

MARINO MARTINI *, PAOLA CELLINI LEGITTIMO **, GIOVANNI PICCARDI **

INDAGINI PRELIMINARI SULLA DISTRIBUZIONE DELL'ANTIMONIO E DEL BISMUTO NELLE ACQUE DELLA TOSCANA ***

RIASSUNTO. — È stata eseguita un'indagine preliminare sul contenuto di Sb e Bi in soluzioni naturali interessanti aree toscane. Sono state prese in esame acque freatiche e vadose di zone sia interessate da mineralizzazioni sia ritenute sterili. La determinazione dei metalli è stata fatta utilizzando la voltammetria di ridissoluzione anodica in corrente alternata su elettrodo stazionario a goccia di mercurio.

ABSTRACT. — A preliminar investigation about the Sb and Bi content in several natural solutions pertaining to Tuscany region was carried out. Phreatic and surface waters were taken into account, either in mineralized or in barren areas. Metal concentration was determined by anodic stripping voltammetry in alternating current using hanging drop mercury electrode.

RÉSUMÉ. — On donne les résultats d'une investigation préliminaire sur l'abondance en Sb et Bi de un certain nombre de solutions naturelles de la Toscane. On considère eaux phréatiques et superficielles, soit en proximité soit loin de gisements métalliques. La méthode analytique employée est la voltamperométrie inverse à tension sinusoidale surimposée utilisant un electrode à goutte pendante de Hg.

Introduzione

Scarse sono le notizie che si hanno circa l'abbondanza dell'antimonio e del bismuto nei vari tipi di rocce e minerali, e dati ancora più incerti riguardano la distribuzione di questi elementi nelle soluzioni naturali.

L'acquisizione di nuove informazioni a tale proposito, oltre che rivestire un interesse speculativo, possono costituire un proficuo punto di partenza per la verifica della loro possibilità di utilizzazione come indicatori di mineralizzazioni sepolte.

L'antimonio infatti, oltre a costituire minerali propri (stibina, senarmontite, ecc.) è relativamente abbondante nella galena (fino a 10.000 ppm) e nella blenda (fino a 4.000 ppm), e presente in quantità minori nella pirite (fino a 100 ppm) e nella calcopirite (fino a 25 ppm).

Il bismuto è scarsamente abbondante in solfuri (meno di 10 ppm nella pirite), ma sembra essere un buon indicatore di mineralizzazioni a Cu e Bi (NAUMOV et al., 1972).

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica. ** Istituto di Chimica Analitica Università degli Studi di Firenze. *** Lavoro eseguito con il contributo del Centro di Studio per la Mineralogia e la Geochimica dei sedimenti.

TABELLA 1

Camp. N.	Descrizione	ppb Sb	ppb Bi
96	Terme di Bagni di Casciana	1,62	1,25
97	Sorgente S.Leopoldo, Bagni di Casciana	--	--
101	Sorgente Regina, Miemo	--	--
116	Terme di S.Giuliano	0,53	--
117	Acqua di Agnano	0,27	--
119	Terme di Uliveto	--	--
132	Acqua Salata, Monzone	1,09	--
142	Sorgente Mortaione, Casal di Pari	6,10	--
161	Sorgente Montione, Arezzo	--	--
165	Sorgente di Chitignano, Arezzo	--	--
167	Bagno Vignoni	--	--
170	Acqua di miniera, Boccheggiano	1,61	--
173	Sorgente Aronna, Massa Marittima	4,80	--
174	Fosso Schiantapetto, Massa Marittima	0,60	2,75
175	Sorgente Accesa, Massa Marittima	0,49	3,20
211	Acqua di miniera, Campiglia	0,40	--
231	Casella Alta, Casteldelpiano	11,00	--
232	Sorgente Burlana, Casteldelpiano	--	--
233	Sorgente Bagnoli, Arcidosso	11,80	--
234	Bagno degli Ebrei, Piancastagnaio	--	--
237	Sorgente Sillene, Chianciano Terme	0,27	--
238	Sorgente Fucoli, Chianciano Terme	17,90	--
239	Acqua Santa, Chianciano Terme	16,20	--
241	S.Albino, Montepulciano	3,25	--
243	S.Casciano dei Bagni	--	--
246	Acqua Santa di S.Filippo, Bagni S.Filippo	15,10	--
248	Acqua salsa, Pillo	0,80	--
249	Acqua di Luiano, Gambassi	1,35	0,20
252	Acqua Rossa, Jano	--	--
270	Acqua Verruca, Montecarlo	--	--
278	Palazzo al Piano, Colle Val d'Elsa	0,27	--
280	Sorgenti di Onci, Colle Val d'Elsa	--	--
335	Bagno Caldo, Bagni di Lucca	--	0,20
339	Sorgente Varraud, Bagni di Lucca	3,90	--
342	Bagno la Villa, Bagni di Lucca	--	--
344	Pieve a Fosciana	--	--
345	Acqua Salata, Galliciano	--	0,62
346	Acqua della Gora, Fornaci di Barga	--	--
355	Torrente Camaiole	--	--
358	Torrente Pegana	--	--
370	Fosso presso Molino Cerbaie, Radicondoli	--	4,90
372	Sorgente al Km. 28, Radicondoli	0,50	--
374	Fosso Casina, Castelnuovo V.C.	0,80	--
401	Caldana S.Marziale, Colle Val d'Elsa	--	--

I trattini indicano valori al di sotto della sensibilità, che è di 0,01 ppb per Sb e di 0,02 ppb per Bi.

(continua)

segue tabella 1

Camp. N.	Descrizione	ppb Sb	ppb Bi
402	Acqua Borra, Taverne d'Arbia	1,85	--
404	Bagnoli di Montisi, Murlo	2,15	1,70
405	Bagno del Doccio, Murlo	0,25	0,20
406	Bagni di Petriolo	1,05	--
407	Sorgente Pelaghe, Monterotondo M.mo	1,90	--
408	Sorgente Bagnolo, Monterotondo M.mo	4,85	--
409	Sorgente Calda, Sasso Pisano	11,50	4,50
410	Sorgente Leopoldina, Montecatini Terme	--	--
414	Grotta Parlanti, Monsummano Terme	--	--
415	Bagni Galleriaie, Radicondoli	0,51	0,20
416	Bagno di S.Michele	--	--
419	Bagno La Perla, Larderello	--	--
420	Bagno al Morbo, Larderello	0,80	--
422	Acqua del Pelagio, Jano	--	--
424	Vasca Grande, Bagno Vignoni	0,55	--
425	Bagnaccio, S.Giovanni d'Asso	--	--
426	Bagni di Montalceto, Asciano	--	--
427	Acqua Passante, Asciano	--	--
428	Terme S.Giovanni, Rapolano	--	3,10
434	Bagni di Roselle	--	--
436	Poggetti Vecchi	0,72	0,75
438	Terme di Saturnia	41,00	--
439	Acqua di Procchio, Pitigliano	11,00	0,65
441	Sorgente Caldana, Venturina	15,60	--
445	Fiume Elsa, Pievescola	--	--
446	Torrente Rosia	11,50	--
447	Fosso presso Cetine	346,00	--
448	Fiume Feccia	0,27	--
449	Fiume Merse, al Km. 47 SS 73	0,42	0,41
450	Torrente Bolza	1,05	--
451	Torrente Gonna	0,27	--
452	Torrente Ripudine	--	--
453	Torrente Faulle	--	--
454	Fiume Merse, S.Lorenzo a Merse	0,80	--
455	T. Farma, Bagni di Petriolo	0,27	--
456	T. Gretano	0,65	--
458	T. Lanzo, Paganico	--	0,30
459	Fiume Ombrone, Piani Rossi	0,10	0,20
460	Fiume Orcia, Staz. S. Angelo	--	--
461	T. Zancona	4,40	1,90
462	Fonte del Saragio, Bagnore	1,05	--
463	Fontana pubblica, Santa Fiora	1,08	--
464	Fontana pubblica, Saragiolo	1,30	1,65
466	T. Vellora	--	--

Entrambi gli elementi considerati in questo studio hanno il vantaggio, rispetto agli altri metalli alle cui mineralizzazioni sono associati, di essere molto più mobili in fase acquosa e di dare quindi aureole di dispersione geochimica molto più estese.

L'antimonio ed il bismuto migrano facilmente in soluzione per estesi campi di pH ed Eh, il primo prevalentemente come complesso HSbO_2^- o HSb_2S_4^- (SHVARTSEV et al., 1974) ed il secondo come Bi^{3+} e BiO^+ (ENIKEEV, 1973).

È sembrata quindi molto promettente una ricerca sulla distribuzione dei due elementi nelle acque della Toscana, ove sono presenti numerose mineralizzazioni, per verificare le possibilità di questo mezzo di indagine che per ora sembra essere stato impiegato soltanto in alcune aree asiatiche.

Metodo analitico

La voltammetria di ridissoluzione anodica è sembrata la tecnica più adatta, considerando la ridotta abbondanza di Sb e Bi nelle soluzioni naturali (ordine delle ppb),

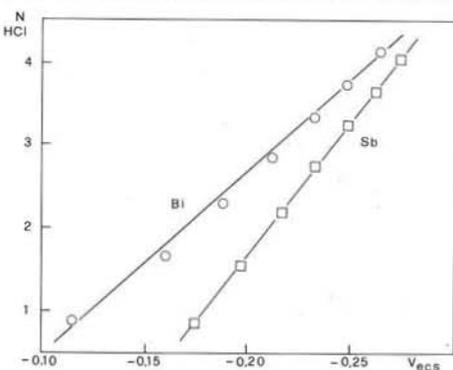


Fig. 1. — Valori dei potenziali di picco per antimonio e bismuto in funzione della normalità in HCl della soluzione base.

ma le esperienze precedenti in tal senso (GILBERT e HUME, 1973) si riferiscono ad acqua marina e quindi non automaticamente utilizzabili per soluzioni del tipo da noi studiato, con caratteristiche chimiche assai diverse.

È stato necessario perciò un notevole lavoro di messa a punto, che qui riassumiamo brevemente.

Da alcune misure preliminari si è osservato che la concentrazione di Sb e Bi è generalmente così bassa da non poter essere misurata con la normale tecnica della voltammetria anodica in corrente continua. Data però la reversibilità dei sistemi Bi/Bi (III) e Sb/Sb (III) (KOLTHOFF e LINGANE, 1952) in acido cloridrico moderatamente concentrato, è possibile eseguire la ridissoluzione delle amalgame di mercurio con la tecnica della voltammetria anodica in corrente alternata con un incremento della sensibilità di circa 10 volte (VASIL'eva et al., 1966).

Al fine di stabilire quale fosse la migliore concentrazione di acido cloridrico adatta alla determinazione contemporanea dei due elementi sono stati misurati i potenziali di picco, E_p , per soluzioni preparate di fresco sia di Bi che di Sb, ed i valori sono riportati in fig. 1. Come si può osservare, la migliore separazione si ottiene a bassa concentrazione dove appunto è possibile registrare i due picchi separati. Nelle acque dolci, come già osservato per l'acqua di mare (GILBERT e HUME, 1973), l'antimonio si trova in una forma non riducibile in HCl 1 M.

Un'acqua naturale alla quale è stato aggiunto acido cloridrico conc. fino a 1 M

può mostrare infatti un solo picco di ossidazione a $-0,12$ V dovuto al solo Bi. In HCl 4 M anche Sb passa in forma riducibile ed è quindi determinabile per successiva ossidazione dell'amalgama. Il potenziale di picco dell'antimonio, come si osserva dalla fig. 1, è molto vicino a quello del bismuto. Si ottiene infatti un unico picco costituito dalla somma delle correnti dei due elementi.

In fig. 2 sono riportate a titolo di esempio le due registrazioni effettuate su uno stesso campione di acqua rispettivamente a concentrazioni di HCl 1 e 4 M.

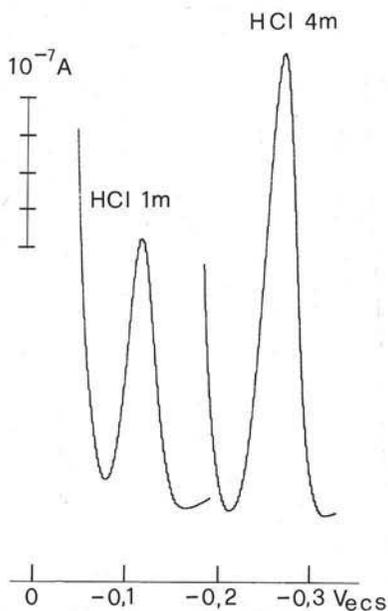


Fig. 2. — Voltammogramma di Bi registrato in HCl 1 M e di Bi + Sb registrato in HCl 4 M.

Le condizioni sono le seguenti: elettrolisi per 5' sotto costante agitazione a $V_E = -0,6$, arresto dell'agitazione per 30" e scansione del potenziale con velocità $0,05$ mV/sec., modulazione alternata 10 mV.

La concentrazione del bismuto nel campione in esame è ricavata confrontando la corrente di picco in HCl 1 M con quella corrispondente di una curva di taratura preparata da soluzioni standard nella stessa concentrazione di acido.

La concentrazione di antimonio è ricavata in maniera analoga dal picco in HCl 4 M dopo che è stata detratta quella porzione di corrente dovuta al bismuto precedentemente determinato e corretta per la diversa pendenza della curva di taratura di quest'ultimo elemento in acido più concentrato.

È da ricordare che in HCl 4 M al potenziale di $-0,6$ V tanto Sb (III) quanto Sb (V) sono riducibili a metallo (LINGANE e NISHIDA, 1947), cosicché si determina tutto l'antimonio indipendentemente dal suo grado di ossidazione.

Le curve voltammetriche sono state registrate con un Polarecord Metrohm E 506.

La cella, di tipo convenzionale, è munita di tre elettrodi: elettrodo a goccia stazionario di mercurio come elettrodo di lavoro, elettrodo a calomelano saturo come riferimento ed elettrodo di platino come ausiliario. Tutte le soluzioni sono state disareate prima della misura con azoto UPP.

Le soluzioni standard di antimonio e bismuto sono state preparate sciogliendo quantità esattamente pesate dei rispettivi ossidi in HCl conc. e diluendo a volume in modo che l'acido sia circa 4 M.

Campionamento

In questa prima fase della ricerca sono stati raccolti campioni di sorgenti e di acque superficiali in aree per lo più interessate da mineralizzazioni; si sono per ora

scartate le acque superficiali dei bacini del F. Fiora e del F. Albegna, poichè in questi ultimi sono localizzate manifestazioni antimoniifere che possono alterare il significato diagnostico della concentrazione di metalli ivi rilevata.

I campioni sono stati prelevati in bottiglie di polietilene e conservati per le misure voltammetriche che venivano eseguite il prima possibile. Da alcune misure preliminari non è sembrato conveniente acidificare i campioni con acido perclorico analogamente a come si opera per la determinazione di altri metalli.



Fig. 3. — Distribuzione areale dei tenori in antimonio delle acque prese in considerazione.

re della Toscana; oltre alla presenza di concentrazioni di rilievo in corrispondenza della vecchia miniera delle Cetine, delle aree mineralizzate a solfuri misti ed a mercurio, ci pare interessante notare l'estensione verso NE della direttrice Argentario-Amiata lungo la quale sono localizzate le principali mineralizzazioni in sfruttamento, nonchè l'andamento appenninico dei punti con valori significativi di antimonio.

Pensiamo che non si possa andare molto oltre con le considerazioni attuali, appunto preliminari, ma ci pare che la già prevista prosecuzione delle ricerche, che verranno estese ed approfondite, sia sufficientemente stimolata dai risultati già ottenuti.

Risultati

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 1 e, per quanto riguarda il solo antimonio, nella fig. 3; ci è sembrato infatti che lo scarso numero di valori disponibili per il bismuto non si prestasse ad una rappresentazione di questo tipo.

È da notare che il raggruppamento delle misure per la rappresentazione grafica è fatto in scala logaritmica per meglio evidenziare le differenze di concentrazioni.

Analisi dei risultati

La distribuzione dei campioni a tenori maggiori di antimonio sulla cartina di fig. 3 è abbastanza coerente con l'ubicazione delle mineralizzazioni metallifere

BIBLIOGRAFIA

- BROOKINS D. G. (1972) - *Stability of stibnite, metastibnite, and some probable dissolved antimony species at 298,15 °K and 1 atmosphere*. Ec. Geol., 67, 369-372.
- ENIKEEV N. I. (1973) - *O vozmozhnykh formakh vodnoi migratsii vismuta ipo dannym ekperimentalnykh rabot*. Geokhimiya, 1565-1567.
- GIANNINI E., LAZZAROTTO A., SIGNORINI R. (1971) - *Lineamenti di stratigrafia e di tettonica*, in « La Toscana Meridionale », fasc. spec., vol. 27, Rend. Soc. It. Min. Petr.
- GILBERT T. R., HUME D. N. (1973) - *Direct determination of Bismuth and Antimony*. Anal. Chim. Acta, 65, 451.
- KOLTHOFF I. M., LINGANE J. J. (1952) - *Polarography*. Interscience Publ., New York.
- LINGANE J. J., NISHIDA F. (1974) - *Polarographic characteristics of chloro-complexes of + 5 antimony*. Jour. Am. Chem. Soc., 69, 530.
- NAUMOV V. N., PACHADZANOV D. N., BURICHENKO T. I. (1972) - *Med', vismut, srebro, svinets i tsink v vodakh zony gipergeneza*. Geokhimiya, 197-204.
- SHVARTSEV S. L., SHVARTSEVA N. M., LIANG D. (1974) - *Osobennosti sur'my v podzemnykh vodakh (na primere gornyykh raionov srednei Azii)*. Geokhimiya, 602-609.
- VASIL'eva L. N., PATS R. G., POZDNYAKOVA A. A. (1966) - *The sensitivity with which elements can be determined by vector-polarography on a stationary mercury electrode*. Zh. Analit. Khim., 21, 807.
- WEDEPOHL K. H. (1969) - *Handbook of geochemistry*. Vol. II, Springer, New York.