

RENZO BENVENUTI *, MARINO MARTINI *, GIOVANNI PICCARDI **

DISTRIBUZIONE DI RAME, PIOMBO E ZINCO IN SORGENTI TERMALI DELLA TOSCANA ***

RIASSUNTO. — È possibile che il contenuto di metalli pesanti in acque termali sia dovuto alla presenza di masse mineralizzate.

Sono state prese in considerazione numerose sorgenti distribuite in aree mineralizzate e sterili.

La determinazione di rame, zinco e piombo è stata effettuata mediante voltammetria di ridissoluzione anodica.

Sembra che i metalli siano presenti nelle acque studiate sotto forma di complessi bicarbonatici e che il raggiungimento della saturazione rispetto ai carbonati di piombo e rame allontani questi due metalli dalle soluzioni, mentre lo zinco rimane più a lungo nella fase acquosa, appunto per la maggior solubilità dei suoi composti.

Sulla base dei risultati ottenuti viene discusso il possibile significato genetico della distribuzione dei metalli in manifestazioni del tipo esaminato.

ABSTRACT. — Heavy metals content in thermal waters can be due to the presence of ore minerals.

Several springs pertaining to mineralized or barren areas were investigated.

Determination of Cu, Zn, Pb was carried out by anodic stripping voltammetry.

In studied waters metals are probably present as bicarbonate complexes, and it is possible: that saturation with respect to $PbCO_3$ and $Cu_2(OH)_2CO_3$ is the main limiting factor for lead and copper concentration; the high solubility of zinc compounds allows an easier migration of this metal.

On the basis of experimental results a genetic model is considered.

RÉSUMÉ. — La concentration de métaux lourds en eaux thermales peut être en relation avec la présence de gisements.

Les métaux en solution sont probablement présents sous forme de complexes bicarbonatés; l'abondance de plomb et cuivre est limitée par la sursaturation respect à $PbCO_3$ et $Cu_2(OH)_2CO_3$; tandis que les composés de zinc sont beaucoup plus solubles.

On discute la possibilité d'utiliser les teneurs métalliques des sources thermales comme indicateurs de la présence de minerais.

Introduzione

L'area toscana possiede un numero estremamente grande di sorgenti termominerali conosciute ed apprezzate sin dall'antichità ed è anche nota per l'abbondanza di giacimenti di minerali utili.

È possibile che i due fenomeni siano in qualche modo ed almeno in parte

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università - Via Lamarmora, 4 - Firenze. ** Istituto di Chimica Analitica dell'Università - Via Gino Capponi, 9 - Firenze.

*** Centro di Studio per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti, del C.N.R. - Firenze.

correlati e che l'esistenza di masse mineralizzate influenzi in maniera determinante la composizione delle sorgenti.

Se però la ricerca e lo sfruttamento delle mineralizzazioni sono state solo raramente accompagnate da indagini di carattere geochimico, è mancato del tutto uno studio della distribuzione dei metalli pesanti nelle acque termali.

È molto probabile che questa lacuna sia dovuta alle difficoltà sinora esistenti di dosare quantità molto piccole (dell'ordine delle parti per miliardo) di questi elementi; solo recentemente infatti la messa a punto di metodiche analitiche sensibilissime e la creazione di apparecchiature adeguate ha permesso di superare il problema tecnico.

Nell'intento quindi di portare un contributo alla conoscenza dei possibili rapporti esistenti fra la presenza di elementi pesanti nelle acque che alimentano le sorgenti e le mineralizzazioni, sono state prese in considerazione numerose manifestazioni termominerali distribuite su una superficie abbastanza ampia, in modo da interessare anche aree a proposito delle quali non si hanno indicazioni sulla presenza di masse mineralizzate.

Metodo analitico

La determinazione della concentrazione dei metalli nelle acque è stata eseguita con la tecnica della voltammetria di ridissoluzione anodica, particolarmente adatta al dosaggio di tracce direttamente sul campione in esame.

I campioni sono stati prelevati in bottiglie di polietilene ed addizionati sul posto di 1 ml di HClO_4 Suprapur Merck ogni 250 ml di acqua. Questo trattamento ha permesso di impedire la precipitazione di metalli, come dimostrato da analisi successive effettuate sullo stesso campione anche a distanza di mesi.

25 ml di campione acidificato vengono posti nella cella polarografica e dopo disareazione viene effettuata una elettrolisi su elettrodo stazionario di mercurio a goccia per 4' a $-0,6$ V. Per tutto questo intervallo

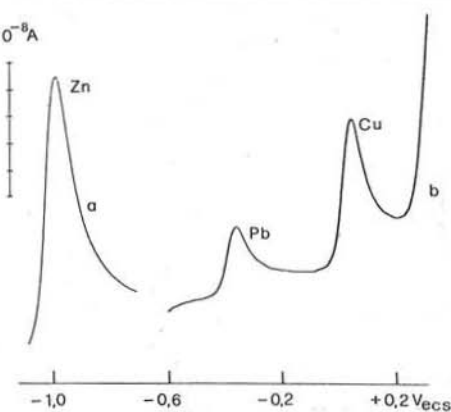


Fig. 1. — Voltammogrammi eseguiti su un campione di acqua: a) in soluzione neutra $V_E = -1,1$ V; b) in soluzione acida $V_E = -0,6$ V.

di tempo la soluzione è mantenuta sotto costante agitazione. Dopo 30" di arresto dell'agitazione si inizia la scansione del potenziale verso valori positivi con una velocità di 6,7 mV/sec.

Compaiono così nella registrazione i picchi di Piombo e Rame rispettivamente a circa $-0,34$ e $+0,06$ V E.C.S. (fig. 1 curva b).

Il cadmio, ritrovato in qualche raro caso, mostra un picco a circa $-0,5$ V e quindi ben separato da quello del piombo.

Nell'ambiente acido finora considerato non è possibile dosare lo zinco, che non si deposita sull'elettrodo essendo il suo potenziale di riduzione più negativo di quello di H^+ .

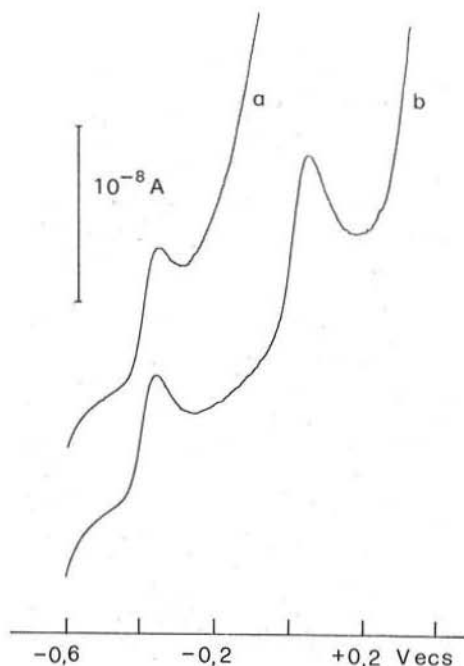


Fig. 2. — Voltammogrammi eseguiti sopra campioni di acqua sorgente Leopoldina: *a*) acqua acidificata; *b*) la stessa dopo evaporazione con $HClO_4$.

In presenza di sostanze organiche complessanti e colloidali adsorbenti, i metalli formano a pH intorno alla neutralità composti difficilmente riducibili, con conseguente scomparsa del picco di ossidazione.

In questi casi è indispensabile effettuare una preliminare ossidazione delle sostanze interferenti mediante digestione con $HClO_4 + HNO_3$ in bicchiere coperto (PICCARDI e LEGITTIMO, 1974). Trattandosi di acque non fortemente inquinate, sono sufficienti nel caso attuale poche gocce di $HClO_4$ e 1 ml di HNO_3 , entrambi Suprapur. Quest'operazione si deve accompagnare ad una prova in bianco, evaporando un uguale volume di reattivi e detraendo le quantità di metalli trovati dai valori calcolati per il campione in esame.

L'interferenza dei cloruri sul rame precedentemente ricordata può essere eliminata evaporando a secco un volume noto di campione, addizionato di poche gocce

Questa procedura, che non consente la determinazione contemporanea dei quattro elementi, presenta però il vantaggio rispetto alla determinazione in ambiente neutro descritta da alcuni autori (BEN BASSET et al., 1975), di evitare la complessazione e l'adsorbimento dei metalli con composti organici e su colloidali inorganici come dimostrato da GUY et al. (1975).

Solo elevate concentrazioni in cloruri, come si riscontra in alcune acque, possono rendere difficoltosa la determinazione del rame per effetto dello spostamento verso valori negativi della corrente di ossidazione dell'elettrodo per la formazione di calomelano. Il picco di ossidazione del rame rimane così non risolto e difficilmente misurabile.

Il dosaggio dello zinco viene effettuato portando successivamente la soluzione a pH 7 mediante aggiunta di ammoniacale, con registrazione a potenziale di circa $-1,1$ V (fig. 1 curva *a*).

TABELLA 1

Risultati delle analisi chimiche dei campioni esaminati

N. camp.	Zn ppb	Cu ppb	Pb ppb	HCO ₃ ⁻ meq/l	SO ₄ ²⁻ meq/l	Cl ⁻ meq/l	pH	Temp. °C
1	14,3	10,3	10,2	4,0	16,0	19,0	7,15	22
2	21,9	5,3	10,1	3,8	20,0	22,0	6,90	18
3	-	-	-	2,1	25,0	5,0	7,25	34
4	-	-	-	1,9	29,0	7,0	6,75	52
5	-	-	-	2,1	23,0	4,0	7,90	33
6	14,9	25,3	11,6	11,0	26,0	281,0	6,35	32
7	13,8	-	1,4	8,7	12,1	7,1	6,75	28
8	4,2	3,2	1,1	63,2	22,1	1,4	6,35	22
9	42,7	15,2	14,7	0,6	0,5	3,1	9,70	30
9 bis	5,7	3,1	6,4	0,8	0,8	3,1	10,10	23
10	-	5,9	10,3	1,2	29,0	0,7	6,30	32
11	-	7,6	9,8	4,9	1,1	0,7	6,75	55
12	-	-	-	6,3	0,3	0,9	7,25	37
13	32,1	6,3	9,8	4,6	25,1	0,5	6,65	23
14	29,2	1,7	9,3	4,6	28,2	0,5	7,40	18
15	171,0	6,8	4,1	3,5	19,0	0,8	7,15	43
16	20,9	5,8	7,2	4,1	19,1	1,0	6,85	34
17	16,4	3,2	3,1	4,3	33,0	0,8	7,00	37
18	-	-	-	4,1	29,2	1,2	5,85	35
19	-	-	-	11,9	30,1	1,6	6,35	36
20	-	-	-	5,8	30,0	0,3	6,30	37
21	31,2	11,4	2,9	29,8	22,9	0,3	6,70	48
22	6,5	-	-	23,0	24,3	6,2	6,30	32
23	9,9	2,1	5,2	29,2	14,1	3,1	6,55	32
24	1,8	1,0	-	22,8	7,5	2,0	6,25	22
25	5,4	-	-	51,0	24,8	9,4	6,95	38
26	12,4	2,9	10,2	6,6	13,0	1,4	6,75	20

Il trattino indica concentrazioni inferiori al limite di sensibilità, che è circa 1 ppb.

di HClO₄ e riprendendo successivamente con uguale volume di acqua bidistillata (fig. 2).

Questo procedimento è stato preferito a quello di sostituzione dell'elettrolita, applicato da ARIEL et al. (1964) alle salamoie del Mar Morto, per motivi di semplicità.

Le misure sono state eseguite con un polarecord Metrohm E 261 collegato con un compensatore IR Metrohm E 446. La cella è munita di tre elettrodi, a goccia stazionaria di mercurio (lavoro), a solfato mercurioso saturo (riferimento) e di platino (ausiliario).

L'agitazione è stata effettuata con motore sincrono Metrohm E 504 con velocità di 500 giri al minuto.

Descrizione dei campioni

Campione n.°	1	Acqua salata	Galliciano (Lucca)
»	»	2 Acqua della Gora	Fornaci di Barga (Lucca)
»	»	3 Bagno alla Villa	Bagni di Lucca (Lucca)
»	»	4 Bagno caldo	Bagni di Lucca (Lucca)
»	»	5 Sorgente Cova	Bagni di Lucca (Lucca)
»	»	6 Sorgente Leopoldina	Montecatini Terme (Pistoia)
»	»	7 Grotta Parlanti	Monsummano Terme (Pistoia)
»	»	8 Acqua del Palagio	Jano (Firenze)
»	»	9 Acqua del Bagno	Bagno di S. Michele (Pisa)
»	»	9 ^{bis} Acqua della Rogna	Bagno di S. Michele (Pisa)
»	»	10 Acqua del Bagno	Galleriaie (Siena)
»	»	11 Sorgente calda	Sasso Pisano (Pisa)
»	»	12 Bagnolo	Monterotondo (Grosseto)
»	»	13 Sorgente Aronna	Massa Marittima (Grosseto)
»	»	14 Sorgente Accesa	Massa Marittima (Grosseto)
»	»	15 Acqua di miniera	Boccheggiano (Grosseto)
»	»	16 Caldana	Venturina (Grosseto)
»	»	17 Acqua del Bagno	Roselle (Grosseto)
»	»	18 Poggetti Vecchi	Poggetti Vecchi (Grosseto)
»	»	19 Acqua delle Terme	Saturnia (Grosseto)
»	»	20 Procchio	Pitigliano (Grosseto)
»	»	21 Acqua del Bagno	Bagni di S. Filippo (Siena)
»	»	22 Acqua del Bagno	Bagni di Petriolo (Grosseto)
»	»	23 Acqua del Bagno	Montalceto (Siena)
»	»	24 Acqua Passante	Poggio Pinci (Siena)
»	»	25 Terme S. Giovanni	Rapolano (Siena)
»	»	26 Acqua di S. Marziale	Gracciano d'Elsa (Siena)

La carta di fig. 3 mostra le località di campionamento.

Risultati

La tabella 1 riporta i risultati delle analisi effettuate; per ogni campione sono anche riportati i valori relativi alla concentrazione di bicarbonati, solfati, cloruri, nonché il pH e le temperature, che verranno utilizzati nelle considerazioni successive. Le procedure analitiche sono quelle usate in BENCINI et al. (1977).

Il contenuto in metalli dei campioni esaminati varia entro limiti che, tenuto conto del basso tenore assoluto, appaiono abbastanza ampi e plausibilmente da riconnettere a processi genetici di diversa natura.

Un contributo alla comprensione del fenomeno può essere dato dalla conoscenza

TABELLA 2

Valori delle costanti di stabilità dei complessi più comunemente formati dagli elementi considerati

Anione	Zinco		Rame		Piombo	
	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$
Cl^-	0,40	0,61	0,00	-0,70	1,60	1,78
SO_4^{2-}	2,30	-	2,30	-	2,70	3,47
OH^-	4,40	12,89	6,30	14,30	6,20	10,90
HCO_3^-	2,10	-	2,70	-	2,90	-
CO_3^{2-}	5,30	-	6,77	10,00	7,50	-

della forma sotto la quale tali metalli sono presenti nelle soluzioni e vengono trasportati in superficie.

La tabella 2 riporta i valori delle costanti di stabilità dei complessi più comunemente formati dagli elementi considerati (ZIRINO e YAMAMOTO, 1972); tali valori, calcolati per acque a composizione simile a quella del mare, possono essere applicati anche nel caso attuale con sostanziale correttezza.

Il calcolo della ripartizione dei vari metalli tra i possibili complessi sulla base delle caratteristiche fisico-chimiche delle soluzioni, indica che il rame ed il piombo dovrebbero essere presenti prevalentemente come complessi carbonatici e lo zinco come complesso bicarbonatico (i campioni 9 e 9^{bis}, con elevatissimi valori di pH, hanno il rame e lo zinco sotto forma di idrossocomplessi); se però consideriamo che la fase più importante del processo genetico avviene in profondità ove le acque circolanti hanno una temperatura più elevata ed un pH più basso di quanto verificato sulle stesse in superficie, possiamo allora affermare che la forma sotto la quale tutti e tre i metalli sono prevalentemente presenti nelle acque freatiche sono i complessi bicarbonatici PbHCO_3^+ , CuHCO_3^+ e ZnHCO_3^+ .

Maggiore dunque la concentrazione in bicarbonati delle soluzioni, maggiore la frazione di metalli presente sotto la forma di complessi di analoga specie; tale possibilità influisce in maniera determinante sulla persistenza degli stessi metalli nelle soluzioni, in quanto gli ioni singoli possono essere facilmente adsorbiti da colloidali, da sostanze organiche o da minerali argillosi (Guy et al., 1975) e sottratti quindi alla circolazione in fase acquosa.

La venuta a giorno delle acque freatiche, provocando una perdita di CO_2 ed un innalzamento del pH, rende possibile che si raggiungano condizioni di saturazione rispetto a minerali carbonatici, che sono i composti meno solubili per i metalli considerati.

Nella tabella 3 sono riportati per i vari campioni i valori dei prodotti di solubilità e delle massime concentrazioni possibili per rame e piombo date le concen-

TABELLA 3

Valori dei prodotti di solubilità e delle concentrazioni limite per rame e piombo alle rispettive concentrazioni di carbonati

N. camp.	$\log K_{ps_{mal.}}$	$\log m_{Cu_{max}}$	$\log m_{Cu}$	$\log K_{ps_{cer.}}$	$\log m_{Pb_{max}}$	$\log m_{Pb}$
1	-33,78	-7,08	-6,80	-13,08	-7,03	-7,42
2	-33,78	-6,99	-7,09	-12,92	-6,80	-7,31
6	-33,78	-5,55	-6,39	-13,36	-6,39	-7,28
7	-	-	-	-13,22	-6,86	-8,17
8	-33,78	-5,72	-7,31	-13,08	-6,73	-8,28
9	-33,78	-10,75	-6,63	-13,27	-9,32	-7,15
9 bis	-33,78	-11,40	-7,31	-13,08	-9,74	-7,51
10	-33,78	-6,02	-7,04	-13,53	-6,79	-7,32
11	-33,78	-6,81	-6,93	-13,98	-8,11	-7,33
13	-33,78	-6,52	-7,02	-13,08	-6,76	-7,23
14	-33,78	-7,21	-7,58	-12,92	-6,94	-7,35
15	-33,78	-7,14	-7,00	-13,64	-7,74	-7,70
16	-33,78	-6,55	-7,05	-13,38	-6,95	-7,45
17	-33,78	-6,75	-7,31	-13,50	-7,24	-7,83
21	-33,78	-6,61	-6,76	-13,78	-7,88	-7,86
23	-33,78	-6,46	-7,50	-13,33	-7,40	-7,60
24	-33,78	-5,95	-7,80	-	-	-
26	-33,78	-6,56	-7,36	-12,98	-5,74	-7,32

trazioni in carbonati delle soluzioni; il confronto di questi ultimi valori con quelli rilevati analiticamente dà un'idea sulla saturazione o meno dei campioni presi in esame rispetto al composto considerato. Non abbiamo ritenuto necessario riportare i dati di analogo calcolo per quanto riguarda lo zinco, in quanto tutti i campioni esaminati sono risultati largamente sottosaturi rispetto a $ZnCO_3$.

I valori delle costanti utilizzate nella tabella 3 sono in parte ripresi dalla letteratura (SILLEN e MARTELL, 1964; GARRELS e CHRIST, 1965; KRAUSKOPF, 1967) ed in parte calcolati dai dati termodinamici per temperature significativamente diverse da 25° C; per quanto riguarda il carbonato idrato di rame (malachite) l'unico dato disponibile è relativo alla temperatura di 25° C; comunque, nonostante la mancanza di informazioni più esatte, l'approssimazione che ne risulta sembra sufficiente per le considerazioni che verranno svolte più oltre.

In riferimento alla tabella 3, esaminiamo la differenza

$$\log m_{Mc_{max}} - \log m_{Mc}$$

per i vari composti ed i vari campioni; tenuto conto anche delle approssimazioni che hanno caratterizzato i calcoli riteniamo di poter ragionevolmente considerare valori di quella differenza maggiori di 0,50 come indizio di sottosaturazione, valori tra 0,50 e 0,10 come indizio di prossimità alla saturazione, valori inferiori a 0,10 indizio di saturazione o sovraturazione.

Si delinea in tal modo la situazione che viene riassunta nello specchio seguente:

N. camp.	rispetto a $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	rispetto a PbCO_3	N. camp.	rispetto a $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	rispetto a PbCO_3
1	S	PS	13	PS	PS
2	S	PS	14	PS	PS
6	SS	SS	15	S	S
7	-	SS	16	PS	PS
8	SS	SS	17	SS	SS
9	S	S	21	PS	S
9 bis	S	S	23	SS	PS
10	SS	SS	24	SS	-
11	PS	S	26	SS	SS

S = Saturazione PS = Prossimità a saturazione SS = Sottosaturazione.

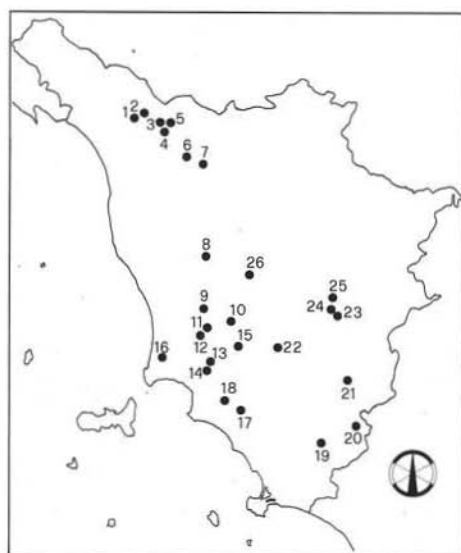


Fig. 3. — Distribuzione dei campioni prossimi a saturazione (1, 2, 13, 14, 16, 24) e saturi (9, 11, 15, 21) rispetto a cerussite, e dei campioni prossimi a saturazione (12, 13, 14, 16, 20) e saturi (1, 2, 9, 15) rispetto a malachite.

l'elevatissimo grado di sovrasaturazione dei campioni 9 e 9^{bis} e la prossimità a saturazione per PbCO_3 e la sovrasaturazione per $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ dei campioni 1 e 2.

I campioni 9 e 9^{bis} provengono da Bagno di San Michele, e sono costituiti da acque con caratteristiche simili ad acque di serpentinizzazione (BARNES e O'NEIL,

In prima approssimazione, i campioni che risultano sottosaturi possono avere acquisito il loro contenuto in metalli mediante lisciviazione di rocce sedimentarie o di masse ofiolitiche; in aree dove sono ubicate mineralizzazioni lo stesso tipo di processo può produrre soluzioni prossime alla saturazione; laddove invece si riscontra sovrasaturazione, sembra possibile riconnettere tale situazione alla presenza di masse mineralizzate prossime, di maggiore o minore importanza.

L'esame della fig. 4 consente di verificare un accordo sostanziale tra le ipotesi e la distribuzione dei campioni prossimi alla saturazione o sovrasaturi; è bene evidente infatti l'influenza delle note mineralizzazioni della Toscana Meridionale (Campiglia, Fenice Capanne, Boccheggiano, Amiata, ecc.); si evidenziano però due circostanze che meritano un esame un po' più approfondito, e cioè

1969; BARNES, RAPP e O'NEIL, 1972); l'alto valore del loro pH rende possibile la stabilità dello ione HPbO_2^- e della coppia ionica $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, consentendo la persistenza in soluzione di quantità di piombo e rame ben al di là dei valori di saturazione rispetto a cerussite e malachite.

I campioni 1 e 2 sono ubicati lungo la valle del fiume Serchio, seppur dai lati opposti; non ci pare che esistano mineralizzazioni note sufficientemente prossime da giustificare il loro tenore in metalli, ma è possibile pensare che si abbia a che fare con un'area caratterizzata da tenori di fondo relativamente elevati, in qualche modo geneticamente associabile a quella situata sul versante tirrenico delle Alpi Apuane ove sono note mineralizzazioni che potrebbero giustificare situazioni di saturazione.

BIBLIOGRAFIA

- ARIEL M., EISNER U., GOTTESFELD S. (1964) - *Trace analysis by anodic stripping voltammetry. II. The method of medium exchange.* J. Electroanal. Chem., 7, 307.
- BARNES I., O'NEIL J.R. (1969) - *The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, Western United States.* Geol. Soc. Am. Bull., 80, 1947-1960.
- BARNES I., RAPP J.B., O'NEIL J.R. (1972) - *Metamorphic assemblages and the direction of flow of metamorphic fluids in four instances of serpentinization.* Contr. Min. Petr., 35, 263-276.
- BEN BASSAT A. H. I., BLINDERMANN J. M., SALOMON A., WAKSHAL E. (1975) - *Direct simultaneous determination of trace elements (ppb) of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) in ground and spring waters using anodic stripping voltammetry: the analytical method.* Anal. Chem., 47, 534.
- BENCINI A., DUCHI V., MARTINI M. (1977) - *Geochemistry of thermal springs of Tuscany (Italy).* Chem. Geol., 19, 229-252.
- GARRELS R.M., CHRIST C.L. (1965) - *Solutions, minerals and equilibria.* Harper and Row, New York.
- GUY R.D., CHAKRABARTI C.L., SCHRAMM L.L. (1975) - *The application of a simple chemical model to natural waters to metal fixation in particulate matter.* Can. J. Chem., 53, 661.
- KRAUSKOPF K.B. (1967) - *Introduction to geochemistry.* McGraw-Hill, New York.
- PICCARDI G., LEGITTIMO CELLINI P. (1974) - *Applicazione del metodo polarografico alla determinazione di metalli in acque di scarico.* Ann. Chim., 64, 1.
- SILLEN L.G., MARTELL A. (1964) - *Stability constants of metal ion-complexes.* The Chemical Society, London.
- ZIRINO A., HEALY M.L. (1970) - *Inorganic zinc complexes in seawater.* Limnol. Oceanogr., 15, 956-958.
- ZIRINO A., YAMAMOTO S. (1972) - *A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in seawater.* Limnol. Oceanogr., 17, 661-671.