

Atti Mus. Civ. St. Nat. Trieste	56	2013	7-15	XII 2014	ISSN: 0335-1576
---------------------------------	----	------	------	----------	-----------------

LA MINIERA DI RAIBL E LE ULTIME FASI DEL PROCESSO IDROTERMALE

ENRICO FRANGIPANI

Via dei Fabbri 1, I-34124 Trieste. E-mail: enrico.frangipani@libero.it

Abstract – After studying the mine, we assume that a hydrothermal system was present during the Triassic period, which was more than likely active at the time, and was located in the Julian Alps area.

There was a possibility of several stages of hydrothermal system, which lasted uninterrupted to the final stage.

An occurrence of simple cooling may be the reason for Sphalerite, and Galena precipitation, while water turbulence, or a drop in pressure due to restrictions in various locations, can be the possible mechanisms of Calcium Carbonate precipitation, during the final process stages. It is very likely that this hydrothermal system didn't last long, perhaps for only a few years.

Key words:

Riassunto – Il presente lavoro si propone di delineare alcuni aspetti genetici della mineralizzazione di Raibl che vengono interpretati inquadrando in una prospettiva di eventi idrotermali che si succedettero senza interruzione di continuità nel Triassico. Se la diminuzione di temperatura di un fluido in risalita dal sottofondo marino può ben essere la causa di una sua sovrasaturazione in solfuri, flussi turbolenti e conseguenti cadute di pressione appaiono i meccanismi più probabili in grado di spiegare la precipitazione della calcite. Si ipotizza che i fenomeni idrotermali non durarono a lungo, forse pochi anni solamente.

Parole chiave: Miniera, Cave del Predil, blenda, galena, Raibl, idrotermale sistema, calcite.

1. – Introduzione

Fin quando le miniere delle nostre Alpi erano attive, furono scritti diversi articoli di argomento minerario, poi con la loro chiusura, negli anni settanta circa del secolo scorso, gli articoli diminuirono. Rileggendoli oggi, ho avuto l'impressione che se alcuni argomenti erano stati trattati a fondo, altri erano stati del tutto trascurati.

In generale i programmi di ricerche erano indirizzati soprattutto al rilievo geologico e alla tettonica della regione e del giacimento, alla paragenesi dei minerali e su questi argomenti anche oggi c'è ben poco da aggiungere. Mancavano invece quasi del tutto le argomentazioni di tipo chimico fisico, mancava cioè un discorso più quantitativo che desse un'idea del chimismo delle soluzioni e delle pressioni e temperature a cui sottostavano. Questo approccio così naturalistico non ha portato ad una comprensione profonda dell'argomento e ha fatto sì che anche teorie poco convincenti trovassero il loro spazio (genesì sedimentaria) ZUCCHINI (1998).

Il presente lavoro si propone di cambiare l'approccio al problema cercando di quantificare quei fenomeni che milioni di anni fa si verificarono nel sottofondo marino della Tetide e in particolare di precisare meglio le ultime fasi del processo idrotermale.

2. – La miniera e alcuni studi precedenti

La miniera di Raibl di Blenda e Galena, la più grande dell'intero arco alpino, si situa circa 9 Km a sud di Tarvisio, lungo la valle del Rio del Lago. Attiva fino al 1991,

le gallerie scavate nelle viscere del Piccolo M.te Re, raggiungono uno sviluppo complessivo di circa 120 Km distribuite su un dislivello di oltre 1000 metri ed un'area di circa 2,5 Km². La mineralizzazione è contenuta prevalentemente nella "Dolomia metallifera" ("Dolomia Cassiana") compresa fra il Buchenstein a letto e il Calcare del Predil del "Gruppo di Raibl" a tetto.

Le numerose faglie che variamente solcano il M.te Re, per la verità prevalentemente calcareo, testimoniano che è stato sede di intensi fenomeni dinamici tanto da farlo assumere tettonicamente l'aspetto a gradoni di un horst (di COLBERTALDO, 1948). Ne sono state contate più di 250 al solo contatto col Raibl; molte di esse sono mineralizzate e dolomitizzate e rappresentano il motivo mineralogico-tettonico predominante.

Nel primo dopoguerra furono proprio i rapporti fra la mineralizzazione e le fasi tettoniche ad essere indagati nella convinzione che fra il giacimento e queste ultime ci fosse un nesso. Come ammesso dagli stessi autori, questi studi si dimostrarono difficilissimi sia per l'elevato numero di faglie rilevate sia per i terreni da esse separati coevi e litologicamente simili. Sebbene in modo incerto, si concluse che la prima fase metallizzante del giacimento di Raibl, riferibile al Carnico, poteva essere interpretata come estrusiva sinsedimentaria cioè dovuta a soluzioni idrotermali di origine vulcanica che in parte uscivano attraverso fratture sul fondo del mare – nel Triassico l'area era coperta dal mare – e in parte penetravano negli strati sottostanti non ancora consolidati, impregnandoli.

Particolare attenzione venne data ai porfidi ladinici di Riofreddo dato che a questa massa eruttiva erano sempre state riferite le soluzioni idrotermali; in alcuni punti essi assumono il carattere di filoni e si intromettono attraverso spaccature verticali nella Dolomia Metallifera (di COLBERTALDO, 1967). Sempre secondo questo autore, dopo una seconda fase tettonica e conseguente fase metallizzante, se ne verificò una terza che coincide con la messa in posto della dolomite sterile costituente la ganga del giacimento. L'età di quest'ultimo, stabilita in base a fasi tettoniche e fasi metallizzanti venne fatta cadere fra il Trias medio e l'Oligo-Miocene.

È probabile che il discorso sulla metallizzazione sia molto più semplice. Non nutro alcun dubbio che la distribuzione della mineralizzazione entro la "Dolomia metallifera" sia avvenuta lungo faglie – poi dislocate da successivi movimenti tettonici – ma anche che il fenomeno sia stato di breve durata, non a fasi ma continuo, probabilmente avvenuto nel Ladinico superiore.

Al fine di comprendere meglio i processi, si semplificheranno, ad esempio rappresentando il complesso sistema di faglie con un pozzo verticale (Fig. 2). Poiché di COLBERTALDO già nel 1948 riconobbe che la mineralizzazione di gran lunga prevalente è quella colonnare, cioè riconobbe che l'idrotermalismo è di tipo ascendente, attraverso il pozzo, nel nostro modello semplificato, si ipotizzerà una risalita della soluzione metallizzante.

3. – Produzione della miniera

Era probabilmente già nota ai Romani che forse ne iniziarono anche lo sfruttamento ma notizie certe non ce ne sono. Il primo accenno scritto risale al 1007 d.c., al-

lorché il Vescovado di Bamberga prese possesso della Val Canale e in un documento cita un'importazione di coloni per lo sfruttamento dei boschi e l'industria metallurgica (di COLBERTALDO, 1948). Si tralasciano in questa sede le vicende storiche. Si vuole solo ricordare che la miniera diventa in parte proprietà erariale dell'impero Austriaco e in parte privata nel XIX secolo per poi passare sotto l'amministrazione Italiana dopo la prima guerra mondiale con l'annessione del Tarvisiano all'Italia.

Fino al XVIII secolo la coltivazione mineraria venne esercitata unicamente nella parte alta del M.te Re Piccolo, ovvero nella parte superiore rispetto al livello del paese (denominato livello zero). Solo successivamente lo sfruttamento interessò la parte più profonda del giacimento. I primi documenti storici riportanti l'attività produttiva della miniera risalgono al 1848 quando vennero estratte 400t di Zinco. La produzione crebbe notevolmente a partire dal 1854 dopo che si autorizzò lo sfruttamento delle zone mineralizzate inferiori del giacimento (ZANGRANDI, 2006). Sempre secondo questo autore, nei primi anni del XX secolo lo sviluppo complessivo delle gallerie aveva raggiunto l'ottantina di chilometri, le gallerie si scavavano 450 m sopra il livello del paese e 240 m sotto di esso. La produzione aumentò notevolmente nei primi anni del novecento, nel 1906 ad esempio si estrassero 6528 tonnellate di Blenda e 653 tonnellate di Galena, quantità che raddoppiarono poco prima dello scoppio della prima guerra mondiale.

Il rapporto fra la blenda e la galena nel corso del 1900 è rappresentato in Fig. 1. In questo secolo la forte meccanizzazione e automazione dei processi produttivi consentirono di ampliare di molto l'area estrattiva tanto da raggiungere una dislocazione delle gallerie su trenta livelli per uno sviluppo in altezza di mille metri di cui 520 sotto il livello del paese.

BARRETT *et al.*, nel 1988, scoprirono che la solubilità del solfuro di Zinco e del solfuro di Piombo è maggiore a temperatura più alta e minore a temperatura più bassa; così una diminuzione di temperatura lungo il condotto può essere senz'altro un meccanismo plausibile in grado di spiegare la precipitazione di Blenda e Galena. Il loro studio mise anche in evidenza che il rapporto fra le solubilità di questi due minerali tende ad aumentare al diminuire della temperatura della soluzione. Se si osservano i rapporti calcolati dai dati di produzione così come riportati su un grande foglio esposto nel museo della miniera (Fig. 1), ci si accorge che variano da un minimo di 4 ad un massimo di 25, con una media un po' inferiore a 10. Sembra cioè che la temperatura della soluzione da cui precipitarono i metalli non fosse costante ma variabile, doveva essere maggiore a più grande profondità e minore a profondità inferiori. In accordo con gli esperimenti di Barrett, per una soluzione 1 m NaCl a pH 5 e $\log \text{mH}_2\text{S}$ di -2,1, il valore 4,2 potrebbe corrispondere ad una caduta di temperatura da 300 a 250 °C mentre un rapporto di 8,0 potrebbe rappresentare una caduta di temperatura da 250 a 200 °C. Secondo R. Zanchiello, guida del museo ed ex dipendente della miniera, nel 1982 si scavava alla massima profondità; ciò confermerebbe che il rapporto più piccolo si riferisce alla profondità maggiore.

Ad ogni modo, i valori riportati nel grafico di Fig. 1 devono essere interpretati cautamente perché, in generale, i minatori scavavano a più profondità contempora-

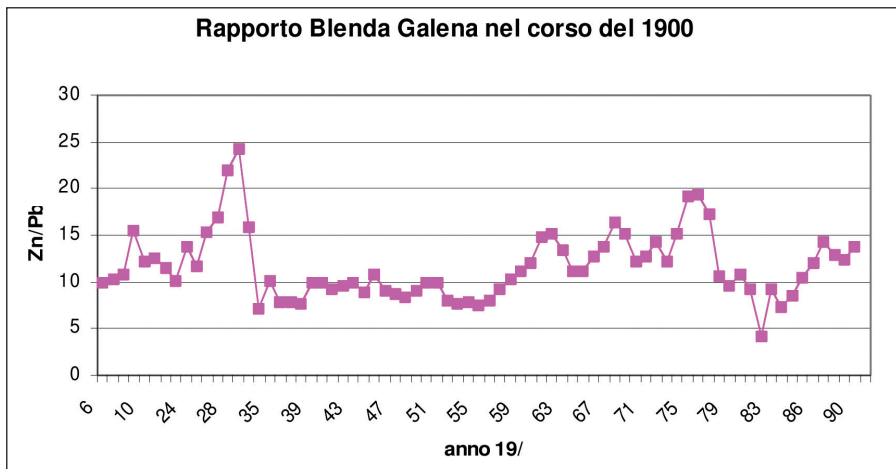


Fig. 1 – Rapporto fra la Blenda e la Galena estratte dalla miniera nel corso degli anni.

Fig. 1 – Ratio between Sphalerite and Galena in the Twentieth Century.

neamente. Un valore elevato potrebbe così riflettere un maggior ricavo di minerale dagli strati superficiali e uno minore da quelli più profondi dovuto semplicemente ad un maggiore sforzo umano verso l'alto e minore verso il basso. Poiché un rapporto di 9,2 sarebbe indicativo di una caduta di temperatura da 150 a 100 °C, rapporti più alti non appaiono realistici. È più facile ritenerli dovuti ad una dispersione in mare del Piombo all'epoca in cui il giacimento si formava.

Per la simulazione del sistema idrotermale si riterrà che la temperatura di 300 °C sia quella a fondo pozzo e di 200 °C quella a testa pozzo. Naturalmente potrebbe essere realistica anche una temperatura a testa pozzo più bassa di 200 °C, compatibile con un valore di acidità maggiore, ma ciò non cambierebbe l'approccio alla comprensione del problema.

4. – Il chimismo della soluzione

Di COLBERTALDO, nel 1948, già notava che la ganga che accompagna quasi ovunque il minerale è una dolomite bianca cristallina, talora spatosa, al microscopio rivelante una struttura pavimentosa con granuli cristallini dalle evidenti tracce di sfaldatura secondo maglie rombiche. Egli la attribuì ad una fase terminale di idrotermalismo senza solfuri, la ritenne precipitata da una soluzione magnesiacca strettamente legata alla terza ed ultima fase tettonica.

Se si accetta che l'origine della soluzione sia simile a quella delle soluzioni idrotermali che oggi giungono fuoriescono dai fondali oceanici e che si originano dalle interazioni fra l'acqua di mare e la roccia basaltica ad alta temperatura e pressione, si deve

credere ad una soluzione acida contenente H_2S e metalli ma priva di solfati e soprattutto di magnesio (von DAMM, 1985).

Anche se l'assenza del magnesio non può essere provata e quindi la precipitazione diretta della dolomite che dipende dal rapporto Ca/Mg della soluzione non può essere esclusa del tutto, si ritiene che la trattazione debba riguardare la calcite che in assenza di magnesio sarebbe stata l'unica fase a poter precipitare.

Si può poi ipotizzare che la calcite si sia trasformata in dolomite in un secondo momento, attraverso uno dei tanti modelli di dolomitizzazione diagenetica; è verosimile ad esempio che un fluido dolomitizzante magnesiacco, d'origine marina, sia percolato nella ganga calcitica del giacimento, molto porosa perchè appena formata, dolomitizzandola.

Diversamente dalla fase iniziale, è molto probabile che la soluzione idrotermale dello stadio finale del nostro sistema fosse satura in carbonato di calcio e priva o quasi di elementi metallici. Ciò potrebbe essersi verificato per il rallentamento della soluzione che avrebbe aumentato il tempo di contatto fra essa e le rocce attraversate e come conseguenza ne avrebbe innalzato l'alcalinità, la durezza, il pH e abbassato la temperatura.

Nella Tab. 1 (von DAMM, 1985), sono riportati alcuni dati di due sorgenti calde oceaniche attuali che sembrano confermare l'ipotesi di cui sopra; la soluzione della

	21° N East Pac. Rise	Guaymas area
T °C	273	264
pH	3,8	5,9
Alk (meq)	-0,19	7,3
Ca (m)	20,8	26,6
Mg(m)	0	0
Zn (μ)	40	0,1
Pb (n)	183	<20

Unità: meq=milliequivalenti/Kg; m=millimoli/Kg; μ =micromoli/Kg; n=nanomoli/Kg

Tab. 1

seconda sorgente che si ritiene sia venuta in contatto con sedimenti marini contenenti gusci carbonatici, risulta praticamente priva sia dello Zinco che del Piombo.

5. – La simulazione del sistema idrotermale

I dati utilizzati per la simulazione sono riportati in Tab. 2 ed elaborati mediante un programma che si utilizza nel settore petrolifero (Neotec Master System for pipeflo, wel-

llo, inprop). Il modello prevede un pozzo verticale di 1 km di lunghezza, con un diametro interno di 4,93 cm. Il profilo di temperatura è lineare da 300 a 200 °C (Fig. 2).

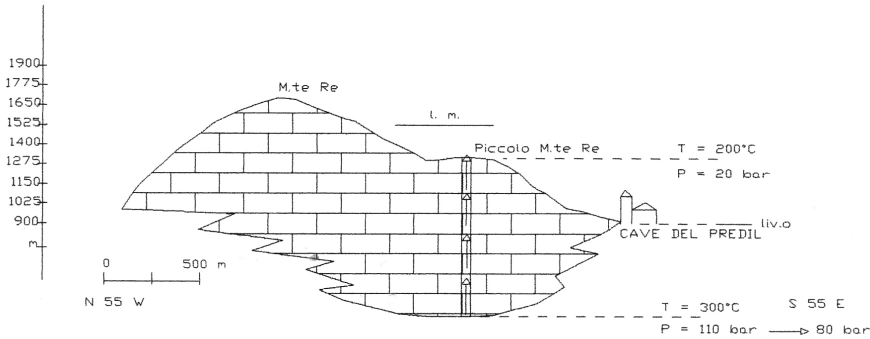


Fig. 2 – Interpretazione schematica del giacimento.

Fig. 2 – Schematic cross section of the ore deposit.

La pressione è stata scelta in modo da rispettare il fatto che in natura l'acqua esiste nelle rocce porose allo stato liquido, ritenendo cioè che non possa avere una temperatura superiore alla temperatura di ebollizione corrispondente alla profondità a cui si trova.

Valori inseriti		Valori calcolati	
Lunghezza (Km)	1	Portata (m ³ /giorno)	316,2
Diametro esterno (cm)	6,03		
Diametro interno (cm)	4,93	Perdita di P ipotizzata (bar)	90
Coeff. di rugosità (mm)	0,055	Caduta di P per attrito (bar)	10
P a fondo pozzo (bar)	110	Caduta di P per battente (bar)	80
T “ (°C)	300	Velocità dell'acqua (m/s)	1,9
P a testa pozzo (bar)	20		
T “ (°C)	200		
Densità relativa acqua	1,025		

Tab. 2

I calcoli evidenziano che se la pressione a fondo pozzo fosse stata di 110 bar, la portata che avrebbe avuto il pozzo sarebbe stata di 316,2 m³/giorno e la soluzione sarebbe risalita dalle viscere del monte con una velocità di 1,9 m/s. Se invece la pressione a fondo pozzo fosse stata di 80 bar non ci sarebbe stato flusso poiché l'assenza di flusso significa una caduta di pressione per attrito uguale a zero. Una tale pressione avrebbe spinto appena la soluzione da una profondità di 1000 metri fin su, sulla cima del Piccolo M.te Re dove si sarebbe fermata.

È chiaro quindi che se la pressione a fondo pozzo fosse diminuita col tempo da 110 bar delle fasi iniziali a 80 bar, il tempo di contatto fra la soluzione e le rocce carbonatiche attraversate sarebbe aumentato, il chimismo della soluzione sarebbe variato ed essa non sarebbe stata più in grado di trasportare gli elementi metallici. Fatto non meno importante, sarebbe variata, diminuendo, pure la temperatura facendo diminuire ancor di più la concentrazione dei metalli nella soluzione, ad esempio con una portata di 296 m³/giorno la temperatura misurata a testa pozzo sarebbe stata di 180 °C (Tab. 3) mentre se fosse stata di 264 m³/giorno la soluzione avrebbe avuto una temperatura di 150°C (Tab. 4).

Valori inseriti		Valori calcolati	
Lunghezza (Km)	1	Portata (m ³ /giorno)	296
Diametro esterno (cm)	6,03		
Diametro interno (cm)	4,93	Perdita di P ipotizzata (bar)	90
Coeff. di rugosità (mm)	0,055	Caduta di P per attrito (bar)	8,6
P a fondo pozzo (bar)	110	Caduta di P per battente (bar)	81,4
T “ (°C)	300	Velocità dell’acqua (m/s)	1,8
P a testa pozzo (bar)	20		
T “ (°C)	180		
Densità relativa acqua	1,025		

Tab. 3

Valori inseriti		Valori calcolati	
Lunghezza (Km)	1	Portata (m ³ /giorno)	264
Diametro esterno (cm)	6,03		
Diametro interno (cm)	4,93	Perdita di P ipotizzata (bar)	90
Coeff. di rugosità (mm)	0,055	Caduta di P per attrito (bar)	6,7
P a fondo pozzo (bar)	110	Caduta di P per battente (bar)	83.3
T “ (°C)	300	Velocità dell’acqua (m/s)	1,6
P a testa pozzo (bar)	20		
T “ (°C)	150		
Densità relativa acqua	1,025		

Tab. 4

Ipotizzando l’origine marina dell’acqua, il limite di produzione del campo sarebbe dipeso dalla possibilità di ricarica dell’acqua marina e dalla possibilità che quest’ultima venisse riscaldata in un certo periodo di tempo da un dato flusso di calore.

Tenendo conto del bilancio idraulico e termico del campo idrotermale, un simile modello potrebbe spiegare pure eventuali diverse fasi metallizzanti – non osservate a Raibl – intercalate da depositi di calcite o dolomite.

6. – La solubilità della calcite

Già da molto tempo è noto che la solubilità del carbonato di calcio in acqua dipende dalla presenza di CO_2 . La solubilità della Calcite dipende dalla temperatura e dalla pressione della CO_2 in equilibrio con l'acqua come pure dalla concentrazione di altri ioni. Molti esperimenti di laboratorio hanno fornito dati precisi sulla solubilità di questo minerale; essa aumenta a temperatura costante all'aumento della pressione della CO_2 così come diminuisce mantenendo costante la pressione di questo gas all'aumentare della temperatura della soluzione.

SEGNIT *et al.*, nel 1962, osservarono che difficilmente una soluzione in risalita in sedimenti calcarei che non raggiunga il punto di ebollizione, potrebbe depositare la Calcite perchè la diminuzione della solubilità di questo minerale dovuta alla diminuzione della pressione e quindi alla perdita della CO_2 sarebbe più che compensata dalla diminuzione di temperatura. Così, anche nel nostro caso, se è facile credere ad una soluzione capace di disciogliere il calcare e quindi di raggiungere la saturazione, è più difficile capire i meccanismi capaci di spiegare come questa soluzione possa essere divenuta sovrasatura.

Nel modello proposto e nelle discussioni susseguenti si è assunto che il pozzo fosse continuo e senza restringimenti. Naturalmente questa assunzione non rappresenta la realtà. Una restrizione avrebbe impedito il flusso e avrebbe indotto a monte una pressione più elevata, avrebbe indotto flussi più veloci e turbolenti che avrebbero provocato la liberazione di CO_2 come pure si sarebbe registrata a valle una caduta di pressione. Sostanzialmente ogni punto del sistema in cui si fosse verificato un cambiamento nelle condizioni di flusso avrebbe portato ad un disequilibrio della soluzione e quindi alla precipitazione della Calcite.

La massa compatta della ganga testimonierebbe che le fasi terminali dell'evento termale si verificarono velocemente. Secondo ELLIS (1959), a 200°C e con una pressione della CO_2 di 62 atm, la solubilità della calcite è di circa 150 mg per 1000 grammi di acqua che diventerebbe di circa 40 mg se la P_{CO_2} diminuisse ad 1 atmosfera. Quindi, se una tale diminuzione della pressione si fosse verificata nel nostro sistema, a temperatura costante, sarebbero potuti precipitare circa 110 mg di Calcite per chilogrammo di soluzione. Nel nostro modello, con una portata di $296\text{ m}^3/\text{giorno}$, il pozzo si sarebbe intasato in circa 2 mesi. E' forse più realistico pensare ad una soluzione più vicina al suo punto di equilibrio e quindi capace di far precipitare una quantità di Calcite un po' minore; ad esempio se da un chilogrammo di soluzione fossero precipitati 10 mg di Calcite, il pozzo si sarebbe occluso in poco meno di 2 anni.

7. – Conclusioni

Già di COLBERTALDO nel suo lavoro del 1948, così come precedentemente altri studiosi, prese in considerazione il fatto che un certo nesso doveva esistere fra fenomeni tettonici, massa magmatica profonda e mineralizzazione del giacimento. La mancanza però degli esperimenti di laboratorio e dei dati sulle sorgenti calde oceani-

che attuali non gli permise di assegnare con certezza ai porfidi di Rio Freddo, alle faglie e alle mineralizzazioni una stessa età cioè di cogliere appieno i meccanismi alla base del fenomeno idrotermale.

Quest'ultimo può esistere invece proprio se i punti di cui sopra si verificano tutti assieme. È quindi probabile che la manifestazione idrotermale si sia verificata quando il gradiente geotermico nella regione raggiunse il suo apice cioè nel Triassico medio superiore. È probabile anche che il processo fu breve, forse durò solamente qualche anno e che fu continuo, con la calcite che precipitò durante le fasi tardive dello stesso.

Lavoro consegnato il 11.11.2013

RINGRAZIAMENTI

Un grazie particolare all'ingegnere petrolifero Traia Popovic, della Sirte Oil Company, per aver eseguito i calcoli della simulazione e all'ing. Franco Arena dell'ENI Oil, per la lettura critica del manoscritto. Voglio ringraziare anche il sig. R. Zanchiello, guida del museo di Raibl, per le utili informazioni che mi ha dato.

BIBLIOGRAFIA

- BARRETT T. J. & ANDERSON G. M., 1988 – The solubility of Sphalerite and galena in 1-5 m NaCl solutions to 300 C. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 52, pp. 813-820.
- COLBERTALDO di D., 1948 – Il Giacimento Piombo Zincifero di Raibl in Friuli (Italia); memoria presentata alla 18ª sessione del congresso internazionale di geologia, Londra.
- ELLIS A. J., 1959 – The solubility of Calcite in Carbon Dioxide solution. *American Journal of Science*, 257, pp. 354-365.
- SEGNIT, HOLLAND & BISCARDI, 1962 – The solubility of Calcite in aqueous solutions. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 26, pp. 1301-1331.
- VON DAMM K., EDMOND M., MEASURES C. & GRANT B., 1985 – Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21 N, East Pacific Rise. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 49, pp. 2197-2220.
- VON DAMM K., EDMOND M., MEASURES C. & GRANT B., 1985 – Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 49, pp. 2221-2237.
- ZANGRANDI A., 2006 – Il parco geominerario di Cave del Predil: una miniera per lo sviluppo turistico della Valcanale. Tesi di Laurea, Facoltà di Agraria, Università degli Studi di Udine.
- ZUCCHINI R., 1998 – Miniere e mineralizzazioni nella provincia di Udine, aspetti storici e mineralogici. *Ed. del Museo Friulano di Storia Naturale*, Udine, 40.