
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

NARA CORADOSSI

Il boro nei depositi alluvionali e nelle acque del F. Cecina (Toscana)

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 59 (1975), n.5, p. 465–474.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_59_5_465_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/>

Geochimica. — *Il boro nei depositi alluvionali e nelle acque del F. Cecina (Toscana)* (*). Nota di NARA CORADOSSI, presentata (**)
dal Socio G. CAROBBI.

SUMMARY. — The behaviour of boron in the alluvium-water system was studied in samples collected from the Cecina river (Tuscany).

The following conclusions can be drawn:

(1) The high boron content in surface waters yields an enrichment of boron in stream sediments; after separation of clay minerals, the boron enrichment was identified in this fraction.

(2) The boron adsorbed by clay minerals averages 20% in the samples related to boron rich surface waters.

(3) The boron adsorbed by the clay minerals in "normal" conditions is about 10%.

Therefore the stream sediments seem to play an important role as solid phase in boron distribution during the epigenetic processes.

PREMESSA

Lo studio dei depositi alluvionali può dare informazioni importanti nei problemi di prospezione geochimica, soprattutto quando esso sia condotto insieme all'esame dei corrispondenti campioni di acqua superficiale.

Nel sistema naturale alluvioni - acque, le alluvioni rappresentano la fase solida estremamente eterogenea, le acque la fase fluida omogenea e ben definita.

L'interazione continua tra le due fasi determina allo stesso tempo il trasferimento meccanico delle varie frazioni mineralogiche e i fenomeni più o meno complessi di dissoluzione, di deposizione e di alterazione chimica.

Si possono osservare cioè dei cambiamenti nella distribuzione di costituenti chimici nelle due fasi quando si prendano in esame campioni prelevati in punti diversi lungo i corsi d'acqua di un dato bacino idrografico.

Nella presente Nota viene studiato il comportamento del boro durante una tappa del suo ciclo esterno rappresentata proprio dal sistema alluvione-acqua.

Vengono riportati i risultati relativi alla distribuzione del boro in campioni di deposito fluviale e dei corrispondenti campioni di acqua superficiale prelevati nel bacino del fiume Cecina (Toscana centro-occidentale).

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze.

(**) Nella seduta del 15 novembre 1975.

L'opportunità di eseguire il dosaggio del boro in questi campioni si presenta interessante per i motivi che vengono qui di seguito indicati.

(1) Durante lo svolgimento di uno studio sul chimismo delle acque superficiali di alcuni bacini delle acque superficiali della Toscana meridionale (Cioppi, 1974) era stato messo in evidenza un comportamento caratteristico del boro nelle acque e nelle corrispondenti alluvioni: le acque « arricchite » di boro a seguito di processi diversi, ne risultavano impoverite dopo pochi Km di percorso in misura superiore a quella da aspettarsi con la semplice diluizione.

Le alluvioni contenevano invece un tenore di boro « estraibile » alto in corrispondenza dei campioni di acqua con tenore di boro fortemente « diminuito ».

Ciò faceva ipotizzare un rapporto diretto tra i due fatti osservati.

(2) I depositi alluvionali contengono sempre una frazione argillosa che può catturare il boro. Questo processo è stato osservato da diversi Autori sia in sedimenti naturali (Landergreen, 1945; Goldberg e Arrhenius, 1958; Harder, 1958 e 1970) che durante esperimenti di laboratorio con soluzioni artificiali (Harder, 1961; Stubican e Roy, 1962; Hingston, 1964; Fleet, 1965; Lerman, 1966; Couch e Grim, 1968; Brockamp, 1973).

A prescindere dalle modalità di reazione tra il boro e i minerali argillosi, gli studi sopra ricordati suggeriscono che la cattura del boro (probabilmente sotto forma di ione complesso) avviene in due tappe.

In un primo stadio si ha il semplice e rapido adsorbimento sulla superficie del minerale argilloso e in tal caso il boro può essere facilmente rimosso per lisciviazione. In tempi successivi il boro può entrare a far parte della struttura del minerale occupandone posizioni tetraedriche al posto del Si e/o dell'Al.

Tenendo presenti questi tratti salienti del comportamento del boro durante il suo ciclo esterno, sono stati determinati: (1) il tenore di boro totale e estraibile nella frazione argillosa separata dall'alluvione; (2) il tenore di boro presente nella soluzione dalla quale sono stati separati e quindi lisciviati i minerali argillosi.

I risultati ottenuti sono in accordo con i dati sperimentali sopra indicati: si osserva cioè che la presenza di grande quantità di boro nelle acque provoca la cattura immediata da parte della frazione argillosa. Una parte importante di questo boro adsorbito è facilmente lisciviata dalla soluzione di sedimentazione della frazione argillosa.

CENNI SULLA GEOLOGIA E SUL BACINO DEL FIUME CECINA

Il bacino idrografico del fiume Cecina è situato nella parte centro-occidentale della Toscana.

Esso è costituito da una successione di terreni suddivisi in complessi dei quali verrà dato solo un breve riassunto, necessario per inquadrare le informazioni raccolte nel corso del lavoro.

Seguendo l'ordine di sovrapposizione dei diversi complessi, non corrispondente peraltro ad un vero e proprio ordine cronologico, sono presenti nella zona studiata i seguenti terreni (Giannini *et al.*, 1971):

1. Complesso dei terreni di facies toscana, rappresentati da sedimenti clastici debolmente metamorfosati, indicati con il nome di « verrucano »; dalla formazione triassica anidritico-gessoso-dolomitica sovrastante il « verrucano ».

2. Complesso di terreni di collocazione paleogeografica incerta, probabilmente dell'eocene medio-superiore, costituiti nel bacino del fiume Cecina dal gruppo delle « argille e calcari ». Esso consiste in un sedimento argilloso-siltoso, a volte sabbioso con frequenti intercalazioni di arenaria calcarifera.

3. Complesso dei terreni di facies ligure, composto dal gruppo dei flysch cretacei, flysch eocenici e dal gruppo ofiolitifero delle argille con calcari a palombini.

4. Complesso neoautoctono: comprende i depositi lacustri e marino-lagunari del Miocene superiore, i depositi marini e continentali del Pliocene e Pleistocene.

5. Complesso delle rocce ignee: esso è rappresentato nella zona studiata dalle cosiddette « selagiti ». Si tratta di rocce prevalentemente a sanidino e biotite, con augite e olivina e talora un plagioclasio labradoritico. Marinelli (1961) considera le « selagiti » toscane un differenziato di tipo pneumatolitico dello stesso magma anatettico da cui si sono originate tutte le altre manifestazioni intrusive e effusive della Toscana meridionale e insulare.

RACCOLTA E ANALISI DEI CAMPIONI

I campioni analizzati in questo lavoro sono stati prelevati lungo il corso del fiume Cecina e dei suoi affluenti nel periodo marzo-aprile 1972.

La fig. 1 mostra la rete idrografica del bacino del fiume Cecina e le stazioni di campionamento relative alla totalità dei campioni raccolti, ma non tutti studiati nel presente lavoro.

Le acque erano state analizzate nel corso di un lavoro precedente (Cioppi, 1974) al quale si rimanda per i dettagli analitici e di campionamento, mentre nelle alluvioni la scrivente aveva determinato il tenore di boro « estraibile » (Cioppi, 1974).

Nella presente ricerca è stato analizzato un gruppo di 12 sabbie alluvionali in letto vivo che le informazioni già note (Cioppi, 1974) indicavano significative per studiare il comportamento del boro.

Questo gruppo comprende sia i campioni a tenore « alto » di boro sia i campioni a tenore « normale » per un possibile confronto.

Di questi, 11 campioni appartengono al corso principale del fiume Cecina e 1 all'affluente Possera.

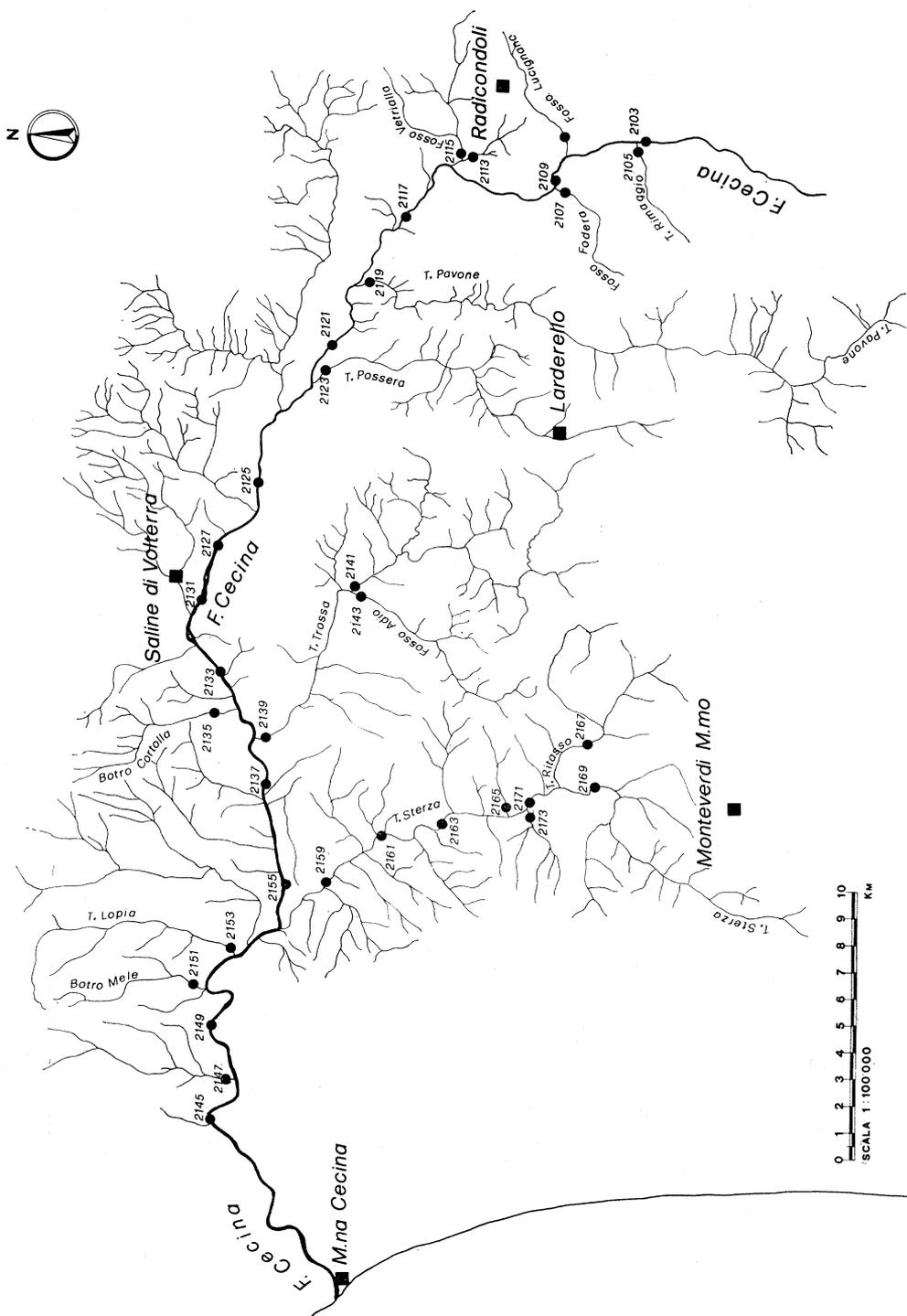


Fig. I.

In ciascuna sabbia alluvionale sono state eseguite le seguenti operazioni analitiche:

- preparazione della frazione a granulometria inferiore a 100 micron: frazione (1);
- separazione dei minerali argillosi presenti in (1) mediante sedimentazione: frazione (2);
- determinazione del boro « estraibile » e « totale » nelle frazioni (1) (2) e nell'acqua raccolta dopo avere allontanato la frazione (2).

METODI ANALITICI

(a) *Separazione della frazione argillosa.*

La separazione dei minerali argillosi è stata effettuata in colonne di sedimentazione di polietilene usando la frazione a granulometria inferiore a 100 micron.

La sabbia è stata poi dispersa in acqua bidistillata (esente da boro) mediante ultrasuoni (Malesani, 1966).

La sospensione con particelle di diametro inferiore a 2 micron è stata separata, centrifugata e asciugata in stufa a 40 °C.

L'identificazione dei minerali argillosi è stata effettuata mediante una serie di riprese al diffrattometro G.E. XRD-5 su lastre di materiale orientato.

(b) *Attacco dei campioni e determinazione del boro.*

Sulle frazioni a granulometria inferiore a 100 micron e 2 micron rispettivamente è stato dosato il boro estraibile con soluzione acida e il boro totale.

(1) *Boro estraibile.* Il dosaggio è stato effettuato mediante colorimetria. Essa è basata sulla formazione di un composto colorato in azzurro dell'acido borico con la 1-1' diantrimide in ambiente solforico (Hellis *et al.*, 1949).

10-30 mg di campione sono pesati direttamente in provetta di quarzo trasparente; a ciascuna provetta sono aggiunti 0,4 ml di acqua demineralizzata esente da boro, 2,5 ml di H₂SO₄ conc., 0,75 ml di una soluzione 0,05 % di 1-1' diantrimide in H₂SO₄ concentrato.

Il colore si sviluppa alla temperatura di 90 °C in un'ora circa.

Dopo raffreddamento e eventuale centrifugazione le soluzioni vengono trasferite in vaschette da 1 cm.

L'intensità del colore è stata determinata spettrofotometricamente a 625 mμ con uno spettrofotometro Zeiss PMQ II.

(2) *Boro totale.* Il dosaggio del boro totale è stato effettuato mediante spettrografia ottica. La procedura seguita è sostanzialmente quella proposta dal Sewell (1963) modificata e utilizzata in altro lavoro al quale si rimanda per i dettagli (Coradossi e Campagni, 1975).

I risultati ottenuti con i due metodi sono indicati nella Tabella I.

TABELLA I.

Contenuto di boro nelle alluvioni e nelle acque del F. Cecina.

| N. camp. alluvione | ppm B estraibile | | | ppm B totale | | % frazione < 2 μ | N. camp. acque | H ₃ BO ₃ moli/l |
|---------------------|------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------|---------------------------------------|
| | tout-venant | frazione < 2 μ | soluzione ⁽¹⁾ | frazione < 2 μ | frazione < 100 μ | | | |
| 2103 | 3,8 | ass. ⁽²⁾ | 1,7 | 174 | 42 | 5,03 | 2102 | 1 × 10 ⁻⁹ |
| 2109 | 1,2 | ass. | 8 | 265 | 115 | 2,25 | 2108 | 1 × 10 ⁻⁹ |
| 2117 | 3,9 | ass. | 13 | 206 | 95 | 0,83 | 2116 | 1 × 10 ⁻⁹ |
| 2123 ⁽³⁾ | 19 | 1200 | 1200 | 3075 | 1100 | 1,54 | 2122 | 31 × 10 ⁻³ |
| 2125 | 8,6 | 6 | 58 | 345 | 165 | 1,85 | 2124 | 52 × 10 ⁻⁴ |
| 2127 | 20 | 54 | 61 | 940 | 228 | 0,82 | 2126 | 44 × 10 ⁻⁴ |
| 2131 | 24 | ass. | 261 | n.d. | 122 | 0,43 | 2130 | 34 × 10 ⁻⁴ |
| 2133 | 9,7 | ass. | 52 | 575 | 225 | 0,73 | 2132 | 41 × 10 ⁻⁴ |
| 2137 | 18,2 | ass. | 40 | 491 | 78 | 2,02 | 2136 | 31 × 10 ⁻⁴ |
| 2155 | 18,5 | ass. | 64 | 264 | 20 | 0,98 | 2156 | 11 × 10 ⁻⁴ |
| 2149 | 6,2 | ass. | 7,4 | 231 | 58 | 1,40 | 2148 | 15 × 10 ⁻⁴ |
| 2145 | 4,2 | ass. | 13,2 | 218 | 73 | 3,34 | 2144 | 14 × 10 ⁻⁵ |

(1) I valori di questa colonna rappresentano le ppm B trovate nella soluzione da cui è stata separata la frazione inferiore a 2 micron e riferite al % di tale frazione.

(2) Il termine assente indica tenori inferiori a 0,5 ppm B.

(3) Questo campione appartiene al torrente Possera.

RISULTATI ANALITICI

La Tabella I riassume i risultati delle determinazioni di boro estraibile e del boro totale eseguite sulle alluvioni tout-venant, sulle frazioni separate da queste, nonché le analisi di boro nelle acque corrispondenti alle alluvioni eseguite da Cioppi (1974).

I fatti salienti messi in evidenza da questi dati possono essere così riassunti.

Le alluvioni raccolte in corrispondenza dei corsi d'acqua aventi tenori di boro di 10⁻⁹ moli H₃BO₃ per litro contengono in media 3 ppm B estraibile.

L'immissione nel fiume Cecina del torrente Possera (campione 2122) con 31 × 10⁻³ moli/l H₃BO₃ provoca un aumento globale di tenore nelle acque del Cecina e di boro estraibile nelle corrispondenti alluvioni.

Il fatto saliente già osservato precedentemente è dato dalla veloce diminuzione del contenuto di acido borico nelle acque « arricchite » del fiume Cecina non compatibile con la sola diluizione da parte di affluenti meno salati (Cioppi, 1974).

Il fenomeno è messo in evidenza nel profilo di fig. 2.

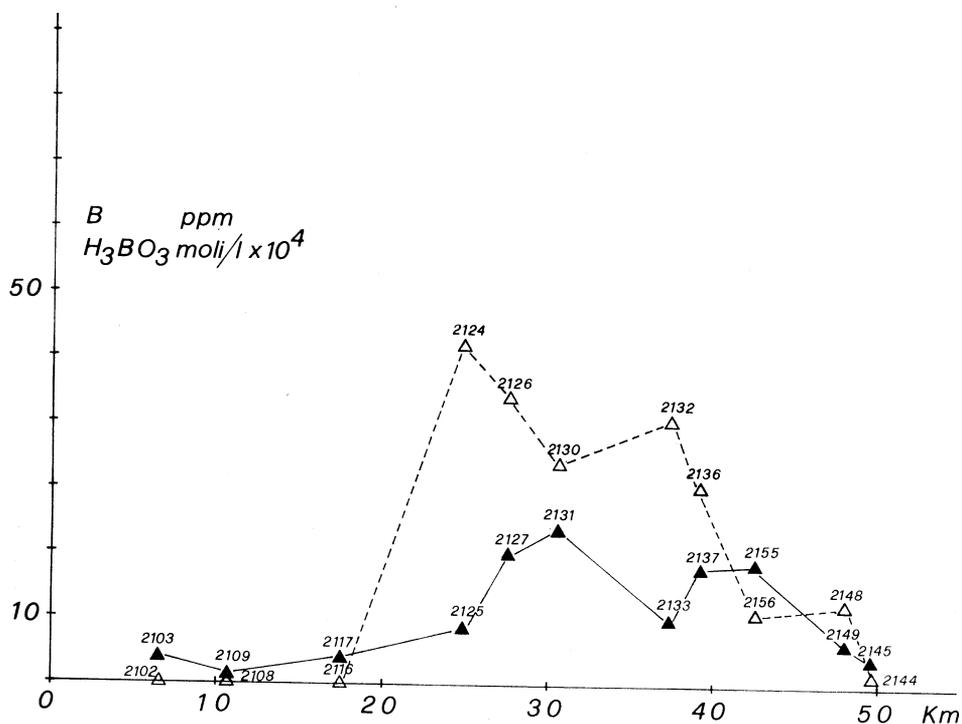


Fig. 2. - Profilo del fiume Cecina: in ascisse le distanze chilometriche tra le stazioni di campionamento; in ordinate i tenori di boro dei depositi alluvionali e delle acque corrispondenti. ▲ boro nelle alluvioni; △ acido borico nel F. Cecina.

Come si può vedere dalla colonna (3) della Tabella I, il boro estraibile della frazione argillosa è quasi sempre assente. In realtà ciò può indicare che le forze di legame sono estremamente deboli così che è sufficiente il breve tempo di sedimentazione (4^h circa) per estrarre completamente il boro. Esso è invece sempre presente nelle soluzioni dalle quali sono stati separati per centrifugazione i minerali argillosi.

Fanno eccezione le alluvioni del torrente Possera 2123, e le alluvioni 2125 e 2127 del fiume Cecina.

Il tenore di boro delle acque di sedimentazione della frazione argillosa è molto variabile ma sistematicamente più alto nei campioni « contaminati ».

Esso rappresenta in media il 7,5 % del boro totale della frazione con granulometria inferiore a 2 micron mentre nei campioni 2125 e 2127 esso sale al 20 % circa.

Il contenuto di boro totale della frazione con granulometria inferiore a 2 micron è in generale legato al processo di contaminazione di boro e indipendente dal tipo di minerali argillosi presenti.

Il tenore di boro totale della frazione a granulometria inferiore a 100 micron sembra indipendente da quello della frazione argillosa; infatti, tenuto conto e del tenore di boro totale dei minerali argillosi e della loro percentuale, questi porterebbero un contributo compreso tra 2 e 10 ppm B. In generale invece si osservano sempre tenori più alti anche se molto variabili da un campione all'altro.

Questo suggerisce che almeno in alcune sabbie alluvionali possano trovarsi dei frammenti di tormalina per quanto non sia mai stata individuata osservando i campioni al microscopio binoculare.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

I dati ottenuti appaiono sufficientemente esaurienti per verificare se e in che misura i minerali argillosi delle alluvioni fluviali partecipino al processo di cattura del boro contenuto nelle acque superficiali.

Il valore di fondo in condizioni « normali » è indicato dai tre campioni di deposito alluvionale non ancora interessati dall'immissione di acque ricche di boro; si tratta dei camp. 2103-2109-2117. Nel tout-venant il tenore medio di boro è estraibile 3 ppm B circa; il tenore medio di boro « lisciviato » dalla frazione argillosa è 7,6 ppm B, mentre il boro totale della frazione argillosa è 200 ppm B circa.

I valori ottenuti indicano che oltre il 90 % del boro non è lisciviabile ma si trova legato stabilmente nei minerali dell'alluvione.

Dopo l'immissione del torrente Possera (2122) si verifica nel fiume Cecina un incremento dei solfati e dell'acido borico mentre rimangono inalterati i cloruri, come indicato nel profilo di fig. 3.

Questo chimismo è provocato dagli scarichi delle centrali elettriche e delle industrie chimiche presenti nella zona (area geotermica di Larderello) e non solo da fattori naturali.

Il tenore di boro estraibile delle corrispondenti alluvioni (camp. 2123-2124-2127) cresce in media dal 60 % fino all'85 %.

La frazione argillosa e le soluzioni ottenute dalla sedimentazione relativa ai tre campioni considerati rivelano quantità di boro estraibile assai alte.

A prescindere dall'alluvione 2123 raccolta nel torrente Possera (2122) nella quale la quantità di boro estraibile è dello stesso ordine di quella totale, i due campioni 2125 e 2127 interessati direttamente dall'anomalia del torrente Possera presentano il 18,6 % e il 12 % di boro estraibile, rispettivamente.

In corrispondenza di questo tratto del fiume Cecina il rapporto tra il contenuto di boro delle fasi solide e delle acque presenta un andamento che mette in evidenza l'effetto provocato dall'adsorbimento del boro da parte dei minerali argillosi (fig. 2).

Dopo la stazione di campionamento 2131 il fiume Cecina riceve l'apporto delle acque che drenano la formazione evaporitica (camp. 2128-2129-2134); sono acque molto salate che provocano un incremento nel tenore dei solfati, dell'acido borico e dei cloruri (Cioppi, 1974).

Fattori naturali ripetono qui, per quanto meno marcato, il fenomeno osservato prima: diminuzione rapida e progressiva del tenore di boro nelle acque e suo relativo incremento nella fase solida.

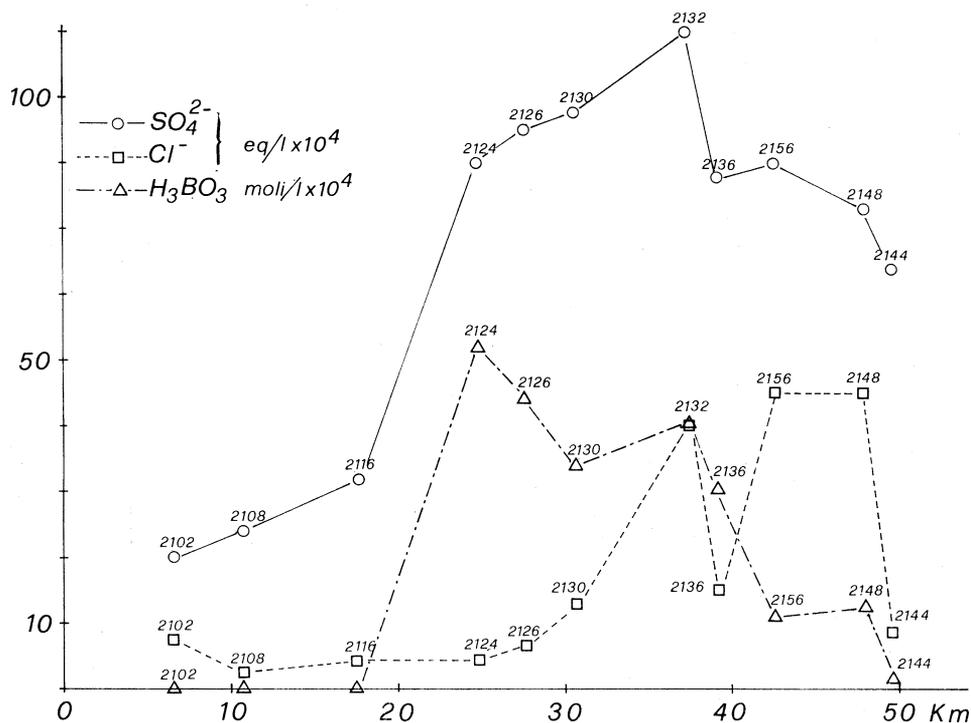


Fig. 3. - Profilo del fiume Cecina: in ascisse le distanze chilometriche tra le stazioni di campionamento; in ordinate i tenori dei solfati, cloruri e acido borico, espressi in equivalenti per litro.

La quantità di boro estraibile rispetto a quello totale torna a valori inferiori al 10 %.

I dati sperimentali indicano dunque che i minerali argillosi rappresentano effettivamente la fase solida capace di catturare il boro dalle acque: che la quantità di boro adsorbita è maggiore quando maggiore è la sua concentrazione nelle acque (v. camp. 2123); che la frazione adsorbita è circa il 10 %, salvo condizioni eccezionali.

È importante sottolineare che il sistema acque superficiali - alluvioni riproduce *lato sensu* i processi di equilibrio boro-fillosilicati riprodotti artificialmente in laboratorio (Harder, 1961; Stubican e Roy, 1962; Hingston, 1964; Fleet, 1965; Lerman, 1966; Couch e Grim, 1968; Brockamp, 1973).

Nonostante la differenza esistente nel modo di realizzare processi analoghi con modalità e condizioni diverse - sistema aperto con parametri variabili in natura, sistema chiuso con parametri prefissati e costanti in laboratorio - i risultati ottenuti sono in buon accordo tra loro.

Concludendo, l'insieme delle informazioni ricavate da questo studio indica perciò che i depositi fluviali alluvionali rappresentano una fase solida importante nel meccanismo di distribuzione del boro durante il suo ciclo esterno.

BIBLIOGRAFIA

- BROCKAMP O. (1973) - *Fixation of boron by authigenic and detrital clays*, « Geochim. Cosmochim. Acta », 37, 1339.
- CIOPPI D. (1974) - *Acque superficiali di alcuni bacini della Toscana meridionale: esempio di anomalie a solfato*, « Period. Mineral. », 43, 10.
- COUCH E. L. e GRIM R. E. (1968) - *Boron fixation by illite*, « Clays and clay minerals », 16, 249.
- CORADOSSI N. e CAMPAGNI F. (1975) - *La distribuzione del boro in alcune rocce di tipo basaltico*, « Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem. », Serie A, 82, 144-169.
- FLEET M.E.L. (1965) - *Preliminary investigation into the sorption of boron by clay minerals*, « Clay Minerals Bull. », 6, 3.
- GIANNINI E., LAZZAROTTO A. e SIGNORINI R. (1971) - *Lineamenti di stratigrafia e tettonica*. Estratto da « La Toscana Meridionale », « Rend. S.I.M.P. », 27, fasc. spec., 33.
- GOLDBERG E. D. e ARRHENIUS G.O.S. (1958) - *Chemistry of Pacific sediments*, « Geochim. Cosmochim. Acta », 13, 153.
- HARDER H. (1958) - *Beitrag zur Geochemie des Bors*, « Fortschr. Miner. », 37, 82.
- HARDER H. (1970) - *Boron content of sediments as a tool in facies analysis*, « Sediment. Geol. », 4, 153.
- HELLIS G. H., ZOOK E. G. e BANDISCH O. (1949) - *Colorimetric determination of boron using 1-1' Dianthrimid*, « Anal. Chem. », 21.
- LANDERGREEN S. (1945) - *Contribution to the geochemistry of boron*, « Arkiv. Kemi. Min. Geol. », 19 A, 31.
- LANDERGREEN S. e CARVAJAL C.M. (1964) - *Contribution to the geochemistry of boron. III. The relationship between boron concentration in marine clay sediments and the salinity of the depositional environments expressed as an adsorption isotherm*, « Arkiv. Miner. Geol. », 5, 11.
- LERMAN A. (1966) - *Boron in clays and estimation of paleosalinities*, « Sedimentology » 6, 267.
- MALESANI P. (1966) - *L'impiego degli ultrasuoni nella preparazione dei campioni per l'analisi granulometrica*, « Boll. Soc. Geol. It. », 85, 3-4.
- MARINELLI G. (1961) - *Genesi e classificazione delle vulcaniti recenti toscane*, « Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. », ser. A, 68, 74.
- SEWELL J. R. (1963) - *Si-O band suppression in the spectrographic analysis of silicate rocks for boron*, « Appl. Spectroscopy », 17 (6), 166.
- STUBICAN V. e ROY R. (1962) - *Boron substitution in synthetic micas and clays*, « Am. Mineralogist », 47, 1166.