

N. CORADOSSI e M. MARTINI

CONTRIBUTO ALLO STUDIO GEOCHIMICO
DELLE ACQUE DI MONTECATINI TERME

Introduzione

Le acque termali di Montecatini Terme hanno in ogni tempo interessato sia i medici che cercavano nella loro composizione la spiegazione delle proprietà medicamentose, sia i geologi che hanno cercato di risolvere il problema della loro genesi.

Di particolare interesse per lo studio dei problemi accennati è l'analisi chimica delle acque ripetuta nel tempo, onde arrivare a conoscere le variazioni stagionali della loro composizione; variazioni che possono contribuire a farci conoscere il loro processo genetico.

Molti lavori, specialmente di carattere medico-idrologico, sono noti nella letteratura: uno studio sistematico accurato, se pur limitato dai mezzi di indagine allora disponibili, venne iniziato nel 1700 e proseguito fino alla seconda metà dell'ottocento con l'analisi delle varie sorgenti. Nel lavoro del Savi (12) c'è anche un tentativo di studio della genesi delle acque e viene dato un cenno della struttura geologica della regione. Una ricerca più moderna compare nella pubblicazione del Canavari (3) che riporta, fra l'altro, le analisi delle acque delle sorgenti principali eseguite dal Nasini e che fino ad oggi sembrano essere le uniche analisi complete di cui possiamo disporre per eventuali confronti.

In una nota recentissima (6) è stata indicata l'opportunità dello studio idrogeochimico delle acque di Montecatini. Caratteri di tale studio dovrebbero essere la continuità nel tempo e la scelta di parametri significativi dal punto di vista geochimico.

La presente nota vuole essere, sia una continuazione delle ricerche geochimiche sugli elementi in tracce già iniziate in questo Istituto (4) e qui dedicate in particolare al fluoro e al boro, sia una premessa al proseguimento dell'esame analitico dei costituenti fondamentali e di

certi costituenti minori, da effettuarsi periodicamente per studiare le variazioni stagionali.

Le determinazioni dei costituenti minori, fluoro e boro, sono state accompagnate anche dall'analisi dei costituenti maggiori: Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄, HCO₃, nonchè dei parametri chimico-fisici quali: temperatura, pH e conducibilità.

Le geologia della zona di Montecatini Terme è ben nota.

Studi recenti (1) hanno definito la serie dei terreni autoctoni dell'Appennino, quale affiora nella zona delle manifestazioni termominerali di Montecatini Terme, nel modo seguente:

Calcari massicci	dell' Hettangiano	} affioranti a Montecatini
Calcari stratificati selciferi	del Sinemuriano	
Diaspri	del Giura e Cretaceo Inf.	
Scisti policromi	del Cretaceo sup. ed Eocene	
Macigno	dell' Oligocene	

In corrispondenza dei due nuclei principali della zona, costituiti dal colle delle Panteraie e dal monte di Monsummano, si ha l'affioramento dei terreni mesozoici: calcari e diaspri; questi nuclei mesozoici sono interessati da complicazioni tettoniche. In particolare, la zona dalla quale provengono le acque, come risulta dalla fig. 1, è interessata da una piega faglia che interessa i lati O e SO del nucleo delle Panteraie.

Le manifestazioni termominerali si localizzano per lo più a tergo della faglia e sono in relazione con le fratture provocate dalle dislocazioni. Canavari (3) ritiene che tali fratture siano la principale via di alimentazione di un unico bacino sotterraneo che origina le sorgenti di Montecatini e Monsummano. L'acqua piovana penetrando facilmente nel sottosuolo attraverso i calcari intensamente fratturati, scenderebbe in profondità fino ad incontrare le formazioni molto permeabili del calcare cavernoso e delle dolomie. Si stabilirebbe una fitta rete di canali, originata dalle fessurazioni dei calcari e si avrebbe una successiva salienza dell'acqua per artesianismo.

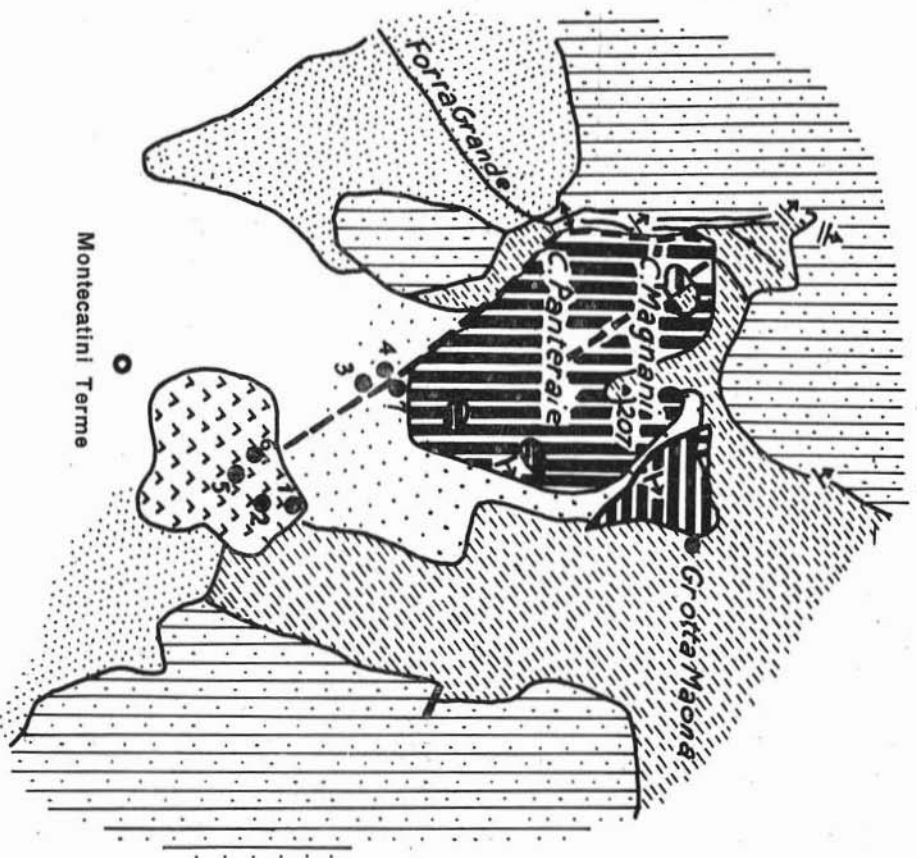
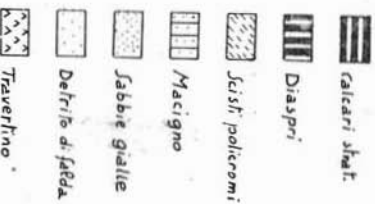


Fig. 1. — Il gruppo mesozoico di Montecatini con la localizzazione delle sorgenti campionate.

- 1 Tettuccio
- 2 Regina
- 3 Torretta
- 4 Rinfresco
- 5 Leopoldina
- 6 Angelo
- 7 Giulia

Scala 1:25.000.



Il termalismo sarebbe solo conseguenza del normale gradiente geotermico.

Più recentemente il Trevisan (14) ha proposto una nuova ipotesi per spiegare la composizione delle acque di Montecatini: esse sarebbero il risultato del miscuglio di un'acqua termominerale di origine profonda, e di un'acqua superficiale. Il fatto nuovo su cui poggia questa ipotesi è la permeabilità da fratturazione dei diaspri. Il Trevisan considera che giustamente il Canavari aveva calcolato che l'area dei diaspri era insufficiente a spiegare l'intera portata delle sorgenti, ma che potrebbe bastare ad assorbire solo la « componente » idrologica superficiale.

Nello stesso lavoro il Trevisan ripropone comunque il problema dell'origine della « componente » profonda. Qui le alternative sono, o di un'origine da aree di assorbimento permeabili lontane (la più vicina, il nucleo calcareo della val di Lima, si trova infatti a 20 Km), o da aree più vicine, considerate di solito poco permeabili, ma che potrebbero presentare permeabilità secondaria.

Questa ipotesi è riportata nel citato lavoro del Trevisan da una relazione inedita di Merla.

Carobbi e Cipriani (4) interpretano la costituzione chimica fondamentale delle acque di Montecatini come dovuta al fatto che si tratta essenzialmente di acque marine fossili, più o meno diluite con acque vadose. In questo, la loro conclusione è diversa da quella del Canavari che pensava ad acque che avevano disciolto sedimenti evaporitici, piuttosto che ad acqua marina.

Gli elementi in tracce Pb, Cr e Ni, trovati da questi Autori, sono in quantità molto superiore a quella caratteristica delle acque marine, e ciò viene da essi attribuito al contatto con i sedimenti clastici. Infatti, la componente marina delle acque considerate viene più specificamente interpretata come il prodotto della migrazione delle acque di porosità durante l'evoluzione dei sedimenti arenacei.

Carobbi e Cipriani suggeriscono che ulteriori ricerche geochimiche potrebbero meglio chiarire la natura dei processi che conducono a questo risultato.

Alcune ricerche preliminari, pubblicate insieme da Cipriani, Cor-

radossi, Martini e Tonani, hanno rivelato che le determinazioni dei metalli, in particolare quella del piombo, possono essere non attendibili, soprattutto per la contaminazione dei campioni da parte delle tubazioni sotterranee, ecc. La questione appare piena di complicazioni se considerata sotto il punto di vista dello studio dei metalli pesanti che sarà meglio considerato in altro lavoro in preparazione (Coradossi e Tonani).

Una risposta soddisfacente al problema richiede pertanto di accumulare indizi tratti dalla distribuzione di diversi elementi, con proprietà geochimiche differenti, in modo da isolare, almeno in parte, l'effetto di molti fattori naturali. Sembra tuttavia molto probabile che lo studio di altri elementi possa dare indicazioni più decisive di quelle dei metalli citati. Ci è sembrato utile dunque prendere in considerazione anzitutto due elementi, come il boro ed il fluoro, che non presentavano problemi di inquinamento.

Il boro è il tipico elemento-guida dell'ambiente marino e la conoscenza della sua distribuzione potrà dare utili indicazioni sulla natura idrologica di queste acque. Lo studio della distribuzione del fluoro appare invece secondario rispetto a questo problema. Esso tuttavia ha un comportamento caratteristico nell'alterazione, nella diagenesi e nel metamorfismo. Perciò la determinazione del fluoro poteva dare qualche indicazione sussidiaria dal punto di vista della raccolta di dati sulla distribuzione e migrazione del fluoro stesso in condizioni relativamente ben definite.

Si aggiunga inoltre che sulla distribuzione di questi due elementi non esistono nè molti dati, nè molto buoni, a causa delle note difficoltà di determinazione.

Parte sperimentale

I campioni di acque delle sorgenti esaminate, di cui più oltre riportiamo alcune costanti fisiche (tab. I), sono state prelevate nel marzo 1964, e, con la collaborazione della Società delle Terme ed in particolare del Dott. Pugno, che qui ringraziamo, abbiamo cercato di ridurre, quanto possibile, gli inquinamenti dovuti alle tubazioni.

TABELLA I

Parametri fisici delle acque di Montecatini Terme.

Nome della sorgente	Temp. °C	pH	Conduttanza
Tetruccio (Te) . . .	25	6.75	96×10^{-4} mho
Regina (Re) . . .	26	6.85	17×10^{-3} »
Torretta (To) . . .	23.2	7.05	15×10^{-3} »
Rinfresco (Ri) . . .	23.5	6.85	63×10^{-4} »
Leopoldina (Le) . . .	32.5	6.35	30×10^{-3} »
Angiolo (An) o Tamerici (Ta)	16	6.79	18×10^{-3} »
Giulia (Giu) . . .	25	6.92	74×10^{-4} »

L'acidità è stata determinata al momento del prelievo dell'acqua alla sorgente mediante un pH-metro portatile alimentato a pile, mod. B. 55 della Pusch. La conducibilità specifica (conduttanza) è stata misurata con un conducimetro del tipo E 182 Metrohm.

Metodi analitici - I metodi impiegati per l'analisi dei costituenti fondamentali sono quelli già da tempo sperimentati per l'analisi delle acque e rimandiamo per questo ad una recente pubblicazione in proposito (7).

Per quanto riguarda boro e fluoro descriviamo le procedure usate, infatti solo da poco tempo esse sono entrate nella pratica analitica.

Il dosaggio del boro si basa sulla formazione di un composto colorato azzurro dell'acido borico con la 1-1' Diantrimide in ambiente fortemente acido per acido solforico (9).

Si pongono in provette di quarzo trasparente 0,25 ml di acqua da analizzare, si aggiungono 2 ml di H₂SO₄ conc. e 0,5 ml di una soluzione di 1-1' Diantrimide al 0,05% in acido solforico conc., procurando che l'operazione avvenga senza riscaldamento eccessivo. Il colore si sviluppa alla temperatura di 90°-95°C in circa 30 minuti. Dopo raffreddamento si effettuano le misure spettrofotometriche, con ap-

parecchio UNICAM SP 600, usando vaschette da 1 cm. L'assorbimento è misurato alla lunghezza d'onda di $625 \text{ m}\mu$.

In fig. 2 è riportata la retta di taratura ottenuta con soluzioni a titolo noto di boro.

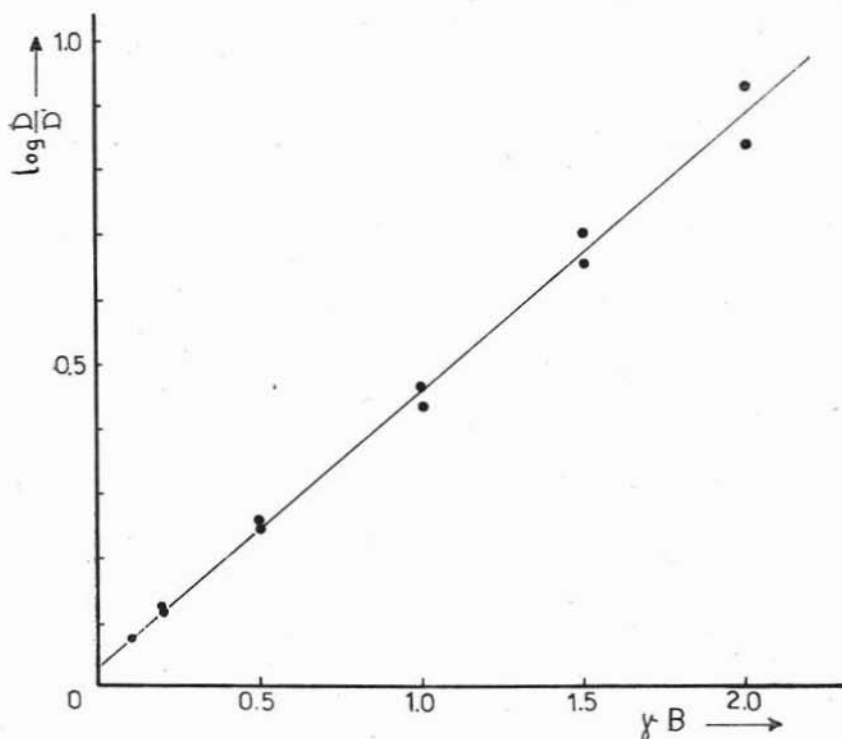


Fig. 2.

Il dosaggio del fluoro si basa sulla formazione di un composto colorato rosso-violetto in presenza di una lacca di alizarin-complexone e lantanio (8). A 10 ml di campione si aggiungono 5 ml di lacca di alizarin-complexone e lantanio e 2 ml di acido acetico 6 M. Dopo 20 minuti si effettuano le misure spettrofotometriche con vaschette di 1 cm alla lunghezza d'onda di $620 \text{ m}\mu$.

In fig. 3 è riportata la curva di taratura ottenuta con soluzioni a titolo noto di fluoro.

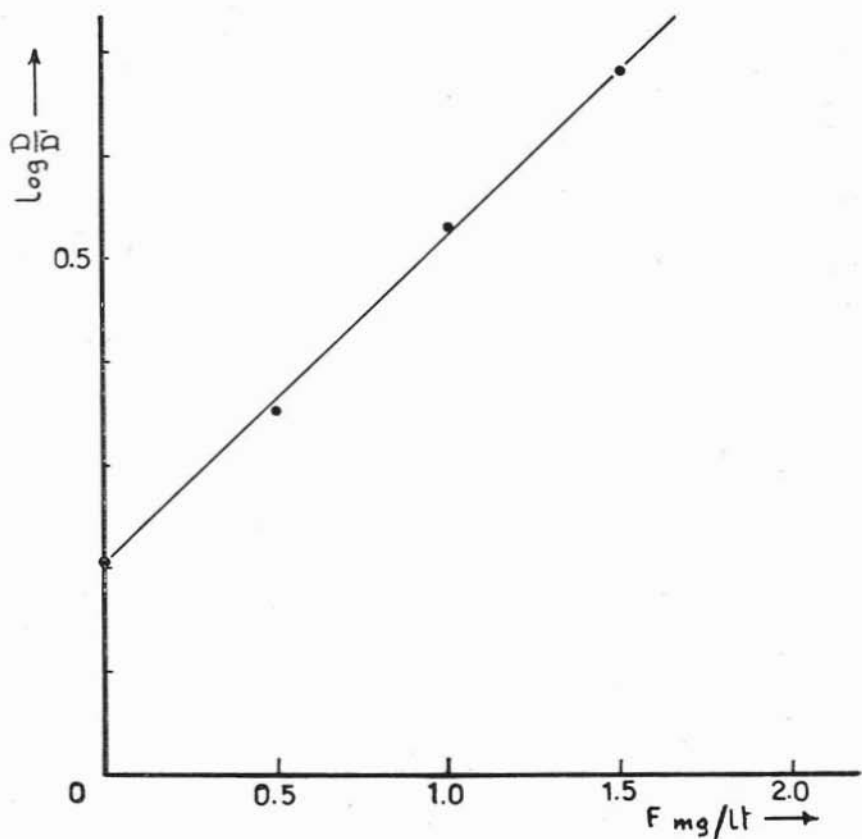


Fig. 3.

Risultati analitici - Nella tabella II vengono riportati i risultati delle analisi da noi effettuate, nonché le analisi del Nasini (11) e di altri ancora precedenti (12) per confronto.

Si può notare che, nonostante la notevole distanza di tempo tra le determinazioni e la diversità dei metodi di volta in volta usati, non esistono differenze notevoli tra i risultati ottenuti. Non si deve trascurare il fatto che, tra l'altro, anche la stagione in cui è effettuato il campionamento può influenzare i risultati.

Le differenze sistematiche rilevabili tra le concentrazioni degli ioni K^+ , HCO_3^- , Mg^{++} , Cl^- , possono essere imputabili alle differenze

TABELLA II

Composizione delle acque di Montecatini espresse in milliequivalenti (per litro).

	TETTuccio			REGINA			RINFRESCO			LEOPOLDINA			TORRETTA			TAMERICI		ANGIOLO	
	A	D	E	C	D	E	A	D	E	A	D	E	B	D	E	A	D	B	E
Na ⁺	81	83	96	180	167	160	68	42	54	320	240	300	200	193	130	190	231	190	180
K ⁺	0.3	1.3	1.3	0.9	2.5	2.4	0.53	0.76	0.9	2.1	3.8	4.4	0.57	2.9	2.0	2.1	3.6	0.8	2.8
Ca ²⁺	8	13	12	18	23	20	13	9	10	44	36	38	19	26	15	24	35	24	22
Mg ²⁺	11	4.1	4.0	8.4	7.6	6.4	4.2	2.5	2.2	16	11	12	13	8.6	4.8	5.8	11	2.6	5.6
Cl ⁻	84	84	89	180	170	160	70	43	54	330	250	302	210	200	140	190	240	190	180
SO ₄ ²⁻	12	10	13	16	21	18	13	5.8	8.5	38	30	26	20	25	18	22	29	22	21
HCO ₃ ⁻	1.1	6.8	6.7	4.4	6.9	8.5	2.9	5.7	5.5	5.7	14	11	5	10	8.4	4.9	13	4.3	9
Br ⁻		0.01			0.02			0.006						0.02			0.003		
J ⁻		0.001			0.001			0.0003						0.001			0.002		
NH ₄ ⁺		0.02			0.29			0.12						0.76			0.5		

A) Analisi effettuate da TARGIONI TOZZETTI (1853)

B) » » » » BUONAMICI (1861)

C) » » » » BECHI (1865)

D) » » » » NASINI (1923)

E) » » » » nel corso del presente lavoro

delle tecniche analitiche, specialmente per quanto concerne il confronto tra le analisi più vecchie e quelle del 1923 (Nasini).

I nomi « Angiolo » e « Tamerici », almeno attualmente, indicano la stessa sorgente, secondo una notizia verbale del Dott. Pugno. Dato che i due nomi sono usati, anche presso lo stesso Autore, per indicare sorgenti distinte, si è preferito mantenere la stessa distinzione nella tabella II, senza approfondire il punto.

In tabella III sono riportati i contenuti dei diversi ioni, calcolati dalle nostre analisi, ed espressi in gr/lit, mentre in tabella IV si trovano i medesimi valori riportati alla somma totale di gr 34.404 ed alla somma = 100. (34.404 gr/lit è il contenuto salino medio dell'acqua marina). I dati della tabella IV facilitano i confronti delle analisi tra loro, con l'acqua marina e con altre analisi. L'opportunità del confronto nasce dal fatto che una delle ipotesi avanzate finora considera le acque di Montecatini Terme come originate da diluizione di acque marine fossili ad opera di acque freatiche (4).

TABELLA III

Composizione delle acque di Montecatini Terme espresse in gr/lit.

	Tettuccio	Regina	Torretta	Rinfresco	Leopoldina	Angiolo	Giulia
Na ⁺	2,208	3,680	2,990	1,242	6,900	4,140	1,518
K ⁺	0,051	0,094	0,078	0,035	0,172	0,109	0,037
Ca ⁺⁺	0,248	0,401	0,301	0,200	0,762	0,441	0,208
Mg ⁺⁺	0,049	0,078	0,058	0,027	0,151	0,068	0,036
Cl ⁻	3,155	5,672	4,963	1,914	10,705	6,381	2,411
SO ₄ ⁻⁻	0,624	0,864	0,413	0,413	1,248	1,008	0,369
HCO ₃ ⁻	0,409	0,518	0,512	0,335	0,671	0,549	0,354
F ⁻	0,00101	0,00123	0,00180	0,00087	0,00190	0,00190	0,00104
H ₃ BO ₃	0,01051	0,01916	0,01730	0,00679	0,03276	0,02225	0,00742
	6,75552	11,32739	9,78510	4,17366	20,64366	12,72015	4,94146

Interpretazione dei risultati - La composizione delle acque minerali di Montecatini Terme, quale risulta dall'analisi chimica, permette di assegnarle al tipo delle acque clorurate-alcaline (fig. 4). Adottando il procedimento di Stabler (10) si ottengono una serie di parametri, relativi alle varie sorgenti, e indicati in tabella V, insieme agli stessi parametri calcolati per l'acqua marina, prototipo delle acque clorurate-alcaline.

L'uso dei valori di reazione è circa equivalente alla rappresen-

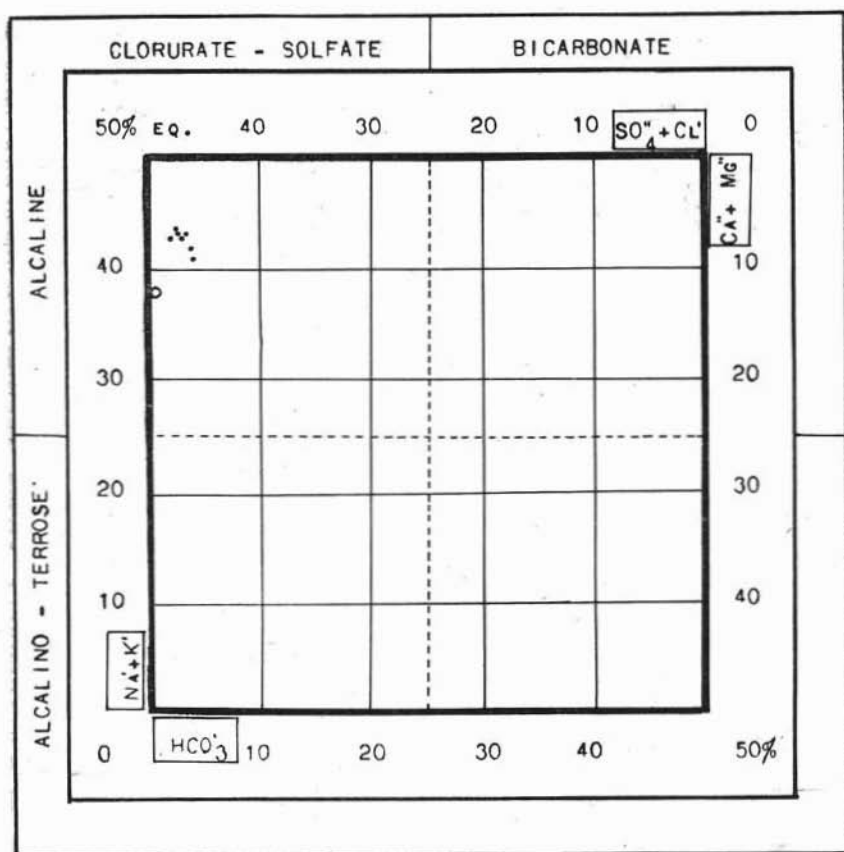


Fig. 4. — Diagramma rappresentativo delle acque secondo Chebotarev (5).

- — Acque di Montecatini Terme (Pistoia)
- — Acqua marina

tazione dei sali, che si dovrebbero formare per evaporazione di un'acqua. Questi tipi di rappresentazione non sono molto utili per l'interpretazione geochimica e non devono mai venire usati da soli in quanto, nel calcolare tali valori, si eliminano delle informazioni e precisamente quelle inerenti alla salinità totale. Ciò è vantaggioso quando permette una rappresentazione grafica altrimenti impossibile, ma tale utilità viene meno per indagini più complete in cui sono considerati parecchi parametri.

In questi casi, con un numero di campioni troppo modesto per permettere analisi statistiche in più variabili, una soluzione pratica consiste nello studiare le correlazioni delle concentrazioni degli elementi due a due o, al più, tre a tre.

TABELLA V

Valori di reazione espressi mediante la rappresentazione di Stabler.

Tettuccio	$\frac{\text{Cl}}{40,94}$	$> \frac{\text{SO}_4}{5,98}$	$> \frac{\text{HCO}_3}{3,08}$	$= \frac{\text{Na}}{42,38}$	$> \frac{\text{Ca}}{5,28}$	$> \frac{\text{Mg}}{1,76}$	$> \frac{\text{K}}{0,58}$
Regina	$\frac{\text{Cl}}{42,91}$	$> \frac{\text{SO}_4}{4,82}$	$> \frac{\text{HCO}_3}{2,27}$	$= \frac{\text{Na}}{42,36}$	$> \frac{\text{Ca}}{5,32}$	$> \frac{\text{Mg}}{1,69}$	$> \frac{\text{K}}{0,63}$
Torretta	$\frac{\text{Cl}}{42,07}$	$> \frac{\text{SO}_4}{5,41}$	$> \frac{\text{HCO}_3}{2,52}$	$= \frac{\text{Na}}{42,79}$	$> \frac{\text{Ca}}{4,95}$	$> \frac{\text{Mg}}{1,60}$	$> \frac{\text{K}}{0,66}$
Rinfresco	$\frac{\text{Cl}}{39,71}$	$> \frac{\text{SO}_4}{6,25}$	$> \frac{\text{HCO}_3}{4,04}$	$= \frac{\text{Na}}{40,24}$	$> \frac{\text{Ca}}{7,45}$	$> \frac{\text{Mg}}{1,64}$	$> \frac{\text{K}}{0,67}$
Leopoldina	$\frac{\text{Cl}}{44,52}$	$> \frac{\text{SO}_4}{3,85}$	$> \frac{\text{HCO}_3}{1,63}$	$= \frac{\text{Na}}{42,32}$	$> \frac{\text{Ca}}{5,37}$	$> \frac{\text{Mg}}{1,69}$	$> \frac{\text{K}}{0,62}$
Angiolo	$\frac{\text{Cl}}{42,86}$	$> \frac{\text{SO}_4}{5,00}$	$> \frac{\text{HCO}_3}{2,14}$	$= \frac{\text{Na}}{42,78}$	$> \frac{\text{Ca}}{5,22}$	$> \frac{\text{Mg}}{1,33}$	$> \frac{\text{K}}{0,67}$
Giulia	$\frac{\text{Cl}}{41,72}$	$> \frac{\text{SO}_4}{4,72}$	$> \frac{\text{HCO}_3}{3,56}$	$= \frac{\text{Na}}{41,28}$	$> \frac{\text{Ca}}{6,25}$	$> \frac{\text{Mg}}{1,87}$	$> \frac{\text{K}}{0,60}$
Acqua marina	$\frac{\text{Cl}}{45,34}$	$> \frac{\text{SO}_4}{4,47}$	$> \frac{\text{HCO}_3}{0,19}$	$= \frac{\text{Na}}{37,08}$	$> \frac{\text{Mg}}{8,06}$	$> \frac{\text{Ca}}{1,61}$	$> \frac{\text{K}}{0,77}$

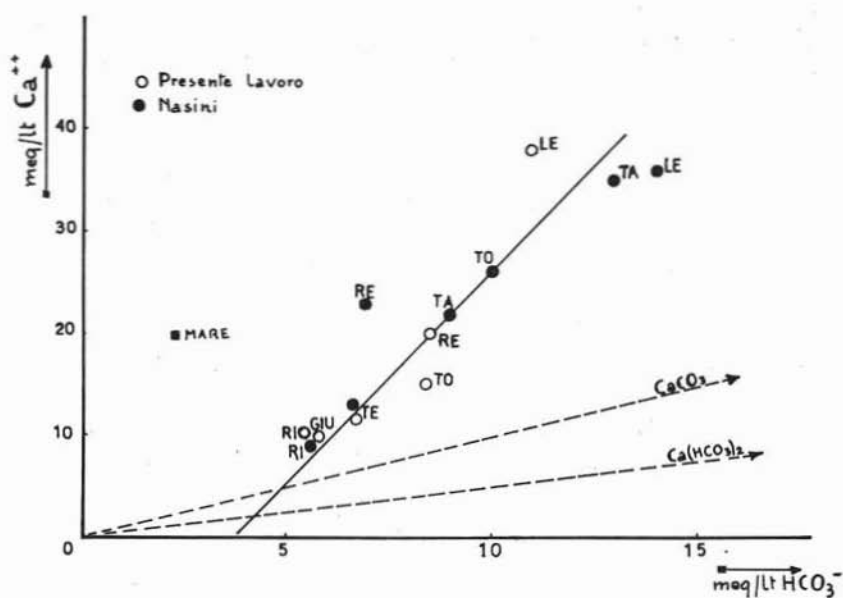


Fig. 5.

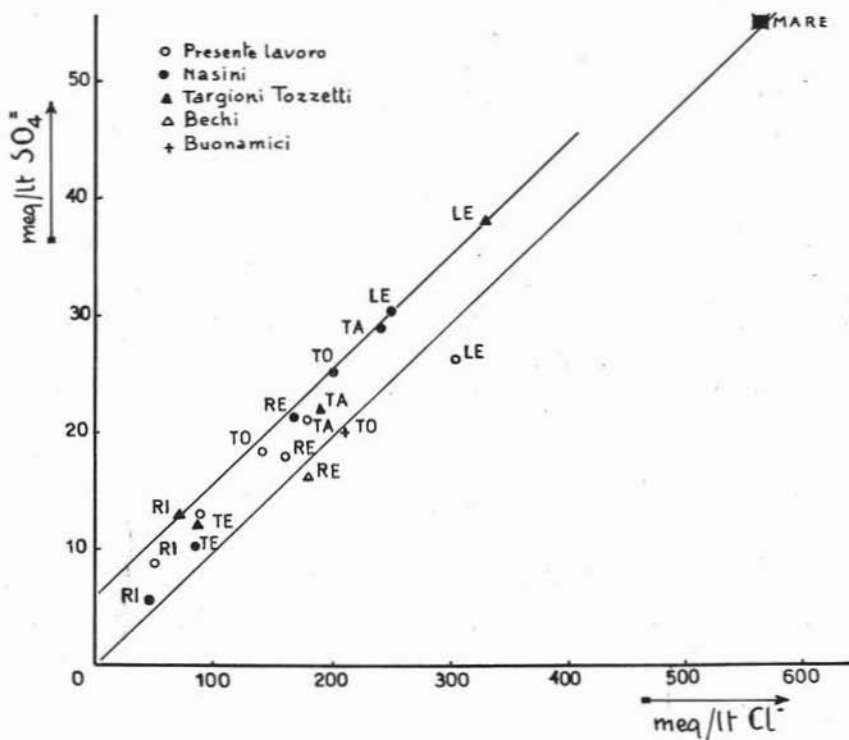


Fig. 6.

Tra i vari metodi di rappresentazione fondati sull'uso dei valori di reazione, le rappresentazioni grafiche come quella di Chebotarev da noi usata (5), hanno il vantaggio della semplicità e dell'attitudine a mostrare certe relazioni di composizione tra i membri di una o più popolazioni di acque (fig. 4).

La correlazione positiva fra i vari componenti delle acque analizzate, come è ben rilevabile dalle figg. 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, indica con chiarezza il processo di miscuglio tra due famiglie di acque, l'una con salinità assai maggiore dell'altra. Si tratta con ogni probabilità di un'acqua ad alta salinità, di origine profonda, e di un'acqua assai meno salina, sebbene non propriamente di un'acqua superficiale. La

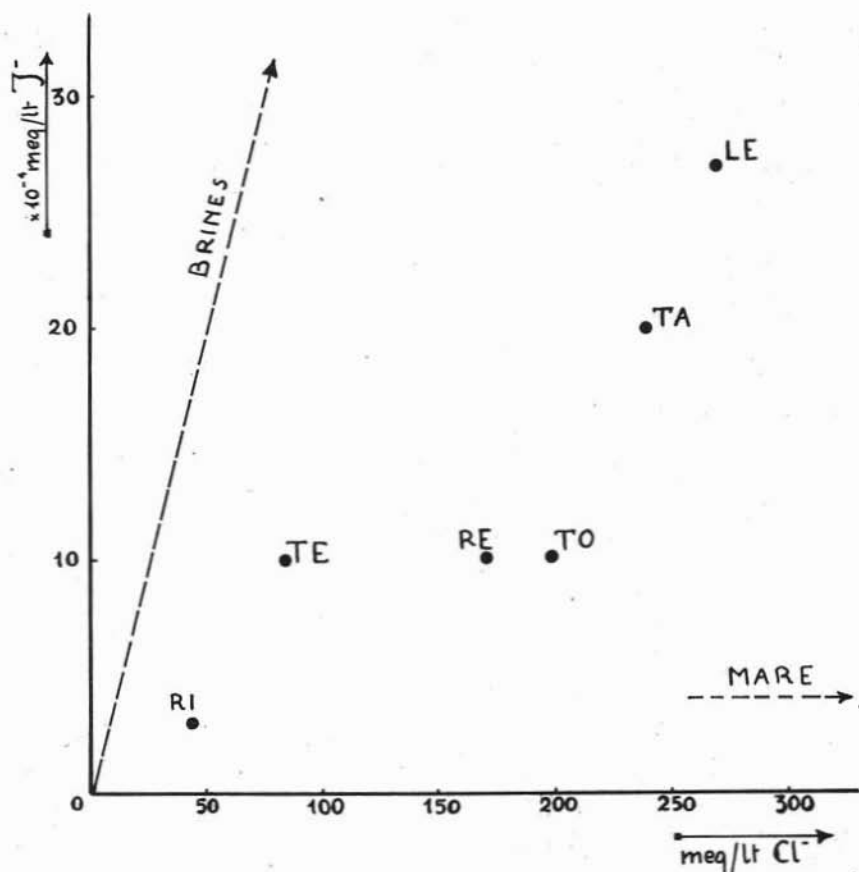


Fig. 7.

composizione di questa componente meno salata può venire approssimativamente dedotta dalla composizione cui tendono le acque al diminuire della salinità: la componente idrologica meno salina dovrebbe avere l'ordine di qualche millieq/lt di certi costituenti, come i solfati, e quantità analoghe di calcio e di alcali (diagramma di fig. 4). I diagrammi da noi riportati mostrano che il valore di reazione dell'ione SO_4^{2-} , che è più basso degli altri, è un effetto del maggior peso della componente a bassa salinità ed a bassa clorinità nel determinare la composizione delle acque più diluite.

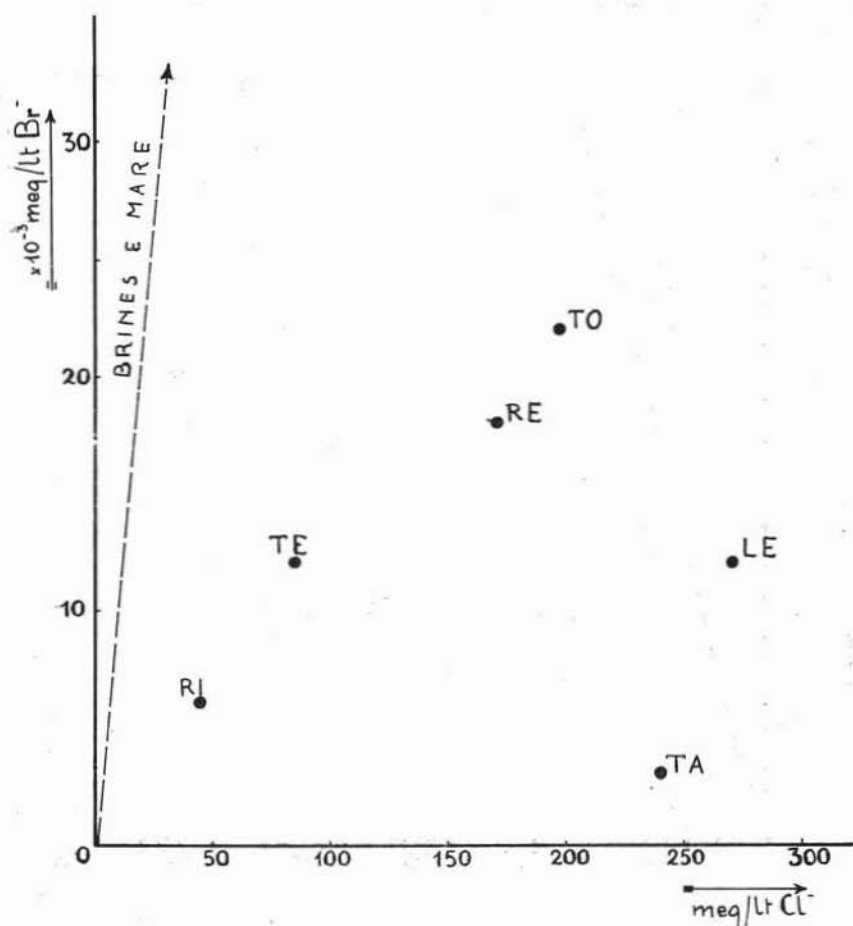


Fig. 8.

Il miscuglio di due famiglie di acque, messo chiaramente in evidenza da tutti i diagrammi da noi riportati, con le vecchie e le nuove analisi, e sia per i costituenti normalmente determinati che per quelli ora studiati per la prima volta, è riportato nel Trevisan (14) come una constatazione normalmente accettata.

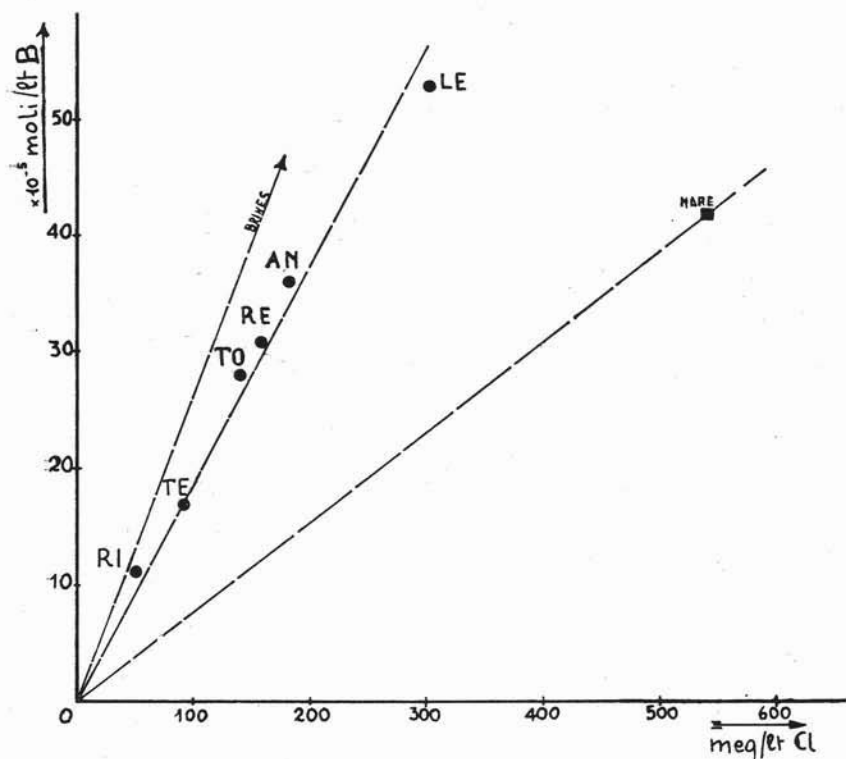


Fig. 9.

Se si accetta questo punto, e se si ammette lo schema idrologico proposto dal Trevisan, la sorgente Leopoldina rappresenta più da vicino delle altre la costituzione della componente idrologica ad alta salinità.

L'altro componente potrebbe essere l'acqua freatica delle formazioni pervie superficiali, ma non ci risulta che questa sia stata adeguatamente studiata. Sarà interessante farlo ai fini del proseguimento

di queste ricerche; vorremmo rilevare, a questo proposito come sia importante fare dei piani di campionamento appositi per gli studi idrogeochimici ed idrologici, nei quali non ci si limiti a studiare soltanto le acque di interesse terapeutico.

Ci rimane quindi in pratica da considerare la composizione del-

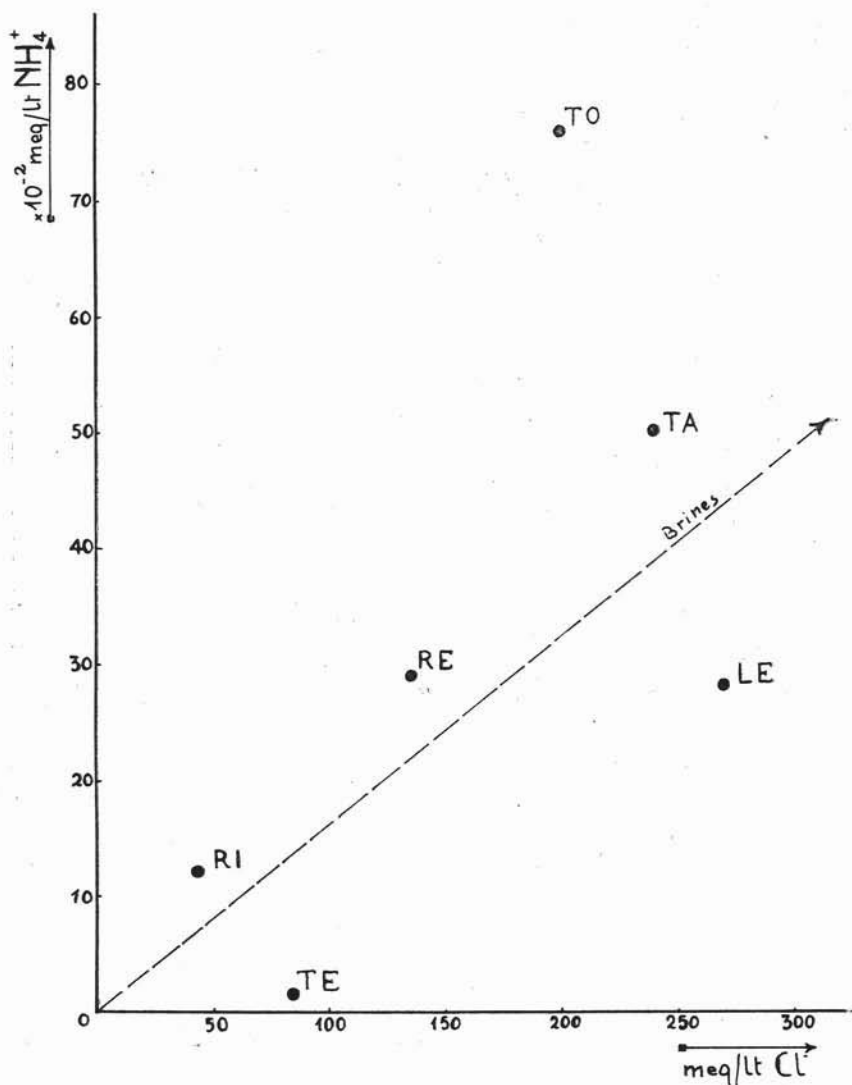


Fig. 10.

l'acqua della sorgente Leopoldina e da discutere la sua possibile origine.

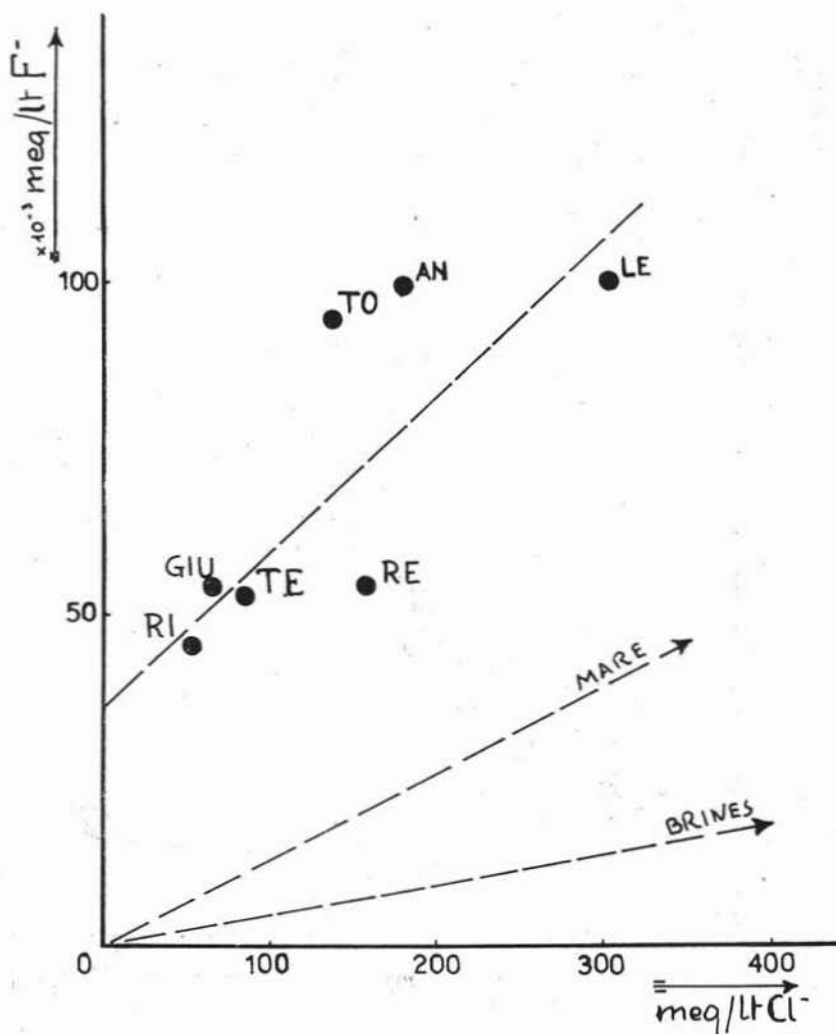


Fig. 11.

Nelle acque della sorgente Leopoldina il calcio ed i solfati si trovano in rapporti pressochè stechiometrici per formare CaSO_4 , come è rilevabile dalla fig. 12. Vi è un lieve eccesso di calcio rispetto al

quale vi sono inoltre più bicarbonati di quello che corrisponderebbe alla pura dissoluzione stechiometrica del calcare.

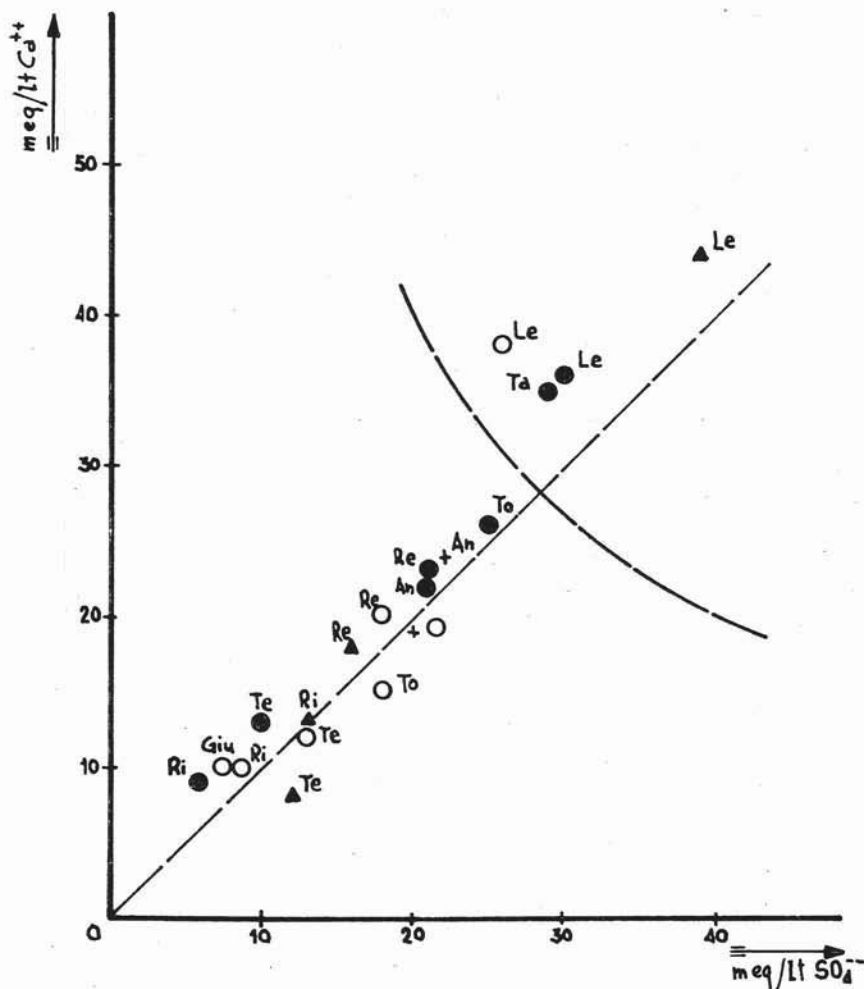


Fig. 12.

Il secondo costituente principale è il cloruro sodico, nel senso che il rapporto tra sodio e cloro è anch'esso pressochè stechiometrico.

I solfati sono un po' più abbondanti rispetto ai cloruri, che non nell'acqua di mare.

Su questa sola base non si può decidere in maniera del tutto sicura tra le seguenti due possibilità da noi proposte.

1) La componente profonda ad alta salinità sarebbe costituita da un'acqua marina o da una « brine », che ha disciolto carbonato di calcio, perduto magnesio, ed acquistato una piccola quantità di solfati. Si tratterebbe dunque di una soluzione residua — acqua conata — con composizione assai complessa, normalmente arricchita in jodio, bromo, acido borico ed ammonio, rispetto all'acqua marina; chiameremo questa soluzione « brine » primaria.

2) La componente ad alta salinità sarebbe costituita da un'acqua di circolazione profonda, che avrebbe disciolto cloruro sodico (sia esso semplicemente come fase mineralogica o come vero e proprio orizzonte litologico) e minerali cristallizzati da una « brine » primaria; in tal caso la composizione di questa soluzione, che potremmo chiamare « brine » secondaria, avrebbe caratteristiche diverse da quelle indicate a proposito delle « brine » primarie.

La considerazione dei costituenti minori ci fornisce alcuni argomenti che sembrano indizi fortemente favorevoli, se non addirittura decisivi, per la seconda ipotesi.

Consideriamo quindi separatamente la distribuzione degli elementi di cui le « brine » primarie sono rispettivamente arricchite ed impoverite rispetto alle acque marine.

Lo jodio, il bromo, l'acido borico, l'ammonio sono normalmente arricchiti nelle « brines » dei campi petroliferi, che sono il tipo fondamentale delle acque salate profonde, (figg. 7, 8, 9, 10), (16).

Dal punto di vista geochimico questi elementi sono assai diversi.

L'acido borico e lo jodio si accumulano nelle « brines » e precipitano allo stato disperso, probabilmente come fasi mineralogiche indipendenti o adsorbite.

L'azoto ammoniacale, secondo i fattori cristallochimici, segue il potassio e ne dovrebbe subire lo stesso frazionamento. Come tutti i costituenti non elementari, la sua quantità è però anche controllata dall'equilibrio di formazione dell'ammonio. Sostanze organiche e un ambiente fortemente riducente, sono probabilmente i fattori per la sua formazione in certe « brines ».

Il bromo, sia per sue proprietà chimiche che per il suo isomorfogenismo con il cloro, segue invece i cloruri, ma subisce un frazionamento regolare, accumulandosi nei residui di cristallizzazione.

Una « brine » primaria deve essere arricchita di bromo rispetto all'acqua marina.

La « brine » costituente la componente salata dell'acqua Leopoldina sarebbe invece nettamente impoverita di bromo.

Dobbiamo concludere che si tratta, con ogni probabilità, di una « brine » secondaria: essa ha disciolto i costituenti dispersi solubili come acido bórico, jodio, ammonio e se ne è arricchita, ma ha dovuto disciogliere i cloruri della prima fase di deposizione che seguono quella dell'anidrite, più poveri di bromo rispetto al cloro, che non l'acqua marina originaria. Per l'acido bórico, in particolare si vede come anche in questo caso si possa avere un alto tenore di acido bórico per lisciviazione della formazione anidritica triassica. Questo era stato ammesso anche da Tonani (13) che non ha riscontrato però alcuna regolarità in questo processo.

Una « brine » secondaria come quella descritta potrebbe avere disciolto il solfato di calcio, oppure, un'acqua solfato-calcica potrebbe avere disciolto il cloruro sodico; oppure, infine, un'acqua di origine meteorica potrebbe avere lisciviato una formazione permeabile contenente l'uno e l'altro sale: dal punto di vista geochimico ciò non fa differenza.

L'acqua tipica di Montecatini è però anche più ricca di fluoro delle « brines » primarie che abbiamo preso come prototipo delle acque connate.

Essa ha per l'appunto il tenore di fluoro di circa 1,9 p.p.m. F tipico delle acque solfato-calciche (circa 2 p.p.m. F) che, in Toscana, risultano correlate con la formazione evaporitica di età triassica (13).

Si ha dunque un ulteriore indizio che il rapporto stechiometrico tra solfati e calcio non è fortuito, ma riflette il processo di dissoluzione dell'anidrite ora descritto.

Inoltre, il fatto che il fluoro si avvicini alle condizioni di saturazione, conferma che i costituenti presenti in forma di dispersione minerale, anziché in soluzione solida, possono sciogliersi ed arricchirsi di nuovo, anche se il tenore medio globale della formazione non è molto alto.

Conclusioni

Riassumiamo brevemente le caratteristiche chimiche delle acque delle sorgenti studiate.

Il contenuto di calcio e bicarbonati, notevolmente superiore a quello dell'acqua marina, è certamente da mettersi in relazione con la dissoluzione di carbonato di calcio dai calcari mesozoici della serie stratigrafica localmente presente.

Il tenore di SO_4^{2-} , è assai superiore a quello delle acque vadose ed è poco superiore al tenore normale per acque marine. Esso viene attribuito, secondo i dati geochimici, all'azione delle acque di circolazione sotterranea su livelli con anidrite e salgemma, di età triassica, non affioranti qui ma notoriamente presenti nella serie toscana.

La considerazione della distribuzione dei componenti minori come bromo, jodio, acido borico, ammonio e fluoro porta a concludere che l'acqua profonda originaria, ad alta salinità, non sia una « brine » primaria od un'acqua connata, ma una soluzione circolante che ha disciolto, fra l'altro, i prodotti di cristallizzazione da una « brine » primaria; noi abbiamo chiamato « brine » secondaria questa soluzione.

Il Trias calcareo-dolomitico ed anidritico è la formazione serbatoio dell'acqua di Montecatini Terme. Ad esso è dovuta la mineralizzazione, e la presenza di cloruro sodico è da ridursi all'esistenza di salgemma nella formazione e non alla presenza di acque connate.

L'esistenza del salgemma è già ipotizzata nel citato lavoro del Canavari (3), e, più recentemente, nella nota del Burekhardt (12) relativa ai risultati ricavati da un sondaggio effettuato al Belagajo (Grosseto).

Infine, nel 1954, a seguito dei lavori per la grande galleria di ribasso a Boccheggiano, è stato ritrovata una lente di salgemma entro l'anidrite del Trias (15) e ciò sembra giustificare le nostre conclusioni.

Il contenuto di magnesio trovato nelle acque di Montecatini Terme corrisponde allo schema adottato, che è in fondo il più semplice: dissoluzione di CaSO_4 e NaCl , mineralogicamente indipendenti ma geologicamente associati.

Le acque minerali di Montecatini sembrano essere il prodotto della diluizione di un'unica acqua profonda ad alta salinità da parte di una acqua subsuperficiale a bassa salinità.

L'acqua della sorgente Leopoldina si avvicina alla composizione dell'acqua profonda originaria più di quella delle altre sorgenti esaminate.

Queste ultime deriverebbero da quella Leopoldina per diluizioni di varia entità.

Centro di geochimica e mineralogia del C.N.R.

presso Istituto di mineralogia, petrografia e geochimica dell'Università di Firenze.

BIBLIOGRAFIA

- (1) AZZAROLI A., *Osservazioni sulla tettonica dell'Alta Val di Nievole e delle zone adiacenti della catena di Montalbano*. Boll. Soc. Geologica It. Vol. 67, 1948.
- (2) BURCKHARDT C. E., *Il sondaggio del Bclagajo (Grosseto) ed il suo significato geologico*. Boll. Soc. Geologica It., Vol. 65, 1946.
- (3) CANAVARI M., *Le sorgenti di Montecatini in Val di Nievole di fronte alla Geologia*. Giornale di Geologia pratica, 18, Fasc. 1-4, 1924.
- (4) CAROBBI G. e CIPRIANI C., *Ricerche geochimiche sulle acque minerali di Montecatini Terme (Pistoia)*. Rend. Soc. Mineralogica It., X, 1954.
- (5) CHEBOTAREV I. I., *Metamorphism of natural waters in the crust of weathering*. Geochim. et Cosmochim. Acta 8, 1955.
- (6) CIPRIANI C., CORADOSSI N., MARTINI M., TONANI F., *Breve nota introduttiva ad una ricerca geochimica sulle acque minerali di Montecatini Terme*. Atti Soc. Toscana Sc. Naturali, Serie A, LXXI, 1964.
- (7) DALL'AGLIO M., TONANI F., *L'analisi chimica delle acque naturali come mezzo di indagine geochimica*. Studi e Ricerche delle Div. Geomineraria, C.N.E.N., 3°, 1960.
- (8) GREENHALGH M., RILEY J. B., *Determination of fluorides in natural waters, with particular reference to sea water*. Analitica Chimica Acta 25, 1961.
- (9) HELLIS G. H., ZOOK E. G., BANDISCH O., *Colorimetric determination of Boron using 1,1' Dianthrimide*. Anal. Chem. XXI, 1949.
- (10) MORET L., *Les sources thermominerales*. Masson et Cie Ed. Paris, 1946.
- (11) NASINI R., *Le acque di Montecatini. Vari problemi di idrologia chimica*. Atti III Congresso Naz. Chimica Pura ed Applicata. Roma, 1930.
- (12) SAVI P., FEDELI F., *Storia naturale e medica delle acque minerali dell'alta Val di Nievole*. Firenze, 1880.
- (13) TONANI F., *Il contenuto di fluoro e boro in acque termominerali toscane*. Atti Soc. Toscana Sc. Nat., Serie A, LXIV, 1957.
- (14) TREVISAN L., *La nuova sorgente Leopoldina di Montecatini Terme e le condizioni geologiche del sottosuolo*. Boll. Ingegneri, II, 8/9, 1954.
- (15) TREVISAN L., *Il Trias della Toscana ed il problema del Verrucano triassico*. Atti Soc. Toscana Sc. Nat., Serie A., LXII, 1955.
- (16) WHITE D. E., HEM J. D., WARING G. A., *Data of Geochemistry: Chemical Composition of Subsurface Waters*. Geol. Survey P. P. 440-F, 1963.

COMUNICAZIONI SCIENTIFICHE

A) MEMORIE ORIGINALI

ERRATA CORRIGE

Rendiconti della Società Mineralogica Italiana Anno XXI

N. CORADOSSI e M. MARTINI - Contributo allo studio geochimico delle acque di Montecatini Terme.

pag. 89 rigo 8° del testo, dopo la frase «..... al tenore normale per acque marine.», includere

Ciò si verifica se assumiamo per la sorgente Leopoldina un valore di reazione di SO_4 simile a quello delle acque di tutte le altre sorgenti più diluite; il relativamente basso valore di reazione dei solfati nella sorgente Leopoldina sarebbe allora legato al fatto che in quest'acqua si raggiunge la saturazione per CaSO_4 .