
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

PIERGIORGIO MALESANI, SERGIO VANNUCCI

Precipitazione di calcite o di aragonite dalle acque termominerali in relazione alla genesi e all'evoluzione dei travertini

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 58 (1975), n.5, p. 761-776.
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_58_5_761_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Petrografia. — *Precipitazione di calcite o di aragonite dalle acque termominerali in relazione alla genesi e all'evoluzione dei travertini.*

Nota di PIERGIORGIO MALESANI e SERGIO VANNUCCI, presentata (*) dal Socio G. CAROBBI.

RÉSUMÉ. — L'étude des eaux thermales a permis d'éclaircir les relations qui existent entre le chimisme des eaux et la nature minéralogique du matériel précipité. Il a été possible de conclure que les teneurs du Sr^{2+} présent dans les eaux représentent le seul paramètre qui détermine la précipitation de l'un ou de l'autre polymorphe du carbonate de calcium.

Après la première phase de déposition des travertins se vérifient des phénomènes de « diagenese » à cause d'une partielle dissolution du travertin per les eaux d'infiltration et de la précipitation de calcite secondaire beaucoup plus pure que celle de première génération.

Pour ce qui concerne la transformation de l'aragonite en calcite, les données obtenues indiquent qu'elle se produit à la suite de la dissolution de l'aragonite primaire per les eaux d'infiltration et de la reprécipitation de calcite à partir de cette solution qui est caractérisée par une faible valeur du rapport $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$.

INTRODUZIONE

Lo studio dei travertini, intrapreso inizialmente in un'area campione (Rapolano Terme-Siena) e successivamente esteso a tutti gli affioramenti dell'Italia centrale, ha messo in evidenza che il carbonato di calcio, depositato dalle sorgenti termominerali, precipita da alcune sotto forma di calcite, da altre sotto forma di aragonite.

In letteratura la precipitazione di aragonite o di calcite è in generale correlata al rapporto fra i contenuti degli ioni Sr^{2+} e Mg^{2+} presenti nella soluzione (v. ad esempio Wollast *et al.*, 1971).

Al fine di verificare la validità di tale ipotesi oppure se altri siano i parametri che regolano la precipitazione di uno o dell'altro polimorfo del carbonato di calcio, con le conseguenze che ciò comporta nell'evoluzione dei depositi travertinosi, si è intrapreso uno studio sulle caratteristiche chimiche delle sorgenti termominerali in relazione alle caratteristiche geochimico-petrografiche dei materiali di prima precipitazione e delle masse travertinose, più o meno recenti, la cui genesi sia collegabile con tali sorgenti.

Quest'ultima estrapolazione presuppone che il chimismo delle acque non si sia sostanzialmente modificato nel tempo e pertanto le aree di campionamento sono state scelte in base a criteri geologici che offrirono la certezza di tale presupposto.

AREE DI CAMPIONAMENTO

Proponendosi lo studio il confronto fra determinati parametri chimici sia delle acque termominerali che dei depositi travertinosi da esse derivati, era necessario ricercare quelle sorgenti dalle quali precipita un materiale costituito essenzialmente di calcite o di aragonite,

(*) Nella seduta del 10 maggio 1975.

e, collegati a esse, dei depositi di travertino nelle sue varie fasi evolutive caratterizzato da tenori trascurabili di residuo insolubile.

Tra i numerosissimi depositi di travertino dell'Italia centrale è stato possibile individuare quattro aree con tali requisiti, e precisamente:

1) Area di Rapolano Terme, già oggetto di uno studio precedente, dove è presente un allineamento di sorgenti termominerali e notevoli depositi di travertino (sempre sotto forma di calcite) presente in tutte le sue fasi evolutive.

2) Area di Iano, dove sono presenti depositi di travertino sotto forma di aragonite o di aragonite+calcite, i più recenti, e sotto forma di calcite quelli più antichi.

3) Area di San Filippo, dove sono presenti numerose sorgenti termominerali ed estesi depositi di travertino, costituito da aragonite, quello di prima precipitazione, e da calcite quello nelle altre fasi evolutive.

4) Area di Viterbo, dove sono presenti numerose sorgenti termominerali che depositano in generale aragonite ed estesi depositi travertinosi costituiti da aragonite, quelli di prima precipitazione, e da calcite o da aragonite+calcite quelli delle altre fasi evolutive.

È da rilevare che in quest'area si riscontra anche una sorgente, quella denominata Bullicame - vasca, che deposita il carbonato di calcio sotto forma di calcite.

Altre zone, che in un primo momento erano state prese in considerazione (Bagni di Roselle, Saturnia, Bagni di Lucca, Mommialla, Castelnuovo Berardenga, Radicondoli, Bagni di Vignone), sono state escluse dopo un'indagine preliminare in quanto si è constatato che dalle sorgenti termominerali di tali zone precipitano prevalentemente solfato di calcio, zolfo allo stato elementare e, talora, cloruro di sodio, associati a modeste quantità di carbonato di calcio.

CARATTERISTICHE CHIMICHE DELLE ACQUE TERMOMINERALI

Le analisi sono state effettuate mediante le consuete procedure per questi tipi d'indagini; in particolare al momento del prelievo sono stati misurati il pH e la temperatura ed è stata eseguita la determinazione del Ca^{2+} e dell' HCO_3^- ; successivamente in laboratorio sono stati effettuati i dosaggi degli ioni Mg^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} . Il Mg^{2+} e lo Sr^{2+} sono stati determinati all'assorbimento atomico e, per ulteriore controllo, dopo aver determinato il residuo fisso dei campioni, è stato eseguito, mediante spettrometria di fluorescenza a raggi X, il dosaggio dello Sr^{2+} presente in tale residuo ⁽¹⁾.

Nelle Tabelle I e II sono riportati i dati analitici relativi alle caratteristiche chimiche delle acque dalle quali precipita il carbonato di calcio rispettivamente sotto forma di calcite e di aragonite.

Nel diagramma detto di Piper le acque dalle quali precipita calcite si trovano localizzate generalmente nel quadrante inferiore destro che compete a quelle bicarbonate-alcalino-terrose, mentre quelle dalle quali precipita aragonite cadono nel quadrante inferiore sinistro (acque solfato-alcalino-terrose) al limite con il quadrante precedente.

Tutte le acque prese in considerazione risultano sovrassature rispetto al carbonato di calcio (calcite o aragonite) e, a eccezione di quelle contraddistinte con le lettere A ed E (acque superficiali da cui precipita calcite secondaria), anche rispetto al solfato di calcio (anidrite).

(1) Le analisi chimiche riportate sono state eseguite dai dott. A. Bencini e D. Cioppi che sentitamente ringraziamo per la collaborazione prestataci.

È da rilevare che non esistono differenze significative del «grado di sovrassaturazione» fra le acque che depositano calcite e quelle che depositano aragonite sia rispetto al carbonato di calcio che rispetto al solfato di calcio.

TABELLA I.

*Sorgenti termominerali: caratteristiche chimiche delle acque
dalle quali precipita calcite
(Valori espressi in eq/l)*

Sorgente	pH	t °C	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Sr ²⁺
A (*)	7,20	22,0	31-4	19-4	14-4	25-6	60-4	48-5	76-5	91-7
B	6,45	30,8	52-3	20-3	19-3	71-5	54-3	11-3	27-3	63-5
C	6,40	25,0	52-3	71-4	17-3	82-5	37-3	10-3	30-3	50-5
D	6,40	38,0	33-3	15-3	89-4	69-5	39-3	56-4	17-3	35-5
E (*)	7,65	20,0	20-4	10-4	30-5	21-6	28-4	32-5	63-5	68-7
F	6,30	38,0	53-3	18-3	20-3	72-5	51-3	11-3	31-3	61-5
G	6,20	23,5	18-3	36-3	23-4	26-5	20-3	18-4	30-4	12-5
H	7,00	19,0	13-3	49-4	66-4	28-5	11-3	76-4	74-4	10-5
I	6,55	20,5	30-3	14-3	75-4	37-5	35-3	40-4	14-3	32-5
L	6,65	27,2	30-3	12-3	61-4	36-5	32-3	46-4	14-3	31-5
M	6,30	34,0	30-3	51-4	40-4	31-5	26-3	39-4	15-3	11-5
N	6,30	24,0	22-3	79-4	33-4	29-5	23-3	19-4	10-3	16-5
O	6,40	33,0	30-3	10-3	38-4	35-5	29-3	33-4	17-3	28-5
P	6,40	57,0	27-3	11-3	15-4	86-5	16-3	18-4	24-3	27-5

Località di prelievo: A—O, Area di Rapolano (v. CIPRIANI N. *et al.* (1972) — *I travertini di Rapolano Terme (Siena)*, «Mem. Soc. Geol. It.», 9, 31-46; P, Sorgente Bullicame-vasca (Viterbo).

(*) Acque superficiali che danno luogo a fenomeni di precipitazione secondaria di calcite (v. oltre) campionate per disporre di un più vasto campo di variabilità di composizione chimica.

Nota: la dizione 31-4 sta per $31 \cdot 10^{-4}$.

Pertanto non è ipotizzabile una relazione fra sovrassaturazione e fase mineralogica precipitata.

Al fine di individuare le relazioni cercate nell'ambito della composizione chimica delle acque, i dati analitici ottenuti sono stati elaborati, calcolando per ogni singolo ione la percentuale in peso sul residuo fisso.

TABELLA II.

Sorgenti termominerali: caratteristiche chimiche delle acque dalle quali precipita aragonite
(Valori espressi in eq/l)

Sorgente	pH	$t^{\circ}\text{C}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	HCO_3^{-}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	Sr^{2+}
<i>a</i>	7,10	49,0	39-3	16-3	11-4	26-5	28-3	29-4	26-3	56-5
<i>b</i>	7,10	48,0	22-3	17-3	11-4	20-5	14-3	28-4	26-3	41-5
<i>c</i>	7,10	47,0	21-3	16-3	99-5	28-5	13-3	31-4	24,5-3	40-5
<i>d</i>	7,10	45,0	25-3	14-3	11-4	25-5	17-3	12-4	22,5-3	49-5
<i>e</i>	6,80	32,0	16-3	85-4	73-5	13-5	13-3	19-4	13,5-3	43-5
<i>f</i>	5,60	58,0	30-3	92-4	16-4	9-4	16-3	33-5	24-3	39-5
<i>g</i>	6,30	56,0	30-3	12-3	18-4	9-4	16,2-3	37-5	26,5-3	53-5
<i>h</i>	6,30	53,0	27-3	94-3	15-4	9-4	16-3	38-5	23-3	27-5
<i>i</i>	6,20	46,0	27-3	89-4	15-4	9-4	16-3	37-5	22-3	47-5

Località di prelievo: *a-d*, Bagni di San Filippo (Castiglion d'Orcia-Siena), acque dei Bagni;
e, Bagni di San Filippo (Castiglion d'Orcia-Siena), Acqua Santa di San Filippo;
f, Sorgente Bullicame-Terme (Viterbo);
g, Sorgente Bagnaccio (Viterbo);
h, i, Sorgenti Le Zitelle (Viterbo).

Nota: la dizione 39-3 sta per $39 \cdot 10^{-3}$.

La percentuale media, espressa in peso, nel residuo fisso degli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} è dello stesso ordine di grandezza nei due gruppi di acque dalle quali precipita rispettivamente calcite e aragonite. Più precisamente, i tenori medi degli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} sono: nel primo gruppo $\text{Ca}^{2+} = 16,3\%$ ($\sigma = 2,1\%$) e $\text{Mg}^{2+} = 3,5\%$ ($\sigma = 1,0\%$), e nel secondo $\text{Ca}^{2+} = 18,0\%$ ($\sigma = 2,0\%$) e $\text{Mg}^{2+} = 5,3\%$ ($\sigma = 1,4\%$).

Al contrario, i tenori degli ioni Sr^{2+} ed SO_4^{2-} sono notevolmente diversi tra i due gruppi considerati e risultano: nel primo $\text{Sr}^{2+} = 0,31\%$ ($\sigma = 0,10\%$) e $\text{SO}_4^{2-} = 19,3\%$ ($\sigma = 8,0\%$), mentre nel secondo $\text{Sr}^{2+} = 0,71\%$ ($\sigma = 0,12\%$) e $\text{SO}_4^{2-} = 38,3\%$ ($\sigma = 4,2\%$).

In pratica risulta che le quantità di questi due ultimi ioni sono nel secondo gruppo all'incirca doppie rispetto al primo.

Inoltre si hanno correlazioni statisticamente significative (Q.C. > 99%) tra le percentuali, espresse in peso, di Sr^{2+} e di SO_4^{2-} (fig. 1), mentre non risultano significative le possibili correlazioni fra lo stronzio e gli altri ioni.

Nella fig. 1 sono inoltre distinti i campi in cui cadono rispettivamente le acque che depositano calcite e quelle che depositano aragonite.

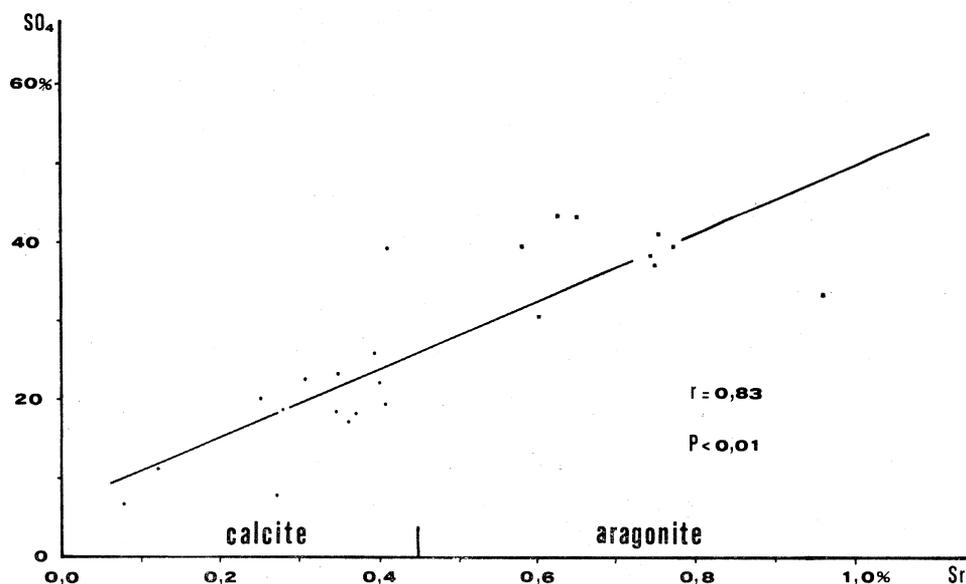


Fig. 1. - Retta di regressione fra le percentuali in peso di Sr^{2+} e di SO_4^{2-} nelle acque termominerali.

Si può quindi presumere che per le acque del primo gruppo, cioè quelle che danno luogo alla precipitazione di calcite, si abbia una circolazione molto prolungata nelle formazioni carbonatiche, mentre si può ipotizzare che le acque dalle quali precipita aragonite seguano un percorso pressoché diretto dalla serie evaporitica alla superficie di campagna, oppure che attraversino una serie carbonatica con potenza molto minore.

Queste ipotesi sono avvalorate dal fatto che, se i due gruppi di acque hanno una composizione qualitativamente uguale, il primo gruppo presenta tenori superiori al 50 % in peso di ione bicarbonato, mentre nel secondo gruppo di acque tale ione è in tenori all'incirca uguali a quelli dello ione SO_4^{2-} e il tenore dello ione Sr^{2+} è, come accennato in precedenza, all'incirca doppio di quello presente nel primo gruppo.

Per indagare sulla relazione esistente fra chimismo delle acque e minerale precipitato è stato costruito il diagramma di fig. 2 nel quale vengono riportati i tenori, espressi in moli %, degli ioni Ca^{2+} , Mg^{2+} e Sr^{2+} , ponendo ovviamente la loro somma uguale a cento.

Come è osservabile, il campo delle acque dalle quali precipita aragonite risulta separato da quello in cui si trovano le acque a precipitato calcitico. In pratica la linea di separazione dei due campi è quella corrispondente a tenori di 0,95 % in moli di Sr^{2+} ed è del tutto indipendente rispetto alle quantità dello ione Mg^{2+} presente nelle acque.

Il tenore medio di Sr^{2+} relativo alle acque dalle quali precipita calcite è uguale a 0,63 % in moli ($\sigma = 0,20$ %); quello relativo al secondo gruppo è di 1,21 % in moli ($\sigma = 0,23$ %), mentre i tenori medi degli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} risultano praticamente coincidenti. È pertanto evidente che nel caso in esame la precipitazione di calcite o di aragonite dalle acque termominerali è regolata esclusivamente dalla quantità assoluta dello ione Sr^{2+} presente nelle acque e non dal valore del rapporto $\text{Sr}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ come sostenuto dagli Autori già ricordati.

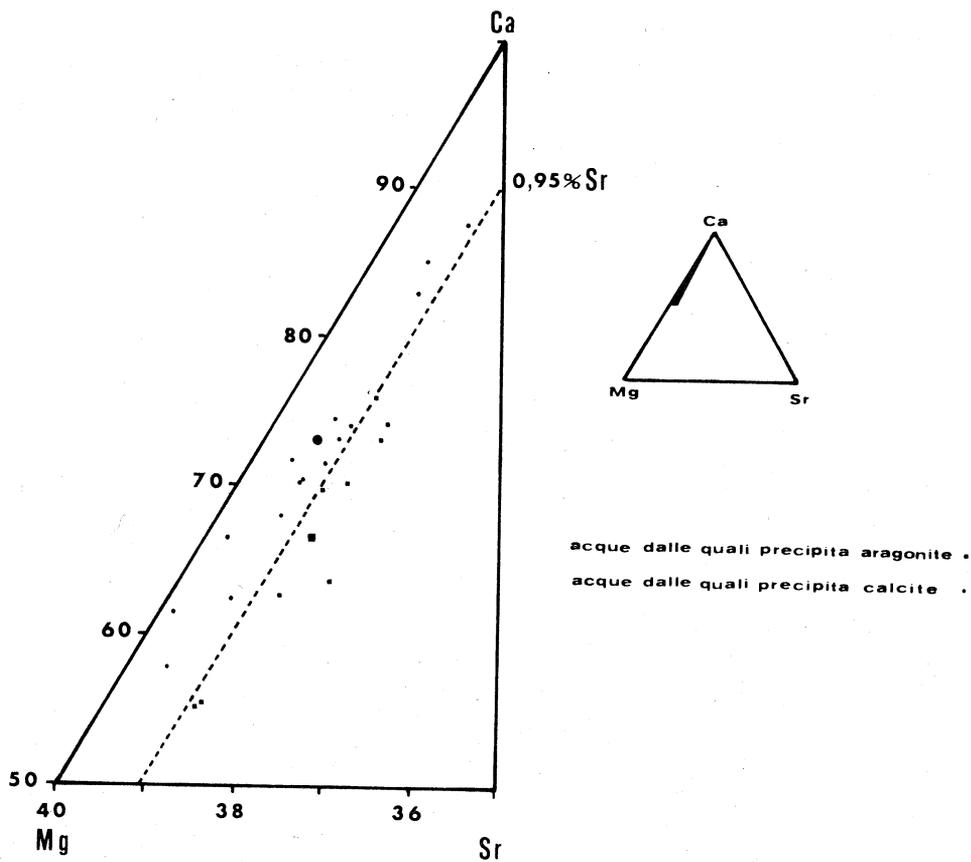


Fig. 2. - Composizioni delle acque termominerali, espresse in moli per cento.

Infatti se si calcola tale rapporto non si ottiene una netta separazione, ma si verificano vistose sovrapposizioni fra il campo delle acque delle quali precipita calcite e quello delle acque da cui precipita aragonite.

D'altra parte bisogna considerare che la scelta di questo parametro è derivata da uno studio su materiali carbonatici che si ritenevano in equilibrio con la soluzione acquosa, senza d'altra parte poter analizzare la soluzione stessa.

Anche nel caso in esame, come verrà esposto successivamente, l'analisi dei primi precipitati di calcite e di aragonite può condurre a ritenere signifi-

cativo tale rapporto, ma, considerando congiuntamente i dati relativi alle acque e quelli relativi ai solidi nel loro complesso, appare chiaro che il parametro realmente significativo è la quantità assoluta dello ione Sr^{2+} presente nelle acque. È tale parametro infatti che determina la precipitazione dell'una o dell'altra fase cristallina.

In altre parole se si considerano due acque, una a bassi e un'altra a forti tenori di Sr^{2+} , qualunque siano i tenori dello ione Mg^{2+} , si avrà che dalla prima precipita una calcite relativamente ricca in magnesio, mentre della seconda precipita un'aragonite a bassissimi tenori di Mg^{2+} , in quanto per motivi cristallografici tale ione è più facilmente ospitato nella struttura della calcite piuttosto che in quella dell'aragonite che invece risulta caratterizzata da elevati tenori di Sr^{2+} .

CARATTERISTICHE CHIMICHE DEI TRAVERTINI

Come è stato accennato in precedenza, i depositi di travertino considerati per il presente studio sono tutti caratterizzati da un bassissimo residuo insolubile ($< 0,3\%$). Tale caratteristica è stata imposta dalla necessità di disporre di materiali il più possibile omogenei fra loro. Inoltre, i campioni prelevati non sono stati limitati ai materiali di prima precipitazione (definiti come « travertini attuali ») ma comprendono anche travertini più o meno recenti. Questi ultimi, sulla base dei processi riscontrati nell'area « campione » di Rapolano, oggetto delle indagini in precedenza effettuate (v. N. Cipriani *et al.* I travertini di Rapolano Terme (Siena)) sono stati a loro volta suddivisi a seconda della loro posizione stratigrafica rispetto alla superficie ultima di deposizione rispettivamente in « travertini superficiali » e « travertini sottostanti ».

Tale schematizzazione consente lo studio dei primi precipitati in rapporto alle acque madri e di indagare sull'evoluzione dei depositi travertinosi originariamente di calcite o di aragonite.

Inoltre, i campioni raccolti sono stati raggruppati a seconda della natura, calcitica o aragonitica, del primo precipitano da cui sono derivati, indipendentemente dai processi di trasformazione successivi.

I procedimenti analitici seguiti nello studio di questi campioni sono quelli comunemente impiegati nelle analisi delle rocce carbonatiche. In particolare, il residuo insolubile è stato dosato per via ponderale, dopo attacco con HCl al 5%, lo ione Ca^{2+} per titolazione con complessone, gli ioni Mg^{2+} e Sr^{2+} per assorbimento atomico e, quest'ultimo, anche mediante spettrometria di fluorescenza a raggi X, secondo il metodo messo a punto durante lo studio dei travertini dell'area « campione » di Rapolano Terme.

Nelle Tabelle III e IV sono riportati i dati analitici espressi come percentuali in peso, relativi alle caratteristiche chimiche dei tre tipi di travertino derivati rispettivamente dalla precipitazione di calcite o di aragonite.

L'elaborazione statistica dei dati ottenuti ha messo in evidenza correlazioni statisticamente significative fra il contenuto di Ca^{2+} e quelli di Mg^{2+} e Sr^{2+} solo nell'ambito del gruppo caratterizzato dalla precipitazione di calcite,

mentre tali correlazioni non sono significative nel gruppo caratterizzato dalla precipitazione di aragonite. Anche prendendo in considerazione congiuntamente i dati relativi ai due gruppi non si hanno correlazioni statisticamente significative, eccetto quella fra i contenuti di Ca^{2+} e quelli di Mg^{2+} che risulta al limite della significabilità.

TABELLA III.

Caratteristiche chimiche dei travertini derivati dalla precipitazione di calcite
(Valori espressi come percentuali in peso).

Tipo di travertino	Campione	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}
« Travertino attuale » (di calcite)	C 1	37,41	0,408	0,395
	C 2	39,47	0,295	0,401
	C 3	37,97	0,303	0,413
	C 4	38,56	0,300	0,407
	C 5	38,57	0,340	0,416
	C 6	38,87	0,495	0,323
	C 7	37,75	0,429	0,406
	C 8	38,09	0,315	0,397
	C 9	39,97	0,415	0,349
Travertino superficiale » (da calcite a calcite)	C 10	39,00	0,337	0,246
	C 11	39,56	0,274	0,177
	C 12	39,17	0,265	0,176
	C 13	38,99	0,280	0,147
	C 14	39,05	0,379	0,183
	C 15	38,81	0,325	0,188
	C 16	37,85	0,393	0,187
	C 17	38,72	0,365	0,168
	C 18	38,74	0,401	0,246
	C 19	38,72	0,417	0,259
	C 20	39,57	0,238	0,195
« Travertino sottostante » (da calcite a calcite)	C 21	38,97	0,333	0,100
	C 22	39,02	0,295	0,074
	C 23	39,67	0,245	0,125
	C 24	39,77	0,210	0,118
	C 25	39,87	0,118	0,070
	C 26	39,49	0,267	0,900
	C 27	39,87	0,150	0,125
	C 28	39,58	0,203	0,099
	C 29	39,64	0,210	0,091
	C 30	39,32	0,170	0,033

La mancanza di queste correlazioni nell'ambito originariamente di aragonite è chiaramente imputabile al fenomeno della trasformazione aragonite \rightarrow calcite: infatti in corrispondenza di tale trasformazione si verifica una notevole e brusca diminuzione di Sr^{2+} (pari a circa 4/5 dei tenori iniziali espressi in moli %) e contemporaneamente un aumento (pari a circa 4 volte i tenori iniziali espressi in moli %) della quantità di Mg^{2+} , senza apprezzabili variazioni nei tenori di Ca^{2+} , già elevati nel materiale di prima precipitazione.

TABELLA IV.

Caratteristiche chimiche dei travertini derivati dalla precipitazione di aragonite
(Valori espressi come percentuali in peso).

Tipo di travertino	Campione	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺
« Travertino attuale » (di aragonite)	A 1	39,42	0,013	0,871
	A 2	38,54	0,030	1,033
	A 3	38,92	0,046	0,959
	A 4	39,17	0,100	0,909
	A 5	37,64	0,250	1,110
	A 6	39,13	0,045	1,065
	A 7	39,22	0,040	0,987
	A 8	39,02	0,080	0,998
	A 9	39,41	0,060	0,957
	A 10	39,78	0,000	1,072
	A 11	39,74	0,007	0,840
« Travertino superficiale » (da aragonite a aragonite+calcite)	A 12	39,36	0,285	0,392
	A 13	39,76	0,415	0,556
	A 14	39,67	0,160	0,552
	A 15	39,51	0,225	0,468
	A 16	39,85	0,140	0,575
« Travertino superficiale » (da aragonite a calcite)	A 17	39,25	0,250	0,170
	A 18	39,74	0,200	0,145
	A 19	40,05	0,185	0,196
	A 20	40,05	0,190	0,230
	A 21	39,71	0,325	0,280
	A 22	39,35	0,280	0,149
	A 23	39,50	0,400	0,159
« Travertino sottostante » (da aragonite a calcite)	A 24	39,89	0,125	0,076
	A 25	39,92	0,110	0,092
	A 26	39,63	0,170	0,125
	A 27	39,24	0,200	0,121
	A 28	39,78	0,175	0,113
	A 29	39,30	0,130	0,087
	A 30	39,37	0,285	0,085

Dai dati soprariportati, l'evoluzione dei travertini, prescindendo dalla trasformazione dell'aragonite in calcite, è schematizzabile secondo il meccanismo seguente: il « travertino attuale » viene parzialmente riportato in soluzione dalle acque vadose che ridepositano nella porosità primaria della massa sottostante, una calcite a tenori inferiori di Sr²⁺ e di Mg²⁺. Questo ciclo si ripete a ogni livello con successive parziali dissoluzioni del travertino e nuove riprecipitazioni di calcite sempre più pura verso le parti basse della serie.

Per visualizzare quanto esposto è riportata nella fig. 3 la retta di regressione calcolata fra (%Sr²⁺ / %Ca²⁺) · 1.000 e tenore di Sr²⁺ in p.p.m. per i campioni di acque; nella fig. 3 sono stati pure distinti i campi in cui cadono le acque che depositano rispettivamente calcite o aragonite.

Tale correlazione è statisticamente significativa (Q.C. > 99 %) in quanto le percentuali di Ca²⁺ nelle acque sono pressoché costanti, mentre varia notevolmente il tenore di Sr²⁺.

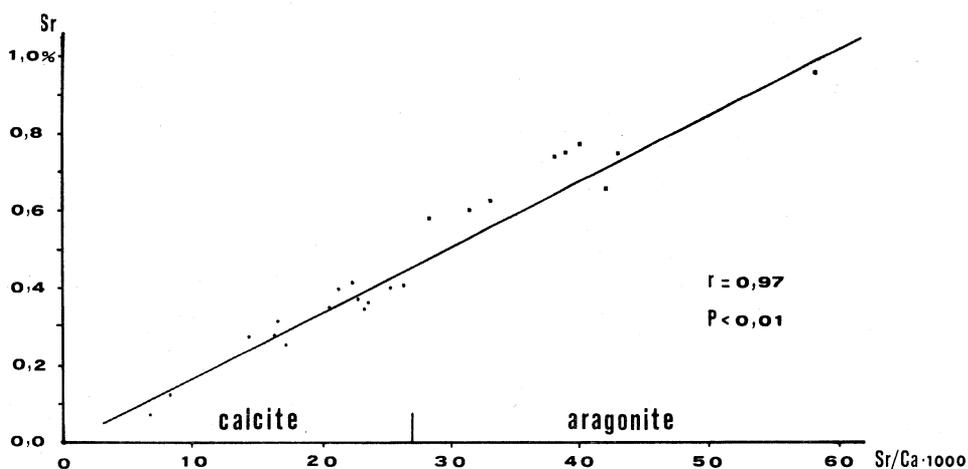


Fig. 3. - Retta di regressione fra il rapporto $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ e il tenore di Sr^{2+} nelle acque termominerali.

Per lo stesso motivo, ovviamente, nei travertini tale legame lineare è maggiormente evidente e pertanto da queste correlazioni è stata tracciata la retta empirica che fornisce, tramite i rapporti $(\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}) \cdot 1.000$, la ripartizione dello Sr^{2+} tra le acque e i travertini (fig. 4).

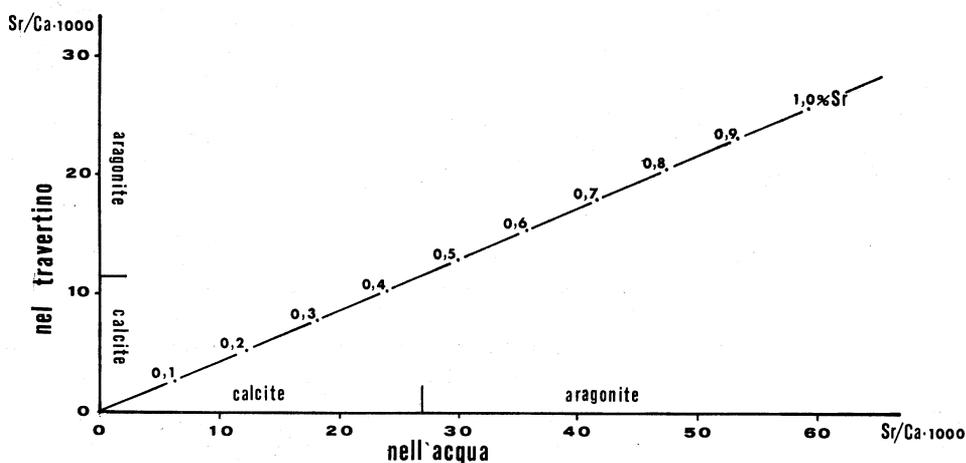


Fig. 4. - Retta empirica che, tramite i rapporti $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, fornisce la ripartizione dello stronzio fra le acque e i travertini.

Le acque termominerali che depositano il « travertino attuale » sotto forma di calcite o di aragonite sono sempre caratterizzate da valori di tale rapporto superiori a 20, mentre le successive deposizioni di calcite secondaria a più elevata purezza avvengono da acque aventi un rapporto inferiore a tale valore. Queste ultime sono acque vadose che portano in soluzione parte del materiale di prima precipitazione e, giunte alla sovrassaturazione, ridepositano calcite nelle parti inferiori delle masse travertinosi.

Per indagare ulteriormente sull'evoluzione dei travertini sono stati costruiti dei diagrammi nei quali vengono riportati i tenori, espressi in moli %, degli ioni Ca^{2+} , Mg^{2+} e Sr^{2+} . La fig. 5 si riferisce ai travertini originariamente di calcite e la fig. 6 a quelli inizialmente di aragonite. L'utilità di tenere separati i travertini in base alla composizione iniziale risiede nel fatto che ciò consente di seguire indipendentemente le varie fasi evolutive dei due gruppi.

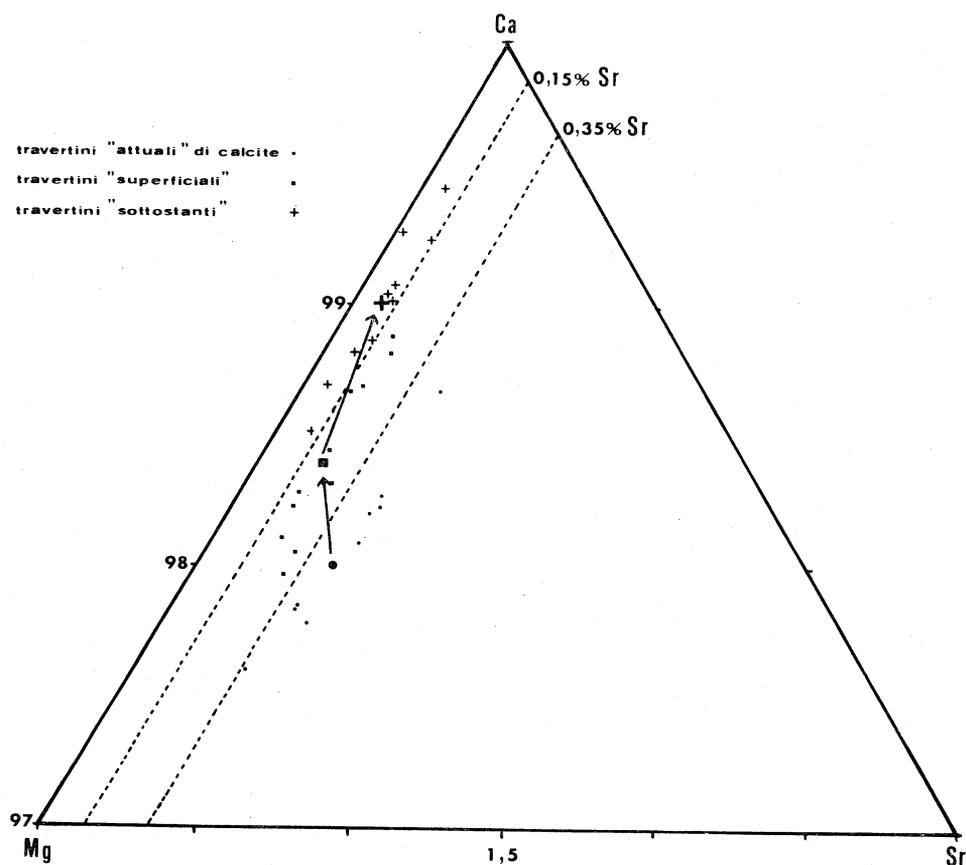


Fig. 5. - Composizioni, espresse in moli per cento, dei travertini originariamente di calcite.

Come si può osservare nei diagrammi, i travertini dei tre tipi (« attuali », « superficiali » e « sottostanti ») sono nettamente distinti e caratterizzati esclusivamente dal diverso contenuto di Sr^{2+} .

I « travertini attuali » di calcite presentano tenori di Sr^{2+} uniformi (circa 0,45 % in moli) e tenori di Mg^{2+} notevolmente variabili (da 0,94 % a 2,04 % in moli).

Nei « travertini superficiali », a causa della precipitazione di calcite secondaria più pura, la quantità di Sr^{2+} si riduce all'incirca alla metà mentre i tenori di Mg^{2+} subiscono una diminuzione appena apprezzabile.

Infine nei « travertini sottostanti » la quantità di Sr^{2+} si riduce a un quarto di quella iniziale e la quantità di Mg^{2+} subisce un'ulteriore lieve diminuzione, dato il continuo arricchimento di materiale sempre più puro.

Prendendo in considerazione il gruppo derivante dalla precipitazione di aragonite si osserva che il « travertino attuale » presenta tenori uniformi e molto elevati di Sr^{2+} (circa 1,15 % in moli) e bassissimi di Mg^{2+} (circa 0,25 % in moli).

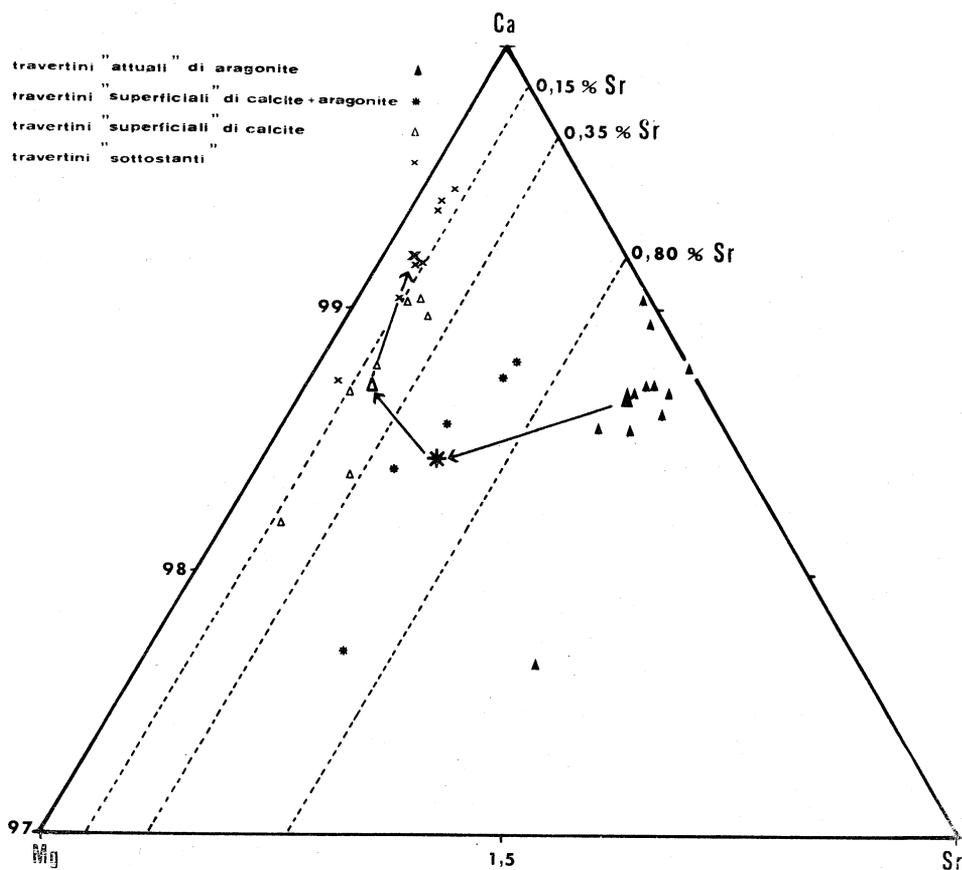


Fig. 6. - Composizioni, espresse in moli per cento, dei travertini originariamente di aragonite.

La prima fase evolutiva, corrispondente alla trasformazione dell'aragonite in calcite, porta a una brusca e notevole diminuzione dello Sr^{2+} e a un aumento dei tenori di Mg^{2+} ; si giunge pertanto a una composizione praticamente identica a quella dei « travertini superficiali » aventi calcite come prima fase di deposizione.

L'evoluzione successiva ripercorre l'ultima tappa seguita dai travertini del primo gruppo.

Nel caso dei travertini originariamente di aragonite il campo dei « travertini superficiali » è suddivisibile in due parti, una comprendente i travertini

nei quali la trasformazione da aragonite a calcite è totale, la seconda che raggruppa i travertini nei quali coesistono ancora entrambe le fasi.

Prendendo in considerazione i tenori di Sr^{2+} , espressi in moli %, si osserva, nei « travertini sottostanti » e « superficiali » originariamente di calcite e in quelli « sottostanti » e « superficiali » originariamente di aragonite, ma nei quali la trasformazione aragonite \rightarrow calcite è stata completa, che i campi di loro pertinenza sono compresi nello stesso intervallo di tenori di Sr^{2+} ; ne consegue che non sono differenziabili travertini originariamente di calcite da quelli di aragonite quando hanno raggiunto queste fasi evolutive

Nel caso invece delle prime fasi evolutive, i tenori di Sr^{2+} permettono un immediato riconoscimento della composizione mineralogica iniziale del travertino in esame.

Quanto asserito è messo in evidenza nel diagramma di fig. 7, relativo a travertino originariamente di aragonite, nel quale sono stati messi in relazione i contenuti di Sr^{2+} con le quantità di aragonite e di calcite proveniente dalla trasformazione dell'aragonite. In pratica da un'aragonite iniziale con circa 10.000 p.p.m. di Sr^{2+} si passa a una calcite con circa 4.000 p.p.m. che corrisponde al valore medio del tenore di Sr^{2+} dei primi precipitati da sorgenti termominerali che depositano calcite.

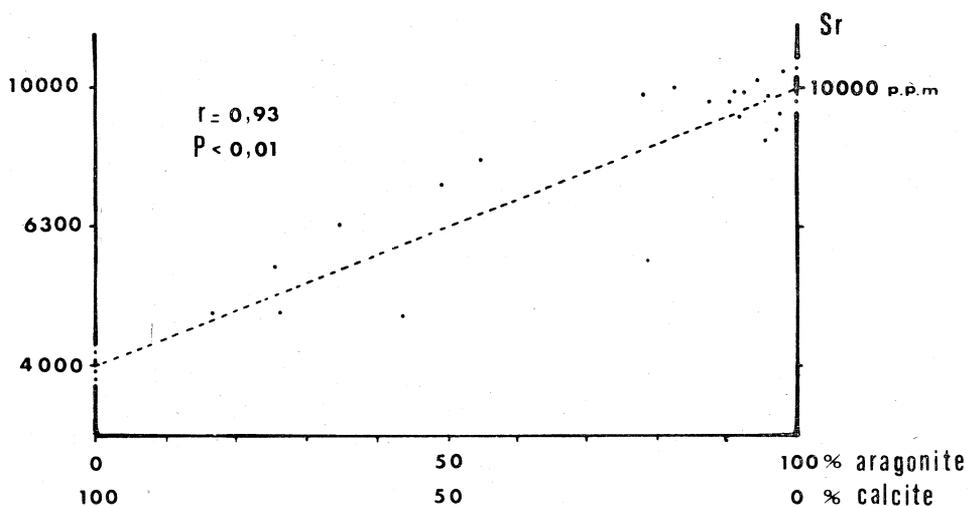


Fig. 7. - Retta di regressione fra il contenuto di aragonite e di calcite e il tenore di Sr^{2+} nei travertini attuali e superficiali originariamente di aragonite.

Per quanto concerne il Mg^{2+} , nei travertini originariamente di calcite i suoi tenori diminuiscono regolarmente nelle varie fasi evolutive con lo stesso meccanismo che provoca la diminuzione dello Sr^{2+} . Nei travertini inizialmente di aragonite si osserva invece, come già accennato, un brusco aumento nei tenori di Mg^{2+} in corrispondenza della trasformazione aragonite \rightarrow calcite. Ciò avviene evidentemente per la maggior ospitalità che la struttura della calcite offre a tale ione, confermando così le considerazioni fatte in precedenza.

Successivamente anche in questi travertini il passaggio da « travertini superficiali » a « travertini sottostanti » provoca la regolare diminuzione dello ione Mg^{2+} per precipitazione di calcite secondaria più pura.

Inoltre, se si considerano globalmente in un unico diagramma le composizioni espresse in moli % dei travertini, si può rilevare che la distinzione fra campioni di aragonite e campioni di calcite potrebbe essere ottenuta, analogamente a quanto suggerito dagli Autori già ricordati, anche utilizzando come parametro distintivo il rapporto Sr^{2+}/Mg^{2+} , e precisamente in corrispondenza del valore $Sr^{2+}/Mg^{2+}=0.5$. Questa considerazione dimostra quindi ulteriormente che prendendo in considerazione solo i precipitati si può giungere a conclusioni non aderenti alla realtà, mentre si possono raggiungere conclusioni valide solo attraverso lo studio comparato delle soluzioni e dei loro precipitati.

Infatti, tenendo presente che per le acque il parametro realmente significativo che condiziona la precipitazione di calcite o di aragonite è il tenore dello ione Sr^{2+} presente nel residuo fisso della soluzione e che per i travertini il tenore di Sr^{2+} caratterizza le varie fasi evolutive, appare evidente la validità generale di tale parametro. Pertanto la quantità di Sr^{2+} nelle acque determina la natura cristallografica del precipitato e nei travertini consente la chiara distinzione delle composizioni caratteristiche di ogni singola fase evolutiva, delimitazione che non verrebbe realizzata utilizzando come parametro il rapporto Sr^{2+}/Mg^{2+} .

TRASFORMAZIONE DELL'ARAGONITE IN CALCITE

Nella trattazione riguardante il chimismo delle acque termominerali e dei travertini è stato più volte accennato alla trasformazione dell'aragonite in calcite che si verifica nei depositi di prima precipitazione.

È sembrato opportuno indagare più approfonditamente sul meccanismo di tale fenomeno sia per l'importanza cristallografica che riveste, sia per la relazione che intercorre fra tale trasformazione e le caratteristiche fisiche dei materiali.

Infatti lo studio dei materiali travertinosi ha evidenziato che i precipitati di aragonite si presentano o sotto forma di masse spugnose, caratterizzate da un'elevata porosità e permeabilità, se legate a sorgenti termominerali ad elevato residuo fisso, oppure, più raramente, in masse compatte a bassissima porosità e permeabilità quando derivano presumibilmente da acque ad alto tenore in Sr^{2+} ma non termali e a bassissimo residuo fisso.

In termini quantitativi, nel primo caso si hanno materiali con porosità assoluta dell'ordine del 45 %, mentre nel secondo la porosità è dell'ordine dello 0,5 %. In questo secondo tipo di materiale rientrano i livelli di onice aragonitica riscontrabili, ad esempio, nell'area di Iano. In particolare questi campioni hanno porosità assoluta, e quindi anche permeabilità, praticamente nulla.

Al contrario di quanto si verifica per le proprietà fisiche, le caratteristiche chimiche dei due tipi di materiale sono identiche; si tratta cioè di aragonite ad elevato tenore di Sr^{2+} (attorno all'1,10 % in moli) e a bassissimo contenuto in Mg^{2+} (attorno a 0,15 % in moli).

Nei precipitati ad alta porosità la trasformazione dell'aragonite in calcite avviene pressoché contemporaneamente in tutta la massa e in tempi brevissimi dopo la deposizione, se il materiale non si trova più a contatto con la soluzione dalla quale è precipitato. Questo fenomeno è stato verificato nelle sorgenti di S. Filippo dove stagionalmente vengono deviate le acque termominerali utilizzate nei Bagni durante il periodo di chiusura di questi ultimi. Mediante prelievi bisettimanali dei materiali presenti nei canali di deflusso delle acque si è potuto verificare che durante il periodo in cui vi scorrono le acque tutto lo spessore del precipitato stagionale si mantiene sotto forma di aragonite; dal momento in cui le acque vengono deviate e quindi il precipitato rimane soggetto solo alla percolazione delle acque meteoriche si verifica la trasformazione dell'aragonite in calcite e tale trasformazione si completa in tutta la massa nel giro di 10-15 giorni. Solo alcune particolari porzioni di questi precipitati, più compatte e quindi meno porose, mantengono la composizione aragonitica per tempi relativamente più lunghi.

Pertanto si può ipotizzare che per materiali pressoché impermeabili, quali sono ad esempio i livelli di onice precedentemente menzionati, la trasformazione aragonite → calcite non sia avvenuta e non possa avvenire per la mancanza di una superficie adeguata e di una circolazione delle acque vadose che consentano la trasformazione.

Queste considerazioni ci inducono a ritenere la trasformazione dell'aragonite in calcite come dovuta a un processo di dissoluzione e di riprecipitazione che si verifica a livello di ogni singolo microcristallo e contemporaneamente in tutta la massa aragonitica di prima precipitazione. Il meccanismo secondo il quale avviene tale processo può essere immaginato nel modo seguente.

La massa travertinoso, dal momento che non si trova più in contatto con la soluzione «madre», viene interessata dalle acque vadose che occupano tutta la porosità esistente (acqua di imbibizione). Tale acqua, date le condizioni statiche in cui si trova e l'altissima superficie specifica del materiale, giunge quasi immediatamente alla sovrassaturazione con un rapporto Sr^{2+}/Ca^{2+} certamente inferiore a quello dell'acqua madre che aveva depositato aragonite (vedi fig. 4) e tale da determinare, di regola, la riprecipitazione di calcite.

La scala e i tempi estremamente piccoli nei quali avviene il fenomeno comportano il mantenimento sia della porosità primaria che di tutte le strutture sedimentologiche originarie.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Lo studio delle acque termominerali ha consentito di evidenziare le relazioni esistenti fra il chimismo delle acque e la natura mineralogica del materiale precipitato.

Tramite il complesso di analisi effettuate si è potuto concludere che i tenori di Sr^{2+} presente costituiscono il parametro discriminante per la precipitazione di una o dell'altra modificazione polimorfa del carbonato di calcio. In altri termini, da un'acqua termominerale con tenori di ione Sr^{2+} superiori

a circa 5.000 p.p.m. in peso nel residuo fisso (corrispondenti a circa 0,95% in moli rispetto alla somma $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Sr}^{2+}$) precipita aragonite, mentre per tenori inferiori si ha un precipitato calcitico.

Le caratteristiche fisiche (porosità, permeabilità, densità relativa, ecc.) dei depositi travertinosi di prima precipitazione sono condizionate dalla quantità assoluta del residuo fisso, e pertanto si riscontrano due tipi di depositi nell'ambito di ciascuna composizione mineralogica. Il tipo più frequente è dato da un materiale a elevata porosità e permeabilità per il quale, nel caso di precipitato aragonitico, si verifica in tempi assai brevi la trasformazione in calcite, perché non sia più in contatto con la soluzione « madre ».

Un secondo tipo è costituito da un travertino, caratterizzato da frequenti livelli di onice, con porosità e permeabilità praticamente nulle; queste caratteristiche fisiche, nel caso di precipitato aragonitico, non consentono la trasformazione dell'aragonite in calcite.

Alla fase di deposizione delle masse travertinose ad alta porosità e permeabilità seguono fenomeni di « diagenesi » dovuti alla dissoluzione parziale del travertino a opera di acque vadose e alla precipitazione di calcite secondaria molto più pura rispetto a quella di prima generazione.

Questo meccanismo si ripete ad ogni livello del deposito con parziale dissoluzione e successiva riprecipitazione di calcite sempre più pura; ne consegue, nelle varie fasi evolutive, una diminuzione dei tenori di Sr^{2+} , Mg^{2+} e della porosità assoluta con un notevole aumento della compattezza del materiale.

Dato questo meccanismo, la distinzione tra travertini originariamente di calcite e travertini originariamente di aragonite è agevole solo nelle prime fasi evolutive in quanto nelle successive le caratteristiche chimiche dei materiali inizialmente a diversa natura mineralogica tendono sempre più a coincidere.

Infine, per quanto concerne la trasformazione dell'aragonite in calcite, i dati raccolti consentono di ipotizzare un processo di dissoluzione ad opera delle acque vadose con conseguente riprecipitazione di calcite dato il basso valore del rapporto $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ derivante dalla dissoluzione dell'aragonite primaria.

BIBLIOGRAFIA

- CIPRIANI N., ERCOLI A., MALESANI P. e VANNUCCI S. (1972) - *I travertini di Rapolano Terme (Siena)*, « Mem. Soc. Geol. It. », II, 31-46.
- DALL'AGLIO M. e TEDESCO C. (1968) - *Rilievo idrogeochimico dell'area dei Monti Cimini*. Comitato Nazionale Energia Nucleare, RT-GEO (68) 9.
- DEER W. A., HOWIE L. A. and ZUSSMAN J. (1962) - *Introduction to the Rock-Forming Minerals*. 5, 307-309, Longmans, Green and Co Ltd.
- FRANCALANCI G. P. (1959) - *Contributo per la conoscenza delle manifestazioni idrotermali della Toscana*. « Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. », ser. A, 65 (2), 372-432.
- KINSMAN D. J. J. (1971) - *Diagenesis history of limestones determined from Sr^{2+} distribution*. *Carbonate cements*. The Johns Hopkins, Baltimora.
- MARTINI M. (1971) - *Sorgenti minerali e termominerali*. « Soc. It. Min. e Petr. », « La Toscana Meridionale », 27, fasc. spec., 269-297.
- WOLLAST R., DEBOUVERIE D. and DUVIGNEAUD P. H. (1971) - *Influence of Sr and Mg on the stability of calcite and aragonite*. *Carbonate cements*. The Johns Hopkins, Baltimora.