

RICERCHE GEOCHIMICHE SULLE ACQUE MINERALI
DI MONTECATINI TERME (Pistoia)

Le acque minerali di Montecatini, conosciute e utilizzate per scopi terapeutici fino da tempi antichissimi (1), sono state finora considerate acque di precipitazione meteorica mineralizzatesi per circolazione nei calcari retici (1) con la termalità dovuta al gradiente geotermico. E' stata anche emessa l'ipotesi che la termalità derivi dal calore sviluppatosi nella idratazione della anidrite (2), infatti i calcari cavernosi sarebbero originariamente stati costituiti da strati alternati di anidrite e dolomia.

La serie dei terreni autoctoni di Montecatini è costituita da (3): 1) arenaria macigno oligocenica, 2) scaglia del cretaceo-eocene, 3) diaspri del giurese superiore-cretaceo inferiore, 4) calcari stratificati con selce del lias inferiore-giurese, 5) calcari massicci del lias inferiore. A questa serie autoctona è sovrapposta la serie di terreni alloctoni scivolati durante il corrugamento in seguito a frane, all'inizio sottomarine, da SO a NE e costituiti da arenaria, diversa dal macigno, calcare alberese e argille scagliose.

La struttura della zona non è a pieghe come era stato ritenuto in passato, ma a faglie come hanno accertato le recenti ricerche di Azzaroli (3) e di Merla (3). Si può ritenere che la serie delle sorgenti dalle quali affiorano le acque minerali siano approssimativamente allineate sulla prosecuzione di una faglia NO-SE identificata fra il colle delle Panteraie e q. 207.

Il terreno assorbente delle acque di pioggia, che secondo Canavari era solamente il calcareo potrebbe essere anche quello costituito dalle rocce clastiche; cioè le aree assorbenti non sarebbero solamente quelle calcaree delle Panteraie e di Monsummano ma anche quelle a rocce clastiche della zona, in particolare l'arenaria intensamente fagliata può certamente costituire un terreno assorbente delle acque meteoriche. Circa la mineralizzazione in profondità è probabile che essa non avvenga per circolazione nel retico, ma forse anche in orizzonti saliferi non calcarei come in sedimenti clastici impregnati di acque marine fossili.

Le ricerche geochimiche oggetto di questa nota confermano queste ipotesi, inducono cioè a considerare la possibilità che si tratti di acque marine fossili variamente diluite con acque di precipitazione meteorica assorbite non solamente dai calcari ma anche dalle rocce clastiche. I costituenti minori trovati e la quantità di alcuni di essi in rapporto al calcio contenuto nelle acque inducono appunto a ritenere probabile che le acque abbiano circolato anche nell'arenaria.

Dalle ottime analisi del Nasini si può ricavare la seguente tabella I:

TABELLA I

	Analisi acque Montecatini gr/l					Composizione acque Montecatini riportate a 34.38 gr/l di res.					Comp. media	Analisi acqua mare gr/l	Bilancio gr/l
	LE	TA	RE	TE	RI	LE	TA	RE	TE	RI			
Na ⁺	5.60	5.32	3.83	1.90	0.96	10.74	10.75	10.77	10.59	9.85	10.54	10.56	-0.02
K ⁺	0.15	0.14	0.10	0.05	0.03	0.29	0.28	0.28	0.28	0.31	0.29	0.38	-0.09
Ca ⁺²	0.74	0.70	0.47	0.26	0.18	1.42	1.41	1.32	1.45	1.85	1.49	0.40	+1.09
Mg ⁺²	0.14	0.14	0.09	0.05	0.03	0.27	0.28	0.25	0.28	0.31	0.28	1.27	-0.99
Fe ⁺³	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	—
Si ⁺⁴	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	—
Al ⁺³	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	—
Cl ⁻	8.95	8.56	6.13	3.00	1.52	17.17	17.31	17.23	16.71	15.60	16.80	18.98	-2.18
SO ₄ ⁻²	1.46	1.38	1.02	0.50	0.28	2.80	2.79	2.87	2.79	2.87	2.82	2.65	+0.17
HCO ₃ ⁻	0.88	0.77	0.59	0.41	0.35	1.69	1.56	1.66	2.28	3.59	2.16	0.14	+2.02
Residuo	17.92	17.01	12.23	6.17	3.35	34.38	34.38	34.38	34.38	34.38	34.38	34.38	

LE = sorgente Leopoldina TA = sorgente Tamerici RE = sorgente Regina
TE = sorgente Tettuccio RI = sorgente Rinfresco

Se si riporta il residuo secco di un litro di acqua delle singole sorgenti studiate (Leopoldina, Tamerici, Regina, Tettuccio, Rinfresco) a gr. 34,38 cioè alla somma del contenuto medio in un litro di acqua di mare dei costituenti determinati nelle acque di Montecatini (4), si osserva che la composizione delle nostre acque minerali è assai vicina a quella della soluzione marina salvo un

arricchimento in calcio ed un impoverimento in magnesio e potassio oltre ad una perdita di Cl^- e un leggero aumento di SO_4^{-2} .

L'arricchimento in calcio è certamente dovuto a circolazione in rocce con calcare, ma noi riteniamo che possa trattarsi, almeno in parte, anche del cemento calcareo-argilloso delle arenarie del bacino di Montecatini. Le acque Parlanti della vicina Monsummano, che effettivamente circolano solo nel calcare, sono infatti molto più ricche di calcio e anche di solfati di quelle di Montecatini (gr. 0.35 Ca e gr. 0.67 SO_4 su un residuo di gr. 2.34 per litro) (5).

Anche i contenuti in Br e J mostrano la possibilità di una origine marina dei sali disciolti nelle acque di Montecatini.

Secondo le analisi del Nasini si hanno per le varie sorgenti i seguenti dati:

	LE	TA	RE	TE	RI
J gr/l	0.00026	0.00025	0.00015	0.00009	0.00004
Br gr/l	0.00028	0.00027	0.00150	0.00010	0.0005

che riportati al residuo di 34.38 gr/l caratteristico del mare danno:

	LE	TA	RE	TE	RI	media	gr/t
J gr/l	0.00050	0.00050	0.00042	0.00050	0.00041	0.00047	0.47
Br gr/l	0.00054	0.00054	0.00421	0.00056	0.00513	0.00220	2.20

mentre nel mare sono presenti (6):

J	0.05	gr/t	Br	65	gr/t
---	------	------	----	----	------

Rispetto al mare si ha dunque nelle acque di Montecatini un aumento di iodio e una diminuzione di bromo che potrebbero essere messi in relazione con una azione dei sedimenti sulla soluzione salina. Nelle acque madri del petrolio il contenuto in bromo oscilla fra 0.02 e 0.5 gr per litro mentre il contenuto massimo di iodio è di gr 0.04 per l. ed il minimo di 0.0008 (7). Il rapporto fra i massimi è $\text{Br}/\text{J} = 12.5$ mentre nel mare $\text{Br}/\text{J} = 1300$ e nelle acque di Montecatini $\text{Br}/\text{J} = 4.7$. Le nostre acque hanno subito un processo che gli sottrae bromo e fa aumentare il contenuto relativo dello iodio in modo ancora più marcato delle acque marine che accompagnano il petrolio.

La lieve diminuzione di potassio nelle acque di Montecatini rispetto al mare riteniamo sia dovuta al contatto con materiali argillosi

che hanno la facoltà di trattenere ioni a forte raggio. La diminuzione del magnesio può essere attribuita agli scambi basici coi minerali argillosi, oppure ad una dolomitizzazione dei calcari.

Abbiamo iniziato le nostre ricerche geochimiche con l'analisi spettrografica qualitativa delle acque, analisi che per lo spettrografo del quale disponevamo e per altre ragioni analitiche è stata limitata per adesso ad alcuni costituenti minori metallici escludendo i metalli alcalini e alcalino terrosi oltre al fluoro ed al boro che saranno determinati in un secondo tempo.

Ai campioni di acqua prelevati direttamente alle sorgenti in recipienti di vetro paraffinato di circa 50 Kg sono stati aggiunti acido cloridrico e cloruro ferrico spettrograficamente puri e poi ammoniacca e solfuro ammonico. E' stato così ottenuto il trascinamento e la coprecipitazione col ferro di tutti gli elementi i cui solfuri, idrossidi o, parzialmente, i carbonati sono insolubili in ambiente alcalino (*). Il precipitato è stato raccolto mediante un sifone di vetro alla cui estremità era fissato un filtro di carta; le ultime porzioni di liquido sono state filtrate in modo normale. Il precipitato, che conteneva anche dei carbonati, è stato disciolto in acido cloridrico spettrograficamente puro; il residuo di pochi decigrammi era costituito da solfati alcalino terrosi. La soluzione, che conteneva tutti i metalli da determinare, veniva riprecipitata con ammoniacca e solfuro ammonico per eliminare il calcio, infine la soluzione cloridrica del precipitato veniva concentrata a 2 cc.

E' stata scartata l'idea di una cristallizzazione frazionata delle acque minerali per evaporazione perchè i costituenti maggiori che in tal modo possono essere eliminati trascinano talvolta almeno parte dei costituenti minori.

Per l'analisi qualitativa si sgocciolava la soluzione cloridrica su elettrodi di carbone e si seccavano le gocce introducendo l'elettrodo in un fornello elettrico verticale adatto allo scopo.

I carboni venivano purificati arroventandoli al bianco con una corrente la cui intensità era, all'inizio del trattamento, di 280-300 A e si abbassava a 140-150 A quando il carbone raggiungeva la

(*) Questo metodo di trascinamento era stato già messo a punto in questo istituto da R. Pieruccini (8).

massima temperatura (9). Per le riprese spettrografiche abbiamo usato elettrodi lunghi 25 mm con diametro 4,5 mm e una corrente di 8-10 A; il tempo di posa variava nei vari spettrogrammi fra 30 e 45", la ripresa è stata sempre effettuata in corrente di ossigeno per evitare di ottenere le bande del cianogeno.

L'esame degli spettrogrammi qualitativi ha portato alla identificazione delle righe ultime degli elementi riportati nella seguente tab. 2.

TABELLA 2

	Calcari						Acque					Arenarie					
	1	2	3	4	5	6	LE	TA	RE	TE	RI	I	II	III	IV	V	VI
Ag	dd	dd	dd	—	dd	dd	d	—	d	d	d	—	d	d	d	—	d
Be	—	ddd	—	—	—	—	d	—	—	—	—	—	dd	—	dd	—	dd
Co	ddd	d	dd	dd	dd	d	dd	dd	dd	dd	dd	d	d	m	d	dd	d
Cr	d	dd	dd	dd	dd	dd	dd	dd	dd	dd	dd	f	f	f	f	f	f
Cu	f	d	d	m	m	m	m	m	f	f	d	d	m	m	d	m	d
Ga	—	—	—	—	—	—	dd	—	—	—	—	—	dd	dd	—	—	—
Mn	f	d	m	f	m	m	ff	m	m	m	d	f	ff	ff	ff	m	ff
Ni	—	ddd	—	—	ddd	—	dd	ddd	m	dd	ddd	m	m	m	m	m	m
Pb	dd	dd	dd	dd	dd	dd	ddd	ddd	ddd	ddd	ddd	ddd	ddd	dd	ddd	dd	ddd
Ti	dd	—	dd	—	—	d	d	—	—	—	dd	m	f	f	f	m	f
V	ddd	—	—	—	—	—	dd	—	—	—	—	—	dd	dd	dd	ddd	d
Zn	—	—	—	—	—	—	ddd	ddd	—	ddd	—	ddd	ddd	ddd	ddd	ddd	ddd

ff = fortissimo
f = forte

m = medio
d = debole

dd = molto debole
ddd = debolissimo

— = assente

Contemporaneamente abbiamo esaminato tre campioni di calcare di Monsummano e precisamente un calcare compatto [1] un calcare stratificato grigio [2] e un calcare stratificato rosa [3] e tre campioni del calcare di Montecatini (stratificato grigio [4], stratificato grigio rosso [5], stratificato rosa [6]). I campioni 1 e 2 provengono dal versante sud del colle calcareo di Monsummano (NO della grotta Giusti), il rosa dal versante SE del colle. Si tratta

della zona che, secondo le vecchie ricerche geologiche, assorbe insieme al colle calcareo delle Panteraie a Montecatini l'acqua meteorica che dopo mineralizzazione alimenta le sorgenti studiate.

Inoltre sono stati esaminati due campioni di arenarie di Montecatini (I e II, quest'ultima era parzialmente alterata) prelevati nel primo affioramento a NO della grotta Maona, due campioni (III e IV) di Montecatini Alto e due di Serravalle (V e VI) prelevati a NO del paese lungo la Nievole.

I calcari venivano disciolti in HCl e si trascurava il piccolo residuo (i cui costituenti non potevano trovarsi disciolti nelle acque se insolubili in HCl); la soluzione, dopo aggiunta di FeCl₃ (fino ad ottenere un contenuto di ferro analogo a quello delle acque minerali) veniva precipitata con solfuro ammonico e ammoniacca, gli idrossidi e i solfuri si scioglievano in HCl. Le arenarie venivano attaccate con HF e H₂SO₄ e la soluzione veniva precipitata con solfuro ammonico e ammoniacca.

Dall'esame della tabella 2 si deduce che i costituenti minori dei calcari e delle arenarie sono in generale gli stessi delle acque, pertanto dalla analisi spettrografica qualitativa non si può dedurre se esse siano più legate all'arenaria o al calcare, tuttavia lo zinco, e il gallio sono risultati assenti nei calcari e presenti in tracce minime in alcune acque e nelle arenarie ed infine il berillio è senza dubbio in quantità maggiore nelle acque e nelle arenarie che nei calcari. Ciò può forse fornire qualche indizio di una maggiore affinità delle acque con le arenarie e quindi di una probabile loro circolazione in esse. Nel corso della analisi abbiamo avuto indizi anche della presenza di tracce minime di Au nelle acque ed in una arenaria. Il boro è certamente presente in alcuni calcari ed arenarie come dimostra l'intensità di alcune righe tuttavia non è stato inserito nella tabella perchè i carboni sono impuri di boro.

Tutti i costituenti minori metallici identificati sono presenti anche nelle acque del mare nelle seguenti proporzioni:

Zn	0.005-0.014	gr/t	Mn	0.001-0.01	gr/t
Cu	0.001-0.09		Pb	0.004-0.005	
Ag	0.00015-0.0003		Ni	0.0001-0.0005	
Au	0.000004-0.000008		V	0.0003	
Ga	0.0005		Ti	tracce minime	

il berillio non è stato trovato nel mare; il cobalto e il cromo sono presenti solo negli organismi marini; il cobalto secondo alcuni autori è presente anche, in tracce, in soluzione (0.0001 gr/t).

Altri elementi trovati nel mare come le terre rare, i metalli alcalini rari, il bario e lo stronzio non sono stati finora da noi ricercati. Lo stesso può dirsi del fluoro.

Tutti i ritrovamenti fatti nelle acque di Montecatini non sono in contrasto con l'ipotesi che si tratti di acque marine fossili variamente diluite con acque vadose. Per risolvere il problema della natura della roccia nella quale circolano le acque di Montecatini abbiamo tentato la dosatura di alcuni dei costituenti minori particolarmente legati per isomorfogenismo di ioni con i calcari o con le arenarie.

Abbiamo dosato il Pb, il Ni, il Co ed il Cr nei calcari e nelle arenarie già sottoposti alla analisi qualitativa e nelle acque.

Per la dosatura del nichel e del cobalto abbiamo usato le solite soluzioni cloridriche analoghe a quelle preparate per la qualitativa e ottenute sciogliendo il precipitato dei solfuri ed idrossidi. Naturalmente siamo partiti da quantità rigorosamente note di acque (*) e di rocce. Le soluzioni erano state concentrate a 2 cc e se ne sgocciolavano sugli elettrodi di carbone 0.1 cc che poi venivano seccati nel solito fornello elettrico. Le riprese fatte con lo spettrografo Zeiss Qu 24 duravano un minuto con 6 A e 180 V; si usava il filtro a tre gradini. Le sostanze in esame venivano poste sull'elettrodo superiore (lungo 25 mm e con diametro 4.5 mm) all'estremità del quale era stato fatto un piccolo incavo. Tale elettrodo funzionava da catodo, tutte le riprese venivano fatte in una campana di ossigeno per evitare la formazione delle bande del cianogeno che avrebbero reso impossibile la lettura della lastra. La distanza fra gli elettrodi era di 10 mm; lo sviluppo delle lastre Ferrania ultracontrasto ortoveniva fatto con rodinal 10:150 per 8'.

Sulla stessa lastra venivano ripresi gli spettrogrammi di soluzioni a titolo noto di Co, di Ni e di Fe sgocciolate su identici elettrodi (10).

Le soluzioni (che indichiamo con A, B, C, D, E) contenevano le seguenti quantità di Ni, Co e Fe:

(*) Le Kg 47.7; Le (2° camp.) 46; Te 44.3; Ri 49.7; Re 50; Ta 48.4.

				Q_{Fe}	$\log Q_{Fe}$	
A - per cc	γ 18320 Fe	$+$ γ 330 Ni	$+$ γ 317 Co	1.80×10^{-2}	-1.745	} Ni
B -	18320	104	99	5.68×10^{-3}	-2.246	
C -	18320	33	31.7	1.30×10^{-3}	-2.745	
D -	18320	10.4	9.9	5.68×10^{-4}	-3.246	
E -	18320	3.3	3.17	1.80×10^{-4}	-3.745	
				A - 1.73×10^{-2}	-1.762	} Co
				B - 5.40×10^{-3}	-2.268	
				C - 1.73×10^{-3}	-2.762	
				D - 5.40×10^{-4}	-3.268	
				E - 1.73×10^{-4}	-3.762	

$$Q_{Fe} = \frac{\text{concentrazione Ni (o Co)}}{\text{concentrazione Fe}}$$

L'annerimento delle righe veniva misurato col fotometro di Zeiss, si riportavano quindi su un diagramma, sulle ascisse i $\log Q_{Fe}$ e sulle ordinate i $\log \Delta A$ (*). Per il calcolo di Q_{Fe} e cioè del rapporto fra la concentrazione del Ni (o del Co) e la concentrazione del ferro sono stati tenuti presenti i seguenti risultati delle determinazioni di ferro totale nelle soluzioni delle rocce e nelle acque, usate per la spettrografia quantitativa:

CALCARI	ARENARIE	ACQUE
1 - γ 1312 in 0.1 cc	I - γ 1368 in 0.1 cc	LE - γ 8901 in 0.1 cc
2 - 1770	II - 2395	LE - 7991
3 - 2284	III - 1256	TA - 12212
4 - 2222	IV - 1256	RE - 9247
5 - 1424	V - 1368	TE - 10788
6 - 2624	VI - 1597	RI - 12156

Nelle seguenti tabelle 3, 4, 5 sono riportati i valori di ΔA (rapporto fra la deviazione galvanometrica relativa alla riga 3414.76 Ni (o alla riga 3405.12 del Co) e quella relativa alla riga 3407.46 del ferro) ottenuti con gli spettrogrammi delle soluzioni campione a titolo noto (A, B, C, D, E) di Ni e Co, valori che hanno servito alla costruzione dei diagrammi delle figure 1, 2, 3, 4, 5 e poi i valori ΔA ottenuti dalle misure fotometriche per i vari campioni di rocce e di acque in esame ed i $\log Q_{Fe}$ ricavati dai diagrammi. Quindi sono stati calcolati i Q_{Fe} e, tenendo conto delle concen-

(*) ΔA è il rapporto fra la deviazione galvanometrica relativa alla riga dell'elemento da dosare e la deviazione relativa alla riga del ferro scelta per il confronto.

trazioni del ferro, i gr/ton di nichel o di cobalto. Per ogni campione di arenaria o di calcare sono state fatte due determinazioni ed è stata utilizzata la media; anche per le soluzioni campione sono state sempre fatte due determinazioni. Nei calcari il Co ed il Ni sono stati dosati solo nei campioni 2 e 5, negli altri, come pure nelle acque, il cobalto è assente o almeno presente in quantità inferiori a quelle dosabili con i metodi usati.

TABELLA 3

Lastra 6 - Dosaggio del Ni e del Co nelle arenarie (fig. 1 e 2)

Ni 3414.76/Fe 3407.46						
	ΔA Ni/Fe	log ΔA	lg Q_{Fe}^*	Q_{Fe}^*	g/t	
A	0.230	-0.638				
	0.217	-0.664				
B	0.454	-0.343				
	0.439	-0.358				
C	1.016	0.007				
	0.963	-0.016				
D	2.107	0.324				
	1.914	0.282				
E	4.615	0.664				
	4.175	0.621				
I	2.924	0.466	-3.48	3.3×10^{-4}	9.0	9.3
	2.839	0.453	-3.45	3.5	9.6	
II	2.495	0.397	-3.37	4.3	20.6	18.2
	2.928	0.466	-3.48	3.3	15.8	
III	2.173	0.337	-3.28	5.2	13.0	12.2
	2.409	0.382	-3.35	4.5	11.4	
IV	2.682	0.482	-3.50	3.2	8.0	11.9
	1.952	0.290	-3.20	6.3	15.8	
V	1.707	0.232	-3.14	7.2	19.6	22.2
	1.518	0.181	-3.04	9.1	24.8	
VI	1.571	0.196	-3.06	8.7	27.8	30.7
	1.407	0.148	-2.98	10.5	33.6	
					media	17.4 g/t

* I valori di Q_{Fe} e log Q_{Fe} per le soluzioni a titolo noto (A, B, C, D, E) identici per tutte le lastre delle tabelle 3, 4 e 5 sono già stati dati a pag. 233.

Co 3405.12/Fe 3407.46

	ΔA Co/Fe	$\lg \Delta A$ Co/Fe	$\lg Q_{Fe}^*$	Q_{Fe}^*	g/t Co	
A	0.270	-0.569				
	0.261	-0.583				
B	0.636	-0.197				
	0.579	-0.237				
C	1.344	0.128				
	1.352	0.131				
D	2.375	0.376				
	2.043	0.310				
E	3.288	0.517				
	2.833	0.452				
I	2.631	0.420	-3.42	3.8×10^{-4}	10.4	9.6
	2.525	0.402	-3.49	3.2	8.8	
II	2.477	0.394	-3.40	4.0	19.2	13.4
	3.117	0.494	-3.80	1.6	7.6	
III	2.125	0.327	-3.18	6.6	16.6	14.7
	2.299	0.361	-3.29	5.1	12.8	
IV	2.300	0.362	-3.29	5.1	12.8	10.5
	2.755	0.440	-3.48	3.3	8.2	
V	1.507	0.178	-2.86	13.9	38.0	32.4
	1.800	0.255	-3.01	9.8	26.8	
VI	3.177	0.503	-3.60	2.5	8.0	6.6
	3.036	0.482	-3.80	1.6	5.2	
					media	14.5 g/t

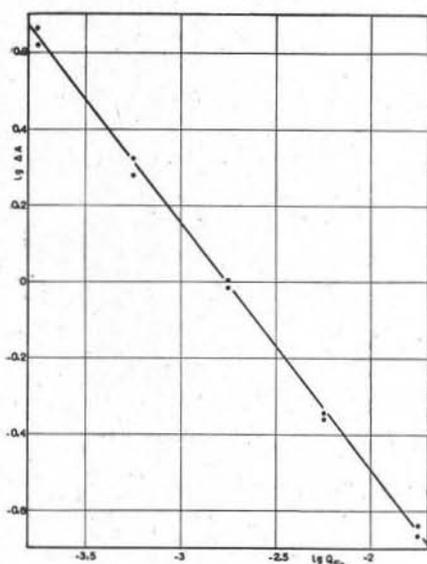


Fig. 1. — Diagramma $\lg \Delta A - \lg Q_{Fe}$ per la determinazione del Ni nelle arenarie.

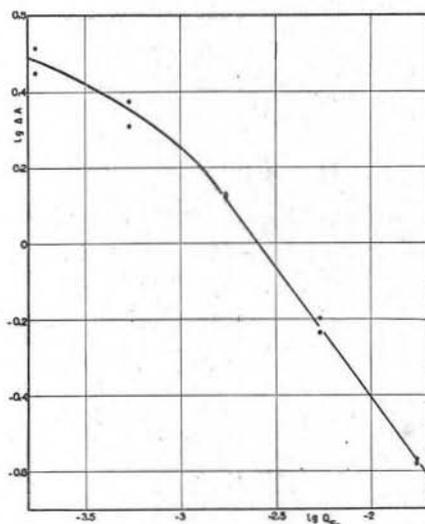


Fig. 2. — Diagramma $\lg \Delta A - \lg Q_{Fe}$ per la determinazione del Co nelle arenarie.

* Vedi nota a pag. 233.

TABELLA 4

Lastra 7 - Dosaggio del Ni e del Co nei calcari (fig. 3 e 4)

Ni 3414.76/Fe 3407.46

	ΔA Ni/Fe	lg ΔA Ni/Fe	lg Q_{Fe}^*	Q_{Fe}^*	g/t Ni	
A	0.193	-0.714				
	0.193	-0.714				
B	0.362	-0.441				
	0.333	-0.478				
C	0.903	-0.044				
	0.830	-0.081				
D	1.931	0.286				
	1.845	0.266				
E	2.852	0.455				
	2.839	0.453				
2	1.829	0.262	-3.34	4.6×10^{-4}	1.6	1.3
	2.263	0.355	-3.50	3.2	1.1	
5	2.225	0.347	-3.48	3.3	0.9	1.0
	2.155	0.333	-3.46	3.5	1.0	
					media	0.4** g/t

Co 3405.12/Fe 3407.46

	ΔA Co/Fe	lg ΔA	lg Q_{Fe}^*	Q_{Fe}^*	g/t Co	
A	0.226	-0.646				
	0.226	-0.646				
B	0.534	-0.273				
	0.469	-0.329				
C	1.226	0.088				
	1.245	0.095				
D	2.172	0.337				
	2.190	0.340				
E	2.705	0.432				
	2.643	0.422				
2	2.263	0.355	-3.33	4.7×10^{-4}	1.7	1.4
	2.474	0.393	-3.49	3.2	1.1	
5	2.366	0.374	-3.41	3.9	1.1	1.1
	2.380	0.377	-3.42	3.8	1.1	
					media	0.4** g/t

** Nei campioni*1, 3, 4, 6 il nichel è risultato assente nelle nostre condizioni sperimentali di ripresa.

* Vedi nota a pag. 233.

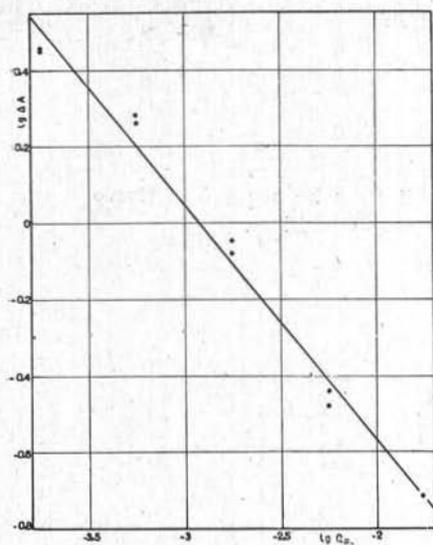


Fig. 3. — Diagramma $\lg \Delta A - \lg Q_{Fe}$ per la determinazione del Ni nei calcari.

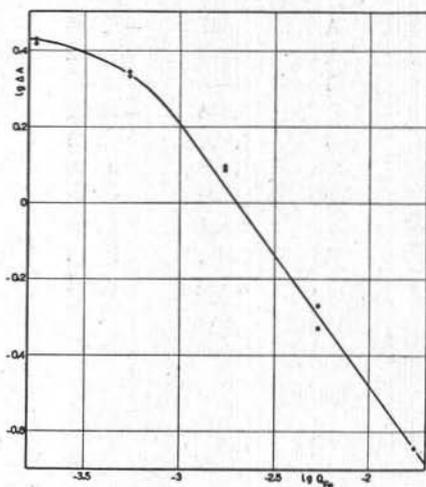


Fig. 4. — Diagramma $\lg \Delta A - \lg Q_{Fe}$ per la determinazione del Co nei calcari.

TABELLA 5

Lastra 8 - Dosaggio del Ni e del Co nelle acque (fig. 5)

Ni 3414.76 / Fe 3407.46

	ΔA Ni/Fe	$\lg \Delta A$	$\lg Q_{Fe}$	Q_{Fe}	g/t Ni	
A	—	—				
	0.194	-0.712				
B	—	—				
	0.439	-0.358				
C	0.821	-0.086				
	0.871	-0.060				
D	1.611	0.207				
	1.932	0.286				
E	2.476	0.394				
	3.076	0.488				
LE	1.682	0.226	-3.31	4.9×10^{-4}	0.00184	
LE	2.815	0.449	-3.67	2.1	0.00073	0.0013
TA	6.038	0.781	-4.21	0.62	0.00031	0.0003
RE	0.448	-0.349	-2.35	44.6	0.01650	0.0165
TE	3.500	0.544	-3.83	1.5	0.00073	0.0007
RI	5.136	0.711	-4.10	0.79	0.00039	0.0004

Co 3405.12/Fe 3407.46

	ΔA Co/Fe	$\lg \Delta A$
A	0.207	-0.684
	0.238	-0.622
B	—	—
	0.358	-0.224
C	1.060	0.025
	1.129	0.053
D	1.540	0.188
	1.919	0.283
E	2.202	0.343
	2.636	0.421

il Co nelle acque è in tracce
non dosabili

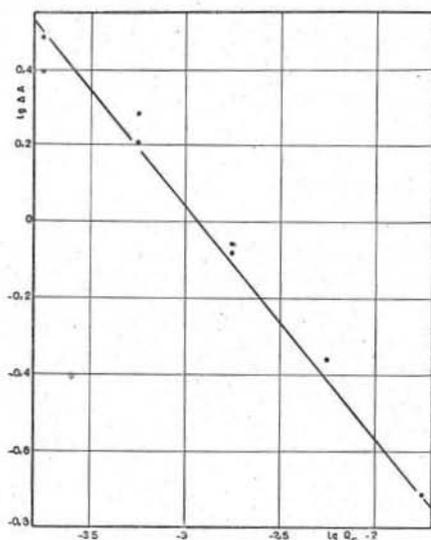


Fig. 5. — Diagramma $\lg \Delta A - \lg Q_{Fe}$ per la determinazione del Ni nelle acque.

Abbiamo preferito di riportare sulle ascisse anzichè i log delle concentrazioni in Ni (o Co) i log dei rapporti fra le concentrazioni del Ni (o Co) con l'elemento di riferimento (Fe) perchè precedenti ricerche eseguite in questo istituto (10) avevano mostrato l'utilità del metodo, che consente di evitare la necessità di avere tutti campioni con quantità costanti dell'elemento di riferimento.

Per la dosatura del piombo nelle acque minerali e nei calcari sono state usate le solite soluzioni cloridriche. Sugli elettrodi delle

solite dimensioni venivano sgocciolati prima 0.1 cc di una soluzione al 10 % di NaCl e poi 0.1 cc delle soluzioni in esame; l'aggiunta di cloruro di sodio serviva a diminuire l'annerimento del fondo della lastra. La posa era di 90" con 6 A; la ripresa veniva fatta nell'aria dato che abbiamo usato le righe 2833.07 del Pb e 2832.44 del ferro lontane dalle bande del cianogeno.

Le soluzioni a titolo noto di piombo avevano le seguenti concentrazioni:

			Q_{Fe}	$lg Q_{Fe}$
A	— sul carbone (0.1 cc.)	γ 1832 Fe + γ 100 Pb	5.46×10^{-2}	—1.263
B	—	1832 32	1.75×10^{-2}	—1.756
C	—	1832 10	5.46×10^{-3}	—2.263
D	—	1832 3.2	1.75×10^{-3}	—2.756
E	—	1832 1	5.46×10^{-4}	—3.263

Nelle seguenti tabelle 6 e 7 sono riportati i ΔA relativi alle deviazioni galvanometriche lette al fotometro per le righe del piombo e del ferro ottenute con soluzioni (A, B, C, D, E) a titolo noto, valori che hanno servito alla costruzione dei diagrammi delle fig. 6 e 7 e poi per le righe del Pb nei calcari e nelle acque i ΔA ed i corrispondenti $lg Q_{Fe}$ letti sui diagrammi 6 e 7. Sia per i calcari che per la acque le determinazioni sono state fatte in doppio anzi per l'acqua della sorgente leopoldina sono stati fatti due spettrogrammi e quindi 4 letture galvanometriche.

TABELLA 6

Lastra 12 - Dosaggio del Pb nei calcari (fig. 6)

Pb 2833.07 / Fe 2832.44

	ΔA Pb/Fe	$lg \Delta A$
A	0.593	—0.227
	0.704	—0.153
B	0.898	—0.047
	1.116	0.048
C	1.288	0.110
	1.324	0.122
D	3.193	0.504
	2.393	0.379
E	3.720	0.570
	4.180	0.621

	ΔA Pb/Fe	lg ΔA	lg Q_{Fe}	Q_{Fe}	g/t Pb	
1	—	—	—	—	—	7.4
	1.968	0.294	-2.55	2.8×10^{-3}	7.4	
2	2.109	0.324	-2.63	2.3	8.2	9.4
	1.927	0.285	-2.52	3.0	10.6	
3	2.924	0.466	-2.97	1.1	5.0	4.7
	3.053	0.485	-3.02	0.95	4.4	
4	2.859	0.456	-2.94	1.1	5.0	6.4
	2.417	0.383	-2.76	1.7	7.8	
5	2.600	0.415	-2.84	1.4	4.2	4.2
	2.585	0.412	-2.83	1.5	4.2	
6	2.889	0.461	-2.95	1.1	6.0	5.3
	3.220	0.508	-3.06	0.87	4.6	
					media	6.2 g/t

TABELLA 7

Lastra 13 - Dosaggio del Pb nelle acque (fig. 7)

Pb 2833.07 / Fe 2832.44

	ΔA Pb/Fe	lg ΔA	lg Q_{Fe}	Q_{Fe}	g/t Pb	
A	0.800	-0.097				
	0.727	-0.139				
B	0.910	-0.041				
	1.017	0.007				
C	1.772	0.248				
	1.621	0.210				
D	3.536	0.548				
	4.064	0.609				
E	5.349	0.728				
	5.283	0.723				
LE	1.531	0.185	-2.16	6.9×10^{-3}	0.0257	0.0229
	1.738	0.240	-2.27	5.4	0.0201	
LE	1.662	0.221	-2.23	5.9	0.0205	0.0191
	1.782	0.251	-2.29	5.1	0.0177	
TA	1.085	0.035	-1.85	14.2	0.0716	0.0573
	1.381	0.140	-2.07	8.5	0.0429	
RE	1.744	0.242	-2.27	5.4	0.0200	0.0209
	1.662	0.221	-2.23	5.9	0.0218	
TE	0.877	-0.057	-1.66	21.9	0.1066	0.0947
	0.991	-0.004	-1.77	17.0	0.0828	
RI	1.103	0.042	-1.86	13.9	0.0680	0.0558
	1.356	0.132	-2.05	8.9	0.0435	

Per la dosatura spettrografica del piombo nelle arenarie abbiamo portato sugli elettrodi direttamente la roccia polverizzata perchè non ci è stato possibile avere HF e H₂SO₄ spettrograficamente esenti da Pb. Sono stati usati elettrodi di grafite purissimi lavorati al tornio fino ad ottenere un diametro esterno di mm 2.6 ed un

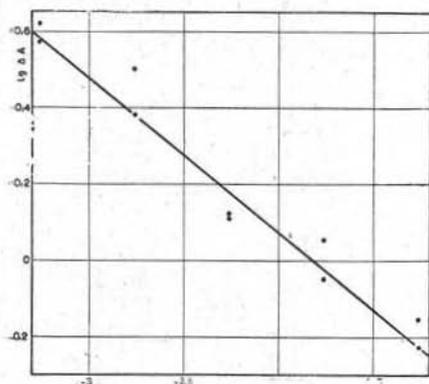


Fig. 6. — Diagramma $\lg \Delta A - \lg Q_{ve}$ per la determinazione del Pb nei calcari.

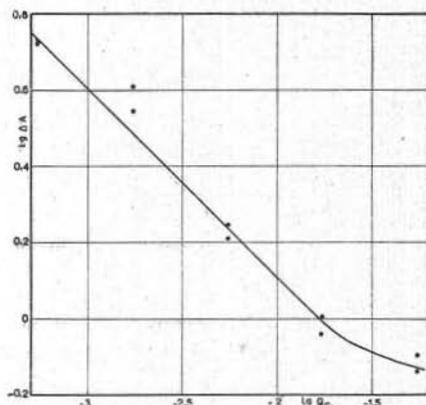


Fig. 7. — Diagramma $\lg \Delta A - \lg Q_{ve}$ per la determinazione del Pb nelle acque.

diametro del foro di 2 mm, il foro era profondo 5 mm e conteneva gr 0.03 di roccia; funzionava da catodo l'elettrodo inferiore che conteneva la roccia, la ripresa durava 60" con 5 A.

Le miscele solide a titolo noto di piombo sono state preparate facendo assorbire quantità note di una soluzione titolata di PbCl₂ ad un miscuglio dei seguenti ossidi e carbonati: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂CO₃, K₂CO₃ nelle proporzioni corrispondenti alla composizione media di un arenaria. Essi erano tutti spettrograficamente puri cioè esenti da piombo.

Le stesse miscele hanno poi servito alla dosatura del cromo perciò sono state fatte assorbire al miscuglio artificiale anche quantità note di una soluzione titolata di nitrato di cromo. Le miscele sono state mescolate in mortaio di agata molto a lungo fino a completa omogeneità. Contenevano le seguenti quantità di cromo e di piombo:

			$\log C_{Pb}$	$\log C_{Cr}$	
A	— 1 gr di miscuglio artificiale + γ 1000 Pb + γ 1050 Cr		3.00	3.02	
B	— 1	100	105	2.00	2.02
C	— 1	10	10.5	1.00	1.02

Nella seguente Tab. 8, vi sono i dati per la costruzione del diagramma della Fig. 8, ottenuta dagli spettrogrammi delle miscele solide a titolo noto di piombo ed i risultati della determinazione del piombo nelle arenarie usando lo stesso diagramma.

TABELLA 8

Lastra 24 - Dosaggio del Pb nelle arenarie (fig. 8)

		Pb 2833.07 / Fe 2832.44			
	ΔA Pb/Fe	lg ΔA	lg C	g/t Pb	
A	1.750	0.243			
	1.722	0.236			
B	3.023	0.480			
	4.359	0.639			
C	6.216	0.794			
	6.080	0.780			
I	4.904	0.690	1.36	22.9	22.7
	4.927	0.693	1.35	22.4	
II	4.661	0.668	1.43	26.9	23.9
	5.041	0.703	1.32	20.9	
III	5.026	0.701	1.33	21.4	26.9
	4.442	0.648	1.51	32.4	
IV	4.720	0.674	1.42	26.3	31.7
	4.321	0.636	1.57	37.2	
V	4.609	0.664	1.46	28.8	28.2
	4.659	0.668	1.44	27.6	
VI	4.349	0.638	1.54	34.7	29.9
	4.764	0.678	1.40	25.1	
				media	27.2 gr/t

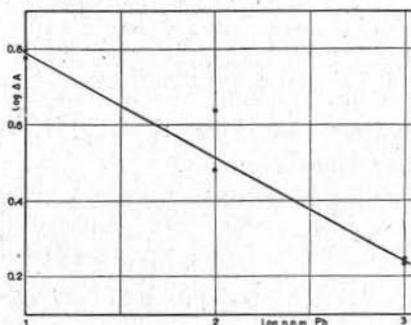


Fig. 8. — Diagramma $\lg \Delta A$ - \lg p.p.m. Pb per la determinazione del Pb nelle arenarie.

TABELLA 9

Lastra 21 - Dosaggio del Cr nelle arenarie (fig. 9)

Cr 4234.80 / Fe 4271.76					
	ΔA Cr/Fe	lg ΔA	lg C	g/t Cr	
A	—	—			
	0.599	-0.223			
B	1.781	0.251			
	2.673	0.427			
C	4.515	0.655			
	5.254	0.720			
I	1.351	0.131	2.26	182	
	1.362	0.134	2.25	178	180
II	1.380	0.140	2.24	174	
	1.162	0.065	2.40	252	213
III	1.000	0.000	2.54	346	
	1.045	0.019	2.50	316	331

Lastra 22 - Segue dosaggio del Cr nelle arenarie (fig. 10)

A	—	—			
	0.500	-0.301			
B	1.868	0.271			
	2.184	0.339			
C	5.861	0.768			
	5.222	0.718			
IV	—	—	—	—	
	1.429	0.155	2.20	158	158
V	1.017	0.007	2.49	310	
	1.337	0.126	2.26	182	246
VI	1.769	0.248	2.03	108	
	2.263	0.355	1.82	66	87

Per la determinazione del cromo nelle arenarie è stata usata la roccia finemente polverizzata e come campioni per la costruzione del diagramma le miscele solide già ricordate a contenuto noto di piombo e di cromo. Gli elettrodi erano di grafite eguali a quelli usati per la dosatura del piombo; la ripresa veniva effettuata in ambiente di ossigeno e con l'elettrodo superiore che funzionava da catodo.

Nella tabella n° 9 sono riportati i risultati della determinazione del cromo nelle arenarie che è stata effettuata su una lastra per

i primi tre campioni e su un'altra lastra per gli altri; è stato quindi necessario ripetere gli spettrogrammi della scala (diagrammi delle fig. 9 e 10).

Per la dosatura del cromo nelle acque e nei calcari sono state usate le solite soluzioni titolate di ferro e cromo e cc 0.1 di esse

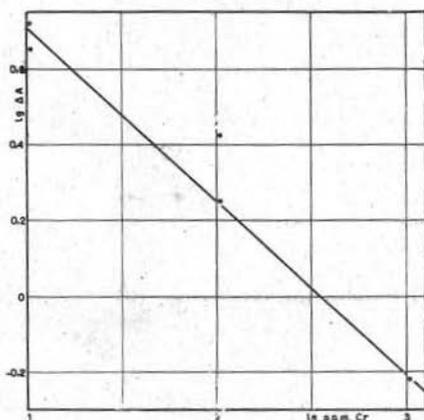


Fig. 9. — Diagramma $\lg \Delta A$ - \lg p.p.m. Cr per la determinazione del Cr nelle arenarie.

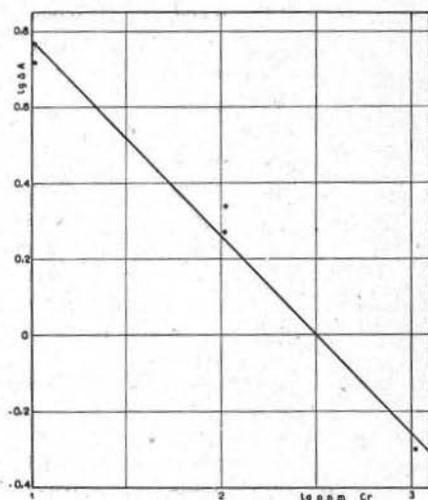


Fig. 10. — Diagramma $\lg \Delta A$ - \lg p.p.m. Cr per la determinazione del Cr nelle arenarie.

venivano sgocciolate sugli elettrodi. I tre termini della scala contenevano le seguenti quantità di cromo e ferro :

		Q_{Fe}	$\lg Q_{Fe}$
A	— sul carbone (0.1cc) γ 1832 Fe + γ 105.5 Cr	5.76×10^{-2}	-1.240
B	— 1832 10.55	5.76×10^{-3}	-2.240
C	— 1832 1.05	5.76×10^{-4}	-3.240

Nelle tabelle 10 sono riassunti i dati con i quali è stato costruito il diagramma della fig. 11 e i dati relativi alla determinazione del cromo nei soliti campioni di calcare e nelle acque delle varie sorgenti.

TABELLA 10

Lastra 17 - Dosaggio del Cr nei calcari (campioni 1, 2, 3, 4) (fig. 11)

Cr 4254.35 / Fe 4260.48

	ΔA Cr/Fe	log ΔA	log Q_{Fe}	Q_{Fe}	gr/t Cr	
A	0.328	-0.484				
	0.407	-0.391				
B	2.900	0.462				
	2.965	0.472				
C	10.800	1.033				
	11.581	1.064				
1	4.852	0.686	-2.68	20.9×10^{-4}	5.5	5.2
	5.244	0.720	-2.73	18.7	4.9	
2	10.391	1.017	-3.14	7.2	2.5	3.7
	6.390	0.806	-2.85	14.2	5.0	
3	15.444	1.189	-3.38	4.2	1.9	2.1
	13.545	1.132	-3.30	5.0	2.3	
4	10.719	1.030	-3.16	6.9	3.1	2.8
	12.579	1.100	-3.25	5.6	2.5	

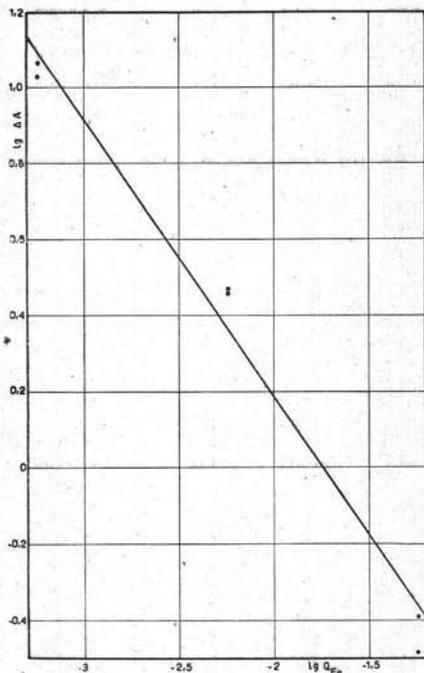


Fig. 11. — Diagramma $\lg \Delta A - \lg Q_{Fe}$ per la determinazione del Cr nei calcari.

TABELLA 11

Lastra 18 - Dosaggio del Cr nei calcari (campioni 5 e 6) e nelle acque (fig. 12)

Cr 4254.35 / Fe 4260.48						
	ΔA Cr/Fe	lg ΔA	lg Q _{Fe}	Q _{Fe}	g/t Cr	
A	0.432	-0.365				
	0.485	-0.314				
B	2.902	0.463				
	2.937	0.468				
C	7.273	0.862				
	8.417	0.925				
5	6.423	0.808	-2.97	10.8x10 ⁻⁴	3.1	2.5
	8.605	0.935	-3.18	6.6	1.9	
6	12.696	1.104	-3.46	3.5	1.8	1.7
	14.526	1.162	-3.54	2.9	1.5	
RE	22.000	1.342	-3.84	1.5	0.00056	0.0006
	20.263	1.307	-3.78	1.7	0.00063	
RI	24.062	1.381	-3.91	1.2	0.00059	0.0006
	25.667	1.409	-3.95	1.1	0.00054	

Lastra 19 - Segue dosaggio del Cr nelle acque (fig. 13)

A	0.440	-0.357				
	0.454	-0.343				
B	2.461	0.391				
	3.038	0.482				
C	12.136	1.084				
	14.176	1.141				
LE	17.182	1.235	-3.38	4.2x10 ⁻⁴	0.00157	0.0016
	17.000	1.230	-3.37	4.3	0.00160	
LE	17.727	1.249	-3.40	4.0	0.00139	0.0014
	17.250	1.237	-3.38	4.2	0.00146	
TE	22.428	1.351	-3.54	2.9	0.00141	0.0014
	23.000	1.362	-3.55	2.8	0.00136	
TA	27.000	1.431	-3.64	2.3	0.00116	0.0012
	26.636	1.425	-3.63	2.3	0.00116	

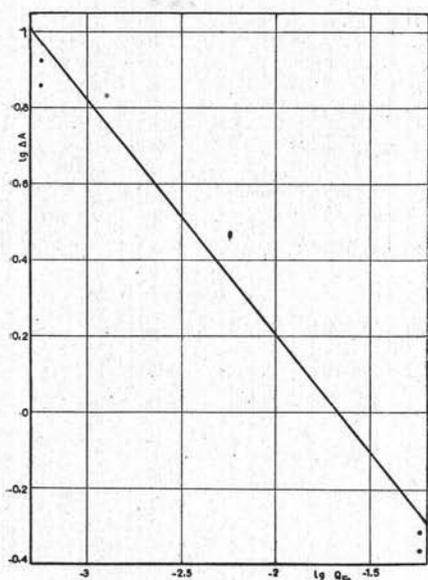


Fig. 12. — Diagramma $\lg \Delta A - \lg Q_{Fe}$ per la determinazione del Cr nei calcari e nelle acque.

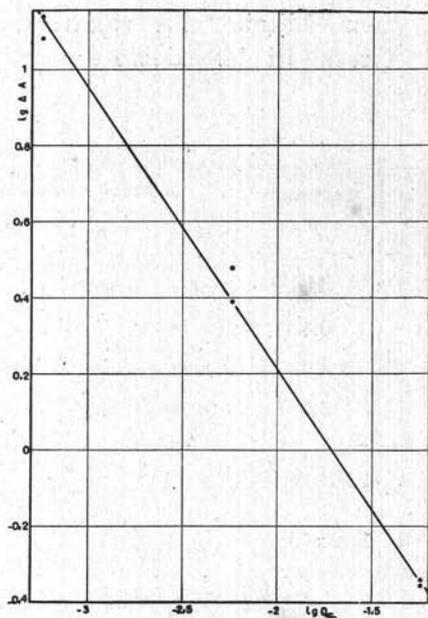


Fig. 13 — Diagramma $\lg \Delta A - \lg Q_{Fe}$ per la determinazione del Cr nelle acque.

Nella tabella 12 sono riassunti tutti i risultati delle determinazioni quantitative.

TABELLA 12

	CALCARI						ACQUE					ARENARIE					
	1	2	3	4	5	6	LE	TA	RE	TE	RI	I	II	III	IV	V	VI
Ni	ass	1.4	ass	ass	1.0	ass	0.0013	0.0003	0.016	0.0007	0.0004	9.3	18.2	12.2	11.9	22.2	30.7
Co	ass	1.4	ass	ass	1.1	ass	tracce non dosabili					9.6	13.4	14.7	10.5	32.4	6.6
Cr	5.2	3.7	2.1	2.8	2.5	1.7	0.0015	0.0012	0.0006	0.0014	0.0006	180	213	331	158	246	87
Pb	7.4	9.4	4.7	6.4	4.2	5.3	0.021	0.057	0.021	0.095	0.056	22.7	23.9	26.9	31.7	28.2	29.9

I valori relativi alle determinazioni nelle acque minerali sono stati ricalcolati ammettendo che si tratti di acque marine varia-

mente diluite cioè riportando il residuo per litro a gr. 34.38. I risultati del calcolo sono nella tabella 13.

TABELLA 13

	CALCARI media	Acque Montecatini (residuo = 34.38 g/ton)						MARE res. 34.38	ARENARIE media
		LE	TA	RE	TE	RI	media		
Ni	0.4	0.0025	0.0006	0.0450	0.0039	0.0040	0.0112	0.0003	17.4
Co	0.4	tracce non dosabili						0.0001	14.5
Cr	3.0	0.0029	0.0024	0.0017	0.0078	0.0061	0.0042	—	202
Pb	6.2	0.0403	0.1158	0.0587	0.5277	0.5727	0.263	0.005	27.2
Ni/Ca	1.16×10^{-6}	$\frac{0.0112}{1090} = 1.3 \times 10^{-5}$						—	5.38×10^{-4}
Pb/Ca	1.80×10^{-5}	$\frac{0.263}{1090} = 2.41 \times 10^{-4}$						—	8.42×10^{-4}

I risultati ottenuti consentono alcune considerazioni generali sui costituenti minori trovati nelle acque. Ricordiamo anche alcuni dati geochimici sugli elementi dosati.

Nichel e cobalto. Questi elementi abbondano nelle rocce basiche (peridotiti Co 337 gr/t Ni 3160, gabbri Co 79 Ni 158) (11) in media in esse si ha: Co 56 gr/t e Ni 65; invece sono scarsi nelle rocce acide (graniti Co 8 Ni 2.4, media rocce acide Co 11 e Ni 8). Ciò è in accordo con l'isomorfogenismo del nichel e del cobalto col magnesio e col ferro ferroso. Inoltre nelle rocce basiche $Co/Ni < 1$ e nelle acide $Co/Ni > 1$.

Alla formazione delle arenarie appenniniche hanno contribuito materiali di disfacimento di graniti ma anche di rocce verdi perciò in esse si trovano Ni e Co. Per le arenarie della zona di Montecatini abbiamo trovato: Ni 17.4 gr/t e Co 15.5. Pieruccini per altre arenarie dell'Appennino (12) ha trovato in media 0.0105 % NiO cioè 82 gr/t Ni; si tratta quindi dello stesso ordine di grandezza. Secondo ricerche di Lundegarth (11) le arenarie svedesi contengono 2 gr/t Ni.

Nei calcari di Montecatini e Monsummano da noi studiati il Ni e il Co sono presenti in solo due campioni su sei pertanto la nostra media (Ni 0.4 gr/t e Co 0.4) ha scarso valore. Pieruccini (12) per il calcare marnoso del Passo delle Radici (Appennino toscano-

emiliano) ha trovato un valore dell'ordine di 0.001 % NiO cioè circa 7 gr/t Ni. Secondo Sahama le rocce carbonatate non contengono Co e Ni comunque in alcune rocce calcaree è stato trovato fino a 2 gr/t di Co e fino a 16 di Ni. Sia nei calcari che nelle arenarie il rapporto Co/Ni è sempre inferiore all'unità. La minor quantità di cobalto rispetto al nichel nei sedimenti è dovuta alla capacità del Ni⁺² di formare, come il magnesio con esso isomorfogeno, degli idrosilicati poco solubili con struttura a strati di tetraedri mentre il Co non forma questi silicati e nella alterazione dei minerali delle rocce verdi va più facilmente in soluzione come bicarbonato o idrossido colloidale. A differenza del nichel che è sempre bivalente in natura, il Co come il ferro ed il manganese ha facilità di passare a trivalente perciò può accumularsi nei sedimenti ossidati (alcuni wad contengono fino a 34 % Co).

Nell'acqua marina il contenuto di Co (0.0001 gr/t) è inferiore al nichel; nelle acque di Montecatini è talmente inferiore che risulta non dosabile. La media del contenuto di nichel nelle acque studiate è di 0.0112 gr/t di soluzione e cioè molto inferiore a quella dei calcari e delle arenarie ma superiore al contenuto normale medio del mare (0.0003 gr/t). Sembra dunque che esse si siano arricchite di nichelio per circolazione nella roccia madre e se si calcola il rapporto Ni/Ca si vede che esso per le acque è superiore a quello dei calcari e inferiore molto alle arenarie (Tab. 13).

Ciò è un elemento che convalida l'ipotesi che l'arricchimento di calcio delle acque di Montecatini derivi, almeno in parte, da circolazione nelle arenarie anziché nei calcari che non avrebbero potuto fornirgli tutto il nichel trovato. Anzi alcuni dei campioni di calcare studiati sono risultati privi di nichel (o almeno con un contenuto inferiore a quello dosabile col nostro metodo). È opportuno anche ricordare nuovamente che le acque circolanti nei calcari come quelle di Monsummano hanno un contenuto di calcio assai superiore.

Nelle arenarie è stato dosato il Ni totale mentre una parte di esso è certamente sotto forma di composti insolubili nelle acque con CO₂ ma tener conto di ciò ha scarso significato sia perchè ciò si verifica parzialmente anche per i calcari sia perchè stiamo occupandoci di tracce.

Piombo. L'isomorfogenismo del Pb⁺² (raggio 1.32 Å) col Ca (1.06) data la vicinanza dei loro raggi ionici è ben noto e lo stesso la

esistenza di apatiti piombifere o di pirosseni piombiferi. Inoltre il piombo, come il bario, può sostituire il potassio (1.33) nei feldspati. Perciò il piombo si trova sia nelle rocce acide (nei graniti fino a 30 gr/t) che nelle basiche (gabbri 5 gr/t e più basiche 9 gr/t) senza considerare che in tutte le rocce ignee si trova anche galena.

Dalle rocce eruttive il piombo passa ai sedimenti come carbonato o solfato. Per azione del CO_2 si forma il bicarbonato che è più solubile del carbonato. Anche per azione del CO_2 o di bicarbonati solubili su PbSO_4 possono formarsi carbonati.

Negli idrolizzati vi sono 20 gr/t di Pb in media, nei calcari 5 — 10 gr/t ma in alcune dolomie americane ne sono stati trovati fino a 32.6 gr/t.

I risultati della nostra dosatura mostrano che nei calcari di Monsummano e di Montecatini e nelle arenarie il piombo è sempre presente con un contenuto medio di 6.2 gr/t nei primi e 27.2 gr/t nelle seconde. Nelle acque minerali il contenuto medio di Pb è di gr 0.0000499 per litro cioè 0.0499 gr/t. Nelle acque minerali di Agnano (Napoli) uno di noi trovò Pb gr 0.00009 per litro (13); si tratta dello stesso ordine di grandezza per quanto a Agnano le acque siano in parte juvenili. Se si riporta la concentrazione delle acque minerali a quella media del mare si ha Pb 0.263 gr/t mentre il contenuto medio di piombo nel mare è di 0.0045 gr/t. Anche questo elemento si è dunque arricchito nelle acque di Montecatini durante la permanenza nei sedimenti e si può domandarsi se l'aumento è dovuto al calcare o alle arenarie.

Il calcolo del rapporto Pb/Ca porta ai valori della tabella 13; il valore del rapporto relativo alle acque è intermedio fra quello dei calcari e quello delle arenarie e si può concludere che il piombo che le acque hanno acquistato sembra provenire in gran parte dalle arenarie e non dai calcari che non avrebbero potuto fornirgliene la quantità trovata. Naturalmente nelle arenarie non tutto il piombo è asportabile dalle soluzioni.

Cromo. È abbondante nelle rocce basiche (peridotiti 3400 gr/t gabbri 340) e scarso nelle acide (graniti 2 gr/t). Nei sedimenti provenienti da disgregazione di rocce acide e basiche come le arenarie deve quindi trovarsi cromo e infatti ne abbiamo trovato in media 202 gr/t. Pieruccini in altre arenarie (12) appenniniche ne aveva trovato in media 0.0426 % Cr_2O_3 cioè circa 290 gr/t.

Occorre tenere presente che il cromo nelle rocce basiche si trova in pirosseni o anfiboli o in miche cromifere o nell'olivina ma specialmente in ossidi, come la cromite, difficilmente attaccabili dagli agenti geologici. Perciò l'alterazione delle rocce ignee porta poco cromo in soluzione e gli evaporati, gli ossidati e i precipitati in complesso ne contengono poco, la quasi totalità del cromo resta nei residui della disgregazione. Perciò nel mare il cromo è presente solo negli organismi.

In accordo con quanto sopra nelle acque di Montecatini si è trovato in media solamente 0.0042 gr/t Cr; cioè una quantità molto inferiore a quella contenuta nei calcari e nelle arenarie.

Nei calcari secondo Rankama (11) se ne deve trovare in media 2 gr/t, noi, nei calcari di Monsummano e Montecatini ne abbiamo trovati 3 gr/t e nelle arenarie 202 gr/t.

Nel caso del cromo che non ha alcuna affinità di comportamento geochimico col calcio sarebbe assurdo calcolare un rapporto Cr/Ca e dedurre dal suo valore con quali rocce le acque sono state in contatto. Comunque si può affermare che se è vera l'ipotesi che le acque minerali studiate siano acque marine fossili arricchitesi per contatto con i sedimenti appenninici clastici di certi elementi il cromo trovato in esse può essere incluso fra questi elementi ed esso con ogni probabilità proviene dalle arenarie che avendo ancora minerali ferro magnesiaci e alluminiferi in via di decomposizione possono dare tracce di cromo alle soluzioni mentre nel calcare tutto il cromo è presente sotto forma di ossidi insolubili.

Il complesso dei dati ricavati non è dunque in contrasto con l'ipotesi che le acque di Montecatini siano il prodotto della diluizione di acque marine fossili con acque vadose circolanti non solamente nei calcari ma anche nei sedimenti clastici. La salinità non deriverebbe quindi dalla dissoluzione di depositi salini ma da acque marine provenienti dalla spremitura del materiale clastico durante il formarsi della grande ruga appenninica. Il permanere di tali acque a contatto dei sedimenti determinerebbe l'arricchimento in Br e I. L'aumento del Pb, Ni e Cr rispetto al mare deriva anch'esso dal contatto della acque con i residui clastici, naturalmente è impossibile stabilire se tale arricchimento è avvenuto nelle acque fossili o nelle acque vadose che le hanno poi diluite durante la loro filtrazione attraverso le arenarie ed altri sedimenti clastici.

Ulteriori ricerche di geochimica potranno forse illuminarci su questo punto, resta comunque accertata una parentela delle acque di Montecatini colle rocce elastiche almeno uguale a quella coi calcari.

Firenze - Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica della Università -
Centro di studi per la Geochimica e la Mineralogia del C.N.R. - Settembre 1953.

LETTERATURA CITATA

- (1) CANAVARI riferisce che secondo A. BICCHIERAI (1839) alle Terme Leopoldine furono trovati idoletti pagani.
CANAVARI M., *Le sorgenti di Montecatini in Val di Nievole di fronte alla Geologia*. Giornale di Geologia pratica; anno XVIII fasc. 1-4, Pavia 1924.
- (2) TREVISAN L., *Una nuova ipotesi sull'origine della termalità di alcune sorgenti della Toscana*. L'industria Mineraria, Febbraio 1951.
- (3) AZZAROLI A., *Osservazioni sulla tettonica dell'alta Val di Nievole e delle zone adiacenti della catena di Monte Albano*. Boll. Soc. Geologica ital. vol. 67 (1948).
MERLA G., Relazione non pubblicata.
- (4) MASON B., *Principles of Geochemistry*. New York. 1952 pg. 166. I dati sono ripresi da H. U. SVERDRUP *The oceans*. La somma degli ioni contenuti in un litro è di gr 34,48; se si detrae Br 0.065 F 0.001 H_3BO_3 0.026 Sr 0.013 Somma 0.10 si ha un residuo di gr. 34.38 per litro relativo agli ioni considerati nei nostri calcoli.
- (5) Analisi di PORLEZZA, MUSANTE e SALVADORI riportata nel lavoro di ALBERTONI P. e CORONEDI G., «Rivista di idrologia e terapia fisica». 1923.
- (6) MASON B., *Principles of Geochemistry*. New York 1952 pg. 167.
- (7) MACOVEI G., *Les gisements de pétrole*. Parigi 1938 pg. 67-69.
- (8) PIERUCCINI R., *Über die Bestimmung spektroskopischer Spuren von Nickel und Kobalt nach Extraktion mit Eisensulfid*. Mikrochimica Acta, Band 36-37 (1951).
- (9) PIERUCCINI R., Rendiconti della Soc. Mineralogica It. vol. 8, pag. 59 (1952).
- (10) vedi anche PIERUCCINI R., *Nichel e cromo in alcune rocce della formazione ofiolitica: metodi di dosatura spettrografica*. Periodico di mineralogia vol. 15 pg. 147 (1946).
- (11) RANKAMA K. e SAHAMA TH. G., *Geochemistry* Chicago 1950.
- (12) PIERUCCINI R., *Dosatura spettrografica del Ni e del Cr in alcune rocce sedimentarie dell'appennino tosco-emiliano*. Rend. Soc. Mineralogica It. vol. 3 (1946).
- (13) ZAMBONINI F., CAROBBI G. e CAGLIOTI V., *Ricerche chimiche e chimico-fisiche su tre acque minerali di Agnano (Napoli)*. Annali di Chimica applicata vol. 15 Fasc. 10 (1925).