

CARLO DE STEFANI

I SOFFIONI BORACIFERI DELLA TOSCANA

(CON 7 FIGURE NEL TESTO ED UNA CARTA GEOLOGICA)



ROMA

PRESSO LA SOCIETÀ GEOGRAFICA ITALIANA
Via del Plebiscito, 102.

—
1897.

Estratto dalle MEMORIE della SOCIETÀ GEOGRAFICA ITALIANA, Vol. VI.
pp. 410-435, 30 marzo 1897

I SOFFIONI BORACIFERI DELLA TOSCANA

Studio del Socio CARLO DE STEFANI.

(con 7 figure nel testo ed una Carta geologica).

Soffioni naturali. — Uno dei fenomeni geologici più notevoli d'Italia è quello dei soffioni boraciferi toscani, come la produzione dell'acido borico è fra le poche delle quali, fino a pochi anni sono, l'Italia ebbe il monopolio naturale.

L'acido borico fu scoperto da Uberto Hoefer farmacista del Granduca Leopoldo I, nel 1777, nel Lagone Cerchiaro a Monterotondo (1). Due anni dopo il Mascagni lo ritrovò anche in quelli di Monte Cerboli, di Castelnuovo, del Lago (2). Ne confermarono la presenza dei vapori il Dumas (3), lo Schmidt (4), Sainte Claire Deville e Leblanc (5), contro il Payen che l'aveva negata (6).

Nei più antichi scrittori non trovasi menzione dei *Soffioni* (7); solo nel medio evo troviamo più volte mentovate le *Aquae calidae od albulae* del Lago.

Ugolino da Montecatini, nel XV secolo, descrisse i lagoni di Castel-

(1) HU. HOEFER: *Mémoire sur le sel sédatif naturel de la Toscane et du borax qu'on en compose*. Florence, 1779.

(2) MASCAGNI: *Commentario sui lagoni del Senese e del Volterrano*, 1779.

(3) DUMAS: *Traité de chimie appliquée aux arts*. Paris, 1828.

(4) SCHMIDT: *Ueber den Borsäurefumarolen von Monte Cerboli*. (« Ann. d. Ch. u. Pharm. », Band XCIII, 1856).

(5) S. C. DEVILLE ET LEBLANC: *Lettre à E. de Beaumont sur les émanations gazeuses qui accompagnent l'acide borique dans les soffioni et lagoni de la Toscane*. (« Compt. rend. », t. XLIV, p. 750). Paris, 1857.

(6) PAVEN: *Acide borique des soffioni de la Toscane*. (« Ann. ch. Phys. », t. 3, P. I p. 247), 1847. (« Prec. d. ch. ind. »), Paris, 1859.

(7) Alcuni versi di Lucrezio, attribuiti per una erronea dizione ai soffioni, accennano invece indubbiamente ai dintorni del lago d'Averno nei campi Flegrei.

nuovo. Ne parlarono poi Andrea Baccio (*De Thermis*, L. IV), Paolo Merula (*Cosmografia generale*, parte II, L. IV cap. 13) che accennò ai Lagoni della Leccia o del Sasso e di Monterotondo, e, meglio' di tutti, nel 1742, il Targioni (1).

Consistono i soffioni in esalazioni di vapore acqueo e di gas i quali escono con grande tensione, con sibili e con rumore stridente dal suolo, condensandosi in bianche nuvole nell'atmosfera. (Vedi figure).

I soffioni si estendono per una superficie di circa 33 miglia geografiche quadrate, nel paese di Larderello presso Monte Cerboli nella valletta della Possera affluente della Cecina, a Castelnuovo sulla sinistra del torrente Pavone, presso Serrazzano, presso Lustignano, al Sasso, al Lago, a Monterotondo, a Carboli nella valle della Cornia, a Travale nel Senese.

Terreni donde escono. — Parecchi geologi hanno studiato il terreno dei soffioni (2).

Quelli di Serrazzano escono dal serpentino e dai calcari alternanti con strati di schisti argillosi dell'eocene superiore che lo accompagnano; quelli di Larderello da questi medesimi terreni, nella parte inferiore dell'eocene superiore, quasi a contatto coi calcari ad *Helminthoida* dell'eocene medio; quelli di Castelnuovo pur dai medesimi terreni, ma a contatto con l'arenaria dell'eocene medio. I soffioni del Sasso escono in massima parte dall'arenaria predetta presso il contatto coi terreni dell'eocene superiore, ed inoltre da calcari del lias e principalmente da calcari con selce del lias medio. Da questi calcari escono pure i soffioni di Monterotondo, quelli di Lustignano, che però traversano superficialmente marne e conglomerati del miocene medio, e quelli non impiegati di Carboli. I soffioni del Lago vengono fuori dal miocene medio, formato principalmente da marne e da conglomerati di diaspri, arenarie e calcari; ma nelle trivellazioni, a variabile profondità, s'incontra il calcare con selce del lias medio.

(1) G. TARGIONI: *Relazione di alcuni viaggi fatti in diverse parti della Toscana*.

(2) Per i territori rispettivamente appartenenti alle provincie di Pisa, Siena, Grosseto, sono le carte geologiche antiche di P. Savi, *Saggio sulla costituzione geologica della provincia di Pisa* (Statistica d. provincia di Pisa — Pisa, 1863), G. Campani, *Saggio della costituzione geologica della provincia di Siena* (Ann. corografico amm. d. prov. di Siena, Siena 1865), G. Meneghini, *Descrizione della carta geologica della provincia di Grosseto* (Statistica della provincia di Grosseto, Firenze, 1865).

Per l'estremità meridionale della regione boracifera v'è una carta recente di B. Lotti, *Descrizione geologico-mineraria dei dintorni di Massa Marittima* (Mem. descr. d. carta geol. d'Italia, Vol. VIII, Roma, 1893) le cui indicazioni sono riportate nelle estreme parti della mia carta.

Tutte le predette rocce, ma specialmente quelle del miocene e dell'eocene, attorno ai soffioni, sono bucherellate, alterate, e ripiene di efflorescenze, sublimazioni, incrostazioni e concrezioni appartenenti a solfato di calcio, a solfato od ossido di ferro, a solso e talora a borati di calcio (Bechilite), di ammonio (Larderellite), di ferro (Lagonite), questi però in parte dubbi e poco studiati.

Uno studio sui cambiamenti risentiti dalle rocce a contatto dei soffioni riuscirebbe oltre modo importante e nuovo. Per la massima parte derivano dalla trasformazione del solfuro idrico in acido solforico nell'aria umida e calda; di modo che tutte le basi alcaline, la calce, l'allumina ed il ferro vengono alterate in sulfati e poi portate via dalle acque, lasciando un residuo abbondantemente siliceo ed ocraceo. L'arenaria silicea al Sasso è tutta screpolata, scolorita e biancastra, come è nella vicinanza delle putizze, ed i grani di feldspato sono più o meno completamente caolinizzati. La serpentina ed i suoi conglomerati, a Serrazzano, sono trasformati talora in

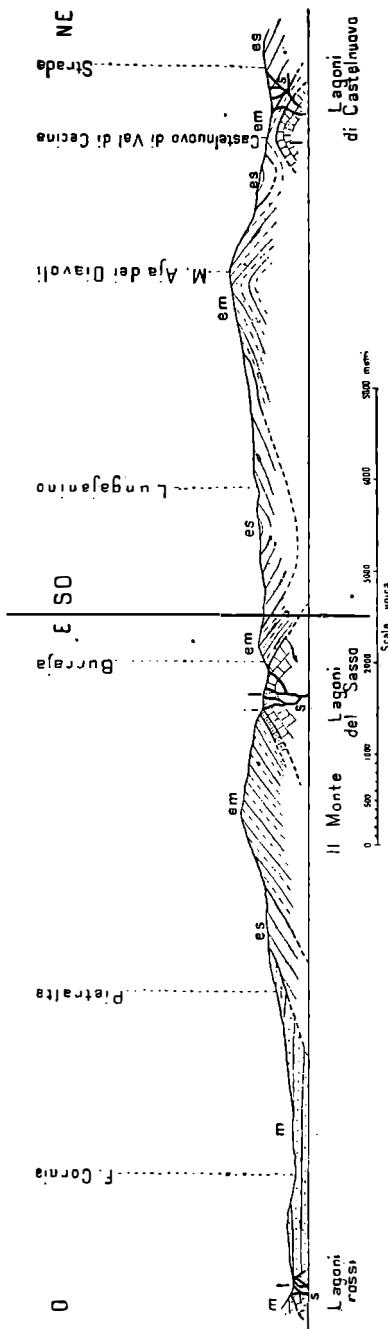


FIG. I^a. — Sfaccato lungo la linea segnata nella Carta annessa.
FIG. I^b. — Conglomerati e argille (Miocene medio). — e.s. Cilicari alluviali e gralastri (Eocene superiore). — m. Arenaria [Macigno] (Eocene medio). — i. Cilicari marini a Posidonia (Giura). — l. Calcari con seie e compatti (Lias). — s. Solfani.

idrossido di ferro od in resinite. Gli schisti sono anneriti. I conglomerati stessi sono profondamente alterati secondo la natura delle rocce che contengono; p. e. le ghiaie di stanite rosse sono imbiancate. I calcari sono più o meno gessificati. V'ha però una differenza essenziale fra i calcari marnosi e argillosi dell'eocene e quelli assai compatti del lias. I primi sono gessificati per maggiore o minore tratto attorno ad ogni soffione, per opera del solfuro idrico che accompagna il vapore d'acqua; la trasformazione procede spesso per isferoidi, dalla periferia al centro; il gesso, così metamorfico, è per lo più distintamente cristallino e certo appartiene alla selenite; più di rado è cripto cristallino come l'alabastro. Può darsi che in qualche caso si abbia pure la karstenite, cioè il gesso anidro, come pretendevano i primi autori i quali parlarono dei soffioni, ciò che però non venne ancora confermato.

Sui calcari compatti del lias del Sasso e di Monterotondo invece l'azione del solfuro idrico si manifesta in modo assai diverso, cioè come sulle argille, sulle serpentine di Serrazzano, sulla selce e sopra le rocce non calcaree; si hanno cioè delle incrostazioni e dei depositi di solfo i quali aumentano e si riproducono regolarmente e dettero luogo talora a degli scavi, però di poca importanza. Ritengo che questa considerevole differenza si debba alla diversa capacità cubica per l'acqua, cioè alla porosità abbastanza grande nei calcari eocenici, quasi assai negativa nei calcari liassici. I primi contengono sempre, per quanto poco, delle molecole acquee immesse dai vapori erompenti ad alta temperatura, e contenenti il solfuro idrico e gli acidi che questi trasportano; il lavoro molecolare per la trasformazione chimica della roccia, anche lunghi dall'immediato contatto con la superficie, è così possibile in tutta la massa. Ciò non può verificarsi nei calcari liassici, sui quali, come sulle rocce non calcaree, a contatto dell'aria e dei vapori acquei, si deposita lo zolfo. Ritengo sia questo zolfo che ossidandosi lentamente a contatto dell'aria, anche per l'alta temperatura, dia luogo ad esalazioni di acido solforoso, del quale talora si sentono minime ma sicure tracce.

La presenza di queste alterazioni attesta l'esistenza di soffioni anche in punti donde oggi non escono più, e s'incontrano con le trivellazioni anche a profondità.

Delle masse di borati di calce e d'ammoniaca, con acido borico libero, vennero traversate dalle trivellazioni a variabile profondità, per esempio a 17 m. dalla superficie, per l'altezza di m. 6.80, dal foro che alimenta il lagone del Bobbi al Sasso.

I soffioni vengono fuori a gruppi, in ispecie lungo la parte inferiore delle singole vallette. Ciò si verifica evidentemente a Larderello

per 600 m. lungo la destra della Possera, a Castelnuovo di Val di Cecina per la lunghezza di 1,750 m., a Serrazzano per 300 m., a Lustignano per 800 m., dal Sasso a Monterotondo per quasi 3 km., al Lago per 1,250 m.. Dove il fatto non si ripete con semplicità, questo dipende da altre circostanze connesse con la diversa permeabilità dei terreni e con la diversa facilità con la quale possono essere traversati dai soffioni. Ai laghi di Lustignano, o Laghi rossi, i soffioni escono di preferenza sulla sinistra della valletta e nell'alveo dei ruscelli laterali che a questa affluiscono, evitando così il terraneo calcareo e siliceo del Lias medio il quale si manifesta per breve tratto in alcuni bassi colletti sulla destra.

Al Sasso i vapori escono fuori di preferenza dall'arenaria eocenica

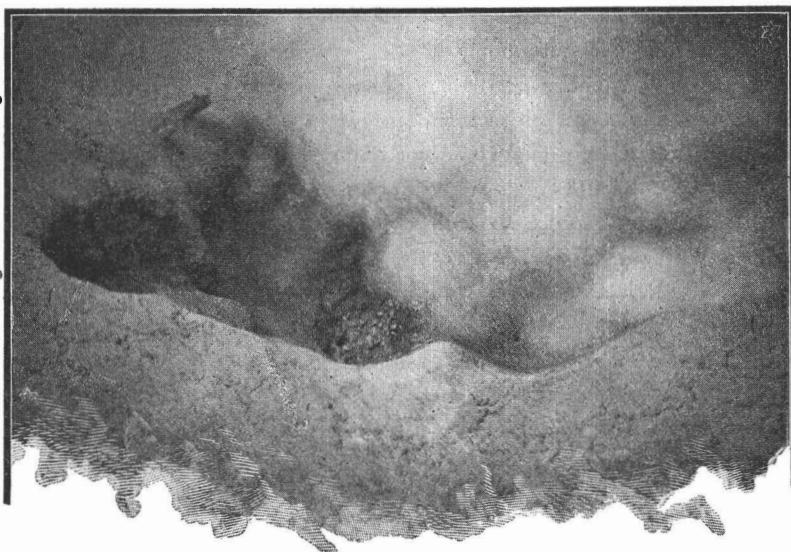


FIG. 2^a. — Cratere di lagone asciutto, con soffione, a Castelnuovo di Val di Cecina.

nel lato settentrionale del poggio costituito da questa e tutto lungo l'immediato contatto con gli schisti argillosi dell'eocene superiore. Si direbbe che in questo luogo i soffioni, trovando facile via nei calcari secondari i quali stanno a pochissima profondità sotto l'arenaria, evitino poi i terreni poco permeabili dell'eocene superiore.

I soffioni di Monterotondo sono nell'immediata continuazione di quelli del Sasso e fanno parte del medesimo sistema. Infatti, quantunque essi vengano fuori in due opposti versanti, sulla Milia gli uni, sulla Cornia i secondi, pur gli uni sono connessi agli altri, attraverso il Monte,

in un colle tra due piccole sommità, da serie non interrotta di soffioni non coltivati a causa del duro terreno appartenente al lias medio che essi traversano. Questa serie non interrotta, viene fuori unicamente dai calcari del lias, i quali pur senza interruzione, ma sovente con larghezza di pochi metri, vengono fuori in mezzo alle arenarie eoceniche. In certi tratti, si può dire, tutto il calcare fuma, e solo per eccezione rarissima qualche soffione esce colà dall'arenaria che è ad immediato contatto. I soffioni più potenti e più ricchi sono ai due estremi di quella lunga serie, nelle parti più basse della valle; e dove cessano i calcari, così al Sasso, come al ponte della strada provinciale di Monterotondo, ivi cessano di netto i soffioni. È dunque evidente che loro veicolo da più profonde latebre sono le ampiissime cavità e le fessure dei calcari secondari e specialmente dei calcari cavernosi infraiassici i quali non si vedono scoperti attorno ai soffioni ma esistono certamente a poca profondità nel suolo sottostante. Anche al Lago, come a Lustignano, i soffioni vengono fuori dagli stessi calcari secondari i quali si vedono in piccolissima parte allo scoperto o sono incontrati a variabili profondità dalle trivellazioni. È probabile che gli stessi calcari siano a poca profondità anche a Castelnuovo e forse negli altri luoghi. Solo a Larderello i vapori, invece di prorompere direttamente lungo l'alveo del torrente, vi si manifestano solo in parte, e di preferenza escono un poco più in alto sulla destra, ciò che si deve forse a circostanze geologiche sotterranee a noi sconosciute.

I soffioni talora si conservano lungamente; alcuni dei soffioni inferiori ed alcuni lagoni come quello di Burgatto, il Lagon Bianco, il Lagone di conserva di San Francesco, a Larderello, ed altri, non hanno mai cessato dacchè furono fondate le fabbriche. Il più spesso, dopo tempo più o meno lungo, i loro condotti s'intasano ed il soffione esce altrove, talora d'improvviso e preceduto da tremori del suolo.

Non è esatto però, e ciò risulta pure da quanto abbiamo già detto, che i soffioni abbiano tendenza a salire nell'alto delle valli ed a riunirsi, mentre anzi essi preferiscono il fondo dove d'altronde le resistenze da vincere sono minori. Le tracce sicure che i Lagoni lasciano del loro passaggio non si vedono più a valle dei punti presentemente traversati, a Larderello, nè a Castelnuovo, nè al Sasso, a Monterotondo, al Lago, a Lustignano, a Serrazzano e questo vuol dire che da secoli e secoli essi restarono nel luogo nel quale sorgono ora: d'altra parte molti soffioni si trovano tuttora nel punto nel quale erano prima che si costruissero gli stabilimenti.

L'opinione contraria, esposta primieramente dal Repetti, si fonda sopra alcuni spostamenti casuali avvenuti specialmente a Larderello.

Come ogni sorgente d'acqua così la quantità dei vapori che escono nei soffioni, non meno che la quantità delle materie da essi diluite e disciolte, variano manifestamente col variare delle precipitazioni acquee. La quantità dei vapori e dei loro prodotti è minore nelle annate più asciutte, come è minore nelle stagioni secche rispetto a quelle piovose, cioè d'estate e d'inverno più che d'autunno e di primavera. Una pioggia moderata aumenta i vapori ed anche, alquanto, il tenore di sali e di



FIG. 3^a. — Soffione prodotto da foro artificiale a Serrazzano.

acido borico; una pioggia forte aumenta assai i vapori, ma diminuisce, piuttosto che aumentare, i sali e l'acido: ciò proviene forse da che le acque delle piogge forti, penetrando nel suolo e riscaldandosi per via, trascinano con sé alcuni dei sali borici di formazione secondaria che incontrano superficialmente e li conducono ai serbatoi interni donde esciranno poi col

tempo, oppure anche dall'aumentarsi dei vapori e dei soffioni non caturati, per modo che una parte dell'acido, così diluito, si perde.

Soffioni artificiali. — Dopo che fu cominciata la lavorazione dell'acido borico, allo scopo di aprire la strada a nuovi soffioni, si introdusse il sistema di fare delle trivellazioni nel suolo. La profondità dei fori varia secondo la natura dei terreni e secondo la facilità di traversarli.

Si trovano i vapori talora a 4, 6, 15 m.; a Larderello ordinariamente non si passano 70 m.; a Serrazzano i 50; a Monterotondo arrivarono a 111 m.; a Castelnuovo fino a 120; al Lago fu fatto un foro, abbandonato poi, a 186 m. A volte, anche a poca distanza da soffioni assai attivi, non s'incontrano vapori; per esempio a Monterotondo un foro di 76 m. incontrò poco o nulla di vapori, sebbene vicini fossero due soffioni incontrati a 15 e a 18 m. Per lo più i vapori s'incontrano a profondità differenti. Talvolta s'incontrano alternativamente vapori di poca tensione e poco ricchi di acido, ed altri vapori di tensione e di tenore differenti.

Il suolo internamente è cavo e traversato da cavità e da fessure or poche or ricche di vapori, certo estesissime, le cui dimensioni, rispetto alla verticale, sono rivelate dalla trivella per altezze fino di un metro.

Per questa ragione un foro può diminuire o togliere il vapore a soffioni naturali od artificiali vicini, anche assai più profondi, come è accaduto al Lago. In qualche caso un foro, aprendo la via ai vapori, diminuì o fece smettere sorgenti vicine, come accadde alla piccola sorgente termale e solforosa del Bagnino presso Larderello, la quale non tornò nemmeno quando chiusero il vicino foro che aveva dato una piccola quantità di vapore.

Circostanze dei soffioni. — Non tutti i soffioni contengono acido borico, ma taluni danno solamente vapori acquei dei quali si approfittano per il riscaldamento e per condensarli in acqua, e questi probabilmente sono i più superficiali. Sovente i vapori non portano acqua; sono cioè, come dicono, secchi; ma non di rado ne portano in variabile quantità.

A Castelnuovo, nel piazzale tra S. Federico e S. Eugenio, un foro appena schiuso portò fuori grandissima quantità di acqua molto ricca di sali che essa, evaporando, abbandonava intorno; ora porta acido borico con meno quantità di altri sali.

A Travale, altro foro, giunto a 59 m., incontrò del vapore che sul principio trascinava 700 m. c. d'acqua in 24 ore.

A volte nel forare trovano acqua ad alta temperatura non saliente e non spinta dai vapori.

L'energia dei soffioni varia secondo lo stato dell'atmosfera e secondo i tempi dell'anno. La temperatura osservata è di 100 e fin di 175° C. come nel vapore del Foro forte, trovato perforando a 50 m., a Larderello : la pressione misurata pure col manometro è di atmosfere 1,50 od 1,75 ; ma arriva a 3, 4, 7 e 9 atmosfere, come nel detto Foro forte e nel Foro della Buca alla Madonna a Castelnuovo dove il vapore fu trovato a 62 m.. Un accurato studio sulle tensioni, sulle temperature e sulle loro variazioni, compiuto da un fisico, sarebbe di grande importanza.

I getti sono lanciati fino a 15 o 20 m. di altezza. Quando i vapori sono chiusi nei tubi di ferro, aprendosi la valvola, escono talora con rumore di tuono o di cannonata ; una sirena applicata al vapore naturale al Foro della Buca a Castelnuovo fu udita per 9 km. lontano, fino a Travale. Quando nell'aprire un foro artificiale s'incontra il vapore, questo getta talora fino a 30 m. da terra, fango e sassi ; ed è pure accaduto che sia esploso atterrando i lavori.

Per la forza e per la tensione dei vapori il suolo, nelle vicinanze di alcuni soffioni, come si può osservare per esempio in alcune case del Sasso, è in tremolio leggerissimo ma continuo ; non è noto però che terremoti sensibili abbiano avuto loro centro in queste regioni.

I getti che portano acqua, tanto nei fori naturali come in quelli artificiali, sono spesso intermittenti con variabile periodo. In molti punti, se poveri d'acqua, li vedi sbuffare con periodi di un terzo di minuto secondo ; a Serrazzano un soffione esce con veemenza circa ogni 15 minuti ; un altro presso la casa della direzione esplode ogni 2 o 3 mesi, forse dopo le pioggie. A Monterotondo vi è un soffione che alternativamente getta acqua per 5 o 6 giorni, poi rimane anche 15 giorni senza buttare. Vi si ripetono, insomma, quelle circostanze che tante volte furono notate nei *geysirs* e con molta facilità si può spiegare la causa delle intermittenze, le quali si verificano nei soffioni come nei *geysirs*, per la variabilità dei rapporti fra la tensione dei vapori provenienti dalle profondità e l'afflusso delle acque filtranti lentamente dalla superficie o provenienti periodicamente, secondo le stagioni, dalle pioggie. Non si vedrò mai uscire fiamme dai soffioni ; ma all'idea che ciò avvenga può aver dato origine qualche frammento di pirite formata nei tubi di ferro, che, uscendo con grande velocità, si abbruci e dia apparenza di scintille, od anche l'abbruciamento degli stoppacci che chiudono i tubi, se questi scoppiano, come talora accadde.

A variabile distanza dai soffioni e come manifestazione della mede-

sima causa vulcanica si hanno innumerevoli emanazioni di solfuro idrico, dette volgarmente *putizze*, o di acido carbonico, dette *mofete*, ed acque solforose, acidule, termali e minerali variate.

Origine dei soffioni. — Varie teoriche furono proposte per l'origine dei soffioni e principalmente dell'acido borico in essi contenuto.

Secondo il Dumas (1) esso si troverebbe nelle profondità allo stato di solfuro di boro, che venendo a contatto dell'acqua marina darebbe luogo ad una serie di reazioni ed allo svolgimento dei vapori boriferi.

Secondo Wöhler, Wagner, Warington, Papp, Deville, mossi dall'abbondante presenza dell'ammoniaca, il detto acido deriverebbe dalla decomposizione dell'azoturo di boro prodotta da vapori caldi. Però il solfuro e l'azoturo di boro sono per ora composti ignoti in natura.

Più verosimili sono le ipotesi che attribuiscono l'origine dell'acido borico a minerali o rocce borifere traversate dal vapore acqueo, accompagnato da acidi e nel caso nostro da acido carbonico.

Bischof suppose infatti che il vapore traversasse strati contenenti borato di calcio o di magnesio (2), Schwarzenberg (3), Dieulafoy (4), Stohmann (5), supposero anzi che questi borati facessero parte degli strati saliferi appartenenti al miocene medio estesi nella valle della Cenia poco a settentrione della regione dei soffioni: i detti autori ritenevano che gli strati saliferi fossero traversati dai vapori. Ma questa ipotesi è assolutamente da escludere, perchè, come già obiettò l'Achiardi (6), i soffioni vengono fuori da terreni più antichi di quelli saliferi miocenici, che non son certo incontrati da essi, e quelli del Lago e di Lustignano che vengono fuori dal miocene non traversano strati saliferi e sono già boriferi prima di giungere al miocene, come lo provano le trivellazioni.

Il Bechi trovò del boro nelle serpentine abbastanza estese nella regione circostante ai laghi, interposte ai terreni sedimentari eocenici, e ritenne che quell'elemento vi si trovi sotto forma di borosilicato di

(1) DUMAS: *Poggendorff Annalen*, pp. 57, 604.

(2) Loc. cit.

(3) SCHWARZENBERG: *Technologie d. chem. Produkte* (Braunschweig, 1865), p. 38.

(4) DIEULAFAIT: *Annal. Chim. Phys.* S. 5, t. XII. — *L'acide borique, méthode des recherches, origine et mode de formation* (« Compt. R. » N. 4., t. LXXXV), p. 605.

(5) STOHMANN: *Encyclopädisches Handbuch der technischen Chemie*. Braunschweig, 1888. BOR.

(6) D' ACHIARDI: *Sull'origine dell'acido borico e dei borati*, (« Atti soc. tosc. di st. nat. », Pisa, 1878).

magnesio o di borato d' calce. Egli crede che i vapori, accompagnati da acido carbonico, levino dalla serpentina acido borico, come egli stesso provò con appositi sperimenti (1).

Anche questa ipotesi però è da escludere, perchè i vapori boraciferi escono da terreni tutti più antichi delle serpentine, fuori che a Serrazzano.

D'altra parte in tutta la Toscana e nelle regioni più vicine, sotto gli strati saliferi del miocene, che non sono traversati dai soffioni, non troviamo altri terreni appartenenti ad una zona qualsiasi della serie sedimentare, fino ai graniti più antichi, nei quali si ripetano consimili depositi saliferi.

L'estensione non piccola del territorio a' cui estremi sorgono i vapori, il fatto che tutti i vapori, in qualunque punto sorgano, portano acido borico, la compagnia di altri acidi e gas, l'alta temperatura e la relativa tensione dei vapori, provano l'origine assai profonda dei medesimi e dell'acido ch'essi portano, e l'indipendenza dei medesimi da depositi rocciosi per avventura limitati e d'origine superficiale. Secondo me l'origine profonda è provata pure dalla relativa costanza delle materie che accompagnano i vapori e che sono portate da questi in circostanze normali; infatti, a Serrazzano e talora altrove abbondano le acque concomitanti i vapori ed i vapori stessi, ma il tenore dell'acido borico e delle altre materie disciolte è basso, la qual cosa prova che le acque sovrabbondanti e la maggiore quantità dei vapori che può conseguirne, sono di origine superficiale, avventizia, ma perciò appunto non portano acido borico e loro solo ufficio è quello di diluire le soluzioni contenute nei vapori di origine profonda.

Non è da credere certamente che le rocce incontrate presso la superficie non debbano risentire qualche azione dai vapori e dar luogo a qualche leggera aggiunta, sottrazione o modificazione chimica nei medesimi, ma per assicurarsi di ciò occorrerebbero studi chimici più numerosi di quelli che siano stati fatti fin qui. Al Sasso si può osservare che i laghi i quali traversano l'arenaria, a differenza degli altri, depositano talora della jalite e ciò prova che essi debbono tenere disciolta una certa maggiore quantità di silice.

La grande abbondanza del solfato di calcio contenuto nelle acque dei soffioni può provenire da reazioni fatte a spese dei calcari, liasici ed eocenici, che tutti i soffioni traversano certo per grandissima altezza; come da reazioni su questi calcari possono derivare l'acido car-

(1) BECHI: *Sui borati che naturalmente s'incontrano nei soffioni della Toscana*, 1853. — *Studi sulla formazione dei soffioni boraciferi*, 1858. — *I soffioni boraciferi di Travale*, 1863.

bonico, od almeno un incremento nella quantità di esso, ed il metano, ed una piccola parte almeno delle sostanze azotate. Che il solfato calcico provenga in molta parte dai calcari eocenici potrebbe darne indizio il fatto che i soffioni di Monterotondo, i quali escono dai calcari secondari, meno facilmente alterabili, portano minori impurità, solo il 5 o 10 circa, e danno l'acido il più bello.

A Lustignano i soffioni vengono fuori dai calcari secondari e solo superficialmente incontrano masse mioceniche; l'acido ivi lasciato ha però dal 20 al 25 o 10 d' impurità.

Una sostanza supposta di natura organica dà all'acido borico grezzo uno speciale odore empireumatico molto sensibile ad ognuno, prima del perfetto essiccamento di questo e della conseguente espulsione di quella. Che tale sostanza, non studiata, come l'ammoniaca e l'azoto, sia di origine organica, io ne dubito e mi limito a constatare che pur sostanze e gas consimili si originano ne' vulcani attivi.

I punti estremi donde sorgono tali vapori sono distanti tra loro 20 a 27 km., chè tanti ne passano dai soffioni di Lustignano a quelli di Travale. Ritenendo che l'*epicentro*, cioè il luogo d'origine di tali vapori, non possa trovarsi a distanza più piccola dalla superficie, ne deriverebbe che l'origine di que' vapori dovrebbe essere profonda circa 20 km.. Invece, calcolando la profondità dalla quale può provenire un vapore avente la temperatura di 175 C.^o, secondo le medie comunemente accettate per l'incremento della temperatura sotterra, si avrebbe la cifra di circa 5 km.. Calcoli siffatti non hanno certo fondamenti positivi, ma non indeboliscono l'idea d' una origine assai profonda dei vapori boriferi.

L'alta temperatura e l'alta tensione di alcuni dei vapori medesimi provano che le cavità interne del suolo sono abbastanza ampie per modo da dar passaggio ai medesimi; però è pur logico credere che le tensioni e la temperatura nell'interno, prima della espansione e dei grandi attriti che i vapori incontrano nel loro cammino, debbano essere di gran lunga maggiori.

Le acque le quali danno origine ai soffioni non provengono certo dal mare, perchè mancano tutti i sali marini; ma debbono essere di origini prettamente atmosferiche, penetrando esse nelle più profonde latebre per le innumerevoli cavità del terreno; questa origine atmosferica e superficiale è pure attestata dal rapporto dei vapori con le vicissitudini atmosferiche, senza che però si conosca ancora bene a quale distanza di tempo si succedano i minimi ed i massimi delle precipitazioni acquee e delle emissioni dei vapori.

In conclusione il fenomeno dei soffioni ha sotto ogni aspetto intimi rapporti con quello dei *geysirs* dell' Islanda, della California e della Nuova Zelanda.

Tanto gli uni quanto gli altri sono una manifestazione vulcanica, e la presenza dell'acido borico nei soffioni non si può spiegare se non ricorrendo al concetto di una origine abbastanza profonda ed all'idea di vapori originati da un ultimo residuo dell'attività vulcanica, la quale con grande intensità si esplicò in Toscana in un'epoca geologica assai recente, lasciando innumerevoli resti fino ad oggi (1). Questi vapori accompagnati da acido carbonico nel loro interno percorso incontrano borati, o rocce borifere antichissime e per le decomposizioni che avvengono ne portano fuori l'acido borico.

L'origine vulcanica dell'acido borico dei laghi è confermata dal confronto con l'acido borico prodotto parimente dai vapori del cratere di Vulcano e della Solfatara, accompagnati pur essi da sostanze ammoniacali, da gas solforosi e da acido carbonico, come nei laghi.

Ciò non vuol dire che nelle cavità della roccia più vicina alla superficie non siano dei borati, di formazione si direbbe secondaria, come incontrarono le trivellazioni a profondità poco considerevoli. Le acque, incontrandoli, sottraggono pure ad essi l'acido borico e lo portano fuori. Così si spiegherebbe come taluni soffioni ne' primi tempi diano alquanto più acido borico che nei tempi successivi.

Certo è che per l'andamento del fenomeno, per la natura dei prodotti (vapore acqueo, zolfo, acido borico, sali ammoniacali) e pel carattere delle alterazioni prodotte sulle rocce ferruginose e silicee, sono grandissime le analogie tra i soffioni e la solfatara di Pozzuoli, fenomeno magnificato per la sua contiguità ad una delle più notevoli regioni vulcaniche, il quale però non ha importanza troppo maggiore delle numerose solfatate che si trovano nella regione dei soffioni ed in tutta l'antica maremma toscana.

Materie portate dai soffioni. — Alcuni autori hanno studiato i gas che vengono fuori insieme al vapore acqueo.

Payen ha trovato la seguente proporzione di gas che non si condensano insieme col vapore acqueo (2):

Acido carbonico	57,30
Azoto .	34,81
Ossigeno .	6,57
Solfuro idrico .	1,32
	—
	100,00

(1) DE STEFANI: *I vulcani spenti dell'Appennino settentrionale* (« Bull. soc. geol. it. » Vol. X, 1892).

(2) PAYEN: « Annales Chim. Phys. », [3], I, 247.

Lo Schmidt però ritiene che il Payen abbia introdotto dell'aria atmosferica nell'apparecchio col quale egli sperimentava, che l'ossigeno manchi o sia scarsissimo, che pure l'azoto sia più scarso, e che i gas più abbondanti siano l'acido carbonico ed il solfuro idrico.

Il Bechi trovò le seguenti proporzioni nei gas che accompagnano i vapori di Travale (1):

Anidride carbonica	87,7
Solfuro idrico	1,3
Idrogeno .	2,2
Carburo idrico .	2,0
Azoto	6,8
	—
	100,0

Gorceix e Fouqué osservarono nei vari soffioni i seguenti gas (2):

	Larderello	Castelnuovo	Serazzano	Lagoni di Sasso
C O ² .	90,47	92,63	87,90	88,33
H ² S	4,20	3,76	6,10	5,43
O	—	—	—	0,13
Az.	6,90	1,98	2,93	1,55
H	1,43	0,90	2,10	2,01
H ⁴ C	2,00	1,63	0,97	2,55
	—	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

Quanto all'origine del solfuro idrico è da ricordare che il Bunsen osservò come, a temperature altissime, da materiali solfurei si abbia svolgimento di anidride solforosa, mentre a temperature più basse le combinazioni dei metalli e forse anche degli alcali e delle terre con lo zolfo reagiscono sul vapore acqueo e danno origine a solfuro idrico.

Il prof. Nasini fu recentemente a fare delle ricerche sulla esistenza dell'argon e sembra lo abbia trovato.

Bisogna aggiungere l'acido solforoso di cui sono evidentissime le tracce nei soffioni secchi, i quali escono dai terreni in molta parte silicei fra il Sasso e Monterotondo, abbandonando ogni intorno sublimazioni di zolfo.

I vapori e le acque contengono molte materie chimicamente discolte, ma anche una quantità di argille nerastre meccanicamente sospese, in ispecie dove escono da terreni miocenici (Lago, Lustignano) e da calcari e galestri dell'eocene superiore (Larderello, Castelnuovo).

(1) BECHI: *I soffioni boraciferi di Travale*, 1863.

(2) GORCEIX ET FOQUÉ: *Recherches sur les sources de gaz inflammable des Apennins et des Lagoni de la Toscane* (« Ann. d. soc. geol. » t. II. Paris, 1880).

Il Bechi dall' analisi di 5000 kg. di materie fisse, portate su dai vapori in 24 ore, ottenne (1) :

Acido borico .	230
Solfato ammonico	1500
Solfato di ferro, con tracce di solfato di manganese.	750
Solfato di magnesia .	1700
Solfato di soda .	500
Materie organiche .	320
	5000

Egli trovò pure tracce di calce, stronziana, allumina, potassa, litina, rubidio.

La quantità di acido borico portata dai diversi soffioni, e, sebbene in proporzioni minori, anche da soffioni vicini, è variabile e non sempre proporzionale alla tensione, quindi alla temperatura, alla velocità ed alla quantità dei vapori e dell' acqua, e ciò può derivare pure da mescolanza con acque superficiali. A Serrazzano e a Lustignano le acque ed i vapori sono più ricchi di solfato ammonico e di altre sostanze e più poveri di acido borico; a Castelnuovo e al Sasso, e più ancora a Monterotondo, i vapori sono più ricchi di acido. In generale la maggior quantità di acido è data dai vapori a più forte tensione, perchè la temperatura più alta facilita la dissoluzione di maggior quantità di acido e la velocità maggiore trascina fuori più quantità di vapore nella stessa unità di tempo.

La quantità, come dissi, è sempre minore dopo piogge prolungate ed anche, a parità di circostanze climatologiche, dove le acque dei soffioni sono più abbondanti. Hoefer stesso, sin dal principio, nel lagone Cerchiaro a Monterotondo, in una libbra d' acqua nel novembre 1877 trovò 36 grani d' acido e nel giugno 1878 ne trovò doppia quantità. Secondo lo Schmidt, l' acido può arrivare fino a 0,1 ojo del prodotto di condensazione dei gas e dei vapori.

Il Kurtz, in quattro misure, per ogni litro d' acqua notò le seguenti quantità di deposito dopo la evaporazione (2) :

	Deposito totale	Acido borico	Solfato ammonico
1.	g. 2,880	g. 1,526	g. 0,078
2.	» 6,600	» 5,005	» 0,284
3.	» 7,250	» 4,930	» 0,885
4.	» 0,936	» 0,230	» 0,020

(1) BECHI: Loc. cit.

(2) « Polyt. Journal », pp. 212, 493.

Estrazione dell'acido borico. — Il Mascagni, pel primo, sul principio del secolo, cercò trar profitto dell'acido borico, e nel 1810 ottenne la patente d'invenzione dal governo francese. Nel 1812 cedette i suoi diritti a Gaetano Fossi che fondò una Società con Tassoni, Franchini e Grieumard, i quali tentarono qualche lavoro a Monte Cerboli e a Monterotondo. Nel 1815 Grieumard, rimasto solo, cedette l'impresa a Brouzet. Dal 1815 al 1820 lavorarono i soci Brouzet e Guerrazzi, con l'aiuto dell'ingegnere Ciacki, il quale introdusse il sistema di raccogliere i soffioni in laghi artificiali, in uno dei quali poi, per isventura, perì. Nel 1817 si cominciarono a spedire i prodotti in Francia. Succedette la Compagnia Chemin Prat, Lamotte, Larderel e C., finchè, nel 1835, tutto rimase a Francesco Larderel. Per opera di questi, vero fondatore della industria, l'estrazione, da principio molto difficile per la scarsità o mancanza di combustibili, fu grandemente agevolata, nel 1827, quando ad evaporare l'acqua dei laghi s'impiegò lo stesso calore naturale dei vapori.

La quantità dei vapori che già escono dai soffioni naturali è stata aumentata e regolata con l'apertura di fori artificiali (fig. 3), che furono ideati dal Gazzera nel 1838 e applicati per la prima volta dal Manteri al Lago nel 1840 (1), quantunque poi irragionevolmente sconsigliati dal Payen. Questi vengono ottenuti con trivelle mosse mediante berta o bilancino dalla mano dell'uomo. Si adoprano da qualche anno le punte diamante. I fori sono in principio del diametro di 20 o 25 cm. e finiscono per lo più col diametro di 14 cm.

Nei primi tempi e fino alle minori profondità lavorano 5 o 6 uomini insieme col caporale che regola la perforatrice; ma quando il lavoro procede occorrono anco 16 e 20 uomini. La perforazione è più o meno sollecita secondo la natura della roccia. Nelle argille e nei conglomerati miocenici al Lago fanno anche 50 e 60 cm. al giorno; nelle arenarie, nei calcari e negli schisti eocenici si possono forare anche 20 cm. al giorno; così nei calcari secondari, che traversano a Monte-

(1) GAZZERI: *Proposta di perforazioni artesiane per attivare soffioni boraciferi.* (« Giornale del Commercio, Arti e Manifatture », II. 1), 1830.

— *Induzione, ora verificata, della possibilità di ottenere nuovi soffioni di acido borico per mezzo delle trivellazioni del terreno* (« Atti d. Acc. dei Georgofili », XIX, pp. 42-49), 1841.

E. REPETTI: *Rapporto alla I. R. Accademia dei Georgofili sul merito rispettivo dei primi intraprenditori intorno la manifattura dell'acido borico e del borace toscano* (« Atti d. I. R. Accad. dei Georg. », XVII, pp. 32-42).

— *Sui fori artesiani boraciferi eseguiti dal prof. V. Manteri* (« Giornale di Comm. », N. 16, IV).

rotondo, e talora al Sasso, al Lago, a Lustignano, le trivelle entrano per 25 a 30 cm. il giorno: quando s'incontrano strati diasprini del lias, per fare 10 cm. occorrono 15 e 20 giorni, sebbene adoprino le punte diamante, e talora dopo aver lavorato una giornata, si accorgono che si sono spuntati gli scalpelli inutilmente.

A Larderello, nel terreno migliore, per un foro di 70 m. hanno messo 1 anno con 9 operai in media; a Castelnuovo in un foro di 112 m. furono impiegati 3 anni, con 12 a 15 uomini. A Lustignano, dopo aver traversato il terreno miocenico marnoso e ghiaioso, assai facile, incontrano i calcari con selce a profondità di 6 a 50 m.. Al Lago, fino a circa 30 m., incontrano il terreno miocenico, facile; dopo entrano nei calcari a selce, ed a S. Federigo li incontrano prima che a S. Edoardo, cioè anche a 13 m. Un foro presso il Lago, portato a 186 m., fino a 165 m. incontrò marne mioceniche, poi calcari a selce, e da 165 a 186 m. traversò degli schisti rossi.

Ogni stabilimento ha una, due, fin tre compagnie di trivellanti, i

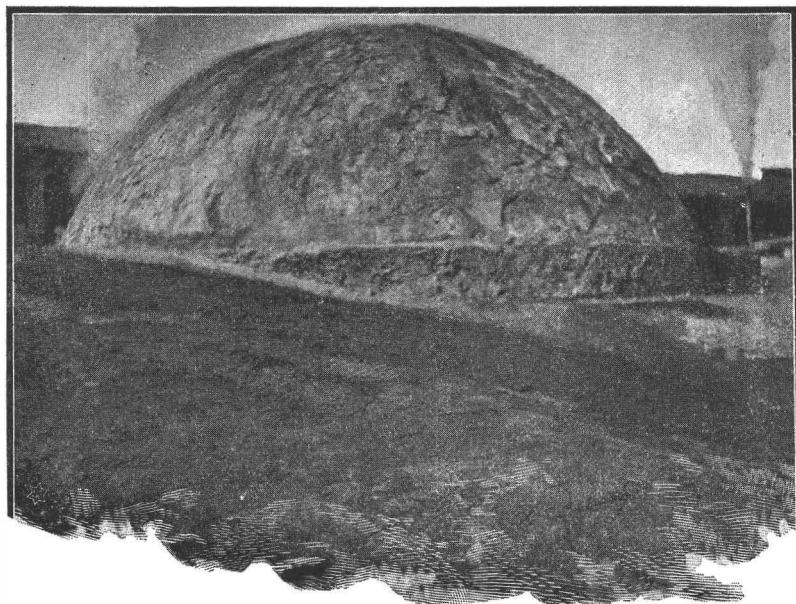


FIG. 4^a. — *Lagone coperto presso S. Antonio a Larderello.*

quali lavorano pure nel ripulire i vecchi fori intasati. Quando il lavoro si fa più gravoso si chiamano dei lavoranti straordinari. Non fu mai impiegato il vapore come forza perforatrice; solo la Società Belga a

Castelnuovo provò con una caldaia riscaldata dal combustibile ordinario, ma abbandonò la prova e tornò al lavoro manuale. Quando s'incontra il vapore questo viene portato fuori con tubi di lamiera, e se sfiancasse, anche con tubi ausiliari. Se, come talora avviene, il vapore non esce a cagione della soverchia pressione dell'acqua che talora si è accumulata sopra anche per 60 o 70 m., allora usano come un embolo; calano un tappo di sughero fino all'acqua, poi tirandolo in su con forza aprono l'uscita all'acqua ed al vapore.

Una volta i soffioni erano coperti da una specie di grande botte in muratura, donde usciva un lungo tubo che portava fuori l'acqua condensata (fig. 4^a). Oggi però, se i vapori hanno acqua, si raccolgono

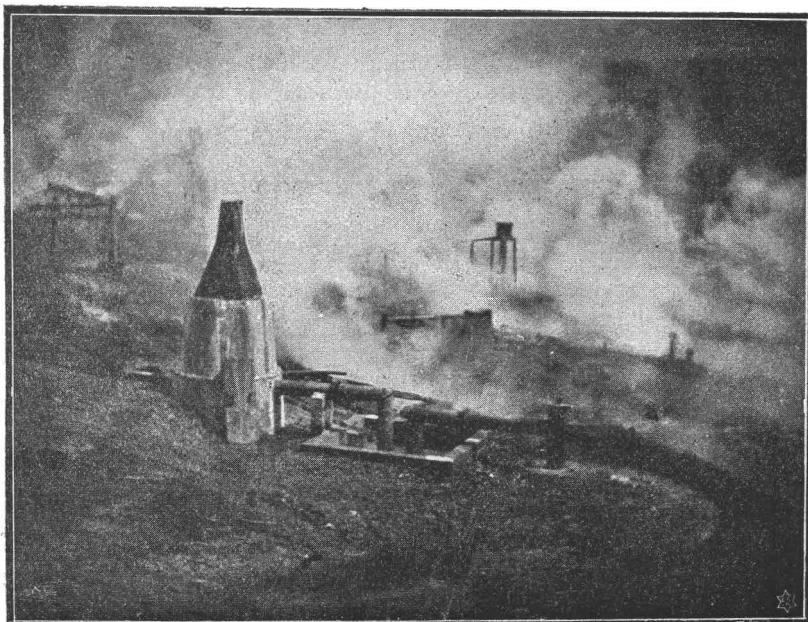


FIG. 5^a. — *Lavaggio di vapori boraciferi a Serrazzano, e lagoni.*

mediante botti di legno capovolte le quali impediscono al vapore e all'acqua contenuta di salire in alto e di perdere, o li fanno traversare specie di camini piccolissimi, o qualora siano secchi, li impiegano per la produzione dell'acido borico direttamente, oppure dopo essersene serviti per riscaldamento, e dopo che si sono almeno in gran parte condensati. Da prima si faceva la conduzione dei vapori, come pure quella delle acque fornite d'acido borico, in condotti di muratura od in tubi di terra i quali erano assai prestamente danneggiati e distrutti dalle materie saline

ed acide trascinate dai vapori ad alta temperatura. Furono sostituiti ovunque tubi di lamiera (fig. 5^a) che la ditta Larderel, dal 1895 in poi, fa nel suo stesso stabilimento.



FIG. 6^a. — *Lagone della valle a Serrazzano.*

Per liberare l'acido borico contenuto nei vapori e nell'acqua fanno uscire i soffioni, oppure conducono i vapori, mediante tubi provenienti da più parti, entro bacini d'acqua naturali, o il più delle volte artificiali, detti lagoni, (fig. 6^a, 7^a), i quali vengono riempiti con l'acqua portata dai soffioni stessi, con quella proveniente dal condensamento dei vapori nei camini o condensatori, nei tubi di conduzione e nei condotti che servono pel riscaldamento, e con acqua de' torrenti vicini o di piccole conserve artificiali.

Quando poi non v'è acqua, come avviene d'estate, bisogna diminuire o sospendere i lavori.

Per preparare i lagoni si chiudono provvisoriamente i soffioni con specie di camini di legno che guidano i vapori in alto. Il fondo dei lagoni ha bisogno di essere solamente pareggiato, senza lavori in muratura; con calce idraulica si fanno invece i muri di chiusura del soffione ed in un punto, presso il fondo, vi si mura un rubinetto di legno mediante il quale sia possibile far uscire l'acqua (1). Quando la muratura

(1) BOLLEY: *Handbuch d. chem. Technologie*, II, Bd. 7 Gruppe, p. 42.

sia consolidata può cominciare il lavoro. I camini di legno vengono levati e il lagone viene riempito d'acqua fino, all'altezza di 2 m., non più, altrimenti i soffioni, per la soverchia pressione, si potrebbero fare strada altrove.

Se nei fori s'incontra acqua non saliente, questa vien fatta uscire e portata ai lagoni, servendosi dei vapori di qualche soffione vicino con un'ingegnosa disposizione. Nel centro del tubo di grande diametro che riveste il foro di cui sopra si cala un tubo di più piccolo diametro che peschi nell'acqua del foro e si chiude poi la corona circolare racchiusa fra i due tubi. Se al di sotto di questa chiusura si fa arrivare nel tubo

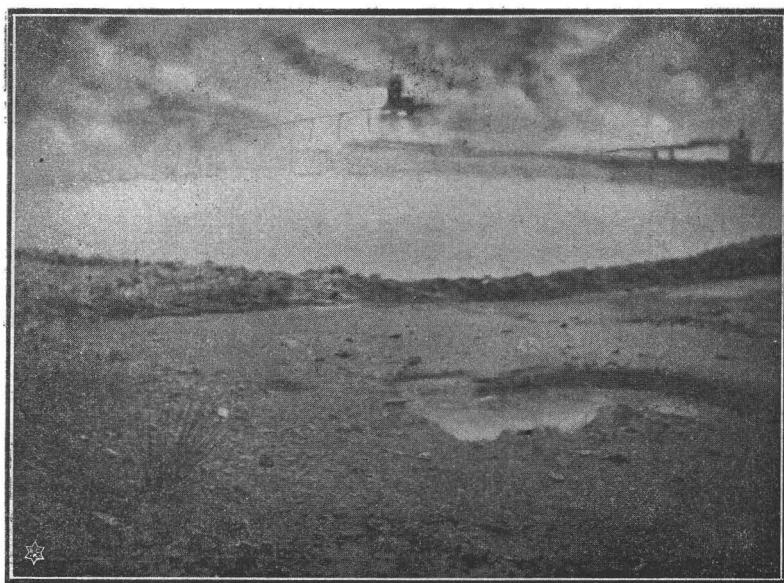


FIG. 7^a. — *Lagone a Larderello.*

di grande diametro il vapore del vicino soffione, la pressione di questo determina l'ascensione dell'acqua nel tubo piccolo dal quale escono così insieme acqua e vapore. Le conduzioni di vapore così fatte, introdotte dal signor Raynaut, direttore degli stabilimenti Larderel, le chiamano ivi *Pressatori*. Una disposizione consimile si deve verificare più volte anche in natura.

Le acque poi dei soffioni stessi, o di torrenti o di conserve, le quali debbono essere fatte risalire, talora per qualche centinaio di metri, fino al lagone, sono condotte con ingegnosi e semplicissimi *Pompatori*,

che meglio avrebbero potuto dirsi *Iniettori*, impiegando come forza aspirante lo stesso vapore dei soffioni (1). Raccolta l'acqua in una vasca di muratura, vi si fa pescare l'estremità di un grosso tubo di piombo, verticale, sorretto da apposito cavalletto, tubo che è alto fin 12 m. ed il cui tronco inferiore è foggiato a tronco di cono. Dentro a questo cono si introduce il vapore di qualche soffione, e siccome poi fra i due tubi resta un piccolo spazio libero, da questo, per effetto della aspirazione prodotta dal vapore, l'acqua della vasca viene innalzata nel tubo verticale, in cima al quale una campana di piombo rovesciata e contro la quale va a battere il getto di vapore e acqua, obbliga questa a ricadere in apposito canaletto per essere condotta ove occorra.

La forma e le dimensioni dei lagoni variano assai secondo la natura e posizione dei soffioni. I più grandi, che uniscono fino a 15 soffioni, hanno circa 100 m., i più piccoli circa 30 m. di circuito. Le acque portate dai soffioni o provenienti dal condensamento dei vapori e immesse nei lagoni contengono già acido borico. I vapori che entrano direttamente nel lagone si condensano in principio entro l'acqua a bassa temperatura; ma questa arriva in breve a 100 gradi e l'evaporazione si fa attivissima. Così, per un lato, l'acqua si fa sempre più ricca d'acido; ma i vapori dei soffioni immessi direttamente si condensano sempre più difficilmente, e tanto meno quanto la loro pressione è più alta, cioè quanto più sono ricchi: essi si perdono perciò in massima parte, con grave danno della produzione (2) e la perdita è resa tanto più certa e più grande per la natura oltremodo volatile dell'acido borico. Ad ogni modo l'acqua del lagone, dopo alcuni giorni, acquista il mezzo % di acido borico. Il tempo durante il quale occorre lasciar entrare i vapori nell'acqua dei lagoni, se è uniforme per ciascun lagone fino a che non variano la forza dei soffioni e l'altezza dell'acqua nel lagone, è però variabile da un lagone all'altro. È facile d'altronde regolare la durata della immersione dei vapori perchè questi variano d'intensità in periodi abbastanza lunghi.

Dopo che l'acqua di uno dei lagoni più alti ha ricevuto i vapori per circa 24 ore, gli operai detti *Lagonai* la mandano in altro lagone più basso e ad essa sostituiscono acqua nuova. Nel secondo lagone, durante altre 24 ore, l'acqua si arricchisce di altro acido borico, indi viene portata successivamente in altri due lagoni, il secondo dei quali

(1) C. de Stefani, G. Lenci, G. C. Giachetti, *Stima giudiciale*, Firenze, 1896, p. 27.

(2) Ciò venne già notato dal Bechi e dal Meneghini: *Sulla produzione dell'acido borico dei conti Larderet*. Pisa, 1867.

è detto Lagone di conserva, e da ultimo il quinto giorno, in una vasca, dove la lasciano chiarire.

La massima parte delle materie sospese meccanicamente si deposita in 24 ore; ma, per purificare l'acqua maggiormente, la si porta e si lascia altrettanto tempo in altro bacino. La quantità delle materie tenute in sospensione o chimicamente disciolte varia molto da un lagone all' altro.

Kurtz trovò le seguenti quantità in un litro d'acqua, il più possibilmente arricchita, dei lagoni (1):

	Deposito totale	Acido borico	Solfato ammonico
Castelnuovo	g. 8,565	g. 4,154	g. 1,695
Larderello	» 6,720	» 4,032	» 0,760
Lagoni di Monterotondo:			
nel più alto.	» 2,005	» 1,100	» 0,253
nel più basso	» 22,575	» 19,300	» 0,587

I lagoni poi di tanto in tanto vengono ripuliti dei depositi argillosi. L'acqua schiarita, che ha raggiunto 1° 3 all' areometro di Baumé e che contiene circa l' 1 °/o di acido borico, viene poi evaporata.

Per far ciò si usa un cassone, formato con lastre di piombo, detto *Caldaia*, lungo da 50 a 80 m., largo circa m. 1,70, fondo 15 cm.

La caldaia è inclinata di 2° a 3° e per evitare che le acque di diversa concentrazione si mescolino fra loro, la lastra di piombo che costituisce il piano, ad ogni 60 cm., è rialzata dal fondo con una sottostante ossatura di legname, formandosi così una serie di circa 94 scompartimenti minori o scannelli. La caldaia è sostenuta da mezzoni di legno posti nel senso longitudinale, a loro volta appoggiati su altri trasversali, le cui teste riposano sulle estremità superiori di due muri. Questi costituiscono come il rivestimento di un grande canale murato, lungo quanto la caldaia, nella cui parte più bassa s' immette il vapore di un soffione, il quale, espandendosi e scalmando l'ambiente, porta l'acqua dello scannello inferiore a 80° C. e quella del superiore a circa 60°, di modo che si ha una abbastanza sollecita evaporazione.

L'acqua dello scannello superiore scende man mano a quelli sottostanti, concentrandosi lentamente sempre più, mentre nuova acqua

(1) KURTZ: « Polyt. Journal », pp. 212, 500.

viene man mano a sostituirla e l'ultimo scannello, che è lungo per solito 3 m., dopo un certo tempo contiene un'acqua madre con la densità di 1,070 a 1,080, atta a dare i cristalli.

Ogni notte al tocco si facilita la scesa dell'acqua da uno scannello all' altro con scope e granate e sospendendo per un momento l' entrata dell' acqua. Evaporano tali caldaie da 30 a 50 m. c. d'acqua in 24 ore.

Durante l' evaporazione si formano via via solfato di calcio, poi solfato di magnesio, e d' ammonio, i quali vengono gettati, o rimessi nei lagoni, o talora venduti come concime azotato. La loro raschiatura dal fondo dei cassoni danneggia questi assai; perciò la durata dei cassoni, se il piombo è laminato, è di 5 o 6 anni; altrimenti è minore.

Il vapore condensato nei canali di riscaldamento serve poi a riempire i lagoni.

Lo Schwarzenberg aveva sostituito un cassone unico lungo 125 m., largo m. 2,50, fondo 20 cm., con sostegni di ferro, i quali, occupando minore spazio, lasciavano posto maggiore al riscaldamento.

Ciò si usa in alcuni stabilimenti fuori di quello Larderel; però i sopporti di legno sono più economici. Sostituendo il pino al legname che usano ora durerebbero anche di più.

Caldaie cosificate, in serie di 2, 3, 4 e raramente 5, vengono coperte da una comune tettoia, e tutto il loro insieme dicesi *Fornello* o *Batteria* ed è designato con un nome proprio tolto ad uno dei Santi di famiglia. Le tettoie sono in terracotta, sostenute da correnti e incavallature di legno, che però vanno continuamente rifatti per l' umidità e per gli acidi che si svolgono dalle caldaie. Le tettoie che si costruiscono ora sono più alte di quelle d' una volta, e ciò con assai ragione, poichè l' aria sotto circola meglio, l' evaporazione è resa più sollecita, e l' alterazione del legname è alquanto diminuita.

L' acqua madre a 15 o 20° Baumé, riunita nell' ultimo scompartimento di ogni caldaia, detta *Caldaia a sale*, mediante un sifone rovesciato di piombo, è travasata e portata poi mediante un conchino a cristallizzare in recipienti appositi, detti *Cristallizzatoi*. In addietro era immessa in casse o mezze botti di legno, alte 1 m., larghe 0,75, e qui, entro 4 o 5 giorni, essa abbandonava la massima parte dell' acido borico. Presentemente al bottaio si va sostituendo un cristallizzatoio di piombo, rettangolare, piano, raffreddato dall' aria circolante tutto intorno: in 24 ore la soluzione, alta circa 4 cm. alla periferia e 10 al centro della vasca, cristallizza e l' acqua madre è ricondotta alle caldaie.

L'acqua madre che resta dopo la cristallizzazione dell'acido borico, secondo due analisi dello Schmidt, contiene :

	Analisi fatte nel	
	1850	1855
Solfato di ammonio .	5,328	9,667
» » magnesio .	4,116	1,843
» » calcio	0,160	0,102
» » potassio	1,086	0,419
» » sodio	0,266	0,515
Cloruro di ammonio .	0,178	0,109
Ammoniaca	0,159	0,614
 Analisi fatte nel		
	1850	1856
Ossidi di ferro e d'alluminio	0,019	0,011
Acido borico	3,111	5,488
Acqua	85,577	81,233
	—	—
Peso specifico	100,000	100,000
	1,0987	1,1046

L'acido viene portato e steso in un asciugatoio riscaldato pur esso dai vapori, fin che in 15 o 16 ore d'estate, in 18 o 21 d'inverno, smovendolo di tanto in tanto, ha perduto tutta l'umidità.

Ogni fornello comprende oltre i piani d'evaporazione, le vasche di chiarificazione, il cristallizzatore e l'asciugatoio.

Il rendimento giornaliero in acido borico di ogni piano, varia naturalmente secondo la ricchezza dei laghi; per esempio: a Serrazzano un piano fornisce in media da 23 a 27 kg. in 24 ore; a Monterotondo 28 a 30; al Sasso 35 a 36 kg.; a Castelnuovo si passano i 40 kg..

Negli stabilimenti della società Larderel e C. l'acido viene poi riunito nel magazzino centrale di Larderello, dove è disposto in strati orizzontali o compressi, dai quali, dopo stagionato per 6 mesi almeno, si toglie per sezioni o tagli verticali, allo scopo di costituire un tipo unico.

Quando poi occorre esso è spedito in botti di cerro da 6 quintali, ben bene pigiato. L'imballaggio è fatto in un locale al termine dei capannoni che contengono i cristallizzatori.

L'acido greggio così ottenuto non è mai puro; secondo Wittstein esso contiene :

Acido borico cristallizzato		76,494
Acqua . . .		6,557
Acido solforico . .		1,322
Cloruro d'ammonio .		0,298
Solfato ammonico .		8,508
Id. di magnesio .		2,632
Id. di calcio .		1,018
Id. di sodio .		0,917
Id. di potassio .		0,369
Ossido di manganese .		tr.
Id. di ferro .		0,365
Silice . . .		1,200
Argilla . . .		9,320
Materie organiche		tr.
		100,000

Wöhler in parecchie analisi trovò (1):

Acido borico .	80,09	83,33	85,45	80,15	86,19
Acqua . . .	4,50	2,59	1,02	4,50	1,52
Acido solforico	9,61	7,91	8,44	9,58	7,82
Silice. . .	0,81	1,28	0,60	0,21	0,09
Sabbia . . .	0,30	0,50	0,10	0,77	0,42
Ossido di ferro	0,13	0,16	0,09	0,10	0,04
Argilla .	0,58	0,08	0,05	0,14	0,17
Calce .	0,01	0,31	0,52	tr.	tr.
Magnesia	0,61	tr.	tr.	tr.	tr.
Potassa . .	0,18	0,26	0,52	0,61	0,41
Ammoniaca. .	2,99	3,52	3,52	3,77	3,09
Cloruro di sodio .	0,10	0,04	0,04	0,17	0,03

Gilbert nel 1885 dette la seguente analisi dell'acido borico, messo in commercio, di Toscana e di California (2):

	Di Toscana	Di California
Acido borico	82,32	90,11
Acqua .	6,18	6,05
Parte insolubile .	0,96	0,21
Ammoniaca	1,23	—
Soda e potassa .	0,72	1,01
Calce . . .	0,40	0,47
Magnesia . . .	0,83	0,15
Ossido di ferro e argilla	0,28	0,07
Cloro .	0,06	0,97
Acido solforico .	7,04	1,17

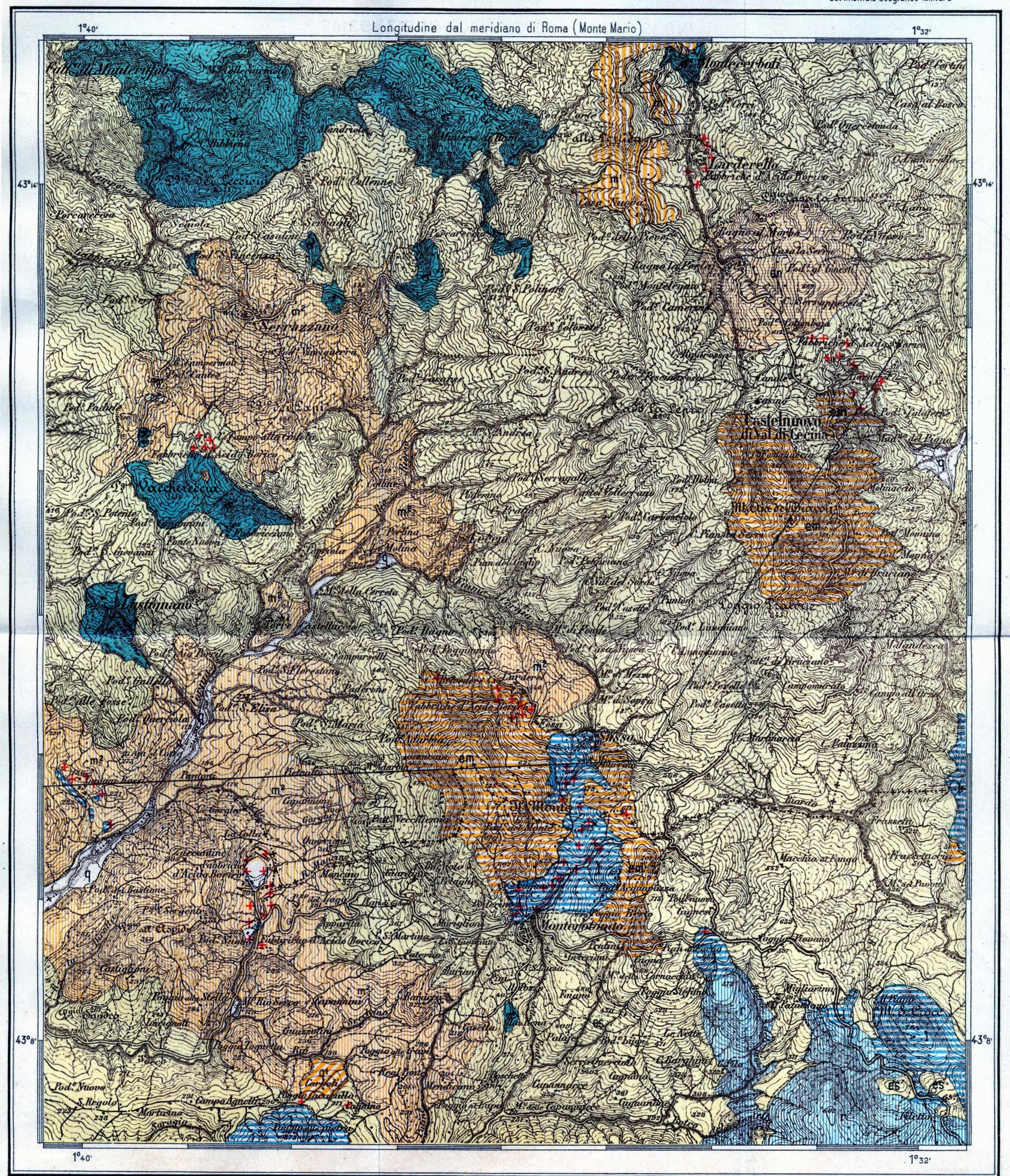
(1) « Polyt. Journal », pp. 182, 173.

(2) « Polyt. Journal », pp. 259, 383.

Per la fabbricazione del borace, e molto più per gli usi farmaceutici occorre aver dell' acido borico purissimo. A tali scopi esso è sottoposto ad un primo lavaggio con liscivazione metodica entro dieci grandi tini di legno operanti secondo il metodo di James Shanks; il lavaggio toglie 15 a 16 olo d' impurità fra le quali è del solfato ammonico, e si ha una perdita di acido del 5 al 6 olo. Così può mettersi in commercio un prodotto che contiene 95 a 98 olo di acido borico (1) e questo può servire alla fabbricazione del borace. Per gli usi farmaceutici, dopo il 1890, lo si raffina ancora con un secondo lavaggio in acqua riscaldata e con successiva cristallizzazione la quale, secondo il metodo che s'impiega, produce acido cristallino ovvero acido lamellare. Viene poi seccato sopra pavimenti a mattonelle, pulito e in parte imballato o macinato in 3 macine mosse da apposita locomobile, riscaldata mediante il vapore del Foro forte con sistema opportunamente ed economicamente introdotto nel 1895 dal Raygnaut direttore degli stabilimenti di Larderello, giacchè il vapore a cagione delle materie che contiene e che attaccherebbero i cilindri, non potrebbe servire come forza motrice diretta. L'acido così ottenuto che ha il tenore del 100 olo, serve per la farmacia; nel 1893 se ne produssero 11,495 kg.. Viene consumato in Italia o mandato in piccole quantità nell' Inghilterra e nella Svizzera. Non si usa il sistema della Borax Company in Inghilterra la quale ottiene il borace purissimo per operazioni chirurgiche, in polvere impalpabile, precipitandolo da una soluzione alcoolica.

(1) KURTZ.

CARTA GEOLOGICA DEI SOFFIONI BORACIFERI

Tavolette Pomarance e Massa Marittima
del R. Istituto Geografico Militare

Istituto Geografico Militare 1897 (Riproduzione riservata)

L'equidistanza fra le curve orizzontali è di 10 metri

Scala chilometrica di 1 a 50 000

CARLO DE STEFANI rilevò
i dati geologici

1 1/2 0 1 2 3 4 5 Chilometri

SPEGNAZIONE DEI COLORI E DEI SEGANI

- Alluvioni (q)
- Travertino (qt)
- Marne gessifere. Miocene superiore (m')
- Conglomerati, Argille. Miocene medio (m²)
- Galestri, Alberese. Eocene superiore (es)

- Serpentina, Gabbro olivinico. (s)
- Calcaro marnoso. Eocene medio. (en)
- Arenaria. Eocene medio. (em)
- Galesti rossi. Eocene inferiore. (e)
- Calcaro marnoso. Giura. (i)

- Calcaro con selce e compatti. Lias medio e inferiore (1)
- Calcaro cavernoso. Infracias. (2)
- Soffioni boraciferi (+)
- Linea dello spaccato (—)