

MARINO MARTINI *, PAOLA CELLINI LEGITTIMO **

SUL CONTENUTO DI AMMONIO IN ACQUE TERMALI***

RIASSUNTO. — Viene studiata la distribuzione dell'ammonio in manifestazioni termali di una vasta area della Toscana.

Il dosaggio è stato effettuato per via potenziometrica con elettrodo specifico.

La concentrazione di ammonio correlata a quella di altre specie chimiche risulta essere un parametro utile per discriminare l'effetto del dilavamento di formazioni di origine marina da apporti in fase gassosa.

ABSTRACT. — The distribution of ammonium ion in thermal springs spread over a wide area of Tuscany is studied.

The potentiometric method with a gas-sensing electrode was used.

Ammonium concentration, if correlated with those of other chemicals species, appears as a useful tool in distinguishing different genetic processes.

RÉSUMÉ. — On étudie la distribution de l'ammonium en eaux thermales répandues sur une grande surface de la Toscane, en utilisant une méthode potentiométrique avec électrode sensible iono-sélectif.

La teneur d'ammonium est en corrélation avec celle d'autres composants et peut représenter un paramètre de distinction entre différents processus génétiques.

Introduzione

L'ammonio è spesso un costituente molto importante di emanazioni vulcaniche e di depositi fumarolici nei quali è prevalentemente presente sotto forma di salmiak (NH_4Cl) ed è per questo motivo che è stata spesso presa in considerazione una origine vulcanica di questo ione.

Già da tempo però vari studiosi si sono mostrati dubbiosi in proposito per la mancanza di importanti conferme e per l'assenza dell'ammonio in diverse manifestazioni di gas magmatici, avanzando l'ipotesi che l'origine sia organica e che l'ammonio contenuto nei gas fumarolici ed in sorgenti calde derivi interamente dai sedimenti (WHITE, 1957; FACCA e TONANI, 1964).

Alcuni dati inediti disponibili riguardo ad analisi di gas e di condensati del vapore di fumarole, sembrano indicare che l'ambiente ove sono ubicate le manifestazioni ne influenza la composizione chimica (per esempio, l'abbondanza di cloro

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze. ** Istituto di Chimica analitica dell'Università di Firenze. *** Centro di Studio per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti, del C.N.R. - Firenze.

e boro è molto maggiore quando le manifestazioni si trovano nei pressi del mare o di formazioni evaporitiche).

Anche questo fatto induce a ritenere che non sia necessario parlare di origine magmatica per alcuni dei costituenti di soluzioni calde naturali e di gas fumarolici, che potrebbero invece derivare dalle rocce incassanti.

L'azoto combinato è uno dei più importanti elementi nutritivi degli organismi presenti nell'acqua marina; la materia organica presente nei sedimenti è decomposta successivamente alla deposizione, probabilmente ad opera di batteri, dando luogo a nitrati in ambiente ossidante e ad ammonio in ambiente riducente. Fra l'altro, lo ione ammonio è molto abbondante nelle « brines » petrolifere, derivando appunto dalla decomposizione di organismi marini in ambiente riducente.

Acque freatiche possono arricchirsi in ammonio che, già in condizioni di pH intorno alla neutralità, può passare ad ammoniaca; questa è mobilizzata abbastanza agevolmente e sottratta alla soluzione originale quando si produca un'anomalia termica positiva, migrando in fase di vapore e potendo produrre un arricchimento di ammonio in falde acquifere più fredde situate a minore profondità o addirittura in condizioni superficiali (TONANI, 1970, 1977); un arricchimento dello stesso tipo si può anche ottenere quando soluzioni filtrano attraverso sedimenti lisciviando l'ammonio in essi contenuto, senza l'intermezzo di una trasformazione in ammoniaca e di un conseguente trasporto in fase di vapore.

Il problema dell'origine dell'ammonio e della sua distribuzione nelle manifestazioni termali è quindi apparso di notevole interesse, soprattutto in quanto non sono molti gli studi sistematici a tale proposito di cui possiamo avere notizia.

Le sorgenti termali della Toscana sono particolarmente adatte per uno studio del genere, sia perchè il loro chimismo generale appare notevolmente variabile ed è ben conosciuto (BENCINI et al., 1977), sia per la presenza di aree geotermiche per il cui studio la distribuzione delle specie azotate nelle soluzioni naturali acquista rilevante significato.

Campionamento e metodi analitici

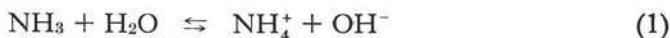
Le manifestazioni termali studiate, per la maggior parte, coincidono con quelle prese in considerazione nel già citato lavoro a carattere generale; si è ripetuto però completamente il campionamento, in quanto la determinazione dell'ammonio deve essere eseguita entro brevissimo tempo dal prelievo, per evitare che una parte del contenuto originale subisca trasformazioni in specie azotate diverse, come verrà approfondito più oltre, e sfugga così all'indagine.

Non riteniamo sia utile riferire in dettaglio su quei metodi analitici impiegati che sono i medesimi dello studio precedente (BENCINI et al., 1977) e ci soffermiamo solo sulla procedura adottata per il dosaggio dell'ammonio e dei nitrati.

La determinazione dell'azoto ammoniacale è stata eseguita per via potenziometrica.

metrica impiegando un elettrodo Orion (serie GZ₁, mod. 95-10) chemioselettivo per la specie NH₃.

Come è noto tale elettrodo permette, attraverso una membrana idrofoba che separa la soluzione campione dalla soluzione interna dell'elettrodo, la diffusione dell'ammoniaca finchè la pressione parziale non diviene uguale su entrambi i lati della membrana. L'ammoniaca che diffonde attraverso quest'ultima dà luogo, in piccola parte, all'equilibrio:



con relativa costante data da

$$K = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}}$$

Poichè la soluzione interna contiene NH₄Cl in concentrazione piuttosto elevata, l'attività dello ione ammonio può essere ritenuta costante e pertanto:

$$a_{\text{OH}^-} = a_{\text{NH}_4^+} \cdot \text{cost.} \quad (2)$$

Il potenziale dell'elemento sensibile dell'elettrodo (rispetto all'elemento di riferimento interno) varia al variare della concentrazione dello ione ossidrilico secondo l'equazione di Nernst:

$$E = E_0 + S \log [\text{OH}^-] \quad (3)$$

ovvero, tenendo conto della (2),

$$E = E'_0 + S \log [\text{NH}_3] \quad (3')$$

dove E'₀ comprende il potenziale formale dell'elemento sensibile dell'elettrodo e la costante dell'equazione (2) ed S rappresenta l'usuale coefficiente del termine logaritmico dell'equazione di Nernst ivi incluso il coefficiente d'attività della specie considerata.

In ogni campione ovviamente la pressione parziale dell'ammoniaca sarà proporzionale alla sua concentrazione secondo la legge di Henry:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{acq.}}}{P_{\text{NH}_3}}$$

Poichè K_h varia sia con la temperatura che con la concentrazione delle specie disciolte, tutti i campioni e le soluzioni standard devono avere circa la stessa forza ionica ed essere alla stessa temperatura.

Le misure sui campioni sono state effettuate entro poche ore dal prelievo e comunque previa immediata acidificazione con acido perclorico Suprapur (a pH=2) onde evitare eventuali perdite di ammoniaca.

Sperimentalmente si opera su 50 ml di campione a cui si aggiunge 1 ml di NaOH 5 M (in modo da avere un pH nettamente alcalino ed una forza ionica pari a circa 0,1); una volta raggiunto l'equilibrio, si esegue sotto agitazione la lettura del potenziale con un potenziometro ad alta impedenza d'ingresso e tale da permettere l'apprezzamento del millivolt.

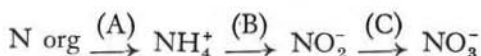
È stato verificato per numerosi campioni, ove la carica salina non sia particolarmente elevata, che la semplice lettura del potenziale riferita ad una curva di taratura eseguita nello stesso giorno conduce praticamente a risultati che non si discostano più di alcune unità per cento da quelli ottenuti con il metodo dell'aggiunta.

La determinazione dell'azoto nitrico è stata eseguita per via spettrofotometrica con brucina secondo Jenkins (1964) avendo cura di aggiungere l'acido solfamico prima del reattivo, secondo quanto suggerito da Piccardi e Legittimo (1977).

Chimica delle specie azotate nelle soluzioni naturali

Come è noto nelle acque naturali le specie più rappresentative dell'azoto, oltre alle stesse molecole di gas disciolto, sono gli ioni ammonio, nitrito, nitrato e i composti che lo contengono sotto forma organica.

Nelle acque superficiali, il passaggio a nitrato può essere schematizzato come un processo a tre stadi:



in cui le reazioni (B) e (C) rappresentano i due stadi del processo della nitrificazione controllati dall'attività di batteri diversi.

Nelle acque subsuperficiali per potenziali redox inferiori a circa 0,3 V l'accumulo dello ione nitrico è assai ridotto (MIELKE, 1973), mentre in acque profonde le specie azotate che si ritrovano sono soltanto N_2 e NH_4^+ (SHTOGRIN, 1974).

Condizione essenziale per la persistenza dell'ammoniaca o dello ione ammonio è che l'ambiente sia riducente; ciò non si verifica facilmente in condizioni superficiali se non si ha un continuo apporto di sostanze riducenti che mantengano il potenziale redox al di sotto del valore limite.

In questo senso appare abbastanza importante che l'indagine sulla presenza ed abbondanza di azoto combinato nel suo stato più ridotto si accompagni a quella sulla presenza ed abbondanza di azoto combinato nel suo stato più ossidato.

Laddove si ha assenza di nitrati, o la loro quantità è estremamente ridotta rispetto a quella dell'ammonio, si può affermare che il contributo di sostanze riducenti è prevalente rispetto all'azione ossidante dell'atmosfera; talvolta questa situazione è conseguenza della saturazione rispetto alla CO_2 , che, svolgendosi al contatto con l'atmosfera, ne neutralizza l'effetto ossidante, talvolta invece si ha

a che fare con soluzioni che derivano la loro capacità riducente dal fatto di affiorare direttamente da zone più profonde mantenendone sostanzialmente invariate le caratteristiche chimiche.

Se i nitrati sono in eccesso rispetto all'ammonio, la contaminazione superficiale è importante, o per lo scarso apporto profondo o per la prolungata circolazione delle soluzioni di origine freatica in ambiente superficiale, che può provocare ossidazione o miscuglio con acque vadose.

Analisi dei risultati

La tabella 1 riporta i risultati delle analisi chimiche, e la tabella 2 i coefficienti di correlazione lineare fra le variabili prese in considerazione.

I valori di tali coefficienti indicano che la distribuzione dell'ammonio è correlata soprattutto con quella dell'acido borico, e, in misura minore seppure sempre a livelli significativi, con quella del litio e del potassio.

Se l'associazione con i suddetti elementi è una indicazione di probabile origine marina dell'ammonio, la scarsa correlazione con sodio e cloruri, che di quell'ambiente sono gli elementi più peculiari, sembra escludere l'influenza di formazioni evaporitiche contenenti salgemma o di acque freatiche ad esse connesse.

Appare perciò plausibile che il processo genetico fondamentale delle soluzioni studiate sia costituito da lisciviazione di sedimenti, quantunque il maggior grado di correlazione fra NH_4^+ e H_3BO_3 suggerisca la possibile esistenza di un processo di condensazione di vapore. Infatti la relativa volatilità di ammoniaca ed acido borico ne consente l'associazione anche in un processo di migrazione in fase gassosa, quando si producano anomalie termiche di sufficiente intensità, mentre tali processi non interessano composti di K^+ e Li^+ .

Questi ultimi elementi sono molto strettamente correlati fra loro e pare opportuno considerarli come una sola componente del sistema; scartando quindi il potassio, che evidenzia una correlazione con l'ammonio più bassa di quella del litio, consideriamo complessivamente il processo genetico dello ione NH_4^+ nelle soluzioni oggetto dell'indagine comparandone il comportamento con quello di H_3BO_3 e Li^+ .

Sembra possibile assumere come ipotesi che all'arricchimento in ammonio acquisito da soluzioni circolanti in formazioni sedimentarie si accompagni un relativo incremento della concentrazione di litio ed acido borico, e che tale fatto invece non si verifichi per il litio se lo stesso arricchimento è dovuto ad apporti di vapore ai quali possono essere associati solo composti volatili come ammoniaca ed acido borico: il valore del rapporto $\text{NH}_4^+/\text{Li}^+$ potrebbe così essere un'indicazione della prevalenza dell'uno o dell'altro fenomeno.

Il diagramma di fig. 1 mostra la distribuzione del litio per confronto con quella dell'ammonio. Considerando i campioni che maggiormente evidenziano l'eccesso di ammonio rispetto al litio, utilizzando come discriminante la retta che indica il rapporto $\text{NH}_4^+/\text{Li}^+ = 3$, corrispondente a circa tre volte il valore medio di tale

TABELLA I
Risultati delle analisi chimiche dei campioni esaminati

| N° camp. | Località | T °C | pH | Cond. | Ca | Mg | Na | K | HCO ₃ | SO ₄ | Cl | F | H ₃ BO ₃ | Li | NH ₄ | NO ₃ |
|----------|----------------------------------|------|------|-------|-----|-----|------|------|------------------|-----------------|------|-----|--------------------------------|------|-----------------|-----------------|
| 169 | Monterotondo | 27 | 3,00 | 0,71 | 1,8 | 1,3 | 0,55 | 0,07 | 0,00 | 7,0 | 0,85 | 63 | 44 | 13 | 40 | 130 |
| 173 | Aronna, Massa M.ma | 22 | 6,80 | 2,20 | 20 | 10 | 0,58 | 0,06 | 4,60 | 24 | 0,40 | 57 | 29 | 7,4 | 1,4 | 76 |
| 335 | Bagno Caldo, Bagni di Lucca | 52 | 6,75 | 2,90 | 24 | 3,3 | 14 | 0,55 | 1,80 | 29 | 7,00 | 91 | 16 | 71 | 22 | — |
| 336 | Bagno caldo inf., Bagni di Lucca | 47 | 7,35 | 2,70 | 24 | 3,2 | 13 | 0,55 | 2,00 | 30 | 6,40 | 84 | 18 | 68 | 6,6 | 44 |
| 337 | S.Giovanni, Bagni di Lucca | 38 | 7,30 | 1,20 | 11 | 1,9 | 5,00 | 0,22 | 2,00 | 10 | 5,50 | 64 | 11 | 25 | 1,6 | 770 |
| 338 | Docce basse, Bagni di Lucca | 28 | 7,80 | 1,50 | 10 | 2,3 | 5,90 | 0,27 | 2,00 | 13 | 2,10 | 65 | 13 | 30 | 1,4 | 340 |
| 339 | Varraud, Bagni di Lucca | 38 | 7,60 | 2,70 | 21 | 2,4 | 13 | 0,52 | 2,20 | 26 | 5,40 | 95 | 14 | 66 | 1,2 | 110 |
| 340 | Demidoff, Bagni di Lucca | 44 | 7,80 | 2,70 | 23 | 2,9 | 13 | 0,52 | 2,10 | 28 | 5,90 | 80 | 16 | 66 | 15 | 86 |
| 341 | Bernabò, Bagni di Lucca | 35 | 7,50 | 2,00 | 17 | 2,1 | 9,50 | 0,39 | 2,10 | 18 | 4,60 | 84 | 14 | 43 | 1,3 | 110 |
| 342 | La Villa, Bagni di Lucca | 34 | 7,25 | 2,40 | 21 | 4,4 | 11 | 0,44 | 2,10 | 27 | 5,00 | 91 | 18 | 57 | 8,7 | 10 |
| 343 | La Cova, Bagni di Lucca | 33 | 7,90 | 1,90 | 16 | 1,8 | 9,50 | 0,41 | 2,10 | 20 | 4,00 | 92 | 13 | 45 | 1,5 | 56 |
| 344 | Pieve a Fosciana | 38 | 6,75 | 7,30 | 34 | 7,9 | 54 | 1,40 | 3,80 | 29 | 59 | 76 | 25 | 230 | 75 | 36 |
| 345 | Gallignano | 22 | 7,15 | 3,20 | 15 | 4,3 | 20 | 0,55 | 4,40 | 16 | 19 | 47 | 15 | 81 | 2,1 | 100 |
| 346 | Gora, Fornaci di Barga | 18 | 6,90 | 3,50 | 17 | 5,2 | 24 | 0,55 | 3,80 | 20 | 22 | 45 | 19 | 95 | 1,7 | 75 |
| 401 | S.Marziale, Colle Val d'Elsa | 20 | 6,75 | 1,40 | 14 | 5,5 | 1,30 | 0,05 | 6,40 | 13 | 1,40 | 45 | 22 | 5,8 | 4,0 | 110 |
| 402 | Taverne d'Arbia | 36 | 6,50 | 15 | 30 | 8,6 | 160 | 5,50 | 57 | 22 | 140 | 74 | 3900 | 1500 | 1300 | — |
| 403 | Bagnaccio, Taverne d'Arbia | 28 | 6,50 | 15 | 31 | 8,5 | 160 | 5,50 | 55 | 19 | 140 | 72 | 3300 | 1500 | 1200 | 1 |
| 404 | Bagnoli di Montisi, Murlo | 33 | 6,20 | 4,30 | 31 | 9,6 | 22 | 0,75 | 14 | 34 | 21 | 84 | 470 | 210 | 220 | — |
| 405 | Doccia di Murlo | 33 | 6,15 | 4,80 | 24 | 6,6 | 26 | 0,62 | 13 | 19 | 25 | 78 | 460 | 250 | 300 | 12 |
| 406 | Bagni di Petriolo | 32 | 6,30 | 2,90 | 37 | 12 | 5,60 | 0,38 | 23 | 24 | 6,20 | 60 | 340 | 140 | 200 | — |
| 407 | Pelaghe, Monterotondo | 32 | 6,50 | 0,52 | 3,7 | 1,4 | 1,10 | 0,25 | 5,80 | 0,16 | 0,71 | 5,8 | 50 | 2,8 | 7,2 | — |
| 408 | Bagnolo, Monterotondo | 37 | 7,25 | 0,52 | 4,1 | 1,9 | 1,10 | 0,30 | 6,30 | 0,30 | 0,86 | 9,0 | 34 | 2,8 | 5,0 | — |
| 409 | Sasso Pisano | 55 | 6,75 | 0,51 | 5,4 | 0,8 | 0,47 | 0,08 | 4,90 | 1,10 | 0,66 | 11 | 10 | 2,3 | 3,8 | 60 |
| 410 | Leopoldina, Montecatini Terme | 32 | 6,35 | 23 | 35 | 10 | 240 | 3,30 | 11 | 26 | 280 | 88 | 410 | 820 | 280 | — |
| 411 | Tettuccio, Montecatini Terme | 24 | 7,10 | 9,20 | 16 | 4,1 | 80 | 1,10 | 6,80 | 8,80 | 86 | 58 | 110 | 260 | 1,4 | 31 |
| 412 | Regina, Montecatini Terme | 25 | 6,60 | 17 | 25 | 7,4 | 170 | 2,60 | 6,90 | 18 | 190 | 67 | 410 | 540 | 100 | — |

Continua

Segue Tab. I

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-------------------------------|----|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|-----|
| 413 | Rinfresco, Montecatini Terme | 25 | 6,90 | 6,10 | 10 | 3,0 | 54 | 0,70 | 4,90 | 6,00 | 58 | 51 | 93 | 160 | 1,4 | 56 |
| 414 | Parlanti, Monsummano Terme | 28 | 6,75 | 2,00 | 15 | 5,6 | 6,90 | 0,28 | 7,90 | 12 | 7,10 | 80 | 38 | 50 | 1,2 | 50 |
| 415 | Gallerale, Radicondoli | 32 | 6,30 | 2,60 | 38 | 6,7 | 0,43 | 0,04 | 12 | 29 | 0,68 | 69 | 110 | 54 | 490 | 1 |
| 416 | Bagno di S. Michele | 22 | 10,28 | 0,58 | 1,9 | 0,02 | 2,70 | 0,04 | 0,85 | 0,44 | 3,20 | 1,3 | 91 | 0,7 | 22 | — |
| 417 | Bagno di S. Michele | 23 | 10,10 | 0,43 | 1,80 | 0,01 | 2,60 | 0,04 | 0,77 | 0,84 | 3,10 | 10 | 46 | 0,6 | 16 | — |
| 418 | Bagno di S. Michele | 30 | 9,70 | 0,44 | 1,8 | 0,01 | 2,50 | 0,04 | 0,60 | 0,50 | 3,10 | 1,1 | 71 | 0,7 | 16 | 1 |
| 419 | La Feria, Larderello | 41 | 6,40 | 0,64 | 6,5 | 2,4 | 4,20 | 0,07 | 12 | 0,38 | 0,51 | 13 | 12 | 6,7 | 23 | — |
| 420 | Bagno al Morbo, Larderello | 26 | 6,80 | 0,64 | 7,3 | 1,5 | 0,71 | 0,03 | 7,60 | 1,40 | 0,38 | 9,0 | 94 | 0,2 | 7,5 | 230 |
| 422 | Palagio, Jano | 22 | 6,35 | 3,80 | 30 | 65 | 3,30 | 0,18 | 63 | 22 | 1,40 | 5,2 | 89 | 40 | 55 | — |
| 423 | Bagni di S. Filippo | 48 | 6,70 | 2,80 | 38 | 18 | 1,10 | 0,29 | 30 | 23 | 0,32 | 64 | 12 | 31 | 48 | — |
| 424 | Bagno Vignoni | 38 | 7,05 | 2,90 | 34 | 20 | 3,80 | 0,50 | 18 | 32 | 2,30 | 83 | 78 | 33 | 21 | 1 |
| 425 | Bagnaccio, S. Giovanni d'Asso | 23 | 6,45 | 3,10 | 37 | 15 | 3,20 | 0,37 | 21 | 30 | 1,90 | 81 | 42 | 29 | 10 | — |
| 426 | Bagni di Montalceto | 32 | 6,55 | 2,30 | 35 | 10 | 5,80 | 0,40 | 29 | 14 | 3,10 | 50 | 160 | 56 | 20 | — |
| 427 | Poggio Pinci | 22 | 6,25 | 1,90 | 20 | 8,5 | 3,20 | 0,27 | 22 | 7,50 | 2,00 | 20 | 90 | 26 | 10 | — |
| 428 | S. Giovanni, Rapolano | 38 | 6,95 | 3,90 | 44 | 18 | 19 | 1,20 | 51 | 25 | 9,40 | 21 | 510 | 170 | 190 | — |
| 429 | Cimitero, Rapolano | 29 | 6,30 | 3,70 | 40 | 17 | 18 | 1,10 | 44 | 23 | 9,80 | 38 | 510 | 160 | 110 | — |
| 430 | Taverne d'Arbia | 17 | 6,55 | 14,00 | 12 | 8,7 | 150 | 5,20 | 31 | 19 | 140 | 10 | 3000 | 1500 | 1400 | 1 |
| 433 | Fiume, Roselle | 35 | 6,65 | 2,40 | 28 | 9,1 | 1,20 | 0,07 | 4,60 | 31 | 0,88 | 83 | 10 | 5,1 | 3,0 | 59 |
| 434 | Roselle | 37 | 7,00 | 2,40 | 30 | 8,2 | 1,20 | 0,08 | 4,30 | 33 | 0,84 | 77 | 15 | 5,1 | 13 | 25 |
| 435 | Caldanelle | 30 | 6,70 | 1,70 | 19 | 4,5 | 1,10 | 0,07 | 4,00 | 22 | 1,10 | 71 | 7,7 | 2,8 | 2,8 | 67 |
| 436 | Poggetti Vecchi | 35 | 5,85 | 2,50 | 24 | 12 | 1,50 | 0,08 | 4,60 | 29 | 1,20 | 74 | 6,8 | 4,4 | 4,0 | 45 |
| 437 | Molino del Bagno | 32 | 7,30 | 2,50 | 26 | 11 | 3,40 | 0,16 | 9,00 | 32 | 1,50 | 85 | 1400 | 68 | 2000 | — |
| 438 | Bagno di Saturnia | 36 | 6,35 | 2,50 | 28 | 9,6 | 3,40 | 0,17 | 11 | 30 | 1,60 | 86 | 1195 | 65 | 1910 | — |
| 439 | Procchio | 37 | 6,30 | 2,30 | 25 | 10 | 0,32 | 0,05 | 6,00 | 30 | 0,31 | 83 | 9,0 | 2,8 | 5,0 | — |
| 441 | Caldana, Venturina | 34 | 6,85 | 1,50 | 17 | 7,8 | 1,10 | 0,10 | 4,10 | 19 | 1,00 | 69 | 13 | 3,4 | 3,5 | 38 |

La conducibilità specifica è espressa in micromhos/cm. Le concentrazioni di calcio, magnesio, sodio, potassio, bicarbonati, solfati e cloruri sono espresse in milliequivalenti/litro. Le concentrazioni di fluoruri, litio, ammonio e nitrati sono espresse in microequivalenti/litro. La concentrazione di acido borico è espressa in micromoli/litro.

rapporto nella popolazione considerata, possiamo selezionare i campioni n. 169, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 437 e 438.

Possiamo ulteriormente scartare i campioni n. 169 e 420, poichè il loro

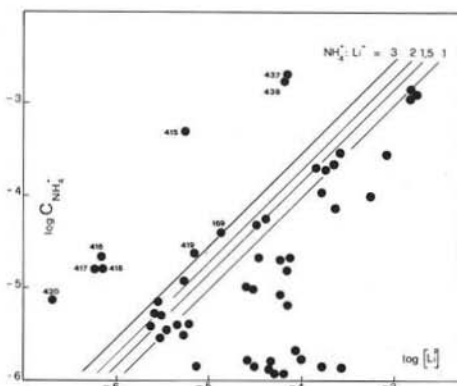


Fig. 1. — Diagramma delle concentrazioni di ammonio e di litio.



Fig. 2. — Ubicazione delle manifestazioni studiate; con (★) sono indicati i campioni selezionati in base al rapporto $\text{NH}_4^+/\text{Li}^+$.

contenuto in nitrati eccede notevolmente quello in ammonio, e ciò si è ritenuto indizio di contaminazione ad opera dell'ambiente superficiale, suscettibile di falsare almeno in parte il risultato dell'indagine.

I campioni residui potrebbero dunque essere interessati da un processo genetico non direttamente riconducibile a semplice lisciviazione di sedimenti, ed il loro arricchimento in ammonio sembrerebbe più probabilmente dovuto ad apporti di vapore alla falda freatica; apporti di questo genere sono normalmente considerati « manifestazioni di fuga » ed indizi positivi dell'esistenza di campi geotermici (TONANI, 1970).

Il nostro scopo si limita al tentativo di distinguere tra possibili processi genetici dello ione NH_4^+ presente nelle soluzioni naturali, però può essere interessante controllare sulla cartina di fig. 2 l'ubicazione dei campioni selezionati secondo la procedura suddetta.

Di questi, cinque provengono dall'area del campo geotermico di Larderello e due da Bagni di Saturnia, ove peraltro si ha solo notizia di acque calde utilizzate nelle locali terme.

Una constatazione del genere non è sufficiente per trarre conclusioni senz'altro positive sull'ipotesi diagnostica qui applicata, però sembra allo stesso tempo che il risultato non escluda una certa validità.

Conclusioni

Il contenuto di ammonio in acque termali può essere sostanzialmente dovuto a lisciviazione di formazioni sedimentarie o ad apporti in fase gas-

sosa da acquiferi profondi a temperature relativamente elevate. Nel primo caso la concentrazione di NH_4^+ risulta correlata con quella di H_3BO_3 e Li^+ , mentre nel secondo la correlazione sussiste solo con l'acido bórico per la volatilità delle due specie.

Il rapporto $\text{NH}_4^+/\text{Li}^+$ sembra pertanto suscettibile di costituire un parametro discriminante nella identificazione dei due processi genetici fondamentali presi in considerazione.

TABELLA 2

Coefficienti di correlazione lineare fra le variabili considerate

| | Ca | Mg | Na | K | HCO_3 | SO_4 | Cl | T | Cond | F | H_3BO_3 | Li | NH_4 | NO_3 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|----------------|---------------|-------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|--------------|---------------|---------------|
| Ca | 1,000 | 0,522 | 0,196 | 0,231 | 0,546 | 0,795 | 0,183 | 0,202 | 0,335 | 0,492 | 0,190 | 0,191 | 0,214 | <u>0,298</u> |
| Mg | | 1,000 | 0,007 | 0,046 | 0,674 | 0,357 | 0,004 | <u>0,123</u> | 0,120 | <u>0,075</u> | 0,071 | 0,042 | 0,084 | <u>0,218</u> |
| Na | | | 1,000 | 0,889 | 0,331 | 0,076 | 0,990 | <u>0,179</u> | 0,985 | 0,120 | 0,630 | 0,865 | 0,368 | <u>0,153</u> |
| K | | | | 1,000 | 0,550 | 0,113 | 0,820 | <u>0,142</u> | 0,865 | 0,064 | 0,869 | 0,990 | 0,517 | <u>0,163</u> |
| HCO_3 | | | | | 1,000 | 0,159 | 0,257 | <u>0,101</u> | 0,380 | <u>0,194</u> | 0,606 | 0,544 | 0,362 | <u>0,265</u> |
| SO_4 | | | | | | 1,000 | 0,062 | 0,247 | 0,206 | 0,744 | 0,127 | 0,096 | 0,262 | <u>0,204</u> |
| Cl | | | | | | | 1,000 | <u>0,188</u> | 0,980 | 0,120 | 0,534 | 0,793 | 0,311 | <u>0,145</u> |
| T | | | | | | | | 1,000 | <u>0,169</u> | 0,310 | <u>0,127</u> | <u>0,171</u> | <u>0,060</u> | 0,016 |
| Cond | | | | | | | | | 1,000 | 0,200 | 0,605 | 0,838 | 0,374 | <u>0,196</u> |
| F | | | | | | | | | | 1,000 | 0,209 | 0,048 | 0,140 | 0,054 |
| H_3BO_3 | | | | | | | | | | | 1,000 | 0,903 | 0,793 | <u>0,172</u> |
| Li | | | | | | | | | | | | 1,000 | 0,568 | <u>0,160</u> |
| NH_4 | | | | | | | | | | | | | 1,000 | <u>0,183</u> |
| NO_3 | | | | | | | | | | | | | | 1,000 |

I valori sottolineati sono negativi.

BIBLIOGRAFIA

- BENCINI A., DUCHI V., MARTINI M. (1977) - *Geochemistry of thermal springs of Tuscany (Italy)*. Chem. Geol., 19, 229-252.
- BERRY A.F. (1969) - *Relative factors influencing membrane filtration effects in geologic environments*. Chem. Geol., 4, 295-301.
- BRONDI M., DALL'AGLIO M., VITRANI F. (1973) - *Lithium as a pathfinder element in the large scale hydrogeochemical exploration for hydrothermal systems*. Geothermics, 2, 142-153.
- CATALDI R., FERRARA G.C., STEFANI G., TONGIORGI E. (1969) - *Contribution to the knowledge of the geothermal field of Larderello (Tuscany, Italy). Remarks on the Carboli area*. Bull. Volc., 33, 1-27.
- ELLIS A.J. (1970) - *Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems*. Geothermics, Special Issue 2 U.N. Symp. on Development and Utilization of Geothermal Resources, Pisa.

- FACCA G., TONANI F. (1964) - *Theory and technology of a geothermal field*. Bull. Volc., 27, 143-189.
- JENKINS D., MEDSKER L.L. (1964) - *Brucine method for determination of nitrate in ocean, estuarine and fresh waters*. Anal. Chem., 36, 610.
- KHARAKA Y. K., BERRY F. A. F. (1973) - *Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes. I: Experimental investigation*. Geoch. Cosm. Acta, 37, 2577-2603.
- KHARAKA Y. K., BERRY F. A. F. (1974) - *The influence of geological membranes on the geochemistry of subsurface waters from Miocene sediments at Kettleman North Dome in California*. Water Resources Research, 10, 313-327.
- MARINELLI G. (1962) - *L'énergie géothermique en Toscane*. Ann. Soc. Géol. Bel., 85, 417-438.
- MIELKE L.N. (1973) - *Nitrate in groundwater beneath a level feedlot*. Proc. on Nitrogen in Nebraska's environment, Lincoln.
- PICCARDI G., CELLINI LEGITTIMO P. (1977) - *Observations on the reaction between nitric acid and brucine*. An. Chim. Acta, in press.
- SHTOGRIN O.D. (1974) - *Azot i ego soedineniya v podzemnikh vodakh severo-krymskogo progiba i ikh nefte-gazoposkovoe znachenie*. Geol. Geokhim. Gorjuch. Iskopaem, USSR, 37, 78-82.
- TONANI F. (1970) - *Geochemical methods of exploration for geothermal energy*. Geothermics, Special Issue 2, U.N. Symp. on Development and Utilization of Geothermal Resources, Pisa.
- TONANI F. (1977) - *Geotermia*. Enciclopedia della Chimica, USES, Firenze.
- WHITE D.E. (1957) - *Thermal waters of volcanic origin*. Bull. Geol. Soc. Am., 68, 1637-1658.
- WHITE D.E. (1957) - *Magmatic, connate and metamorphic waters*. Bull. Geol. Soc. Am., 68, 1659-1682.
- WHITE D.E., MUFFLER L.J.P., TRUESDELL A.H. (1971) - *Vapor-dominated hydrothermal systems compared with hot-water systems*. Econ. Geol., 66, 75-97.
- WLOTZKA F. (1961) - *Untersuchungen zur Geochemie des Stickstoffs*. Geoch. Cosm. Acta, 24, 106-154.