

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A
VOL. LXXIX - ANNO 1972

PROCESSI VERBALI 1972

I N D I C E

DALLAN NARDI L., NARDI R. - Particolari strutture sedimentarie da «slumping» nel macigno della Val di Lima (Appennino pistoiese)	Pag. 1
FRANZINI M., LEONI L. - A full matrix correction in X-ray fluorescence analysis of rock samples	» 7
GALLI E. - La pumpellyite di Tiso-Theis (Bolzano)	» 23
GALLI E. - Nuovi dati sulla pumpellyite di Hicks Ranch (California)	» 29
MENESINI E. - Balani (cirripedia) miocenici dell'Ungheria	» 36
GIANNELLI L., SALVATORINI G. - I Foraminiferi planctonici dei sedimenti terziari dell'Arcipelago maltese. I. Biostratigrafia del «Globigerina Limestone»	» 49
MENESINI E. - Resti di vertebrati raccolti in sedimenti miocenici dell'Arcipelago maltese	» 77
BOSSIO A. - Alcune specie di Aturia (Nautiloidea) della Puglia e dell'Arcipelago di Malta	» 87
ORLANDI P. - Note di mineralogia toscana - 1. I minerali dei Monti Livornesi	» 95
ROSSI R. - Ring-opening reactions of strained alicyclic molecules by transition metal compounds of group VIII	» 101
VITTORINI S. - Il bilancio idrico secondo Thornthwaite in alcuni bacini della Toscana	» 138
RAPETTI F., VITTORINI S. - I venti piovosi a Legoli (Toscana) in relazione ai processi di erosione del suolo	» 150
GIANNINI E., LAZZAROTTO A. - Significato paleotettonico e paleoambientale della Formazione di Lanciaia (Toscana meridionale) nel quadro dei corrugamenti verificatisi nelle aree di sedimentazione dei complessi liguri nel Cretaceo superiore e all'inizio del Terziario	» 176
RADI G. - Tracce di un insediamento neolitico nell'isola di Lampedusa	» 197
FANCELLI GALLETTI M. L. - I carboni della grotta delle Arene Candide e l'evoluzione forestale in Liguria dopo l'ultima glaciazione	» 206
CAPEDRI S., RIVALENTI G. - First results of an investigation on plastic deformations in the Ivrea-Verbanò zone in an area between Val Sessera and Val Sesia (Vercelli)	» 213
CORADOSSI N. - Nuovi ritrovamenti di composti di ammonio in zone geotermiche	» 223
GRASSELLINI TROYSI M., ORLANDI P. - Sulla melanoflogite del Fortullino (Livorno)	» 245

LAZZAROTTO A. - Caratteri strutturali dei nuclei mesozoici di Montalceto, Trequanda e Piazza di Siena (Prov. di Siena)	»	251
RICCI C. A. - Geo-petrological features of the metamorphic formations of Tuscany	»	267
FRANZINI M., RICCI C. A., SABATINI G. - Note di mineralogia toscana: ritrovamento di chapmanite alla miniera del Tafone (Manciano, Grosseto)	»	280
CAPEDRI S. - On the presence of graphite and its bearing on the migmatitic environmental conditions of the dioritic gneisses («diorites»), basic formation Ivrea-Verbanò (Italy)	»	286

PROCESSI VERBALI

Adunanza del 10 Febbraio 1972	Pag.	295
Adunanza dell'8 Giugno 1972	»	296
Adunanza straordinaria del 24 luglio 1972	»	296
Assemblea straordinaria del 14 Settembre 1972.	»	297
Assemblea ordinaria del 14 Dicembre 1972	»	298
<i>Elenco dei soci per l'anno 1972</i>	»	301
<i>Norme per la stampa di note e memorie sugli Atti della Società Toscana di Scienze Naturali</i>	»	307

N. CORADOSSI

NUOVI RITROVAMENTI DI COMPOSTI DI AMMONIO IN ZONE GEOTERMICHE

Riassunto — Sono riuniti nel presente lavoro alcuni ritrovamenti di composti di ammonio, studiati dall'A. nel corso di ricerche sui sublimati vulcanici. Questi ritrovamenti confermano che associazioni mineralogiche di sali di ammonio sembrano frequenti nell'ambiente geochimico formato alla superficie terrestre dove affiorano i sistemi idrotermali attivi, oltre che nel caso particolare delle cosiddette «emanazioni vulcaniche».

Vengono segnalati il ritrovamento, nuovo per la zona di Larderello (Italia), della tschermigite $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, e due nuovi ritrovamenti, di mascagnite $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e koktaite $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a Kizildere (Turchia).

I ritrovamenti segnalati vengono messi in relazione alla composizione delle emanazioni gassose ad essi associate e ad altri ritrovamenti riferibili alle stesse condizioni.

S'introduce il concetto di paragenesi geochimica ad ammonio, cui simili associazioni mineralogiche debbono riferirsi, e si propone di considerare queste associazioni come vere e proprie paragenesi di minerali.

Summary — Some occurrences of ammonium minerals are described as a part a comprehensive investigation of volcanic and hydrothermal emanations under way by the author.

They appear to confirm that associations of ammonium minerals are to be expected in the geochemical setting originating when active hydrothermal systems occur at the ground surface.

One new occurrence of tschermigite has been found for the Larderello area (Italy), and new occurrence of mascagnite and koktaite have been established for the Kizildere area (Turkey).

Such occurrences are clearly related to available data on the chemical composition of the associated gases, as well as to known occurrences of a similar nature.

Therefore the concept of a geochemical facies characterized by ammonium is apt to describe the mentioned associations of minerals, which could possibly be dealt with as real paragenetic associations of minerals.

INTRODUZIONE

In questa nota riferisco i risultati dello studio mineralogico di alcuni prodotti che si depositano in relazione a manifestazioni termali (fumarole) di zone geotermiche.

Il materiale studiato è stato raccolto nelle aree di Monterotondo Marittimo (Toscana, area geotermica di Larderello) e di Kizildere (Anatolia occidentale, Turchia).

Generalità

Le indagini da me effettuate indicano la presenza di sali di ammonio nelle associazioni mineralogiche osservate.

Lo studio di questi prodotti presenta interesse geochimico oltre che mineralogico, essendo nota la correlazione fra anomalie nella distribuzione dell'ammonio da un lato, e campi geotermici ed attività vulcanica, dall'altro, (F. TONANI [1970; 1971a; 1971b]).

E' significativo, d'altronde, il fatto mineralogico che zone apparentemente disparate, ma aventi in comune la presenza di manifestazioni naturali di vapore, abbiano in comune anche certi prodotti di deposizione.

Ricapitolero, per comodità, i ritrovamenti di minerali di ammonio conosciuti, secondo quanto ho potuto stabilire, ma non riporterò in dettaglio i ritrovamenti di NH_4Cl , caratteristici delle fumarole vulcaniche acide di media temperatura, e classici, da quando C. S.TE-CLAIRE DEVILLE [1856], F. FOUQUÉ [1865], O. SILVESTRI [1867] definirono questo fenomeno come un aspetto persistente e regolare dell'attività vulcanica di emanazione di gas.

Ricorderò, invece, le associazioni mineralogiche meno comuni che sono in rapporto alla sola attività fumarolica; è noto, infatti, che una gran parte dei composti di ammonio presenta anche tipi di giacitura diversi in relazione, ad esempio, ad incendi in miniere di carbone o a depositi di guano.

1) *Kriptohalite* e *bararite*, due forme del fluosilicato $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, rinvenuti entrambi nelle incrostazioni fumaroliche al Vesuvio con salmiak.

2) *Kremersite*, $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, al Vesuvio ed all'Etna.

3) *Ammonioborite*, $(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e *larderellite*

$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, associate entrambe con sassolite, nei « lagoni » boriferi di Larderello.

4) *Boussingaultite*, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e *mohrite*, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sempre nei « lagoni » boriferi di Larderello; la boussingaultite è stata trovata anche a The Geysers (Sonoma County, California).

5) *Tschermigite*, $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, alla solfatara di Pozzuoli; al cratere dell'Etna; con solfo e mascagnite al vulcano Nyamlagira (ex Congo belga); con boussingaultite, mascagnite e voltaite, a The Geysers ed a Sulfur Bank (California); a Monterotondo Marittimo, (primo ritrovamento per questa zona ed in rapporto ad attività fumarolica, presentato in questa nota).

6) *Mascagnite*, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e *koktaite*, $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, note per i « lagoni » di Larderello ed ora da me trovati a Kizildere. La mascagnite è stata inoltre trovata nei prodotti fumarolici al Vesuvio, all'Etna ed al Nyamlagira.

7) *Teschemacherite*, NH_4HCO_3 , a The Geysers (California) (*), primo ritrovamento in questa zona ed in relazione ad attività termale.

8) *Buddingtonite*, $\text{NH}_4\text{AlSi}_3\text{O}_8 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, a Sulfur Bank (Lake County, California), associata ad altri minerali, fra i quali: solfo, ammoniojarosite, gesso.

La persistenza di facies mineralogiche ad ammonio, nelle zone con attività idrotermale a predominante presenza di vapore (vedi D. E. WHITE [1971]) per la definizione dei sistemi idrotermali a vapore dominante), conferma l'importanza in natura del processo geochimico-fisico di arricchimento dell'ammoniaca nella fase gassosa durante la formazione di vapore naturale. E' importante notare che ciò è indipendente da ogni relazione con una vera e propria attività vulcanica, ma è legato in modo generale alla circolazione

(*) Questo minerale è stato individuato mediante analisi diffrattometrica e determinazione dell'ione ammonio in un campione datomi dal Prof. F. Tonani. Il campione proveniva da un sondaggio geotermico (Sulphur Bank, n. 3 [1965]) rimasto chiuso a lungo, la cui sommità era stata occlusa da questo materiale. Il campione è quasi completamente volatilizzato a seguito della rottura della saldatura della fiala di vetro nella quale era conservato, e non sono stati potuti effettuare altri esami,

di acque sotterranee al punto di ebollizione, (M. MARTINI e F. TONANI [1970]; F. TONANI [1971b]).

Tale persistenza indica che si realizzano regolarmente in natura condizioni genetiche simili. Queste condizioni genetiche riguardano il punto di vista strettamente fisico-chimico nel frazionamento del vapore, come quello geochimico nell'arricchimento di combinazioni ridotte dell'azoto nelle acque sotterranee, e quello mineralogico nello stabilirsi di ben determinate fasi solide.

Suggerisco perciò di considerare tali associazioni un vero e proprio tipo di paragenesi di minerali.

PARTE SPERIMENTALE

METODI ANALITICI

Analisi per diffrazione a mezzo raggi X

Le fasi cristalline di ogni campione sono state identificate mediante esame diffrattometrico ai raggi X.

Per l'esecuzione degli spettri di polvere è stato usato il diffrattometro XRD-5 GE, con radiazione Cu K α filtrata.

Sono state adottate le seguenti condizioni di ripresa:

Alimentazione del tubo: 45 KV; 15 mA

Fenditura: 1° MR - MR - 0,1°

Sensibilità: 500 C.P.S. a fondo scala; costante di tempo 2^{sec}

Velocità di rotazione del goniometro: 2°/min.

Analisi chimica dei costituenti maggiori

Su ciascun campione, purificato manualmente al microscopio binoculare, è stata eseguita la determinazione quantitativa dei costituenti maggiori.

Le procedure scelte sono state le seguenti:

Ammonio: l'ammonio è stato separato mediante microdiffusione adottando, con alcune varianti, la procedura del CONWAY [1963]. L'ammoniaca, liberata per decomposizione del campione con una soluzione satura di K₂CO₃, è stata raccolta in H₂SO₄ 0,05N e titolata per ritorno con NaOH.

Alluminio: il dosaggio dell'alluminio è stato fatto mediante titolazione con EDTA 0,01M dopo separazione con benzoilfenilidros-

silamina, secondo la procedura usata nell'analisi delle rocce, (G. FALCHI e F. TONANI [1962, 1964]).

Ferro: il dosaggio del ferro è stato eseguito per via colorimetrica con 1-1' dipiridile.

Calcio e magnesio: il calcio ed il magnesio sono stati determinati mediante titolazione complessometrica, dopo separazione dei metalli del terzo gruppo analitico con una soluzione acetonica di 8-idrossichinolina, (J. P. RILEY e H. P. WILLIAMS [1959]).

Sodio e potassio: i metalli alcalini sono stati dosati mediante spettrofotometria di fiamma in emissione, usando un apparecchio Lange Mod. 6a.

Solfati: i solfati sono stati determinati titolando per ritorno con EDTA lo ione Ba^+ in eccesso sulla precipitazione del $BaSO_4$. Prima della titolazione, la soluzione viene fatta passare attraverso una colonna di resina scambiatrice cationica, in forma H^+ , che trattiene gli ioni interferenti Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Acqua: l'acqua è stata determinata con il metodo di Penfield modificato, lavorando a temperatura controllata.

DESCRIZIONE DELLE AREE STUDIATE E RISULTATI OTTENUTI

MONTEROTONDO MARITTIMO

Notizie. A mia conoscenza, non esiste uno studio sistematico recente dei « sublimati » di quest'area. Infatti, tutte le notizie relative ai vari prodotti legati alle manifestazioni gassose della cosiddetta zona borifera toscana, si riferiscono ai prodotti dei « lagoni », (allume potassico, borati, acido borico, zolfo, ecc.).

Mi riferisco, in particolare, allo studio dedicato dal MASCAGNI [1779] alle varie concrezioni saline da lui trovate e raccolte nei lagoni di Monterotondo Marittimo e di altre località della regione borifera toscana, nonché alla pregevole opera del D'ACHIARDI [1872] che descrisse, con grande ricchezza di utili informazioni, anche i minerali di questa zona della Toscana.

Il MASCAGNI ha il merito di essere stato il primo ad esaminare chimicamente i vari prodotti che si depositavano tanto nei lagoni quanto « ...intorno alle aperture, donde escono vapori, ed attaccati a quei sassi, che nel sollevarsi i medesimi lambiscono... ».

I primi avevano costituito dal XIII secolo fino al Rinasci-

mento un commercio fiorentino per la Toscana, come testimonia la ricca documentazione riportata dal FIUMI [1943].

I secondi potrebbero riferirsi alle fumarole vere e proprie, oltre che ai lagoni, ma la diversa natura dei prodotti da me trovati fa pensare che là si trattasse sempre del vapore emesso dai lagoni, la cui composizione è influenzata dall'accumulo e concentrazione dei prodotti della soluzione.

Le manifestazioni non sfruttate industrialmente, e non modificate a tale scopo, sembrano dunque non avere destato fino ad oggi l'interesse dei mineralogisti.

Poiché in ogni caso non esisteva una descrizione sistematica delle associazioni mineralogiche presenti, successiva alle descrizioni del MASCAGNI e del D'ACHIARDI, mi è sembrato utile studiare i prodotti delle fumarole naturali di Monterotondo Marittimo.

In questa prima nota mi limito a descrivere i sali di ammonio, che hanno un interesse particolare dal punto di vista già esposto nell'introduzione.

Modo di presentarsi dei materiali studiati. Queste manifestazioni sono emissioni di vapore o, in senso lato, fumarole cosiddette di bassa temperatura, (80-100°C), da me ascritte ugualmente al 2° tipo (secondo la definizione di S.TE-CLAIRE DEVILLE [1856]) per le ragioni che vedremo più oltre.

La zona fumarolizzata è situata poco lontano dal paese di Monterotondo Marittimo, ad un centinaio di metri dal luogo nel quale si trovava il lagone Cerchiaio, famoso per le esperienze del chimico tedesco UBERTO HOEFER che nel 1777 vi scoprì l'acido borico, allora chiamato « sale sedativo ».

La zona di raccolta dei campioni è indicata nella carta di fig. 1.

Numerose fessure e cavità più o meno ampie, che si aprono nei calcari liassici silicizzati, sono sede di emissione di vapore con temperature intorno a 100°C. I bordi e le zone prossime alle cavità sono tappezzate di deposizioni saline, specialmente dopo i periodi di siccità.

In molti casi i depositi sono costituiti da zolfo, talora ben cristallizzato; in altri formano « incrostazioni » di colore bianco, o bianco-sporco. Queste incrostazioni, non identificabili all'esame visuale sul terreno, sono state l'oggetto di ricerche di laboratorio. Esse sono formate da associazioni di solfati, e questa circostanza, unita alla presenza di ammonio, conferma la parentela geochimica

con il vapore dei sondaggi geotermici e dei lagoni, e più in generale con l'attività di « solfatara ».

Le analisi del vapore emesso (eseguite sul terreno da F. TONANI e M. MARTINI, all'epoca del prelievo dei campioni) mostrano un contenuto di anidride carbonica e di idrogeno solforato che lo identificano con il vapore che si origina per ebollizione negli strati produttivi dell'area geotermica di Larderello.

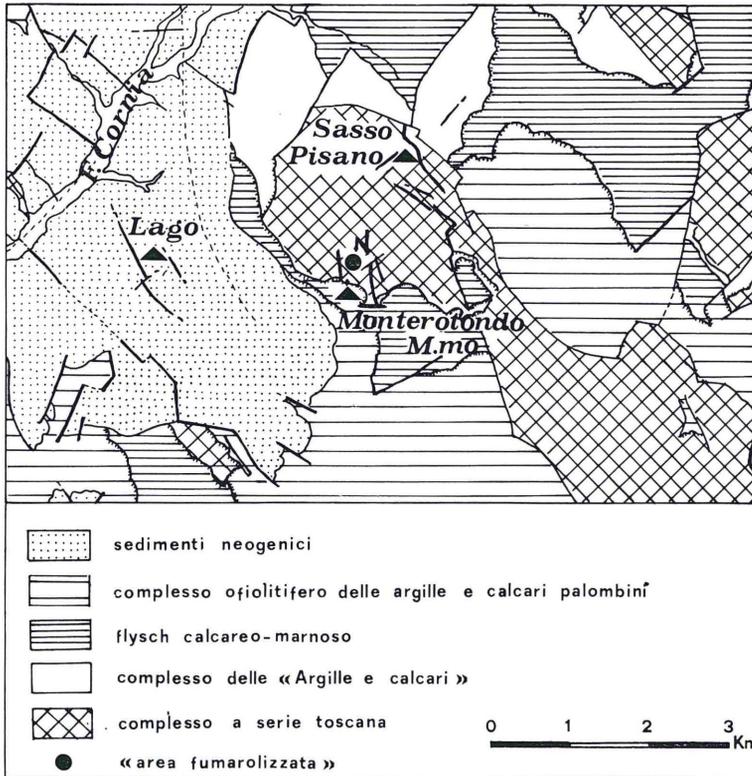


Fig. 1

Queste emissioni di vapore non appartengono quindi al tipo delle fumarole neutre di puro vapore, dovute per lo più ad evaporazione di acque meteoriche o almeno superficiali (3° gruppo secondo la classificazione di S.TE-CLAIRE DEVILLE [1856] e del SILVESTRI [1867], ma l'abbondanza di solfati e specialmente di sali ammoniaci, da me trovati, sono in accordo con i caratteri fondamentali

del 2° gruppo delle classificazioni di S.TE-CLAIRE DEVILLE e del SILVESTRI.

I dati analitici relativi alle fumarole di Monterotondo Marittimo sono riportati nella tabella I; essi rappresentano i valori medi ottenuti da una serie di determinazioni ripetute sul vapore di due fumarole.

TABELLA I

<i>Fumarole di Monterotondo Marittimo:</i>	
Temperatura :	98° C
CO ₂ nel gas :	84,25%
H ₂ S » » :	2,67%
Gas/vapore :	19 lt gas/Kg H ₂ O

Descrizione dei minerali individuati alle fumarole di Monterotondo Marittimo (NH₄)Al(SO₄)₂.12H₂O - Allume ammonico o tescermigite

I depositi bianchi, apparentemente omogenei, che tappezzano con un fitto intreccio di minuti cristalli le cavità dalle quali fuoriescono i vapori caldi, sono costituiti da solfato di ammonio ed alluminio, (allume ammonico). Gli esami diffrattometrici relativi sono riportati nella tabella II.

Si tratta di quattro campioni, indicati con 2MR, 7MR, 8MR, 9MR, raccolti nel settembre 1967 in corrispondenza di quattro bocche di emissione distinte ma vicine topograficamente.

Il confronto fra lo spettro di diffrazione teorico dell'allume ammonico e gli spettri ottenuti per ciascun campione, mette in evidenza una certa diversità tra i campioni esaminati. Tali differenze, non rivelabili all'esame microscopico, anche accurato, sembrano essere dovute al fatto che il materiale non è omogeneo, come per esempio si vede per i campioni 8MR e 9MR.

Questi ultimi mostrano, insieme agli effetti di diffrazione caratteristici dell'allume ammonico, dei riflessi che non hanno potuto essere identificati con quelli di minerali noti. Un esame più

TABELLA II - Dati diffrattometrici dei campioni raccolti a Monterotondo M.mo.

2 MR		8 MR		9 MR		7 MR		(NH ₄)Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O 7/22 ASTM	
d _{hkl}	I/I _o	d _{hkl}	I/I _o						
				13.63	27				
7.07	30	7.07	40	7.07	20	7.09	25	7.07	56
				6.84	4				
6.14	3	6.14	7			6.14	7	6.13	12
5.47	28	5.49	40	5.48	42	5.51	25	5.48	53
5.00	25	5.01	20	5.01	23	5.02	30	4.988	35
		4.80	6	4.78	2				
		4.52	5	4.52	75				
4.328	100	4.335	100	4.330	100	4.340	100	4.327	100
4.080	68	4.085	60	4.080	65	4.090	56	4.079	78
				3.975	8				
				3.900	6				
3.691	26	3.697	29	3.694	25	3.700	30	3.691	37
				3.460	88				
								3.395	5
		3.348	5	3.350	16				
3.275	90	3.270	85	3.272	78	3.282	75	3.273	77
3.062	25	3.060	20	3.062	55	3.065	18	3.060	28
2.970	20	2.965	18	2.972	20	2.972	37	2.967	22
2.885	12	2.887	20	2.882	14	2.889	39	2.883	14
2.809	36	2.806	35	2.810	42	2.813	45	2.810	33
2.736	15	2.739	23	2.734	15	2.744	43	2.738	18
2.672	13					2.679	28	2.672	14
				2.659	12				
2.606	9	2.608	20	2.609	8	2.618	22	2.608	11
2.499	3	2.499	5	2.497	10	2.506	25	2.499	10
2.398	3	2.398	2					2.402	7
2.351	5	2.356	10			2.359	5	2.358	12
2.272	3	2.275	3	2.270	6	2.276	3	2.275	7
2.233	10	2.230	5	2.235	5	2.240	6	2.237	11
2.129	10	2.130	8	2.125	11	2.134	15	2.130	8
2.095	11	2.097	2	2.094	4	2.101	3	2.098	4
2.068	3	2.068	5	2.066	8	2.070	16	2.068	9
2.041	12	2.038	8	2.038	15	2.042	2	2.039	10
2.013	9	2.012	6	2.010	2	2.012	9	2.012	10
1.985	12	1.984	9	1.982	10	1.987	10	1.985	10
1.933	14	1.936	18			1.937	18	1.935	15
		1.911	1					1.910	2
		1.888	2					1.888	3
1.865	4	1.867	5	1.865	2	1.867	15	1.866	7
1.842	2			1.844	5	1.849	2	1.846	6
						1.824	3		
1.800	2	1.805	1	1.804	1	1.806	5	1.805	2
								1.768	1
								1.749	2
1.731	2	1.732	3			1.733	2	1.731	10
1.713	7	1.713	5			1.716	3	1.714	3
1.698	1	1.697	2			1.698	2	1.698	2

approfondito sembra interessante in quanto tali riflessi sono invece quelli caratteristici di fasi apparentemente omogenee e distinte trovate in fumarole vicine, che non ho potuto ancora identificare e sono in fase di studio.

Il campione 7MR mostra uno spettro di diffrazione un po' diverso da quello dell'allume ammonico, e meglio corrispondente a quello del solfato di ammonio e ferro, $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Il tenore di ferro trovato chimicamente non permette tuttavia questa attribuzione, come si può vedere dalla tabella III, nella quale sono riportati i risultati delle analisi chimiche relative ai costituenti principali.

TABELLA III

	2 MR	7 MR	8 MR	9 MR	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	3,60	4,63	3,25	2,18	5,75
Na_2O	0,03	0,02	0,56	0,02	
K_2O	1,93	0,84	1,85	2,31	
MgO	0,06	0,02	0,02	0,02	
Al_2O_3	10,02	9,70	10,08	11,49	11,24
Fe_2O_3	0,25	0,26	0,18	0,05	
FeO	0,18	0,07	0,17	0,13	
SO_3	34,32	30,59	30,85	33,35	35,32
H_2O	47,08	48,25	49,85	46,65	47,69
Res. ins.	2,05	5,48	2,26	2,92	
	99,52	99,86	99,07	99,14	100,00

Il confronto della composizione chimica trovata per i minerali qui studiati con quella ricavabile dai dati della letteratura, indica un arricchimento nel tenore di potassio.

La sostituzione isomorfogena più evidente è dunque quella della coppia $\text{NH}_4\text{-K}$ che copre l'intervallo di soluzioni solide fra $\text{K/K} + \text{NH}_4 \sim 0,1$ e $\text{K/K} + \text{NH}_4 \sim 1/3$.

KIZILDERE

Notizie. Le sorgenti calde e le fumarole di Kizildere, situate ad Hamamdere o « rio dei bagni », appartengono ad un vasto sistema di manifestazioni termali che è stato studiato chimicamente

in occasione dell'esplorazione preliminare della vallata del Büyük Menderes, nell'Anatolia occidentale, alla ricerca di energia geotermica, (E. DOMINCO e E. SAMILGIL [1970]; A. TEN DAM e C. ERENTÖZ [1970]).

Tutto questo vasto sistema è caratterizzato da un unico tipo di acqua termale a carbonato sodico, le cui interazioni con le varie acque superficiali sono responsabili della varietà di tipi osservati in superficie, in diverse parti dell'esteso « graben » del Menderes. Almeno una falda a temperatura elevata di acqua di questo tipo è stata raggiunta dalle perforazioni del campo detto di Kizildere, in prossimità relativa delle manifestazioni di Hamamdere.

L'origine di acque di questo tipo è controversa, ed è discussa da F. TONANI in un lavoro riassuntivo, [1970].

Secondo questi sarebbe probabile che tali acque si formino a seguito dell'azione sulle rocce del gas e del vapore liberati transitoriamente in profondità durante i processi di circolazione, a temperatura prossima al punto di ebollizione.

Gli effetti del frazionamento dei costituenti delle acque profonde, durante un simile processo di circolazione a due fasi (acqua e vapore) si manifesterebbero con l'arricchimento di ammonio e idrogeno solforato. Esse sarebbero dunque caratteristiche di condizioni subvulcaniche, piuttosto che metamorfiche, come proposto da D. E. WHITE [1957], se per subvulcanico s'intende un regime di temperature eccezionalmente elevato rispetto alla pressione e rispetto alle condizioni definite dalla geotermobarometria.

Le anomalie della distribuzione di ammoniaca legate alla circolazione di queste acque sono così importanti ed estese che hanno appunto condotto alla scelta della zona di Kizildere per le perforazioni preliminari, ed alla scoperta di questo campo geotermico, (comunicazione verbale di F. TONANI).

Le manifestazioni in superficie consistevano di due gruppi.

Il primo, di alcune sorgenti termali di piccola portata, delle quali oggi è facile vedere l'identità chimica con la falda raggiunta dalle perforazioni qualche centinaio di metri più in basso, (E. DOMINCO e E. SAMILGIL [1970]).

Il secondo, delle fumarole a parecchie decine di metri di quota più in alto, nella piccola valle dell'Hamamdere, la composizione del cui gas mostra chiaramente il legame sia con l'acqua

ed il gas delle sorgenti in fondo alla valle, sia con la falda acquifera bollente raggiunta dai pozzi di produzione geotermica.

Le analisi mostravano che questo vapore era ulteriormente arricchito in ammoniaca rispetto all'acqua delle sorgenti, già decisamente anomala, e pressapoco identica all'acqua della falda poi raggiunta dalle perforazioni. Se ne deduce, tenuto conto dei livelli di equilibrio osservati nei pozzi a freddo, e dal fatto che

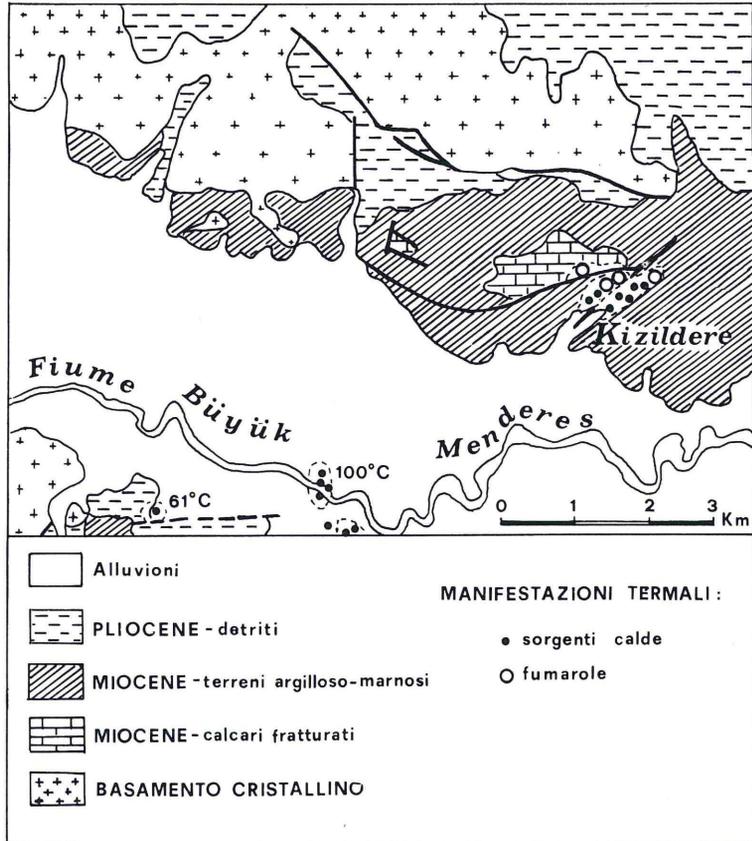


Fig. 2

questi entrano in eruzione dopo riscaldamento, che l'acqua profonda arriva alla superficie lungo fratture, per effetto termoartesianesimo fino ad un certo punto, e poi per liberazione progressiva di gas.

La tabella IV riporta alcuni dati relativi alle fumarole di Kizildere ed al vapore prodotto dai pozzi. Le differenze (CO_2 , rapporto gas/vapore) sono facilmente spiegabili, e del resto comunemente incontrate quando si confrontano fumarole naturali con i pozzi geotermici corrispondenti, cioè alimentati dallo stesso acquifero bollente. La condensazione di vapore fa aumentare infatti rapidamente il rapporto gas/vapore.

I gas atmosferici, mescolandosi con il gas al di sopra della tavola d'acqua, abbassano il titolo di anidride carbonica. Allora a volte l'idrogeno solforato è consumato per ossidazione, a volte no come in questo caso. La mancanza di un'analisi completa impedisce di entrare nel dettaglio, basti dire che un fatto del genere, in altri casi, è stato dimostrato dipendere da varie cause: equilibrio non raggiunto (allora ossigeno e idrogeno solforato sono simultaneamente presenti nel gas), aria privata del suo ossigeno nello spazio sovrastante la tavola d'acqua, prima di mescolarsi con la corrente gassosa esaminata (allora in genere si osserva un grande accumulo di solfati nel sottosuolo intorno alle manifestazioni), e così via.

TABELLA IV

<i>Fumarole di Hamamdere (Kizildere):</i>	
CO_2 nel gas	: circa 80%
H_2S » »	: 200-250 ppm
Gas/vapore	: 200 lt/Kg
 <i>Vapore prodotto dai pozzi:</i>	
CO_2 nel gas	: oltre 95%
H_2S » »	: 230-250 ppm
Gas/vapore	: 17 lt/Kg

Modo di presentarsi dei materiali studiati. Durante una visita effettuata in occasione delle prime perforazioni, nel giugno 1968, F. TONANI e E. DOMINCO, raccoglievano alcuni sublimati e depositi dalle fumarole. Le fumarole, dalle quali sono stati raccolti i depositi salini, si presentavano come bocche di emissione di vapore ad una temperatura di 96-98°C, su un ripido pendio di rocce fumarolizzate. La fumarolizzazione, in queste rocce argillose e cal-

caree, si manifesta sotto forma di chiazze di argilla molto plastica, nera o rosso vivo, secondo le condizioni. Si tratta perciò di fumarole del 3° tipo secondo S.TE-CLAIRE DEVILLE [1856], di bassa temperatura, ma a idrogeno solforato e anidride carbonica, ricche di ammoniaca, e pertanto preferisco riferirle ad un 2° tipo, seguendo SILVESTRI.

Per il significato da attribuire a questa classificazione mi attingo a quanto sostiene F. TONANI (comunicazione orale): cioè che le fumarole del 2° tipo del S.TE-CLAIRE DEVILLE, di media temperatura, di tipo generalmente acido, ma in certi casi neutro, differiscono da quelle del 3° tipo, di bassa temperatura, di composizione simile, e tra loro stesse, solo per le condizioni di affioramento, più o meno favorevoli al raffreddamento, all'ossidazione dell'idrogeno solforato e così via.

Perciò è più logico seguire il SILVESTRI, accomunando questi tipi chimicamente simili, e riservando il 3° gruppo alle fumarole di puro vapore. In altre parole, la temperatura e lo stato di ossidazione della fase gassosa (legate direttamente o indirettamente al carattere acido) sono legati soprattutto alle circostanze locali dell'affioramento e ad accidenti minori nella composizione. Se usati come criterio classificativo primario, conducono a separare materiali sostanzialmente identici, e ad identificare materiali sostanzialmente diversi.

Dal punto di vista dei sublimati, il 2° gruppo è accompagnato da NH_4Cl , generalmente ma non sempre con HCl .

Il 3° tipo neutro di S.TE-CLAIRE DEVILLE, ma ancora 2° tipo di SILVESTRI, si ha per lo più quando l'idrogeno solforato arriva in superficie intatto. Si ha allora ammoniaca (anziché NH_4Cl). L'ossidazione dello zolfo in questi casi segue la condensazione, e s'incontrerà piuttosto una serie di solfati di ammonio.

Descrizione dei minerali raccolti ad Hamamdere (Kizildere)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - *mascagnite*

Il solfato di ammonio è stato riconosciuto in quattro campioni indicati con: 1 KD, 2 KD, 4 KD, 9 KD.

Tutti i campioni esaminati sono costituiti da cristalli molto piccoli, di colore bianco, bianco-sporco, ben identificabili solo con il microscopio. Al solo esame visuale essi appaiono come incrosta-

zioni, talora dello spessore di qualche millimetro, pulverulente, apparentemente non cristallizzate.

La tabella V riporta i dati diffrattometrici di uno solo dei campioni esaminati e quelli ASTM, per confronto, non avendo trovato differenze tra gli spettri ottenuti dai quattro campioni.

TABELLA V. - *Mascagnite* - Spettri di diffrazione ai raggi X.

2 KD		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10/343 ASTM	
d_{hkl}	I/I _o	d_{hkl}	I/I _o
5.31	20	5.31	15
5.23	20	5.22	30
4.39	45	4.39	65
4.31	100	4.33	100
3.89	22	3.89	35
		3.66	1
3.300	3	3.264	1
3.225	3	3.227	1
3.135	30	3.139	30
3.120	20	3.122	25
3.050	65	3.055	55
2.995	30	2.998	25
2.842	1	2.839	1
2.780	3	2.782	3
2.707	4	2.704	5
2.652	24	2.655	13
2.613	5	2.611	7
2.522	15	2.521	9
2.480	< 1	2.476	3
2.402	5	2.401	3
2.379	3	2.374	3
2.320	25	2.322	17
2.316	35	2.317	20
2.199	15	2.196	9
2.170	30	2.168	15
2.101	2	2.093	5
2.064	1	2.062	1
1.997	< 1	2.005	1
1.980	18	1.973	5
1.953	14	1.945	5

Le analisi chimiche, effettuate sui campioni 1 KD, 5 KD, 9 KD. (la scarsità del materiale non ha permesso di effettuare l'analisi chimica del campione 2 KD), confermano i rapporti stechiometrici fra ione ammonio ed ione solfato, permettendo anche per questa via, l'individuazione del minerale come mascagnite, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Sono presenti anche piccole quantità di potassio, magnesio e calcio, mentre risulta assente il ferro, per lo meno in quantità dosabili chimicamente. Il campione 1 KD presenta quantità non trascurabili di residuo insolubile.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella VI.

TABELLA VI

	1 KD	5 KD	9 KD	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	36,943	36,730	38,720	39,42
K_2O	0,045	0,036	0,112	
CaO	0,416	1,828	0,056	
MgO	0,082	0,175	0,014	
SO_3	56,120	60,340	60,280	60,58
	93,506	99,119	99,172	100,00

$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - *koktaite*

Il campione 5 KD, raccolto come i precedenti nel giugno 1968 ad Hamamdere, forma delle incrostazioni compatte, resistenti alla frantumazione, di colore biancastro, dello spessore di oltre mezzo centimetro.

L'esame diffrattometrico, riportato nella tabella VII, indica che il campione è costituito da un miscuglio di due minerali: mascagnite e koktaite, non individuabili al microscopio.

La mascagnite è la facies mineralogica più abbondante, come si può dedurre sia dall'intensità degli effetti di diffrazione rispettivi, sia soprattutto dal risultato dell'analisi chimica.

Il contenuto di calcio corrisponde infatti, « grosso modo », ad un contenuto di koktaite di circa il 10% del totale.

E' dunque probabile che anche il campione 1 KD contenga koktaite, non rivelabile però ai raggi X.

TABELLA VII - *Dati diffrattometrici del campione 5 KD.*

5 KD		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10/343 ASTM		$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 11/475 ASTM	
d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0
9.82	30			9.83	100
5.80	6			5.83	23
5.31	12	5.31	15		
5.22	15	5.22	30		
4.96	3			4.96	40
				4.67	9
				4.53	7
4.385	60	4.39	65		
4.34	75	4.33	100	4.37	5
				4.08	14
				3.97	7
3.882	100	3.890	35		
3.560	2			3.56	19
3.570	3			3.35	9
3.300	6			3.30	65
		3.264	1		
		3.227	1		
3.130	30	3.139	30	3.14	5
3.111	35	3.122	25		
3.048	65	3.055	55		
2.998	30	2.998	25	3.00	23
2.890	< 1			2.89	21
2.834	< 1	2.839	1		
2.787	2	2.782	3		
				2.76	9
2.703	6	2.704	5		
2.650	12	2.655	13		
2.609	2	2.611	7		
2.564	1			2.56	7
2.545	15	2.521	9	2.51	7
2.478	< 1	2.476	3	2.48	9
2.400	1	2.401	3	2.39	9
2.368	1	2.374	3	2.36	5
		2.322	17	2.34	9
2.315	20	2.317	20		
2.197	8	2.196	9		
2.167	20	2.168	15		
				2.14	2
2.096	1	2.093	5	2.09	5
2.062	1	2.062	1		
				2.05	7
1.942	6	1.945	5		

QUADRO GEOLOGICO E GEOCHIMICO

Alcuni lavori recenti, se se ne accettano le conclusioni, hanno apportato alcuni cambiamenti al quadro dei fenomeni vulcanici ed idrotermali, (G. FACCA e F. TONANI [1961; 1962; 1964]; F. TONANI [1970]; D. E. WHITE [1970]; F. TONANI [1971a]; F. TONANI e J. DEMIANS D'ARCHIMBAUD [1971]).

Per quanto riguarda il presente lavoro, ricapitolero alcune nozioni ancora poco diffuse, alcune perché ancora controverse, altre perché accolte soltanto da poco tempo da una maggioranza degli specialisti. In primo luogo, il calore terrestre dovuto a trasporto di energia attraverso i sistemi idrotermali di *singole regioni attive* è molto più grande del calore terrestre valutato dai gradienti e corrispondente alla conduzione. Esso sembra essere dello stesso ordine dell'energia che giunge alla superficie in forma di magma fuso, come è stato dimostrato da B. G. POLAK per il Kamchatka [1967], da F. TONANI per l'Italia [1971a] e da C. J. BANWELL [1964] per un'area attiva della Nuova Zelanda. In secondo luogo, i fenomeni di emanazione gassosa che hanno luogo nell'ambiente vulcanico non sono essenzialmente diversi, e per qualità, e per origine geochimica, e per quantità, da quelli che hanno luogo nelle cosiddette « regioni geotermiche », (F. TONANI [1970]).

In terzo luogo, quando si dice origine geochimica s'intende che, almeno nella maggior parte dei casi, il vapore naturale (tanto quello che serve come veicolo dell'energia nella produzione di energia geotermica, quanto quello che porta alla superficie la energia vulcanica sotto forma di fumarole, e forse anche nei parossismi esplosivi) deriva dalla vaporizzazione di acque naturali profonde, con tutto quanto ciò implica riguardo alla loro composizione chimica (vedi per esempio il vistoso predominio delle combinazioni ridotte dell'azoto e dello zolfo). Rimando alla letteratura, (G. FACCA e F. TONANI [1961]; F. TONANI, [1970]; M. MARTINI e F. TONANI [1970]; F. TONANI [1971 b]) per una discussione dettagliata.

Ai fini del presente articolo basti dire che tale quadro dei fenomeni termici ed emanativi è preso come ipotesi di lavoro. Ricorderò ancora che, fra i dati geochimici che hanno contribuito a stabilire il quadro descritto la presenza regolare, nelle aree

geotermiche e vulcaniche, di anomalie della distribuzione dell'azoto combinato come ammoniaca ha avuto un ruolo non trascurabile.

Precedenti ricerche sulla distribuzione del bromo nei sublimati di vulcani italiani, ed in particolare in campioni di cloruro di ammonio provenienti da Stromboli e Vulcano (Isole Eolie) e dall'Etna, (N. CORADOSSI e L. MALECI [1972]) dimostrano che il contenuto di bromo di queste emanazioni è compatibile con la loro origine da acque salate profonde, ed anzi è difficilmente giustificabile in altro modo.

Il presente lavoro, rivelando nuove associazioni mineralogiche di composti di ammonio in una nuova area geotermica recentemente scoperta (Kizildere), e mostrando il predominio dell'ammonio nei depositi di alcune manifestazioni naturali della regione di Larderello (Monterotondo Marittimo), porta un contributo ulteriore ad un quadro dei fatti naturali, di cui le fumarole di media temperatura a cloruro ammonico (secondo S.te-Claire Deville e O. Silvestri) erano già un esempio classico.

La differenza, resa più evidente dal moltiplicarsi dei ritrovamenti di sali ammoniaci, è la loro relazione generale con il processo idrotermale, e l'importanza di quest'ultimo.

Secondo i lavori citati, l'arricchimento di ammoniaca nell'emanazioni vulcaniche è il risultato di due processi geochimici: la trasformazione delle combinazioni ossidate di azoto nelle corrispondenti combinazioni ridotte (essenzialmente ammoniaca), ed il frazionamento di queste ultime a partire dalle acque profonde sotto l'azione della temperatura, ed a causa della loro volatilità.

Studi recenti hanno dimostrato, anche per l'azoto, l'esistenza reale e l'importanza in natura dei processi biologici che trasformano in combinazioni ridotte (ammoniaca) i composti ossigenati (nitrati e nitriti) dell'azoto, (E. LAGARDE [1970]; E. LAGARDE [1972]).

CONCLUSIONI

Il ritrovamento di composti ammoniacali nelle emanazioni vulcaniche ed idrotermali, non è né una rarità, né un fenomeno irregolare e sporadico, ma un fenomeno geochimico regolare. La prima tappa del processo è la formazione di azoto combinato ammonia-

cale, nell'ambiente delle acque profonde; la seconda tappa è la mobilitazione e la concentrazione dell'ammoniaca, insieme ad altri costituenti gassosi o volatili, nei grandi sistemi ipertermici.

I casi ricordati nella presente nota, così come quelli constatati attraverso la presente ricerca, dimostrano che oltre alla ben nota presenza del cloruro ammonico in molte fumarole vulcaniche acide e neutre, altri composti di ammonio compaiono in sistemi idrotermali attivi di tipo diverso.

L'origine geochimica nei due casi è simile.

La regolarità e la persistenza dei ritrovamenti di composti di ammonio, la loro coerenza con l'ambiente geochimico delle circolazioni idrotermali e vulcaniche, il ben definito dominio di temperature e pressioni, mi portano a suggerire che tali associazioni dovrebbero venire trattate come un vero e proprio tipo di associazioni paragenetiche di minerali.

Siamo condotti cioè a confermare, ampliandola e generalizzandola, l'osservazione già fatta dal SILVESTRI, (per un particolare ambiente), che il cloruro di ammonio è un costituente caratteristico e persistente delle emanazioni vulcaniche di media temperatura. In condizioni di affioramento diverse, troviamo composti diversi dell'ammonio.

E' molto probabile che la persistenza del cloruro di ammonio nell'ambiente vulcanico, sia legata agli stessi fattori che conducono alla persistente presenza di idracidi gassosi. E' possibile che questa sia dovuta allo sviluppo in grande scala dell'ossidazione dell'idrogeno solforato, con un accumulo di acido solforico fino in profondità, e la liberazione di idracidi volatili a spese dei cloruri delle acque profonde.

Dove le emissioni fumaroliche pervengono in superficie senza grande contatto con l'aria (come in molte zone geotermiche dove mancano grandi spessori di formazioni permeabili in superficie), l'ossidazione avviene insieme o dopo la condensazione delle emanazioni.

Gli idracidi volatili HCl, HF allora di solito mancano; qua e là, in relazione alla composizione originale del vapore ovvero all'accumulo in superficie dei prodotti di ossidazione dello zolfo, si forma una quantità di acido solforico che si combina con l'ammoniaca per dare solfati di ammonio, solo, o con altri metalli.

BIBLIOGRAFIA

- BANWELL C. J. (1964) - Thermal energy from the Earth's crust. Part. 2: The efficient extraction of energy from heated rock. *New Zealand Journ. Geol. Geoph.*, 7, (3), 585-593.
- CONWAY E. J. (1963) - *Microdiffusion analysis and volumetric error*. New York.
- CORADOSSI N., MALECI L. (1972) - Il rapporto Br/Cl in alcuni prodotti di esalazione vulcanica. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, 28, 53-76.
- D'ACHIARDI A. (1872) - *Mineralogia della Toscana*, 1, Pisa.
- DOMINCO E., SAMILGIL E. (1970) - The geochemistry of the Kizildere geothermal field, in the framework of the Saraykoy-Denizli geothermal area. *Geothermics*, U. N. *Symposium Development and Utilization of Geothermal Resources*, Pisa, Spec. Issue 2, 553-560.
- FACCA G., TONANI F. (1961) - Natural steam geology and geochemistry. *U.N. Conf. New Sources Energy*, Rome.
- FACCA G., TONANI F. (1962) - Geologia e geochimica del vapore naturale. *L'Industria Mineraria*, 13, 121-132.
- FACCA G., TONANI F. (1964) - Theory and technology of a geothermal field. *Bull. Volc.*, 27, 1-47.
- FALCHI G., TONANI F. (1962) - Ricerche sulla determinazione dell'alluminio nelle rocce con EDTA. *Period. Min.*, 31 (3), 389-408.
- FALCHI G., TONANI F. (1964) - Procedura rapida per l'analisi delle rocce. *C.N.E.N., RT/Geo (64) 6*, Roma.
- FIUMI E. (1943) - L'utilizzazione dei lagoni boraciferi della Toscana nell'industria medioevale. *Casa Ed. Dott. Carlo Cya*, Firenze.
- FOUQUÉ F. (1865) - Sur l'éruption de l'Etna du 31 janvier 1865. *Comptes Rendus*, 60, 548, 1135, 1185, 1331.
- LAGARDE E. (1970) - Recherches sur la réduction bactérienne des nitrates par des couches isolées de milieux lagunaires et marins. *Revue Inst. Pasteur de Lyon*, 3 (1), 73-108.
- LAGARDE E. (1972) - Recherches sur la réduction bactérienne des composées oxygénées de l'azote. *Thèse*, Fac. Médecine de Montpellier.
- MARTINI M., TONANI F. (1970) - Rilevamento idrogeochimico di Vulcano. *Rapporto 1A*, (Contratto C.N.R. 69.00544).
- MASCAGNI P. (1779) - *Dei Lagoni del Senese e del Volterrano*, Siena.
- POLAK B. G. (1967) - An energy appraisal of volcanic and hydrothermal phenomena (on the example of Kamchatka). *Bull. Volc.*, 30, pag. 129.
- RILEY J. P., WILLIAMS H. P. (1959) - The microanalysis of silicate and carbonate minerals. III. Determination of silica, phosphorus pentoxide and metallic oxide. *Mikrochimica Acta*, 6, pag. 804.
- S.TE CLAIRE DEVILLE (1856) - Mémoire sur la nature et la distribution des fumerolles dans l'éruption du Vesuve du 1er mai 1855. *Bull. Soc. Géol.*, 13, 606-662.
- SILVESTRI O. (1867) - I fenomeni vulcanici presentati dall'Etna nel 1863-1866 conside-

- rati in rapporto alla grande eruzione del 1865. Studi di geologia chimica. *Atti Acc. Gioenia Sc. Nat., Catania*, ser. 3, 1, pag. 56.
- TEN DAM A., ERENTOZ C. (1970) - Kizildere geothermal field. *U.N. Symp. Development Utilization Geothermal Resources*, Pisa.
- TONANI F. (1970) - Geochemical methods of exploration for geothermal energy. *Geothermics, U.N. Symp. Development Utilization Geothermal Resources, Spes. Issue 2*, 492-515, Pisa.
- TONANI F. (1971a) - La géochimie parmi les méthodes de prospection de l'énergie géothermique. *Ann. des. Min.*, 41-59.
- TONANI F. (1971b) - Concepts and techniques for the geochemical forecasting of volcanic eruptions. *The surveillance and prediction of volcanic activity*, UNESCO, Paris, 145-166.
- TONANI F., DEMIANS D'ARCHIMBAUD J. (1971) - La vapeur née de la terre. *Decouverte, Science Progres*, n. 3430, 27-35.
- WHITE D. E. (1957) - Magmatic, connate and metamorphic waters. *Bull. Geol. Soc. Am.*, n. 68, 1659 pp.
- WHITE D. E. (1971) - Vapor-dominated hydrothermal systems compared with hot-water systems. *Ec. Geol.*, **66**, 75-97.

(ms. pres. il 17 ottobre 1972; ultime bozze il 23 febbraio 1973)