



UNIVERSITÀ DI SIENA 1240

Dipartimento di Scienze fisiche, della Terra e dell'ambiente

Dottorato in Scienze della Terra, ambientali e polari

29° Ciclo

Coordinatore: Prof. Roberto Bargagli

Studio idrogeologico ed idrogeochimico dell'area ex-cave di Montioni (Colline Metallifere, Toscana meridionale, Italia).

Settore scientifico disciplinare: GEO/05

Candidato/a

Cristoforo Russo

Firma del candidato

Sede di attività

Siena

Tutor:

Prof. Massimo Salleolini

Firma del tutor

Università degli Studi di Siena

Co-tutor:

Prof. Giuseppe Protano

Università degli Studi di Siena

Dr. Stefano Bianchi

Geologo, libero professionista

Anno accademico 2015/16

Università degli Studi di Siena
Dottorato in Scienze della Terra, ambientali e polari
29° Ciclo

Componenti del Collegio dei docenti

<i>Personale di ruolo nelle università italiane</i>	<i>Personale non accademico dipendente di altri enti e di università straniere</i>
Bargagli Roberto, Università di Siena Boscatto Paolo, Università di Siena Carmignani Luigi, Università di Siena Casini Silvia, Università di Siena Corsi Ilaria, Università di Siena Corsolini Simonetta, Università di Siena Delmonte Barbara, Università di Milano Bicocca Foresi Luca Maria, Università di Siena Fossi Maria Cristina, Università di Siena Leonzio Claudio, Università di Siena Manganelli Giuseppe, Università di Siena Mantovani Enzo, Università di Siena Marchettini Nadia, Università di Siena Masini Maria Angela, Università di Genova Monaci Fabrizio, Università di Siena Moroni Adriana, Università di Siena Pieruccini Pierluigi, Università di Siena Protano Giuseppe, Università di Siena Pugliese Nevio, Università di Trieste Ricci Carlo Alberto, Università di Siena Sandrelli Fabio, Università di Siena Talarico Franco, Università di Siena Tavarnelli Enrico, Università di Siena Viti Cecilia, Università di Siena	Brugnoli Enrico, CNR – Dip. Terra Ambiente Calamandrei Gemma, Istituto Superiore di Sanità Depledge Michael H., Universities of Exeter and Plymouth, Plymouth UK Frezzotti Massimo, ENEA Roma Gambi Maria Cristina, Stazione Zoologica Anton Dohrn, Napoli Matranga Valeria, IBIM CNR Palermo Meloni Antonio, INGV Roma Mehlum Fritjof, Natural History Museum (Norvegia) Ranalli Giorgio, Carleton University Ottawa Canada

Data dell'esame finale

07/03/2017

Commissione giudicatrice

Enrico Tavarnelli, Università di Siena, DSFTA (professore ordinario)

Natale Perchiazzi, Università di Pisa, Dip. Scienze (professore associato)

Maurizio Barbieri, Università di Roma Sapienza, DST (professore associato)

Esperto/i

Marco Lezzerini, Università di Pisa, DST (ricercatore)

Massimo Frezzotti, ENEA

Carlo Alberto Ricci, Museo Nazionale dell'Antartide

Supplenti

Franco Maria Talarico, Università di Siena, DSFTA (professore associato)

Riccardo Fanti, Università di Firenze, DST (ricercatore)

INDICE

SINTESI	4
PREMESSA	8
INQUADRAMENTO DELL'AREA DI STUDIO	10
1.1. Caratteri geografici ed idrologici	10
1.2. Aspetti meteorologici	12
2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO REGIONALE	14
2.1 Riferimenti bibliografici	14
2.2 Assetto geologico	14
2.3. Schema tettonico	16
2.4. Magmatismo connesso alla tettonica distensiva recente	18
3. GEOLOGIA DELLA ZONA DI MONTIONI	20
3.1. Riferimenti bibliografici	20
3.2. Assetto geologico	20
3.3. Rilevamento geologico ed indagini geognostiche di dettaglio	23
4. INQUADRAMENTO IDROGEOLOGICO E IDROGEOCHIMICO	27
4.1. Riferimenti bibliografici	27
4.2. Schema idrogeologico regionale	27
5. IDROGEOLOGIA E IDROGEOCHIMICA DELLA ZONA DI MONTIONI	32

5.1 Aspetti generali	32
5.2. Rilevamento idrogeologico e idrogeochimico di dettaglio	36
5.3. Caratterizzazione idrogeologica ed idrogeochimica delle acque	41
6. ANALISI STATISTICA DEI DATI IDROGEOCHIMICI	60
6.1. Statistica descrittiva dei dati	60
6.2. Analisi statistica multivariata	60
6.2.1. Correlation analysis	61
6.2.3. P.C.A analysis	61
6.2.4. Hierarchical Cluster Analysis (HCA)	66
7. APPROCCIO MULTI-ISOTOPICO PER LO STUDIO DELLE ACQUE SOTTER- RANEE	68
7.1. Generalità	68
7.2. Punti di campionamento e metodi analitici	70
7.2.1. Acque sotterranee di Montioni	71
7.2.2. Acque sotterranee esterne all'area di Montioni	71
7.3. Discussione dei risultati	72
7.3.1. Trizio (^3H)	72
7.3.2. Isotopi ^{18}O e ^2H	73
7.3.3. ^{18}O – Altitudine	74
7.3.4. $\delta^{13}\text{CDIC}$	75

8. VALUTAZIONE DELL'IMPATTO DEGLI ACCUMULI DI "GESSI ROSSI" SULLE CARATTERISTICHE CHIMICHE DELLE ACQUE SOTTERRANEE	78
8.1. Introduzione	78
8.2. Caratteristiche chimiche dei "gessi rossi"	79
8.3. Analisi dell'eluato dei "gessi rossi"	81
8.4. Caratteristiche chimiche delle acque di drenaggio della "accumulo" di Poggio Speranza	83
8.5. Evoluzione temporale delle caratteristiche chimiche delle acque sotterranee	85
8.6. Confronto tra le caratteristiche chimiche delle acque di drenaggio dei "gessi rossi" e delle acque sotterranee dell'area di Montioni	86
CONCLUSIONI	89
BIBLIOGRAFIA	91

ALLEGATI

1) Dati analitici

2) Statistica descrittiva dei valori dei parametri chimico-fisici e delle concentrazioni degli ioni maggiori e di elementi in traccia nei campioni di acqua sotterranea

SINTESI

Questo lavoro presenta i risultati di uno studio idrogeologico e geochemico delle acque sotterranee presenti in un settore del distretto minerario delle Colline Metallifere (Toscana, Italia), coincidente con l'area di Montioni; lo studio è stato realizzato con l'obiettivo di: 1) definire le facies idrochimiche, individuare gli acquiferi di provenienza ed i sistemi di circolazione, identificare i principali processi che regolano la composizione chimica di queste acque sotterranee; 2) valutare l'impatto sul loro chimismo delle acque di drenaggio dei locali accumuli di rifiuti industriali ("gessi rossi"). L'interesse per l'area di Montioni deriva dai seguenti motivi: 1) scarse conoscenze dei lineamenti idrogeologici e delle caratteristiche geochemiche delle acque sotterranee presenti nel distretto minerario delle Colline Metallifere; 2) locale complessità geologica e geostrutturale; 3) evidenze di una circolazione idrotermale che ha prodotto intensi fenomeni di silicizzazione e caolinizzazione con alunite, nonché modeste mineralizzazioni a mercurio; 4) presenza nel territorio di attività ed interventi antropici (discariche di rifiuti industriali quali i "gessi rossi") che potrebbero influenzare le caratteristiche chimiche e la qualità delle acque sotterranee.

Il presente studio ha evidenziato che nell'area di Montioni è presente un complesso quadro idrogeologico e idrogeochemico caratterizzato dalla presenza di acque sotterranee appartenenti a quattro facies chimiche: solfato-calcica (SO_4 -Ca), bicarbonato-calcica(sodica) [HCO_3 -Ca(Na)], solfato-bicarbonato-calcica (SO_4 - HCO_3 -Ca) e clorurato(bicarbonato)-sodica [$Cl(HCO_3)$ -Na]. Le acque SO_4 -Ca provengono da un acquifero carbonatico-evaporitico profondo e risalgono in superficie lungo sistemi di faglie e fratture, mentre quelle HCO_3 -Ca(Na) appartengono ad una circolazione più superficiale in prevalenza all'interno delle litologie carbonatiche del Gruppo delle formazioni calcareo-silicee della Falda Toscana, e in minor misura nelle litologie a prevalente natura argillosa del Gruppo della Scaglia Toscana. Le acque SO_4 - HCO_3 -Ca hanno caratteristiche chimiche intermedie tra le facies precedenti, determinate dal *mixing* tra i fluidi SO_4 -Ca di circolazione profonda provenienti dall'acquifero carbonatico-evaporitico e acque HCO_3 -Ca circolanti più in superficie nelle formazioni calcareo-silicee della Falda Toscana. Le acque $Cl(HCO_3)$ -Na sono caratterizzate da una circolazione prevalente e prolungata delle acque meteoriche all'interno delle litologie argillose del Gruppo della Scaglia Toscana. In concomitanza con gli innalzamenti del locale carico idraulico, queste acque presentano arricchimenti negli ioni cloruro, solfato, calcio e magnesio, probabilmente dovuti al contributo di fluidi circolanti all'interno di orizzonti al *top* del basamento metamorfico costituiti in prevalenza da anidrite/gesso e dolomite.

I principali processi che determinano le caratteristiche geochemiche delle acque sotterranee nell'area di studio sono: 1) dissoluzione dei carbonati (in prevalenza calcite) nella zona di ricarica superficiale, e di solfati (gesso e anidrite) e carbonati (calcite e dolomite) nell'acquifero profondo ospitato dalle litologie carbonatico-evaporitiche triassiche; 2) reazioni di scambio ionico che avvengono nella circolazione idrica superficiale all'interno delle rocce a prevalente natura argillosa della Falda Toscana (Gruppo della Scaglia Toscana); 3) *mixing* delle acque di origine profonda e di quelle di circolazione superficiale.

I dati relativi agli isotopi dell'idrogeno, ossigeno e carbonio sono stati utilizzati per definire il modello di circolazione delle acque sotterranee e per individuare *mixing* tra acque di diversa origine e natura. I livelli di trizio (^3H) suggeriscono: 1) un percorso sotterraneo con tempi lunghi di circolazione, anche superiori ai 50 anni, per le acque $\text{SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$ e $\text{Cl}(\text{HCO}_3)\text{-Na}$; 2) un mescolamento, in proporzioni variabili, tra fluidi di circolazione profonda e/o lenta e acque superficiali e/o veloci per le acque $\text{HCO}_3\text{-Ca}(\text{Na})$. Inoltre, la variabilità nel contenuto in trizio, associata alla sostanziale costanza di quello degli isotopi dell'ossigeno (^{18}O) e dell'idrogeno (^2H), indicano per le acque $\text{HCO}_3\text{-Ca}(\text{Na})$ la presenza di due componenti che circolano in mezzi con diversa velocità di flusso e/o su percorsi a differente profondità, ma che ricevono acque che si sono infiltrate alla stessa quota.

Tutte le acque sotterranee individuate nell'area di Montioni non mostrano alterazioni rispetto alla composizione isotopica delle locali acque meteoriche; pertanto sono da escludere fenomeni di scambio isotopico con la matrice solida, evaporazione durante la ricarica e mescolamento con acque diverse da quelle meteoriche. Inoltre, i dati isotopici indicano quote di alimentazione comprese tra 180 e 250 m s.l.m., compatibili con le zone collinari presenti nei settori posti a nord e nord-est rispetto all'area di Montioni.

Nell'area di studio sono state anche studiate le relazioni esistenti tra le suddette acque sotterranee e le acque di drenaggio di rifiuti industriali ("gessi rossi"), il cui stoccaggio è finalizzato al ripristino ambientale di aree degradate da passate attività estrattive (Poggio Bufalaia e Poggio Speranzona). I dati analitici prodotti indicano che: 1) le caratteristiche chimiche delle acque di drenaggio dei "gessi rossi" sono molto differenti da quelle delle locali acque sotterranee per quanto riguarda i livelli di concentrazione, i rapporti quantitativi e il *pattern* di distribuzione di gran parte degli ioni maggiori; 2) non vi è una variazione del chimismo delle acque sotterranee dopo lo smaltimento dei "gessi rossi" in discarica; 3) in base ai tenori in trizio le acque sotterranee sono caratterizzate da un circuito idrogeologico avente una durata di almeno 40-50 anni. Per quanto sopra illustrato, si può concludere che non è rilevabile una influenza delle acque di drenaggio dei "gessi rossi" sulla chimica e sulla qualità delle acque sotterranee dell'area di Montioni.

ABSTRACT

A hydrogeological and geochemical study was carried out in the Montioni area, a sector of the Colline Metallifere mining district (Tuscany, Italy) to distinguish the chemical facies of groundwater, to define their origin and flow systems, to identify the main geochemical processes ruling their chemical composition, as well as to evaluate the influence of human activities, such as landfill disposal of industrial waste (“gessi rossi”), on groundwater chemistry. The interest for the Montioni area was due to: (1) lack of knowledge of the hydrogeology and geochemistry of groundwater in the Colline Metallifere mining district; (2) geological and geo-structural complexity; (3) evidence of hydrothermal circulation that produced intense silicization and kaolinization, masses of alunite and small mercury mineralizations; (4) presence of human activities (landfills of industrial wastes such as “gessi rossi”) that could influence r chemistry and quality of groundwater. The Montioni area is characterized by a complex hydrogeological and hydrogeochemical system consisting of groundwater belonging to four hydrochemical facies: calcium-sulphate (Ca-SO_4), calcium(sodium)-bicarbonate [Ca(Na)-HCO_3], calcium-sulphate-bicarbonate ($\text{Ca-SO}_4\text{-HCO}_3$) and sodium-chloride(bicarbonate) [Na-Cl(HCO_3)].

The Ca-SO_4 waters rise from the deep regional aquifer hosted by Triassic carbonate-evaporite formations, through fractures and faults. The Ca(Na)-HCO_3 facies included waters characterized by surface circulation mainly within silicized carbonate rocks of the Group of calcareous-siliceous formations of the Tuscan Nappe and, to a lesser extent, clayey lithologies of the Scaglia Toscana Group. The $\text{Ca-SO}_4\text{-HCO}_3$ waters have a chemistry intermediate between the Ca-SO_4 and Ca(Na)-HCO_3 facies arising by mixing of deep Ca-SO_4 waters from the carbonate-evaporite aquifer and shallow $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ waters circulating in the calcareous-siliceous formations of the Tuscan Nappe. The $\text{Na-Cl(HCO}_3)$ waters are characterized by a prevailing and prolonged circulation of meteoric waters in the clayey lithologies of the Scaglia Toscana Group. As the local hydraulic head increases, these waters have enrichment in chloride, sulphate, calcium and magnesium ions, probably due to contribution of fluids circulating within the stratigraphic horizons at the top of the metamorphic basement mainly consisting of anhydrite/gypsum and dolomite.

The main processes determining the geochemical features of groundwater in the study area are: 1) carbonate dissolution (mainly calcite) in the surface recharge zone, as well as sulphate (gypsum and anhydrite) and carbonate (calcite and dolomite) dissolution in the deep aquifer hosted by Triassic carbonate-evaporite lithologies; 2) ion exchange reactions occurring in the surface water circulation system within clayey rocks of the Tuscan Nappe (Scaglia Toscana Group); 3) mixing of deep and shallow groundwater.

Isotopes of hydrogen, oxygen and carbon were used to define the hydrogeological model and identify mixing of waters of different origin. The levels of tritium (^3H) suggest: 1) long circulation times, even more than 50 years, for the Ca-SO_4 , $\text{Ca-SO}_4\text{-HCO}_3$ and $\text{Na-Cl(HCO}_3)$ waters; 2) mixing between fluids of deep and/or slow circulation and superficial and/or rapid circulation waters for Ca(Na)-HCO_3 waters. Furthermore, the variability of tritium levels, coupled with substantial constant contents of isotopes of oxygen (^{18}O) and hydrogen (^2H), indicates for Ca(Na)-HCO_3 waters the presence of two components circulating with different

flow rate and/or along pathways at different depth, but receiving waters that have infiltrated at the same altitude.

All groundwater of the Montioni area show no significant variations of the isotopic composition of the local meteoric water; therefore, liquid-solid isotopic exchange, evaporation during recharge and mixing with non-meteoric waters must be excluded. In addition, isotopic data suggest that recharge altitudes of groundwater are between 180 and 250 m a.s.l., compatible with the hilly landscape of the north and north-east sectors of the Montioni area.

This study also investigated the relationships between the groundwater of the Montioni area and the drainage waters of industrial waste ("*gessi rossi*"), stored in zones involved by past mining activities. The analytical data indicate that: 1) the chemical characteristics of drainage waters of "*gessi rossi*" are very different from those of the local groundwater as regards the concentration levels, the quantitative ratios and the distribution pattern of most of the major ions; 2) there was not a change of groundwater chemistry after the landfill disposal of "*gessi rossi*"; c) the levels of tritium in groundwater suggest a water circulation of at least 40-50 years. Therefore, it is possible to state that there is not a detectable influence of drainage water of the "*gessi rossi*" on chemistry and quality of groundwater in the Montioni area.

PREMESSA

La caratterizzazione geochemica delle acque sotterranee rappresenta un elemento fondamentale e basilare in numerose ricerche idrogeologiche e ambientali. I dati riguardanti le proprietà chimico-fisiche, le concentrazioni degli ioni maggiori e in traccia e i rapporti isotopici di alcuni elementi chimici (per es., H, C, O, S, B e Sr) sono gli strumenti geochemici utilizzati per individuare l'origine ed i sistemi di circolazione delle acque sotterranee, stabilire la natura geolitologica delle rocce e dei sedimenti attraversati dalle acque, definire i principali processi che regolano la loro composizione quali interazioni acqua-roccia (per es., dissoluzione dei carbonati e reazioni di scambio ionico) e reazioni redox, e rilevare il miscelamento di acque di differente provenienza e chimismo (Protano *et alii*, 2000; Elango e Kannan, 2007; Mondal *et alii*, 2010; Ryan *et alii*, 2013; Nisi *et alii*, 2015). I dati idrogeochemici risultano inoltre necessari per determinare la qualità delle risorse idriche sotterranee, stabilirne la destinazione d'uso e indirizzarne il migliore sfruttamento e gestione (Robins, 2002). Infine, i lineamenti geochemici delle acque sotterranee consentono di differenziare gli arricchimenti geogenici di alcune specie chimiche in soluzione (*anomalie geochemiche*) dalle contaminazioni di origine antropica (Pennisi *et alii*, 2006; Pennisi *et alii*, 2006a; Buschmann e Berg, 2009; Lockhart *et alii*, 2013; Grassi *et alii*, 2014), definire la diffusione e la mobilità dei contaminanti, valutare i rischi derivanti per l'ambiente e la salute umana, predisporre idonei interventi di protezione degli acquiferi e di *remediation* (Pokhrel *et alii*, 2009; Nisi *et alii*, 2015).

L'interesse per l'area di Montioni deriva dai seguenti motivi: *i*) scarse conoscenze dei lineamenti idrogeologici e delle caratteristiche geochemiche delle acque sotterranee presenti nel distretto minerario delle Colline Metallifere (Bianchi *et alii*, 1997); *ii*) locale complessità geologica e geostrutturale; *iii*) evidenze di una circolazione idrotermale che ha prodotto intensi fenomeni di silicizzazione e caolinizzazione con associate masse di alunite, nonché modeste mineralizzazioni a mercurio; *iv*) presenza nel territorio di attività ed interventi antropici che potrebbero influenzare l'evoluzione geochemica e la qualità delle acque sotterranee.

In considerazione di quanto sopra esposto, in quest'area è stato pianificato e realizzato uno studio finalizzato a:

- definire le caratteristiche geochemiche delle locali acque sotterranee attraverso l'identificazione delle principali facies geochemiche, l'individuazione degli acquiferi di provenienza e dei sistemi di circolazione ed il riconoscimento dei principali processi di interazione acqua-roccia e *mixing* che definiscono la loro composizione chimica;
- individuare i rapporti isotopici di alcuni elementi chimici (^{13}C , ^{18}O , ^2H) ed il tenore in trizio nelle acque sotterranee per la determinazione dell'età relativa, degli eventuali fenomeni di evaporazione e scambio isotopico con la roccia serbatoio, delle possibili interconnessioni tra le diverse acque sotterranee e delle quote d'infiltrazione della ricarica meteorica;

- valutare le relazioni esistenti tra le acque sotterranee e quelle provenienti da attività antropica.

1. INQUADRAMENTO DELL'AREA DI STUDIO

1.1 Caratteri geografici ed idrologici

L'area di studio coincide con la zona di Montioni situata nel settore sud-occidentale delle Colline Metallifere in Toscana meridionale, Italia (Fig.1.1), al confine tra i territori comunali di Follonica, Suvereto e Massa Marittima, in un territorio collinare delimitato dai rilievi di Poggio Ghiaccino e Poggio Saracino a nord, dal Poggio Polenta, Poggio Massoni e Poggio Montioni Vecchio ad ovest, da Poggio Campastrino a sud e dal fiume Pecora ad est.

L'area si estende per circa 3 km² ed è individuabile nelle sezioni 306130 e 306140 della CTR a scala 1:10.000 e nei fogli 119 (Massa Marittima) e 127 (Piombino) della Carta Geologica d'Italia in scala 1:100.000.

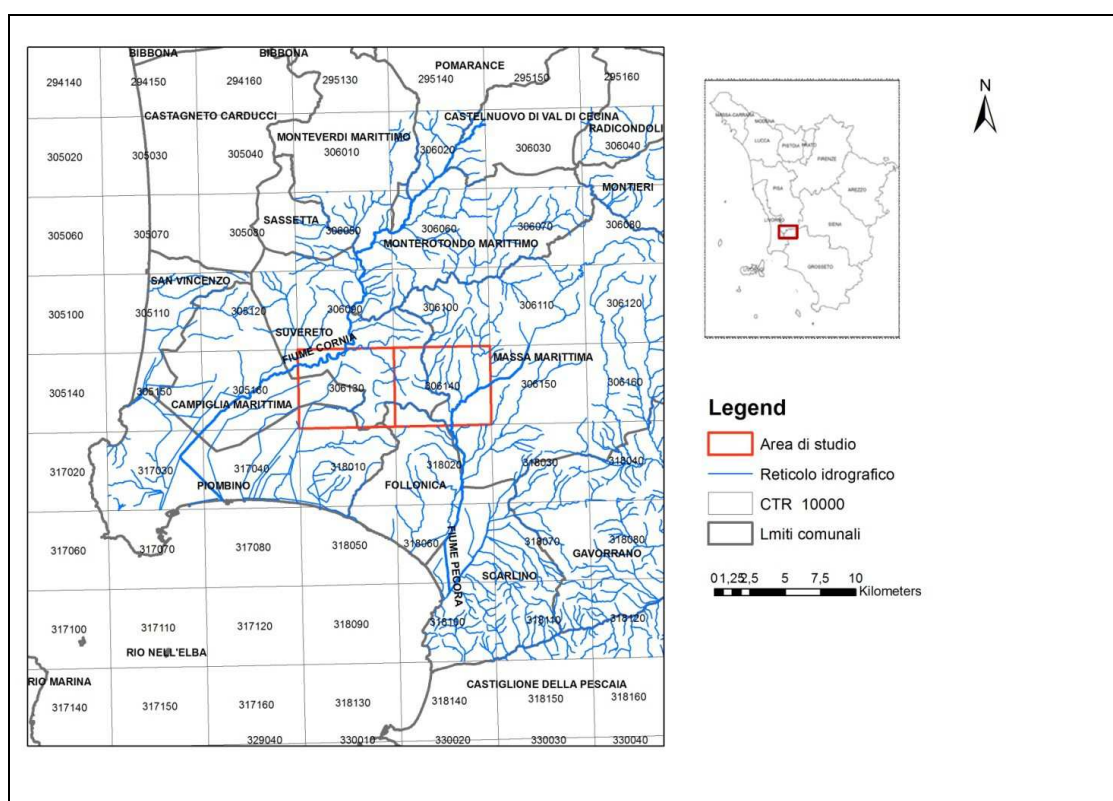
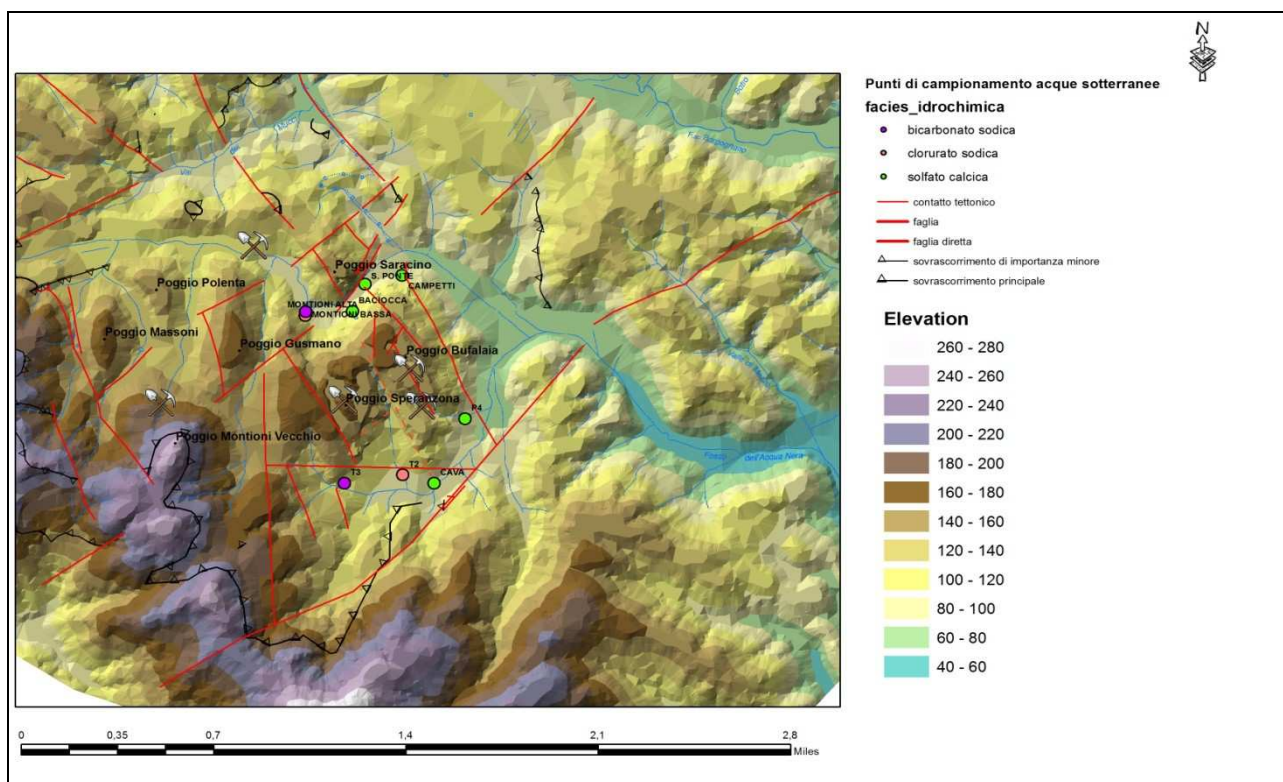


Fig. 1.1. Ubicazione della zona di studio con alcuni dei riferimenti geografici più importanti: i limiti comunali, il reticolo idrografico e le maggiori località geografiche citate nel testo.

Dal punto di vista altimetrico (Fig. 1.2), l'area è compresa tra quote che vanno da un minimo di 40 m s.l.m. lungo il corso del Fosso dell'Acqua Nera ad un massimo di 250 m s.l.m. di Poggio Montioni Vecchio. I punti di campionamento delle acque sotterranee esaminate sono ubicati alla base dei rilievi di Poggio Bufalaia e Poggio Speranzona; i due rilievi raggiungono quote altimetriche massime di 170 m s.l.m.



Il F. Pecora, insieme al Fosso dell'Acqua Nera, è il principale asse di drenaggio delle acque superficiali ed è caratterizzato da portate minime assai ridotte nel corso dell'anno, fino alla completa siccità nei periodi più sfavorevoli (Barazzuoli et alii, 2006). Il Fosso dell'Acqua Nera, affluente del Pecora, delimita l'area in esame nei settori NE e NO; è ben evidente come quest'ultimo abbia un andamento corrispondente a quello di importanti lineamenti strutturali (Fig.1.3); i dreni tributari del fosso hanno un pattern sub-parallelo, ulteriore indice di un controllo della tettonica sul loro andamento. Come riscontrato durante i vari rilevamenti effettuati nell'area, il fosso risulta per alcuni periodi dell'anno alimentato quasi esclusivamente dall'apporto delle acque sotterranee che emergono lungo il corso del fiume o in prossimità di esso (Fig. 1.4).



Fig.1.4. Punto di alimentazione del Fosso dell'Acqua nera ad opera della falda idrica.

1.2 Aspetti meteo climatici

La Tab. 1.1 riporta le stazioni meteorologiche nella zona in esame (Fig. 1.5), con la relativa quota altimetrica ed il periodo di funzionamento; purtroppo, la stazione di Montioni non è più in funzione dal 1986. L'unica stazione pluviometrica che consente di comparare i dati di pioggia con i dati idrogeochimici delle locali acque sotterranee (misura del livello piezometrico e parametri chimico-fisici delle acque) è Massa Marittima che raccoglie i dati meteo climatici dal 2002 al 2014.

Stazioni pluviometriche			
Località	Quota (m s.l.m.)	Periodo di funzionamento	Bacino idrografico
Massa Marittima	250	2002-2014	Cornia e Costa Follonica
Follonica (Tesorino)	38	1957-2001	Cornia e Costa Follonica
Montioni	81	1923-1986	Cornia e Costa Follonica
Follonica	4	1916-2009	Cornia e Costa Follonica

Tab.1.1. Stazioni pluviometriche nella zona con la relativa quota altimetrica e periodo di funzionamento.

Il tipo climatico che caratterizza la stazione di Massa Marittima è sub-umido (C_2 , con indice di umidità globale $Im = 17,24$), mesotermico B_2' ($PE = 754$ mm), con modesta deficienza idrica in estate (s , con indice di aridità $Ia = 23,07$) e con una concentrazione estiva dell'efficienza termica b_4' (Barazzuoli et alii, 1993; Bianchi, 2002).

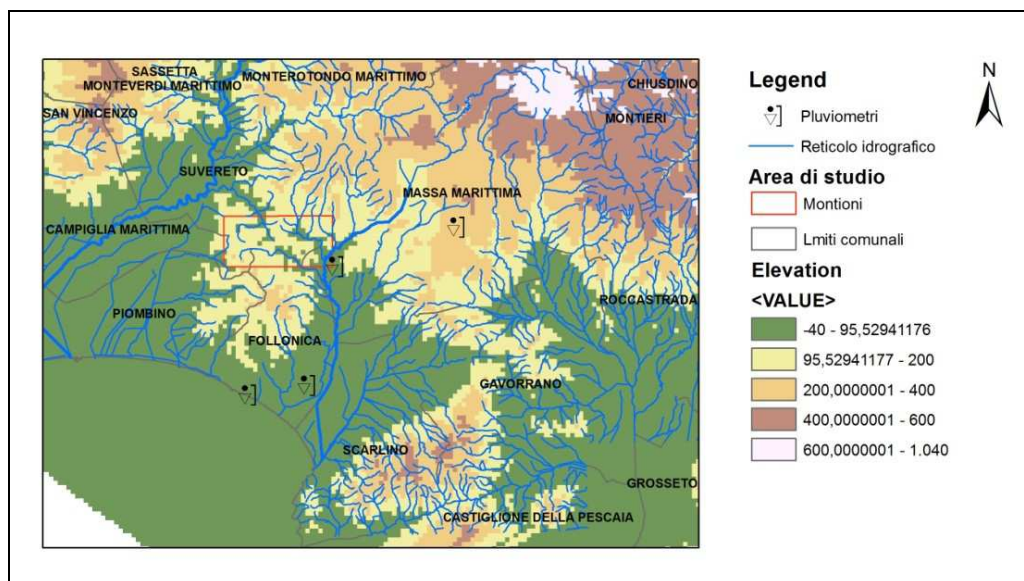


Fig.1.5. Ubicazione delle stazioni pluviometriche considerate.

2 INQUADRAMENTO GEOLOGICO REGIONALE

2.1. Riferimenti bibliografici

Sono numerosi gli studi riguardanti la geologia delle Colline Metallifere. I primi ad affrontare questa regione dal punto di vista geologico sono stati Pilla, Savi, Caillaux; i loro elaborati non sono tuttavia degli studi geologico-stratigrafici di dettaglio, quanto piuttosto dei rapporti tecnico-scientifici relativi a lavori minerari (Burgassi *et alii*, 1983). Lotti è stato il primo ad affrontare in modo globale i problemi geologici delle Colline Metallifere, mentre più recenti sono i lavori, tra gli altri, di Giannini (1955), Barberi (1967), Tanelli (1977), Costantini *et alii* (1993), Brogi (2005).

2.2 Assetto geologico

L'assetto geologico dell'area di studio è il risultato della lunga e complessa evoluzione geologica della Toscana meridionale, incentrata principalmente sulla formazione della catena appenninica settentrionale. In Toscana meridionale, l'orogenesi appenninica ha determinato lo spostamento e la sovrapposizione da SO verso NE di unità tettoniche provenienti da differenti aree paleogeografiche e di sedimentazione appartenenti ai domini Ligure e Toscano. A partire dal Miocene inferiore-medio, la catena a falde appenninica è stata interessata da una tettonica distensiva post-collisionale che ha portato alla formazione di depressioni tettoniche *graben-type* orientate NO-SE, in cui si sono depositi i sedimenti lacustri e marini della successione Neogene-Quaternario (Neoautoctono Toscano). La fase distensiva post-collisionale ha anche determinato un assottigliamento della crosta e un'attività magmatica intrusiva ed effusiva. Questi eventi hanno prodotto estesi sistemi geotermici e una diffusa circolazione di fluidi idrotermali che, tra l'altro, hanno portato alla formazione delle mineralizzazioni a solfuri del distretto minerario delle Colline Metallifere.

La geologia delle Colline Metallifere è incentrata sulle formazioni della Falda toscana (Unità Toscane non metamorfiche) a tetto del basamento toscano metamorfico e su cui poggiano con contatto tettonico i terreni delle Unità Liguri. Il quadro geologico è completato dai depositi della successione Neogene-Quaternario.

Nella Fig. 2.1 è riportata la carta geologica dell'area delle Colline Metallifere, mentre nella Fig. 2.2 è riportata l'interpretazione di profili sismici a riflessione realizzati degli anni '90 con lo scopo di investigare la struttura della crosta nelle aree geotermiche toscane (Brogi, 2005). La sezione CROP 18, che rappresenta l'area delle colline Metallifere, mostra la sovrapposizione dei terreni delle Unità Liguri sulle formazioni della Falda toscana, che a sua volta sovrasta le Unità Toscane metamorfiche. Alla base della successione, ed intruse in essa, troviamo le rocce magmatiche.

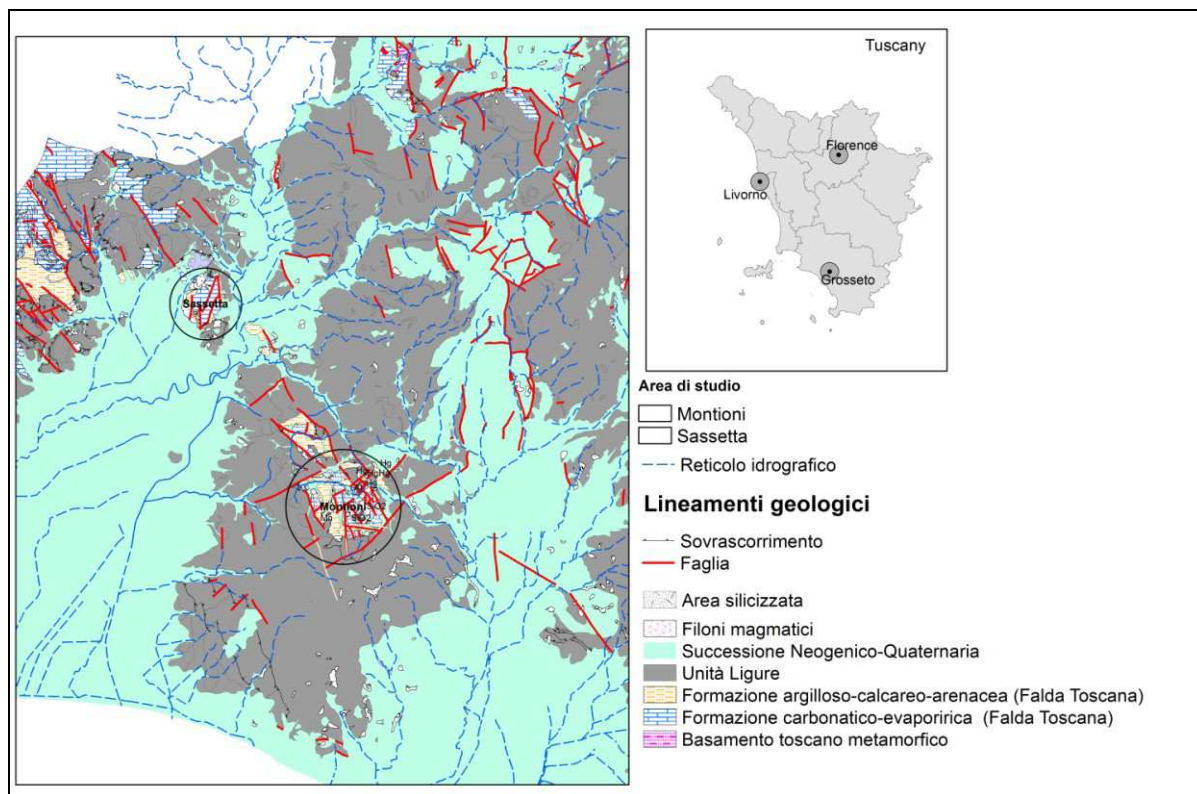


Fig. 2.1. Carta geologica delle Colline Metallifere (realizzata su Continuum geologico della Regione Toscana)

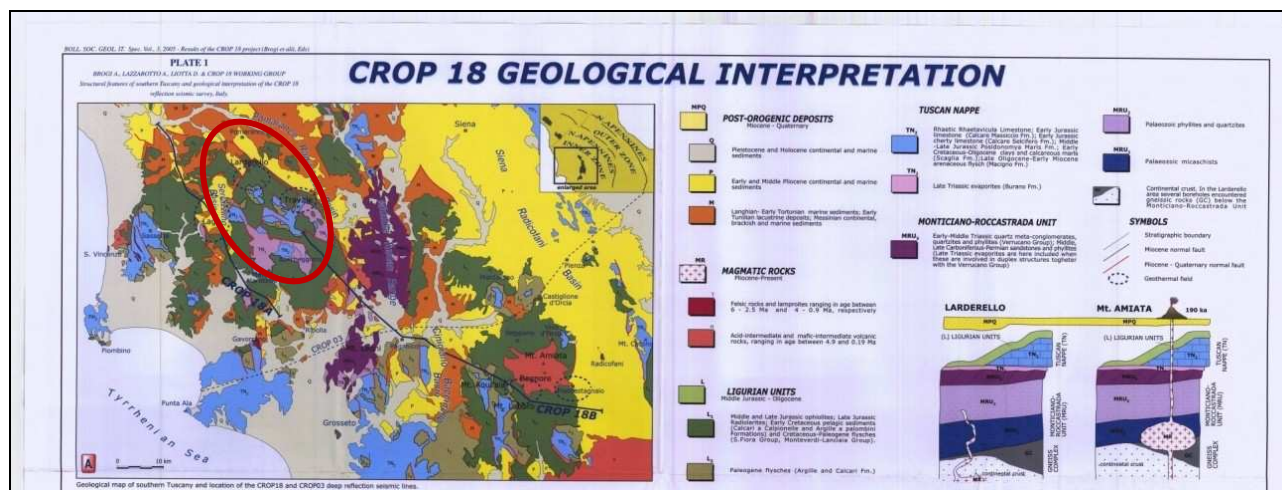


Fig.2.2. Carta geologica ed interpretazione di profili sismici a riflessione, Progetto CROP 18. In rosso l'area delle Colline Metallifere. (A. Brogi, A. Lazzarotto, D. Liotta, G. Ranalli & CROP18 Working Group (2005) - Crust structure in the geothermal areas of southern Tuscany (Italy): insights from the CROP18 deep reflection seismic lines. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 148, 60-80)

2.3 Schema tettonico

Nella Fig. 2.3 è riportato lo schema tettonico tratto dal lavoro di Costantini *et alii* (1993); le faglie delimitanti gli elementi strutturali sono distinguibili in ordine di età.

Le faglie dirette mostrano tre direttrici principali, che sono (dalla più antica):

- N-S. La più importante è quella che delimita ad occidente il nucleo mesozoico di Campiglia Marittima, mentre nell'area di Montioni le faglie numero 210, 206, 207 e 170 tagliano i depositi del Turoniano, pertanto la loro attività è contemporanea e/o posteriore.
- N160. Hanno andamento appenninico e sono le più importanti e significative dell'area in esame. Esse determinano e bordano le strutture ad Horst e Graben caratteristiche di quest'area. La faglia di Monte Peloso- Montioni (159, 160, 161) delimita ad oriente i nuclei mesozoici di Monte Peloso e di Montioni e si estende per oltre 10 km. Un suo possibile prolungamento verso nord è rappresentato dalla medesima struttura (faglia numero 157) che delimita il nucleo mesozoico di Sassetta. Quest'ultima struttura mostra il massimo rigetto verticale in corrispondenza del nucleo di Montioni in cui le formazioni mesozoiche della successione toscana vengono direttamente a contatto con le argille a palombini del Dominio Ligure; in quest'area, le formazioni del Dominio Toscano appaiono fortemente mineralizzate e idrotermalizzate. Il sistema di faglie N160 sembra sovrapporsi a quello avente direzione N-S.
- N110. Questo sistema di faglie si sovrappone ai sistemi precedentemente descritti. Compare in prevalenza nel settore settentrionale delle Colline Metallifere.

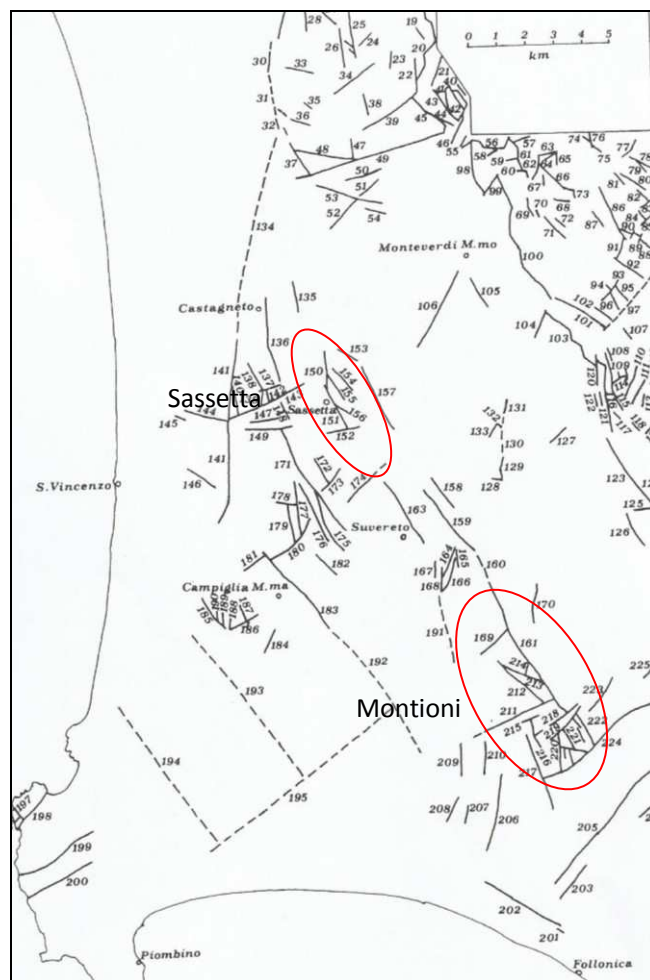


Fig. 2.3. Schema tettonico (Costantini et alii, 1993).

Le faglie di trasferimento hanno direzioni variabili tra N50 e N70, quindi si dispongono in maniera trasversale ai suddetti sistemi di faglie dirette e si concentrano soprattutto nella parte meridionale del nucleo mesozoico di Campiglia e di Montioni. L'Appennino Settentrionale risulta tagliato da numerose faglie trasversali alla catena il cui significato cinematico sarebbe esclusivamente quello di una componente orizzontale; queste dislocazioni interessano tutta la crosta ed hanno agito in tempi diversi ad iniziare dal Giurassico inferiore. Nell'area in esame, il fascio di faglie 198, 199, 200, 186, 181, 180, 174 e 169 rappresenta la parte sud-occidentale della linea Piombino–Faenza(vedi Fig. 2.3), mentre il fascio di faglie 211, 215, 218, 219, 223, 224, 225, 203, 204 e 205 (area di Montioni) appartiene alla parte SW della direttrice Follonica-Siena-Rimini.

2.4. Magmatismo connesso alla tettonica distensiva recente

L'aspetto più significativo nelle Colline Metallifere e della Toscana meridionale è costituito dalla risalita di masse fuse che, giunte in superficie, hanno determinato importanti manifestazioni vulcaniche; le tipologie presenti potrebbero provenire dalla stessa sorgente costituita da un fuso anatettico di tipo quarzo-monzonitico. La prima, in ordine di tempo, è la risalita di un ammasso intrusivo (granito) giunto fino ai terreni mesozoici della Serie Toscana: di particolare interesse sono il granito di Botro ai Marmi nel campigliese e quello di Gavorrano nel settore orientale delle Colline Metallifere. Il granito di Botro ai Marmi, datato 5,7 Ma, costituisce la parte sommitale di un corpo intrusivo del quale non si conoscono ancora le modalità di messa in posto, né la grandezza. La messa in posto del corpo granitico di Botro ai Marmi, così come quello di Gavorrano (datato 4,9 Ma), è stato favorito dalla tettonica rigida distensiva, risalendo lungo importanti faglie.

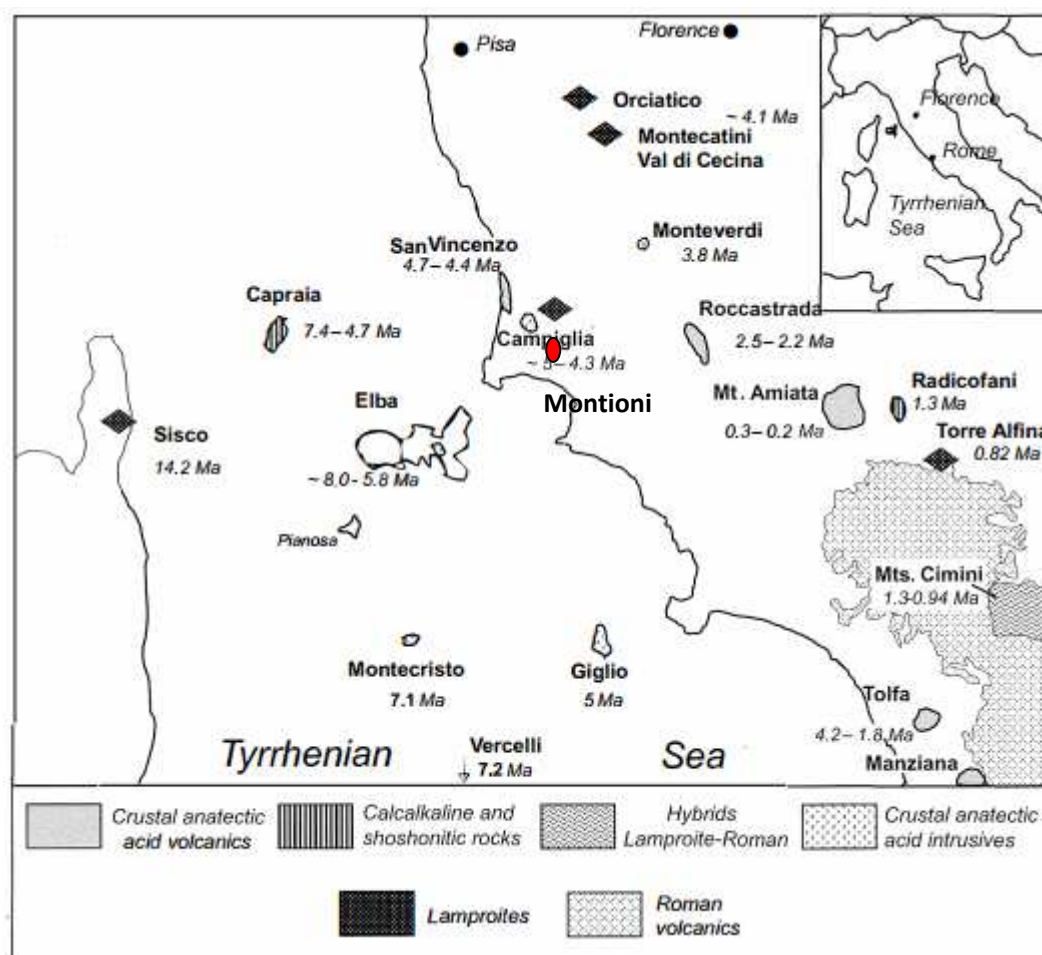


Fig. 2.4.ubicazione, età e caratteristiche composizionali delle rocce della provincia magmatica

Toscana (Peccerillo A. 2003)

L'ultima fase è rappresentata dalla messa in posto dei filoni magmatici e degli ammassi di *skarn*. Come si evince dalla Fig. 2.4, la geometria dei filoni ha un andamento che segue le principali direttrici tettoniche ad andamento NW-SE. I fenomeni distensivi sono anche alla base della risalita dei fluidi idrotermali che hanno

trasformato (metasomatizzato) le rocce incassanti ed in particolare le formazioni calcaree e silicee mesozoiche, dando luogo a diffuse mineralizzazioni a solfuri misti.

3 GEOLOGIA DELLA ZONA DI MONTIONI

3.1. Riferimenti bibliografici

L'area di Montioni, come gran parte delle Colline Metallifere, è stata oggetto di intensa attività estrattiva e quindi gli studi di dettaglio realizzati nell'area hanno avuto come obiettivo principale lo sfruttamento delle risorse minerarie. I primi studi, riguardanti il giacimento di alunite di Poggio Saracino, risalgono al 1848 ad opera di Coquand; successivamente, sempre riguardo la miniera di alunite, vi sono gli articoli di D'Achiardi (1872), Carobbi (1976), Tongarini & Bucci (1978), Spini (1980). Ulteriori studi riguardano la ricerca di cinabro (RIMIN, 1970) e l'estrazione di manganese (Corpo Reale delle Miniere, 1916).

3.2. Assetto geologico

La geologia dell'area di Montioni rispecchia i lineamenti stratigrafici e tettonici delle Colline Metallifere ed è incentrata sulle formazioni della Falda toscana (Unità Toscane non metamorfiche) su cui poggiano con contatto tettonico i terreni delle Unità Liguri (Fig. 3.1). Il quadro geologico è completato dai depositi della successione Neogene-Quaternario.

L'area di Montioni è stata interessata da una tettonica distensiva durante le fasi tardo-orogeniche post-collisionali della formazione della catena appenninica, che ha prodotto dislocazioni con direzione appenninica e antiappenninica secondo una struttura a *Horst* e *Graben*. Lungo le suddette dislocazioni sono risaliti fluidi idrotermali la cui circolazione ha prodotto intensi fenomeni di alterazione con silicizzazione e caolinizzazione delle rocce attraversate e la formazione di masse di alunite e caolinite. Questa circolazione idrotermale è responsabile anche della genesi di modeste mineralizzazioni a cinabro presenti nel settore nord-orientale dell'area di studio.

L'alunite è stata coltivata essenzialmente nel XV e nel XIX secolo nelle località di Poggio Saraceno e Poggio Speranzona; in queste zone sono presenti masse costituite principalmente da caolinite e alunite in forma di lenti e vene all'interno delle formazioni calcareo-silicee della Falda Toscana.

La zona di Poggio Speranzona – Poggio Bufalaia è stata interessata, fin dal 1930, dall'estrazione di quarzite, nome commerciale con cui si intendeva una roccia costituita da oltre il 98 % di SiO₂. Il materiale si è formato probabilmente in un arco temporale di alcuni milioni di anni per la sostituzione silicea dei termini carbonatici e terrigeni della Serie Toscana. La trasformazione delle rocce (metasomatosi) ha prodotto nuove rocce altamente silicee ed una diffusa presenza di argille. L'alterazione silicea di alta temperatura ha interessato anche i diaspri della serie toscana, conferendo loro una colorazione rosata e biancastra. I fluidi idrotermali hanno fortemente alterato pure i depositi argillosi della Scaglia toscana nei quali si rinvenivano frequentemente alterazioni ferrose e manganesifere.

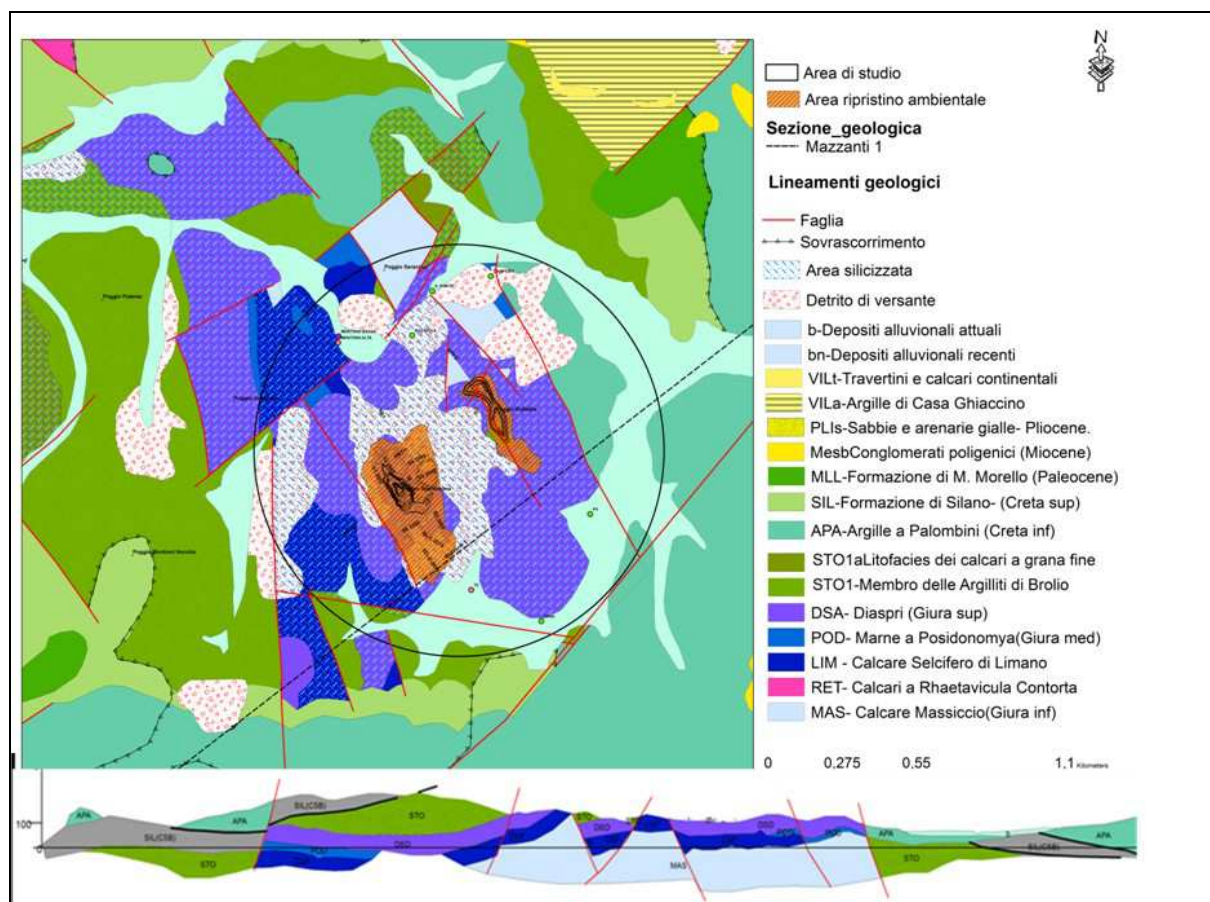


Fig. 3.1. Carta geologica e sezione stratigrafica (Costantini et Alii, 1993, modificata).
 (traccia di sezione Mazzanti)

Successivamente, l'ex cava di Poggio Bufalaia è stata oggetto di ripristino ambientale mediante l'utilizzo dei cosiddetti "gessi rossi" prodotti dalla Tioxide di Scarlino; l'area di Poggio Speranzona è stata dapprima utilizzata per lo stoccaggio delle ceneri dell'inceneritore di Valpiana ed è poi stata anch'essa oggetto, tuttora in corso, di ripristino ambientale mediante l'utilizzo dei "gessi rossi".

Dal punto di vista stratigrafico, si rinvencono (in affioramento o in sondaggi), dal basso verso l'alto i seguenti terreni:

Serie Toscana

CM, Calcare massiccio. Nella facies tipica questa formazione è costituita da un calcare di colore grigio chiaro, talvolta bianco, a grana fine o media che ha un aspetto ceroide e debolmente saccaroide e che, in genere, è privo di stratificazione. Subordinatamente sono presenti orizzonti lenticolari rosati ricchi in ooliti. Lo spessore è variabile da pochi metri a 200 m.

RSA, Calcare rosso ammonitico. Calcari e calcari marnosi stratificati di colore che va dal grigio rosato al rosso cupo. Gli strati hanno spessori variabili da 10 a 80 cm; essi sono separati da livelli di argilliti giallastre con zonature rossicce in cui sono visibili dendriti di manganese. Lo spessore si aggira intorno ai 30 m.

CSF, Calcari selciferi. Il litotipo di gran lunga prevalente è un calcare grigio a grana fine e frattura concoide, con strati di potenza media 40 cm. All'interno degli strati sono osservabili liste e noduli di selce; nelle fratture frequenti si rinvenivano frequentemente dendriti di manganese. Lo spessore non supera mai i 40 m.

POD, Marne a *Posidonomia*. Nell'area in esame affiorano quarzo-lutiti grigie e gialle in strati molto sottili che si alternano a strati spessi di quarziti grigie e livelli rosa. Lo spessore è in genere esiguo.

DSD, Diaspri. Sottili strati di selce con radiolari, di colore rosa e rosso con sottili livelli di siltiti. Lo spessore varia da 30 a 100 m.

Scaglia Toscana

Sto 1, Formazione di Brolio. La formazione è costituita da argilliti fissili di colore grigio-verde o rosso vinato, con patine d'alterazione nerastra (ossidi di manganese) e dendriti di manganese. Alternate alle argilliti, si trovano siltiti e calcari silicei. All'interno di questa formazione sono stati distinti un membro calcareo (BRL1) e corpi lenticolari costituiti da calcareniti (MGS).

Unità liguri

SIL, formazione di Silano. Alternanze di argilliti e siltiti grigio scuro, spesso mangesifere, con strati potenti da pochi centimetri a 1,5 m; sono associate a calcareniti grigie, calcari a grana fine e marne calcaree. Lo spessore arriva ad un massimo di 150 m. Essa poggia in contatto tettonico sulle formazioni della successione toscana e sub-ligure. Rientra in questa dicitura anche la formazione di Antignano.

MLL, Monte Morello. È costituita da sequenze torbiditiche calcaree nelle quali il litotipo prevalente è rappresentato da marne, con base arenacea. Lo spessore va da un minimo di una decina di metri fino ad un massimo di 100-150 m. Essa poggia con contatto stratigrafico sulla sottostante formazione di S. Fiora e con contatto tettonico su Macigno Formazione di Brolio e Calcare cavernoso. È sormontata tettonicamente dalle Argille a palombini.

APA, Argille a palombini. La litofacies prevalente è costituita da argilliti e siltiti di colore grigio e da calcari.

CLP, Calcari a *Calpionella*. Strati calcarei di colore grigio scuro.

MTV, Formazione di Monteverdi. È formata da varie unità litostratigrafiche aventi rango di lenti: marnoso arenacee, argillitiche e marnose, calcaree.

Neogene-Quaternario

Mesb, Conglomerati poligenici: Conglomerati poligenici non classati, per lo più disorganizzati, di color arancio, con ciottoli eterometrici e sporadiche intercalazioni argilloso-sabbiose. I ciottoli, di dimensioni variabili da 1 a 40 cm, derivano dalle formazioni liguri.

PLIs, Sabbie e arenarie gialle (formazione di S. Vivaldo). Sabbie argillose e sabbie di colore giallo con rari ciottoli immersi nella massa sabbiosa. Lo spessore massimo raggiunge i 150 m nella zona di Montebamboli.

VILa, Argille di Casa Ghiaccino. Argille e argille sabbiose di colore giallastro, al cui interno si rinven-
gono raramente clasti di rocce appartenenti alle liguridi e di gesso. Intercalate a più livelli si rinven-
gono lenti di bioareniti calcaree e travertini, in maggior misura appartenenti alla facies fitoclastica. Lo spessore massi-
mo è di circa 25 m.

VILt, Travertini e calcari continentali. Lenti di bioareniti calcaree e travertini, in maggior misura appartenen-
ti alla facies fitoclastica.

Bn, Depositi alluvionali terrazzati. Si rinven-
gono in corrispondenza dei principali corsi d'acqua. Sono costi-
tuiti da sabbie e ghiaie.

B, Depositi alluvionali attuali. Sono costituiti da sabbie e ghiaie dalla granulometria molto varia.

GSR, Gessi rossi. Depositi di riempimento delle cave di Poggio Speranzona e Poggio Bufalaia.

La sezione stratigrafica della Fig. 3.1 evidenzia i rapporti tra le varie formazioni affioranti. I depositi carbo-
natici (fortemente silicizzati) rappresentano la base della successione. Su di essi poggiano i depositi della
Scaglia toscana e, con contatto tettonico, i terreni delle unità Liguri. Numerose sono le faglie dirette ad alto
angolo che dislocano i termini della Falda toscana.

3.3. Rilevamento geologico ed indagini geognostiche di dettaglio

Mediante uno specifico rilevamento geologico e con l'ausilio di sondaggi geognostici ed indagini geofisiche
(*Relazione inedita per la Huntsman Pigments Tioxide Europe S.r.l.*, Bianchi, S., 2015. Geologia idrogeologia
idrogeochimica e geochimica dell'area di Montioni) è stato possibile ricostruire in dettaglio l'assetto geolo-
gico dell'area di studio. Le Figg. 3.2 e 3.3 mostrano l'ubicazione dei sondaggi e delle indagini geofisiche. I
sondaggi sono stati realizzati nelle aree di Poggio Bufalaia e Poggio Speranzona in diverse campagne di in-
dagine (anni 1992, 2002, 2015) finalizzate allo studio di ripristino ambientale delle aree di cava; si tratta di
20 sondaggi con profondità variabili dai 10 ai 40 m. Le indagini sismiche sono state effettuate esclusivamen-
te nell'area di Poggio Speranzona.

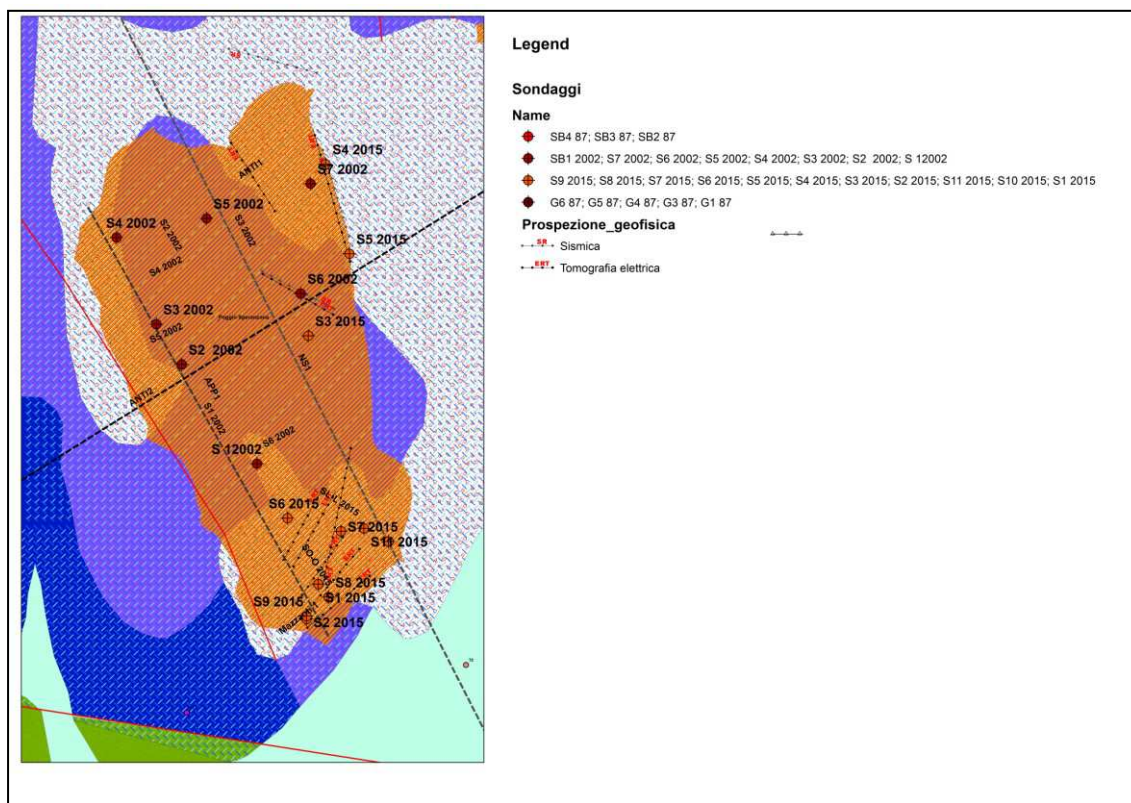


Fig. 3.2. Carta delle indagini per il sito di Poggio Speranzona.

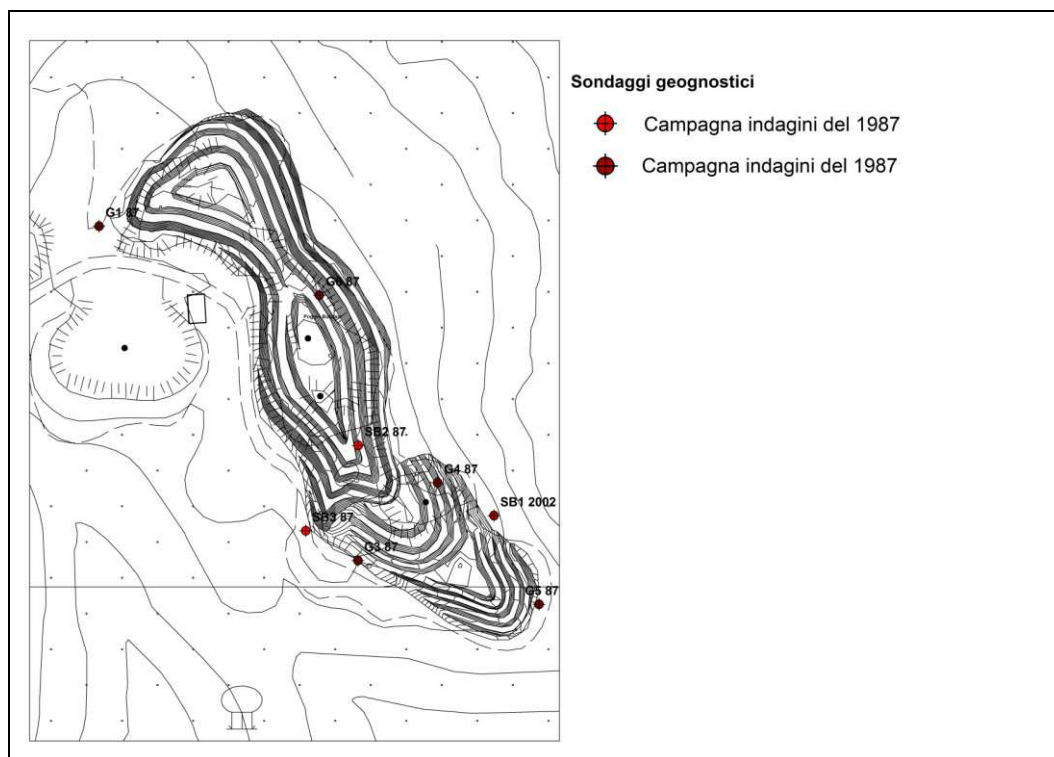


Fig. 3.3. Carta delle indagini per il sito di Poggio Bufalaia.

In particolare, le indagini effettuate nella campagna del 2015 hanno evidenziato la presenza di una spessa coltre (almeno 40 m) di materiale argilloso ai bordi del rilievo di Poggio Speranzona. Tale successione, appartenente presumibilmente ai terreni della Scaglia Toscana, è al tetto dei depositi calcareo-silicei, anche fortemente fratturati, che rappresentano il nucleo centrale (basamento) del rilievo di Poggio Speranzona. Questa successione argillosa, fortemente alterata, è costituita da un'alternanza di materiali argillosi contenenti sempre frequenti inclusi lapidei di dimensioni di circa 0,5-1 cm, che dall'alto al basso mostra:

- Argille ed argille limose di colore rosso vinato;
- Argille ed argille limose di colore bianco, con venature rosa e frequenti alterazioni ferrose rosse;
- Argille ed argille limose di colore giallo-marrone;
- Argille ed argille limose di colore grigio-nero.

Lo schema geologico è stato ricostruito attraverso 4 sezioni geologiche, realizzate dallo scrivente a seguito della campagna indagini del 2015, la cui traccia è riportata nella Fig. 3.2. Le sezioni S1-2002 e NS1 hanno andamento NO-SE, mentre le sezioni Mazzanti1 (vedi Fig. 3.1) e ANTI2 hanno andamento NE-SO. Le sezioni NS1e ANTI2 (Figg. 3.4 e 3.5) mostrano la presenza di un nucleo centrale caratterizzato dalle formazioni calcareo-silicee, anche fortemente fratturate, bordate dai depositi terrigeni della Scaglia Toscana e delle Unità Liguri. All'interno dei terreni calcareo-silicei sono frequenti vene e lenti di argille caoliniche dovute all'azione dei fluidi idrotermali che hanno interessato l'area.

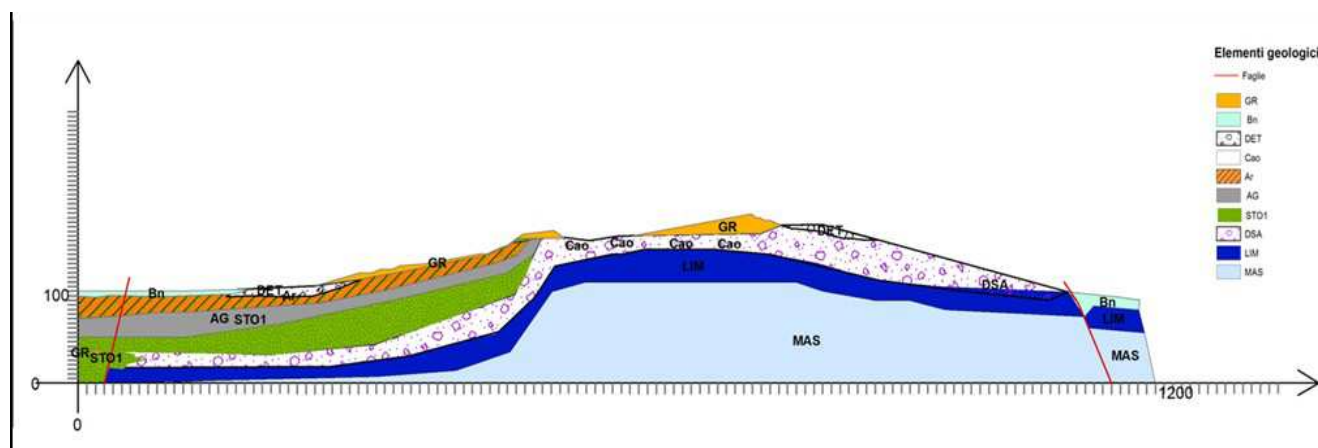


Fig. 3.4. Sezione geologica NS1 (Poggio Speranzona). Mas, calcare massiccio; Lim, calcare selcifero; POD; marne a posidonomia; DSA, diaspr; STO1, Scaglia Toscana; AG, argille grigie; Ar, argille rosse; Cao, argille caolini che, DET, detrito; Bn depositi alluvionali, GR, gessi rossi

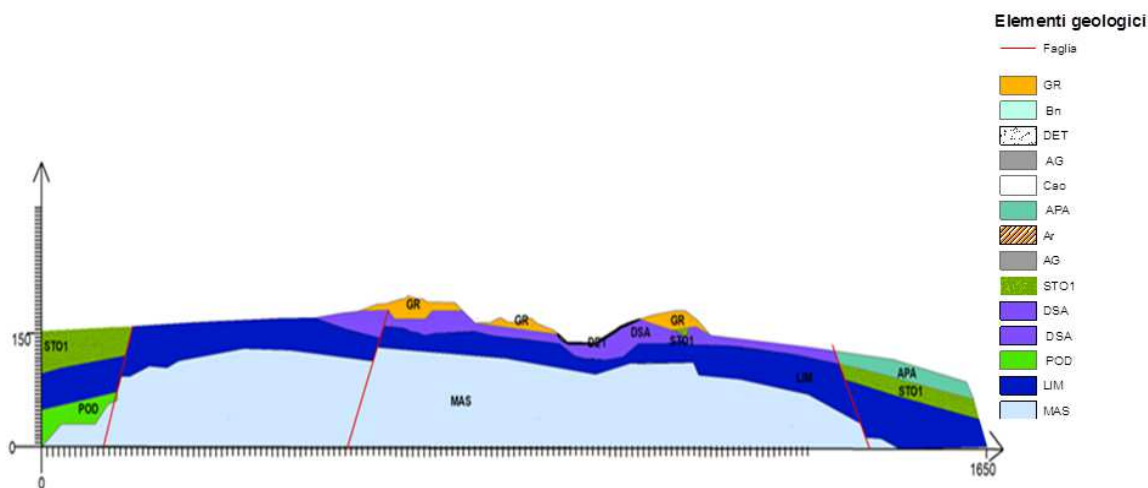


Fig.3.5. Sezione geologica ANTI2 (Poggio Speranzona). Mas, calcare massiccio; Lim, calcare selcifero; POD, marne a posidonomia; DSA, diaspr; STO1, Scaglia Toscana; AG, argille grigie; Ar, argille rosse; Cao, argille caolini che, DET, detrito; Bn depositi alluvionali, GR, gessi rossi

La sezione S1-2002 (Fig. 3.6) taglia il rilievo di Poggio Speranzona in direzione N-S. Essa mostra un nucleo centrale costituito dai depositi carbonatici compatti fortemente silicizzati del Dominio Toscano, su cui è presente roccia fratturata (quarziti e rocce della Serie Toscana fortemente silicizzate) con intercalazioni argillitiche e caoliniche. Sopra lo strato di roccia fratturata si rinvengono notevoli spessori di materiale argilloso alterato, la cui parte alta presenta argille di colore rosso vinato, passanti ad argille di colore bianco, poi giallo-marrone, mentre la parte basale mostra materiale argilloso compatto di colore grigio e nero a volte con inclusi di calcopirite.

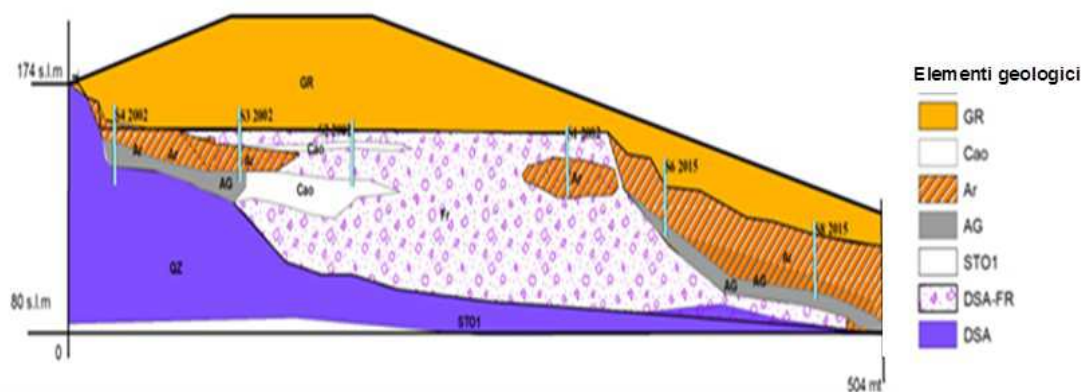


Fig.3.6. Sezione geologica S1-2002 (Poggio Speranzona). DSA, diaspri; DSA-FR, diaspri fratturati; STO1, Scaglia Toscana; AG, argille grigie; Ar, argille rosse; Cao, argille caoliniche, DET, detrito; Bn depositi alluvionali, GR, gessi rossi

4. INQUADRAMENTO IDROGEOLOGICO E IDROGEOCHIMICO

4.1. Riferimenti bibliografici

Sono numerosi i lavori a carattere idrogeologico concernenti l'area delle Colline Metallifere, che riguardano in particolare le pianure del Cornia e del Pecora e il sistema idrotermale di Campiglia Marittima. Per le caratteristiche idrogeochimiche della pianura di Follonica-Scarlino sono di interesse i lavori di Barazzuoli et al. (2006), per la pianura del Cornia i lavori di Ghezzi et al. (1993), Barazzuoli et al. (1998) e Pennisi (2006), per il sistema idrotermale di Campiglia Marittima i lavori di Celati (1991) e di Grassi & Squarci (1993). Fatta eccezione per il lavoro di Bianchi et al. (1992), in cui si fa riferimento ad alcuni dei punti d'acqua oggetto del presente studio, non vi sono indagini dettagliate idrogeologiche e idrogeochimiche nell'area di Montioni

4.2. Schema idrogeologico regionale

Lo schema idrogeologico regionale evidenzia la presenza di un acquifero profondo costituito dalle formazioni carbonatiche mesozoiche con le sottostanti evaporiti triassiche, il cui substrato di bassa permeabilità è rappresentato dalle formazioni metamorfiche paleozoiche; scarsamente permeabili sono anche le formazioni al tetto costituite da Scaglia Toscana, Unità Liguri, Austroalpine ed i depositi argillosi neoautoctoni. Le aree di affioramento dell'acquifero, localizzate in corrispondenza di horst, rappresentano zone di assorbimento delle acque meteoriche, e localmente, in prossimità di faglie dirette, anche punti di emergenza sorgiva, spesso di acque termali. L'acquifero carbonatico è sede di un'importante circolazione di fluidi termali che si manifesta sotto forma di sorgenti e che contribuisce all'alimentazione del sistema acquifero multifalda della pianura alluvionale del Cornia.

Nella Fig. 4.1 sono indicate le sorgenti ricadenti nell'area delle Colline Metallifere rappresentate secondo la propria facies chimica. Nel settore nord-occidentale sono presenti numerose manifestazioni di acque termali; le più importanti sono le sorgenti di Calidario, Canneto e Caldana, situate ai piedi del rilievo montuoso di Campiglia Marittima ed affioranti in un'area ristretta intorno a quota 25 m s.l.m. lungo il contatto tra i calcari mesozoici della falda toscana e le alluvioni della pianura, che hanno temperature comprese tra i 32 e i 44 °C e che presentano una facies solfato-calcica. Più a sud-est rispetto alle Sorgenti Calidario, nella pianura del Cornia ai margini dei rilievi di Montioni, sono presenti altre manifestazioni termali nelle formazioni carbonatiche della falda toscana che erogano acque con temperature medie tra i 20 ed i 47 °C; anch'esse hanno facies solfato-calcica, pur essendo caratterizzate da maggiori contenuti in cloruri ed in ferro e dall'influenza di una componente bicarbonato-sodica. Il locale assetto idrogeologico risulta quindi fortemente condizionato dal sistema idrotermale di Campiglia, che sembrerebbe estendere la propria influenza fino all'area di Montioni (Suvereto e parte del comune di Follonica).

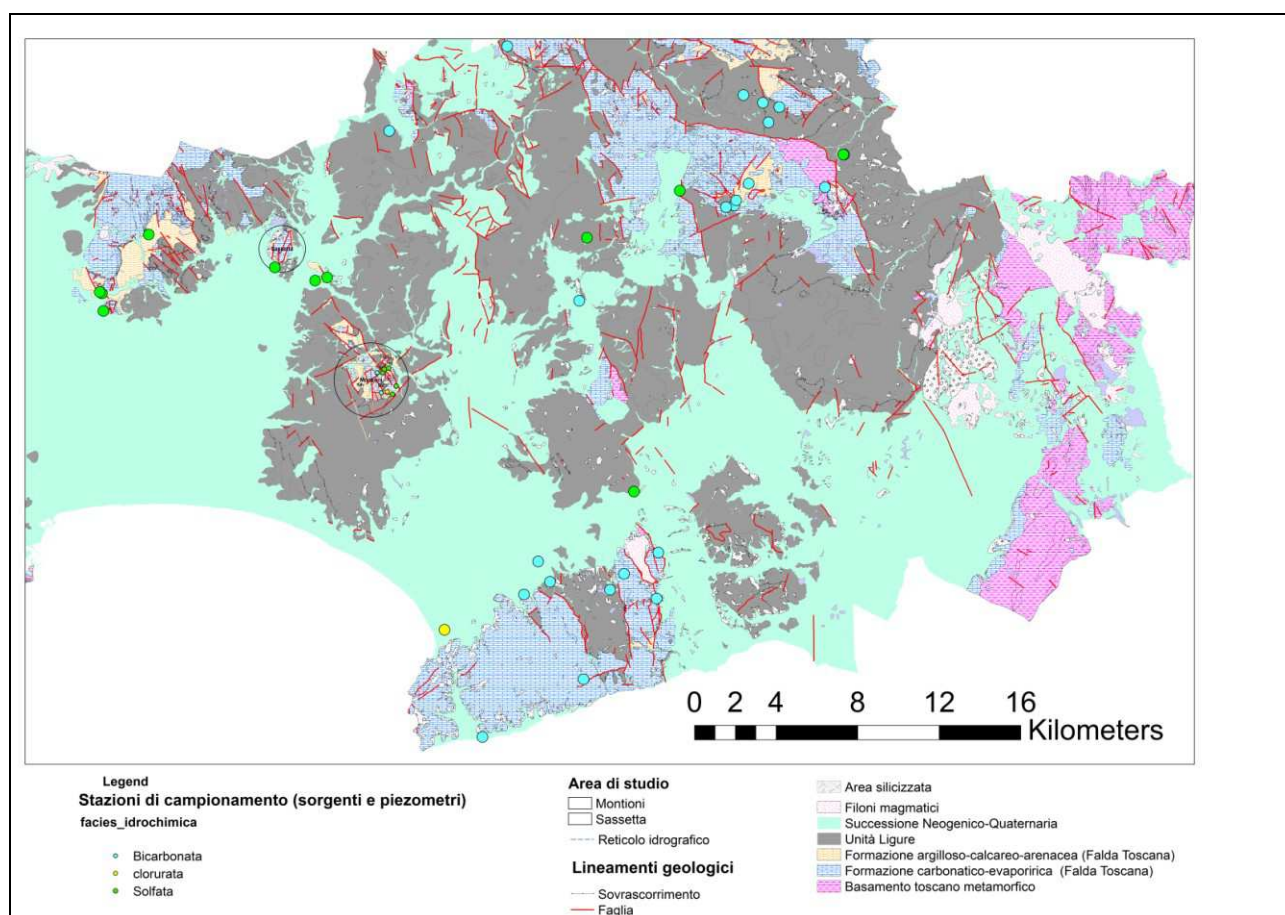


Fig. 4.1. Carta delle facies idrochimiche delle Colline Metallifere.

Tutte le suddette acque mostrano una buona uniformità della composizione chimica, pur in corrispondenza di notevoli oscillazioni del livello piezometrico. Fa eccezione l'acqua del pozzo Bagnarello che presenta invece considerevoli variazioni stagionali di temperatura e chimismo: nei periodi di incremento del carico idraulico si registrano aumenti del contenuto in solfati e cloruri e della temperatura, mentre quando il carico idraulico diminuisce aumentano i tenori di bicarbonato e tritio e si abbassa la temperatura. L'acqua erogata dal pozzo Bagnarello appare quindi una miscela tra acqua termale dell'acquifero carbonatico- evaporitico ricca in solfati ed acque bicarbonato-sodiche più fredde e ricche in tritio proveniente da acquiferi superficiali (Grassi & Squarci, 1993). I relativi contributi variano al variare della pressione nell'acquifero carbonatico. La componente termale che alimenta questo pozzo si distingue per il maggior contenuto in cloruri, il cui andamento risulta simile a quello della temperatura e dei solfati; ciò suggerisce un possibile contributo anche da parte di acque profonde circolanti in formazioni terrigene metamorfiche sottostanti l'acquifero carbonatico (Celati *et al*, 1991). Secondo Ghezzi *et al*. (1993), alcune zone di arricchimento in cloruri non essendo chiaramente legate all'apporto marino, che è caratteristico di molti settori della pianura del Cornia, suggeriscono l'influenza di altri processi geologici quali apporti idrici legati ad assi tettonici del substrato o a circolazioni all'interno di rocce evaporitiche. La Fig. 4.2 mostra un allineamento di acque clorurate che dalle zone di pianura ad ovest di Bagnarello-Case Metocca si estende a sud; a poca distanza, nella pianura si trovano acque con tenore in cloruri fino a 600 mg/L. È probabile la presenza di una ristretta fascia di fratturazione, corrispondente ad

una discontinuità tettonica N-S, che permette la risalita di fluidi di circolazione profonda a contatto con il basamento quarzoso-filladico paleozoico. Una situazione simile si riscontra a sud di Casalappi.

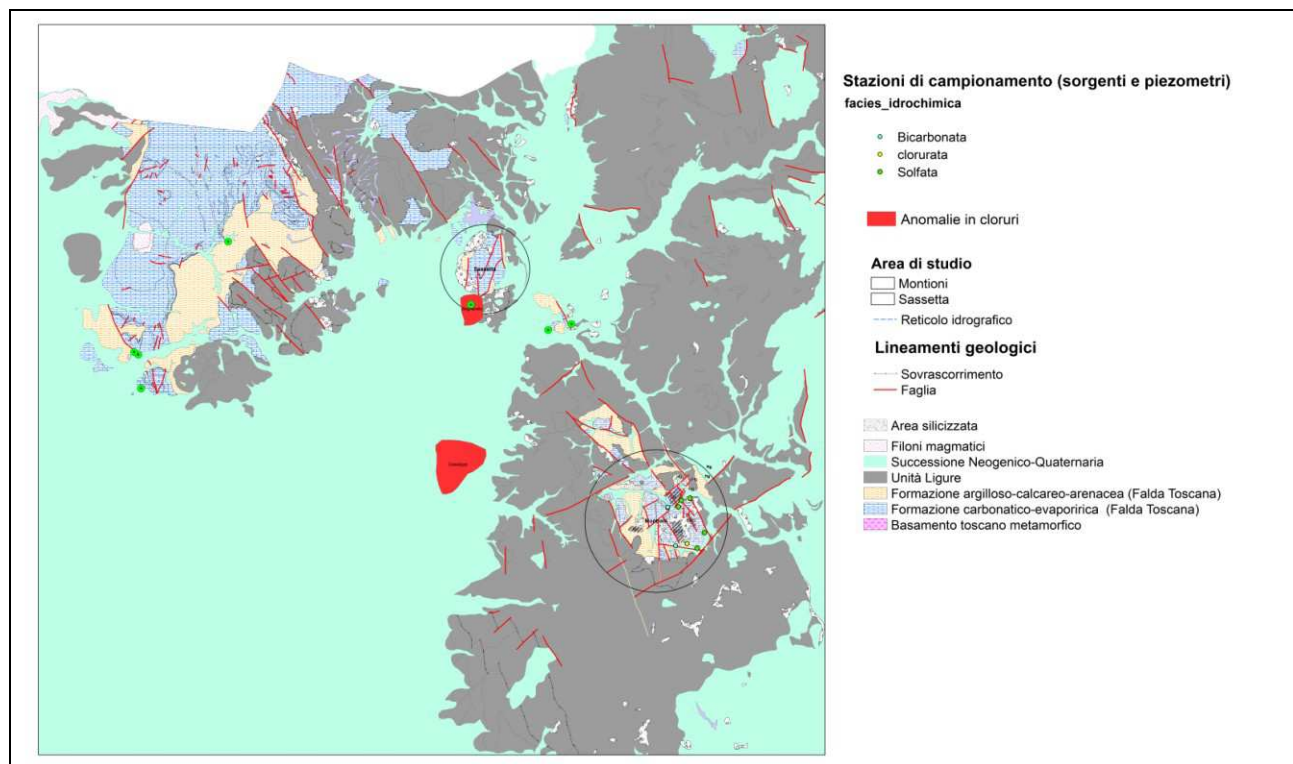


Fig. 4.2. Carta idrogeologica con anomalie geochimiche della Pianura del Cornia.

Il sistema idrotermale di Campiglia contribuisce all'alimentazione dei livelli acquiferi quaternari della Pianura del Cornia, determinando aree in cui tale apporto determina anomalie geotermiche e geochimiche. Questa situazione non si riscontra nella Pianura del Pecora e nei rilievi contermini; come si evince dalle Figg. 4.3 e 4.4, nella pianura del Pecora sono presenti prevalentemente acque clorurate associate però chiaramente all'intrusione marina, mentre sui rilievi le sorgenti presentano facies chimica solfata o bicarbonata e le acque solfate hanno contenuto salino più alto e sono quasi tutte termali (Bianchi *et alii*, 1992).

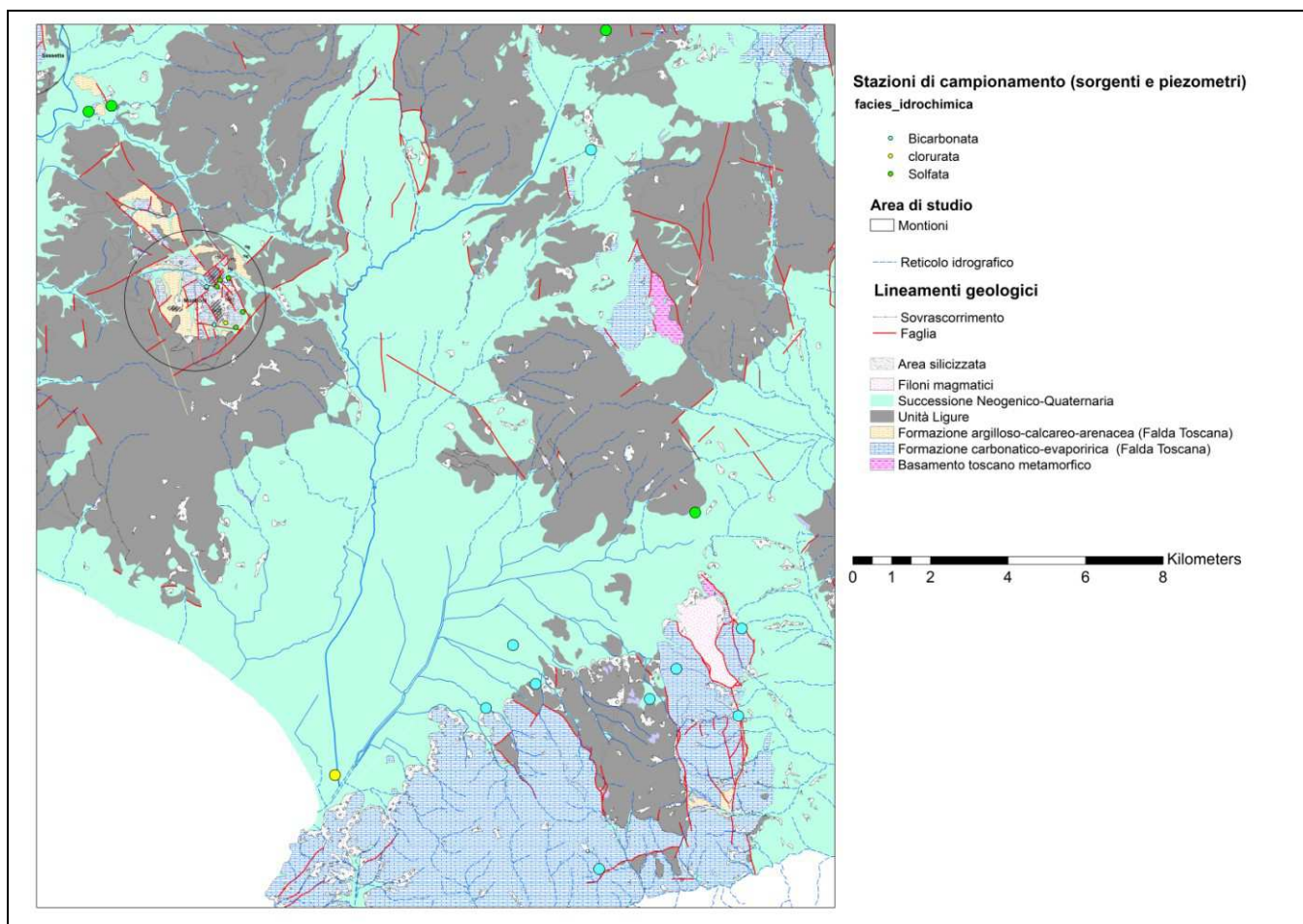


Fig. 4.3. Carta delle facies chimiche della Pianura del Fiume Pecora e rilievi contermini (da Bianchi et alii, 1992, modificata).

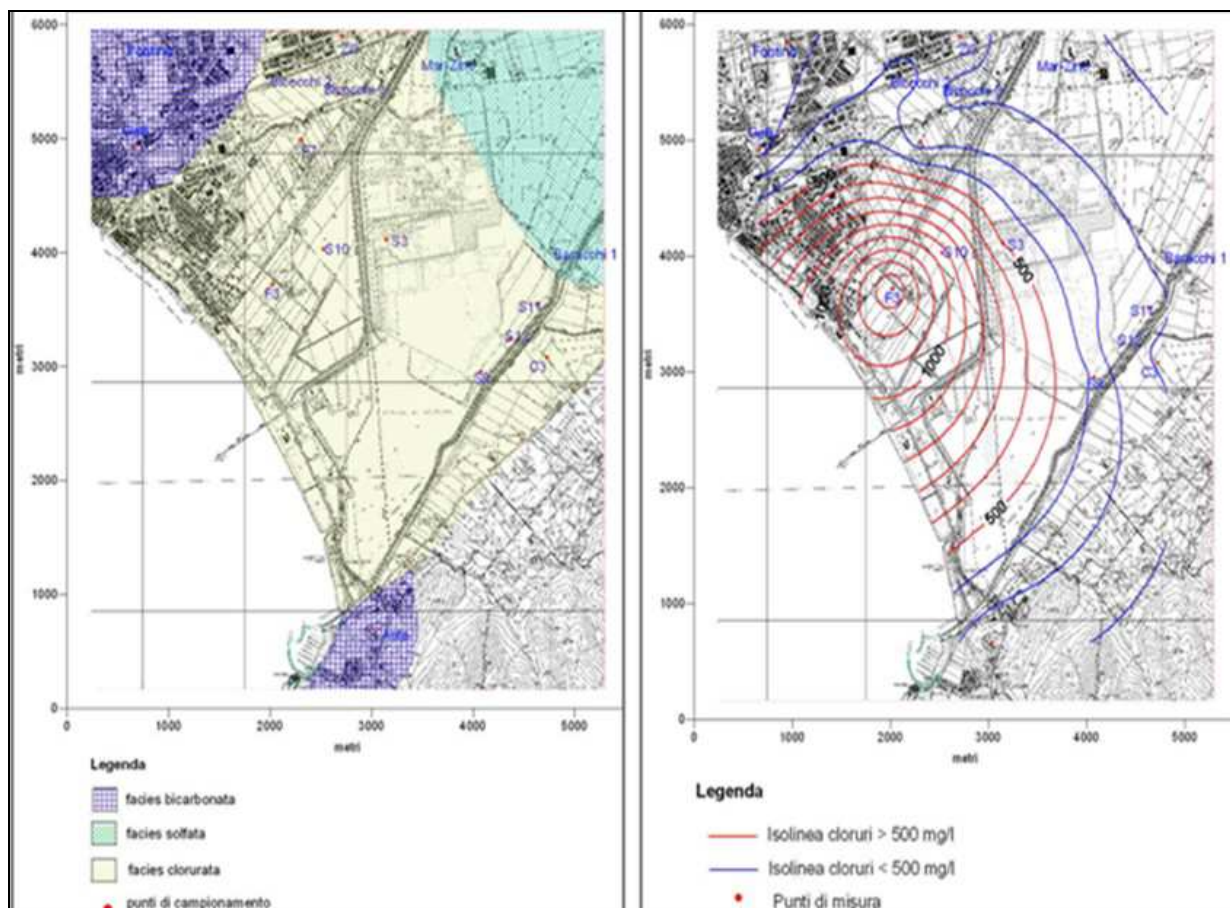


Fig. 4.4. Carta delle facies chimiche e del contenuto in cloruri della Pianura di Follonica-Scarlino, (Sartini 2008).

5 IDROGEOLOGIA E IDROGEOCHIMICA DELLA ZONA DI MONTIONI

Come accennato nel Cap. 4, non vi sono studi a carattere idrogeologico riguardanti l'area di Montioni. Tuttavia, al fine della realizzazione dei risanamenti ambientali, e successivo monitoraggio, delle due cave di Poggio Speranzona e Poggio Bufalaia, sono state effettuate alcune relazioni tecniche (Bianchi, 2011, 2015) ed esistono numerosi dati idrogeologici ed idrogeochimici riguardanti i piezometri e le sorgenti identificate per le attività di monitoraggio ambientale; si tratta di misure dei livelli piezometrici ed analisi chimiche di campioni di acque sotterranee il cui prelievo è iniziato nel 1996 e che in gran parte ($n = 190$) sono a cadenza trimestrale tra il 2004 e il 2013.

5.1 Aspetti generali

Nell'area di Montioni, seppur circoscritta ad una superficie di circa 3 km^2 , sono presenti differenti tipologie di acque sotterranee caratterizzate da distintivi lineamenti idrochimici. Le Figure. 5.1 e 5.2 mostrano l'ubicazione dei punti d'acqua campionati, differenziati per facies chimica prevalente, e la distribuzione di tali acque nel classico diagramma di Piper.

Nel settore settentrionale dell'area in studio (Fig. 5.3), a distanza di 5 m l'una dall'altra, si trovano le acque delle sorgenti di Montioni (bassa e alta) che emergono alla base del rilievo di Poggio Gusmano a quota 97 m s.l.m. A monte delle due emergenze affiora il calcare selcifero, ma il punto di emergenza delle sorgenti è mascherato da depositi alluvionali. Le acque della fonte di Montioni alta presenta facies prevalente bicarbonato-sodica ($\text{HCO}_3\text{-Na}$) mentre quelle della fonte di Montioni bassa presenta prevalentemente facies clorurato-sodica (Cl-Na). Queste sorgenti hanno una portata molto bassa e per gran parte dell'anno sono secche; pertanto, si è potuto procedere solo a campionamenti saltuari.

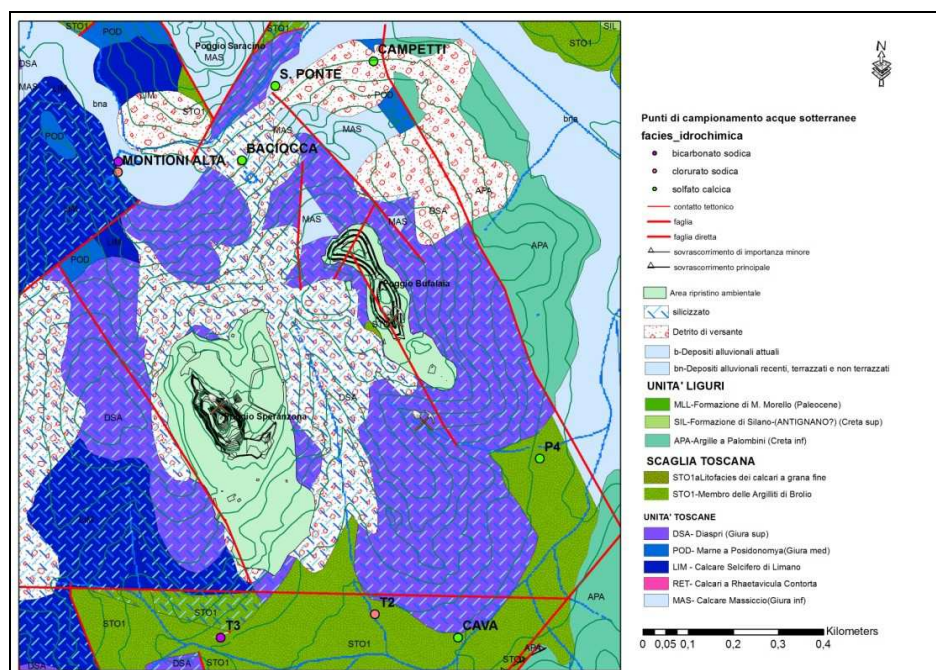


Fig. 5.1. Ubicazione dei punti di campionamento delle acque, con relativa facies chimica prevalente.

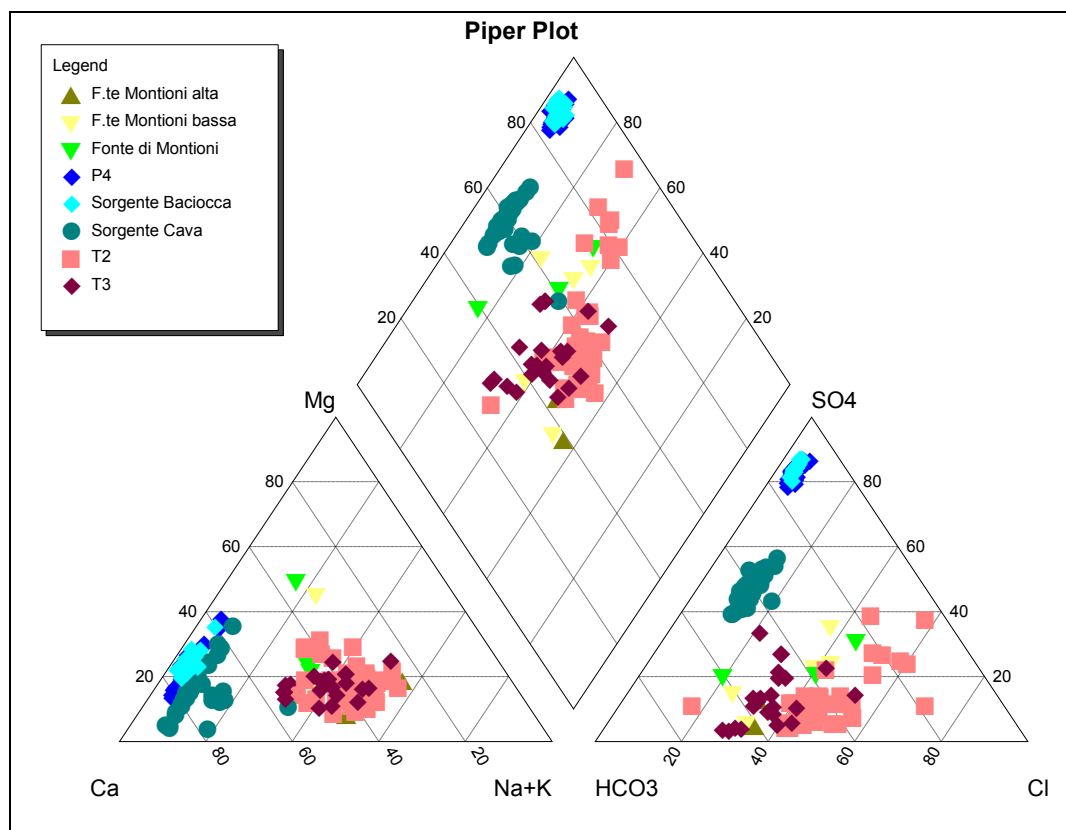


Fig. 5.2. Diagramma di Piper delle acque sotterranee dell'area di Montioni.

Sempre nel settore settentrionale dell'area in esame, allineate lungo una direttrice NO-SE, si trovano tre sorgenti: Baciocca, Ponte e Campetti. Le acque di queste sorgenti affiorano da materiale detritico, risalendo probabilmente lungo faglie o fratture, ed hanno facies chimica solfato-calcica (SO_4 -Ca) ad alto contenuto salino (conducibilità elettrica da 2.440 a 3.300 $\mu S/cm$ a 20 °C). La sorgente Baciocca è classificabile come termale in quanto la temperatura si colloca normalmente sopra i 20 °C fino ad un massimo di 26 °C.



Fig. 5.3. Sorgente Baciocca e fonti di Montioni.

Le acque del piezometro P4 (Fig. 5.4), ubicato nel settore sud-occidentale, presentano le stesse caratteristiche chimiche (fatta eccezione per la temperatura) appena descritte per le acque del gruppo della sorgente Baciocca. Il piezometro raggiunge una profondità di 55 m all'interno di depositi argillosi di colore grigio-azzurro con inclusioni di natura gessosa, probabilmente appartenenti alla formazione delle Argille a palombini; il livello piezometrico è costantemente al piano campagna.



Fig. 5.4. Piezometro P4.

La sorgente Cava (Fig. 5.5) è ubicata nel settore sud-orientale dell'area in esame, a quota di circa 97 m. s.l.m., e presenta acque solfato-bicarbonato-calciche (SO_4-HCO_3-Ca) con medio contenuto salino (conducibilità elettrica pari a $1,117 \pm 75 \mu S/cm$ a 25 °C). Affiora al contatto tra i Diaspri del Gruppo delle formazioni calcareo-silicee e le unità litostratigrafiche argillose della Scaglia toscana.



Fig. 5.5. Punto di emergenza della sorgente Cava.

Il piezometro T2 (Fig. 5.6) è ubicato nel settore sud-orientale, a distanza di circa 150 m dalla sorgente Cava, e raggiunge la profondità di 34 m, probabilmente all'interno dei terreni della Scaglia Toscana; le acque intercettate presentano facies chimica variabile da bicarbonato-sodica (HCO_3-Na) a clorurato-sodica ($Cl-Na$) a clorurato-solfato-calcica ($Cl-SO_4-Ca$).



Fig. 5.6 Piezometro T2.

Il piezometro T3 è ubicato nel settore meridionale e raggiunge una profondità di 48 m all'interno dei calcari selciferi, fortemente silicizzati, della Serie Toscana; le acque intercettate hanno caratteristiche idrochimiche variabili dalla facies bicarbonato-calcica (HCO_3-Ca) a quella bicarbonato-sodica (HCO_3-Na).

I punti d'acqua in esame presentano quindi lineamenti idrogeologici ed idrogeochimici notevolmente diversi tra di loro, presupponendo differenti circuiti di alimentazione e/o fenomeni di *mixing* e *cation exchange*. Le architetture geologiche e l'idrogeologia dell'area portano ad escludere la presenza di acquiferi continui in mezzi porosi; il modello idrogeologico ipotizzato prevede una circolazione idrica sotterranea all'interno di sistemi di fratture e faglie allungate secondo i principali lineamenti tettonici con direzione N-S, NE-SO e NO-SE, con quest'ultime che collegano l'area di Montioni con quella del campigliese.

5.2. Rilevamento idrogeologico e idrogeochimico di dettaglio

Al fine di ampliare ed aggiornare i dati esistenti, dal novembre 2013 a giugno 2015 è stato condotto un rilevamento idrogeologico ed idrogeochimico di dettaglio. Tale campagna ha riguardato:

- Il monitoraggio mensile dei livelli di falda nei piezometri con la misurazione in sito dei principali parametri chimico-fisici (temperatura, pH, conducibilità elettrica e potenziale redox);
- Il prelievo, (con cadenza trimestrale) di campioni di acque superficiali e sotterranee per analisi chimiche e/o isotopiche.

La misura dei livelli di falda è stata effettuata mediante freatimetro (Fig.5.7) con cavo tondo (diametro 4,7 mm) a quattro conduttori, anima in kevlar, graduazione ogni centimetro (stampata sul cavo e protetta dalla guaina esterna in poliuretano antigraffio trasparente), diametro sonda: 10 mm, segnalatore acustico e visivo di raggiungimento livello con sonda per la misura della temperatura (precisione $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, range da -10 a $+70^{\circ}\text{C}$).



Fig. 5.7: freatimetro

Sono stati misurati direttamente in campagna una serie di parametri (temperatura, pH, Eh, conducibilità elettrica e potenziale redox) mediante una unità multiparametrica WTW 3410 (Fig. 5.8).



Fig. 5.8: unità multiparametrica WTW 3410

Le operazioni di campionamento nei piezometri sono state eseguite per mezzo di un bailer in PVC, di lunghezza pari a 90 cm, calato alla profondità prescelta.



Fig. 5.9 bailer in PVC

Il monitoraggio dei livelli di falda ha riguardato i piezometri P4, T2 e T3 ed è finalizzato ad individuare la distribuzione generale del carico idraulico nella zona di indagine ed i suoi rapporti con le caratteristiche fisico-chimiche delle locali acque sotterranee. Tali piezometri sono attivi dal 2004 e le misure piezometriche hanno avuto cadenza prima trimestrale fino ad ottobre 2013 e poi mensile fino a giugno 2015. Il P4 ha presentato sempre un carico idraulico pari al piano campagna (circa 90 m s.l.m.), mentre nel T2 il carico è variato tra 90,28 e 93,50 m s.l.m. Di quest'ultimo, la Fig. 5.10 riporta l'andamento della piezometria dal 2005 al 2015 e la Fig. 5.11 mostra il confronto tra le variazioni del livello piezometrico e quelle degli apporti pluviometrici misurati nella stazione di Massa Marittima.

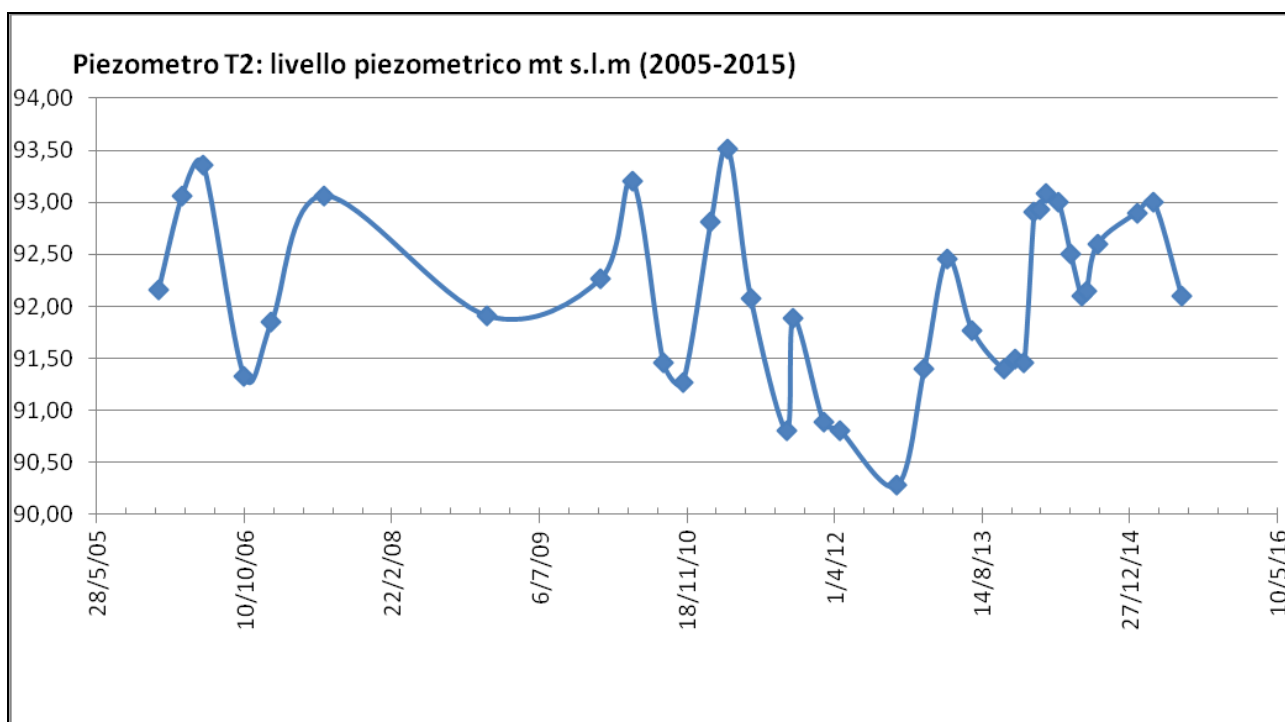


Fig. 5.10. Andamento della piezometria nel piezometro T2.

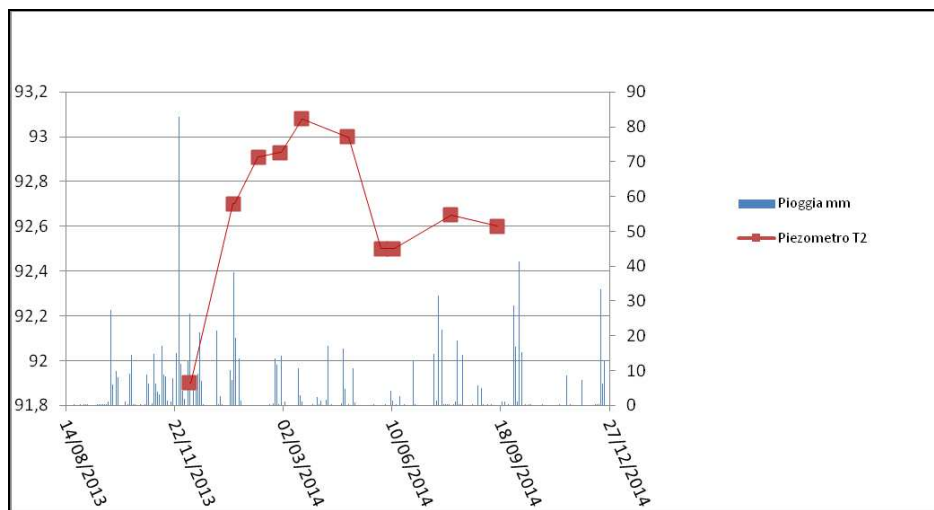


Fig. 5.11. Variazioni del livello piezometrico nel piezometro T2 rispetto agli apporti pluviometrici misurati nella stazione di Massa Marittima

Nel piezometro T3 il livello di falda è variato tra 83,90 e 86,70 m s.l.m.; nella Fig. 5.12 è riportato l'andamento della piezometria dal 2005 al 2015, mentre nella Fig. 5.13 è mostrato il confronto tra le variazioni del carico idraulico e quelle degli apporti pluviometrici misurati nella stazione di Massa Marittima.

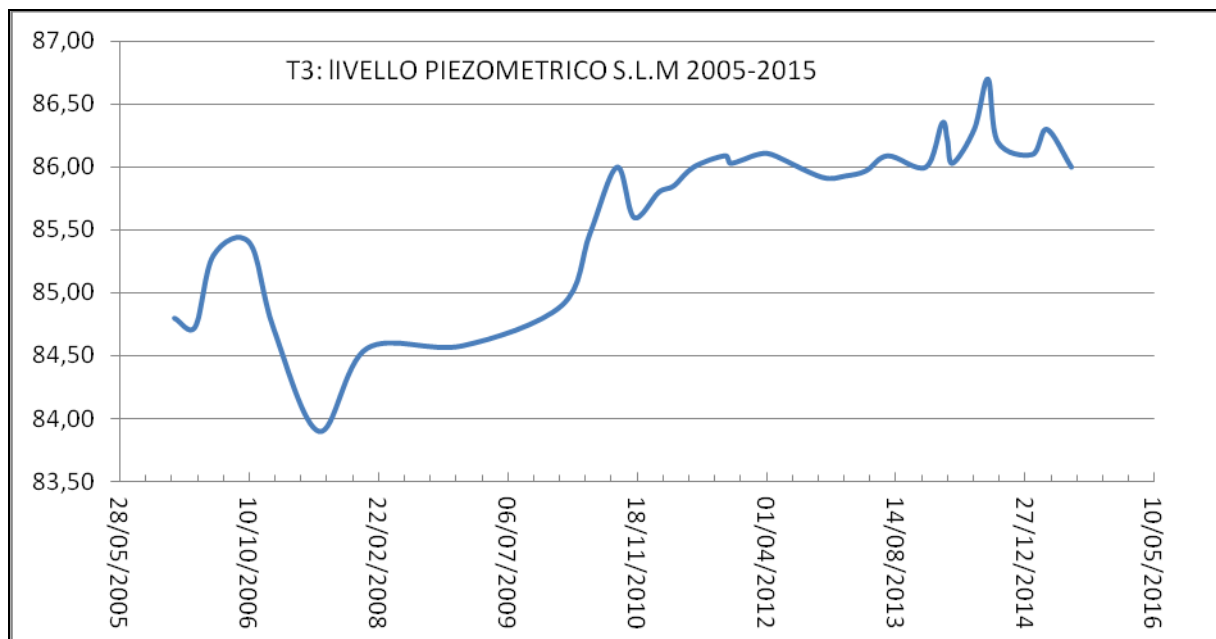


Fig. 5.12. Andamento della piezometria del piezometro T3.

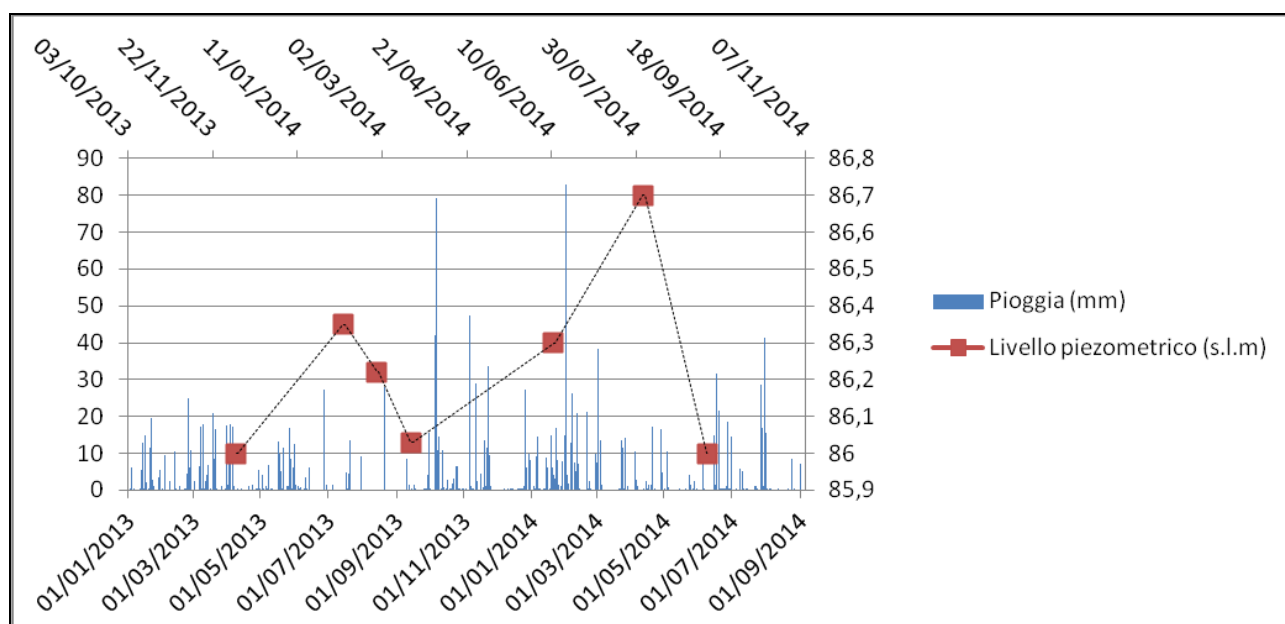


Fig. 5.13. Variazioni del livello piezometrico nel piezometro T3 rispetto agli apporti pluviometrici misurati nella stazione di Massa Marittima.

Il confronto tra i carichi idraulici dei piezometri T2 e T3 nel periodo 2005-2014 (Fig. 5.14) mostra notevoli differenze di comportamento, in alcuni periodi addirittura opposto, facendo ipotizzare che essi intercettano strutture acquifere con caratteristiche assai diverse, anche nell'ubicazione delle rispettive zone di ricarica.

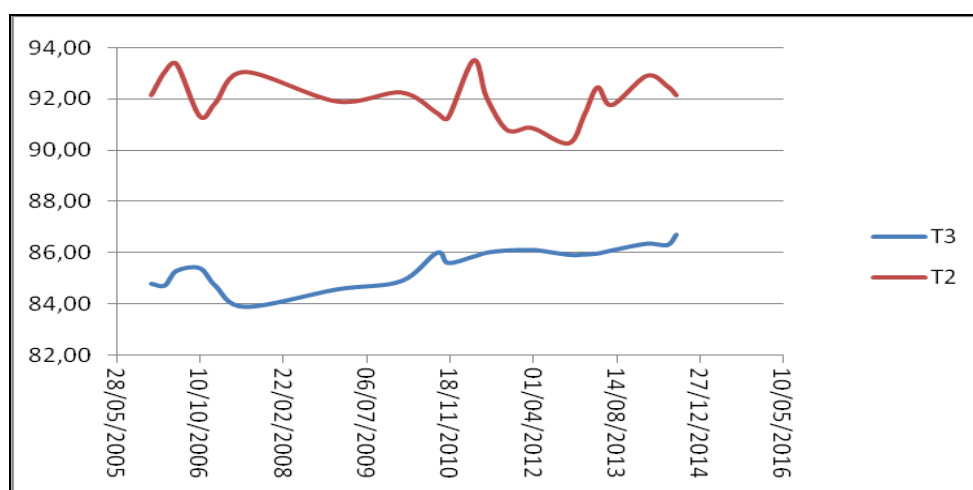


Fig. 5.14. Confronto tra i livelli piezometrici dei piezometri T2 e T3.

Nel corso di questo studio sono state eseguite varie campagne di campionamento di acque sotterranee e superficiali. La Tab. 5.1 elenca le diverse date di campionamento specificandone il sito ed il tipo di analisi effettuata.

Data	Sito	Analisi chimica	Analisi isotopica	Laboratorio
04/03/2014	Poggio Speranzona (fossette di scolo di acque sup.)	si	no	Università di Siena

31/01/2014	sorgenti e piezometri oggetto di studio	si	no	Studio Ambiente S.r.l
03/08/2014	sorgenti e piezometri oggetto di studio	si	no	Studio Ambiente S.r.l
20/01/2015	sorgenti e piezometri oggetto di studio	si	si	CNR e Studio Ambiente S.r.l.
19/03/2015	sorgenti e piezometri oggetto di studio	no	si	CNR e Studio Ambiente S.r.l
22/06/2015	sorgenti e piezometri oggetto di studio	si	si	CNR e Studio Ambiente S.r.l
10/12/2015	Sorgenti area Colline Metallifere	no	si	CNR IGG

Tab.5 1. Campagne di campionamento delle acque sotterranee e superficiali nell'area di Montioni.
Le analisi sono state effettuate presso: CNR IGG Pisa.; Studio Ambiente s.r.l, Follonica (Gr).

5.3. Caratterizzazione idrogeologica ed idrogeochimica delle acque

La caratterizzazione idrogeologica ed idrogeochimica della zona in esame è stata effettuata sulla base dei dati analitici di campioni di acqua sotterranea prelevati in quattro sorgenti (Baciocca, Cava, Montioni bassa e Montioni alta) e tre piezometri (P4, T2 e T3) situati al centro dell'area di Montioni in corrispondenza dei rilievi di Poggio Bufalaia e Poggio Speranzona (vedi Fig. 51). Come già indicato nel Paragrafo 5.1, le sorgenti di Montioni e la sorgente Baciocca sono ubicate nel settore settentrionale della zona di monitoraggio. Le sorgenti di Montioni hanno una portata molto bassa e per gran parte dell'anno risultano secche. La sorgente Cava ed i piezometri si trovano nella parte meridionale disposti da ovest verso est secondo la seguente successione: T3, T2, Cava e P4.

I dati analitici acquisiti, validati ed elaborati riguardano i principali parametri chimico-fisici (temperatura, pH, conducibilità elettrica e potenziale redox) e le concentrazioni degli ioni maggiori (Na, K, Ca, Mg, Cl, HCO₃ e SO₄) e di alcuni elementi in traccia (Fe, Mn, B e Ti) di 203 campioni di acqua sotterranea prelevati dal 1996 al 2014, raccolti in gran parte con cadenza trimestrale tra il 2004 e il 2014. I parametri chimico-fisici sono stati misurati in situ e le analisi degli ioni maggiori sono state eseguite su campioni di acqua non filtrati e non acidificati, applicando i metodi APAT CNR IRSA 3130, 3180, 3270 e 3240 per calcio, magnesio, sodio e potassio, e i metodi APAT CNR IRSA 4090, 2010A e 4140 per cloruri, carbonati e solfati. Le determinazioni analitiche sono state effettuate da Studio Ambiente S.r.l. (Follonica, GR) ed Università di Siena (Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente).

La Tab. 5.2 riporta la statistica descrittiva (min, max, media e deviazione standard) dei parametri chimico-fisici e delle concentrazioni degli ioni maggiori e degli elementi in traccia nei campioni di acqua sotterranea prelevati nelle sorgenti e nei piezometri dell'area di studio; si può notare l'elevata variabilità del chimismo delle locali acque sotterranee, che risulta particolarmente alta ($CV \geq 0,7$) per i valori di pH, conducibilità elettrica e potenziale redox e per le concentrazioni di Ca, Mg, Cl e SO₄.

In queste acque, il pH oscilla tra 5,5 e 8,2 con valori preferenzialmente distribuiti nei campi debolmente acido (da 6,1 a 6,5; n = 36), neutro (da 6,6 a 7,3; n = 114) e debolmente alcalino (da 7,4 a 7,8; n = 35). La con-

ducibilità elettrica varia di un ordine di grandezza (da 150 a 3.300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C), con i valori più alti appartenenti ai campioni prelevati nella sorgente Baciocca e nel piezometro P4 (da 2.440 a 3.300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C) e quelli i più bassi che contraddistinguono le acque delle due sorgenti di Montioni e del piezometro T3 (da 150 a 436 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C). In linea con i valori della conducibilità elettrica, le concentrazioni di calcio (da 7,9 a 713 mg/L), magnesio (da 2,8 a 225 mg/L) e solfato (da 5 a 2010 mg/L) mostrano importanti variazioni (da 2 a 3 ordini di grandezza) nelle acque esaminate e raggiungono i più alti livelli nella Baciocca e nel P4 (515-713 mg/L per Ca; 60-225 mg/L per Mg; 1.430-2.010 mg/L per SO_4). I più bassi contenuti di questi ioni maggiori caratterizzano invece le acque delle sorgenti di Montioni e del T3 (7,9-36,9 mg/L per Ca; 2,8-9,6 mg/L per Mg; < 10-55,8 mg/L per SO_4). Anche le concentrazioni dello ione cloruro sono distribuite in un ampio intervallo compreso tra 16 e 345 mg/L: i più alti contenuti sono stati rilevati nel T2, in genere comprese tra 100 e 345 mg/L, mentre le più basse concentrazioni contraddistinguono le sorgenti di Montioni e del T3 (in genere tra 20 e 50 mg/L), come osservato per Ca, Mg, e SO_4 .

Per quanto riguarda gli elementi in traccia, le quantità di boro (da 0,01 e 9,1 mg/L) e titanio (da 71 a 2.555 $\mu\text{g}/\text{L}$) nelle acque sotterranee dell'area di Montioni mostrano una distribuzione simile a quella degli ioni maggiori, in quanto le più alte concentrazioni sono state misurate nelle acque prelevate alla Baciocca ed al P4: rispettivamente, 0,39-5,43 mg/L per B e 1.431-2.555 $\mu\text{g}/\text{L}$ per Ti. Inoltre, va rilevato che alti contenuti di boro contraddistinguono anche le acque della sorgente Cava (da 1,4 a 9,1 mg/L).

Tab. 5.2. Statistica descrittiva dei valori dei parametri chimico-fisici e delle concentrazioni degli ioni maggiori e degli elementi in traccia nei campioni di acqua sotterranea prelevati in 3 sorgenti e 3 piezometri nell'area di Montioni. CV = coefficiente di variazione, pari al rapporto tra la deviazione standard (dev st) e la media.

		T (°C)	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C)	Eh (mV)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Cl (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	B (mg/L)	Ti ($\mu\text{g}/\text{L}$)
Sorgente Baciocca (n=22)	<i>min</i>	19,2	6,3	2.600	-303	19,5	3,5	537	83	59,6	256	1.556	<0,03	<0,02	0,39	1.540
	<i>max</i>	26,0	7,5	3.260	-150	79,0	12,0	711	190	78,5	372	1.964	10,00	0,61	4,86	2.522
	<i>media</i>	22,2	6,9	3.063	-228	48,6	5,4	636	126	67,9	328	1.830	0,51	0,39	0,90	2.214
	<i>dev st</i>	2,7	0,3	160	38	15,8	1,8	42	23	4,1	37	111	2,12	0,15	0,93	316
Sorgente Cava (n=49)	<i>min</i>	7,1	6,6	916		28,8	0,2	134	5,8	44,8	123	222	0,01	<0,02	1,43	521
	<i>max</i>	25,0	8,0	1.290		60,0	6,3	212	51,1	79,3	458	364	0,42	3,75	9,14	701
	<i>media</i>	18,7	7,3	1.117		38,5	2,8	177	22,9	54,8	305	286	0,06	0,45	2,24	621
	<i>dev st</i>	5,1	0,3	75		6,1	0,9	17	9,0	6,4	48	32	0,08	0,78	1,92	55
Sorgenti di Montioni (n=10)	<i>min</i>		5,8	150		14,0	1,0	7,9	2,8	16,0	25,0	5,0	0,02	0,01	0,08	
	<i>max</i>		7,7	436		49,0	3,3	28,9	9,6	63,9	103,7	55,8	0,94	0,07	0,13	
	<i>media</i>		6,6	257		26,4	2,1	19,8	5,3	35,6	61,3	26,2	0,57	0,04	0,10	
	<i>dev st</i>		0,6	97		9,4	0,7	8,5	2,4	14,0	23,5	17,5	0,39	0,03	0,04	
Piezometro P4 (n=43)	<i>min</i>	6,6	6,3	2.440	-357	36,0	0,5	515	60	55,8	189	1.430	<0,03	<0,02	0,49	1.431
	<i>max</i>	23,0	7,6	3.300	-160	70,0	16,0	713	225	102,7	403	2.010	55,94	2,49	5,43	2.555
	<i>media</i>	15,4	7,0	3.042	-251	54,4	6,3	637	116	70,5	338	1.746	3,59	1,65	1,11	1.985
	<i>dev st</i>	4,1	0,3	168	49	9,2	2,8	39	31	11,2	49	111	9,82	0,65	1,21	314
Piezometro T2 (n=42)	<i>min</i>		5,56	660		61	0,3	39,0	8,9	31	49	15,3	<0,03	0,10	0,27	173
	<i>max</i>		8,20	2.010		190	11,0	150,3	71,0	345	268	315,0	30,60	3,42	0,76	240
	<i>media</i>		6,87	991		98	4,3	69,9	21,2	163	213	66,6	3,61	0,92	0,49	207
	<i>dev st</i>		0,43	298		20	2,2	26,7	14,5	69	42	70,7	7,59	0,71	0,15	22
Piezometro T3 (n=37)	<i>min</i>	13,5	5,5	200	40	15,0	0,2	10,2	3,4	23,6	42,7	<10,0	0,01	<0,02	0,01	71
	<i>max</i>	19,0	7,6	335	372	28,6	5,3	36,9	9,6	39,0	140,3	49,4	0,60	1,88	0,10	202
	<i>media</i>	16,4	6,2	262	158	22,7	2,2	23,4	5,9	31,5	86,3	15,8	0,09	0,30	0,05	152
	<i>dev st</i>	1,6	0,4	33	83	3,6	1,1	7,3	1,4	3,4	20,5	11,3	0,14	0,51	0,03	46

Si può quindi riassumere che la zona esaminata è caratterizzata dalla presenza ravvicinata di più tipologie di acque sotterranee con distintivi lineamenti idrochimici.

All'interno della variabilità composizionale sopra descritta, i valori della conducibilità elettrica e le concentrazioni degli ioni maggiori individuano quattro facies per le acque sotterranee dell'area di Montioni (Figg. 5.15 e 5.16): solfato-calcica (SO_4 -Ca), bicarbonato-calcica(sodica) [HCO_3 -Ca(Na)], bicarbonato(clorurato)-sodica [HCO_3 (Cl)-Na], solfato-bicarbonato-calcica (SO_4 - HCO_3 -Ca).

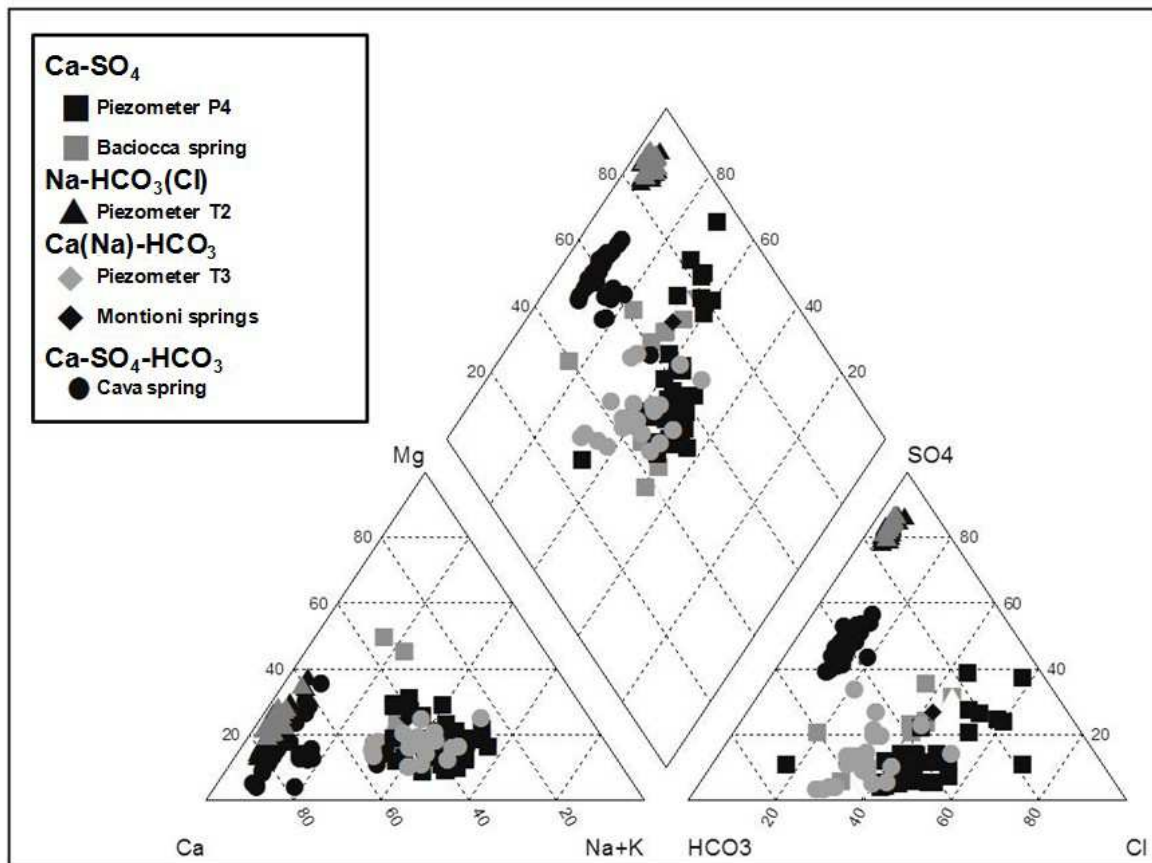


Fig. 5.15. Distribuzione nei diagramma di Piper delle concentrazioni degli ioni maggiori nelle acque sotterranee dell'area di Montioni.

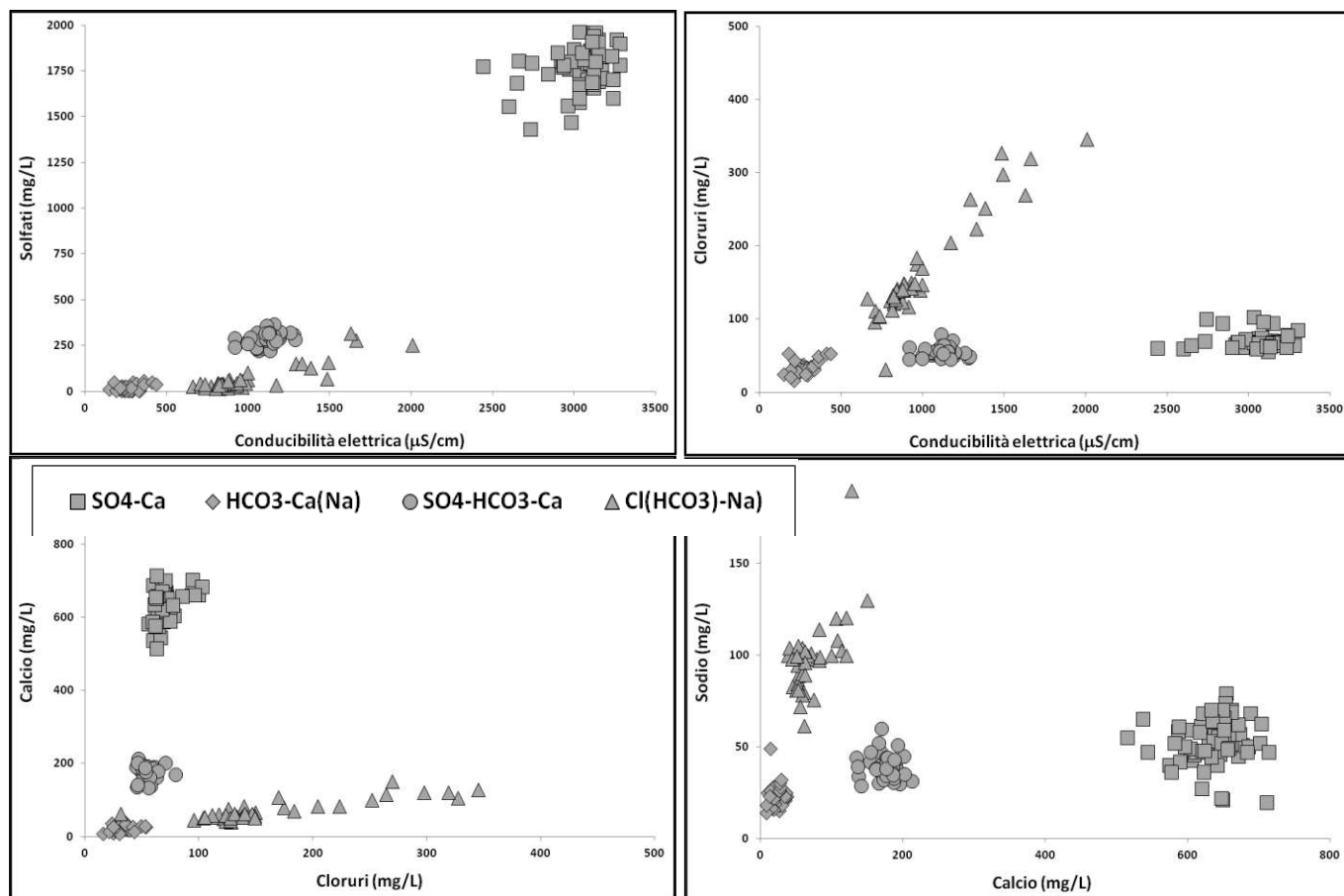


Fig. 5.16. Diagrammi di correlazione EC (conducibilità elettrica)- SO_4 , EC-Cl, Cl-Ca e Ca-Na nelle acque sotterranee dell'area di Montioni.

Il primo gruppo comprende le acque solfato-calciche ($\text{SO}_4\text{-Ca}$) della sorgente Baciocca e del piezometro P4, prelevate nel settore orientale dell'area di studio. Si tratta di acque sotterranee neutre (pH in genere compreso tra 6,6 e 7,3) caratterizzate dai più alti valori di conducibilità elettrica (media $\pm$ deviazione standard pari a $3.049 \pm 164 \mu\text{S/cm}$ a 25°C) e dalle più elevate concentrazioni di calcio ($636 \pm 40 \text{ mg/L}$) e solfati ($1774 \pm 117 \text{ mg/L}$; vedi Tab. 5.2 e Fig. 5.13). Sono acque contraddistinte anche da valori del potenziale redox sempre negativi, compresi tra -150 e -357 mV (-240 mV in media), e quelle della sorgente Baciocca sono pure termali ($20\text{-}26^\circ\text{C}$).

Queste acque hanno caratteristiche chimiche comparabili con quelle, solitamente termali, che scaturiscono da numerose sorgenti in varie zone della Toscana meridionale (Fronzini, 2008) tra cui l'area delle Colline Metallifere e quella del Campigliese (Fig. 5.17) (Celati et alii, 1990, 1991; Grassi e Squarci, 1993; Bianchini et alii, 2005; si tratta di fluidi che provengono da un acquifero termale ad estensione regionale, ospitato nelle formazioni carbonatico-evaporitiche triassiche della Falda Toscana (formazione di Burano e formazione del Calcare cavernoso). Sono acque sotterranee che presentano una composizione solfato-alcalino terrosa (in genere $\text{SO}_4\text{-Ca}$), determinata principalmente dalla dissoluzione dei livelli di solfati (anidrite e gesso) e carbona-

ti (dolomite e calcite) delle suddette formazioni, ed un carattere termale dovuto all'alto gradiente geotermico che contraddistingue gran parte della Toscana (Bencini et alii, 1977; Minissale et alii, 1997). I suddetti processi di interazione acqua-roccia sono confermati dai valori dell'indice di saturazione (SI) dei carbonati e dei solfati calcolati con il software PHREEQC 2.13 (Tab. 5.3), dai quali risulta che le acque solfato-calciche studiate sono in equilibrio con calcite, dolomite, anidrite e gesso (SI compreso tra -0,5 e 0,5).

Tab. 5.3. Valori medi dell'indice di saturazione di carbonati (calcite e dolomite) e solfati (anidrite e gesso) per le acque sotterranee dell'area di Montioni.

		Calcite	Dolomite	Anidrite	Gesso
Acque	Sorgente Baciocca	0,31	0,16	-0,25	-0,01
SO₄-Ca	Piezometro P4	0,28	0,06	-0,25	-0,01
Acque	Piezometro T3	-1,87	-4,09	-2,86	-2,62
HCO₃-Ca(Na)	Sorgenti di Montioni	-1,88	-4,00	-2,82	-2,58
Acque	Sorgente Cava	0,34	0,02	-1,09	-0,86
SO₄-HCO₃-Ca	Piezometro T2	-0,47	-1,29	-2,03	-1,79
Acque					
Cl(HCO₃)-Na					

In analogia a quanto rilevato da altri Autori in Toscana (Bianchini et alii, 2005; Grassi e Cortecchi, 2005), nell'area di studio le acque sotterranee risalgono dall'acquifero carbonatico-evaporitico lungo sistemi di fratture ed emergono praticamente senza miscelamenti con la ricarica meteorica recente, come supportato anche dalla loro stabilità chimica.

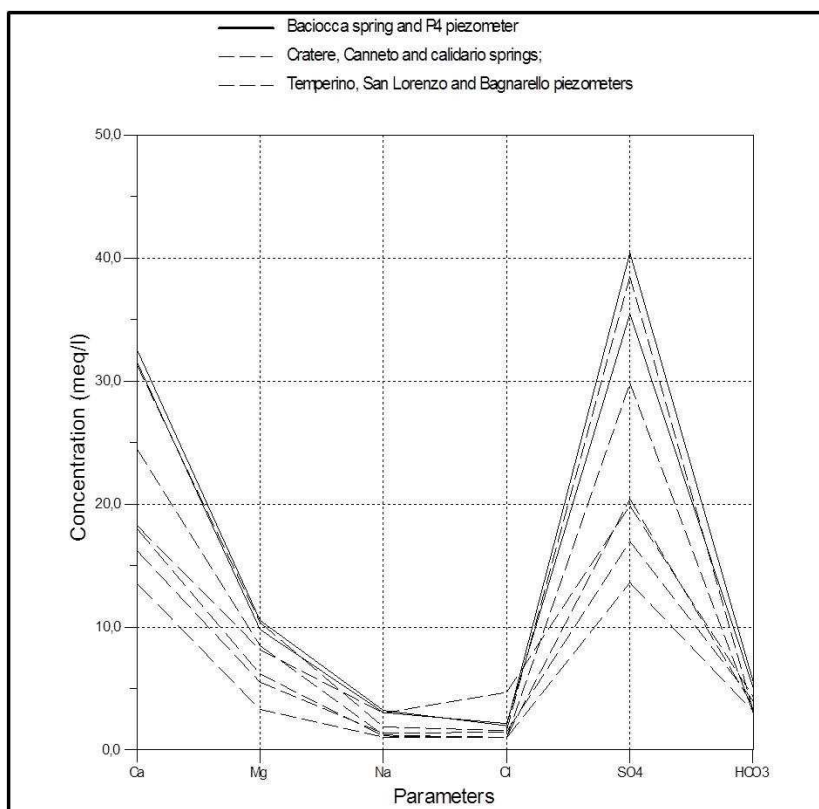


Fig. 5.17. Confronto tra le acque della Baciocca ed altre acque solfato-calciche delle Colline Metallifere.

La facies bicarbonato-calcico (sodica) [$HCO_3-Ca(Na)$] comprende le acque prelevate nel piezometro T3 e nelle sorgenti di Montioni, situate nel settore occidentale dell'area di studio. Le acque intercettate dal T3 hanno caratteristiche chimiche variabili dalla facies bicarbonato-calcica (HCO_3-Ca) a quella bicarbonato-sodica (HCO_3-Na) con prevalenza della prima; sono acque subacide (pH in genere compreso tra 5,9 e 6,5), con temperature tra 13,5 e 19 °C, bassa conducibilità elettrica (200-335 $\mu S/cm$ a 25 °C; salinità da bassa a media) e valori positivi del potenziale redox (compresi tra +40 e +372 mV). In esse i cationi più abbondanti sono il calcio (10,2-36,9 mg/L) e il sodio (15-28,6 mg/L), mentre tra gli anioni predomina il bicarbonato (42,7-140,3 mg/L) seguito dal cloruro (23,6-39 mg/L) e dal solfato (usualmente inferiore a 25 mg/L). Le acque delle sorgenti di Montioni si differenziano da quelle del T3 per un contenuto più basso dello ione bicarbonato (in genere inferiore a 75 mg/L) e più alto dei cloruri (16-53 mg/L) e dei solfati (5-55,8 mg/L).

Data	Campioni	Facies chimica
20/09/2004	T ₃	$HCO_3 > Cl > SO_4 - Ca > Na > Mg$
25/01/2005	T ₃	$HCO_3 > Cl > SO_4 - Na > Ca > Mg$
07/01/2005	T ₃	$HCO_3 > Cl > SO_4 - Ca > Na > Mg$
26/09/2005	T ₃	$HCO_3 > Cl > SO_4 - Ca > Na > Mg$
23/12/2005	T ₃	$HCO_3 > Cl > SO_4 - Na > Ca > Mg$
13/03/2006	T ₃	$HCO_3 > SO_4 > Cl - Ca > Na > Mg$
28/06/2006	T ₃	$HCO_3 > Cl > SO_4 - Ca > Na > Mg$

09/10/2006	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
10/01/2007	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
12/04/2007	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
06/07/2007	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
01/10/2007	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
07/01/2008	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
07/04/2008	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
04/07/2008	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
15/09/2008	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
20/04/2009	T ₃	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
17/07/2009	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
09/01/2009	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
14/10/2009	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
28/01/2010	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
17/05/2010	T ₃	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
30/08/2010	T ₃	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
04/11/2010	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
07/02/2011	T ₃	Cl > SO ₄ > HCO ₃ – Ca > Mg > Na
06/04/2011	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Mg > Ca
22/06/2011	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
21/10/2011	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
24/02/2012	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
20/04/2012	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
22/06/2012	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
29/10/2012	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
31/01/2013	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
19/04/2013	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
12/07/2013	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
28/10/2013	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
31/01/2014	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
13/06/2014	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
03/08/2014	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
21/01/2015	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
22/06/2015	T ₃	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Mg > Na

Tab. 5.4. Data di campionamento e facies chimica delle acque campionate al piezometro T3.

Le acque del piezometro T3 hanno una bassa conducibilità ($262 \pm 33 \mu\text{S}/\text{cm}$) che varia con il variare del contenuto in bicarbonati (Fig. 5.18). Nella figura 5.19 appare evidente la correlazione dello ione bicarbonato con lo ione calcio oltre che la relazione inversa tra ione calcio e ione sodio. L'aumento delle concentrazioni di sodio nei termini $\text{HCO}_3\text{-Na}$ è da attribuire verosimilmente all'infiltrazione di acque meteoriche nelle litologie a prevalente natura argillosa del Gruppo della Scaglia Toscana, ed alla attivazione del processo di *freshening* (Appelo e Postma, 2005). Il *freshening* consiste in reazioni di scambio cationico tra Ca^{2+} (adsorbito) e Na^+ (rilasciato) che hanno luogo quando acque $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ a bassa salinità interagiscono con i minerali argillosi di rocce interessate in precedenza dalla circolazione di acque Cl-Na (Grassi e Cortecchi, 2005; Nisi et al., 2015).

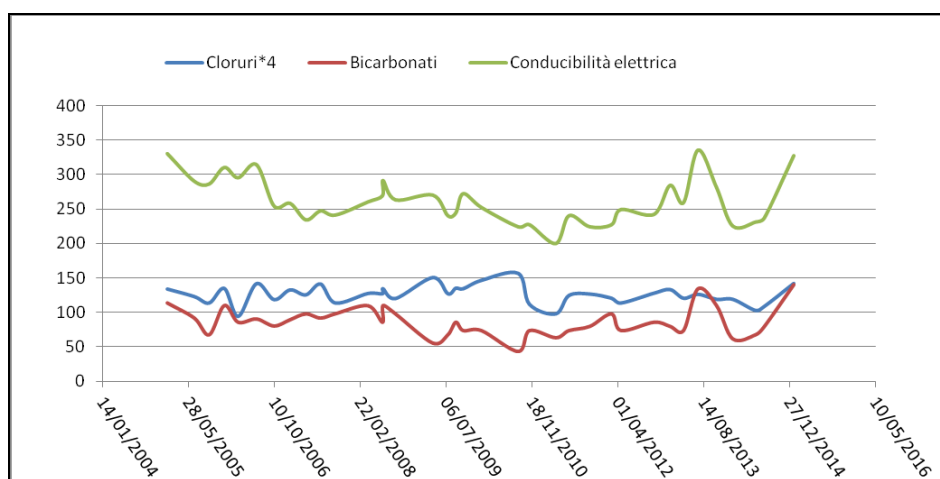


Fig. 5.18. Relazioni tra conducibilità elettrica e ioni cloruro e bicarbonato nelle acque del piezometro T3.

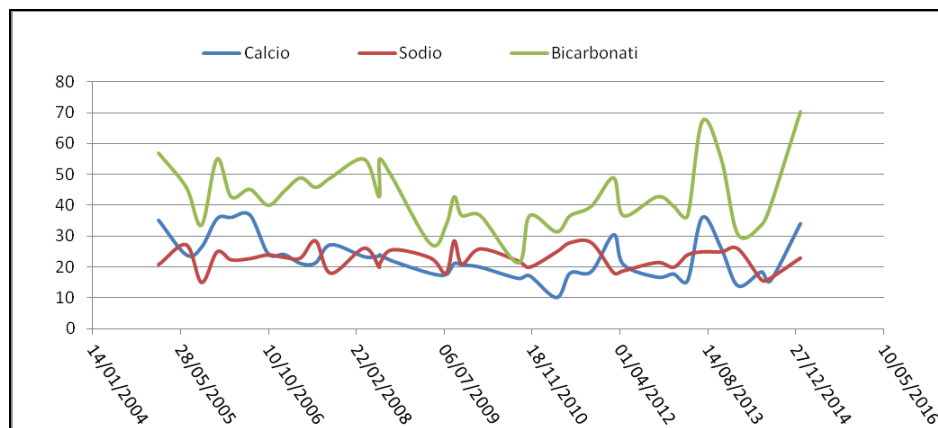


Fig. 5.19. Relazioni tra bicarbonati e ioni sodio e calcio nelle acque del piezometro T3.

In linea con quanto illustrato riguardo ai principali processi di interazione acqua-roccia, le acque $\text{HCO}_3\text{-Ca(Na)}$ sono sottosature rispetto alla calcite e alla dolomite (vedi Tab. 5.3); i rapporti quantitativi tra gli ioni maggiori e le correlazioni positive EC-Ca ($r = 0,80$), EC-HCO_3 ($r = 0,66$) e $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ($r = 0,72$; $p < 0,05$) indicano che le loro caratteristiche geochemiche sono regolate principalmente dalla dissoluzione della calcite. Si tratta di un processo comune negli acquiferi della Toscana determinato dall'interazione tra le acque di ri-

carica meteorica e le rocce carbonatiche (Frondini, 2008; Nisi et alii, 2015); la zona di alimentazione di queste acque sotterranee è quindi rappresentata dai locali affioramenti delle formazioni della Falda Toscana. In particolare, la prevalenza della facies HCO_3-Ca ed i bassi valori della conducibilità elettrica portano a ritenere che sia dominante una circolazione all'interno delle litologie carbonatiche del Gruppo delle formazioni calcareo-silicee, qui interessate da un'intensa silicizzazione. Il confronto tra i dati idrochimici ed i livelli piezometrici misurati nel piezometro T3 non mostrano particolari rapporti, così come non sono evidenti relazioni con i livelli piezometrici misurati nel piezometro T2.

La facies solfato-bicarbonato-calcica (SO_4-HCO_3-Ca) include le acque della sorgente Cava che, nel diagramma di Piper (vedi Fig. 5.12), si dispongono lungo una retta parallela all'asse HCO_3-SO_4 mettendo in evidenza caratteristiche intermedie tra la facies solfato-calcica e quella bicarbonato-calcica(sodica). La Tabella 5.5 riporta, di ogni singolo campione di acqua prelevato dalla sorgente Cava, la data di campionamento e le relazioni quantitative tra le concentrazioni degli ioni maggiori.

Data	Campioni	Facies chimica
22/05/90	Sorg. Cava	$SO_4 > HCO_3 > Cl - Ca > Mg > Na$
02/12/96	Sorg. Cava	$SO_4 > HCO_3 > Cl - Ca > Mg > Na$
07/01/00	Sorg. Cava	$HCO_3 > SO_4 > Cl - Ca > Na > Mg$
30/11/01	Sorg. Cava	$HCO_3 > SO_4 > Cl - Ca > Na > Mg$
08/01/03	Sorg. Cava	$SO_4 > HCO_3 > Cl - Ca > Mg > Na$
17/03/03	Sorg. Cava	$SO_4 > HCO_3 > Cl - Ca > Mg > Na$
22/09/03	Sorg. Cava	$HCO_3 > SO_4 > Cl - Ca > Na > Mg$
06/11/03	Sorg. Cava	$SO_4 > HCO_3 > Cl - Ca > Mg > Na$
23/12/03	Sorg. Cava	$HCO_3 > SO_4 > Cl - Ca > Na > Mg$
28/06/04	Sorg. Cava	$HCO_3 > SO_4 > Cl - Ca > Na > Mg$
03/09/04	Sorg. Cava	$HCO_3 > SO_4 > Cl - Ca > Na > Mg$
20/09/04	Sorg. Cava	$HCO_3 > SO_4 > Cl - Ca > Mg > Na$
31/12/04	Sorg. Cava	$SO_4 > HCO_3 > Cl - Ca > Mg > Na$
07/01/05	Sorg. Cava	$SO_4 > HCO_3 > Cl - Ca > Na > Mg$
26/09/05	Sorg. Cava	$HCO_3 > SO_4 > Cl - Ca > Mg > Na$
13/03/06	Sorg. Cava	$SO_4 > HCO_3 > Cl - Ca > Na > Mg$
28/06/06	Sorg. Cava	$SO_4 > HCO_3 > Cl - Ca > Na > Mg$
09/10/06	Sorg. Cava	$SO_4 > Cl > HCO_3 - Ca > Na > Mg$

22/06/15	Sorg. Cava	$\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Cl} - \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg}$
----------	------------	--

Tab. 5.5. Data di campionamento e facies chimica delle acque campionate alla sorgente Cava.

Si tratta di acque sotterranee con pH da neutro ad alcalino (da 6,6 a 8,0), caratterizzate da valori della conducibilità elettrica ($1117 \pm 75 \mu\text{S}/\text{cm}$) e delle concentrazioni di calcio ($177 \pm 17 \text{ mg/L}$) e solfati ($286 \pm 32 \text{ mg/L}$) più basse di quelle misurate nel gruppo delle acque solfato-calciche. Al contrario, in queste due facies idrochimiche sono simili i contenuti dello ione bicarbonato: $305 \pm 48 \text{ mg/L}$ nelle acque $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$ e $335 \pm 55 \text{ mg/L}$ nelle acque $\text{SO}_4\text{-Ca}$ (Fig. 5.20). La Figura 5.21 mostra la relazione tra le concentrazioni degli ioni solfato e bicarbonato nelle acque della sorgente Cava, mettendo in evidenza come tra i due ioni vi sia una relazione inversa.

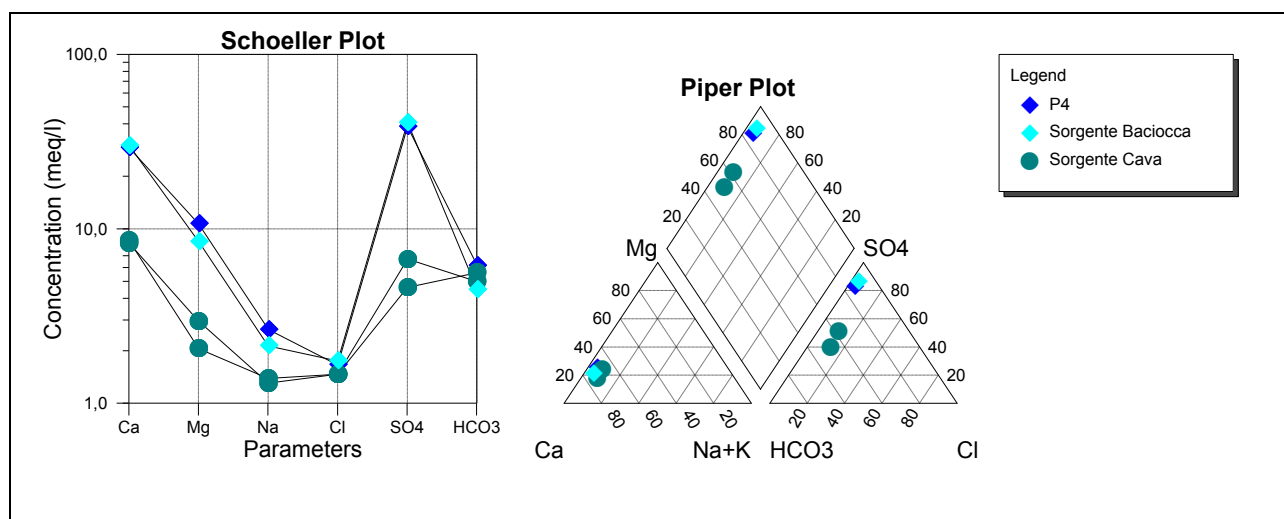


Fig. 520. Diagrammi di Schoeller-Berkaloff e di Piper: confronto tra le acque del gruppo Baciocca e della sorgente Cava.

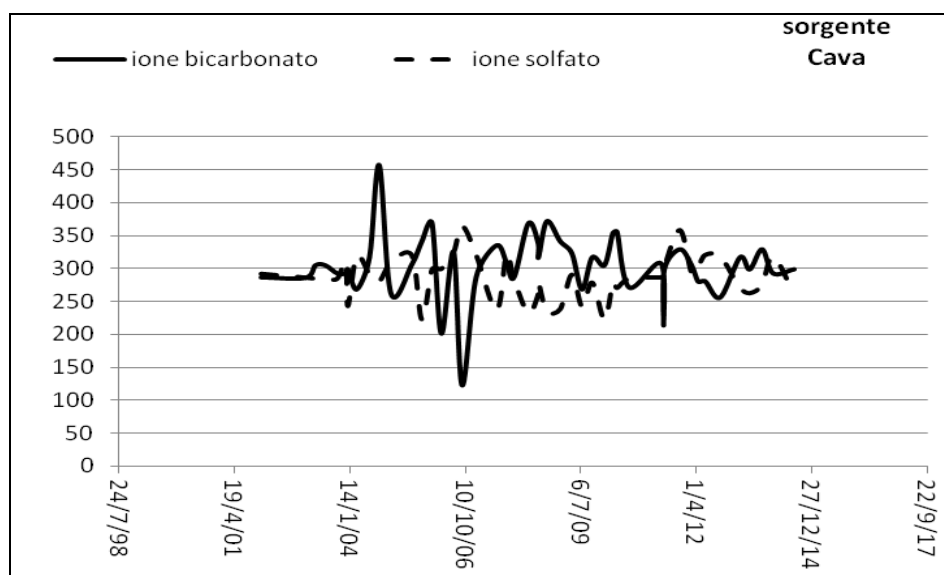


Fig. 5.21. Relazione bicarbonati-solfati per le acque della sorgente Cava.

Le Tabb. 5.6 e 5.7 mostrano i rapporti ionici caratteristici ed i valori percentuali degli ioni maggiori per le acque della Cava e del gruppo Baciocca. La prima è caratterizzata da valori di sodio, bicarbonati e cloruri più alti di quelli riscontrati nel gruppo Baciocca, mentre sono più bassi i rapporti Ca/Na e SO_4/Cl ; il rapporto Cl/HCO_3 risulta pressoché invariato, mentre il rapporto Na/Mg è pari a 1,1 per la Cava ed è ben più basso per la Baciocca (0,3).

	Punto di campionamento	SO_4/Cl	Cl/HCO_3	SO_4/HCO_3	Mg/Ca	Ca/Na	$(Ca+Mg)/(Na+K)$	Na/Mg
	Sorg. Cava	3,81	0,33	1,25	0,22	5,32	5,41	1,13
	Gruppo Baciocca	19,11	0,37	7,1	0,339	14,56	12,43	0,29

Tab. 5.6. Rapporti ionici caratteristici medi per la sorgente Cava e il gruppo Baciocca.

	Punto di campionamento	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO_3	SO_4
	Gruppo Baciocca	1,75	0,2	21,26	3,994	2,32	11,18	59,287
	Sorgente Cava	4,34	0,31	19,919	2,58	6,17	34,36	32,29

Tab. 5.7. Valori percentuali medi degli ioni maggiori per la sorgente Cava e il gruppo Baciocca.

Le acque SO_4-HCO_3-Ca della sorgente Cava hanno caratteristiche chimiche intermedie rispetto alle facies chimiche precedentemente descritte. Questa evidenza e la correlazione negativa tra le concentrazioni degli ioni solfato e carbonato ($r = -0,5$; $p < 0,05$) supportano l'ipotesi che le loro caratteristiche geochimiche rappresentino un *mixing* tra i fluidi SO_4-Ca di circolazione profonda provenienti dall'acquifero carbonatico-evaporitico e quelli HCO_3-Ca circolanti più superficialmente nelle formazioni calcareo-silicee della Falda Toscana. I valori dell'indice di saturazione indicano che le acque SO_4-HCO_3-Ca sono in equilibrio con la calcite e la dolomite e sottosature rispetto ai solfati (vedi Tab. 5.3).

La quarta facies chimica include le acque sotterranee del piezometro T2, ubicato nel settore meridionale dell'area di studio tra la sorgente Cava a est, e il T3 a ovest) e una conducibilità elettrica usualmente compresa tra 700 e 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Le concentrazioni del sodio oscillano tra 70 e 120 mg/L (media $\pm$ deviazione standard = 98 ± 20 mg/L), mentre quelle del calcio tra 40 e 120 mg/L (70 ± 27 mg/L); per quanto concerne gli anioni, i contenuti dello ione cloruro variano normalmente tra 96 e 345 mg/L (163 ± 69 mg/L) e quelli dello ione bicarbonato e solfato rispettivamente tra 134 e 268 (213 ± 42 mg/L) e 15,3 e 315 mg/L (67 ± 71 mg/L). Le acque del piezometro T2 hanno una composizione chimica variabile da clorurato-bicarbonato-sodica (*Cl-Na*), bicarbonato-clorurato-sodica (*HCO₃-Na*) a clorurato-solfato-calcica (*Cl-SO₄-Ca*) (Tab. 5.8 e Fig. 5.19). Queste caratteristiche chimiche, in particolare le più alte concentrazioni di cloruri e sodio rispetto alla facies *HCO₃-Ca(Na)*, sono verosimilmente il risultato di una prevalente e prolungata circolazione di acque meteoriche nelle litologie argillose del Gruppo della Scaglia Toscana e di un più intenso processo di *freshening*.

Data	Campioni	Facies chimica
20/09/04	T ₂	Cl – HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
25/01/05	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
01/07/05	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
26/09/05	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
23/12/05	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
13/03/06	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Ca > Na > Mg
28/06/06	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
09/10/06	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
10/01/07	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
06/07/07	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
01/10/07	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
04/12/07	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Ca > Na > Mg
04/07/08	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
07/01/08	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
07/04/08	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
15/09/08	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
20/04/09	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
27/05/09	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
17/07/09	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg

Data	Campioni	Facies chimica
09/01/09	T ₂	Cl > SO ₄ > HCO ₃ – Ca > Na > Mg
14/10/09	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
28/01/10	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
17/05/10	T ₂	Cl > SO ₄ > HCO ₃ – Ca > Na > Mg
30/08/10	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
10/09/10	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
04/11/10	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
07/02/11	T ₂	Cl > SO ₄ > HCO ₃ – Na > Ca > Mg
06/04/11	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
22/06/11	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
21/10/11	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
24/02/12	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
24/04/12	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
22/06/12	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
29/10/12	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
31/01/13	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
19/04/13	T ₂	Cl > SO ₄ > HCO ₃ – Ca > Na > Mg
12/07/13	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
28/10/13	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
31/01/14	T ₂	Cl > SO ₄ > HCO ₃ – Ca > Na > Mg
13/06/14	T ₂	Cl > HCO ₃ > SO ₄ – Na > Ca > Mg
3/8/2014	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg
21/01/15	T ₂	Cl > SO ₄ > HCO ₃ – Na > Ca > Mg
22/06/15	T ₂	HCO ₃ > Cl > SO ₄ – Na > Ca > Mg

Tab. 5.8. Data di campionamento e facies chimica delle acque campionate al piezometro T2.

Il diagramma di Piper della Fig. 5.22 separa i campioni del T2 in due gruppi principali, da un lato la facies clorurato-solfato-calcica (*Cl-SO₄-Ca*) e dall'altro quelle clorurato-bicarbonato-sodica (*Cl-Na*) e bicarbonato-clorurato-sodica (*HCO₃-Na*). Le prime presentano maggior contenuto salino, in particolar modo i solfati ed i

cloruri per gli anioni e il calcio e il magnesio per i cationi; vi diminuiscono invece i bicarbonati. I valori medi dei rapporti ionici caratteristici SO_4/HCO_3 , Ca/Na e $\text{Ca}+\text{Mg}/\text{Na}+\text{K}$ passano da valori minori di 1 per le acque bicarbonato-clorurato-sodiche a valori maggiori di 1 per le acque clorurato-solfato-sodiche (Tab. 5.10). La facies clorurata mostra un più basso valore del rapporto Na/Cl , denotando un chiaro aumento dello ione cloruro rispetto al sodio; Il rapporto Cl/SO_4 è più basso per le acque clorurato-solfato-sodiche rispetto a quelle bicarbonato-clorurato-sodiche (2,1 vs 4,7) indicando un aumento dei solfati sui cloruri.

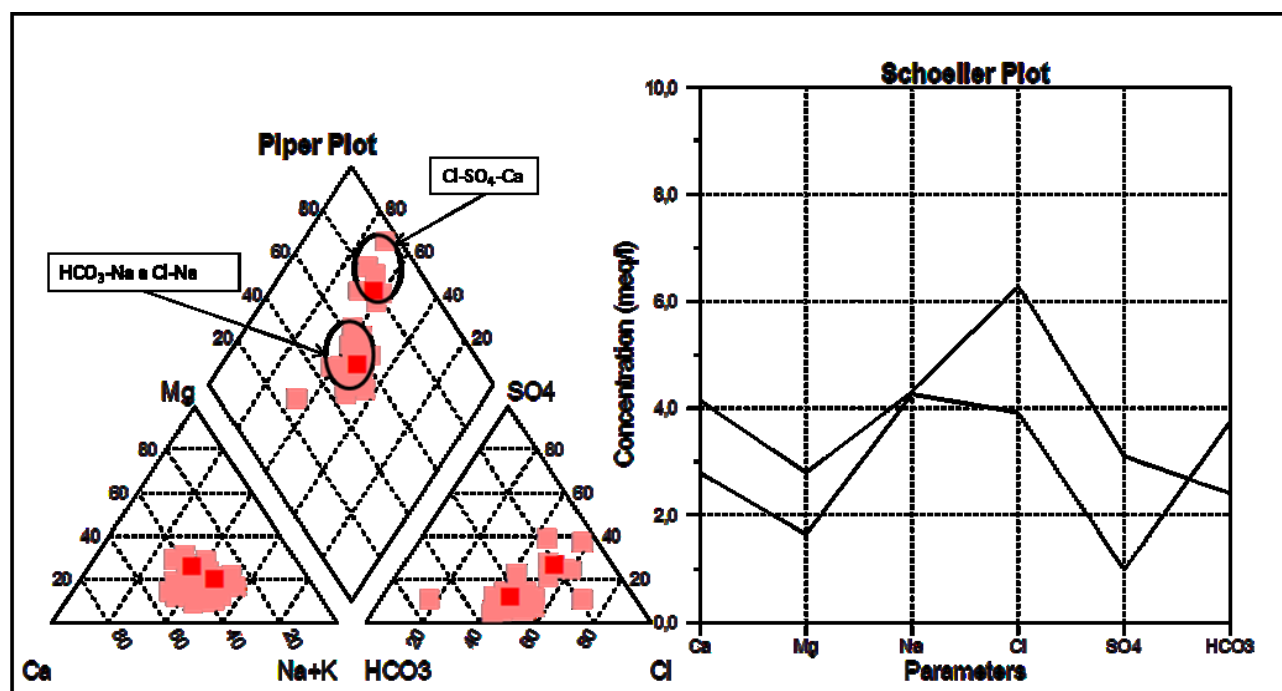


Fig.5.22. Distribuzione nei diagrammi di Piper e di Schoeller-Berkaloff delle concentrazioni degli ioni maggiori nei campioni di acque sotterranee del piezometro T2.

Water Type	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	HCO ₃
media clorurato-solfate	5,2	0,4	5,7	3,8	8,2	3,9	2,5
media bicarbonato-clorurate	4,0	0,36	2,9	1,2	3,8	0,79	3,7

Tab. 5.9. Valori medi degli ioni maggiori per le acque del piezometro T2 (in meq/L).

Water Type	SO ₄ /Cl	Cl/HCO ₃	SO ₄ /HCO ₃	Ca/Na	(Ca+Mg)/(Na+K)	Na/Cl	Cl/SO ₄
Media clorurato-solfate	0,47	3,17	1,51	1,102	1,69	0,63	2,10
Media bicarbonato-clorurate	0,20	1,04	0,21	0,72	0,95	1,06	4,78

Tab. 5.10. Rapporti ionici caratteristici medi per le acque del piezometro T2.

Le Figg. 5.23 e 5.24 mostrano per le acque del piezometro T2 una relazione diretta tra conducibilità elettrica e le concentrazioni di SO_4 , Cl , Mg , Ca ed inversa rispetto al contenuto in HCO_3 . In accordo, le concentrazio-

ni degli ioni SO_4 , Cl, Mg, Ca sono correlati positivamente tra loro (per es., $r = 0,91$ per $\text{SO}_4\text{-Mg}$; $r = 0,84$ per $\text{SO}_4\text{-Ca}$; $r = 0,86$ per Cl-Ca; $r = 0,80$ per Ca-Mg; $p < 0,05$). Esse sono sottosature rispetto ai carbonati (calcite e dolomite) e solfati (anidrite e gesso) (vedi Tab. 5.3).

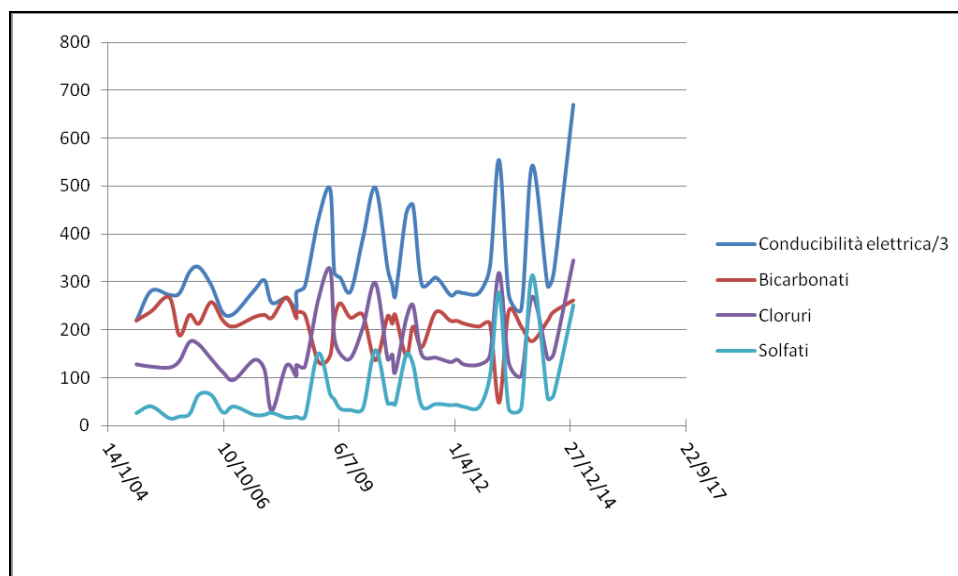


Fig. 5.23. Relazione tra la conducibilità elettrica e gli ioni cloruro, solfato e bicarbonato nel piezometro T2.

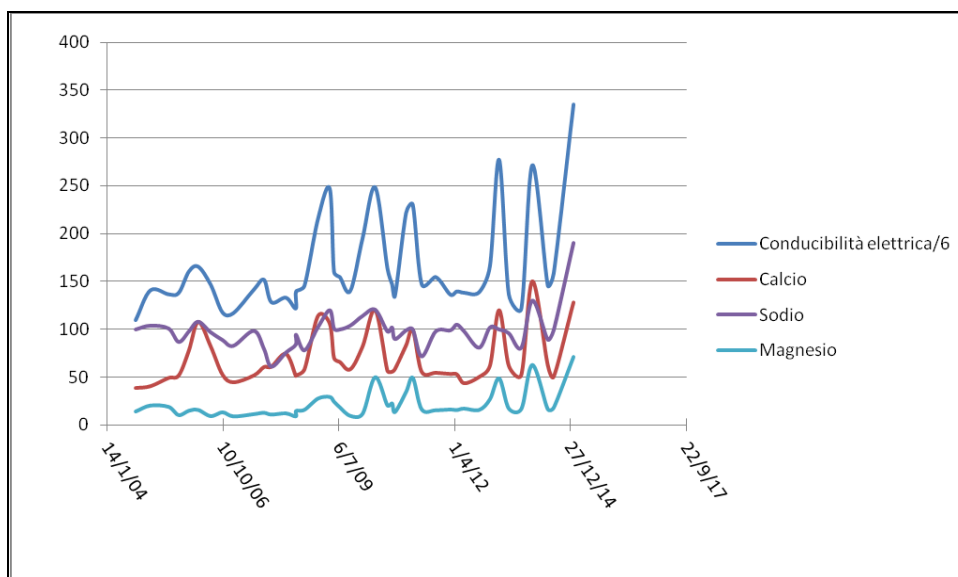


Fig. 5.24. Relazione tra la conducibilità elettrica e ioni sodio, magnesio e calcio nel piezometro T2.

Il confronto tra l'andamento temporale di alcuni parametri chimici e quello della superficie piezometrica nel piezometro T2 (Fig. 5.25) mostra che la variazione delle condizioni idrodinamiche comporta anche un cambiamento dei lineamenti idrochimici; nello specifico, alla risalita della superficie piezometrica è associato

l'aumento della conducibilità elettrica e delle concentrazioni degli ioni cloruro, solfato e calcio e la diminuzione del contenuto dei bicarbonati e degli elementi alcalini. In base a quanto illustrato in precedenza ed a queste ultime osservazioni, è possibile fare le seguenti ipotesi riguardo l'origine e la circolazione delle acque del piezometro T2.

1) Le più alte concentrazioni di cloruri e sodio rispetto alla facies $HCO_3-Ca(Na)$ possono essere interpretate come il risultato di una prevalente e prolungata circolazione di acque meteoriche nelle litologie argillose del Gruppo della Scaglia Toscana, e di un più intenso processo di *freshening*. Questa ricostruzione è supportata dai valori del trizio delle acque del piezometro T2 (0,4, 0,2 e 0 U.T. rispettivamente nei campioni raccolti nel gennaio, marzo e giugno 2015, vedi capitolo 7), i quali indicano tempi di circolazione lunghi, anche superiori a 50 anni, in accordo con la bassa permeabilità delle rocce del Gruppo della Scaglia Toscana. Inoltre, va ricordato che queste acque sono sottosature rispetto ai carbonati e solfati.

2) L'incremento delle concentrazioni di cloruri, solfati e calcio con la risalita della superficie piezometrica potrebbe essere dovuta all'apporto di acque profonde che non provengono dall'acquifero carbonatico-evaporitico, ma dal sottostante basamento filladico paleozoico. Infatti, in numerose località, dove il basamento paleozoico è stato attraversato da sondaggi, le filladi si alternano a livelli di anidriti e dolomie, interpretati come originarie intercalazioni stratigrafiche al passaggio fra la formazione filladico-anagenitica e le sovrastanti evaporiti (Burgassi et al., 1983).

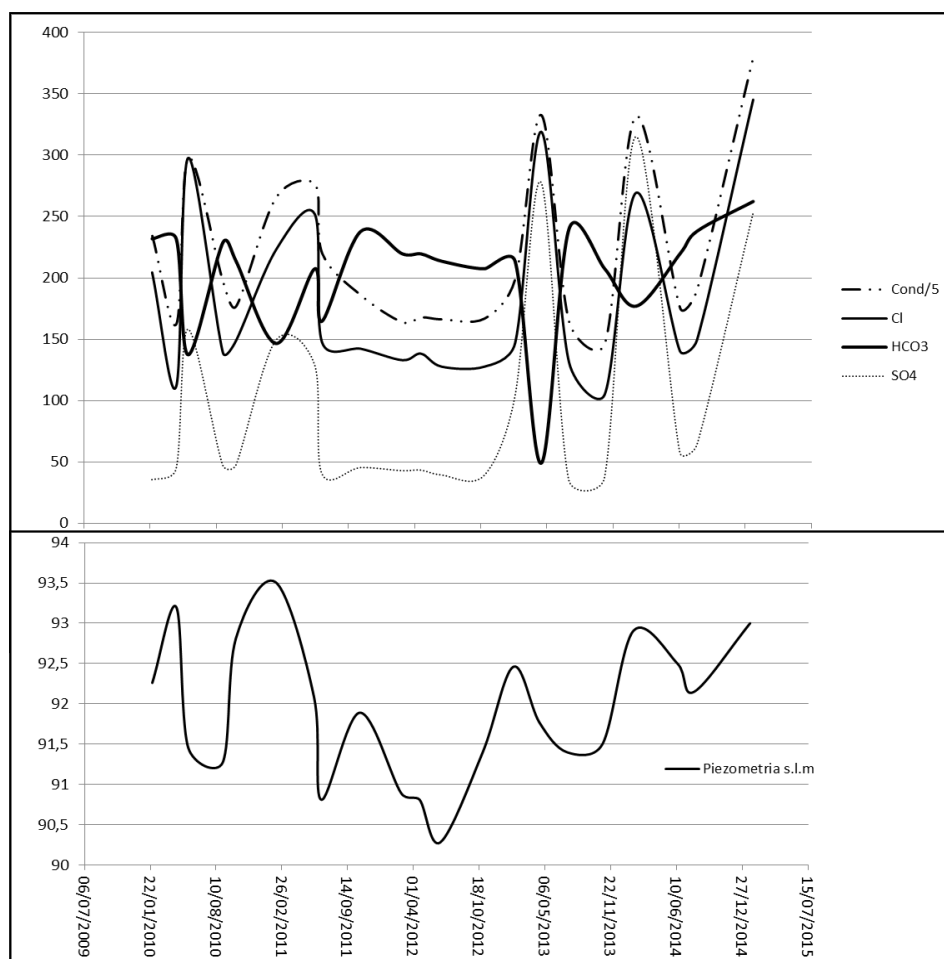


Fig. 5.22. Variazione della conducibilità elettrica e delle concentrazioni di cloruri, carbonati e solfati al variare della piezometria nel piezometro T2.

6. ANALISI STATISTICA DEI DATI IDROGEOCHIMICI

6.1. Statistica descrittiva dei dati

L'adattamento dei modelli statistici ai dati disponibili dovrebbe essere preceduto dalla realizzazione di statistiche descrittive e grafici illustrativi. Ciò serve per:

- mettere in evidenza le caratteristiche generali dei dati oggetto di studio;
- controllare che le operazioni di costruzione del *dataset* siano state eseguite in modo corretto;
- controllare la distribuzione delle variabili e valutare la presenza di eventuali valori anomali.

La prima fase dell'analisi statistica è consistita nell'elaborazione delle statistiche descrittive dei dati idrogeochimici (indici di posizione e dispersione), per singolo punto di campionamento. Essa ha riguardato la determinazione dei valori degli indici di tendenza centrale (media e mediana) e di dispersione (min, max e deviazione standard) dei valori dei parametri chimico-fisici e delle concentrazioni degli ioni maggiori e degli elementi in traccia. Nel trattamento statistico dei dati analitici, i valori *non-detect*, ovvero le concentrazioni dello ione solfato e di alcuni elementi in traccia (Fe e Mn) inferiori al rispettivo limite di rilevazione strumentale (10 mg/L per SO₄, 0,03 mg/L per Fe e 0,02 mg/L per Mn), sono stati posti pari alla metà del limite medesimo.

Media e mediana sono i principali indici di posizione e forniscono, per l'appunto, la posizione sulla scala dei numeri, ovvero l'ordine di grandezza dei valori esistenti nel campione. I quantili e i percentili sono anch'essi indici di posizione del campione di dati, tra cui particolarmente indicativi sono i percentili 25 % e 75 % (ovvero, quantili $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$) poiché definiscono un significativo indice di variabilità della serie dei dati; i percentili 25 %, 50 % e 75 % sono anche detti quartili e indicati con Q1, Q2 e Q3 (rispettivamente 1°, 2° e 3° quartile). I quartili Q1 e Q3 sono stati utilizzati per individuare gli *outlier* nei set di dati, ovvero le concentrazioni superiori a $[Q3 + (1,5 \cdot IQR)]$ e inferiori a $[Q1 - (1,5 \cdot IQR)]$, dove IQR è il valore della distanza interquartile data da Q3-Q1. Le Tabelle da 6.1 a 6.5 (allegato 2), insieme alla Tabella 5.2, riportano i risultati di tali elaborazioni per le acque di ogni punto di campionamento.

6.2 Analisi statistica multivariata

L'analisi multivariata raccoglie una grande famiglia di tecniche matematico-statistiche che consentono l'esame simultaneo di tutte le variabili caratteristiche di un *set* di dati; essa può essere utilizzata come supporto all'interpretazione di matrici complesse di dati in quanto permette di ridurre il numero di variabili a un piccolo numero di indici tentando di preservare le relazioni presenti nei dati originali. Queste tecniche trovano vasto impiego negli studi a carattere idrogeochimico, dove il loro utilizzo è per lo più applicato a basi di dati caratterizzate da numerosi punti di campionamento su una vasta area, ma per un intervallo temporale massimo di due periodi di campionamento. Nel presente lavoro, le tecniche utilizzate (*correlation analysis*,

PCA e HCA) sono state applicate su dati idrochimici che coprono un ampio intervallo temporale relativi a pochi punti di campionamento in un'area molto ristretta; l'obiettivo è stato quello di classificare le acque sotterranee in facies idrochimiche e gruppi, e di identificare i principali processi che determinano la loro variazione spaziale e temporale. Tutto ciò è stato effettuato con il software XLSTAT 2015.

6.2.1. Correlation analysis

La *correlation analysis* è un metodo usato per descrivere le relazioni intercorrenti tra coppie di parametri idrogeochimici e pertanto può fornire indicazioni riguardo all'origine delle acque sotterranee ed ai loro processi di evoluzione geochimica. Nel presente studio sono stati considerati efficaci i valori di coefficiente di correlazione superiori a 0,5. La matrice di correlazione per ogni singolo punto d'acqua è stata realizzata in modo che avesse un numero di analisi superiore a 10, tale da essere statisticamente rilevante; per tale motivo, sono state escluse le acque delle sorgenti di Montioni (solo 8 analisi complessive).

Le matrici di correlazione realizzate sulle acque della sorgente Baciocca e del piezometro P4 mostrano una correlazione positiva $\text{SO}_4\text{-Ca}$ ($r = 0,98$), $\text{SO}_4\text{-Mg}$ ($r = 0,93$), $\text{SO}_4\text{-EC}$ ($r = 0,96$), Mg-EC ($r = 0,9$), Ca-EC ($r = 0,9$); queste relazioni indicano che i suddetti ioni sono quelli che contribuiscono maggiormente alla salinità delle acque e che il principale processo geochimico consiste nella dissoluzione di rocce carbonatico-evaporitiche. Per le acque del piezometro T3, le correlazioni positive EC-Ca ($r = 0,80$), EC-HCO_3 ($r = 0,66$) e $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ($r = 0,72$; $p < 0,05$), indicano che le loro caratteristiche geochimiche sono regolate principalmente dal processo di dissoluzione della calcite. Le acque $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$ della sorgente Cava presentano una correlazione negativa tra le concentrazioni degli ioni solfato e carbonato ($r = -0,5$; $p < 0,05$), che supporta l'ipotesi di *mixing* tra i fluidi $\text{SO}_4\text{-Ca}$ di circolazione profonda provenienti dall'acquifero carbonatico-evaporitico e quelli $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ circolanti più superficialmente nelle formazioni calcareo-silicee della Falda Toscana. Nelle acque del T2, i contenuti degli ioni cloruro, solfato, sodio, calcio e magnesio sono correlati positivamente tra loro (per es., $r = 0,71$ per Na-Cl ; $r = 0,91$ per $\text{SO}_4\text{-Mg}$; $r = 0,84$ per $\text{SO}_4\text{-Ca}$; $r = 0,86$ per Cl-Ca ; $r = 0,89$ Ca-Mg) e correlati negativamente con lo ione HCO_3 ; questi dati confermano le ipotesi fatte sul circuito intercettato dal T2, nel quale le variazioni delle condizioni idrodinamiche provocano variazioni significative nei lineamenti idrogeochimici (vedi paragrafo 5.3).

6.2.2 Principal Component Analysis (PCA)

La PCA è una tecnica utilizzata per esaminare gli schemi sottostanti a un gran numero di variabili e determinare i possibili fattori che contribuiscono alle variazioni delle caratteristiche chimiche dei campioni d'acqua; questo metodo statistico ha diversi vantaggi rispetto agli approcci grafici classici in quanto prende in considerazione una grande quantità di dati spaziali e temporali. Al fine di sintetizzare ulteriormente i dati, in alcuni casi è stato adottato il metodo di rotazione *varimax*.

	F1	F2	F3
Eigenvalue	5,5	2,0	1,2
Variance (%)	46,3	17,1	10,0
% Cumulative	46,3	63,4	73,5

Tab. 6.6. Fattori della varianza totale. L'analisi ha tenuto conto di tutte le analisi chimiche

L'analisi delle componenti principali condotta sui parametri chimico-fisici e sulle concentrazioni degli ioni maggiori ed in traccia delle acque delle sorgenti Baciocca e Cava e dei piezometri T2, T3 e P4, è servita a estrapolare le componenti (fattori) che meglio riassumono e spiegano la varianza totale delle variabili di partenza. A tale riguardo i primi tre fattori rappresentano il 73 % circa della varianza totale (tab.6.6).

	F1	F2	F3
EC	0,98	0,01	-0,07
pH	0,30	0,01	0,86
Na	0,20	0,82	0,20
K	0,52	0,35	-0,13
Ca	0,97	-0,13	-0,12
Mg	0,93	-0,04	-0,19
Cl	0,02	0,90	0,07
HCO ₃	0,79	-0,07	0,44
SO ₄	0,96	-0,13	-0,18
Fe	0,12	0,43	-0,25
Mn	0,48	0,36	-0,20
SiO ₂	0,80	-0,32	0,09

Tab. 6.7 . Correlazione tra variabili e fattori

La tabella 6.7 mostra la distribuzione delle variabili sui tre fattori; la componente F1 mostra un'alta correlazione tra Ca, Mg, SO₄, SiO₂ e EC;. Il fattore F2 mostra correlazione positiva tra Na e Cl; il fattore F3 associato a HCO₃ e pH rappresenta un tipo di acqua a bassa salinità.

Nelle Figure 6.1 e 6.2 sono riportati in un plot bidimensionale e tridimensionale i fattori 1, 2 e 3, che rappresentano le componenti principali che spiegano la percentuale più elevata di varianza totale. Dai grafici è possibile individuare 3 gruppi di variabili che hanno un'elevata correlazione con le componenti principali ricavate dall'analisi statistica (fattori 1, 2 e 3).

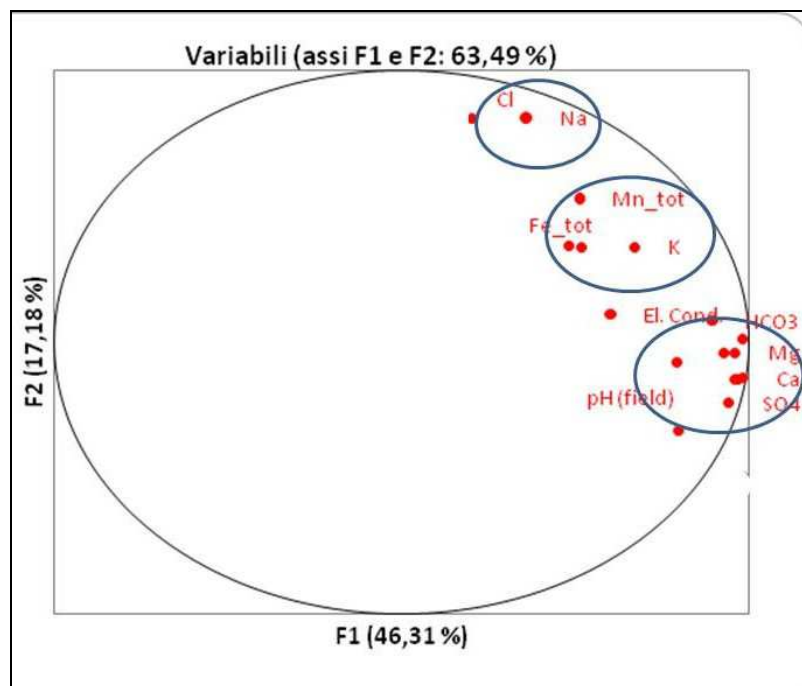


Fig. 6.1. Proiezione delle variabili sui fattori F1-F2

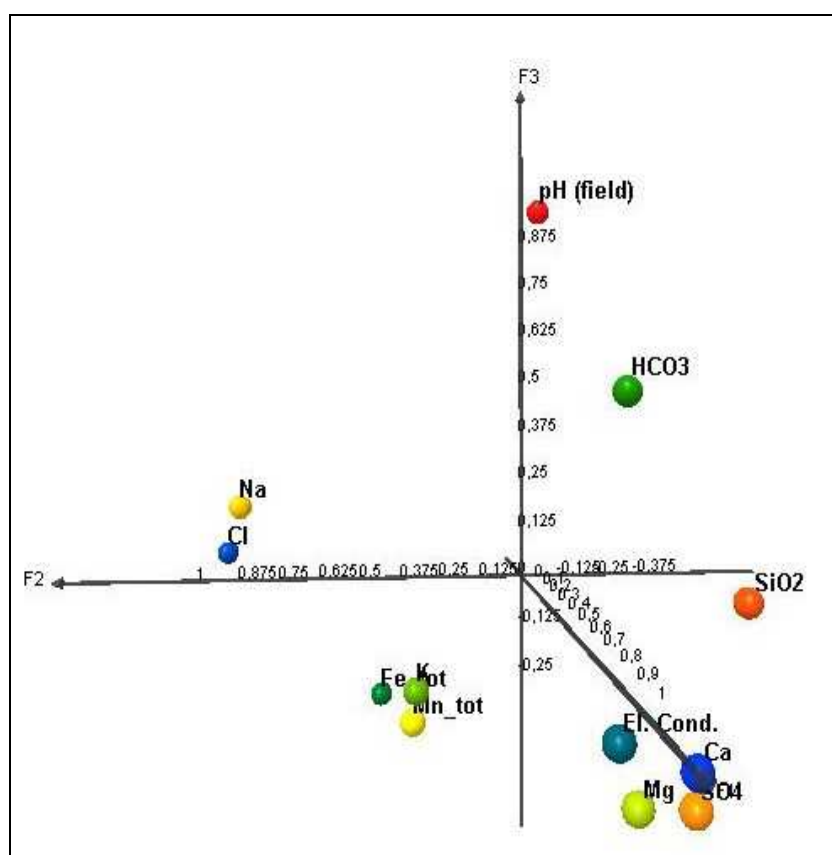


Fig. 6.2. Proiezione delle variabili sui fattori F1, F2, e F3 (3D plot).

Sono state applicate strategie rotazionali sugli assi cartesiani che rappresentano i 3 fattori, ma queste non hanno prodotto un incremento della varianza totale.

La Fig. 6.3 illustra, invece, la distribuzione dei casi (punti di campionamento) riferiti alle variabili analizzate, rispetto alle componenti principali trovate. Essa mostra la suddivisione delle variabili determinate nelle acque analizzate in 4 gruppi principali, e conferma la presenza di 4 facies idrochimiche per l'area di studio. Il primo gruppo comprende le acque SO_4 -Ca della Baciocca e del P4. Il secondo gruppo include le acque SO_4 - HCO_3 -Ca della sorgente Cava che mostrano una differenziazione rispetto ad entrambi gli assi (D1 e D2) dovuta al rapporto tra solfati e bicarbonati (Fig. 6.5).

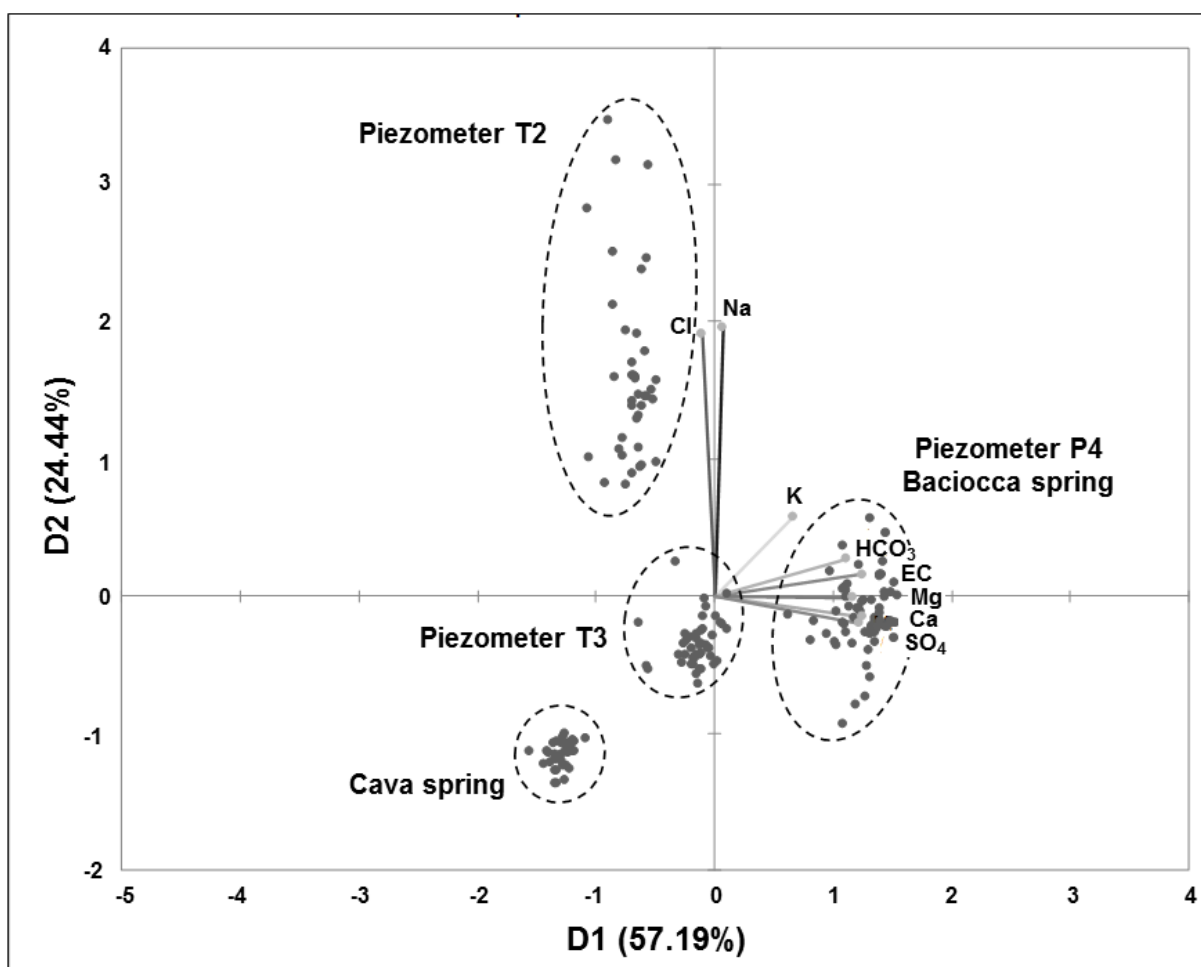


Fig. 6.3. Correlazione tra i campioni e i fattori individuati dalla P.C.A.

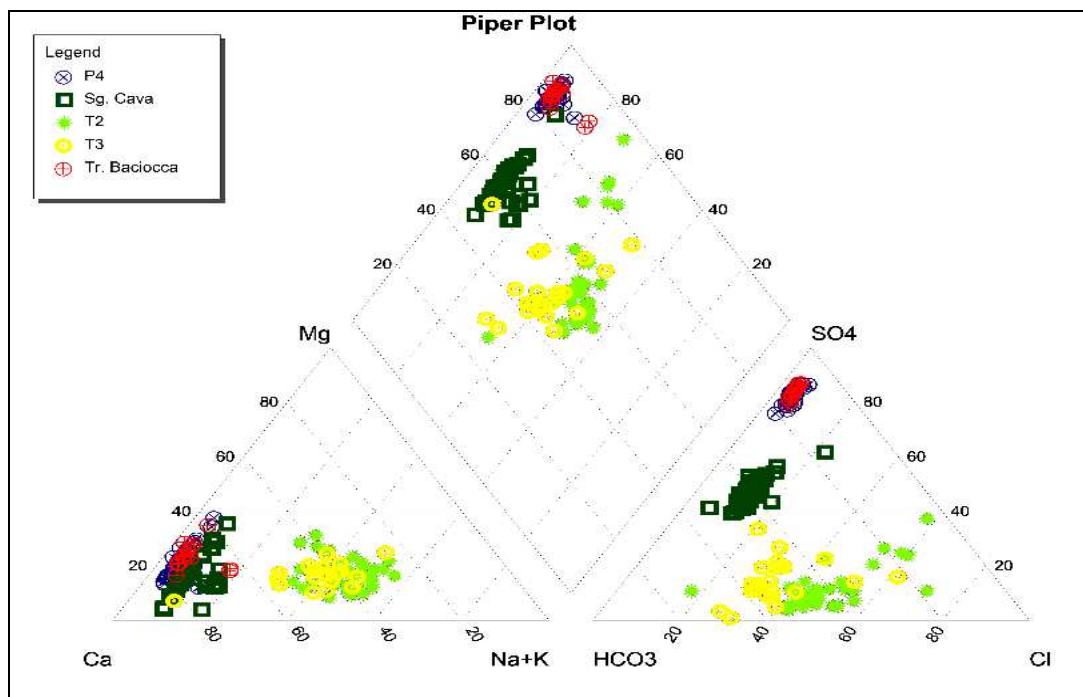


Fig. 6.4. Distribuzione nel diagramma di Piper delle concentrazioni degli ioni maggiori delle acque dell'area di Montioni.

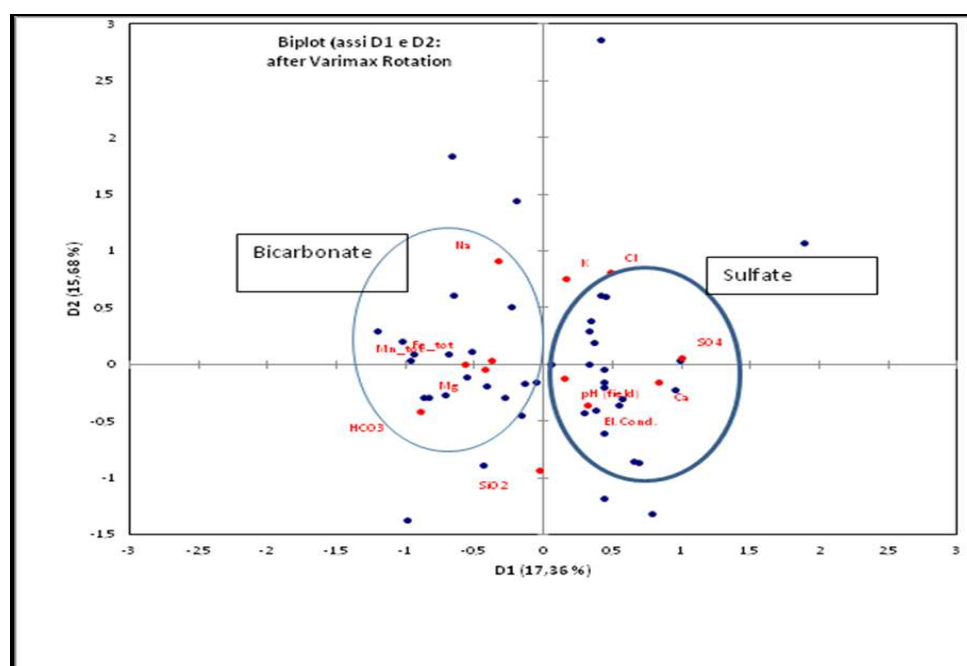


Fig.6.5. .Correlazione tra i campioni e i fattori individuati dalla P.C.A per la sorgente Cava

Il terzo gruppo comprende le acque clorurato-sodiche del piezometro T2, che hanno una composizione chimica notevolmente variabile lungo l'asse D2 (componente clorurata) e contestualmente (seppur in maniera meno evidente) verso i valori positivi dell'asse D1 (valori positivi per gli ioni Mg-Ca-SO₄); la Fig. 6.6 mostra la suddivisione delle acque del T2 in ulteriori due gruppi, le acque bicarbonate e quelle clorurato-solfate. Il quarto gruppo comprende le acque bicarbonato-calciche (HCO₃-Ca) prelevate nel piezometro T3, situato nel settore sud-occidentale dell'area di studio.

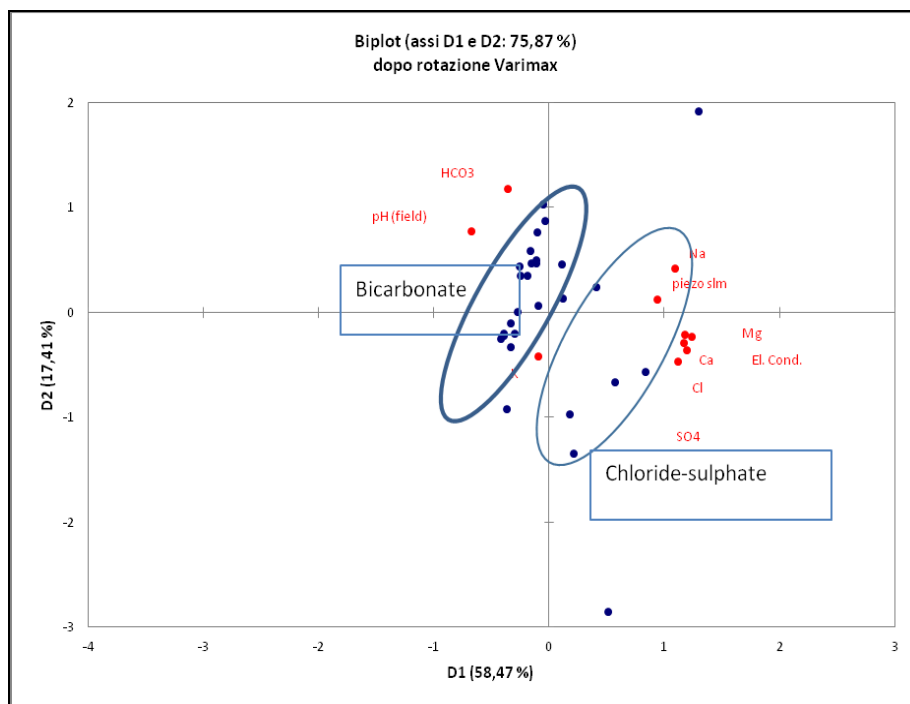


Fig.6.6. Correlazione tra i campioni e i fattori individuati dalla P.C.A per il piezometro T2.

6.2.5. Hierarchical Cluster Analysis (HCA)

La tecnica di analisi dei *cluster* è stata utilizzata per ordinare gruppi di dati omogenei in classi (detti appunto *cluster*) sulla base di somiglianze all'interno di una classe e differenze tra le classi diverse; essa rappresenta un potente strumento per l'identificazione e la selezione di gruppi omogenei dai dati idrochimici. Tale analisi è stata condotta considerando come variabili i parametri chimico-fisici e gli ioni maggiori. In questo studio, la HCA è stata applicata con il coefficiente di correlazione di Pearson come distanza misura tra i campioni e il metodo “*Complete binding*” come regola di concatenamento per classificazione dei dati idrogeochimici. Questa tecnica suddivide le acque studiate in 6 gruppi diversi, mostrando variazioni del chimismo all'interno dei gruppi T2 e sorgente Cava (Fig. 6.7).

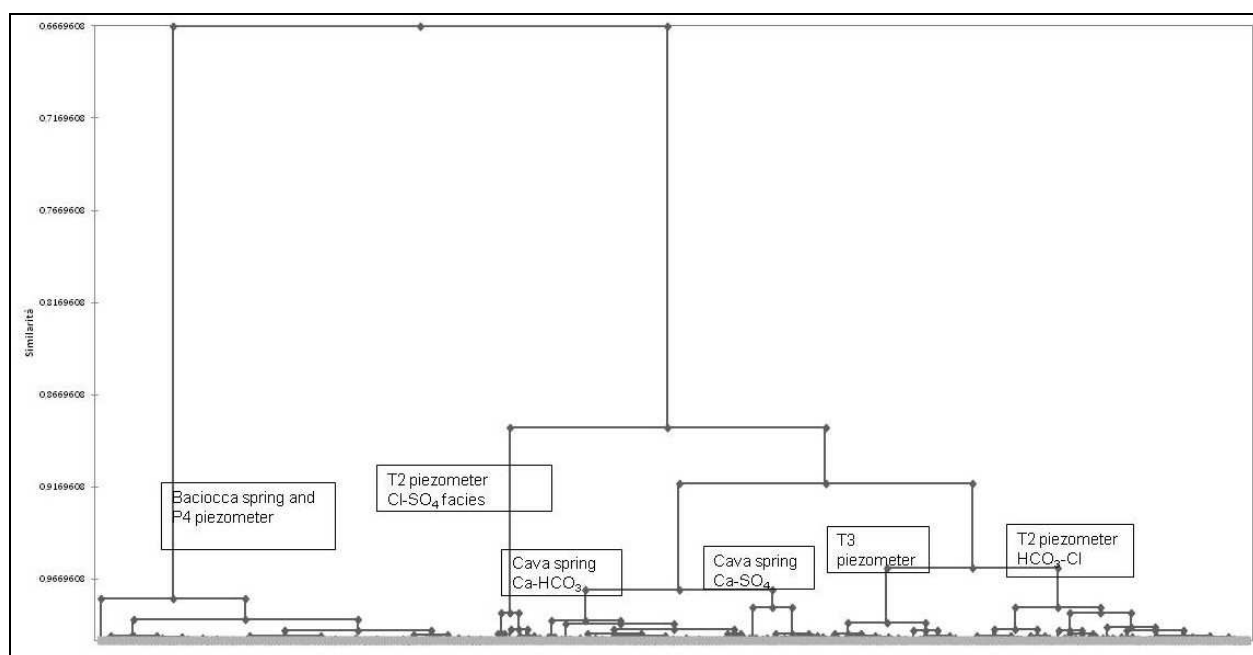


Fig. 6.7. Hierarchical Cluster analysis

7. APPROCCIO MULTI-ISOTOPICO PER LO STUDIO DELLE ACQUE SOTTERRANEE

7.1 Generalità

Gli isotopi ambientali vengono ampiamente utilizzati negli studi idrogeologici per investigare sull'origine, i tempi di residenza ed i circuiti sotterranei delle acque, così come per determinarne i processi fisici e le reazioni chimiche che avvengono lungo il percorso di flusso. L'idrologia isotopica trova applicazione corrente nelle tecniche di misurazione degli isotopi che compongono la molecola dell'acqua, sia stabili (^{18}O , ^2H) che radioattivi (^3H); tali isotopi rappresentano infatti i traccianti ideali per risalire alla sorgente ed ai meccanismi di ricarica di un acquifero, differenziare le acque meteoriche da quelle connate, stimare i tassi di deflusso superficiale o di evaporazione, separare i contributi di un bacino idrografico, stimare l'interazione tra acque superficiali e sotterranee ed, infine, descrivere i meccanismi di salinizzazione delle acque sotterranee (Kendall et alii, 1998; Coplen et alii, 1999).

In questo lavoro di tesi, alcuni isotopi ambientali sono stati utilizzati per migliorare il modello idrogeologico ed idrogeochimico ed in particolar modo per:

- determinare l'età relativa delle acque sotterranee;
- evidenziare eventuali fenomeni di evaporazione durante la ricarica, scambi isotopici con la roccia serbatoio ed interconnessioni tra acque sotterranee;
- individuare le quote d'infiltrazione delle acque di ricarica degli acquiferi.

Su tutti i campioni prelevati è stato quindi determinato il contenuto in trizio (^3H), ossigeno - 18 (^{18}O), deuterio (^2H), e carbonio-13 (^{13}C); il campionamento è stato effettuato avendo cura, per quanto possibile, di attendere un periodo di 10 giorni dalle fine delle precipitazioni per evitare di comprendere la componente di infiltrazione locale intorno ai punti di prelievo.

Il trizio (^3H) è l'isotopo radioattivo dell'idrogeno (tempo di dimezzamento = 12,43 anni) e viene utilizzato per calcolare l'età relativa dei campioni (cioè, del tempo intercorso dalla separazione dal sistema atmosferico), in quanto presente in elevate concentrazioni nelle acque più giovani, coprendo un intervallo teorico di circa 50 anni (Mazor, 1991; Clark & Fritz, 1997, Longinelli, 1999).

Il tenore in trizio viene espresso U.T. (Unità Trizio pari ad un atomo di ^3H ogni 10^{18} atomi di H). La produzione naturale di ^3H è causata dall'interazione delle radiazioni cosmiche con l'azoto dell'alta atmosfera. Il trizio si trasforma in acqua combinandosi con l'ossigeno dell'aria e giunge alle acque sotterranee insieme alla ricarica meteorica; si distribuisce quindi sul globo terrestre seguendo le leggi che regolano i movimenti dell'umidità atmosferica. I quantitativi di ^3H presenti nell'acqua di infiltrazione efficace sono quelli naturali, vale a dire 5-10 UT. Valori molto elevati sono stati raggiunti nella seconda metà del XX secolo, in relazione agli esperimenti nucleari condotti dalle varie potenze, raggiungendo concentrazioni di circa 1.000 U.T. nell'emisfero occidentale; con la moratoria nucleare e la sospensione dei test in atmosfera, il contenuto in questo isotopo è andato progressivamente diminuendo fino a tornare ai livelli antecedenti.

È importante sottolineare che il valore ottenuto identifica l'età media *reale* dell'acqua solo se tutte le molecole hanno la stessa età; nella quasi totalità dei casi però, come nel caso in esame, esso fornisce un'età media *apparente* (o *età isotopica*) a causa del fatto che, all'emergenza, vengono a mescolarsi aliquote d'acqua aventi tempi di transito maggiori con altre circolanti per minor tempo. L'età è in ogni caso sottovalutata perché nell'attività misurata prevale la frazione più giovane. Pertanto, l'età media così calcolata rappresenta in pratica il *tempo di rinnovamento* (o *di transito* o *di residenza*) medio delle acque nel serbatoio.

Gli isotopi stabili servono invece a caratterizzare l'acqua ed a contribuire a determinarne l'origine; ^{18}O e ^2H consentono infatti di stimare la quota media di infiltrazione delle acque sorgive e di falda. Le trasformazioni di ossigeno e idrogeno sono regolate dal frazionamento isotopico associato ai fenomeni di evaporazione e condensazione e dipendente quindi da temperatura e umidità relativa.

L'abbondanza relativa degli isotopi stabili viene espressa dal rapporto (R) fra l'isotopo più pesante e quello più leggero ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$, ecc.). Il contenuto in isotopi stabili di un campione viene espresso con la notazione δ , data da:

$$\delta = 1000 \cdot \left(\frac{R_{\text{campione}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right)$$

che rappresenta quindi la differenza, in parti per mille, del rapporto isotopico del campione rispetto allo stesso rapporto nello standard di riferimento. Per gli isotopi considerati, lo standard di riferimento è il valore medio dell'acqua oceanica (*Standard Mean Ocean Water* = *SMOW*), in ragione del fatto che gli oceani:

- a) raccolgono circa il 97 % dell'acqua crostale;
- b) rappresentano lo stadio iniziale e finale del ciclo idrologico delle acque;
- c) hanno composizione chimica pressoché costante.

Riferirsi all'oceano significa fornire una misura dei fenomeni di frazionamento subiti dal campione dal momento della sua evaporazione dal mare; dire, ad esempio, che un'acqua ha un $\delta = -6,5 \text{ ‰}$ relativamente all' ^{18}O significa che essa contiene il 6,5 ‰ di ^{18}O in meno rispetto all'acqua marina.

Deuterio e Ossigeno-18 nelle piogge sono legati tra loro da una relazione lineare che, a scala mondiale, vale:

$$\delta ^2\text{H} = (8 \cdot \delta ^{18}\text{O}) + 10$$

Essa presenta inclinazione pressoché costante, in quanto la condensazione è prodotta da condizioni di equilibrio, e variazioni locali per l'ordinata all'origine (detta *eccesso di deuterio*), che assume un valore medio di 14 per l'Italia e di 22 per il bacino del Mediterraneo. Dal punto di vista meteorologico, l'Italia è caratterizzata da perturbazioni di provenienza sia oceanica che mediterranea: le prime influenzano principalmente l'Italia settentrionale, mentre le seconde caratterizzano il centro-sud della penisola. A questi due differenti regimi di precipitazioni sono associate diverse composizioni isotopiche delle acque meteoriche caratterizzate da un ec-

cesso di deuterio di 10 per le precipitazioni di origine oceanica e di 15 per quelle che si formano nel Mediterraneo Centrale.

Per la migliore interpretazione dei dati di ^{18}O e ^2H è quindi di particolare interesse la locale conoscenza della composizione isotopica media delle precipitazioni meteoriche (*linea meteorica locale*) e del contenuto isotopico in funzione della quota (*gradiente isotopico*). Tali relazioni sono di tipo lineare e possono essere ricavate attraverso l'analisi del contenuto isotopico delle precipitazioni o di piccole sorgenti alimentate da acque a deflusso relativamente superficiale e veloce; queste sorgenti devono comunque essere in grado di mediare sufficientemente le oscillazioni dei contenuti isotopici che si verificano nelle precipitazioni, avere quote d'infiltrazione non molto diverse da quelle di emergenza ed individuabili attraverso l'esame del bacino di alimentazione delle sorgenti stesse su base idrogeologica.

Il Carbonio-13 (^{13}C) è l'isotopo stabile più raro del di questo elemento; infatti, in natura solo l'1,11 % dell'ammontare complessivo del carbonio si presenta sotto questa forma. Gli isotopi del Carbonio subiscono frazionamenti durante reazioni fisico-chimiche, per cui differenti serbatoi di carbonio hanno range specifici di $\delta^{13}\text{C}$. Anche l'abbondanza isotopica relativa alle sostanze disciolte in acqua, come il rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ del carbonio inorganico disciolto (DIC), conservando memoria dell'interazione acqua-roccia, costituisce un efficace strumento per la tracciabilità dei circuiti idrici, come dimostrato anche dai risultati di studi condotti su acquiferi ospitati in serie carbonatiche e/o carbonatico-evaporitiche (Doveri *et alii*, 2005; Bianchi *et alii*, 2009; Boschetti *et alii*, 2005).

7.2. Punti di campionamento e metodi analitici

In questo studio sono state realizzate 4 campagne di indagini isotopiche: le prime tre sono state effettuate nei mesi di gennaio, marzo e giugno 2015 ed hanno interessato solo le acque sotterranee dell'area di Montioni (Tab. 8.1), determinando il valore degli isotopi ^{18}O , ^2H , ^3H e ^{13}C ; la quarta, effettuata nel dicembre 2015, ha riguardato una serie di sorgenti ricadenti in una zona adiacente l'area in esame, determinando il valore degli isotopi ^{18}O e ^2H (Tab. 7.2).

I campioni d'acqua sono stati analizzati nel Laboratorio Chimico-Isotopico del CNR - Istituto di Geoscienze e Georisorse (CNR-IGG) di Pisa. Per l'ossigeno-18, l'analisi è stata condotta con il metodo dell'equilibratura con la CO_2 e la misura allo spettrometro di massa (strumento *MAT252* prodotto da *Finnigan*); per il Deuterio, è stata utilizzata la misura diretta tramite sistema ottico (strumento *Liquid Water Isotope Analyzer* prodotto da *Los Gatos Research*). Il tenore di carbonio-13 è stato misurato sulla CO_2 estratta per acidificazione del campione d'acqua sotto vuoto allo spettrometro di massa (strumento *MAT252* prodotto da *Finnigan*). La determinazione del trizio previo arricchimento elettrolitico dello stesso per le acque a basso contenuto con il contatore a scintillazione liquida QUANTULUS™. Il conteggio a scintillazione liquida è basato sulla conversione dell'energia di una particella emessa da un nucleo radioattivo in energia luminosa mediante una sostanza chimica scintillante in cui il campione radioattivo si trova in soluzione.

7.2.1 Acque sotterranee di Montioni

La Tab. 7.1 riassume i risultati delle determinazioni degli isotopi delle acque campionate nell'area in studio. È da sottolineare che a marzo 2015 non è stato possibile attendere 10 giorni dalle ultime precipitazioni dato che la data del campionamento è stata decisa da ARPA Toscana nell'ambito di un controllo ambientale sui punti d'acqua posti a monitoraggio delle attività di stoccaggio dei "gessi rossi" nel sito di Poggio Speranza; questa circostanza può limitare la caratterizzazione della componente di base, ma può dare alcune prime indicazioni sulla componente carsica e/o su eventuali infiltrazioni in prossimità del punto di recapito delle acque circolanti.

Sample ID	Sampling Date	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)	$\delta^2\text{H}$ (V-SMOW)	^3H (U.T.)	^{13}C DIC (PDB)
T3	21/01/2015	-6,36	-37,8	0,7	-12,6
T2	21/01/2015	-6,18	-38,1	0,4	-11,6
Sg. Baciocca	21/01/2015	-6,23	-37,4	0,0	-3,8
Sg. Cava	21/01/2015	-6,25	-38,0	0,0	-7,6
P4	21/01/2015	-6,30	-38,8	0,1	-3,2
T2	19/03/2015	-6,17	-37,6	0,2	-11,0
T3	19/03/2015	-6,28	-38,1	2,3	-18,1
Sg. Baciocca	19/03/2015	-6,22	-37,6	0,0	-3,70
T2	22/06/2015	-6,21	-38,8	0,0	-8,5
Sg. Baciocca	22/06/2015	-6,28	-39,1	0,0	-1,7
Montioni alta	22/06/2015	-6,40	-38,6	0,0	-10,4

Tab.7.1 Risultati delle determinazioni degli isotopi nelle acque campionate nell'area in studio.

Le acque investigate mostrano valori che variano per il $\delta^2\text{H}$ da -37,4 a -39,1 ‰ (V-SMOW) e per il $\delta^{18}\text{O}$ tra -6,17 a -6,40 ‰ (V-SMOW).

7.2.2. Acque sotterranee esterne all'area di Montioni

Al fine di analizzare le relazioni locali tra il contenuto isotopico stabile, l'altimetria e le precipitazioni sono state individuate una serie di sorgenti ubicate a varie quote e ricadenti in un'area adiacente all'area di studio. La Fig. 7.1 riporta l'ubicazione delle sorgenti campionate, mentre la Tab. 7.2 riporta per ogni punto di campionamento la rispettiva quota altimetrica ed i relativi valori di ossigeno-18 e deuterio; queste acque mostrano valori che variano per il $\delta^2\text{H}$ da -37,9 a -42,5 ‰ (V-SMOW) e per il $\delta^{18}\text{O}$, tra -6,05 a 7,06 ‰ (V-SMOW).

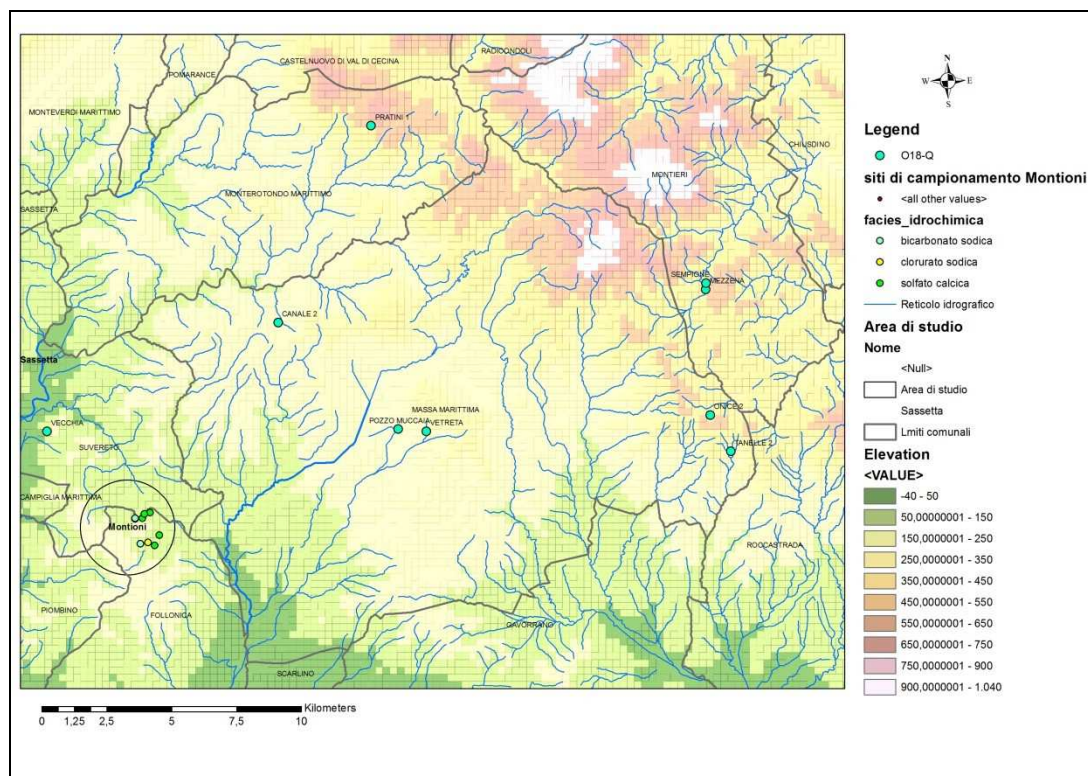


Fig. 7.1. Ubicazione delle sorgenti campionate (esterne all'area di Montioni).

N.	Denominazione	Data	Quota emergenza (m s.l.m.)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)	$\delta^2\text{H}$ (V-SMOW)	Quota media area alimentazione (m s.l.m.)
1	Vetreta	10/12/15	280	-6,71		420
2	Onice	10/12/15	550	-6,77	-40,8	570
3	Tanelle	10/12/15	380	-6,58	-39,9	420
4	Canale 2 Montebamboli	10/12/15	240	-6,54		360
5	Pratini	10/12/15	550	-6,99	-42,5	620
6	Mezzena + Alta	10/12/15	550	-7,06	-42,4	570
7	Sempione	10/12/15	525	-6,98		570
8	Muccaia	10/12/15	130	-6,40	-40,0	200
9	Vecchia 150	10/12/15	150	-6,05	-37,9	170

Tab. 7.2. Quota di emergenza e di alimentazione e valori di ^{18}O e ^2H delle sorgenti esterne all'area di Montioni

7.3. Discussione dei risultati

7.3.1. Trizio (^3H)

I risultati analitici relativi al trizio evidenziano un valore pressoché costante di 0-0,1 U.T. per le acque delle sorgenti Baciocca, Cava e Montioni alta e del piezometro P4, mentre quelle del T2 variano da 0 a 0,4 U.T.; per esse si può quindi ipotizzare un percorso sotterraneo con tempi lunghi, anche superiori ai 50 anni. Le acque intercettate dal piezometro T3 presentano invece una variabilità compresa tra 0,7 e 2,3 che porta ad ipo-

tizzare fenomeni di mescolamento in proporzioni varie tra fluidi di circolazione profonda e/o lenta con altri più superficiali e/o veloci; la variazione osservata nel contenuto in Trizio, nella sostanziale invarianza dei tenori di Ossigeno-18 e Deuterio, suggerisce infatti la presenza di due componenti circolanti in mezzi aventi diversa velocità di flusso e/o su percorsi a diversa profondità ma che ricevono acque infiltratesi alla stessa quota.

7.3.2. Isotopi ^{18}O e ^2H

Il grafico di Fig. 7.2 confronta i valori di ^2H e ^{18}O ottenuti per le sorgenti interne all'area di studio con le rette meteoriche valide a livello mondiale [GMWL: $\delta^2\text{H} = (8 \cdot \delta^{18}\text{O}) + 10$; Craig, 1961] e per le regioni tirreniche e mediterranee [MMWL: $\delta^2\text{H} = (8 \cdot \delta^{18}\text{O}) + 15$; Zuppi, 1986] e quella locale ottenuta dall'analisi isotopica delle sorgenti esterne all'area di Montioni [$\delta^2\text{H} = (6 \cdot \delta^{18}\text{O}) - 0,8$]. La retta locale si allinea nel campo di variabilità compreso tra GMWL e MMWL. Pur considerando che le rette bibliografiche sono fatte con valori medi annui, mentre quella locale è stata fatta solo con valori tardo-autunnali e, l'ottimo allineamento dei dati sperimentali (coefficiente di determinazione $R^2 = 0,97$) e la buona correlazione tra la rette sperimentale e quelle da bibliografia indicano l'assenza di mescolamenti con acque connate o comunque molto vecchie connesse a regimi climatici diversi dall'attuale.

Inoltre, le acque interne all'area di Montioni si dispongono in un unico gruppo con segnale isotopico ben distinto. Tutte le acque analizzate non mostrano alterazioni significative rispetto alla composizione isotopica delle locali acque meteoriche e pertanto devono escludersi fenomeni di scambio isotopico con la matrice solida, evaporazione durante la ricarica e mescolamento con acque generatesi in climi ben diversi dall'attuale.

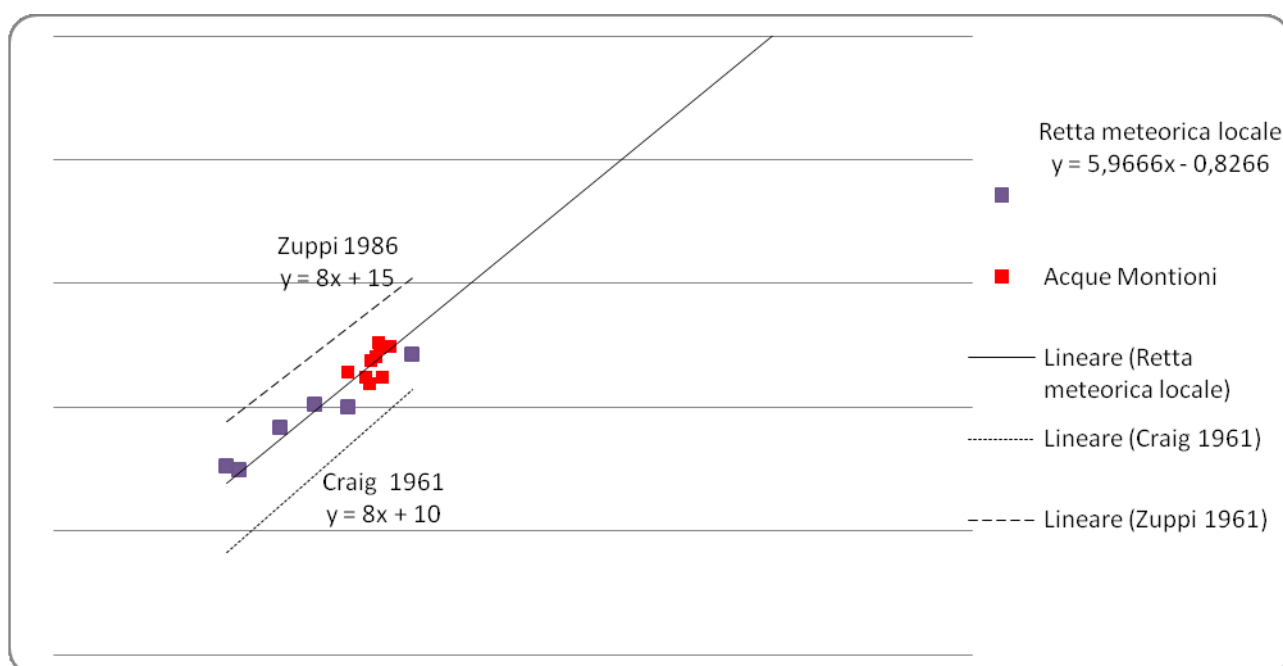


Fig. 7.2. Diagramma $\delta^2\text{H}$ (‰) vs $\delta^{18}\text{O}$ (‰). [Zuppi, 1986]

7.3.3. ^{18}O – Altitudine

I dati riportati nella Tab. 8.2 sono stati utilizzati anche per definire la correlazione tra il tenore in ^{18}O e la quota (h), definita mediante i dati relativi a vicine sorgenti di piccola portata con brevi circuiti di alimentazione ed ubicate a diversa quota di emergenza, per le quali è stata pure determinata su base geomorfologica la quota media dell'area di alimentazione (Mussi *et alii*, 1998);

Dalle informazioni raccolte è stato possibile calcolare l'equazione della retta che caratterizza tale correlazione, risultata pari a (Fig. 7.3):

$$\delta^{18}\text{O} = -(0,0022 \cdot h) - 5,7$$

cui corrisponde un gradiente isotopico di -0,22 ‰ ogni 100 di altitudine (con R^2 pari a 0,91), valore simile a quello rilevato in uno studio effettuato nell'area delle Colline metallifere (Celati *et alii*, 1991) ed a quelli ottenuti da altri autori lungo la costa tirrenica (Mussi *et alii*, 1998, 2014; Doveri *et alii*, 2013; Longinelli & Selmo, 2003). Applicando questa equazione ai valori di ^{18}O rilevati per le acque sotterranee di Montioni, si ottiene un *range* compreso tra 180 e 250 m s.l.m. per la quota dell'area d'alimentazione di queste acque, compatibili con l'area collinare presente nei settori posti a nord e nord-est rispetto all'area di Montioni.

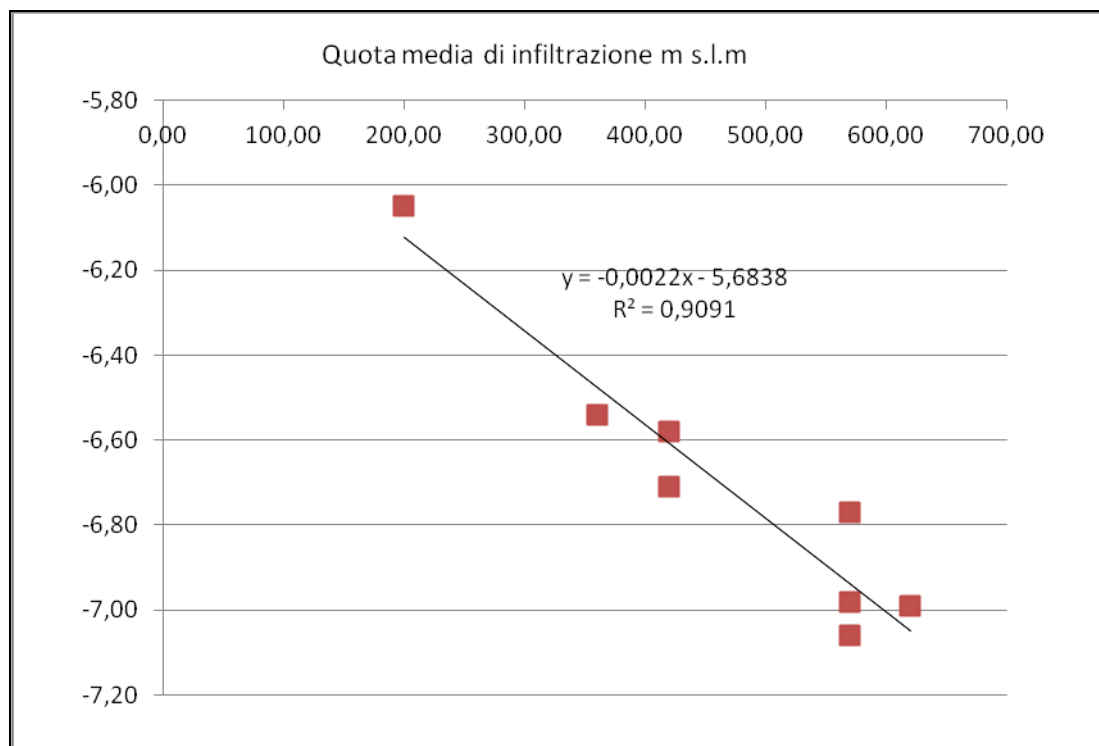


Fig. 7.3. Retta sperimentale di $\delta^{18}\text{O}$ (‰) vs quota (m s.l.m.)

7.3.4. - $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)

I valori riscontrati di $\delta^{13}\text{C}$ variano da -1,7 a -18,1 (vedi Tab. 7.1) ed individuano due gruppi di acque con segnale isotopico ben distinto: il primo è costituito dalle acque a chimismo $\text{SO}_4\text{-Ca}$ (P4 e Sorg. Baciocca), caratterizzate da valori associabili ad un'interazione con rocce carbonatico-evaporitiche; il secondo risulta invece caratterizzato da acque Na-Cl e Na-HCO_3 (T2 e T3, Sorg. di Montioni) con valori isotopici indicanti una scarsa interazione con le rocce carbonatiche. Infine, la Sorg. Cava presenta valori isotopici intermedi tra i due gruppi precedenti (-7,6 ‰.)

La Tab. 7.3 mette a confronto i valori dei principali parametri chimico-fisici con i valori isotopici ed il carico idraulico misurato nei piezometri per le acque interne all'area di Montioni;

													D.I.C.			
Sorgente/piezometro	T (°C)	EC	pH	Eh	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4	livello s.l.m	Oss.18	Deut.	Trizio	Carb.13
PIEZOMETRO T2													(V-SMOW)	(V-SMOW)	(U.T.)	(PDB)
20/01/2015	15,2	2010	6,7	25	190	5,3	128	71	345	262,3	252	93	-6,18	-38,1	0,4	-11,62
19/03/2015		1993										93	-6,17	-37,6	0,2	-11,00
22/06/2015	15,7	921	7,4	25	114	3,2	30,5	46,2	156	270	30	92,1	-6,21	-38,81	0	-8,5
																D.I.C.
Sorgente/piezometro	T (°C)	EC	pH	Eh	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4	livello s.l.m	Oss.18	Deut.	Trizio	Carb.13
T3													(V-SMOW)	(V-SMOW)	(U.T.)	(PDB)
21/01/2015	17,5	327	5,7		23,0	5,1	34,1	7,7	35,4	140,3	5,0	86,1	-6,36	-37,8	0,7	-12,6
19/03/2015												86,3	-6,28	-38,1	2,3	-18,10
22/06/2015	24,4	377		23	17	1,8	37,3	13,9	28,4	119,4	32	86				
Sorgente/piezometro																
Montioni alta	T (°C)	EC	pH	Eh	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4		Oss.18	Deut.	Trizio	Carb.13
													(V-SMOW)	(V-SMOW)	(U.T.)	(PDB)
22/06/2015	18,6	250	7,8	-90	31	1,3	9,2	4,1	28,4	85,4	5		-6,4	-38,58	0	-10,4
																D.I.C.
Sorgente/piezometro	T (°C)	EC	pH	Eh	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4	livello s.l.m	Oss.18	Deut.	Trizio	Carb.13
Baciocca													(V-SMOW)	(V-SMOW)	(U.T.)	(PDB)
21/01/2015	25,9	3220	6,4	-150,0	50,0	6,2	685,4	111,8	67,4	366,0	1646,0		-6,23	-37,4	0	-3,77
19/03/2015													-6,22	-37,6	0,0	-3,70
22/06/2015													-6,28	-39,06	0	-1,7
																D.I.C.
Sorgente/piezometro	T (°C)	EC	pH	Eh	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4	livello s.l.m	Oss.18	Deut.	Trizio	Carb.13
P4													(V-SMOW)	(V-SMOW)	(U.T.)	(PDB)
21/01/2015	12,6	3270	6,65	-240,0	50,0	4,4	645,3	89,9	67,0	420,9	1676,0		-6,3	-38,8	0,1	-3,17

19/03/2015																
22/06/2015	20	3330	6,85	-247	65	7,5	487	224	67	364	1726					
Sorgente/piezometro	T (°C)	EC	pH	Eh	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4	livello s.l.m	Oss.18	Deut.	Trizio	Carb.13
Cava													(V-SMOW)	(V-SMOW)	(U.T.)	(PDB)
21/01/2015	10,2	1117	7,6	131,0	36,0	2,6	152,3	15,1	49,6	323,3	199,0		-6,25	-38	0	-7,61
19/03/2015																
22/06/2015																

Tab. 7.3. Confronto tra i valori dei principali parametri chimico-fisici, quelli isotopici ed il carico idraulico nei piezometri per le acque interne all'area di Montioni.

8. VALUTAZIONE DELL'IMPATTO DEGLI ACCUMULI DI “*GESSI ROSSI*” SULLE CARATTERISTICHE CHIMICHE DELLE ACQUE SOTTERRANEE

8.1. Introduzione

La caratterizzazione geochemica delle acque sotterranee rappresenta un importante elemento per una corretta valutazione della diffusione nel sottosuolo di elementi e sostanze chimiche immesse da attività antropiche. Questo approccio si basa sulla determinazione delle concentrazioni degli ioni maggiori, degli elementi minori e in traccia (Fe, Mn, As, Cd e Pb, ecc.) e/o del tenore degli isotopi di alcuni elementi chimici (per es., H, C, O,S) nelle acque contenute in acquiferi soggetti all'impatto potenziale di sorgenti di contaminazione sia puntiformi (per es., impianti industriali e accumuli) che diffuse (per es., aree agricole e centri urbani); i dati analitici, insieme alle informazioni sulla composizione chimica delle acque di drenaggio/percolazione provenienti dalle sorgenti di contaminazione ed ai lineamenti idrogeologici dell'area in studio, consentono di valutare l'impatto reale dell'attività antropica sulla qualità delle acque sotterranee. Negli ultimi decenni numerose ricerche sono state eseguite per definire l'influenza del drenaggio dei materiali accumulati a cielo aperto sulla qualità delle acque di falda nelle vicinanze del sito di stoccaggio. Tali ricerche hanno riguardato principalmente rifiuti solidi urbani (RSU), evidenziando di frequente fenomeni di contaminazione delle falde (Flyhammar, 1995; Christensen et al., 1998; Looser et al., 1999; Abu-Rukah and Al-Kofahi, 2001; Saarela, 2003; Hassan e Ramadan, 2005; Rapti-Caputo e Vaccaro, 2006; Reyes-Lopez et al., 2008; Bahaa-eldin et al., 2010; El-Salam e Abu-Zuid, 2014); risultano certamente minori gli studi riguardanti il livello, l'estensione ed i meccanismi di contaminazione delle acque sotterranee da parte di rifiuti industriali smaltiti in accumulo e totalmente assenti quelli sullo stoccaggio di gessi chimici contenenti aliquote significative di elementi metallici. Ad oggi, lo stoccaggio in accumulo rappresenta il principale metodo di smaltimento dei RSU e di quelli derivanti da attività industriali; ciò è dovuto al fatto che si tratta della pratica più semplice, più economica e pertanto più conveniente per stoccare i suddetti materiali, ma che risulta però la sorgente usuale di contaminanti inorganici (per es., metalli pesanti) e organici (per es., idrocarburi policiclici aromatici) la cui immissione e diffusione nell'ambiente di superficie possono causare la contaminazione dell'aria, del suolo e delle acque superficiali e sotterranee, con conseguenti rischi per la salute umana. Gli effetti negativi sulla qualità delle acque di falda sono principalmente legati alla lisciviazione di ioni maggiori (per es., cloruri e solfati) e di contaminanti inorganici e organici da parte delle acque di drenaggio dei materiali accumulati ed alla loro migrazione verso gli acquiferi più superficiali per mezzo delle acque di infiltrazione. Tali processi sono regolati da numerosi fattori, tra cui i principali sono: pH-Eh dell'accumulo, caratteristiche dei materiali accumulati, composizione chimica delle acque di drenaggio/percolazione, lineamenti geolitologici e idrogeologici dell'area circostante la accumulazione.

Nell'area di Montioni sono presenti due accumuli di rifiuti industriali derivanti dalla produzione di biossido di titanio presso un impianto industriale attivo dal 1972 nel sito industriale di Scarlino (Huntsman Tioxide

s.r.l.). Tali rifiuti, comunemente denominati “*gessi rossi*” e contraddistinti dal codice CER 061101, sono costituiti fondamentalmente da gesso ed ossidrossidi di ferro e sono generati nella fase di desolforazione degli effluenti del ciclo di produzione del biossido di titanio; essi sono stati accumulati dal 1996 al 2002 nel sito di Poggio Bufalaia (stoccati complessivamente 437.500 m³) e dal 2004 a oggi in quello di Poggio Speranzona (stoccati finora circa 1.000.000 m³), nell’ambito di un progetto di ripristino ambientale di queste due aree precedentemente degradate da attività estrattiva.

Durante il presente studio, l’area in esame è stata interessata anche da una specifica indagine idrogeochimica eseguita dalla Egis System s.r.l. e finalizzata a valutare l’impatto dei suddetti rifiuti sulle caratteristiche chimico-fisiche naturali delle locali acque sotterranee, nella quale lo scrivente è stato attivamente coinvolto (Bianchi, et al. 2015. *Geologia idrogeologia idrogeochimica e geochimica dell’area di Montioni (Comune di Follonica)*). Relazione inedita per la Huntsman Pigments Tioxide Europe S.r.l.). In questo capitolo vengono quindi dapprima riportati i risultati di tale indagine sulle caratteristiche chimiche dei “*gessi rossi*”, dei suoi eluati acquosi ed in acido acetico e delle acque di drenaggio dell’accumulo di Poggio Speranzona, che sono stati poi confrontati con gli esiti geochimici delle acque sotterranee oggetto di studio.

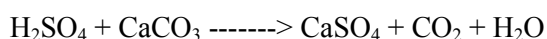
8.2. Caratteristiche chimiche dei “*gessi rossi*”

Scopo di questo paragrafo è quello di illustrare le caratteristiche chimiche delle sostanze solide che scaturiscono dal ciclo produttivo del biossido di titanio secondo il processo “*via solfato*”, ben note in virtù dei numerosi studi prodotti in progetti che prevedevano l'utilizzo di tale materiale come riempimento e recupero morfologico.

Le scorie titanifere (ilmeniti arricchite) sono attaccate a caldo con acido solforico concentrato (97-99 %), il quale provoca la formazione di solfato di titanile dal quale, per idrolisi, precipita l'idrossido di titanio, liberando di nuovo l’acido solforico; con successive fasi di filtrazione, purificazione, macinazione ed essiccaamento si ottiene il biossido di titanio finito. Il processo genera tre tipologie di rifiuti solidi:

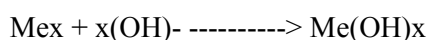
a) gessi chimici provenienti dal trattamento dei rifiuti liquidi fortemente acidi

Le acque madri che si ottengono dalla separazione del gel di biossido di titanio, fortemente acide per acido solforico, vengono trattate con calcare e successivamente con calce in modo tale da innalzare il pH fino ai valori di precipitazione dei principali componenti. Durante la precipitazione del solfato di calcio biidrato (CaSO₄·2H₂O), si ha un contemporaneo sviluppo di CO₂ secondo la seguente reazione:



Dal 1992 la CO₂ viene in massima parte recuperata e commercializzata.

Al pH alcalino raggiunto si ottiene la precipitazione, sotto forma di idrossidi, dei metalli inizialmente presenti in soluzione, secondo la seguente reazione :



Dalla successiva filtrazione si ottiene un fango palabile di colore rosso marrone per la presenza di idrossido ferrico, costituito essenzialmente da solfato di calcio biidrato e che viene usualmente denominato “gesso rosso”.

b) gessi chimici provenienti dal trattamento dei reflui liquidi leggermente acidi

I rifiuti liquidi leggermente acidi, provenienti dalle operazioni di lavaggio del gel di biossido di titanio, dalle filtrazioni delle fasi di post-trattamento e finitura, ecc, subiscono un processo di neutralizzazione simile a quello sopra descritto per i rifiuti fortemente acidi; essi vengono trattati con carbonato di calcio, calce/soda caustica fino ad ottenerne la completa neutralizzazione. La torbida così ottenuta viene fatta decantare in appositi bacini, ottenendo un solido di caratteristiche simili ai “gessi rossi”, cioè solfato di calcio con idrossidi metallici.

c) residui solidi insolubili di attacco del minerale

I residui insolubili sono costituiti essenzialmente dal minerale che non è stato attaccato dall'acido solforico durante la reazione principale del processo produttivo; questi vengono separati come fanghi mediante un'operazione di chiarificazione del liquido di processo e poi ulteriormente spappolati, filtrati e lavati per recuperare la frazione liquida di imbibizione contenente solfato di titanile. I solidi di risulta, sotto forma di fango palabile, vengono miscelati con i gessi chimici di cui ai punti a) e b) durante la messa in accumulo.

In base alle loro composizioni, i tre rifiuti solidi risultanti dal processo di produzione del biossido di titanio sono classificati, come "Rifiuti speciali" a norma del D.P.R. 915/88 ovvero come "Rifiuti speciali non pericolosi" a norma del cosiddetto Decreto Ronchi (D.Lgs. 22/97)

Il “gesso rosso” è costituito da solfato di calcio con titolo tra il 60 e il 65 % in peso (sul secco e considerando anidro); la colorazione rossastra di questo materiale è dovuta alla presenza di ossidi di ferro, presenti in percentuali oscillanti dal 2 al 6%. Il rimanente è costituito principalmente da carbonato di calcio (CaCO_3), variabile dal 4 al 6%, e da ossidi di metalli pesanti in quantità in tracce,. La Tab. 8.1 riporta i valori medi degli elementi presenti nei “gessi rossi”, riferiti a 40 campioni prelevati all'interno dello stabilimento nel periodo gennaio 1998 - aprile 2014.

UMIDITA' (60 °C) (%)	34,12
pH	7,61
Perdita a 250 °C (%)	18,61
Al totale come Al_2O_3 (%)	0,99
Ca totale come CaO (%)	29,19
C totale come CO_2 (%)	3,33
Fe totale come Fe_2O_3 (%)	3,34
K totale come K_2O (%)	0,05
Mg totale come MgO (%)	1,43
P totale come P_2O_5 (%)	0,01

Si totale come SiO ₂ (%)	2,11
Ti totale come TiO ₂ (%)	1,97
Mn totale come MnO ₂ (%)	0,12
S totale come SO ₃ (%)	39,11
Cr totale (%)	0,030
V totale (%)	0,05
Cl totale (%)	0,21
As totale (ppm)	1,32
B totale (ppm)	27,27
Ba totale (ppm)	56,59
Be totale (ppm)	11,75
Cd totale (ppm)	0,53
Co totale (ppm)	16,66
Cu totale (ppm)	8,941
Hg totale (ppm)	0,77
Mo totale (ppm)	6,67
Ni totale (ppm)	15,00
Pb totale (ppm)	4,96
Sb totale (ppm)	0,29
Se totale (ppm)	0,70
Sn totale (ppm)	1,93
Zn totale (ppm)	17,73

Tab. 8.1. Composizione media dei “gessi rossi”. (Bianchi 2015)

8.3. Analisi dell’eluato dei “gessi rossi”

Le tabelle 8.2 e 8.3 riportano le caratteristiche e la composizione chimica dell’eluato in acqua ed in acido acetico dei campioni di gessi raccolti all’interno dello stabilimento; le analisi dell’eluato in acido acetico sono relative al periodo 2007-2008 ed al periodo 2014-2015, mentre quelle dell’eluato acquoso fanno riferimento al periodo 2010-2013 per un totale di 13 analisi.

In eluato acquoso, la conducibilità elettrica media a 20°C (mS/cm) è pari a 4,19, mentre i cloruri ed i solfati sono rispettivamente 299 e 1.904 mg/L. Il pH medio è 6,9. In acido acetico, i solfati presentano valori medi di 1.254 mg/L, i cloruri di 88 mg/L, il Magnesio di 223 mg/L ed il Calcio di 1.706 mg/L. Tra gli elementi in traccia i valori più alti sono riferiti al Ferro, al Manganese ed al Titanio.

Campione trattato (M) (g)	149,38
Acqua utilizzata (L) (mL)	955,77
Conducibilità a 20 °C (mS/cm)	4,19
pH	6,90
NO ₃ ⁻ (mg/L NO3)	1

SO ₄ ²⁻ (mg/L SO ₄)	1904,11
Cl ⁻ (mg/L)	299,77
	ppm
Ba	0,008553
Cd	0,0037
Cr	0,0058
Cu	0,00655
Hg	0,001
Mo	0,007473
Ni	0,002867
Pb	0,002775
Sb	0,001706
Se	0,006593
Zn	0,00471
V	0,045744
Be	0,00125
Fe	0,198
Mn	0,93675

Tabella 8.2. Valori medi dell'eluato in acqua dei "gessi rossi".

Acido acetico 0,5 M	gen-07	giu-07	gen-08	giu-08	MEDIA
Solfati totali (ppm)	1344	1270	1041	1364	1254,75
Cloruri totali (ppm)	128	92	64	70	88,5
Nitrati totali (ppm)	assenti	assenti	n.r.	n.r.	assenti
As totale (ppm)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001
B totale (ppm)	0,049	0,05	0,019	0,02	0,0345
Ba totale (ppm)	0,076	0,05	0,076	0,09	0,073
Be totale (ppm)	<0.01	<0.005	<0.005	<0.001	<0.002
Ca totale (ppm)	1092	952	1153	1107	1076
Cd totale (ppm)	<0.005	<0.005	<0.005	<0.01	<0.02
Co totale (ppm)	0,03	0,01	0,062	0,032	0,0335
Cr totale (ppm)	< 0,01	0,05	0,046	<0.01	0,048
Cu totale (ppm)	< 0,01	<0.01	<0.001	<0.001	<0.001
Fe totale (ppm)	0,09	0,3	0,71	<0.01	0,366667
Hg totale (ppm)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Mg totale (ppm)	229	302	166	195	223
Mn totale (ppm)	12,9	9,9	13	18	13,45
Ni totale (ppm)	<0.01	0,023	0,08	0,06	0,054333
Pb totale (ppm)	<0.01	<0.05	<0.05	<0.05	<0.02
Se totale (ppm)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ti totale (ppm)	0,023	<0.1	2,2	<0.01	1,1115
V totale (ppm)	<0.01	0,14	0,18	<0.01	0,16

Tabella 8.3. Valori medi dell'eluato in acido acetico dei "gessi rossi"

8.4. Caratteristiche chimiche delle acque di drenaggio dell'accumulo di Poggio Speranzona

La caratterizzazione chimica delle acque di drenaggio dei “*gessi rossi*” accumulati a Poggio Speranzona è stata effettuata considerando, come per le acque sotterranee, i valori dei principali parametri chimico-fisici (temperatura, pH, conducibilità elettrica, potenziale redox) e le concentrazioni degli ioni maggiori (Na, K, Ca, Mg, Cl, HCO₃ e SO₄) e degli elementi minori (Fe, Mn, Ti e B); questi analiti sono stati determinati in 13 campioni di acque di drenaggio superficiale, prelevati nel 2014 e 2015 nei punti di campionamento ubicati nella Fig. 8.1 ed analizzati da ARPA Toscana, Huntsman Tioxide e Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente dell'Università degli Studi di Siena (Tab. 8.4).

I risultati analitici indicano che queste acque di drenaggio sono caratterizzate da una conducibilità elettrica molto elevata (EC = 18.540-26.600 µS/cm) e da un pH in genere da acido a subacido (pH da 5,3 a 6,5); gli alti valori di conducibilità sono in linea con le alte concentrazioni degli anioni solfato (in genere tra 7.300 e 10.579 mg/L) e cloruro (3.435-5.849 mg/L), e dei cationi magnesio (1.665-2.766 mg/L) e sodio (1.547-3.400 mg/L).

Per quanto riguarda gli elementi minori, nelle acque di drenaggio dei “*gessi rossi*” le concentrazioni del Fe e Mn sono molto variabili, comprese rispettivamente tra 0,04 e 74,3 mg/L, e 0,01 e 33,6 mg/L; tuttavia, va rilevato che in esse queste quantità sono in genere maggiori rispettivamente di 3 e 10 mg/L. Il titanio è presente in concentrazioni abbastanza omogenee distribuite nell'intervallo 191-514 mg/L ed i pochi dati a disposizione ($n = 2$) indicano che i contenuti di boro si attestano intorno a 0,4-0,5 mg/L.

	T (°C)	pH	EC (µS/cm)	Eh (mV)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Cl (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	B (mg/L)	Ti (mg/L)
DGR 1	22	6,9	21300				570				9800	74,3	33,6		<500
DGR 2	21,1	6,5	21400				460		5000		9800	73,0	32,0		<500
DGR 3	22,9	7,4	22400				500		5300		1100	16,0	26,0		<500
C1					1308	61,7	649	1903	3435	91,5	7339				
C2					1547	70,2	652	2237	3909	85,4	8161				
C3					1764	76,5	654	2481	4642	91,5	9297				
HT1		5,3	20800		2800	47,0	597	1665	4786	104	8150	5,22	11,1		191
HT2	19,0	6,4	26600		2850	46,0	649	2766	5849	397	10579	0,04	0,01		198
HT3	18,4	6,3	25000	10	3400	91,0	581	2535	5388	366	10300	3,06	14,34		223
HT4		6,2	22800		1600	29,0	641	2601	5353	195	9240	0,06	0,01		221
HT5	15,3	8,4	18540		2500	99,0	513	1760	3616	336	7300	4,70	3,76		354
HT6	20,5	5,8	22900	-7,6	2400	66,0	601	1978	4591	476	8970	25,8	19,76	0,48	514

HT7	19,5	5,6	23400	110	2600	310	587	2536	4928	97,6	9510	42,0	14,08	0,42	423
min	15,3	5,3	18540	-7,6	1308	29,0	460	1665	3435	85,4	1100	0,04	0,01	0,42	191
max	22,9	8,4	26600	110	3400	310	654	2766	5849	476	10579	74,3	33,6	0,48	514
media	20,0	6,5	22514	37,5	2277	89,6	589	2246	4733	224	8427	24,4	15,5	0,45	287
dev st	2,5	0,9	2245	63,4	685	80,2	64,0	392	747	153	2434	29,1	12,3	0,04	108

Tab. 8.4. Caratteristiche chimiche delle acque di drenaggio dei “gessi rossi” accumulati a Poggio Speranzona. *I campioni da DGR1 a DGR3 sono stati analizzati da ARPA Toscana, i campioni da C1 a C3 dal Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell’Ambiente dell’Università degli Studi di Siena ed i campioni da HT1 ad HT7 dalla Huntsman Tioxide s.r.l.

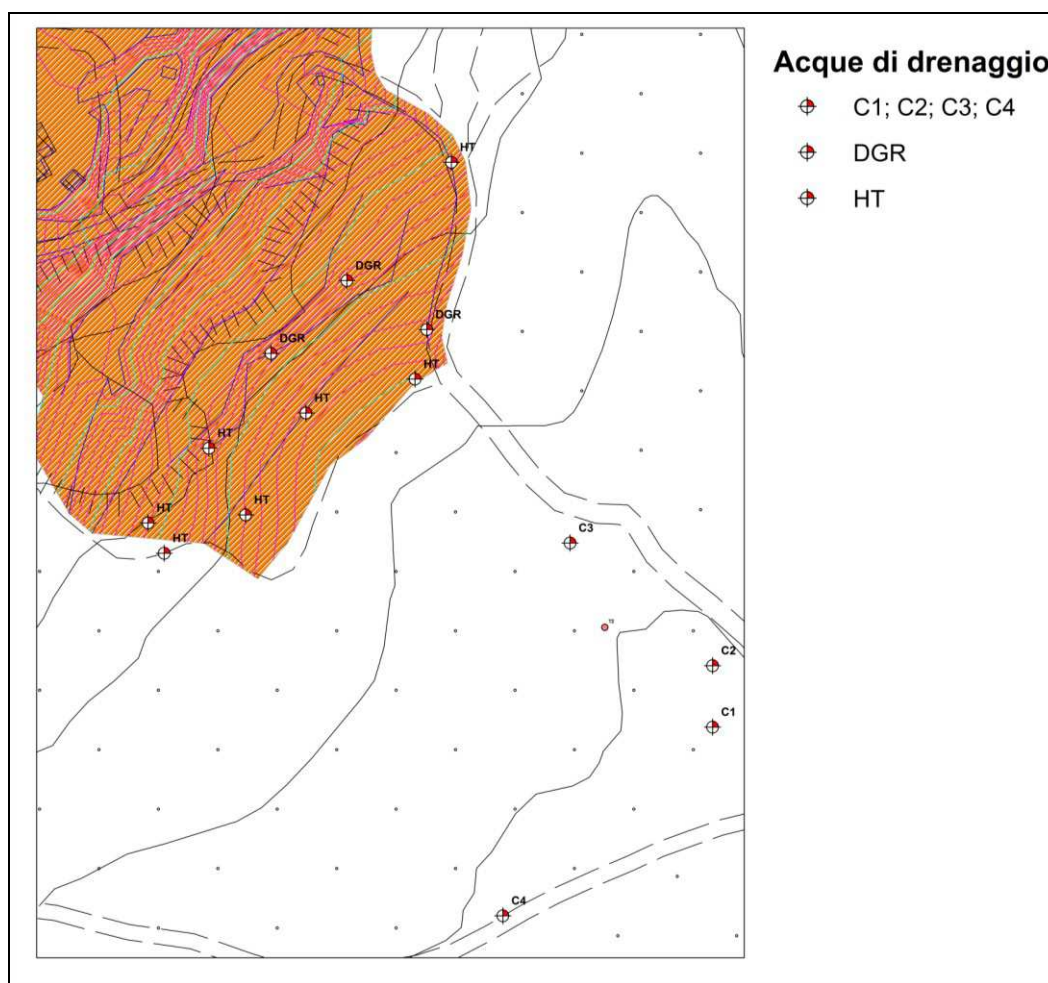


Fig. 8.1. Ubicazione dei punti di campionamento delle acque di drenaggio dei “gessi rossi” accumulati a Poggio Speranzona. I campioni da DGR1 a DGR3 sono stati analizzati da ARPA Toscana, i campioni da C1 a C3 dal Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell’Ambiente dell’Università degli Studi di Siena ed i campioni da HT1 ad HT7 dalla Huntsman Tioxide s.r.l.

8.5. Evoluzione temporale delle caratteristiche chimiche delle acque sotterranee

Un primo aspetto da evidenziare è la sostanziale costanza del chimismo delle acque sotterranee dell'area di Montioni prima e dopo lo stoccaggio dei “gessi rossi” negli accumuli di Poggio Bufalaia e Poggio Speranzona. Questo comportamento è messo in evidenza dai dati riportati nella Tab. 8.5, in cui sono messi a confronto i valori dei parametri chimico-fisici e la concentrazione degli ioni maggiori in campioni di tre facies di acque sotterranee (Fonti di Montioni = HCO_3 -Na-Ca; sorgente Cava = SO_4 - HCO_3 -Ca; sorgente Baciocca = SO_4 -Ca) prelevati sia antecedentemente allo stoccaggio dei “gessi rossi” nel sito di Poggio Bufalaia (cioè prima del 1992) che nel periodo compreso tra il 1996 e il 2014. Per quanto riguarda le acque intercettate dai piezometri T2 e T3 (realizzati nel 2004 e quindi prima dell'inizio dello stoccaggio nel sito di Poggio Speranzona), tale confronto è stato fatto tra i valori medi riferiti al periodo 2005-2015 e quelli delle acque prelevate durante la loro realizzazione (tabelle 8.6 e 8.7).

		pH	EC ($\mu S/cm$ a 20 °C)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Cl (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)
Facies HCO_3-Na-Ca										
Sorgenti di Montioni (1988)		6,5	410	30,0	1,0	27,0	8,0	53,0	49,0	50,0
Sorgenti di Montioni (1996-2014)	media (n=10)	6,6	257	26,4	2,1	19,8	5,3	35,6	61,3	26,2
Facies SO_4-HCO_3-Ca										
Sorgente Cava (1990)		7,2	957	29,0	--	138	17	50	250	220
Sorgente Cava (1996-2014)	media (n=49)	7,3	1117	38,5	2,8	177	22,9	54,8	305	286
Facies SO_4-Ca										
Sorgente Baciocca (1987)		7,2	2880	52,3	4,2	647,3	125	65	335,5	1754,2
Sorgente Baciocca (1996-2014)	media (n=65)	6,9	3049	52,5	6,0	636	119	69,6	335	1774

Tab.8.5. Valori dei parametri chimico-fisici e concentrazione degli ioni maggiori in campioni di acque sotterranee prelevate prima e dopo lo stoccaggio dei “gessi rossi” nel sito di Poggio Bufalaia.

	pH	EC ($\mu S/cm$ a 20 °C)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Cl (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/)
Piezometro T3 (2004)	7,4	370	14	1	56	7,5	29	188	30	0,21	1,080

Acque T3 (2005-2015)	6,2	262	15	2,2	23,4	5,9	31,5	86,3	15,8	0,09	0,30
-------------------------	-----	-----	----	-----	------	-----	------	------	------	------	------

Tab.8.6. Valori dei parametri chimico-fisici e concentrazione degli ioni maggiori in campioni di acque sotterranee del piezometro T3 prelevate prima e dopo lo stoccaggio dei “gessi” rossi nel sito di Poggio Speranzona (2004).

		pH	EC (mS/cm a 20 °C)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Cl (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)
Piezometro T2 (2005-2015)	<i>min</i>	5,56	660	61	0,3	39,0	8,9	31	49	15,3	<0,03	0,10
	<i>max</i>	8,20	2010	190	11,0	150,3	71,0	345	268	315,0	30,60	3,42
	<i>media</i>	6,87	991	98	4,3	69,9	21,2	163	213	66,6	3,61	0,92
	<i>dev st</i>	0,43	298	20	2,2	26,7	14,5	69	42	70,7	7,59	0,71
Piezometro T2 (2004)		7,2	705	90	2	40	14	123	217	48	0,009	1,080
Piezometro T2 Facies clorura- to-bicarbonata		7,3	858	94	4,45	61,9	17,1	141	223	44		

Tab.8.7. Valori dei parametri chimico-fisici e concentrazione degli ioni maggiori in campioni di acque sotterranee del piezometro T2 prelevate prima e dopo lo stoccaggio dei “gessi rossi” nel sito di Poggio Speranzona (2004).

8.6. Confronto tra le caratteristiche chimiche delle acque di drenaggio dei “gessi rossi” e delle acque sotterranee dell’area di Montioni

Per quanto illustrato nel Cap. 5, la ristretta area di Montioni ($\approx 3 \text{ km}^2$) è contraddistinta da una complessità idrochimica delle acque sotterranee data dalla presenza di quattro gruppi (facies) di acque sotterranee: solfato-calciche ($\text{SO}_4\text{-Ca}$), solfato-bicarbonato-calciche ($\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$), bicarbonato-sodico-calciche ($\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$) e clorurato-bicarbonato-sodiche ($\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$); tutte le acque hanno una buona costanza idrochimica, ad esclusione delle acque intercettate dal T2, ed alcune presentano valori molto bassi dei principali elementi che caratterizzano le acque di drenaggio dei “gessi rossi”. Infatti, il chimismo di quest’ultime è molto differente da quello delle locali acque sotterranee sia per quanto riguarda i livelli di concentrazione che per i rapporti quantitativi ed il *pattern* di distribuzione di gran parte degli ioni maggiori; il diagramma della Fig. 8.2 mette in risalto questa notevole difformità idrochimica, principalmente per i cationi magnesio e sodio e gli anioni cloruro e bicarbonato.

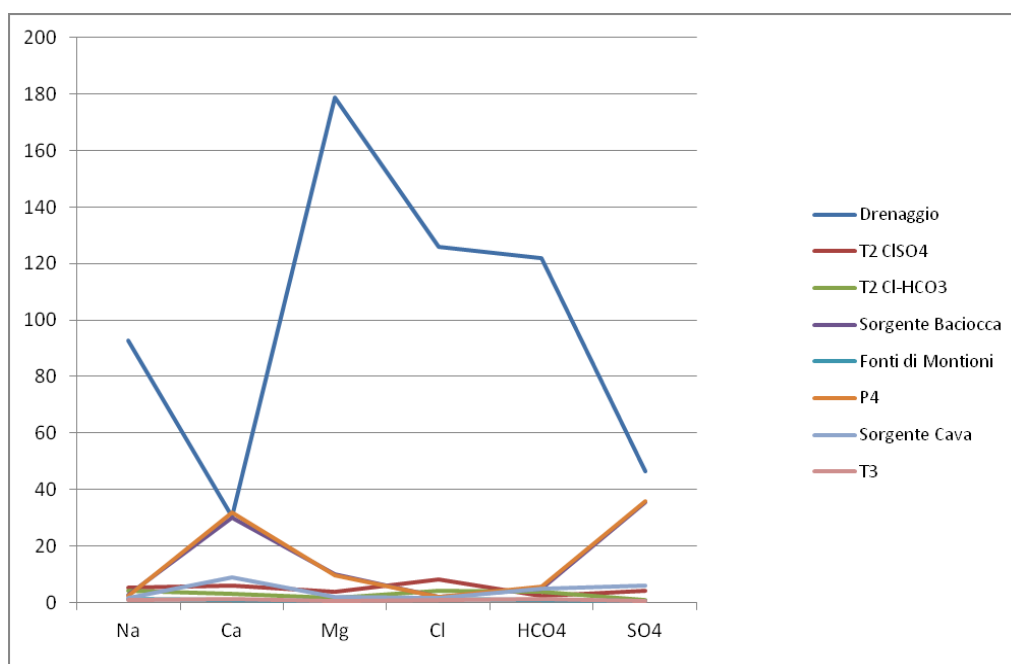


Fig. 8.2 Confronto tra le caratteristiche chimiche delle acque di drenaggio dei “gessi rossi” e quelle delle acque sotterranee dell’area di Montioni; i valori sono espressi in meq/L.

Inoltre, i valori dei principali rapporti ionici caratteristici delle acque di drenaggio dell’accumulo di Poggio Speranzona sono molto diversi da quelli delle locali acque sotterranee (Tab. 8.8); infatti, i rapporti Na/Ca, Mg/Ca, Cl/HCO₃ e SO₄/HCO₃ sono in media più elevati di 1 o 2 ordini di grandezza di quelli che contraddistinguono le acque sotterranee.

	Na/Ca	Mg/Ca	Na/Mg	Cl/HCO ₃	Cl/SO ₄	SO ₄ /HCO ₃
Acque di drenaggio dei “gessi rossi”	3,36	6,36	0,53	36,84	0,77	47,83
facies SO ₄ -Ca	0,90	0,42	2,12	0,70	2,47	0,28
facies SO ₄ -HCO ₃ -Ca	0,07	0,31	0,23	0,36	0,05	6,74
facies HCO ₃ -Na-Ca	1,22	0,51	2,42	1,33	3,35	0,40
facies Cl-HCO ₃ -Na	0,19	0,22	0,88	0,31	0,26	1,19

Tab.8.8 Valori dei principali rapporti ionici caratteristici delle acque di drenaggio dell’accumulo di Poggio Speranzona e delle acque sotterranee dell’area di Montioni.

L’assenza di cambiamenti significativi nel chimismo delle acque sotterranee dovuta alla percolazione delle acque di drenaggio dei “gessi rossi” è anche avvalorata dal fatto che i lineamenti idrochimici dei gruppi individuati nell’area di Montioni sono confrontabili con quelli di analoghe facies idrochimiche che caratterizzano in zone limitrofe acquiferi della Toscana meridionale, come quelle dell’area del campigliese.

Va infine fatto uno specifico commento per le acque campionate nel piezometro T2, che è quello di monitoraggio/campionamento più vicino all’accumulo di Poggio Speranzona e che intercetta acque sotterranee ca-

ratterizzate dalla maggiore variabilità composizionale tra quelle presenti nell'area di studio. Questa variabilità riguarda principalmente le concentrazioni degli ioni solfato, cloruro e calcio il cui aumento, associato alla risalita della superficie piezometrica, potrebbe anche essere dovuto all'apporto di queste specie chimiche da parte delle acque di percolazione dall'accumulo dei "gessi rossi"; tale ipotesi non è però supportata dal comportamento degli ioni alcalini (Na e K), i cui contenuti in soluzione non subiscono incrementi nei periodi di maggiore carico idraulico, nonostante che le acque di drenaggio siano contraddistinte mediamente da alte concentrazioni di sodio (2.277 mg/L) e potassio (89,6 mg/L). Al contrario, si può supporre che l'aumento del contenuto in solfati, cloruri e calcio nelle acque del T2 sia dovuto al contributo di acque sotterranee solfato-calciche di origine profonda; questa ricostruzione è avvalorata dai risultati della determinazione del trizio nelle acque del piezometro T2 (0,2 - 0,4 - 0 U.T., rispettivamente a gennaio, marzo e giugno 2015) che indicano un apporto di acque di origine profonda con tempi di circolazione dell'ordine di 40-50 anni.

CONCLUSIONI

Il presente studio ha evidenziato che, nell'area di Montioni (settore del distretto minerario delle Colline Metallifere in Toscana meridionale, Italia), è presente un complesso quadro idrogeologico caratterizzato dalla presenza di acque sotterranee appartenenti a quattro facies geochimiche: solfato-calcica (SO_4-Ca), bicarbonato-calcica(sodica) [$HCO_3-Ca(Na)$], solfato-bicarbonato-calcica (SO_4-HCO_3-Ca) e clorurato(bicarbonato)-sodica [$Cl(HCO_3)-Na$], generate da processi di dissoluzione di rocce carbonatiche e anidritiche in acquiferi profondi ospitati in formazioni triassiche ed interessate da fenomeni di *mixing* con acque più superficiali e reazioni di *cation exchange* in litologie argillose della Falda Toscana.

Le acque SO_4-Ca della sorgente Baciocca e del piezometro P4 provengono da un acquifero carbonatico-evaporitico profondo e risalgono in superficie lungo sistemi di faglie e fratture; quelle $HCO_3-Ca(Na)$ prelevate nel piezometro T3 e nelle sorgenti di Montioni appartengono invece ad una circolazione più superficiale in prevalenza all'interno delle litologie carbonatiche del Gruppo delle formazioni calcareo-silicee della Falda Toscana, e in minor misura nelle litologie a prevalente natura argillosa del Gruppo della Scaglia Toscana;

Le acque SO_4-HCO_3-Ca della Sorg. Cava hanno caratteristiche chimiche intermedie tra le facies precedenti, determinate da un *mixing* tra i fluidi SO_4-Ca di circolazione profonda provenienti dall'acquifero carbonatico-evaporitico e quelli HCO_3-Ca circolanti più superficialmente nelle formazioni calcareo-silicee della Falda Toscana. Le acque Cl-Na, intercettate dal piezometro T2, sono invece caratterizzate da una circolazione prevalente e prolungata delle acqua meteoriche all'interno delle litologie argillose del Gruppo della Scaglia Toscana; si rileva pure che, in concomitanza agli innalzamento del locale carico idraulico, queste acque presentano arricchimenti negli ioni cloruro, solfato, calcio e magnesio, probabilmente dovuti al contributo di fluidi circolanti all'interno di orizzonti al *top* del basamento metamorfico costituiti in prevalenza da anidrite/gesso e dolomite.

Alcuni isotopi ambientali sono stati utilizzati per supportare il modello di circolazione delle acque sotterranee e per comprendere il *mixing* tra acque di natura diversa. L'osservazione dei tenori di 3H mette in evidenza un valore pressoché costante e compreso nell'intervallo 0-0,1 U.T., per le acque delle sorgenti Baciocca, Cava e Montioni alta e del P4, mentre quelle del T2 variano da 0 a 0,4 U.T.; per esse si può pertanto ipotizzare un percorso sotterraneo con tempi lunghi, anche superiori ai 50 anni. Le acque intercettate dal T3 mostrano invece un intervallo di variazione compreso tra 0,7 e 2,3 U.T. che porta ad ipotizzare fenomeni di mescolamento in proporzioni varie tra fluidi di circolazione profonda e/o lenta con altri più superficiali e/o veloci; la variazione osservata nel contenuto in Trizio, nella sostanziale invarianza dei tenori di Ossigeno-18 e Deuterio, suggerisce infatti la presenza di due componenti circolanti in mezzi aventi diversa velocità di flusso e/o su percorsi a diversa profondità ma che ricevono acque infiltratesi alla stessa quota.

Tutte le acque analizzate non mostrano alterazioni significative rispetto alla composizione isotopica delle locali acque meteoriche e pertanto devono escludersi fenomeni di scambio isotopico con la matrice solida, evaporazione durante la ricarica e mescolamento con acque generatesi in climi ben diversi dall'attuale. Inol-

tre, esse presentano quote di alimentazione comprese tra 180 e 250 m s.l.m., compatibili con le zone collinari presenti nei settori posti a nord e nord-est rispetto all'area di Montioni.

Infine, nell'area di studio sono state anche studiate le relazioni esistenti tra le suddette acque sotterranee e quelle provenienti dallo stoccaggio di rifiuti industriali finalizzato al ripristino ambientale di aree degradate da passate attività estrattive (Poggio Bufalaia e Poggio Speranzona). Si è così ricavato che: a) le caratteristiche chimiche dei fluidi di drenaggio dei cosiddetti “*gessi rossi*” sono molto differenti da quelle delle locali acque sotterranee sia per quanto riguarda i livelli di concentrazione che i rapporti quantitativi e il *pattern* di distribuzione di gran parte degli ioni maggiori; b) la sostanziale costanza del chimismo delle acque sotterranee prima e dopo lo stoccaggio dei “*gessi rossi*” nei due siti; c) i tenori in trizio delle acque sotterranee indicano un'origine da un circuito idrogeologico avente durata dell'ordine di almeno 40-50 anni.

BIBLIOGRAFIA

- Appelo C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. (2nd Edition), A.A. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands, pp. 672.
- AA.VV., 1971. *Giacimenti minerari*. In: *La Toscana Meridionale*. Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia, vol. spec. 27, 357-544.
- Barazzuoli P., Benini D., Cucini S., Menicori P., Salleolini M., 1999. *Applicazione di strumenti GIS per la ricostruzione delle geometrie del sistema idrogeologico della valle del F. Cornia (Prov. di Livorno)*. In: 6° Workshop G.I.A.S.T.. 14-16 settembre 1999.
- Barazzuoli et al, 2006. *Studio idrogeologico della pianura costiera di Follonica-Scarlino (Toscana meridionale)*. *Quaderni di Geologia Applicata*, 13. 19-34
- Barbieri M., Boschetti T., Petitta M., & Tallini M., 2005. *Stable isotope ($2H$, $18O$ and $87Sr / 86Sr$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy)*. *App. Geoch.* 20: 2063-2081.
- Belkhiri L., Boudoukha A., Mouni L., Baouz T., 2010. *Multivariate statistical characterization of groundwater quality in Ain Azel plain, Algeria,* " *African J. Environ Sci. and Techn.*, vol. 4, no. 8, pp. 526-534, August 2010.
- Bianchi A., Bonini L., Botti F., Doveri M., Lelli M., Manzella A., Molli G., Montagnani D., Pierotti L., Ungarelli C., Ungari A. & Vaselli L, 2010. *Multidisciplinary approach to the study of the relationships between shallow and deep circulation of geofluids*. *Proceedings World Geothermal Congress 2010 Bali, Indonesia, 25-29 April 2010*, pp. 7.
- Bencini A., Duchi V., Martini M., 1977. *Geochemistry of thermal springs of Tuscany*. *Chemical Geology*, 19, 229-252.
- Benvenuti M., Elter F.M., Pandeli E., Principi G., Sandrelli, F., 2001. *B. Colline Metallifere*. *Ofioliti*, 26, 361-370.
- Bianchi S. Avio M. Marchetti P., 1995. *Prima valutazione del chimismo delle acque della Pianura di Follonica e di Scarlino e dei rilievi contermini (Provincia di Grosseto)*. *Geologia Tecnica e Ambientale*.
- Bianchi S., Fanciulletti F., Masotti A., 1997. *Prima valutazione del chimismo delle acque delle Colline Metallifere. Comuni di Follonica, Massa M. Ma, Scarlino, Gavorrano, Monterotondo M.^{mo}, Montieri (provincia di Grosseto)*. *Geol. Tec. Ambientale*, 2, 45-62.
- Bianchi S.; Nocchi M.; Rigati R.; Salleolini M., 2006. *Studio idrogeologico della pianura costiera di Follonica-Scarlino (Toscana meridionale)*. *Quaderni di Geologia applicata*. p. 19 - 34 Vol. 13,
- Bianchi S., 2011. *Considerazioni idrogeochimiche sui piezometri e sulle sorgenti a monitoraggio delle accumuli di Montioni e del ripristino ambientale di Poggio Speranzona nel Comune di Follonica*. *Relazione inedita per la Huntsman Pigments Tioxide Europe S.r.l.*

- Bianchi S., 2015. *Geologia idrogeologia idrogeochimica e geochemica dell'area di Montioni (Comune di Follonica)*. Relazione inedita per la Huntsman Pigments Tioxide Europe S.r.l.
- Bianchini G., Pennisi M., Cioni R., Muti A., Cerbai N., Kloppmann W., 2005. *Hydrochemistry of the high-boron groundwaters of the Cornia aquifer (Tuscany, Italy)*. *Geothermics*, 34, 297–319.
- Boccaletti M., Coli M., 1983. *La tettonica della Toscana: assetto ed evoluzione*. *Memorie della Società Geologica Italiana*, 25, 51-62.
- Boschetti T., Venturelli G., Toscani L., Barbieri M. & Mucchino C., 2005. *The Bagni di Lucca thermal waters (Tuscany, Italy): an example of Ca-SO₄ waters with high Na/Cl and low Ca/SO₄ ratios*. *Journal of Hydrology*, 307: 270-293.
- Bossio A., Costantini A., Foresi L.M., Lazzarotto A., Mazzanti R., Mazzei R., Pascucci V., Salvatorini G., Sandrelli F., Terzuoli A., 1998. *Neogene-Quaternary sedimentary evolution in the western side of the Northern Apennines (Italy)*. *Memorie della Società Geologica Italiana*, 52, 513-525.
- Briz-Kishore BH, Murali G., 1989. *Factor analysis for revealing hydrochemical characteristics of a watershed*. *Environ Geol Water Sci* 19(1):3–9
- Brogi A, Lazzarotto A, Liotta D., Ranalli G., 2005. *Crustal structures in the geothermal areas of southern Tuscany (Italy): Insights from the CROP 18 deep seismic reflection lines*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 148, 60-80.
- Burgassi P.D., Decandia F.A., Lazzarotto A., 1983. *Elementi di stratigrafia e paleogeografia nelle Colline Metallifere (Toscana) dal Trias al Quaternario*. *Memorie della Società Geologica Italiana*, 25, 27-50.
- Buschmann J., Berg M., 2009. *Impact of sulfate reduction on the scale of arsenic contamination in groundwater of the Mekong, Bengal and Red River deltas*. *Applied Geochemistry*, 24, 1278–1286.
- Celati R., Grassi S., Calore, C. (1990). *Overflow thermal springs of Tuscany (Italy)*. *Journal of Hydrology*, 118, 191–207.
- Celati R., Grassi, S., D'Amore F., Marcolini L., 1991. *The low temperature hydrothermal system of Campiglia, Tuscany (Italy): a geochemical approach*. *Geothermics*, 20, 67–81.
- Costantini A., Lazzarotto A., Maccantelli M., Mazzanti R., Sandrelli F., Tavarnelli E., 1990. *Carta geologica della provincia di Livorno a sud del F. Cecina*. Amministrazione Provinciale di Livorno e Dipartimento di Scienze della Terra - Università di Siena.
- Costantini et Alii, 1993. *La Scienza della Terra nell'area della provincia di Livorno a Sud del Fiume Cecina*. Quaderni del Museo di Storia Naturale di Livorno. Vol. 13 Sup. 2.
- Costantini A., Elter F.M., Pandeli E., Pascucci V., Sandrelli F., Tognoni M., 1994. *Geology of the Boccheggiano and Serrabottini areas (Grosseto)*. *Memorie della Società Geologica Italiana*, 48, 73-78.
- Costantini A., Elter F.M., Pandeli E., Pascucci V., Sandrelli F., 2002. *Geologia dell'area di Boccheggiano e Serrabottini (Colline Metallifere, Toscana meridionale)*. *Bollettino della Società Geologica Italiana*, 121, 35–49.

- Costantini A., Lazzarotto A., Liotta D., Mazzanti R., Mazzei R., Salvatorini G.F., 2002. *Note Illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000, Foglio 306 – Massa Marittima*. Servizio Geologico d'Italia, 172 pp.
- Coquand M. - *Sur un filon antimonifere, les solfatares, les alunieres et les lagoni de la <toscane, et sur l'accroissement de temperature en profondeur*. – 1848. Bulletin de la Societe' Geologique de France Ed. Societe' Geologique de France
- Cortecchi G., Lombardi G., Reyes E., Turi B.- *Sulfur isotopic study of alunites from latium and Tuscany, central Italy*. 1981. Mineralium Deposita. Ed. Springer – Verlag, Berlino..Vol. 16 fascicolo 1 Pagg. 147 – 156.
- Craig H., 1961. *Isotopic variation in meteoric waters*. Science, 133, 1702-1703.
- Decandia, F.A., Lazzarotto, A., Liotta, D., 2001. *Structural features of southern Tuscany, Italy*. Ofioliti, 26, 287–300.
- Doveri, M.; Menichini, M.; Cerrina Feroni, A. 2013. *Stable water isotopes as fundamental tool in karst aquifer studies: Some results from isotopic applications in the Apuan Alps carbonatic complexes (NW Tuscany)*. Italian J. Eng. Geol. Environ. 1, 33–50.
- Doveri, M.; Nisi, B.; Cerrina Feroni, A.; Ellero, A.; Menichini, M.; Lelli, M.; Masetti, G.; Da Prato, S.; Principe, C.; Raco, B. *Geological, hydrodynamic and geochemical features of the volcanic aquifer of Mt. Amiata (Tuscany, central Italy): An overview*. Acta Vulcanol. 2011–2012, 23–24, 51–72.
- Doveri M., Mussi M., 2014. *Water isotopes as environmental tracers for conceptual understanding of groundwater flow: An application for fractured aquifer systems in the “Scansano-Magliano in Toscana” area (Southern Tuscany, Italy)*. Water, 6: 2255 - 2277.
- Doveri M., Menichini M., Cerrina Feroni A., 2013. *Stable water isotopes as fundamental tool in karst aquifer studies: some results from isotopic application in the Apuan Alps carbonatic complexes (NW Tuscany)*. Italian Journal of Engineering Geology and Environment,1: 25-42
- Doveri M.; Leone, G.; Mussi M.; Zanchetta G., 2005. *Composizione isotopica di acque ipogee nell'Antro del Corchia (Alpi Apuane, Toscana nord-occidentale)*. Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia Serie 2 18, 119–132.
- Dragon K., 2006. *Application of factor analysis to study contamination of a semi-confined aquifer (Wielkopolska buried valley aquifer, Poland)*. J Hydrol 331:272–279
- Elango L., Kannan R., 2007. Chapter 11. *Rock–water interaction and its control on chemical composition of groundwater*. Developments in Environmental Science, v. 5, 229–243.
- Epstein S. & Mayeda T., 1953. *Variation of 18O content of waters from natural sources*. Geochim. Cosmochim. Acta, 4: 213-224.
- Frondini F., 2008. *Geochemistry of regional aquifer systems hosted by carbonate-evaporite formations in Umbria and southern Tuscany (central Italy)*. Applied Geochemistry, 23, 2091–2104.

- Gat J.R.; Carmi I., 1970, *Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean area*. *J. Geophys. Res.* 75, 3039–3048.
- Giannini E., 1955. *Geologia dei Monti di Campiglia M.ma (Livorno)* Boll. Soc. Geol. It. Vol. 74 fasc. 2
- Lombardi G., 1977. *Alunite in Italy. Occurrence and genesis*. Proceedings of the 8th International Kaolin Symposium and Meeting on Alunite, Madrid-Rome, September 7-16.
- Longinelli A., Selmo E., 2003. *Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map*. *Journal of Hydrogeology*, 270, 75- 88.
- Grassi S., Amadori M., Pennisi M., Cortecchi G., 2014. *Identifying sources of B and As contamination in surface water and groundwater downstream of the Larderello geothermal – industrial area (Tuscany– Central Italy)*. *Journal of Hydrology*, 509, 66–82.
- Grassi S., Cortecchi G., 2005. *Hydrogeology and geochemistry of the multilayered confined aquifer of the Pisa plain (Tuscany – central Italy)*. *Applied Geochemistry*, 20, 41-54.
- Grassi S., Squarci P., 1993. *Idrotermalismo dei Monti di Campiglia M.^{ma} (Li) e delle aree limitrofe*. Supp. 2° Quad. Stor. Nat di Livorno, 13, 277–302.
- Grassi S et alii., 1990. *Nuove conoscenze sul sistema idrotermale di Campiglia Marittima (Livorno)*. Boll. Soc. Geol. It., 109, 693-706.
- Lockhart K.M., King, A.M., Harter, T., 2013. *Identifying sources of groundwater nitrate contamination in a large alluvial groundwater basin with highly diversified intensive agricultural production*. *Journal of Contaminant Hydrology*, 151, 140–154.
- Longinelli A., Selmo E., 2003. *Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map*. *Journal of Hydrology*, 270, 75-88.
- Lotti B.- *Sulla costituzione geologica della Comunità di Massa marittima. – 1874*. Regio Comitato Geologico d'Italia. Bollettino del Regio Comitato Geologico d'Italia. Vol. 5, Fasc. 9-10, pagg. 284 - 294.
- Lotti B.- *Il Giacimento alluminifero di Montioni. – 1910*. Memorie descrittive della Carta Geologica d'Italia. Vol. 3 Pagg. 466-467. Regio Ufficio Geologico d'Italia. Roma.
- Marfia A.M.; Krishnamurthy R.V.; Atekwana E.A.; Panton W.F., 2004. *Isotopic and geochemical evolution of ground and surface waters in a karst dominated geological setting: A case study from Belize, Central America*. *Appl. Geochem.* 19, 937–946.
- Mary A. I., Ramkumar T., Venkatraman S., 2010. “*Application of statistical analysis for the hydrogeochemistry of saline groundwater in Kodiakarai, Tamilnadu, India*,” *J. Coastal Research*, vol. 28, issue 1A, pp. 89-98.
- Minissale A., Evans, W.C., Magro G., Vaselli O., 1997. *Multiple source components in gas manifestations from north-central Italy*. *Chemical Geology*, 142, 175–192.

- Mondal N.C., Singh V.P., Singh V.S., Saxena, V.K., 2010. *Determining the interaction between groundwater and saline water through groundwater major ions chemistry*. Journal of Hydrology, 388, 100–111.
- Mussi M., Leone G., Nardi I., 1998. *Isotopic geochemistry of natural waters from the Alpi Apuane-Garfagnana area, Northern Tuscany, Italy*. Min. Petr. Acta, 51, 163-178.
- Mussi M. 2014 *Water Isotopes as Environmental Tracers for Conceptual Understanding of Groundwater Flow: An Application for Fractured Aquifer Systems in the “Scansano-Magliano in Toscana” Area (Southern Tuscany, Italy)*. Water 6, 2255-2277.
- Nadiri A. T., Moghaddam A. A., Tsai F. T-C., Fijani E., 2013. *Hydrogeochemical analysis for Tasuj plain aquifer, Iran*, J. Earth Syst. Sci. vol. 122, no. 4, pp. 1091–1105.
- Nisi B., Buccianti A., Raco, B., Battaglini R., 2015. *Analysis of complex regional databases and their support in the identification of background/baseline compositional facies in groundwater investigation: developments and application examples*. Journal of Geochemical Exploration, 164, 3-17.
- Panichi C., Gonfiantini R., 1978. *Environmental isotopes in geothermal studies*. Geothermics, 6, 143–161
- Pennisi M., Bianchini G., Muti A., Kloppmann W., Gonfiantini R., 2006. *Behaviour of boron and strontium isotopes in groundwater–aquifer interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy)*. Applied Geochemistry, 21, 1169–1183.
- Pennisi M., Gonfiantini R., Grassi S., Squarci P., 2006. *The utilization of boron and strontium isotopes for the assessment of boron contamination of the Cecina River alluvial aquifer (central-western Tuscany, Italy)*. Applied Geochemistry, 21, 643–655.
- Pokhrel D., Bhandari B.S., Viraraghavan T., 2009. *Arsenic contamination of groundwater in the Terai region of Nepal: An overview of health concerns and treatment options*. Environment International, 35, 157–161.
- Poli G., Manetti P e Tommasini S. 1991. *A petrological review on Miocen – Pliocene intrusive rocks from Southern Tuscany an Tyrrhenian Sea (Italy)*. Per. Min., 58(1989), 109-126.
- Peccerillo A., Donati C., 2003. *The Tuscan Magmatic Province*. Per. Mineral., 72, Special Issue: Miocene - Recent, 27-39.
- Protano G., Riccobono F., Sabatini G., 2000. *Does salt water intrusion constitute a mercury contamination risk for coastal fresh water aquifers?* Environmental Pollution, 110, 451-458.
- Riccobono F., 1993. *I giacimenti minerari*. In: Giusti, F. (Ed.) *La storia naturale della Toscana Meridionale*, Silvana Editoriale, Amilcare Pizzi Editore, Cinisello Balsamo (Milano), 107-139.
- Robins N.S., 2002. *Groundwater quality in Scotland: major ion chemistry of the key groundwater bodies*. Science of the Total Environment, 294, 41–56.
- Russo C., Bianchi S., Protano G., Salleolini M., 2016. *Geochemistry of groundwater in a sector of the Colline Metallifere mining district (Tuscany, Italy)*. Rendiconti della Società Geologica Italiana (Sottomesso per pubblicazione a Rendiconti della Società Geologica Italiana, 12 pp., 5 figg., 2 tabb)

- Ryan P.C., Kim J.J., Mango H., Hattori K., Thompson A., 2013. *Arsenic in a fractured slate aquifer system, New England, USA: Influence of bedrock geochemistry, groundwater flow paths, redox and ion exchange*. Applied Geochemistry, 39, 181–192.
- Sartini G. 2008. *Studio idrogeologico del Comune di Scarlino*, tesi di laurea inedita del corso di laurea specialistica in Geologia Applicata dell'università di Siena, relatore prof Massimo Salleolini.
- Tanelli G., 1983. *Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana*. Memorie della Società Geologica Italiana, 25, 91-10
- Tanelli G., 1977. *I giacimenti a skarn della Toscana*. Rend. Soc. Ita. Minerali Petrol. 33: 875-903.
- Tanelli G., Benvenuti M. 1998. *Guida ai minerali dell'Isola d'Elba e del Campigliese*. Ed. Il Libraio, 164, Portoferraio.
- Zuppi G.M., Fontes J.C., Leotolle R., 1974. *Isotopes du milieu et circulations d'eaux sulfurees dans le Latium*. Proc. Symp. Isot. Techn. in Groundwater Hydrology, I.A.E.A., Vienna.

Dati analitici

Sorgente/piezometro	Sample ID	Sampling Date	T (°C)	pH	EC	Eh	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4	Fe tot	Mn tot	B	Ti
Piezometro T3																	
T3	T3.1	01/07/2005		6,2	290		27,3	1,2	24,0	3,9	30,7	91,5	17,5	0,51	0,94		
T3	T3.2	25/01/2005		6,6	330		20,8	2,2	35,2	4,1	33,4	113,6	10,3	0,15	0,68		
T3	T3.3	26/09/2005		6,1	286		15,0	1,4	26,5	5,8	28,4	67,1	18,1	0,15	1,01		
T3	T3.4	23/12/2005		6,3	310		25,0	1,9	35,7	5,8	33,6	109,8	20,6	0,02	1,23		
T3	T3.5	13/03/2006		6,1	295		22,4	2,6	36,1	7,3	23,6	85,4	49,4	0,02	1,88		
T3	T3.6	28/06/2006		6,3			22,8	2,2	36,9	6,0	35,3	90,2	43,2	0,02	1,32		
T3	T3.7	28/06/2006		6,3	314		22,8	2,2	36,9	6,0	35,3	90,2	43,2	0,02	1,32		
T3	T3.8	09/10/2006		6,0	254		24,0	1,7	24,4	5,3	29,6	79,9	10,0	0,44	1,15		
T3	T3.9	10/01/2007		6,1	258		23,2	1,3	24,1	6,5	33,1	89,1	19,4	0,04	0,01		
T3	T3.10	04/12/2007		6,0	234		23,0	1,8	21,2	8,5	31,3	97,6	16,4	0,02	0,59		
T3	T3.11	06/07/2007		5,9	247		28,6	1,9	21,4	5,4	35,2	91,5	14,6	0,19	0,39		
T3	T3.12	01/10/2007		6,1	241		18,0	1,2	27,3	3,9	28,4	97,8	5,0	0,21	0,17		
T3	T3.13	01/07/2008		5,5	269		20,0	1,8	23,6	4,7	31,7	85,4	5,0	0,04	0,05		
T3	T3.14	04/07/2008		5,9	291		21,0	2,1	24,0	8,0	33,5	109,8	5,0	0,07	0,01		
T3	T3.15	07/04/2008		6,4	260		26,2	2,1	23,4	6,2	31,8	109,7	5,0	0,02	0,05		
T3	T3.16	15/09/2008		6,3	263		25,7	2,3	22,0	6,0	30,0	97,6	14,8	0,07	0,01		
T3	T3.17	20/04/2009		6,1	270		23,0	2,1	18,0	6,1	37,5	54,9	27,0	0,02	0,01		
T3	T3.18	17/07/2009		6,2	240		18,0	1,5	17,6	7,2	31,7	67,1	10,9	0,02	0,01		
T3	T3.19	09/01/2009		6,1	244		28,6	1,5	21,2	3,6	33,7	85,4	10,4	0,02	0,04		
T3	T3.20	14/10/2009		5,9	272		21,0	1,8	20,8	5,3	33,5	73,2	12,8	0,18	0,04		
T3	T3.21	28/01/2010		6,2	252	40	26,0	1,9	20,0	4,5	36,5	73,2	12,4	0,02	0,01		
T3	T3.23	30/08/2010		6,3	224	255	22,0	5,3	16,4	3,4	39,0	42,7	14,0	0,11	0,01		
T3	T3.24	04/11/2010		6,3	227	184	20,0	5,2	17,2	6,6	27,9	73,2	16,0	0,02	0,01		
T3	T3.25	06/04/2011	16,1	5,9	200	149	25,0	2,2	10,2	6,6	24,5	62,8	22,0	0,10	0,01		

T3	T3.26	22/06/2011	15,0	6,5	240	228	28,0	2,9	18,1	5,1	31,1	73,2	24,0	0,60	0,01		
T3	T3.27	21/10/2011	16,0	7,6	224	160	28,0	1,5	18,6	6,4	31,6	79,3	25,0	0,02	0,01		
T3	T3.28	24/02/2012	15,9	6,2	227	159	18,2	2,1	30,5	6,8	30,1	97,6	25,5	0,02	0,07		122
T3	T3.29	20/04/2012		6,4	249	372	18,8	2,0	20,8	6,6	28,4	73,2	24,5	0,02	0,01		118
T3	T3.30	29/10/2012	15,4	6,3	242	144	21,5	3,0	16,8	7,0	31,9	85,4	5,0	0,02	0,01		71
T3	T3.31	30/01/2013	15,8	6,4	284	91	20,0	3,2	17,8	9,6	33,2	79,3	5,0	0,02	0,01		156
T3	T3.32	19/04/2013	16,9	6,2	259	146	24,0	2,1	15,6	4,6	30,1	73,2	5,0	0,03	0,01		190
T3	T3.33	12/07/2013	17,4	6,2	335	57	25,0	2,1	36,1	6,1	31,5	134,2	5,0	0,02	0,01	0,05	162
T3	T3.34	28/10/2013	17,0	6,2	281	86	25,0	2,5	26,1	7,3	29,7	109,8	5,0	0,02	0,01	0,01	202
T3	T3.35	31/01/2014	13,5	5,5	225		26,0	2,7	14,0	4,1	29,7	61,0	5,0	0,11	0,01	0,10	198
T3	T3.36	13/06/2014	19,0	7,4	231	164	15,9	1,4	18,5	5,0	25,7	67,1	13,2	0,02	0,01	0,04	1,4*
T3	T3.37	03/08/2014	19,0	7,4	237	130	16,4	0,2	15,6	5,3	27,2	79,3	13,6	0,01	0,01	0,05	1,1*
T3	T3.38	21/01/2015	15,2	5,7	327		23,0	5,1	34,1	7,7	35,4	140,3	5,0	0,02	0,01	0,08	
	T3.39	22/06/2015	24,4	377		23	17	1,8	37,3	13,9	28,4	119,4	32				
Sorgente Baciocca																	
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.1	12/02/1996		7,5	2920		47,0	4,7	630	122	65,0	305	1800	0,02	0,01		
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.2	30/11/2001		7,4	2660		19,5	3,5	711	83		372	1806	0,05	0,13	4,86	
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.3	17/07/2009		7,0	3100		61,0	5,9	665	131	68,7	359	1860	0,09	0,41	0,51	
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.4	28/01/2010		6,7	3040		54,0	6,3	657	131	68,7	360	1820	0,02	0,29	0,72	
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.5	17/05/2010		6,3	2600		65,0	4,8	537	105	59,6	352	1556	0,18	0,45	0,47	
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.6	30/08/2010		7,1	3130	-212	21,0	4,0	649	117	63,8	262	1900	0,05	0,61	0,76	
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.7	11/04/2010	20,8	6,9	3150	-234	22,0	5,2	647	112	69,7	329	1920	0,02	0,39	0,70	
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.8	02/07/2011	19,7	7,0	3140	-200	27,0	4,1	619	154	66,3	277	1808	0,02	0,47	0,50	
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.9	04/06/2011	24,6	6,8	3050	-192	47,0	4,2	544	190	66,5	358	1790	0,09	0,53	0,70	
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.10	22/06/2011	25,3	6,8	3240	-248	42,5	8,4	605	153	78,5	372	1600	0,10	0,51	0,43	
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.11	21/10/2011	21,9	6,8	3260	-216	51,0	4,9	657	148	71,9	342	1920	0,05	0,61	0,44	
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.12	24/02/2012	19,7	6,8	3111	-215	50,0	4,9	669	131	70,9	329	1910	0,02	0,30	0,71	2522
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.13	20/04/2012	19,7	6,7	3140	-303	51,5	4,3	629	153	69,1	336	1884	0,02	0,39	0,72	2320
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.14	22/06/2012	25,4	7,1	3120	-238	79,0	12,0	654	128	70,9	305	1960	0,07	0,39	0,39	1540

Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.15	29/10/2012	19,2	6,6	3130	-277	56,0	5,3	637	131	70,9	256	1960	0,02	0,36	0,40	2128
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.16	30/01/2013	19,3	6,8	3030	-212	49,0	5,4	603	103	62,9	275	1964	10,00	0,36	1,08	2490
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.17	19/04/2013	20,0	7,0	3160	-245	53,0	4,3	653	109	63,8	281	1720	0,06	0,40	1,02	2325
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.18	12/07/2013	24,5	7,2	3170	-267	64,0	5,7	651	112	69,9	366	1750	0,02	0,28	0,85	2498
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.19	28/10/2013	23,4	6,8	3120	-186	45,0	5,7	671	113	70,0	336	1730	0,09	0,26	0,82	2125
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.20	31/01/2014	20,0	6,6	3120	-212	74,0	5,0	653	129	70,0	342	1940	0,05	0,30	0,90	1980
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.21	13/06/2014	26,0	7,2	3000	-270	50,8	4,1	677	104	63,5	342	1788	0,07	0,52	0,96	1,9*
Sorgente Baciocca	Tr. Baciocca.22	03/08/2014	25,9	7,2	3000	-150	39,8	5,0	574	121	64,8	354	1868	0,05	0,56	1,05	1,5*
Piezometro P4																	
P4	p4.1	30/11/2001		6,96	2740		70,0	5,9	661	85	99,7	390	1794	29,03	0,22	5,43	
P4	p4.2	17/03/2003		6,88	2970		45,8	7,2	645	119	62,0	366	1760	0,02	0,59		
P4	p4.3	05/12/2003		7,03	2840		51,5	6,7	661	100	93,9	189	1734	2,01	2,05		
P4	p4.4	16/06/2003		7,03	2930		40,0	6,0	641	122	67,5	372	1770	1,11	1,36		
P4	p4.5	23/12/2003		7,60	2440		68,0	6,5	688	110	60,0	323	1773	0,02	1,96		
P4	p4.6	28/06/2004		6,99	2980		45,6	4,2	609	60	66,7	275	1471	0,45	1,40		
P4	p4.7	09/03/2004		7,28	3050		56,9	5,4	673	88	69,3		1727	0,56	1,87		
P4	p4.8	20/09/2004		7,01	3060		46,9	6,9	611	104	73,1	275	1770	1,11	1,93		
P4	p4.9	31/12/2004		6,94	3150		62,4	7,2	703	90	94,4	263	1905	2,74	2,26		
P4	p4.10	01/07/2005		7,19	3030		59,3	3,4	603	132	68,8	300	1727	18,85	2,27		
P4	p4.11	26/09/2005		6,72	3150		50,0	5,4	685	73	67,4	336	1692	3,30	2,30		
P4	p4.12	23/12/2005		6,33	3140		52,0	6,0	701	83	70,6	339	1710	1,37	1,74		
P4	p4.13	28/06/2006		7,02	3080		56,9	7,3	657	103	63,6	355	1704	8,01	1,46		
P4	p4.14	09/10/2006		6,93	3030		47,2	6,0	683	106	102,7	390	1678	3,70	1,56		
P4	p4.15	01/10/2007		6,97	3120		47,0	4,5	713	90	62,6	400	1659	0,66	2,08		
P4	p4.16	04/12/2007		7,00	3170		55,0	5,7	651	129	68,6	403	1710	4,85	1,36		
P4	p4.17	07/06/2007		6,75	3030		44,6	6,1	633	110	66,9	403	1580	4,83	1,19		
P4	p4.18	10/01/2007		6,83	3120		62,0	5,5	671	122	67,5	390	1767	1,68	0,01		
P4	p4.19	07/01/2008		6,76	3030		55,2	5,8	642	98	65,2	378	1660	1,02	2,29		
P4	p4.20	04/07/2008		7,04	2960		61,4	6,3	619	74	61,4	348	1560	0,34	2,41		

P4	p4.21	07/04/2008		7,27	2730		49,0	3,8	603	83	69,3	382	1430	0,18	2,33		
P4	p4.22	15/09/2008		6,74	3030		53,0	3,7	636	93	67,4	342	1600	0,46	2,10		
P4	p4.23	09/01/2009		7,04	3090		69,0	4,4	661	117	96,3	366	1818	3,21	0,01		
P4	p4.24	14/10/2009		6,84	3100		52,0	5,0	647	126	70,5	354	1820	0,60	1,97		
P4	p4.25	28/01/2010		6,93	2980	-200	66,0	4,8	651	124	72,2	360	1800	0,81	2,35		
P4	p4.26	17/05/2010		7,44	2934		58,5	6,8	587	130	68,8	232	1780	0,15	2,18		
P4	p4.27	30/08/2010	20,0	7,12	3080	-212	50,0	14,0	596	164	74,5	317	1790	0,08	2,49		
P4	p4.28	11/04/2010		6,81	3100	-314	55,0	16,0	515	203	62,7	348	1794	0,15	1,30		
P4	p4.29	07/02/2011	13,0	6,86	3150	-204	58,0	8,5	617	136	68,0	339	1840	0,36	2,31		
P4	p4.30	04/06/2011	13,3	6,70	3120	-190	52,0	4,1	582	129	55,8	348	1750	0,24	1,94	0,71	
P4	p4.31	26/06/2011	18,0	6,70	3280	-280	42,0	10,0	589	153	74,8	366	1780	0,44	1,93	0,49	
P4	p4.32	21/10/2011	15,0	7,10	3120	-357	48,0	6,8	621	134	66,7	366	1678	0,13	1,95	0,49	
P4	p4.33	24/02/2012	6,6	6,82	3110	-250	48,0	4,8	624	141	67,3	348	1686	0,38	1,20	0,83	2555
P4	p4.34	20/04/2012	16,6	7,47	2650	-225	36,0	4,4	622	140	63,8	348	1682	0,02	0,97	0,83	2139
P4	p4.35	22/06/2012	16,6	7,43	3280	-275	70,0	15,0	649	225	63,9	348	1900	0,33	1,74	0,53	1431
P4	p4.36	29/10/2012	14,2	6,70	3060	-274	68,0	4,7	621	101	67,3	299	1810	0,25	1,23	0,54	1829
P4	p4.37	30/01/2013	10,2	6,79	3230	-248	64,0	6,4	635	86	61,2	305	1830	0,39	1,33	1,15	2022
P4	p4.38	19/04/2013	13,1	6,89	3300	-313	49,5	5,8	657	117	85,1	256	2010	0,45	1,15	1,04	2022
P4	p4.39	12/07/2013	17,7	6,71	3050	-243	61,0	5,7	587	130	59,4	378	1850	0,15	0,59	0,96	200,3*
P4	p4.40	28/10/2013	17,3	6,90	3110	-248	59,0	7,1	651	114	63,0	397	1910	3280*	2,16	0,91	1985
P4	p4.41	31/01/2014	11,5	6,53	3240	-240	70,0	5,3	633	119	76,8	311	1702	0,18	1,39	0,99	1893
P4	p4.42	13/06/2014	20,0	7,30	3130	-286	48,7	7,0	656	102	62,4	281	1801	55,94	1,74	0,78	20,6*
P4	p4.43	03/08/2014	23,0	7,00	2900	-160	36,1	0,5	577	122	61,6	323	1848	0,08	2,31	1,02	1,3*
Piezometro T2																	
T2	a1	20/09/2004		8,20	660		100	2,3	39,0	14,0	128	220	26,0	0,06	1,10	0,51	
T2	a2	01/07/2005		7,35	822		101	3,7	49,5	18,8	121	268	15,3	0,84	0,81		
T2	a3	25/01/2005		7,03	847		104	3,2	40,9	20,2	123	239	40,0	0,10	0,73		
T2	a4	26/09/2005		6,80	831		87	1,8	52,1	10,2	135	189	18,7	0,35	0,65		
T2	a5	23/12/2005		7,25	965		98	2,2	78,2	14,8	175	232	23,9	0,32	0,38		

T2	a6	13/03/2006		7,11	995		108	7,1	108,0	15,6	170	214	64,6	0,02	0,37		
T2	a7	28/06/2006		7,02	883		97	3,5	82,6	9,2	140	259	64,2	0,04	0,37		
T2	a8	09/10/2006		6,45	708		89	6,2	52,9	13,1	111	220	27,0	0,35	0,81		
T2	a9	10/01/2007		7,05	704		83	8,2	45,0	8,9	96	207	39,8	0,81	0,51		
T2	a10	04/12/2007		6,58	772		61	3,1	61,3	10,8	31	226	26,5	0,02	0,59		
T2	a11	06/07/2007		6,93	851		99	2,6	52,1	11,2	137	227	22,2	0,07	0,52		
T2	a12	01/10/2007		6,79	913		80	2,9	60,9	12,6	117	232	22,4	0,51	0,67		
T2	a13	01/07/2008		6,92	733		84	3,1	51,7	8,9	104	226	18,2	0,23	0,48		
T2	a14	04/07/2008		6,93	840		95	3,7	52,2	14,6	127	238	18,2	0,26	0,74		
T2	a15	07/04/2008		7,21	801		76	2,1	74,7	12,0	126	268	16,2	0,32	0,68		
T2	a16	15/09/2008		6,80	877		78	2,4	58,7	15,8	124	232	18,2	0,10	0,46		
T2	a17	20/04/2009		6,85	1483		120	5,9	106,2	29,2	327	146	66,0	21,60	2,24		
T2	a18	27/05/2009		6,49	963		101	4,0	70,5	24,2	184	223	54,7	0,02	1,08		
T2	a19	17/07/2009		7,18	929		100	8,5	66,1	18,2	150	256	35,2	0,02	1,01		
T2	a20	09/01/2009		6,17	1294		102	3,6	114,2	27,5	264	134	151,0	1,17	3,42		
T2	a21	14/10/2009		6,70	843		104	3,8	58,5	9,4	141	226	32,4	3,63	0,96		
T2	a22	28/01/2010		6,04	1172		114	4,2	82,2	11,5	204	232	35,1	0,97	2,65		
T2	a23	17/05/2010		6,53	1491		121	6,3	120,2	49,8	298	137	158,0	4,11	1,88		
T2	a24	30/08/2010		6,89	985		98	2,3	56,9	20,4	139	229	47,0	30,60	1,37		
T2	a25	09/10/2010		6,89	886		102	4,0	56,0	22,4	149	214	47,0	2,70	0,88		
T2	a26	04/11/2010		7,10	814		90	3,5	58,9	13,4	112	232	44,0	6,30	0,85		
T2	a27	07/02/2011		6,50	1330		99	5,7	83,4	34,3	223	147	149,0	0,39	1,74		
T2	a28	06/04/2011		6,90	1383		100	4,5	99,4	49,1	252	207	129,2	0,17	0,10		
T2	a29	22/06/2011		7,10	885		72	8,6	55,7	16,1	147	165	40,0	10,50	2,10		
T2	a30	21/10/2011		6,92	930		98	11,0	54,9	15,3	142	238	45,0	9,50	0,76		
T2	a31	24/02/2012		6,75	820		99	3,7	53,7	16,0	133	220	42,5	26,70	1,39	0,34	195
T2	a32	20/04/2012		7,09	840		105	3,1	53,3	15,5	138	220	43,0	0,51	0,25	0,31	188
T2	a33	22/06/2012		7,65	832		98		44,0	17,0	128	214	39,0	0,40	0,23	0,54	191
T2	a34	29/10/2012		7,12	835		81	4,4	50,5	15,6	128	207	38,6	0,45	0,14	0,55	173

T2	a35	30/01/2013		6,97	997		102	5,0	62,1	26,7	147	214	103,0	0,02	0,37	0,59	206
T2	a36	19/04/2013		5,56	1664		100	5,2	120,2	48,6	319	49	278,0	20,90	1,34	0,27	221
T2	a37	12/07/2013		6,80	821		96	3,7	62,1	17,0	131	240	34,7	0,04	0,33	0,53	200
T2	a38	28/10/2013		6,90	733		81	3,6	52,9	16,6	105	207	36,7	1,52	1,08	0,50	226
T2	a39	31/01/2014		6,21	1630		130	7,0	150,3	62,6	269	177	315,0	0,02	0,64	0,32	232
T2	a40	13/06/2014		7,10	877		89	2,7	62,8	16,3	140	220	57,3	1,46	0,63	0,64	240
T2	a41	03/08/2014		7,20	953		99	0,3	50,9	17,9	149	238	63,1	0,06	0,24	0,76	
T2	a42	21/01/2015		6,70	2010		190	5,3	128,3	71,0	345	262	252,0				
		22/06/2015		15,7	921	7,4	25	114	3,2	30,5	46,2	156	270	30			
Sorgente Cava																	
Sorgente Cava	Sg. Cava1	30/01/2013	7,1	7,8	1098		30,0	3,3	166	36,4	52,4	305	323	0,02	0,01	2,06	595
Sorgente Cava	Sg. Cava2	13/06/2014	25,0	7,4	1171		31,3	2,0	196	23,3	49,7	330	298	0,05	0,20	2,08	1,6*
Sorgente Cava	Sg. Cava3	12/02/1996		7,7	1056		33,0	2,2	179	23,9	53,0	293	287	0,02	0,01		
Sorgente Cava	Sg. Cava4	30/11/2001		7,6	916		39,0	2,1	190	16,2	61,2	287	291	0,10	0,10	9,14	
Sorgente Cava	Sg. Cava5	20/12/2002		8,0	1144		39,2	2,6	176	21,9	62,0	286	286	0,06	0,03		
Sorgente Cava	Sg. Cava6	17/03/2003		7,7	1100		32,5	4,3	180	21,9	48,6	305	284	0,06	0,03		
Sorgente Cava	Sg. Cava7	05/12/2003		7,4	1280		31,2	2,7	212	7,3	47,0	293	309	0,02	0,07		
Sorgente Cava	Sg. Cava8	22/09/2003		7,5	1290		35,8	2,5	187	6,3	48,9	293	284	0,02	0,04		
Sorgente Cava	Sg. Cava9	11/06/2003		7,5	1156		38,0	2,2	182	22,0	48,6	305	284	0,35	0,18		
Sorgente Cava	Sg. Cava10	23/12/2003		7,8	918		39,0	1,7	190	19,0	44,8	299	243	0,05	0,15		
Sorgente Cava	Sg. Cava11	28/06/2004		7,7	1191		29,6	3,3	196	13,1	50,0	317	291	0,02	0,01		
Sorgente Cava	Sg. Cava12	09/03/2004		7,9	1260		37,7	2,5	188	11,7	53,7	268	318	0,02	0,01		
Sorgente Cava	Sg. Cava13	20/09/2004		7,4	1116		30,5	3,6	187	18,5		458	280	0,02	3,28		
Sorgente Cava	Sg. Cava14	31/12/2004		7,2	1112		35,6	2,8	176	29,3	53,8	262	309	0,02	0,05		
Sorgente Cava	Sg. Cava15	01/07/2005		7,4	1198		38,2	3,0	183	15,6	53,4	306	319	0,06	0,03		
Sorgente Cava	Sg. Cava16	26/09/2005		6,8	1062		32,0	2,5	172	25,5	52,5	342	222	0,17	0,93		
Sorgente Cava	Sg. Cava17	23/12/2005		7,3	1186		45,0	3,3	201	24,5	70,6	369	298	0,02	0,28		
Sorgente Cava	Sg. Cava18	13/03/2006		7,5	1106		36,4	3,1	182	5,8	54,7	201	299	0,02	0,16		
Sorgente Cava	Sg. Cava19	28/06/2006		7,1	1195		50,7	4,2	192	20,7	54,7	325	324	0,02	0,35		

Sorgente Cava	Sg. Cava20	10/09/2006		6,9	1159		36,8	2,9	184	19,2		123	364	0,02	0,89		
Sorgente Cava	Sg. Cava21	01/10/2007		7,3	1054		41,0	2,2	185	19,4	50,5	309	321	0,04	0,28		
Sorgente Cava	Sg. Cava22	04/12/2007		6,9	1106		38,1	2,4	170	26,7	55,7	287	283	0,02	0,01		
Sorgente Cava	Sg. Cava23	06/07/2007		7,0	1092		32,6	2,8	187	18,5	58,1	336	236	0,12	0,7		
Sorgente Cava	Sg. Cava24	10/01/2007		6,6	1122		37,0	2,3	192	25,3	53,7	287	320	0,21	0,24		
Sorgente Cava	Sg. Cava25	01/07/2008		6,8	1058		39,6	2,2	186	19,4	53,6	339	260	0,02	0,25		
Sorgente Cava	Sg. Cava26	04/07/2008		7,2	1142		46,9	3,1	169	23,3	56,4	317	278	0,06	0,01		
Sorgente Cava	Sg. Cava27	07/04/2008		7,5	1102		41,7	3,4	154	32,8	52,5	369	232	0,02	1,41		
Sorgente Cava	Sg. Cava28	15/09/2008		6,8	1050		40,9	3,5	173	25,0	54,3	372	234	0,10	1,20		
Sorgente Cava	Sg. Cava29	20/04/2009		7,3	1152			2,6	166	19,4	58,1	323	290	0,16	0,66		
Sorgente Cava	Sg. Cava30	17/07/2009		7,3	1112		60,0	3,0	170	5,8	79,3	268	242	0,06	1,09		
Sorgente Cava	Sg. Cava31	09/01/2009		7,3	1050		51,9	4,0	166	17,7	54,3	342	238	0,02	0,18		
Sorgente Cava	Sg. Cava32	14/10/2009		7,0	1163		40,0	2,9	172	25,5	61,7	317	278	0,42	1,49		
Sorgente Cava	Sg. Cava33	28/01/2010		7,2	1136		40,0	3,0	169	25,4	58,1	305	222	0,02	0,24		
Sorgente Cava	Sg. Cava34	17/05/2010		7,6	995		47,0	2,2	155	17,9	50,0	356	270	0,04	2,04		
Sorgente Cava	Sg. Cava35	30/08/2010		7,4	1082		44,0	2,2	177	18,0	56,7	271	284	0,18	3,75		
Sorgente Cava	Sg. Cava36	11/04/2010		7,2	1114		38,0	1,8	162	47,4	62,8	354	278	0,04	0,22		
Sorgente Cava	Sg. Cava37	02/07/2011		8,0	1160		34,4	2,3	177	25,0	55,8	299	302	0,02	0,17		
Sorgente Cava	Sg. Cava38	04/06/2011	17,3	7,5			36,0	2,5	184	25,3	52,5	308	286	0,05	0,24	1,67	
Sorgente Cava	Sg. Cava39	26/06/2011	22,8	7,6	1111		34,0	6,3	137	34,5	57,7	214	288	0,09	0,11	1,44	
Sorgente Cava	Sg. Cava40	14/11/2011	17,4	7,3	1115		35,0	2,2	202	31,1	46,1	330	358	0,08	0,34	1,43	
Sorgente Cava	Sg. Cava41	24/02/2012	16,3	6,9	1015		34,5		186	22,4	59,7	305	293	0,02	0,01	1,66	632
Sorgente Cava	Sg. Cava42	20/04/2012		7,5	1128		40,5	4,2	176	23,1	53,2	281	302	0,02	0,01	1,65	620
Sorgente Cava	Sg. Cava43	22/06/2012	23,9	7,6	1131		44,0		178	30,1	63,8	281	320	0,02	0,37	1,54	
Sorgente Cava	Sg. Cava44	29/10/2012	15,4	7,4	1107		37,5	2,4	162	24,3	56,7	256	318	0,02	0,03	1,57	521
Sorgente Cava	Sg. Cava45	19/04/2013	18,0	7,5	1153		38,0	2,1	176	21,9	53,2	317	270	0,09	0,01	1,95	660
Sorgente Cava	Sg. Cava46	12/07/2013	22,9	7,5	1156		44,0	2,8	134	51,1	55,9	299	262	0,14	0,01	1,59	583
Sorgente Cava	Sg. Cava47	28/10/2013	20,3	7,3	1173		39,0	3,3	136	38,9	45,5	329	275	0,02	0,25	1,69	652
Sorgente Cava	Sg. Cava48	31/01/2014	13,0	7,0	1128		43,0	2,8	188	24,3	52,5	293	318	0,03	0,01	2,03	701

Sorgente Cava	Sg. Cava49	03/08/2014	23,7	7,0	999		28,8	0,2	142	21,1	46,2	299	261	0,01	0,04	2,03	
Sorgenti di Montioni																	
F.te Montioni alta				5,80	210		14,0	3,2	8,0	3,9	16,0	38,4	12,0	0,94	0,07		
F.te Montioni alta		12/02/1996			188		18,0	1,5	7,9	3,1	30,0	25,0	15,5				
F.te Montioni alta		31/01/2014		6,30	150		22,0	2,3	18,6	2,8	24,5	74,4	13,0	0,93	0,02		
F.te Montioni bassa				6,86	188		23,0	3,3	13,2	3,3	21,0	70,2	5,0	0,59	0,05	0,08	
F.te Montioni bassa		12/02/1996			360		26,0	2,0	26,0	6,4	42,0	55,0	55,8				
F.te Montioni bassa		17/07/2009		7,70	179		26,0	1,0	27,0	8,0	53,0	49,0	50,0				
F.te Montioni bassa		17/05/2010		6,97	281		26,0	2,5	26,5	4,6	24,5	103,7	20,0	0,36		0,13	
F.te Montioni bassa		31/01/2014		6,42	360		28,0	1,7	28,1	7,3	49,3	67,1	38,1				
Fonte di Montioni		28/01/2010		6,61	436		32,0	1,8	28,9	9,6	52,9	85,4	36,0				
Montioni alta		17/05/2010		6,22	216		49,0	2,0	14,0	4,0	43,0	45,0	17,0	0,02	0,01		
Fonte di Montioni		12/10/1988		6,50	410		30,0	1,0	27,0	8,0	53,0	49,0	50,0				

Allegato 2: Statistica descrittiva dei valori dei parametri chimico-fisici e delle concentrazioni degli ioni maggiori e di elementi in traccia nei campioni di acqua sotterranea

Tab. 6.1. Statistica descrittiva dei valori dei parametri chimico-fisici e delle concentrazioni degli ioni maggiori e di elementi in traccia nei campioni di acqua sotterranea prelevati nel piezometro T3.

		T (°C)	pH	EC (μ S/cm)	Eh (mV)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Cl (mg/L)	HCO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	B (mg/L)	Ti (μ g/L)
Piezometro T3	n	12	37	36	15	37	37	37	37	37	37	37	37	37	6	8
	min	13,5	5,5	200	40	15,0	0,2	10,2	3,4	23,6	42,7	5,0	0,01	0,01	0,01	71
	max	19,0	7,6	335	372	28,6	5,3	36,9	9,6	39,0	140,3	49,4	0,60	1,88	0,10	202
	media	16,4	6,2	262	158	22,7	2,2	23,4	5,9	31,5	86,3	15,8	0,09	0,30	0,05	152
	mediana	16,1	6,2	256	149	23,0	2,1	21,4	6,0	31,6	85,4	13,6	0,02	0,01	0,05	159
	dev standard	1,6	0,4	33	83	3,6	1,1	7,3	1,4	3,4	20,5	11,3	0,14	0,51	0,03	46
	CV	0,10	0,07	0,13	0,52	0,16	0,48	0,31	0,24	0,11	0,24	0,72	1,59	1,70	0,57	0,30
	25°	15,7	6,1	239	111	20,0	1,7	18,0	5,0	29,7	73,2	5,0	0,02	0,01	0,04	121
	75°	17,1	6,3	285	174	25,0	2,3	26,5	6,6	33,5	97,6	20,6	0,11	0,39	0,07	192
	Diff. Interq	1,4	0,2	45	64	5,0	0,6	8,5	1,6	3,8	24,4	15,6	0,10	0,38	0,03	71
	limite inf outlier	13,6	5,7	171	15	12,5	0,8	5,3	2,6	24,0	36,6	-18,4	-0,13	-0,56	0,00	15
	limite sup outlier	19,2	6,7	352	269	32,5	3,2	39,3	9,0	39,2	134,2	44,0	0,25	0,96	0,11	298

Tab. 6.2. Statistica descrittiva dei valori dei parametri chimico-fisici e delle concentrazioni degli ioni maggiori e di elementi in traccia nei campioni di acqua sotterranea prelevati dalla sorgente Biacocca.

		T (°C)	pH	EC	Eh	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4	Fe	Mn	B	Ti
S. Biacocca	n	16	22	22	17	22	22	22	22	21	22	22	22	22	21	9
	min	19,2	6,3	2600	-303	19,5	3,5	537	83	59,6	256	1556	0,02	0,01	0,39	1540
	max	26,0	7,5	3260	-150	79,0	12,0	711	190	78,5	372	1964	10,00	0,61	4,86	2522
	media	22,2	6,9	3063	-228	48,6	5,4	636	126	67,9	328	1830	0,51	0,39	0,90	2214
	mediana	21,4	6,9	3120	-216	50,4	5,0	650	125	68,7	339	1840	0,05	0,39	0,72	2320
	dev standard	2,7	0,3	160	38	15,8	1,8	42	23	4,1	37	111	2,12	0,15	0,93	316
	CV	0,12	0,04	0,05	-0,17	0,33	0,34	0,07	0,18	0,06	0,11	0,06	4,20	0,38	1,03	0,14
	25°	19,7	6,8	3033	-248	43,1	4,3	622	112	64,8	305	1789	0,02	0,30	0,50	2125
	75°	24,8	7,1	3140	-212	55,5	5,6	657	131	70,0	357	1918	0,09	0,50	0,90	2490
	Diff. Interq	5,1	0,3	108	36	12,4	1,3	35	19	5,2	52	129	0,07	0,20	0,40	365
	limite inf outlier	12,1	6,3	2871	-302	24,6	2,3	569	83	57,0	227	1596	-0,09	0,00	-0,09	1578
	limite sup outlier	32,4	7,6	3301	-158	74,1	7,6	710	160	77,8	435	2111	0,19	0,80	1,49	3038

Tab. 6.3. Statistica descrittiva dei valori dei parametri chimico-fisici e delle concentrazioni degli ioni maggiori e di elementi in traccia nei campioni di acqua sotterranea prelevati nel piezometro P4.

		T (°C)	pH	EC	Eh	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4	Fe	Mn	B	Ti
Piezometro P4	n	16	43	43	18	43	43	43	43	43	42	43	42	43	15	8
	min	6,6	6,3	2440	-357	36,0	0,5	515	60	55,8	189	1430	0,02	0,01	0,49	1431
	max	23,0	7,6	3300	-160	70,0	16,0	713	225	102,7	403	2010	55,94	2,49	5,43	2555
	media	15,4	7,0	3042	-251	54,4	6,3	637	116	70,5	338	1746	3,59	1,65	1,11	1985
	mediana	15,8	6,9	3080	-248	53,0	5,9	641	117	67,4	348	1767	0,46	1,87	0,83	2004
	dev standard	4,1	0,3	168	49	9,2	2,8	39	31	11,2	49	111	9,82	0,65	1,21	314
	CV	0,27	0,04	0,06	-0,20	0,17	0,45	0,06	0,27	0,16	0,14	0,06	2,74	0,40	1,09	0,16
	25°	13,1	6,8	2980	-279	48,0	4,8	614	95	63,3	313	1689	0,20	1,31	0,62	1877
	75°	17,8	7,0	3125	-215	61,2	6,9	659	130	71,4	371	1806	1,93	2,17	1,00	2051
	Diff. Interq	4,7	0,2	145	64	13,2	2,1	45	34	8,1	58	116	1,73	0,86	0,38	174
	limite inf outlier	6,0	6,4	2763	-374	28,2	1,7	546	44	51,2	226	1515	-2,40	0,03	0,06	1616
	limite sup outlier	24,8	7,4	3343	-120	81,0	9,9	727	181	83,6	458	1980	4,53	3,46	1,57	2313

Tab. 6.4. Statistica descrittiva dei valori dei parametri chimico-fisici e delle concentrazioni degli ioni maggiori e di elementi in traccia nei campioni di acqua sotterranea prelevati nel piezometro T2.

		T (°C)	pH	EC	Eh	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4	Fe	Mn	B	Ti
Piezometro T2	<i>n</i>	42	42			42	41	42	42	42	42	42	41	41	12	10
	<i>min</i>	5,56	660			61	0,3	39,0	8,9	31	49	15,3	0,02	0,10	0,27	173
	<i>max</i>	8,20	2010			190	11,0	150,3	71,0	345	268	315,0	30,60	3,42	0,76	240
	<i>media</i>	6,87	991			98	4,3	69,9	21,2	163	213	66,6	3,61	0,92	0,49	207
	<i>mediana</i>	6,91	880			99	3,7	58,8	16,1	139	222	40,0	0,39	0,73	0,52	203
	<i>dev standard</i>	0,43	298			20	2,2	26,7	14,5	69	42	70,7	7,59	0,71	0,15	22
	<i>CV</i>	0,06	0,30			0,20	0,50	0,38	0,68	0,42	0,20	1,06	2,10	0,78	0,31	0,11
	<i>25°</i>	6,71	824			89	3,1	52,4	13,2	126	207	26,6	0,07	0,46	0,33	192
	<i>75°</i>	7,10	993			102	5,3	81,2	21,9	173	232	63,9	1,52	1,08	0,56	225
	<i>Diff. Interq</i>	0,39	168			13	2,2	28,8	8,7	48	25	37,3	1,45	0,62	0,23	33
	<i>limite inf outlier</i>	6,13	572			70	-0,2	9,1	0,1	54	171	-29,3	-2,11	-0,47	-0,01	142
	<i>limite sup outlier</i>	7,68	1245			121	8,6	124,4	35,0	245	269	119,9	3,70	2,02	0,90	275

Tab. 6.5. Statistica descrittiva dei valori dei parametri chimico-fisici e delle concentrazioni degli ioni maggiori e di elementi in traccia nei campioni di acqua sotterranea prelevati dalla sorgente Cava.

		T (°C)	pH	EC	Eh	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4	Fe	Mn	B	Ti
S. Cava	n	13	49	48		48	47	49	49	47	49	49	49	49	15	8
	min	7,1	6,6	916		28,8	0,2	134	5,8	44,8	123	222	0,01	0,01	1,43	521
	max	25,0	8,0	1290		60,0	6,3	212	51,1	79,3	458	364	0,42	3,75	9,14	701
	media	18,7	7,3	1117		38,5	2,8	177	22,9	54,8	305	286	0,06	0,45	2,24	621
	mediana	18,0	7,4	1116		38,0	2,7	178	22,4	53,7	305	286	0,03	0,18	1,67	626
	dev standard	5,1	0,3	75		6,1	0,9	17	9,0	6,4	48	32	0,08	0,78	1,92	55
	CV	0,27	0,04	0,07		0,16	0,32	0,09	0,39	0,12	0,16	0,11	1,30	1,73	0,86	0,09
	25°	16,3	7,2	1090		34,5	2,2	169	18,5	51,5	287	270	0,02	0,03	1,58	592
	75°	22,9	7,5	1157		40,9	3,2	187	25,4	57,2	329	309	0,08	0,35	2,03	654
	Diff. Interq	6,6	0,4	67		6,5	1,0	18	6,9	5,8	43	39	0,07	0,32	0,45	62
	limite inf outlier	6,4	6,6	989		24,8	0,8	143	8,2	42,8	223	212	-0,08	-0,46	0,91	499
	limite sup outlier	32,8	8,1	1258		50,6	4,7	213	35,8	65,8	393	366	0,18	0,83	2,70	747

