

CARATTERISTICHE GEOCHIMICHE DI ALCUNE ACQUE TERMALI DELLA PROVINCIA DI CATANZARO

ALBERTO BENCINI, GIANPIERO CIRACÒ

Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze, via La Pira 4,
50121 Firenze - Centro di Studio per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti (C.N.R.).

ABSTRACT. — Seven thermal springs (temperatures between 26° and 40° C; TDS between 0.8 and 6.8 g/l) from the province of Catanzaro, Italy, were studied. Three hydrogeochemical types were recognized: sodium-chloride, sodium-sulphate and alkaline earth-sulphate waters.

Taking into account the geological setting and minor element behavior (SiO₂, H₃BO₃, F, Li, Sr, Br), the following hypotheses were formulated:

— the salt content in sodium-chloride and sodium-sulphate waters (Ponte Coniglio, Bruciarello and Rèpole) is derived from dissolution of messinian evaporitic deposits, which most probably still contain residual brines of marine origin; variations in the chemistry of waters may be explained with lateral variations in the lithology of those terrains;

— the alkaline earth-sulphate waters (Caronte and S. Elia) derived their salt content by interaction with evaporitic deposits (mostly gypsum) associated with triassic dolostones.

Silica geothermometer (chalcedony) applied to the studied waters suggests temperatures between 24° and 64° C.

The dilution relationships among some springs are also pointed out.

RIASSUNTO. — Sono state esaminate sette sorgenti termominerali della provincia di Catanzaro, aventi temperature comprese tra 26° e 40° C e salinità comprese tra 0,8 e 6,8 g/l.

Le acque appartengono a tre famiglie chimiche: clorurato-sodica, solfato-sodica e solfato-alcantino terrosa. Anche alla luce delle conoscenze geologiche sull'area di provenienza di queste acque e degli andamenti di una serie di elementi minori (SiO₂, H₃BO₃, F, Li, Sr, Br), è stato possibile formulare delle ipotesi genetiche. Le acque clorurate e solfato-sodiche (Ponte Coniglio, Bruciarello e Rèpole) traggono tale chimismo dalla distribuzione di depositi evaporitici di età messiniana i quali con tutta probabilità contengono delle salamoie residue di originaria acqua di mare. Le variazioni laterali della litologia dei suddetti terreni possono spiegare le differenze di carattere chimico tra le singole acque.

Le sorgenti Caronte e S. Elia appartengono alla famiglia solfato-alcantino terrosa e sono acque la cui circolazione ha interessato delle formazioni

evaporitiche, in misura maggiore gessi, intercalate alle dolomie triassiche dell'Appennino meridionale. È stato pure applicato il geotermometro della silice, in fase chalcedonio, per il calcolo delle temperature di equilibrio delle acque considerate. Infine, abbiamo evidenziato i rapporti « madre-figlia » esistenti tra due coppie di acque.

Introduzione

Abbiamo preso in esame sette sorgenti che rappresentano la quasi totalità delle acque termominerali della provincia catanzarese e che sono conosciute e parzialmente sfruttate fin dall'antichità per scopi terapeutici. Si tratta delle due sorgenti Ponte Coniglio nel comune di Cotronei, delle due sorgenti Bruciarello e della Rèpole nel comune di Caccuri, della sorgente Caronte e di quella S. Elia nel comune di Sambiase.

Precedenti analisi chimico-fisiche parziali riguardo a queste acque sono presenti in letteratura; per qualcuna di esse il GORTANI (1948) ha fornito delle ipotesi genetiche. Il nostro lavoro rappresenta però un primo tentativo di interpretazione genetica del chimismo e della termalità delle suddette acque, condotto utilizzando più recenti conoscenze geochimiche.

Cenni geologici

Le sorgenti da noi esaminate si trovano in due aree geologicamente differenti della provincia di Catanzaro (fig. 1) e che quindi descriveremo separatamente.

Sorgenti di Cotronei e Caccuri

Sono posizionate sull'attuale margine occidentale del bacino sedimentario crotonese

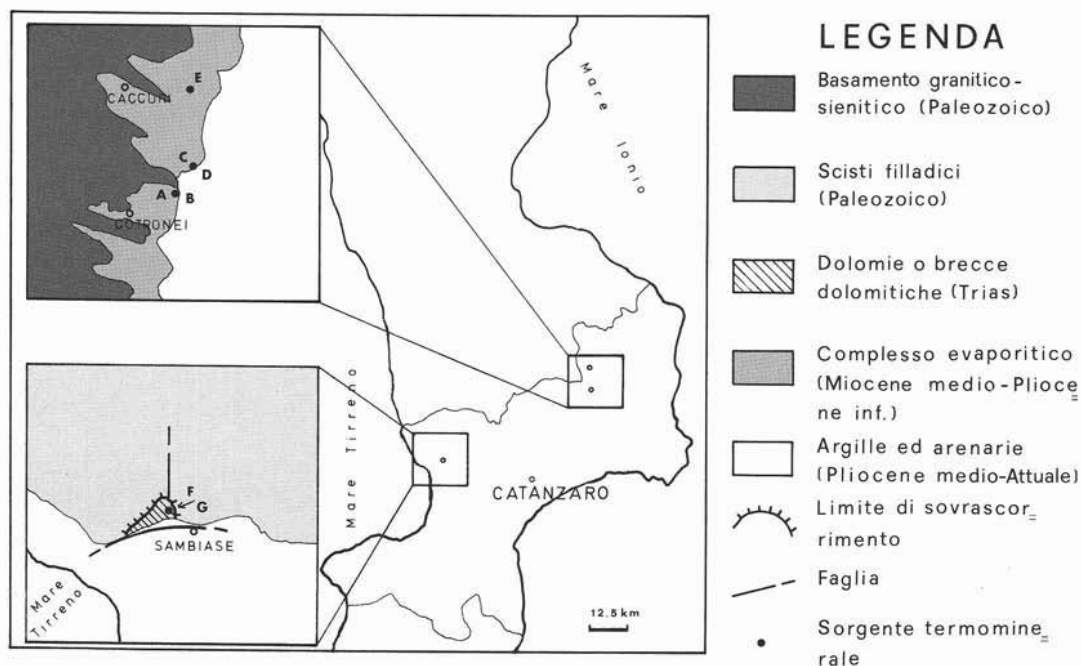


Fig. 1. — Geologia delle aree interessate ed ubicazione delle sorgenti.

composto da terreni di età miocenica media-attuale trasgressivi sul basamento cristallino silano. La colonna stratigrafica ricostruibile per quest'area è la seguente (SELLI, 1954 e RODA, 1964):

- basamento di età paleozoica formato da rocce acide a composizione variabile tra il granito e la sienite;
- arenarie e conglomerati di origine continentale e depositi eluviali; l'età è ?-Miocene medio;
- sequenza trasgressiva del Miocene medio, composta da conglomerati poligenici alla base che evolvono verso arenarie e poi verso argille salate al tetto. Queste ultime contengono intercalazioni di argille bituminose alloctone corrispondenti alle « Argille Scagliose Crotonitidi »;
- complesso evaporitico del Miocene sup.-Pliocene inf. composto da argille salate e gessifere, gessi in bancate e lenti di salgemma, argille scure bituminose contenenti concrezioni di pirite e resti carboniosi;
- argille ed arenarie di ambiente deposizionale marino normale e di ambiente continentale. L'età di questi terreni va dal Pliocene medio all'Attuale.

Lo spessore dei sedimenti che costituiscono il bacino crotonese decresce andando dal litorale ionico verso il bordo orientale silano dove si trovano le cinque sorgenti di Cotronei e Caccuri; al di sotto di esse il basamento cristallino è profondo da poche decine a qualche centinaio di metri.

Sorgenti di Sambiasè

La loro ubicazione è prossima al punto che rappresenta in superficie l'intersezione di due faglie: una di direzione N-S, lungo la quale si è impiantato il torrente Bagni, e l'altra di direzione ENE-OSO. Le sorgenti sono praticamente in relazione all'affioramento in finestra tettonica delle unità carbonatiche dell'Appennino meridionale. La sequenza stratigrafica ricostruibile per il sottosuolo di quest'area è la seguente (AMODIO-MORELLI et al., 1976):

- filladi del Trias medio;
- calcari e dolomie scure, con intercalazioni di gessi, del Trias sup.. Le filladi ed i carbonati appartengono all'unità di S. Donato;
- calcari e dolomie scure con gessi intercalati; la loro età è triassica superiore. Questi carbonati simili a quelli precedenti

TABELLA 1
Composizione chimica delle sorgenti esaminate

	P.Coniglio 1 (A)	P.Coniglio 2 (B)	Bruciarello 1 (C)	Bruciarello 2 (D)	Repole (E)	Caronte (F)	S. Elia (G)
T°C	36	38	33	35	26	40	26
pH	8.4	8.1	7.9	7.2	7.2	6.6	7.4
Cond.	2.6	3.7	10.6	8.1	3.6	3.3	1.1
T.D.S.	1.63	2.16	6.84	5.03	2.48	2.33	0.80
Ca	9.0	12.6	36.7	25.1	2.80	17.1	5.9
Mg	0.13	0.45	1.02	1.30	1.70	9.90	3.52
Na	17.4	22.4	72.2	53.5	32.2	6.6	1.7
K	0.09	0.14	0.40	0.27	0.30	0.29	0.09
HCO ₃	0.69	0.66	0.67	0.31	1.75	3.40	2.91
SO ₄	2.25	3.36	32.2	38.0	19.6	27.2	7.3
Cl	24.0	32.0	78.0	39.0	14.0	3.7	1.2
Li	0.013	0.017	0.043	0.026	0.01	0.022	0.0052
Rb	<0.0005	0.0005	0.0007	0.0005	0.0005	0.0005	<0.0005
Sr	0.074	0.099	0.22	0.14	0.043	0.16	0.053
F	0.28	0.32	0.15	0.18	0.55	0.16	0.087
Br	0.04	0.06	0.13	0.066	0.023	0.0075	0.0025
H ₃ BO ₃	0.14	0.13	0.33	0.22	0.28	0.10	0.022
SiO ₂	0.42	0.39	0.40	0.37	0.28	0.72	0.30

Valori espressi in meq/l tranne che H₃BO₃ e SiO₂ espressi in millimoli/l. Conducibilità espressa in millimhos e corretta per 25°C. T.D.S. calcolati ed espressi in g/l.

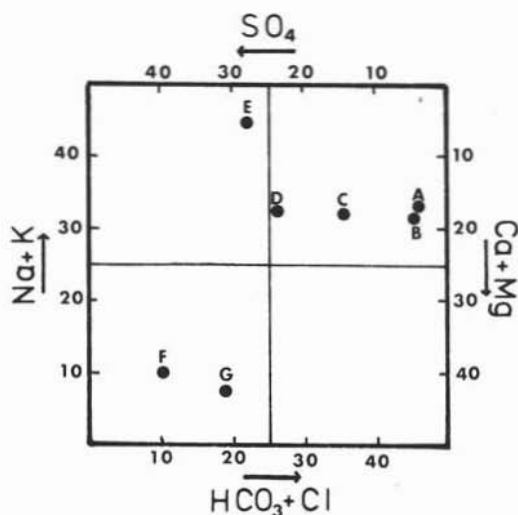


Fig. 2. — Diagramma di Langelier-Ludwig.

appartengono all'unità di Verbicaro tettonicamente sovrapposta all'unità di S. Donato.

Metodi analitici

Oltre ai componenti fondamentali sono

stati determinati anche i seguenti elementi: SiO₂, H₃BO₃, F, Li, Sr, Br e Rb. I metodi impiegati sono quelli comunemente in uso nel nostro Istituto e cioè:

- volumetria per HCO₃, Cl, SO₄ e Br;
- colorimetria per SiO₂, F e H₃BO₃;
- assorbimento atomico per Ca, Mg, Na, K, Li, Sr e Rb.

Interpretazione dei risultati

I dati analitici sono riportati in tab. 1. Per la caratterizzazione chimica delle sorgenti in esame abbiamo utilizzato il diagramma quadrato secondo Langelier-Ludwig.

Nella rappresentazione del diagramma (fig. 2) abbiamo però separato i cloruri dai solfati dato che i bicarbonati non influenzano il carattere chimico primario delle acque. Si può osservare come le sorgenti si distribuiscano in tre famiglie chimiche: nella clorurato-sodica le due P. Coniglio e le due Bruciarello, nella solfato-sodica la Rèpole, nella solfato-alcalino terrosa la Caronte e la S. Elia. Le acque delle prime due famiglie vengono a giorno nella stessa area (Cotronei-Caccuri) e la loro circolazione avviene quindi in terreni simili; per questo motivo le tratteremo

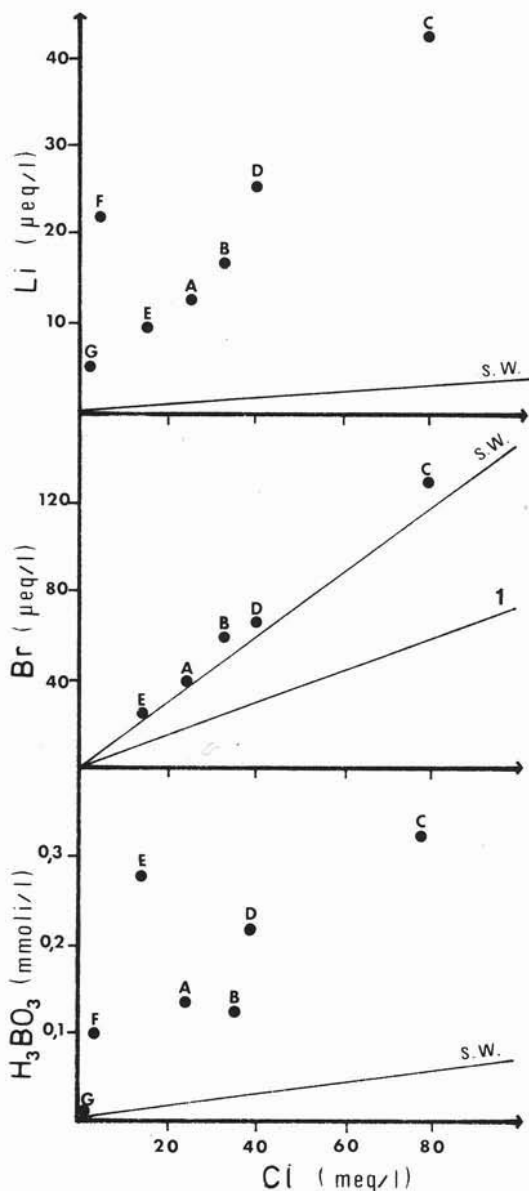


Fig. 3. — Diagrammi di correlazione del litio, del bromo e del boro verso il cloro. Sono riportate anche le rette che rappresentano l'acqua di mare (s.w.). Nel diagramma Br-Cl la retta 1 rappresenta i rapporti massimi che si osservano nelle aliti naturali; inoltre non sono riportate le sorgenti F e G dati i loro valori di Br assai vicini al limite di sensibilità del metodo e quindi poco significativi.

assieme. Il chimismo clorurato-sodico e solfato-sodico da esse posseduto riteniamo che derivi dalla lisciviazione dei terreni mioce-

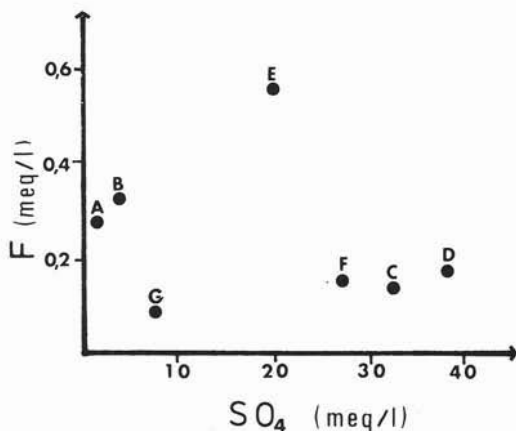


Fig. 4. — Diagramma di correlazione tra fluoro e solfati.

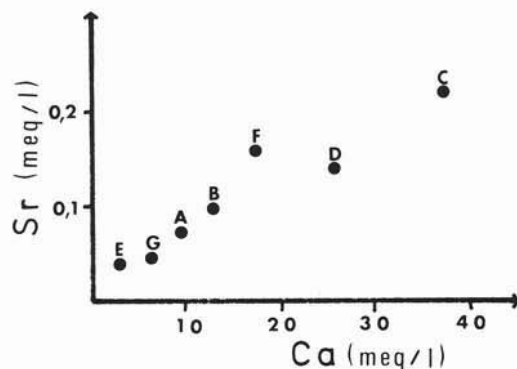


Fig. 5. — Diagramma di correlazione tra stronzio e calcio.

nici di origine marina, in buona parte evaporitici (Messiniano), ivi presenti.

Si può notare la diversificazione di carattere esistente all'interno della famiglia clorurato-sodica nonchè il passaggio graduale che sembra esserci dal carattere clorurato-sodico delle sorgenti P. Coniglio a quello solfato-sodico di Rèpole attraverso i termini intermedi di Bruciarello. Tali caratteristiche possono essere il frutto della circolazione di queste acque attraverso terreni i quali, pur avendo caratteri costanti su aree estese se presi come complessi sedimentari, mostrano tuttavia forti variazioni litologiche a livello di formazioni così come possiamo aspettarci per depositi di ambiente evaporitico. Il contributo di salamoie racchiuse nei sedimenti marini e che hanno subito evoluzione diversa

nel loro chimismo, oppure aventi stesso chimismo ma drenate in misura diversa dalle varie acque, può essere una spiegazione della differenziazione chimica osservata come pure del carattere secondario clorurato-calcico delle sorgenti P. Coniglio. Un probabile meccanismo di scambio cationico operato dalle argille marine (DREVER, 1982), con conseguente estrazione di calcio e cessione di sodio, può essere invocato per le acque aventi un certo carattere solfato-sodico. Considerando la distribuzione degli elementi minori si può osservare come gli andamenti del litio, del boro e del bromo nei confronti del cloro (fig. 3) confermino l'avvenuta lisciviazione di depositi evaporitici; questi tre elementi hanno difatti con il cloro rapporti superiori a quelli relativi all'acqua di mare ed inoltre, i rapporti Li/Cl e Br/Cl sono pressoché costanti per le acque finora considerate.

Il bromo in particolare è presente relativamente al cloro, in quantità superiori a quelle che si osservano nelle aliti naturali e ciò suffraga l'ipotesi del contributo di acque connate. Il fluoro non appare correlato ai solfati (fig. 4) per cui la sua provenienza non va ricercata unicamente nelle fluoriti associate al solfato di calcio, ma anche nel basamento acido e nelle argille marine del complesso sedimentario miocenico. Lo stronzio appare per queste acque (come pure per quelle di Sambiasse) legato al calcio a riprova

TABELLA 2

Temperature di equilibrio secondo il geotermometro della silice (fase calcedonio)

	t_c equilibrio	t_c emergenza
Ponte Coniglio (A)	41	36
Ponte Coniglio (B)	37	38
Bruciarello (C)	38	33
Bruciarello (D)	35	35
Rèpole (E)	24	26
Caronte (F)	64	40
S. Elia (G)	27	26

Le temperature di equilibrio sono calcolate mediante la seguente relazione:

$$t_c = \frac{1032}{4,69 - \log \text{SiO}_2} - 273,15$$

(FOURNIER, 1977)

del suo ben noto comportamento geochimico (fig. 5). La quantità di silice cresce con la temperatura secondo quanto potevamo aspettarci. Tuttavia nei campioni A, B, C, D, aventi temperature simili ma salinità differenti, la concentrazione della silice è pressappoco la stessa, il che si spiega ipotizzando che essa fosse già presente nelle attuali quantità in un'unica acqua circolante in profondità nel basamento igneo e che risalendo per strade diverse ed incontrando il complesso sedimentario miocenico, si sia mineralizzata in diverso modo e misura senza assumere però quantità tali di silice da variare il suo contenuto originario.

Si può inoltre osservare dalla fig. 6 come il campione A sia il frutto della modesta diluizione del campione B da parte di un'acqua a bassa salinità.

Le acque Caronte e S. Elia appartengono alla famiglia solfato-alcantino terrosa. Il loro chimismo deriverebbe dalla dissoluzione dei gessi triassici (e di occasionali lenti di altri sali evaporitici ad essi associate) intercalati alle dolomie scure che affiorano nella finestra tettonica di Sambiasse. L'alto rapporto Li/Cl in queste acque (maggiore addirittura che nelle acque di Caccuri e Cotronei) conferma l'ipotesi di attraversamento di sequenze evaporitiche dove il litio notoriamente si arricchisce, relativamente al cloro, rispetto all'acqua di mare. L'acqua S. Elia comunque, è ragionevolmente il prodotto della diluizione dell'acqua Caronte con la normale falda superficiale fredda a carattere bicarbonato-alcantino terroso (della quale non riportiamo l'analisi per brevità) come appare dalla fig. 7.

Da notare che tutte e sette le acque contengono dell'idrogeno solforato la cui origine andrebbe ricercata nella riduzione batterica dei solfati in presenza di composti del carbonio provenienti dalle argille bituminose a Cotronei e Caccuri e dalle dolomie scure a Sambiasse.

Riguardo al problema della termalità delle acque studiate, abbiamo impiegato il geotermometro della silice in fase calcedonio (in accordo con ARNORSSON, 1975 e con ELLIS, 1979, questa sembra essere la fase che si equilibria con l'acqua per temperature inferiori ai 110° C) ottenendo i valori delle temperature di equilibrio riportate in tab. 2. Noi riteniamo accettabili i valori forniti da

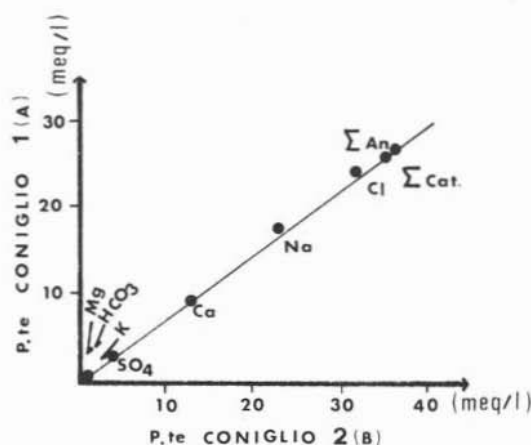


Fig. 6. — Relazione tra i componenti chimici fondamentali delle acque P.te Coniglio 1 (A) e P.te Coniglio 2 (B).

questo geotermometro pur tenendo presente che si tratta di temperature minime a seguito del riequilibrio termico della silice. Non abbiamo utilizzato altri possibili geotermometri (Na-K-Ca, Na-Li) in quanto le specie chimiche sulle quali si basano per il calcolo delle temperature, pervengono, nelle acque da noi studiate, dalla dissoluzione di evaporiti, in assenza quindi di un equilibrio con i minerali delle rocce. Detto ciò risulta che le acque clorurato-sodiche hanno temperature assai vicine e dell'ordine dei 40° C; ciò rafforza l'ipotesi di un'unica acqua che risalendo in superficie per vie diverse, ha dato origine ad acque a diversa salinità ed, entro certi limiti, a diverso chimismo. Per Rèpole, la temperatura calcolata di 24° C è simile a quella misurata all'emergenza. Per l'acqua Caronte si ottiene un valore di 64° C che si spiega con una circolazione profonda resa altresì possibile dalla presenza delle due faglie alle quali si è già accennato. Infine, per l'acqua S. Elia la temperatura di 26° C indicherebbe quella del prodotto della diluizione dell'acqua Caronte, da essa stessa rappresentato.

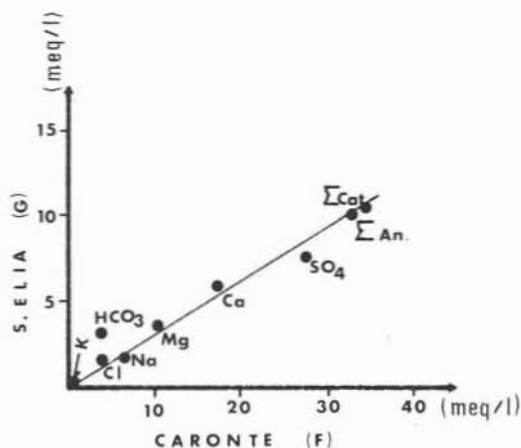


Fig. 7. — Relazione tra i componenti chimici fondamentali delle acque S. Elia (G) e Caronte (F).

Conclusioni

Le acque da noi esaminate sono in relazione a due importanti realtà geologiche della provincia di Catanzaro e cioè ai depositi evaporitici del Miocene superiore transgressivi sul margine orientale silano e alle formazioni carbonatiche (evaporitiche nella porzione triassica) dell'Appennino meridionale affioranti nella piccola finestra di Sambiasi e per il resto ricoperte dalle unità « Alpine » e dai terreni del postorogeno.

Alla prima realtà sono legate le acque clorurato-sodiche di P.te Coniglio e di Bruciarello e quella solfato-sodica di Rèpole; il loro circuito idrico interessa nella parte iniziale il basamento cristallino silano e nella risalita in superficie i depositi evaporitici messiniani, seppure in misura diversa per le varie acque. Alla seconda situazione geologica sono invece da collegare le acque solfato-alcalino terrose Caronte e S. Elia.

L'acqua Caronte trova nella finestra tettonica di Sambiasi l'opportunità per emergere in superficie dopo una circolazione a profondità tale da giustificare, per un valore normale del gradiente geotermico, il valore della temperatura profonda per essa calcolato.

BIBLIOGRAFIA

ALAIMO R. et al. (1978) - *Geochimica delle sorgenti termali siciliane*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 34, 1, 577-590.

AMODIO-MORELLI et al. (1976) - *L'arco calabro-*

peloritano nell'orogene appenninico-maghrebide. Mem. Soc. Geol. It., 17, 1-60.

ARNORSSON S. (1975) - *Application of the silica geothermometer in low-temperature hydrothermal*

- areas in Iceland. Am. J. Sci., 275, 763-784.
- BENCINI A., DUCHI V., MARTINI M. (1977) - *Geochemistry of thermal springs of Tuscany*. Chem. Geol., 19, 229-252.
- BRAITSCHE O. (1971) - *Salt deposits: their origin and composition*. Springer, Berlin.
- CASSA PER IL MEZZOGIORNO (1971) - *Carta geologica della Calabria 1:25.000*.
- DREVER J. (1982) - *The geochemistry of natural waters*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliff, N.J..
- ELLIS A.J. (1979) - *Chemical geothermometry in geothermal systems*. Chem. Geol., 25, 219-226.
- FEDERICI P.C. (1971) - *Le acque salutari della Calabria*. La Nazione Tipografica Editrice, Parma.
- FOURNIER R.O. (1977) - *Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems*. Geothermics, 5, 41-50.
- GORTANI M. (1948) - *Tentativo di classificazione genetica delle sorgenti termali italiane*. Mem. Acc. Sci. Bologna cl. Fis. e Nat., ser. 10, V, 77.
- KIRKLAND D.W. and EVANS R. (1973) - *Marine evaporites: origin, diagenesis and geochemistry*. Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, Pa..
- RODA C. (1964) - *Distribuzione e facies dei sedimenti neogenici del bacino crotonese*. Geol. Romana, 3, 319-366.
- SELLI R. (1954) - *Sulla trasgressione del Miocene nell'Italia meridionale*. Gior. Geol., ser. 2, 26, 1-54.
- WHITE D.E., HEM J.D., WARING G.A. (1963) - *Data of geochemistry. Chemical composition of subsurface waters*. U.S.G.S. Prof. Pap., 440-F.