

## CONSIDERAZIONI SULLA DISTRIBUZIONE GEOCHIMICA DEL CESIO NELLE ACQUE TERMALI TOSCANE

ALBERTO BENCINI

Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, via La Pira 4, 50121 Firenze

**RIASSUNTO.** — È stato determinato il Cs in 25 campioni di acque termali della Toscana usando la fotometria di fiamma ed il metodo delle aggiunte. L'intervallo di concentrazione riscontrato va da 0,03 a 0,78 ppm ed il valore medio è di 0,19 ppm. La riproducibilità del metodo dà un coefficiente di variazione < al 10 %. Viene confermato anche in Toscana l'arricchimento relativo di Cs nelle acque termali così come si verifica in molte altre parti del mondo. I risultati vengono esaminati nel quadro del comportamento geochimico generale degli elementi alcalini. Viene evidenziato come la distribuzione degli elementi alcalini nelle acque termali vari regolarmente con le loro proprietà ioniche ad eccezione del Cs, che appare essere arricchito rispetto agli altri nella fase idrotermale. Questa maggior solubilità relativa del Cs dipende probabilmente dalle dimensioni del suo ione che determinano un impedimento sterico alla sostituzione del K nei minerali.

**ABSTRACT.** — Cs in 25 thermal water samples of Tuscany has been determined by flame photometry and standard addition method. The concentration range is 0.03-0.78 ppm, the mean value 0.19 ppm. Precision of the method is < 10 % as coefficient of variation. The Cs enrichment in thermal waters is confirmed also for Tuscan thermal springs. Results are discussed considering the general geochemical behaviour of alkali elements. A correlation is observed between the alkali distribution in thermal waters and their ionic properties, except for Cs which is enriched in the hydrothermal phase relatively to other alkali metals. It is suggested that higher Cs mobility may be results from its ionic size which prevent it from substituting for K in minerals.

### Introduzione

È noto come tenori di Cs relativamente elevati siano stati riscontrati nelle sorgenti termali di molte zone più o meno correlate

ad aree geotermiche. Tra i dati disponibili si segnalano quelli riguardanti l'Elbrus (KRAJNOV et al., 1966), la Bulgaria (PENTCHEVA, 1967), la Nuova Zelanda (MAHON, 1970; ELLIS e MAHON, 1977), la Kamtschatka (SEREZHNIKOV, 1979) e il Midi della Francia (OUZONIAN et al., 1980). È sembrato pertanto interessante verificare la distribuzione del Cs anche in una regione italiana di interesse geotermico e ricca di acque termali come la Toscana, per la quale mancano quasi completamente dati al riguardo.

Negli studi citati l'origine dell'arricchimento di Cs appare controversa anche se sembra prevalere la tesi secondo la quale esso dipenderebbe dall'interazione colle rocce attraversate. È curioso tuttavia notare come nella letteratura manchi quasi del tutto un tentativo di inquadramento del problema dal punto di vista del comportamento geochimico generale degli elementi alcalini.

Si è cercato quindi di esaminare i risultati della distribuzione del Cs in 25 acque termali toscane nel contesto della geochimica degli elementi alcalini. Più precisamente è stato verificato se tale distribuzione seguisse le regolarità geochimiche generali secondo le quali essa dovrebbe dipendere in qualche modo dai raggi ionici o dai coefficienti energetici e paragenetici di FERSMAN.

### Metodologia analitica

Il Cs è stato determinato mediante fotometria di emissione combinando la procedura

di FERNANDEZ e MANNING (1972) con una semplice variante del metodo delle aggiunte (FULLER, 1972).

La fotometria d'emissione è stata preferita all'assorbimento atomico per i vantaggi di maggior sensibilità, di semplicità ed economia che offre nella determinazione del Cs. È noto infatti come, per dosare il Cs in assorbimento atomico, le lampade a catodo cavo siano risultate poco sensibili mentre quelle a scarica senza elettrodo (EDL) richiedano un erogatore di potenza supplementare, piuttosto costoso.

È stato usato uno spettrofotometro per assorbimento atomico Perkin-Elmer 372 che permette di operare anche in emissione di fiamma e che può fornire letture direttamente in concentrazione. Lo strumento è stato dotato di un filtro rosso Corning 2-58 che assorbe le radiazioni inferiori a 650 nm (FERNANDEZ e MANNING, 1972). Questo filtro permette il passaggio della radiazione del Cs a 852 nm impedendo invece quello della radiazione del Na (589 nm) che altrimenti interferirebbe notevolmente. È stata adoperata una fiamma aria-acetilene e le altre condizioni strumentali sono state quelle suggerite, per il Cs, dal manuale operativo della Perkin-Elmer.

Per evitare le interferenze dovute alla matrice, sempre complessa nel caso delle acque termali, è stata scelta, come si è detto, una versione del metodo delle aggiunte ideata da FULLER per gli strumenti che diano letture direttamente in concentrazione con possibilità di letture anche negative. A tal fine sono state preparate due aliquote di campione ad una delle quali è stata fatta un'aggiunta di una soluzione a titolo noto di Cs. Lo strumento è stato azzerato aspirando l'aliquota di campione tal quale, poi è stata aspirata l'aliquota contenente l'aggiunta ed è stato regolato lo strumento in modo da dare una lettura corrispondente al tenore di Cs dell'aggiunta; infine è stato aspirato il «bianco» per il quale si ottiene una lettura negativa. Questo valore corrisponde alla concentrazione del Cs nel campione. Devono essere però soddisfatte due condizioni:

- la concentrazione del campione e quella del campione + aggiunta devono cadere nella porzione lineare della curva di calibrazione;
- va predeterminato il valore massimo

TABELLA 1  
*Riproducibilità del metodo*

| Campione          | repliche | $\bar{x}$ | $\sigma$ | Cv% |
|-------------------|----------|-----------|----------|-----|
| Docce Basse       | 7        | 0,052     | 0,003    | 7,5 |
| Terme S. Giovanni | 7        | 0,168     | 0,009    | 5,9 |
| Leopoldina        | 8        | 0,471     | 0,013    | 3,0 |

di lettura negativa che può dare lo spettrofotometro e quindi va usata un'appropriata espansione di scala cosicchè questo valore non sia inferiore alla concentrazione da determinare.

La riproducibilità ottenuta replicando tre campioni incogniti è riportata nella tabella 1.

Il limite di sensibilità raggiunto è di 0,01 ppm di Cs.

Nel tentativo di avere un'idea approssimativa dell'esattezza del metodo è stato determinato il Cs in un campione della Champagne Pool di Waiotapu (N. Zelanda) ottenendo un valore di 1,61 ppm in buon accordo con quello riportato da ELLIS e MAHON che è di 1,7 ppm.

## Risultati e discussione

I risultati analitici e la localizzazione dei campioni sono riportati nella tabella 2.

Nella tabella 3 compaiono i tenori di elementi alcalini in acque termali di varie regioni a confronto con i tenori nelle rocce ignee e sedimentarie. Il rapporto Rb/Cs nelle acque termali è minore di quello nelle altre fasi geochimiche di oltre un ordine di grandezza. Là dove mancano gli altri dati il rapporto Rb/Cs è uguale a quello osservato in altre località. Poichè proprio questo rapporto appare anomalo rispetto all'andamento generale della distribuzione degli alcalini, come si vedrà nella fig. 1, questo risultato del presente lavoro si può considerare valido in generale, benchè i dati completi siano disponibili solo per alcune località.

Nella presente discussione sono stati presi come riferimento i dati delle sorgenti della Nuova Zelanda sia per la completezza delle analisi sia perchè per essi è ben determinata la relazione dei campioni con un definito sistema idrotermale. Wairakei è anzi il para-

TABELLA 2  
Contenuto di Cs nelle acque termali toscane

| SORGENTE       | LOCALITA'         | T°C | Cs (ppm) |
|----------------|-------------------|-----|----------|
| Donzelle       | Porretta T.       | 37  | 0,08     |
| B. S.Giovanni  | Bagni di Lucca    | 38  | 0,04     |
| Docce Basse    | Bagni di Lucca    | 33  | 0,06     |
| Bagno Villa    | Bagni di Lucca    | 38  | 0,10     |
| Cova           | Bagni di Lucca    | 35  | 0,09     |
| Bernabò        | Bagni di Lucca    | 36  | 0,08     |
| Bagno Caldo    | Bagni di Lucca    | 51  | 0,11     |
| Grotta Giusti  | Monsummano        | 34  | 0,03     |
| Leopoldina     | Montecatini       | 33  | 0,47     |
| Rinfresco      | Montecatini       | 26  | 0,13     |
| Torretta       | Montecatini       | 24  | 0,35     |
| Tettuccio      | Montecatini       | 25  | 0,17     |
| Regina         | Montecatini       | 26  | 0,33     |
| Acqua Borra    | Taverne d'Arbia   | 36  | 0,71     |
| Bagnaccio      | Taverne d'Arbia   | 26  | 0,78     |
| Bagni Freddi   | Rapolano          | 25  | 0,16     |
| Cimitero       | Rapolano          | 30  | 0,16     |
| Terme S.Giov.  | Rapolano          | 38  | 0,17     |
| Montalceto     | Asciano           | 30  | 0,05     |
| Doccio         | Murlo             | 37  | 0,16     |
| Montisi        | Murlo             | 34  | 0,15     |
| Petriolo       | Monticiano        | 42  | 0,12     |
| Acqua d. Bagni | Bagni S.Filippo   | 48  | 0,04     |
| Bagno Vignoni  | S.Quirico d'Orcia | 38  | 0,05     |
| Acqua d. Bagni | Saturnia          | 36  | 0,08     |

$$\bar{x} = 0,187$$

$$\sigma = 0,198$$

digma storico dei « reservoirs » geotermici in cui è raggiunto l'equilibrio di scambio acqua/roccia per gli elementi alcalini.

La presente discussione è rivolta a verificare per l'ambiente geochimico delle acque termali l'equivalente delle regolarità in grande nella distribuzione degli elementi alcalini, quale per esempio la loro distribuzione nelle varie famiglie di rocce che si originano nella differenziazione magmatica. È noto, infatti, che tale distribuzione è un esempio classico delle possibilità di rappresentare in modo unitario le grandi linee della distribuzione degli elementi alcalini in funzione delle loro proprietà atomiche, come i raggi ionici, i coefficienti energetici e i numeri paragenetici. In queste considerazioni sulla distribuzione degli elementi alcalini nelle acque termali è apparso opportuno ricorrere a due parametri, del resto classici, e cioè il coefficiente di distribuzione tra due fasi geochimiche ed una

grandezza energetica, in particolare per quest'ultima è stato utilizzato il coefficiente energetico stimato semplicemente dal raggio ionico ( $EK = 1/2R$ ).

Si veda al riguardo la figura 1.

Le fasi geochimiche considerate sono state le acque termali e le rocce ignee. In questa scelta hanno giocato considerazioni di opportunità. In primo luogo è stato così quantificato il concetto che il tenore di metalli alcalini nelle acque termali sia controllato dall'interazione colle rocce. In secondo luogo, il fatto che i tenori di Na e K nelle rocce ignee siano molto simili offre un modo molto semplice di tener conto del fatto noto che la loro concentrazione nelle acque termali è determinata dalla solubilità di fasi solide chiuse. In terzo luogo, prendendo come riferimento le rocce ignee, si prende automaticamente il K quale riferimento per il Rb ed il Cs, che è il modo più semplice e migliore di tener conto del loro stato di diluizione nei minerali.

In questo modo vengono trascurati alcuni fattori. Viene tralasciato, per esempio, il fatto che in molti casi reali non si dovrebbe ignorare la possibilità che le acque termali interreagiscano con altri tipi di rocce, e, co-

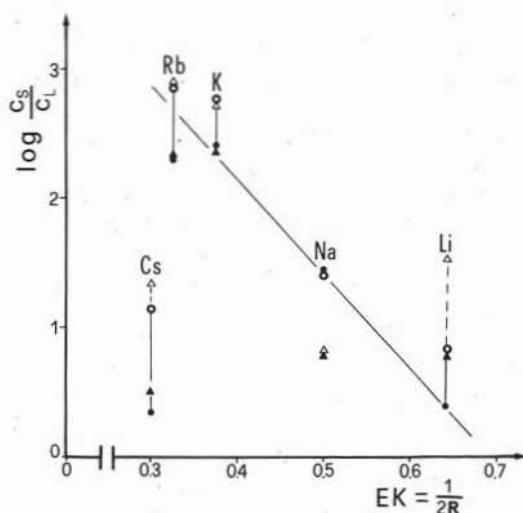


Fig. 1. — Relazione per gli elementi alcalini tra i rapporti di distribuzione in due fasi geochimiche ed i coefficienti energetici. - O: rocce ignee/acque termali toscane; ●: rocce ignee/acque termali della Nuova Zelanda; △: argilloscisti/acque termali toscane; ▲: argilloscisti/acque termali della Nuova Zelanda.

TABELLA 3  
Tenori medi degli elementi alcalini nelle acque termali  
e in altre fasi geochimiche

|                | Li      | Na    | K     | Rb        | Cs        | Rb/Cs   |
|----------------|---------|-------|-------|-----------|-----------|---------|
| ACQUE TERMALI: |         |       |       |           |           |         |
| Toscana        | 2,3     | 1327  | 55    | 0,22      | 0,19      | 1,22    |
| Nuova Zelanda  | 8,2     | 1090  | 100   | 0,75      | 1,1       | 0,68    |
| Francia (Midi) | 0,08    | 52    | 1,7   | 0,023     | 0,017     | 1,35    |
| Bulgaria       | ---     | ---   | ---   | ---       | ---       | 0,9     |
| Kamschatka     | 0,9-1,2 | ---   | ---   | 0,14-0,15 | 0,11-0,20 | 0,7-1,3 |
| Elbrus         | ---     | ---   | ---   | 2,3       | 1,9       | 1,2     |
| ROCCHE IGNEE   | 25      | 28000 | 27000 | 150       | 3         | 50      |
| ARGILLOSCISTI  | 76      | 8000  | 25000 | 164       | 5         | 33      |
| ACQUA MARINA   | 0,19    | 10550 | 387   | 0,12      | 0,0004    | 300     |

I valori sono espressi in ppm e sono valori medi ricavati dalla letteratura riportata in bibliografia.

me caso estremo, addirittura con rocce sedimentarie del tipo degli argilloscisti. Per dare un'idea dell'incertezza così introdotta, nella figura 1 sono stati riportati, per confronto, anche i dati sulla distribuzione degli alcalini nelle acque termali rispetto agli argilloscisti. Va inoltre detto che in questo tipo di discussione la concentrazione totale di Li nelle rocce ignee è probabilmente un'approssimazione molto grossolana del suo stato di diluizione effettivo.

Con tutte le precauzioni suggerite dalle considerazioni precedenti, rimane il fatto che, almeno in grandi linee, il logaritmo del rapporto di distribuzione tra rocce ed acque termali rappresenta quella che GOLDSCHMIDT avrebbe chiamato « affinità geochimica » del processo d'interazione acqua/roccia nei sistemi idrotermali e che, secondo la terminologia oggi prevalente, si potrebbe chiamare « differenza di potenziale geochimico ».

Come è noto dalla trattazione classica del GOLDSCHMIDT, si può valutare lo stato di un elemento nelle fasi geochimiche solide sulla base dei rapporti di vicarianza determinati dai raggi ionici. Quantitativamente si può tener conto dell'energia di legame degli ioni nei reticoli cristallini. L'energia di legame nei reticoli ionici può venir valutata in modo molto efficiente con l'uso dei coefficienti energetici. Ai fini della presente tratta-

zione è risultato sufficiente usare il valore di prima approssimazione  $1/2R$ , con  $R =$  raggio ionico.

La condizione d'equilibrio tra due fasi geochimiche, che qui sono indicate con  $S$  per solida ed  $L$  per liquida, si può scrivere, con approssimazione corrispondente alla trattazione di FERSMAN, così:

$$E_S - RT \log C_S = E_L - RT \log C_L$$

dove  $C_S$  e  $C_L$  sono le concentrazioni nelle fasi geochimiche solida  $S$  e liquida  $L$ ,  $E_S$  ed  $E_L$  sono le energie di legame corrispondenti ed i segni dipendono da opportune convenzioni.

Dalla relazione precedente si ha:

$$\log \frac{C_S}{C_L} = \frac{E_S - E_L}{RT}$$

la quale esprime che lo stato di legame dell'elemento nelle due fasi determina la sua distribuzione.

Nel caso della figura 1 è come se si fossero considerate trascurabili, per semplicità, le differenze nello stato di legame nella fase liquida idrotermale; infatti in essa compare in ordinata il logaritmo del rapporto di distribuzione di ciascun elemento ed in ascissa la sola energia di legame nelle fasi solide.

Nella figura 1 si vede che la distribuzione degli elementi alcalini nell'equilibrio geochimico considerato dipende regolarmente dalle proprietà ioniche.

Non rientrava nei limiti di questa discussione tentare di tenere conto delle effettive differenze di stato degli elementi anche nella fase acquosa idrotermale, che invece sono tutt'altro che trascurabili. Il grafico, così com'è, è sufficiente per lo scopo prefisso di verificare se vi sia una regolare dipendenza dalle proprietà atomiche.

Si nota come il Cs abbia un comportamento anomalo e come la sua mobilità geochimica nell'ambiente idrotermale si avvicini addirittura a quella del Na. Si può suggerire la seguente interpretazione di tale fatto. È noto dagli studi sui termometri geochimici che il Na, meno mobile del K nel processo magmatico, è invece più mobile del K nel processo idrotermale. Alcuni autori ritengono che ciò sia dovuto alla solvatazione (MEIDAV e TONANI, 1975).

Questa spiegazione non può applicarsi al caso del Cs, per il quale è da ritenere più probabile che l'aumento di mobilità dipenda dalla forte diminuzione della sua energia di legame nei solidi dovuta alle dimensioni del suo ione. Infatti il Cs non può, di regola, entrare nei silicati se non in coordinazione 12.

## Conclusioni

Alla luce di quanto esposto valgono le seguenti conclusioni:

a) il tenore medio di Cs nelle acque termali della Toscana è di 0,19 ppm, con un intervallo di concentrazione tra 0,03 e 0,78 ppm;

b) viene confermato anche attraverso il rapporto Rb/Cs che, rispetto al contenuto medio nella litosfera, il Cs è tra gli elementi alcalini più arricchiti nelle acque termali; la distribuzione degli elementi alcalini nelle acque termali della Toscana non è molto dissimile da quella di Wairakei e probabilmente neppure da quella di altre parti del mondo;

c) i dati dimostrano che la distribuzione degli elementi alcalini nelle acque termali varia regolarmente con le loro proprietà ioniche; il Cs fa eccezione, nel senso di essere molto più mobile di quello che dovrebbe in base a tale dipendenza; si ritiene che ciò dipenda dal fatto che le dimensioni del suo ione corrispondono ad un numero di coordinazione più grande.

*Ringraziamento.* — Un particolare ringraziamento al Prof. FRANCO TONANI dell'Università di Palermo per la revisione critica del manoscritto.

Lavoro eseguito col contributo finanziario del M.P.I.

## BIBLIOGRAFIA

- Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry* (1982). Perkin-Elmer Co., Norwalk, Conn. (USA).
- BENCINI A., DUCHI V., MARTINI M. (1977) - *Geochemistry of thermal springs of Tuscany (Italy)*. Chem. Geol., 19, 229-252.
- BENCINI A., DUCHI V. (1980) - *Studio geochimico su alcune acque di Porretta Terme*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., serie A, LXXXVIII, 365-374.
- CORADOSSI N. (1966) - *Il rapporto K/Rb in alcune rocce magmatiche toscane*. Period. Mineral., XXXIV, n. 2-3, 355-399.
- ELLIS A.J., MAHON W.A.J. (1977) - *Chemistry and Geothermal systems*. Academic Press, New York.
- FERNANDEZ F.J., MANING D.C. (1972) - *Determination of detection limits for Cs and Rb by flame emission spectroscopy*. At. Abs. Newslet., 11, 67.
- FORNASERI M. (1980) - *Lezioni di geochimica*. Vecchi, Roma.
- FULLER C.W. (1972) - *A simple standard addition technique using the model 306 Atomic Absorption Spectrophotometer*. At. Abs. Newlet., 11, 65-66.
- GOLDSCHMIDT V.M. (1954) - *Geochemistry*. Oxford University Press, London.
- HENLEY R.W., ELLIS A.J. (1983) - *Geothermal systems ancient and modern: a geochemical review*. Earth Sci. Rev., 19, 1-50.
- KRAINOV S.R., VOLKOV G.A., KOROLKOVA M.KH. (1966) - *Distribution peculiarities and migration forms of a number of microelements in carbonated waters of the Elbrus volcanic area*. (In russo), Geochymia, 2, 180-196.
- MAHON W.A.J. (1970) - *Chemistry in the exploration and exploitation of hydrothermal systems*. Geothermics, Spec. Issue 2, part II, 1310-1322.
- MASON B., MOORE C.B. (1982) - *Principles of geochemistry*. IV Ed., J. Wiley, New York.
- MEIDAV T., TONANI F. (1975) - *A critique of geo-*

- thermal exploration techniques*. U.N. Symp. on Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, Calif., 2, 1143-1154.
- OUZONIAN G., MICHARD G., FOUILLAC C., BEAUCAIRE C. (1980) - *Relations entre les concentrations des ions alcalins dans les eaux thermales sulfurées sodiques du Midi de la France*. Chem. Geol., 30, 317-339.
- PAULING L. (1960) - *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press, Ithaca (New York).
- PENTCHEVA E.N. (1967) - *Sur certaines particularités hydrogéochimiques des éléments alcalins rares*. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristal., XC, 402-406.
- RANKAMA K., SAHAMA T.G. (1950) - *Geochemistry*. University of Chicago Press, Chicago.
- ROSLER H.J., LANGE H. (1972) - *Geochemical tables*. Elsevier, Amsterdam.
- SAUKOW A.A. (1953) - *Geochemie*. Veb Verlag, Berlin.
- SEREZHNIKOV A.T. (1979) - *Metalli alcalini e fluoro nelle acque e nelle rocce del sistema idrotermale di Bol'she-Bannoe (Kamtschatka)*. In russo, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 245, 955-959.
- TAYLOR S.R. (1965) - *The application of trace elements data to problems in petrology*. Phys. Chem. Earth, 6, 133-214.
- TONANI F. (1970) - *Geochemical methods of exploration for geothermal energy*. Geothermics, Spec. Issue 2, part I, 492-515.
- WEDEPHOL K.H. (1978) - *Handbook of Geochemistry*. Springer, Berlin.