

BIOPRECIPITAZIONE DI SILICE E PIRITE NEI FANGHI TERMALI EUGANEI

Piergiorgio Jobstraibizer

Un ambiente naturale dove possono manifestarsi fenomeni di bioprecipitazione è quello in cui si formano i fanghi termali d'interesse terapeutico. Questi fanghi risultano dalla commistione di acqua termale con sostanze minerali associate a materia organica, originaria, apportata dall'acqua e neofornate nell'ecosistema. Essi vengono generalmente classificati sulla base delle modalità d'impiego oppure con riferimento alla natura delle varie componenti. Seguendo quest'ultimo criterio si definisce fango *sorgivo* (primario o naturale) quello apportato e depositato da una torbida sotterranea; fango *vergine* (secondario) un sedimento superficiale che viene a contatto con acqua minerale.

I fanghi del bacino termale euganeo sono rappresentati quasi esclusivamente da fango vergine (secondario) e da rare venute sotterranee di torbide diluite di fango sorgivo. In questi fanghi si trovano due esempi di minerali formati attraverso processi biogeochimici: l'uno, noto da tempo, è rappresentato da silice amorfa sotto forma di gusci e resti di diatomee e spugne, l'altro, qui segnalato, è rappresentato da cristalli di pirite generalmente riuniti in aggregati framboidali. Per inquadrare la genesi di entrambi i minerali occorre riferirsi alla natura delle acque termali e della matrice solida da esse permeata.

Le acque termali euganee derivano da precipitazioni meteoriche che penetrano fino a 3-4 Km di profondità, raggiungendo anche i 170°C per gradiente geotermico e mineralizzandosi; dopo 25-30 anni esse risalgono rapidamente e affiorano in sorgenti puntuali o diffuse con temperature minime di 45°C, massime di 87°C e medie comprese tra 70 e 60°C nelle principali aree tra Abano e Battaglia. Il residuo a 180°C oscilla tra i 5.5 g/L nell'area di Abano e i 2.4 g/L nell'area di Battaglia; i principali anioni sono rappresentati da cloruri, solfato e bicarbonato, i cationi da sodio e potassio, calcio e magnesio; i contenuti di silice variano tra 40 e 75 mg/L con punte di 83 (Piccoli et al., 1975). Per l'insieme dei caratteri fisico-chimici ricordati le acque del bacino euganeo sono definite ipertermali salso-bromo-iodiche.

Affioramenti di acque termali meno calde e salate sono quelli dei laghetti di Arquà e Lispida che negli anni '50 avevano una estensione di 23.000 e 8.000 m² e una profondità massima di 11 e 17 m rispettivamente, ma che in precedenza raggiungevano dimensioni e volumetrie ben maggiori (Carretta e Mameli, 1954). Dai fondali di questi laghetti si prelevano i fanghi destinati agli stabilimenti termali dove vengono sottoposti al processo di maturazione (v. oltre). La composizione granulometrica, mineralogica e chimica di questi fanghi, definita su materiale lavato e liberato dai sali solubili (Jobstraibizer, 1999), ricalca quella della frazione siltoso-argillosa dei sedimenti e suoli della pianura alluvionale circostante percorsa dai fiumi Brenta e Bacchiglione. In entrambi i materiali si osserva l'associazione di calcite, dolomite, quarzo, feldspati, miche e cloriti con accessori minerali pesanti, quale quella riscontrata nei sedimenti di Brenta e Bacchiglione da Jobstraibizer e Malesani, 1970. Una caratteristica distintiva

dei fanghi vergini è data dalla frequente presenza di aggregati di sostanza organica di vario aspetto cromatico, strutturale e dimensionale, spesso inglobanti microcristalli di vari minerali trasparenti e talora opachi; il C organico misurato su alcuni campioni di fango vergine si aggira intorno al 5%.

L'insieme dei dati relativi alle acque e ai fanghi porta a ritenere che i fondali dei due laghetti derivino dal riempimento di modeste depressioni alluvionali nelle quali affiorano le sorgenti di acque ipertermali profonde. Dalla commistione di queste acque con quelle superficiali e freatiche consegue la minore termalità e salinità rilevata nell'acqua del laghetto di Arquà (38°C e 1,4 g/L) e in quello di Lospida (41°C e 2,5 g/L) (Carretta e Mameli, 1954).

L'azione mineralizzante delle acque termali sul fango vergine si manifesta con la formazione di silice amorfa e di pirite. La silice appare in forma di gusci e resti di diatomee e di spicole di spugne (Figg. 1, 2, 3), la pirite in cristalli generalmente ottaedrici, isolati o variamente associati (Figg. 2, 3, 4, 5). La presenza di silice e di pirite appare più frequente nel fango vergine che ha subito il processo di maturazione. Tale processo, solitamente realizzato in apposite vasche presso gli stabilimenti termali, consiste nel sommergere il fango in acqua termale, lasciarvelo stagnare per alcuni mesi con periodiche agitazioni ed esponendone la superficie alla luce e al ricircolo di acqua termale mantenuta alla temperatura di circa 50°C. La maturazione comporta una progressiva colonizzazione del fango da parte di batteri, microalghe e protozoi, un incremento di materiale organico in dispersione colloidale e una conseguente modificazione di numerose proprietà fisiche e chimiche del fango stesso. Non è accertato tuttavia quanto tali modificazioni dipendano dalla qualità dell'acqua termale, dalla compagine mineralogica e organica del fango vergine e dalla colonizzazione microbiologica sviluppatasi durante il processo di maturazione.

Sotto il profilo biologico e biochimico interessanti contributi provengono dalle ricerche di seguito menzionate. Andreoli e Rascio (1975) hanno seguito mensilmente per un anno il processo di maturazione nelle vasche di uno stabilimento termale di Montegrotto osservando che temperatura e pH di acqua e fango non sembrano influenzare direttamente la popolazione algale rappresentata da 3 specie di Cyanoficee, quantitativamente predominanti sulle 64 specie di Diatomee e su altri microrganismi. Galzigna et al. (1996) segnalano nel fango maturato un incremento di proteine e sostanze Iposolubili, una maggiore attività proteolitica, un aumento di fosfolipidi e solfolipidi dotati di capacità anti-infiammatorie. Tolomio et al. (2000) ricordano che studi biochimici condotti su fanghi in via di maturazione dimostrano la comparsa di sostanze lipidiche non solo sulla superficie del fango dove prevalgono le Cyanoficee ma anche all'interno dello stesso dove vivono comunità di microalghe appartenenti esclusivamente alla classe delle Diatomee; queste si adattano alla carenza di luce passando dalla nutrizione autotrofa ad una di tipo eterotrofo e producendo forse dei solfolipidi dotati di proprietà anti-infiammatorie e anti-virali.

Sotto il profilo reologico e minerochimico indicazioni preliminari provengono dalle ricerche condotte dallo scrivente in collaborazione col Prof. Bettero, direttore dell'Osservatorio Termale Permanente. Il materiale utilizzato per indagare sull'evoluzione maturativa è rappresentato da fango vergine di Arquà e Lospida, da fango vergine di Arquà sottoposto in precedenza a vari cicli di maturazione e da fanghi di sintesi privi di sostanza organica ottenuti da limo silicatico e limo calcareo-silicatico, con o senza l'aggiunta di ammendanti dotati di elevata capacità di scambio (bentonite o zeolite), miscelati in proporzioni tali da approssimare la composizione mineralogica,

chimica e granulometrica del fango vergine. L'assenza di sostanza organica in questi fanghi sintetici permette di collegare le modificazioni maturazione-dipendenti alla frazione minerale a contatto con l'acqua termale e alla eventuale biocolonizzazione del sistema. Dati preliminari acquisiti recentemente (Bertelli, 2001) indicano che:

- ⇒ nei fanghi naturali un periodo di maturazione di 105 giorni comporta un incremento di silice bioprecipitata e di sostanza organica nei due fanghi vergini, ma non in quello in precedenza plurimaturato e così pervenuto ad uno stato di equilibrio con l'acqua termale; in questi fanghi si osserva anche un incremento della componente viscoelastica;
- ⇒ nei fanghi sintetici le modificazioni sopra osservate appaiono assai modeste a 105 giorni di maturazione e diventano più evidenti dopo 280 giorni, soprattutto nei due fanghi con ammendanti; le modificazioni di chimismo più significative in essi misurate consistono in un progressivo incremento dello zolfo concomitante ad un graduale incremento di ferro ridotto e decremento di quello ossidato, ferma restando la quantità totale dell'elemento; a questa covarianza di ferro e zolfo viene associata la comparsa di piccoli framboidi di pirite rilevabili nei fanghi sintetici (Fig. 6) solo dopo lunga maturazione e in quantità assai più modeste rispetto a quelle presenti nei fanghi vergini e maturati.

Gli scarsi effetti maturazione-dipendenti osservati nei fanghi sintetici vengono correlati alla iniziale assenza di materia organica. Relativamente alla silice si può rilevare che alla scarsità di bioprecipitazione nei fanghi sintetici non si accompagna una sorta di compensativa precipitazione inorganica quale potrebbe attendersi dal raffreddamento di acque ipertermali ad elevati contenuti di silice; va peraltro ricordato che la reattività della silice amorfa presenta cinetiche di precipitazione e di soluzione fortemente controllate dalla forza ionica e dalla qualità di materia organica in soluzione (Dove e Rimstidt, 1994). Relativamente alla scarsa neoformazione di pirite nei fanghi sintetici il fattore limitante appare la disponibilità di sostanza organica, non certo quella di solfo che abbonda come SO_4^{2-} nelle acque termali, né quella di ferro che è presente nelle stesse acque e in quantità maggiore nelle varie forme condensate dei fanghi stessi. In assenza di questo mezzo riducente non si realizza la trasformazione delle specie ossidate dei due reagenti nelle rispettive forme ridotte che, combinandosi, portano alla neoformazione di ferro-solfuro. La scarsa pirite osservata in questi fanghi sintetici è verosimilmente legata alla modesta attività fotosintetica delle microalghe che abbassa le condizioni di Eh vigenti a valori negativi in cui si stabilizzano le piccole quantità di pirite neoformata.

Al fine di verificare in quale misura la sostanza organica costituisca nei fanghi artificiali il fattore condizionante sulla evoluzione maturativa in termini di biomineralizzazione e di comportamento reologico si prevede di ripetere la sperimentazione utilizzando batterie di fanghi sintetici addizionati di crescenti quantità di fango vergine di Arquà: si attende che la sostanza organica in esso presente possa innescare e stimolare nei fanghi sintetici processi maturativi analoghi a quelli riscontrati nella maturazione dei fanghi vergini. La sperimentazione viene condotta nel Prototipo Sperimentale O.T.P. dell'Osservatorio Termale Permanente, inserito nell'ecosistema naturale euganeo e costituito da un sistema modulare di vasche di maturazione, collegate in serie o in parallelo e alimentato da acqua termale sorgiva mantenuta a 50°C; le vasche sono munite di fori laterali a diversa altezza per il controllo di gradienti di temperatura, conducibilità elettrica, pH, Eh, ecc. e per il prelievo di campioni da testare sotto il profilo mineralogico, biologico, idrologico e reologico. La complessità

biogeochimica del sistema controllato richiede un approccio interdisciplinare coordinato col quale è ragionevole puntare su una conoscenza globale del processo maturativo. Particolare attenzione è rivolta alla formulazione di fanghi sintetici che attraverso un adeguato processo di maturazione possono acquisire proprietà fisico-chimiche e terapeutiche paragonabili a quelle dei fanghi naturali il cui approvvigionamento locale sta diventando sempre più problematico.

BIBLIOGRAFIA

- Andreoli, C., Rascio, N. (1975): The algal flora in the thermal baths of Montegrotto Terme (Padua). Its distribution over one-year period. *Int. Rev. Ges. Hydrobiol.*, **60**. 857-871.
- Bertelli, M. (2001): Formulazione di matrici fangose ad uso termale e loro maturazione in condizioni controllate. Tesi di laurea, inedita. Dip. Min. Petro. Univ. Padova.
- Dove, P.M., Rimstidt, J.D. (1994): Silica-water interactions. In *SILICA: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, **29**. 259-308. MSA Rev: Mineral.
- Galzigna, L., Moretto, C., Lalli, A. (1996): Physical and biochemical changes of thermal mud after maturation. *Biomed & Pharmother*; **50**. 306-308. Elsevier, Paris.
- Jobstraibizer, P., Malesani P. (1973): I sedimenti dei fiumi veneti. *Mem. Soc. Geol. It.*, **12**. 411-452.
- Jobstraibizer, P. (1999): Definizione mineralogica e chimica del fango termale euganeo. *Miner. Petrogr. Acta*, **42**. 317-327.
- Mameli E., Carretta U. (1954): Due secoli di indagini fisiche e chimiche sulle acque minerali ipertermali sui fanghi e sui gas euganei. *Memorie dell'Accademia Patavina di Scienze e Arti*, **66**, parte II. 1-146, Padova.
- Piccoli, G., Bellati, R., Binotti, C., Di Lallo, E., Sedeo R., Dal Prà, A., Cataldi, R., Gatto, G.O., Ghezzi, G., Marchetti, M., Bulgarelli, G., Schiesaro, G., Panichi, C., Tongiorgi, E., Baldi, P., Ferrara, G.C., Massari, F., Medizza F., Iliceto, V., Norinelli, A., De Vecchi, Gp., Gregnanin, A., Piccirillo, E.M., Sbettega, G. (1976): Il sistema idrotermale euganeo-berico e la geologia dei Colli Euganei. *Memorie degli Istituti di Geologia e Mineralogia dell'Università di Padova*, **30**. 1-266.
- Tolomio, C., Moschin, E., Ceschi Berrini, C., Moro, I., De Appollonia, F. (2000): Guida alla conoscenza dei micro-organismi vegetali nelle Terme Euganee. Editore: Centro Studi Termali "Pietro d'Abano."

Si intende inoltre ringraziare sentitamente il Dott. Peruzzo, L. per le immagini al S.E.M.

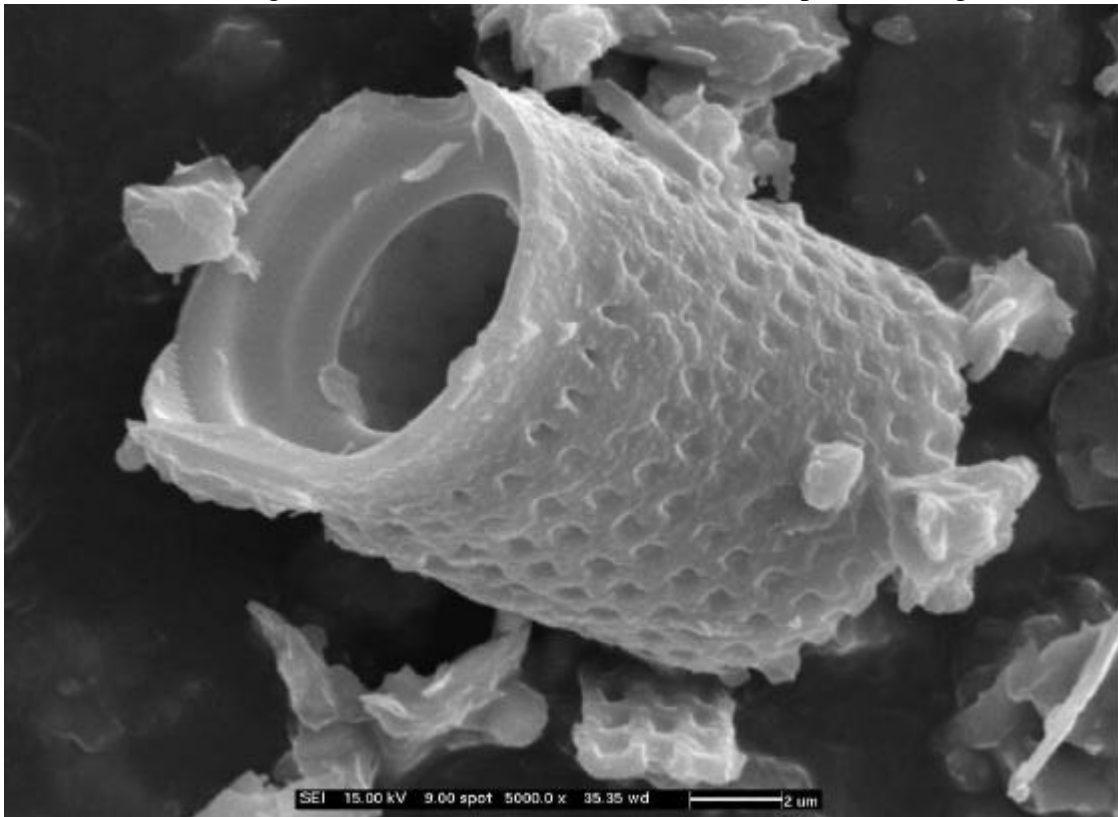


Fig.1 - Diatomea centrica con frustolo cilindrico regolarmente perforato

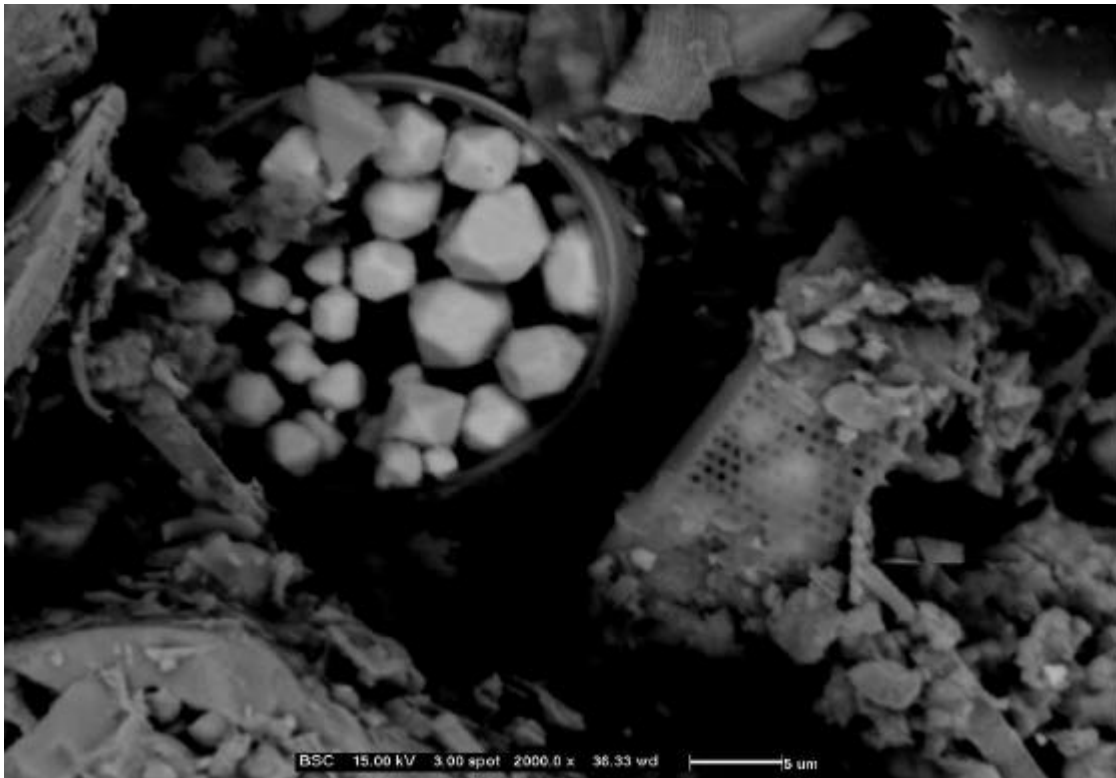


Fig.2 – Sezione di diatomea centrica con ottaedri polidimensionali di pirite.

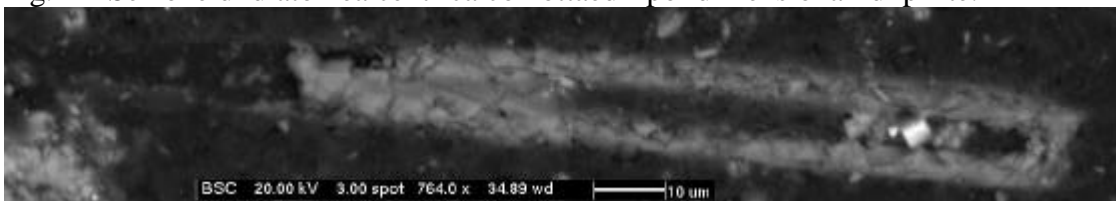


Fig. 3 - Cubetto di pirite nel canale di un frammento di spiccola di spugna.

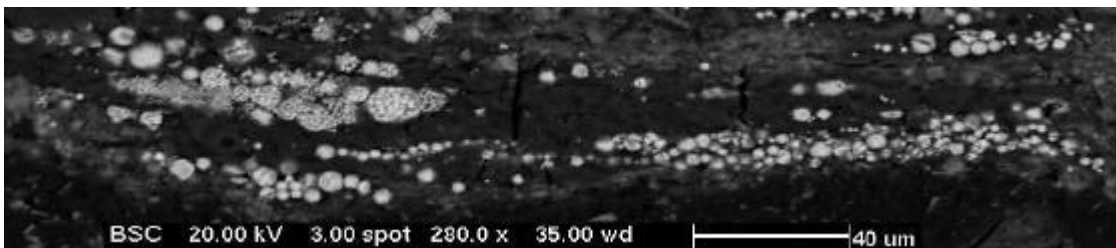


Fig. 4 - Frammento vegetale con cristalli ottaedrici di pirite isolati, allineati e a bande, associati in aggregati irregolari e in framboidi polidimensionali.

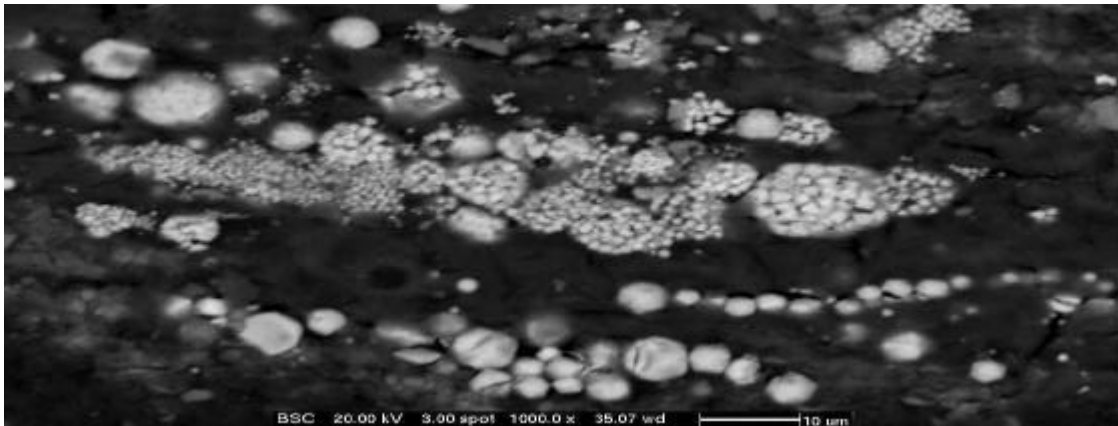


Fig. 5 - Dettaglio della fig. 4.

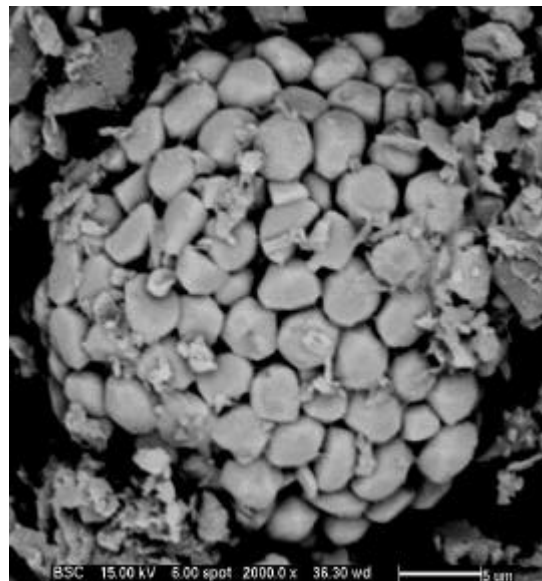
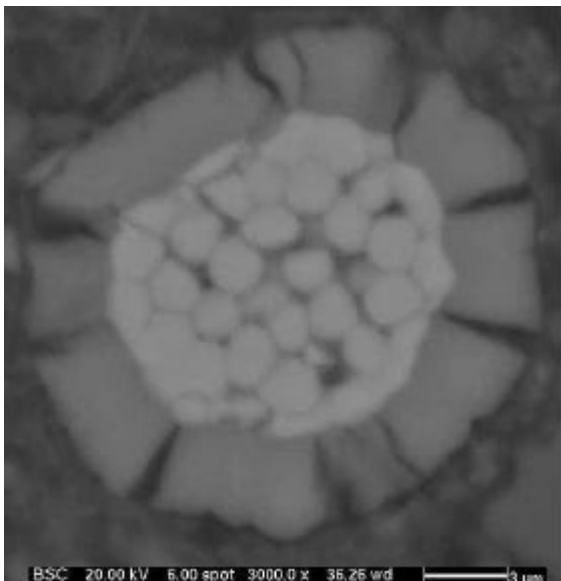


Fig. 6 - Pirite di neoformazione in fango sintetico: microcristalli equidimensionali associati in framboide a petali o deformato.