

ALBERTO BENCINI *, VITTORIO DUCHI *, ENRICO RAINERO *

INDAGINE GEOCHIMICA SU ALCUNE ACQUE MINERALI DELLA PROVINCIA DI FIRENZE **

RIASSUNTO. — Sono state studiate per la prima volta dal punto di vista geochimico, a completamento di precedenti ricerche, 12 acque minerali della provincia di Firenze (di cui 11 a salinità superiore a 1800 ppm) e comprendenti le sorgenti delle Terme di Firenze.

Oltre all'analisi fondamentale sono stati determinati Li, Rb, Sr, F, Br, H_2BO_3 , SiO_2 . Su due campioni acidi sono stati dosati anche Fe e Mn. Lo studio dei parametri chimico-fisici ha permesso l'identificazione di alcuni gruppi composizionali diversi e le correlazioni con la geologia della zona interessata hanno suggerito alcune ipotesi genetiche.

Il tipo più omogeneo è costituito dalle acque clorurato-alcaline che sembrano essere influenzate in modo prevalente dal processo evaporitico, mentre gli altri tipi di acque (per es. le bicarbonato-alcaline) possono essere influenzate da più complessi e variabili fattori.

ABSTRACT. — As a completion of previous researches, geochemical studies of twelve mineral waters from the province of Florence, including the waters from « Terme di Firenze », have been, for the first time, carried out.

Beside the major constituents, Li, Rb, Sr, F, Br, H_2BO_3 and SiO_2 have been determined. For two acid waters also Fe and Mn have been determined. Eleven analyzed waters have TDS values higher than 1800 ppm.

Physicochemical characters allow to recognize some different compositional groups. Taking into account the local geological setting, some genetical hypotheses are presented.

The most homogeneous group consists of alkaline-chloride type waters, the chemistry of which seems mainly controlled by evaporitic processes.

The other types of waters (e.g. alkaline-bicarbonate type) may reflect the influence of more complex and variable parameters.

Introduzione

Nei precedenti studi sistematici sulle acque termominerali della Toscana sono state individuate alcune sorgenti di cui esistevano notizie storiche e riferimenti bibliografici ma che mancavano di analisi recenti e di interpretazioni geochimiche.

Al fine di colmare questa lacuna, il presente lavoro prende in esame 12 campioni di acque naturali (di cui 11 con salinità superiore a 1800 ppm) della provincia di Firenze (fig. 1), di cui il gruppo più importante è costituito dalle Terme di

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze, via La Pira 4, 50126 Firenze. ** C.N.R. - Centro di studio per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti. Pubblicazione effettuata nel quadro delle ricerche del Sottoprogetto « Energia Geotermica » del Progetto « Energetica ».

Ubicazione, campionamento e cenni geologici

Acqua Bolle (campioni n. 1, 2 e 3) (Montespertoli) - Tav. top. 113 IV NO
43°39'53" N - 1°22'29" W

Si tratta di 3 pozzi battuti a profondità variabile in un'area di pochi metri quadrati e ubicati alla destra del Borro dell'Acqua Bolle sulla sinistra del torrente Virginio, 2 km a Nord di Montespertoli. Il primo pozzo è tubato ed il campione è stato prelevato alla profondità di circa due metri, mentre i campioni 2 e 3 (situati 20 metri più a monte) sono stati prelevati alla profondità di un metro. Queste ultime due sorgenti presentavano emanazioni gassose (essenzialmente CO₂). La situazione stratigrafica dell'area in esame, dedotta da MERLA e BORTOLOTTI (1967), si può così riassumere:

- deposito marino (argille stratificate e argille in banchi sabbiosi) di età pliocenica;
- sedimenti lacustri dell'Elsa (elementi calcarei in matrice sabbiosa) del Messiniano superiore;
- serie salmastra calcareo-gessifera (Messiniano superiore).

Acqua Arzente (campione n. 4) (Montespertoli) - Tav. top. 113 IV NO
43°37'20" N - 1°24'25" W

È una sorgente tubata nei pressi della località Lungagnana. L'acqua è leggermente acidula e, a detta degli abitanti del luogo, la sua salinità è diminuita dopo la recente costruzione di un bacino artificiale poco a monte. Tale indicazione appare confermata dal confronto tra l'analisi da noi effettuata con una precedente, del 1956, riportata da FRANCALANCI (1959).

Per quanto riguarda la geologia della zona si rimanda a quella dell'Acqua Bolle, precedentemente descritta, che affiora nella stessa area.

Bollori (campione n. 5) (Gambassi) - Tav. top. 113 IV SO
43°31'30" N - 1°29'00" W

Si tratta di una piccola polla di debole portata con forti emanazioni di CO₂ e H₂S ubicata lungo il torrente Casciani. L'acqua era assai torbida per presenza di sospensioni argillose e vi erano depositi circostanti di ossidi metallici.

Le formazioni geologiche affioranti nella zona appartengono ai complessi liguri (MERLA e BORTOLOTTI, 1967) e sono le seguenti:

- flysch di Montaione (strati alternati di arenarie torbiditiche calcarifere e marne) del Cretaceo superiore;
- diabasi (color verde bluastrò, con vene calcitiche e abbondanti sostanze ferrugineose) di età giurassica.

Proprio nel punto di affioramento della sorgente, al contatto tra le due formazioni suddette, CERRINA-FERONI, DECANDIA e MAZZANTI (1968) ipotizzano la presenza di una faglia, mentre BORTOLOTTI e LAZZERI (1964) ritengono che il contatto sia per immersione del flysch sotto il diabase.

Acqua Citra (detta anche Acqua Acidula) (campione n. 6) (Montaione)

Tav. top. 112 I SE - 43°32'53" N - 1°30'56" W

Nei pressi della fattoria Ostignano si trova una vecchia e piccola costruzione seminterrata dentro la quale sgorga un'acqua fresca ed acidula.

Non si hanno notizie di precedenti analisi.

In quest'area sono presenti le seguenti formazioni:

- argille con lenti di gesso e salgemma, comprendenti sabbie e conglomerati (Messiniano);
- flysch di Montaione (complesso alloctono del Cretaceo superiore).

Acqua Rossa Acida (campione n. 7) (Iano) - Tav. top. 112 I SE

43°30'35" N - 1°34'30" W

Consiste in un piccolissimo rivoletto che fuoriesce da una cava di anagenite circa 100 metri dopo la conosciuta sorgente « Acqua Rossa », sulla strada da Iano a Villamagna.

Dal punto di vista geologico la zona consiste in una piega rovesciata con al nucleo la formazione degli « scisti psammitici e pelitici » (Carbonifero), ai due lati la formazione del « verrucano » e più esternamente la formazione evaporitica triasica. Una fase tettonica successiva ha determinato l'horst di Iano (CORTESE, 1931).

Pozzaie (campione n. 8) (Iano) - Tav. top. 112 II NE

43°29'22" N - 1°34'22" W

Il località Casale Torricchi si trova quest'acqua solforosa costituita da una grossa polla con presenza di gas liberi (CO_2 e H_2S).

Le formazioni geologiche affioranti nella zona sono:

- formazione basale (rappresentata da conglomerati, sabbie, lenti di calcari detritico-organogeni) (Pliocene);
- complesso ofiolitico ligure sovrapposto al calcare cavernoso (Giurassico);
- « scisti psammitici e pelitici » (Carbonifero).

In una zona limitrofa (lungo la linea di frattura Iano-Bagni di Mommiella) fuoriescono le più studiate sorgenti calde, anch'esse ricche di gas solfidrici, proprio nei punti di contatto per faglia tra le formazioni neoautoctone e le rocce che ne costituiscono il substrato (MAZZANTI, 1961).

Terme di Firenze (campioni n. 9, 10, 11 e 12) (Firenze) - Tav. top. 106 II SO

È un complesso di due sorgenti e due pozzi all'interno di uno stabilimento idropinico al quale si accede dalla via Cassia.

- Pozzo A: si trova sul lato destro della strada interna di accesso alla casa di cura. L'acqua viene portata a giorno da una pompa elettrica (campione n. 9).
- Sorgente Cassia Antica: sgorga sotto una specie di tempietto in stile neoclassico posto sul lato destro della strada interna, 50 metri dopo il cancello di ingresso. Il flusso dell'acqua è regolato da un rubinetto (campione n. 10).
- Sorgente Fonte Celeste: si trova dentro una nicchia scavata dentro la roccia,

situata a pochi metri dal cancello d'ingresso alle Terme, pochi metri dietro al ristorante (campione n.11).

- Pozzo B: si trova nelle cantine dell'edificio principale delle Terme. L'acqua viene emunta da una pompa elettrica ed è avvertibile odore di H_2S (campione n. 12).

Geologicamente la zona è interessata da una fitta serie di faglie e vi affiorano le formazioni in serie Toscana (MERLA, BORTOLOTTI e PASSERINI, 1967):

- marne di S. Polo (colore grigio-giallastro a frattura scagliosa) (Mio-Oligocene);
- macigno del Chianti: flysch torbiditico contenente livelli di accumulo per frana sottomarina (olistostromi) di calcari marnosi in matrice argillosa (Oligocene).

Metodi analitici

All'atto del campionamento sono state effettuate sul terreno le misure di temperatura, pH, conducibilità, calcio e specie carbonatiche. Per i campioni n. 5 e 7 è stata prelevata anche un'aliquota acidificata (pH 1) per il dosaggio di Fe e Mn.

In laboratorio sono state fatte, oltre all'analisi fondamentale, le determinazioni di Sr, H_3BO_3 , F, SiO_2 , Li, Rb, Br e nei campioni acidi, anche Fe e Mn.

I metodi adottati sono quelli abitualmente usati presso il nostro Istituto, cioè:

HCO_3	titolazione acidimetrica con HCl e metilarancio come indicatore.
CO_3	titolazione acidimetrica con HCl e fenolftaleina come indicatore.
Cl	titolazione argentometrica di ritorno secondo Volhard.
SO_4	titolazione complessometrica con EDTA, previo passaggio a resine scambiatrici e aggiunta di $BaCl_2$.
Ca (terreno)	titolazione complessometrica con EDTA e calceina come indicatore.
Ca (lab.)	spettrofotometria di assorbimento atomico (AAS), campioni al 5 % HCl e 500 ppm di Sr.
Mg	AAS (campioni al 5 % HCl e 500 ppm Sr).
Na	AAS (FISHMAN, 1966).
K	AAS (FISHMAN, 1966).
Li	AAS (FISHMAN, 1966).
Mn	AAS (FISHMAN, 1966).
Fe	AAS.
Rb	AAS (campioni con 0,5 % La e 0,25 % K).
Sr	AAS (campioni con 1 % La e 5 % HCl - metodo delle aggiunte).
F	colorimetria con alizarin-complessone (GREENHALGH e RILEY, 1961).
Br	titolazione volumetrica con tiosolfato (BEHNE, 1953).
H_3BO_3	colorimetria con curcumina (PICCARDI-BARBOLANI, 1973).
SiO_2	colorimetria con molibdato ammonico.

Analisi dei risultati

I dati analitici relativi alle determinazioni fatte sulle acque in oggetto sono riportati nella tabella 1.

Dall'esame, dunque, dei dati analitici e del diagramma quadrato di Langelier-Ludwig (fig. 2) si evidenzia in modo abbastanza netto come le acque delle

TABELLA[®] 1
Composizione chimica delle sorgenti esaminate

Costituenti	Campione											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
T (°C)	18	18	22	16	22	15	16	20	17	17	16	17
pH	8,7	6,3	6,2	6,4	5,2	6,3	2,9	6,2	8,1	8,1	7,7	8,5
conduttività mΩ ⁻¹ cm ⁻¹	2,6	4,4	2,3	1,7	2,6	5,2	0,79	4	2,7	2,6	2,9	3
Ca	0,25	15	18	14	26	11	1,4	46	0,46	0,65	1,7	0,5
Mg	2,1	30	12	6,6	9,6	8,2	1,5	22	0,09	0,13	0,31	0,1
Na	29	11	2,7	2,6	1,7	53	0,97	3,4	28	26	26	30
K	0,15	0,1	0,07	0,05	0,09	0,52	0,064	0,31	0,11	0,1	0,1	0,1
HCO ₃		44	28	16		51		37	5,4	5,8	4,5	4,7
HCO ₃ + CO ₃	19											
SO ₄	4,1	0,19	0,82	6,2	38	0,1	4,5	32	0,06	0,09	0,08	0,08
Cl	6,9	16	2,6	1,4	1,3	22	0,9	2	25	24	25	28
Li	0,004	0,0087		0,0043	0,0072	0,2		0,027	0,072	0,068	0,068	0,078
Rb	0,0002	0,0002		0,0002	0,0004	0,0005	0,0002	0,0006	0,0003	0,0002	0,0005	0,0003
Sr	0,022	0,06	0,06	0,064	0,066	0,82	0,03	0,38	0,04	0,044	0,046	0,05
F	0,03		0,001	0,003	0,001	0,01	0,002	0,028	0,17	0,16	0,17	0,15
Br					0,008		0,037	0,003	0,019	0,018	0,018	0,02
H ₃ BO ₃	0,035	0,013		0,014	0,014	0,26		0,04	0,71	0,4	0,6	0,75
SiO ₂	0,04	0,67	0,35	0,79	0,81	0,38	0,22	0,87	0,19	0,27	0,29	0,19
Salinità totale (mg/l)	2314,2	4360,7	2441,7	1804,5	2919,7	5526,2	396,4	3824,9	1950,1	1876,9	1868,2	2049,2
Fe (mg/l)					210		59					
Mn (mg/l)					95		0,13					

I costituenti sono riportati in milliequivalenti per litro, eccetto H₃BO₃ ed SiO₂ che sono in millimoli per litro.

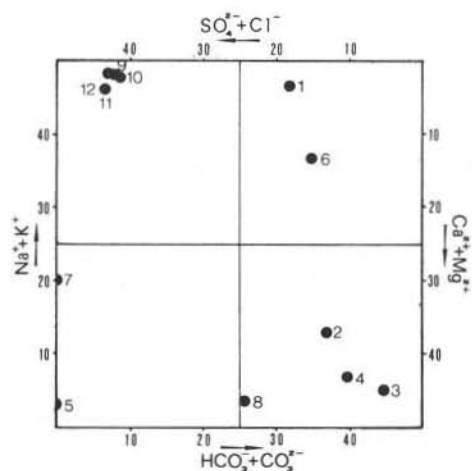


Fig. 2. — Diagramma quadrato di Langelier-Ludwig.

Terme di Firenze costituiscano un gruppo omogeneo, il cui carattere dominante è quello clorurato-alcalino. Inoltre la presenza in queste acque di contenuti relativamente alti (proporzionalmente maggiori che nell'acqua di mare) di litio, bromo e boro (elementi minori che precipitano nelle fasi finali del processo evaporitico unitamente ai cloruri) fa pensare al possibile dilavamento di lenti di salgemma. Questa ipotesi può essere avvalorata dalla presenza di formazioni evaporitiche di età triassica della serie Toscana che probabilmente sono in successione stratigrafica nel sottosuolo delle Terme di Firenze e che spesso contengono lenti di salgemma.

Apparentemente strana è la differenza di chimismo tra i campioni n. 1, 2 e 3 dell'Acqua Bolle tutti prelevati in un'area di pochi metri.

Le acque 2 e 3 hanno una composizione di tipo bicarbonato-alcantino-terroso e, com'è noto, le acque di questo tipo sono caratterizzate da perdita di CO_2 e generalmente dilavano formazioni carbonatiche o anidritico-carbonatiche. Le emanazioni di CO_2 evidenti in questi due pozzi possono confermare questo fatto. Il pozzo n. 1, invece, che non presenta gas liberi, ha un chimismo di tipo bicarbonato-alcantino giustificabile teoricamente almeno mediante tre diversi tipi di processi genetici. Si potrebbe infatti ipotizzare sia un dilavamento di depositi continentali di tipo desertico (ma la situazione geologica della Toscana lo esclude), sia un processo « metamorfico » (CHILINGARIAN e RIEKE III, 1969) (anche questo poco probabile per il basso tenore di boro e silice), sia, infine, un processo di scambio ionico con le argille e sostituzione quindi per effetto membrana degli ioni alcantino-terrosi con gli ioni monovalenti alcalini. Quest'ultima ipotesi ci sembra la più probabile, in considerazione della massiccia presenza nell'area in questione di argille plioceniche ed inoltre la maggior profondità a cui attinge il pozzo n. 1 potrebbe giustificare l'arricchimento in solfati rispetto agli altri due campioni, data la presenza di gessi della serie lacustre alla base delle argille.

L'Acqua Arzente (n. 4), oltre, come già detto in precedenza, ad avere diminuito la sua salinità totale in questi ultimi anni di circa il 15 %, è caratterizzata da una composizione di tipo bicarbonato-alcantino-terroso simile a quelle riscontrate per i campioni n. 2 e 3, per cui si possono far valere le stesse considerazioni genetiche ipotizzate per quest'ultima.

Il gruppo di appartenenza del campione dei Bollori (n. 5) è quello delle acque solfato-alcantino-terrose, con prevalenza di solfato di calcio, determinato con ogni probabilità dal dilavamento di rocce evaporitiche. L'ubicazione della sorgente, al contatto fra due formazioni come il flysch di Montaione e il diabase, giustificerebbe la presenza in soluzione di metalli quali il ferro e il manganese. Per quanto riguarda, inoltre, l'alto rapporto Br/Cl giova ricordare che l'arricchimento di bromo nelle acque può avvenire, oltre che da formazioni evaporitiche, anche dal dilavamento di formazioni argillose, come è evidente nel nostro caso.

L'Acqua Citra (campione n. 6) appartiene al gruppo bicarbonato-alcantino, ha salinità totale di oltre 5 g/l e potrebbe essere geneticamente riconducibile all'ipotesi fatta per l'Acqua Bolle n. 1; tuttavia l'arricchimento relativo di boro, litio e stronzio e la presenza di CO_2 non permettono di escludere l'ipotesi di un'origine « metamorfica » di quest'acqua.

Il campione Acqua Rossa Acida (n. 7) ha presentato all'atto del campionamento un pH significativamente basso, pari a 2,9. Questa particolarità verrebbe conferita dall'alterazione di solfuri, osservabili nelle fessurazioni della roccia circostante.

L'acidità dell'acqua rende possibile ai metalli dilavati nell'attraversamento degli scisti psammitici di rimanere in soluzione in quantità relativamente alte.

Considerando la situazione geologica locale, in particolar modo il rovesciamento della serie, si giustificerebbe l'origine del tipo di salinità di quest'acqua dal dilavamento della sottostante formazione anidritica.

Anche in questo caso valgono le considerazioni fatte per il bromo a proposito del campione dei Bollori.

Il campione delle Pozzaie (n. 8), associato a forti emanazioni di H_2S , rivela una concentrazione circa equivalente di bicarbonati e solfati, oltre ad una forte quantità di stronzio. Questo elemento è di solito correlato col calcio a causa della sua parziale sostituzione nei minerali (preferibilmente solfati) di calcio.

La zona di venuta alla luce di quest'acqua è caratterizzata dalla presenza di formazioni evaporitiche triassiche (calcare cavernoso e formazione anidritica).

Conclusioni

Questa nota, come precedentemente accennato, ha come scopo principale quello di fornire dei dati geochimici su alcune sorgenti della provincia di Firenze non ancora analizzate o di cui non esistevano analisi chimiche recenti, e subordinatamente darne, se possibile, un'interpretazione genetica.

I risultati conseguiti permettono di rilevare come il chimismo rifletta tutti e quattro i tipi composizionali principali precedentemente individuati nelle sorgenti minerali e termominerali della Toscana (BENCINI, DUCHI e MARTINI, 1977). Infatti si evidenziano: acque clorurato-alcaline di chiara origine evaporitica come le Terme di Firenze (campioni 9, 10, 11 e 12); acque bicarbonato-alcantino-terrose originate dal dilavamento di formazioni carbonatiche (campioni 2, 3 e 4); acque solfato-alcantino-terrose da mettere in relazione con formazioni anidritiche triassiche o con alterazione di solfuri (campioni 5, 7 e 8); infine acque bicarbonato-alcaline (campioni 1 e 6) di più incerta interpretazione genetica, che a noi sembra possano essere messe in relazione o con un processo di scambio ionico con argille (e sostituzione per effetto membrana degli ioni alcantino-terrosi con ioni monovalenti), o con un processo « metamorfico ». La genesi di queste acque non è sempre univocamente individuabile, in quanto il loro chimismo può essere contemporaneamente influenzato da situazioni geologiche regionali e da quelle più variabili di geologia locale.

Ringraziamenti. — Si ringrazia il prof. REMO CARACRISTI, direttore delle Terme di Firenze, per la collaborazione offerta nel corso del campionamento.

BIBLIOGRAFIA

- BEHNE W. (1953) - *Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom*. Geochim. Cosmochim. Acta, 3, 186-215.
BENCINI A. (1977) - *Il dosaggio dei costituenti maggiori nelle acque a bassa salinità*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 33 (1), 63-72.
BENCINI A., DUCHI V., MARTINI M. (1977) - *Geochemistry of thermal springs of Tuscany*. Chem. Geol., 19, 229-252.
BORTOLOTTI V., LAZZERI L. (1964) - *Sulle giaciture ofiolitiche delle zone di Gambassi e l'Impruneta*. Boll. Serv. Geol. Ital., 85, 11-22.

- CERRINA FERONI A., DECANDIA F. A., MAZZANTI R. (1968) - *Stratigrafia delle formazioni alloctone della Toscana Marittima; nuove osservazioni sul flysch di Montaione*. Boll. Soc. Geol. Ital., 87 (3), 523-531.
- CHILINGARIAN G. V., RIEKE III H. H. (1969) - *Some chemical alterations of subsurface waters during diagenesis*. Chem. Geol., 4, 235-252.
- CORTESE E. (1931) - *Due particolarità geologiche presso Iano*. Boll. Soc. Geol. Ital., 50, 46-48.
- DALL'AGLIO M., TONANI F. (1960) - *Analisi chimica delle acque naturali come mezzo d'indagine geochimica*. Studi Ric. Div. Geomin. CNRN, III, 329-348.
- DALLAN L., RAGGI G., SQUARCI P., TAFFI L., TREVISAN L. (1969) - *Note illustrative della carta geologica d'Italia (scala 1 : 100.000), foglio 112 (Volterra)*. Serv. Geol. d'It.
- DALLAN L., NARDI R. (1974) - *Schema stratigrafico e strutturale dell'Appennino settentrionale*. Mem. Acc. Lunig. di Sc., vol. 42.
- FISHMAN M. J., DOWNS S. C. (1966) - *Methods for analysis of selected metals in water by atomic absorption*. U.S. Geological Survey Water Supply, paper 1540 C.
- FRANCALANCI G. P. (1959) - *Contributo per la conoscenza delle manifestazioni idrotermali della Toscana*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., ser. A, 65, 372-432.
- GHELARDONI R., GIANNINI E., NARDI R. (1968) - *Ricostruzione paleogeografica dei bacini neogenici e quaternari nella bassa parte dell'Arno, sulla base dei sondaggi e dei rilievi sismici*. Mem. Soc. Geol. Ital., 7 (1), 91-106.
- GIANNINI E., LAZZAROTTO A., STEFANI G. (1970) - *Studio strutturale del tetto del basamento filladico quarzítico (verrucano) nella Toscana a sud dell'Arno*. Rend. Soc. Geol. Ital., 9, 435-449.
- GREENHALGH M., RILEY J. B. (1961) - *Determination of fluorides in natural waters with particular reference to sea water*. An. Chim. Acta, 25, 179-188.
- MERLA G., BORTOLOTTI V., PASSERINI P. (1967) - *Note illustrative della carta geologica d'Italia scala 1 : 100.000, foglio 106 (Firenze)*. Serv. Geol. d'It.
- MERLA G., BORTOLOTTI V. (1967) - *Note illustrative della carta geologica d'Italia scala 1 : 100.000, foglio 113 (Castelfiorentino)*. Serv. Geol. d'It.
- PICCARDI BARBOLANI E. (1973) - *Osservazioni su un metodo per la determinazione del boro nelle acque*. Rass. chim., 1, 11-15.
- TREVISAN L. (1951) - *Nuova ipotesi sull'origine della termalità di alcune sorgenti della Toscana*. L'Industria Mineraria, 2 (2), 41-42.
- TREVISAN L. (1951) - *Sul complesso sedimentario del miocene superiore e pliocene della Val di Cecina e sui movimenti tettonici tardivi in rapporto ai giacimenti di lignite e di salgemma*. Boll. Soc. Geol. Ital., 70 (1), 65-78.