

MARINO MARTINI*

LE SORGENTI TERMALI DEL PIANO DEL SALE (ETIOPIA)**

RIASSUNTO. — È stata studiata la composizione di alcune sorgenti calde che affiorano intorno alla collina di Dallol (Etiopia). Viene formulata l'ipotesi che il chimismo di tali sorgenti sia influenzato, oltre che dai depositi evaporitici, da apporti di natura magmatica o da reazioni metamorfiche tra soluzioni salate e minerali argillosi. La composizione chimica di un'altra sorgente a temperatura più bassa che affiora presso depositi a Fe, Mn e Ba, sembra indicare la possibilità che questi ultimi siano derivati da reazione di soluzioni acide con formazioni a componente carbonatica.

ABSTRACT. — Some hot waters springing near Dallol (Afar, Ethiopia) are studied. Even if their chemical composition is well explained by dissolution of evaporitic minerals, some particular characteristics reflect the possible influence of magmatic activity or metamorphic processes. The chemical character of another warm spring points to possible reaction of hot solutions with sediments, which could give rise to Fe-Mn-Ba deposits.

RÉSUMÉ. — On a étudié la composition chimique de quelques sources chaudes du Plain du Sel (Afar, Ethiopie). Les couches évaporitiques ont déterminé la salinité fondamentale, mais le pH très bas et la concentration de quelques métaux indiquent une possible contribution de processus magmatiques ou métamorphiques. Dépôts métallifères à Fe-Mn-Ba semblent le produit de réaction des solutions salines avec formations sédimentaires.

Introduzione

Durante la spedizione scientifica in Dancalia, organizzata dal CNR e dal CNRS nel 1968; l'autore della presente nota raccolse, oltre a campioni delle sorgenti del lago Giulietti (MARTINI, 1969 a) e di sublimati dell'Alu e del Dallafilla (MARTINI, 1969 b), alcuni campioni delle manifestazioni termali di Dallol e di una sorgente nei pressi delle mineralizzazioni a Fe-Mn-Ba di En Kafala (figg. 1 e 2).

I risultati dello studio di tali campioni circolarono solo in una cerchia ristretta di ricercatori, ed ora, a distanza di oltre 8 anni, un riesame critico ha consentito di mettere in evidenza alcune circostanze significative sulla natura e sul possibile ruolo minerogenetico delle soluzioni circolanti entro la potente coltre salina della depressione Dancala.

Questa è una fossa tettonica che si è originata nel Miocene per distacco della placca araba da quella africana, ed è costituita sui fianchi da sedimenti clastici e

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze, Via Lamarmora 4, 50121 Firenze. ** Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R., Centro di Studio per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti.

banchi corallini con intercalazioni vulcaniche, mentre la zona assiale è occupata a Nord dalla formazione evaporitica e più a Sud dalla catena vulcanica dell'Erta Ale e da altri gruppi di vulcani (MARINELLI, 1971).



Fig. 1. — Posizione geografica del Piano del Sale, all'interno della depressione dancala.

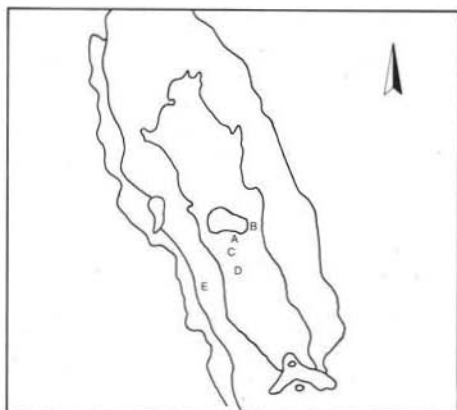


Fig. 2. — Rappresentazione ingrandita del Piano del Sale, con le località ove sono stati raccolti i campioni di acque.

I depositi salini, composti prevalentemente da salgemma, cui talvolta si aggiungono silvite e sali di magnesio, sono stati oggetto di studi a carattere generale (BIBOLINI, 1922; BELLAVISTA, 1931) ed in tempi più recenti di indagini più approfondite (HOLWERDA e HUTCHINSON, 1968).

Questi ultimi autori traggono conclusioni sulla genesi delle mineralizzazioni a silvite, attribuendola a dilavamento da parte di acque meteoriche di formazioni composte originariamente da carnallite. Le soluzioni che danno luogo alle sorgenti sono considerate brines residue, a cui possono aver contribuito l'infiltrazione di acque meteoriche, la disidratazione di minerali di prima disposizione e l'apporto di locali intrusioni magmatiche. L'attenzione maggiore è però rivolta alla formazione evaporitica stricto sensu ed una ulteriore indagine sulle soluzioni viene trascurata.

L'argomento è stato ripreso a proposito della formazione di depositi a Fe-Mn-Ba (BONATTI et al., 1972); le soluzioni vengono considerate un prodotto dell'attività idrotermale con due componenti principali derivate dalla lisciviazione della formazione evaporitica o delle rocce basaltiche mioplioceniche intercalate a tale formazione.

Anche in questo caso non viene data eccessiva importanza alla composizione delle sorgenti termali, essendo focalizzato l'interesse sulle mineralizzazioni.

Il chimismo delle soluzioni saline e le considerazioni sulla loro origine sembrano invece di un certo rilievo nel quadro dell'attività idrotermale della depressione Dancala, e suscettibili di contribuire ad una migliore comprensione delle modalità genetiche dei depositi metalliferi.

Descrizione dei campioni

- Campione A: sorgente sul lato NE della collina di Dallol.
- » B: sorgente sul lato NE della collina di Dallol.
- » C: soluzione salina che si trova all'interno di uno dei crateri di esplosione freatica (Black Mountain).
- » D: sale che ha cristallizzato immediatamente dopo la raccolta di una sorgente a 123° C, nei pressi del cratere di esplosione freatica (Black Mountain).
- » E: sorgente sul bordo occidentale della depressione, presso i depositi a Fe-Mn-Ba.

Metodi analitici

I metodi impiegati sono quelli consueti per le analisi di soluzioni naturali; in particolare si sono determinati Cl^- , Br^- e HCO_3^- mediante volumetria; Na^+ e

TABELLA 1

Risultati delle analisi chimiche dei campioni esaminati

	A		B		C		D		E	
T °C	100		105		83				35	
pH	1,10		0,90		1,40				6,85	
Ca^{2+}	172	3,44	110	2,20	552	11,04	—	432	8,64	
Mg^{2+}	212	2,57	221	2,69	8035	97,62	13,30	2	0,024	
Na^+	4603	105,86	4697	108,10	181	4,16	0,24	331	7,61	
K^+	78	3,04	131	5,10	34	1,32	1,68	7	0,27	
HCO_3^-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Cl^-	5310	188,50	5390	191,34	8405	298,38	25,20	790	28,04	
SO_4^{2-}	120	5,76	122	5,85	7	0,33	—	22	1,05	
Li^+	0,79	0,005	0,88	0,006	2	0,014	0,0086	0,22	0,001	
Rb^+	0,080	0,007	0,094	0,008	0,006	0,0005	0,0011	0,011	0,0009	
NH_4^+	10	0,180	10	0,180	0,75	0,0135	—	0,013	0,00023	
Sr^{2+}	5,5	0,239	4,6	0,200	9,2	0,400	—	2,8	0,121	
Mn^{2+}	5,6	0,157	6,0	0,168	10	0,287	—	—	—	
Zn^{2+}	1,26	0,040	1,16	0,037	1,43	0,046	—	0,010	0,0003	
Ba^{2+}	—	—	—	—	—	—	—	0,30	0,02	
Fe^{2+}	91	2,63	179	5,18	44	1,27	—	—	—	
Fe^{3+}	132	2,46	309	5,75	9,6	0,18	—	—	—	
F^-	2,9	0,06	5,9	0,11	1,2	0,02	0,023	0,15	0,003	
Br^-	2,0	0,16	2,0	0,16	34	2,72	0,46	3,4	0,27	
H_3BO_3	18	1,12	18	1,12	31	1,92	0,005	0,29	0,02	
Cu^{2+}	tracce		tracce		tracce		—		tracce	
Ni^{2+}	tracce		tracce		tracce		—		tracce	
Co^{2+}	tracce		tracce		tracce		—		—	

K^+ per spettrofotometria di fiamma; Fe^- , Fe^{2+} , Fe totale e H_3BO_3 per colorimetria; Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Rb^+ , Ba^{2+} per spettrofotometria di assorbimento atomi-

co; SO_4^{2-} per turbidimetria; Zn^{2+} per polarografia e NH_4^+ mediante potenziometria con elettrodo specifico; le tracce di Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , sono state rilevate mediante fluorescenza a raggi X.

Risultati

La tabella 1 riporta i risultati dell'analisi chimica, espressi in milliequivalenti per litro (prima colonna) ed in grammi per litro (seconda colonna). Per il sale del campione D è riportata la composizione percentuale. Per l'acido borico il dato della prima colonna è espresso in millimoli per litro.

Discussione

La manifestazione a 123°C è presumibilmente quella che meglio delle altre può fornire indicazioni sulle caratteristiche chimiche delle soluzioni che circolano in profondità all'interno della formazione evaporitica; però la sua sovrasaturazione rispetto a $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (bischofite), se da un lato è un'importante testimonianza sul chimismo delle acque profonde, dall'altro provoca l'immediata precipitazione di tale sale a temperatura ambiente, alterando il significato della soluzione residua.

Il campione C, che si trova all'interno di uno dei crateri di esplosione del Piano del Sale (Black Mountain), ha plausibilmente analoga origine, e anche se qualche carattere è stato in parte modificato dalla permanenza in condizioni superficiali (soprattutto la temperatura ed in parte il pH) si può verificare una sostanziale coincidenza del chimismo fondamentale con il campione D che rappresenta il sale precipitato dalla soluzione a 123°C .

Nelle considerazioni che seguono il campione C verrà dunque ritenuto come quello che ha maggiore affinità composizionale con le soluzioni profonde.

Il dilavamento della formazione evaporitica appare il fattore determinante della sua composizione chimica, ma rispetto a soluzioni derivanti da un semplice processo di lisciviazione di orizzonti salini è possibile verificare alcuni caratteri anomali, e precisamente:

- a) una forte acidità;
- b) un contenuto elevato in Fe, Mn, Zn;
- c) un contenuto elevato in Ca.

Prendiamo in esame separatamente tali caratteri.

A) Soluzioni naturali acide possono essere il risultato di reazioni di idrolisi, di reazioni metamorfiche o venire determinate da apporto di gas magmatici; il pH assai basso sembra escludere la possibilità di reazioni di idrolisi di sali associati alla formazione evaporitica (per es. sali di ferro) come fattore determinante, in quanto l'abbondanza di tali sali è generalmente molto inferiore a quella che l'entità di un

processo del genere richiederebbe; reazioni metamorfiche sperimentali tra soluzioni salate e minerali argillosi (HEMLEY e JONES, 1964; ALTHAUS e JOHANNES, 1969) hanno dimostrato la possibilità di ottenere soluzioni con pH estremamente basso e relativamente arricchite in metalli, del tipo cioè di quelle studiate; però il rapporto di equilibrio Na^+/H^+ della reazione considerata, sostanzialmente silicato- $\text{H} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{silicato-Na} + \text{H}^+$, è dello stesso ordine di quello riscontrato nella soluzione che rappresenta il campione C per temperature di oltre 500°C , difficilmente immaginabili senza coinvolgere un apporto magmatico, mentre ad una temperatura più compatibile tenendo conto della profondità ed anche di un flusso geotermico più alto del normale (300°C) lo stesso rapporto sarebbe, rispetto a quello verificato, di tre ordini di grandezza spostato a favore del sodio; tenendo conto inoltre che la soluzione raccolta ha attraversato tutto lo spessore della copertura di salgemma e si è eventualmente arricchita in Na^+ rispetto a H^+ , si deduce che il valore del rapporto Na^+/H^+ , che è attualmente di 4,5, poteva essere in origine ancora più basso e quindi tanto più difficilmente ottenibile mediante reazioni metamorfiche del tipo realizzato sperimentalmente. Notevole è l'emissione di gas acidi che si può rilevare in connessione con l'attività vulcanica della zona meridionale della depressione e che è stata analizzata più in dettaglio riguardo all'Alu (MARTINI, 1969 b) e all'Erta Ale (TAZIEFF et al., 1972); secondo Holwerda e Hutchinsons (1968) in corrispondenza della collina di Dallol si avrebbe un'intrusione di magma basico; sembra quindi possibile immaginare un contributo magmatico al carattere acido delle soluzioni di circolazione profonda. L'obiezione maggiore alla realtà di un processo del genere è che la massa totale delle soluzioni circolanti sia troppo grande perchè le sue caratteristiche vengano sensibilmente modificate da un apporto magmatico del tipo suddetto, ma questo argomento sembra non trovare avallo nella portata delle sorgenti che è abbastanza modesta.

B) Soluzioni calde ricche di Fe, Mn, Zn possono essere il risultato di reazioni metamorfiche del tipo considerato al punto precedente o di lisciviazione di rocce da parte di soluzioni di origine meteorica o magmatica; effettivamente il meccanismo dei processi metamorfici può essere sostanzialmente assimilato alla lisciviazione, per cui l'unica alternativa rimane sull'origine delle acque circolanti che interagiscono con le rocce. Come esempi caratteristici di soluzioni calde ricche di metalli pesanti si possono considerare le brines del Mar Rosso e quelle di Salton Sea (California); per le prime inizialmente si è considerata l'origine idrotermale (MILLER et al., 1966), ma successivamente è stato dimostrato che un semplice processo ciclico di alterazione delle rocce ad opera di acque di origine meteorica è in grado di render conto del contenuto metallico (CRAIG, 1969); analoga spiegazione è stata fornita per Salton Sea (CRAIG, 1966) anche se la temperatura di 320°C sembrava indicare piuttosto un'origine magmatica (WHITE et al., 1963).

D'altra parte è stata dimostrata la possibilità di formazione di soluzioni ricche in metalli per azione dell'acqua marina sulle effusioni laviche dei fondi oceanici

(CORLISS, 1971), così come all'azione diretta di esalazioni idrotermali sono attribuiti gli elevati contenuti in metalli di sedimenti delle dorsali oceaniche (BOSTROM e PETERSON, 1966), i noduli manganesiferi (BONATTI e NAYUDU, 1965; BONATTI, 1970) ed i già citati depositi a Fe-Mn-Ba situati in prossimità di Dallol (BONATTI et al., 1972).

C) Il relativo alto contenuto di calcio non pare da attribuire a dilavamento di formazioni evaporitiche anidritico-gessose, per la mancanza del solfato corrispondente, e neppure a dolomitizzazione di calcari, dato l'elevato rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} ; appare invece più plausibile un contributo di acque bicarbonato-calciche di origine meteorica, la cui componente carbonatica sia stata trasformata in CO_2 ad opera delle soluzioni acide. Le analisi isotopiche (GONFIANTINI et al., 1973) confermano l'ipotesi sull'origine delle acque che alimentano le sorgenti del Piano del Sale, mentre non è stato possibile verificare direttamente la presenza di CO_2 fra i gas che accompagnano l'emissione delle soluzioni saline; l'intenso gorgogliamento che è stato osservato nei pressi delle sorgenti A e B non sembra però lasciare dubbi in proposito; queste ultime sorgenti non mostrano evidente anomalia del contenuto di calcio (stechiometricamente circa corrispondente al solfato) probabilmente per l'influenza di soluzioni più superficiali, come vedremo più oltre.

Sembra dunque di poter schematizzare nel modo seguente la circolazione delle soluzioni entro la formazione evaporitica della depressione dancala.

Acque di origine meteorica e di composizione bicarbonato-calcica provenienti dalla scarpata dell'Altipiano Etiopico si infiltrano nella formazione salina, si riscaldano, si arricchiscono in metalli pesanti (Fe, Mn, Zn) ed acquistano un carattere spiccatamente acido; conseguentemente i bicarbonati vengono trasformati in anidride carbonica; la risalita verso la superficie avviene lungo le rare fratture dell'intero complesso; la composizione diviene progressivamente cloruro-magnesiaca per la maggior solubilità dei sali di magnesio presenti nella serie evaporitica.

Approssimandosi alla superficie, quando la pressione dei gas di cui le soluzioni saline sono sature (prevalentemente vapor d'acqua, ma anche CO_2 derivante dalla composizione bicarbonatica originale) supera il valore della pressione litostatica, si producono esplosioni che danno luogo alle caratteristiche forme crateriche che si ritrovano nel Piano del Sale (Black Mountain, Skating Rink, ecc.).

Laddove invece la fessurazione consente una maggiore penetrazione delle acque superficiali che circolano nel salgemma di copertura, si ha un relativo raffreddamento delle soluzioni di origine profonda e un cambiamento del tipo chimico verso quello a cloruro sodico. Le sorgenti A e B, localizzate sulla collina di Dallol, sembrano il risultato di questo tipo di processo.

La sorgente E, che affiora in località En Kafala presso i depositi a Fe-Mn-Ba, non può essere considerata una semplice acqua di origine meteorica che ha dilavato le formazioni superficiali. Innanzitutto la mancanza totale di bicarbonati, insieme con un'elevata concentrazione di calcio, sembra un indizio dell'azione di soluzioni

acide su rocce a componente calcarea; da notare poi la forte concentrazione dello ione cloruro, in eccesso rispetto al sodio e del bromo relativamente allo stesso cloruro. Marinelli (1971) attribuisce la salinità di una sorgente calda affiorante nella stessa area alla presenza di evaporiti intercalate nella formazione sedimentaria miopliocenica che si trova alla base della scarpata occidentale della depressione, e che sarebbero più antiche di quelle costituenti il Piano del Sale.

Il valore del rapporto Br/Cl della sorgente E lascia comunque supporre il contributo di soluzioni diverse da quelle circolanti entro formazioni di salgemma, di soluzioni cioè simili in composizione al campione C.

Non sembra quindi azzardato ipotizzare che soluzioni di quest'ultimo tipo e di analoga origine siano venute a contatto con le formazioni carbonatiche del fianco occidentale della depressione; reagendo con le stesse si sono netraulizzate dando di conseguenza luogo a deposizione del ferro e del manganese originari, risultandone poi acque del tipo della sorgente E.

Il contenuto di solfato di quest'ultima è probabilmente da riferire a dilavamento di formazioni evaporitiche a CaSO_4 , possibilmente includenti anche lenti di salgemma come ritenuto da Marinelli, la cui età può essere più antica rispetto al Piano del Sale.

Il processo genetico che ha condotto ai depositi sedimentari di En Kafala non sarebbe in tal caso episodico, ma un fenomeno ripetibile nel tempo.

Il deposito studiato da Bonatti et al. (1972) può essere dovuto ad attività vulcanica sottomarina e da datare a circa 200.000 anni fa come affermato dai suddetti autori, ma sembra comunque plausibile che le manifestazioni idrotermali attuali svolgano seppur a scala minore lo stesso ruolo continuando a trasportare in superficie i metalli pesanti lisciviati dalle formazioni vulcaniche più antiche; la presenza degli stessi metalli nelle soluzioni del Piano del Sale ne sembra un indizio sufficiente.

BIBLIOGRAFIA

- ALTHAUS E., JOHANNES W. (1969) - *Experimental metamorphism of NaCl-bearing aqueous solutions by reaction with silicates*. Am. Jour. Sc., 267, 87-98.
- BELLAVITA G. (1931) - *I giacimenti potassici di Dallol*. Ingegneria, 5, n.° 6.
- BIBOLINI A. (1922) - *The industrial importance of Salt Deposits in Danalia*. La Miniera Italiana, 6, n.° 1.
- BONATTI E., NAYUDU Y. (1965) - *The origin of manganese nodules on the ocean floor*. Am. Jour. Sc., 263, 17-39.
- BONATTI E. (1970) - *Deep sea volcanism*. Naturwissenschaften, 57, 379-384.
- BONATTI E., FISHER D.E., JOENSUU O., RYDELL H.S., BEYTH M. (1972) - *Iron-manganese-barium deposit from the Northern Afar Rift (Ethiopia)*. Econ. Geol., 67, 717-730.

- BOSTROM K., PETERSON M.N.A. (1966) - *Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise*. Econ. Geol., 61, 1258-1265.
- CORLISS J.B. (1971) - *The origin of metal-bearing submarine hydrothermal solutions*. Jour. Geophys. Res., 76, 8128-8138.
- CRAIG H. (1966) - *Isotopic composition and origin of the Rea Sea and Salton Sea geothermal brines*. Science, 154, 1544-1548.
- CRAIG H. (1969) - *Geochemistry and origin of the Red Sea brines in Hot brines and recent heavy metals deposits in the Red Sea*. Ed. Degens e Ross, Springer, New York.
- GONFIANTINI R., BORSI S., FERRARA G., PANICHI C. (1973) - *Isotopic composition of waters from the Danakil Depression (Ethiopia)*. Earth. Plan. Sc. Letters, 18, 13-21.
- HEMLEY J.J., JONES W.R. (1964) - *Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism*. Econ. Geol., 59, 538-569.
- HOLWERDA J.G., HUTCHINSON R.W. (1968) - *Potash-bearing evaporites in the Danakil area, Ethiopia*. Econ. Geol., 63, 124-150.
- MARINELLI G. (1971) - *La province géothermique de la depression Dankali*. Ann. Mines, 12, 123-133.
- MARTINI M. (1969) - *La geochimica del Lago Giulietti (Etiopia)*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 25, 65-78.
- MARTINI M. (1969) - *Studio di prodotti fumarolici di alcuni vulcani della catena dell'Erta Ale (Etiopia)*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 25, 79-92.
- MILLER A.R., DENSMORE C.D., DEGENS E.T., HATHAWAY J.C., MANHEIM F.G., MCFARLIN P.F., POCKLINTON R., JOKELA A. (1966) - *Hot brines and recent iron deposits in deeps of Red Sea*. Geoch. Cosm. Acta, 30, 341.
- RAUP O.P. (1970) - *Brine mixing: an additional mechanism for formation of basin evaporites*. Am. Ass. Petr. Geol., 54, 2246-2259.
- SMIRNOV V.I. (1968) - *The sources of ore-forming material*. Econ. Geol., 63, 380-389.
- TAZIEFF H. et al. (1972) - *Geology of northern Afar (Ethiopia)*. C.R. Acad. Sc. Paris, t. 274, 1003-1006.
- TONANI F. (1977) - *Geotermia*. Enciclopedia della Chimica, USES, Firenze.
- WHITE D.E., HEM J.D., WARING C.A. (1963) - *Chemical composition of subsurface waters*. USGS Professional Paper 440-F.
- WHITE D.E. (1968) - *Environments of generation of some base-metal ore deposits*. Econ. Geol., 63, 301-335.