

VITTORIO DUCHI \*

## DETERMINAZIONE DEL MERCURIO MEDIANTE SPETTROFOTOMETRIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO SENZA FIAMMA: DOSAGGIO IN TRAVERTINI DELL'ITALIA CENTRALE

RIASSUNTO. — Viene descritto un metodo di analisi del mercurio su campioni di rocce mediante spettrofotometria di assorbimento atomico senza fiamma. Si riscalda il campione posto in un provettone di pirex a circa 600° C per 2 minuti e i vapori di mercurio così ottenuti vengono aspirati nella cella dell'assorbimento atomico. Filtri al perclorato di magnesio e al bicarbonato sodico e calce sodata eliminano le interferenze di altri possibili componenti volatili (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, vapor d'acqua, ecc.).

Questo metodo è stato applicato nello studio della distribuzione del mercurio in circa 200 campioni di travertino dell'Italia Centrale allo scopo di contribuire ad una migliore comprensione del meccanismo di rideposizione del mercurio in ambiente superficiale.

ABSTRACT. — An analytical method of mercury determination in rock samples by atomic absorption flameless spectrophotometry is described. The sample is kept in a pyrex container at about 600° C for 2 minutes and the mercury vapours pumped into the cell of the spectrophotometer. Possible interference of other volatile compounds (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc.) are eliminated by means of appropriate filters.

The distribution of mercury in about 200 travertines from central Italy was investigated in order to study the redeposition mechanism of mercury in a supergene environment.

### Introduzione

Il mercurio ha interessato e tuttora interessa numerosi studiosi e ricercatori di vari campi, da quello geochimico a quelli ecologico e biologico.

Il mercurio è un elemento calcofilo e volatile, geochimicamente molto mobile, che si arricchisce principalmente nel campo termodinamico superficiale, rispetto ai campi termodinamici profondi, *metamorfici* e *magmatici*, di Vernadski, ed è quindi parageneticamente associato a solfuri metallici di bassa temperatura.

Inoltre dato il suo elevato potenziale di ionizzazione (per i due gradi rispettivamente 10,6 eV e 29,6 eV) il mercurio tende a ridursi allo stato metallico e poichè esso tende a disperdersi in fase gassosa, forma un'atmosfera nel sottosuolo con creazione di aloni.

L'alta volatilità del mercurio e di molti suoi composti fa sì che ogni qualvolta c'è un aumento di temperatura in profondità (metamorfismo regionale, termico o dinamico) c'è anche risalita di mercurio nella zona superficiale con conseguente

\* Istituto di Mineralogia, Università di Firenze.

suo arricchimento nei sedimenti in particolare di quelli idrolizzati (come le argille) e in quelli carboniosi.

Questa sua caratteristica impedisce al mercurio di chiudere il ciclo geologico e passare tramite il metamorfismo e l'ultrametamorfismo alle rocce magmatiche, producendo uno squilibrio nel bilancio geochemico di questo elemento.

La natura particolare e il comportamento geochemico del mercurio hanno spinto molti ricercatori a mettere a punto tecniche mercurometriche da applicarsi nel campo della prospezione geochemica per la ricerca di mineralizzazioni sia di mercurio che di altri elementi.

Informazioni di aureole di dispersione con tenori di mercurio anomali in corrispondenza di giacimenti a solfuri metallici sono numerose (FURSOV, 1958; FEDORCHUK, 1961; DVORNIKOV, 1962; TUNELL, 1964; WARREN et al., 1966) e buoni risultati hanno dato anche metodi di prospezione geochemica basati sulla determinazione di mercurio nelle alluvioni e nelle acque (DALL'AGLIO et al., 1966; DALL'AGLIO, 1966).

La determinazione del mercurio nelle acque e nei gas si prospetta come un buon mezzo d'indagine per l'individuazione di anomalie termiche per la ricerca di campi geotermici (TONANI, 1970); si hanno infatti notizie di anomalie geochemiche di mercurio nelle acque naturali calde dei Campi Flegrei (DALL'AGLIO, MARTINI, TONANI, 1972) e relativamente alti tenori di mercurio nei gas dei geysers della California (comunicazione di F. TONANI).

### Scopi del lavoro

Nonostante che il comportamento geochemico del mercurio sia ben conosciuto mancano informazioni circa la distribuzione del mercurio nei depositi di travertino.

Tenuto conto dell'accentuata tendenza del mercurio a rimobilizzarsi e a ridistribuirsi nelle zone supergeniche, un'indagine simile non solo si presenta utile ma indispensabile per una migliore comprensione del meccanismo di rideposizione di tale metallo.

Secondo Krauskopf i meccanismi per mezzo dei quali il mercurio è trasportato e poi depositato, tutti possibili e operanti in natura, sono essenzialmente tre:

- 1) trasporto come ione complesso in soluzione solfuro-alcalina;
- 2) trasporto come Hg sotto forma di vapore;
- 3) trasporto come cloruro volatile.

Nel presente lavoro sono stati analizzati campioni di travertino dell'Italia Centrale prelevati nelle zone della Toscana Meridionale, del Lazio Settentrionale e della parte di Umbria a queste confinante, aree che si prestano molto bene ad un'indagine sul mercurio per i motivi geologici ad esse connessi (v. cenni geologici).

In queste aree esistono non solo notevoli testimonianze di travertino deposte in tempi più o meno recenti (plio-quadernari), ma anche numerose sorgenti che attualmente depositano travertino, molte delle quali hanno un relativamente spinto

carattere di termalità (MARTINI, 1972) a cui sono associate emissioni di anidride carbonica e idrogeno solforato. È lecito quindi pensare che la gran parte del materiale travertinoso deposto in queste zone abbia avuto un'origine simile a quello che si depone oggi.

Lo studio sistematico sul contenuto di mercurio nei campioni di travertino analizzati nel presente lavoro e prelevati nelle aree sopraddette vuole avere un triplice scopo:

a) descrizione della messa a punto di un nuovo metodo di analisi mercurometrica mediante spettrofotometria di assorbimento atomico senza fiamma su campioni di rocce in generale e sui travertini in particolare;

b) studio della distribuzione del mercurio in campioni di travertino per rilevare anche l'esistenza o meno di una variazione del tenore di mercurio durante le successive deposizioni di travertino;

c) verifica dei possibili contenuti anomali di Hg in corrispondenza sia di aree a mineralizzazioni a solfuri che di quelle ad anomalie termiche.

### Cenni geologici

I campioni di travertino analizzati in questo lavoro sono stati prelevati nella Toscana Meridionale, nel Lazio Settentrionale e nella parte di Umbria a queste limitrofa, zone grosso modo caratterizzate dagli stessi complessi sedimentari pluri-formazionali. In questa nota interessa non tanto dare una descrizione della situazione geologica in dettaglio (per questo si rimanda a lavori specifici di GIANNINI et al., 1971 e SESTINI G., 1970) quanto mettere in risalto quegli aspetti più evidenti e significativi ai fini del mercurio, che sono:

1) gli scisti carboniferi, che costituiscono la base della serie sedimentaria di queste zone, e le formazioni evaporitiche del mesozoico possono considerarsi le formazioni sorgenti del mercurio (questo in particolare per quanto riguarda la regione geochimica toscana) (BILLI, 1963 e DUCHI, 1964), ma non esiste complesso litologico fino al Pliocene che non abbia traccia di questo elemento;

2) le estese mineralizzazioni a solfuri di Fe, Zn, Cu, Pb, ecc., delle Colline Metallifere toscane, quelle a cinabro del M. Amiata e quelle a stibina nei pressi di Manciano (bassa Toscana);

3) la presenza di campi ad anomalia termica in profondità quali quelli del M. Amiata, della Bassa Toscana e del Lazio Settentrionale.

### Metodo analitico

I metodi per la determinazione del mercurio sono numerosi: metodi gravimetrici e sue varianti, metodi volumetrici con EDTA, metodi colorimetrici, metodi spettrografici, ecc..

In questi ultimi anni grande sviluppo hanno avuto anche i metodi di analisi mediante spettrofotometria di assorbimento atomico, quasi tutti senza fiamma (HATCH e ORT, 1968; OMANG e PAUS, 1971; ASTON e RILEY, 1972; HEAD e NICHOLSON, 1973).

Tutti questi metodi (meno lo spettrografico) sono preceduti, però, da tecniche di separazione del mercurio abbastanza complesse e laboriose.

Il dosaggio di mercurio nei campioni di travertino analizzati in questo lavoro è stato realizzato mediante spettrofotometria di assorbimento atomico (Perkin-Elmer 303) senza fiamma, con una procedura molto semplice e abbastanza rapida; il campione di roccia preventivamente polverizzato (circa 100  $\mu$ ) ed omogeneizzato viene analizzato in modo diretto.

### *Descrizione del metodo*

Il metodo di analisi impiegato per la determinazione del mercurio nei campioni di travertino e in generale in altri campioni di rocce si basa sull'assorbimento della radiazione selettiva del mercurio in fase vapore. Esso consiste nel portare l'elemento in fase vapore mediante semplice riscaldamento del campione tal quale. Il campione viene posto in un provettone di vetro pirex e immesso in un fornello alla temperatura di circa 600° C realizzando contemporaneamente l'estrazione e l'arricchimento del mercurio in fase vapore. I vapori di mercurio sviluppati vengono fatti fluire, tramite un circuito di tubicini al silicone, nella cella di quarzo (attraversata in senso longitudinale dalla radiazione selettiva per il mercurio) mediante aspirazione effettuata con una pompa peristaltica posta a valle della cella; i vapori vengono poi inviati all'aspiratore generale dell'assorbimento atomico (v. fig. 1). L'assorbimento % viene visualizzato con apici netti su carta da un registratore (Hitachi Perkin-Elmer) (v. fig. 2).

Le condizioni di lavoro sono le seguenti: 253,7 nm, slit 4, noise 2, flusso di aria circa 2 litri/minuto.

Il campione viene riscaldato per due minuti alla temperatura di circa 600° C, quindi si innesca la pompa lasciando aspirare per 3 secondi mantenendo chiuso il rubinetto posto all'entrata del provettone di pirex, subito dopo si apre il rubinetto e il relativo richiamo di aria dall'esterno che ne deriva trascina tutti i vapori di mercurio rapidamente nella cella; si lascia aspirare la pompa fino a quando lo spettrogramma non ha raggiunto il livello iniziale, che ci indica l'assenza di mercurio in tutto il circuito.

La temperatura di circa 600° C assicura la totale evaporazione del mercurio da tutte le sue combinazioni (solfuri, ossidi, composti clorurati, ecc.) ma non permette l'evaporazione di altri metalli dal campione. Al contrario alcune sostanze, come lo zolfo, qualche possibile composto organico e l'acqua possono venire a trovarsi in fase vapore unitamente al mercurio sotto forma di vapori di zolfo, di SO<sub>2</sub>, di CO<sub>2</sub> e vapor d'acqua dando origine ad interferenze per *scattering* (v. fig. 3). Questo problema è stato quello che ha procurato più difficoltà nella messa a punto

del metodo; dopo numerose e lunghe ricerche interferenze siffatte sono state eliminate mediante filtri assorbenti posti tra provettone e cella di quarzo: le interferenze dovute a vapor d'acqua con un filtro solido al perclorato di magnesio, le altre con un filtro solido costituito per  $\frac{2}{3}$  da bicarbonato di sodio e per  $\frac{1}{3}$  da calce sodata (filtri costruiti con tubicini di vetro riempiti delle sostanze indicate) (v. fig. 3).

Gli standard per la determinazione del mercurio sono stati preparati o miscelando cinabro polverizzato con polvere di quarzo, oppure miscelando cinabro in polvere con polvere di carbonato di calcio (miscele ambedue con  $1 \mu\text{g Hg/g}$ ).

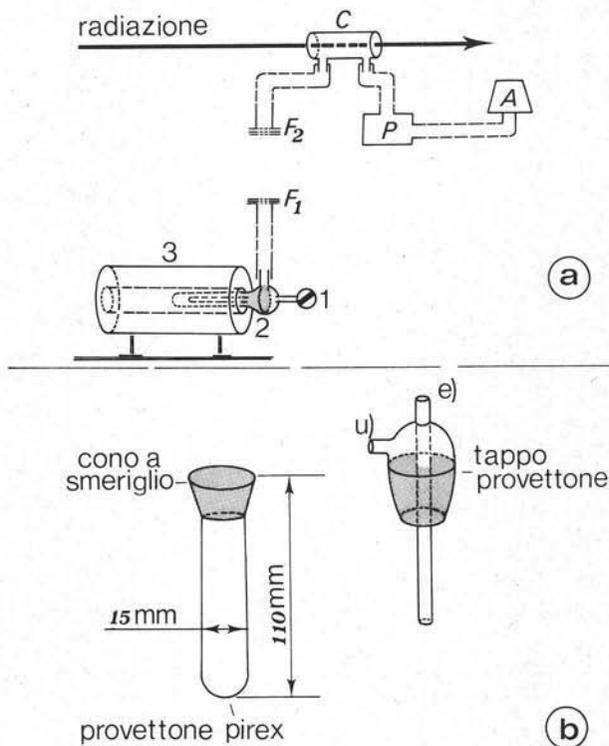


Fig. 1. — Schema dell'apparecchiatura utilizzata per l'analisi del mercurio. In a): 1 = rubinetto di teflon; 2 = provettone in pirex completo; 3 = fornello;  $F_1$  = filtro al perclorato di magnesio;  $F_2$  = filtro al bicarbonato di sodio e calce sodata; C = cella di quarzo; P = pompa; A = aspiratore. In b) particolare di 2: a sinistra, provettone di pirex; a destra, tappo del provettone con e = entrata ed u = uscita.

Prove erano state fatte anche con standard ottenuti da soluzioni di  $\text{HgCl}_2$  gocciolate su polvere di quarzo e immediatamente portate all'evaporazione. I risultati che si sono ottenuti adoperando i tre standard sopra indicati sono stati mediamente gli stessi, pertanto sono state scelte le miscele solide (in particolare quelle con carbonato di calcio), in primo luogo per essere in condizioni quanto più simili a quelle naturali, in secondo luogo per eliminare l'inconveniente di dover adoperare

standard liquidi, l'evaporazione dei quali saturava molto presto il filtro al perclorato di magnesio.

Nella figura 2 sono riportati, come esempio, gli spettrogrammi ottenuti mediante standard ad HgS in  $\text{CaCO}_3$ ; dato che le curve concentrazione Hg/assorbanza rimangono rettilinee fino a contenuti di 100-120 ng di Hg e poi tendono ad appiattirsi, ogni volta che si opera s'intercalano a una serie di campioni quattro termini di standard (5, 10, 50, 100 ng Hg).

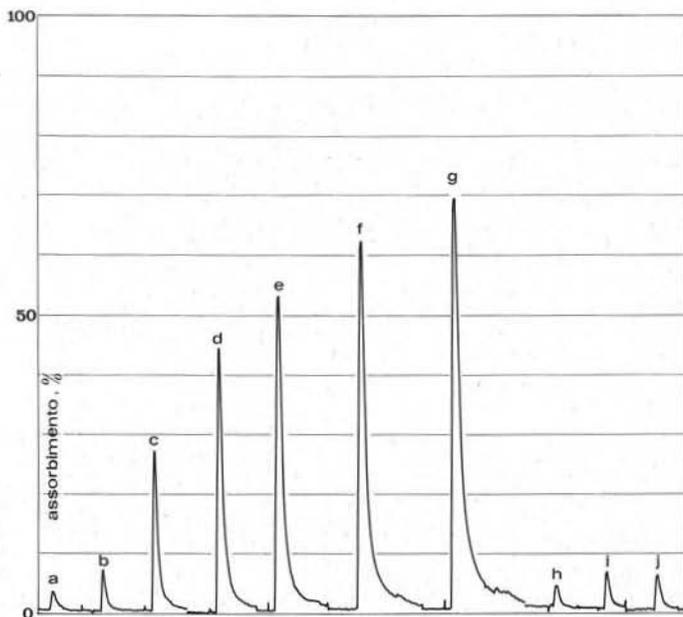


Fig. 2. — Spettrogrammi di Hg. *a), b), c), d), e), f), g)* = spettrogrammi a contenuto noto di Hg in miscele di HgS e  $\text{CaCO}_3$ , rispettivamente di 5, 12, 50, 100, 150, 200 e 250 ng Hg; *h), i), j)* = spettrogrammi del campione GSP-1 relativi a 200, 400, 400 mg di sostanza.

Qualora il tenore di mercurio contenuto nella quantità di campione pesata (normalmente 400 mg) risultasse superiore alle concentrazioni sopradette, si riduce la quantità di campione fino a poter interpolare il valore del tenore di mercurio nel tratto rettilineo della curva.

La precisione del metodo, calcolata su 10 repliche per il campione di travertino SF-1 e su 12 repliche per il campione AQ-140, è definita da un coefficiente di variazione di circa 6-7% come si può vedere dai valori riportati nella tabella 1; nella tabella 1 sono riportate anche le determinazioni di mercurio in campioni di rocce U.S.G.S. analizzate sia col presente metodo che con altri metodi. La sensibilità raggiunta con questo metodo è dell'ordine di qualche parte per miliardo (p.p.b.) (5-10 p.p.b.).

TABELLA 1

*Determinazione di mercurio in rocce U.S.G.S. e in travertini*

Tipo di roccia	N° camp.	p.p.b. di Hg	
		presente lavoro	altri lavori*
Andesite	AGV-1	$\bar{X} = 17$ C% 4,2 n=2	15
Dunite	DTS-1	$\bar{X} = 19$ C% 5,9 n=4	8
Granodiorite	GSP-1	$\bar{X} = 23$ C% 3,5 n=5	15,5
Travertino	AQ-140	$\bar{X} = 109$ C% 6,9 n=12	
Travertino	SF-1	$\bar{X} = 452$ C% 5,8 n=10	

\* Dati ripresi da Flanagan F.J., Geochim. Cosmochim. Acta, 37, (1973), 1189.

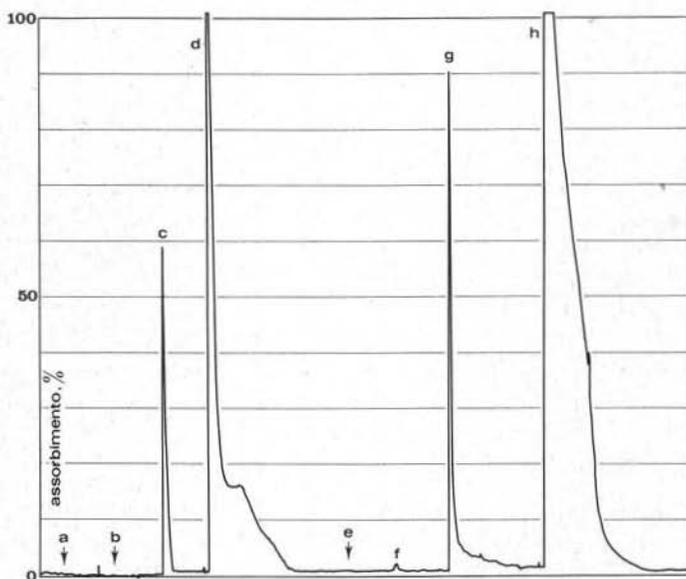


Fig. 3. — Esempio dell'effetto dei filtri assorbenti su alcune sostanze che decompongono od evaporano a temperature inferiori ai 600° C. In a), b), e) ed f) spettrogrammi (ottenuti con filtri sia al perclorato di magnesio che al bicarbonato di sodio e calce sodata) relativi a 50 mg di H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a 10 mg di S, a 50 mg di SnSO<sub>4</sub> e a 50 mg di (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; in c) e d) spettrogrammi ottenuti senza filtro di bicarbonato sodico e calce sodata delle stesse quantità delle sostanze di a) e b); in g) ed h) spettrogrammi ottenuti senza alcun filtro delle sostanze e) ed f).

## Risultati dell'analisi

Sono stati analizzati 192 campioni di travertino prelevati nelle aree sopra citate <sup>(1)</sup> i cui punti di campionamento sono riportati nella figura 4.

Tutte le analisi sono state fatte almeno in doppio, spesso anche quattro-cinque volte (esclusi i due campioni i cui valori sono riportati in tabella 1); nella tabella 2 vengono riportati i valori di Hg che esprimono il valor medio di quelli ottenuti dalle analisi, inoltre vengono riportate le località di prelievo dei campioni e se sono stati prelevati in cave, in placche o in punti isolati; infine, oltre alla numerazione

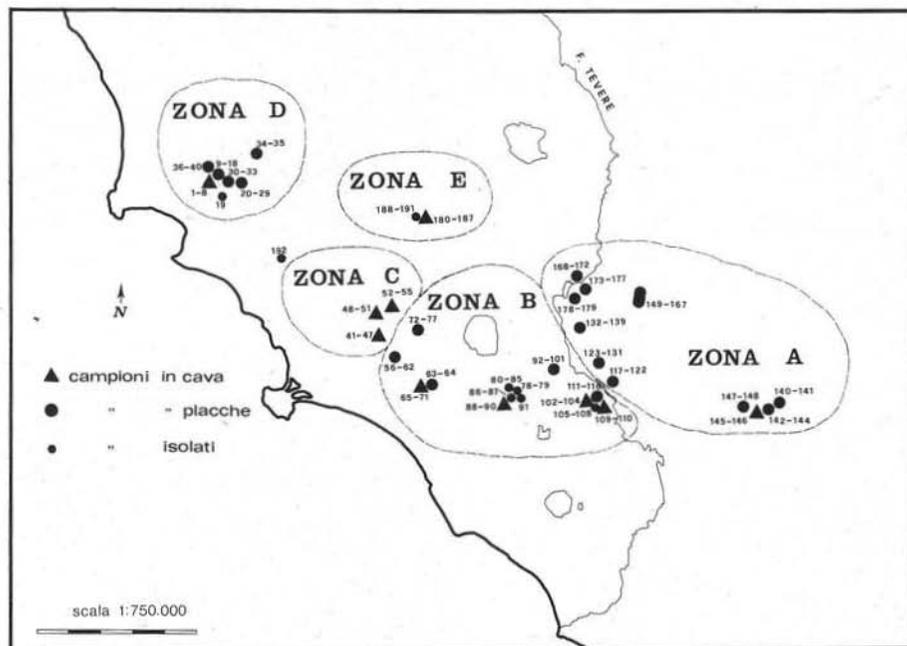


Fig. 4. — Stazioni di campionamento: in cave, in placche, isolate.

progressiva e alla numerazione di campionatura viene riportata l'appartenenza alla zona ricavata dai dati analitici (v. discussione dei risultati).

## Discussione dei risultati

Alcuni dei 192 campioni di travertino, come riferito in precedenza, sono stati prelevati in fronti di cava (v. fig. 4 e tab. 2) e sono stati analizzati anche con lo scopo di studiare una possibile variazione del tenore di mercurio durante le successive deposizioni di questo materiale.

<sup>(1)</sup> Il prelevamento così come la macinazione e l'omogeneizzazione dei campioni analizzati in questo lavoro sono stati fatti dal dott. Vannucci S. al quale va un mio ringraziamento particolare.

TABELLA 2

*Contenuto di mercurio nei campioni di travertino dell'Italia Centrale*

N° progr.	N° camp.	Località di prelievo	p.p.b. Hg	Zona
1	MS- 8	Cava del Pecora	100	D
2	" 9	" " "	98	"
3	" 10	" " "	112	"
4	" 11	" " "	106	"
5	" 12	" " "	43	"
6	" 13	" " "	99	"
7	" 14	" " "	92	"
8	" 15	" " "	146	"
9	" 16	Placca Massa Mar.	100	"
10	" 17	" " "	133	"
11	" 18	" " "	100	"
12	" 19	" " "	97	"
13	" 20	" " "	67	"
14	" 21	" " "	77	"
15	" 22	" " "	144	"
16	" 23	" " "	98	"
17	" 26	" " "	50	"
18	" 27	" " "	82	"
19	" 28	Lago Accessa	36	"
20	" 29	Placca di Perolla	106	"
21	" 30	" " "	102	"
22	" 31	" " "	136	"
23	" 32	" " "	106	"
24	" 33	" " "	62	"
25	" 34	" " "	215	"
26	" 35	" " "	72	"
27	" 36	" " "	76	"
28	" 37	" " "	112	"
29	" 38	" " "	103	"
30	" 39	Placca P. Montone	83	"
31	" 40	" " "	91	"

*continua*

Come si può constatare dai dati riportati nella tabella 2 il tenore di Hg in questi campioni è tanto fluttuante da non fornire nessuna indicazione in tal senso (almeno di non ipotizzare, in conseguenza della dissoluzione del travertino (CIPRIANI N. et al., 1972), ad opera delle acque circolanti, che queste per azione puramente meccanica possano asportare i fragili cristalli di cinabro e accumularli

segue tab. 2

32	MS-41	Placca P. Montone	52	D
33	" 42	" "	5	"
34	" 43	Boccheggiano	126	"
35	" 44	"	112	"
36	" 45	Monte Arsentì	102	"
37	" 46	" "	45	"
38	" 47	" "	65	"
39	" 48	" "	64	"
40	" 49	" "	102	"
41	MA- 1	Cava fattoria il	78	C
42	" 2	" Poderone "	96	"
43	" 3	" "	93	"
44	" 4	" "	112	"
45	" 5	" "	167	"
46	" 6	" "	117	"
47	" 8	" "	104	"
48	" 10	Cava P. Murella	70	"
49	" 11	" "	105	"
50	" 12	" "	85	"
51	" 13	" "	91	"
52	" 15	Cava Saturnia	95	"
53	" 16	" "	124	"
54	" 17	" "	102	"
55	" 18	" "	98	"
56	SP-20	Placca ponte S.Pietro	90	B
57	" 21	" " "	101	"
58	" 22	" " "	71	"
59	" 23	" " "	144	"
60	" 24	" " "	72	"
61	" 25	" " "	63	"
62	" 26	" " "	87	"
63	MA-29	Monte Canino	84	"
64	" 30	" "	60	"
65	" 31	Cava M. Canino	90	"
66	" 32	" "	93	"
67	" 34	" "	126	"

*continua*

qua e là in modo casuale); onde si rimanda a un futuro lavoro più sistematico in tale direzione.

Si era pensato, per non dare un peso statistico preponderante a questi campioni di cava nella distribuzione areale, di calcolare il valore medio dei tenori di Hg

*segue tab. 2*

68	MA-35	Cava M. Canino	122	B
69	" 36	" "	70	"
70	" 37	" "	93	"
71	" 39	" "	89	"
72	PT-41	Placca Pitigliano	109	"
73	" 42	" "	77	"
74	" 43	" "	71	"
75	" 44	" "	100	"
76	" 45	" "	81	"
77	" 46	" "	95	"
78	VT-48	Bagnaccio recente	118	"
79	" 49	" "	62	"
80	" 50	Bagnaccio attuale	413	"
81	" 51	" "	100	"
82	" 52	" "	219	"
83	" 53	" "	342	"
84	" 54	" "	295	"
85	" 55	" "	80	"
86	" 56	S. Caterina	238	"
87	" 57	"	128	"
88	" 58	Cava S. Caterina	79	"
89	" 59	" "	287	"
90	" 60	" "	120	"
91	" 61	Bullicame attuale	105	"
92	" 62	Placca grotte	123	"
93	" 63	" S.Stefano "	135	"
94	" 64	" "	90	"
95	" 65	" "	128	"
96	" 66	" "	35	"
97	" 68	" "	166	"
98	" 69	" "	70	"
99	" 70	" "	122	"
100	" 71	" "	68	"
101	" 72	" "	125	"
102	O- 82	Cava Pietralta	75	"
103	" 83	" "	1143	"
104	" 84	" "	31	"

*continua*

ottenuti da quei campioni prelevati nelle singole cave, ma l'influenza di questi campioni sia sui parametri statistici che sulla distribuzione di frequenza % è così insignificante che si è preferito prendere in considerazione il totale dei campioni di trentino analizzati.

segue tab. 2

105	O- 85	Tenuta Bagnolo	181	B
106	" 86	" "	29	"
107	" 87	" "	186	"
108	" 88	" "	140	"
109	" 89	Cava Bagnolo	35	"
110	" 90	" "	57	"
111	" 91	Vasanello	243	"
112	" 92	"	803	"
113	" 93	"	73	"
114	" 94	"	644	"
115	" 95	"	42	"
116	" 96	"	47	"
117	" 97	Bassano Scalo	69	A
118	" 98	" "	48	"
119	" 99	" "	74	"
120	" 100	" "	24	"
121	" 101	" "	37	"
122	" 102	" "	50	"
123	" 104	Placca S.Valentino	50	"
124	" 105	" "	39	"
125	" 106	" "	37	"
126	" 107	" "	27	"
127	" 108	" "	32	"
128	" 109	" "	48	"
129	" 110	" "	34	"
130	" 111	" "	44	"
131	" 112	" "	63	"
132	" 113	Guardea	33	"
133	" 114	"	29	"
134	" 115	"	33	"
135	" 116	"	41	"
136	" 117	"	20	"
137	" 118	"	33	"
138	" 119	"	78	"
139	" 120	"	38	"

continua

Nella figura 5 è riportato l'istogramma del contenuto di mercurio nei 192 campioni di travertino analizzati (tenore medio globale pari a  $106 \pm 9$  p.p.b. di Hg), istogramma realizzato mediante intervalli di concentrazioni di Hg pari al s/2.

Dalla distribuzione di frequenza si può vedere come la maggior parte dei

segue tab. 2

140	RI-121	Antrodoco	47	A
141	" 122	"	111	"
142	" 123	Placca Vasche	44	"
143	" 124	" "	28	"
144	" 125	" "	46	"
145	" 126	Cava abbandonata	37	"
146	" 127	" "	46	"
147	" 128	Cittaducale	78	"
148	" 129	"	79	"
149	AQ-130	Placca Acquasparta	60	"
150	" 131	" "	61	"
151	" 132	" "	39	"
152	" 133	" "	55	"
153	" 134	" "	48	"
154	" 135	" "	48	"
155	" 136	" "	47	"
156	" 137	" "	57	"
157	" 138	" "	25	"
158	" 139	" "	40	"
159	" 140	" "	109	"
160	" 141	" "	36	"
161	" 142	" "	55	"
162	" 143	" "	60	"
163	" 144	" "	50	"
164	" 145	" "	51	"
165	" 146	" "	7	"
166	" 147	" "	86	"
167	" 148	" "	37	"
168	OR-151	Placca Titignano	51	"
169	" 152	" "	98	"
170	" 153	" "	41	"
171	" 154	" "	45	"
172	" 155	" "	50	"
173	" 156	Placca Scoppieto	33	"
174	" 157	" "	70	"
175	" 158	" "	58	"
176	" 159	" "	45	"

continua

campioni (circa l'87 %) sia addensato in un intorno a relativamente basso tenore di mercurio che va dai 5 ai 140 p.p.b.; mentre il restante 13 % di campioni è sparpagliato in una gamma di tenori più elevati, che va dai 140 ai 1100 p.p.b., responsabile quest'ultimo della dissimmetria positiva nella forma della distribuzione.

segue tab. 2

177	OR-160	Placca Scoppieto	70	A
178	" 161	Civitella del lago	25	"
179	" 162	" "	47	"
180	SF- 1	Cava S.Filippo	452	E
181	" 2	" "	122	"
182	" 3	" "	451	"
183	" 4	" "	45	"
184	" 5	" "	380	"
185	" 6	" "	102	"
186	" 7	" "	122	"
187	" 8	" "	125	"
188	" 9	S.Filippo recente	53	"
189	" 12	" "	70	"
190	" 13	" "	65	"
191	" 16	S.Filippo attuale	235	"
192	GR-168 a	Bagni Roselle attuale	470	

In base ai risultati dell'analisi e alla distribuzione di frequenza osservata, si sono suddivisi i 192 campioni di travertino in cinque zone (significative anche da un punto di vista geologico), per ottenere ulteriori indicazioni. La zona A, comprendente tutti i campioni prelevati ad Est del Tevere (da 117 a 179), dove non è noto nessun tipo di mineralizzazione a solfuri nè anomalie termiche in atto; la zona B, comprendente tutti i campioni di travertino prelevati nelle aree dei M. Vulcini e M. Cimini (da 56 a 116), area ad intenso termalismo; la zona C comprendente tutti i campioni prelevati in aree prevalentemente mineralizzate a solfuri di Sb (da 41 a 55); la zona D, comprendente tutti i campioni prelevati nell'area di Massa Marittima, mineralizzata a solfuri di Cu, Zn, Pb, Fe (da 1 a 40); la zona E, comprendente tutti i campioni prelevati nell'area amiatina, tipicamente mineralizzata a solfuro di Hg (da 180 a 191); infine il campione 192 è al di fuori della suddivisione sopra fatta.

### Zona A

I 63 campioni di travertino prelevati ad Est del Tevere costituiscono una popolazione molto omogenea (v. fig. 5), il cui contenuto medio di Hg corrisponde a  $49 \pm 2,5$  p.p.b.; questo tenore, il più basso riscontrabile nelle cinque zone prese in considerazione, è giustificabile per l'assenza in quest'area di mineralizzazioni e per un termalismo molto ridotto delle acque dalle quali questi travertini sono stati depositati.

**Zona B**

Il tenore medio dei 61 campioni di travertino prelevati in questa zona (Monti Vulsini e Monti Cimini) risulta di  $153 \pm 24$  p.p.b., la distribuzione di frequenza del mercurio in questi campioni è abbastanza eterogenea (v. fig. 5) e i campioni relativamente arricchiti sono parte importante del totale, circa il 25%. Interessante

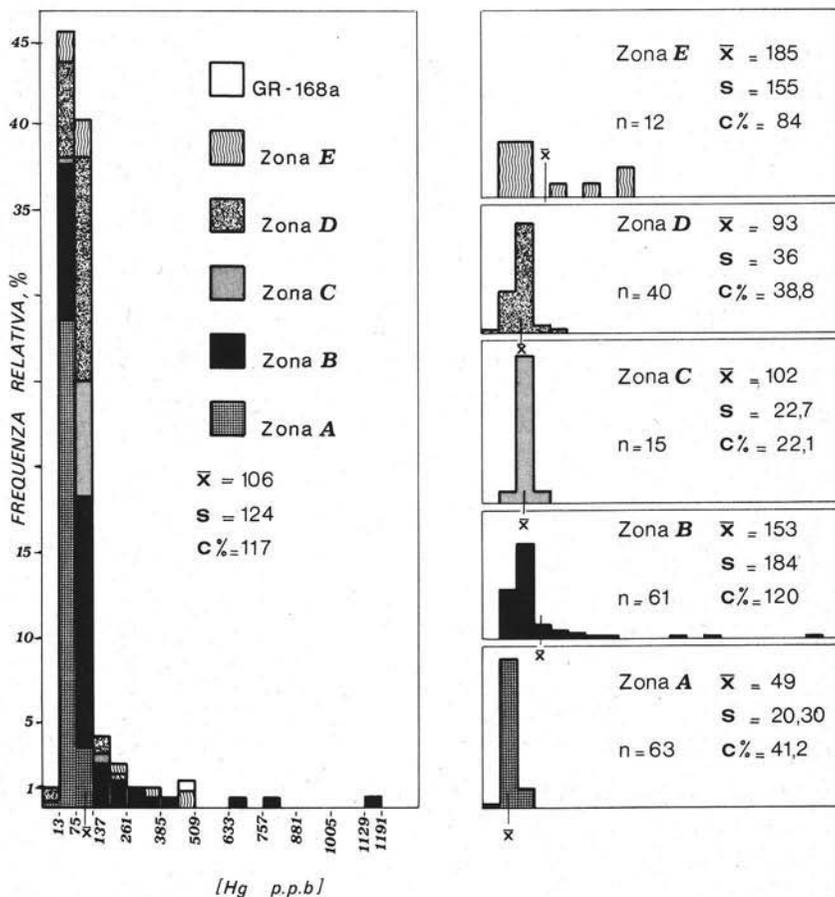


Fig. 5. — Istogramma del contenuto di mercurio nei travertini: distribuzione di frequenza relativa % rispetto al totale dei campioni e distribuzione di frequenza % dei campioni dopo suddivisione in zone. Gli intervalli di classi sono stati scelti pari al  $s/2$  (62 p.p.b. Hg) ottenuto dal totale dei campioni.

rilevare come il fiume Tevere (che delimita la zona A da quella B) sembri costituire una linea di demarcazione per il mercurio, fatto questo da mettersi, forse, in relazione con il più alto termalismo della zona ad Ovest del Tevere. È possibile immaginare che in questa zona le formazioni sorgenti del mercurio, gli scisti carboniferi e le formazioni evaporitiche del mesozoico, abbiano messo in circolazione

quantità considerevoli di mercurio in seguito all'instaurarsi di anomalie termiche in profondità.

Le acque termali che affiorano alla superficie possono rappresentare il veicolo trascinate (sia in fase vapore che in soluzione) del mercurio, determinando quella sua distribuzione irregolare osservata.

L'eterogeneità di questi campioni potrebbe essere attribuita anche a lisciviazione del travertino con conseguente accumulo di granelli di cinabro del tutto casuale.

La mobilitazione del mercurio in quest'area è ancora evidente; significativi ci appaiono quei campioni prelevati in depositi attuali (Bagnaccio, 80-85) dove si registrano tenori di mercurio sensibilmente superiori alla media.

### *Zona C e D*

Quindici sono i campioni prelevati nella zona C dove sono presenti numerose mineralizzazioni ad antimONIO e 40 i campioni prelevati nell'area di Massa Marittima (zona D) dove sono noti giacimenti idrotermali di alta, media e bassa temperatura.

La distribuzione del mercurio in questi campioni è molto omogenea e il tenore medio è simile a quello medio globale (v. fig. 5), corrispondente per la prima zona a  $102 \pm 6$  p.p.b. e per la seconda a  $93 \pm 6$  p.p.b.; in entrambi i casi, comunque, circa due volte il tenore medio della popolazione della zona A.

Questa pur piccola differenziazione nel contenuto di mercurio è possibile attribuirlo a una certa quantità di Hg associata o contenuta in mineralizzazioni a solfuri.

### *Zona E*

L'area dove sono stati prelevati i campioni in oggetto è quella amiatina, nota per le sue estese mineralizzazioni a mercurio. Il numero dei campioni è piuttosto limitato (12) e il prelevamento è stato fatto solo nella località di S. Filippo; pertanto anche le informazioni sono limitate.

Com'era da attendersi, il contenuto di mercurio in questi campioni mediamente è più elevato degli altri, pari a  $185 \pm 45$  p.p.b.. Il relativamente alto arricchimento in questi campioni, inferiore alle aspettative, è da inquadrare nel meccanismo di rideposizione del mercurio da fasi fluide che dipende da condizioni chimico-fisiche e dalla composizione della fase vapore. Anche in questi campioni il tenore di Hg è molto eterogeneo (v. fig. 5) e va dalle 50 alle 450 p.p.b.; tale eterogeneità può essere attribuita anche a quei meccanismi accennati per i campioni della zona B.

Infine c'è da segnalare il tenore anomalo del campione (192) di Bagni Roselle (470 p.p.b.) di deposizione attuale; le acque che affiorano in questa area sono caratterizzate da una termalità piuttosto accentuata (MARTINI, 1972).

## Conclusioni

Lo scopo fondamentale del presente lavoro è stato quello di mettere a punto un nuovo metodo di analisi del mercurio in campioni di rocce diverse mediante spettrofotometria di assorbimento atomico senza fiamma, consistente nel portare il mercurio in fase vapore mediante riscaldamento del campione intorno a 600° C. La sensibilità e la riproducibilità raggiunte con questo metodo unite alla praticità e alla velocità di esecuzione dell'analisi ne fanno un metodo indicato specialmente nel campo della prospezione geochimica. Mediante tale metodo è stato condotto lo studio sistematico di campioni di travertino dell'Italia Centrale che ha messo in evidenza i seguenti fatti:

a) i campioni di travertino prelevati in aree mineralizzate a solfuri metallici non hanno i caratteri anomali che ci si sarebbe potuto aspettare da quanto ricavato dalla letteratura, ma hanno pur sempre una differenziazione rispetto ad altri campioni (zona A);

b) i campioni di travertino più arricchiti in mercurio sono depositi in aree a termalismo più spinto (M. Amiata e M. Cimini); questo fatto mette in evidenza, ancora una volta, quale importanza abbia il gradiente geotermico nella distribuzione geochimica del mercurio;

c) nelle aree geotermiche citate si depositano attualmente travertini con un contenuto di Hg superiore alla media (campioni 80-85, 191, 192), indizio questo di una mobilitazione ancora in atto.

Questi fatti ci portano a concludere che (analizzando la rideposizione del mercurio nelle zone superficiali) quanto più alta è la temperatura del sistema termale, tanto più grande è la quantità di mercurio mobilizzato e trasportato. La sua distribuzione, poi, è regolata da due meccanismi principali: quello di adsorbimento diretto come elemento dalla fase vapore da parte del travertino (in particolare dalla sostanza organica) e quello della deposizione di cinabro da soluzioni per decomposizione del complesso  $\text{Hg}(\text{S}_2)^{2-}$  in seguito a perdita di ioni  $\text{S}^{2-}$ . Infatti in alcuni sistemi termali attuali, come ad esempio in alcune sorgenti calde della California, si sono riscontrate (comunicazione personale di F. TONANI) deposizioni di cinabro per perdita di idrogeno solforato e decomposizione del complesso  $\text{Hg}(\text{S}_2)^{2-}$ .

Tuttavia nel considerare la distribuzione del mercurio nei travertini non secondaria importanza ci sembra debba assumere il processo di lisciviazione, principalmente evidenziato dalla fluttuazione nel tenore di Hg osservata in quei campioni prelevati in fronti di cave.

## BIBLIOGRAFIA

- ASTON S.R., RILEY J.P. (1972) - *The Determination of Mercury in Rocks and Sediments*. « Anal. Chim. Acta », 59, 349.
- BILLI G. (1963) - *Tesi di laurea in scienze geologiche*. Firenze.
- CIPRIANI N., ERCOLI A., MALESANI P., VANNUCCI S. (1972) - *I travertini di Rapolano Terme (Siena)*. Memorie della Soc. Geol. It., XI, 31.
- DALL'AGLIO M. (1966) - *Distribuzione del mercurio nelle acque superficiali*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., LXXIII, fasc. II, 577.
- DALL'AGLIO M., DA ROIT R., ORLANDI C., TONANI F. (1966) - *Prospezione geochimica del mercurio. Distribuzione del mercurio nelle alluvioni della Toscana*. L'Industria Mineraria, XVII, 391.
- DALL'AGLIO M., MARTINI M., TONANI F. (1972) - *Rilevamento geochimico delle emanazioni vulcaniche dei Campi Flegrei*. Quaderni della Ricerca Scientifica, n. 83.
- DUCHI V. (1964) - *Tesi di laurea in scienze geologiche*. Firenze.
- DVORNIKOV A. G., PETROV V. YA. (1961) - *Some Data on the Content of Mercury in the Soils of the Nagol'nyi Range*. Geochemistry, n. 10, 102.
- DVORNIKOV A. G. (1962) - *Mercury Dispersion Aureoles in Limestone at the Gruzskaya Ravine Polimetallic Deposit (Nagol'nyi Range)*. Geochemistry, n. 5, 539.
- FEDORCHUK U. P. (1958) - *Origin of Native Mercury*. Geochemistry, n. 3, 345.
- FEDORCHUK U. P. (1961) - *Formation of Aureoles of Direct Ore Indicators Around Mercury Deposits*. Geochemistry, n. 10, 1010.
- FLANAGAN F. J. (1973) - *1972 Values for International Geochemical Reference Samples*. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 1189.
- FURSOV V. Z. (1958) - *Halos of Dispersed Mercury as Prospecting Guides at the Achisai Lead-Zinc Deposits*. Geochemistry, n. 3, 338.
- GIANNINI S., LAZZAROTTO A., SIGNORINI R. (1971) - *Lineamenti di stratigrafia e tettonica. La Toscana Meridionale*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 27, 33-168.
- Handbook of Geochemistry, II-2*, a cura di Correns C. W., Shan D. M., Turekian K. K., Zemann J., Berlin-Heidelberg-New York, Springer Verlag (1970), 80 B-I/80 M-I.
- HATCH W. R., OTT W. L. (1968) - *Anal. Chem.*, 40, 2085.
- HEAD P. C., NICHOLSON R. A. (1973) - *A Cold Vapour Technique for the Determination of Mercury in Geological Materials Involving its Reduction with Tin (II) Chloride and Collection on Gold Wire*. Analyst, 98, 53.
- KRAUSKOPF K. P. (1951) - *Econ. Geol.*, 46, 498-523.
- MARTINI M. (1972) - *Sorgenti minerali e termominerali della Toscana Meridionale*. Fasc. Spec. del Vol. XXVII dei Rend. Soc. It. Min. Petr.
- OMANG S. O., PAUS P. E. (1971) - *Trace Determination of Mercury in geological Materials by Flameless Atomic Absorption Spectroscopy*. Anal. Chim. Acta, 56, 393.
- SAUKOV A. A. (1953) - *Geochemie*. Berlin.
- SESTINI G. (1970) - *Development of the Northern Apennines Geosyncline*. Sed. Geol., 4, 201-648.
- TONANI F. (1970) - *Geochemical Methods of Exploration for Geothermal Energy*. U. N. Symposium on the Development and Utilization of Geothermal Resources, 2, parte I, Pisa.
- TUNELL G. (1964) - *Chemical Processes in the Formation of Mercury Ores and Ores of Mercury and Antimony*. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1273.
- WARREN H. V., DELAVALT R. E., BARAKSO J. (1966) - *Some Observations on the Geochemistry of Mercury as Applied to Prospecting*. Econ. Geol., 61, 1010.