di circa 70°C. Questi fluidi risalgono lungo un sistema di faglie dirette e si miscelano in varie proporzioni in condizioni sub-superficiali con acque fredde di infiltrazione meteorica bicarbonato-calciche. Il confronto tra i dati chimico-fisici ottenuti in questo lavoro e quelli riportati in letteratura suggerisce che il forte aumento di emungimento di fluidi termali registrato nell'ultimo decennio ha comportato un maggior richiamo di acque superficiali fredde che ha causato una maggiore diluizione del fluido idrotermale.

Parole chiave - Idrogeochimica, Sistema idrotermale, S. Giuliano Terme.

Abstract - *Hydrogeochemistry of hydrothermal fluids of San Giuliano Terme (PI)*. This work presents new data concerning the hydrogeochemistry of the hydrothermal fluids of the S. Giuliano thermal area with the aim to obtain a better definition of the conceptual model of the hydrothermal system. Concerning this, we analyzed, for the first time in S. Giuliano thermal fluids, also a set of trace elements (Cu, Cr, Fe, Mn, Co, As, Zn, Ni) in addition to the major ions. Furthermore, with the aim to evaluate the effects caused by the strong exploitation of the thermal resource increased in the last ten years, hydrogeochemical data carried out in this work have been compared with literature data. The results of this study took in evidence that the thermal component of the S. Giuliano waters is Ca-sulfate in composition suggesting the circulation of these fluids in a relatively deep aquifer formed by carbonate-evaporitic rocks (Calcare Cavernoso) at about 70°C. The fluids rise along a normal fault system and mix in variable proportions with cold meteoric water (Ca-bicarbonate in composition) at shallow depth. The comparison between physical-chemical data collected in this work with literature data suggests that the strong exploitation of thermal fluids, increased in the last ten years, implied an upraise of the shallow water component causing larger dilution of the thermal fluids.

Key words - Hydrogeochemistry, Hydrothermal system, S. Giuliano Terme.

INTRODUZIONE

Il sistema idrotermale di S. Giuliano Terme (PI) era conosciuto già in epoca Romana e le acque termominerali sgorganti dalle due sorgenti principali, note come Ponente e Levante, sono state utilizzate sin da allora per attività balneoterapeutica. A partire dall'inizio del secolo scorso (Ugolini, 1901; Perrone, 1902; Redini, 1933; Francalanci, 1959), fino a giungere ai lavori più recenti di Barbier *et al.* (1970), Bencini *et al.* (1977) e Grassi *et al.* (1992), sono stati intrapresi diversi studi sul sistema idrotermale di S. Giuliano e sulla chimica di queste acque. Questi lavori hanno messo in evidenza che le varie emergenze di acque termominerali presenti nell'area sono situate in corrispondenza del contatto fra gli affioramenti dei carbonati mesozoici della Falda Toscana, rappresentanti le rocce serbatoio del fluido termale, ed i depositi neoautoctoni della pianura pisana. Il mescolamento in diverse proporzioni di due componenti principali spiega la composizione chimica di queste acque. Le due componenti sono rappresentate da un fluido termale salino e ricco in solfati ed un fluido non termale bicarbonatico a bassa salinità (Grassi *et al.*, 1992).

Questo lavoro prende in esame una nuova indagine idrogeochimica dei fluidi termali dell'area di S. Giuliano con il fine di ottenere una migliore definizione del modello concettuale del sistema idrotermale, indispensabile per la pianificazione di un corretto sfruttamento futuro della risorsa termale. A tal fine, per la prima volta sono stati analizzati oltre ai principali ioni in soluzione anche una serie di elementi in tracce (Cu, Cr, Fe, Mn, As, Zn) che forniscono interessanti informazioni relative alla loro origine e potranno rappresentare una utile base di partenza per studi futuri concernenti possibili impieghi terapeutici specifici di queste acque. Infine, i dati idrogeochimici, ottenuti in questo studio, sono stati confrontati con quelli realizzati da Grassi *et al.* (1992), con il fine di valutare gli effetti causati dal notevole incremento dell'emungimento di fluidi, realizzato negli ultimi dieci anni, sulle caratteristiche chimico-fisiche di queste acque.

INQUADRAMENTO GEOLOGICO ED IDROGEOLOGICO

Le emergenze di fluidi termali nell'area del comune di S. Giuliano sono presenti in una zona posta alle pendici del versante occidentale dei Monti Pisani. Questi rappresentano un complesso edificio strutturale carat-

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, via S. Maria 53, 56126 Pisa.

terizzato dalla sovrapposizione dell'Unità della Falda Toscana sull'unità Toscana metamorfica (Fig. 1). La loro struttura fondamentale è data dalla sovrapposizione di due unità tettoniche: l'Unità di Monte Serra sormontata dall'Unità di S. Maria del Giudice, al di sopra delle quali sono conservate klippen della sovrastante Falda Toscana (Rau & Tongiorgi, 1974). Le due unità tettoniche principali comprendono una successione che inizia con depositi silicoclastici (quarziti e filladi) triassici tipici di un ambiente continentale («Verrucano», Tongiorgi *et al.*, 1977). Nell'area d'interesse per questo studio risultano in affioramento formazioni appartenenti all'Unità di Santa Maria del Giudice, dove il Verrucano è sormontato da una successione carbonatica, che comprende dal basso verso l'alto: le formazioni dei Grezzoni, Marmi, Calcare selcifero, Marne a Posidonia, Diaspri, Scaglia, Pseudomacigno (Rau & Tongiorgi 1974). Due diversi

tipi di discontinuità strutturali legate alla tettonica fragile, in cui risulta facilitata la circolazione di fluidi, sono stati evidenziati: faglie dirette e joints (Grassi *et al.*, 1992). Le faglie dirette, sempre subverticali, presentano prevalentemente una direzione appenninica NW-SE, a Sud di San Giuliano sono presenti anche alcune faglie secondarie subverticali caratterizzate da modeste fasce cataclastiche aventi direzione SW-NE. I sistemi di joints risultano appartenenti a due famiglie: uno coniugato, con spaziatura metrica, presenta direzione NW-SE ed immersioni variabili tra 50÷80° sia verso E che verso W; l'altro con spaziatura decimetrica, presenta direzione N/NE-S/SW ed immersioni attorno ai 50° verso E (Grassi *et al.*, 1992). Da un punto di vista idrogeologico, le formazioni carbonatiche mesozoiche rappresentano gli acquiferi principali che contrastano nettamente con le formazioni silicoclastiche del Verrucano e marnoso are-

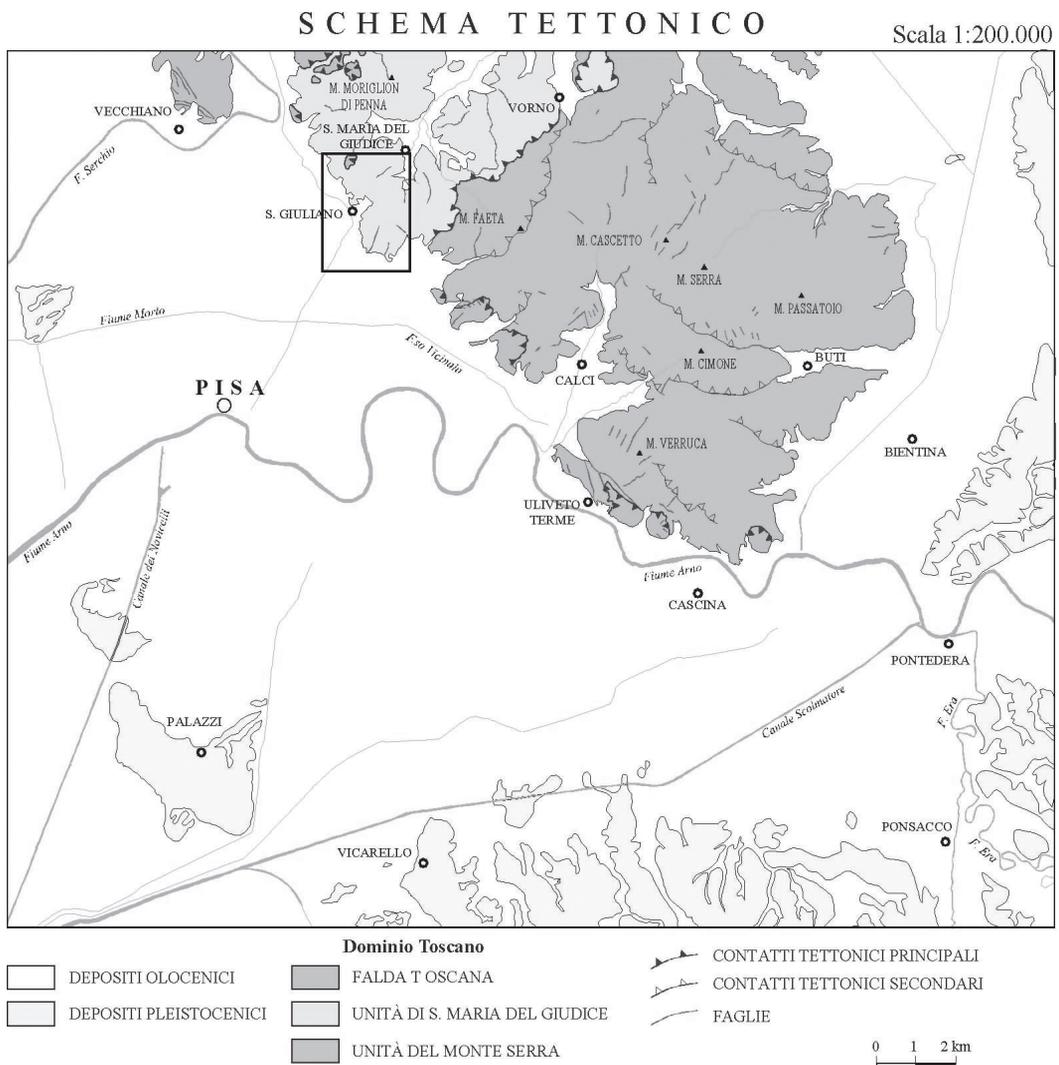


Fig. 1 - Schema geologico-strutturale del Monte Pisano (tratto da Carosi *et al.*, 2010). Nel riquadro viene indicata l'area di studio mostrata in dettaglio in Fig. 2.

nacce della parte alta della serie Toscana che risultano invece scarsamente permeabili. Nell'area di S. Giuliano i calcari mesozoici sono compresi tra quarziti e filladi del Verrucano a SE e formazioni marnose a prevalenza terrigena a NW ed immergono al di sotto dei sedimenti alluvionali della pianura pisana che risultano nel complesso poco permeabili.

METODI DI CAMPIONAMENTO E PROCEDURE ANALITICHE

I punti d'acqua individuati e campionati sono stati nove, tra sorgenti (7) e pozzi (2), posti in una fascia orientata circa NW-SE ai piedi del Monte di San Giuliano, che va dalla frazione di Caldaccoli subito a Nord del paese, fino al Bagnetto dei Poveri situato a Sud (Fig. 2). È stato prelevato un totale di 11 campioni d'acqua provenienti dalle 9 diverse emergenze in accordo con la metodologia proposta da Giggenbach & Gougel (1989). Temperatura, conducibilità, pH ed HCO_3^- (per titolazione acidimetrica con HCl 0,1N) sono stati misurati direttamente in campagna. Tutti i campioni d'acqua sono stati filtrati (filtri a membrana di cellulosa da 0,45 μm) e sono stati conservati in bottigliette di polietilene con doppio tappo. I campioni per l'analisi dei cationi e degli elementi in tracce sono stati acidificati ($\text{pH} < 2$) con HNO_3 concentrato. I campioni per le analisi degli anioni non sono stati acidificati. Le analisi chimiche

sono state svolte presso il Laboratorio di analisi delle acque del Dipartimento di Scienze della Terra di Pisa utilizzando le seguenti metodologie: Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , F^- , Br^- , SO_4^{2-} per cromatografia ionica utilizzando uno strumento Dionex DX120; B e SiO_2 per spettrofotometria a luce visibile, utilizzando uno spettrofotometro Hach DR/2000; Cu, Cr, Fe, Mn, Co, As, Zn, Ni per spettrofotometria ad assorbimento atomico con fornello di grafite (GFAAS) utilizzando uno strumento Perkin Elmer HGA850 + AAnalyst 300. Per verificare la qualità dei dati analitici è stato svolto il calcolo del bilancio delle cariche in accordo con la formula:

$$\Delta = 100 \infty [\Sigma\text{cat} - \Sigma\text{an}]/[\Sigma\text{cat} + \Sigma\text{an}] \quad (1)$$

Dove Δ è l'errore di bilancio di carica espresso in percentuale e Σcat e Σan sono le somme delle concentrazioni, espresse in meq/l, di tutti i cationi e di tutti gli anioni rispettivamente. Gli errori nel bilancio delle cariche sono riportati in Tabella 1 e mostrano valori molto contenuti con una media di 2,5% testimoniando l'ottima qualità dei dati analitici.

CHIMICA DELLE ACQUE

I parametri chimico-fisici e la composizione chimica (elementi maggiori ed in tracce) delle acque investigate sono riportati in Tabella 1 e 2. Le caratteristiche chimiche principali di queste sorgenti termali sono state analizzate inizialmente considerando le concentrazioni relative (espresse in meq/l) di Cl , SO_4 , e HCO_3 e $\text{Na}+\text{K}$, Mg , e Ca riportate in un diagramma di Piper (Fig. 3). Notiamo che in tutti i campioni il catione dominante è il Ca, mentre per quanto riguarda gli anioni, tutte le acque campionate mostrano un basso contenuto in Cl e si dispongono molto vicine al lato $\text{HCO}_3\text{-SO}_4$ del diagramma triangolare $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl}$. In questo diagramma i campioni investigati descrivono un trend che va da un termine ricco in SO_4 (acque solfato-calciche), che comprende le sorgenti termali Levante e Ponente utilizzate dalle Terme di S. Giuliano, aventi i più alti valori di temperatura e TDS, ad un termine a bassa salinità, ricco in HCO_3 (acque bicarbonato-calciche) rappresentato dalla sorgente fredda Molina di Quosa ritenuta rappresentativa delle acque di infiltrazione superficiale. I campioni d'acqua a composizione intermedia (che ricadono comunque nel campo delle acque solfato-calciche con l'eccezione del campione 3 che risulta invece bicarbonato-calcico) possono essere considerati delle miscele tra i due termini estremi come già ipotizzato da Grassi *et al.* (1992). Una miscelazione tra il termine termale e salino solfato-calcico ed il termine superficiale diluito bicarbonato-calcico è confermata dai diagrammi binari di Figura 4, nei quali vengono confrontati i valori di calcio, stronzio, TDS e temperatura rispetto all' SO_4 scelto come costituente conservativo di riferimento. In particolare, il diagramma Ca^{2+} vs. SO_4^{2-} (Fig. 4), ottenuto considerando la seguente relazione:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}_{\text{tot}}] - [\text{HCO}_3^-] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Sr}^{2+}] \quad (2)$$

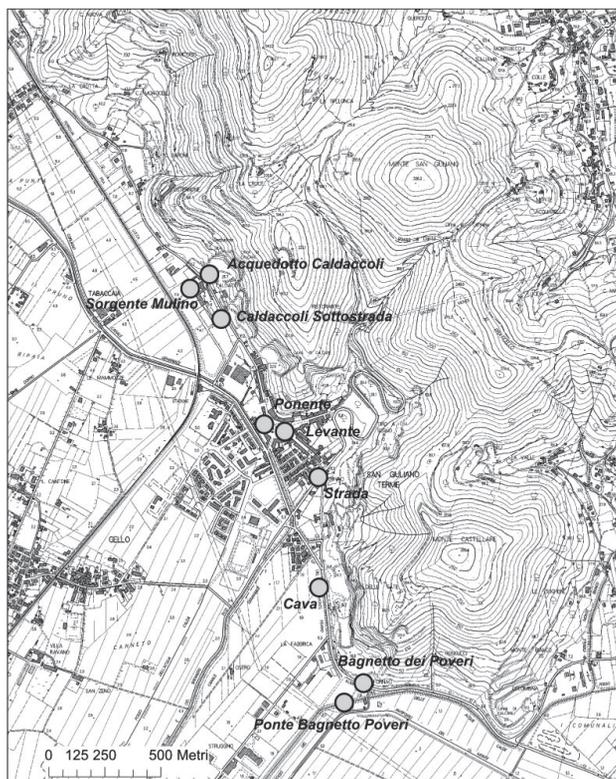


Fig. 2 - Ubicazione dei punti di campionamento.

Tab. 1. Analisi chimiche (componenti maggiori) dei campioni d'acqua prelevati nell'area di S. Giuliano Terme.

Campione	Ubicazione	Data	T (°C)	pH	Conducibilità (µS/cm)	TDS (mg/l)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	St ²⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	SiO ₂	B	Bilancio delle cariche (%)
1	Levante	1/12/04	35,3	6,36	2450	2421	82,9	6,1	466	80,1	8,4	0,14	0,35	507	96,0	0,44	1143	1,3	25,4	0,1	-1,6
2	Cava	16/2/05	23,5	6,57	1229	1189	41,0	3,7	244	42,3	3,5	0,05	0,27	373	38,4	<ld	419	1,7	13,4	0,5	4,5
3	Strada	16/2/05	17,7	7,25	935	873	39,7	19,8	155	20,0	1,5	0,03	0,68	412	17,8	<ld	126	1,7	19,9	0,7	3,3
4	Levante	1/3/05	35,6	6,35	1917	2168	79,7	5,1	447	76,6	8,0	0,13	<ld	451	83,4	<ld	988	1,3	23,5	0,3	3,1
5	Ponente	1/3/05	37,0	6,35	2140	2069	73,9	5,5	424	74,0	7,3	0,11	0,33	461	74,0	<ld	921	2,9	24,7	0,2	3,1
6	Ponente	11/3/05	36,5	6,39	1849	2059	73,3	6,2	419	73,9	7,8	0,11	0,52	449	85,8	<ld	912	2,9	24,3	0,2	2,6
7	Acq. Caldaccoli	11/3/05	20,3	6,79	970	933	29,6	2,6	192	31,0	2,2	0,03	0,42	356	36,4	<ld	264	0,6	12,2	0,8	4,2
8	Bagnetto dei Poveri	11/3/05	22,4	6,68	1115	1109	36,7	2,7	209	35,8	2,9	0,04	0,18	429	40,9	<ld	333	0,8	11,8	1,1	-0,4
9	Sogente Mulino	22/3/05	22,2	6,78	1118	1091	33,8	2,6	219	37,1	2,9	0,04	0,45	373	41,6	<ld	362	0,5	13,4	0,5	2,4
10	Caldaccoli strada	4/4/05	22,4	6,77	1080	1139	33,4	2,5	219	36,1	2,9	0,04	0,35	410	35,7	<ld	361	0,8	31,7	0,5	0,4
11	Ponte Bagnetto Pov.	4/4/05	23,3	6,48	1267	1279	61,0	4,9	235	41,5	3,3	0,07	0,69	410	59,8	<ld	424	0,7	33,4	0,9	1,9
12*	Molina di Quosa		12,5	7,23	527	382	14,1	1,0	70	8,2	nd	nd	nd	244	21	nd	14	nd	nd	nd	nd

<ld: minore del limite di detezione; nd: non determinato; l'analisi 12* è tratta da Grassi *et al.* (1992).

Tab. 2 - Analisi chimiche (componenti in tracce) dei campioni d'acqua prelevati nell'area di S. Giuliano Terme.

Campione	Ubicazione	Data	Cu ($\mu\text{g/l}$)	Cr	Fe	Mn	As	Zn
1	Levante	1/12/04	1,1	1,0	26,7	1,1	< ld	2,5
2	Cava	16/2/05	< ld	0,7	9,9	0,4	< ld	2,3
3	Strada	16/2/05	2,4	0,4	2,5	0,1	< ld	2,3
4	Levante	1/3/05	< ld	0,7	21,7	0,4	< ld	1,7
5	Ponente	1/3/05	0,7	0,6	19,2	1,1	6,6	2,4
6	Ponente	11/3/05	< ld	1,0	17,1	1,1	< ld	1,3
7	Acq. Caldaccoli	11/3/05	3,1	0,5	9,1	0,4	6,0	2,1
8	Bagnetto dei Poveri	11/3/05	< ld	0,5	5,7	0,4	< ld	0,9
9	Sorgente Mulino	22/3/05	< ld	0,3	5,5	0,2	< ld	2,0
10	Caldaccoli strada	4/4/05	0,7	0,5	7,9	0,6	< ld	1,9
11	Ponte Bagnetto Pov.	4/4/05	< ld	0,5	8,4	0,9	< ld	1,5

< ld: minore del limite di deteazione.

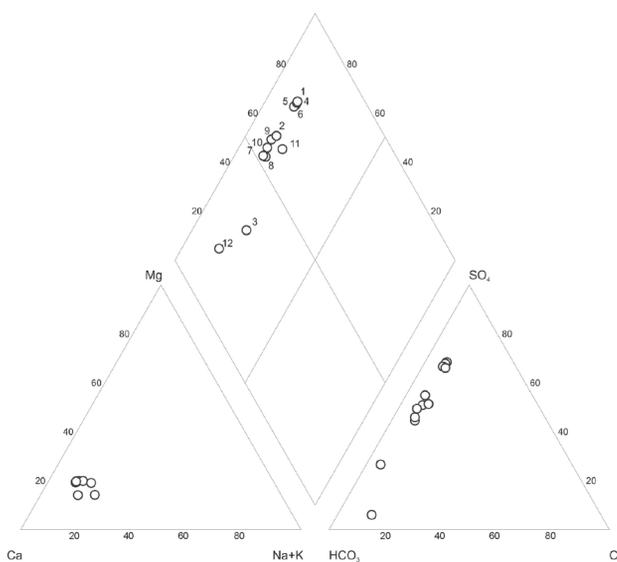
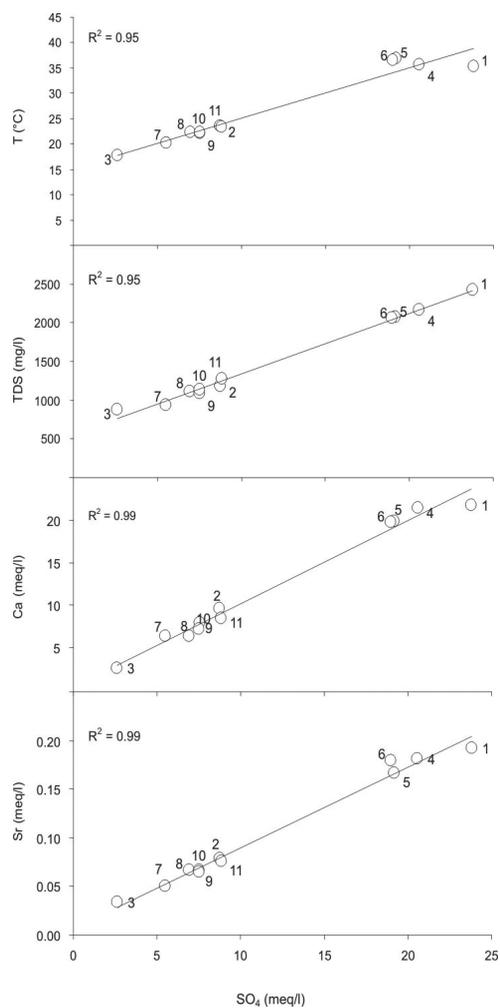


Fig. 3 - Diagramma di classificazione di Piper. I numeri riportati in figura corrispondono ai numeri in Tab. 1.

mostra come nei campioni analizzati venga sempre rispettato un rapporto stechiometrico tra i due ioni pari a 1:1, suggerendo che queste acque si sono equilibrate con rocce contenenti anidrite (CaSO_4). Questa evidenza associata alla relazione diretta tra $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ vs. $\text{Ca} + \text{Mg}$ (Fig. 5) ed agli elevati tenori in SO_4 presenti nelle acque a maggiore salinità e termalità (Fig. 4) suggeriscono che la componente termale ha circolato in profondità all'interno delle formazioni carbonatico-evaporitiche triassiche (Calcere Cavernoso) della Serie

Fig. 4 - Diagrammi T, TDS, Ca, Sr vs. SO_4 . I numeri sono gli stessi di quelli in Tab. 1 e Fig. 3.

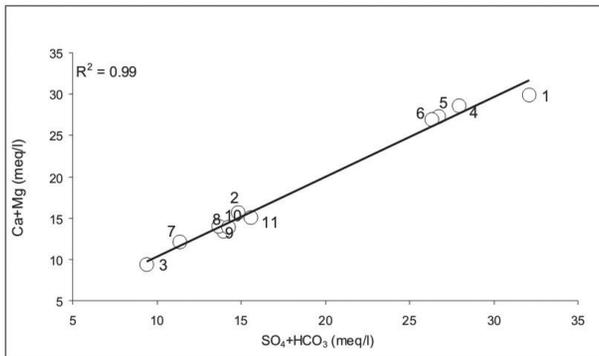


Fig. 5 - Diagramma HCO_3+SO_4 vs. $\text{Ca}+\text{Mg}$.

Toscana. Un ulteriore conferma relativa all'ipotesi che il possibile livello di ricarica dei fluidi termali di S. Giuliano sia rappresentato dall'acquifero conosciuto a livello regionale come «serbatoio carbonatico toscano» (ENEL, ENI-AGIP, CNR, ENEA, 1988) viene fornita dal confronto tra le acque analizzate in questo lavoro e quelle relative al sistema idrotermale di Casciana T. (Mariottini, 2004) attribuite a tale serbatoio (per il confronto si è utilizzato una diagrammazione semilogaritmica di tipo Schoeller-Berkaloff, ideale per il confronto di acque diverse). Come notiamo in Figura 6, i pattern ionici dei due gruppi di acque manifestano una stretta similitudine. I fluidi di Casciana T. presentano una componente solfato-calcica leggermente maggiore rispetto a quelli di S. Giuliano, probabilmente a causa di un maggior tempo di residenza medio nell'acquifero

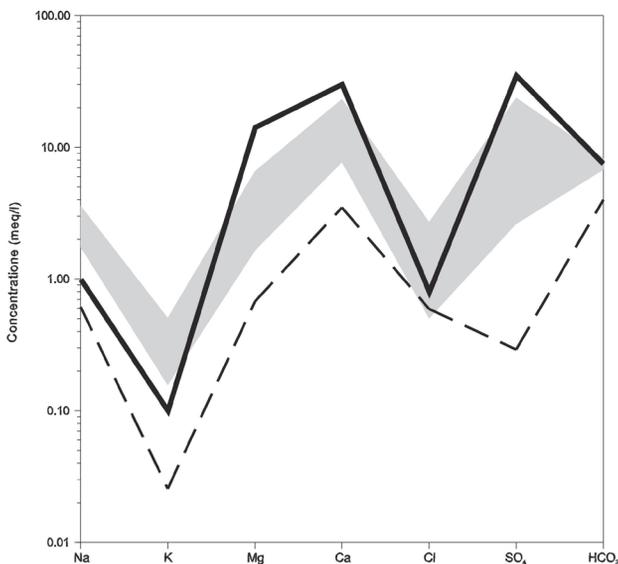


Fig. 6 - Diagramma semilogaritmico di tipo Schoeller-Berkaloff: i fluidi studiati in questo lavoro sono rappresentati dal campo in grigio; la linea tratteggiata rappresenta la sorgente fredda di Molina di Quosa (campione 12 in Tab. 1); la linea continua rappresenta i fluidi termali di Casciana Terme riportati per confronto.

carbonatico-evaporitico. Il pattern relativo alla sorgente fredda di Molina di Quosa si distingue chiaramente da quello dei fluidi termali di S. Giuliano per l'anomalia negativa in corrispondenza dell' SO_4 ed l'anomalia positiva in corrispondenza dell' HCO_3 .

Le analisi delle concentrazioni di alcuni elementi in traccia disciolti in questi fluidi termali hanno evidenziato che Fe ed in misura minore Cr manifestano una stretta relazione diretta con temperatura e concentrazione in Cl , Ca^{2+} e SO_4^{2-} (Fig. 7). Questo suggerisce che tali elementi sono caratteristici del fluido termale profondo e vengono presumibilmente lisciviati dalla roccia serbatoio durante i processi di interazione che intercorrono tra il fluido stesso e l'acquifero carbonatico-evaporitico, analogamente a quanto avviene per Ca^{2+} e SO_4^{2-} .

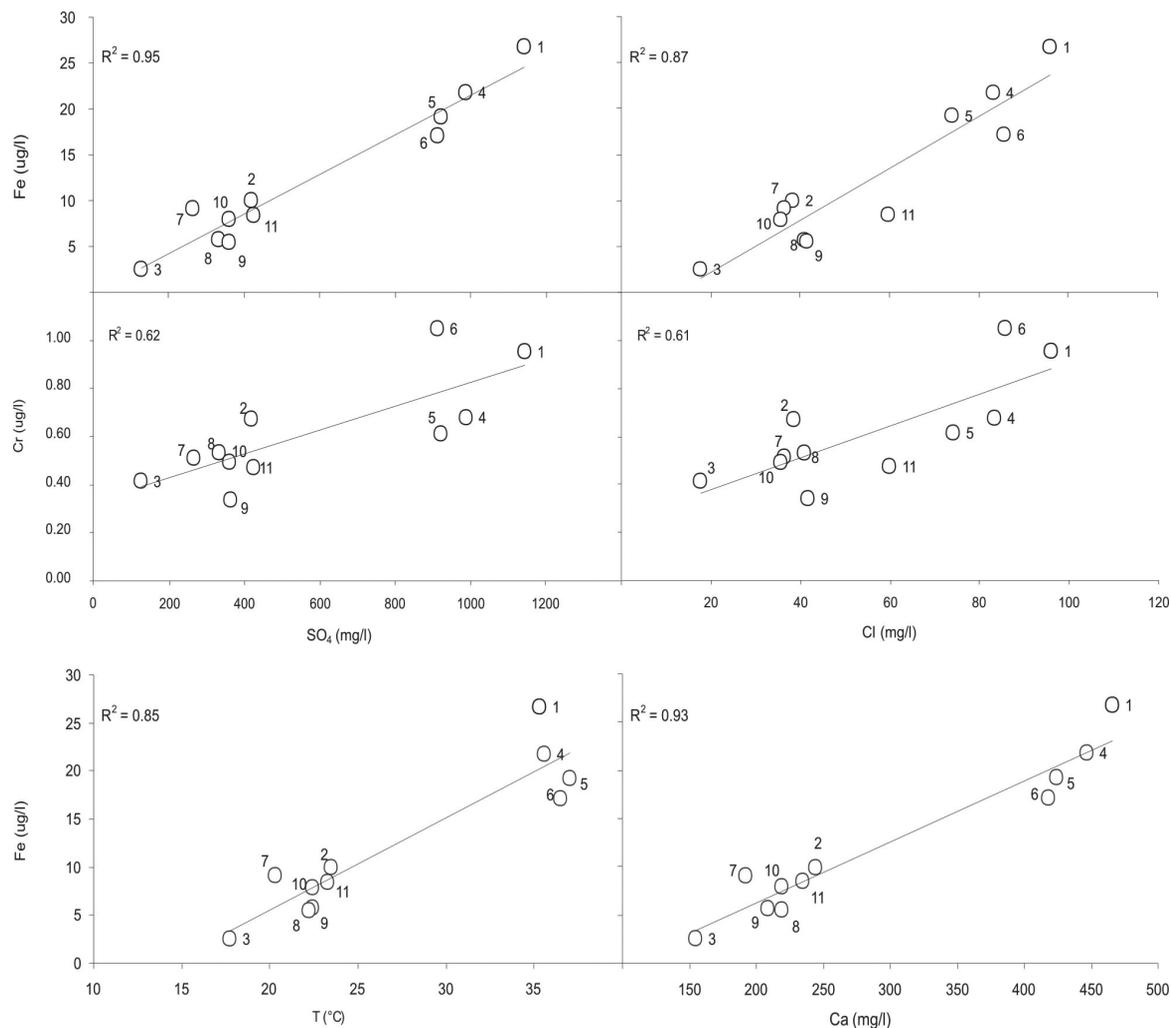
Con il fine di determinare la temperatura alla quale era in equilibrio il fluido nel sottosuolo, alla composizione delle acque a termalità più elevata, maggiormente rappresentative del fluido idrotermale profondo (campioni Ponente e Levante), è stato applicato il geotermometro proposto da Fournier (1977) basato sulla solubilità del quarzo in funzione della temperatura. I calcoli svolti hanno fornito valori termometrici attorno ai 70°C . Questi valori sono in buon accordo con quanto previsto dalla carta delle temperature al tetto del potenziale serbatoio geotermico della Toscana (ENEL, ENI-AGIP, CNR, ENEA, 1988) per l'area in esame.

Variazioni chimico-fisiche riscontrate negli ultimi dieci anni

In Tabella 3 vengono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche determinate in questo lavoro assieme a quelle riportate da Grassi *et al.* (1992), prendendo in considerazione esclusivamente i punti d'acqua sicuramente corrispondenti. Dal loro raffronto possiamo subito notare un notevole incremento dell'emungimento al quale corrisponde una diminuzione del pH, del TDS e della temperatura (circa 3°C). Per il campione Ponente la temperatura si è mantenuta pressoché costante probabilmente per il fatto che adesso le acque non sono più captate da una sorgente naturale ma da un pozzo profondo circa 100 m. Per evidenziare le variazioni relative al chimismo di queste acque nel tempo vengono confrontati i dati (Fig. 8) degli elementi maggiori (Na, Mg, Ca, Cl, SO_4 e HCO_3) relativi ai campioni delle Terme (Levante e Ponente); facciamo notare comunque che anche gli altri campioni manifestano andamenti del tutto simili. Dagli istogrammi di Figura 8 è possibile notare che i fluidi attuali posseggono un minore contenuto in Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} ed un maggior contenuto in HCO_3 . Questo comportamento suggerisce che negli ultimi dieci anni, ad un maggior emungimento di fluidi termali salini solfato-calcici è corrisposto un maggior richiamo di acque di infiltrazione superficiale bicarbonato-calciche.

CONCLUSIONI

I risultati di questo lavoro sulla idrogeochimica dei fluidi termali di S. Giuliano possono essere riassunti nei seguenti punti:

Fig. 7 - Diagrammi Fe vs. SO₄, Cl, T e Ca, e Cr vs. SO₄ e Cl.Tab. 3 - Confronto tra la media dei principali parametri chimico-fisici determinati in questo studio rispetto a quelli pubblicati da Grassi *et al.* (1992).

Dati relativi a questo studio							Dati tratti da Grassi <i>et al.</i> (1992)				
Campione	Ubicazione	T (°C)	pH	Conducibilità (μS/cm)	TDS (mg/l)	Q (l/sec)	T (°C)	pH	Conducibilità (μS/cm)	TDS (mg/l)	Q (l/sec)
1	Levante	35,3	6,36	2450	2421	15	38,8	7,18	2976	2324	4
2	Cava	23,5	6,57	1229	1189	nd	23,0	7,12	1600	1297	50
3	Strada	17,7	7,25	935	873	nd	17,1	7,1	802	650	nd
5	Ponente	37,0	6,35	2140	2069	23	36,6	7,16	2569	2176	1
7	Acq. Caldaccoli	20,3	6,79	970	933	107	20,0	7,19	1012	881	95
8	Bagnetto dei Poveri	22,4	6,68	1115	1109	nd	23,2	7,09	1509	1368	30
9	Sorgente Mulino	22,2	6,78	1118	1091	nd	22,3	7,17	1205	1063	35

nd: non determinato.

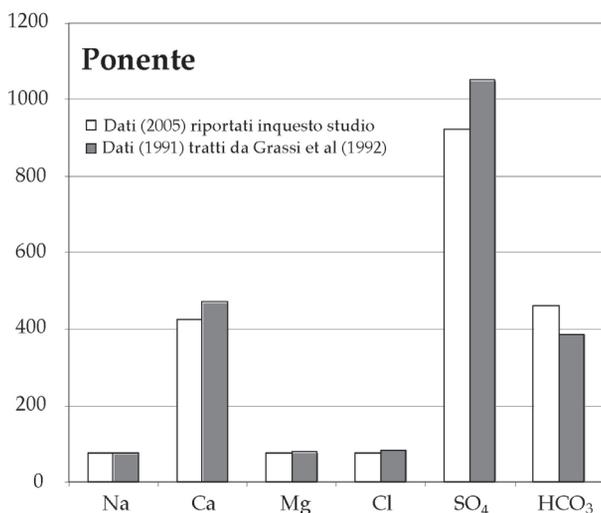
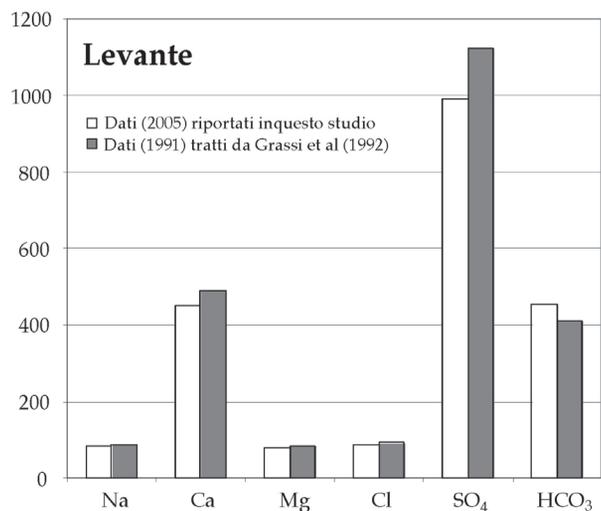


Fig. 8. Istogrammi di confronto tra i dati idrogeochimici determinati in questo studio ed i dati riportati da Grassi *et al.* (1992) relativi alle sorgenti di Levante (a) e Ponente (b).

- 1) I fluidi termali di S. Giuliano hanno una composizione chimica solfato-calcica indicativa del fatto che essi sono circolati in un acquifero profondo costituito da rocce carbonatico-evaporitiche (Calccare Cavernoso) ad una temperatura di circa 70°C. Questi fluidi risalgono lungo un sistema di faglie dirette che si trovano sotto i depositi neautoctoni e durante la risalita si miscelano in varie proporzioni con acque di infiltrazione locale bicarbonato-calciche a bassa salinità.
- 2) L'analisi del contenuto in alcuni elementi in tracce presenti nei fluidi termali ha rivelato che alcuni di questi elementi (Fe, Cr) vengono presi in carico

dal fluido idrotermale durante l'interazione acqua/roccia nell'acquifero profondo carbonatico-evaporitico.

- 3) Il confronto tra i dati chimico-fisici ottenuti in questo lavoro e quelli riportati in Grassi *et al.* (1992) mette in evidenza una diminuzione di temperatura, TDS, Ca²⁺, Mg²⁺ e SO₄²⁻ ed un aumento di HCO₃⁻ nel tempo. Questo suggerisce che il forte aumento di emungimento di fluidi termali registrato nell'ultimo decennio ha comportato un richiamo di acque superficiali aumentando la diluizione del fluido idrotermale. Questa evidenza deve essere tenuta in debita considerazione da parte della società che gestisce le Terme di S. Giuliano onde evitare un progressivo depauperamento delle caratteristiche chimico-fisiche dei fluidi termali sfruttati.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano la professoressa Patrizia Macera per la revisione del manoscritto.

BIBLIOGRAFIA

- Barbier E., Ceccarelli A., Dowgiallo J., 1970. Thermal and carbonated ground-waters of the south-west mountain-side of monte Pisano. Rapporto CNR-Ist. Int. Ric. Geotermiche, Pisa.
- Bencini A., Duchi V., Martini M., 1977. Geochemistry of thermal springs of Tuscany (Italy). *Chem. Geol.* 19: 229-252.
- Carosi R., Montomoli C., Pertusati P.C., Frassi C., Leoni L., Sarti G. 2010. Note illustrative della Carta Geologica d'Italia in scala 1:50.000, Foglio 273 «PISA» (in stampa).
- ENEL, CNR, ENI-AGIP, ENEA, 1988. Inventario delle Risorse Geotermiche Nazionali. Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato legge 9 dicembre 1986, n. 896 «Disciplina della ricerca e della coltivazione delle risorse geotermiche».
- Fournier R.O., 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics* 5: 41-50.
- Francalanci G.P., 1959. Contributo per la conoscenza delle manifestazioni idrotermali della Toscana. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.* 65: 373-432.
- Giggenbach W.F., Gougel R.L., 1989. Collection and analysis of geothermal and gas discharges. Dept. Sci. Ind. Res. Report CD-2401, Petone, New Zealand.
- Grassi S., Carosi R., Marroni M., Ancora D., 1992. Il sistema idrotermale di S. Giuliano Terme (PI): note di geologia, idrogeologia e geochemica. *Boll. Soc. Geol. It.* 111: 303-313.
- Mariottini, E., 2004. Studio sulle acque termali e minerali delle zone di Casciana Terme, Chianni e Montecatini Val di Cecina. Tesi di Laurea, Università di Pisa.
- Perrone E., 1902. Arno, Val di Chiana e Serchio. *Mem. Illust. Carta Idrogr. Italia* 34: XVI.
- Rau A., Tongiorgi M., 1974. Geologia dei Monti Pisani a sud-est della valle del Guappero. *Mem. Soc. Geol. It.* 13: 227-408.
- Redini R., 1933. Il fenomeno idrotermale del M. Pisano. *Boll. Soc. Geol. It.* 52: 52-72.
- Tongiorgi M., Rau A., Martini I.P., 1977. Sedimentology of early-alpine, fluvio-marine clastic deposits (Verrucano, triassic) in the Monti Pisani (Italy). *Sediment. Geol.* 17: 311-332.
- Ugolini R., 1901. Sulla natura geo-idrologica delle acque termominerali di S. Giuliano. *L'Idrologia e Climatologia* anno XI, nn. 5, 6.

(ms. pres. il 15 luglio 2009; ult. bozze il 3 luglio 2010)

C. BIAGIONI (*), P. ORLANDI (*)

TIEMANNITE E METACINABRO DELLA MINIERA BUCA DELLA VENA (ALPI APUANE)

Riassunto - Viene descritto il ritrovamento di metacinabro e tiemannite nella miniera Buca della Vena (Alpi Apuane). Il metacinabro era stato in passato descritto nella miniera di Levigliani, mentre la tiemannite è il primo seleniuro raccolto nelle mineralizzazioni idrotermali delle Alpi Apuane. I cristalli di queste due fasi hanno abito cubico o tetraedrico e sono associati a dolomite ferrifera, cinabro ed a tetraedrica ricca in Hg e Ag. Metacinabro e tiemannite coesistono all'interno del medesimo cristallo. La composizione chimica dei cristalli evolve da un nucleo con composizione media $Hg_{1,08}(Se_{0,56}S_{0,44})$ verso un bordo avente una composizione $Hg_{1,04}(S_{0,70}Se_{0,30})$. Tale zonatura composizionale potrebbe riflettere un progressivo decremento della fSe_2 durante la deposizione di questi cristalli.

Parole chiave - Metacinabro, Tiemannite, Buca della Vena, Alpi Apuane.

Abstract - *Tiemannite and metacinnabar from the Buca della Vena mine (Apuan Alps)*. The aim of this paper is the description of metacinnabar and tiemannite from the Buca della Vena mine (Apuan Alps). Metacinnabar was previously reported from the Levigliani mine, whereas tiemannite is the first selenide found in the hydrothermal ores from Apuan Alps. The habit of these two phases is cubic or tetrahedral; they are associated with Fe-rich dolomite, cinnabar, and (Ag,Hg)-rich tetrahedrite. Metacinnabar and tiemannite coexist in the same crystal. The chemical composition evolves from the inner part, with an average composition $Hg_{1,08}(Se_{0,56}S_{0,44})$, towards the outer part, with composition $Hg_{1,04}(S_{0,70}Se_{0,30})$. Chemical zoning may reflect the progressive decrease of fSe_2 during the crystal deposition.

Key words - Metacinnabar, Tiemannite, Buca della Vena, Apuan Alps.

INTRODUZIONE

La tiemannite è un raro seleniuro di mercurio descritto per la prima volta da Naumann nel 1855 su campioni provenienti da Clausthal, Sassonia (Germania) (Dana, 1892); successivamente questa specie è stata descritta in numerose altre località mondiali. Il metacinabro, il corrispondente solfuro di mercurio, fu invece descritto per la prima volta da Moore (1872), in associazione a cinabro. Lo studio di cristalli di tiemannite e metacinabro provenienti rispettivamente da Marysvale, Utah (USA) e dalla Reddington mine, Lake Co., California (USA), consentì a Penfield (1885) di ipotizzare le relazioni di isomorfismo fra tiemannite e metacinabro e la loro appartenenza al gruppo della sfalerite, con la quale sono isostrutturali.

Nelle mineralizzazioni delle Alpi Apuane è nota da tempo la presenza di metacinabro nella miniera di Levigliani (D'Achiardi, 1876; Manasse, 1920); le moderne analisi in microsonda elettronica hanno mostrato nel metacinabro di questa località solo modesti contenuti in Se (0,22-0,24 wt.%) (Dini, 1995; Dini *et al.*, 1995). Metacinabro e tiemannite sono stati recentemente identificati nella miniera di Buca della Vena, località in cui è stata raccolta un'altra rarissima fase mercurifera, la coloradoite (Dini & Orlandi, 1995). Il campionamento e lo studio dei minerali di questa località è iniziato trent'anni fa con la caratterizzazione delle prime due specie mineralogiche nuove, apuanite e versiliaite (Mellini *et al.*, 1979), ed è proseguito fino ad oggi con l'identificazione di un elevato numero di minerali nuovi o rarissimi (Orlandi & Dini, 2004), alcuni dei quali ancora in fase di studio. Una simile associazione di specie uniche in Natura non è stata sinora riscontrata in nessun'altra giacitura mineralogica toscana.

METACINABRO E TIEMANNITE

Il metacinabro e la tiemannite sono stati rinvenuti in fratture tardive che interessano le lenti di marmi dolomitici incassati nella mineralizzazione a barite e ossidi di ferro; a queste due specie mercurifere si associano, impiantati su un tappeto di cristalli romboedrici incolori di dolomite ferrifera, masserelle o rari individui rossi di cinabro e cristalli tetraedrici, grandi fino a 8 mm, di una tetrahedrite ricca in Hg e Ag. Metacinabro e tiemannite si rinvencono intimamente associate all'interno dello stesso cristallo. Gli individui, di abito cubico o tetraedrico (Fig. 1), sono talvolta geminati secondo {111} e generalmente si presentano più o meno profondamente striati secondo [110]. Il colore è nero e la lucentezza submetallica. Le dimensioni massime osservate raggiungono 1 mm di spigolo.

L'identificazione di queste due specie mineralogiche è basata su analisi diffrattometriche a raggi X, analisi chimiche EDS in microscopia elettronica a scansione e analisi chimiche WDS in microsonda elettronica. Gli studi diffrattometrici sono stati eseguiti con camera Gandolfi da 114,6 mm e radiazione $CuK\alpha$. I diffrattogrammi di polvere hanno mostrato generalmente le sole righe della tiemannite (diffrattogramma #4925, Tab. 1); in sole due occasioni (diffrattogramma #4364, Tab. 1) è stata registrata la contemporanea presenza di riflessi attribuibili al metacinabro ed alla tiemannite.

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Pisa, via S. Maria 53, 56126 Pisa

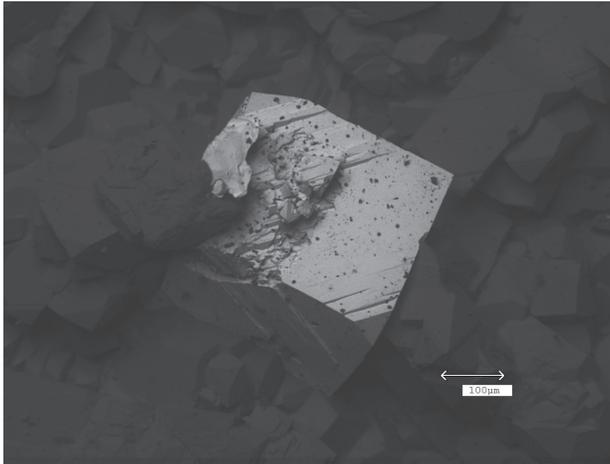


Fig. 1 - Metacinnabro-tiemannite, cristallo formato dalla combinazione di {100} e {111}.

In quest'ultimo diffrattogramma, la presenza del riflesso 111 della fase selenifera non è stato misurato ma la sua presenza è mostrata da una asimmetria verso il basso angolo del riflesso 111 del metacinnabro.

In Tabella 2 sono riportati i parametri di cella del metacinnabro e della tiemannite di Buca della Vena, raffinati utilizzando il programma Celref (Laugier & Bochu, 1999), ed i corrispondenti valori per le fasi sintetiche (Anthony *et al.*, 1990).

I valori dei parametri di cella del metacinnabro e della tiemannite della miniera di Buca della Vena sono rispettivamente maggiori e minori di quelli delle corrispondenti fasi sintetiche; ciò è legato alla particolare

composizione chimica delle due fasi mineralogiche che vede la presenza di un elevato contenuto di selenio in sostituzione dello zolfo nel metacinnabro, con conseguente aumento del lato della cella elementare, e viceversa con l'introduzione di zolfo al posto di selenio nella tiemannite.

Le analisi chimiche quantitative sono state condotte con microsonda elettronica; le condizioni operative sono riportate, unitamente ai risultati, in Tab. 3. Gli standard utilizzati sono: cinabro (Hg $M\alpha$, S $K\alpha$), selenio (Se $L\alpha$). Il ricalcolo delle analisi chimiche sulla base di (S + Se) = 1 atomo per unità formula (*apfu*) mostra la presenza di una serie di punti analisi corrispondenti a un metacinnabro ricco in Se (analisi 1-4), con composizione media $Hg_{1,04}(S_{0,70}Se_{0,30})$; le analisi 5-8 corrispondono invece a una tiemannite ricca in S, con composizione media $Hg_{1,08}(Se_{0,56}S_{0,44})$.

Earley (1950) ha osservato una relazione lineare fra la variazione del parametro di cella *a* della serie tiemannite-metacinnabro e la composizione dei termini di tale serie. In Figura 2 viene mostrata la variazione di tale parametro in funzione del contenuto in atomi di Se per unità formula. I simboli di colore nero rappresentano i valori dei parametri di cella raffinati sulla base dei diffrattogrammi di polvere, con a fianco la corrispondente formula chimica; i simboli bianchi indicano invece i parametri di cella calcolati per gli otto punti analisi riportati in Tabella 3.

Si può osservare una buona corrispondenza fra le composizioni chimiche teoriche, calcolate sulla base dei parametri di cella raffinati, e le composizioni chimiche ottenute mediante le analisi in microsonda. Pertanto all'interno dei campioni studiati i dati chimici e diffrattometrici evidenziano la presenza di due fasi, un metacinnabro ricco in Se ed una tiemannite ricca in S.

Tab. 1 - Diffrattogrammi di polveri del metacinnabro e della tiemannite di Buca della Vena.

#4925		#4364		metacinnabro PDF 6-261			tiemannite PDF 8-469		
$I_{meas.}$	$d_{meas.}$	$I_{meas.}$	$d_{meas.}$	$I_{tab.}$	$d_{tab.}$	<i>hkl</i>	$I_{tab.}$	$d_{tab.}$	<i>hkl</i>
s	3,446						100	3,51	111
		s	3,405	100	3,378	111			
mw	2,987	w	2,986				16	3,04	200
		mw	2,949	35	2,926	200			
m	2,118	mw	2,120				50	2,151	220
		m	2,087	55	2,068	220			
m	1,806	mw	1,806				30	1,835	311
		m	1,779	45	1,7644	311			
vw	1,728	vw	1,732				4	1,757	222
		w	1,702	10	1,6891	222			
w	1,497	vw	1,501				6	1,521	400
		w	1,477	8	1,4627	400			
w	1,374	vw	1,378				10	1,396	331
		w	1,358	12	1,3424	331			

s: strong (forte); m: medium (medio); mw: medium-weak; w: weak (debole); vw: very weak (molto debole).

Tab. 2 - parametri di cella dei campioni di metacinabro e tiemannite.

#4925	Tiemannite	5,987(7)
#4364	Metacinabro	5,91(1)
#4364	Tiemannite	6,00(1)
	Tiemannite sintetica	6,085
	Metacinabro sintetico	5,851

Mediante analisi qualitative EDS si è osservato come nella porzione periferica di alcuni cristalli il contenuto di S sia prevalente su quello di Se, elemento quest'ultimo che diviene più abbondante nel nucleo dei cristalli. Pertanto pare possibile ipotizzare l'esistenza di una zonatura composizionale, con un bordo esterno impoverito in Se rispetto al nucleo. Tuttavia, le osservazioni in elettroni retrodiffusi (BSE) non hanno consentito di osservare alcuna variazione di luminosità correlabile alla zonazione composizionale dei cristalli esaminati (Fig. 3). Questo fatto potrebbe essere dovuto legato al forte contrasto di numero atomico fra Hg ($Z = 80$) rispetto a S ($Z = 16$) e Se ($Z = 34$). Le variazioni composizionali del rapporto Se/S potrebbero non essere in grado di generare una risposta apprezzabile nelle immagini BSE.

DISCUSSIONE

Nel corso di questo studio è stato identificato per la prima volta nelle mineralizzazioni idrotermali delle Alpi Apuane un minerale di Se, la tiemannite; quantità significative di Se, pari a 2,86 wt.%, sono state comunque osservate anche nei cristalli di izoklakeite delle cavità dei marmi di Seravezza (Orlandi *et al.*, 2010) mentre in percentuali decisamente inferiori questo elemento è stato rilevato anche nel metacinabro zincifero (0,22-0,24 wt.%) e nella sfalerite mercurifera (0,11-0,20 wt.%) della miniera di Levigliani (Dini, 1995; Dini *et al.*, 1995), oltre che nella jamesonite di Fornovolasco (0,02 wt.%; Orlandi *et al.*, 2008).

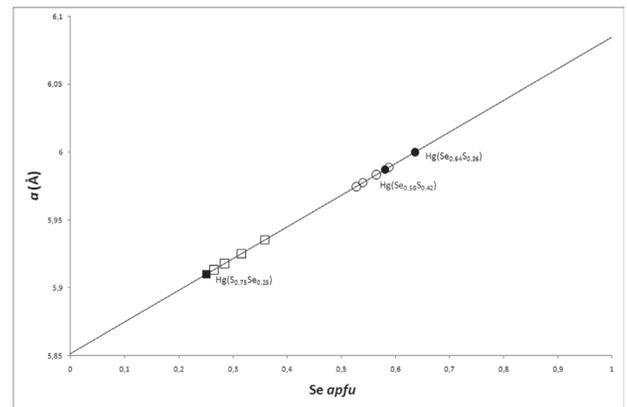


Fig. 2 - Relazione fra la composizione chimica e il parametro di cella nella serie metacinabro-tiemannite della miniera Buca della Vena. I quadrati indicano il metacinabro; i cerchi rappresentano la tiemannite. I simboli di colore nero raffigurano i valori dei parametri di cella raffinati sulla base dei diffrattogrammi di polvere; i simboli di colore bianco mostrano il valore dei parametri di cella calcolati per gli otto punti analisi eseguiti.

Per quanto riguarda i campioni di Buca della Vena, la contemporanea presenza, all'interno di uno stesso frammento, di un metacinabro ricco in Se e di una tiemannite ricca in S richiede un accurato esame delle relazioni di fase nel sistema Hg-Se-S per poter comprendere le cause di questo fenomeno. Infatti la presenza, in uno stesso cristallo, di due fasi isostrutturali potrebbe far ipotizzare l'esistenza di una lacuna di miscibilità fra di esse o, in alternativa, suggerire delle variazioni chimico-fisiche nell'ambiente di deposizione di questa fase. Esistono pochi studi sul sistema Hg-Se-S; nelle sintesi mirate a ottenere termini di miscela tiemannite – metacinabro si sono ottenuti tutti i termini intermedi per composizioni comprese nell'intervallo $Hg(S_{0,6}Se_{0,4}) - HgSe$, mentre per contenuti di Se inferiori il prodotto di sintesi era cinabro (Earley, 1950). Boctor & Kullerud (1986) affermano che la tiemannite e il metacinabro stechiometrico formano una soluzione solida completa

Tab. 3 - analisi chimiche del metacinabro e della tiemannite di Buca della Vena.

Condizioni operative: 20 kV, 20 nA.								
	1	2	3	4	5	6	7	8
Hg	81,48	82,35	79,70	80,46	78,40	77,37	77,61	77,14
S	9,15	9,04	8,59	7,91	5,41	5,30	5,03	4,71
Se	8,11	8,85	9,75	10,89	14,89	15,31	16,09	16,53
Totale	98,74	100,23	98,03	99,26	98,70	97,99	98,73	98,37
<i>apfu</i>								
Hg	1,05	1,04	1,02	1,04	1,09	1,07	1,07	1,08
S	0,74	0,72	0,68	0,64	0,47	0,46	0,44	0,41
Se	0,26	0,28	0,32	0,36	0,53	0,54	0,56	0,59
S/Se	2,8	2,5	2,2	1,8	0,9	0,9	0,8	0,7

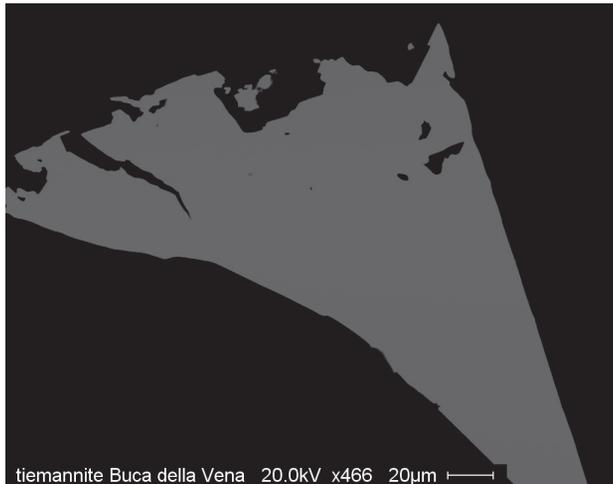


Fig. 3 - Immagine in BSE di una sezione lucida di tiemannite.

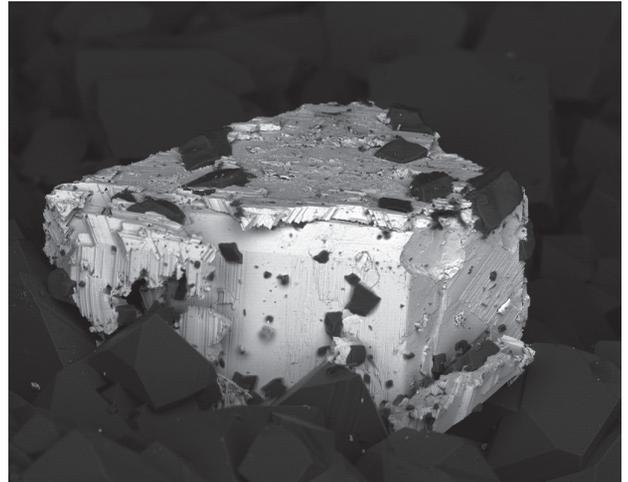


Fig. 4 - Cristallo di tiemannite, di 1 mm di spigolo, con un bordo scheletrico di metacinnabro, in associazione a dolomite ferrifera.

al di sopra di 345°C, mentre al di sotto di questa temperatura il metacinnabro si trasforma in cinabro, come già osservato da Dickson & Tunell (1959). La presenza in natura del polimorfo cubico del composto HgS è quindi legata alla presenza di impurezze di Fe, Zn e Se che tendono a rendere stabile questa fase. Metacinnabro e tiemannite sono isostrutturali con la sfalerite; andando a considerare il sistema ZnS-ZnSe, Wright *et al.* (1965) hanno osservato l'esistenza di una soluzione solida completa a $T > 300^\circ\text{C}$, soluzione che si mantiene estesa fino almeno a 160°C . Non sembrano pertanto esistere dati sperimentali a supporto di una ipotetica lacuna di miscibilità fra tiemannite e metacinnabro, di cui d'altronde non se ne potrebbero cogliere ragioni cristallografiche vista la similitudine nel comportamento di S e Se.

Pertanto la contemporanea presenza, in uno stesso frammento, di metacinnabro e di tiemannite può essere dovuta a variazioni intercorse durante la deposizione di questi cristalli. Il frammento da cui è stato raccolto il diffrattogramma #4364 è stato prelevato sul bordo esterno di un cristallo euedrale; il diffrattogramma #4925 è stato eseguito prelevando un campione in una posizione più interna del medesimo cristallo. Le osservazioni in microscopia elettronica a scansione, utilizzando gli elettroni secondari, mostrano la presenza di accrescimenti scheletrici di micrometrici tetraedri (Fig. 4) al di sopra dei cristalli studiati. Si può quindi ipotizzare, anche alla luce delle osservazioni relative alle variazioni chimiche del rapporto S/Se fra bordo e nucleo dei cristalli, che, dopo la formazione dei cristalli euedrali di tiemannite ricca in S, si sia avuta una diminuzione della f_{Se_2} con la conseguente cristallizzazione di un metacinnabro ricco in Se. Lo scarso numero di campioni raccolti e il loro rinvenimento in una piccolissima e limitata area della miniera induce a pensare che la formazione dei cristalli di tiemannite sia il risultato di un locale incremento della f_{Se_2} , seguita da una sua rapida

diminuzione, con il passaggio dal seleniuro tiemannite al solfuro metacinnabro.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il professor Massimo Nespolo per aver fatto eseguire le analisi chimiche quantitative in microsonda elettronica presso l'Università di Nancy (Francia). Siamo grati anche al dott. Andrea Dini dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse del CNR-Pisa per gli utili suggerimenti e la revisione critica del testo.

BIBLIOGRAFIA

- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C., 1990. *Handbook of Mineralogy. Volume 1 - Elements, Sulfides and Sulfosalts*. Mineral Data Publishing, Tucson, 588 pp.
- Boctor N.Z., Kullerud G., 1986. Mercury selenide stoichiometry and phase relations in the mercury-selenium system. *Journal of Solid State Chemistry* 62: 177-183.
- Dana E.S., 1892. The system of mineralogy of James Dwight Dana. Descriptive mineralogy. Sixth Edition. John Wiley & Sons, New York, pp. 63-64.
- D'Achiardi A., 1876. Su di alcuni minerali toscani. Guadalcazarite di Levigliani. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem.* 2: 112-113.
- Dickson F.W., Tunell G., 1959. The stability relations of cinnabar and metacinnabar. *American Mineralogist* 44: 471-487.
- Dini A., 1995. Metacinnabro zincifero («leviglianite») e sfalerite mercurifera della miniera di Levigliani (Alpi Apuane, Toscana). *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem.* 102: 67-71.
- Dini A., Benvenuti M., Lattanzi P., Tanelli G., 1995. Mineral assemblages in the Hg-Zn-(Fe)-S system at Levigliani, Tuscany, Italy. *European Journal of Mineralogy* 7: 417-427.
- Dini A., Orlandi P., 1995. Coloradoite (HgTe), from Buca della Vena mine, Apuan Alps, Tuscany, Italy. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem.* 102: 47-50.
- Earley J.W., 1950. Description and synthesis of the selenide minerals. *American Mineralogist* 35: 337-364.
- Laugier J., Bochu B., 1999. *CELREF: Cell parameters refinement program from powder diffraction diagram*. Laboratoire des Maté-

- riaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), Grenoble, France.
- Manasse E., 1920. Sulla levigianite. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem.* 33: 156-163.
- Mellini M., Merlino S., Orlandi P., 1979. Versiliaite and apuanite, two new minerals from the Apuan Alps, Italy. *American Mineralogist* 64: 1230-1234.
- Moore G.E., 1872. On the occurrence in nature of amorphous mercuric sulphide. *American Journal of Science* 3: 449-454.
- Orlandi P., Dini A., 2004. Die Mineralien der Buca della Vena-mine, Apuaner Berge, Toskana, Italien. *Lapis* (1): 11-24.
- Orlandi P., Moëlo Y., Biagioni C., 2008. Jamesonite delle miniere di Fornovolasco (Vergemoli, Lucca): primo ritrovamento sulle Alpi Apuane. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem.* 113: 89-95.
- Orlandi P., Moëlo, Y., Biagioni C., 2010. Lead-antimony sulfosalts from Tuscany (Italy). X. Dadsonite from Buca della Vena mine and izoklakeite from Seravezza marble quarries. *Periodico di Mineralogia* 79: 113-121.
- Penfield S.L., 1885. Crystallized Tiemannite and Metacinnabarite. *American Journal of Science* 29: 449-454.
- Wright H.D., Barnard W.M., Halbig J.B., 1965. Solid solution in the system ZnS-ZnSe and PbS-PbSe at 300° C. and above. *American Mineralogist* 50: 1802-1815.

(ms. pres. il 15 luglio 2009; ult. bozze il 3 luglio 2010)