## ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

### CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

MARINO MARTINI

## Studio del ciclo annuale della composizione delle acque di Montecatini Terme (Pistoia) e sua interpretazione

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.6, p. 783–800. Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\_1968\_8\_44\_6\_783\_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

Articolo digitalizzato nel quadro del programma bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica) SIMAI & UMI http://www.bdim.eu/

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Accademia Nazionale dei Lincei, 1968.

Geochimica. — Studio del ciclo annuale della composizione delle acque di Montecatini Terme (Pistoia) e sua interpretazione <sup>(\*)</sup>. Nota di MARINO MARTINI, presentata <sup>(\*\*)</sup> dal Socio G. CAROBBI.

SUMMARY. — Variations of compositions of Montecatini Terme waters during an annual cycle are studied.

The waters are originated by a mixture of a deeper component, which flows through evaporitic layers and a superior one, fed by a superficial circulation.

The composition of waters is constant for every constituent except  $SO_4^{2-}$ ; this variation is attributed to different leakage grade of evaporitic layers; a metamorphic process with ionic exchange between Ca of clays and Na of waters and viceversa is taken into consideration.

The variations in the water supply of the springs is attributed to fluctuations of the deeper supply.

The source basin of both hydrologic components is essentially provided by the pervious formations of the zone.

Proseguendo lo studio delle acque di Montecatini Terme dal punto di vista geochimico, secondo i criteri esposti in una Nota precedente [3], si sono ripetuti prelevamenti di campioni delle sorgenti e relative analisi lungo l'arco di un intero anno, con frequenza mensile, per poter controllare più direttamente ed in dettaglio le eventuali fluttuazioni di composizione delle acque in relazione alle variazioni stagionali; si sono prese in considerazione anche le variazioni locali di piovosità e le variazioni di portata delle varie sorgenti.

Situate sul bordo di una piega faglia che interessa i lati S e SO del nucleo calcareo diasprino delle Panteraie, le manifestazioni termominerali di Montecatini sono interpretate dal Canavari [1] come originate da acque piovane infiltratesi in profondità, mineralizzatesi al contatto con formazioni evaporitiche e risalite per artesianismo; la temperatura sarebbe dovuta al gradiente geotermico.

Carobbi e Cipriani [2] considerano le acque delle sorgenti come acque marine fossili diluite con acque vadose.

Trevisan formulò l'ipotesi che fossero il risultato di un miscuglio di un'acqua profonda con un'acqua superficiale; l'acqua profonda potrebbe provenire da aree di assorbimento di acque meteoriche distanti dalle sorgenti (Val di Lima, circa 20 Km a NE), oppure anche più prossime, come gli affioramenti di macigno a N di Montecatini, notevolmente fratturato.

Nella Nota precedente, considerando la composizione chimica dell'acqua della sorgente Leopoldina, dalla quale tutte le altre acque appaiono chiaramente essere derivate per diluizione più o meno accentuata, era apparso assai probabile che si trattasse di una « brine » secondaria (acqua di circolazione profonda che ha sciolto i prodotti di deposizione di una « brine » vera e propria) diluita da un'acqua subsuperficiale.

(\*) Lavoro eseguito nel Centro di Geochimica e Mineralogia del CNR presso l'istituto di mineralogia, petrografia e geochimica dell'Università di Firenze.

(\*\*) Nella seduta dell'8 Giugno 1968.

[208]

#### Precipitazioni e portata delle sorgenti.

I prelevamenti dei campioni di acqua sono stati effettuati negli anni 1965 e 1966, e precisamente:

npione	Ι	prelevato	il	26	Febbraio 1965
	Π			31	Marzo
	III			29	Aprile
	IV			3	Giugno
	$\mathbf{V}$			I	Luglio
	VI			10	Agosto
	VII			7	Settembre
Į	/III			6	Ottobre
	IΧ			3	Novembre
	Х			3	Dicembre
	XI			28	Dicembre
	XII			I	Febbraio 1966
X				28	Febbraio
N X	VII /III IX X XI XII XII			7 6 3 28 1 28	Settembre Ottobre Novembre Dicembre Dicembre Febbraio 1966 Febbraio

Consideriamo in primo luogo i dati che più comunemente vengono studiati in funzione del tempo: l'andamento delle precipitazioni e le variazioni di portata delle sorgenti. Per maggiore sicurezza, sebbene non faccia grande



784

differenza, si sono considerate le precipitazioni in un bacino imbrifero corrispondente pressappoco alla zona di Montecatini.

In fig. 1 è riportato il grafico corrispondente alla portata complessiva delle manifestazioni termali, da cui possiamo desumere un andamento simile dei due fenomeni, con uno sfasamento fra le variazioni delle precipitazioni e delle portate di circa 2 mesi.

Come già accennato in una Nota precedente [3], le acque di Montecatini sarebbero da considerarsi come il prodotto del miscuglio di un'acqua profonda ed un'acqua freatica più superficiale: l'acqua della sorgente Leopoldina sarebbe la più vicina, per composizione, alla componente profonda, e potrebbe essere considerata come l'acqua « madre » rispetto alle altre sorgenti che ne derivano per diluizione da parte dell'acqua superficiale.



Cercando di stabilire un rapporto fra le precipitazioni e la portata della componente profonda converrebbe quindi considerare, in luogo della portata complessiva delle sorgenti, quella della sola sorgente Leopoldina.

Sfortunatamente però proprio l'erogazione di questa sorgente è stata artificialmente regolata; possiamo tentare il confronto diretto, ma solo per il periodo di tempo in cui non era soggetta a regolazione.

In fig. 2 è riportato il diagramma relativo agli anni 1952 e 1953; lo sfasamento delle variazioni di piovosità e di portata era allora intorno ai 5 mesi.

Tuttavia, il comportamento della sola sorgente Leopoldina, libera, si rivela pressoché identico a quello globale. È quindi lecito supporre che anche attualmente le misure della portata complessiva rappresentino abbastanza bene anche le variazioni di portata della sorgente Leopoldina.

Trevisan [6] ammette che il nucleo mesozoico delle Panteraie sia sufficiente per spiegare l'alimentazione ad opera di acque meteoriche della componente di origine superficiale, mentre lascia indeterminato il problema dell'alimentazione della probabile componente costituita dall'acqua profonda. Lo sfasamento apprezzato fra piovosità e portata dà quindi qualche indicazione sulla distanza delle sorgenti dalle possibili aree di assorbimento.

La velocità di percolazione dell'acqua nelle ghiaie (materiale estremamente permeabile) è risultata sperimentalmente di circa 20 m al giorno [5]. Pur attribuendo alle rocce che costituiscono la via di alimentazione una permeabilità dell'ordine di quella delle ghiaie, e ammettendo che la risalita per termoartesianismo avvenga con velocità relativamente grande, il percorso che le acque meteoriche possono compiere in circa 5 mesi non supera i 3000 metri. Restano perciò escluse aree lontane, almeno per quanto riguarda il contributo principale, tanto più se si accetta la possibilità che siano formazioni poco permeabili in piccolo, come il macigno, ad alimentare in un modo o nell'altro il sistema, tenendo conto anche dell'ampiezza dell'affioramento.

#### Analisi dei campioni.

I metodi d'analisi sono quelli già richiamati in [3]. In particolare, il pH ed i bicarbonati sono stati determinati sul posto, ed in ogni caso per quanto concerne calcio, magnesio, solfati, l'analisi è stata completata entro sei, sette giorni al massimo dopo il prelievo, ed in genere anche prima.



Nella Tabella I e nelle figg. 3–9 sono riportati i risultati delle analisi effettuate.

TABELLA I.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
TETTUCCIO													
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	78 1,7 15 3,3 6,8 91 7,6 0,05 0,18 0,22	82 1,9 15 3,4 6,7 82 8,4 0,06 0,19 0,27	82 I,7 I5 3,5 6,5 90 I0 0,05 0,18 0,22	81 1,8 15 3,4 6,8 95 7,0 0,05 0,18 0,22	77 1,7 16 3,5 6,8 94 7,8 0,06 0,16 0,29	75 1,7 15 4,2 6,6 86 8,6 0,05 0,20 0,20	73 1,7 15 3,6 6,5 88 6,4 0,05 0,17 0,19	81 1,8 15 4,0 6,7 84 6,3 0,05 0,16 0,21	70 1,9 15 3,9 6,6 85 5,8 0,05 0,17 0,20	73 1,6 14 4,6 6,8 89 4,5 0,05 0,16 0,21	75 1,8 13 3,7 6,5 88 3,7 0,05 0,16 0,33	78 1,7 15 4,0 7,0 88 5,9 0,05 0,17 0,23	87 1,5 3,9 6,8 87 10 0,05 0,17 0,23
REGINA													
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	150 2,9 22 7,2 8,0 140 13 0,07 0,32 0,25	150 3,2 23 6,8 8,4 170 17 0,07 0,32 0,27	140 2,9 23 6,9 8,5 160 17 0,06 0,29 0,23	150 3,0 23 6,9 7,9 170 17 0,07 0,32 0,24	140 3,0 23 6,9 8,5 160 15 0,07 0,32 0,35	130 2,8 23 7,4 8,3 160 12 0,07 0,34 0,23	130 2,8 24 6,4 8,2 160 13 0,07 0,29 0,23	140 2,8 23 7,0 8,2 160 13 0,07 0,28 0,25	130 3,0 23 7,1 8,2 170 12 0,07 0,29 0,23	130 2,7 24 7,0 8,5 150 11 0,07 0,28 0,24	140 3,3 23 7,5 8,4 160 8,9 0,06 0,31 0,25	140 2,6 24 7,4 8,5 170 14 0,07 0,31 0,26	170 2,7 25 7,5 8,6 160 16 0,07 0,27
					TOF	RET	ГA						
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	130 2,7 17 5,0 8,1 140 15 0,10 0,30 0,25	120 2,6 17 4,3 8,4 110 16 0,11 0,31 0,23	120 2,6 17 4,4 7,7 140 15 0,10 0,28 0,25	120 2,7 17 4,3 8,5 130 19 0,09 0,30 0,29	120 2,6 17 4,6 8,5 130 14 0,10 0,31 0,27	120 2,5 17 4,8 8,3 130 14 0,09 0,30 0,23	120 2,4 17 4,7 8,0 130 10 0,10 0,28 0,23	120 2,5 17 4,6 8,1 130 12 0,09 0,28 0,27	120 2,6 17 5,3 8,0 120 10 0,10 0,26 0,24	110 2,4 17 5,3 8,1 130 8,4 0,09 0,26 0,25	120 2,8 16 5,5 8,2 130 8,0 0,09 0,28 0,27	110 2,1 17 5,3 8,8 130 12 0,08 0,30 0,26	120 2,5 17 4,7 8,8 130 15 0,09 0,25 0,25
RINFRESCO													
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	45 1,0 2,4 5,8 52 4,1 0,05 0,11 0,22	44 1,2 10 1,3 5,7 49 4,1 0,05 0,12 0,22	47 1,2 10 1,4 5,8 54 5,6 0,04 0,10 0,20	46 1,3 11 1,3 5,7 53 3,4 0,05 0,12 0,19	44 1,0 2,1 5,8 54 2,6 0,05 0,10 0,24	45 1,1 10 2,4 5,6 53 2,8 0,05 0,11 0,19	46 1,1 11 2,4 5,5 52 2,2 0,05 0,10 0,23	47 1,1 11 2,4 5,6 52 3,1 0,05 0,11 0,27	42 1,2 10 3,1 5,9 53 2,6 0,05 0,10 0,24	41 1,2 11 2,1 5,9 53 2,2 0,05 0,11 0,25	51 1,2 10 2,9 5,6 56 2,6 0,04 0,11 0,22	46 1,0 11 2,4 5,5 53 4,8 0,04 0,11 0,19	45 1,1 10 2,6 5,8 53 5,5 0,05 0,11 0,22

	-	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	x	XI	XII	XIII
							:				. 1			
						LEOF	POLDI	NA						
Na K Ca Mg HCO <sub>3</sub> Cl SO <sub>4</sub> F H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	270 5,9 40 14 11 280 30 0,12 0,62 0,34	250 6,8 39 11 11 290 31 0,11 0,64 0,37	260 6,2 39 12 13 300 32 0,11 0,57 0,33	280 5,5 39 12 11 320 28 0,12 0,64 0,30	250 5,8 43 12 11 300 26 0,12 0,62 0,31	260 4,3 39 13 11 310 22 0,11 0,58 0,32	260 4,4 40 12 11 290 25 0,12 0,54 0,32	260 5,8 40 13 11 300 24 0,10 0,53 0,35	260 5,5 40 12 11 300 21 0,10 0,53 0,31	271 5,5 40 12 11 290 17 0,10 0,59 0,31	250 6,1 39 13 11 290 222 0,12 0,56 0,36	270 5,3 39 13 11 310 26 0,11 0,59 0,36	280 5,3 30 12 11 290 28 0,11 0,52 0,33
						AN	GELC	) (						
Na K Ca Mg HCO <sub>3</sub> Cl SO <sub>4</sub> F H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>		160 3,6 18 5,7 8,4 160 15 0,12 0,40 0,30	150 3,5 18 5,0 8,7 150 16 0,12 0,39 0,32	140 3,4 19 4,9 8,8 160 17 0,11 0,41 0,27	150 3,4 19 4,5 8,7 140 16 0,11 0,39 0,31	140 3,3 20 4,3 7,2 160 15 0,12 0,40 0,31	140 3,1 19 5,5 8,9 160 14 0,12 0,38 0,32	140 3,1 19 5,2 9,9 150 14 0,11 0,36 0,27	140 3,1 19 5,8 8,9 160 11 0,12 0,34 0,33	140 3,3 18 5,9 8,8 150 7,5 0,11 0,35 0,30	140 3,2 18 5,8 8,7 150 7,6 0,10 0,37 0,27	140 3,5 18 5,5 8,5 150 8,4 0,13 0,37 0,29	130 2,8 18 5,9 9,3 140 15 0,12 0,37 0,31	160 3,0 18 5,8 9,1 150 17 0,1 0,3 0,3
						GI	ULIA							
Na K . Mg . HCO <sub>3</sub> Cl . SO <sub>4</sub> F . H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>		55 1,5 11 3,0 6,1 67 5,1 0,06 0,12 0,23	56 1,3 11 3,0 5,9 61 3,4 0,06 0,15 0,23	56 1,4 11 2,7 5,8 61 3,8 0,06 0,12 0,19	56 1,3 11 2,4 5,9 61 4,1 0,05 0,13 0,21	55 1,6 13 1,7 6,0 67 3,1 0,06 0,15 0,17	55 1,2 12 3,0 5,9 62 3,3 0,06 0,13 0,15	52 1,3 12 2,4 5,6 61 2,2 0,06 0,13 0,17	55 1,2 12 3,0 5,8 63 2,3 0,05 0,13 0,22	53 1,3 12 3,1 5,8 63 1,9 0,06 0,13 0,20	54 1,4 12 3,3 5,8 65 2,5 0,05 0,12 0,20	53 1,4 12 3,4 5,9 69 2,2 0,05 0,13 0,22	54 1,2 2,8 5,7 62 3,4 0,06 0,13 0,21	52 1,6 16 3,0 5,9 61 6,7 0,00 0,12 0,22
Le	e compo	sizioni son	o espress	e in mill	iequival	enti per	litro; il c	ontenuto	o di H₃B	O3 e SiO	3 è espre	sso in m	illimoli j	per litro

#### Segue: TABELLA I.

#### Studio delle variazioni di composizione.

L'osservazione dei diagramma composizione-tempo mostra che durante il corso dell'anno non si hanno variazioni significative nel contenuto dei costituenti chimici delle acque, tranne che per lo ione  $SO_4^{2-}$ .

La concentrazione di solfati subisce infatti variazioni relative considerevoli, con un massimo in primavera ed un minimo in autunno. Il confronto del comportamento delle acque delle varie sorgenti conferma [3] che i tenori dei diversi costituenti delle varie acque sono strettamente correlati, come conseguenza di un processo di miscuglio tra due componenti idrologiche. L'acqua Leopoldina è la più salata, e probabilmente quindi la più vicina chimicamente alla componente profonda, diluita poi da acque subsuperficiali prima di venire a giorno nelle varie sorgenti.



Lo studio geochimico delle acque di Montecatini, a parte questo semplice processo di miscuglio, si riduce quindi in gran parte allo studio dell'acqua della sorgente Leopoldina.

I dati acquisiti con le analisi sistematiche durante il corso di un intero anno confermano le caratteristiche chimiche fondamentali delle sostanzedisciolte già note. Le variazioni temporali osservate, cioè essenzialmente le variazioni di tenore di solfati, consentono anche di approfondire alcune questioni relative alla loro genesi.

56. — RENDICONTI 1968, Vol. XLIV, fasc. 6.

Esaminiamo più da vicino la variazione del tenore di ioni  $SO_4^{2-}$ .

La sua ampiezza supera nettamente gli errori analitici da aspettarsi con le tecniche usate. D'altra parte il fatto che, come mostra la fig. 10, la variazione sia strettamente correlata alla portata, è in favore del fatto che si tratti di un processo reale. Mettendo insieme le due cose, ritengo si possa



accettare questa conclusione, tanto più che durante il lavoro ho preso ogni possibile precauzione per evitare gli effetti di «rilassamento » delle condizioni di lavoro, che possono, in serie di misure prese durante lunghi periodi di tempo, essere causa di errori sistematici assai difficili da scoprire.



Il solfato della sorgente Leopoldina deriva senza dubbio dalla dissoluzione di rocce della serie evaporitica contenenti anidrite, non affiorante nella zona, ma abbastanza facilmente estrapolabile dai dati stratigrafici.

La variazione del contenuto di SO<sub>4</sub> indica quindi un maggiore o minore grado di dissoluzione del solfato calcico.

La correlazione positiva dell'aumento di SO<sub>4</sub> con la portata fa supporre che quando la portata aumenta (presumibilmente in seguito all'aumento del livello idrostatico nelle aree di alimentazione) si accentua il contributo del dilavamento di orizzonti in cui la componente anidritica sarebbe maggiore; e viceversa, quando il flusso è minore, fermo restando il tenore di cloruro



sodico. Il ritrovamento di lenti di cloruro sodico entro la formazione anidritica, e l'andamento della serie, suggeriscono una regolare successione dell'anidrite regressiva, del cloruro sodico e dell'anidrite trasgressiva.

Tanto per fissare le idee si può delineare il seguente modello del processo di dissoluzione.



Il tenore di cloruro sodico, essendo costante e ben lontano dalla saturazione, esclude il miscuglio tra acque salate e non salate, e parla per la dissoluzione del salgemma disperso in una roccia le cui porosità aperte e/o fratture presentano superfici rinnovate con velocità proporzionale al flusso d'acqua; questa roccia, abbastanza solubile, può essere l'anidrite. La premessa di questa discussione è che le variazioni di tenore di solfato corrispondono a variazioni nella quantità di solfato di calcio disciolto. Dobbiamo pensare allora ad un modello nel quale, con l'aumento di portata, il flusso di acqua interessa orizzonti più ricchi di anidrite; per esempio, potrebbe trattarsi di orizzonti meno lisciviati perché stagnanti in regime normale.



L'entrata in soluzione di maggiori quantità di solfato calcico deve provocare anche l'aumento di concentrazione dello ione Ca<sup>2+</sup> e quindi alterare l'equilibrio dei carbonati.

Le equazioni che regolano l'equilibrio dei carbonati sono:

(2) 
$$\frac{(H)(HCO_3)}{(H_2CO_3)} = K_1$$

(3) 
$$\frac{(H) (CO_3)}{(HCO_3)} = K_2$$

$$(4) \qquad \qquad (H) (OH) = K_w$$

(5) 
$$(H_2CO_3) + (HCO_3) + (CO_3) = C_{tot}$$

(6)  $(HCO_3) + (CO_3) + (OH) = Me^+ + (H)$ 

(7) (Ca) (CO<sub>3</sub>) = 
$$K_{ps}$$
.

Per soluzioni a temperatura di 33°C e con forza ionica di 0,36, come è il caso dell'acqua Leopoldina, i valori delle costanti sono i seguenti:

$$\begin{split} \mathrm{K}_{0} &= \mathrm{IO}^{-1,47} \\ \mathrm{K}_{1} &= \mathrm{IO}^{-6,01} \\ \mathrm{K}_{2} &= \mathrm{IO}^{-9,96} \\ \mathrm{K}_{ps} &= \mathrm{IO}^{-7,75} \\ \mathrm{K}_{w} &= \mathrm{IO}^{-14} \, . \end{split}$$

Il prodotto di solubilità è qui calcolato come prodotto di concentrazioni, ed i coefficienti di attività vengono opportunamente applicati come correzione della costante  $K_{\rho s}$ .



Me<sup>+</sup> corrisponde ai metalli eccedenti la somma dei cloruri e solfati. Poiché vi è sempre eccedenza di cloruri e solfati rispetto agli altri metalli diversi dal calcio, normalmente Me<sup>+</sup> corrisponde ad una frazione degli ioni calcio presenti, equivalenti ai carbonati (globali); è molto probabile che questo corrisponda anche fisicamente al calcio entrato in soluzione per dissoluzione di CaCO<sub>3</sub>. Esso corrisponde, in ogni modo, al fatto che ci sono Me<sup>+</sup> equivalenti di calcio in grado di reagire con i relativi ioni carbonato.

In fig. 11 sono riportate le curve di pH costante (isopH) in funzione di  $C_{tot}$  (carbonati totali in equivalenti), e di Me<sup>+</sup> (equivalenti di metalli in eccesso di  $Cl^- + SO_4^{2-}$ , o Me<sup>+</sup> per carbonati). Come si è detto, nel caso attuale Me<sup>+</sup> corrisponde tutto a Ca<sup>2+</sup>, che può intervenire nella precipitazione del carbonato. Conoscendo il pH e  $C_{tot}$ , calcolati dalla concentrazione analitica di  $HCO_3^-$  e dal pH, basandoci sulle condizioni di elettroneutralità, possiamo

risalire al valore di Me<sup>+</sup> con maggiore precisione che non direttamente dalla differenza tra equivalenti di cationi ed equivalenti  $Cl + SO_4$ .

Per il campione di acqua Leopoldina in cui si riscontra il minor valore di SO<sub>4</sub>, si ottengono 11,3 millimoli di Ca<sup>2+</sup> per carbonati, mentre la quantità in eccesso su questa corrisponde agli ioni Cl<sup>-</sup> ed SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ed è attribuibile a dissoluzione di CaSO<sub>4</sub> (salvo il possibile effetto di «metamorfismo» di cui parleremo più oltre).

Immaginando che il processo di aumento di  $SO_4^{2-}$  consista nell'addizione successiva di CaSO<sub>4</sub> all'acqua contenente già il bicarbonato, dobbiamo prendere in esame la variazione dell'equilibrio che si verifica nell'acqua Leopoldina per effetto di questa addizione. Infatti l'acqua di questa sorgente nell'ipotesi fatta è costantemente satura rispetto a CaCO<sub>3</sub>, e quindi l'introduzione di successive quantità di Ca provocherà fenomeni di precipitazione con conseguenti nuove condizioni di equilibrio.

In fig. 12 sono riportate le curve di saturazione rispetto a CaCO<sub>3</sub> per varie concentrazioni di H<sup>+</sup>. Il punto A rappresenta l'acqua con minore tenore di solfato, il punto B quella che, per ulteriore dissoluzione di anidrite, contiene la quantità massima di SO<sub>4</sub>.



Fig. 12.

L'acqua rappresentata dal punto B è sovrasatura rispetto a  $CaCO_3$ , e dobbiamo seguire il fenomeno di precipitazione fino al raggiungimento del nuovo equilibrio. Possiamo considerare il sistema acqua-carbonati come chiuso a successive addizioni di carbonati, cioè con  $C_{tot} = costante$ , oppure in presenza di una pressione di  $CO_2$  costante.

I)  $C_{tot} = costante;$  utilizziamo le figg. 13 e 14, che corrispondono alle figg. 11 e 12, in scala più grande. La precipitazione avviene a partire

dal punto B, seguendo la freccia, secondo una retta a 45° e si arresta quando la retta di fig. 13 interseca la linea corrispondente al pH per il quale si ha saturazione, dati i  $C_{tot}$  ed il Ca presenti in quel momento. I  $C_{tot}$  si leggono direttamente sull'ascissa di fig. 13, la (Ca) si calcola dalla diminuzione delle ordinate di fig. 13, e sottraendo lo stesso valore dalle ordinate di fig. 14.

Per piccoli passi successivi, e verificando ad ognuno la saturazione o meno rispetto a CaCO<sub>3</sub>, si raggiunge il punto C di fig. 14. Questa esprime le condizioni del nuovo equilibrio, raggiunto immaginando di addizionare all'acqua che ha la minima (SO<sub>4</sub>) una quantità di Ca<sup>2+</sup> corrispondente alla differenza in solfati rispetto al massimo osservato.



2)  $P_{CO_2} = costante;$  utilizziamo ugualmente le figg. 13 e 14. Si parte ancora dal punto B e si procede per piccoli passi, solo che ad ogni punto di arresto si deve effettuare una traslazione parallela all'asse delle ascisse per dissoluzione di nuovo  $H_2CO_3$ , che sotto costante pressione di  $CO_2$  deve andare a sostituire le specie carbonatiche consumate nella precipitazione di CaCO<sub>3</sub>. Per meglio mostrare il procedimento, ad ogni stadio effettuato e corrispondente ad un tratto diagonale ed uno orizzontale sulla fig. 13, è riportata in fig. 14 un punto. Il punto finale, di nuovo equilibrio, è dato dal punto C'.

È probabile che il processo non sia stato rigorosamente a  $C_{tot}$  costanti o a  $P_{CO_a}$  costante, e quindi sembra lecito assumere che il punto finale del processo debba situarsi fra C e C'.

Confrontando i dati di  $C_{tot}$  e Ca (ottenuti analizzando i campioni con massimo di solfati) con quelli che competono ai punti C e C', risulta che i

valori di  $C_{tot}$  divergono poco fra loro, mentre quelli per (Ca) risultano diversi, e cioè i valori riscontrati sperimentalmente sono inferiori a quelli richiesti da un processo come quello indicato.

Riassumendo, si ottiene che per i valori minimi di SO<sub>4</sub> le acque corrispondenti contengono un po' di Ca in eccesso rispetto a quanto compatibile con il CO<sub>3</sub> e l'SO<sub>4</sub> presenti, per i valori massimi di SO<sub>4</sub> le acque corrispondenti sono in difetto di Ca rispetto a quanto ci si dovrebbe aspettare.



In effetti il processo di formazione dell'acqua Leopoldina è più complesso di quanto ora schematizzato, anche per l'apporto di acque subsuperficiali che possono aver parzialmente modificato il chimismo dell'acqua profonda, ma non si ritiene che quest'ultimo effetto abbia provocato mutamenti sostanziali.

L'eccesso ed il difetto riscontrato nei due termini estremi dell'ipotizzata addizione di CaSO<sub>4</sub>, per quanto riguarda (Ca), non sono equivalenti, ma si può supporre che nel decorso di un intero ciclo annuale che va da un massimo di SO<sub>4</sub> al massimo successivo si abbia grossolanamente equivalenza fra eccesso e difetto di Ca rispetto a quanto giustificato da considerazioni teoriche. Il nostro caso troverebbe quindi una plausibile spiegazione ammettendo un fenomeno di sottrazione di Ca quando la sua concentrazione eccede certi limiti e di sua addizione quando la concentrazione è al di sotto degli stessi limiti.

È ben noto in natura il fenomeno che porta al metamorfismo delle «brines » salate, cioè alla formazione di brines a cloruro di calcio, con spostamento di Ca delle rocce ad opera del Na fortemente concentrato nelle soluzioni che vengono a contatto con le rocce stesse.

Cerchiamo quindi di stabilire se nel caso attuale è possibile un fenomeno del genere, nel senso che nel periodo di minima (Ca) e quindi di massima relativamente (Na) si abbia entrata in soluzione di Ca per Na, e si abbia il fenomeno inverso quando (Ca) diviene massima.

Si può supporre un meccanismo di questo tipo anche se i dati analitici non mostrano variazioni significative di (Na), perché, come detto in precedenza, la grande diversità fra (Ca) e (Na) può mascherare, nelle fluttuazioni dei metodi sperimentali, una variazione di (Na) equivalente ad una pur significativa variazione di (Ca).

Secondo i dati della letteratura [4] si ha in natura la possibilità di scambio fra (Na) e (Ca) con una media di 15 milliequivalenti ogni 100 gr di sostanza. Con  $3,6 \times 10^8$  litri di acqua interessati dal fenomeno (portata complessiva delle sorgenti nei 6 mesi nei quali si abbia scambio di Na per Ca o viceversa) e  $6 \times 10^{-3}$  moli/lt di Ca (quantità massima scambiata) si hanno  $4,4 \times 10^5$  equivalenti di calcio scambiati. La quantità di materiale occorrente, supposto che venga scambiato 1/10 degli ioni scambiabili, è uguale a  $3,0 \times 10^8$  Kg; con densità della roccia di circa 3 e porosità del 10 % si hanno  $10^6$  metri cubi. Supponendo che il materiale scambiatore, banchi argillosi, sia distribuito in una arenaria nell'ordine del 10 % del totale, si ottiene un volume totale di 10<sup>7</sup> metri cubi, necessario per rendere conto del processo di scambio.

Con la portata di  $3.6 \times 10^8$  litri, cioè  $3.6 \times 10^{11}$  cm<sup>3</sup>, ed un fronte di  $1000 \times 10$  metri, si ha una velocità di percolazione

$$V = \frac{3.6 \times 10^{11} \text{ cm}^3}{10^7 \text{ cm}^2 \times 4.6 \times 10^6 \text{ sec}} = 0.8 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$$

il coefficiente di permeabilità, supposta una quota piezometrica di circa 100 metri, risulta

$$K = V \frac{L}{H} = 0.8 \times 10^{-3} \frac{10^5}{10^4} = 8 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$$

La formazione del macigno, esistente nella zona di Montecatini, potrebbe rispondere ai requisiti di permeabilità e di estensione, minimi, per giustificare la possibilità del processo di scambio. I calcoli effettuati, pur essendo piuttosto prudenziali, lasciano un notevole margine perché il processo si sia verificato pur in condizioni più difficili, e quindi l'ipotesi sostenuta sembra non sollevare gravi obiezioni da questo punto di vista. Prendiamo in esame le acque più superficiali che diluendo la componente profonda formano le varie manifestazioni termali.

Secondo i dati riportati da Trevisan [6] dette acque circolerebbero nei diaspri e nei calcari selciferi sottostanti, entrambi intensamente fratturati, e, parzialmente nelle lenti di ciottoli grossolani intercalate in sedimenti argillosi, le quali costituiscono anche la via di risalita verso le sorgenti.

Anche l'acqua della sorgente Leopoldina, essendo la sua captazione impiantata sui diaspri, è il risultato di una parziale diluizione, ma questa risente meno dell'effetto e può essere ancora considerata come assimilabile alla componente profonda.



Dall'esame dei dati analitici la composizione delle acque superficiali risulta essenzialmente bicarbonato-calcica, ed osservando le figg. 15–17 possiamo anche valutare certi aspetti più particolari dell'effetto del miscuglio. Infatti si ha anche un arricchimento relativo in silice, non molto importante, ed uno più significativo di fluoro.

Nella Nota precedente [3] si era attribuito il tenore di F della sorgente Leopoldina al dilavamento dell'orizzonte anidritico, in quanto lo stesso tenore (2 ppm) è caratteristico in Toscana di acque solfato-calciche.

La fig. 18 mostra che i valori di F variano abbastanza indipendentemente da quelli di SO<sub>4</sub>, e che l'acqua più superficiale ha un tenore che non può derivare neppure solo dai calcari.

Questo aspetto viene accentuato per le sorgenti Torretta ed Angelo, ove, come per la sorgente Leopoldina, si ha saturazione rispetto a  $CaF_2$ ; ciò indica probabilmente un fenomeno di precipitazione che ha interessato queste acque, che risultano di conseguenza impoverite di Ca rispetto a  $HCO_3$  e a F.

La composizione della componente superficiale è ben spiegabile, per quanto riguarda Ca, HCO<sub>3</sub>, e subordinatamente, SiO<sub>2</sub>, dalle formazioni entro le quali le acque circolano, secondo le indicazioni di Trevisan, mentre le stesse formazioni non consentono di giustificare completamente il contenuto di fluoro. Questo potrebbe trovare spiegazione nel dilavamento di laminette di mica disperse entro la formazione del macigno, con ciò si dovrebbe ammettere un contributo alla falda di circolazione più superficiale di acque infiltrate attraverso il macigno.

Le fluttuazioni di portata delle sorgenti, come si è visto, sono in relazione con le variazioni di contenuto di solfati; siccome i solfati presenti nelle acque di Montecatini sono da attribuire principalmente a dilavamento di livelli anidritici, è alle fluttuazioni della componente profonda, quella cioè che effettua tale dilavamento, che si devono attribuire le variazioni di portata



delle sorgenti. Quindi il flusso della componente più superficiale rimane circa costante durante il corso dell'anno, mentre varia in correlazione abbastanza marcata con le precipitazioni il flusso della componente più profonda.

A questo punto si deve allora ammettere che se le acque assorbite dal nucleo calcareo diasprino delle Panteraie alimentassero la falda più superficiale si dovrebbero avere variazioni di flusso in funzione appunto delle precipitazioni, con diluizione maggiore della componente profonda; ciò non avviene, ed anzi, come detto, è il tenore di solfati che varia con la portata. Non si può quindi ammettere una variazione significativa dell'apporto più superficiale.

L'acqua assorbita dal nucleo intensamente fratturato dovrebbe quindi alimentare prevalentemente la componente profonda, così come le acque che filtrano dal macigno, mentre le medesime due formazioni dovrebbero fornire anche le acque di circolazione più superficiale.

#### CONCLUSIONI.

Lo studio più dettagliato nel tempo delle acque delle sorgenti di Montecatini, pur non portando significative modificazioni allo schema di circolazione ipotizzato in precedenza [3], sembra mettere in luce alcune particolarità del processo genetico di tali manifestazioni termominerali.

L'apporto principale alle acque di circolazione profonda è senza dubbio fornito dalle acque meteoriche, assorbite in profondità sia attraverso il nucleo delle Panteraie, sia attraverso la formazione meno permeabile del macigno; il dilavamento di formazioni evaporitiche contenenti in prevalenza anidrite con intercalate lenti di salgemma rende conto del chimismo fondamentale di tali acque, mentre sembra molto probabile che intervenga anche un processo di metamorfismo per scambio ionico con formazioni argillose.

Per termoartesianismo le acque di circolazione profonda risalgono verso la superficie e vengono diluite ad opera di acque più superficiali; il minore o maggiore apporto di queste acque superficiali è in relazione con la posizione topografica delle sorgenti, le quali si differenziano per i gradi diversi di diluizione di un medesimo tipo fondamentale di acqua.

Le fluttuazioni di portata delle sorgenti sembrano dipendere essenzialmente dalle variazioni dell'apporto più profondo.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] CANAVARI M., Le sorgenti di Montecatini in Val di Nievole di fronte alla geologia, «Giornale di geologia pratica », 18, fasc. 1-4 (1924).
- [2] CAROBBI G. e CIPRIANI C., Ricerche geochimiche sulle acque minerali di Montecatini Terme (Pistoia), «Rend. Soc. Min. It.», X (1954).
- [3] CORADOSSI N. e MARTINI M., Contributo allo studio geochimico delle acque di Montecatini Terme, « Rend. Soc. Min. It.», XXI (1965).
- [4] KELLEY W., Cation exchange in soils, New York 1948.
- [5] MEINZER O., Hydrology, New York 1942.
- [6] TREVISAN L., La nuova sorgente Leopoldina di Montecatini Terme e le condizioni geologiche del sottosuolo, « Boll. Ingegneri ». II, 8/9 (1954).