

VITTORIO DUCHI*, MARIA V. GIORDANO*, MARINO MARTINI*

RIESAME DEL PROBLEMA DELLA PRECIPITAZIONE DI CALCITE OD ARAGONITE DA SOLUZIONI NATURALI

RIASSUNTO. — La temperatura, la pressione e la composizione chimica delle soluzioni naturali sono normalmente stati considerati fattori determinanti per la formazione di aragonite o di calcite.

In questo studio vengono prese in esame le acque di varie sorgenti, a temperature e composizioni diverse, dalle quali precipitano le due fasi polimorfe di carbonato di calcio.

I risultati ottenuti sembrano confermare l'importanza della temperatura e della concentrazione di magnesio delle soluzioni come fattori che favoriscono la formazione di aragonite, mentre non viene confermata l'importanza della concentrazione di stronzio.

Si evidenzia comunque il ruolo della pressione parziale di CO_2 come fattore fondamentale per la precipitazione della fase metastabile.

ABSTRACT. — Temperature, pressure and chemical compositions of solutions are mainly regarded as influencing the formation of aragonite and calcite.

Travertine depositing springs, with different temperatures and chemical compositions, are investigated.

The experimental results allow to consider temperature and Mg-concentrations of natural solutions as favouring agents in precipitation of aragonite, yet denying the importance of their Sr-content.

Furthermore, the partial pressure of carbon dioxide appears to be an actual important factor in determining formation of metastable form of calcium carbonate.

RÉSUMÉ. — Température, pression et composition chimique des solutions naturelles sont normalement regardées comme facteurs qui peuvent déterminer la formation de calcite ou d'aragonite.

On a étudié un certain nombre de sources, à différentes température et composition chimique, qui déposent travertin.

Les résultats analytiques ont permis de confirmer le rôle de la température et de la concentration de magnésium en facilitant la précipitation d'aragonite, tandis que la concentration en strontium n'a pas d'importance.

En plus, c'est la pression partielle d'anhydride carbonique qui paraît être un paramètre fondamental pour la formation de la phase métastable de CaCO_3 .

Introduzione

Le modificazioni polimorfe del carbonato di calcio, che costituiscono una porzione non trascurabile delle rocce sedimentarie, sono state oggetto di analisi ripetute

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, via Lamarmora 4 e Centro di Studio per la Mineralogia e Geochimica dei Sedimenti, 50121 Firenze.

ed approfondite, sia per mettere in evidenza le condizioni chimico-fisiche che ne consentono la formazione, che per chiarire le modalità della trasformazione della fase metastabile (aragonite) nella fase stabile (calcite) in condizioni ambientali.

Non è agevole rendere conto dei risultati delle numerose esperienze condotte in tal senso, e cercheremo qui solo di sintetizzare le conoscenze acquisite a proposito della possibilità di formazione dell'una o dell'altra fase, che costituisce appunto l'oggetto della presente indagine.

La constatazione che temperature più elevate favoriscono la formazione di aragonite, pur essendo in accordo con la regola empirica che la fase metastabile si forma per prima, non ha portato alcun contributo al problema della sussistenza di tale minerale anche quando quella variabile assume valori ordinari, che teoricamente dovrebbero facilitare la stabilità della calcite; l'attenzione è stata allora rivolta ai costituenti chimici delle soluzioni dalle quali i minerali si formano, attribuendo un significato di un certo rilievo all'abbondanza di stronzio e di magnesio.

Lo stronzio, a causa del suo raggio ionico e del conseguente isomorfismo del suo carbonato (stronzianite) con l'aragonite, favorirebbe la precipitazione della fase metastabile; maggiore dunque il contenuto di stronzio delle soluzioni, maggiore la probabilità che si formi aragonite.

Il magnesio, che ha un raggio ionico molto più piccolo, eserciterebbe un ruolo di diversa modalità ma con uguale risultato; sostanzialmente, ioni di magnesio fortemente idrati verrebbero adsorbiti sui germi cristallini di calcite e svolgerebbero un'azione di inibizione per la crescita successiva, favorendo ancora la formazione di aragonite.

Nel tentativo di portare un contributo ad una corretta interpretazione del fenomeno generale, abbiamo preso in esame le acque di alcune sorgenti, di diverse temperature e composizioni chimiche, ed i prodotti che da queste precipitano non solo in condizioni ambientali, in equilibrio con le stesse acque (travertini), ma anche in laboratorio in bottiglie di polietilene (precipitati). Ci è parso infatti che quest'ultimo tipo di esperienze, pur se condotte in condizioni non rigorosamente controllate, abbia fornito risultati di non secondaria importanza per uno studio di questo genere.

Campionamento

Il campionamento si è svolto nel corso degli ultimi tre anni, venendo anche ripetuto in tempi diversi; la cartina di fig. 1 indica l'ubicazione delle manifestazioni prese in considerazione.

La tabella 1 riassume le località di provenienza dei campioni, la loro natura e la data di campionamento. I travertini raccolti sono di deposizione attuale, in equilibrio con le acque da cui si formano.

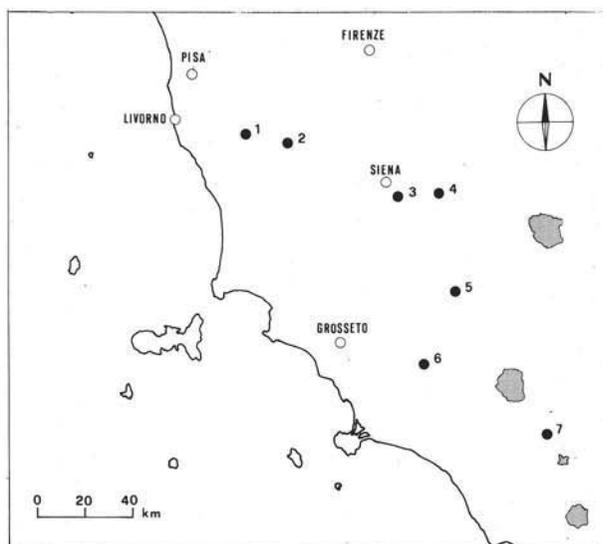


Fig. 1. — Ubicazione delle manifestazioni campionate.

TABELLA 1

Località e data di prelievo dei campioni di acque e travertini

n. camp.	località	tipo di campione	data
1 A	S.Leopoldo (Bagni di Casciana)	S + P	aprile 1974
1 B	" "	S + P	settembre 1974
2 A	Capanne (Jano)	S + P	febbraio 1975
2 B	" "	S + T + P	febbraio 1977
3	Taverne d'Arbia	S + T	febbraio 1977
4 A a	S.Giovanni (Rapolano)	S + P	aprile 1975
4 A b-h	" "	S + T + P	aprile 1975
4 B b-h	" "	S + T + P	febbraio 1976
5	a-g Bagni di S.Filippo	S + T + P	settembre 1975
6	Molino del Bagno (Saturnia)	S + T	febbraio 1977
7 A a-b	Bagnaccio (Viterbo)	S + T	aprile 1976
7 B a-b	Casalbusseto (Viterbo)	S + T	aprile 1976

Per il numero di campione, le cifre indicano la località; le lettere maiuscole i diversi campionamenti; le lettere minuscole i diversi punti dove il campione è stato raccolto (per es.: «a» indica che il prelievo è avvenuto alla sorgente, «b» circa 5 m a valle, «c» circa 10 m a valle, ecc.). Per il tipo di campione, S indica che è stato raccolto un campione di acqua, T un campione di travertino, P che si sono ottenuti precipitati all'interno dei contenitori di polietilene.

Metodi analitici

I metodi di analisi chimica utilizzati sono quelli consueti per tale tipo di indagini, e cioè volumetrici per bicarbonati, cloruri e solfati, spettrofotometrici di emis-

sione per sodio e potassio, spettrofotometrici di assorbimento atomico per calcio, magnesio, stronzio e manganese.

I campioni di travertino e di precipitato, in quantità di 100 mg, sono stati portati in soluzione mediante attacco acido a caldo (60° C) con 30 ml di HCl 3 N, ottenendo una soluzione finale al 2% in HCl.

Le riprese roentgenografiche sono state eseguite utilizzando un diffrattometro General Electric XRD-5 usando radiazione CuK_α filtrata su nichel ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e disponendo delle seguenti condizioni sperimentali:

alimentazione del tubo:	15 mA, 45 KV
standard interno:	NaF
fenditure:	1° MR, MR 0,1°
rate-meter:	sensibilità 500 imp./sec. a fondo scala costante di tempo 2,3 sec.
velocità del goniometro:	2° al minuto.

Risultati sperimentali

In tabella 2 sono riportati i risultati delle analisi chimiche delle acque delle manifestazioni studiate. La composizione è espressa in milliequivalenti per litro.

La tabella 3 riporta invece i risultati delle analisi dei travertini e dei precipitati, sinotticamente con i valori ottenuti per gli stessi elementi nelle soluzioni originarie. I valori sono espressi in parti per milione.

Discussione

I risultati delle analisi, riportati nelle tabelle 2 e 3, pur fornendo numerose informazioni a conferma dei dati acquisiti sulle caratteristiche cristallografiche delle due fasi polimorfe di CaCO_3 , non consentono a prima vista l'individuazione di fattori univoci determinanti la formazione di calcite od aragonite. Sembra quindi opportuno esaminare più in dettaglio quei parametri che le indagini svolte al riguardo hanno finora indicato come favorevoli alla precipitazione dell'uno o dell'altro minerale da soluzioni naturali, e precisamente la temperatura delle stesse soluzioni ed i valori delle loro concentrazioni in stronzio e magnesio.

Temperatura

Valori di temperatura superiori a 40° C sono stati indicati come favorevoli alla formazione di aragonite (ZELLER e WRAY, 1956; WRAY e DANIELS, 1957), ed infatti anche il nostro studio conferma che quando la temperatura eccede tale limite si ha prevalente od esclusiva presenza di aragonite. I campioni da noi esaminati comprendono però anche aragoniti che si formano a temperature notevolmente più basse, costituendo una importante eccezione alla regola suesposta. Il fattore temperatura sembra dunque non avere un valore assoluto, ed una validità limitata a processi che abbiano parità di altre condizioni.

TABELLA 2

n° campione	T °C	pH	Conduttività	Ca	Mg	Sr	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl
1 A	16	6,40	5,9	15	13	0,14	47	0,83	48	16	13
1 B	16	6,70	7,2	17	17	0,21	81	1,00	75	16	22
2 A	22	6,30	4,7	30	67	0,25	4,2	0,18	64	24	1,4
2 B	22	6,20	4,8	30	57	0,22	4,1	0,18	65	22	1,2
3	36	6,40	16,0	36	8,7	0,27	160	5,70	58	22	141
4 A a	37	6,70	5,2	46	17	0,46	18	1,50	46	25	9,5
4 A b	37	6,50	4,4	39	17	0,37	18	1,50	40	25	9,5
4 A c	36	6,60	4,2	34	17	0,35	18	1,50	36	25	9,6
4 A d	35	6,60	4,0	31	17	0,30	18	1,40	33	25	9,5
4 A e	35	6,60	4,0	32	16	0,35	18	1,40	33	24	9,5
4 A f	35	6,60	4,0	30	16	0,30	18	1,50	31	24	9,7
4 A g	35	6,70	4,0	29	16	0,32	18	1,40	30	24	9,5
4 A h	34	6,80	3,8	29	17	0,33	18	1,30	29	22	9,6
4 B b	38	6,60	4,5	47	17	0,41	18	1,40	44	24	8,7
4 B c	37	6,60	4,1	39	17	0,23	20	1,40	43	25	8,8
4 B d	37	6,60	4,1	43	17	0,37	18	1,40	43	25	9,1
4 B e	37	6,60	4,0	43	18	0,36	19	1,50	42	24	8,7
4 B f	37	6,60	4,1	37	17	0,27	18	1,40	37	24	8,7
4 B g	35	6,70	3,9	33	17	0,31	19	1,40	32	25	8,9
4 B h	34	6,80	3,9	31	17	0,37	18	1,40	31	24	9,0
5 a	48	6,60	3,4	40	15	0,35	1,1	0,27	29	26	0,4
5 b	47	6,75	3,4	39	15	0,35	1,1	0,29	28	25	0,5
5 c	47	6,70	3,0	39	14	0,32	1,1	0,29	28	25	0,4
5 d	45	6,70	2,7	30	14	0,31	1,1	0,27	21	24	0,4
5 e	44	6,70	2,7	29	15	0,28	1,1	0,28	19	24	0,4
5 f	44	6,70	2,6	28	15	0,28	1,1	0,28	18	24	0,4
5 g	40	6,80	2,5	21	15	0,32	1,1	0,31	14	25	0,5
6	32	7,30	2,5	27	11	0,26	3,4	0,16	11	32	0,1
7 A a	63	6,30	2,0	28	12	0,24	1,5	0,80	18	25	0,4
7 A b	65	6,30	1,9	28	11	0,26	1,5	0,80	17	25	0,4
7 B a	59	6,15	1,8	28	10	0,30	1,5	0,80	16	25	0,5
7 B b	60	6,20	1,9	28	13	0,30	1,5	0,80	16	25	0,5

Le concentrazioni sono espresse in milliequivalenti/litro; la conduttività è espressa in millimhos/cm.

Concentrazione di stronzio

La constatazione dell'isomorfismo tra la stronzianite e l'aragonite aveva già nel secolo scorso suggerito (CREDNER, 1870) che la presenza di stronzio in soluzione favorisse la cristallizzazione della fase metastabile di carbonato di calcio; tale opinione è stata riaffermata anche in tempi più recenti (ZELLER e WRAY, 1956; MALESANI e VANNUCCI, 1975).

Effettivamente il contenuto in stronzio delle aragoniti da noi studiate è notevolmente superiore a quello delle calciti, ma ci è sembrato che ciò sia piuttosto una conseguenza che un fattore determinante.

Infatti le figg. 2 e 3 indicano che sia il contenuto assoluto di stronzio in soluzione, sia lo stesso valore in rapporto alle concentrazioni di calcio o di solfato, non evidenziano alcuna correlazione con la precipitazione preferenziale di uno dei due minerali presi in considerazione.

Il valore del coefficiente $K_{Sr} = \left(\frac{Sr}{Ca}\right)_c / \left(\frac{Sr}{Ca}\right)_l$ che esprime la ripartizione dello stronzio fra soluzione e fase cristallina, determinato con esperienze di laboratorio, risulta di 1,17 a 16° C e 0,88 a 80° C per l'aragonite (KINSMAN e HOLLAND,

1969) e di 0,14 a 20° C e 0,08 a 100° C per la calcite (HOLLAND, 1966). Valori dello stesso ordine, con fluttuazioni dovute probabilmente a composizioni diverse delle soluzioni artificiali, sono stati ottenuti da KITANO, KANAMORI e OOMORI (1971).

Per i travertini da noi esaminati, come mostra la tabella 4, i valori sono in buon accordo per quanto riguarda l'aragonite, e notevolmente superiori per la calcite; anche ICHIKUNI (1973) ha verificato una anomalia dello stesso tipo, seppur meno pronunciata, per travertini a composizione calcitica.

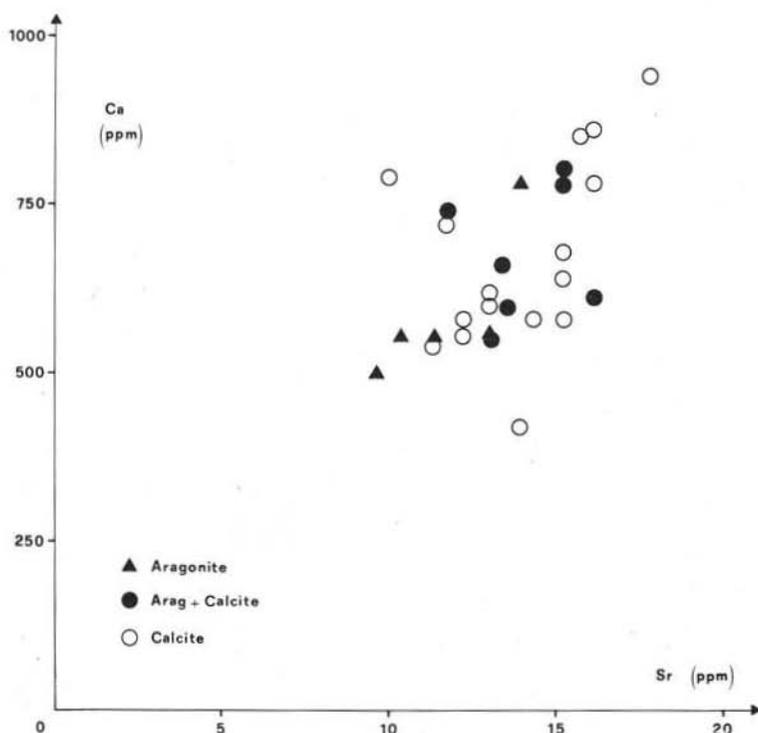


Fig. 2. — Diagramma del tenore di Ca e Sr relativo ai campioni di acque che hanno il corrispondente campione di travertino.

Per quanto riguarda i campioni conservati in polietilene, i valori ottenuti, riportati in tabella 5, sembrano fornire interessanti particolari.

Laddove precipita solo o prevalentemente calcite, il valore di K_{Sr} , pur se minore che nei travertini corrispondenti, rimane al di sopra dei valori ottenuti per campioni artificiali. Dove invece si ha precipitazione prevalente o totale di aragonite si constatano due opposte tendenze; per il campione 2 B si ha un valore più alto del travertino corrispondente, per i campioni 1 A e 2 A il valore è assai basso e praticamente indistinguibile da quello ottenuto per le calciti. La situazione appare contraddittoria, ma solo in apparenza; il campione 2 B è stato conservato solo per circa due mesi, mentre gli altri hanno riposato per oltre due anni.

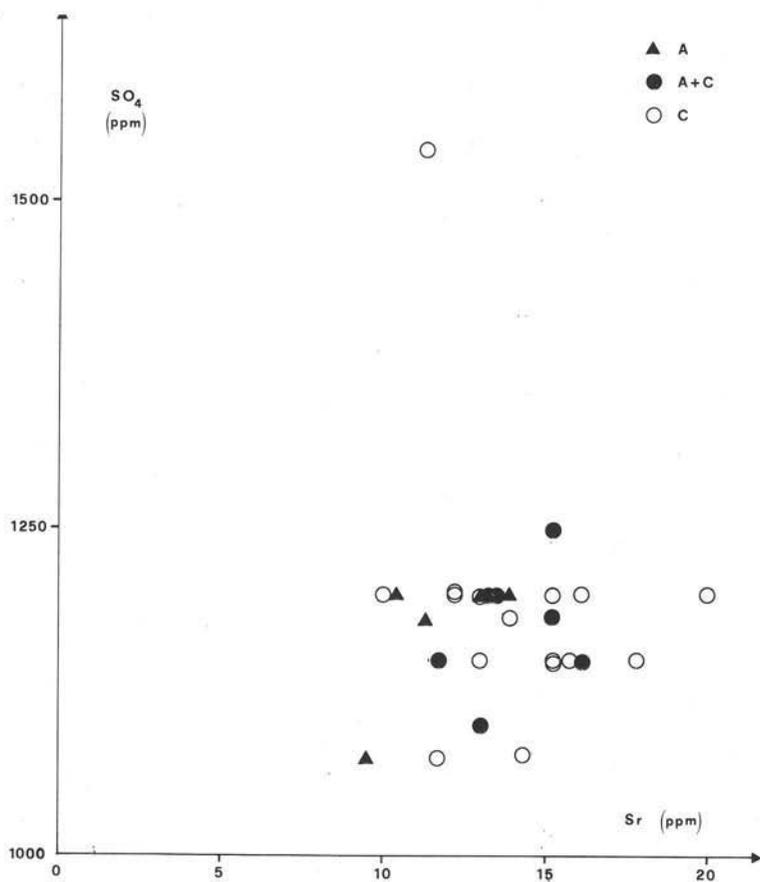


Fig. 3. — Diagramma del tenore di Sr e SO₄ relativo ai campioni di acque che hanno il corrispondente campione di travertino.

A questo punto non si può certo concludere che dopo un tempo sufficientemente lungo i coefficienti di ripartizione per calcite ed aragonite coincidono, poichè evidentemente il limitato volume di soluzione presente nel contenitore non consente di assimilare la situazione alle condizioni naturali, ma si può affermare che il campo di variabilità del valore di K_{Sr} sembra in natura più ampio di quanto le esperienze di laboratorio facciano prevedere.

Concentrazione al magnesio

L'importanza della concentrazione di magnesio nel favorire la formazione di aragonite, dalle prime osservazioni naturali (CORNU, 1907) si è venuta via via confermando, pur costituendo un paradosso cristallografico dal momento che il carbonato di magnesio è isomorfo con la calcite e non con l'aragonite.

Tale effetto è stato meglio precisato con la definizione di concentrazioni di Mg^{2+} e di rapporti Mg/Ca discriminanti (LIPPMANN, 1960) e teoricamente giu-

TABELLA 3

n° campione	Acqua Sr					Travertino					Precipitato				
	Ca	Mg	Sr	Na	SO ₄	Ca	Mg	Sr	Na	Mn	Ca	Mg	Sr	Na	Mn
1 A	300	158	6,1	300	768	-	-	-	-	-	37,45	6700	9900	3750	76
1 B	340	206	9,1	510	769	-	-	-	-	-	29,30	3350	6560	3650	103
2 A	600	804	10,8	97	1150	-	-	-	-	-	30,00	11300*	6555	1530	680
2 B	600	684	9,6	92	1055	32,75	2175	8000	1500	311	34,45	1830	7570	1300	240
3	720	106	11,7	3700	1055	31,85	3450	3875	2575	510	-	-	-	-	-
4 A a	920	207	20,0	415	1200	-	-	-	-	-	39,10	6870	4150	1490	18
4 A b	780	207	16,1	415	1200	38,70	3400	4295	1225	37	36,05	4125	5600	1430	35
4 A c	680	207	15,2	415	1200	36,46	3245	4295	1270	45	37,75	6000	4605	1060	15
4 A d	620	207	13,0	415	1200	39,36	3120	4345	1095	40	36,90	6340	4450	1110	17
4 A e	640	194	15,2	415	1150	39,04	3380	3705	1025	40	37,60	6560	8020	1180	30
4 A f	600	194	13,0	415	1150	39,20	4300	4750	1230	20	38,60	7200	4675	1170	15
4 A g	580	194	15,2	418	1147	39,27	4190	4740	1105	30	37,56	7030	4640	1280	30
4 A h	585	205	14,3	412	1080	38,79	3500	5500	1160	25	37,25	6875	4960	1170	18
4 B b	940	210	17,8	418	1150	36,60	3425	4150	1325	35	38,70	7500	4060	1940	35
4 B c	795	210	10,0	460	1200	39,65	2545	3845	1055	55	38,10	5780	4095	1240	24
4 B d	865	205	16,1	412	1195	37,00	3125	4450	1210	49	38,20	5750	3725	1320	30
4 B e	850	219	15,7	426	1150	35,50	2825	4250	1111	49	35,85	5990	4195	1300	25
4 B f	745	205	11,7	416	1145	37,00	2500	5000	1030	35	36,15	6205	4220	1145	15
4 B g	660	209	13,4	426	1195	38,70	3245	4445	1095	35	36,00	6600	3935	1295	25
4 B h	620	207	16,1	415	1150	38,75	4100	5250	1105	35	39,20	7750	4250	1345	17
5 a	805	182	15,2	25	1250	36,00	3285	6000	550	310	39,20	4800	3400	932	128
5 b	780	180	15,2	25	1180	37,80	3950	4995	305	270	37,80	4700	3660	635	140
5 c	785	170	13,9	25	1200	37,39	1870	4140	270	150	38,85	4545	4100	450	120
5 d	610	168	13,5	23	1145	36,50	3100	5750	270	245	39,05	3910	3750	450	136
5 e	580	182	12,2	26	1150	35,00	3250	3365	250	295	37,75	4518	3950	352	120
5 f	560	180	12,2	25	1147	39,00	3375	4250	245	275	38,25	4995	3200	315	110
5 g	420	185	13,9	24	1180	39,08	3400	4460	260	195	39,14	5500	3370	315	85
6	540	133	11,3	78	1540	36,50	3150	4375	725	140	-	-	-	-	-
7 A a	565	145	10,4	34	1200	38,75	225	10030	497	10	-	-	-	-	-
7 A b	560	133	11,3	34	1180	37,75	625	9050	605	10	-	-	-	-	-
7 B a	556	121	13,0	35	1210	37,75	600	10020	745	10	-	-	-	-	-
7 B b	560	158	13,0	34	1106	37,75	3675	8250	397	10	-	-	-	-	-

I valori sono espressi in ppm, esclusi i valori per il calcio nei travertini e nei precipitati, che sono in percentuale. (*) Questo valore anomalo è probabilmente dovuto alla presenza di nesquehonite ($MgCO_3 \cdot H_2O$), come verificato su altro campione di simile composizione.

TABELLA 4

Relazione fra coefficiente di ripartizione dello stronzio e composizione mineralogica dei travertini

n. camp.	K _{Sr}	composizione mineralogica	n. camp.	K _{Sr}	composizione mineralogica
2 B	1,280	A (*)	5 d	0,750	C + A
3	0,755	C	5 g	0,375	C
4 A b	0,490	C	6	0,573	C
4 A e	0,437	C	7 A a	1,380	A
4 A h	0,525	C	7 A b	1,170	A
4 B b	0,785	C	7 B a	1,140	A
4 B h	0,760	C	7 B b	0,940	A + C
5 a	0,855	C + A			

(*) I simboli A e C si riferiscono ad aragonite e calcite; quando si ha presenza di entrambe le fasi, queste vengono elencate in ordine di abbondanza.

TABELLA 5

Relazione fra concentrazione di calcio e stronzio nella soluzione finale, coefficiente di ripartizione dello stronzio e composizione mineralogica dei precipitati

n. camp.	ppm Ca nella sol. finale	ppm Sr nella sol. finale	K_{Sr}	composizione mineralogica
1 A	2,1	0,44	0,117	A + C
2 A	2,6	0,29	0,191	A
2 B	25,6	0,31	1,760	A
4 A b	49	2,20	0,344	C
4 A e	61	6,00	0,216	C
4 A h	53	4,20	0,168	C
4 B b	136	9,85	0,145	C
4 B h	108	8,90	0,131	C
5 a	236	9,55	0,215	C
5 d	221	9,40	0,221	C
5 g	219	8,50	0,221	C

I valori di calcio e stronzio nelle soluzioni iniziali e nel precipitato sono riportati in tabella 3.

TABELLA 6

Relazione fra salinità, concentrazione di calcio e magnesio delle soluzioni, e composizione mineralogica

n. campione	Mg	Mg/Ca	salinità	composizione mineralogica
1 A	0,006	0,87	0,133	A + C
1 B	0,008	1,00	0,200	C + A
2 A	0,033	2,35	0,130	A
2 B	0,028	1,90	0,125	A
5 a	0,007	0,37	0,070	C + A
7 A a	0,012	0,42	0,050	A
7 A b	0,011	0,39	0,050	A
7 B a	0,010	0,35	0,050	A
7 B b	0,013	0,46	0,050	C + A

Le concentrazioni dei metalli sono espresse in moli/litro; la salinità è espressa in moli/litro (prima colonna) e in per mille (seconda colonna).

stificato (DE GROOT e DUYVIS, 1966) mediante l'identificazione del ruolo inibitore del magnesio per la crescita dei nuclei cristallini di calcite.

Ulteriori contributi alla migliore comprensione del fenomeno sono stati portati dai lavori di BISCHOFF (1968), BISCHOFF e FYFE (1968), LIPPMANN (1973), FOLK e LAND (1975).

La tabella 6 riporta i valori della salinità, delle concentrazioni di Mg^{2+} e dei

rapporti Mg/Ca dei campioni da noi esaminati dai quali precipita parzialmente o totalmente aragonite. Poichè le esperienze condotte da LIPPMANN (1960, 1973) per determinare valori discriminanti per la formazione dell'una o dell'altra fase polimorfa si sono svolte a 20° C e 100° C, il confronto con i nostri risultati è possibile solo relativamente ai campioni 1 A, 1 B, 2 A e 2 B. Ciò non costituisce una limitazione sostanziale perchè la temperatura più elevata favorisce in ogni caso la formazione di aragonite e quindi l'interesse maggiore riguarda proprio i campioni di più bassa temperatura per i quali è possibile applicare le condizioni sperimentali del suddetto autore.

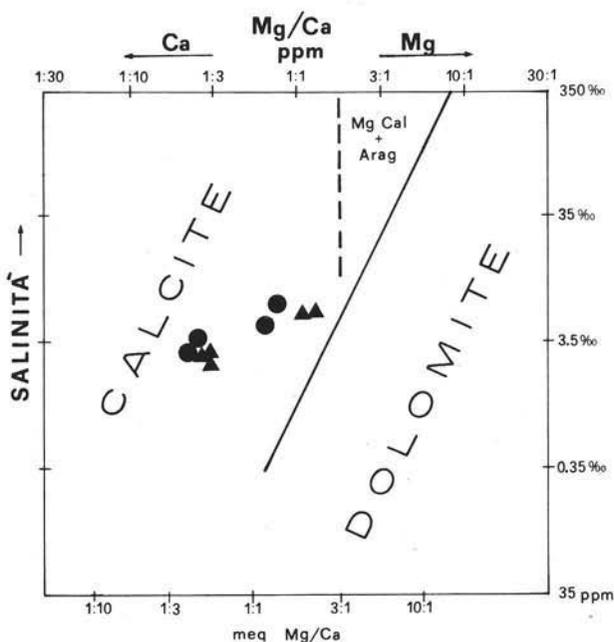


Fig. 4. — Punti rappresentativi dei campioni totalmente o parzialmente aragonitici riportati sul diagramma proposto da FOLK e LAND (1975).

Il parametro critico per impedire la formazione di calcite sarebbe una concentrazione di magnesio superiore a 0,01 M, condizione che viene soddisfatta integralmente per i campioni 2 A e 2 B, e parzialmente per i campioni 1 A e 1 B; i valori del rapporto Mg/Ca degli stessi campioni sono invece sempre notevolmente inferiori a quanto indicato dalle stesse determinazioni sperimentali di Lippmann.

Considerando in fig. 4 il diagramma elaborato da FOLK e LAND (1975) possiamo constatare che i punti rappresentativi dei nostri campioni cadono nel campo ove si ha precipitazione di calcite.

È evidente che i valori discriminanti stabiliti dai vari sperimentatori possono mutare al variare di altri parametri normalmente non presi in considerazione, alterando quindi almeno parzialmente il significato delle constatazioni qui fatte, ma

ci sembra comunque che l'effetto esclusivo del magnesio nel determinare la composizione aragonitica di alcuni dei campioni da noi studiati sia per lo meno da mettere in dubbio.

Osserviamo ora la tabella 7 nella quale sono riportati i valori calcolati della pressione parziale di anidride carbonica nei campioni di acque considerati.

TABELLA 7
*Relazione fra pressione parziale di anidride carbonica nelle soluzioni
e composizione mineralogica*

n. campione	T C	log p_{CO_2}	composizione mineralogica
1 A	16	- 0,07	A + C
1 B	16	- 0,19	C + A
2 A	22	+ 0,20	A
2 B	22	+ 0,30	A
3	32	- 0,52	C
4 B b	38	- 0,57	C
5 a	48	- 0,27	C + A
6	32	- 1,60	C
7 A a	63	- 0,07	A
7 A b	65	- 0,09	A
7 B a	59	- 0,01	A
7 B b	59	- 0,05	C + A

Per il calcolo si è utilizzata la relazione:

$$\log p_{CO_2} = \log (HCO_3^-) - pH - \log k_0 - \log k_1$$

con $k_0 = (H_2CO_3) / p_{CO_2}$

e $k_1 = (HCO_3^-)(H^+) / (H_2CO_3)$.

I valori maggiori della p_{CO_2} corrispondono a soluzioni che depositano parzialmente od esclusivamente aragonite, mentre laddove si ha deposizione di calcite si hanno i valori più bassi.

Ciò è messo in evidenza anche dal diagramma di fig. 5; il parametro regolatore della precipitazione di aragonite o calcite sembra essere la p_{CO_2} , mentre altri parametri quali Ca/Mg e Sr non sembrano mostrare effetti significativi.

Può la pressione parziale di CO_2 essere dunque un fattore significativo nel determinare la precipitazione di calcite od aragonite?

Soluzioni naturali ricche in specie carbonatiche e circolanti nel sottosuolo acquisiscono una pressione parziale di CO_2 significativamente maggiore di quella presente nell'atmosfera, cosicchè, se tali soluzioni affiorano in superficie, perdono rapidamente la loro CO_2 disciolta per adeguarsi al valore atmosferico; il pH cresce

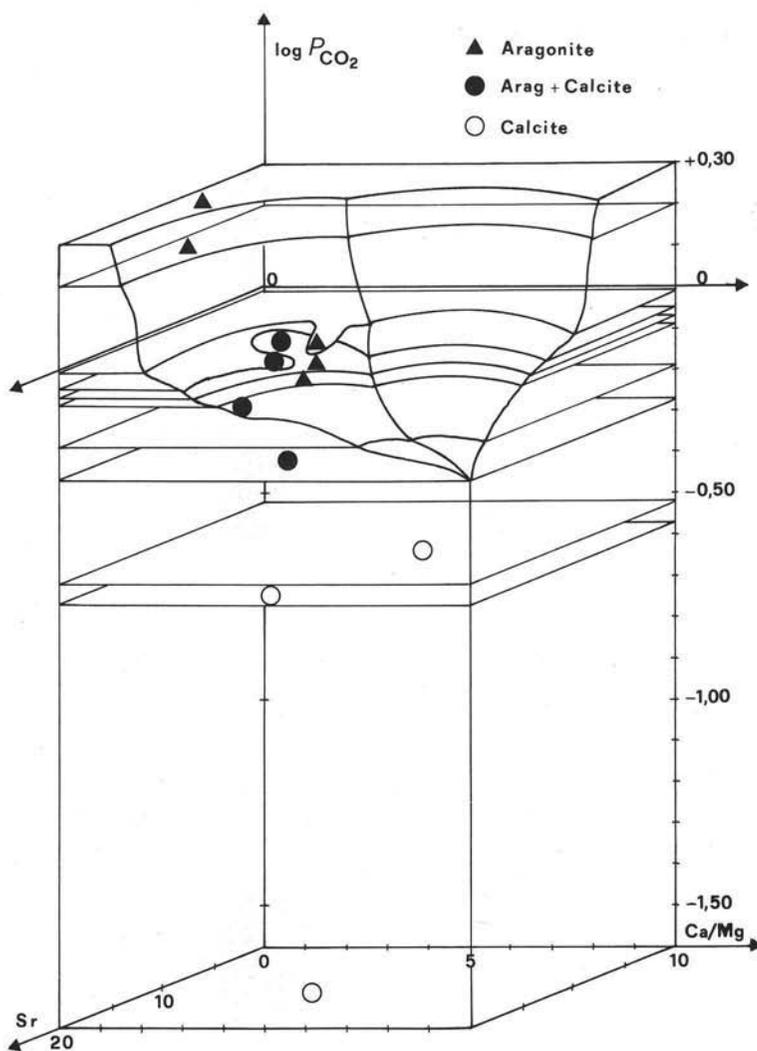


Fig. 5. Diagramma tridimensionale che evidenzia l'effetto della P_{CO_2} nella precipitazione di calcite e aragonite. Nei piani orizzontali sono riportati i tenori di Sr in ppm e il rapporto Ca/Mg in ppm, mentre lungo l'asse verticale è riportato il valore di $\log P_{CO_2}$.

quindi con altrettanta rapidità consentendo di raggiungere una forte sovrassaturazione rispetto al carbonato di calcio, che viene depositato in quantità anche massicce intorno alla venuta a giorno della sorgente.

La tumultuosità del processo di deposizione fa sì che ne risulti una massa scarsamente compatta, che solo in seguito a ricementazione diagenetica può dar luogo al materiale sufficientemente resistente che viene impiegato in edilizia.

Appare abbastanza logico che la rapidità del processo di precipitazione sia almeno grossolanamente proporzionale alla differenza tra la pressione parziale della

CO₂ disciolta e quella atmosferica, e conseguentemente appare probabile che a pressioni parziali più elevate corrispondano processi di precipitazione più rapida e meno ordinata. La formazione di fasi mineralogiche metastabili appare dunque più plausibilmente da associare alle soluzioni la cui pressione parziale di CO₂ eccede in misura maggiore quella atmosferica.

A parità di composizione chimica delle acque delle sorgenti, la loro più alta temperatura, che determina la minor solubilità della CO₂, favorisce il processo che conduce alla formazione di aragonite; non si può però automaticamente associare una temperatura relativamente elevata con formazione di aragonite ed una bassa con deposizione di calcite, come del resto viene indicato anche dai nostri risultati.

Conclusioni

L'analisi chimica delle acque delle varie sorgenti depositanti travertino, nonché dei travertini stessi e dei precipitati ottenuti dalle stesse acque conservate in contenitori di polietilene, ha consentito di verificare una serie di caratteristiche inerenti a processi del tipo esaminato, che possono condurre a precipitazione di calcite o di aragonite.

Non si evidenzia un ruolo determinante dello stronzio per la formazione dell'una o dell'altra modificazione polimorfa; appaiono irrilevanti infatti, a tal fine, l'abbondanza di questo ione nelle soluzioni che danno origine ai minerali considerati, ed anche il rapporto con le concentrazioni di calcio e solfati. Possono indifferentemente ottenersi calciti da soluzioni ricche di stronzio ed aragoniti da soluzioni con minor contenuto dello stesso ione.

In accordo con i risultati sperimentali finora acquisiti, lo ione magnesio appare favorire la formazione di aragonite, svolgendo probabilmente un'azione inibitrice per l'accrescimento dei nuclei cristallini della calcite; non sembra però che la sua concentrazione nelle soluzioni possa essere considerata un fattore assolutamente discriminante.

La pressione parziale di CO₂ nelle soluzioni sembra invece di rilievo, nel senso che un suo maggiore valore può favorire un fenomeno di precipitazione più rapido, meno ordinato, suscettibile di condurre alla formazione della specie mineralogica metastabile.

BIBLIOGRAFIA

- BERNER A. (1967) - *Comparative dissolution characteristics of carbonate minerals in the presence and absence of aqueous magnesium ion*. Am. Jour. Sc., 265, 45-70.
- BISCHOFF J.L. (1968) - *Catalysis, inhibition and the calcite-aragonite problem. II. The vaterite-aragonite transformation*. Am. Jour. Sc., 266, 80-90.
- BISCHOFF J.L., FYFE W.S. (1968) - *Catalysis, inhibition and the calcite-aragonite problem I. The aragonite-calcite transformation*. Am. Jour. Sc., 266, 65-79.

- CORNU F. (1907) - *Über die Bildungsbedingungen von Aragonit- und Kalksinter in den alten Grubenbauen der obersteirischen Erzbergwerke*. Österr. Z. Berg. Hüttenw., 45, 596-598.
- CREDNER H. (1870) - *Über gewisse Ursachen der Krystallverschiedenheiten des kohlen-sauren Kalkes*. J. prakt. Chemie, 110, 292-319.
- DE GROOT K., DUYVIS E. M. (1966) - *Crystal form of precipitated calcium carbonate as influenced by adsorbed magnesium ions*. Nature, 212, 183-184.
- FOLK R. L. (1974) - *The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity*. Jour. Sed. Petr., 44, 40-53.
- FOLK R. L., LAND L. S. (1975) - *Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite*. Am. Ass. Petr. Geol. Bull., 59, 60-68.
- HOLLAND H. D. (1966) - *The coprecipitation of metallic ions with calcium carbonate*. Final Report, Princeton University, p. 53.
- ICHIKUNI M. (1973) - *Partition of strontium between calcite and solution: effect of substitution by manganese*. Chem. Geol., 11, 315-319.
- JACOBSON R. L., USDOWSKY E. (1975) - *Geochemical controls on a calcite precipitating spring*. Contr. Min. Petr., 51, 65-74.
- KATZ A. (1973) - *The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25-90° C and one atmosphere*. Geoch. Cosm. Acta, 37, 1563-1586.
- KATZ A., HOLLAND H. D., SASS E., STARINSKY A. (1972) - *Strontium behavior in the aragonite-calcite transformation: an experimental study at 40-98° C*. Geoch. Cosm. Acta, 36, 481-496.
- KINSMAN D. J. J., HOLLAND H. D. (1969) - *The co-precipitation of cations with CaCO₃. IV. The co-precipitation of Sr²⁺ with aragonite between 16° and 96° C*. Geoch. Cosm. Acta, 33, 1-17.
- KITANO Y., KANAMORI N., OOMORI T. (1971) - *Measurements of distribution coefficients of strontium and barium between carbonate precipitate and solution. Abnormally high values of distribution coefficients measured at early stages of carbonate formation*. Geoch. Jour., 4, 183-206.
- LIPPMANN F. (1960) - *Versuche zur Aufklärung der Bildungsbedingungen von Calcit und Aragonit*. Fortschritte der Mineralogie, 38, 156-161.
- LIPPMANN F. (1973) - *Sedimentary carbonate minerals*. Springer, New York.
- MALESANI P., VANNUCCI S. (1975) - *Precipitazione di calcite o di aragonite dalle acque termominerali in relazione alla genesi e all'evoluzione dei travertini*. Rend. Acc. Naz. Lincei, VII, 58, 761-776.
- SAVELLI C., WEDEPOHL K. H. (1969) - *Geochemische Untersuchungen an Sinterkalken (Travertinen)*. Contr. Min. Petr., 21, 238-256.
- SIMKISS K. (1904) - *Variation in the crystalline form of calcium carbonate precipitated from artificial sea water*. Nature, 201, 492-493.
- USDOWSKI E. (1973) - *Das geochemische Verhalten des Strontiums bei der Genese und Diagenese von Ca-Karbonat- und Ca-Sulfat-Mineralen*. Contr. Min. Petr., 38, 177-195.
- WRAY J. L., DANIELS F. (1957) - *Precipitation of Calcite and Aragonite*. Jour. Am. Chem. Soc., 79, 2031.
- ZELLER E. J., WRAY J. L. (1956) - *Factors influencing precipitation of calcium carbonate*. Am. Ass. Petr. Geol. Bull., 40, 140-152.