

# UNIVERSITA' DI PISA

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Scienze Geologiche



Tesi di Laurea:

## **La Solfataria di Pozzuoli: rilevamento e caratterizzazione mineralogica dell'alterazione idrotermale superficiale.**

Relatore:

Chiar.mo Prof. Alessandro Sbrana

Candidato:

Filippo Muccini

Correlatore:

Dott. Walter Luperini

Controrelatore:

Dott.sa Paola Marianelli

Anno Accademico: 2003-2004

*Alla mia famiglia*

# Indice

<b>CAPITOLO 1: INTRODUZIONE.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 2: INQUADRAMENTO REGIONALE.....</b>	<b>3</b>
2.1 LA PROVINCIA COMAGMATICA ROMANA .....	3
2.2 LA PIANA CAMPANA.....	4
<b>CAPITOLO 3: I CAMPI FLEGREI .....</b>	<b>8</b>
3.1 INQUADRAMENTO GEOLOGICO.....	8
3.2 STORIA VULCANICA .....	11
3.2.1 <i>Vulcanismo pre-Ignimbrite Campana</i> .....	13
3.2.2 <i>L'eruzione dell'Ignimbrite Campana</i> .....	13
3.2.3 <i>Vulcanismo tra Ignimbrite Campana e Tufo Giallo Napoletano</i> .....	14
3.2.4 <i>L'eruzione del Tufo Giallo Napoletano</i> .....	15
3.2.5 <i>Vulcanismo post-Tufo Giallo Napoletano</i> .....	16
<b>CAPITOLO 4: I SISTEMI GEOTERMICI E L'ALTERAZIONE IDROTERMALE ..</b>	<b>23</b>
4.1 I SISTEMI GEOTERMICI.....	23
4.1.1 <i>I fluidi magmatici</i> .....	25
4.2 L'ALTERAZIONE IDROTERMALE .....	26
4.2.1 <i>Classificazione delle alterazioni</i> .....	27
4.2.2 <i>I processi chimici che agiscono sull'alterazione idrotermale</i> .....	30
4.2.3 <i>Tipi di alterazione</i> .....	32
<b>CAPITOLO 5: IL SISTEMA IDROTERMALE PROFONDO DEI CAMPI FLEGREI</b>	
.....	<b>37</b>
5.1 ZONEOGRAFIA MINERALOGICA .....	37
5.2 IDROGEOLOGIA .....	40
<b>CAPITOLO 6: INQUADRAMENTO GENERALE DELL'AREA STUDIATA.....</b>	<b>43</b>
6.1 INQUADRAMENTO GEOGRAFICO.....	43
6.2 CENNI STORICI .....	44
6.3 GEOLOGIA E TETTONICA .....	46
6.4 PETROGRAFIA E CHIMICA DEI PRODOTTI VULCANICI .....	49
6.5 ALTERAZIONE IDROTERMALE E GEOCHIMICA.....	51

<b>CAPITOLO 7: METODI ANALITICI E STRUMENTAZIONE UTILIZZATA .....</b>	<b>59</b>
7.1 DIFFRATTOMETRIA DI POLVERE A RAGGI X (XRD).....	59
7.2 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM-EDS) .....	60
<b>CAPITOLO 8: RILEVAMENTO DELL'ALTERAZIONE IDROTERMALE SUPERFICIALE .....</b>	<b>61</b>
8.1 CARTA DELL'ALTERAZIONE IDROTERMALE SUPERFICIALE.....	62
8.2 CAMPIONAMENTO.....	73
8.3 TEMPERATURE AL SUOLO .....	77
8.4 DETERMINAZIONE DELLE FASI MINERALI .....	85
<b>CAPITOLO 9: DISCUSSIONE DEI DATI .....</b>	<b>94</b>
9.1 RELAZIONI TRA TETTONICA E ALTERAZIONE.....	94
9.2 FACIES DI ALTERAZIONE .....	96
9.3 DISTRIBUZIONE SPAZIALE DELL'ALTERAZIONE.....	99
<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>104</b>
APPENDICE A .....	106
APPENDICE B.....	108
APPENDICE C.....	112
<b>RINGRAZIAMENTI .....</b>	<b>117</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>118</b>
<b>ALLEGATI: CARTOGRAFIA</b>	



## **Capitolo 1:**

# **INTRODUZIONE**

La Solfatara di Pozzuoli fa parte del Distretto Vulcanico dei Campi Flegrei, un'area di vulcanismo attivo appartenente alla Provincia Comagmatica Romana e impostasi al centro del graben della Piana Campana. La Solfatara è un cratere formatosi durante l'ultima fase di vulcanismo intenso dei Campi Flegrei (circa 4000 anni) e ha prodotto una breccia affiorante dentro il cratere stesso e in un'area limitata intorno a questo; l'eruzione della Solfatara ha parzialmente smantellato il più vecchio duomo dell'Olibano che oggi borda il versante SE del cratere; queste due unità sono state poi ricoperte da un deposito prevalentemente cineritico prodotto dall'eruzione del vicino vulcano di Astroni. L'area è caratterizzata dalla presenza di varie manifestazioni idrotermali quali sorgenti calde, fumarole, emissioni di gas al suolo; tutte espressioni, queste, di un sistema geotermale profondo, noto sin dalle prime perforazioni del 1949-1950.

Una più recente campagna investigativa condotta dall'Agip nei primi anni Ottanta, con la perforazione di pozzi profondi fino a 3000 m, ha permesso di riconoscere la presenza della tipica zoneografia dell'alterazione idrotermale.

Questa tesi si propone di incrementare le conoscenze sull'alterazione idrotermale superficiale anche nell'ottica di una cartografia di dettaglio che non può prescindere dall'alterazione superficiale.

Il primo obiettivo di questa tesi è stato infatti quello di cartografare l'alterazione idrotermale superficiale; per questo scopo sono state effettuate due campagne di rilevamento e sono state analizzate foto aeree e foto AIMA; la cartografia è stata riportata sul programma di cartografia digitale Arcview 3.2a ® ed evidenzia come la zona soggetta ad alterazione idrotermale sia un'area praticamente continua che comprende il cratere della Solfatara e la zona dei Pisciarelli.

Il secondo obiettivo è stata la caratterizzazione mineralogica delle facies di alterazione presenti attraverso l'analisi delle rocce campionate; la paragenesi mineralogica dei campioni è stata ottenuta attraverso diffrattometria a raggi X e microanalisi al microscopio elettronico a scansione (SEM-EDS). Le facies di alterazione ritrovate sono la silicica e l'argillitica avanzata; l'alterazione silicica è caratterizzata dal completo disfacimento della roccia originale ed i campioni studiati sono interamente costituiti da silice amorfa e da fasi accessorie quali barite e rutilo; l'alterazione argillitica avanzata è caratterizzata dalla sostituzione delle fasi primarie delle rocce da parte di minerali appartenenti al gruppo dell'alunite alla quale si associa anidrite, zolfo nativo e pirite.

L'alterazione è condizionata nella sua distribuzione dalle strutture tettoniche dell'area, fratture e faglie, mentre le diverse facies spesso si sovrappongono e manca comunque la tipica zoneografia tipica di altri sistemi idrotermali.

## **Capitolo 2:**

# **INQUADRAMENTO REGIONALE**

### **2.1 La Provincia Comagmatica Romana**

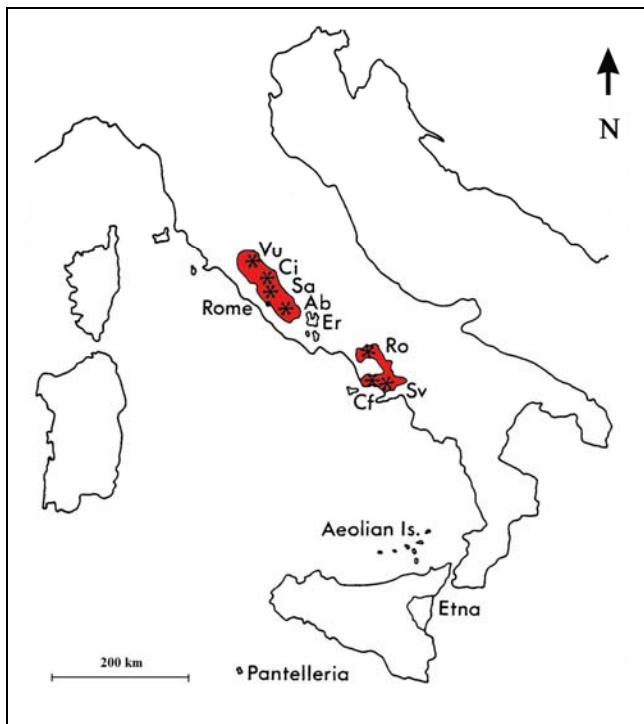
Gran parte del settore interno dell'Appennino centro-meridionale, dal lago di Bolsena al Vesuvio, è costituito da prodotti vulcanici a composizione alcalino-potassica derivanti dal diffuso vulcanismo che ha caratterizzato questa regione durante il Quaternario. Le vulcaniti sono state associate da Washington (1906) in una provincia comagmatica, detta Provincia Romana (fig. 2.1). L'inizio di questa attività vulcanica viene fatta risalire a circa 1 Ma e gli ultimi prodotti sono quelli dovuti alle eruzioni storiche del Vesuvio, dei Campi Flegrei e di Ischia.

Sulla base del grado di saturazione e sull'abbondanza del potassio delle rocce, la Provincia Romana viene divisa in due serie: KS, serie potassica e HKS, serie alta in potassio (Appleton, 1972): la prima comprende rocce al limite della saturazione che da K-basalti passano a trachibasalti, latiti e arrivano a trachiti; le rocce della serie alta in potassio (HKS) mostrano invece gradi di sottosaturazione sempre marcati con termini da leucititi a fonoliti a leucite e sono presenti anche rocce particolari, come melilititi e italiti (termini fortemente evoluti formati da oltre il 90% da feldspatoidi).

Tutti i prodotti vulcanici, tranne i più primitivi, hanno un contenuto variabile ma comunque alto di elementi incompatibili quali K, Rb, Sr, Ba, LREE (terre rare leggere) e Th, rapporto  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  e  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  alto e basso  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , valori che rendono di difficile interpretazione l'origine del magmatismo alto in potassio (D'Amico e Innocenti, 1986).

Sulla genesi di questi magmi sono state proposte varie ipotesi: l'origine da una crosta profonda (Marinelli, 1967; Capaldi et al., 1972), l'interazione tra mantello

superiore e crosta (Turi & Taylor, 1976; Vollmer, 1977), la fusione di un mantello arricchito in LILE (elementi liofili a largo raggio ionico) (Cox et al., 1976; Carter et al., 1978; Vollmer & Hawkesworth, 1980) e l'interazione con la crosta durante i processi di frazionamento (Taylor et al., 1979; Vollmer & Hawkesworth, 1980).



**Figura 2.1:** la Provincia Comagmatica Romana; da Appleton (1972), mod.

## 2.2 La Piana Campana

La Piana Campana (PC) è una depressione tettonica (Ippolito, Ortolani, Russo, 1973) che ha subito un notevole sprofondamento durante il Quaternario, in media di oltre 1600 m/Ma.

Questo graben, esteso per oltre 2000 km<sup>2</sup>, si è formato durante il Plio-Pleistocene ed è stato poi ricoperto da sedimenti vulcanici ed alluvionali per uno spessore totale stimato in almeno 3000 m nella sua parte centrale.

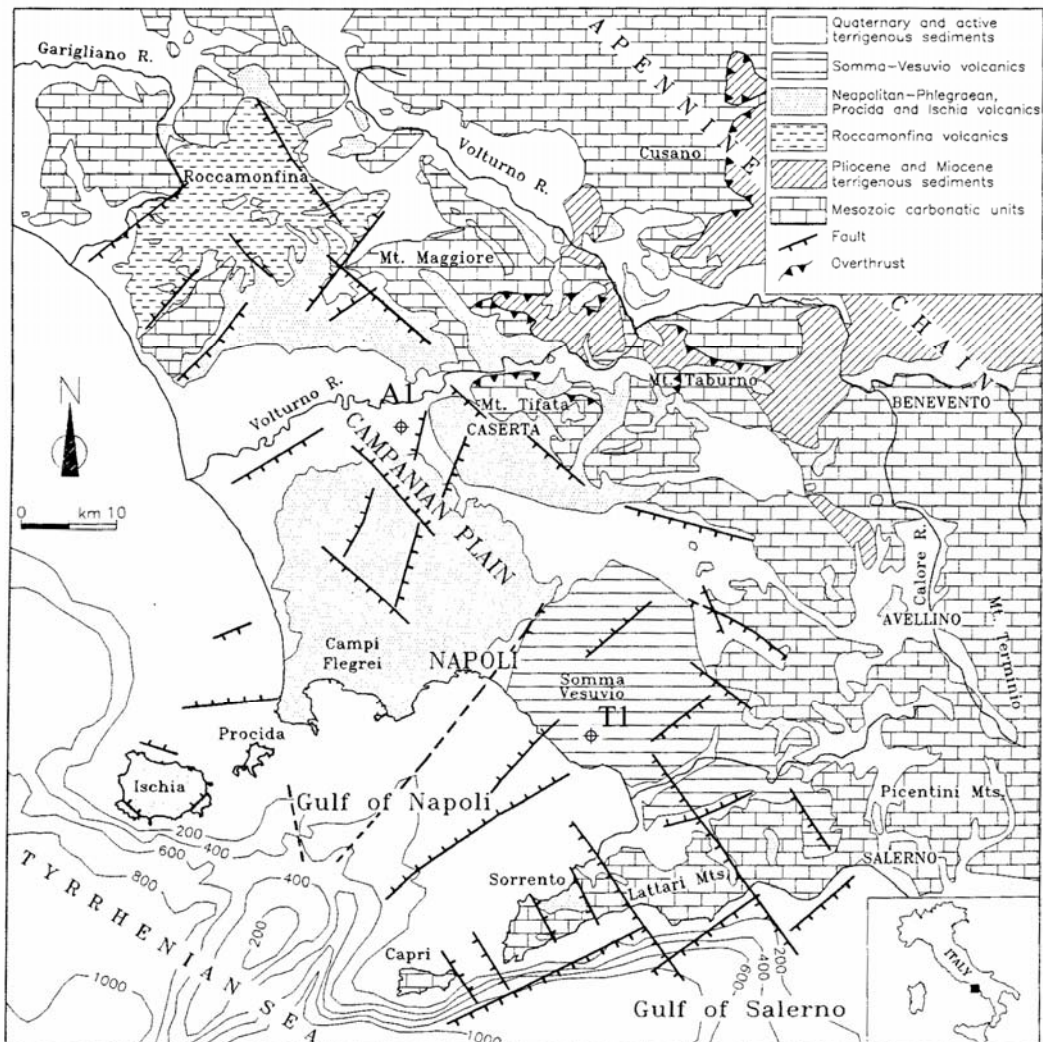


Figura 2.2: schema strutturale della Piana Campana; A1: pozzo Apramo-1, T1: pozzo Trecase-1; da Orsi et al. (1996), mod.

La struttura generale è ben riconoscibile ai bordi della pianura dove si osservano faglie ad andamento appenninico ed antiappenninico che rigettano di 4000 m le successioni carbonatiche Meso-Cenozoiche (Ortolani et al., 1992); il basamento carbonatico affiora oggi solo lungo il bordo della struttura ed è stato incontrato in perforazione nei pozzi dell' Agip Apramo-1 a 1.3 Km di profondità e Trecase-1 a circa 1.9 Km di profondità (fig. 2.2).

Secondo Scandone (1991) la parte centrale della PC è dominata dalla depressione tettonica di Acerra, la quale verosimilmente è stata allargata e ulteriormente depressa in seguito all'eruzione dell'Ignimbrite Campana (IC) avvenuta circa 39 Ka.

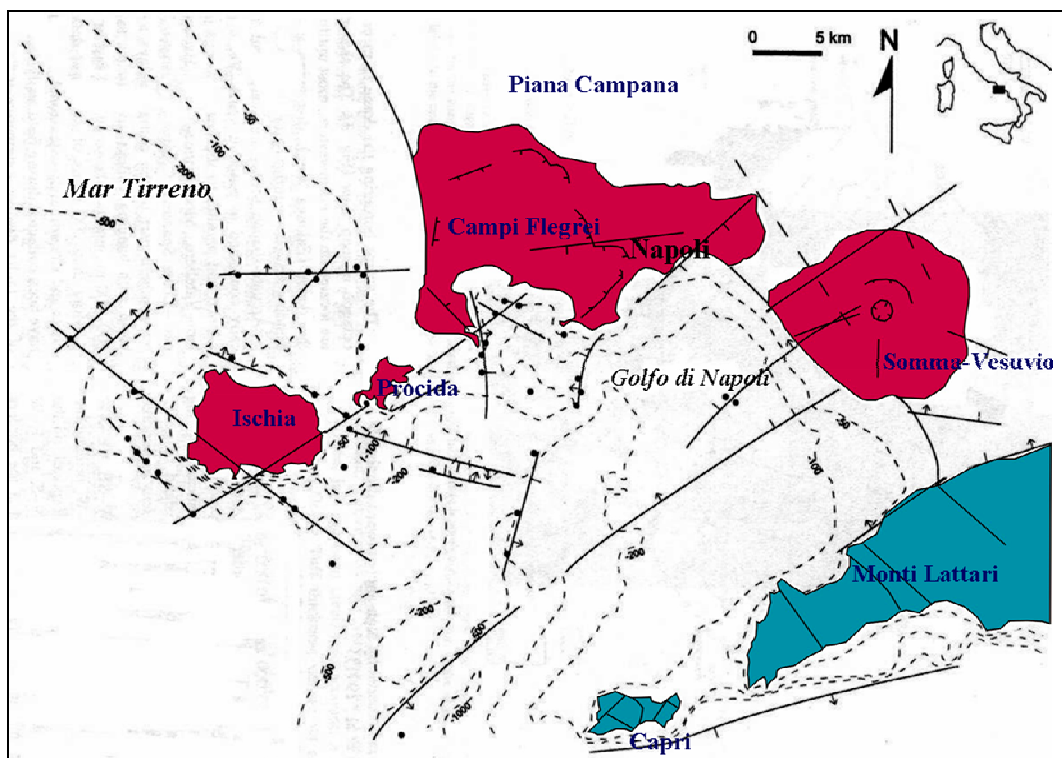


Figura 2.3: schema dell'area vulcanica napoletana; da Acocella e Funicello (1999), mod.

La formazione della PC è legata agli eventi tettonici che accompagnarono l'apertura del Tirreno e la rotazione in senso antiorario della penisola Italiana con il conseguente allungamento ed assottigliamento del suo margine occidentale; questi fenomeni hanno provocato una risalita regionale del mantello, con il massimo al centro del Mar Tirreno, e hanno causato una fase di

vulcanismo molto intenso (principalmente potassico) sulla crosta continentale assottigliata lungo il bordo peri-Tirrenico (Scandone, 1979).

Rilievi geofisici e geologici indicano che il basamento carbonatico della PC è smembrato in una serie di *horst* e *graben* (Carrara et al., 1973) o secondo strutture monocliniche orientate E-W (Baldi et al., 1976; Cameli et al., 1975; Ortolani & Aprile, 1979).



## Capitolo 3: I CAMPI FLEGREI

### 3.1 Inquadramento geologico

I Campi Flegrei sono un'area vulcanica caratterizzata dalla presenza di vari centri eruttivi: coni di tufo, coni di cenere, duomi di lava e coni di scorie, principalmente monogenici e di piccole dimensioni, disseminati su una superficie di oltre 400 Km<sup>2</sup> (fig. 3.1).



Figura 3.1: Foto satellitare dei Campi Flegrei. Da *"Eruzioni vulcaniche"*, Quaderni de 'Le scienze' n°93, mod.

La principale morfostruttura di quest'area è una caldera di 12 X 15 Km, grossolanamente ellittica con asse maggiore orientato NW-SE e ricoperta da



livelli di depositi piroclastici per uno spessore di oltre 1500 m; questi depositi sono seguiti in basso da sequenze carbonatiche di età Trias-Paleocene.

I dati ricavati dallo studio dei profili sismici a riflessione rivelano la risalita del mantello al di sotto della regione, con la Moho posta a 25 Km; il valore del gradiente geotermico (stimato in 150 °C/Km; Rosi & Sbrana, 1987) confrontato con i dati sismici (Ferrucci et al., 1989) dimostrano l'esistenza di una camera magmatica a 5 Km di profondità sotto le sequenze carbonatiche.

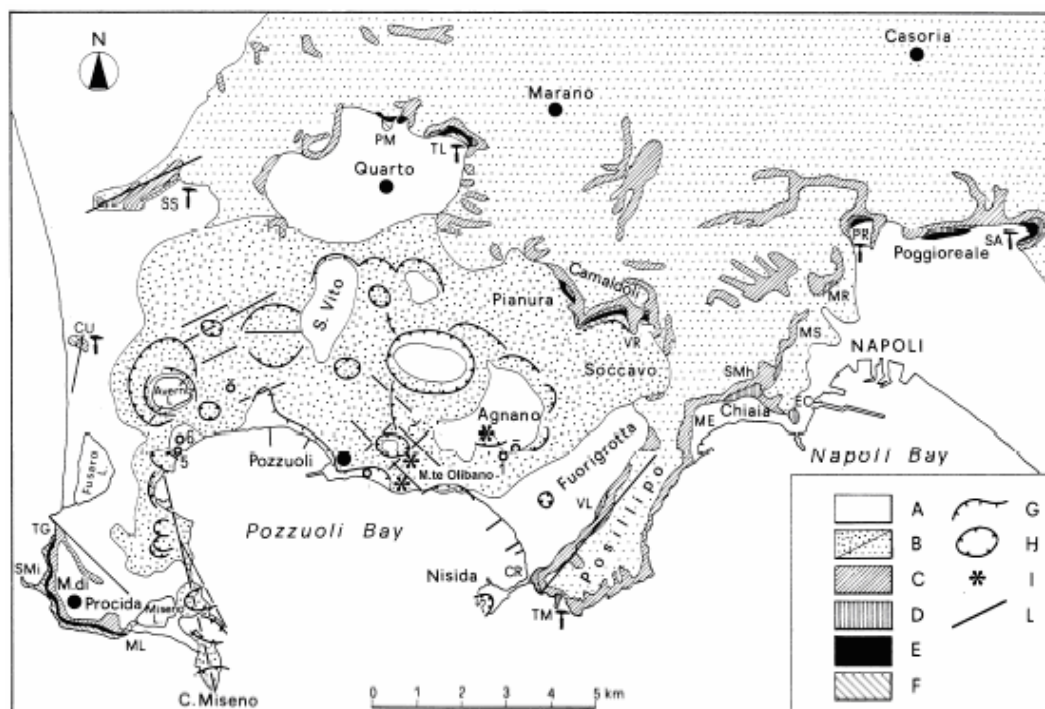


Fig. 3.2: schema vulcano-tettonico dei CF. Legenda: A=sedimenti continentali; B= prodotti vulcanici più giovani di 12 Ka; C=Tufo Giallo Napoletano; D= prodotti vulcanici eruttati tra IC e TGN; E=prodotti dell'IC; F=prodotti più vecchi dell'IC; G= orlo del terrazzo de La Starza; H: orlo di cratere dei vulcani più giovani del TGN; I=duomi di lava; L=fagli principali; da Valentino et al. (1999); mod.

Questa camera, secondo Pappalardo et al. (1999), dovrebbe essere di composizione trachitica e sarebbe stata episodicamente ricaricata e avrebbe alimentato eruzioni per decine di migliaia di anni prima dell'Ignimbrite Campana; queste variano in composizione da trachite ad alcali-trachite, con il rapporto isotopico dello Sr che è aumentato nel tempo diventando uguale a

quello del magma dell'IC circa 44 Ka: questo dimostra che il sistema magmatico flegreo è stato prima dell'IC un sistema aperto.

Orsi et al. (1996) hanno recentemente interpretato la depressione dei CF come una *nested* caldera, formata da due collassi: quello dell'Ignimbrite Campana e quello del Tufo Giallo Napoletano.

L'area vulcanica può essere considerata una caldera di tipo risorgente anche se l'esistenza di una fratturazione legata alla risorgenza non è chiaramente visibile in campagna (Rosi & Sbrana, 1987).

L'attività vulcanica post-IC si è sviluppata dentro la caldera generata da questa eruzione, con piccole aree anch'esse di collasso; la parte centrale è stata invece soggetta ad un fenomeno di *updoming*, testimoniato dal ritrovamento di sedimenti di litorale a 50 m s.l.m.

### **3.2 Storia vulcanica**

La storia vulcanica dei Campi Flegrei (CF) è caratterizzata da due grandi eruzioni, quella dell'Ignimbrite Campana (IC) e quella del Tufo Giallo Napoletano (TGN); la prima, datata 39 ma (Deino et al., 2003), ha eruttato 150 Km<sup>3</sup> di magma (DRE) disperdendo i propri prodotti su di un'area di oltre 30000 Km<sup>2</sup>; i prodotti del TGN (15.3 Ka, Deino et al., 2003) hanno ricoperto un'area di circa 1000 km<sup>2</sup>, incluse le baie di Pozzuoli e Napoli, con un volume di magma eruttato stimato in 40-50 km<sup>3</sup> (DRE) (Orsi et al., 1996).

Tra i vari autori che si sono occupati del vulcanismo dei CF non vi è accordo sulla posizione del *vent* che ha dato luogo all'eruzione dell'IC: Di Girolamo (1970), Barberi et al. (1978) e Di Girolamo et al. (1984) hanno ipotizzato che l'area sorgente sia una frattura orientata NW-SE localizzata a nord di Napoli; Scandone et al. (1991) fanno invece coincidere la sorgente dell'IC con la depressione di Acerra, a nord di Napoli; Rosi et al. (1983, 1996), Rosi & Sbrana (1987) e Barberi et al. (1991), sulla base di dati geologici, vulcanologici e geofisici, localizzano il *vent* nei Campi Flegrei; Fisher et al. (1993), studiando le direzioni di flusso ricavate dalle anisotropie di suscettibilità magnetica e Civetta et al. (1996), appoggiandosi a indagini petrologiche, confermano l'ipotesi di una sorgente ubicata nei CF; Civetta et al. (1996) e Rosi et al. (1996), sulla base della distribuzione areale dei depositi di flusso piroclastico con composizioni chimiche diverse e della variabilità del tipo di litici accidentali presenti nelle varie unità piroclastiche, hanno ipotizzato che il *vent* sia migrato e la caldera abbia cominciato a collassare durante l'eruzione.

Sono state proposte ipotesi controverse anche per spiegare la geometria, l'origine e le strutture interne della caldera dei Campi Flegrei (cCF). Rittmann, nel 1950, parlò di almeno tre collassi vulcano-tettonici alla base della formazione della cCF: il primo collasso sarebbe legato ad un'eruzione nell'area di Soccavo alla quale l'autore ha attribuito la formazione delle piroclastiti

saldate (denominata Unità Piperno da Dell'Erba, 1892); il secondo avrebbe messo in posto la sequenza dei Tufi Biancastri (16 ma, Alessio et al., 1973); l'ultimo collasso sarebbe derivato dall'eruzione di Minopoli (> 7 Ka, Scandone et al., 1991). Rosi et al. (1983, 1996) e Rosi & Sbrana (1987) attribuiscono la formazione della cCF all'eruzione dell'IC. Barberi et al. (1991), utilizzando dati ricavati da indagini gravimetriche e magnetiche effettuate nella baia di Pozzuoli, estendono il margine della caldera alla parte sommersa dei CF localizzandolo lungo un lineamento arcuato caratterizzato da anomalie magnetiche e gravimetriche che coincidono con i banchi di Miseno, Pentapalumbo e Monte Dolce. Lirer et al. (1987), Orsi & Scarpati (1989), Scandone et al. (1991), Orsi et al. (1991, 1992, 1995), Scarpati et al. (1993), Wohletz et al. (1995) ipotizzano che il collasso sia seguito all'eruzione del TGN: secondo questi autori tutti i gradoni di scarpata che bordano i CF, compresi i versanti nord-occidentali delle colline di Posillipo, sono il risultato dell'evoluzione morfologica dei piani di faglia marginali della caldera; inoltre gli stessi autori interpretano l'anomalia di Bouguer centrata sulla baia di Pozzuoli come l'area di massimo collasso. Orsi et al. (1992) definiscono la cCF una *nested* caldera, risultato di due collassi dovuti rispettivamente alle eruzioni di IC e TGN.

Sulla base della diversa importanza attribuita alle eruzioni che hanno portato alla formazione della cCF i vari autori hanno proposto diverse ricostruzioni della storia vulcanica flegrea.

In una recente ricostruzione della storia vulcanica flegrea, proposta da Orsi et al. (1996) si distinguono cinque fasi di vulcanismo intenso:

- vulcanismo pre-IC
- eruzione dell'IC
- vulcanismo tra IC e TGN
- eruzione del TGN
- vulcanismo post-TGN

### **3.2.1 Vulcanismo pre-Ignimbrite Campana**

Non si conosce con esattezza in che periodo abbia avuto inizio l'attività vulcanica dei Campi Flegrei (Rosi & Sbrana, 1987; Orsi et al., 1996). I prodotti vulcanici più vecchi sono esposti alla periferia della caldera, lungo la falesia e le scarpate che delimitano l'alto morfologico di Monte di Procida, sulle pareti che delimitano la collina di Cuma e lungo le scarpate che bordano a nord le piane di Quarto e Soccavo; la più antica unità vulcanica datata ha un'età, ottenuta con il metodo radiometrico  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , di circa 80000 anni (Pappalardo et al., 1998). L'attività eruttiva è stata caratterizzata sin dall'inizio dalla presenza di numerosi piccoli centri; l'ipotesi di un unico grande vulcano sepolto, proposta da vari autori tra cui Ritmann, è stata definitivamente abbandonata dopo l'acquisizione dei dati ottenuti da sondaggi profondi (Rosi & Sbrana, 1987).

Gli affioramenti più estesi riferibili a questa fase si osservano sulle pareti del Monte Procida dove le unità più basse sono costituite da duomi e coni di tufo a composizione trachitica; varie evidenze dimostrano che l'attività è stata soprattutto sottomarina e solo in parte aerea; sedimenti marini intercalati ai prodotti vulcanici indicano che il vulcanismo è stato intervallato da periodi più o meno lunghi di completa inattività (Rosi & Sbrana, 1987).

### **3.2.2 L'eruzione dell'Ignimbrite Campana**

L'Ignimbrite Campana (o Tufo Grigio Campano) è il prodotto del più grande evento esplosivo avvenuto nell'area mediterranea negli ultimi 200000 anni (Barberi et al., 1978). I prodotti di questa eruzione affiorano lungo i bordi della Piana Campana con spessori variabili da 20 a 60 m e si trovano fino all'Appennino a quote di 1000 m; sono assenti nella parte centrale della Piana a causa di processi erosivi o perché ricoperti dai prodotti dell'attività successiva dei Campi Flegrei e del Vesuvio e da terreni alluvionali.

Rosi et al. (1983) e Rosi & Sbrana (1987) comprendono nell'IC anche i depositi chiamati Piperno e alcune breccie dette Breccia Museo presenti nei Campi Flegrei e da essi interpretati come facies prossimali dell'IC legate alla fase di calderizzazione; al contrario, Lirer et al. (1991) e Perrotta et al. (1993) riconoscono in queste breccie il deposito di eruzioni posteriori.

I prodotti dell'IC consistono prevalentemente in pomice e scorie nere più o meno schiacciate e deformate, inglobate in una matrice di cenere e subordinate quantità di litici e cristalli; in alcuni affioramenti si osservano fratturazioni colonnari e strutture di degassazione (*pipes*). Di Girolamo (1968) e Barberi et al. (1978) ritengono che si tratti del deposito di un'unica eruzione, anche se i prodotti presentano marcate differenze da una zona all'altra come la variazione da depositi di colore grigio poco saldati a depositi gialli più saldati; un più alto grado di saldatura è attribuito a processi di mineralizzazione secondari, frequenti nei depositi ignimbrici, detti zeolitizzazione (Di Girolamo, 1968).

Di Girolamo (1968) riconosce nel deposito ulteriori variazioni graduali in senso verticale: la parte inferiore è costituita da una matrice cineritica saldata inglobante scorie scure schiacciate e isorientate, mentre nella parte superiore le scorie tendono ad essere meno deformate e disperse senza orientazione preferenziale nella matrice.

Nei settori orientali della Piana Campana e dell'Appennino si trova alla base dell'IC uno strato di pomice di caduta: ciò indica che prima della formazione del flusso piroclastico l'eruzione ha avuto una fase pliniana.

### **3.2.3 Vulcanismo tra Ignimbrite Campana e Tufo Giallo Napoletano**

In questa fase il vulcanismo è stato prevalentemente sottomarino per effetto dell'ingressione marina che ha seguito il collasso dell'Ignimbrite Campana; con il passare del tempo l'accumulo di nuovo materiale vulcanico ha riempito questa depressione e l'attività vulcanica è diventata gradualmente aerea. La maggior

parte delle rocce esposte e riferibili a questa fase sono state prodotte da eruzioni esplosive principalmente freatomagmatiche e si ritrovano a Monte di Procida, Cuma, Punta Marmolite, Trefola, Masseria del Monte, Vallone del Verdolino, Moiarello, Ponti Rossi, Sant'Arpino, Monte Echia, collina di San Martino, Villanova, Coroglio e Trentaremi (Orsi et al., 1996).

### **3.2.4 L'eruzione del Tufo Giallo Napoletano**

Il Tufo Giallo Napoletano, che rappresenta senza dubbio il prodotto vulcanico più caratteristico dei CF, è stato prodotto dalla seconda più grande eruzione dell'area campana ed è stato recentemente datato in  $15.3 \pm 1.2$  ma da Deino et al. (2003) con il metodo radiometrico  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

L'area coperta da questi prodotti è stimata attorno a 1000 km<sup>2</sup> incluse le baie di Pozzuoli e Napoli mentre il volume di magma eruttato, variabile in composizione da alcali-trachite a latite, fu di circa 40-50 km<sup>3</sup> (DRE) (Orsi et al., 1996).

Rosi & Sbrana (1987) dividono il deposito in due facies: Tufo Giallo stratificato e Tufo Giallo caotico.

La prima comprende le facies prossimali di vari coni di tufo quali Miseno, Porto Miseno, Bacoli, Mofete, Gauro, La Pietra e l'allineamento delle colline policentriche di Posillipo: tali strutture sono il risultato di un'attività esplosiva pulsante dove l'interazione con acqua superficiale è sicuramente presente (Rosi & Sbrana, 1987).

La facies caotica (corrispondente secondo Rosi e Sbrana, 1987 al Tufo Giallo Napoletano s.s.) affiora principalmente alla periferia dei Campi Flegrei.

Alfred Rittmann (1950) riteneva che tutti i depositi di Tufo Giallo affioranti nei Campi Flegrei e nella città di Napoli fossero il risultato di differenti eruzioni. Più recentemente Rosi et al. (1983) e Rosi & Sbrana (1987), concordando con Rittmann, evidenziano la presenza di bocche eruttive diverse sulla collina di

Posillipo (Coroglio, Trentaremi, Chiaia etc.) che dimostrerebbero l'origine policentrica del TGN. Altri autori (Lirer & Munno, 1976; Di Girolamo et al, 1984) ritengono che almeno i depositi di Tufo Giallo che si trovano vicini al bordo dei Campi Flegrei, all'interno e all'esterno della depressione, siano stati emessi da un'unica eruzione, cui sarebbe anche legato il collasso dell'area (Lirer et al, 1987). Lo studio di Scarpati & Cole (1993) confermerebbe l'ipotesi di una sola eruzione; questi autori ricostruiscono l'evoluzione dell'eruzione attraverso la sequenza dei prodotti: i depositi basali, formati da strati alternati di pomici e ceneri, deriverebbero da una fase eruttiva iniziale freato-pliniana, seguita da una violenta fase di *surge* e flussi piroclastici.

### **3.2.5 Vulcanismo post-Tufo Giallo Napoletano**

L'eruzione del TGN è stata seguita dall'ingressione marina nella porzione meridionale dei CF: le colline di Cuma e Monte di Procida erano piccole isole mentre Soccavo, Pianura e la piana di Quarto erano completamente sommerse (Orsi et al., 1996). Vari autori (De Lorenzo, 1904; Rittmann, 1950; Scherillo & Franco, 1960; Di Girolamo et al., 1984; Rosi & Sbrana, 1987) propongono diverse suddivisioni dell'attività post-TGN.

Senza entrare nel merito di ogni singola ipotesi, che prevaricherebbe l'obiettivo di questa tesi, si riporta una tabella riassuntiva tratta da un lavoro di Di Vito et al. (1999) (fig. 3.1).

In un recente lavoro Isaia et al. (2004) raggruppano le 65 eruzioni post-TGN in tre fasi (fig. 3.2) separate da periodi di quiescenza durante i quali si sono sviluppati due paleosuoli (Di Vito et al., 1999).

Il vulcanismo della prima fase è caratterizzato dalla formazione di *tuff rings* e *tuff cones* dimostrando che le eruzioni sono governate da un'interazione acqua/magma molto efficiente (Orsi et al., 1996); il *tuff cone* più grande formatosi durante questa fase è il vulcano di Gauro, risalente a circa 10 Ka (Orsi



et al., 1996) mentre una delle più grandi eruzioni degli ultimi 12 Ka ha generato le Pomici Principali (10.7 Ka, Alessio et al., 1971), un deposito di pomici di caduta interpretato come il prodotto di un'eruzione pliniana (Lirer et al., 1987).

A questa fase vengono attribuiti anche i prodotti dell'attività antica di Agnano, i tephra seguiti all'eruzione di Minopoli, il *tuff cone* di Nisida, lo *spatter cone* di Fondo Riccio, i prodotti dell'eruzione di Concola e quelli di Montagna Spaccata (Rosi & Sbrana, 1987).

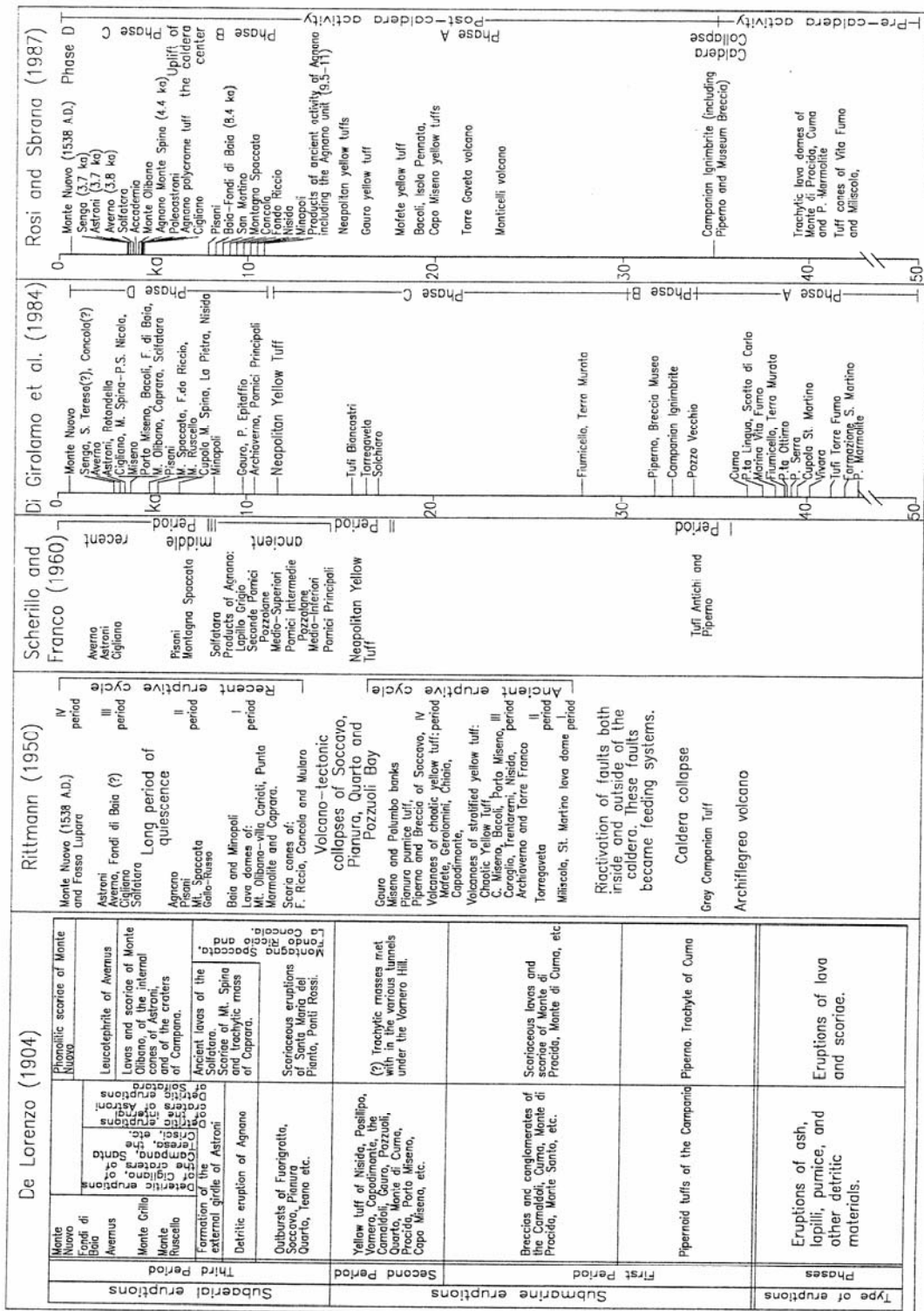


Figure 3.1: tabella riassuntiva della storia vulcanica dei Campi Flegrei secondo vari autori; da Di Vito et al., (1999).

Di Vito et al. (1999) e Isaia et al. (2004) attribuiscono al periodo compreso tra 8600 e 8200 anni fa l'eruzione di Fondi di Baia ed altre cinque eruzioni esplosive, avvenute con una frequenza di circa 65 anni. Alla fine di questa fase si è formato il terrazzo de La Starza (Rosi & Sbrana, 1987): questa struttura vulcano-tettonica si sviluppa per circa 4.5 Km in direzione E-W e taglia in due la città di Pozzuoli con uno spessore massimo di circa 40 m in corrispondenza della stazione ferroviaria di Gerolomini; l'unità de La Starza (5300 anni, Rosi & Sbrana, 1987) include sedimenti di litorale e di spiaggia contenenti abbondanti macrofossili, sabbia, silt e lenti di pomice arrotondate; al tetto di questi sedimenti marini si ritrovano depositi di tephra subaereo appartenenti alle eruzioni successive. La Starza, che si trova stratigraficamente sotto il duomo dell'Accademia, si è formata probabilmente per un'intrusione di magma a livelli strutturali alti (Rosi & Sbrana, 1987).

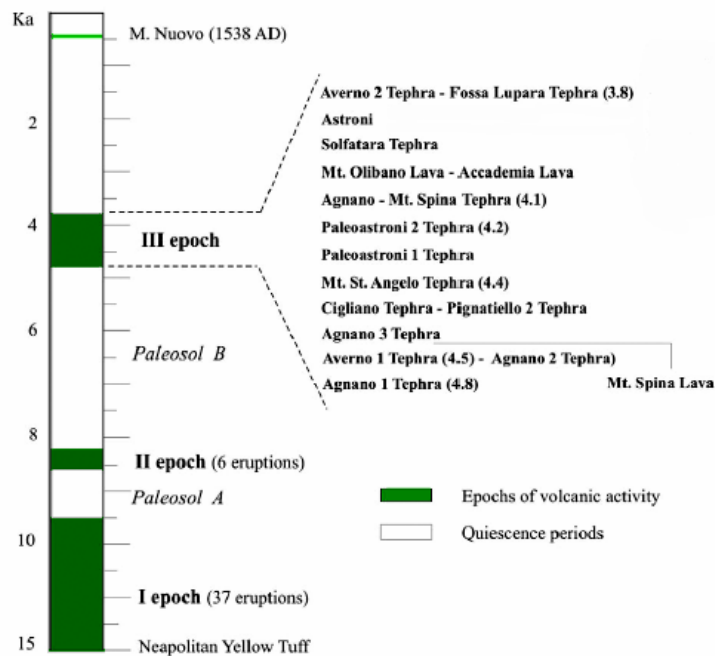


Figura 3.2: cronogramma della storia vulcanica dei Campi Flegrei negli ultimi 15 ma; da Isaia et al., (2004), mod.

L'ultimo periodo di intenso vulcanismo inizia circa 4500 anni fa (III epoca di Isaia et al., fase C di Rosi & Sbrana), dopo quasi 4000 anni di quiescenza, ed è caratterizzato da eruzioni prevalentemente esplosive con fasi freatomagmatiche (Orsi et al., 1996), mentre ci sono state solo piccole effusioni che hanno formato il duomo dell'Accademia e il duomo di Monte Olibano, entrambi a composizione trachitica (Rosi & Sbrana, 1987). Le eruzioni più grandi di questo periodo sono quelle che hanno generato il *tuff ring* di Astroni (Di Filippo et al., 1991) e i tephra del complesso di Agnano-Monte Spina (Rosi & Santacroce, 1984); questo periodo termina con le eruzioni di Senga, Averno, Solfatara ed Astroni (Alessio et al., 1973; Di Girolamo et al., 1984; Rosi & Sbrana, 1987). L'eruzione di Agnano-Monte Spina è caratterizzata da una sequenza deposizionale complessa costituita da breccie vulcaniche, pomice di caduta pliniane, flussi piroclastici e depositi da *surge* (Rosi & Santacroce, 1984); a questa eruzione (4100 anni, de Vita et al., 1999) segue un collasso vulcano-tettonico di un'area corrispondente almeno in parte all'attuale piana di Agnano (de Vita et al., 1999).

I prodotti della Solfatara hanno una distribuzione areale limitata e raggiungono al massimo lo spessore di qualche decina di metri sul bordo del cratere; dal basso il deposito include una breccia grossolana di origine freatomagmatica seguita da alcuni metri di *surges* piroclastici stratificati contenenti letti di lapilli di caduta; la breccia è mal classata e costituita da una matrice a grana fine con grandi blocchi di tufo verde, lave e bombe scoriacee (Rosi & Sbrana, 1987). Il vulcano di Astroni, uno dei più spettacolari e meglio conservati dell'area flegrea, si è costruito nel settore nord-occidentale dell'area collassata dopo l'eruzione di Agnano-Monte Spina in seguito ad almeno sette eruzioni diverse (Isaia et al., 2003); i prodotti di questo *tuff ring* consistono principalmente in *base surges* e, subordinatamente, in prodotti di caduta e di flusso che mostrano sensibili variazioni laterali in tessitura e dimensione allontanandosi dal cratere; esistono molte datazioni dell'attività di Astroni (Alessio et al., 1973; Delibrias et

al., 1969; Cassagnol & Gillot, 1982; Di Vito et al., 1999): secondo Isaia et al. (2004) le eruzioni si possono riferire all'intervallo di tempo compreso tra 4.1 e 3.8 Ka.

Dopo l'eruzione di Senga (datata 3700 anni) che chiude la fase C, l'attività vulcanica dei Campi Flegrei attraversa un lungo periodo di quiescenza; non ci sono infatti evidenze stratigrafiche di alcun tipo di attività per oltre 3000 anni.

Questo periodo viene interrotto dall'eruzione di Monte Nuovo (fig. 3.3) nel settembre del 1538, preceduta da diversi anni (almeno dal 1502) di sismicità e di sollevamento del suolo (De Natale et al., 1991).

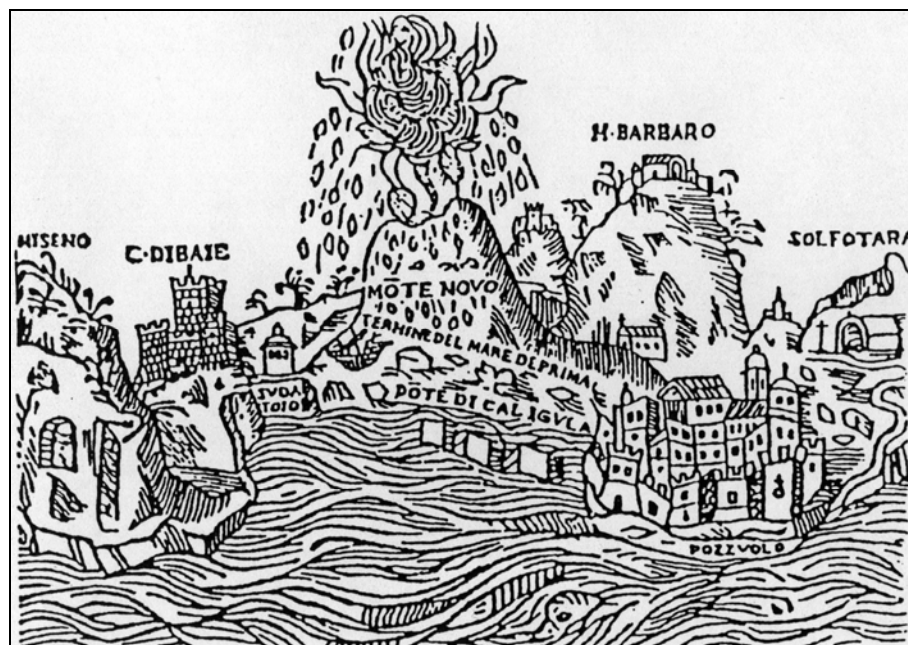


Figura 3.3: Incisione su legno che descrive l'eruzione del settembre 1538 di Monte Nuovo (MOTE NOVO in figura). Questa incisione era il frotespizio della descrizione oculare dell'eruzione scritta da Toledo (1539), pubblicata a Napoli da Giovanni Sultzbach il 22 gennaio 1539.

L'eruzione di Monte Nuovo ha prodotto un cono di cenere e scorie formato da letti caotici di cenere, lapilli e bombe, i cui versanti sono ricoperti da scorie di caduta delle fasi finali dell'eruzione; la presenza di depositi umidi (lapilli) dimostra il carattere freatomagmatico dell'eruzione (Rosi & Sbrana, 1987).

Dopo questa eruzione non ci sono altre evidenze di attività vulcanica; un solo evento viene attribuito al vulcano della Solfatara nel 1198 d.C. da Bonito (1691).

Una delle caratteristiche più spettacolari nell'attività dei Campi Flegrei è la variazione del livello del suolo: negli ultimi 12 Ka si sono avuti contemporaneamente fenomeni di subsidenza e di risorgenza; faglie e dislocamento di blocchi evidenziano deformazioni verticali a lungo termine mentre le varie crisi bradisismiche sono esempi di deformazioni a breve termine (Orsi et al., 1996).

La subsidenza dovrebbe esser stata continua fino al 1000 A.C, dopodichè sono seguiti cinque secoli di sollevamento culminati con l'eruzione di Monte Nuovo; dopo questo evento la subsidenza è ricominciata per altri 400 anni; le crisi bradisismiche degli anni 1970/72 e 1982/84 hanno invertito questo *trend*, generando un sollevamento complessivo di oltre 3.50 m (fig. 3.4).

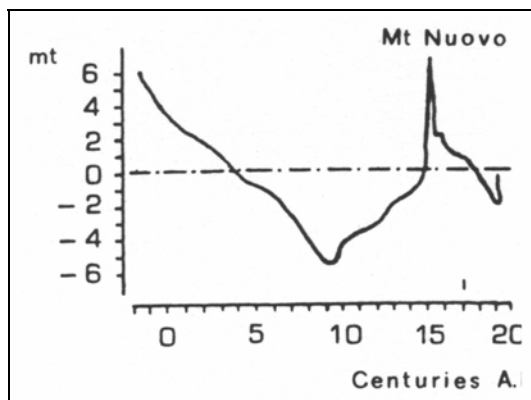


Figura 3.4: altezza del pavimento del Serapeo; la linea tratteggiata rappresenta il riferimento del livello del mare; dopo Parancandola (1947).

Il luogo che più di ogni altro testimonia il bradisismo flegreo è il *macellum*, mercato di epoca romana meglio conosciuto con il nome di Tempio di Serapide situato in prossimità del Porto di Pozzuoli: le colonne preservano i tipici fori creati dai litodomi quando il mare sommergeva l'area.

## **Capitolo 4:**

### **I sistemi geotermici e l'alterazione idrotermale**

Oggi è universalmente accettata l'idea che esista una stretta relazione tra depositi epitermali e sistemi geotermici attivi essendo i primi il risultato dell'interazione tra i fluidi idrotermali e le rocce che essi attraversano; un deposito epitermale può essere considerato quindi il prodotto di un sistema idrotermale o, in altre parole, un sistema geotermico fossile.

L'amplificarsi dell'interesse rivolto ai sistemi idrotermali attivi deriva proprio dalla necessità di comprendere la formazione dei depositi di minerali industrialmente sfruttabili e preziosi; tutto questo si traduce nella terminologia scientifica usata che è la stessa per descrivere entrambe le situazioni. Fatta questa doverosa premessa, veniamo ora ad alcuni concetti generali riguardo i sistemi geotermici o depositi epitermali.

#### **4.1 I sistemi geotermici**

Un sistema geotermico può essere definito come un insieme di fluidi caldi che circolano, lateralmente e verticalmente, al di sotto della superficie terrestre; la circolazione di questi fluidi, che si manifesti in superficie oppure no, rappresenta l'attività idrotermale (Pirajno, 1992).

Un sistema geotermale consiste quindi di tre elementi principali: 1) un serbatoio costituito da rocce permeabili 2) acqua che trasporta il calore dalla sorgente alla superficie 3) una sorgente di calore.

Lo sviluppo di un sistema geotermale richiede aree caratterizzate da alto flusso di calore e da una circolazione di fluidi ben sviluppata; queste regioni si

ritrovano comunemente lungo o vicino i margini di placca convergenti, divergenti o trasformati e in prossimità di *hot spot*; la maggior parte dei sistemi geotermici si sviluppa in regioni di vulcanismo attivo o comunque recente.

Nelle regioni dove è presente un anomalo flusso di calore è la convezione termica che domina il comportamento dell'acqua nella crosta (Elder, 1966, 1981). Molti studi sugli isotopi stabili e le analisi sui gas rari nelle emissioni geotermali (Mazor, 1975) hanno dimostrato che l'acqua ha un'origine principalmente meteorica, che poi si infiltra nella crosta dove è presente un sistema magmatico in raffreddamento.

Vapore o vapore e gas che sfuggono da un sistema profondo di acqua calda possono manifestarsi in superficie come attività fumarolica o possono essere assorbiti da falde superficiali formando acque termali solfato-bicarbonato con bassi contenuti in clorati e bassi valori del pH.

Basandosi su criteri geologici, geofisici, ideologici e ingegneristici si possono riconoscere cinque tipi principali di sistemi geotermici:

1. sistemi ignei recenti, associati a vulcanismo Quaternario e intrusioni magmatiche lungo margini di placca e dentro hot spot.
2. sistemi tettonici, caratterizzati da un alto flusso di calore ma sostanzialmente privi di attività magmatica che si sviluppano in zona di retroarco, di collisione e di distensione crustale.
3. sistemi geopressurizzati, in bacini sedimentari sepolti dove i fluidi raggiungono notevoli sovrappressioni.
4. sistemi di rocce calde secche, dove la porosità necessaria viene creata artificialmente e il fluido pompato ed estratto attraverso due pozzi
5. sistemi magmatici controllati, associati a intrusioni superficiali.



#### **4.1.1 I fluidi magmatici**

Un sistema idrotermale è caratterizzato dalla presenza di fluidi nei quali è presente una componente magmatica, mascherata dalla maggior quantità delle acque meteoriche che possono arrivare a rappresentare oltre il 95% dei fluidi coinvolti (Hedenquist J.W. & Lowenstern J.B., 1984).

Gli elementi di origine magmatica sono S, Cl, F e CO<sub>2</sub>, tra i più importanti; ciò che può far capire la provenienza di questi elementi, se magmatici o no, è lo studio dei rapporti isotopici.

L'impronta magmatica nei sistemi *high-sulfidation* è, quasi sempre, ben evidente: in particolare vari studi isotopici sullo S presente in diverse fasi minerali hanno dimostrato come sia il disproporzionamento di SO<sub>2</sub> magmatico in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> che controlla la formazione di questi minerali; inoltre alte concentrazioni di HCl magmatico creano la condizione di acidità necessaria a rendere solubile l'allumina portando alla formazione dell'alterazione *vuggy silica* (Hedenquist J.W. & Lowenstern J.B., 1984).

Nei sistemi *low-sulfidation*, invece, la maggior abbondanza di fluidi meteorici e l'elevata distanza dalla camera magmatica rendono più difficile riconoscere la natura magmatica: per questo si utilizzano traccianti geochimica quali il rapporto <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He, il δ<sup>18</sup>O, il δD, la concentrazione di Cl e il rapporto N<sub>2</sub>-Ar-He (Simmons, 2000); studi fatti su questi parametri mostrano valori che indicano chiaramente una componente magmatica (Hedenquist J.W. & Lowenstern J.B., 1984). Anche i valori isotopici di S e C indicano una possibile origine magmatica di parte dei fluidi, benché i dati siano influenzati da S di origine sedimentaria e C di natura organica (Hedenquist J.W. & Lowenstern J.B., 1984).

L'alterazione si origina perché i minerali che formano la roccia originaria diventano instabili in presenza dei fluidi idrotermali e tendono a riequilibrarsi formando nuove paragenesi in equilibrio con le nuove condizioni.

## **4.2 L'alterazione idrotermale**

In generale prende il nome di alterazione l'insieme dei processi chimico-fisici attraverso i quali una roccia in posto subisce delle trasformazioni mineralogiche e tessiturali, diventando praticamente irriconoscibile.

Una prima divisione dell'alterazione può essere fatta su base genetica, distinguendo l'alterazione ipogenica da quella supergenica: la prima è causata dalla risalita di fluidi idrotermali mentre la seconda deriva dalla discesa di acqua meteorica che reagisce con le rocce del suolo (Evans, 1993).

All'interno dei sistemi geotermici attivi, il processo di alterazione avviene su rocce vulcaniche originarie che, attaccate da fluidi geotermici (acqua e vapore) rispondono formando associazioni mineralogiche in equilibrio con le nuove condizioni attraverso una complessa serie di processi di devetrificazione, ricristallizzazione e dissoluzione: questa è l'alterazione idrotermale (Ellis & Mahon, 1977).

L'alterazione, quando presente, può ritrovarsi espressa in varie forme: cambiamenti di colore (deboli o intensi che siano), trasformazioni mineralogiche e tessiturali, cambiamenti di densità della roccia.

L'area interessata dall'alterazione può essere di pochi centimetri fino a vari chilometri con spessori altrettanto variabili.

Le differenti associazioni mineralogiche derivanti dall'alterazione idrotermale possono essere comparate alle facies metamorfiche, dato che, come queste, si formano in risposta a variazioni di pressione, temperatura e composizione chimica (Evans, 1993), cioè si riequilibrano continuamente con il sistema.

I fattori principali che controllano l'alterazione idrotermale sono:

- > natura della roccia madre
- > composizione del fluido
- > concentrazione, attività e potenziale chimico dei componenti del fluido come  $H^+$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $K^+$ ,  $S_2$  etc., i cosiddetti operatori di Rose e Burt (1979)

Henley & Ellis (1983) credono invece che l'alterazione prodotta in un sistema epitermale non dipenda tanto dalla composizione della roccia madre quanto dalla sua permeabilità, temperatura e composizione del fluido; gli autori riportano, a titolo di esempio, che nel range 250-280°C, un'identica associazione mineralogica (quarzo-albite-kfeldspato-epidoto-illite-calcite-pirite) si forma in basalti, arenarie, rioliti ed andesiti.

In altri lavori viene invece enfatizzato il ruolo giocato dalla natura e composizione delle roccia madre.

#### **4.2.1 Classificazione delle alterazioni**

Esistono vari metodi per classificare i tipi di depositi epitermali: uno dei primi proposti, basato sulla mineralogia presente, individua due tipi principali, caolinite-alunite (Berger & Henley, 1989) e adularia-sericite (Heald et al., 1989). Questa terminologia così specifica introduce alcuni problemi, quali ad esempio il fatto che un deposito adularia-sericite può anche non contenere adularia e avere invece tracce di alunite o caolinite (White & Hedenquist, 1989); per superare queste ambiguità Hedenquist (1987) ha proposto una classificazione basata sullo stato di ossidazione dello zolfo presente nei fluidi mineralizzanti e divide low sulfidation (stato di ossidazione -2) da high sulfidation (stato di ossidazione +4).

Di seguito si riporta una breve descrizione dei due tipi di depositi.

### Depositi *high sulfidation*

Questi depositi sono tipicamente presente in ambienti di vulcanismo calcolalino, associati a strato-vulcani anche se può ritrovarsi in ambienti di caldera. La circolazione idrotermale superficiale è dominata da fluidi acido-solfati o misti acido-solfati-clorurati con un pH compreso tra 2 e 5 e temperature tra 100 e 180°C. L'origine della natura acida di questi fluidi è da attribuirsi, essenzialmente, all'impossibilità dei fluidi ricchi in cloro di fuoriuscire in superficie.

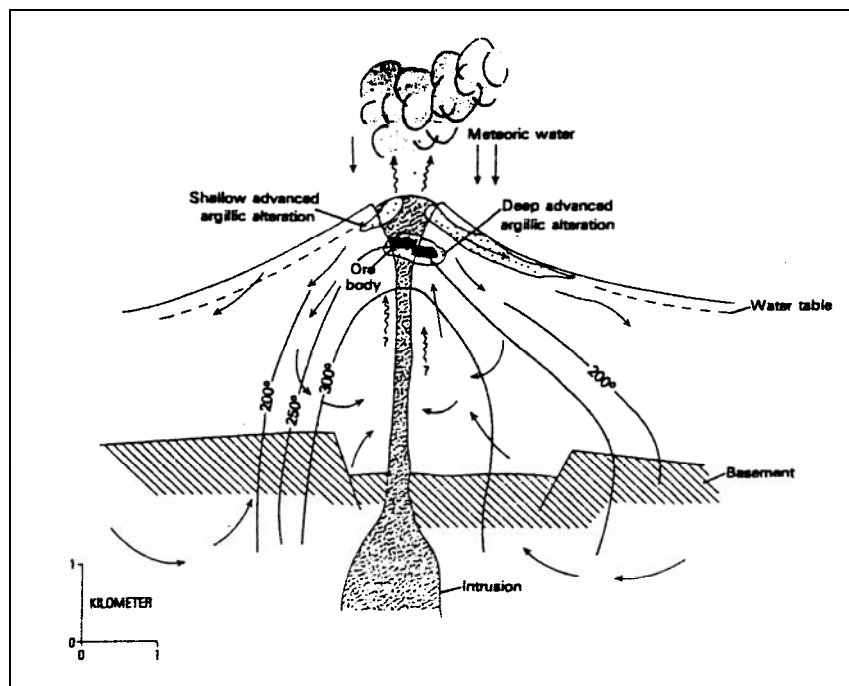


Figura 4.1: modello genetico di sistema *high sulfidation*; da Henley & Ellis (1983).

Le soluzioni acide ricche in  $\text{SO}_2$  che caratterizzano questo tipo di depositi provengono dal degassamento di magmi ossidati prossimi alla superficie (Brimhall & Ghiorso, 1983; Whitney, 1984); proprio la vicinanza della sorgente magmatica alla superficie può spiegare l'alta fugacità dello zolfo e la tipica associazione mineralogica enargite-covellite-pirite che si ritrova in questi sistemi (Heald et al., 1987). Una volta raggiunto il livello di *boiling* i volatili

come CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub> vengono ripartiti nella fase vapore, che scalderà gli acquiferi formando acque acido-solfate e/o bicarbonatiche.

L'ossidazione dell'H<sub>2</sub>S crea lo sviluppo di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e S nativo (Henley & Ellis, 1983; Hedenquist & Browne, 1989). La circolazione di fluidi acido-solfati produce l'intensa lisciviazione delle rocce circostanti con lo sviluppo dell'alterazione argillitica sia intermedia che avanzata, con la deposizione di zolfo, caolinite ed alunite; le paragenesi tipiche dell'alterazione argillitica avanzata associata ai depositi high sulfidation sono quarzo+alunite+caolinite, quarzo+piroffilite+diasporo, quarzo+alunite+sericite, quarzo+alunite+zolfo nativo+barite (Bonham, 1986). La zoneografia dell'alterazione passa da una fascia altamente silicizzata (vuggy silica) all'argillitica alla propilitica, man mano che avviene la neutralizzazione dei fluidi.

### Depositi *low sulfidation*

Questo tipo di deposito è tipico di caldere con una circolazione profonda di acqua di origine meteorica ricca in cloruri con un pH compreso tra 5.5 e 6.5 e temperatura tra 250 e 350°C (Hedenquist & Lindqvist, 1985). In superficie questo deposito si manifesta con una roccia composta principalmente di silice e, in misura minore, di adularia, albite, calcite e dolomite; questa associazione sfuma in un orizzonte argillitico costituito da caolinite, illite, sericite e/o clorite, illite, smentite, calcite e zeoliti; segue infine l'alterazione propilitica con clorite, albite, epidoto e carbonati (Pirajno, 1992).

La profondità della camera magmatica (o altra sorgente di calore) è ciò che maggiormente influisce sul tipo di alterazione: anche se il fluido contenesse elementi volatili acidi magmatici questi verrebbero neutralizzati dalla lunga interazione con la roccia durante la loro risalita (White e Hedenquist, 1989); l'esistenza di un certo intervallo di tempo tra messa in posto del magma e inizio

della mineralizzazione (circa 1 ma secondo Heald et al., 1987) testimonierebbe il lungo percorso dei fluidi mineralizzanti.

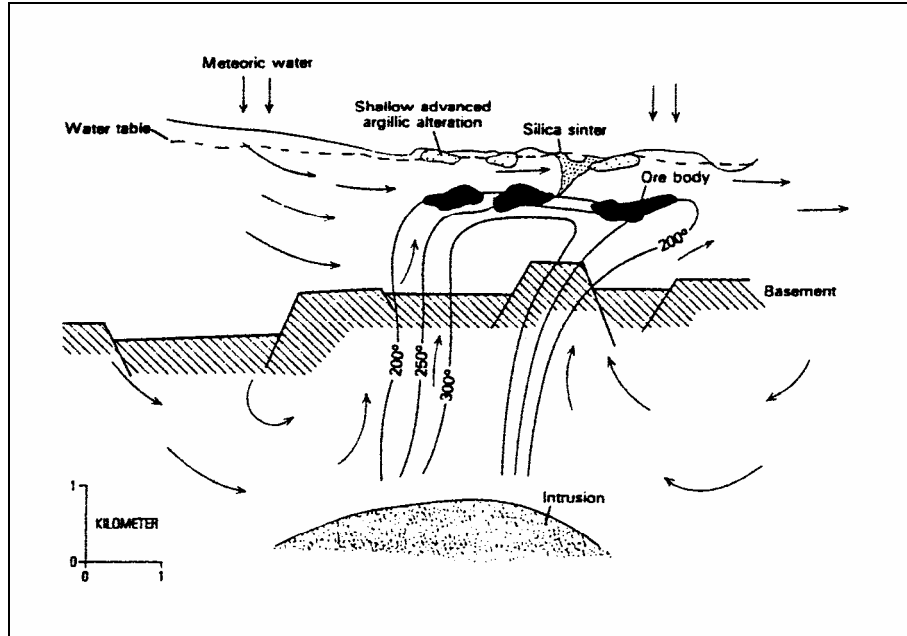


Figura 4.2: modello genetico di sistema *low sulfidation*; da Henley & Ellis (1983).

#### 4.2.2 I processi chimici che agiscono sull'alterazione idrotermale

L'andamento dell'alterazione idrotermale può essere influenzato da moltissimi processi chimici, ma gli effetti più importanti sono senza dubbio attribuibili a idrolisi (o metasomatismo dello ione  $H^+$ ) e idratazione.

Il comportamento chimico della molecola dell'acqua è fortemente influenzato dalla sua struttura: lo ione ossigeno è molto più grande dello ione idrogeno quindi la molecola dell'acqua, benché elettricamente neutra, può essere descritta come una sfera carica positivamente dalla parte dei due idrogeni e negativa dal lato dell'ossigeno.

Questo carattere polare della molecola dell'acqua è la chiave dei processi di idratazione e idrolisi dei silicati e rappresenta quindi un fattore fondamentale nei processi di alterazione idrotermale.







### Metasomatismo degli alcali

La mineralogia che caratterizza questo tipo di alterazione deriva da una serie di processi subsolidus che includono: scambio di basi nei feldspati (Na per K o K per Na), cambio di struttura dei feldspati, albitizzazione, microclinatizzazione, crescita di miche tri-ottaedriche.

L'alterazione potassica è un tipo di metasomatismo degli alcali molto comune nei sistemi porfirici ed epitermali ed è caratterizzata da feldspato e biotite; i minerali argillosi sono assenti mentre possono essere presenti piccole quantità di clorite; l'anidrite è spesso associata nei sistemi porfirici.

### Alterazione propilitica

L'alterazione propilitica è caratterizzata dall'abbondante presenza di H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e localmente S, mentre poco apprezzabile è il metasomatismo dello ione H<sup>+</sup>; la mineralogia tipica comprende epidoto, clorite, carbonati (calcite, dolomite o ankerite), albite, K-feldspato e pirite.

Questo tipo di alterazione è spesso molto diffusa e quindi, quando presente, rappresenta una guida molto potente nell'esplorazione mineralogica.

### Alterazione fillica

L'alterazione fillica (o sericitica) presenta la tipica associazione quarzo-sericite-pirite (QSP) alla quale si associa K-feldspato, caolinite, calcite, biotite, rutilo, anidrite e apatite. Questo tipo di alterazione, che sfuma nell'alterazione argillitica con l'aumento dei minerali argillosi, è uno dei tipi di alterazione idrotermale più comuni e presenti dai depositi vulcanogenici dell'Archeano sino ai depositi epitermali recenti.

### Alterazione argillitica

Questo tipo di alterazione è caratterizzata dalla formazione di minerali argillosi per l'intenso metasomatismo dello ione  $H^+$  a temperature comprese tra 100 e 300°C.

I minerali argillosi sostituiscono principalmente plagioclasti e silicati mafici (orneblenda e biotite); argille amorfe come allofane, anch'esse presenti, si sostituiscono ai silicati di alluminio; il K-feldspato può essere considerato invece una fase stabile.

La lisciviazione dei silicati di Al può avere come conseguenza un arricchimento in silice: l'alterazione argillitica converge spesso in orizzonti ricchi di silice, sfumando nell'alterazione silicica.

L'alterazione argillitica intermedia (o *intermediate argillic*) è caratterizzata dalla presenza di montmorillonite, illite, clorite e minerali del gruppo del caolino (caolinite, dickite, halloysite e allofane) e, in minor quantità, sericite; il K-feldspato può rimanere inalterato e K, Ca, Mg e Na possono essere non completamente rimossi; biotite e clorite possono essere localmente importanti.

Si può riscontrare una zonazione dentro l'alterazione argillitica intermedia con la caolinite più vicina alla zona filitica e la montmorillonite più all'esterno.

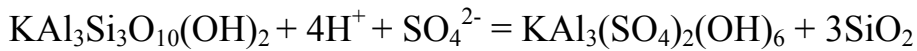
L'alterazione argillitica avanzata (o *advanced argillic*) è causata da un intenso attacco acido con la totale lisciviazione dei cationi alcalini e la completa distruzione di feldspati e silicati mafici.

Dickite, caolinite, pirofillite, barite, alunite e diasporo sono le fasi minerali tipo; oltre a queste solfuri, topazio, tormalina e minerali argillosi amorfi possono essere presenti.

L'alterazione argillitica avanzata si ritrova generalmente nei sistemi caratterizzati da alti valori di zolfo (sistemi *high sulfidation*).

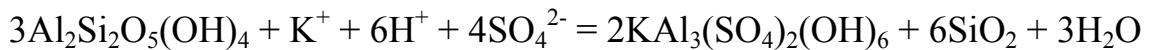
In presenza di abbondanti ioni solfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e di protoliti ricchi in alluminio, si possono creare degli orizzonti dove i minerali del gruppo dell'alunite diventano predominanti; in questo caso si parla di alterazione alunite.

Il sistema che può portare alla formazione dell'alunite include K-feldspato, muscovite e caolinite, le cui reazioni sono controllate dall'attività di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (fig. 3.2).



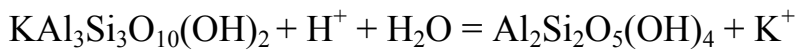
K-mica

alunite



caolinite

alunite



K-mica

caolinite

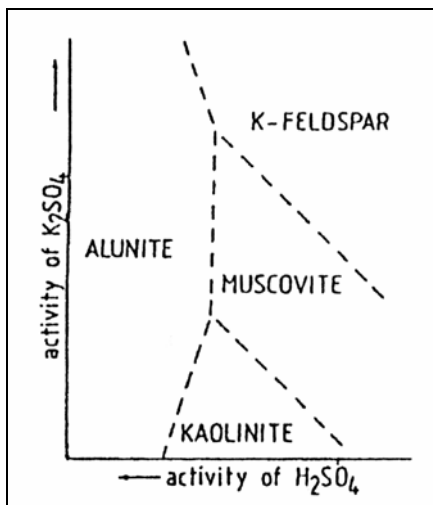


Figura 4.4: stabilità del sistema alunite-caolinite-muscovite-Kfeldspato-caolinite in funzione dell'attività di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; da Hemley et al. (1969).

### Alterazione silicica

L'alterazione silicica è caratterizzata dalla completa distruzione della roccia originaria attraverso un'intensa lisciviazione ad opera di fluidi acidi; marcato impoverimento in  $Al_2O_3$  è particolarmente significativo poiché questo elemento tende ad essere mobilizzato sotto condizioni di  $pH < 2$  (Pirajno, 1992), che quindi caratterizzano questo tipo di alterazione.

Il prodotto di questa alterazione è costituito da una roccia porosa costituita essenzialmente da silice amorfa a cui si associa zolfo nativo, barite e, in corrispondenza delle fumarole di più alta temperatura, realgar, arsenopirite, solfuri metallici e cristobalite.

## **Capitolo 5:**

# **IL SISTEMA IDROTERMALE PROFONDO DEI CAMPI FLEGREI**

### **5.1 Zoneografia mineralogica**

I Campi Flegrei e il golfo di Pozzuoli sono caratterizzati dalla presenza di numerose manifestazioni idrotermali: sorgenti calde, fumarole, emissioni di gas al suolo; tutte espressioni, queste, di un sistema geotermale profondo, noto sin dalle prime perforazioni del 1949-1950.

Una più recente campagna investigativa condotta dall'Agip nei primi anni Ottanta, con la perforazione di pozzi profondi fino a 3000 m, ha permesso una miglior definizione del sistema idrotermale.

Le aree in cui si sono concentrate le perforazioni sono essenzialmente due: l'area di S. Vito, al centro dell'area flegrea con i pozzi SV1 e SV3 e l'area di Mofete, nel settore orientale, con MF1, MF2, MF3 e MF5 (fig. 5.1).

Vari studi (microscopia ottica, raggi X) realizzati sulle carote estratte da questi pozzi (Rosi & Sbrana, 1987) hanno permesso di ricostruire una zoneografia mineralogica che, dall'alto verso il basso, è:

- zona argillitica
- zona ad illite-clorite
- zona a silicati di Ca-Al
- zona termometamorfica

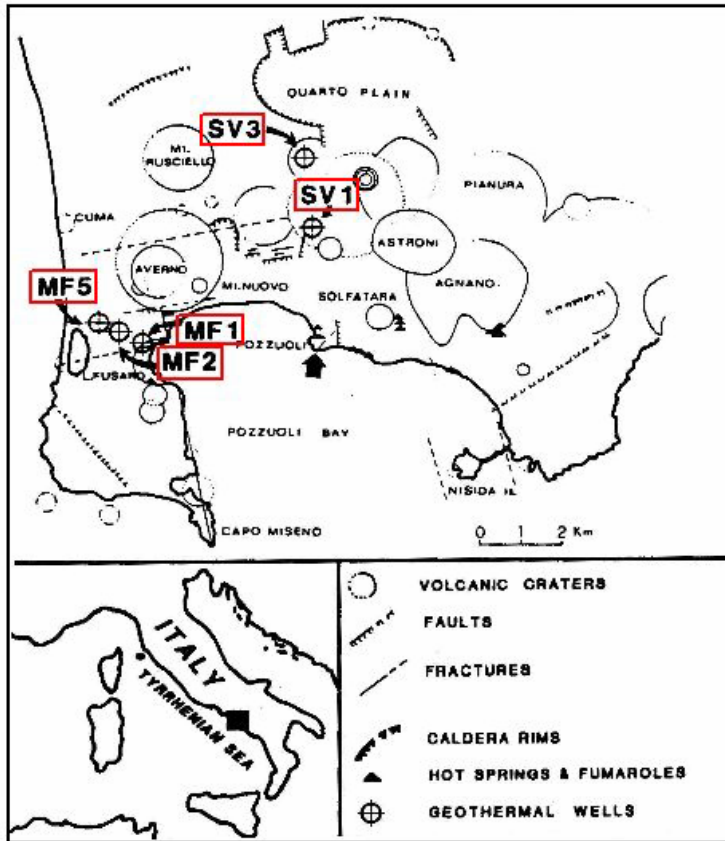


Figura 5.1: schema vulcano-tettonico dei Campi Flegrei con ubicazione dei pozzi geotermici (rettangoli rossi); da De Vivo et al. (1989).

La **zona argillitica** (sviluppata fino a circa 300 m) è caratterizzata dalla presenza di montmorillonite e, in minor quantità, illite, clorite e zeoliti. La montmorillonite decresce progressivamente fino a scomparire del tutto, segnando il confine con la zona ad illite-clorite. La temperatura di *break-down* della montmorillonite è stimata essere 150 °C.

La **zona ad illite-clorite** (300-850 m) è caratterizzata dalla comparsa di minerali argillosi, oltre che dal forte incremento di illite e montmorillonite rispetto alla zona soprastante. La sericite è presente ma scarsa. Altri minerali presenti sono calcite, anidrite, adularia e pirite. La temperatura tipica di questa zona è di 220-270°C. La transizione con la zona a silicati di Ca-Al è data dall'aumento di abbondanza e cristallinità di epidoto ed albite.

L'epidoto diventa la fase dominante nella **zona a silicati di Ca-Al** (fino a 1800 m circa) e può essere assunto come minerale indice. Il top di questa zona è caratterizzato dall'incremento della quantità di minerali idrotermali come K-feldspato, adularia, albite e fasi della silice (principalmente quarzo) oltre che da solfuri (sfalerite, pirite, pirrotina). Illite e clorite sono ancora stabili ma diminuiscono progressivamente. La temperatura per questa zona è stimata in 325 °C per l'area di Mofete; più variabile a S. Vito (270-360 °C).

Nella **zona termometamorfica** si ha un riarrangiamento quasi totale della tessitura delle rocce. Si possono distinguere due sub-zone: sub-zona ad anfibolo-biotite e sub-zona a diopside. Insieme ai minerali indice delle due sub-zone la paragenesi consiste di solfati, scapolite, granati, quarzo ed epidoti.

I massimi valori di temperatura misurati sono 350 °C per Mofete a 2000 m e 420 °C a 3000 m nella zona di S. Vito. Il gradiente termico nell'area flegrea è stimato essere 15°/100 m (fig. 5.2).

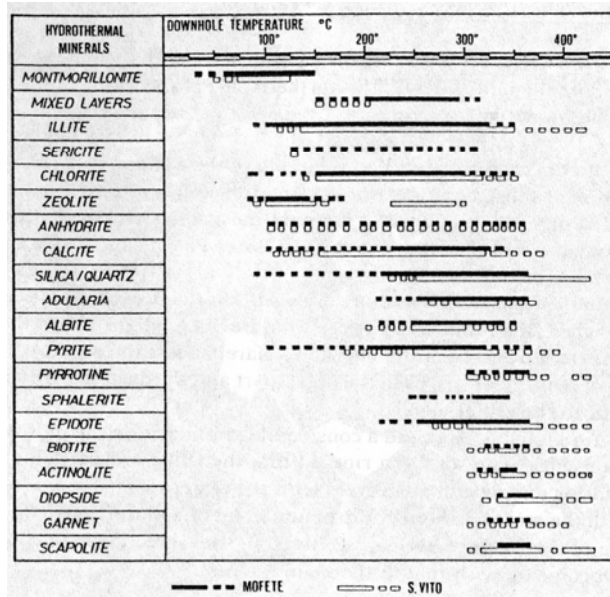


Figura 5.2: presenza dei minerali di alterazione in funzione delle temperature in pozzo; da Rosi & Sbrana, 1987.

## 5.2 Idrogeologia

I massicci calcarei che affiorano a circa 10 Km a nord, est e sud della Piana Campana potrebbero rappresentare un'importante area di ricarica per l'acquifero carbonatico profondo (fig. 5.3) anche se la presenza di formazioni tipo flysch tra i carbonati e le vulcaniti soprastanti precludono probabilmente un massiccio approvvigionamento di acqua (Baldi et al., 1975).

La sovrapposizione di litotipi a varia granulometria, consolidamento, spessore ed estensione laterale impedisce la formazione d'acquiferi ben sviluppati dentro le successioni vulcaniche.

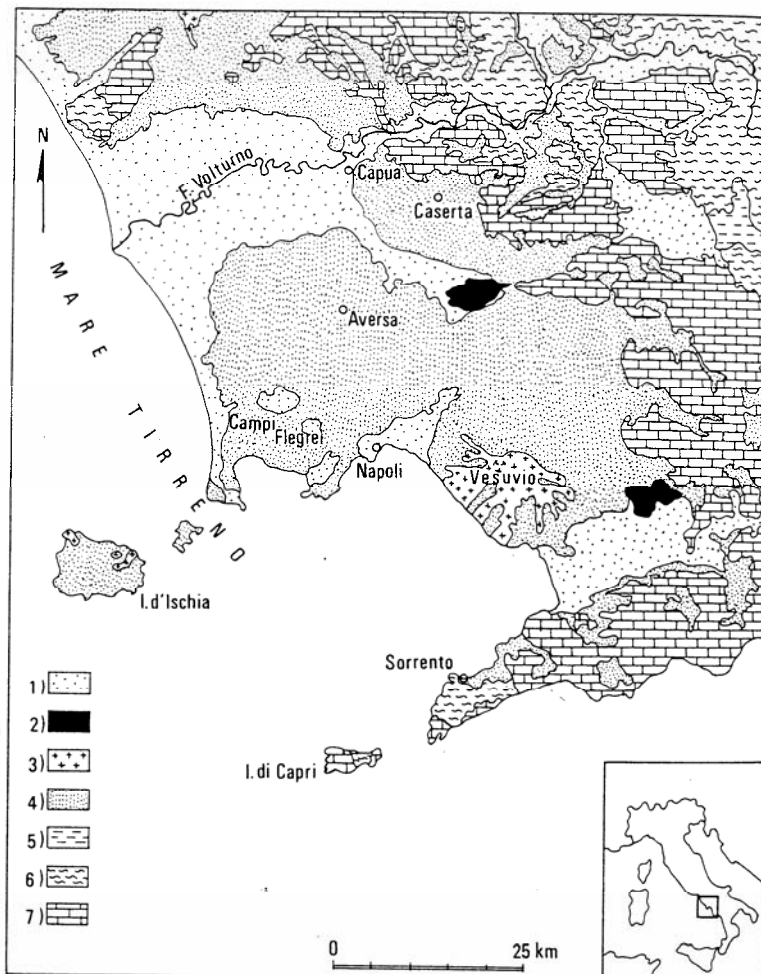


Figura 5.3: carta geologica schematica dell'area napoletana. 1) depositi alluvionali recenti; 2) travertini; 3) prodotti lavici; 4) prodotti piroclastici; 5) argille, sabbia, ghiaia; 6) flysch marnoso scistoso; 7) calcari; da Bolognesi et al. (1986).



Corniello & Nicotera (1982) ipotizzano l'esistenza di un sistema multifalda con tre acquiferi principali: il primo sviluppato dentro le alluvioni e i depositi piroclastici incoerenti con permeabilità medio-bassa per porosità; il secondo dentro i tufi con permeabilità da bassa a molto bassa per fratturazione; il terzo ed ultimo formatosi nelle lave e nelle scorie con alta permeabilità.

Sull'origine delle acque termali, Dall'Aglio et al. (1972) ipotizzarono l'esistenza di acqua marina o di brine in profondità e che esse fossero scaldate dalla risalita di fluidi magmatici. Baldi et al. (1975) e Cortecchi et al. (1978) propongono invece l'esistenza di un sistema misto con elementi d'acqua meteorica e marina in proporzioni variabili. Recentemente Caprarelli et al. (1997) suggeriscono l'esistenza di due serbatoi: uno superficiale (< 2000 m) contenente acqua meteorica e marina proveniente dalla baia di Pozzuoli, l'altro più profondo (> 2000 m) con fluidi ipersalini di origine magmatica e/o meteorica. Gli autori escludono la possibilità che possa esistere un collegamento tra i due *reservoirs*.

In tutti i casi, è accettata l'idea che nell'area flegrea la circolazione idrica avvenga nelle coperture vulcaniche con un sistema "multifalda" (Celico et al., 1992) dove i vari acquiferi sono alimentati sia da acqua meteorica che marina.

Le perforazioni dell'Agip nelle zone di Mofete, S. Vito ed Agnano hanno permesso di ricostruire, oltre alla zoneografia minerale sopra descritta, l'idrogeologia di queste aree. A Mofete si incontra il primo acquifero a 150-300 m di profondità con temperature che oscillano tra 100 e 130 °C. Nella zona a silicati di Ca-Al, a 1250-1600 m, si incontra un secondo acquifero con una buona continuità laterale e  $T \approx 300^{\circ}\text{C}$ . Un altro orizzonte permeabile si incontra a 1850 m, dentro la zona termometamorfica con temperature di circa 350°C. La fratturazione è la causa principale della permeabilità dei livelli descritti; processi di decarbonatazione possono aver incrementato la porosità della zona termometamorfica.

La mancanza di dati affidabili non permette di descrivere con chiarezza la circolazione idrotermale nella zona di S. Vito: non ci sono evidenze di acquiferi nei primi 2000 m, salvo che per piccole falde freatiche superficiali nei tufi gialli e nei depositi piroclastici incoerenti; orizzonti permeabili sembrano essere presenti sia nella zona a silicati di Ca-Al che nella zona termometamorfica ma a profondità maggiori rispetto all'area di Mofete.

## Capitolo 6:

# INQUADRAMENTO GENERALE DELL'AREA STUDIATA

### 6.1 Inquadramento geografico

Il nostro studio ha interessato un'area di circa 6.5 Km<sup>2</sup> (interamente compresa nel comune di Pozzuoli, in provincia di Napoli) che va dalla tangenziale E-W alla linea di costa del Golfo di Pozzuoli, mentre in direzione est-ovest si sviluppa tra il rione Solfatara e La Pietra, località al confine di Bagnoli (fig. 6.1).



Figura 6.1: DTM (digital terrain model) dell'area flegrea; in maiuscolo i principali apparati morfologici, in minuscolo il nome delle località; il quadrato rosso identifica l'area studiata.

L'area studiata è sub-pianeggiante e il rilievo raggiunge 195 m s.l.m. in corrispondenza del duomo dell'Olibano; la morfologia è molto irregolare ed accidentata e controllata dagli edifici vulcanici presenti, quali il cratere della Solfatara, il duomo dell'Accademia e la piana di Agnano.

## **6.2 Cenni storici**

Tra i vulcani dell'area flegrea, la Solfatara di Pozzuoli (il cui nome deriva dal tardo latino *Sulpha Terra*, terra di zolfo) è quello che nel tempo ha suscitato maggiormente l'attenzione e la curiosità di scienziati, filosofi e storici. I Romani dell'epoca imperiale già conoscevano la Solfatara, che chiamavano colle Leucogeo per il colore bianco delle rocce affioranti; questa zona, estesa circa 100 ettari, comprendeva vari terreni limitrofi e la zona di Pisciarelli. Strabone (66 A.C.-24 D.C.) dà la più antica testimonianza sulla Solfatara scritta giunta fino a noi, nella sua "Strabonis geographica", indicandola con il nome "*Forum Vulcani*", dimora del Dio Vulcano, ingresso per gli Inferi.

Petronio (metà I secolo D.C.) ci lascia la prima vera descrizione del vulcano della Solfatara: "*Vi è, tra Neapolis e i vasti campi di Dicearchia, un luogo posto nel fondo di un abisso cavo, bagnato dalle acque del Cocito; infatti ne fuoriescono impetuosamente vapori, che si spargono intorno con soffocante calore. Mai in autunno questa terra verdeggia, né il fertile campo fa crescere l'erba, mai a primavera i teneri cespugli risuonano della discordante armonia del canto degli uccelli; ma lo squallore e le rocce coperte di nera lava gioiscono, circondate dal funebre cipresso*". (Satyricon, CXX,67-75).

All'800 risalgono le stufe, due antiche grotte scavate nel fianco della montagna sul lato nord per realizzare sudatorii naturali e successivamente rivestite di muratura. Nel 1861 l'area viene acquistata dai fratelli calabresi De Luca, facendo della Solfatara il primo vulcano privato del mondo. Intorno al 1900

viene organizzato all'interno del cratere uno stabilimento termale come testimoniano sia un foglio pubblicitario sia una stampa illustrativa dell'epoca.

Oltre a questi cenni storici, ciò che è importante sottolineare è che dal X secolo D.C. la Solfatarà è stata sede di un'intensa attività estrattiva, che raggiunse il suo apice durante il Medioevo: dal fondo del cratere si ricavava zolfo, allume e caolino (il cosiddetto *bianchetto*). La lavorazione dell'allume, in particolare, ha caratterizzato per secoli quest'area: il ciclo produttivo cominciava con l'escavazione dell'alunite che veniva poi riscaldata ad alta temperatura; il minerale "cotto" era successivamente trattato con acqua; l'inerte veniva separato e la soluzione acquosa scaldata e concentrata fino a quando non cominciavano a separarsi i cristalli di allume; il prodotto così ricavato era impiegato per fissare i colori sulle fibre tessili, per la concia delle pelli, per rendere resistenti al fuoco i tessuti e il legno e anche in medicina. In epoca più recente, fino a qualche decina di anni fa, veniva cavata, anche con l'uso di esplosivi, la trachite del duomo dell'Olibano; ancora oggi si vede la traccia di una vecchia strada di arroccamento dentro al cratere. Dal 1900 la Solfatarà diventa ufficialmente un'attrazione turistica e viene visitata da migliaia di persone ogni anno.



**Figura 6.1:** immagine storica del cratere della Solfatarà.

La breve ricostruzione storica fatta, che non ha la pretesa di dirsi completa, serve solo a capire che la Solfatarà è, da 2000 anni a questa parte, sede di intense e continue trasformazioni. Analoghe considerazioni possono essere fatte anche

per l'area di Pisciarelli, menzionata da Plinio come "Fontes Leucogei" per le acque alluminose che vi sgorgavano.

Ai fini del nostro studio questo implica l'aver lavorato, rilevato e campionato in un'area fortemente antropizzata, dove a volte non c'è possibilità di discriminare tra forme naturali e non; l'interpretazione dei dati dovrà necessariamente tener conto di questo fatto e le eventuali ambiguità potranno essere associate anche a questa particolare situazione.

### **6.3 Geologia e tettonica**

Il rilevamento effettuato in questo settore dei Campi Flegrei mostra un assetto geologico caratterizzato dalla successione dei prodotti di varie eruzioni quali Tufo Giallo (TG), unità de La Starza, Agnano, duomo dell'Olibano e duomo dell'Accademia, breccia della Solfatara e prodotti del vulcano di Astroni, ordinati dalla più antica alla più recente; tutte queste eruzioni appartengono all'attività post-Ignimbrite Campana.

Il TG, datato recentemente da Deino et al. (2003) 15.3 Ka, affiora lungo via Napoli, nel settore sud-orientale della carta: qui esso si presenta ben stratificato e intensamente fratturato.

La Starza è un terrazzo di origine vulcano-tettonica formatosi tra 10000 e 5000 anni fa (Rosi & Sbrana, 1987); nel nostro rilevamento esso si sviluppa per circa 1 Km in direzione E-W; il cantiere per la costruzione di un nuovo tratto della ferrovia Cumana ed altre opere antropiche rendono molto difficile lo studio di questa struttura che comunque è ben visibile sia dalle foto aeree che dal DTM realizzato.

Agnano si ritrova sopra il TG, affiora nel settore sud-orientale della carta ed è caratterizzato da depositi di *surge* dal caratteristico colore violetto.

Il duomo dell'Accademia, praticamente irraggiungibile perché sede dell'Accademia Militare, è caratterizzato da lave trachitiche e da una breccia di esplosione al piede.

Il duomo dell'Olibano è stato perforato e parzialmente smantellato dall'eruzione della Breccia della Solfatara e oggi forma una ripida scarpata sul versante interno del cratere (fig. 6.3) mentre all'esterno scende dolcemente raccordandosi con la morfologia esistente; è molto probabile che l'attuale morfologia del duomo sia dovuta anche ad attività antropica poiché, fino a qualche decina di anni fa, le lave venivano cavate: il detrito poggiante sul cratere sembra infatti essere un residuo di lavorazione ed è stato cartografato come materiale antropico.



**Figura 6.3: successione dei depositi nel versante sud-orientale del cratere della Solfatara; in giallo il nome dell'eruzione cui sono attribuiti i depositi; le linee rosse sono i contatti, la linea nera tratteggiata evidenzia la vecchia strada di arroccamento.**

Al di sopra di queste lave si trovano i prodotti dell'eruzione della Breccia della Solfatara, una breccia mal classata formata da pomici, tufi verdi, litici brecciati, frammenti di lava anche metrici e livelli di ceneri grigie fini e fittamente

stratificate; il miglior affioramento di Breccia si ritrova dietro l'Hotel Solfatarata mentre altrove l'alterazione idrotermale tende a obliterare la litologia originaria.

I prodotti dell'eruzione di Astroni sono quelli che hanno un massimo sviluppo areale nel settore studiato e si ritrovano in sequenza sopra Agnano e TG nel settore sud-orientale della carta mentre sui bordi del cratere della Solfatarata sopra Breccia e lave del duomo dell'Olibano (fig. 6.3); i depositi attribuiti all'eruzione di Astroni sono costituiti da ceneri fini grigie alternate a letti pisolitici e depositi di *surge*; questi tendono a mantellare la topografia preesistente chiudendo la sequenza studiata.

Durante le due campagne sono state misurate le direzioni delle fratture che interessano il cratere della Solfatarata e le aree limitrofe; questi dati, confrontati con le direzioni delle principali lineazioni tettoniche ottenute dall'analisi delle foto aeree, delle foto AIMA e del DTM (digital terrain model), ci hanno permesso di riconoscere un preciso *pattern* di fratture che interessano questo settore dell'area flegrea; in particolare i diagrammi a rosa effettuati mostrano quattro direzioni principali: circa N 160, circa N 60, N-S e E-W. Dall'osservazione di queste fratture in campagna, abbiamo ritenuto giusto dividere le quattro direzioni in due famiglie distinte:

1) fratture N-S, E-W e 2) fratture N 60, N 160; le prime sembrano appartenere ad un sistema ormai fossile, risultando quasi tutte ormai sigillate (fig. 6.4) mentre quelle con direzioni appenniniche ed antiappenniniche sono ancora interessate da esalazioni.





Figura 6.4: frattura sigillata presso il cratere della Solfatara.

## **6.4 Petrografia e chimica dei prodotti vulcanici**

La maggior parte dei prodotti dei Campi Flegrei è rappresentata da piroclastiti mentre colate di lava e duomi sono volumetricamente poco sviluppati e attribuiti all'attività pre-caldera (Rosi & Sbrana, 1987).

I prodotti dell'attività dei vulcani flegrei, che vengono comunemente classificati con il diagramma proposto da Armienti et al. (1983) nefelina vs I.D. (fig. 6.5), variano in composizione da trachibasalti a trachiti fonolitiche peralcaline mentre rocce di composizione intermedia sono rappresentate da latiti, trachiti e alcali-trachiti (Rosi & Sbrana, 1987; Civetta et al., 1991).

Da un punto di vista chimico, le rocce dell'area flegrea sono sottosature in silice; il grado di sottosaturazione, basso nei termini meno evoluti come trachibasalti e latiti, aumenta nelle alcali-trachiti e nelle trachiti fonolitiche peralcaline.

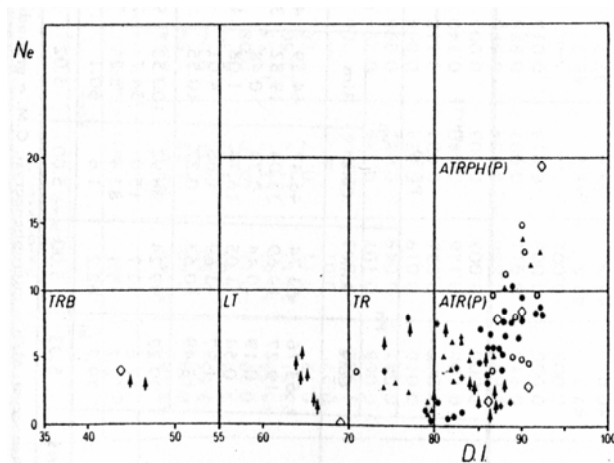


Figura 6.5: diagramma classificativo delle rocce dei CF Nefelina normativa/Indice di Differenziazione (modificato per includere Ac normativa); TRB: trachibasalti, LT: latiti, TR: trachiti, ATR (P): alcali-trachiti (peralcaline), ATRPH (P): alcali-trachiti monolitiche (peralcaline); diamanti: blocchi di lava della Breccia Museo, cerchi aperti: prodotti pre-caldera, cerchi aperti: prodotti dell'IC, stelle: prodotti post-caldera sottomarini, frecce verticali: prodotti superficiali dell'attività antica post-caldera, triangoli pieni: prodotti superficiali dell'attività recente post-caldera.

In particolare, la petrografia delle rocce affioranti nell'area rilevata è la seguente, così come riportata nel lavoro di Rosi e Sbrana (1987):

Tufo Giallo Napoletano: i prodotti di questa eruzione mostrano una composizione alcali-trachitica.

Agnano-Monte Spina: la sequenza deposizionale generata da questo evento è estremamente complessa; la composizione varia infatti da trachite (I.D. = 73) ad alcali-trachite (I.D. = 84); la paragenesi dei fenocristalli dei prodotti di Agnano è costituita da sanidino, plagioclasio, clinopirosseno, biotite e apatite; in alcuni campioni poco evoluti si riscontra anche la presenza di leucite.

Duomo di Monte Olibano: la lava è di composizione trachitica, praticamente olocristallina.

Duomo dell'Accademia: anche questo duomo è di composizione trachitica.

Solfatara: la composizione di questi prodotti è trachitica, anche se l'alto grado di alterazione rende incerte tutte le analisi sui campioni del cratere.

Astroni: le pomice hanno composizione trachitica e alcali-trachitica; fenocristalli di sanidino, plagioclasio, biotite e clinopirosseno caratterizzano i prodotti delle due composizione.

## **6.5 Alterazione idrotermale e geochimica**

I Campi Flegrei, essendo un sistema vulcanico ancora attivo, sono stati e sono sede di numerosi studi sui fenomeni considerati precursori dell'eruzione; soprattutto dopo la crisi bradisismica del 1982-1984 si sono moltiplicati i lavori sulla sismicità e sulle deformazioni del suolo, sul flusso di gas e sulla variazione dei parametri chimico-fisici delle principali manifestazioni idrotermali (temperatura e concentrazione degli elementi di natura magmatica di fumarole e sorgenti calde), oltre che studi incrociati su quanto sopra come rapporto tra crisi bradisismiche e variazioni geochimiche dei fluidi. Tale abbondanza di conoscenze non è invece presente per quanto riguarda l'alterazione idrotermale: i pochi dati disponibili vengono, per la maggior parte, dalla campagna investigativa e dalle perforazioni degli anni '80, quando si riteneva possibile lo sfruttamento della risorsa geotermica, progetto poi abbandonato per l'alta e incontrollata urbanizzazione dell'area.

Nonostante tutto questo possiamo sintetizzare le conoscenze e i dati finora acquisiti sulla geochimica e sull'alterazione idrotermale superficiale della Solfatara e dei Pisciarelli come segue, rifacendoci ai lavori precedenti.

De Gennaro et al. (1980) hanno studiato i prodotti di alterazione idrotermale della Solfatara e dei Pisciarelli; sulla base di analisi termodifferenziali e diffrattometriche questi autori hanno individuato come fase cristallina predominante l'alunite e molto subordinatamente halloysite 10 Å e opale-cristobalite. Gli stessi autori hanno approfondito lo studio dell'alunite: esistono in natura, oltre ai termini potassici (alunite) e sodici (natroalunite) termini intermedi di una serie isomorfa completa per i quali è stata riscontrata da Parker (1962) una marcata variabilità del parametro  $c$  della cella in funzione del contenuto in potassio (16.70 Å per  $K = 0\%$  e 17.38 Å per  $K = 100\%$ ) mentre il parametro  $a$  risulta pressoché costante: De Gennaro et al. (1980) hanno calcolato le costanti di cella di ogni singolo campione e, utilizzando il diagramma di

Parker (%K/c Å), hanno verificato che tutti i campioni cadono nel campo dei termini più francamente alunitici.

Questi autori schematizzano il processo di alterazione per l'area della Solfatara e dei Pisciarelli come segue:

- i prodotti più abbondanti che si ritrovano sono costituiti dall'associazione alunite-opale, il che richiede pH molto bassi e comunque inferiori a 3.5;
- i valori di pH riscontrati in alcune sorgenti (1.3, 1.5, 1.8, 2.5) sono così bassi da far escludere la neoformazione di minerali tipo caolinite almeno nelle zone superficiali e sub-superficiali; però l'associazione mineralogica rinvenuta in aree molto localizzate in cui ad alunite e opale si associano minime quantità di pirite e halloysite 10 Å indica locali variazioni del pH;
- i bassi valori del pH sono da imputare all'ossidazione di H<sub>2</sub>S che porta ad un aumento dell'attività dello ione SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e dello ione H<sup>+</sup>; tale ossidazione potrebbe essere anche opera di batteri termofili: De Rosa & Gambacorta (1975; 1978), studiando la flora batterica delle sorgenti dei Pisciarelli, hanno evidenziato come l'acido solforico possa formarsi anche per l'azione di batteri termofili come *Caldarella acidophila* MT-4 e *Solfolobus acidocaldarius* che ossidano per via biologica lo zolfo elementare; di questi due ceppi il primo, presente nelle sorgenti in questione, vive esclusivamente a pH non superiore a 2 e a temperature comprese tra gli 80 e i 93 °C ed è in grado di crescere in condizioni autotrofe sfruttando solo lo zolfo elementare e l'anidride carbonica; le conoscenze attuali fanno ritenere che tali batteri si possano sviluppare solo in ambiente aerobico pur richiedendo una quantità di ossigeno minima per la loro sopravvivenza e quindi ciò induce a pensare che essi possano crescere anche ad

una certa profondità dalla superficie eventualmente sfruttando l'ossigeno disciolto nelle acque meteoriche (De Rosa & Gambacorta, 1975; 1978);

- la temperatura minima di formazione dell'alunite è di 80-100 °C.

Bolognesi et al. (1986), in uno dei non numerosissimi lavori di geochimica classica, hanno studiato l'origine della CO<sub>2</sub> utilizzando il δ<sup>13</sup>C.

In natura grandi quantità di anidride carbonica si possono formare per:

- > termometamorfismo di carbonati sedimentari marini
- > ossidazione della frazione organica dei sedimenti
- > degassamento magmatico

Secondo questi autori il gas è in parte di derivazione magmatica ed in parte prodotto dal metamorfismo termico di rocce carbonatiche marine; le altre sorgenti non sono in grado di sviluppare masse quantitativamente di anidride carbonica. Le formazioni carbonatiche sedimentarie della componente crostale della CO<sub>2</sub> si identificano probabilmente nei calcari mesozoici che dagli affioramenti appenninici a NE sprofondano progressivamente verso il mare attraversando in profondità la pianura campana (Cameli et al., 1975; Ortolani et al., 1992).

Questa ipotesi è confermata anche dalle quote di alimentazione dei fluidi della Solfatara calcolata dagli stessi autori: utilizzando l'equazione (valida per le aree peritirreniche dell'Italia centrale; Zuppi et al., 1974):

$$h \text{ (in metri)} = 1000 \times (\delta^{18}\text{O} + 5.14) / 3.44$$

hanno stimato altezze comprese tra i 320 ed i 430 m; in corrispondenza di queste quote si trovano, a N ed a E della Solfatara gli affioramenti di calcari mesozoici

sopradescritti. Sempre Bolognesi et al. (1985) hanno stimato che il tempo di residenza dell'acqua nel serbatoio deve essere superiore ai 30 anni, vista la mancanza di tritio nel vapore della Solfatarà, in accordo con la circolazione profonda ipotizzata; lo spostamento della composizione isotopica dell'ossigeno verso valori più positivi riscontrato nei fluidi della Solfatarà è caratteristico di ogni area geotermica del mondo e rivela un'interazione tra l'acqua e la roccia che la contiene, cioè uno scambio isotopico dell'ossigeno che avviene solo in condizioni di alta entalpia.

Circa l'origine del vapore, Bolognesi et al. (1986) partono dagli studi di Baldi et al. (1975), Cortecci et al. (1978) e Nuti et al. (1985) che avevano ascritto la provenienza del vapore ad un processo di ebollizione di acqua essenzialmente marina contenuta nelle vulcaniti e, sulla base della composizione isotopica dell'idrogeno, ribaltano questa ipotesi affermando che l'origine dei fluidi sia di origine meteorica.

La situazione termometrica della Solfatarà è stata schematizzata da Bolognesi et al. (1986) come segue:

T = 148-158 °C; profondità 0 m; manifestazioni fumaroliche superficiali; temperature misurate direttamente.

T = 150-170 °C; profondità pochi metri; condotto di risalita; temperatura desunta dal geotermometro isotopico  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ).

T = 210-330 °C; profondità 500-2600 m circa; zone fillitico e propilitica, rappresentanti il primo serbatoio geotermico della zona sotto la copertura impermeabile, alimentante i pozzi Agip e la Solfatarà; temperature desunte da:

- geotermometro isotopico  $\delta\text{D}$  ( $\text{H}_2\text{O-H}_2$ ) (237-296 °C);
- geotermometro D'Amore – Panichi modificato nel calcolo della  $P_{\text{CO}_2}$  (250-329 °C);

- geotermometri chimici applicati alla componente termale delle acque delle sorgenti e dei pozzi della zona, ricavata dall'applicazione di modelli di *mixing* da Antroicchia et al. (1985) (210-280 °C).

Questi intervalli di temperatura calcolati corrispondono perfettamente alle misure di temperatura effettuate dall'Agip nei pozzi geotermici dei Campi Flegrei (vedere cap. 5).

Valentino et al. (1999) hanno studiato la composizione chimica e isotopica dei minerali e delle acque dei Campi Flegrei. Secondo questi autori lo zolfo nativo ed i solfati che si ritrovano intorno alle fumarole e alla sorgenti calde dei Campi Flegrei derivano dall'ossidazione supergenica dell'H<sub>2</sub>S: il valore di  $\delta^{34}\text{S}$  ( $-0.2\pm 1.7\%$ ) è in accordo con quello dell'H<sub>2</sub>S delle fumarole della Solfatara ( $-0.3\pm 0.3\%$ ) così come con il valore di  $+1.4\%$  ottenuto per lo zolfo totale di una trachite inalterata dell'area studiata; tutti questi valori di  $\delta^{34}\text{S}$  indicano un'origine profonda per lo zolfo.

A proposito delle acque termali sempre gli stessi autori hanno evidenziato, studiando gli elementi maggiori, minori e la composizione isotopica di zolfo, idrogeno e ossigeno come l'acqua dei Pisciarelli sia chimicamente e isotopicamente diversa da tutte le altre presenti nella caldera dei Campi Flegrei: le vaschette dei Pisciarelli sono riempite da acqua meteorica evaporata e riscaldata dalla risalita di gas magmatici; i valori nell'acqua di  $\delta^{18}\text{O}$  ( $+3.8\pm 1.3\%$ ) e  $\delta^2\text{H}$  ( $+6.5\pm 2.2\%$ ) in queste acque scaldate sono controllati da processi di mixing e evaporazione e il valore di  $\delta^{34}\text{S}$  per i solfati dissolti ( $-1.3\pm 0.3\%$ ) è in accordo un modello che prevede l'ossidazione supergenica dell'H<sub>2</sub>S profondo come principale sorgente dello zolfo. Tutta l'acqua proveniente dagli altri pozzi e dalle altre sorgenti dei Campi Flegrei sembra derivare da componenti meteorici diluiti e marini salini; quest'ultima potrebbe essere acqua marina proveniente dalla baia di Pozzuoli. Per quanto concerne

l'origine dei solfati, Valentino et al. (1999) concludono che lo zolfo possa derivare da due sorgenti distinte: dalla copertura vulcanica (ad esempio dall'ossidazione e dissoluzione di anidrite e pirite) e dall'acqua marina; una fonte occasionale di acqua e di solfati potrebbe inoltre essere rappresentata da gas magmatici che interagiscono direttamente con acque superficiali come nel caso dell'acqua calda proveniente dal pozzo dell'Hotel Tennis ( $\delta^{18}\text{O} = -1.5 \pm 0.2\text{‰}$ ;  $\delta^2\text{H} = -17 \pm 1\text{‰}$ ;  $\delta^{34}\text{S} = -0.1\text{‰}$ ).

Una delle caratteristiche peculiari della Solfatarata è la grande quantità di  $\text{CO}_2$  che viene continuamente emessa dal suolo; la misura del flusso di questo gas rappresenta una delle tecniche di monitoraggio utilizzate in aree vulcaniche e idrotermali per la valutazione del rischio (Werner et al. 2003)

La Solfatarata diffonde in aria 1500 tonnellate di  $\text{CO}_2$  idrotermale al giorno; questa grande quantità di anidride carbonica è paragonabile con quella liberata da un'eruzione vulcanica e viene emessa attraverso il degassamento diffuso al suolo da un'area relativamente piccola, non maggiore di  $0.5 \text{ Km}^2$  (Chiodini et al., 2001).

Sulla base del rapporto  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  delle fumarole ad alta temperatura è stato stimato che l'energia corrispondente a questo flusso di  $\text{CO}_2$  è  $E = 1.19 \cdot 10^{13} \text{ J} \cdot \text{d}^{-1} = 138 \text{ MW}$ ; la Solfatarata, quindi, rappresenta la via preferenziale di rilascio dell'energia di tutti i Campi Flegrei. Studi recenti hanno dimostrato che variazioni nel flusso di  $E$  dal corpo magmatico posto al di sotto della Solfatarata e/o l'argillificazione a profondità relativamente superficiali possa determinare la pressurizzazione del sistema idrotermale associata alla quale seguono deformazioni del suolo e sciami sismici superficiali. All'interno del cratere della Solfatarata Bocca Grande e Bocca Nuova hanno le più alte temperature ( $140\text{-}165^\circ \text{C}$ ) mentre la temperatura per tutte le altre emissioni è intorno ai  $100^\circ \text{C}$  (Chiodini et al., 2001); la composizione chimica per tutte le manifestazioni fumaroliche è invece simile con  $\text{H}_2\text{O}$  come maggiore componente seguito da  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  che insieme rappresentano oltre il 99% del vapore secco. Basandosi

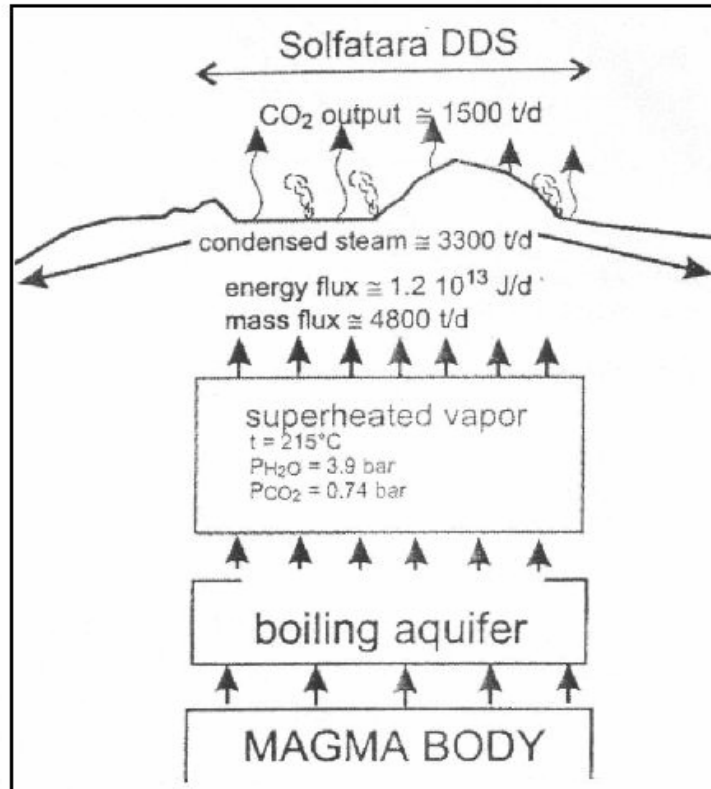


sugli isotopi stabili i fluidi costituenti le fumarole sono interpretati come fluidi magmatici variamente contaminati da componenti meteorici e metamorfici (Panichi & Volpi, 1999; Tedesco & Scarsi, 1999; Cortecci et al., 1978; Allard et al., 1991).

Sulla base della composizione chimica dei fluidi, Cioni et al. (1984) ha proposto un modello per il sistema idrotermale della Solfatara, rivisto poi da Chiodini et al. (1996) e Chiodini & Marini (1998).

I principali elementi di questo modello sono (fig. 6.6):

1. una sorgente di calore che consiste in una camera magmatica superficiale (circa 4 Km di profondità);
2. uno o più acquiferi sopra la camera magmatica che ricevono calore e fluidi dal magma che degassa e dissipano calore attraverso i soprastanti strati in ebollizione, la zona di transizione corrisponderebbe ad un acquifero geotermale profondo di origine mista magmatica-meteorica (Panichi & Volpi, 1999);
3. una zona vapor-dominante sopra l'acquifero (o gli acquiferi) in ebollizione dai quali il vapore separato segue un'espansione isoentalpica verso la superficie esterna.



**Figura 6.6: modello geochimico concettuale per la Solfatara (Cioni et al., 1984; Chiodini et al., 1996; Chiodini & Marini, 1998).**

Nella zona di vapore “superiscaldata” le condizioni di T e  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  erano chiuse a  $234^{\circ}\text{C}$  e 28 bar durante la crisi bradisismica del 1982-1984 (Cioni et al., 1984) mentre nel presente sono, rispettivamente circa  $210\text{-}220^{\circ}\text{C}$  e 3-7 bar (Chiodini & Marini, 1998; Chiodini et al. 2001).

## **Capitolo 7:**

# **METODI ANALITICI E STRUMENTAZIONE UTILIZZATA**

La caratterizzazione mineralogica dei campioni è stata effettuata mediante diffrazione di polvere a raggi X e microscopio a scansione elettronica; tutta la strumentazione utilizzata si trova presso il dipartimento di Scienze della Terra di Pisa.

### **7.1 Diffrazione di polvere a raggi X (XRD)**

Le specie minerali presenti nei campioni raccolti durante le due campagne sono state analizzate mediante diffrazione di polvere a raggi X.

Per eseguire le analisi è stato utilizzato un diffrattometro Philips con generatore PW 1710, goniometro PW 1050/25 e tubo con catodo in rame (focus normal), con valori di tensione e corrente del tubo di 40 KW e 20 mA.

Tutti i diffrattogrammi sono stati raccolti da 4° a 70° (2 $\theta$ ) con fenditure di 1 grado e velocità di 1° (2)/min., in modo da poter determinare la composizione mineralogica del campione globale, compresi anche gli eventuali minerali secondari.

## **7.2 Microscopio elettronico a scansione (SEM-EDS)**

I dati microanalitici sono stati raccolti utilizzando un microscopio elettronico a scansione (SEM) Philips XL 30 equipaggiato con un sistema microanalitico a dispersione d'energia EDAX DX4 con metodo di correzione ZAF.

I campioni analizzati sono stati precedentemente metallizzati con un film di carbonio ottenuto dalla vaporizzazione di grafite (materiale conduttore).

Il funzionamento del SEM è basato sull'emissione di un fascio di elettroni emanati da un filamento di tungsteno ed accelerati da una differenza di potenziale; questo fascio, incidendo sulla superficie metallizzata del campione, origina l'emissione di elettroni secondari, elettroni retrodiffusi e raggi X. Gli elettroni secondari forniscono l'immagine superficiale del campione mentre gli elettroni retrodiffusi rendono un'immagine del campione basata sul numero atomico medio degli oggetti osservati. I raggi X, emessi a causa dell'interazione degli elettroni del fascio incidente con quelli degli atomi del campione, originano due tipi di spettro: uno a righe discontinuo e uno continuo. Lo spettro a righe discontinuo è prodotto dall'energia liberata da un elettrone quando passa da un livello energetico esterno ad uno interno; lo spettro continuo è invece causata dalla perdita di energia degli elettroni del fascio quando interagiscono con gli atomi del campione. I raggi X emessi vengono raccolti da un rivelatore e ionizzano il detector a stato liquido costituito da cristalli di Si e Li; gli elettroni così originati, proporzionali all'energia dei raggi X, producono una differenza di potenziale successivamente amplificata e trasmessa ad un analizzatore che separa le righe caratteristiche di ogni elemento in base alla loro energia. Il tempo di raccolta per effettuare un'analisi quantitativa è di circa 100 secondi.

Le condizioni operative sono state: 20 kV di tensione e circa 0,1 nA di corrente di fascio.

## **Capitolo 8:**

# **RILEVAMENTO DELL'ALTERAZIONE IDROTERMALE SUPERFICIALE**

Il principale obiettivo di questa tesi è il rilevamento dell'alterazione idrotermale superficiale (AIS) che ha interessato il cratere della Solfatara e le aree ad essa limitrofe, al fine di valutarne la distribuzione spaziale, il tipo e, se possibile, cercare di risalire ai processi che l'hanno generata.

Il rilevamento dell'AIS è stato realizzato attraverso quattro fasi distinte:

1. realizzazione di una carta dell'alterazione idrotermale superficiale
2. campionamento
3. misura di temperatura del suolo
4. determinazione delle fasi minerali

## 8.1 Carta dell'alterazione idrotermale superficiale

Il lavoro di rilevamento vero e proprio è stato preceduto da uno studio preliminare svolto in due fasi: in un primo momento è stata ricercata in bibliografia l'ubicazione delle principali manifestazioni idrotermali, visto la corrispondenza esistente tra queste e la distribuzione dell'alterazione; la carta di riferimento è stata la *Carta geologica e gravimetrica dei Campi Flegrei* (Rosi e Sbrana, 1987); successivamente sono state analizzate le foto aeree disponibili, grazie alle quali si possono associare a naturali variazioni di colore aree di possibile alterazione idrotermale (il caso tipico è quello delle cosiddette *sbiancate*, create dalla deposizione di solfati e silice) (fig. 8.1).



**Figura 8.1:** foto aerea dell'area studiata dalla quale si vedono le "sbiancate" dentro il cratere della Solfatara.

Questo lavoro è stato di preparazione per il rilevamento sul terreno svolto durante due campagne nel maggio e ottobre 2003.

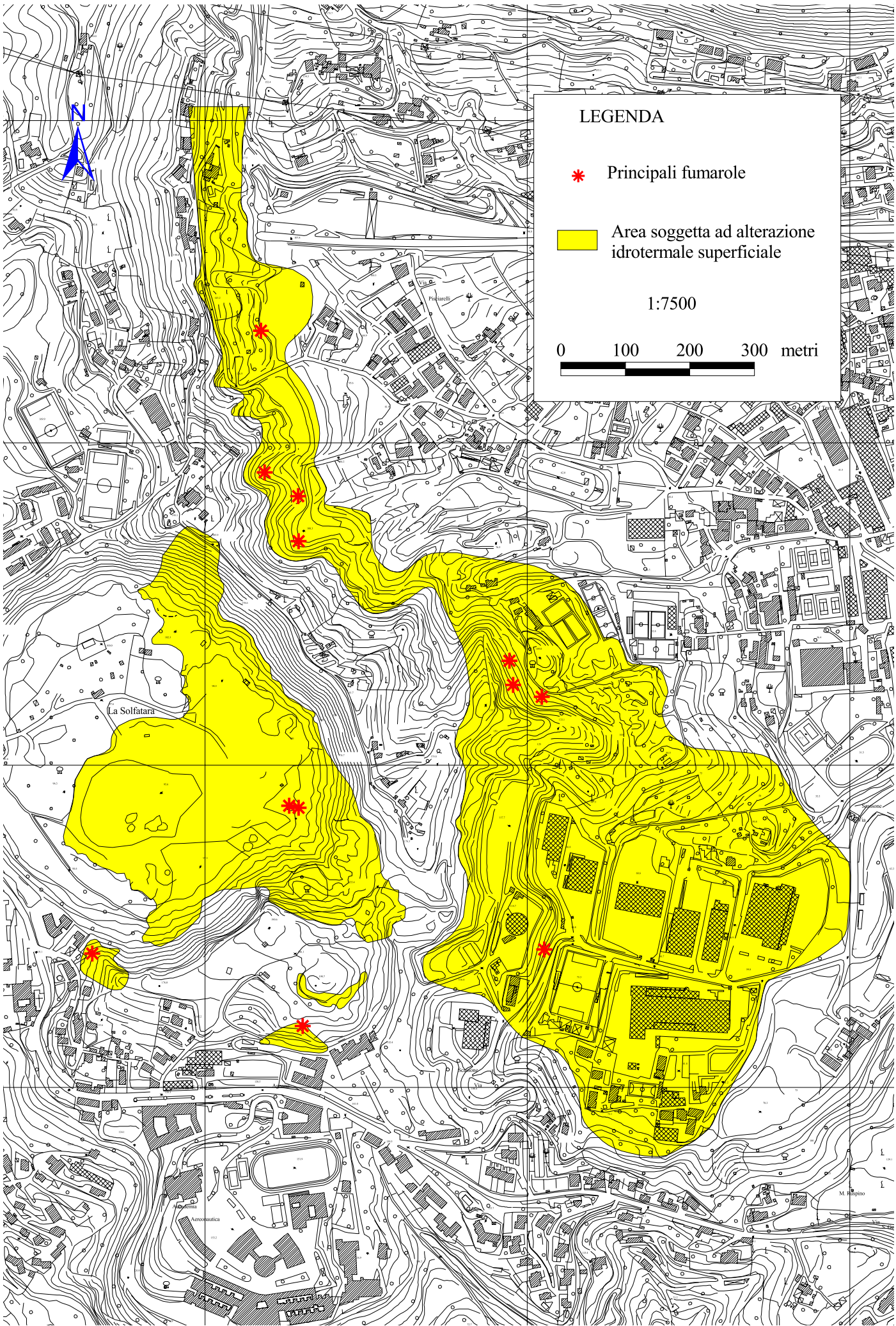
E' importante considerare che il rilevamento è stato effettuato, per gran parte in un'area urbanizzata, con tutte le difficoltà che ne derivano; in particolare Pozzuoli ha subito negli ultimi anni un forte sviluppo urbanistico, spesso selvaggio e incontrollato: infatti durante il lavoro in campagna spesso, proprio per questo, è stato impossibile raggiungere zone di particolare interesse ai fini di questo studio.

Come già detto, l'alterazione idrotermale può ritrovarsi espressa in varie forme: variazioni di colore, trasformazioni tessiturali e mineralogiche, cambiamenti di alcune delle proprietà fisiche delle rocce (densità, resistenza etc.); di tutte queste caratteristiche, quelle utilizzabili in campagna sono essenzialmente due: variazioni di colore e trasformazioni tessiturali, non essendo praticamente possibile riconoscere le fasi minerali presenti, spesso amorfe e scarsamente cristallizzate.

Utilizzando questi parametri, è stata cartografata come area soggetta ad AIS una zona abbastanza ampia centrata sui Pisciarelli, quasi per intero il cratere della Solfatara e alcune piccole aree in prossimità del duomo dell'Olibano (vedere carta pagina successiva); l'area alterata risulta avere un'estensione complessiva di circa 0,6 Km<sup>2</sup> e interessa i prodotti delle eruzioni della Solfatara, di Astroni e, solo in minima parte, le lave del duomo dell'Olibano (fig. 8.2).

Come si vede dalla carta realizzata la zona soggetta ad AIS è un'area praticamente continua che inizia dai quadranti orientali della Solfatara e raggiunge Pisciarelli, salvo per un piccolo settore centrale corrispondente al crinale che separa queste due zone dove non ci sono evidenze di alcun tipo di alterazione.





LEGENDA

\* Principali fumarole

Area soggetta ad alterazione idrotermale superficiale

1:7500

0 100 200 300 metri

La Solfatara

M. S. Agostino



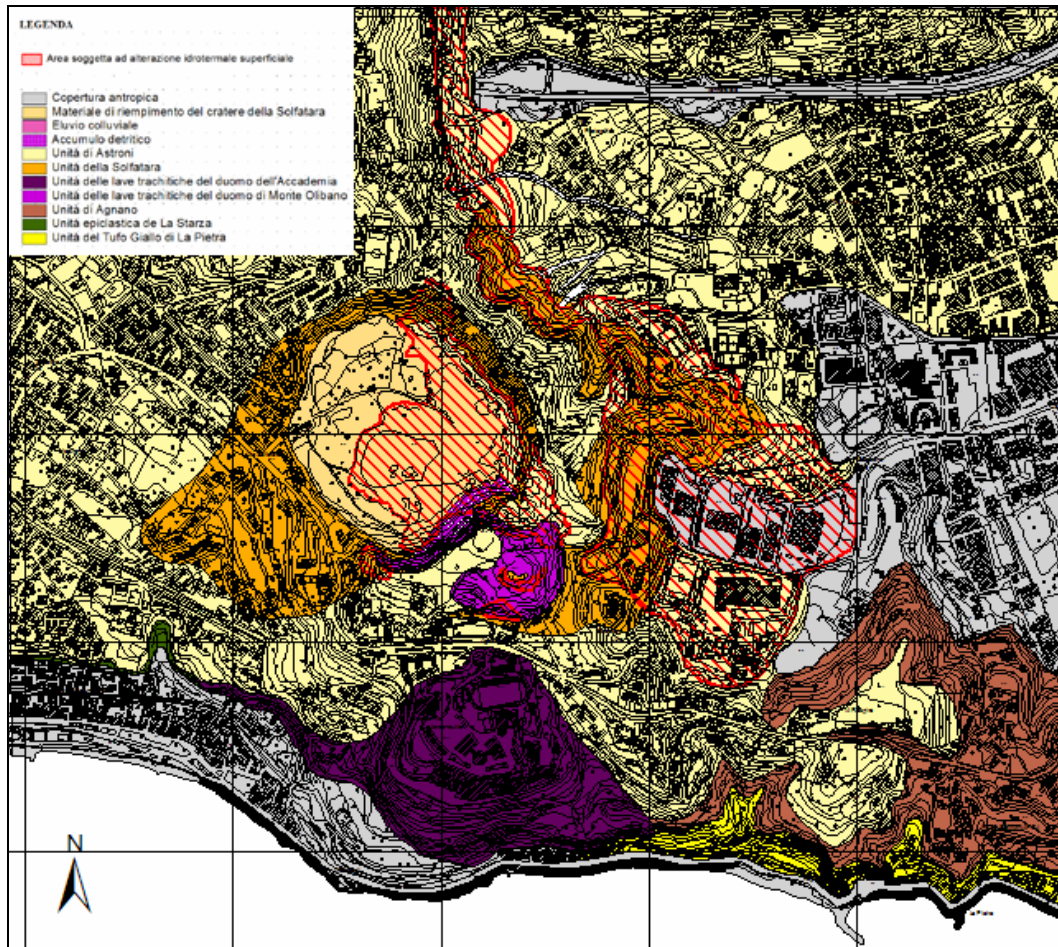


Figura 8.2: stralcio della carta geologica con sovrimposta l'alterazione (barrato rosso) per mostrare le unità soggette ad AIS. La legenda della carta riportata in figura è semplificata. La scala della carta è circa 1:10000.

Il passaggio dalla zona alterata a quella fresca è quasi sempre ben evidente e marcato dal netto cambiamento sia nel colore sia nell'aspetto della roccia: ad esempio sul bordo settentrionale del cratere della Solfatara (fig. 8.3) si vede del materiale bianco irriconoscibile e assolutamente omogeneo sovrastato da una banda gialla costituita da zolfo (in basso) e un deposito grigio ben stratificato (in alto) riferibile all'unità del vulcano di Astroni.



**Figura 8.3:** limite dell'alterazione; foto scattata sul bordo settentrionale del cratere della Solfatara.

L'alterazione è sempre pervasiva ed ha completamente obliterato la litologia originaria producendo un materiale granulometricamente omogeneo dove nessuna fase minerale è più riconoscibile: rimane in pratica una sabbia grigio-bianca (fig. 8.3, parte bassa), il che fa pensare alla presenza di alunite e/o silice amorfa come minerali di neoformazione; in altre zone la roccia alterata si presenta in bancate grigie massicce e estremamente dure che sembrano essere formate quasi per intero da una fase della silice (fig. 8.4).

Ovunque sono presenti incrostazioni giallo-scure, sia quando il materiale è sabbioso sia quando si presenta litoide (fig. 8.4); spesso sotto uno strato millimetrico di zolfo si rinviene una patina verde, probabilmente formata da alghe. Si ritrovano anche noduli arrossati, riconducibili a processi di ossidazione di litici. In vari punti del cratere, sia in prossimità di fumarole attive sia no, si ritrovano cristallizzazioni superficiali di zolfo e allume (fig. 8.5).





**Figura 8.4:** bancata massiccia alterata; foto scattata a Pisciarelli.



**Figura 8.5:** cristallizzazioni di zolfo e allume dentro il cratere della Solfatara.

Il fondo del cratere della Solfatara è costituito da materiale sciolto di colore bianco-grigio granulometricamente omogeneo e piccoli rilievi a forma di dune con colori più scuri che vanno dal giallo al nero e dove sembra esserci una maggior quantità di esalazioni.

Senza voler anticipare nessuna interpretazione di carattere genetico, è comunque giusto sottolineare che il fondo del cratere è stato da secoli sede di attività estrattiva di vario genere (vedere note storiche) e quello che affiora oggi sembra essere lo scarto di tali lavorazioni; in particolare l'assoluta omogeneità del materiale avvalorerebbe questa ipotesi.

Le manifestazioni fumaroliche cartografate sono le principali e più evidenti; come si può notare dalla carta, dentro il cratere della Solfatara sono state riportate solo due fumarole, che corrispondono a Bocca Grande (BG) e Bocca Piccola (BP); questo non significa che esistano solo questi due siti di emissione dentro al cratere: anzi, praticamente buona parte del bordo sud-orientale e varie zone del settore nord-occidentale del cratere della Solfatara si presentano in continua emissione. Abbiamo però ritenuto giusto dividere BG e BP dal resto delle emissioni della Solfatara perché queste hanno caratteristiche decisamente diverse dal resto delle emissioni del cratere. Le differenze principali sono: la temperatura delle due fumarole è molto maggiore rispetto alle altre, oltre 135 °C per BG e circa 150 °C per BP contro i circa 90-96 °C per tutti gli altri siti; la scarica di fluidi è enormemente più alta che altrove. Per questo sono state cartografate solo BG e BP, mentre le altre aree di emissione corrispondono alle zone "scure" che più avanti verranno ampiamente discusse. Fatta questa precisazione bisogna comunque dire che, anche dove non sono visibili esalazioni, la fuoriuscita di vapore sembra impedita da un tappo impermeabile infatti, scavando un po', si genera ovunque uno *spot* in emissione. Le altre fumarole cartografate invece corrispondono a siti in emissione oggi visibili.

Un discorso a parte merita la Fangaia (fig. 8.6), una pozza di fango che si trova al centro della Solfatara: l'acqua potrebbe essere sia di origine meteorica sia

rappresentare l'emergenza di una piccola falda freatica mentre il fango deriva dall'alterazione del materiale (già coinvolto in processi idrotermali) a contatto con l'acqua. La Fangaia sembra essere direttamente connessa alla risalita di fluidi da una o più faglie, come testimonia il cambiamento di livello dell'acqua dopo le varie crisi bradisismiche.

Per quanto riguarda la distribuzione delle manifestazioni idrotermali, bisogna dividere l'area della Solfatara dalla zona dei Pisciarelli. Il cratere è caratterizzato da emissioni gassose diffuse al suolo, sia sul fondo sia sui bordi, come precedentemente detto. A Pisciarelli troviamo la stessa situazione per quanto riguarda le emissioni gassose, ma in più ci sono varie emergenze di acqua calda (T da 60 a 95°C) che segnano l'emergenza di una piccola falda superficiale; la portata di queste sorgenti è direttamente connessa alle precipitazioni, il che è indice di una circolazione breve e superficiale.

Tutta l'area alterata è interessata da flusso di CO<sub>2</sub> al suolo: questo si manifesta nell'apparente stato di ebollizione della Fangaia (vedere in seguito) e nella vegetazione secca che circonda il bordo del cratere.



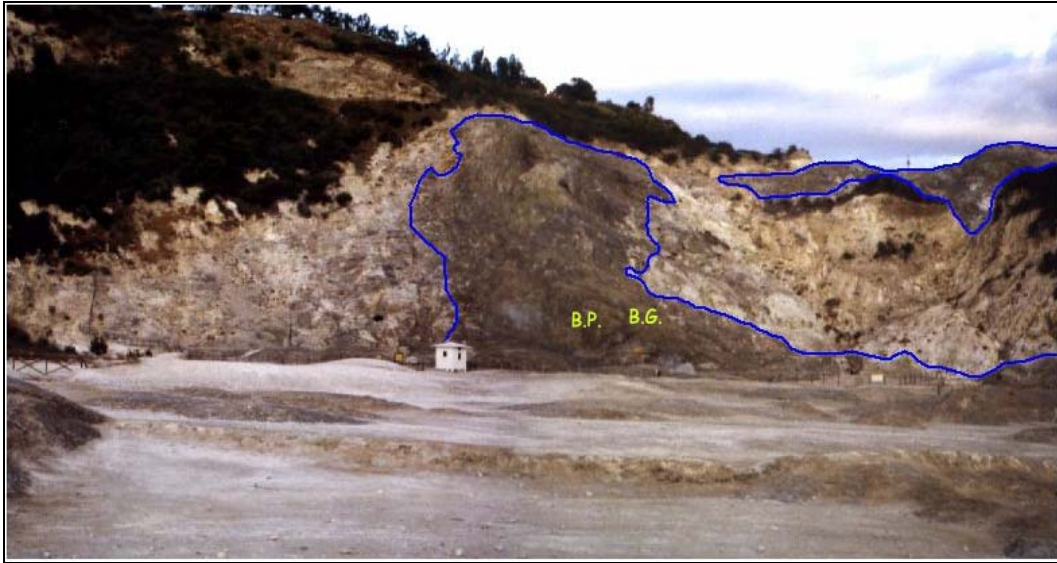
**Figura 8.6: la Fangaia.**

L'area in questione presenta delle macroscopiche variazioni di colore non solo rispetto alla circostante area inalterata ma anche al suo interno; in particolare sono state riconosciute tre zone distinte che sono state cartografate e che vengono riportate sulla carta dell'alterazione idrotermale superficiale (vedere carta pag. 72); per semplicità di esposizione le tre zone saranno chiamate zona "scura", zona "arrossata" e zona "chiara".

La zona "scura" è caratterizzata da una colorazione nera con macchie gialle sparse ed isolate, in profondità il colore diventa man mano più chiaro fino ad essere grigio; sono presenti abbondanti emissioni gassose alle quali si associa il classico odore di uova marce; il materiale si presenta granulometricamente omogeneo e generalmente plastico; la temperatura a 50 cm di profondità registrata con una termocoppia è quasi costantemente intorno ai 96°C; l'area "scura" copre, dentro il cratere della Solfatara, parte della parete interna in prossimità delle fumarole di Bocca Grande e Bocca Piccola (fig. 8.7) e continua sotto la parete costituita dalle lave del duomo dell'Olibano, il bordo sud-orientale del cratere sopra le due principali fumarole, alcune zone nel settore nord del cratere in prossimità delle morfologie bombate; all'esterno della Solfatara si ritrova presso un campo sportivo (vicino al Ford Village) e nella zona dei Pisciarelli.

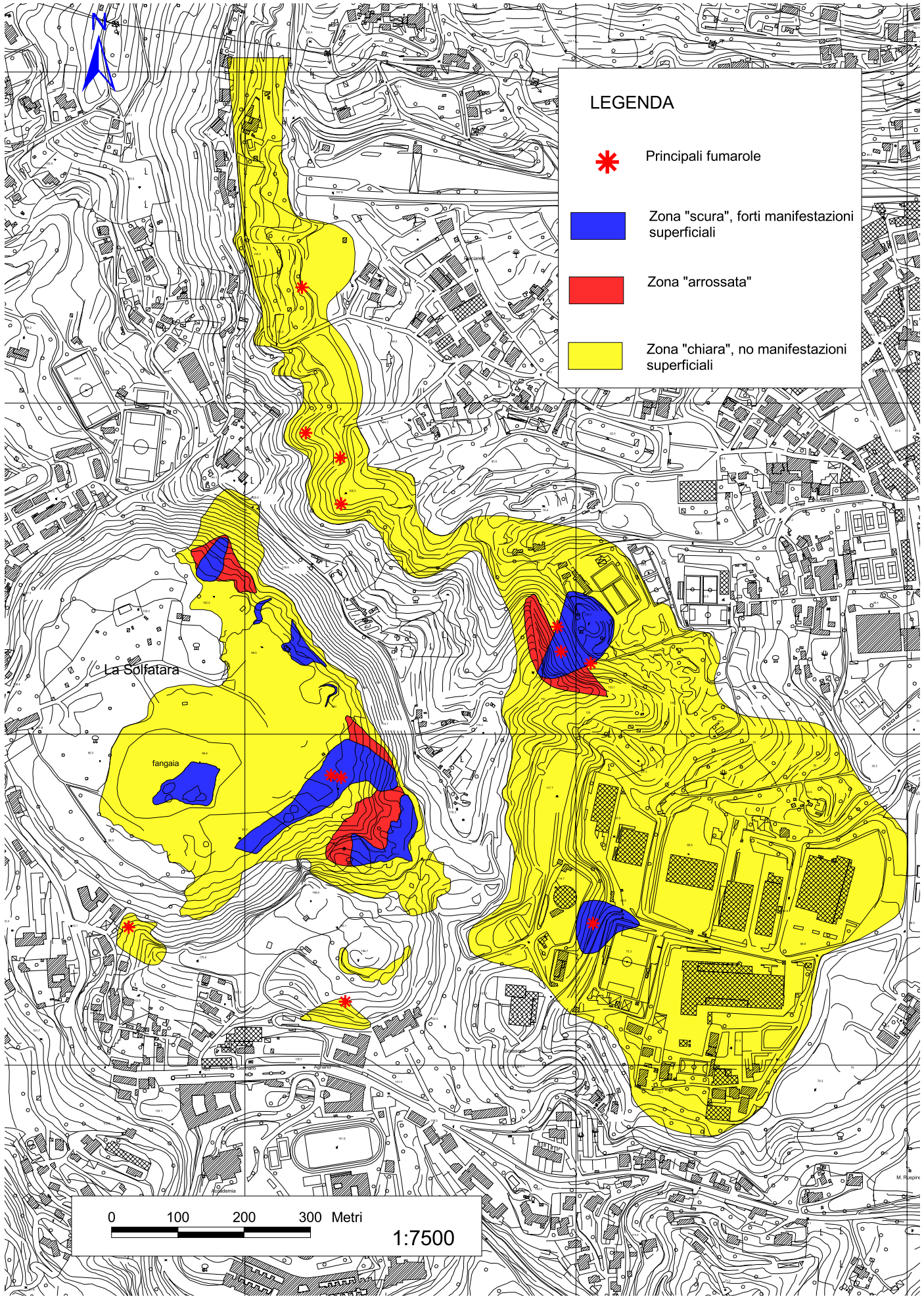
La zona "arrossata" ha uno sviluppo molto inferiore alle altre e può considerarsi di passaggio tra la zona "chiara" e quella "scura"; si trova, infatti, sempre interposta tra le due; la principale caratteristica è una colorazione con tonalità di rosso, tipica di processi di ossidazione.





**Figura 8.7:** cratere della Solfatara; la linea blu demarca la zona scura; B.G.: Bocca Grande, B.P.: Bocca Piccola.

La zona “chiara” rappresenta oltre il 90% dell’intera area alterata, copre quasi per intero il cratere della Solfatara, una zona molto ampia centrata sui Pisciarelli grossolanamente allungata nord-sud, alcuni settori abbastanza limitati del duomo dell’Olibano e in prossimità di questo.



**LEGENDA**



Principali fumarole



Zona "scura", forti manifestazioni superficiali



Zona "arrossata"



Zona "chiara", no manifestazioni superficiali

0 100 200 300 Metri

1:7500



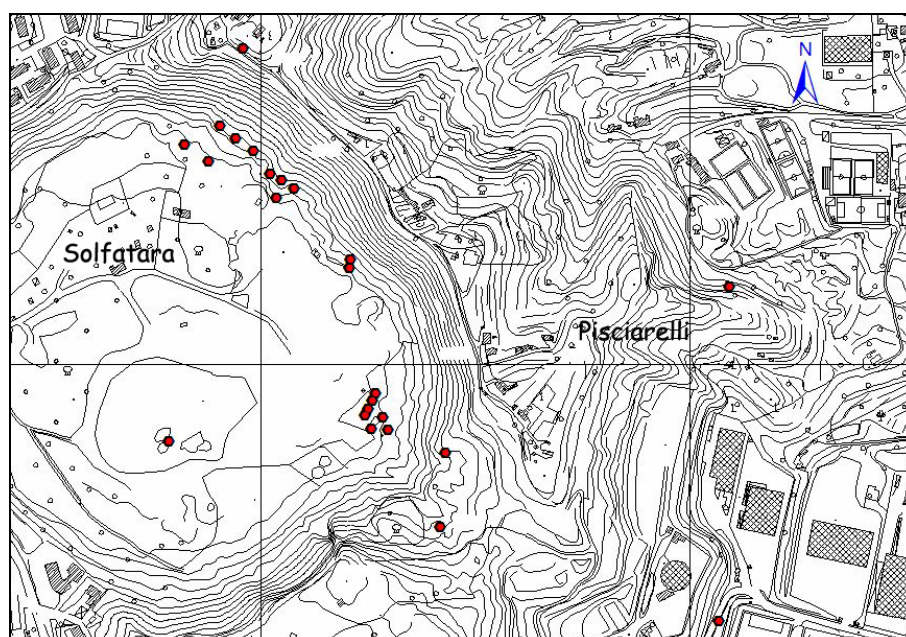


## 8.2 Campionamento

Durante le due campagne realizzate in maggio e ottobre 2003, oltre al rilevamento geologico e dell'alterazione idrotermale superficiale sono stati raccolti 27 campioni di rocce (appendice A, figura 8.8), su affioramenti di quelle che sono state riconosciute come le formazioni della Breccia della Solfatara e di Astroni e che si presentano soggette ad alterazione idrotermale. In prossimità di Bocca Grande e nel mezzo ai Pisciarelli sono stati raccolti rispettivamente tre e due campioni nel solito punto ma a profondità diverse, a circa 10 cm l'uno dall'altro.

In un secondo momento è stata campionata anche una patina superficiale presa in prossimità di Bocca Grande.

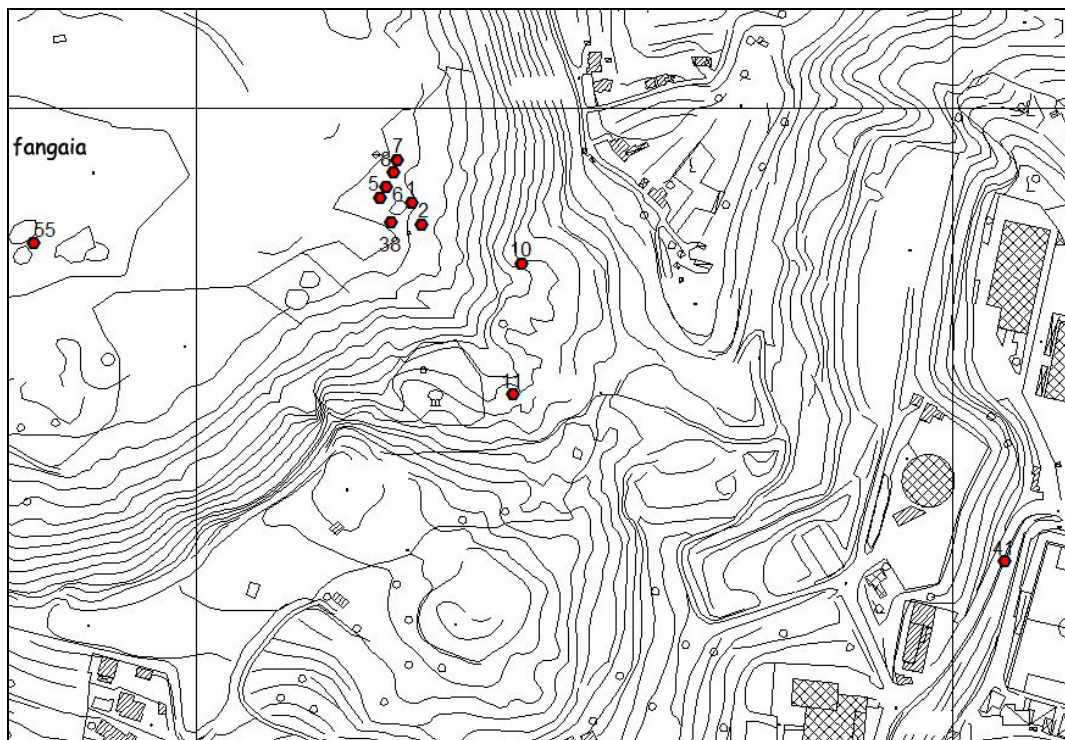
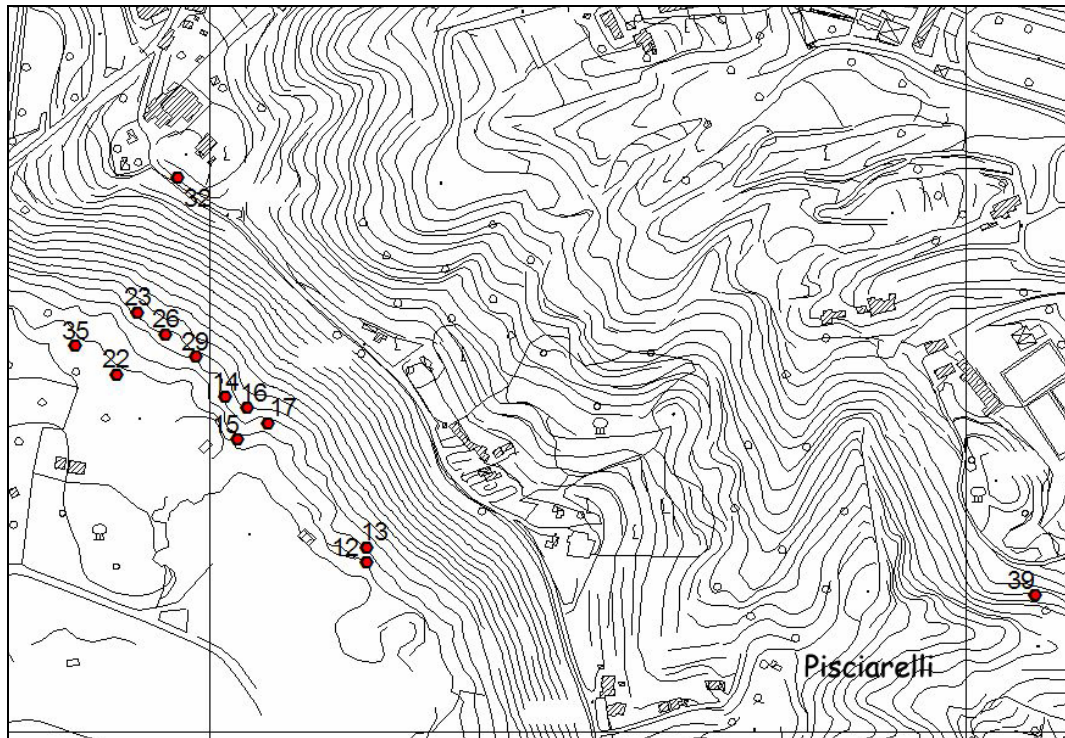
Tutte le rocce campionate nell'area alterata presentano caratteristiche macroscopiche comuni: il materiale è prevalentemente sciolto, con granulometria sabbiosa e non è praticamente mai possibile riconoscere la litologia originaria; molto variabile è invece il colore, la temperatura e la quantità delle emissioni nei vari siti.



**Figura 8.8: localizzazione dei campioni (poligoni rossi); le scritte corrispondono ai nomi delle località. La scala della carta è circa 1:7500.**

A titolo di esempio, il campione identificato dalla sigla sol 1 è bianco, non plastico, freddo e raccolto in un sito privo di manifestazioni (settore nord della carta) mentre sol 38 è di colore giallo-scuro, plastico, campionato in un punto a  $T=95,6^{\circ}\text{C}$  in prossimità di Bocca Grande. Per la descrizione dettagliata dei campioni si rimanda all'appendice A; per la localizzazione dei campioni vedere gli ingrandimenti della figura 8.8 riportati successivamente; il numero assegnato ad ogni punto corrisponde al campione come indicato nella seguente tabella.

Numero progressivo	Sigla campione
1	sol 38
2	sol 37
5	sol 7
6	sol 8
7	sol 10
8	sol 9
10	sol 23
11	sol 5
12	sol 35
13	sol 36
14	sol 34
15	sol 31
16	sol 33
17	sol 32
22	sol 14
23	sol 27
26	sol 24
29	sol 30
32	sol 1
35	sc 6
38	bg 1, bg 2, bg 3
39	sc 3, sc 3 sotto
40	sc 11
41	sc 4
55	fango



Ingrandimenti di fig. 8.8; la figura in alto rappresenta la metà superiore di fig. 8.8, la figura in basso la metà inferiore. La scala delle due carte è circa 1:5000.



### **8.3 Temperature al suolo**

Durante il rilevamento sono state effettuate delle misure di temperatura del suolo e delle acque in prossimità delle principali manifestazioni idrotermali e nei punti in cui sono stati raccolti i campioni studiati. Lo strumento utilizzato è una termocoppia DELTA OHM 8802 con un sondino e la temperatura è stata sempre rilevata con la sonda infissa nel terreno a 50 cm di profondità (fig. 8.9).



**Figura 8.9:** la sonda infissa nel terreno e la termocoppia durante un rilevamento di T.

Escludendo i valori di temperatura delle fumarole di Bocca Grande e Bocca Piccola, queste misurazioni hanno mostrato una rilevante omogeneità della T su valori di 94-96 °C.

Le misurazioni di T sono state infittite dentro la Solfatarà per tentare di evidenziare particolari relazioni tra T al suolo e tettonica, grado e tipo di alterazione; sui bordi del cratere sono stati inoltre realizzati dei profili di T in prossimità delle zone “scure” già descritte, per controllare se la colorazione potesse essere generata da un diverso stato termometrico.

A tale scopo ci siamo appoggiati, finché è stato possibile, ad una maglia di punti costruita dai ricercatori dell' INGV (Istituto Nazionale Geofisica e Vulcanologia) dentro il cratere della Solfatara durante una campagna di rilevamento del flusso di CO<sub>2</sub>, misure effettuate utilizzando una camera di accumulo. Queste misurazioni di flusso sono periodicamente effettuate dagli istituti preposti alla sorveglianza vulcanica e fanno parte del monitoraggio “discontinuo” dei fenomeni considerati precursori dell'eruzione; a questo si affianca un monitoraggio “continuo” degli stessi fenomeni realizzato da stazioni automatiche che hanno lo scopo di fotografare in tempo reale la situazione del vulcano.

Complessivamente la T è stata registrata in oltre 360 punti distinti (appendice B, figg. 8.10-8.11); in un secondo momento è stato fatto un tentativo di analisi dei dati con metodi di *countoring* automatico utilizzando il *software* Surfer 8 ®: questo programma permette di passare da valori puntuali e discontinui ad una griglia regolare, sulla base della quale è possibile costruire una carta delle isolinee (in questo caso isoterme); questo procedimento è stato applicato ai nostri valori di T (metodo di *gridding* usato: *kriging*; per i particolari vedere appendice C) ottenendo una carta delle T a 50 cm di profondità.

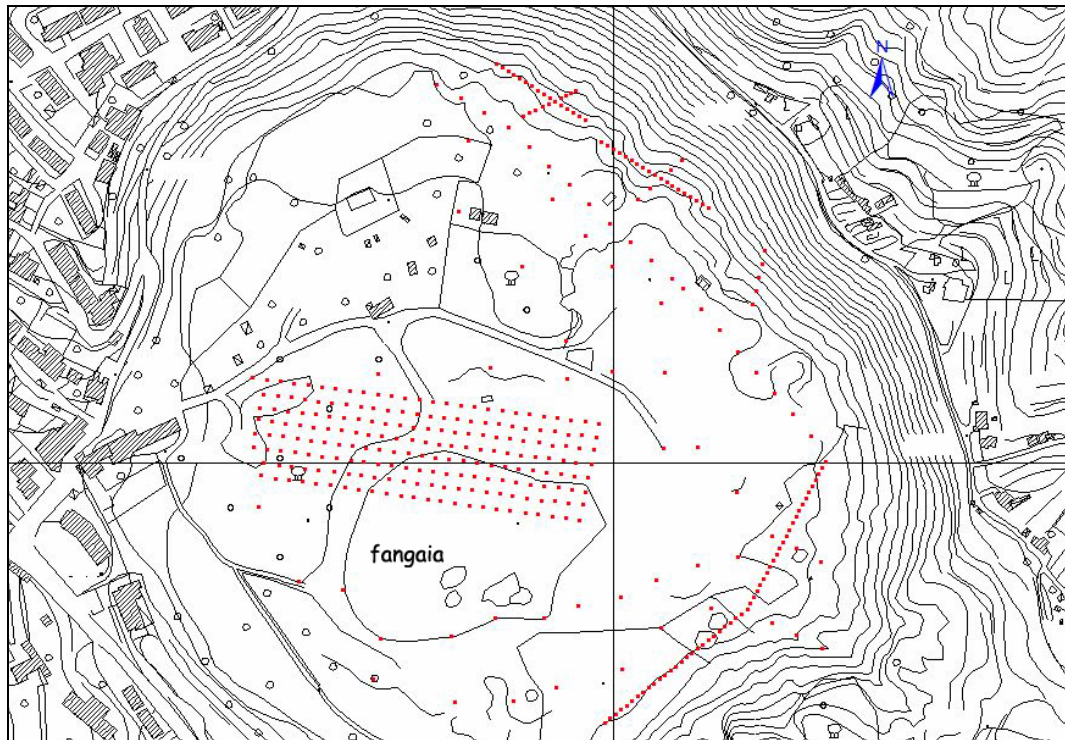


Figura 8.10: localizzazione dei punti di rilevamento T. La scala della carta è circa 1:5000.

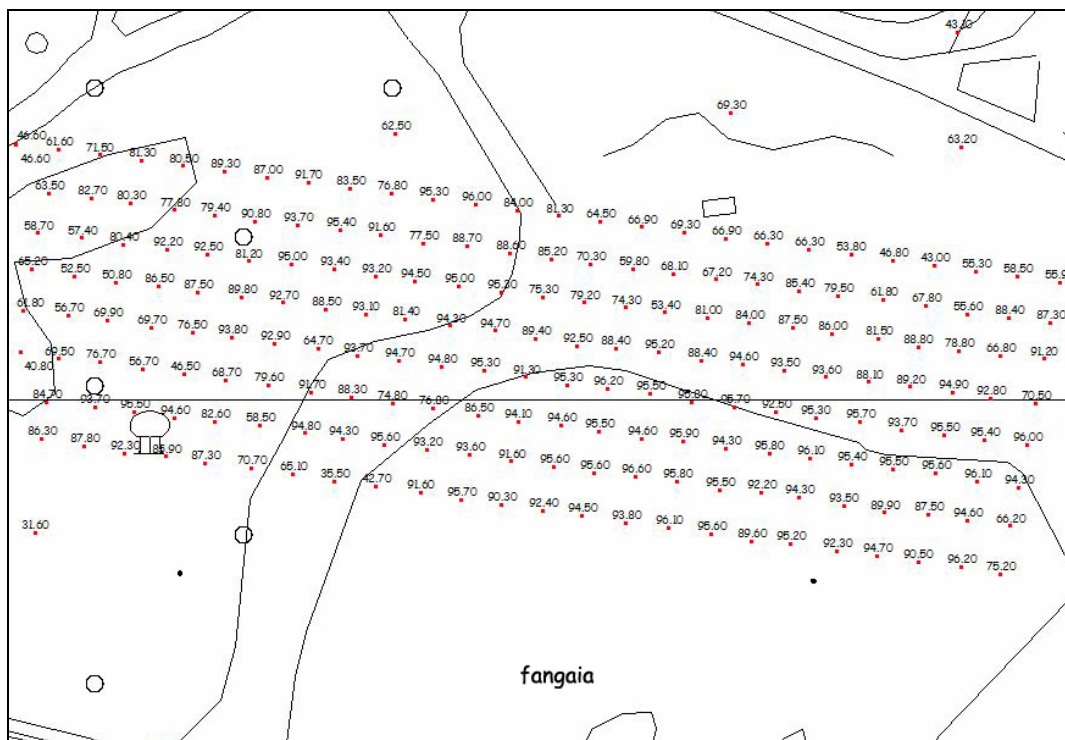


Figura 8.11: ingrandimento della parte centrale di fig. 8.9; i numeri corrispondono ai valori di T (°C). La scala della carta è circa 1:1700.

Questo elaborato rappresenta solo un tentativo di visualizzare lo stato termico superficiale del cratere della Solfatara in quanto la costruzione rigorosa di una carta richiederebbe una maglia perfettamente geometrica e una densità di campionamento sicuramente superiore. Con la premessa appena fatta, analizzando la carta che, per una visualizzazione più immediata e chiara viene presentata con una scala di colori progressiva dal giallo (basse T) al rosso (alte T) (fig. 8.12) si possono trarre alcune considerazioni: la sensazione avuta durante la campagna, cioè che la T fosse praticamente omogenea e grossolanamente costante sui 94-96 °C, è confermata appieno dalla carta realizzata dove non si vedono né massimi né minimi netti; i valori più bassi si trovano nel settore sud-orientale della carta, ma questa zona può essere considerata di confine tra la Solfatara e l'esterno, dove quindi è giusto aspettarsi una diminuzione di tutte le manifestazioni idrotermali, temperatura compresa; altri minimi si ritrovano in piccole aree del cratere, ma non si vede nessun allineamento che faccia pensare ad un controllo tettonico sulla distribuzione della temperatura.

Per la realizzazione della carta non sono stati riportati i valori di temperatura di Bocca Grande e Bocca Piccola perché, come già anticipato, presentano caratteristiche peculiari rispetto alle altre emissioni fumaroliche della Solfatara. Bocca Grande è la fumarola principale della Solfatara, già conosciuta e studiata anche in antichità; la temperatura registrata è di 136-138 °C e intorno alla bocca si rinvengono cristallizzazioni di solfuri tra cui realgar ( $As_4S_4$ ), orpimento ( $As_2S_3$ ) e cinabro ( $HgS$ ) che danno alle rocce circostanti una colorazione rossiccia. Bocca Piccola è una fumarola recente che scaturisce da una frattura apertasi dopo la crisi bradisismica del 1982-1984 (Rosi & Sbrana, 1987), dove abbiamo registrato le temperature più alte di tutta l'area studiata: 147-150 °C (fig. 8.13).



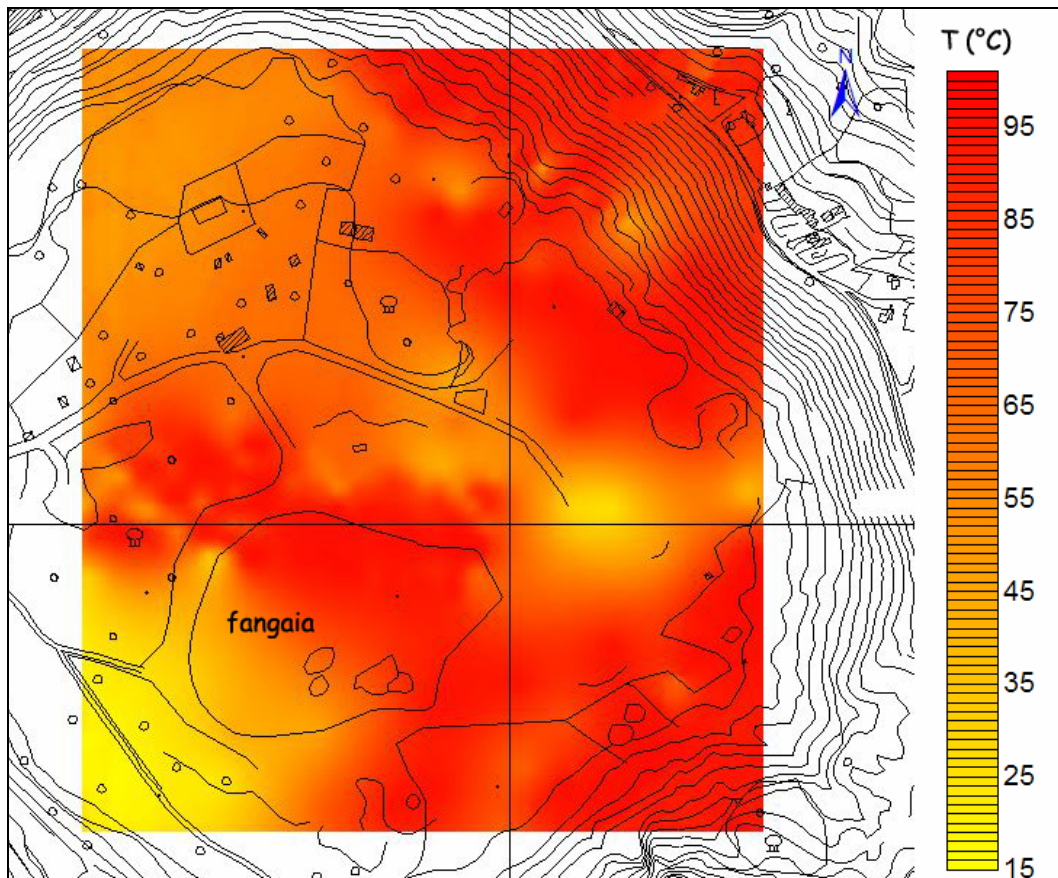


Figura 8.12: carta delle temperature al suolo a 50 cm di profondità. La scala della carta è circa 1:5000.

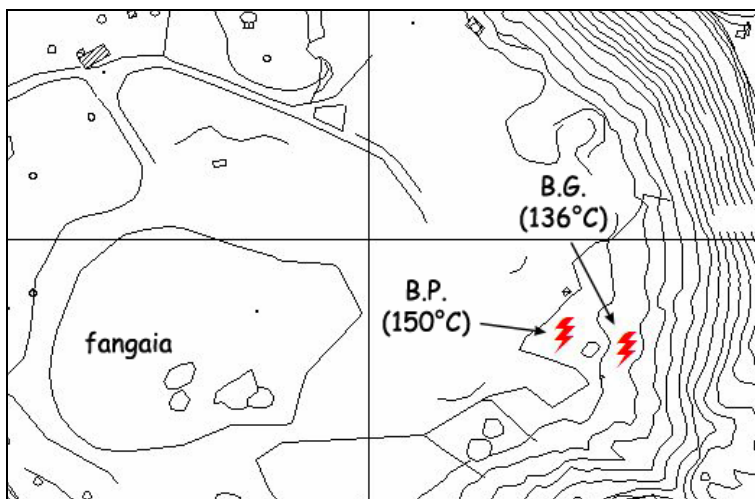
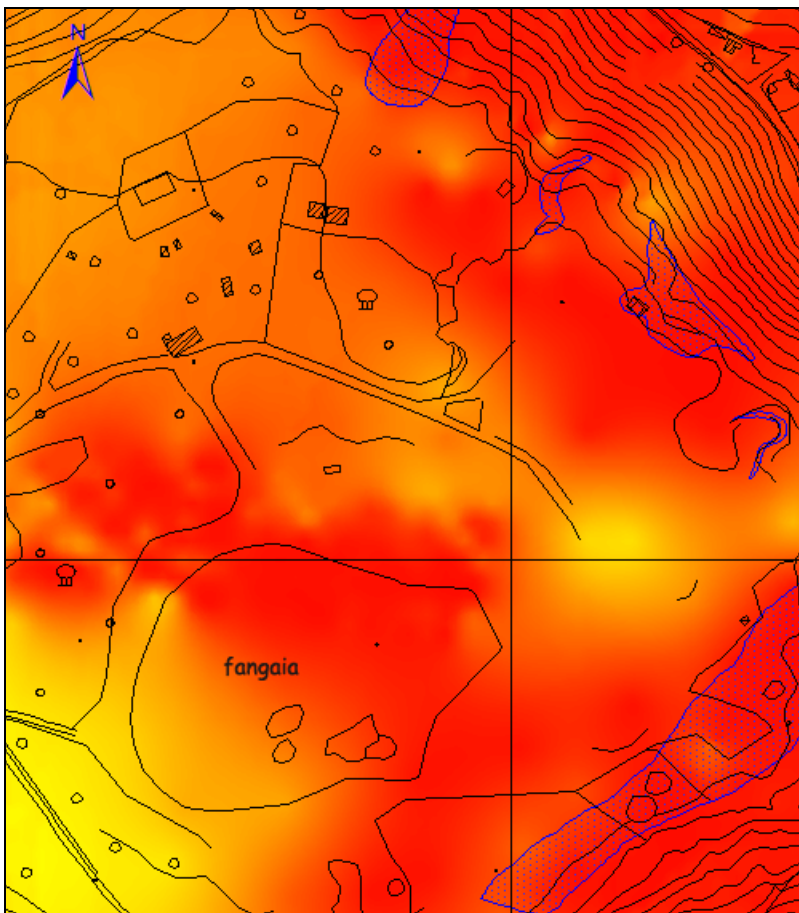


Figura 8.13: localizzazione di Bocca Grande (B.G.) e Bocca Piccola (B.P.) in carta, fra parentesi la T registrata. La scala della carta è circa 1:4300.

Queste due fumarole sono la manifestazione di fluidi profondi che risalgono attraverso discontinuità tettoniche (faglie o fratture) come testimoniano le alte pressioni dei vapori, le particolari mineralizzazioni e le alte temperature.

Sul fondo e sui bordi del cratere della Solfatara, invece, la massima temperatura registrata è di 96,5°C; in nessun punto, eccezion fatta per le due fumarole sopra descritte, si supera tale valore: abbiamo ritenuto giusto quindi non riportare sulla carta le T di Bocca Grande e Bocca Piccola perché appartenenti ad una situazione geologico-strutturale diversa; se avessimo riportato i valori di temperatura di queste due fumarole avremmo trovato due massimi che non avrebbero alcun senso fisico.

Confrontando la carta della temperatura al suolo con la distribuzione spaziale delle zone “scure” si vede come queste si trovino in corrispondenza delle aree più calde, ma questa corrispondenza non è univoca, infatti alte temperature si registrano anche nelle altre due zone (fig. 8.14); questo dimostra che non esiste una relazione tra temperatura e distribuzione delle zone.



**Figura 8.14:** carta delle temperature a 50 cm di profondità; in blu puntinato il limite delle zone “scure” presenti all’interno della Solfatara; per la scala di T si rimanda alla fig. 8.12. La scala della carta è circa 1:4200.





Figura 8.15: la Solfatara, con localizzazione delle due principali fumarole.

Un'altra particolarità è rappresentata dalla Fangaia (fig. 8.16), una pozza che raccoglie acqua di origine piovana e che potrebbe segnare l'emergenza di una piccola falda locale.

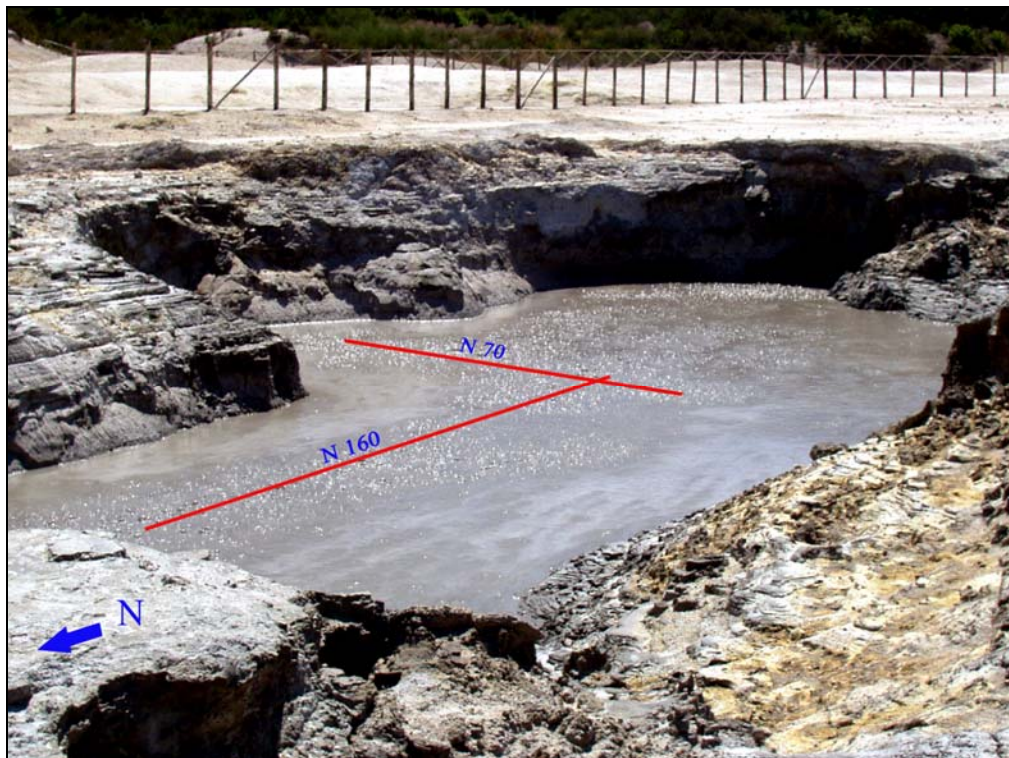


Figura 8.16: la Fangaia; evidenziate le direzioni sulle quali si dispone il flusso di CO<sub>2</sub>.

La temperatura dell'acqua non arriva a 100°C e quindi l'apparente stato di ebollizione è da attribuirsi al flusso di CO<sub>2</sub> del suolo; questo è inoltre confermato anche dall'orientamento delle bolle che si dispongono su due direzioni ben distinte (N 160 e N 70), le stesse che caratterizzano il sistema di fratturazione della Solfatara.

## **8.4 Determinazione delle fasi minerali**

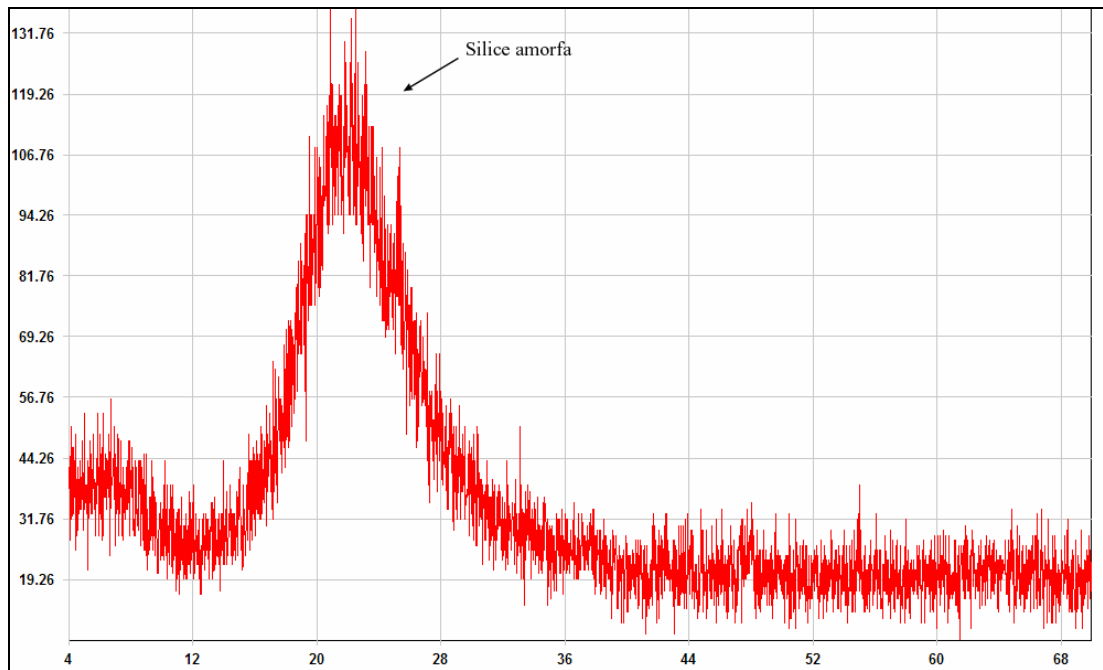
La mineralogia dei 27 campioni raccolti è stata determinata attraverso diffrazione di polvere a raggi X (XRD) mentre attraverso il microscopio elettronico a scansione (SEM) equipaggiato con microanalisi EDS è stata definita la composizione chimica delle fasi mineralogiche di alterazione.

Tutti i campioni sono stati analizzati attraverso diffrazione a raggi X; inoltre su 11 campioni sono state effettuate microanalisi al SEM-EDS per definire, in presenza di fasi amorphe, la composizione della roccia.

Come si vede, molti campioni analizzati (sol 1, sol 5, sol 7, sol 10, sol 14, sol 27, sol 30, sol 31, bg 1 e bg 2) sono interamente costituiti da silice amorfa a cui si associa spesso barite ( $\text{BaSO}_4$ ) e rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).

I campioni caratterizzati da silice amorfa mostrano diffrattogrammi senza picchi definiti e con una banda amorfa molto caratteristica compresa tra  $2\theta=20^\circ$  e  $2\theta=28^\circ$  (fig. 8.17).

SIGLA	XRD	SEM-EDS	Tabella riassuntiva della mineralogia ottenuta da XRD e microanalisi SEM-EDS.
sol 38	alu, ani	re	<b>Alu:</b> alunite <b>Ani:</b> anidrite <b>Py:</b> pirite <b>Si am:</b> silice amorfa <b>Feld:</b> feldspato <b>Cao:</b> caolinite <b>Ja:</b> jarosite <b>Cri:</b> cristobalite <b>Ba:</b> barite <b>Re:</b> realgar <b>Ru:</b> rutilo
sol 37	alu, py, si am		
sol 7	si am	ba, feld	
sol 8	alu, py, ani, si am, feld		
sol 10	si am	ru, ba, feld	
sol 9	alu, py	ru, ba	
sol 23	cao, alu, feld		
sol 5	si am		
sol 35	s, alu, ja, cri, feld	ba	
sol 36	s, si am		
sol 34	si am	ba	
sol 31	si am	ba	
sol 33	alu, py, cri		
sol 32	s, si am, feld		
sol 14	si am	ru, ba	
sol 27	si am	ru, ba	
sol 24	py, si am		
sol 30	si am		
sol 1	si am	ba	
sc 6	alu		
sc 3	s, ani		
sc 3 sotto	si am		
sc 4	ani, alu	py	
bg 1	si am		
bg 2	si am		
bg 3	si am, py		
fango	s, alu, si am		



**Figura 8.17:** diffrattogramma di polvere del campione sol 30.

Le fasi minerali accessorie non sono visibili dalla sola analisi dei diffrattogrammi; sono ben riconoscibili invece al microscopio elettronico, in particolare la barite si rinviene in aggregati policristallini in cui la forma dei cristalli è mantenuta (fig. 8.18).

In altri campioni invece è l'alunite il minerale predominante (sol 8, sol 9, sol 33, sol 37, sol 38, sc 6 e sc 11) ed è presente anche nel sol 35 e nel sc 4 in quantità subordinata rispetto a zolfo e anidrite.

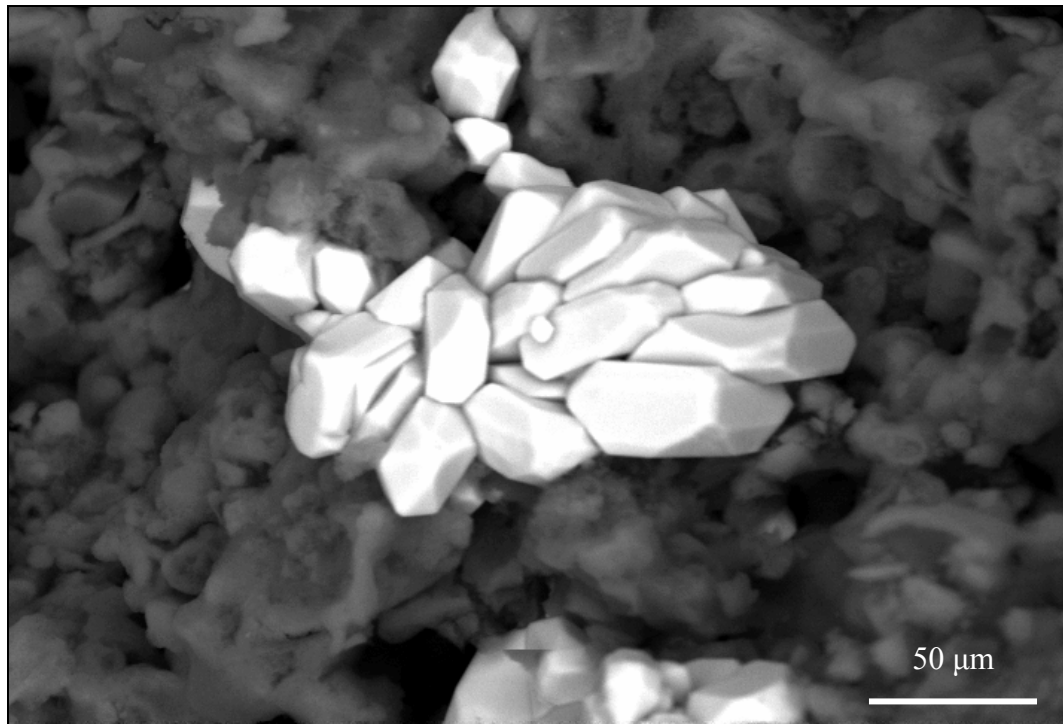


Figura 8.18: cristalli di barite fotografati al SEM; la matrice più scura in secondo piano è silice amorfa; il campione è sol 34.

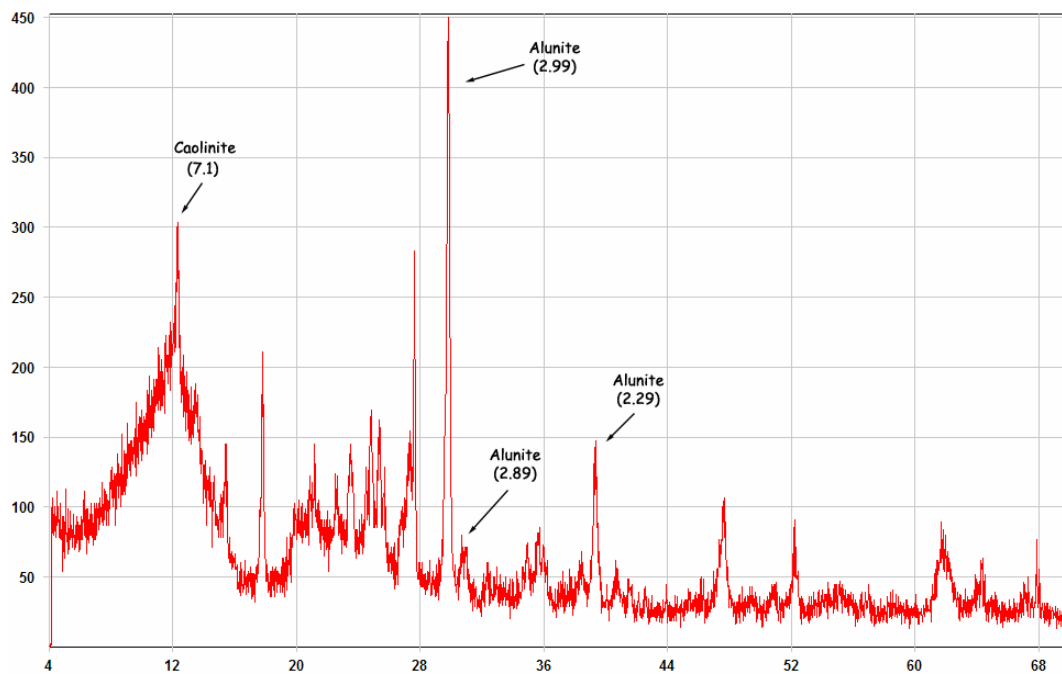


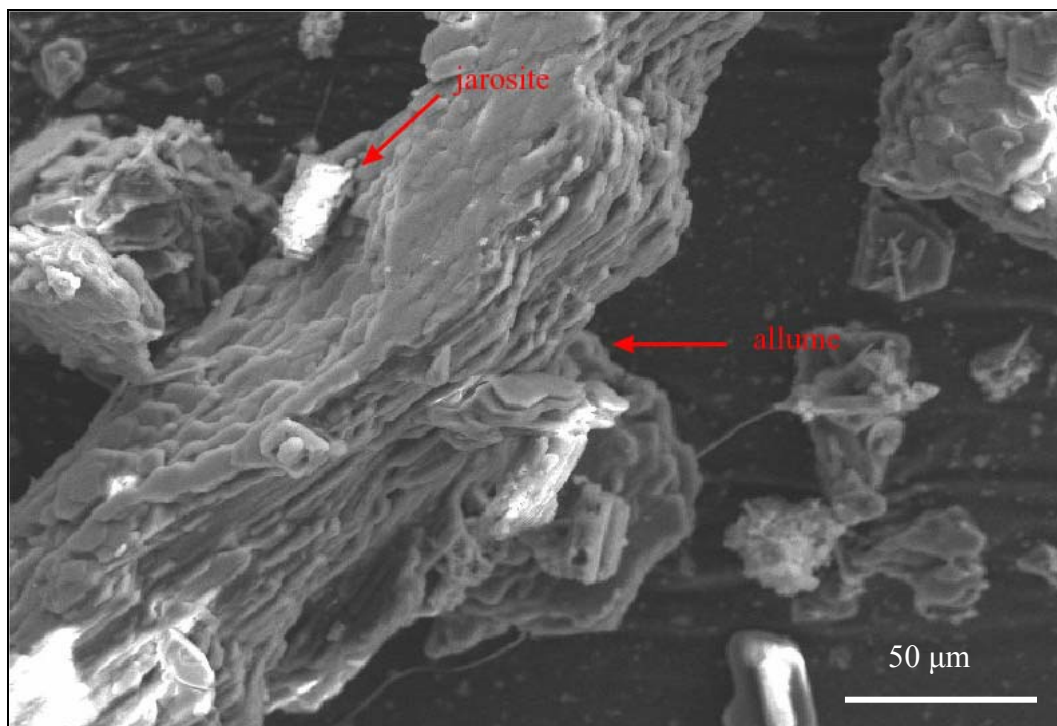
Figura 8.19: diffrattogramma di polvere del campione sol 23; il numero in figura tra parentesi corrisponde a  $d$  (distanza interstrato) espressa in Å. La caolinite è espressa solo dal picco a 7.1; per l'alunite sono riportati solo i tre picchi maggiori, gli altri picchi sono sempre riferibili all'alunite.



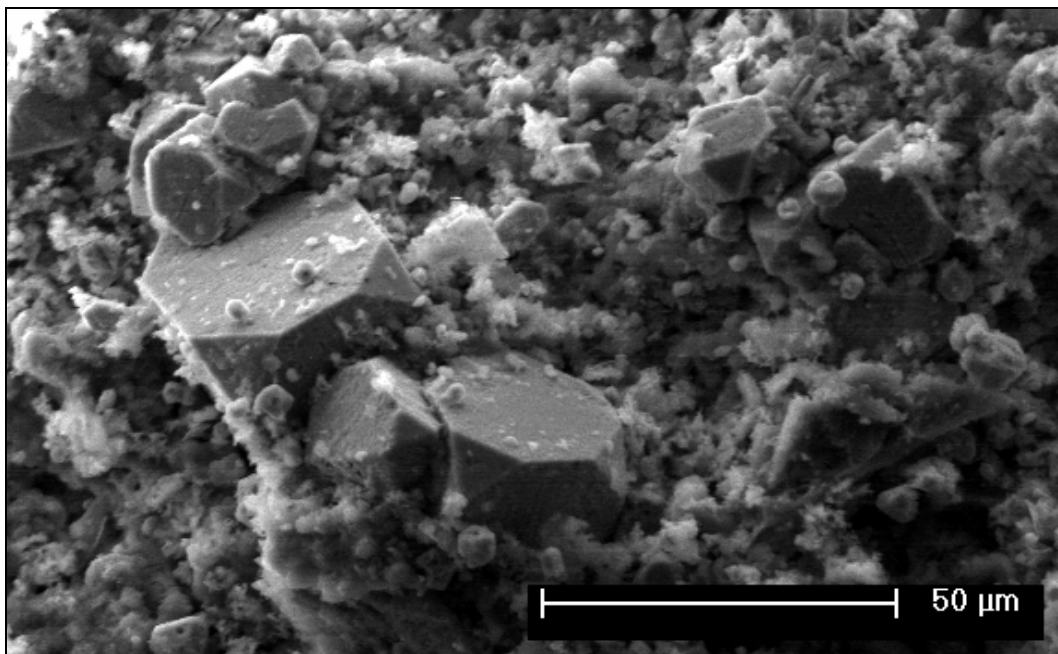
In un solo campione è stato ritrovato un minerale argilloso: si tratta del sol 23 nel quale si rinviene caolinite  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  associata ad alunite  $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$ . Nel diffrattogramma del campione in questione la caolinite non presenta tutti i picchi tipici (fig. 8.19), ma una banda amorfa centrata su  $2\theta=12^\circ$ , dalla quale emerge il picco a 100 ( $d = 7,1$ ); la presenza di caolinite è confermata anche da una analisi semiquantitativa al SEM-EDS.

Gli altri campioni analizzati mostrano un'associazione mineralogica differente da quanto descritto finora: in sol 32, sol 35, sol 36 e sc 3 è lo zolfo nativo la fase predominante a cui si associa spesso silice amorfa; il diffrattogramma relativo al campione bg 3 (fig. 8.19) mostra soltanto i picchi della pirite ( $FeS_2$ ), con una piccola banda attribuibile a silice amorfa come confermato da analisi al SEM-EDS.

Nel sol 35 si ritrova anche jarosite  $[K_2Fe^{3+}_6(SO_4)_4(OH)_{12}]$ ; nei campioni sol 33 e sol 35 si rinviene anche cristobalite (fase della silice di alta temperatura).



**Figura 8.20:** alunite e jarosite fotografati al SEM.



**Figura 8.21:** pirite nel campione bg 3 fotografata al SEM.

Molti campioni presentano i picchi tipici di feldspati, probabilmente residuali, che non è stato possibile determinare; significativo è il caso di un plagioclasio osservato al SEM che, da un'analisi semiquantitativa, è risultato essere interamente fatto di silice, a dimostrazione dell'intensa lisciviazione che le rocce hanno subito.

Come precedentemente descritto, all'interno del cratere della Solfatara e nella zona dei Pisciarelli sono evidenti delle forti variazioni cromatiche delle rocce alterata in affioramento. Durante il rilevamento pensavamo che questa particolare situazione potesse derivare dal diverso tipo di alterazione idrotermale presente: le analisi effettuate hanno smentito tale ipotesi in quanto i campioni prelevati dalle zone "scure" appartengono sia alla facies silicica che a quella argillitica avanzata; lo stesso vale per la zona "chiara", dove coesistono le diverse facies di alterazione.

Per dipanare questa questione è stato prelevato un campione superficiale in prossimità di Bocca Grande, vale a dire nella più caratteristica delle zone scure, in un sito caratterizzato da forti manifestazioni fumaroliche: macroscopicamente il campione si presenta nero in superficie, dopo pochi millimetri diventa grigio-

chiaro e alla base si rinviene uno strato di zolfo cristallino con dimensione dei cristalli millimetrica.

Questo campione è stato analizzato al SEM-EDS dopo esser stato incollato su di uno *stab* in modo che il fascio incidesse la superficie esterna.

Le microanalisi effettuate hanno dimostrato che la superficie esterna è caratterizzata dall'abbondante presenza di zolfo criptocristallino i cui cristalli hanno dimensione media di circa 10-20  $\mu\text{m}$  e nei quali l'abito cristallino non è ben visibile; questi cristalli si appoggiano su una base praticamente continua interamente costituita da silice amorfa (fig. 8.21).

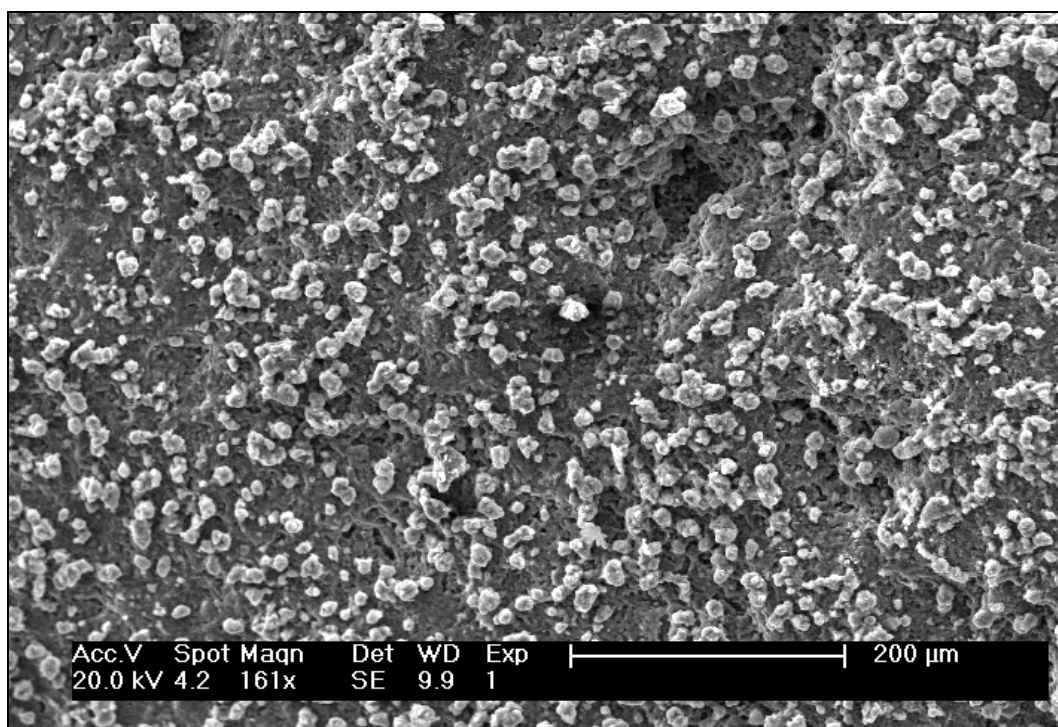


Fig. 8.21: foto al SEM-EDS che mostra la presenza di cristalli di zolfo su un substrato di silice amorfa.

Quindi la diversa colorazione è da imputarsi alla presenza di zolfo criptocristallino che crea una patina scura.

Uno dei campioni raccolti presso Bocca Grande era costituito da una patina verde, molto umida, plastica, riferibile ad un'alga. Questo campione è stato analizzato al SEM-EDS per verificare se esistesse qualche relazione tra la presenza dell'alga e la mineralogia esistente.

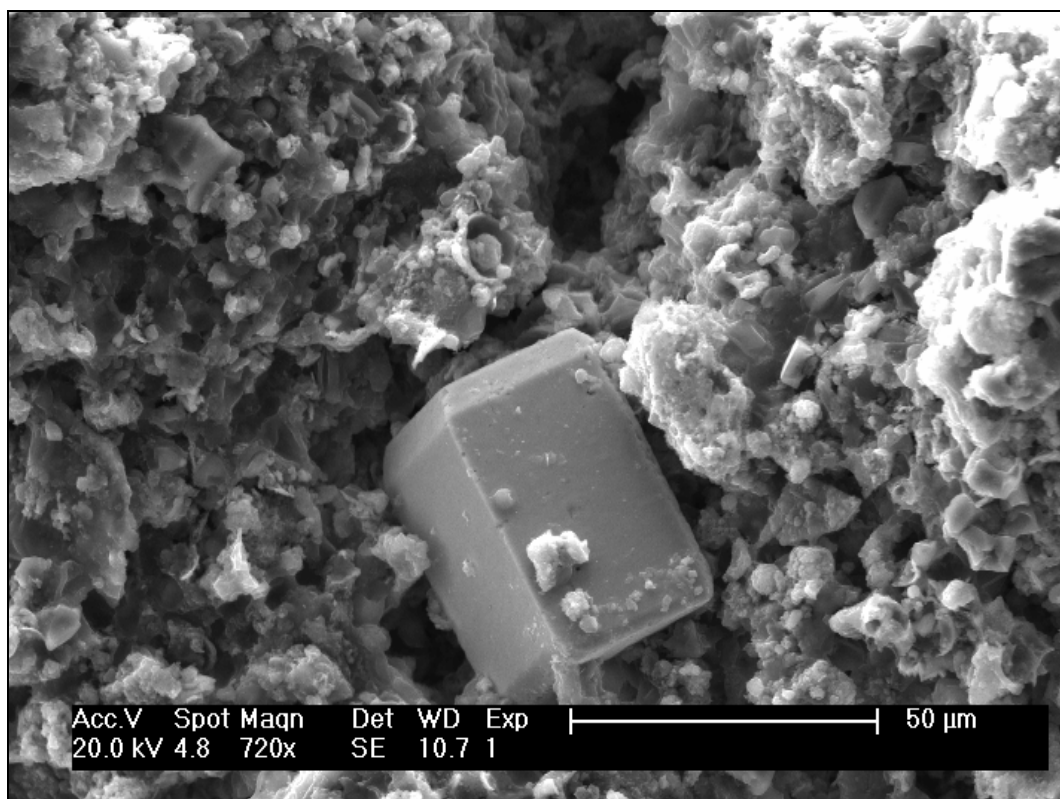


Figura 8.22: barite fotografata al SEM.

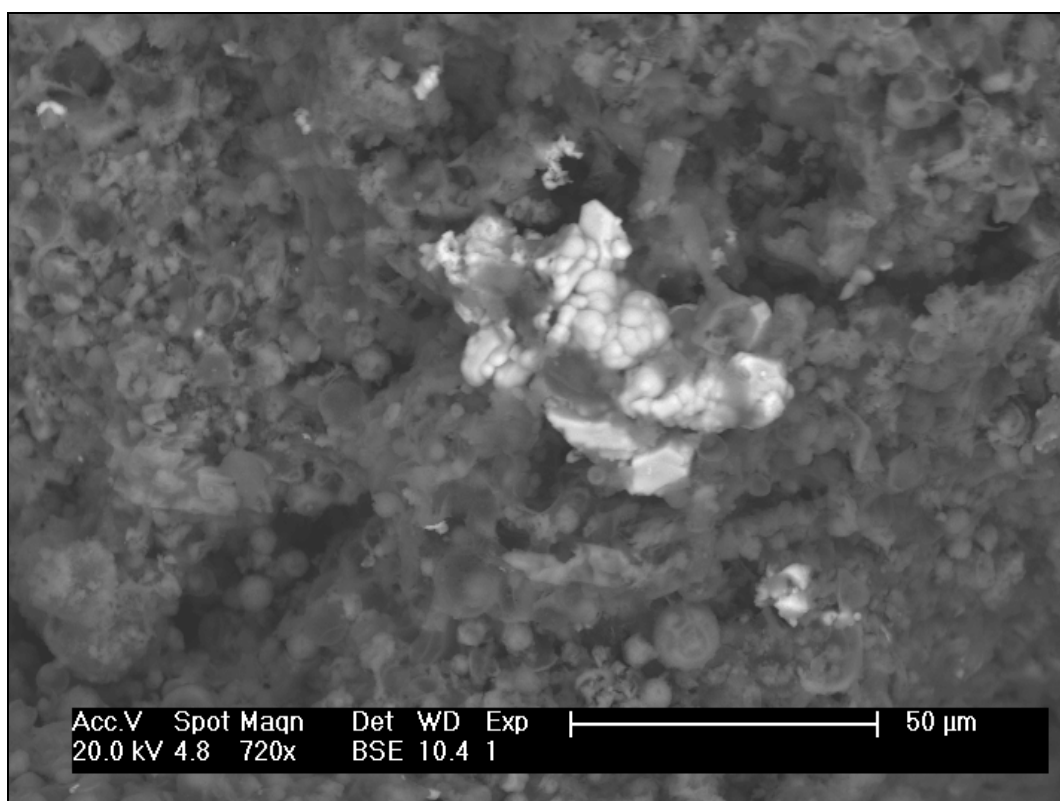


Figura 8.23: cristalli di realgar fotografati in *back scattered*.

L'analisi effettuata ha messo in evidenza come sull'alga si trovino gli stessi minerali che caratterizzano tutti i campioni, in particolare barite (fig. 8.22) perfettamente cristallina e realgar (fig. 8.23 e fig. 8.24).

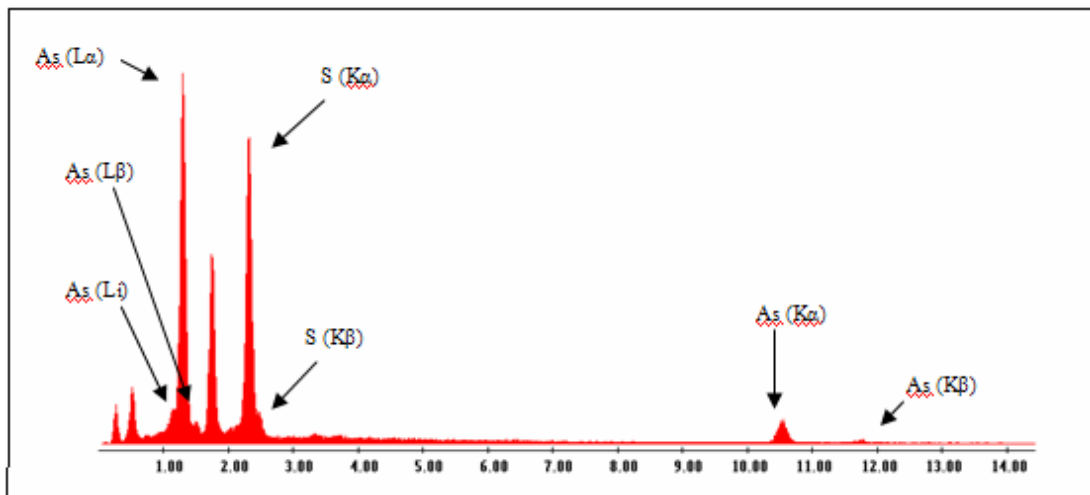


Figura 8.24: spettro continuo realizzato al SEM-EDS per il realgar.

## **Capitolo 9:**

# **DISCUSSIONE DEI DATI**

### **9.1 Relazioni tra tettonica e alterazione**

Il rilevamento effettuato permette di trarre alcune considerazioni sui rapporti esistenti tra alterazione idrotermale superficiale (AIS) e tettonica.

Come precedentemente descritto la tettonica dominante dell'area è caratterizzata dalla presenza di fratture con direzioni appenniniche ed antiappenniniche rispettivamente, ben visibili sia alla megascale (foto aeree, foto AIMA e DTM) sia alla scala dell'affioramento.

Confrontando queste direzioni con l'andamento dell'AIS si vede, come era logico aspettarsi, una stretta relazione: l'area alterata, all'interno del cratere della Solfatara è allungata in direzione appenninica parallelamente ad una delle principali fratture, stesso allungamento che presenta l'area esterna centrata sui Pisciarelli; anche le fumarole sembrano allinearsi allo stesso modo; una frattura antiappenninica invece collega la Solfatara con i Pisciarelli e in prossimità dell'intersezione di queste due grandi fratture si ritrova Bocca Grande, la principale manifestazione idrotermale di tutta l'area studiata. Sono proprio queste due fratture (riportate in fig. 9.1) che intersecandosi creano il caratteristico bordo squadrato della Solfatara.



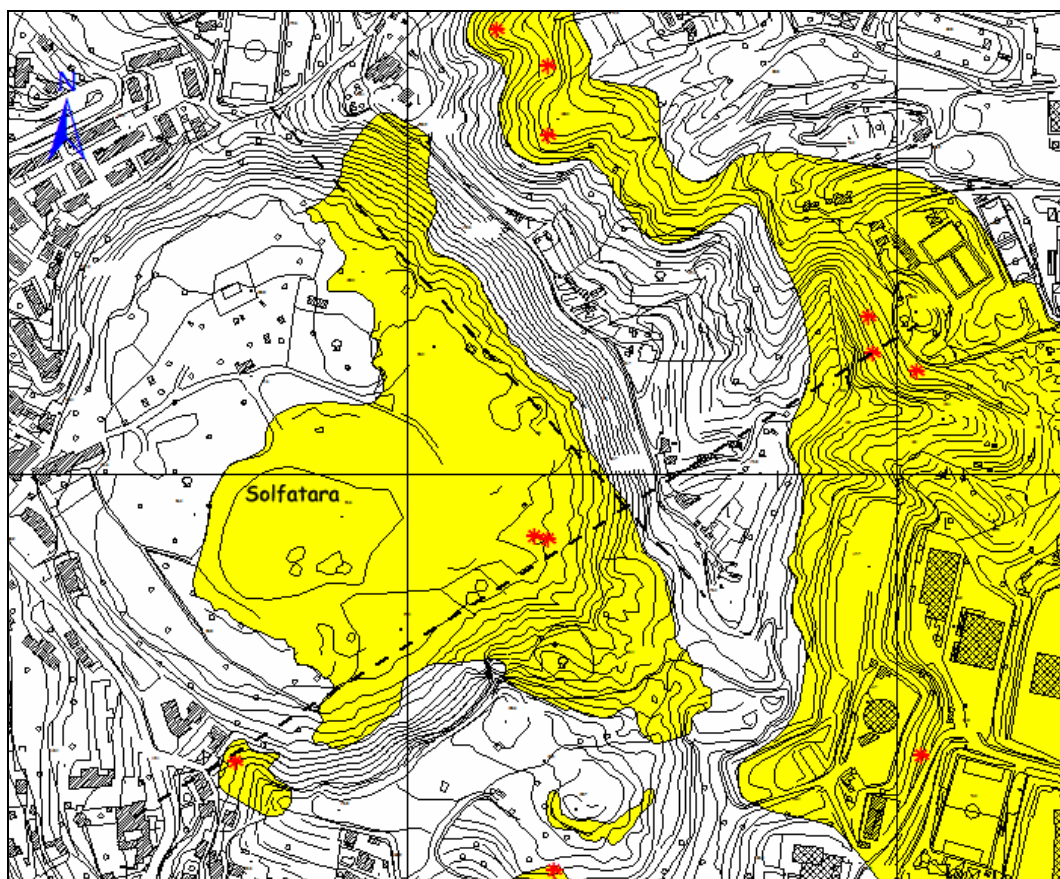


Figura 9.1: stralcio della carta dell'alterazione; in giallo l'area soggetta ad AIS, in rosso le principali fumarole; le linee nere tratteggiate corrispondono alle due principali fratture presenti nell'area. La scala della carta è circa 1:7700.

Nei capitoli precedenti abbiamo discusso dell'esistenza di zone "scure" caratterizzate da forti emissioni e il cui colore si è dimostrato derivare dalla precipitazione superficiale di zolfo criptocristallino; anche queste aree caratterizzate da forti esalazioni si allineano perfettamente con le due direzioni sopradescritte (fig. 9.2). Anche le singole zone "scure" sono allungate in direzione circa N 40, come ben visibile ad esempio per la zona più settentrionale riportata in fig. 9.2.

Per quanto finora detto, si può quindi concludere che lo sviluppo dell'alterazione viene sicuramente controllato dalla tettonica dominante dell'area che, favorendo la risalita di fluidi idrotermali in superficie, crea le condizioni necessarie alla lisciviazione delle rocce e alla deposizione di nuove paragenesi idrotermali.

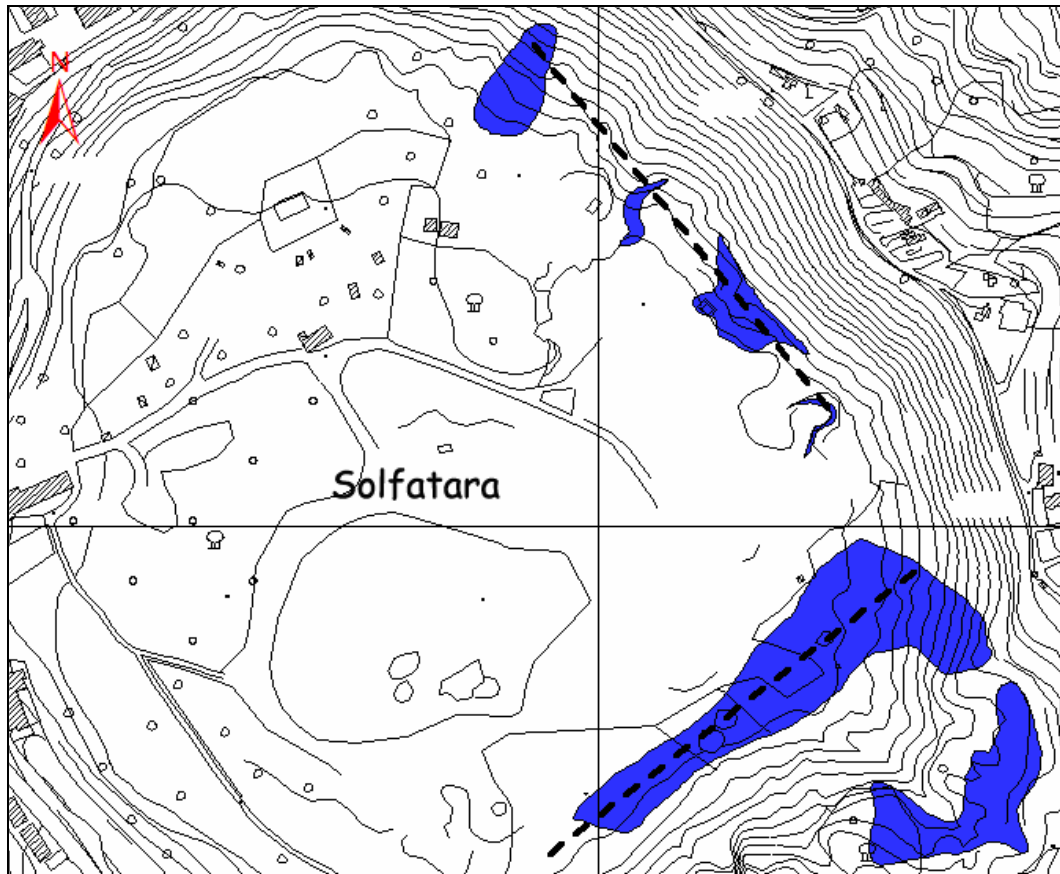


Figura 9.2: zone “scure” in blu allineate secondo le direzioni tettoniche principali. La scala della carta è circa 1:4000.

## 9.2 Facies di alterazione

Sulla base della mineralogia dei campioni analizzati sono state riconosciute tre distinte facies di alterazione: silicica, argillitica avanzata “spinta” e argillitica avanzata .

*Silicica*: questo tipo di alterazione è caratterizzato dal completo disfacimento della roccia originale; sia i diffrattogrammi XRD sia le analisi al SEM-EDS mostrano come le fasi minerali primarie siano state completamente rimosse, salvo per qualche feldspato residuale ancora visibile negli spettri.

Il prodotto di questa alterazione è una roccia (dove litoide, una sabbia dove sciolta) interamente costituita da silice amorfa e da fasi accessorie quali barite e rutilo; in alcuni campioni si trova anche zolfo nativo e pirite.



*Alunitica*: questo tipo di alterazione è caratterizzato dalla sostituzione delle fasi primarie da parte di minerali appartenenti al gruppo dell'alunite, con il termine potassico decisamente prevalente; in associazione si ritrova anche anidrite, zolfo nativo, pirite, cristobalite e silice amorfa.

*Argillitica avanzata*: questo tipo di alterazione, riscontrata peraltro in un solo campione, è caratterizzata dalla comparsa della caolinite associata ad alunite.

Alla facies silicica appartengono i campioni sol 1, sol 5, sol 7, sol 10, sol 14, sol 24, sol 27, sol 30, sol 31, sol 32, s sol 34, sol 36, bg 1, bg 2, bg 3, sc 3 e sc 3 sotto; alla facies alunitica i campioni sol 8, sol 9, sol 33, sol 35, sol 37, sol 38, sc 4, sc 6 e fango; alla facies argillitica avanzata il solo campione sol 23.

Si riporta di seguito una tabella riassuntiva.

<b>SIGLA</b>	<b>XRD</b>	<b>SEM-EDS</b>	<b>FACIES DI ALTERAZIONE</b>
sol 38	alu, ani	re	alunitica
sol 37	alu, py, si am		alunitica
sol 7	si am	ba, feld	silicica
sol 8	alu, py, ani, si am, feld		alunitica
sol 10	si am	ru, ba, feld	silicica
sol 9	alu, py	ru, ba	alunitica
sol 23	cao, alu, feld		argillitica avanzata
sol 5	si am		silicica
sol 35	s, alu, ja, cri, feld		alunitica
sol 36	s, si am		silicica
sol 34	si am	ba	silicica
sol 31	si am	ba	silicica
sol 33	alu, py, cri, hal		alunitica
sol 32	s, si am, feld		silicica
sol 14	si am	ru, ba	silicica
sol 27	si am	ru, ba	silicica
sol 24	py, si am		silicica
sol 30	si am		silicica
sol 1	si am	ba	silicica
sc 6	Alu		alunitica
bg 1	si am		silicica
sc 3	S	si am, ani	silicica
sc 4	ani, alu	py	alunitica
sc 3 sotto	si am		silicica
bg 2	si am		silicica
bg 3	Py	si am	silicica
fango	s, alu, si am		alunitica

**Tabella riassuntiva della mineralogia dei campioni ricavata da XRD e SEM-EDS con le rispettive facies di alterazione. Per le abbreviazioni dei minerali si rimanda alla tabella di paragrafo 7.4.**

### 9.3 Distribuzione spaziale dell'alterazione

La figura 9.3 mostra la distribuzione dei campioni raggruppati secondo la facies di alterazione cui sono stati attribuiti; come è ben visibile dalla figura la distribuzione dell'alterazione non segue una precisa geometria.

Il sistema idrotermale di La Fossa-Vulcano, ad esempio, mostra lo stesso grado di alterazione, ma le varie facies si trovano in sequenza; allontanandosi dalla frattura che porta in superficie il fluido idrotermale, si passa dalla silicica all'argillitica avanzata, il che corrisponde ad una progressiva neutralizzazione dei fluidi acidi dovuta all'interazione acqua-roccia e al *mixing* con acque superficiali (Fulignati et al., 1998).

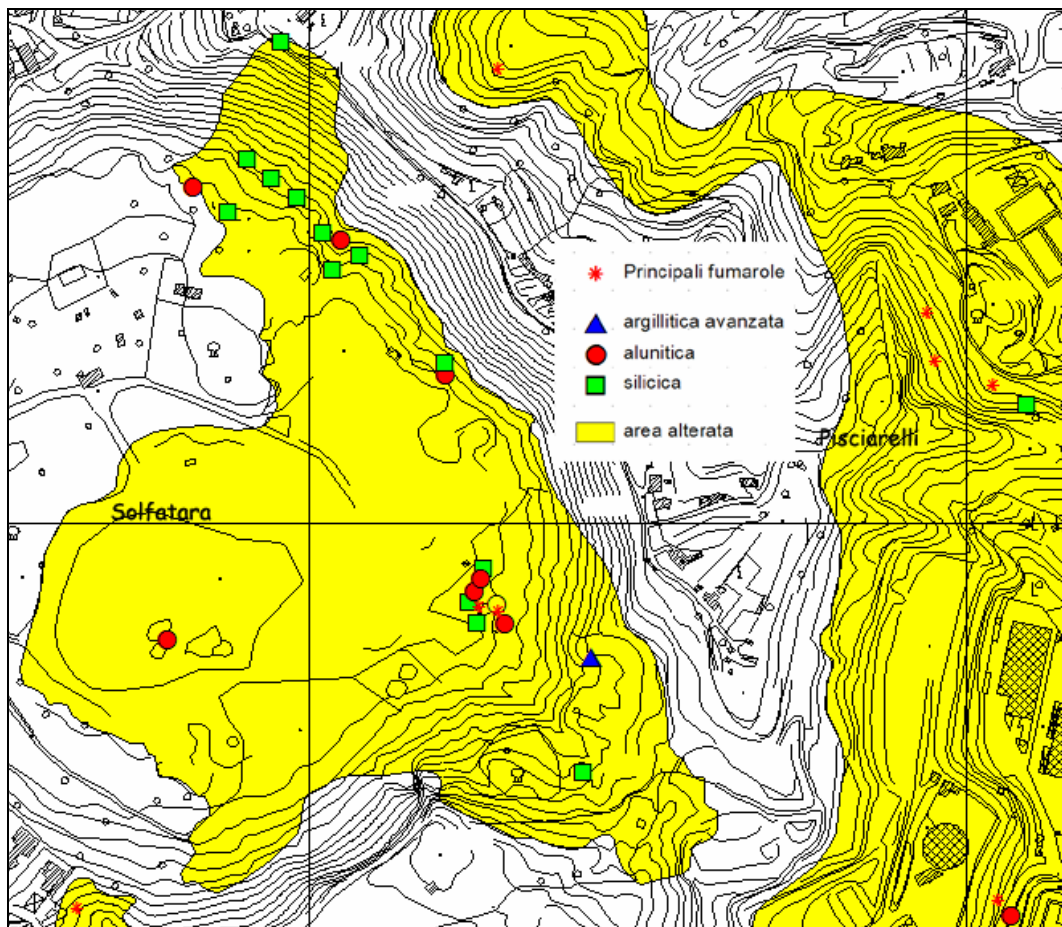


Figura 9.3: distribuzione spaziale dei campioni raggruppati per facies di alterazione. La scala della carta è circa 1:6300.

La maggior parte del cratere della Solfatarà è caratterizzata dalla facies silicica, ma, in vari punti, a questa si affianca, o addirittura si sovrappone, la facies argillitica avanzata “spinta” o alunitica, come ad esempio si può vedere in prossimità di Bocca Grande (fig. 9.4).

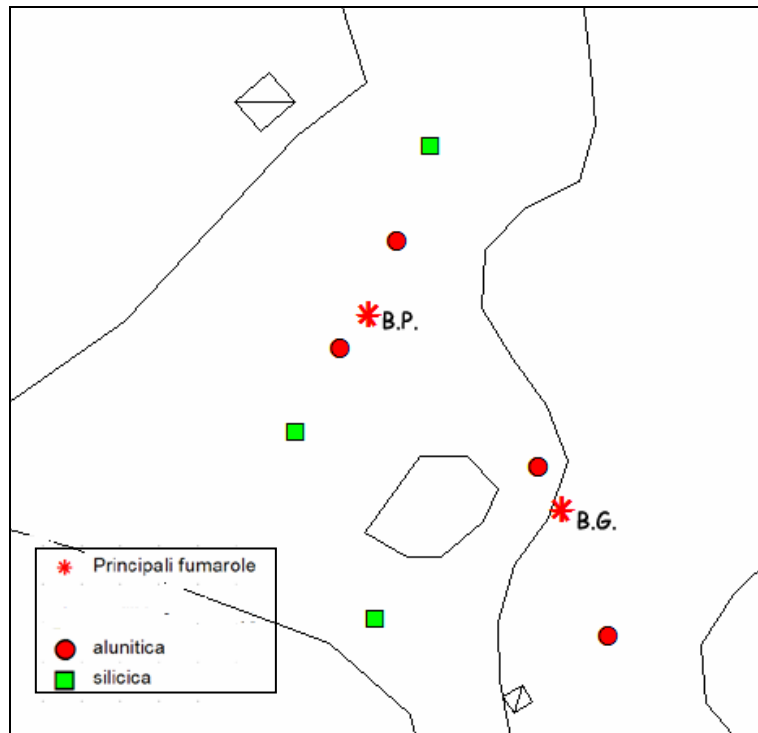


Figura 9.4: ingrandimento di figura 9.3 in prossimità di Bocca Grande (B.G.) e Bocca Piccola (B.P.). La scala della carta è circa 1:1000.

In questo caso quattro campioni presi in prossimità della frattura da cui scaturisce la fumarola, l'uno a pochi metri dall'altro, mostrano due mineralogie completamente diverse: i due campioni centrali, presi a destra e a sinistra della frattura, sono costituiti prevalentemente da alunite e appartengono quindi alla facies argillitica avanzata “spinta”; i due campioni esterni, sempre a destra e a sinistra della frattura, sono riferibili alla facies silicica.

L'area rilevata è quindi interessata da un tipo di alterazione idrotermale superficiale spinta, con la presenza della facies silicica e argillitica avanzata ma sicuramente manca una zoneografia orizzontale ben definibile.

L'esempio dei campioni in prossimità di Bocca Grande mostra anzi una situazione opposta a quanto ci si aspetterebbe, con la facies silicica esterna e l'alunitica più vicina alla frattura.

Escludendo il fatto di trovarsi in un sistema di tipo "classico", dove le diverse facies di alterazione seguono precise geometrie in correlazione alla fratturazione esistente, bisogna quindi invocare altre ipotesi che spieghino questa particolare situazione.

Come già precedentemente detto, la temperatura del cratere della Solfatara è pressoché omogenea e questo indica la mancanza di una qualsiasi relazione tra le diverse facies riscontrate e la situazione termometrica superficiale.

Una possibilità è che ci siano locali variazioni di pH nello spazio anche di pochi metri che creano situazioni puntuali in cui è stabile l'una o l'altra facies.

La genesi dell'alterazione silicica richiede pH inferiori a 2, quindi dove prevalgono alti valori dell'attività dello ione  $H^+$ , limite oltre il quale anche l'alluminio (uno degli elementi meno mobili in condizioni idrotermali) viene mobilizzato (Stoffregen, 1987). L'ossidazione dell' $H_2S$  presente nei fluidi idrotermali a contatto con l'atmosfera o con la falda superficiale ossigenata porta alla formazione di  $H_2SO_4$  che da luogo all'ambiente acido necessario per la lisciviazione degli elementi, la formazione delle alterazioni silicica o alunitica a seconda del grado di attività dello ione  $H^+$  (fig. 9.5). Dati di letteratura riportano concentrazioni dell' $H_2S$  nei fluidi delle principali fumarole della Solfatara intorno all'1% (Bolognesi et al., 1986); non si può indicare un valore unico perché la composizione nonché la portata e i rapporti isotopici dei gas della Solfatara hanno subito notevoli variazioni in concomitanza dei fenomeni bradisismici che caratterizzano quest'area; un'altra causa che crea acido solforico può esser l'ossidazione biologica dello zolfo elementare ad opera di

batteri termofili, la cui presenza è già stata segnalata da De Rosa e Gambacorta (1975; 1978).

Per valori di pH compresi tra 2 e 5 è invece stabile l'alunite, il che richiede valori dell'attività dello ione  $H^+$  più bassi e quindi condizioni meno acide.

Quanto sopradescritto implicherebbe che il sistema studiato si trova costantemente al confine del campo di stabilità tra silice e alunite (fig. 9.5); in pratica la situazione della Solfatarà potrebbe essere rappresentata dall'area rossa in figura 9.5 e le variazioni di pH di sopra descritte farebbero muovere il sistema a destra o sinistra della linea di equilibrio silice-alunite, come mostrato dalla freccia rossa; stesso discorso può essere invocato anche per spiegare il ritrovamento di un campione caratterizzato da una paragenesi idrotermale tipica della facies argillitica avanzata, dove all'alunite si associa la caolinite.

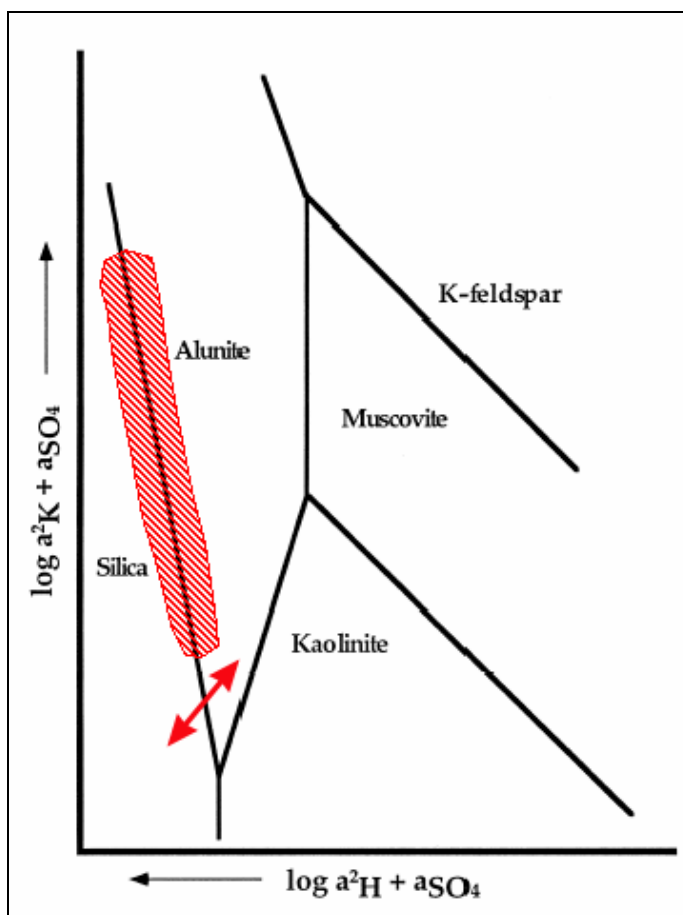


Figura 9.5: stabilità del sistema alunite-caolinite-muscovite-Kfeldspato-caolinite in funzione dell'attività di  $H_2SO_4$  e  $K_2SO_4$ ; da Hemley et al. (1969); mod.

Le variazioni di pH qui ipotizzate sono state già invocate nel lavoro di De Gennaro et al. (1980): nel loro studio questi autori hanno riscontrato l'associazione opale-alunite e valori di pH di alcune sorgenti così bassi (1.3, 1.5, 1.8, 2.5) da far escludere la possibilità di neoformazione di minerali tipo caolinite; per spiegare però l'associazione mineralogica rinvenuta in aree molto localizzate in cui ad alunite e opale si associano minime quantità di pirite e halloysite 10 Å questi autori invocano appunto locali variazioni del pH.

Variazioni così localizzate dell'acidità dell'area possono essere dovute a vari gradi di impermeabilizzazione, variazioni nel tipo di rocce attraversate o della falda attraversata, che si esplicano in un diverso grado di neutralizzazione del fluido idrotermale in risalita.

Un'altra ipotesi che può essere invocata è ammettere che esistano due sistemi distinti, uno fossile e l'altro attivo: osservando la carta di fig. 9.3 è evidente come la facies silicica sia percentualmente prevalente rispetto all'alunitica e sembra che la facies silicica sia un sottofondo sulla quale l'alunitica si è successivamente impostata; in prossimità della fumarola di Bocca Grande la presenza della facies alunitica potrebbe avvalorare l'idea che oggi i fluidi portino alla formazione di questa facies, che si sovrappone alla precedente silicica. La conferma di questa ipotesi potrebbe essere ottenuta da uno studio specifico sui rapporti geometrici esistenti tra le diverse facies, che comunque potrebbe essere di non facile realizzazione per l'alto grado di antropizzazione dell'area in questione.

La presenza di una camera magmatica e di un sistema idrotermale attivo modificano e hanno modificato nel tempo le condizioni dell'area, sia dal punto di vista dello stress sia dal punto di vista della quantità e del tipo di scarica di fluidi, come dimostrato in moltissimi lavori di letteratura: questo potrebbe spiegare il cambiamento delle condizioni che è necessario per la formazione di due sistemi diversi.



## Conclusioni

Lo studio effettuato ha permesso di cartografare l'alterazione idrotermale superficiale che ha interessato la Solfatara di Pozzuoli e le aree ad essa limitrofe. Questo lavoro è stato realizzato attraverso due campagne di rilevamento e l'analisi di foto aeree e foto AIMA.

L'area alterata copre una zona abbastanza ampia centrata sui Pisciarelli, quasi per intero il cratere della Solfatara e alcune piccole aree in prossimità del duomo dell'Olibano; l'area alterata risulta avere un'estensione complessiva di circa 0,6 Km<sup>2</sup> e interessa i prodotti delle eruzioni della Solfatara, di Astroni e, solo in minima parte, le lave del duomo dell'Olibano. La cartografia è stata successivamente riportata su supporto digitale utilizzando il *software* Arcview 3.2 ®. Per caratterizzare mineralogicamente i prodotti di alterazione sono stati raccolti dei campioni in prossimità delle principali manifestazioni fumaroliche.

L'analisi attraverso diffrattometria a raggi X integrata con microanalisi ed SEM-EDS, svolte presso il dipartimento di Scienze della Terra di Pisa, ha permesso di identificare la paragenesi idrotermale dei campioni.

Queste analisi hanno permesso di riconoscere l'esistenza di tre facies di alterazioni presenti nell'area studiata: silicica, alunitica e argillitica avanzata. la facies silicica caratterizzata dal completo disfacimento della roccia originaria e i campioni risultano costituiti praticamente sola da silice amorfa; la facies alunitica è caratterizzata dalla predominanza di alunite alla quale si associano, in misura variabile, anidrite, zolfo nativo, pirite, cristobalite e silice amorfa.

Confrontando la distribuzione areale dell'alterazione si è evidenziato come questa sia controllata dalla tettonica attiva dell'area che si manifesta attraverso la formazione di due sistemi di fratturazione, uno appenninico e l'altro antiappenninico.

Questo controllo manca invece per la distribuzione delle facies di alterazione: le diverse facies si ritrovano vicine e spesso sovrapposte.

La zoneografia dell'alterazione non segue cioè uno sviluppo orizzontale ed una evoluzione continua da una facies all'altra, ma sembra controllata da condizioni puntuali.

L'ossidazione dell' $\text{H}_2\text{S}$  presente nei fluidi idrotermali a contatto con l'atmosfera o con la falda superficiale ossigenata porta alla formazione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  che dà luogo all'ambiente acido necessario per la lisciviazione degli elementi e, a seconda del grado di attività dello ione  $\text{H}^+$ , la formazione delle alterazioni silicica, alunitica o argillitica avanzata.

In ultima analisi è stata elaborata una cartografia alla scala 1:5000 comprensiva del rilevamento geologico realizzato nella tesi a questa parallela di Filippo Fusari e dell'alterazione idrotermale superficiale (in allegato).

## APPENDICE A

### Descrizione dei campioni

**SOL 1:** materiale di alterazione bianco, non plastico, secco, freddo

**SOL 5:** materiale di alterazione bianco ricoperto da una crosta rigida grigio-scura

**SOL 7:** materiale di alterazione nero, in una zona a forte emanazioni, caldo (T=95,3°C)

**SOL 8:** materiale di alterazione nero, in una zona a forte emanazioni, caldo (T=95,9°C)

**SOL 9:** materiale di alterazione nero, in una zona a forte emanazioni, caldo (T=96°C)

**SOL 10:** materiale di alterazione grigio-chiaro, in una zona a forte emanazioni, caldo (T=95,5°C)

**SOL 14:** materiale di alterazione bianco ricoperto da una crosta gialla-scura di alghe e S, non plastico, secco

**SOL 23:** materiale di alterazione grigio-chiaro con zone arrossate, plastico, umido

**SOL 24:** materiale di alterazione nero ricoperto da una crosta grigio-scura, plastico, umido, caldo (T=96°C)

**SOL 27:** materiale di alterazione bianco ricoperto da una crosta grigio-chiara, non plastico, secco

**SOL 30:** materiale di alterazione ricoperto da una crosta grigio-chiara, non plastico, secco

**SOL 31:** materiale di alterazione grigio-chiaro ricoperto da una crosta grigio-verde, non plastico, secco, caldo (T=94,2°C)

**SOL 32:** materiale di alterazione marrone chiaro ricoperto da una crosta grigia, in profondità diventa più chiaro, caldo, secco (T=96°C)

**SOL 33:** materiale di alterazione grigio, umido, caldo (T=96,3°C)

**SOL 34:** materiale di alterazione bianco, secco, caldo (T=80,8°C)

**SOL 35:** materiale di alterazione rappresentato da una crosta di colore marrone, in un sito a forti emanazioni, caldo (T=96,1°C)

**SOL 36:** materiale di alterazione bianco ricoperto da una crosta grigia, secco, caldo (T=91,9°C)

**SOL 37:** materiale di alterazione nero con aree grigie in profondità ricoperto da una crosta scura, in un sito a fortissime esalazioni, caldo (T=95,6°C)

**SOL 38:** materiale di alterazione rappresentato da una crosta gialla-scura che diventa grigia in profondità, umido, caldo (T=95,6°C)

**FANGO:** materiale di alterazione raccolto nella Fangaia, caldo (T=93,7°C)

**SC 3:** materiale di alterazione materiale di alterazione grigio, plastico, umido, caldo, superficiale

**SC 3 Sotto:** materiale di alterazione grigio scuro, plastico, umido, caldo, circa 20 cm sotto la superficie

**SC 4:** materiale di alterazione scuro, plastico, umido, caldo, in un sito a forte manifestazioni

**SC 6:** materiale di alterazione grigio, plastico, umido

**BG 1:** materiale di alterazione scuro, caldo, in prossimità di Bocca Grande, superficiale

**BG 2:** materiale di alterazione bianco, caldo in prossimità di Bocca Grande, circa 15 cm sotto la superficie

**BG 3:** materiale di alterazione scuro, caldo, in prossimità di Bocca Grande, circa 30 cm sotto la superficie

## APPENDICE B

<b>Num. misura</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Num. misura</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Num. misura</b>	<b>Temp. (°C)</b>
1	94,3	35	55,3	69	81,2
2	90,0	36	58,5	70	95,0
3	94,8	37	55,9	71	93,4
4	95,5	38	46,6	72	93,2
5	95,7	39	63,5	73	94,5
6	95,6	40	82,7	74	95,0
7	95,6	41	80,3	75	95,3
8	93,3	42	77,8	76	75,3
9	95,5	43	79,4	77	79,2
10	94,3	44	90,8	78	74,3
11	96,1	45	93,7	79	53,4
12	46,6	46	95,4	80	81,0
13	61,6	47	91,6	81	84,0
14	71,5	48	77,5	82	87,5
15	81,3	49	88,7	83	86,0
16	80,5	50	88,6	84	81,5
17	89,3	51	85,2	85	88,8
18	87,0	52	70,3	86	78,8
19	91,7	53	59,8	87	66,8
20	83,5	54	68,1	88	91,2
21	76,8	55	67,2	89	65,2
22	95,3	56	74,3	90	52,5
23	96,0	57	85,4	91	50,8
24	84,0	58	79,5	92	86,5
25	81,3	59	61,8	93	87,5
26	64,5	60	67,8	94	89,8
27	66,9	61	55,6	95	92,7
28	69,3	62	88,4	96	88,5
29	66,9	63	87,3	97	93,1
30	66,3	64	58,7	98	81,4
31	66,3	65	57,4	99	94,3
32	53,8	66	80,4	100	94,7
33	46,8	67	92,2	101	89,4
34	43,0	68	92,5	102	92,5

<b>Num. misura</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Num. misura</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Num. misura</b>	<b>Temp. (°C)</b>
103	88,4	95,4	171	94,3	103
104	95,2	96,0	172	95,6	104
105	88,4	69,5	173	93,2	105
106	94,6	76,7	174	93,6	106
107	93,5	56,7	175	91,6	107
108	93,6	46,5	176	95,6	108
109	88,1	68,7	177	95,6	109
110	89,2	79,6	178	96,6	110
111	94,9	91,7	179	95,8	111
112	92,8	88,3	180	95,5	112
113	70,5	74,8	181	92,2	113
114	61,8	76,8	182	94,3	114
115	56,7	86,5	183	93,5	115
116	69,9	94,1	184	89,9	116
117	69,7	94,6	185	87,5	117
118	76,5	95,5	186	94,6	118
119	93,8	94,6	187	66,2	119
120	92,9	95,9	188	86,3	120
121	64,7	94,3	189	87,8	121
122	93,7	95,8	190	92,3	122
123	94,7	96,1	191	85,9	123
124	94,8	95,4	192	87,3	124
125	95,3	95,5	193	70,7	125
126	91,3	95,6	194	65,1	126
127	95,3	96,1	195	35,5	127
128	96,2	94,3	196	42,7	128
129	95,5	40,8	197	91,6	129
130	95,8	84,7	198	95,7	130
131	95,7	93,7	199	90,3	131
132	92,5	95,5	200	92,4	132
133	95,3	94,6	201	94,5	133
134	95,7	82,6	202	93,8	134
135	93,7	58,5	203	96,1	135
136	95,5	94,8	204	95,6	136

<b>Num. misura</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Num. misura</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Num. misura</b>	<b>Temp. (°C)</b>
205	89,6	239	307	76,8	205
206	95,2	240	308	61,9	206
207	92,3	241	309	94,6	207
208	94,7	242	310	92,6	208
209	90,5	243	311	95,0	209
210	96,2	244	312	95,5	210
211	75,2	245	313	95,8	211
212	96,0	246	314	95,7	212
213	96,1	247	315	92,6	213
214	97,3	248	316	95,9	214
215	95,4	249	317	94,9	215
216	95,0	250	318	95,3	216
217	96,3	251	319	95,9	217
218	96,2	252	320	96,0	218
219	96,8	253	321	96,0	219
220	95,5	254	322	95,5	220
221	87,2	255	323	96,1	221
222	84,7	256	324	95,5	222
223	78,8	257	325	96,0	223
224	96,2	258	326	95,9	224
225	96,0	259	327	93,7	225
226	93,5	260	328	77,5	226
227	42,3	261	329	91,0	227
228	74,1	262	330	62,3	228
229	80,8	263	331	62,5	229
230	95,6	264	332	69,3	230
231	93,4	265	333	63,2	231
232	83,5	266	334	28,3	232
233	82,0	267	335	52,7	233
234	86,1	268	336	25,8	234
235	94,7	269	337	93,2	235
236	93,7	270	338	57,9	236
237	44,7	271	339	43,1	237
238	84,6	272	340	70,5	238



<b>Num. misura</b>	<b>Temp. (°C)</b>
341	64,7
342	67,1
343	95,7
344	93,3
345	96,5
346	92,3
347	25,7
348	31,6
349	30,8
350	43,0
351	23,7
352	45,4
353	69,7
354	95,1
355	94,2
356	94,9
357	87,0
358	95,4
359	84,0
360	71,3
361	95,3
362	94,5
363	68,3
364	76,0
365	93,7

## APPENDICE C

Il *kriging* è un metodo di *gridding* geostatistico che produce mappe da dati spaziali irregolari: questo processo crea degli andamenti a partire da dati discontinui, così che, per esempio, i punti di massimo possano essere collegati da isolinee anziché rimanere isolati.

La mappa prodotta con questo metodo di *gridding*, rispetto agli altri proposti dal *software*, è quella che meglio rappresenta la particolare situazione studiata.

Di seguito viene riportato il *gridding report* con tutti i particolari del metodo.

---

### Gridding Report

---

Thu Dec 04 15:13:08 2003  
Elapsed time for gridding: 5.32 seconds

#### Data Source

Source Data File Name: C:\Salvataggio24giugno\tempcarta.dat  
X Column: D  
Y Column: E  
Z Column: C

#### Data Counts

Active Data: 365  
Original Data: 365  
Excluded Data: 0  
Deleted Duplicates: 0  
Retained Duplicates: 0  
Artificial Data: 0  
Superseded Data: 0

## Univariate Statistics

	X	Y	Z
Minimum:	2447242.73789	4519814.09989	23.7
25%-tile:	2447347.8982	4519977.88927	76
Median:	2447437.85127	4520012.06358	91.2
75%-tile:	2447518.16473	4520051.53991	95.2
Maximum:	2447652.75866	4520285.26449	97.3
Midrange:	2447447.748275	4520049.68219	60.5
Range:	410.02076999983	471.16459999979	73.6
Interquartile Range:	170.26652999967	73.650639999658	19.2
Median Abs. Deviation:	87.203410000075	36.923969999887	4.5
Mean:	2447436.3239162	4520029.5571528	83.271232876712
Trim Mean (10%):	2447435.3226937	4520027.154317	85.063829787234
Standard Deviation:	109.94097017606	109.86441254418	16.259888282924
Variance:	12087.016923254	12070.189143678	264.38396697317
Coef. of Variation:			0.1952641713255
Coef. of Skewness:			-1.505853703143

## Inter-Variable Correlation

	X	Y	Z
X:	1.000	-0.052	0.241
Y:		1.000	0.012
Z:			1.000

## Inter-Variable Covariance

	X	Y	Z
X:	12087.016923254	-627.11572502915	430.5627558246
Y:		12070.189143678	21.270758501536
Z:			264.38396697317

## Planar Regression: $Z = AX + BY + C$

### Fitted Parameters

	A	B	C
Parameter Value:	0.000309790710075634.6483233932822E-005		
885.02721583504			
Standard Error:	0.000712714024998070.000713211332270863744.2030013208		

### Inter-Parameter Correlations

	A	B	C
A:	1.000	-0.052	-0.511
B:		1.000	0.885
C:			1.000

#### ANOVA Table

Source	df	Sum of Squares	Mean Square	F
Regression:	2	54.493614347652	27.246807173826	0.10227
Residual:	362	96445.654330861	266.42445947752	
Total:	364	96500.147945209		

Coefficient of Multiple Determination (R<sup>2</sup>): 0.00056469980106755

### Nearest Neighbor Statistics

	Separation	Delta Z
Minimum:	0.19480000045151	0
25%-tile:	5.0045829183709	1.2
Median:	9.5007654667671	4.1
75%-tile:	9.9999916914811	11.4
Maximum:	51.11098654185	54.7
Midrange:	25.652893271151	27.35
Range:	50.916186541398	54.7
Interquartile Range:	4.9954087731103	10.2
Median Abs. Deviation:	0.49923482190677	3.5
Mean:	10.744001137833	8.2032876712329
Trim Mean (10%):	9.7958180373036	6.9288753799392
Standard Deviation:	7.2470872567234	10.279285734846
Variance:	52.520273706563	105.66371521862
Coef. of Variation:	0.67452405893778	1.2530690312
Coef. of Skewness:	2.4592818950936	1.9759998307446
Root Mean Square:	12.95970038837	13.151336199627
Mean Square:	167.95383415633	172.95764383562

#### Complete Spatial Randomness

Lambda:	0.0018893584243617
Clark and Evans:	0.93401363992144
Skellam:	727.74127925525

### Exclusion Filtering

Exclusion Filter String: Not In Use

### Duplicate Filtering

Duplicate Points to Keep: First  
X Duplicate Tolerance: 4.8E-005  
Y Duplicate Tolerance: 5.6E-005

No duplicate data were found.

## Breakline Filtering

Breakline Filtering: Not In Use

## Gridding Rules

Gridding Method: Kriging  
Kriging Type: Point

Polynomial Drift Order: 0  
Kriging std. deviation grid: no

### Semi-Variogram Model

Component Type: Linear  
Anisotropy Angle: 0  
Anisotropy Ratio: 1  
Variogram Slope: 1

### Search Parameters

Search Ellipse Radius #1: 312  
Search Ellipse Radius #2: 312  
Search Ellipse Angle: 0

Number of Search Sectors: 4  
Maximum Data Per Sector: 16  
Maximum Empty Sectors: 3

Minimum Data: 8  
Maximum Data: 64

## Output Grid

Grid File Name: C:\Salvataggio24giugno\tempcarta.grd  
Grid Size: 100 rows x 87 columns  
Total Nodes: 8700  
Filled Nodes: 8700  
Blanked Nodes: 0

### Grid Geometry

X Minimum: 2447242.737  
X Maximum: 2447652.759  
X Spacing: 4.7676976744172

Y Minimum: 4519814.099  
Y Maximum: 4520285.265  
Y Spacing: 4.7592525252451

### Grid Statistics

Z Minimum: 16.667992460943  
Z 25%-tile: 57.320326059252

Z Median:	74.824115233761
Z 75%-tile:	89.860619101418
Z Maximum:	98.697389184619
Z Midrange:	57.682690822781
Z Range:	82.029396723677
Z Interquartile Range:	32.540293042166
Z Median Abs. Deviation:	15.86559660302
Z Mean:	71.720370300827
Z Trim Mean (10%):	73.068144147787
Z Standard Deviation:	19.915652823998
Z Variance:	396.63322740602
Z Coef. of Variation:	0.27768474619502
Z Coef. of Skewness:	-0.71321162779801
Z Root Mean Square:	74.434163819403
Z Mean Square:	5540.4447434938

## Ringraziamenti

Il primo e doveroso ringraziamento va al prof. Alessandro Sbrana che mi ha dato l'opportunità di svolgere questa tesi.

Altrettanto sentito ringraziamento va ai collaboratori del professore, che con pazienza mi hanno seguito durante tutte le fasi del lavoro: il dott. Paolo Fulignati, il dott. Walter Luperini, il dott. Geoffrey Giudetti e Marco Vietina.

Ringrazio la dott. Paola Marianelli per la preziosa revisione del lavoro.

Un profondo ringraziamento al prof. Leonardo Leoni per il prezioso aiuto nell'interpretazione dei diffrattogrammi.

Per la totale disponibilità e l'aiuto durante le analisi XRD un grazie a Guelfi e Gini; a Franco per l'assistenza durante le analisi al SEM-EDS.

Fatti questi doverosi ringraziamenti voglio ringraziare altre persone, amici veri a cui devo tutta la mia riconoscenza.

Innanzitutto Pippo, collega di tesi e compagno d'avventura, grazie al quale sono riuscito a vedere la fine di questo lavoro: senza di lui tutto sarebbe stato molto più difficile.

Anni fa ho conosciuto una serie di persone con le quali ho instaurato qualcosa più di un'amicizia; insieme abbiamo condiviso non solo i patemi di una tesi ma anche esami, escursioni, cene e quant'altro; anche e soprattutto grazie a loro sono arrivato alla fine di quest'avventura.

E allora grazie Laura e Marco, Carlo, Andrea, Maurizio, Massimo, Luca, Christian.

Prima di tutto e di tutti ringrazio però mia madre, mio padre, mio fratello e mio nonno che mi hanno permesso di fare tutto quello che ho fatto, mi hanno sopportato e aiutato, sempre. Grazie.

## Bibliografia

- Alessio M., Bella F., Improta S., Belluomini G., Cortesi C., Turi B. (1971): *University of Rome Carbon-14 dates IX*. Radiocarbon 13, 395-411.
- Alessio M., Bella F., Improta S., Belluomini G., Cortesi C., Turi B. (1973): *University of Rome Carbon-14 dates X*. Radiocarbon 15, 165-178.
- Allard P., Maiorani A., Tedesco D., Cortecchi G., Turi B. (1991): *Isotopic study of the origin of sulfur and carbon in Solfatarata fumaroles, Campi Flegrei caldera*. J. Volcanol. Geotherm. Res. 48,139-159.
- Antrodocchia E., Cioni R., Chiodini G., Gagliardi R., Marini L. (1985): *Geochemical temperatures of the thermal waters of Phlegrean Fields (Naples, Italy)*. 1985 GRC Int. Symp. on Geoth. Energy, August 26-30, 1985, Hawaii.
- Appleton J.D. (1972): *Petrogenesis of Roccamonfina Volcano, Roman region, Italy*. J. Petrol., 13, 425-456.
- Armienti P., Barberi F., Bizouard H., Clocchiatti R., Innocenti F., Metrich N., Rosi M., Sbrana A. (1983): *The Phlegrean Fields: Magma evolution within a shallow chamber*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 17, 289.
- Baldi P., Cameli G.M., D'Argenio B., Olivieri Del Castello A., Pescatore T., Puxeddu L., Rossi A., Toro B. (1976): *Geothermal research in Western Campania (Southern Italy): a revised interpretation of the Qualiano-Parete structure*. In: Proc. Congr. Thermal Waters Geotherm. Energy Volc. Medit. Area, Athenes.
- Baldi P., Ferrara G.C., Panichi C. (1975): *Geothermal research in western Campania (Southern Italy): Chemical and Isotopic Studies of Thermal Fluids in the Campi Flegrei*. Proc. 2nd U.N. Symp. On the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, 1, 687-697.
- Barberi F. (1996): *Eruzioni vulcaniche*. Quaderni de 'Le scienze' n° 93.
- Barberi, F., Cassano E., La Torre P., Sbrana A. (1991): *Structural evolution of Campi Flegrei caldera in light of volcanological and geophysical data*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 48 (1-2), 33-49.



- Barberi F., Innocenti F., Lirer L., Munno R., Pescatore T., Santacroce R. (1978): *The Campanian Ignimbrite: a major prehistoric eruption in the Neapolitan area (Italy)*. Bull. Volcanol., 41, 1-22.
- Berger B. R. & Henley R. W. (1989): *Advances in the understanding of epithermal gold-silver deposits, with special reference to the western United States*. Econ. Geol. Mon., 6, 405-423.
- Bolognesi L., Noto P., Nuti S. (1986): *Studio chimico ed isotopico della Solfatarata di Pozzuoli: ipotesi sull'origine e sulle temperature profonde dei fluidi*. Rend. Soc. It. Mineral. Petrol., 41 (2), 281-295.
- Bonham H. F. (1986): *Models for volcanic-hosted epithermal precious-metal deposits: A review*. Internat. Volcanol. Cong. Hamilton, New Zeland, Feb. 1986, Symposium V, Proc., 13-17.
- Bonito M. (1691): *Terra tremante o vero continuatione de' tremuoti*. Napoli.
- Brimhall G. H. & Ghiorso M. S. (1983): *Origin and ore-forming consequences of the advanced argillic alteration process in hypogene environments by magmatic gas contaminations of meteoric fluids*. Econ. Geol., 78, 73-90.
- Burnham C. W. & Ohmoto H. (1980): *Late stage processes of felsic magmatism*. In: Ishihara S, Takenouchi S (eds) *Granitic magmatism and related mineralisation*. Soc. Min. Geol. Jpn, 8, 1-11.
- Cameli G. M., Puxeddu M., Rendina M., Rossi A., Squarci P., Taffi L. (1975): *Geothermal Research in Western Campania (Southern Italy). Geological and Geophysical Results*. Proc. 2th Geothermal Symposium, St. Francisco.
- Capaldi G., Gasparini P., Moauro A., Salvia E., Travaglione O. (1972): *Rare Earth Abundances in Alkaline Volcanic Rocks from Campania, South Italy*. Earth Planet Sc. Lett., 17, 247-257.
- Carrara E., Iacobucci F., Pinna E., Rapolla A. (1973): *Gravity and magnetic survey of the Campanian volcanic area, Southern Italy*. Boll. Geof. Teor Appl. XV (57), 39-51.
- Cassignol C. & Gillot P.Y. (1982): *Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating: experimental ground work and application*. Odin, G.S. (Ed.), *Numerical Dating in Stratigraphy*. Wiley, New York, 160 pp.

- Chiodini, G., Cioni, R., Magro, G., Marini, L., Panichi, C., Raco, B., Russo M. (1996): *Phlegrean Fields and Vesuvius: Gas and water geochemistry*. Acta Vulcanol., 8, 129-138.
- Chiodini G., Frondini F., Cardellini C., Granieri D., Marini L., Ventura G. (2001): *CO<sub>2</sub> degassing and energy release at Solfatara volcano, Campi Flegrei, Italy*. J. Geoph. Res., 106, 16213-16221.
- Chiodini G. & Marini L. (1998): *Hydrothermal gas equilibria: The H<sub>2</sub>O H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-CO-CH<sub>4</sub> system*. Geochim. Cosmochim. Acta, 62, 2637-2687.
- Cioni R., Corazza E., Marini L. (1984): *Gas steam ratio as indicator of heat transfer at Solfatara fumaroles, Phlegraean Fields (Italy)*. Bull. Volcanol., 47, 295-302.
- Civetta L., Carluccio E., Innocenti F., Sbrana A., Taddeucci G. (1991): *Magma chamber evolution under Phlegraean Fields during the last 10 ka: trace element and isotope data*. Eur. J. Mineral., 3, 415-428.
- Civetta L., Orsi G., Pappalardo L., Fisher R.V., Heiken G.H., Ort M. (1997): *Geochemical zoning, mixing, eruptive dynamics and depositional processes - the Campanian Ignimbrite, Campi Flegrei, Italy*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 75, 183-219.
- Cortecci G., Noto P., Panichi C. (1978): *Environmental isotopic study of the Campi Flegrei (Naples, Italy) geothermal field*. J. Hydrol., 36, 143-159.
- Cox H. G., Hawkesworth C. J., O'Nions R. K., Appleton J. D. (1976): *Isotopic evidence for the derivation of Some Roman Region Volcanics from Anomalously Enriched Mantle*. Contrib. Mineral. Petrol., 56, 173-180.
- D'Amico C., Innocenti F., Sassi F. P. (1989): *Magmatismo e Metamorfismo*. UTET (Ed.).
- De Gennaro M., Franco E., Stanzone D. (1980): *Le alterazioni ad opera dei fluidi termali alla Solfatara di Pozzuoli (Napoli) mineralogia e geochimica*. Period. Mineral., 49, 5-22.
- Deino A. L., Orsi G., de Vita S., Piochi M. (2004): *The age of the Neapolitan Yellow Tuff caldera-forming eruption (Campi Flegrei caldera - Italy) assessed by <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar dating method*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 133, 157-170.

- Delibrias G. (1969): *Datation par la methode du carbone 14 de l'Astroni, volcan des Champs Phlegreens (Campanie)*. Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie D: Sciences Naturelles, 269(21), 2070-2071.
- Dell'Erba L. (1892): *Considerazioni sulla genesi del Piperno*. Atti Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli, 5, 1-22.
- Dellino P., Isaia R., La Volpe L., Orsi G. (2004): *Interaction between particles transported by fallout and surge in the deposits of the Agnano-Monte Spina eruption (Campi Flegrei, Southern Italy)*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 133, 193-210.
- De Rosa M. & Gambacorta A. (1975): *Quale è la temperatura massima per la vita sul nostro pianeta?* Le scienze, 80, 74-81.
- De Rosa M. & Gambacorta A. (1978): *Adattamenti biochimici alla temperatura*. Le scienze, 120, 78-89.
- de Vita S., Orsi G., Civetta L., Carandente A., D'Antonio M., Di Cesare T., Di Vito M., Fisher, R.V., Isaia R., Marotta E., Ort M., Pappalardo L., Piochi M., Southon J. (1999): *The Agnano-Monte Spina eruption (4.1 ka) in the resurgent, nested Campi Flegrei caldera (Italy)*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 91, 269-301.
- Di Girolamo P. (1970): *Differenziazione gravitativa e curve isochimiche nella "Ignimbrite Campana" (Tufo Grigio Campano Auct.)*. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 26, 1-45.
- Di Girolamo P. (1968): *Petrografia dei tufi Campani: il processo di Pipernitizzazione (tufo → tufo tufo pipernoide → piperno)*. Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli, 5, 4-25.
- Di Girolamo P., Ghiara M. R., Lirer L., Munno R., Rolandi G., Stanzione D. (1984): *Vulcanologia e petrologia dei Campi Flegrei*. Boll. Soc. Geol. It., 103, 349-413.
- Di Filippo G., Lirer L., Maraffi S., Captano M. (1991): *L'eruzione di Astroni nell'attività recente dei Campi Flegrei*. Boll. Soc. Geol. It., 110, 309-331.
- Di Vito M.A., Isaia R., Orsi G., Southon J., de Vita S., D'Antonio M., Pappalardo L., Piochi M. (1999): *Volcanism and deformation since 12,000 years at the Campi Flegrei caldera (Italy)*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 91, 221-246.

- Elder J. W. (1966): *Heat and mass transfer in the earth-hydrothermal systems* In: DSIR Bulletin.
- Elder J. (1981): *Geothermal Systems*. Academic Press, London.
- Ellis A. J. & Mahon W. A. J. (1977): *Geochemistry and geothermal systems*. New York, Academic Press, 392 pp.
- Ferrucci F., Gaudiosi G., Pino N.A., Luongo G., Hirn A., Mirabile L. (1989): *Seismic detection of a major moho upheaval beneath the Campanian Volcanic Area (Naples, Southern Italy)*. Geophys. Res. Lett. 16, 1317-1320.
- Fisher R. V., Orsi G., Ort M., Heiken G. (1993): *Mobility of large-volume pyroclastic flow – emplacement of the Campanian Ignimbrite, Italy*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 91, 361-379.
- Heald P., Foley N. K., Hayba D. O. (1987): *Comparative Anatomy of Volcanic-Hosted Epithermal Deposits: Acid-Sulfate and Adularia Sericite Types*. Econ. Geol., 82, 1-26.
- Hedenquist J. W. (1987): *Mineralization associated with volcanic-related hydrothermal system in the circum-Pacific basin*. Circum-Pacific Energy and Mineral Resources Conf., 4<sup>th</sup>, Singapore, Trans., 513-524.
- Hedenquist J. W. & Browne P. R. L. (1989): *The evolution of the Waiotapu geothermal system, New Zeland, based on the chemical and isotopic composition of its fluids, minerals and rocks*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 53, 2235-2257.
- Hedenquist J. W. & Lowenstern J. B. (1994): *The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits*. Nature, 370, 519-526.
- Hemley J. J., Hostetler P. B., Gude A. J., Mountjoy W. T. (1969): *Some stability relations of alunite*. Econ. Geol., 59, 538-569.
- Henley R. W. & Ellis A. J. (1983): *Geothermal systems ancient and modern: a geological review*. Earth Sci. Rev., 19, 1-50.
- Ippolito F., Ortolani F., Russo M. (1973): *Struttura marginale tirrenica dell'Appennino Campano: reinterpretazione di dati di antiche ricerche di idrocarburi*. Mem. Soc. Geol. It., 12, 227.
- Isaia R., D'Antonio M., Dell'Erba F., Di Vito M., Orsi G. (2004): *The Astroni volcano: the only example of closely spaced eruptions in the same vent area*

- during the recent history of the Campi Flegrei caldera (Italy). *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 133, 171-191.
- Lirer L., Luongo G., Scandone R. (1987): *On the volcanological evolution of Campi Flegrei*. *EOS Trans. AGU*, 68, 226-234.
- Lirer L. & Munno R. (1975): *Il Tufo Giallo Napoletano (Campi Flegrei)*. *Period. Mineral.*, 44, 103-118.
- Lirer L., Rolandi G., Rubin M. (1991): *<sup>14</sup>C age of the "Museum Breccia" (Campi Flegrei) and its relevance for the origin of the Campanian Ignimbrite*. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 48, 223-227.
- Marinelli G. (1966): *On the genesis of some magmas of typical Mediterranean (potassic) suite*. *Bull. Volcanol.*, 29, 113-140.
- Mazor E. (1975): *The atmospheric noble gases as potential multitracers in geothermal prospection and steam production studies*. In: U. N. Symp. Dev. Use Geotherm. Resour., Abstr., Issue 2.
- Meyer C. & Hemley J. J. (1967): *Wall rock alteration*. In: Barnes H L (ed) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 1<sup>st</sup> edn. Holt Rinehart & Winston, New York, 166-235.
- Nuti S., Caprai A., Noto P. (1985): *Hypothesis on the origin of steam and on the deep temperatures of the fluids of Pozzuoli Solfatara (Campania, Italy)*. 1985 GRC Int. Symp. On Geoth. Energy, August 26-30, 1985, Hawaii.
- Orsi, G. Civetta L., D'Antonio M., Di Girolamo P., Piochi M., (1995): *Step-filling and development of a three-layers magma chamber: the Neapolitan Yellow Tuff case history*. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 67, 291-312.
- Orsi G., D'Antonio M., de Vita S., Gallo G. (1992): *The Neapolitan Yellow Tuff, a large-magnitude trachytic phreatoplinian eruption: eruptive dynamics, magma withdrawal and caldera collapse*. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 53, 275-287.
- Orsi G., De Vita S., Di Vito M. (1996): *The restless, resurgent Campi Flegrei nested caldera (Italy): constraints on its evolution and configuration*. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 74, 179-214.
- Orsi G., Gallo G., Zanchi A. (1991): *Simple shearing block resurgence in caldera depressions. A model from Pantelleria and Ischia*. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 47,1-11.

- Orsi G. & Scarpati C. (1989): *Stratigrafia e dinamica eruttiva del Tufo Giallo Napoletano*. Boll. GNV, 2, 917-930.
- Ortolani F. & Aprile F. (1978): *Nuovi dati sulla struttura profonda della Piana Campana a sud-est del fiume Volturno*. Boll. Soc. Geol. It., 97, 591-608.
- Panichi C. & Volpi G. (1999): *Hydrogen, oxygen and carbon isotope ratios of Solfatara fumaroles (Phlegraean Fields, Italy): further insight into source processes*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 91, 321-328.
- Pappalardo L., Civetta L., D'Antonio M., Deino A., Di Vito M, G. Orsi G., Carandente A., de Vita S. R. Isaia R., Piochi M. (1999): *Chemical and Sr-isotopical evolution of the Phlegraean magmatic system before the Campanian Ignimbrite and the Neapolitan Yellow Tuff eruptions*.
- Orsi G., Gallo G., Zanchi A. (1991): *Simple shearing block resurgence in caldera depressions. A model from Pantelleria and Ischia*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 91, 141-166
- Parker R. L. (1962): *Isomorphous Substitution in Natural and Synthetic Alunite*. Am. Miner., 47, 127-136.
- Perrotta A., Scarpati C. (1994): *The dynamics of the Breccia Museo eruption (Campi Flegrei, Italy) and the significance of spatter clasts associated with lithic breccias*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 59, 335-355.
- Pirayno E. (1992) *Hydrothermal mineral deposits. Principles and fundamental concepts for the exploration geologist*. Springer-Verlag, Berlin.
- Rittmann A. (1950): *Sintesi geologica dei Campi Flegrei*. Boll. Soc. Geol. It., 69, 117-128.
- Rose A. W. & Burt D. M. (1979): *Hydrothermal alteration*. In: Barnes H L (ed) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley & Sons, New York, 173-227.
- Rosi M. & Santacroce R. (1984): *Volcanic hazard assessment in the Phlegraean Fields: a contribution based on stratigraphic and historical data*. Bull. Volcanol., 47 (2), 359-370.
- Rosi M. & Sbrana A. (1987): *Phlegraean Fields*. Quaderni de 'La Ricerca Scientifica'.

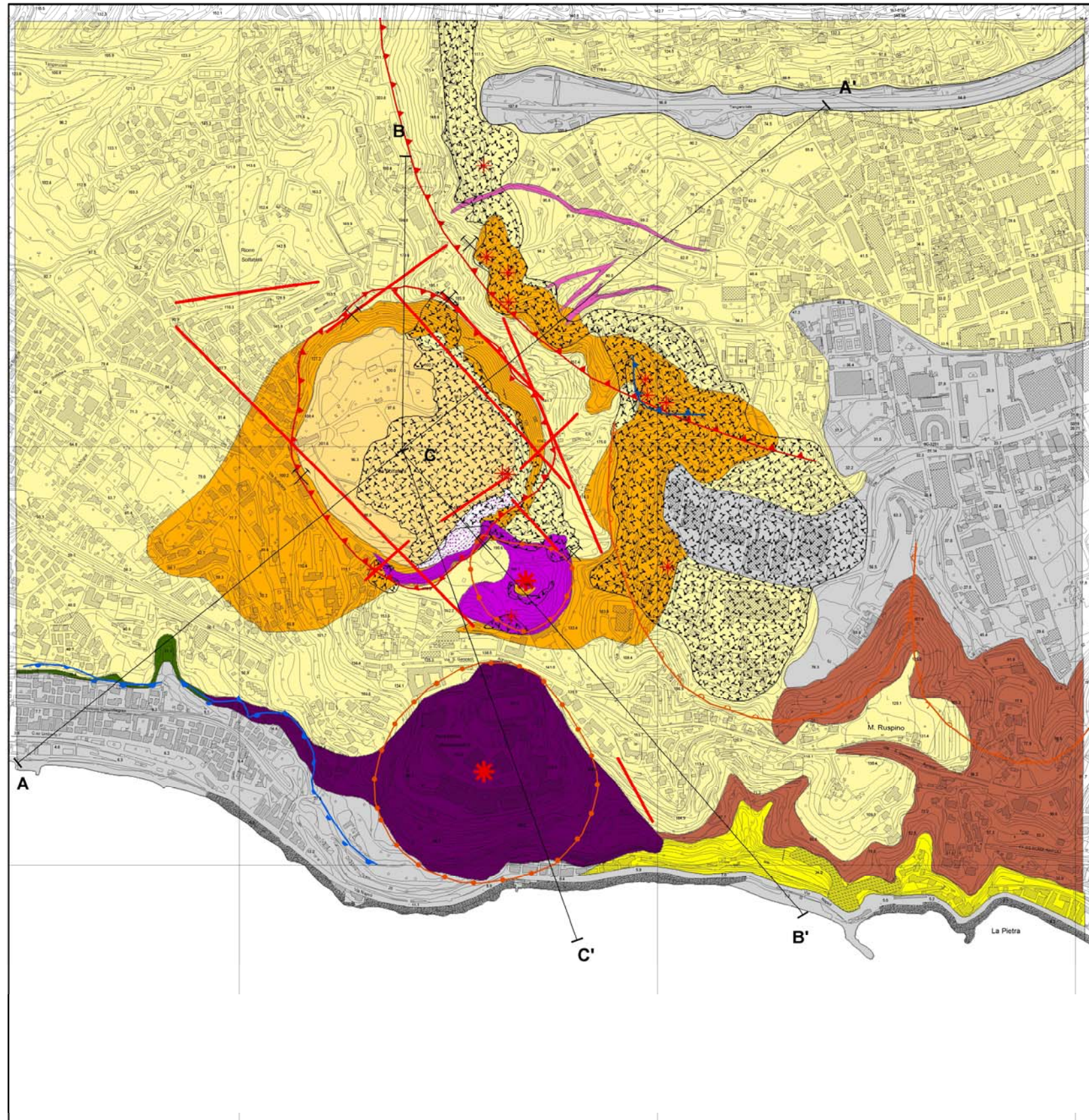
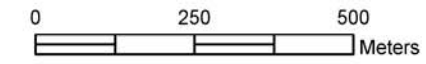
- Rosi M., Sbrana A., Principe C. (1983): *The Phlegrean Field: structural evolution, volcanic history and eruptive mechanisms*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 17, 273-288.
- Rosi M., Vezzoli L., Aleotti P., De Censi M. (1996): *Interaction between caldera collapse and eruptive dynamics during the Campanian Ignimbrite eruption, Phlegrean Fields, Italy*. Bull. Volcanol., 57, 541-554.
- Scandone P. (1979): *Origin of the Tyrrhenian Sea and Calabrian Arc*. Boll. Soc. Geol. It., 98, 27-34.
- Scandone, R., Bellucci, F., Lirer, L., Rolandi, G. (1991): *The structure of the Campanian plain and the activity of the Neapolitan volcanoes*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 48 (1-2), 1-31.
- Scarpati C., Cole P., Perrotta A. (1993): *The Neapolitan Yellow Tuff – A large volume multiphase eruption from Campi Flegrei, Southern Italy*. Bull. Volcanol., 55, 343-356.
- Simmons S. R. (2000): *Magmatic contribution to low-sulfidation epithermal deposits*. In “Magmas, Fluids and ore Deposits”, L.F.H: Thompson (Ed.), Mineralogical Association of Canada, Short Course, Chapter 20, 455-477.
- Stoffregen R. E (1987): *genesis of acid sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitville, Colorado*. Econ. Geol., 82, 1575-1591.
- Stoffregen R. E. & Cygan G. L. (1990): *An experimental study of the Na-K exchange between alunite and aqueous sulfate solution*. Am. Mineral., 75, 209-220.
- Taylor H. P. jr., Giannetti B., Turi B. (1979): *Oxygen Isotope Geochemistry of the Potassic Igneous Rocks from the Roccamonfina Volcano, Roman Comagmatic Region, Italy*. Earth Planet. Sc. Lett., 48, 81-106.
- Tedesco D. & Scarsi P. (1999): *Chemical (He, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ne, Ar, N<sub>2</sub>) and isotopic (He, Ne, Ar, C) variations at the Solfatara crater (Southern Italy): Mixing of different sources in relation to seismic activity*. Earth Planet. Sci., 171, 465-480.
- Turi B. & Taylor H. P. jr. (1976): *Oxygen isotope studies of potassic volcanic rocks of the Roman Province, central Italy*. Contrib. Mineral. Petrol., 55 (1), 1-31.

- Valentino G. M., Cortecchi G., Franco E., Stanzione D. (1999): *Chemical and isotopic compositions of minerals and waters from the Campi Flegrei volcanic system, Naples, Italy*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 91, 329-344.
- Vollmer R. (1977): *Isotopic evidence for genetic relations between acid and alkaline rocks in Italy*. Contrib. Mineral. Petrol., 60 (2), 109-118.
- Vollmer R. & Hawkesworth C. J (1980): *Lead isotopic composition of the potassic rocks from Roccamonfina (South Italy)*. Earth Planet. Sci. Letters, 47(1), 91-101.
- Washington H. S. (1906): *The Roman comagmatic region*. Carnegie Inst. Washington, 57, 1-199.
- Werner C., Chiodini G., Voigt D., Caliro S., Avino R., Russo M., Brombach T., Wyngaard J., Brantley S. (2003): *Monitoring volcanic hazard using eddy covariance at Solfatara volcano, Naples, Italy*. Earth Planet. Sci. Letters, 210, 561-577.
- Whitney J. A. (1984): *Volatiles in magmatic systems*. Rev. Econ. Geol., 1, 155-175.
- Wohletz K., Orsi G., de Vita S. (1995): *Eruptive mechanisms of the Neapolitan Yellow Tuff interpreted from stratigraphic, chemical and granulometric data*. c 67, 263-290.
- Zuppi G. M., Fontes J. C., Letolle R. (1974): *Isotopes du milieu et circulation d'eaux sulfuré dans le Latium*. In : Isotope Techniques Groundwater Hydrology. Proceedings of a Symposium, IAEA, Vienna, I, 341-361.



# CARTA GEOLOGICA LA SOLFATARA DI POZZUOLI

Scala 1:10.000



## Legenda

- Giacitura di elemento planare
- Traccia Sezioni Geologiche
- ⊗ Ubicazione Sezioni Stratigrafiche
- \* Bocca eruttiva
- \* Fumarola
- Fratture
- ▲ Bordo di cratere
- Collasso vulcano-tettonico
- Limite morfologico di duomo
- ▲ Nicchia di frana
- Limite del Terrazzo de La Starza
- ▲ Orlo di cratere
- ⊗ Alterazione Idrotermale superficiale

## Depositi vulcanici e clastici

- Copertura antropica
- Materiale di riempimento del cratere de La Solfatara
- Depositi eluvio colluviali
- ⊗ Accumulo detritico
- Unità di Astroni
- Unità de La Solfatara
- Unità delle lave trachitiche del duomo dell'Accademia
- Unità delle lave trachitiche del duomo del M. Olibano
- Unità di Agnano
- Unità epiclastica de La Starza
- Unità del Tufo Giallo di La Pietra



# Carta delle Lineazioni tettoniche

Scala 1:10.000

## Legenda

- Lineazioni Tettoniche
- | Fratture



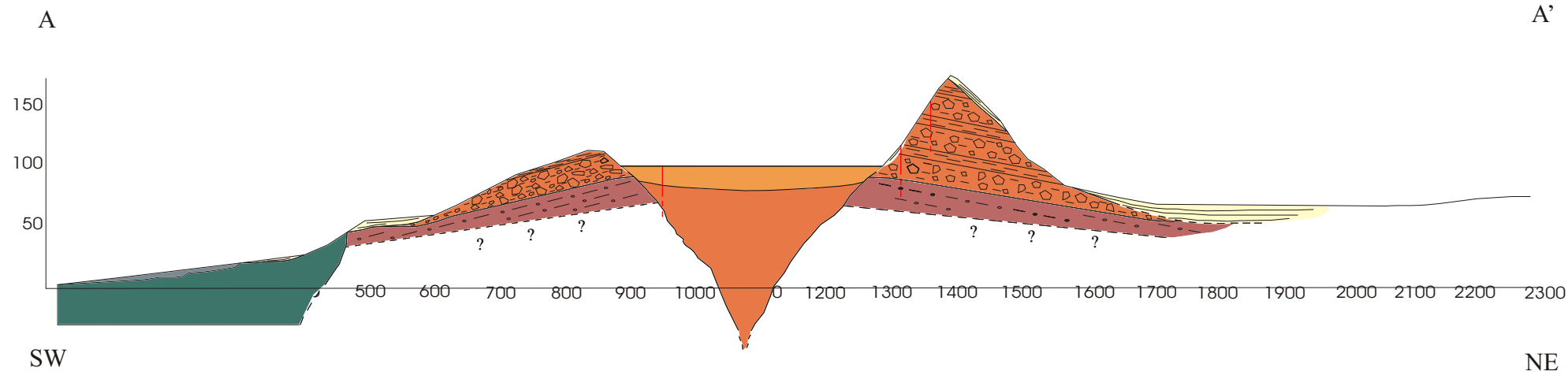


# Sezioni geologiche

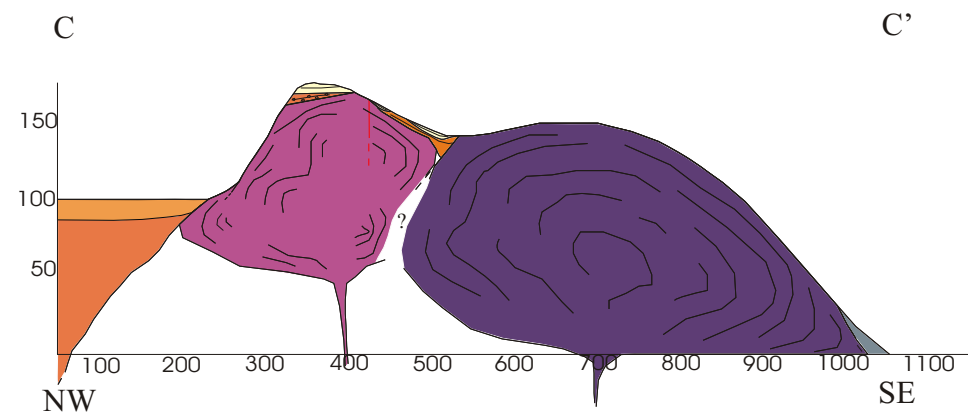
Scala 1:10.000

Scala delle altezze  
esagerata (2X)

Sezione AA'



Sezione CC'



Sezione BB'

