

poraneamente i tre CISS (cosa di fatto plausibile vista la continuità idrogeologica tra gli stessi), dal momento che non erano disponibili dati di uno stesso periodo distribuiti sia sul sistema acquifero costiero, sia su quello intravallivo.

2.1. - ACQUIFERI COSTIERI TRA FIUME FINE E FIUME CECINA (32CT030) E TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO (32CT010)

2.1.1. - *Ricostruzioni piezometriche*

Come anticipato nel § 1.2. i due CISS istituiti formalmente dalla Regione Toscana in base alla D.G.R.T. n.225/2003, devono esser trattati da un punto di vista idrogeologico come un unico CISS. Le considerazioni che seguono tengono dunque conto di questo aspetto.

Il CISS in esame è stato interessato in passato, anche se non sempre su tutta la sua estensione, da vari studi che hanno effettuato campagne di rilevamento dati piezometrici e relative elaborazioni (AF-STUDIO GEOLOGICO, 1997; GRASSI *et alii*, 2000; ARPAT, 2003; PRANZINI, 2004a; FRULLINI *et alii*, 2007). Negli anni sono state inoltre portate avanti attività di monitoraggio piezometrico da parte degli Enti che, a vario titolo e con varie competenze, operano sul territorio. È tuttora in corso un'attività di monitoraggio piezometrico svolto congiuntamente dall'Ufficio del Genio Civile della Regione Toscana, dalla Provincia di Livorno e dall'ASA, in qualità di Gestore Unico del Servizio Idrico Integrato.

Nell'ottica di voler rappresentare le condizioni piezometriche nelle due situazioni di regime di magra e di morbida per l'intero CISS in esame, sono stati considerati i dati relativi allo studio di PRANZINI (2004a) che si riferiscono a campagne di rilevamento svolte nei periodi maggio e settembre 2002. Questi dati, messi a disposizione in originale dal suddetto autore che qui ringraziamo, risultano di fatto, tra i disponibili al momento della stesura del presente elaborato, quelli che coprono maggiormente e con una densità migliore l'intera area di pertinenza del sistema acquifero costiero compreso tra il Fiume Fine, a nord, e S. Vincenzo a sud.

Nell'ambito del presente lavoro, su tali valori piezometrici è stata effettuata un'analisi critica anche in funzione delle esigenze del lavoro stesso e più in particolare tenendo conto della distribuzione dei dati sperimentali e della loro rappresentatività nei confronti delle caratteristiche idrogeologico-strutturali del CISS in esame (§1.2); in definitiva, dei 303 e 268 pozzi misurati a maggio e settembre 2002 da PRANZINI (2004a), ne sono stati considerati rispettivamente 288 e 259 (tab. 3).

## 2. - PIEZOMETRIE E VOLUMI IDRICI IMMAGAZZINATI

In questo capitolo vengono presentate e commentate le elaborazioni piezometriche relative ai CISS che insistono nell'alta Val di Cecina (32CT050 Acquifero del Cecina) e nell'area costiera compresa tra Rosignano Solvay e S. Vincenzo (32CT030 Acquifero costiero tra Fiume Fine e Fiume Cecina, 32CT010 Acquifero costiero tra Fiume Cecina e S. Vincenzo), nonché la procedura adottata ed i relativi risultati ottenuti a riguardo del calcolo dei volumi idrici totali in essi immagazzinati.

La disomogeneità spazio-temporale dei dati disponibili ha indotto a trattare il CISS della Valle del Cecina (32CT050) in maniera separata rispetto ai due riconosciuti dalla Regione Toscana sulla fascia litoranea (32CT030 e 32CT010). In particolare, non è stato possibile procedere con l'elaborazione di un'unica piezometrica che riguardasse contem-

Tab. 3 – *Dati piezometrici di maggio e settembre 2002 (per gentile concessione del Prof. G. Pranzini) utilizzati per le elaborazioni delle figure 6-7.*

– Groundwater level of may and september 2002 (courtesy of the Prof. G. Pranzini) used for the elaboration in figures 6-7.

EST	NORD	QPC_m	PROF_m	LIV. PIEZ. MAG02	LIV. PIEZ. SET02		EST	NORD	QPC_m	PROF_m	LIV. PIEZ. MAG02	LIV. PIEZ. SET02
1614160	4806467	12,50	3,0	3,20	2,90		1620735	4796185	3,00	15,0	0,65	0,70
1615269	4806492	13,30	10,0	6,30	6,00		1620783	4795633	1,60	6,0	0,41	0,60
1615674	4805713	3,50	9,0	0,25	0,80		1620975	4800680	18,76	15,0	2,71	3,00
1615719	4806388	10,50	15,0	5,80	5,70		1621000	4803091	39,50		33,90	34,40
1615820	4805331	5,80	8,0	1,57	1,80		1621010	4802150	32,46		15,42	15,77
1615905	4804981	7,00	8,0	0,26	-0,20		1621142	4796437	3,70		1,47	1,47
1615982	4804432	2,80	3,0	0,30	0,80		1621212	4797330	5,10	20,0	0,88	0,75
1616392	4804928	6,60	10,0	2,50	2,70		1621289	4795563	3,00	4,0	0,10	0,40
1616450	4805505	14,10	4,0	11,12	11,20		1621354	4795186	2,00	3,0	0,02	0,32
1616534	4804199	4,20	3,0	2,05	2,40		1621362	4798875	8,00	46,0	1,26	-0,21
1616569	4806386	30,00	14,0	21,30	21,50		1621390	4800910	23,71		11,98	12,17
1616667	4806087	23,70	6,0	20,28	20,30		1621400	4802310	37,47		25,18	25,42
1616878	4805380	17,60	6,0	13,83	13,50		1621415	4796075	4,30		1,72	1,72
1616994	4802099	1,40	5,0	0,55	1,40		1621429	4794896	3,00	8,0	0,20	0,40
1617196	4802938	2,10	3,0	-0,25	-0,20		1621439	4795523		3,0	0,56	0,52
1617385	4805548	25,30	18,0	18,40	18,10		1621450	4801590	29,75	23,7	12,44	12,56
1617460	4803187	4,20	15,0	1,30	1,55		1621530	4797625	7,40		0,58	0,36
1617516	4805990	36,80	12,0	28,52	28,20		1621530	4799030	11,00	61,0	0,27	0,53
1617538	4804511	12,20	15,0	7,84	6,90		1621540	4795092	2,50	6,0	-0,20	0,00
1617693	4803504	3,00	30,0	1,50	1,25		1621670	4800950	27,06		9,91	10,26
1617699	4802409	3,10	3,0	2,14	2,25		1621780	4800635	26,00	3,0	9,59	9,90
1617872	4802121	1,70	3,0	1,05	1,22		1621831	4794710	2,50	7,0	0,20	0,35
1617925	4801103	2,50	2,5	1,50	1,70		1621850	4798900	8,20	48,0	0,18	
1618010	4803046	6,20	3,0	3,50	3,45		1621935	4799883	22,40	60,0	9,80	10,10
1618050	4805938	43,40	25,0	35,50	35,20		1622018	4797651	7,70	25,0	1,80	2,00
1618080	4798840	1,20	15,0	-0,59	-0,62		1622170	4802550	54,99	18,1	39,44	39,37
1618085	4801180	2,70	15,0	0,85	1,40		1622305	4795645	3,70	3,0	-0,66	-0,25
1618226	4798676	1,60	20,0	0,50			1622375	4802031	51,20	15,0	41,20	40,70
1618394	4801742	4,90	15,0	2,75	2,75		1622405	4798845	12,50	15,0	2,56	2,72
1618397	4804993	24,10	3,0	21,70	22,40		1622420	4793785	3,30	11,5	1,40	1,51
1618429	4801535	3,80	8,0	1,65	1,70		1622470	4800630	36,50	53,0	20,40	19,80
1618460	4800635	2,62		0,91	0,90		1622570	4795305	3,50	54,0	0,16	-0,05
1618517	4797640	0,70	20,0	0,00	0,13		1622625	4795130	3,20	52,0	1,18	
1618541	4802832	11,10	12,0	8,90	8,85		1622635	4795070	3,20	52,0	-1,06	-0,56
1618597	4803311	6,90	15,0	1,60	1,10		1622660	4798910	12,10	41,7	-0,22	
1618631	4798161	1,90	7,0	0,50			1622665	4793201	2,60	12,0	0,25	0,35
1618679	4805526	34,30	20,0	29,23	28,20		1622740	4799758	34,50	11,8	11,54	12,29
1618780	4800430	3,48		2,21	2,19		1622745	4796095	6,60	60,0	-2,83	-3,03
1618844	4797207	1,30		-0,76	-0,70		1622845	4799065	17,00	51,0	7,56	
1618880	4800475	3,62		2,31	2,28		1622895	4795575	4,40		1,66	1,66

*segue*

1618920	4801310	6,90	4,9	3,27	3,69		1622910	4794151	1,90	3,5	0,50	0,60
1618922	4802176	9,40	15,0	6,80	6,20		1622952	4792466	3,40	26,0	0,94	1,00
1618951	4803806	8,20	30,0	-0,40	-0,80		1622985	4798760	8,70	51,0	-0,25	
1618975	4800395	3,68	3,8	0,29	0,52		1622990	4801600	60,30	15,0	44,08	44,41
1618989	4805614	38,20	13,0	34,15	34,10		1623080	4800740	51,00	55,0	30,24	30,65
1619010	4800030	3,22	25,0	0,86	0,80		1623144	4791626	1,20	14,5	-0,30	0,10
1619034	4801810		18,0	5,10	5,15		1623344	4791231	1,00	20,0	0,46	-0,75
1619040	4797520	1,00		0,51	0,47		1623454	4790966	2,70	20,0	2,40	2,29
1619137	4802985	13,70	6,0	9,80	9,50		1623475	4800830	59,50		31,89	32,44
1619152	4797320	1,90	60,0	0,00	-0,02		1623539	4793986	4,00	40,0	1,20	1,60
1619240	4799850	37,30	25,0		1,50		1623635	4799900	50,00		24,37	24,92
1619248	4805864	50,00	22,0	39,40	38,60		1623665	4799210	27,00		3,26	
1619261	4805255	33,90	8,0	27,17	26,90		1623813	4790019	3,60	20,0	0,96	0,90
1619457	4796813	2,00	20,0	0,00	0,25		1623828	4789282	2,60	3,0	-0,15	0,00
1619530	4798960	2,27	4,4	1,21	1,18		1623840	4801960	79,00	3,0	52,82	52,60
1619555	4798925	2,30	41,7	-0,15	0,20		1623910	4796355		65,0		-1,94
1619650	4800625	7,48		0,54	0,63		1623975	4800330	56,70	49,5	42,64	42,43
1619830	4801690				3,53		1623980	4798045			-0,64	
1619830	4797525	1,50	5,0	-0,44	0,60		1624084	4789401	2,90	15,0	-0,90	-0,75
1619864	4801792	16,90	30,0	5,75	6,33		1624092	4793880	9,60	26,0	3,35	3,44
1619865	4799750	7,24		1,04	1,12		1624125	4798475		62,1	0,14	
1619875	4801700	15,20	53,0	6,94			1624150	4801140	70,80		48,15	48,62
1620000	4799500	5,19	22,7	-0,03	-0,20		1624175	4788381	2,90	8,0	-1,30	-1,25
1620160	4801930	18,50	46,0	3,20			1624180	4797980			2,21	
1620195	4798360	3,65		0,23	0,04		1624200	4797930		15,0	2,20	
1620274	4803448	34,00	15,0	26,00	25,90		1624200	4798962	13,00		2,49	
1620342	4802491	27,60	58,0	22,10			1624212	4795755	17,00		1,11	1,41
1620380	4801900	21,45		9,28	9,51		1624250	4794332	11,80	28,0	3,35	3,48
1620400	4801670	23,00	42,0	7,35			1624450	4798325		47,5	-0,21	
1620430	4799790	11,20		0,87	1,02		1624490	4797465		52,0		
1620506	4796180	3,00	20,0	1,85	1,90		1624562	4792587	6,20	15,0	3,61	3,72
1620520	4800690		48,0		1,14		1624575	4798555		51,0	-0,23	
1620540	4796512	2,50		1,31	1,28		1624680	4790217	3,40	15,0	1,27	1,25
1620578	4799161	7,70	21,0	0,50	-0,15		1624790	4798335		42,0	0,10	
1620590	4803916	49,40	15,0	34,25	33,70		1624829	4785628	2,00	15,0	-2,47	-2,47
1620605	4800530	17,20	46,0	1,85			1624927	4790637	4,60	15,0	2,33	2,15
1620615	4799500	9,46	53,0	0,61			1625074	4784130	3,50	15,0	-0,78	-0,70
1620620	4797080	3,60	65,0	-0,14	1,05		1625080	4792260	8,50	15,0	3,10	3,28
1620700	4801750	26,50	42,0	10,50	7,60		1625083	4793523	13,00	30,0	6,80	6,80
1620705	4801190	18,67		2,39	2,72		1625188	4782906	2,00	15,0	-2,00	-2,30

segue

1625194	4791770	8,30	15,0	3,20	3,30		1627865	4792091	28,00	3,0	10,97	11,46
1625262	4781646	6,40	10,0	-0,50	-0,60		1627921	4785149	13,60	15,0	8,48	6,80
1625282	4785594	1,00	15,0	-0,40	-0,80		1628020	4779712	31,00	15,0	20,60	19,75
1625300	4792655	9,10	15,0	2,90	5,15		1628023	4783360	13,00	9,0	10,40	10,15
1625321	4791535	9,00	10,0	4,03	3,65		1628029	4788560	28,70	15,0	18,00	17,20
1625337	4789464	5,10	55,0	2,75	2,45		1628113	4784518	10,50	15,0	8,20	8,96
1625403	4780980	6,80	15,0	5,40	5,06		1628261	4782937	15,20	15,0	13,60	
1625435	4778222	3,50	15,0	-1,15	-1,70		1628288	4791106	36,60	25,0	13,60	13,60
1625479	4790953	7,40	15,0	3,50	3,00		1628311	4781019	29,50		19,50	18,50
1625485	4777056	4,50	15,0	1,30	1,00		1628340	4781738	24,30	8,0	17,60	17,30
1625507	4780907	3,40	40,0	1,75	1,76		1628471	4785470	17,00	15,0	9,45	8,20
1625563	4774298	7,60	9,0	2,60	2,73		1628498	4792018	31,50	41,0	15,10	16,10
1625619	4774859	8,00	13,0	0,47	0,72		1628540	4786510	22,00	60,0	10,00	10,80
1625670	4794925	32,30	35,0	8,38	9,40		1628550	4784551	16,00	15,0	7,13	7,00
1625694	4790250	7,80	15,0	4,35	3,35		1628563	4785789	21,00	15,0	10,25	9,80
1625740	4798100		23,5		-1,10		1628580	4779194	39,20	20,0	24,55	23,55
1625747	4776130	6,50	12,0	-3,34	-3,14		1628631	4780879	31,00	35,0	20,15	19,65
1625840	4778434	6,00	15,0	0,90	0,80		1628644	4779533	39,50	15,0	23,10	22,40
1625850	4793350	20,06		5,50	5,77		1628676	4788847	33,40	75,0	12,90	13,50
1625891	4778215	6,50	15,0	2,30	2,20		1628737	4783089	18,50	15,0	15,80	15,85
1625900	4798210	15,00	22,0	2,15			1628805	4790580	32,70	15,0	18,01	
1625968	4788601	5,70	15,0	4,20	2,90		1628880	4789087	38,30	15,0	15,40	14,80
1626044	4793989	28,80	44,0	8,81	8,87		1628892	4785278	19,20	15,0	11,40	11,28
1626055	4782757	2,40	7,0	0,30	-0,05		1628931	4784429	16,00	15,0	13,70	10,10
1626115	4785481	2,40	15,0	1,60	1,30		1629102	4779905	46,50	26,0	27,10	25,20
1626125	4799150		53,0	5,71			1629103	4783258	21,00	5,0	18,30	18,50
1626140	4788421	9,50	100,0	8,05	7,95		1629108	4781673	28,60	8,0	16,50	16,20
1626148	4788297	6,90	15,0	5,80	4,75		1629160	4791479	61,00	80,0	16,60	14,20
1626170	4798550	12,00	53,0	3,24	3,37		1629231	4790609	35,80	58,0	18,60	
1626348	4779074	10,60	10,0	5,26	4,85		1629278	4786404	29,60	50,0	11,90	12,40
1626361	4782078	5,20	5,0	3,80	3,90		1629309	4789202	37,45	40,0	16,05	16,25
1626369	4790294	11,70	10,0	5,90			1629581	4782071	30,70	15,0	19,25	
1626406	4789088	10,10	15,0	6,17	4,60		1629587	4789684	54,20	49,0	14,70	15,70
1626416	4778537	12,30	10,0	5,15	4,40		1629691	4780503	47,30	50,0	24,20	22,85
1626426	4780497	13,80	15,0	5,45	5,10		1629698	4781579	34,20	12,0	24,60	25,50
1626460	4784050	2,50	60,0	2,15	0,70		1629891	4779856	59,60	30,0	38,50	37,55
1626462	4794732	36,20	20,0	20,90	21,20		1630227	4779564	66,20	15,0	64,30	64,30
1626480	4798855	16,40	45,5	5,28			1630251	4780496	53,00	15,0	31,20	30,00
1626490	4794820	40,50		17,95	18,40		1630266	4783043	27,00	20,0	21,70	21,30
1626510	4795410	49,00	3,0	16,12	16,82		1630273	4781075	44,20	20,0	28,23	27,68
1626515	4790835	11,30	30,0	4,60	4,20		1630327	4787946	67,80	15,0	22,80	
1626516	4780801	14,60	7,0	11,62	10,97		1630347	4782594	32,80	15,0	22,60	20,90
1626544	4792205	21,00	15,0	13,80	13,30		1630357	4788826	63,70	50,0	20,20	20,70
1626603	4781493	11,00	15,0	5,75	5,25		1630427	4781285	43,20	20,0	25,80	26,20
1626616	4790415	12,80	50,0	6,40	6,20		1630755	4786973	49,00	11,0	46,20	45,90
1626640	4799010	18,00	30,0	9,35	7,89		1630862	4786387	59,50	15,0	46,40	46,25
1626657	4792817	21,50	28,0	9,02	9,05		1630868	4784612	40,00	12,0	22,80	23,40
1626707	4789022	11,40	40,0	6,95	6,30		1630905	4785308	45,00	15,0	37,30	35,40
1626741	4777779	23,60	15,0	5,02	4,10		1630917	4781820	45,20	21,0	25,80	30,20
1626813	4779377	18,60	15,0	9,50	9,78		1630941	4783835	32,70	15,0	20,70	20,40
1626928	4784667	6,00	15,0	4,40	4,20		1630997	4781542	49,50	15,0	29,20	28,15
1626947	4782782	7,00	15,0	6,00	5,80		1631129	4784598	40,00	10,0	36,00	35,70
1627000	4794097	46,00		21,27	21,78		1631155	4782149	47,40	15,0	35,10	35,90

EST	NORD	QPC_m	PROF_m	LIV. PIEZ. MAG02	LIV. PIEZ. SET02
1627032	4790959	17,50	20,0	8,03	7,05
1627066	4786158	11,90		7,90	5,90
1627100	4800250		49,5	8,80	
1627112	4779101	22,00	15,0	10,14	9,20
1627128	4782232	9,20	5,0	6,70	6,20
1627128	4785946	9,40	38,0	6,60	7,90
1627137	4789393	14,50	40,0	5,86	5,50
1627139	4792460	21,70	15,0	10,30	9,50
1627167	4778588	21,30	15,0	9,06	7,90
1627173	4786593	13,30	15,0	8,20	8,65
1627269	4780910	21,80	6,0	16,45	16,45
1627273	4788237	16,40	30,0	11,60	11,60
1627302	4793826	50,00	60,0	15,00	15,00
1627336	4778806	27,80	15,0	11,10	11,30
1627364	4784435	9,60	15,0	6,40	6,00
1627404	4790254	18,20		8,30	
1627407	4788265	17,60	11,0	9,40	9,30
1627478	4788739	18,00	15,0	10,85	10,00
1627533	4783087	9,70	40,0	8,25	8,10
1627539	4781547	19,80	15,0	14,40	
1627613	4789688	19,20	40,0	7,95	7,60
1627670	4791224	24,30	50,0	9,67	8,95
1627684	4780059	27,30	15,0	18,50	17,90
1627725	4779739	27,70	15,0	18,60	18,15
1627742	4782863	11,80	8,0	10,30	10,05
1627766	4781774	19,40	6,0	14,80	14,60
1627779	4780004	29,90	20,0	19,70	19,25

L'elaborazione dei dati, eseguita con il metodo d'interpolazione *Kriging* (utilizzando il programma *Surfer* della *Golden Software*) e successivamente rivisitata criticamente, ha portato dunque a due superfici piezometriche (figg. 6, 7) che non ricalcano quelle ottenute dal suddetto autore, sebbene ne risultino molto simili.

Le piezometrie ricostruite sono da ritenersi rappresentative del carico idraulico di equilibrio relativo all'insieme degli orizzonti acquifero del sistema multistrato. Di fatto, ponendo a confronto i livelli piezometrici rilevati in pozzi relativamente

vicini ed aventi profondità marcatamente diverse si osservano limitate differenze che portano a considerare il sistema nell'insieme come un monofalda. Ciò può esser dovuto al fatto che gli orizzonti acquitardi/acquiclude non hanno spessori e/o continuità tali da separare nettamente gli orizzonti acquiferi su tutta l'estensione del CISS; in più, i numerosi pozzi che insistono sul sistema acquifero, e che spesso drenano più di un orizzonte produttivo, costituiscono un fattore favorevole al raggiungimento di un unico carico idraulico di equilibrio rappresentativo dei vari orizzonti permeabili che su una stessa verticale si intervallano a termini semipermeabili e/o impermeabili.

Entrambe le figure 6 e 7 mettono in risalto la presenza di ampie depressioni piezometriche, con livelli al disotto di quello marino (minimi valori pari a circa -2,5 m s.l.m.), che insistono in particolar modo nella zona di Cecina e tra questa e l'abitato di Vada; le pronunciate depressioni sono da ricondursi all'intenso sfruttamento dell'acquifero ad opera di campi pozzi utilizzati perlopiù a scopi civili ed industriali.

Importanti depressioni piezometriche, sebbene queste non si spingano molto nell'entroterra e mostrino valori generalmente superiori a -2 m s.l.m., si rilevano anche nella porzione sud del CISS in esame ed in particolare tra Marina di Bibbona e Castagneto Carducci, nonché più a sud verso S. Vincenzo. In questi casi i valori piezometrici negativi sono prevalentemente da imputare agli emungimenti che fanno fronte alle esigenze idriche delle aziende agricole e degli insediamenti a vocazione turistica; ciò è anche in accordo col fatto che le suddette depressioni piezometriche risultano più estese a seguito della stagione estiva. Benché tutte le situazioni sopra discusse giochino a favore di un'ingressione di acqua di mare in acquifero, è sicuramente da porre una maggior attenzione a quella relativa alla zona in cui ricade l'abitato di Cecina; in questo caso, infatti, si registrano livelli piezometrici inferiori a zero fino a 5 km di distanza dalla costa e ciò può particolarmente favorire un avanzamento del cuneo salino nell'entroterra.

Le carte piezometriche elaborate evidenziano infine una chiara alimentazione al sistema acquifero costiero proveniente da tutta la fascia collinare. Sia a nord, sia a sud del Fiume Cecina, le quote piezometriche massime sui rilievi collinari si attestano su valori compresi tra 40 e 50 m s.l.m.. Nel settore settentrionale tali quote si raccordano a quelle della fascia costiera attraverso dei gradienti idraulici maggiori rispetto a quelli della fascia meridionale; ciò è principalmente da attribuire alle depressioni piezometriche che a nord/nord-ovest di Cecina si spingono fino alla base delle colline,

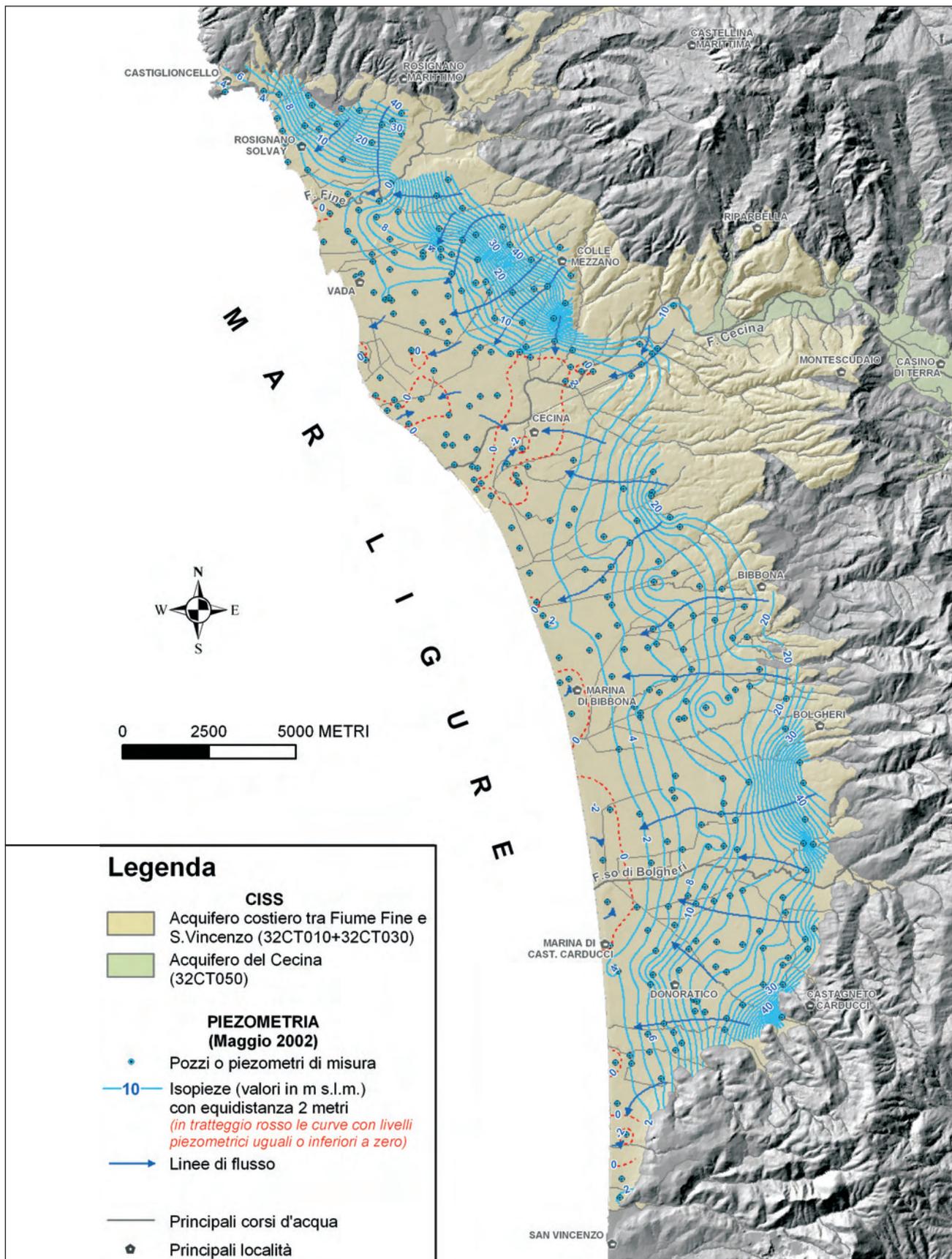


Fig. 6 – Piezometria di maggio 2002.  
– Piezometric surface contour (m a.s.l.) in may 2002.

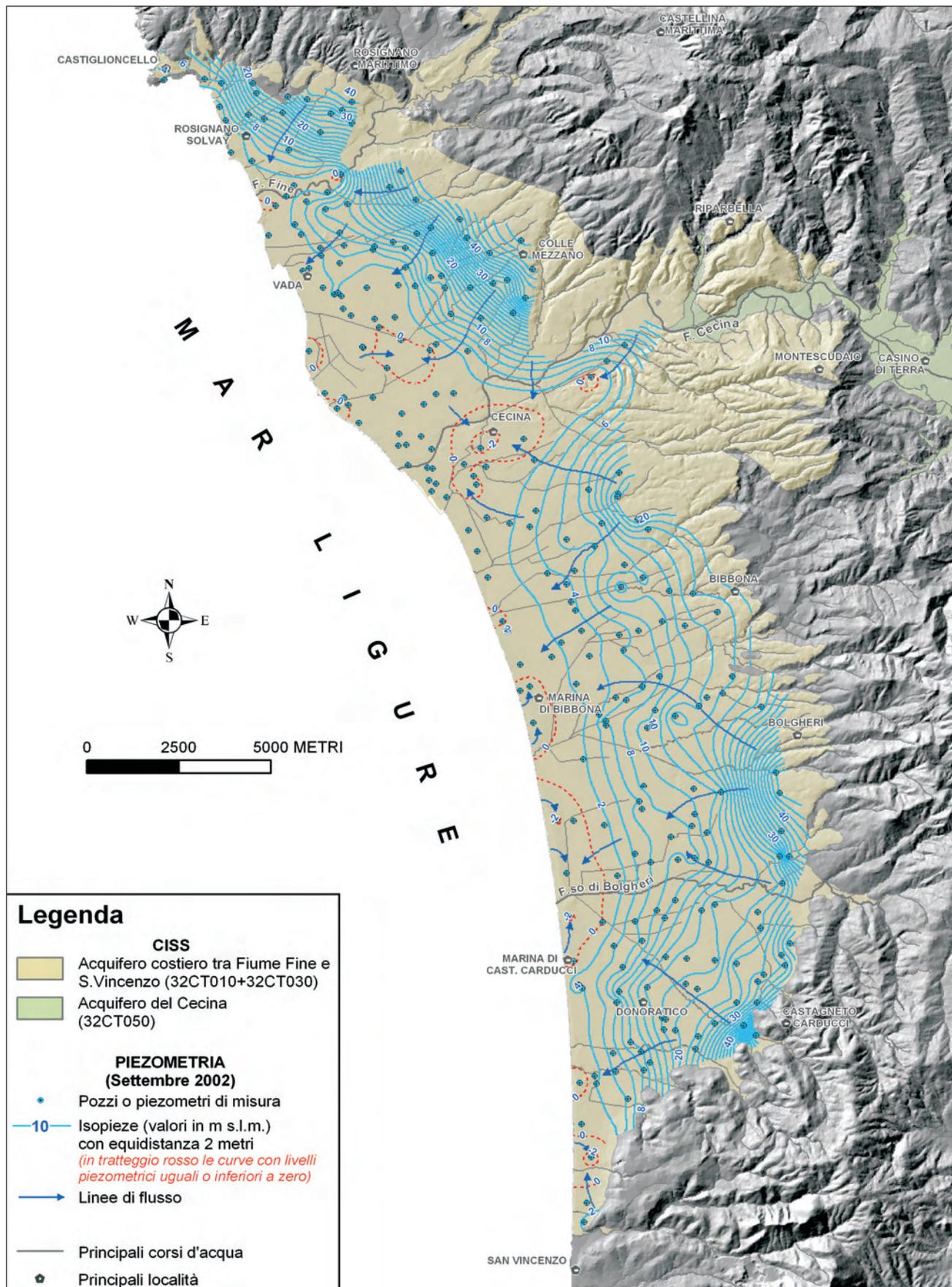


Fig. 7 – Piezometria di settembre 2002.  
 – Piezometric surface contour (m a.s.l) in may 2002.

anche se non si può escludere l'esistenza di una minore trasmissività degli orizzonti acquiferi del settore collinare a nord rispetto a quella dei rilievi meridionali.

### 2.1.2. - *Variazione piezometrica stagionale*

Considerando i soli pozzi sui quali in entrambe le campagne sono stati rilevati i livelli idrici, è stata elaborata la carta delle variazioni piezometriche avvenute tra maggio e settembre 2002 (fig. 8). Contrariamente a quanto avviene normalmente, non si registra un generale abbassamento della falda tra il periodo primaverile e quello autunnale. Questo aspetto è riconducibile al particolare regime pluviometrico che ha caratterizzato l'anno 2002. Il diagramma di figura 9 mostra infatti come nel periodo invernale-primaverile le precipitazioni siano state particolarmente scarse e come il periodo primaverile-estivo sia stato caratterizzato da una piovosità relativamente elevata.

La figura 8 evidenzia comunque che a fronte del particolare regime pluviometrico si ha un differente comportamento piezometrico nelle varie zone. In particolare, da Maggio a Settembre 2002 si osserva un prevalente aumento dei livelli piezometrici nella porzione centro-settentrionale del CISS, mentre in quella meridionale predominano le aree con abbassamento piezometrico; i differenti comportamenti della piezometrica sono verosimilmente riconducibili ai diversi usi della risorsa idrica sul territorio, di cui si è accennato al precedente paragrafo. L'abbassamento e l'innalzamento massimi, tra il periodo primaverile e quello autunnale, sono stati rispettivamente di 2,9 e 2,0 m. Mediando le differenze settembre-maggio sull'intero CISS si ottiene che la superficie piezometrica ha subito un abbassamento di circa 0,1 m. Considerando viceversa l'ampia zona a cavallo del Fiume Cecina che mostra innalzamenti dei livelli e l'altrettanto ampia zona compresa tra Bibbona e S. Vincenzo, interessata da abbassamenti, si ottengono differenze piezometriche medie rispettivamente di + 0,27 e -0,43 m.

### 2.1.3. - *Variazioni piezometriche negli anni*

Il confronto con le condizioni piezometriche degli anni passati permette di verificare il comportamento della falda in termini di abbassamenti o innalzamenti avvenuti nel tempo. In generale, bisogna osservare che le variazioni cronologiche del livello di falda dipendono sia dalla diversa ricarica che dal diverso sfruttamento. È inoltre doveroso ricordare che i pozzi misurati nell'ambito dei vari studi che negli anni hanno interessato una determinata area spesso non sono gli stessi e di conse-

guenza il confronto deve essere fatto nell'insieme e non puntualmente.

Come anticipato nel § 2.1.1., sul CISS in esame sono stati condotti vari studi che, tra le altre cose, hanno prodotto rappresentazioni della superficie piezometrica. Tra le varie ricostruzioni disponibili, nelle figure 10-14 si riportano quelle relative all'area Cecina-Vada elaborate negli anni tra il 1998 ed il 2001; nelle figure 15-19 sono invece illustrate le elaborazioni che hanno interessato l'area a sud di Marina di Bibbona nell'Ottobre 1996 e nei periodi primaverile ed autunnale degli anni 2000 e 2001 (si veda la didascalia delle figure per la relativa fonte bibliografica).

Tutte le ricostruzioni relative alla parte settentrionale del CISS confermano la presenza della principale depressione piezometrica del sistema acquifero, ovvero quella che insiste tra Cecina e Vada; in particolar modo nell'autunno del 1998 questa si mostra addirittura più estesa e con minimi più accentuati rispetto a quanto osservato nelle elaborazioni relative all'anno 2002 (figg. 6, 7). Anche nell'area a sud di Marina di Bibbona, le elaborazioni degli anni precedenti al 2002 confermano l'esistenza di zone piezometriche depresse in prossimità della linea di costa.

Nell'insieme possiamo affermare che nel periodo considerato (anni tra il 1996 ed il 2002) la morfologia della superficie piezometrica non ha subito marcate modifiche.

### 2.1.4. - *Volumi idrici immagazzinati nel sistema acquifero multistrato*

La ricostruzione tridimensionale del sistema acquifero multistrato ha permesso, non solo di comprendere meglio le caratteristiche geometriche del sistema stesso, ma anche di calcolare i volumi occupati dai vari orizzonti acquiferi in esso presenti. Inserendo nel modello tridimensionale le superfici piezometriche ricostruite per i periodi primaverile ed autunnale del 2002, sono stati inoltre calcolati i volumi di competenza della parte satura degli orizzonti acquiferi. Infine, applicando ai vari orizzonti acquifero un coefficiente di porosità efficace medio, pesato in funzione delle percentuali di abbondanza delle varie granulometrie, sono stati stimati i volumi idrici totali immagazzinati nel sistema acquifero. Bisogna comunque specificare che di fatto questi volumi si riferiscono alla porzione di sistema acquifero che è stato possibile ricostruire in funzione della quantità, distribuzione e tipologia di stratigrafie; in particolare si ricorda che non su tutta l'estensione della ricostruzione è stato possibile rappresentare il substrato impermeabile, causa l'assenza di stratigrafie che lo intercettassero, e che inoltre nella porzione più

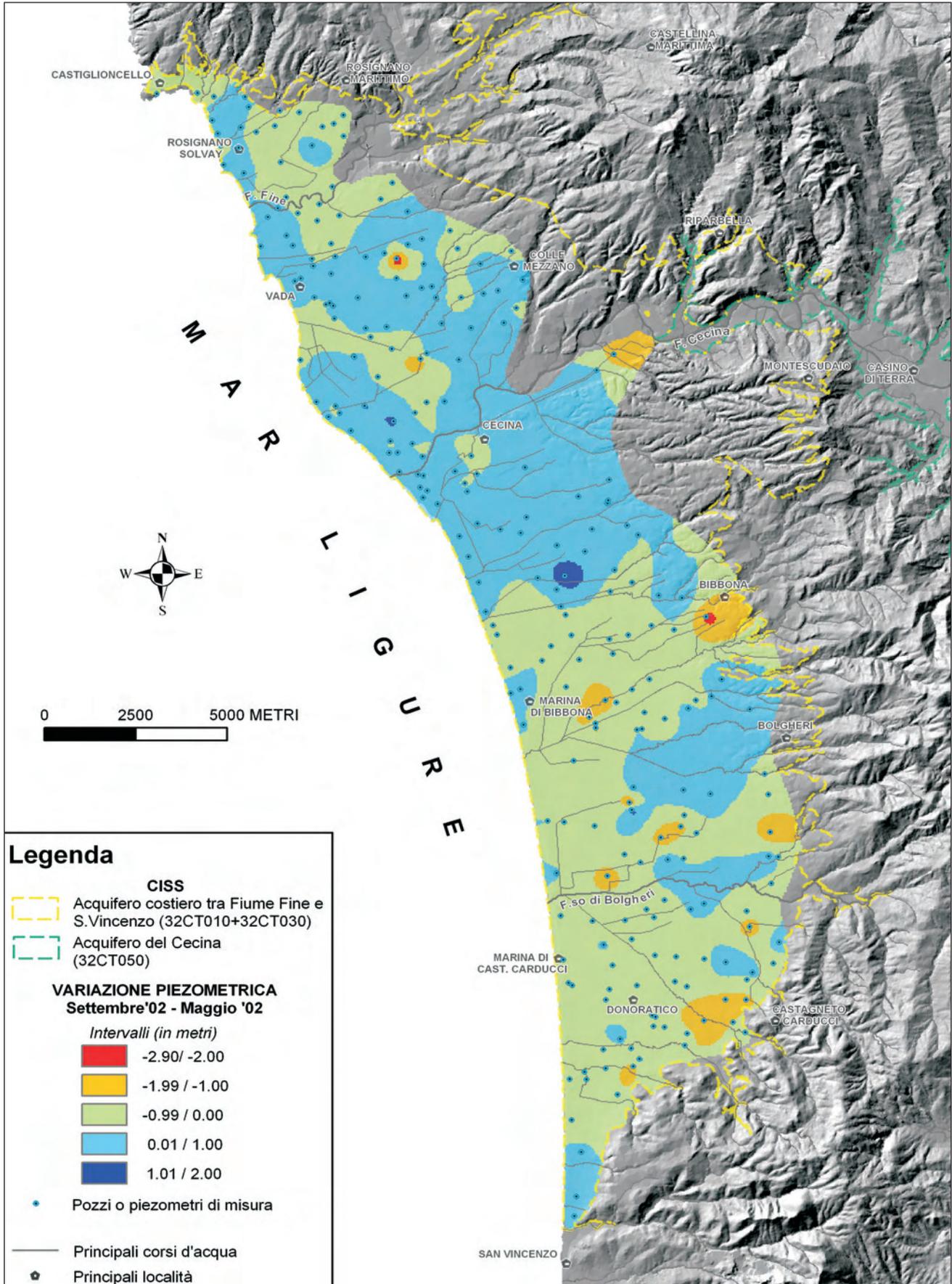


Fig. 8 – Variazione dei livelli piezometrici tra maggio e settembre 2002.  
 – Variation of the groundwater levels between may and september 2002.

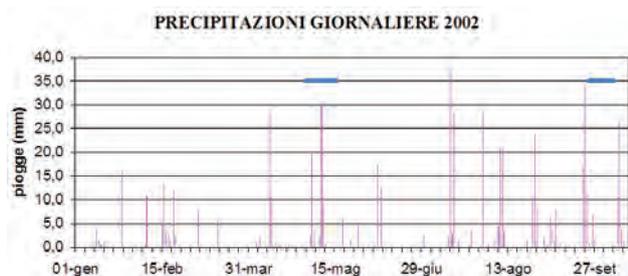


Fig. 9 – Precipitazioni giornaliere nel 2002. Le linee blu indicano i giorni impiegati per le due campagne piezometriche (da PRANZINI, 2004a).  
– Daily rainfall in 2002. The blue lines indicate the periods of the water-level data collection (by PRANZINI, 2004a).

settentrionale del CISS (a Nord di Vada) non è stato possibile ricostruire nelle tre dimensioni il sistema acquifero, a causa del numero limitato di stratigrafie.

Il calcolo dei volumi idrici immagazzinati viene riassunto in tabella 4 dalla quale si evince che tali volumi ammontano a circa 398 milioni e circa 394 milioni di  $m^3$  rispettivamente a Maggio e Settembre 2002. Questi valori sono del tutto in linea con quelli calcolati (480 milioni di  $m^3$ ) da PRANZINI (2004a), tenendo conto che l'autore ha considerato anche la parte più settentrionale del CISS, a nord di Vada, non computata nel presente studio per i motivi precedentemente addotti.

## 2.2. - ACQUIFERO DEL CECINA (32CT050)

### 2.2.1. - Ricostruzioni piezometriche

La carenza ed il tipo di distribuzione dei punti di misura disponibili, pongono dei limiti alla ricostruzione della superficie piezometrica lungo la valle del Fiume Cecina. Ad accentuare questo aspetto è il fatto che, almeno in buona parte dell'anno, il corso d'acqua regola significativamente la superficie piezometrica e di conseguenza sarebbero opportune misure di dettaglio del livello idrografico.

Nel corso del 2003, PRANZINI (2004b) ha effettuato due campagne di rilevamento piezometrico lungo la valle del Fiume Cecina (tra Molino di Berrignone e la foce), basandosi su 105 e 66 punti di misura, rispettivamente nelle campagne di luglio e dicembre. Lo stesso autore nel relativo lavoro mette in evidenza le problematiche legate alla scarsa e non uniforme densità dei pozzi ai fini di una dettagliata ricostruzione della superficie piezometrica.

Al fine di elaborare le superfici piezometriche relative al CISS del Cecina (così come istituito con D.G.R.T. n.225/2003), a partire dai suddetti dati, nel presente lavoro sono stati prima selezionati quelli ricadenti nel CISS stesso e, successivamente, su questi è stata condotta un'analisi critica che ha portato ad escluderne alcuni ritenuti non rappre-

sentativi. In particolare, i dati di due pozzi a profondità limitata (dell'ordine di 5-10 metri) non sono stati considerati, in quanto le relative quote piezometriche sono risultate anomale rispetto a quanto osservato nei pozzi circostanti; questo comportamento è a nostro avviso da imputare ad

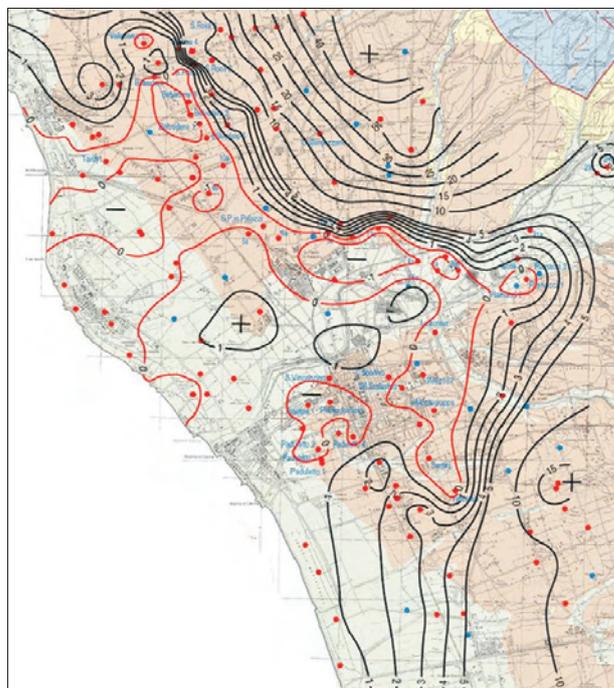


Fig. 10 – Carta delle isopieze (m s.l.m.) di maggio-giugno 1998 (da GRASSI et alii, 2000).  
– Piezometric surface contour (m a.s.l.) in may-june 1998 (by GRASSI et alii, 2000).

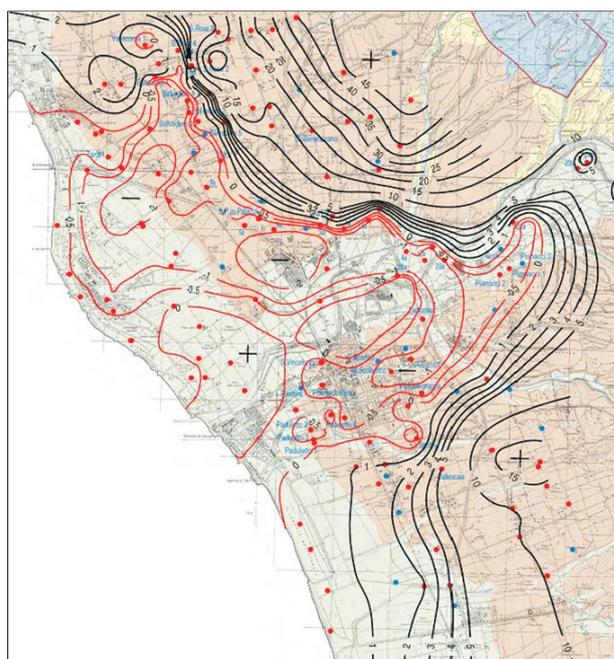


Fig. 11 – Carta delle isopieze (m s.l.m.) di ottobre-novembre 1998 (da GRASSI et alii, 2000).  
– Piezometric surface contour (m a.s.l.) in october-november 1998 (by GRASSI et alii, 2000).

una limitata circolazione idrica molto superficiale e di importanza locale.

In definitiva sono stati utilizzati 76 e 53 pozzi (tab. 5) per le elaborazioni riportate nelle figure 20,

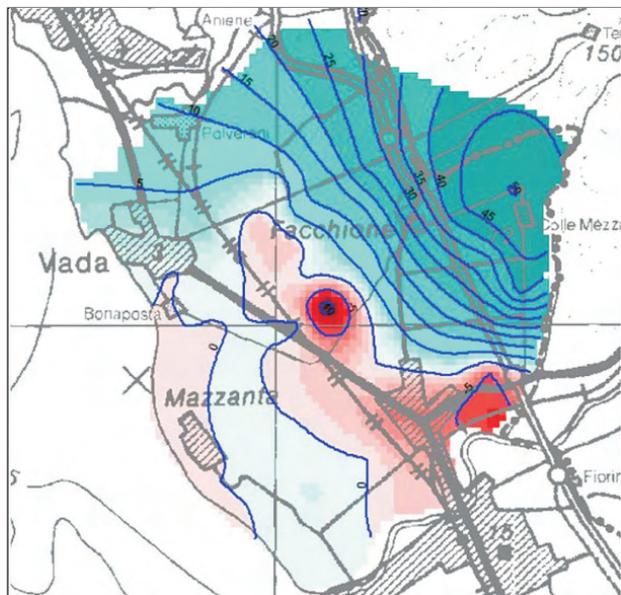


Fig. 12 – Isoipse (m s.l.m.) della superficie piezometrica media annua del periodo 1999-2000 (da ARPAT, 2003).  
– Water-level contour (m a.s.l.) of the mean piezometric surface in 1999-2000 (by ARPAT, 2003).

21, rispettivamente relative alle piezometrie di luglio e dicembre 2003. La ricostruzione del luglio 2003 è da ritenersi rappresentativa di condizioni di magra piuttosto spinte, dato che i periodi primaverile ed estivo di quell'anno sono stati particolarmente poveri di piogge. La campagna di dicembre 2003 è stata verosimilmente rappresentativa di condizioni di morbida (anche se non al culmine) dal momento che la stessa è stata preceduta da diversi giorni di pioggia e che l'elevata permeabilità dell'acquifero alluvionale favorisce la ricarica in tempi relativamente brevi.

Come si può osservare nelle figure 20, 21, la morfologia della superficie piezometrica risulta piuttosto simile nei due periodi considerati. Premettendo che in ragione del numero limitato di pozzi misurati non è possibile effettuare considerazioni troppo accurate, in linea generale osserviamo che in diversi tratti il fiume risulta drenare la falda; sono inoltre individuabili apporti idrici laterali al sistema acquifero di fondo valle da parte dei depositi alluvionali degli affluenti del Cecina. Per quanto riguarda i gradienti idraulici, da valori compresi tra 0,5 e 1%, che si ritrovano sulla maggior parte dell'estensione del CISS, si passa a valori di oltre l'1,5 %, laddove i restringimenti della sezione di competenza dei depositi alluvionali (vedi in particolare la zona a valle di loc. Casino di Terra) de-

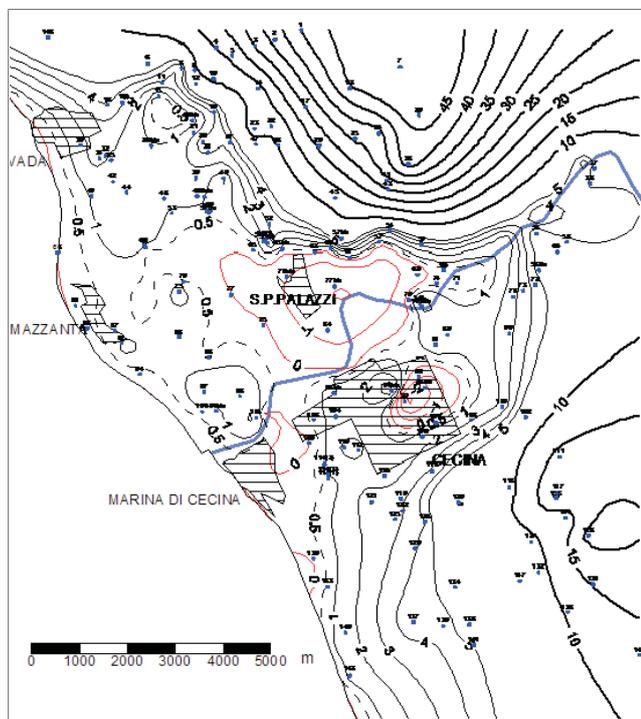


Fig. 13 – Situazione piezometrica (m s.l.m.) del giugno 2001 nell'area Vada-Cecina (da PRANZINI, 2004a – elaborazione da dati ASA).  
– Piezometric surface contour (m a.s.l.) in June 2001 for the Vada-Cecina zone (by PRANZINI, 2004a – original data by ASA).

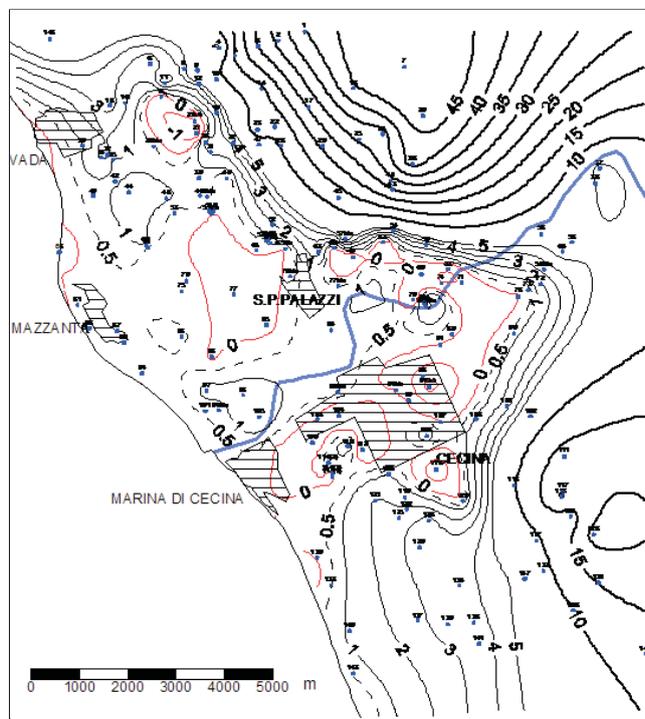


Fig. 14 – Situazione piezometrica (m s.l.m.) di ottobre 2001 nell'area Vada-Cecina (da PRANZINI, 2004a - elaborazione da dati ASA).  
– Piezometric surface contour (m a.s.l.) in October 2001 for the Vada-Cecina zone (by PRANZINI, 2004a – original data by ASA).

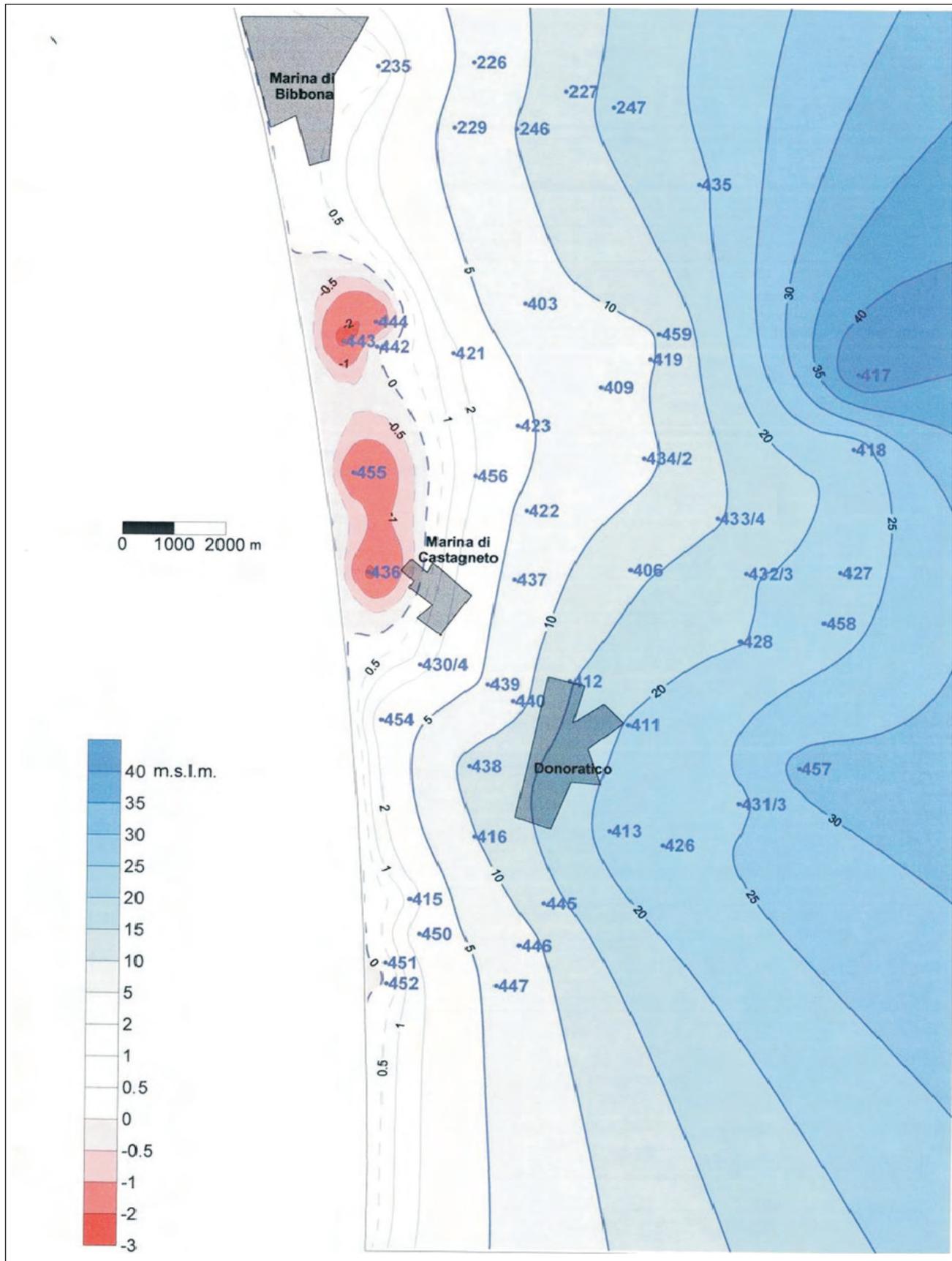


Fig. 15 – Situazione piezometrica (m s.l.m.) di ottobre 1996 nell'area fra Marina di Bibbona e San Vincenzo (da PRANZINI, 2004a - elaborazione da dati ASA).  
 – Piezometric surface contour (m a.s.l.) in October 1996 for the Marina di Bibbona-San Vincenzo zone (by PRANZINI, 2004a - original data by ASA).

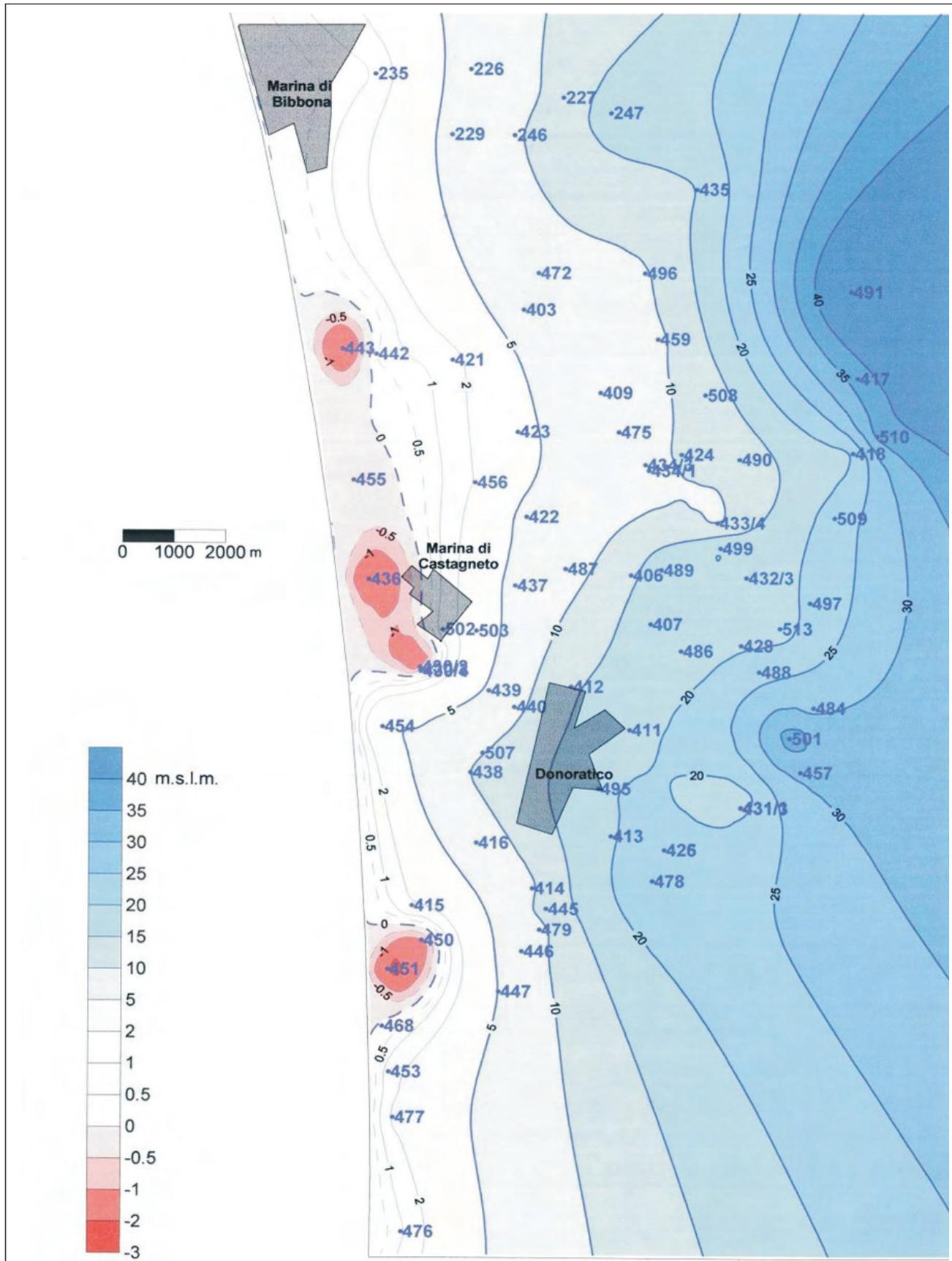


Fig. 16 – Situazione piezometrica (m s.l.m.) di maggio 2000 nell’area fra Marina di Bibbona e San Vincenzo (da PRANZINI, 2004a - elaborazione da dati ASA).  
 – Piezometric surface contour (m a.s.l.) in may 2000 for the Marina di Bibbona-San Vincenzo zone (by PRANZINI, 2004a - original data by ASA).

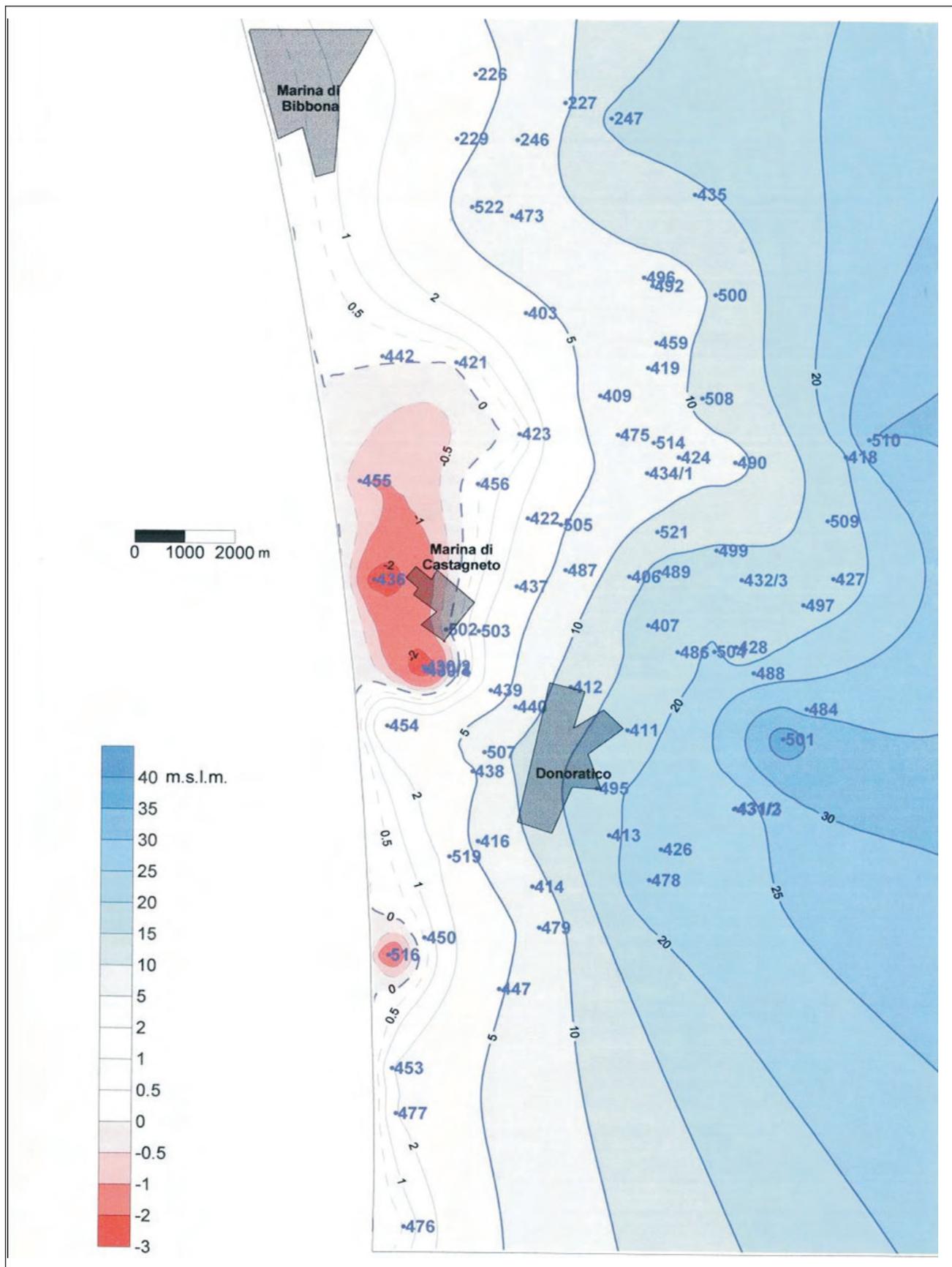


Fig. 17 – Situazione piezometrica (m s.l.m.) di ottobre 2000 nell’area fra Marina di Bibbona e San Vincenzo (da PRANZINI, 2004a - elaborazione da dati ASA).  
 – Piezometric surface contour (m a.s.l.) in October 2000 for the Marina di Bibbona-San Vincenzo zone (by PRANZINI, 2004a - original data by ASA).



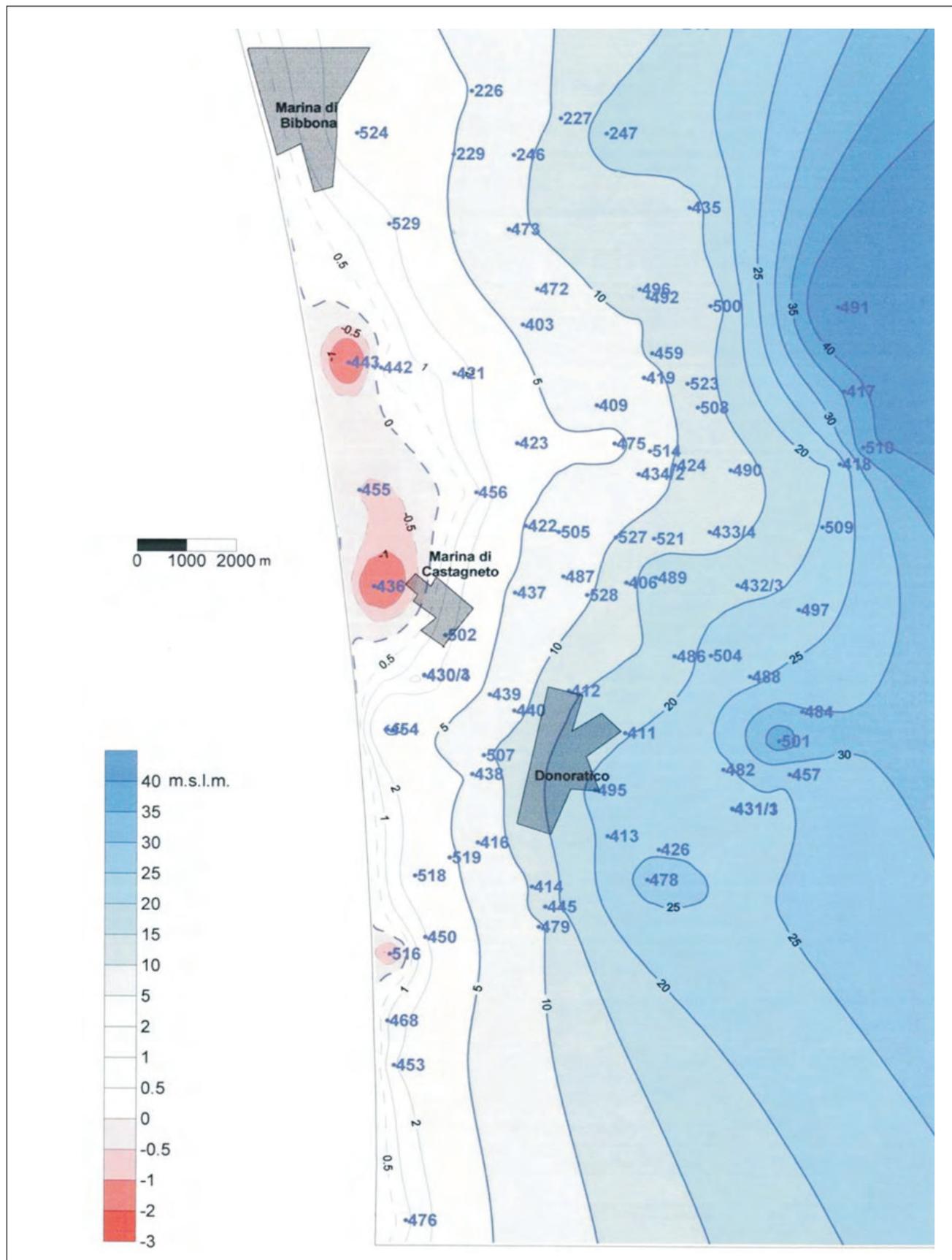


Fig. 19 – Situazione piezometrica di ottobre 2001 nell'area fra Marina di Bibbona e San Vincenzo (da PRANZINI, 2004a - elaborazione da dati ASA).  
 – Piezometric surface contour (m a.s.l.) in October 2001 for the Marina di Bibbona-San Vincenzo zone (by PRANZINI, 2004a - original data by ASA).

Tab. 4 – *Calcolo dei volumi idrici totali immagazzinati (Pe = porosità efficace).*  
 – Evaluation of the effective groundwater storage (Pe = effective porosity).

Orizzonte 90 acquifero 7			Periodo		Saturo (m <sup>3</sup> )	
Classe	%	Pe				
sabbia	32,24	0,15	mag. - 02	509061736		
sabbia cementata	23,98	0,08	set. - 02	515569617		
ghiaia	23,47	0,2				
ghiaia cementata	15,61	0,05				
argilla	4,7	0				

Orizzonte 70 acquifero 6			Periodo		Saturo (m <sup>3</sup> )	
Classe	%	Pe				
sabbia cementata	40,18	0,08	mag. - 02	1116608753		
sabbia	28,8	0,15	set. - 02	1086487419		
ghiaia cementata	14,2	0,05				
ghiaia	11,87	0,2				
argilla	4,95	0				

Orizzonte 58 acquifero 5			Periodo		Saturo (m <sup>3</sup> )	
Classe	%	Pe				
sabbia cementata	54,84	0,08	mag. - 02	7313062		
sabbia	45,16	0,15	set. - 02	7202811		

Orizzonte 50 acquifero 4			Periodo		Saturo (m <sup>3</sup> )	
Classe	%	Pe				
sabbia cementata	55,28	0,08	mag. - 02	745135160		
sabbia	32,07	0,15	set. - 02	741661965		
ghiaia cementata	5,11	0,05				
ghiaia	5,02	0,2				
argilla	2,52	0				

Orizzonte 44 acquifero 3			Periodo		Saturo (m <sup>3</sup> )	
Classe	%	Pe				
ghiaia cementata	32,73	0,05	mag. - 02	92934828		
ghiaia	28,45	0,2	set. - 02	92766515		
sabbia cementata	25,99	0,08				
sabbia	7,07	0,15				
argilla	5,76	0				

Orizzonte 30 acquifero 2			Periodo		Saturo (m <sup>3</sup> )	
Classe	%	Pe				
sabbia	39,94	0,15	mag. - 02	644849328		
sabbia cementata	32,67	0,08	set. - 02	629571369		
ghiaia	10,91	0,2				
ghiaia cementata	8,18	0,05				
argilla	8,3	0				

Orizzonte 10 acquifero 1			Periodo		Saturo (m <sup>3</sup> )	
Classe	%	Pe				
sabbia cementata	35,77	0,08	mag. - 02	549213374		
ghiaia	22,77	0,2	set. - 02	548863490		
sabbia	15,18	0,15				
argilla	14,55	0				
ghiaia cementata	11,74	0,05				

Orizzonte acquifero	Pe_pesata	volumi idrico immagazzinato (m <sup>3</sup> ) mag.- '02	volumi idrico immagazzinato (m <sup>3</sup> ) set.- '02
7	0,12	62.252.651	63.048.493
6	0,11	118.565.984	115.367.580
5	0,11	816.226	803.920
4	0,10	78.182.561	77.818.112
3	0,10	9.726.745	9.709.129
2	0,11	72.194.751	70.484.292
1	0,10	56.456.938	56.420.971
<b>volumi idrico totale immagazzinato:</b>		<b>398.195.856</b>	<b>393.652.497</b>

terminano appunto un incremento del gradiente.

Visto il numero limitato di pozzi di misura in comune (circa 50 su un estensione longitudinale e trasversale del CISS rispettivamente di circa 30 km e 0,5-0,6 km in media) alle due campagne di luglio e dicembre, non è stata eseguita una spazializzazione delle differenze piezometriche registrate tra i due periodi. Analizzando puntualmente questi valori, si deduce tuttavia che la quasi totalità dei pozzi di misura in comune è interessata da un incremento dei livelli piezometrici tra Luglio e Dicembre; l'incremento massimo è di oltre 2,5 metri, quello medio 0,6 metri.

## 2.2.2. - Volumi idrici immagazzinati nel sistema acquifero

Sovrapponendo le superfici piezometriche alla ricostruzione tridimensionale del sistema acquifero ed adottando un coefficiente di porosità efficace medio pesato in funzione delle granulometrie, si è giunti alla stima dei volumi idrici totali immagazzinati nei due periodi luglio e dicembre 2003 (tab. 6). In particolare, in ragione di una porosità media pesata del 16% e di volumi totali di acquifero saturo pari a circa 175 e 190 milioni di m<sup>3</sup>, si ottengono circa 28,9 e 31,3 milioni di m<sup>3</sup> di volumi idrici immagazzinati in ac-

Tab. 5 – *Dati piezometrici di luglio e dicembre 2003 utilizzati per le elaborazioni delle figg. 6, 7.*  
 – Groundwater level of july and december 2003 used for the elaboration in figs. 6, 7.

EST	NORD	PROF_m	LIV. PIEZ. LUG03	LIV. PIEZ. DIC03		EST	NORD	PROF_m	LIV. PIEZ. LUG03	LIV. PIEZ. DIC03
1656023	4797172		111,95	112,15		1643803	4800962	13	53,75	
1655980	4797392		110,79	111,69		1643792	4801408	18	55,00	55,45
1655980	4797334		110,49			1642218	4800294	18	50,75	51,00
1655923	4797029		111,20	112,00		1642163	4800625	20	53,10	53,10
1655508	4797268		107,20	109,00		1642131	4800778		54,00	
1655478	4797412		106,35	107,80		1641913	4799881	16	47,86	
1655463	4797240		107,60	109,29		1641447	4799415	12	45,70	
1655422	4797227		107,30	108,62		1639644	4798717	6	42,40	
1655404	4797519		105,30			1639493	4798460	6	38,00	39,00
1655394	4797320		106,50	108,56		1639445	4798540	6	37,70	38,38
1655311	4797230		107,75	109,50		1639403	4798625	6	37,50	38,30
1655217	4797445		105,20			1639197	4798400	10	36,25	38,90
1655160	4797431			109,10		1638546	4798320	10	34,65	
1655137	4797414			108,30		1637829	4798154	10	36,13	34,20
1653148	4798783		92,10	92,70		1637524	4798659	12	36,30	36,73
1652849	4798939	13	91,30	92,80		1637223	4798775		36,40	
1652497	4799416	13	88,40	88,70		1636823	4798691	7	37,80	38,35
1651590	4799236		85,40	85,50		1636643	4798143	10	35,20	33,80
1651529	4799450		84,30	84,40		1636387	4798651		34,85	35,40
1651484	4799521		83,00	83,10		1635535	4798714	8	32,20	32,70
1650100	4799958	20	79,65	80,20		1635405	4798030	7	31,20	31,65
1650052	4799979	20	79,90			1635235	4798667	8	34,35	34,77
1648876	4800835		70,55	71,45		1635107	4798710	17	34,60	
1647229	4800979	10	63,40	64,00		1634820	4798573	10	34,45	34,15
1646732	4801426		62,30	62,88		1634777	4798546	10	34,00	
1646581	4800723		61,40			1634030	4798914		28,90	29,95
1646571	4800871		60,80	61,30		1633827	4798047		35,97	36,25
1646473	4801466	14	60,42	61,44		1633659	4798291		36,70	37,08
1646366	4801490	14	61,45			1633632	4799985		34,37	35,15
1646317	4801043	9	60,70			1633157	4799740	18	24,55	25,00
1646272	4801048	9	60,70	61,30		1632347	4800377		24,33	24,75
1646245	4800818	8	61,50	62,20		1631567	4800855	17	34,60	
1645610	4801286	12	59,30	59,20		1631378	4800468		21,50	22,10
1645364	4801912	17	57,75			1631364	4800100		18,10	
1645047	4801937	11	56,80			1628704	4799587	27	14,55	
1644796	4801876	3	55,60			1628567	4799834		14,80	14,80
1644460	4801714	13	56,58			1627688	4800366		11,00	11,60
1644264	4801426	13	53,48			1627389	4800528	12	9,20	9,60
1643964	4801464		54,85	55,40		1627104	4800144		9,75	

quifero rispettivamente a luglio e dicembre 2003. Questi valori sono piuttosto in linea con quelli calcolati (circa 26 e 29 milioni di m<sup>3</sup>) da PRANZINI (2004b), considerando ovviamente quella porzione di area studiata da tale autore che approssimativamente corrisponde all'estensione del CISS qui esaminato.

La differenza tra i volumi idrici totali immagazzinati a dicembre 2003 (pressoché in condi-

zioni di morbida) ed a luglio 2003 (pressoché in condizioni di magra), secondo il calcolo sopra effettuato ammonta a circa 2,4 milioni di m<sup>3</sup>. Essendo quello del Cecina un acquifero di tipo freatico, la somma tra quest'ultimo quantitativo ed i volumi idrici estratti durante il periodo di ricarica (valori non noti) è pressappoco corrispondente alla risorsa idrica sotterranea dell'anno idrologico considerato.

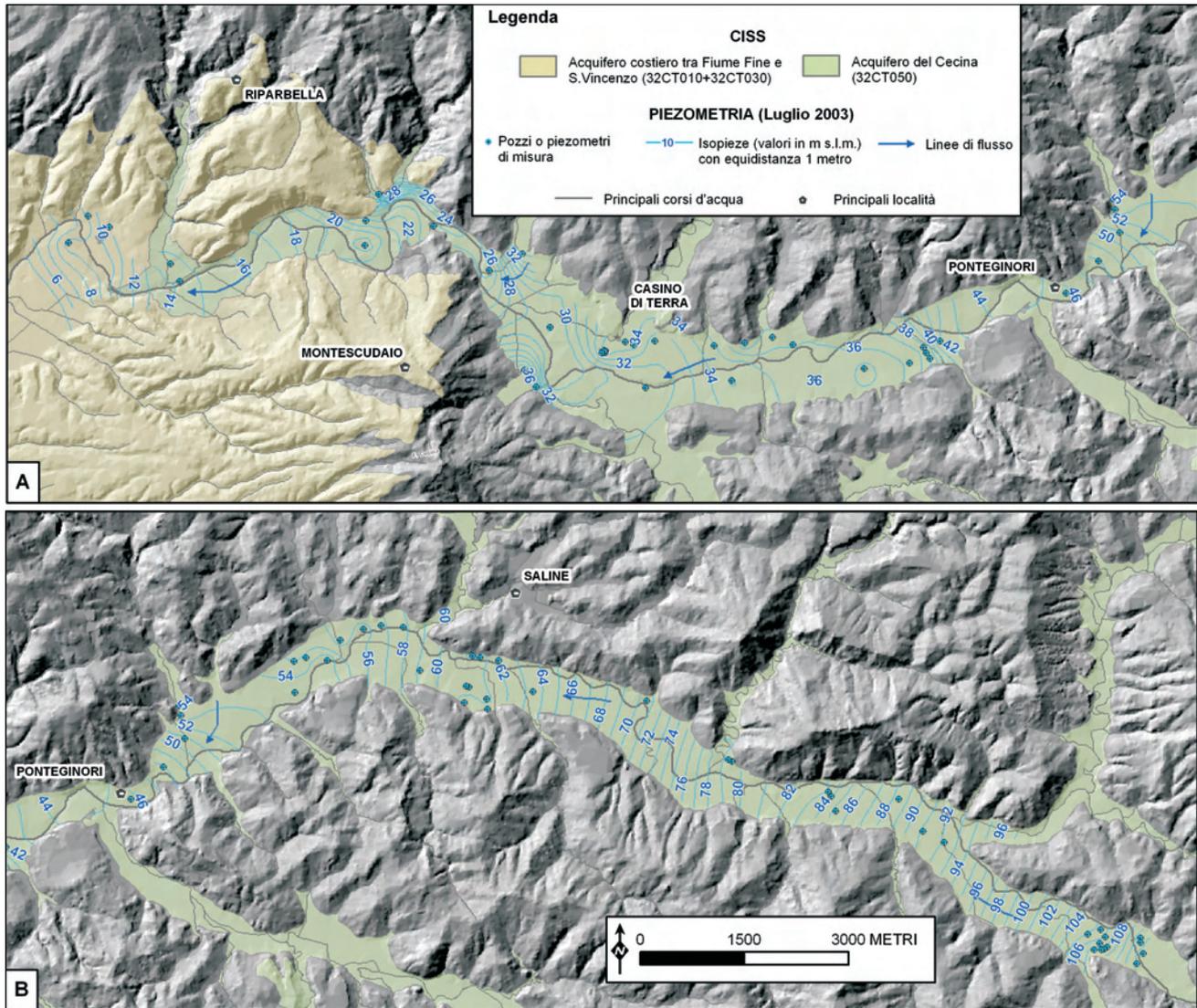


Fig. 20 – Piezometria di luglio 2003 (A e B, rispettivamente parte medio-bassa e medio-alta del bacino del Fiume Cecina).  
 – Piezometric surface contour (m a.s.l.) in July 2003 (A and B, respectively middle-low and middle-high part of the Cecina River basin).

### 3. - LA CARATTERIZZAZIONE IDROGEO-CHIMICA

#### 3.1. - FONTI BIBLIOGRAFICHE

Le fonti bibliografiche da cui sono stati estratti i dati idrogeochimici relativi ai CISS in oggetto sono il *database* del Sistema Informativo Regionale Ambientale della Toscana (S.I.R.A.) e del Gestore Servizio Idrico Integrato ASA, i rapporti inediti dello AF STUDIO GEOLOGICO (1997) e di PRANZINI (2004a) oltre a differenti pubblicazioni scientifiche (GRASSI & SQUARCI, 2004; PENNISI *et alii*, 2006; FRULLINI *et alii*, 2007; GRASSI *et alii*, 2007; NISI *et alii*, 2007; CAPRI *et alii*, 2009).

Va ricordato che nel *database* S.I.R.A. sono immagazzinate serie temporali di dati relative a punti

d'acqua appartenenti alla rete di monitoraggio di interesse regionale. Da queste serie temporali sono stati considerati due analisi solamente, rappresentative dei periodi idrologici di magra e morbida. Lo stesso approccio è stato applicato anche alle altre fonti bibliografiche suddette in cui sono presenti dati ripetuti nel tempo.

Sono state prese in considerazione, per le finalità specifiche di questo progetto, solamente le analisi complete in termini di elementi maggiori, per un totale di 367 campioni d'acqua (Tabelle A, B, H in appendice).

#### 3.2. - CLASSIFICAZIONE CHIMICA DELLE ACQUE

Per la classificazione chimica delle acque naturali presenti nei CISS in oggetto sono stati utilizzati sia

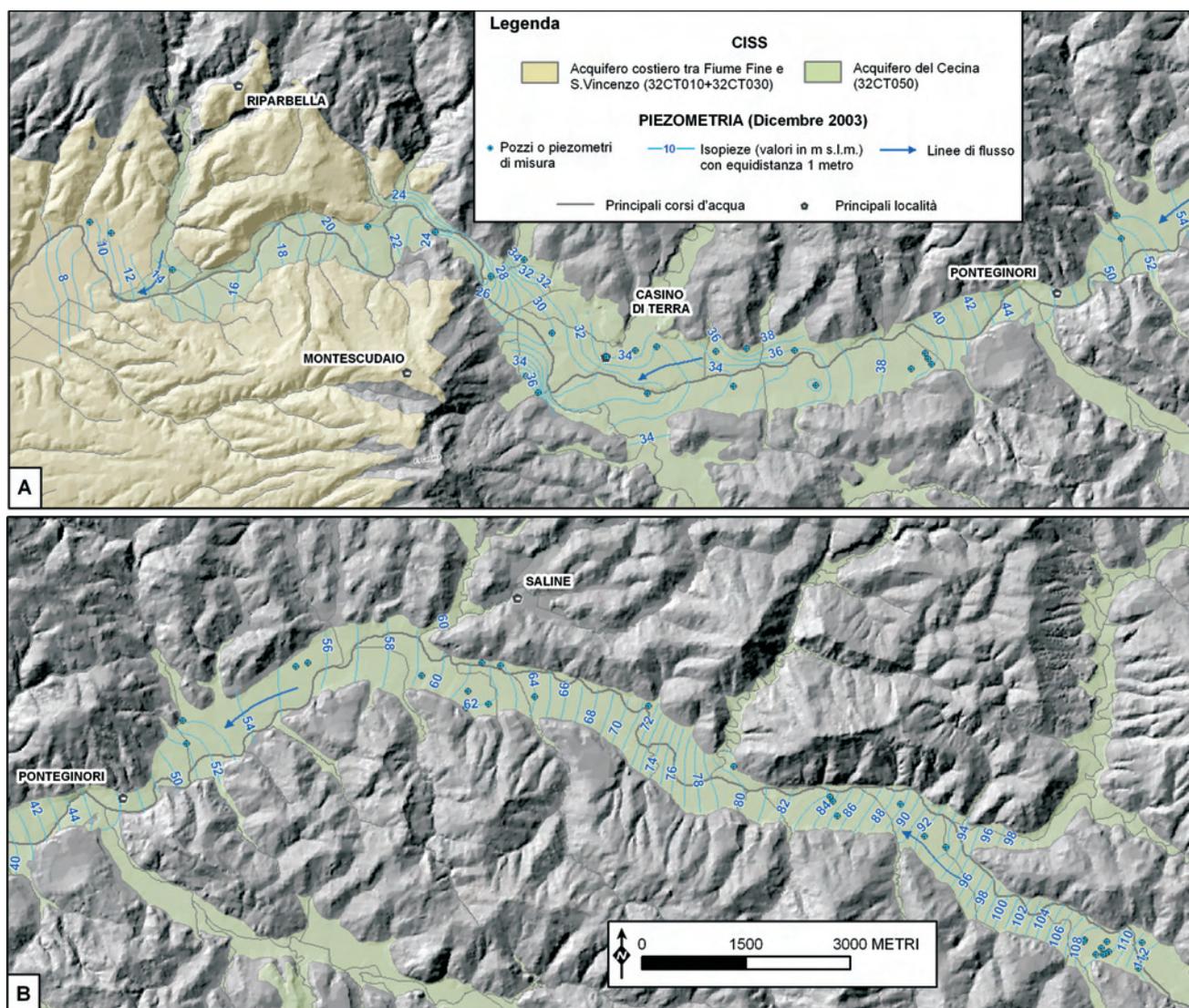


Fig. 21 - Piezometria di dicembre 2003 (A e B, rispettivamente parte medio-bassa e medio-alta del bacino del F. Cecina).  
 - Piezometric surface contour (m a.s.l.) in december 2003 (A and B, respectively middle-low and middle-high part of the Cecina River basin).

i diagrammi triangolari dei principali costituenti anionici e cationici (fig. 22) sia i diagrammi quadrangolari di Langelier-Ludwig con lo ione  $\text{HCO}_3^-$  e lo ione  $\text{Cl}^-$  come anioni singoli (fig. 23), sia i diagrammi di correlazione  $\text{Cl}^-$  vs.  $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  (fig. 24).

Il diagramma  $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$  di figura 22(a) mostra che nella maggior parte delle acque dei CISS in oggetto il bicarbonato è l'anione prevalente, anche se sono numerose le acque in cui domina lo ione cloruro, mentre in minima misura sono quelle in cui lo ione solfato è il principale costituente anionico disciolto. Il diagramma  $(\text{Na} + \text{K}) - \text{Ca} - \text{Mg}$  di figura 22(b) evidenzia che il  $\text{Ca}^{2+}$  è il catione più abbondante, mentre  $\text{Na}^+$  è il catione dominante (considerando che lo ione  $\text{K}^+$  è generalmente subordinato al sodio) in un numero limitato di campioni. L'esame congiunto dei due diagrammi trian-

golari di figura 22 indica che:

- (i) fra le acque a bicarbonato prevalente sono riconoscibili sia quelle con composizione variabile da  $\text{Ca-HCO}_3$  a  $\text{Ca(Mg)-HCO}_3$ , che comprendono 257 dei 367 campioni selezionati (70% del totale), e 11 acque (3%) appartenenti alla facies  $\text{Na-HCO}_3$ ;
- (ii) tra le acque clorurate sono individuabili quelle tendenzialmente  $\text{Ca-Cl}$ , rappresentate da 54 acque (14.7%) e a  $\text{Na-Cl}$ , comprendente 32 campioni (8.7%);
- (iii) le 13 acque a solfato dominante (1.6%) appartengono tutte al tipo chimico  $\text{Ca-SO}_4$ .

Nel diagramma quadrangolare di Langelier-Ludwig con il  $\text{Cl}^-$  come anione singolo (fig. 23a) sono ovviamente ben distinguibili le facies  $\text{Ca-Cl}$  e  $\text{Na-Cl}$  e si individuano altrettanto agevolmente le acque a  $\text{Na-HCO}_3$ , a causa della assenza di cam-

Tab. 6 – *Calcolo dei volumi idrici totali immagazzinati (Pe = porosità efficace).*  
 – Evaluation of the effective groundwater storage (Pe = effective porosity).

Classe	%	Pe	
argilla	1,74	0,00	
argilla ghiaiosa	0,77	0,00	
argilla limosa	0,45	0,00	
argilla sabbiosa	1,38	0,00	
limo	0,12	0,03	
limo sabbioso	4,94	0,05	
limo argilloso	0,65	0,01	
limo ghiaioso	1,15	0,08	
sabbia	1,48	0,15	
sabbia argillosa	1,78	0,07	
sabbia ghiaiosa	1,84	0,17	
sabbia limosa	0,32	0,07	
ghiaia	51,91	0,20	
ghiaia argillosa	2,81	0,05	
ghiaia sabbiosa	16,04	0,18	
ciottoli	5,75	0,25	
ciottoli sabbiosi	1,34	0,20	
“terreno” (copertura limo-sabbiosa)	5,52	0,05	

periodo	saturo (m <sup>3</sup> )
lug - 03	175746984
dic - 03	190718869

Pe_pesata	volume idrico immagazzinato (m <sup>3</sup> ) lug. '03	volume idrico immagazzinato (m <sup>3</sup> ) dic. '03
<b>0,12</b>	28.862.889	31.321.718
<i>volume idrico immagazzinato:</i>	28.862.889	31.321.718

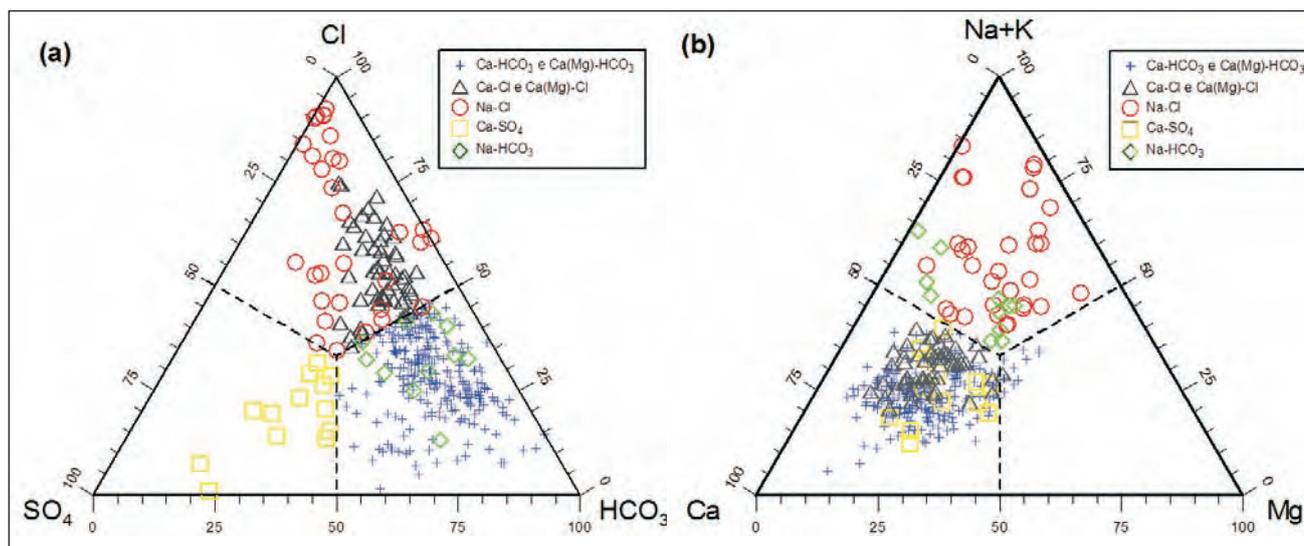


Fig. 22 – Diagrammi triangolari (a) HCO<sub>3</sub>-Cl-SO<sub>4</sub> e (b) Ca-Mg-(Na+K) per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.  
 – Triangular diagrams of (a) SO<sub>4</sub>, Cl and HCO<sub>3</sub> and (b) (Na+K), Mg and Ca for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

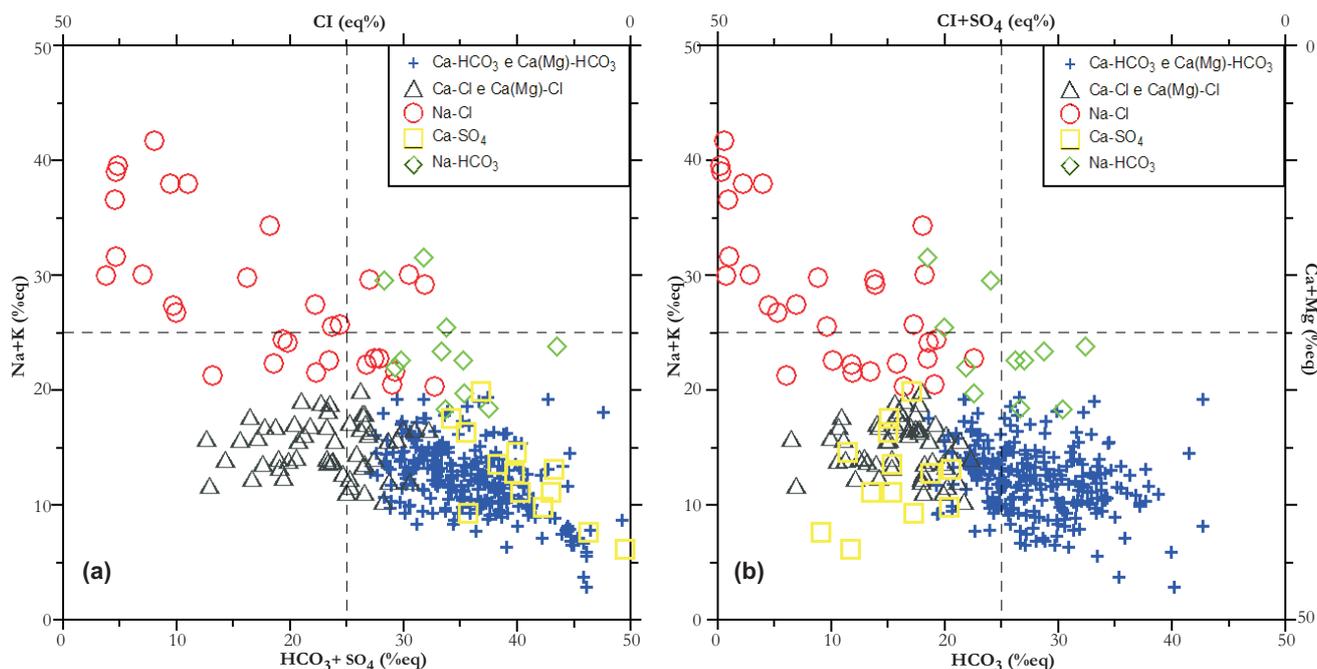


Fig. 23 – Diagrammi quadrangolari di Langelier-Ludwig (1942) con (a) lo ione  $\text{Cl}^-$  e (b) lo ione  $\text{HCO}_3^-$  come anioni singoli per le acque dei CISS32CT010+32CT030 e 32CT050.  
– Square diagram of Langelier-Ludwig (1942) with (a)  $\text{Cl}^-$  and (b)  $\text{HCO}_3^-$  single ions for the waters of the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

pioni appartenenti al gruppo  $\text{Na-SO}_4$ . Sono invece sovrapposti i due gruppi di acque a  $\text{Ca-SO}_4$  e  $\text{Ca-HCO}_3$ . Quest'ultimo insieme di punti d'acqua è ben separato dalle altre famiglie chimiche nel diagramma quadrangolare di Langelier-Ludwig con  $\text{HCO}_3^-$  come anione singolo (fig. 23b).

I diagrammi di correlazione  $\text{Cl}^-$  vs.  $(\text{HCO}_3 + \text{SO}_4)$  (fig. 24) mostrano che solamente la maggior parte delle acque  $\text{Na-Cl}$  e alcune di quelle  $\text{Ca-Cl}$  sono caratterizzate da elevata salinità ionica totale (SIT), maggiore di 50 meq/L, fino a 1200 - 1300 meq/L nel caso dei due campioni rappresentativi dell'acqua di mare media mondiale (SW) e dell'acqua marina locale (BC 100); quest'ultima è stata prelevata di fronte alla spiaggia antistante la Mazzanta nel corso dello studio effettuato dallo AF STUDIO GEOLOGICO (1997). Indipendentemente dalla facies di appartenenza, gli altri campioni hanno invece SIT compresa fra 10 e 50 meq/L.

Le acque con composizione variabile da  $\text{Ca-HCO}_3$  a  $\text{Ca(Mg)-HCO}_3$  sono interpretabili come acque meteoriche che acquisiscono le loro caratteristiche composizionali a seguito di dissoluzione di minerali carbonatici (calcite e dolomite) presenti entro i sedimenti alluvionali della piana costiera.

Ciò è dovuto alla elevata cinetica di dissoluzione delle fasi minerali carbonatiche, ben maggiore di quella dei minerali silicatici e Al-silicatici, ovviamente in condizioni di lontananza dall'equilibrio. Questa interpretazione è in linea anche con l'abbondanza di questa facies idrochimica.

Le acque  $\text{Ca-SO}_4$  sono attribuibili a processi di interazione fra acque meteoriche e rocce evaporitiche di età miocenica (Messiniano). Considerando che affioramenti di questi litotipi, anche di notevole estensione, sono presenti nelle zone collinari che limitano la piana costiera, è ragionevole ipotizzare che clasti di gesso e/o anidrite siano contenuti, ancorché in piccole quantità ed in zone circoscritte, all'interno del materasso alluvionale. In effetti le acque di questa famiglia sono presenti in settori limitati, come per esempio nella zona di Rosignano Marittimo (campioni Mi00, Mi01, Mi02, Mi04 e Mi05).

Nella stragrande maggioranza dei casi<sup>(1)</sup>, i due tipi chimici  $\text{Na-Cl}$  e  $\text{Ca-Cl}$  sono riferibili ai fenomeni di ingressione marina entro i sedimenti della piana alluvionale e mostrano una netta zonazione, con i primi. L'unica eccezione è rappresentata dai più prossimi alla linea di costa rispetto ai secondi.

(1) L'unica eccezione è rappresentata dai campioni BC31, BC37 e BC40, localizzati nei pressi della confluenza fra il Fiume Cecina ed il Botro Santa Marta, che riceve l'apporto di acque sorgive clorurate-sodiche.

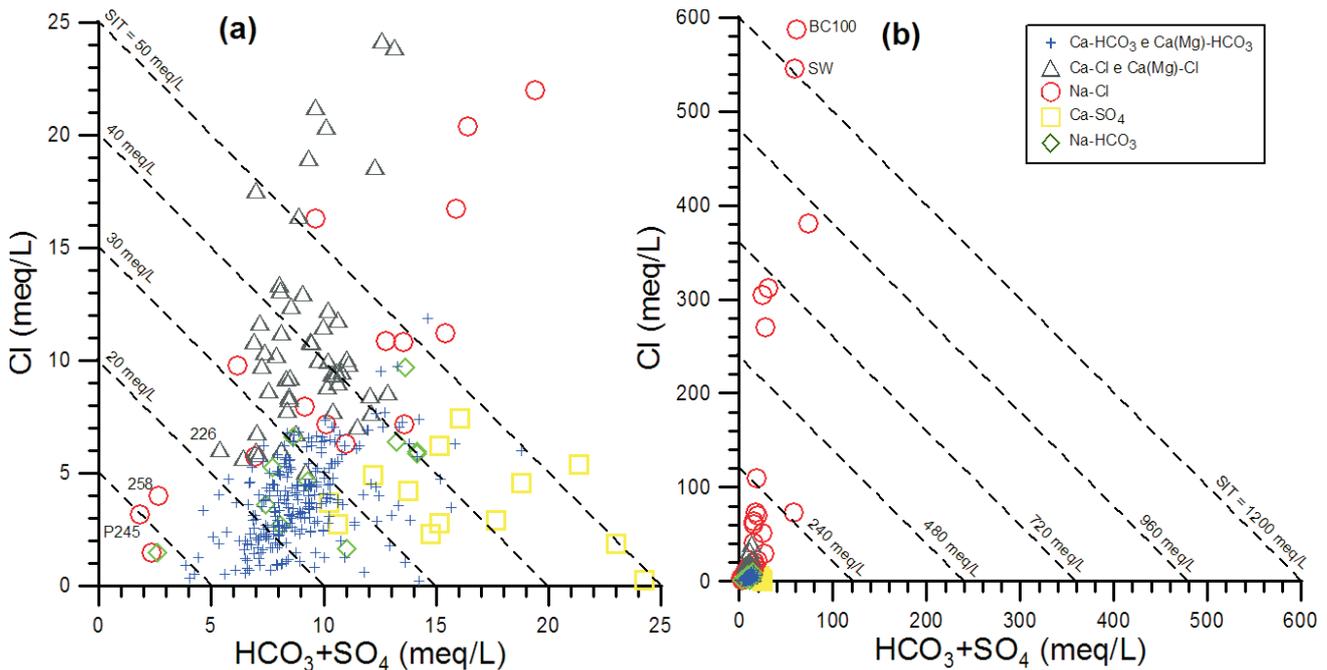


Fig. 24 – Diagrammi di correlazione Cl vs.  $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$  per differenti intervalli di salinità, <50 meq/L in (a) e <1200 meq/L in (b), per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.  
 – Binary diagrams of Cl versus  $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$  for different salinity (a) <50 meq/L and (b) <1200 meq/L for the waters of the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

Inoltre, si osserva una concentrazione di acque Ca-Cl nel centro abitato di Cecina, probabilmente a causa dell'intenso emungimento della falda. L'ingressione marina può avvenire o direttamente (cuneo salino) o a seguito di risalita delle acque marine e salmastre lungo gli alvei fluviali e successiva infiltrazione nell'acquifero freatico, ospitato entro i sedimenti alluvionali. In genere, le acque Na-Cl sono imputabili a semplice miscela fra acque di falda di bassa salinità ed acque marine, mentre le acque Ca-Cl implicano il verificarsi di processi di scambio ionico, che determinano l'acquisizione di ione  $\text{Ca}^{2+}$  in sostituzione dello ione  $\text{Na}^+$ . Tuttavia, i fenomeni di scambio ionico meritano un approfondimento, che è l'oggetto del paragrafo seguente.

### 3.3. - LO SCAMBIO IONICO

Per comprendere gli effetti dello scambio ionico è necessario ricordare che i sedimenti alluvionali sono assimilabili ad uno scambiatore cationico, i cui siti sono saturati in prevalenza da ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , derivanti da processi di interazione acqua-roccia. Nel momento in cui l'acqua di mare o l'acqua salmastra interagisce con i sedimenti alluvionali, a seguito di ingressione marina, avvengono le seguenti reazioni di scambio ionico:



dove  $\text{X}_2$  indica lo scambiatore cationico rappresentato dai sedimenti alluvionali. A seguito delle reazioni (1) e (2), la fase acquosa si arricchisce in ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e si impoverisce in ione  $\text{Na}^+$ , che va a saturare lo scambiatore cationico, ossia i sedimenti alluvionali. In tal modo, la fase acquosa acquisisce una composizione Ca-Cl o Ca(Mg)-Cl, del tutto simile a quella osservata nell'area in esame. Nel momento in cui il processo si inverte, ossia quando le acque di falda Ca- $\text{HCO}_3$  o Ca(Mg)- $\text{HCO}_3$  tornano a fluire entro i sedimenti alluvionali precedentemente saturati da ioni  $\text{Na}^+$  (a seguito di ingressione marina), le reazioni (1) e (2) procedono in senso inverso, determinando la produzione di acque Na- $\text{HCO}_3$ , pure rappresentate nell'area in esame.

I fenomeni di scambio ionico, sia quelli determinati da ingressione marina che quelli dovuti a riflusso di acque di falda (*freshening*), sono stati osservati e modellizzati in differenti acquiferi costieri (vedi APPELO, 1996, APPELO & POSTMA, 1996 e riferimenti citati). Le spiegazioni precedenti sono di tipo puramente qualitativo. In realtà le reazioni di scambio ionico sono regolate dalla legge di azione di massa, ossia ad esse competono costanti di equilibrio che sono state misurate sperimentalmente (e.g., APPELO, 1996). Inoltre, la quantità di

cationi scambiabili è limitata dalla capacità di scambio cationico, che varia da materiale a materiale ed è dell'ordine di (LANGMUIR, 1997 e fonti citate): (i) 3-15 meq/100 g per caolinite; (ii) 10-40 meq/100 g per illiti e cloriti; (iii) 80-150 meq/100 g per smectiti; (iv) 100-150 meq/100 g per vermiculite; (v) 100-400 meq/100 g per zeoliti; (vi) 100-500 meq/100 g per sostanze organiche contenute nei suoli; (vii) 100-740 meq/100 g per ossi-idrossidi di Fe(III) e Mn(IV). Infine, il processo di scambio ionico è assimilabile ad una cromatografia multi-

componente e può essere oggetto di modellizzazioni accurate (e.g., APPELO, 1996).

Cercando di mantenere la presente trattazione ad un livello semplice, è utile esaminare prima di tutto i diagrammi di correlazione, in scala log-log, Ca-Cl (fig. 25a), Mg-Cl (fig. 25b), Na-Cl (fig. 25c) e K-Cl (fig. 35d) nei quali sono state tracciate le linee di miscela fra l'acqua di mare media mondiale e l'acqua di falda, rappresentata da due campioni opportunamente scelti per le basse concentrazioni dei soluti considerati, BC34 e BC331. Dall'esame di

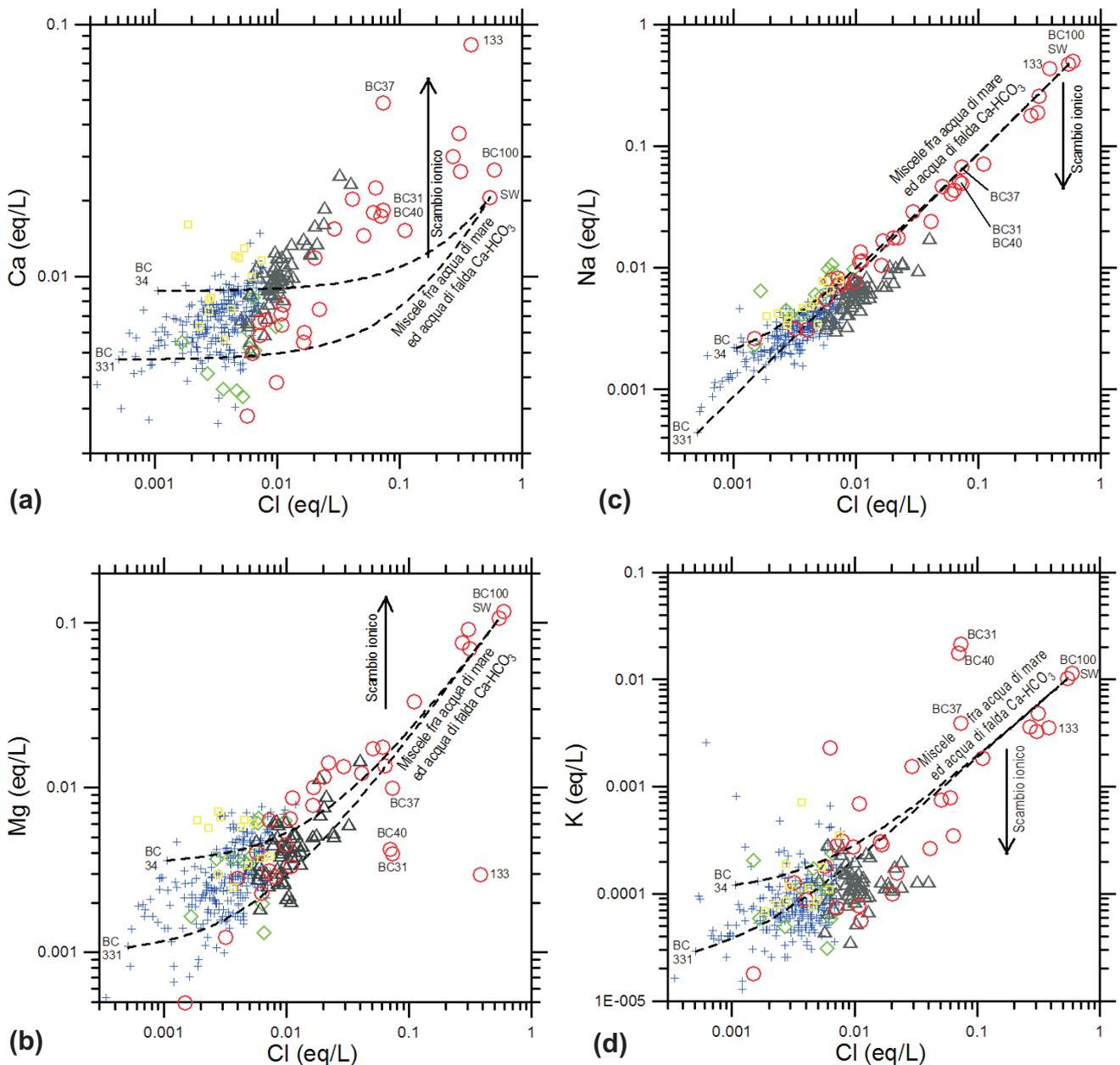


Fig. 25 – Diagrammi di correlazione log-log fra Cl e Ca (a), Mg (b), Na (c) e K (d), per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050; sono altresì indicate le linee di miscela fra l'acqua di mare media mondiale e l'acqua di falda, rappresentata dai campioni BC331 e BC34. Simboli come in legenda di figura 24. – Log-log correlation plots (a) Ca, (b) Mg, (c) Na and (d) K against chloride for the waters relative to Significant Subterranean Water Bodies (SSWB 32CT010+32CT030 and 32CT050); as well as the mixing line between ground waters (BC34 and BC331) and average seawater (s.w.), are also drawn. Symbols as in figure 24.

questi diagrammi sono ben evidenti sia gli eccessi di Ca e Mg, sia i difetti di Na e (in minor misura) K, attribuibili al processo di scambio ionico, nonostante la sovrapposizione di altri processi quali l'acquisizione o la perdita di sostanze disciolte per fenomeni di dissoluzione o precipitazione, rispettivamente, che avvengono nel corso della interazione acqua-roccia. Un discorso a parte meritano:

(i) i campioni BC31, BC37 e BC40, di composizione Na-Cl, situati nei pressi della confluenza fra il Fiume Cecina ed il Botro Santa Marta (in località Ponteginori), caratterizzati da difetti di Mg e eccessi di K, contrariamente a quanto atteso per scambio ionico, oltre a eccessi di Ca; si tratta di acque che interagiscono con livelli evaporitici in cui sono verosimilmente presenti halite (NaCl), silvite (KCl), gesso ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) e anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ), la cui dissoluzione spiega le peculiari caratteristiche di questi campioni;

(ii) il campione 133, anch'esso di composizione NaCl, che si differenzia per l'eccesso di Ca ed il difetto di Mg, oltre al pH anomalmente basso (5.56).

In alternativa, per valutare l'eccesso di Mg e Ca ed il difetto di Na e K, rispetto alle concentrazioni attese per semplice miscela fra acqua di mare ed acqua di falda, sono stati preparati i diagrammi di correlazione semilogaritmici di figura 26. Innanzi tutto è stata calcolata la frazione di acqua di mare,  $x$ , presente in una miscela qualunque (pedice  $M$ ) costituita da acqua di mare (pedice  $SW$ ) ed acqua di falda (pedice  $GW$ ). A tal fine, è stato risolto rispetto ad  $x$  il bilancio di massa sul cloruro, costituente mobile che non è coinvolto nei processi di scambio ionico (dove  $C$  identifica la concentrazione in mg/L):

$$C_{Cl,M} = C_{Cl,SW} \cdot x + C_{Cl,GW} \cdot (1 - x) \quad (3)$$

I valori di  $x$  sono stati calcolati per tutti i campioni in esame, ponendo, in prima approssimazione:  $C_{Cl,GW} = 18$  mg/L (concentrazione di Cl del campione BC331). Successivamente sono state calcolate le differenze di Ca, Mg, Na e K rispetto alle concentrazioni attese per semplice miscela fra acqua di mare ed acqua di falda, mediante la semplice relazione:

$$\Delta C_{i,M} = C_{i,A} - x \cdot (C_{i,SW} - C_{i,GW}) - C_{i,GW} \quad (4)$$

per  $i = \text{Ca, Mg, Na e K}$ , dove il pedice A indica il valore analitico. Nei diagrammi semilogaritmici di figura 26, la linea tratteggiata per  $\Delta C_i = 0$  corrisponde alla linea di miscela fra l'acqua di mare media mondiale e l'acqua di falda (rappresentata dal campione BC331); in effetti è semplice verificare che la funzione (4) assume il valore zero sia per  $x = 0$  e  $C_{i,A} = C_{i,GW}$ , sia per  $x = 1$  e  $C_{i,A} =$

$C_{i,SW}$ . Questi diagrammi sono pertanto del tutto analoghi a quelli di figura 25, ma vengono maggiormente evidenziati gli scostamenti dalla linea di miscela acqua marina ed acque sotterranee. Nuovamente, sono ben evidenti gli effetti dello scambio ionico, in termini di acquisizione di Ca e Mg e perdita di Na e subordinatamente di K, per i campioni caratterizzati da contenuti di Cl superiori a 0.005-0.01 eq/L, appartenenti alle facies Ca-Cl e Na-Cl; fra i campioni più modificati risaltano i due prelevati dal punto BC21 in differenti periodi. Gli scostamenti rispetto alla linea di miscela sono invece attribuibili all'interazione acqua-roccia per le acque degli altri tipi idrochimici. Da notare anche la posizione anomala delle tre acque BC31, BC37 e BC40, appartenenti alla facies Na-Cl e situati in prossimità della confluenza fra il Fiume Cecina ed il Botro Santa Marta (in località Ponteginori), soprattutto per ciò che concerne il  $\Delta \text{Mg}$  ed il  $\Delta \text{K}$ , come già osservato in figura 25. Nei diagrammi di figura 26 a-c è stato invece escluso il campione 133 caratterizzato da valori di  $\Delta \text{Ca}$ ,  $\Delta \text{Mg}$  e  $\Delta \text{Na}$  che ricadono al di fuori dell'intervallo considerato.

#### 3.4. - CALCOLI DI SPECIAZIONE-SATURAZIONE

La speciazione in fase acquosa e la saturazione rispetto alle fasi minerali di interesse sono state ricostruite per i 367 campioni d'acqua rappresentativi dei CISS regionali 32CT010 "Acquifero costiero tra Fiume Cecina e San Vincenzo", 32CT030 "Acquifero costiero tra Fiume Fine e Fiume Cecina" e 32CT050 "Acquifero del Cecina", mediante il codice EQ3 (WOLERY & JAREK, 2003), utilizzando il *database* CMP (Tabelle C1-C2, D1-D2, E1-E2, F1-F2, G1-G2 in appendice).

Il pH, ove assente, è stato stimato assumendo la condizione di saturazione (equilibrio) rispetto alla calcite, ipotesi condivisibile in base a quanto discusso nella sezione 3.4.3.2. La temperatura, ove mancante, è stata fissata a 17.5 °C (valore medio per i corpi idrici di interesse).

Per la maggior parte dei campioni non sono noti i contenuti degli elementi minori ed in traccia, ad eccezione delle specie azotate, in particolare nitrato ed ammonio, che sono stati utilizzati per vincolare le condizioni ossido-riduttive di queste soluzioni acquose.

In genere, la concentrazione di silice acquosa è stata stimata in base alla equazione seguente (concentrazioni in mg/L):

$$\begin{aligned} (\text{SiO}_2) = & 0.03326 \times (\text{Cl}) + 0.03423 \times (\text{NO}_3) + \\ & 0.01162 \times (\text{SO}_4) + 0.02781 \times (\text{HCO}_3) + \\ & - 0.10473 \times (\text{Ca}) + 0.01383 \times (\text{Mg}) - 0.04435 \\ & \times (\text{Na}) - 0.25022 \times (\text{K}) + 22.3172 \end{aligned} \quad (5)$$

ottenuta, in base a dati non pubblicati, attraverso

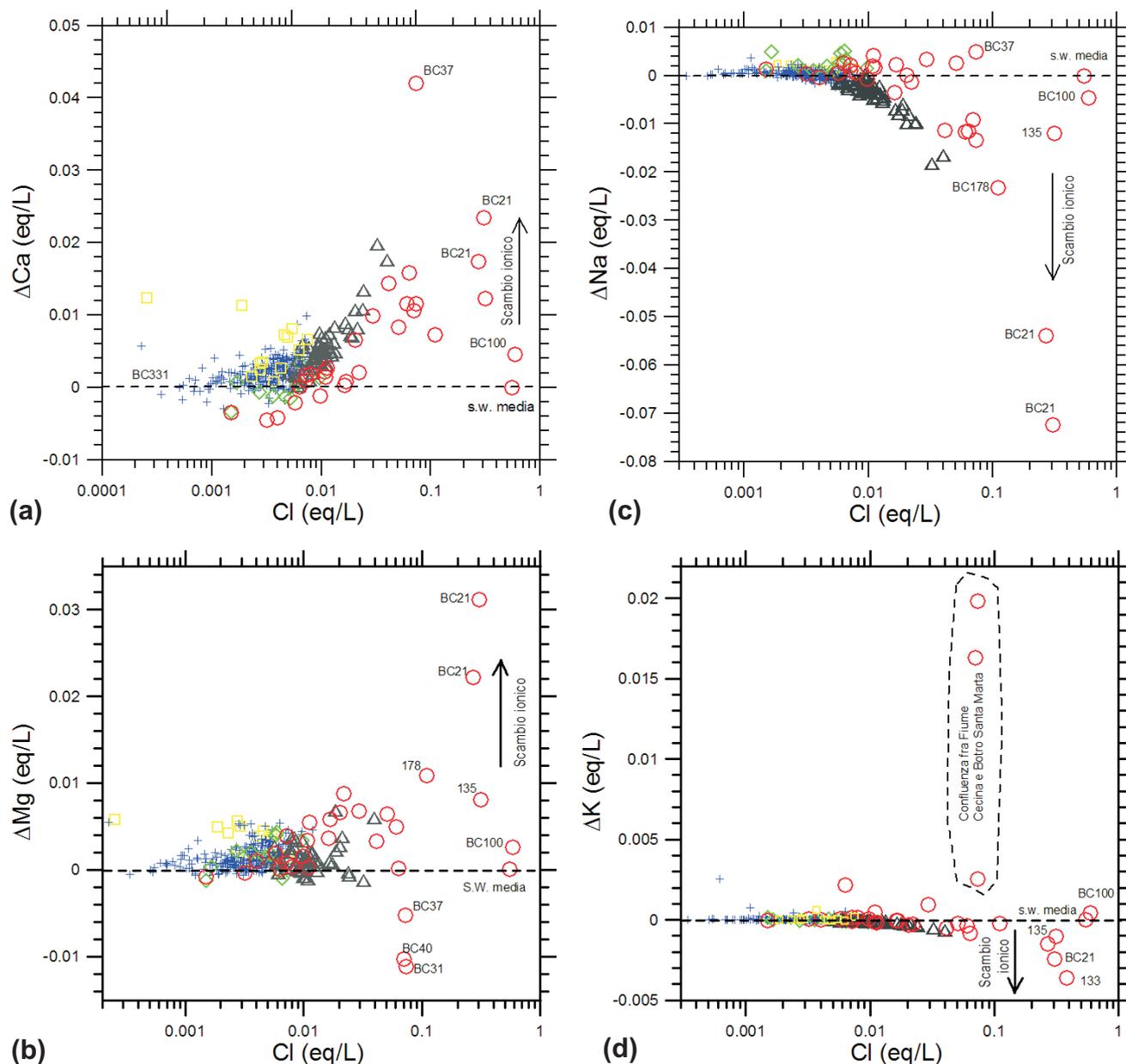


Fig. 26 – Diagrammi di correlazione semilogaritmici fra cloruro e  $\Delta Ca$  (a),  $\Delta Mg$  (b),  $\Delta Na$  (c) e (d)  $\Delta K$ , per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050; la linea tratteggiata per  $\Delta Ci = 0$  corrisponde alla linea di miscela fra l'acqua di mare media mondiale e l'acqua di falda, rappresentata dal campione BC331.

– Semilogarithmic correlation plots (a)  $\Delta Ca$ , (b)  $\Delta Mg$ , (c)  $\Delta Na$  e (d)  $\Delta K$  against chloride for the waters relative to Significant Subterranean Water Bodies (SSWB 32CT010+32CT030 and 32CT050); the dashed line  $\Delta Ci = 0$  corresponds to the mixing line between ground waters (BC331) and average seawater (s.w.). Symbols as in figure 24.

l'analisi di regressione multipla (effettuata mediante il codice Statistica v. 6.0), in cui la  $SiO_2$  è stata considerata come variabile dipendente e i costituenti principali disciolti sono stati trattati come variabili indipendenti ( $R = 0.611$ ,  $N = 82$ ). Nel diagramma di correlazione  $SiO_2$ -temperatura (fig. 27) nel quale sono riportate le curve di solubilità di differenti fasi solide della silice, la maggior parte dei pozzi si situa tra la curva della  $\alpha$ -cristobalite e quella della  $\beta$ -cristobalite.

Per i pochi campioni a cui non può essere applicata la equazione (5), è stata ipotizzata la condizione di equilibrio rispetto al calcedonio.

La concentrazione dell'alluminio disciolto è stata vincolata imponendo la saturazione rispetto alla caolinite; quest'ultima è una condizione ragionevole alla luce di quanto emerge dai diagrammi di attività (vedi sezione 3.4.4).

I principali risultati dei calcoli di speciazione-saturazione sono discussi nei paragrafi seguenti.

#### 3.4.1. - Diagrammi Eh-pH

I diagrammi Eh-pH rappresentano uno strumento grafico estremamente potente, in quanto forniscono una visione immediata dei processi di

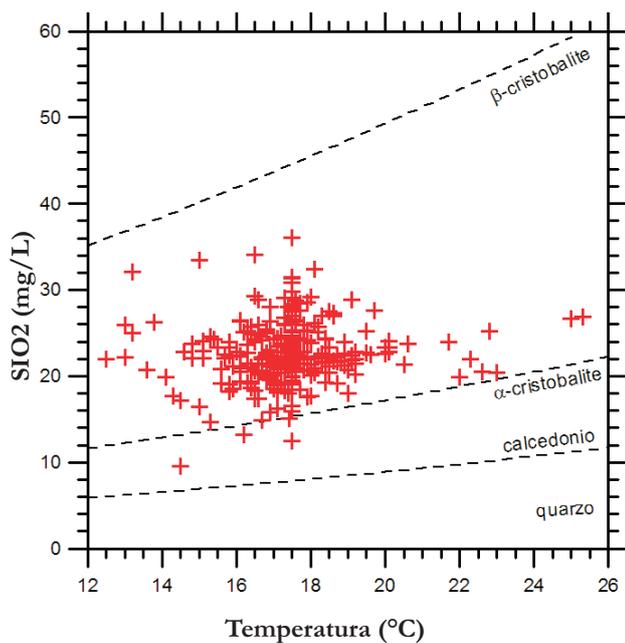


Fig. 27 – Diagramma di correlazione fra  $\text{SiO}_2$  disciolta e temperatura, mostrando sia i valori calcolati per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.

– Correlation plot between temperature and dissolved  $\text{SiO}_2$  of the calculate values for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

protonazione/deprotonazione e della speciazione redox, nei limiti della ipotesi di equilibrio. Mentre è lecito assumere che l'equilibrio acido-base sia rispettato in soluzione acquosa, il raggiungimento dell'equilibrio redox rappresenta l'eccezione piuttosto che la regola, in quanto è stato osservato solamente per alcune coppie redox:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{U}^{4+}/\text{U}^{6+}$  e  $\text{S}^0/\text{S}^{2-}$  (NORDSTROM, 2002). Un altro limite dei diagrammi Eh-pH è legato al fatto che essi fanno necessariamente riferimento a sistemi semplificati e non possono pertanto essere considerati un'alternativa ai calcoli di speciazione effettuati mediante codici più complessi.

Gli studi più conosciuti sui diagrammi Eh-pH sono quelli di POURBAIX (1966) e BROOKINS (1988). Il primo tratta i fenomeni di corrosione e passivazione dei materiali, mentre il secondo è incentrato sugli aspetti geochimici dello stoccaggio geologico delle scorie radioattive. Più recentemente i diagrammi Eh-pH sono stati utilizzati per confrontare i dati termodinamici immagazzinati in differenti *database* (TAKENO, 2005), facendo riferimento a sistemi del tipo X-H-O, dove X indica il simbolo di un elemento chimico qualunque. I *database* termodinamici considerati da TAKENO (2005) sono:

1. FACT, che è connesso con il *software* commerciale FACTSAGE, versione 5.2 (BALE *et alii*, 2002) prodotto da GTT-Technologies;

2. SUPCRT92 (JOHNSON *et alii*, 1992), si tratta di una collezione di programmi, scritti in Fortran 77, per calcolare le proprietà termodinamiche mo-

lali *standard* di specie inorganiche ed organiche e delle reazioni fra di esse, in funzione della temperatura e della pressione. È distribuito dal *Prediction Central*, o *Laboratory of Theoretical Geochemistry*, creato dal compianto Prof. Harold C. Helgeson alla Università della California, Berkeley (vedi *web* <http://www.predcent.org/>);

3. thermo.dat sviluppato dal *Lawrence Livermore National Laboratory* e collegato con il *software* commerciale GWB (*Geochemist's Workbench*), scritto da C. M. Bethke della Illinois University;

4. JNC-TDB distribuito dal *website* <http://migrationdb.jnc.go.jp/> della *Japan Nuclear Cycle Organization*;

5. HATCHES (ZZ-HATCHES-15) distribuito dalla NEA (*Nuclear Energy Agency*) *Computer Program Services*;

6. OECD/NEA *Chemical Thermodynamics* serie 1-4 (GRENTHE *et alii*, 1992; SILVA *et alii*, 1995; RARD *et alii*, 1999; LEMIRE *et alii*, 2001) e serie 5 (GUILLAUMONT *et alii*, 2003).

In questo studio sono stati selezionati i diagrammi Eh-pH più completi, riportati in TAKENO (2005), per i seguenti sistemi As-H-O, Cr-H-O, Cu-H-O, Fe-H-O, Hg-H-O, Mn-H-O, Mo-H-O, N-H-O, Ni-H-O, Pb-H-O, S-H-O, Sb-H-O, Se-H-O, Sn-H-O, U-H-O e V-H-O, a causa della rilevanza ambientale di questi elementi chimici.

Questi diagrammi Eh-pH sono riferiti alla temperatura di 25 °C ed alla pressione di 1.01325 bar. La concentrazione totale di ciascuno degli elementi considerati è fissata a  $10^{-10}$  moli/kg in tutti i diagrammi. Per una concentrazione così bassa, è lecito assumere che i coefficienti di attività delle specie acquose di interesse abbiano valore unitario; inoltre, viene minimizzato l'effetto di precipitazione delle fasi solide. Infine nei seguenti diagrammi sono riportati, mediante due linee diagonali tratteggiate, i limiti del campo di stabilità dell'acqua alle condizioni di  $T, P_{\text{tot}}$  sopra specificate e si riferiscono a  $P = P_{\text{tot}}$  (quella superiore) e  $P = P_{\text{tot}}$  (quella inferiore).

Escludendo gli errori derivanti dall'elaborazione dei *software* commerciali e dei *database*, l'errore complessivo è compreso tra  $\pm 0.0025$  V per l'Eh e  $\pm 0.02$  per il pH.

#### 3.4.1.1. - Diagramma Eh-pH per il sistema As-H-O

L'esame di questo diagramma (fig. 28) mostra che la specie prevalente dello As disciolto è lo ione monoidroarsenato, che può essere presente sia come ione libero sia in forma di complessi acquosi (vedi MARINI & ACCORNERO, 2007), quali:

(i)  $\text{CaHAsO}_4^0$  e  $\text{MgHAsO}_4^0$  nelle acque ricche di Ca e Mg, appartenenti ai tipi idrochimici Ca- $\text{HCO}_3$ , Ca(Mg)- $\text{HCO}_3$ , Ca-Cl, Ca(Mg)-Cl e  $\text{CaSO}_4$ .

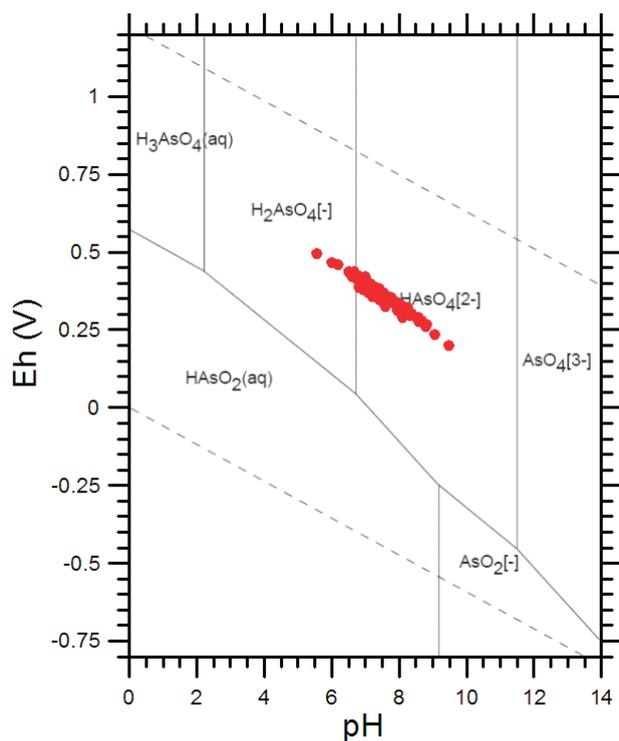


Fig. 28 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema As-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.

– Eh-pH diagrams for the As-H-O system of the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

(ii)  $\text{NaHAsO}_4^-$  nelle acque in cui lo  $\text{Na}^+$  è lo ione dominante, ossia quelle delle facies Na-Cl e Na- $\text{HCO}_3$ .

La prevalenza di specie elettricamente neutre, quali i complessi acquosi  $\text{CaHAsO}_4^0$  e lo  $\text{MgHAsO}_4^0$ , nelle maggior parte delle acque di falda fa sì che As(V) abbia un comportamento mobile non essendo soggetto a processi di adsorbimento di superficie, di natura elettrostatica. Ovviamente, queste implicazioni non si evincono dai diagrammi Eh-pH ma richiedono studi più approfonditi.

#### 3.4.1.2. - Diagramma Eh-pH per il sistema Cr-H-O

Nel diagramma di figura 29, le acque di falda in oggetto si distribuiscono in prossimità delle linee che separano i campi di prevalenza delle specie acquose del Cr(VI) da quelli in cui dominano gli idrossocomplessi del Cr(III). Ciò è abbastanza in accordo con le evidenze acquisite per acque sotterranee di circolazione poco profonda, che interagiscono con rocce ultramafiche; in queste acque, il Cr disciolto è presente in toto nella forma esavalente (vedi anche FANTONI *et alii*, 2002). Anche in questo caso, ammettendo che la specie dominante sia lo ione  $\text{CrO}_4^{2-}$ , è probabile che la sua mobilità

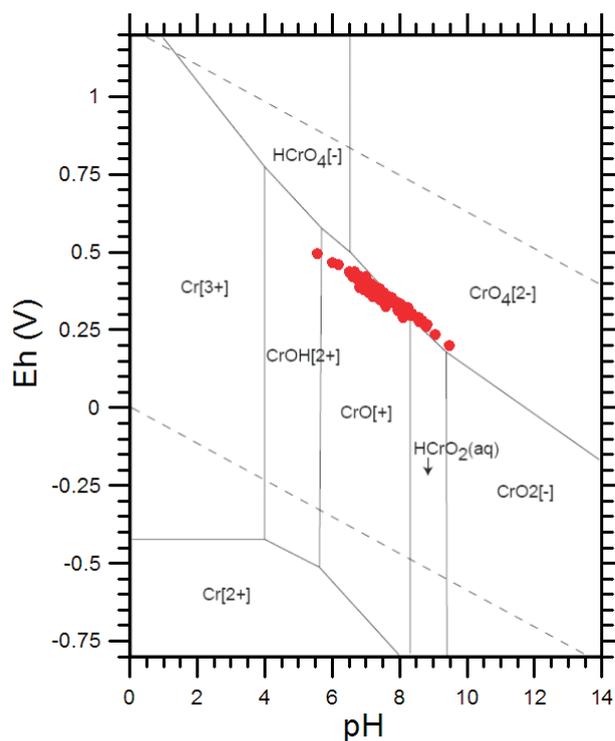


Fig. 29 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema Cr-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.

– Eh-pH diagrams for the Cr-H-O system of the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

sia in larga misura condizionata dalla formazione di specie acquose complesse, quali il  $\text{CaCrO}_4^0$  e lo  $\text{MgCrO}_4^0$  (vedi ACCORNERO *et alii*, 2005; ACCORNERO *et alii*, 2009). Ulteriori indicazioni circa la provenienza del Cr disciolto nelle acque di falda potrebbero essere fornite dai rapporti isotopici del Cr, al momento non disponibili per le acque in esame, nonostante il forte frazionamento isotopico che accompagna la ossidazione del Cr trivalente a Cr esavalente (e.g., OTTONELLO *et alii*, 2004; PETRINI *et alii*, 2005).

#### 3.4.1.3. - Diagramma Eh-pH per il sistema Cu-H-O

Il diagramma di figura 30 mostra che Cu(II) prevale di gran lunga sulla forma monovalente; i campioni sono equamente distribuiti nei campi di prevalenza dello ione libero  $\text{Cu}^{2+}$  e dello idrossocomplesso  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$  (indicato come  $\text{CuO}_{(\text{aq})}$  in figura 30). Tuttavia i calcoli di speciazione effettuati con il codice PHREEQC facendo riferimento al database termodinamico Wateq4f.dat per uno dei pochi campioni (MAT-P114, pH 6.65) per i quali è disponibile il dato analitico del Cu disciolto, 6  $\mu\text{g}/\text{L}$ , mostrano che le specie dominanti sono:

(i) il complesso acquoso  $\text{CuCO}_3^0$  che spiega il 51.2% del Cu disciolto;

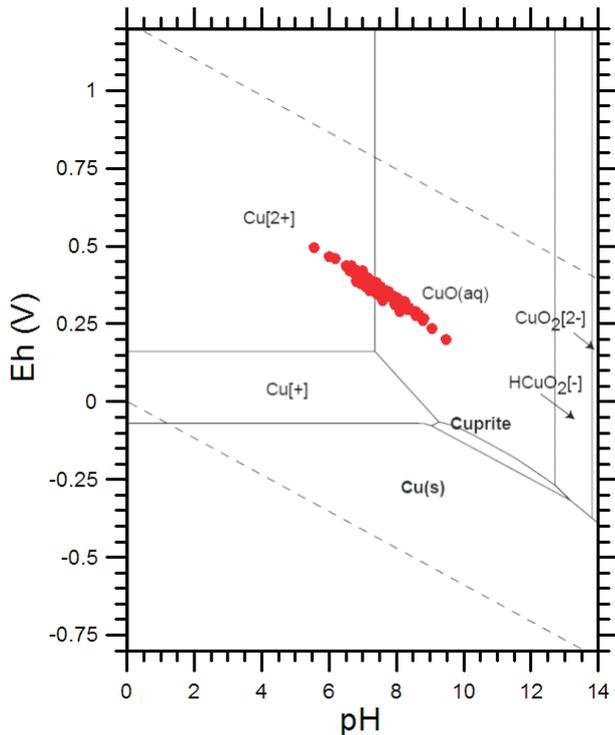


Fig. 30 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema Cu-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.  
– Eh-pH diagrams for the Cu-H-O system of the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

(ii) il complesso acquoso  $\text{CuHCO}_3^+$  che costituisce il 30.6% del Cu disciolto;

(iii) lo ione libero  $\text{Cu}^{2+}$  che rappresenta il 13.4% del Cu disciolto.

#### 3.4.1.4. - Diagramma Eh-pH per il sistema Fe-H-O

Nel diagramma Eh-pH per il sistema Fe-H-O (fig. 31) i campioni in esame si localizzano nel campo di stabilità della ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), con quelli più acidi che si avvicinano al limite  $\text{Fe}^{2+}$ /ematite e quelli più basici che si allontanano da tale limite.

La presenza del campo di stabilità dell'ematite nel diagramma considerato e la sua notevole estensione sono dovute alla elevata stabilità termodinamica di questa fase, anche se è pressoché impossibile la sua formazione per precipitazione diretta dalla soluzione acquosa. Questo processo, in genere, determina la produzione di fasi solide più solubili e meno stabili, quali l'idrossido ferrico amorfo o la ferridrite (JAMBOR & DUTRIZAC, 1998), come spesso si osserva nelle aree minerarie dismesse (e.g., ACCORNERO *et alii*, 2005). La presenza del campo di stabilità della ematite maschera completamente non solo quello del com-

plesso  $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$  ma anche, almeno in parte, quelli dei complessi adiacenti,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ . A questo proposito si ricorda che la condizione di isoattività  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ / \text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$  corrisponde a pH di 6.89, mentre la condizione di isoattività  $\text{Fe}(\text{OH})_4^- / \text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$  si registra per pH di 9.04, a 25°C e 1.013 bar.

Indicazioni più dettagliate sono fornite dai calcoli di speciazione effettuati con il codice PHREEQC facendo riferimento al database termodinamico Wateq4f.dat per i campioni in cui è stato misurato il Fe disciolto. Per esempio, nel caso del campione MAT-P114 (pH 6.65, Fe disciolto 0.13 mg/L) il Fe(III) costituisce il 94% del Fe disciolto totale mentre il Fe(II) rappresenta solo il 6% circa. Il primo è presente per lo più come  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (73% del Fe trivalente) e subordinatamente come  $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$  (27%), mentre il secondo è rappresentato principalmente dallo ione libero  $\text{Fe}^{2+}$  (67% del Fe bivalente) ed in minor misura dal complesso  $\text{FeHCO}_3^+$  (29%).

La stabilità termodinamica della ematite trova riscontro in un elevatissimo valore dell'indice di saturazione (trattato più estesamente nel paragrafo 3.4.3),  $\text{SI} = 16.99$ , per il campione MAT-P114, che risulta sovrassaturo anche rispetto all'idrossido ferrico amorfo, ma in misura molto minore,  $\text{SI} = 1.85$ .

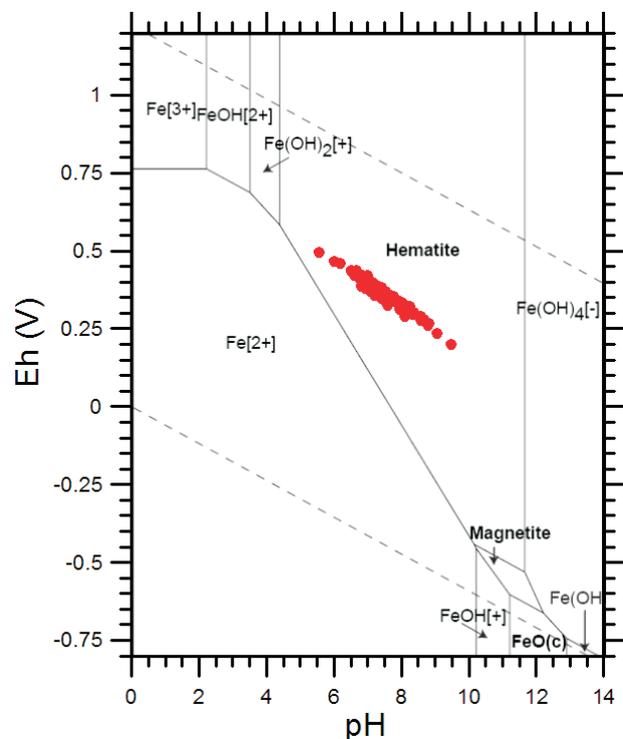


Fig. 31 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema Fe-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.  
– Eh-pH diagrams for the Fe-H-O system of the waters relative to meaningful groundwater bodies (CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050).

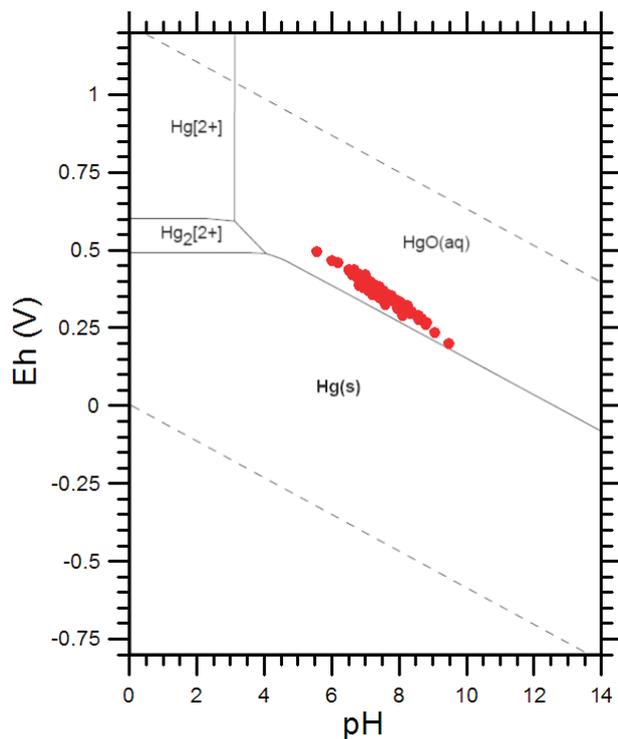


Fig. 32 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema Hg-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.

– Eh-pH diagrams for the Hg-H-O system of the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

#### 3.4.1.5. - Diagramma Eh-pH per il sistema Hg-H-O

Dal diagramma Eh-pH per il sistema Hg-H-O (fig. 32) si evince che la specie dominante è l'idrossido-complesso  $\text{Hg}(\text{OH})_2^\circ$ . Indicazioni ulteriori derivano dai calcoli di speciazione eseguiti con il codice PHREEQC facendo riferimento al *database* termodinamico MINTEQA2 per i pochissimi campioni in cui è stato determinato il mercurio acquoso. Fra di essi, è stato preso in esame il campione BC27 (pH = 7.6, Hg = 2 ppb) per il quale la speciazione del mercurio (a prescindere dalla possibile presenza di complessi metallo-organici) è risultata essere dominata dallo  $\text{Hg}(0)$ , che rappresenta il 98% del mercurio acquoso, seguito dalla forma bivalente (2%), mentre quella monovalente è totalmente trascurabile. In particolare il mercurio bivalente è rappresentato principalmente dai complessi  $\text{Hg}(\text{OH})_2^\circ$  [45% dello  $\text{Hg}(\text{II})$ ],  $\text{HgClOH}$  (27%) e  $\text{HgCl}_2$  (18%).

Da sottolineare che sia il mercurio elementare che quello bivalente sono presenti in forma elettricamente neutra, fatto che comporta una elevata mobilità, in quanto gli effetti di adsorbimento di natura elettrostatica sono pressoché nulli.

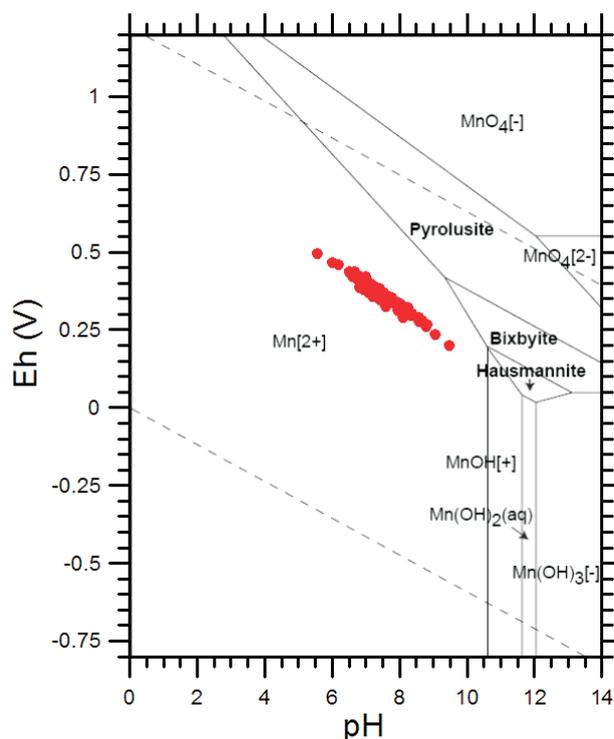


Fig. 33 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema Mn-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.

– Eh-pH diagrams for the systems Mn-H-O for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

#### 3.4.1.6. - Diagramma Eh-pH per il sistema Mn-H-O

Nel diagramma Eh-pH per il sistema Mn-H-O (fig. 33) tutte le acque in esame si posizionano all'interno del campo di predominanza dello ione libero  $\text{Mn}^{2+}$ , che risulta essere pertanto la principale specie dello Mn disciolto. Questa deduzione è in accordo soddisfacente con i risultati dei calcoli di speciazione. Per esempio, nel caso del campione BC28 (un'acqua Ca- $\text{HCO}_3$  con pH 7.71), la principale specie acquosa del Mn è lo ione libero (47%), seguito dal carbonato-complesso  $\text{MnCO}_3^\circ$  (29%), dal bicarbonato-complesso  $\text{MnHCO}_3^+$  (19%) e dal solfato-complesso  $\text{MnSO}_4^\circ$  (5%). Ovviamente si tratta di specie acquose non rappresentate in figura 33, che fa riferimento al sistema Mn-H-O.

#### 3.4.1.7. - Diagramma Eh-pH per il sistema Mo-H-O

Il diagramma Eh-pH per il sistema Mo-H-O (fig. 34) mostra che è attesa la predominanza della specie anionica  $\text{MoO}_4^{2-}$  nelle condizioni redox (fissate dalla coppia  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ ) e di acidità delle

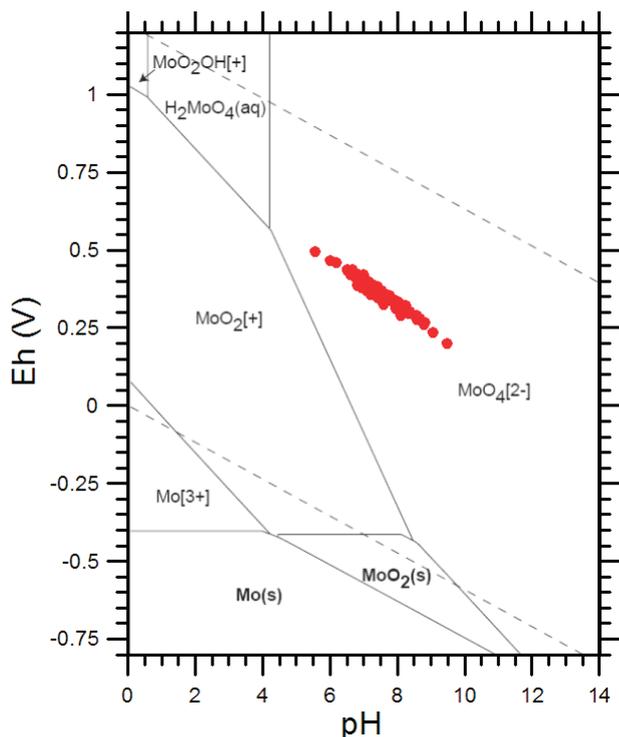


Fig. 34 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema Mo-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.  
– Eh-pH diagrams for the Mo-H-O system of the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

acque campionate, in nessuna delle quali peraltro è stato analizzato il Mo disciolto. Non è escluso che lo ione molibdato possa essere presente, almeno in parte, in forma di complessi acquosi, quali le specie  $\text{CaMoO}_4^\circ$ ,  $\text{MgMoO}_4^\circ$ ,  $\text{NaMoO}_4^-$  e  $\text{KMoO}_4^-$ , la cui stabilità è stata investigata da ESSINGTON (1992).

#### 3.4.1.8. - Diagramma Eh-pH per il sistema Ni-H-O

Esaminando il diagramma Eh-pH per il sistema Ni-H-O (fig. 35), si osserva che all'interno del campo di stabilità dell'acqua, il Ni disciolto è presente, praticamente in toto, allo stato bivalente.

Inoltre, la figura 35 mostra che tutti i punti rappresentativi delle acque analizzate giacciono nel campo di predominanza dello ione libero  $\text{Ni}^{2+}$ , mentre l'idrosso-complesso  $\text{NiOH}^+$  diventa la specie prevalente in acque decisamente basiche ( $\text{pH} > 9.7$  circa a  $25^\circ\text{C}$  e 1.013 bar). Differenti sono le indicazioni fornite dai calcoli di speciazione effettuati mediante il programma PHREEQC utilizzando il database termodinamico MINTEQ.dat, per i pochi campioni in cui è stato misurato il Ni acquoso. Per esempio, nel caso del campione MAT-P091 (un'acqua Ca- $\text{HCO}_3$  con  $\text{pH}$  7.02, as-

sumendo saturazione in calcite), lo ione libero  $\text{Ni}^{2+}$  rappresenta solamente il 9% del Ni totale disciolto, mentre sono importanti i complessi con gli ioni carbonato e bicarbonato, in particolare lo  $\text{NiCO}_3^\circ$  (87%) e subordinatamente lo  $\text{NiHCO}_3^+$  (4%). La prevalenza del complesso neutro  $\text{NiCO}_3^\circ$ , non influenzato da effetti di adsorbimento elettrostatici, determina un comportamento decisamente mobile del Ni acquoso.

#### 3.4.1.9. - Diagramma Eh-pH per il sistema Pb-H-O

In base al diagramma Eh-pH per il sistema Pb-H-O (fig. 36), all'interno del campo di stabilità dell'acqua, il Pb disciolto è presente pressoché totalmente allo stato redox bivalente, ossia in forma di ione libero, per  $\text{pH} < 7.5$  circa, e di idrosso-compleksi  $[\text{PbOH}^+, \text{Pb}(\text{OH})_2^\circ$  e  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-]$  a pH superiori. Le acque campionate si dividono quasi equamente tra il campo di predominanza dello ione  $\text{Pb}^{2+}$  e quello del  $\text{PbOH}^+$ . D'altro lato, indicazioni più dettagliate sono ottenibili in base ai calcoli di speciazione eseguiti con il codice PHREEQC (e con il database termodinamico MINTEQ.dat), ipotizzando una concentrazione del Pb disciolto di 5 ppb, nonostante i contenuti di Pb siano risultati inferiori al limite di

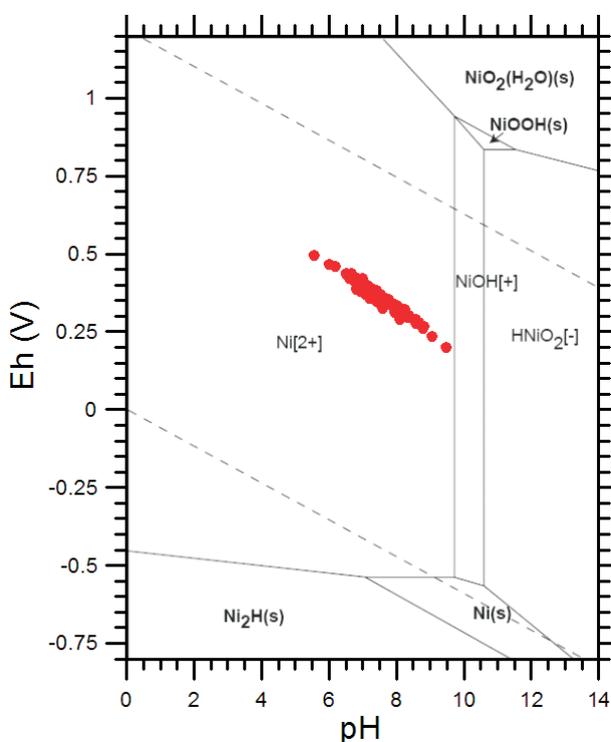


Fig. 35 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema Ni-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.  
– Eh-pH diagrams for the Ni-H-O system of the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

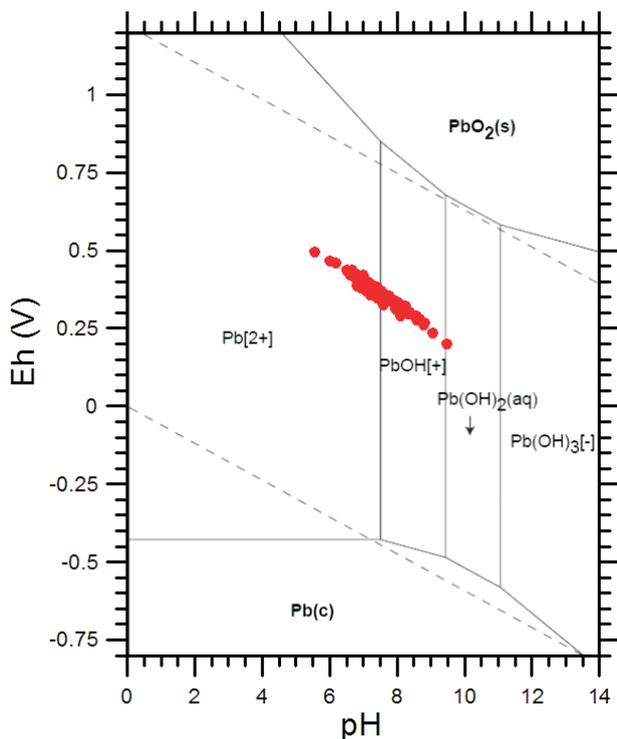


Fig. 36 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema Pb-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.

– Eh-pH diagrams for the Pb-H-O system of the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

rilevabilità in tutte le acque analizzate. Ad esempio, per il campione MAT-P091 (già considerato nel precedente paragrafo), lo ione  $Pb^{2+}$  costituisce solamente il 3.7% del Pb totale acquoso, mentre prevale il complesso  $PbCO_3^0$  (86%) e, in minor misura, il  $PbHCO_3^+$  (8.5%). Poiché il complesso neutro dominante,  $PbCO_3^0$ , non è influenzato da fenomeni di adsorbimento sulle superficie solide, di natura elettrostatica, è lecito ipotizzare un comportamento mobile del Pb acquoso. Si ricorda che ulteriori informazioni circa l'origine del Pb disciolto nelle acque di falda sono fornite dai rapporti isotopici del Pb (e.g., BROZZO *et alii*, 2008).

#### 3.4.1.10. - Diagramma Eh-pH per il sistema Sb-H-O

Il diagramma Eh-pH per il sistema Sb-H-O (fig. 37) suggerisce che l'antimonio disciolto è presente allo stato pentavalente ed in particolare come ione antimonato, considerando che il pK dell'acido antimonico è prossimo a 2.85 a 25 °C, 1.013 bar (AC-CORNERO *et alii*, 2008).

Va detto che i calcoli di speciazione effettuati con il codice PHREEQC (e con il *database* termodinamico MINTEQ.dat) non aggiungono alcun dettaglio a quanto dedotto in base al diagramma

Eh-pH di figura 37, in quanto è poco nota la stabilità dei complessi dell'antimonio pentavalente.

#### 3.4.1.11. - Diagramma Eh-pH per il sistema Se-H-O

Esaminando il diagramma Eh-pH per il sistema Se-H-O (fig. 38), si osserva che i campioni in esame si distribuiscono nei campi di prevalenza delle specie acquose del Se tetravalente, in genere in quello dello ione moniodroselenito,  $HSeO_3^-$ , e più raramente in quello dello ione selenito,  $SeO_3^{2-}$ , non lontano dalle linee di isoattività con lo ione selenato,  $SeO_4^{2-}$ . Queste deduzioni sono confermate dai calcoli di speciazione eseguiti con il codice PHREEQC (e con il *database* termodinamico MINTEQ.dat), in quanto l'unico complesso acquoso considerato del Se(IV), lo  $FeHSeO_3^{2+}$ , è totalmente subordinato allo ione  $HSeO_3^-$ .

#### 3.4.1.12. - Diagramma Eh-pH per il sistema Sn-H-O

Il diagramma Eh-pH per il sistema Sn-H-O (fig. 39) mostra che, all'interno del campo di stabilità dell'acqua, la forma stabile dello Sn disciolto è quella tetravalente. Esso è presente come ione li-

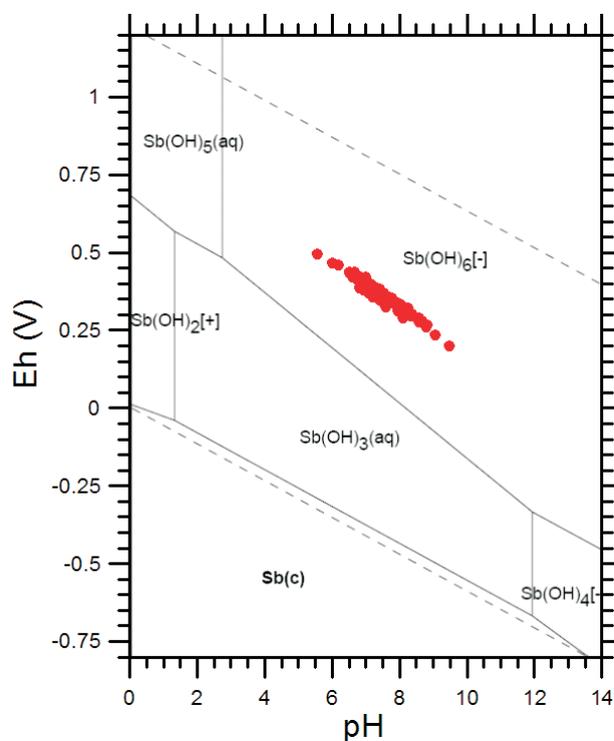


Fig. 37 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema Sb-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.

– Eh-pH diagrams for the Sb-H-O system of the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

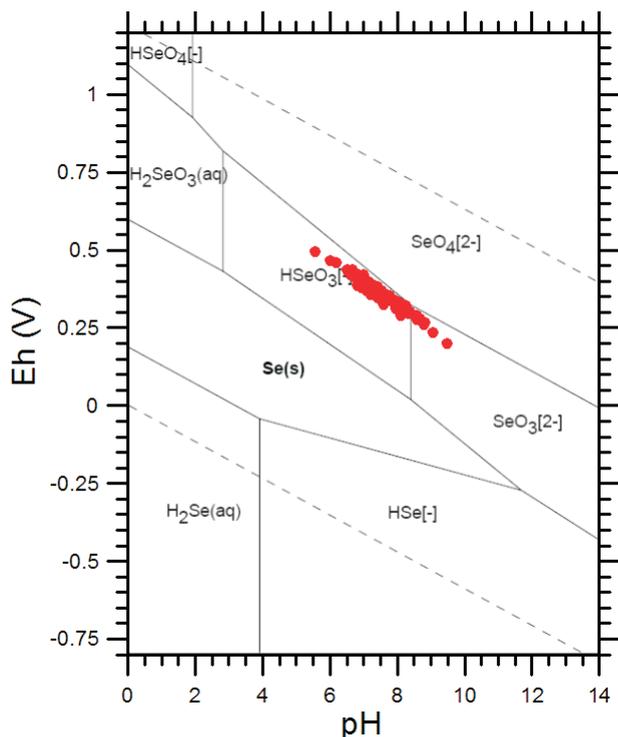


Fig. 38 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema Se-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.  
– Eh-pH diagrams for the Se-H-O system of the waters relative the 32CT010+32CT030 and 32CT050. SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

bero,  $\text{Sn}^{4+}$ , solamente in condizioni fortemente acide. Sono invece gli idrosso-complessi  $\text{Sn}(\text{OH})_4^\circ$  e  $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$  a prevalere nel campo di pH tipico delle acque naturali, come si osserva anche nel caso dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. I calcoli di speciazione effettuati con il programma PHREEQC non aggiungono nessun dettaglio ulteriore, in quanto lo Sn non è presente fra i componenti chimici considerati nei database termodinamici MINTEQ.dat, PHREEQC.dat e Wateq4f.dat.

#### 3.4.1.13. - Diagramma Eh-pH per il sistema U-H-O

Come indicato dal diagramma Eh-pH per il sistema U-H-O (fig. 40), la forma redox prevalente di U, nelle acque rappresentative degli acquiferi costieri tra Fiume Cecina e San Vincenzo e tra Fiume Fine e Fiume Cecina e dell'acquifero del Cecina, è quella esavalente, ossia gli idrosso-complessi  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  e  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  dello ione uranile,  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Peraltro, i calcoli di speciazione effettuati con il codice PHREEQC (e con il database termodinamico MINTEQ.dat) mostrano che i carbonato-complessi prevalgono sugli idrosso-complessi nelle acque di falda  $\text{Ca-HCO}_3$ . Ad esempio, nel già citato campione MAT-P091, ipotizzando una concentra-

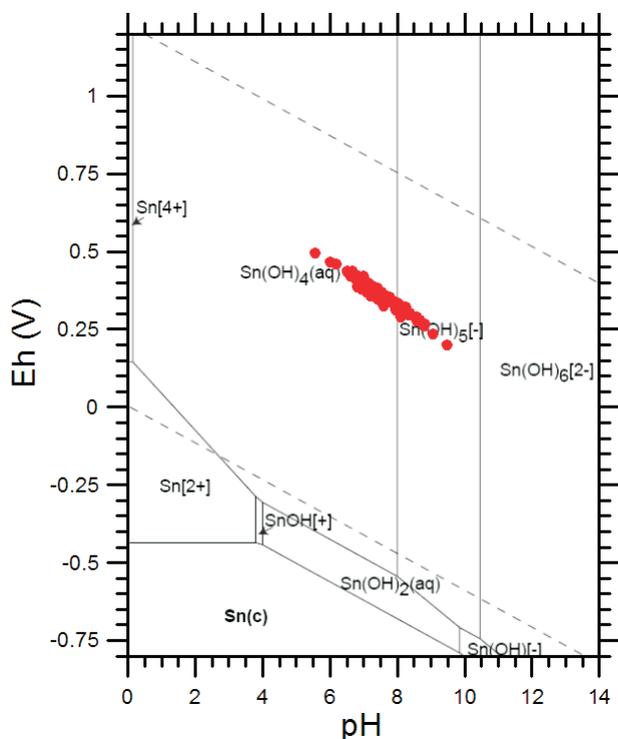


Fig. 39 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema Sn-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.  
– Eh-pH diagrams for the Sn-H-O system of the waters relative the 32CT010+32CT030 and 32CT050. SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

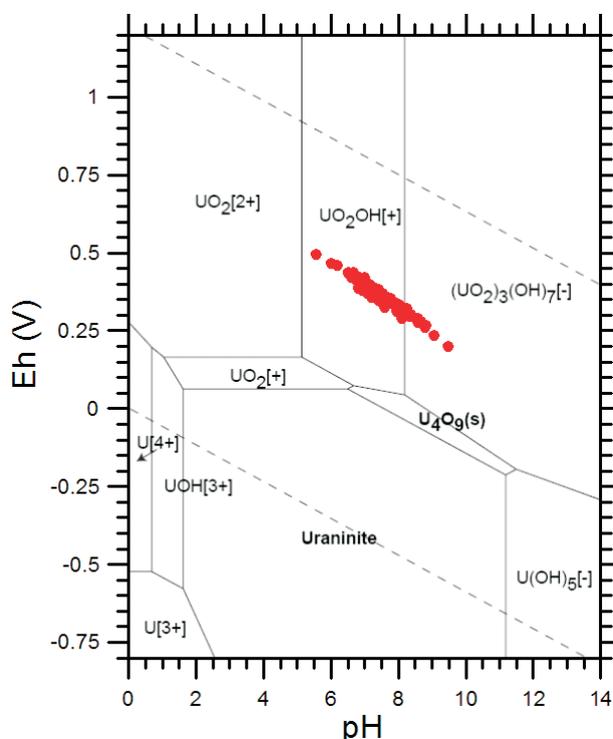


Fig. 40 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema U-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.  
– Eh-pH diagrams for the U-H-O system of the waters relative the 32CT010+32CT030 and 32CT050. SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

zione di U disciolto di 1 ppb, la specie acquosa prevalente è il carbonato complesso  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$  (70% dell'U totale disciolto), seguito dai complessi  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  (27%) e  $UO_2CO_3^0$  (3%).

Decisamente subordinate sono invece le specie acquose in cui U presenta stati formali di ossidazione inferiori (+5, +4 e +3).

#### 3.4.1.14. - Diagramma Eh-pH per il sistema V-H-O

Il diagramma Eh-pH per il sistema V-H-O (fig. 41) mostra che la forma redox dominante del vanadio disciolto è quella pentavalente, con prevalenza dello ione diidrovandato,  $H_2VO_4^-$ , per pH < 8.1 e dello ione monoidrovandato,  $HVO_4^{2-}$ , per pH > 8.1. Queste osservazioni sono pienamente confermate dai calcoli di speciazione effettuati con il codice PHREEQC (e con il database termodinamico MINTEQ.dat). Per esempio, nel campione MAT-P091 (pH 7.02), già considerato più sopra, ipotizzando una concentrazione di V disciolto di 1 ppb, la specie acquosa dominante è lo ione diidrovandato (88.5% del V totale disciolto), seguita dallo ione monoidrovandato (9.9%).

Assolutamente trascurabili sono le concentrazioni delle specie acquose in cui il vanadio presenta stati formali di ossidazione minori (+4, +3 e +2).

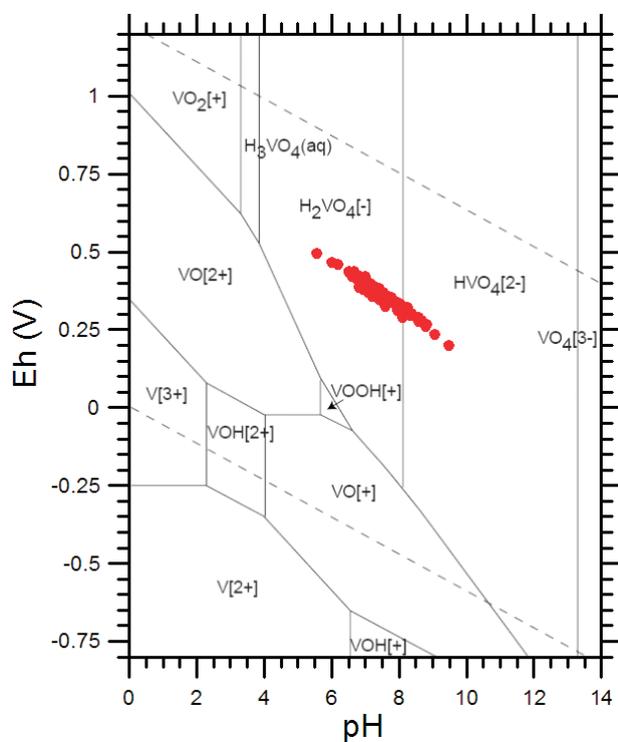


Fig. 41 – Diagramma Eh-pH relativo al sistema V-H-O per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.  
– Eh-pH diagrams for the V-H-O system of the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

#### 3.4.2. - Diagramma $P_{CO_2}$ - pH

I valori di pH riflettono il bilancio fra l'apporto di sostanze acide alla soluzione acquosa ed il loro consumo, principalmente per interazione acqua-roccia. La principale sostanza acida che entra nelle acque naturali è la  $CO_2$  (che si idrata formando acido carbonico,  $H_2CO_3$ ), seguita dagli acidi organici (es. acidi umici e fulvici). Sia la  $CO_2$  sia gli acidi organici si originano soprattutto nei suoli, attraverso processi di decomposizione di sostanze organiche mediati da batteri. Localmente la  $CO_2$  può avere anche origine profonda, mentre il contributo di  $CO_2$  atmosferica è abitualmente trascurabile. Gli acidi disciolti nelle acque naturali, nel nostro caso essenzialmente  $H_2CO_3$ , vengono progressivamente neutralizzati, per interazione con i minerali delle rocce. Quest'ultimi agiscono generalmente da basi (eccettuando i processi di dissoluzione ossidativa dei solfuri metallici). In altri termini, questo processo di neutralizzazione determina, in un primo tempo, la conversione di  $H_2CO_3$  in ione  $HCO_3^-$  e quella successiva dello ione  $HCO_3^-$  in ione  $CO_3^{2-}$ , successivamente. Conseguentemente il pH è, almeno in parte, condizionato dal grado di avanzamento delle interazioni acqua-roccia: in particolare valori bassi di pH, dovuti all'incapacità da parte delle rocce di neutralizzare la carica acida acquisita dall'acqua, indicano o una scarsa interazione coi litotipi presenti o la presenza di litotipi poco reattivi.

Nonostante la concentrazione del carbonio inorganico totale disciolto (TDIC) sia un parametro facilmente misurabile sul terreno e di estremo interesse (CIONI *et alii*, 2007), per le acque dell'area in oggetto non sono disponibili dati analitici relativi al TDIC, che è stato pertanto ottenuto mediante calcoli di speciazione effettuati con il codice PHREEQC, essenzialmente in base ai dati di pH ed alcalinità.

Il diagramma  $P_{CO_2}$  - pH relativo all'area in esame (fig. 42), mostra che il pH delle acque campionate, indipendentemente dalla facies chimica di appartenenza, è generalmente compreso fra 6.5 e 8.5. Ovviamente, il logaritmo della  $P_{CO_2}$  è fortemente correlato con il pH ed in modo inverso, poiché, prescindendo da effetti di complessazione in fase acquosa, le due variabili sono legate dalla seguente equazione:

$$\log P_{CO_2} = -pH + \log m_{HCO_3^-} + \log \gamma_{HCO_3^-} + \log (K_H / K_{H_2CO_3}) \quad (6)$$

dove  $K_H$  indica la costante di Henry della  $CO_2$  in atm/(mol/kg) e la costante di dissociazione dell'acido carbonico. In effetti, la notevole correlazione fra pH e  $\log P_{CO_2}$  è ben evidente in figura

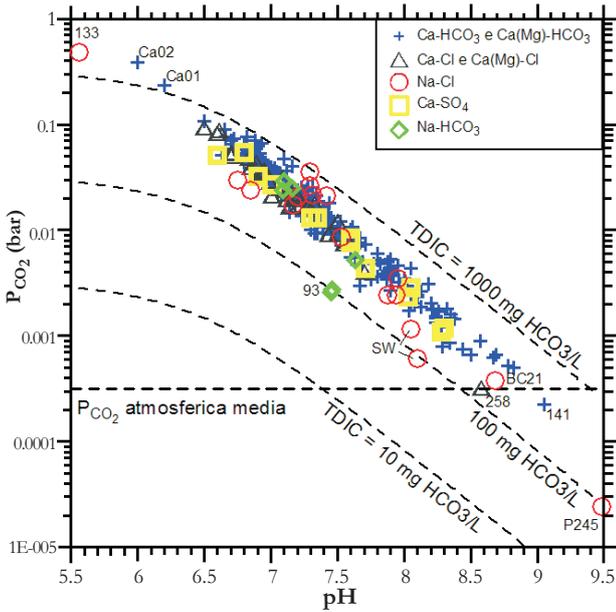


Fig. 42 – Diagramma di correlazione  $P_{CO_2}$  - pH per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. Le curve di iso-TDIC sono state calcolate mediante la relazione semplificata (7).  
 – Correlation plot between  $P_{CO_2}$ -pH for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). Reference iso-TDIC lines are calculated by simplify relations (7).

42, dalla quale si evince che la  $P_{CO_2}$  delle acque in esame è generalmente compresa, a parte poche eccezioni, fra  $10^{-3}$  e  $10^{-1}$  bar. Si tratta di valori tipicamente controllati dai processi di decomposizione delle sostanze organiche presenti nei suoli. Fra le acque anomale, sono degne di nota:

- (i) il campione 133, di composizione Na-Cl ed alta concentrazione di Cl (13490 mg/L), caratterizzato da pH anomalmente basso, 5.56, ed alta, 0.48 bar;
- (ii) il campione P245, pure di composizione Na-Cl ma con basso contenuto di Cl (113 mg/L solamente), con alto pH, 9.48, e bassa  $P_{CO_2}$ ,  $2.4 \times 10^{-5}$  bar;
- (iii) i due campioni Ca01 e Ca02, entrambi di composizione Ca- $HCO_3$ , caratterizzati da bassi pH (6.0-6.2) ed alta  $P_{CO_2}$  (0.23-0.39 bar).

In figura 42 sono riportate anche le curve di iso-TDIC calcolate mediante la seguente relazione semplificata:

$$P_{CO_2} = \frac{m_{TDIC} \cdot K_H}{\left( 1 + \frac{K_{H_2CO_3}}{10^{-pH}} + \frac{K_{HCO_3^-} \cdot K_{H_2CO_3}}{10^{-2pH}} \right)} \quad (7)$$

facilmente desumibile dagli equilibri dei carbonati, dove  $K_{HCO_3^-}$  indica la costante di dissociazione dello ione bicarbonato. Escludendo i quattro campioni anomali sopra citati e pochi altri, la diminuzione di  $P_{CO_2}$  ed il concomitante aumento di pH non sono accompagnate da variazioni significative del TDIC, che è generalmente dell'ordine di alcune centinaia di mg  $HCO_3/L$ . Ciò suggerisce che la conversione dello

$H_2CO_3$  in ioni  $HCO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$  avviene essenzialmente in condizioni di sistema chiuso rispetto alla  $CO_2$ .

### 3.4.3. - L'indice di saturazione

#### 3.4.3.1. - Definizione dell'indice di saturazione, considerazioni termodinamiche, cinetiche ed operative

La dissoluzione di una qualunque fase solida da parte di una certa soluzione acquosa può avvenire solamente se quest'ultima è sottosatura, mentre se la soluzione acquosa si trova in condizioni di sovrassaturazione rispetto alla fase solida considerata, quest'ultima può precipitare. È pertanto importante valutare il grado di equilibrio (ossia lo stato di saturazione) della soluzione acquosa nei confronti delle fasi minerali di interesse.

Questa valutazione può essere effettuata, in termini di energia, mediante l'affinità termodinamica,  $A_j$ , che è definita dalla seguente relazione, in riferimento alla reazione di dissoluzione di un generico minerale j, che avviene a pressione e temperatura costanti:

$$A_j = 2.303 \cdot RT \log \left( \frac{Q_j}{K_j} \right) \quad (8)$$

dove R è la costante universale dei gas, T la temperatura assoluta (in K),  $K_j$  è la costante di equilibrio della reazione, ovvero il prodotto di solubilità, trattandosi della reazione di dissoluzione di una fase solida, mentre  $Q_j$  è il corrispondente prodotto di attività. In alternativa, si può utilizzare, al posto dell'affinità termodinamica, l'indice di saturazione  $SI_j = \log (Q_j/K_j)$ , che è una grandezza adimensionale. Quando  $SI_j = 0$  oppure  $A_j = 0$  si ha perfetto equilibrio tra la fase solida in questione e la soluzione acquosa, ossia la soluzione acquosa è satura rispetto alla fase solida. Valori negativi di  $SI_j$  ( $Q_j/K_j < 1$ ) e  $A_j$  sono indicativi di condizioni di sottosaturazione, mentre valori positivi di  $SI_j$  ( $Q_j/K_j > 1$ ) e  $A_j$  sono indicativi di condizioni di sovrassaturazione della soluzione acquosa rispetto alla fase solida.

Va anche ricordato che l'affinità termodinamica (o l'indice di saturazione) influisce considerevolmente sulla velocità complessiva,  $r_j$ , dei processi di dissoluzione/precipitazione per la generica fase solida considerata, nel caso in cui tali processi siano controllati da meccanismi di superficie (e non di trasporto in soluzione acquosa). Ciò è espresso dalla seguente equazione, che è basata sulla Teoria degli Stati di Transizione (OELKERS, 2001):

$$r_j = r_{+,j} \cdot \left[ 1 - \exp \left( \frac{A_j}{\sigma RT} \right) \right] \quad (9)$$

In questa relazione,  $r_{+,j}$  è la velocità della rea-

zione di dissoluzione (*forward*) per unità di superficie, e  $\sigma$  è il rapporto fra la velocità di decomposizione del complesso attivato (ossia della reazione microscopica) e la velocità del processo macroscopico;  $\sigma$  è anche noto come numero stechiometrico di Temkin. Per  $\sigma = 1$  e considerando la relazione (8), l'equazione (9) si riduce a:

$$r_j = r_{+,j} \cdot \left( 1 - \frac{Q_j}{K_j} \right). \quad (10)$$

Accettando la convenzione che la velocità  $r_{+,j}$  della reazione di dissoluzione (*forward*) sia positiva,  $r$  risulta positivo in regime di dissoluzione e negativo in regime di precipitazione, mentre diventa zero in condizione di equilibrio (saturazione), come espresso dalle relazioni (9) e (10). La variazione del rapporto  $r_j/r_{+,j}$  con l'affinità termodinamica è mostrata in figura 43. Per valori di affinità termodinamica inferiori a circa  $-8000 \text{ J mole}^{-1}$ , il rapporto  $r_j/r_{+,j}$  non devia significativamente dal valore unitario, indicando che la velocità del processo di dissoluzione è virtualmente indipendente dalla affinità termodinamica in questa regione (il cosiddetto *plateau* di dissoluzione), ossia in condizioni di notevole lontananza dalla condizione di equilibrio. Avvicinandosi a quest'ultima, ossia per valori della affinità termodinamica compresi fra  $-8000$  e  $0 \text{ J mole}^{-1}$ , il rapporto  $r_j/r_{+,j}$  diminuisce sensibilmente e, all'equilibrio, vale la seguente condizione  $r_j = r_{+,j} - r_{-,j} = 0$ . Nella regione di precipitazione, il rapporto  $r_j/r_{+,j}$  continua a diminuire notevolmente al crescere della affinità termodina-

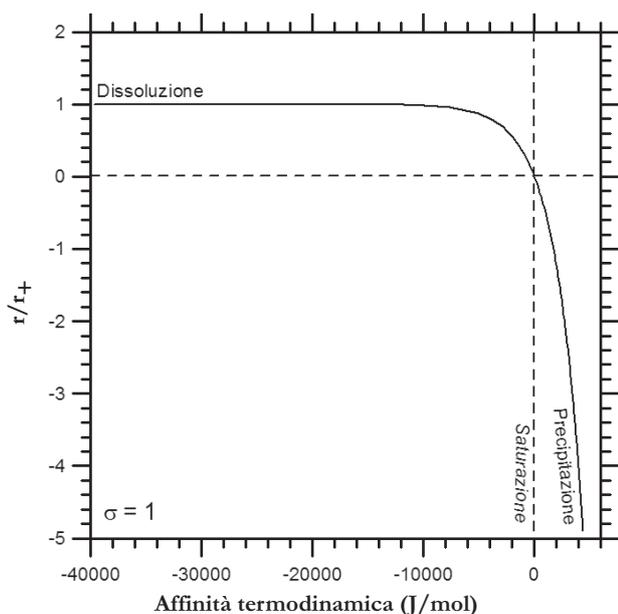


Fig. 43 - Variazione del rapporto  $r/r_{+,j}$  con l'affinità termodinamica (da OELKERS, 2001).

- Variations of  $r/r_{+,j}$  ratio with the thermodynamics affinity (by OELKERS, 2001).

mica, indicando che anche la velocità del processo di precipitazione è fortemente influenzata da questo parametro. Come sottolineato da OELKERS (1996), il diagramma della figura 43 suggerisce anche che le velocità dei processi di dissoluzione e precipitazione misurati in laboratorio, in condizioni di estrema lontananza dall'equilibrio, possono deviare significativamente dalle velocità che si stabiliscono in prossimità dell'equilibrio, che sembrano essere tipici della maggior parte dei sistemi naturali.

Per i 367 campioni rappresentativi dei CISS regionali 32CT010 "Acquifero costiero tra Fiume Cecina e San Vincenzo", 32CT030 "Acquifero costiero tra Fiume Fine e Fiume Cecina" e 32CT050 "Acquifero del Cecina", i valori dell'indice di saturazione rispetto a fasi minerali di interesse (quali calcite, dolomite, albite, K-feldspato, anortite, crisotilo, Mg-clorite ed anidrite) sono stati calcolati mediante il codice EQ3 (WOLERY & JAREK, 2003), utilizzando il *database* CMP.

A tal fine, si è ipotizzato che l'attività dello ione  $Al^{3+}$  sia fissata dalla saturazione con la caolinite; questo è un vincolo ragionevole in base alle informazioni desunte dai diagrammi di attività (vedi sezione 3.4.4). In mancanza del dato di concentrazione della  $SiO_2$  disciolta, questo parametro è stato fissato assumendo saturazione rispetto al calcedonio.

I risultati ottenuti sono generalmente visualizzati mediante diagrammi di correlazione fra i valori di indice di saturazione ed il pH. La scelta di questa variabile di riferimento è dettata dalla forte dipendenza dal pH dell'affinità termodinamica (e quindi dell'indice di saturazione), per differenti gruppi di minerali, fra cui i carbonati ed i silicati. In effetti, le reazioni di dissoluzione di queste fasi minerali sono governate, in larga misura, dall'attività dello ione  $H^+$ . Per tenere conto delle incertezze insite nel calcolo, consideriamo sottosature le acque con  $SI < -0.2$ , sature quelle con  $-0.2 < SI < +0.2$  e sovrassature quelle con  $SI > +0.2$ .

#### 3.4.3.2. - Diagramma pH - indice di saturazione rispetto alla calcite

Nel diagramma di correlazione fra pH ed indice di saturazione rispetto alla calcite (fig. 44) si osserva che la condizione di sovrassaturazione rispetto alla calcite è molto comune negli acquiferi considerati, in quanto le acque sovrassature rappresentano il 63% del totale, quelle sature il 33% e quelle sottosature solo il 4%. L'elevato numero di acque in condizioni di equilibrio o sovrassaturazione rispetto alla calcite è dovuto sia alla diffusione di questo minerale, che è molto comune negli acquiferi in oggetto, ove è presente anche in note-

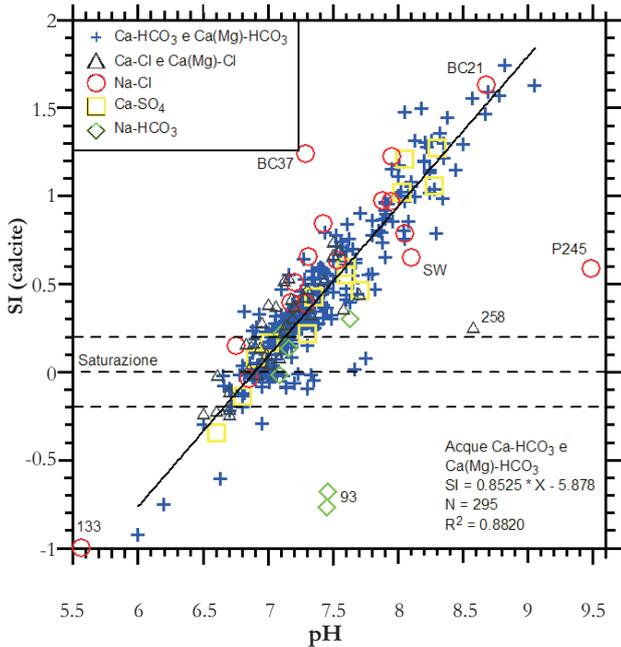


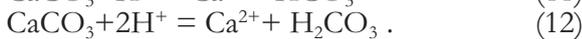
Fig. 44 – Diagramma di correlazione fra il pH e l'indice di saturazione rispetto alla calcite per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. Le linee tratteggiate limitano il campo delle acque saturate, caratterizzate da  $-0.2 < SI < +0.2$ . A tratto continuo viene rappresentata la linea di regressione per le 295 acque appartenenti alla facies  $Ca-HCO_3$  e  $Ca(Mg)HCO_3$ .

– Binary diagram between saturation index and pH with respect to calcite for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). The dashed lines define the field of the calcite-saturated waters at  $-0.2 < SI < +0.2$ . The solid straight line refers to the regression line for the  $HCO_3-Ca$  and  $HCO_3-Ca(Mg)$  waters.

voli quantità, sia alla elevata cinetica di dissoluzione della calcite. In particolare, numerose sono le acque che hanno valore dell'SI superiore a 0.3, limite al di là del quale la cinetica del processo di precipitazione della calcite diventa molto rapida (APPELO & POSTMA, 1996).

In figura 44, la maggior parte dei campioni disponibili si distribuisce in un unico allineamento, dal quale si allontanano poche acque con caratteristiche chimiche peculiari (133, 93, 258, P245, BC37).

Per spiegare la dipendenza dal pH dell'indice di saturazione rispetto alla calcite per le acque in esame (facendo riferimento alle acque di composizione  $Ca-HCO_3$  e  $Ca(Mg)-HCO_3$ , che costituiscono il gruppo più numeroso), possiamo scrivere la reazione di dissoluzione della calcite nelle due forme seguenti:



Conseguentemente, la dipendenza  $SI_{calcite}-pH$  può essere espressa come segue:

$$SI_{calcite} = pH + \log a_{Ca^{2+}} + \log a_{HCO_3^-} - \log K_{(5)} \quad (13)$$

oppure

$$SI_{calcite} = 2 \cdot pH + \log a_{Ca^{2+}} + \log a_{H_2CO_3} - \log K_{(6)} \quad (14)$$

La pendenza teorica della relazione  $SI_{calcite} - pH$  risulta 1 per la reazione (11) e 2 per la (12). Il valore osservato di 0.85, per le 295 acque di composizione  $Ca-HCO_3$  e  $Ca(Mg)-HCO_3$ , è prossimo alla pendenza teorica della prima reazione, che pertanto sembra essere quella più idonea per descrivere il processo di dissoluzione (precipitazione) della calcite.

Da ultimo, va ricordato che per il 14% dei campioni considerati, per i quali non era noto il pH, questo parametro è stato calcolato imponendo la condizione di saturazione in calcite. È stato verificato che includere o meno queste acque, non comporta differenze significative nelle considerazioni precedenti.

### 3.4.3.3. - Diagramma pH – indice di saturazione rispetto alla dolomite

Il diagramma di correlazione  $SI_{dolomite} - pH$  (fig. 45) mostra che sono molto numerose le acque considerate sono prevalentemente sovrassature (97% del totale), mentre quelle saturate (1%) e quelle sottosature (2%) risultano essere subordinate.

In figura 45, la maggior parte dei campioni disponibili si distribuisce in un unico allineamento, dal quale si allontanano poche acque con caratteristiche chimiche particolari, già evidenziate nella

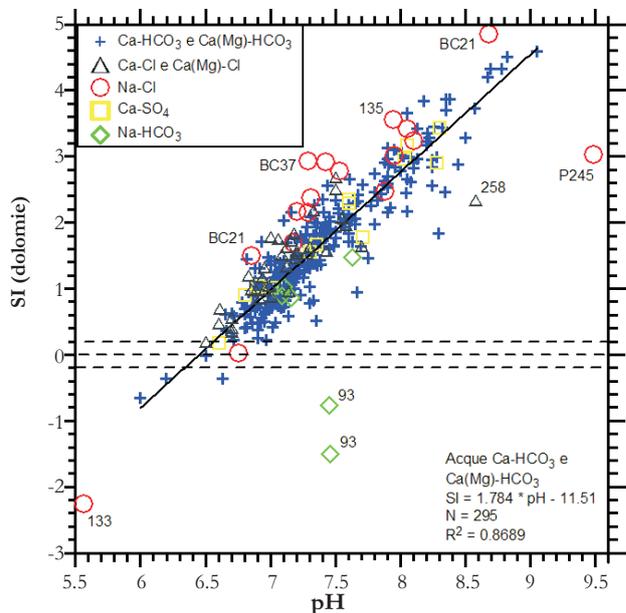


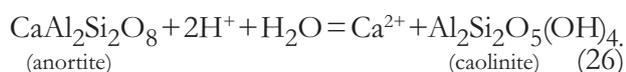
Fig. 45 – Diagramma di correlazione fra il pH e l'indice di saturazione rispetto alla dolomite per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. Le linee tratteggiate limitano il campo delle acque saturate, caratterizzate da  $-0.2 < SI < +0.2$ . A tratto continuo viene rappresentata la linea di regressione per le 295 acque appartenenti alla facies  $Ca-HCO_3$  e  $Ca(Mg)HCO_3$ .

– Binary diagram between saturation index and pH respect to dolomite for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). The dashed lines define the field of the dolomite-saturated waters at  $-0.2 < SI < +0.2$ . The solid straight line refers to the regression line for the  $HCO_3-Ca$  and  $HCO_3-Ca(Mg)$  waters.





il cui *slope* è vicino al valore 2, atteso per la dissoluzione incongruente del plagioclasio calcico accompagnata da precipitazione di caolinite:



Questo valore dello *slope* è definito dalla relazione seguente:  $\text{SI}_{\text{anortite}} = 2 \cdot \text{pH} + \log a_{\text{Ca}^{2+}} - \log K_{(20)}$ . (27)

L'alto valore dell' $R^2$ , ossia la scarsa dispersione dei campioni di composizione Ca-HCO<sub>3</sub> e Ca(Mg)-HCO<sub>3</sub> attorno alla retta di regressione (eq. 25), è dovuto alla dipendenza dello  $\text{SI}_{\text{anortite}}$  solamente dal pH e dalla attività dello ione Ca<sup>2+</sup> (vedi eq. 27, in linea con quanto osservato nel paragrafo 3.2), mentre gli indici di saturazione di albite e K-feldspato dipendono anche dalla attività della silice, fatto che induce un maggior *scattering* dei dati.

### 3.4.3.7. - Diagrammi pH – indice di saturazione rispetto a crisotilo e clinocloro

Nei diagrammi di figura 49 viene mostrata la dipendenza dal pH dell'indice di saturazione di due fillosilicati magnesiaci: crisotilo e Mg-clorite (clinocloro con spaziatura basale di 14Å). Entrambi sono presenti entro le rocce ultramafiche e la seconda fase solida, come abbiamo visto nel paragrafo 3.4.3, sembra essere la principale sorgente

del Cr disciolto nelle acque dell'area in esame.

Nell'insieme, prevalgono le acque sottosature sia rispetto al crisotilo (87%) che alla Mg-clorite (92%); le acque saturate rappresentano rispettivamente il 3% e l'1%, mentre quelle sovrassature il 10% ed il 7%.

È interessante sottolineare che la maggior parte delle acque sovrassature in crisotilo e Mg-clorite, è caratterizzata da valori di pH > 8.0. Pertanto, la dissoluzione di queste fasi, e conseguentemente il rilascio del Cr dalla Mg-clorite, non sono possibili nelle acque con valori di pH superiori a questo limite. Il *plateau* di dissoluzione peraltro si localizza a valori di SI inferiori a circa -3.2 (a 25 °C), ossia a pH inferiori a 7.5, nel caso del crisotilo, e 7.8 per il clinocloro.

Le 295 acque appartenenti alle facies idrochimiche Ca-HCO<sub>3</sub> e Ca(Mg)-HCO<sub>3</sub> sono collocate attorno alle rette di regressione seguenti:

$$\text{SI}_{\text{crisotilo}} = 5.933 \times \text{pH} - 47.68, \quad (R^2 = 0.9392) \quad (28)$$

e

$$\text{SI}_{\text{Mg-clorite}} = 9.822 \times \text{pH} - 80.03, \quad (R^2 = 0.9398) \quad (29)$$

le cui pendenze sono prossime rispettivamente ai valori, 6 e 10, attesi per le reazioni di dissoluzione dei due minerali in oggetto:

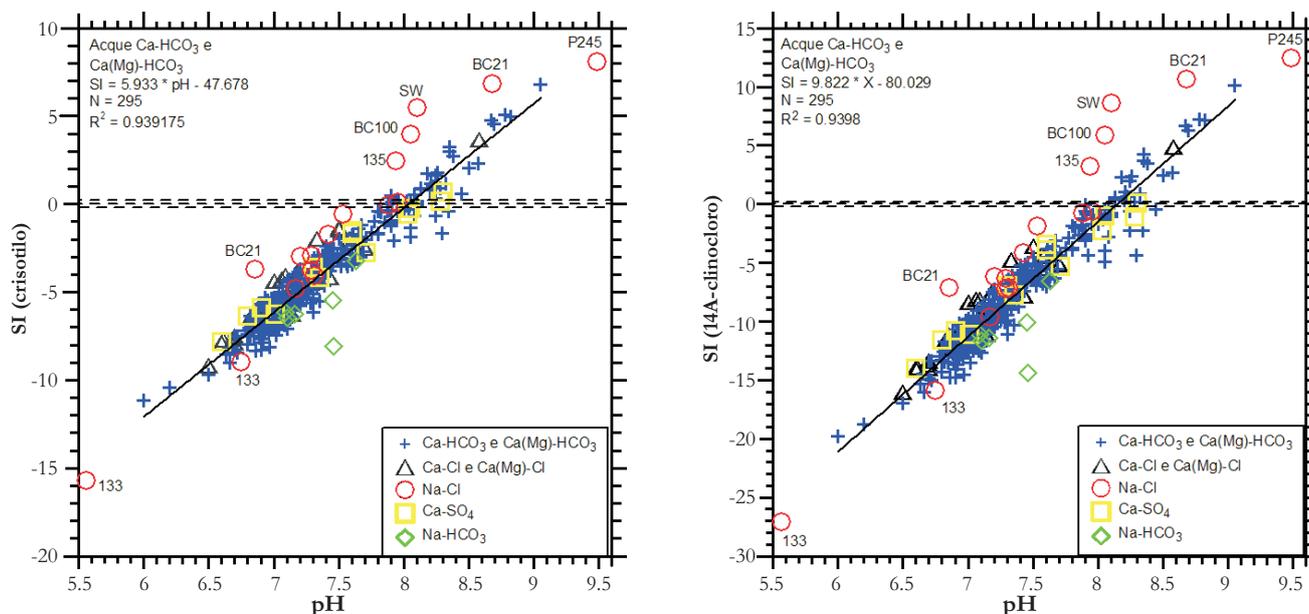
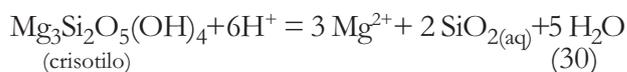
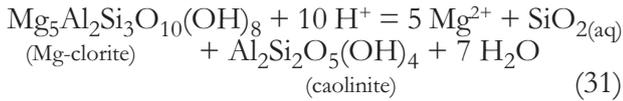


Fig. 49 – Diagrammi di correlazione fra il pH e l'indice di saturazione rispetto al crisotilo e alla clorite per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. Le linee tratteggiate limitano il campo delle acque saturate, caratterizzate da  $-0.2 < \text{SI} < +0.2$ . A tratto continuo viene rappresentata la linea di regressione per le 295 acque appartenenti alla facies Ca-HCO<sub>3</sub> e Ca(Mg)HCO<sub>3</sub>.

– Binary diagram between saturation index and pH respect to chlorite and chrysotile for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). The dashed lines define the field of the chlorite and chrysotile-saturated waters at  $-0.2 < \text{SI} < +0.2$ . The solid straight line refers to the regression line for the HCO<sub>3</sub>-Ca and HCO<sub>3</sub>-Ca(Mg) waters.



Questi valori dello *slope* sono dettati dalle relazioni seguenti:

$$\text{SI}_{\text{crisolito}} = 6 \cdot \text{pH} + 3 \cdot \log a_{\text{Mg}^{2+}} + 2 \cdot \log a_{\text{SiO}_2(\text{aq})} - \log K_{(24)} \quad (32)$$

$$\text{SI}_{\text{Mg-clorite}} = 10 \cdot \text{pH} + 5 \cdot \log a_{\text{Mg}^{2+}} + \log a_{\text{SiO}_2(\text{aq})} - \log K_{(25)} \quad (33)$$

3.4.3.8. - Diagramma SO<sub>4</sub> – indice di saturazione rispetto a gesso ed anidrite

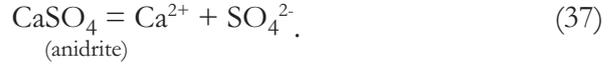
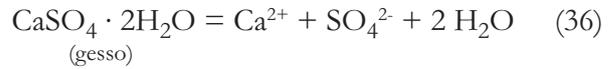
Poiché l'indice di saturazione rispetto a gesso (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) ed anidrite (CaSO<sub>4</sub>) è fortemente condizionato dalle concentrazioni degli ioni calcio e solfato, è conveniente utilizzare una di esse come variabile di riferimento. D'altro lato, non vi è alcuna correlazione fra l'indice di saturazione rispetto a gesso ed anidrite ed il pH, poiché lo ione H<sup>+</sup> non è implicato nelle reazioni di dissoluzione di questi minerali.

I diagrammi di correlazione SI<sub>gesso</sub> – SO<sub>4</sub> e SI<sub>anidrite</sub> – SO<sub>4</sub> (fig. 50) mostrano che vi è una differenza pressoché costante fra i due indici di saturazione, di circa 0.25 unità. Ciò dipende dalla somiglianza fra le due variabili, che sono definite dalle relazioni:

$$\text{SI}_{\text{gesso}} = \log a_{\text{Ca}^{2+}} + \log a_{\text{SO}_4^{2-}} + 2 \log a_{\text{H}_2\text{O}} - \log K_{(36)} \quad (34)$$

$$\text{SI}_{\text{anidrite}} = \log a_{\text{Ca}^{2+}} + \log a_{\text{SO}_4^{2-}} - \log K_{(37)} \quad (35)$$

in riferimento alle reazioni di dissoluzione:



Tutte le acque provenienti dall'area in oggetto sono decisamente sottosature rispetto a gesso ed anidrite, ad eccezione dei campioni 133 (entrambi i prelievi) e BC37, che risultano saturi rispetto al gesso e debolmente sottosaturi rispetto alla anidrite. Il primo è ubicato nei pressi della linea di costa, mentre il secondo è situato in vicinanza della confluenza fra il Botro Santa Marta ed il Fiume Cecina. Per i campioni 133 e BC 37, la saturazione rispetto al gesso è da mettere in relazione alle alte concentrazioni di SO<sub>4</sub> (3250 mg/L per il primo, 1920 mg/L per il secondo) e di Ca (1660 mg/L per il primo, 979 mg/L per il secondo). Per il campione 133, il raggiungimento della condizione di equilibrio con il gesso fornisce un'ulteriore indicazione (come i bassi contenuti di Mg) che si possa trattare di un'acqua marina diluita o salmastra che ha subito un fenomeno di riscaldamento. In effetti l'acqua di mare, che è sottosatura rispetto a gesso ed anidrite (come evidenziato anche in figura 50), raggiunge la saturazione rispetto a queste fasi solide per riscaldamento a circa 100-120°C (MARINI *et alii*, 2002).

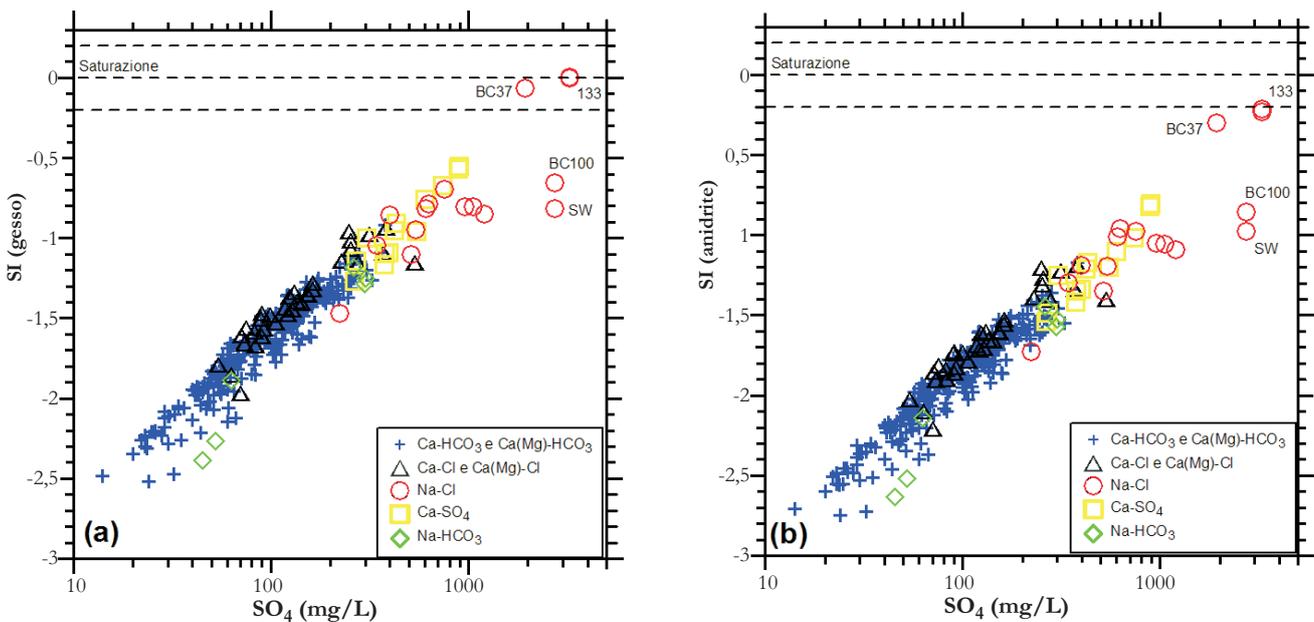


Fig. 50 – Diagramma di correlazione fra il pH e l'indice di saturazione rispetto al gesso per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. Le linee tratteggiate limitano il campo delle acque sature, caratterizzate da -0.2 < SI < +0.2.  
 – Binary diagram between saturation index and pH respect to gypsum for the waters relative to The 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). The dashed lines define the field of the gypsum-saturated waters at -0.2 < SI < +0.2.

### 3.4.3.9. - Indice di saturazione rispetto agli ossidi di Mn

Per tutte le acque in cui il Mn disciolto è rilevabile, sono stati calcolati gli indici di saturazione rispetto alla pirolusite ( $\text{MnO}_2$ ), in cui il Mn è presente in toto allo stato tetraivalente, ed alla hausmannite  $[\text{Mn(II)Mn(III)}_2\text{O}_4]$ , in cui il Mn è per

1/3 bivalente e per 2/3 trivalente. Pirolusite ed hausmannite sono due dei numerosi ossidi di Mn potenzialmente presenti nei circuiti idrici relativamente prossimi alla superficie. L'indice di saturazione rispetto alla pirolusite ed alla hausmannite risulta essere correlato positivamente con il pH (figg. 51a,c) e negativamente con l'Eh (figg. 51b,d). Negli intervalli di pH ed Eh considerati, tutte le

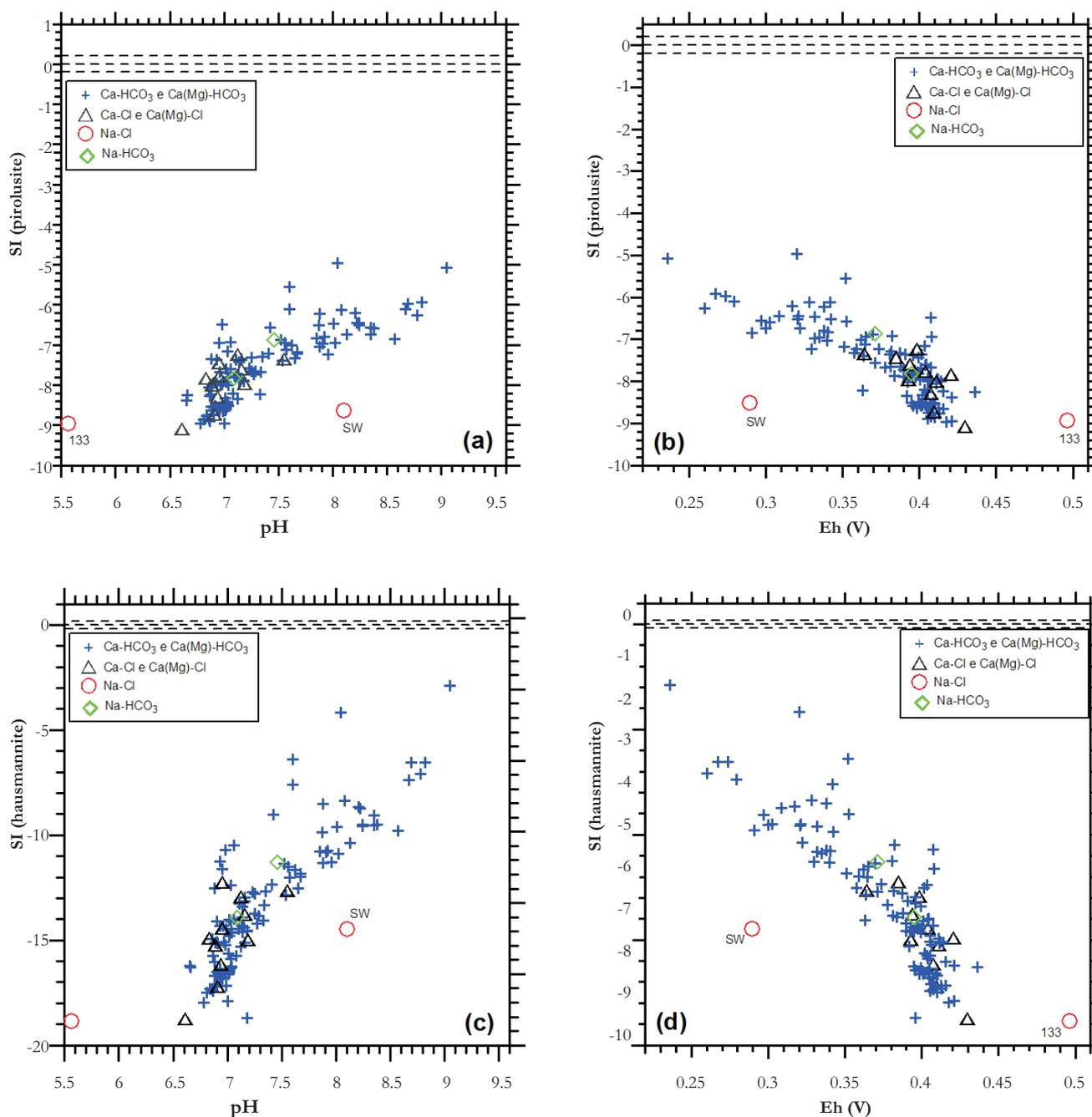


Fig. 51 – Diagrammi di correlazione fra l'indice di saturazione rispetto alla pirolusite e (a) pH e (b) Eh e fra l'indice di saturazione rispetto alla hausmannite e (c) pH e (d) Eh per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. Le linee tratteggiate limitano il campo delle acque sature, caratterizzate da  $-0.2 < SI < +0.2$ .

– Binary diagram between saturation index respect to pyrolusite for pH (a) and Eh (b) and between saturation index respect to hausmannite for pH (c) and Eh (d) for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). The dashed lines define the field of the hausmannite-saturated waters at  $-0.2 < SI < +0.2$ .

acque naturali in oggetto sono fortemente sottosature rispetto ai due ossidi di Mn presi in considerazione. Conseguentemente, queste soluzioni acquose sono in grado di disciogliere sia la pirolusite che la hausmannite e di acquisire Mn. Ciò potrebbe avere importanti implicazioni per la ossidazione del Cr(III) a Cr(VI) governata dal Mn allo stato tetravalente e trivalente, processo che è stato oggetto di indagini approfondite (RAPHAEL & BOULIS, 1982; EARY & RAI, 1987; SALEH *et alii*, 1989; JOHNSON & XYLA, 1991; FENDORF & ZASOSKI, 1992; BÖHM & FISCHER, 2004).

3.4.4. - Diagrammi di attività

Per completezza d'informazione si riportano anche i diagrammi di attività per i sistemi CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (fig. 52), MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (fig. 53), Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (fig. 54) e K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (fig. 55), che sono stati costruiti ipotizzando conservazione di alluminio nelle fasi solide. Quest'ultima è un'ipotesi ragionevole, in quanto la concentrazione di Al disciolto nelle acque naturali è normalmente molto piccola, escludendo le acque fortemente acide e quelle marcatamente basiche, peraltro non comprese nel gruppo in esame. Mediante i diagrammi di attività delle figure 52 - 55 si può verificare, in maniera indipendente, la condizione di saturazione rispetto alla

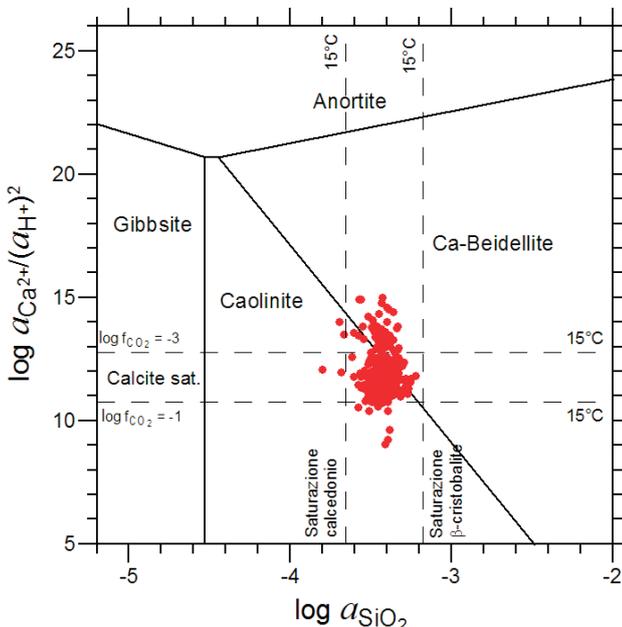


Fig. 52 – Diagramma di attività per il sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O in cui sono rappresentate le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. I limiti di stabilità per le fasi solide e le linee di saturazione rispetto a minerali di interesse si riferiscono a 15 °C, 1.013 bar.  
 - Activity plot for the systems CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). The saturation lines for the considered minerals refer to 15 °C and 1.013 bar.

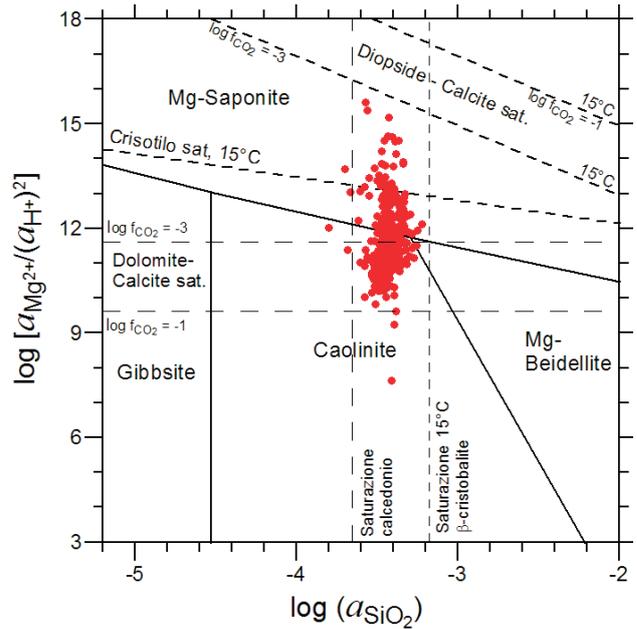


Fig. 53 – Diagramma di attività per il sistema MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, in cui sono rappresentate le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. I limiti di stabilità per le fasi solide e le linee di saturazione rispetto a minerali di interesse si riferiscono a 15°C, 1.013 bar.  
 - Activity plot for the systems MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). The saturation lines for the considered minerals refer to 15 °C and 1.013 bar.

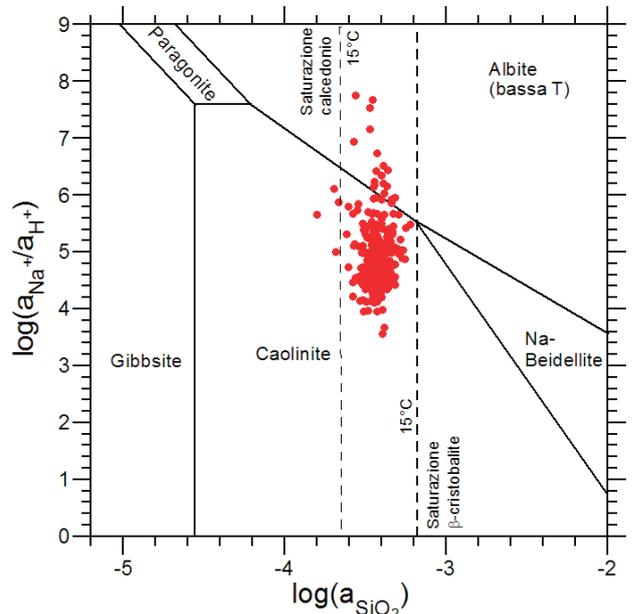


Fig. 54 – Diagramma di attività per il sistema Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, in cui sono rappresentate le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. I limiti di stabilità per le fasi solide e le linee di saturazione rispetto a minerali di interesse si riferiscono a 15°C, 1.013 bar.  
 - Activity plot for the systems Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). The saturation lines for the considered minerals refer to 15 °C and 1.013 bar.

caolinite (come ipotizzato per effettuare i calcoli di saturazione rispetto agli alluminio-silicati, vedi sopra) o ad altre fasi solide contenenti Al.

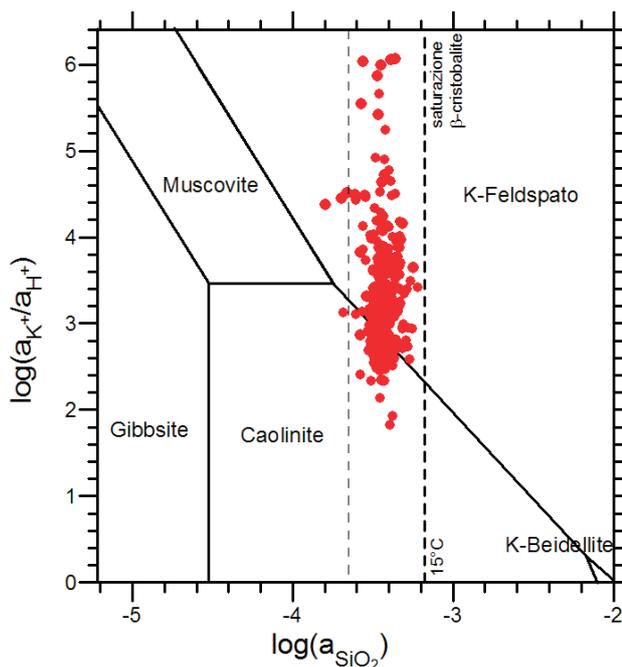


Fig. 55 – Diagramma di attività per il sistema  $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ , in cui sono rappresentate le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. I limiti di stabilità per le fasi solide e le linee di saturazione rispetto a minerali di interesse si riferiscono a  $15^\circ C$ , 1.013 bar.

– Activity plot for the systems  $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$  for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). The saturation lines for the considered minerals refer to  $15^\circ C$  and 1.013 bar.

Nei diagrammi di attività delle figure 52 – 55, sia i limiti di stabilità delle fasi minerali sia le linee di saturazione rispetto a fasi solide di particolare interesse (calcedonio,  $\beta$ -cristobalite, calcite, dolomite, diopside e crisotilo) si riferiscono a  $15^\circ C$ , valore prossimo alla temperatura media riscontrata nelle acque considerate,  $17.1 \pm 2.1^\circ C$  (1s). In particolare, le condizioni di saturazione rispetto a calcite, dolomite e diopside sono rappresentate facendo riferimento alle reazioni seguenti:



e sono pertanto dipendenti dalla fugacità di  $CO_2$ . La attività della  $SiO_{2(aq)}$  ed i rapporti di attività  $a_{Ca^{2+}}/(a_{H^+})^2$ ,  $a_{Mg^{2+}}/(a_{H^+})^2$ ,  $a_{Na^+}/a_{H^+}$  e  $a_{K^+}/a_{H^+}$  ossia le variabili necessarie per rappresentare ciascun campione nei diagrammi di attività in oggetto, sono stati calcolati, per ogni campione, alla temperatura di emergenza per mezzo del codice EQ3, versione 8.0 (WOLERY & JAREK, 2003), utilizzando il database CMP.

In tutti i diagrammi, l'attività della  $SiO_{2(aq)}$  è ge-

neralmente compresa fra la condizione di saturazione rispetto al calcedonio e la condizione di equilibrio con la  $\beta$ -cristobalite, che rappresenta una sorta di limite evolutivo per la silice disciolta nelle acque naturali dell'area investigata. La prima rappresenta una sorta di limite inferiore che è stato imposto per quei campioni a cui non può essere applicata l'equazione 28.

Inoltre, nei diagrammi di attività per i sistemi  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$  (fig. 52),  $MgO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$  (fig. 53) e  $Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$  (fig. 54), la maggior parte dei campioni si localizza nel campo di stabilità della caolinite, anche se alcuni punti cadono nei campi di stabilità della beidellite calcica, in figura 52, in quelli della Mg-beidellite e della Mg-saponite, in figura 53 ed in quello della albite, in figura 54. Al contrario, nel diagramma di attività per il sistema  $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$  (fig. 55), si osserva un addensamento di campioni nel campo di stabilità del feldspato potassico. Complessivamente, i diagrammi di attività confermano la validità dell'ipotesi di saturazione rispetto alla caolinite, adottata per il calcolo della affinità termodinamica rispetto alle fasi allumino-silicatiche.

Nel diagramma di attività per il sistema  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$  (fig. 52), la maggior parte delle acque si posiziona fra le linee di equilibrio con la calcite per fugacità di  $CO_2$  di  $10^{-1}$  e  $10^{-3}$  bar, coerentemente con quanto osservato circa la saturazione in calcite (paragrafo 3.4.3.2) e la distribuzione della nelle acque in oggetto (paragrafo 3.4.2; da notare che, alle condizioni di pressione e temperatura di interesse, le due variabili ed sono virtualmente coincidenti). La saturazione rispetto a questa fase carbonatica rappresenta pertanto una barriera evolutiva estremamente efficace per le acque naturali, che impedisce il raggiungimento della condizione di saturazione rispetto all'anortite (o più in generale rispetto al plagioclasio) a meno che non si verifichi una drammatica riduzione nella.

Nel diagramma di attività per il sistema  $MgO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$  (fig. 53), la maggior parte dei dati analitici relativi alle acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050 si posiziona fra le linee di equilibrio con dolomite+calcite per fugacità di  $CO_2$  comprese fra  $10^{-1}$  e  $10^{-3}$  bar, o al di sopra di quest'ultima, in linea con quanto osservato per la condizione di saturazione rispetto a dolomite (nel paragrafo 3.4.3.3) e calcite (nel paragrafo 3.4.3.2): in effetti, gran parte delle acque in esame risulta satura o sovrassatura rispetto a questi due minerali carbonatici. Conseguentemente, l'equilibrio rispetto ad essi costituisce una barriera evolutiva efficace nei sistemi idrici natu-

rali che complica il raggiungimento della condizione di saturazione rispetto alle fasi magnesiache primarie, e.g. crisotilo e soprattutto diopside (e più in generale i pirosseni), a meno che non si verifichi una sensibile riduzione nella  $f_{CO_2}$  o che possa essere mantenuta la condizione di sovrassaturazione rispetto alla dolomite per ragioni cinetiche.

I due diagrammi di attività nei quali vengono considerati i metalli alcalini Na e K forniscono indicazioni del tutto simili a quelle derivate nei paragrafi 3.4.3.4 e 3.4.3.5, in termini di stato di saturazione rispetto ad albite e K-feldspato, rispettivamente. In effetti, in figura 54, le acque in oggetto (ad eccezione di quelle appartenenti alla facies Na-Cl) si posizionano nel campo di stabilità della caolinite e risultano pertanto sottosature in albite, mentre in figura 55 la maggior parte delle acque considerate si colloca nel campo di stabilità del K-feldspato, essendo sature e/o sovrassature rispetto a questa fase minerale.

I diagrammi di attività forniscono pertanto una visione sintetica e molto efficace delle condizioni di reattività nel sistema naturale di interesse, che nel nostro caso è rappresentativo dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050 caso.

### 3.5. - MAPPATURA IDROGEOCHIMICA

#### 3.5.1. - *Considerazioni generali*

Al fine di ottenere una formulazione corretta sul fenomeno investigato ed eliminare ogni possibile causa di errore sistematico è opportuno effettuare uno studio preliminare sui dati disponibili mediante l'applicazione dei metodi dell'analisi statistica esplorativa e descrittiva, frequentemente utilizzati come routine per investigare le proprietà dei dati, anche se l'analisi finale richiede un'analisi spaziale. Il primo passo per la costruzione delle mappe prevede lo studio della forma della distribuzione di frequenza dei valori, per individuare in modo obiettivo famiglie di dati differenti, eventuali valori anomali e l'adozione di modelli di probabilità, quali ad esempio quello Normale o Log-normale (AITCHISON 1986/2003). L'adozione di modelli di probabilità nello studio dei fenomeni ambientali è particolarmente importante perché permette di fare "*inferenza*", cioè permette di ipotizzare cosa accade nella popolazione, con un certo grado di incertezza, sulla base del solo campione (ALLEGRE & LEWIN 1995). La Normale o di Gauss è la distribuzione di probabilità più importante poiché approssima la distribuzione empirica di moltissimi fenomeni reali ed è un punto di riferimento per stabilire confronti, dedurre risultati asintotici e controllare allontanamenti dalla Normalità mede-

sima. La distribuzione Normale è utile per descrivere situazioni in cui i valori di una variabile siano generati dall'azione di processi indipendenti, agenti in direzioni opposte, che sommano i loro effetti, da cui il nome di processi somma. La curva infatti presenta una tipica forma a campana e la probabilità di trovare valori minori o maggiori del suo baricentro è esattamente la stessa. Se il logaritmo di una variabile si distribuisce secondo la Normale di Gauss, allora la variabile investigata segue una distribuzione Log-normale, cioè una distribuzione di tipo asimmetrico a destra (prevalenza in frequenza dei dati con valori bassi) (BUCCIANTI *et alii*, 2003).

I fenomeni naturali, quali quelli di interesse della idrogeochimica ambientale, sono in genere rappresentati da un set di dati sperimentali puntiformi, distribuiti irregolarmente sia nello spazio che nel tempo. Al fine di ricostruire nel miglior modo possibile un fenomeno naturale, diventa fondamentale effettuare, dai valori sperimentali in possesso, stime quanto più accurate e precise della variabile di interesse nei punti in cui non sono state effettuate misure. Queste stime, che fanno capo all'analisi geostatistica dei dati, sono vincolate ad una conoscenza preliminare del fenomeno da studiare, che deve avere necessariamente una sua continuità spaziale (e.g. ISAAKS & SRIVASTAVA, 1989; CRESSIE, 1991; DAVIS, 2002). Inoltre, esse sono fortemente influenzate dalla disponibilità dei dati e dalla loro accuratezza e qualità. In questo contesto la selezione della procedura di stima più idonea deve tener conto del fatto che i dati spaziali abbiano una variabilità influenzata sia da fenomeni erratici, tipici delle variabili causali, sia della struttura di autocorrelazione dovuta al legame spaziale esistente. In quest'ultimo caso si intende che valori campionati in luoghi vicini tra di loro tendono ad avere comportamenti simili, mentre valori di una stessa variabile misurata in campioni prelevati in siti lontani fra di loro tendono a differire almeno dai valori medi dell'area. L'obiettivo finale della procedura di stima è quello di realizzare mappe relative a grandezze *regionalizzate* a partire dalle elaborazioni delle informazioni note, ottenute su un numero limitato di campioni. A questo proposito è importante ricordare che la procedura di interpolazione, il cui risultato finale rappresenta una mappa con curve ad iso-concentrazione (luogo dei punti che hanno lo stesso valore), si basa su dati disposti su di un griglia regolare, condizione questa, quasi mai ottenibile in natura.

Di seguito sono riportati alcuni concetti base ed i risultati dell'analisi spaziale dei dati, oltre alle tecniche e procedure adottate nel presente lavoro per la ricostruzione delle mappe di distribuzione di alcuni costituenti chimici di interesse (Cl, NO<sub>3</sub>

e B) dei CISS regionali 32CT010 “Acquifero costiero tra Fiume Cecina e San Vincenzo”, 32CT030 “Acquifero costiero tra Fiume Fine e Fiume Cecina”, 32CT050 “Acquifero del Cecina”.

Le stime per l'interpolazione dei dati sperimentali sono state effettuate mediante una delle tecniche più conosciute e di più ampia e diffusa applicazione nel campo delle scienze geologiche ed ambientali: il *kriging*.

Il *kriging* si basa sull'adozione di un modello di variazione spaziale *continuo* e *stocastico*, facendo il miglior uso possibile dell'informazione esistente.

Questa tecnica è una procedura di stima che gode di due importanti proprietà: la prima è che si tratta di uno stimatore esatto, cioè restituisce nei punti ove si ha l'informazione reale il suo valore vero; la seconda è che per ogni valore stimato fornisce la varianza di stima, un parametro che consente la valutazione dell'accuratezza della stima stessa. Applicando le procedure del *kriging*, ciascun nodo di una griglia regolare è stimato come combinazione lineare dei valori di tutti i punti sperimentali noti, mediante l'uso della funzione *variogramma sperimentale*. I pesi vengono attribuiti in modo tale che la varianza di stima sia la minima possibile e questi vengono determinati risolvendo un insieme di equazioni simultanee nelle quali entrano i valori estratti dal *variogramma* della variabile investigata. Il *variogramma* delinea la dipendenza spaziale (ossia la probabilità che osservazioni più vicine nello spazio siano più “somiglianti” di quelle poste a maggior distanza) nella forma di una funzione che mette in relazione la semivarianza ( $\gamma$ ) con la distanza ( $h$ ) che separa coppie di dati sperimentali. La semivarianza è data dalla somma delle differenze quadratiche tra i valori di punti sperimentali separati da una determinata distanza chiamata lag ( $h$ ). Dalla funzione del *variogramma* si ottiene un diagramma binario il cui studio fornisce informazioni su come i dati varino nello spazio, in una data direzione definita a priori (N-S, E-O, o altro), e per valori di distanza  $h$  (o multipli di  $h$ ). L'ordinata di tale diagramma per una data distanza è data dai valori di  $\gamma(h)$  mentre sull'asse delle ascisse sono riportati i valori di  $h$ . Il *variogramma* modello (fig. 56) è definito mediante 3 parametri fondamentali: *sill*, *range*, e *nugget effect*. Il *sill*, conosciuto come altezza del *variogramma*, individua il valore di  $\gamma(h)$  in corrispondenza del quale la semivarianza non mostra più apprezzabili variazioni. Il *range* è la distanza in corrispondenza della quale il *variogramma* raggiunge il *sill*, in altre parole definisce la distanza ( $h$ ) al di sopra della quale il valore ( $\gamma$ ) risulta pressoché stabile. Infine, il *nugget effect* è una componente strutturale a piccola scala del *variogramma* (che può talora essere legata a errori

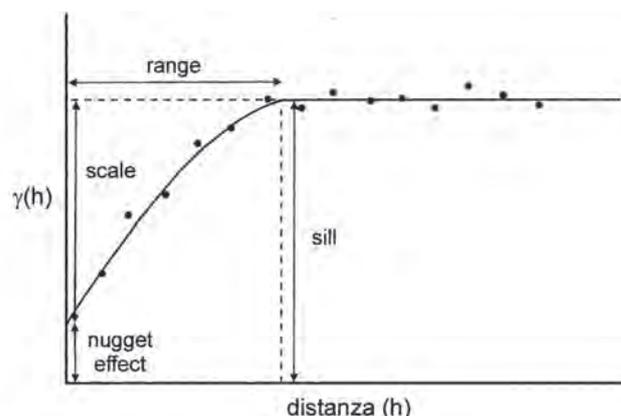


Fig. 56 - Il variogramma modello e le sue principali componenti.  
- Model variogram and its main components.

nel campionamento e/o di misura della variabile). Definisce pertanto una discontinuità all'origine del *variogramma* ed individua il valore positivo di intercetta del *variogramma* sull'asse delle ordinate.

I modelli più comuni che descrivono normalmente l'andamento di un *variogramma* sperimentale sono quelli esponenziale, sferico, gaussiano e lineare.

Nello studio in oggetto, l'analisi spaziale dei dati ha permesso di: 1) ricostruire la variabilità spaziale dei set di dati di interesse, 2) ottimizzare i pesi da utilizzare nell'interpolazione e 3) definire il metodo di ricerca migliore per l'interpolazione.

### 3.5.2. - Diagrammi di probabilità

I diagrammi di probabilità rappresentano uno strumento grafico molto potente per l'analisi statistica univariata, che consente sia di individuare le caratteristiche della popolazione in esame, in modo semplice e rigoroso, sia di effettuare la ripartizione in più sub-popolazioni, ove presenti. Questa tecnica, che è stata introdotta nella letteratura geochimica da SINCLAIR (1974), verrà applicata nei paragrafi seguenti per lo studio di cloruro, nitrato e boro, tre specie chimiche di particolare rilevanza nei CISS considerati.

#### 3.5.2.1. - Cloruri

Per l'analisi della statistica univariata dei cloruri nelle acque sotterranee sono stati utilizzati i 367 dati chimici presenti nel *database* generale del presente progetto. I dati sono stati analizzati mediante diagrammi di probabilità, in scala logaritmica (fig. 57), i quali rappresentano uno strumento utile per individuare l'eventuale presenza di popolazioni diverse in grado di suggerire il riconoscimento di differenti origini di Cl. Nel grafico di figura 57 è

possibile distinguere almeno quattro differenti famiglie: i) le popolazioni A, B e C sono caratterizzate da alti valori di Cl disciolto nelle acque indagate (ad esempio, i valori medi sono pari rispettivamente a 14158, 2092 e 700 mg/L) e da un numero esiguo di campioni (rispettivamente 1,9, 3 e 3,3% del totale) mentre ii) la popolazione D è contrassegnata da concentrazioni minori (distribuite attorno ad un valore medio di 171 mg/L) ma comprendente il maggior numero dei dati (92% del totale). Anche in questo caso, il riconoscimento delle differenti popolazioni è stato effettuato graficamente mediante l'individuazione dei punti di flesso della curva cumulativa. Successivamente sono stati calcolati i parametri statistici per le differenti famiglie applicando la procedura di Sinclair (1974); i risultati ottenuti sono riportati in tabella 7.

Le popolazioni A, B e C comprendono i campioni d'acqua caratterizzati da valori di Cl disciolto anomalmente elevati a causa di miscelamento, in differenti proporzioni, fra acque marine e salmastre ed acque di falda. Queste ultime, non influenzate da contributi di acque di mare, costituiscono invece il corpo principale della distribuzione dei dati individuato nella famiglia D.

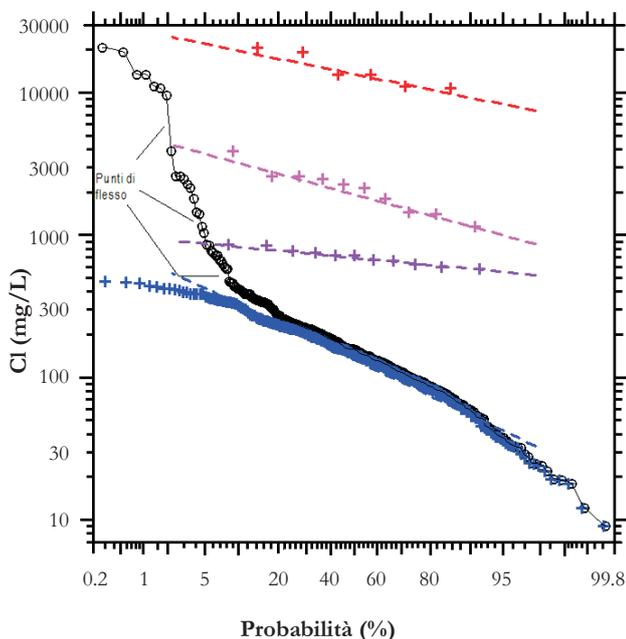


Fig. 57 – Diagramma di probabilità per la concentrazione (in mg/L) di Cl per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. I cerchi neri definiscono la distribuzione cumulativa dei valori misurati. Le croci e le linee di colore rosso, fucsia, viola e blu si riferiscono alle singole popolazioni ottenute mediante la procedura di partitioning di Sinclair (1974).

– Probability plot for the Cl concentrations (mg/L) of the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050. SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). Black circles indicate the cumulative distribution of the measured data. The separated populations are obtained by partitioning procedure of Sinclair (1974) and plotted with different colours (red, pink, purple and blue) and symbols (crosses and lines).

### 3.5.2.2. - Nitriti

Per l'analisi statistica univariata dei nitriti nelle acque sotterranee sono stati utilizzati i dati relativi alle due campagne di monitoraggio del Giugno 2006 (155 analisi) e dell'Ottobre 2006 (115 analisi) effettuate dal Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze nell'ambito di un Progetto di Ricerca di Interesse Nazionale (PRIN 2005) coordinato dal Prof. Massimo Civita che ha avuto come obiettivo, tra gli altri, la valutazione del rischio d'inquinamento delle acque sotterranee da nitriti nell'acquifero costiero tra Rosignano e San Vincenzo (CAPRI *et alii*, 2009; NISI *et alii*, 2009).

Come descritto per i cloruri, anche i dati corrispondenti ai valori dei nitriti disciolti nelle acque in esame sono stati analizzati mediante il diagramma di probabilità in scala logaritmica di figura 58.

La curva cumulativa relativa ai dati del Giugno 2006 presenta una forma sigmoidale con un unico punto di flesso indicando che la collezione dei valori di NO<sub>3</sub> disciolto nelle acque è caratterizzata dalla presenza di due popolazioni di dati. La curva relativa ai campioni dell'Ottobre 2006 è invece caratterizzata dalla presenza di due punti di flesso suggerendo la presenza di tre popolazioni distinte.

Le famiglie individuate sono state distinte utilizzando la procedura di *partitioning* di SINCLAIR (1974) e caratterizzate per i principali parametri statistici (tab 7).

Tab. 7 – Parametri statistici delle singole popolazioni individuate per cloruro (mg/L). I termini P<sub>84</sub>, P<sub>50</sub> e P<sub>16</sub> si riferiscono rispettivamente ai percentili 84, 50 e 16 della variabilità delle singole popolazioni.

– Statistic parameters of the single population for chloride (mg/L). P<sub>84</sub>, P<sub>50</sub> and P<sub>16</sub> values corresponding to the 16th, 50th and 84th percentiles of the single population variability.

Specie chimica	Popolazione	P <sub>84</sub>	P <sub>50</sub>	P <sub>16</sub>	media	dev. stand.	%
Cl	Pop A	18227	13548	10070	14158	4294	1,91
Cl	Pop B	2881	1931	1295	2092	872	3,00
Cl	Pop C	795	693	604	700	97	3,27
Cl	Pop D	270	134	67	171	136	91,83

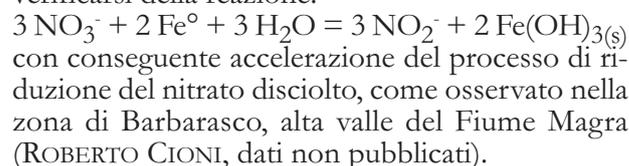
Nelle due campagne di Giugno e di Ottobre 2006 è possibile distinguere due popolazioni di NO<sub>3</sub> disciolto: una caratterizzata da alti valori di concentrazioni (denominata Pop. A; NO<sub>3</sub> fino a 360 mg/L) ed un'altra con concentrazioni intermedie (chiamata Pop. B; NO<sub>3</sub> compreso fra 1 e 7 mg/L), che mostrano parametri statistici sostanzialmente confron-

tabili nei due periodi. Inoltre, nell'Ottobre 2006 compare una popolazione di bassi tenori ( $\text{NO}_3 < 1 \text{ mg/L}$ ) che è invece assente nel Giugno 2006.

La popolazione A è quella più rappresentata, in quanto comprende il maggior numero dei campioni: 86% del totale per Giugno 2006, e 85% del totale per Ottobre 2006. La famiglia B raggruppa un minor numero di dati: 14% del totale per Giugno 2006 e 6% del totale per Ottobre 2006. Anche la popolazione C è scarsamente rappresentata in quanto comprende solo il 9% circa dei campioni.

Il riconoscimento delle medesime popolazioni A e B, sia nel campionamento di Giugno che in quello di Ottobre 2006, suggerisce che questi campioni risentono di processi che non sono significativamente influenzati da effetti stagionali. Al contrario, la popolazione C, presente solamente nell'Ottobre 2006, è evidentemente governata da effetti di natura stagionale, che potrebbero essere relazionati ai forti emungimenti del periodo estivo. Nonostante non sia possibile fornire un'interpretazione solida ed univoca dei dati disponibili, mediante un trattamento univariato, è ragionevole ipotizzare che: (i) la popolazione A sia rappresentativa della falda freatica, in comunicazione con l'atmosfera ed in condizioni redox decisamente ossidanti, che riceve  $\text{NO}_3$  derivanti probabilmente dall'uso di fertilizzanti e/o da perdite fognarie di scarichi civili (NISI *et alii*, 2007), mentre (ii) nelle famiglie B e in particolar modo C sono compresi i

pozzi che emungono gli acquiferi più profondi, fisicamente separati dall'atmosfera ed in condizioni più riducenti, dove  $\text{NO}_3$  è instabile e viene ridotto a nitrito, azoto elementare e/o ammonio da processi di denitrificazione. In effetti, durante questi processi il valore del rapporto isotopico  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  del nitrato residuale aumenta normalmente di circa 2 volte rispetto a quello del rapporto isotopico  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  (e.g., BÖTTCHER *et alii*, 1999). Tale considerazione ha permesso di tracciare questi processi analizzando il nitrato disciolto in alcuni campioni selezionati, provenienti dai CISS considerati, per i rapporti isotopici  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  (NISI *et alii*, 2007). Non è escluso che questi processi di denitrificazione possano essere condizionati, almeno in parte, da effetti antropici; ad esempio, la presenza di *casings* in Fe elementare può determinare il verificarsi della reazione:



### 3.5.2.3. - Boro

Delle 367 analisi presenti nel *database* generale solamente in 160 di questi è stata determinata la concentrazione del B disciolto, che è principalmente presente come acido bórico,  $\text{B}(\text{OH})_3$ , ed

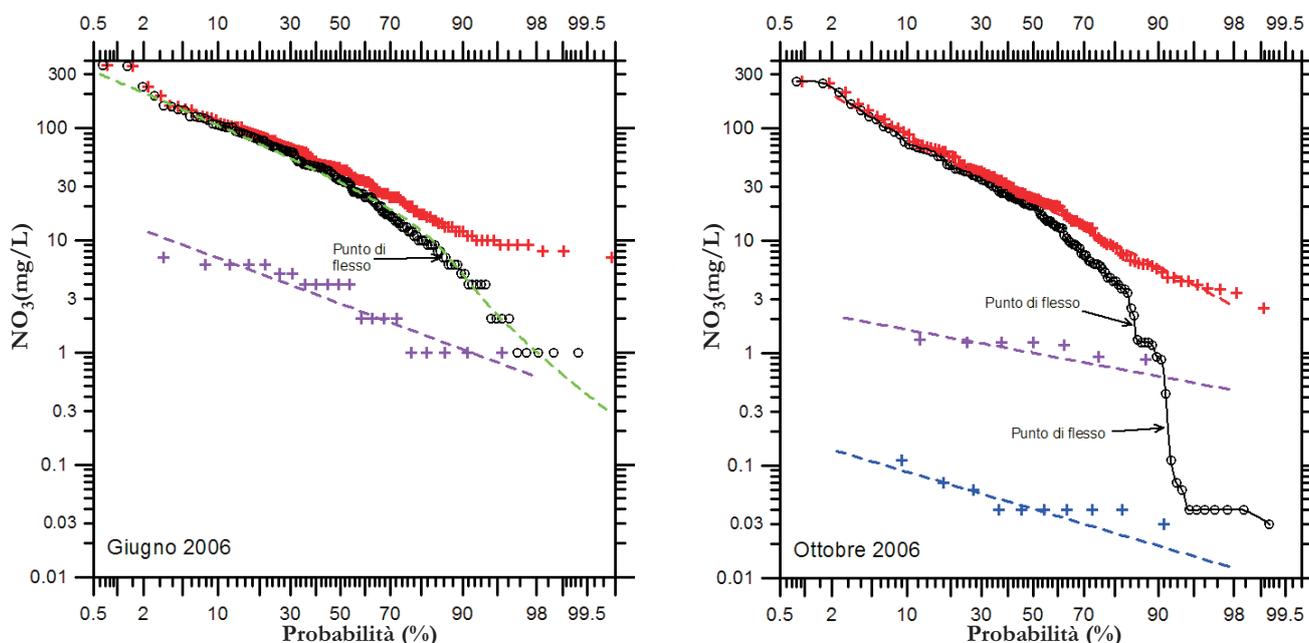


Fig. 58 – Diagrammi di probabilità per la concentrazione (in mg/L) di  $\text{NO}_3$  nel Giugno e nell'Ottobre 2006 per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. I cerchi neri definiscono la distribuzione cumulativa dei valori misurati. Le croci e le linee di colore rosso, viola e blu si riferiscono alle singole popolazioni ottenute mediante la procedura di *partitioning* di Sinclair (1974).

– Probability plot for the June and October  $\text{NO}_3$  concentrations (mg/L), respectively, of the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). Black circles indicate the cumulative distribution of the data measured. The separated populations are obtained by partitioning procedure of Sinclair (1974) and plotted with different colours (red, pink, purple and blue) and symbols (crosses and lines).

anione borato,  $B(OH)_4^-$ , con la condizione di isoattività a pH 9.24 a 25 °C. Il diagramma di probabilità relativo al boro è riportato in figura 59 nella quale si può riconoscere la presenza di un'unica popolazione, caratterizzata dai parametri statistici riportati in tabella 8, con una "coda" di bassi valori per probabili problemi di natura analitica connessi ai valori di rilevabilità strumentale. Ciononostante non si può escludere la presenza di differenti sorgenti (acque marine, acque contaminate da borati) caratterizzate da valori massimi sovrapposti o parzialmente sovrapposti. In effetti, tali sorgenti sono state discriminate mediante il rapporto isotopico del B (PENNISI *et alii*, 2006).

### 3.5.3. - Mappe del Cloruro

Per la realizzazione delle mappe di concentrazione dei cloruri delle acque sotterranee sono stati utilizzati i dati relativi ai CISS 32CT030 e 32CT010. Dei 367 dati chimici presenti nel *database* generale del presente progetto ne sono state considerate 250, ovverosia, solamente quelle che sono risultate essere delle variabili aleatorie adatte a descrivere i fenomeni investigati mediante un modello Log-normale. Infatti, se da un punto di vista formale il set di dati utilizzato non presenta analisi coeve, dall'altro, l'applicazione del *test* di Kolmogorov-Smirnov ai dati trasformati mediante il logaritmo naturale conferma che la variabile con-

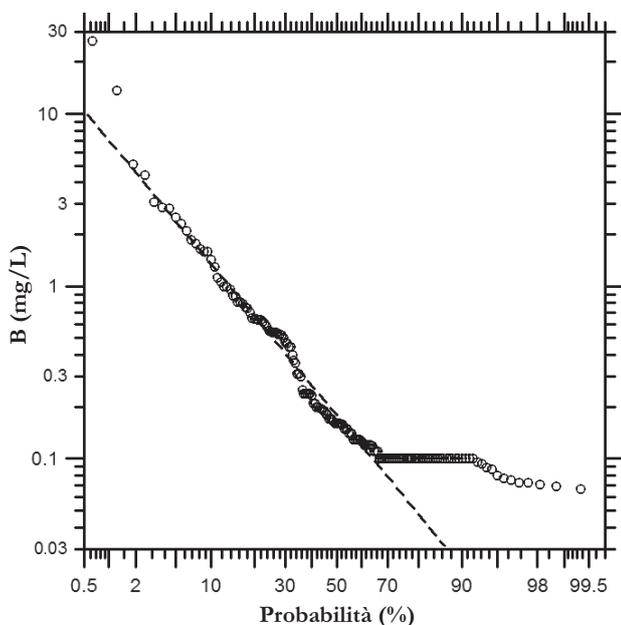


Fig. 59 – Diagramma di probabilità per la concentrazione (in mg/L) di B per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. La curva sigmoideale nera rappresenta il trend dei valori misurati.

– Probability plot for the B concentrations (mg/L) of the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). Black line indicates the cumulative distribution of the data measured.

Tab. 8 – Parametri statistici delle singole popolazioni individuate per nitrato (mg/L) (Giugno e Ottobre 2006). I termini  $P_{84}$ ,  $P_{50}$  e  $P_{16}$  si riferiscono rispettivamente ai percentili 84, 50 e 16 della variabilità delle singole popolazioni.

– *Statistic parameters of the single population for nitrate (mg/L) (October and June 2006).  $P_{84}$ ,  $P_{50}$  and  $P_{16}$  values corresponding to the 16th, 50th and 84th percentiles of the single population variability.*

Specie chimica	Popolazione	$P_{84}$	$P_{50}$	$P_{16}$	media	dev. stand.	%
$NO_3$ giugno	Pop A	93,20	39,40	16,70	57,10	59,80	85,80
$NO_3$ giugno	Pop B	5,67	2,72	1,31	3,56	3,00	14,20
$NO_3$ ottobre	Pop A	64,70	22,60	7,88	39,30	56,00	84,90
$NO_3$ ottobre	Pop B	1,45	1,00	0,69	1,07	0,41	6,35
$NO_3$ ottobre	Pop C	0,07	0,04	0,02	0,05	0,03	8,73

siderata segue il modello Log-normale nelle loro unità originarie, con una significatività di 0.05, nonostante la presenza delle due differenti popolazioni individuate mediante il diagramma di probabilità (vedi paragrafo 3.5.2). Di conseguenza le informazioni raccolte appaiono descrivere in modo omogeneo l'area investigata pur derivando da periodi di campionamento differenti.

La mappa dei valori logaritmici della concentrazione di Cl è stata ottenuta processando i dati con il *software* ISATIS della *Geovariance* sviluppato dai ricercatori dell'*Ecole Des Mines De Paris*, 2004. Come già accennato, l'estrapolazione richiede la costruzione del variogramma sperimentale e prevede la definizione del miglior modello e del migliore intorno da considerare per il processo di interpolazione. In questo caso il modello in grado di riprodurre la forma del variogramma sperimentale omnidirezionale, riportato in figura 60, è risultato essere quello sferico con effetto *nugget* ed è caratterizzato dai seguenti parametri:

*Sill*: 0.225; *Range*: 6257 m; *Nugget effect*: 0.13.

Il modello matematico scelto è stato verificato mediante la tecnica della *validazione incrociata* che ha evidenziato la presenza di 7 punti "critici", nei quali la modellizzazione non fornisce una risposta affidabile (deviazione *standard* superiore a 2.5 s; fig. 61). La combinazione dei valori logaritmi della concentrazione di Cl con l'applicazione di algoritmi del *kriging* (scegliendo il modello sferico) ha permesso la ricostruzione della mappa del logaritmo naturale della isoconcentrazione e della deviazione *standard* sulla stima (fig. 62).

La figura 62 evidenzia le zone costiere chiara-

mente interessate da anomale concentrazioni di cloruri (Marina di Cecina, Marina di Bibbona e Marina di Castagneto Carducci). Altrettanto evidente è l'importante anomalia positiva di cloruri che caratterizza le acque sotterranee in prossimità dell'abitato di Cecina. Tutte queste zone sono da tempo oggetto di intensi prelievi di acque sotterranee sia per usi civili che industriali, e pertanto presentano delle depressioni piezometriche importanti, con quote piezometriche che in alcuni casi risultano al di sotto del livello medio marino (figg. 6, 7). In questo caso le acque a cloruro sono rappresentate da originarie acque di mare che interagiscono con sedimenti a granulometria fine, tipo argille, subendo il processo di scambio ionico Na-Ca. La forma dell'anomalia e le caratteristiche della piezometria inducono a pensare ad un fenomeno di *up-coning* indotto dall'intenso sfruttamento della locale della falda idrica.

### 3.5.4. - Mappe dei Nitrati

Le due campagne di monitoraggio del Giugno 2006 (155 analisi) e dell'Ottobre 2006 (115 analisi) risultano essere particolarmente interessanti per finalità di mappatura idrogeochimica, sia per l'alta densità spaziale dei dati sia perchè si riferiscono ad una finestra temporale molto ristretta, e vanno ad aggiungersi al *database* delle 367 analisi di cui si è

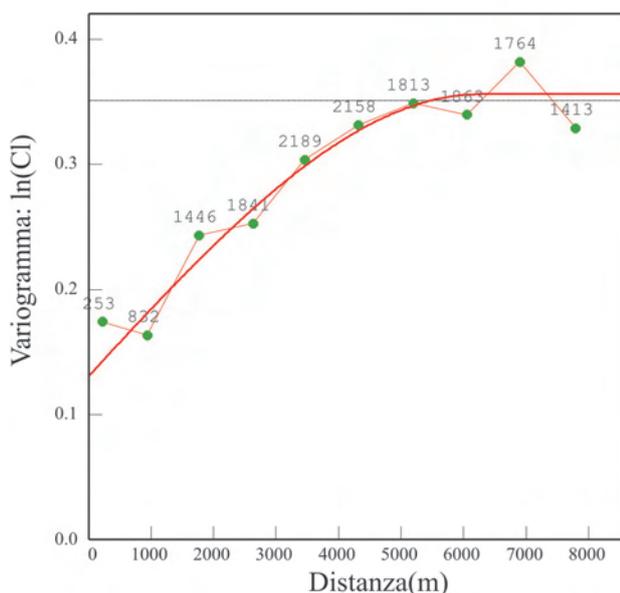


Fig. 60 – Variogramma omnidirezionale per il logaritmo naturale della concentrazione (in mg/L) di Cl per le acque dei CISS 32CT010+32CT030. La linea spezzata rappresenta il trend del variogramma sperimentale, i numeri associati ai punti verdi si riferiscono al numero di coppie trovate ad ogni lag (866m), mentre la linea rossa continua rappresenta il modello matematico scelto.

– Omnidirectional variogram for  $\ln(\text{Cl})$  (mg/L) for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). Numbers in green refer to the number of pairs for each lag (866 m). The red line is the selected numerical model.

detto nel capitolo 3.1.

Per modellizzare il comportamento dei valori dei  $\text{NO}_3$  relativi ai periodi di Giugno e Ottobre 2006 con modelli Normale e/o Log-normale, quali variabili aleatorie adatte a descrivere i fenomeni investigati, è stata valutata l'ipotesi nulla di accordo tra la distribuzione teorica (Normale e/o Log-normale) e dati analitici (sia tali e quali che trasformati mediante la funzione logaritmica), mediante il *test* di Kolmogorov-Smirnov. I risultati del *test* per i dati dei  $\text{NO}_3$  di Giugno e Ottobre 2006 indicano che le variabili trasformate con il logaritmo naturale possono seguire il modello Log-normale nelle loro unità originarie, con una significatività di 0.05, nonostante siano individuabili due popolazioni distinte mediante l'uso dei diagrammi di probabilità (vedi paragrafo 3.5.2).

Le mappe del logaritmo naturale della concentrazione di  $\text{NO}_3$  per il Giugno e l'Ottobre 2006 sono state ottenute processando i dati con il programma ISATIS. Anche in questo caso il modello che meglio riproduce la forma del *variogramma* sperimentale omnidirezionale, riportato in figura 63, è risultato essere quello sferico con effetto *nugget* ed è caratterizzato dai seguenti parametri:

*Sill*: rispettivamente 0.964 e 1.265 per Giugno e Ottobre 2006;

*Range*: rispettivamente 3722 e 4364 m per Giugno e Ottobre 2006;

*Nugget effect*: rispettivamente 0.57 e 0.58 per Giugno e Ottobre 2006.

La verifica del modello matematico scelto è stata effettuata mediante la tecnica della *validazione incrociata* mediante la quale ogni singolo punto di misura viene temporaneamente eliminato e, conseguentemente, viene stimato il valore della variabile investigata in quello stesso punto attraverso il modello matematico. I valori stimati e quelli misurati sono poi confrontati mediante i grafici delle figure 64 e 65. Osservando tali grafici si vede come il modello scelto dia buone stime ad eccezione di 5 punti per il Giugno e 3 punti per l'Ottobre 2006 (cerchi pieni verdi). Questo significa che per i punti anomali, il modello scelto, pur rappresentando il migliore fra quelli possibili, stima tali valori con un errore piuttosto elevato (deviazione superiore a  $2.5\sigma$ ).

Elaborando i logaritmi della concentrazione del  $\text{NO}_3$  e combinando l'applicazione di algoritmi del *kriging* con il modello sferico, scelto come rappresentativo del *variogramma* sperimentale, sono state costruite le carte dei logaritmi naturali delle isoconcentrazioni (figg. 66, 67). Inoltre, come già detto, nell'elaborazione di una mappa è importante conoscere quale confidenza accordare; pertanto sono state costruite anche le rispettive mappe del  $\ln(\text{NO}_3)$  e della deviazione *standard* sulla stima,

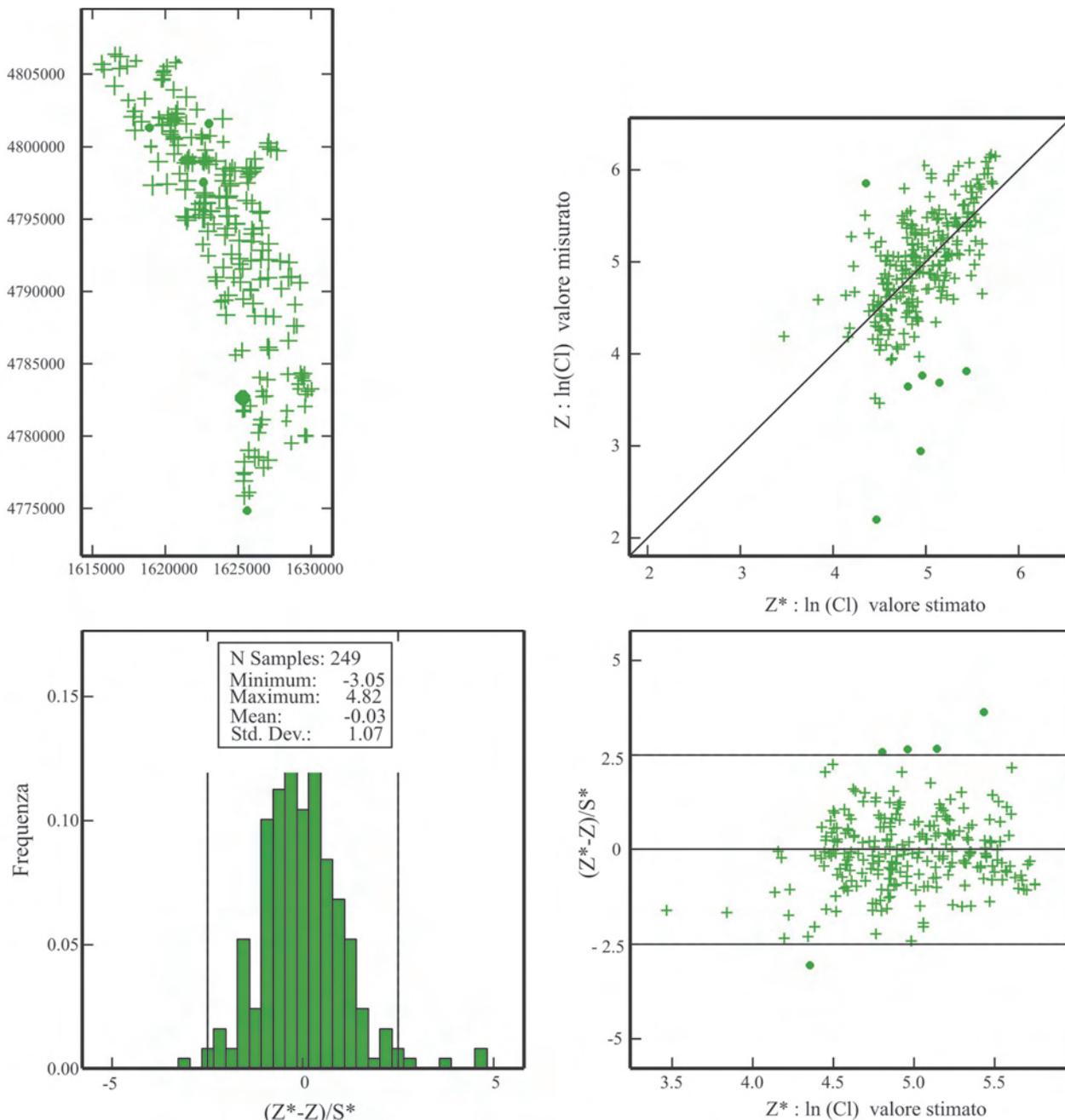


Fig. 61 – Validazione incrociata del modello matematico scelto come rappresentativo del variogramma sperimentale per il logaritmo naturale della concentrazione (in mg/L) di Cl per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. I cerchi pieni verdi rappresentano le misure considerate anomale.  
 – Cross validation of the numerical model selected for  $\ln(\text{Cl})$  (mg/L) for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). Solid green circles are referred to anomalous values.

cioè le carte dell'errore insito nella stima del logaritmo della concentrazione di  $\text{NO}_3$  in siti dove non è stata eseguita questa misura. Va detto che la isolina di 1.2 ( $\sigma$  del  $\ln \text{NO}_3$ ), che delimita in prima approssimazione l'area oggetto di campionamento, corrisponde a 3.3 mg  $\text{NO}_3$  /L, in termini di concentrazione. Si tratta quindi di una incertezza decisamente accettabile.

Nelle mappe delle figure 66 e 67, sia nel Giugno 2006 che nel successivo mese di Ottobre, sono ben

riconoscibili due zone di massimo principali, una nei pressi di Donoratico (nella parte meridionale dell'area investigata), l'altra a N-E del comune di Cecina (nel settore settentrionale dell'area di studio). I due massimi assoluti sono collegati da una fascia di massimi relativi. Sia i massimi assoluti che i massimi relativi sono più evidenti nel Giugno 2006 che nell'Ottobre 2006. Per interpretare questa evoluzione temporale, è necessario ricordare che la principale sorgente di nitrato è rappresen-

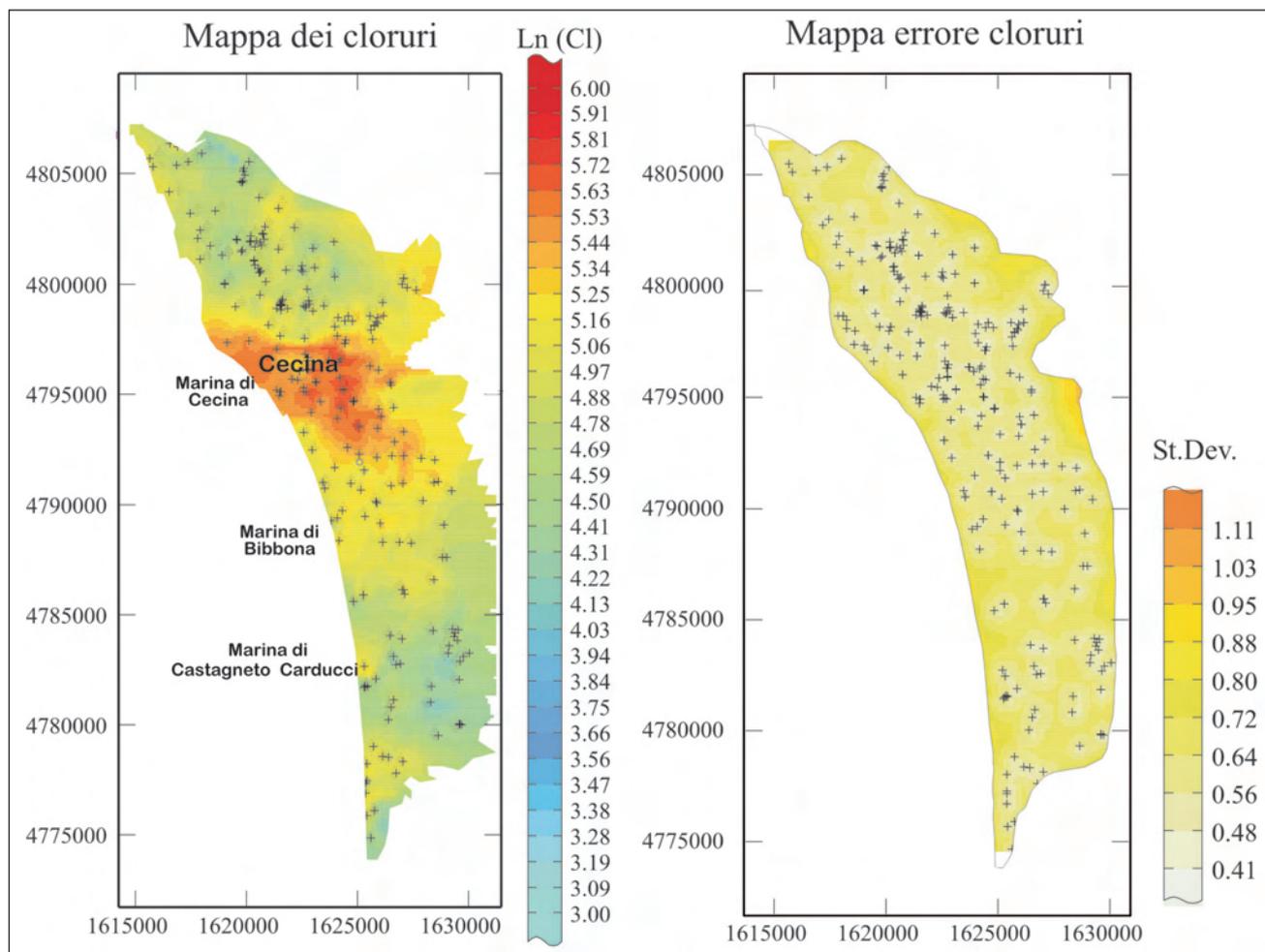


Fig. 62 – Mappa del logaritmo naturale della concentrazione (in mg/L) di Cl e della deviazione *standard* (St. Dev.) sulla stima per le acque dei CISS 32CT010+32CT030, e 32CT050.

– Maps  $\ln(\text{Cl})$  (mg/L) and Standard Deviation (St.Dev.) for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

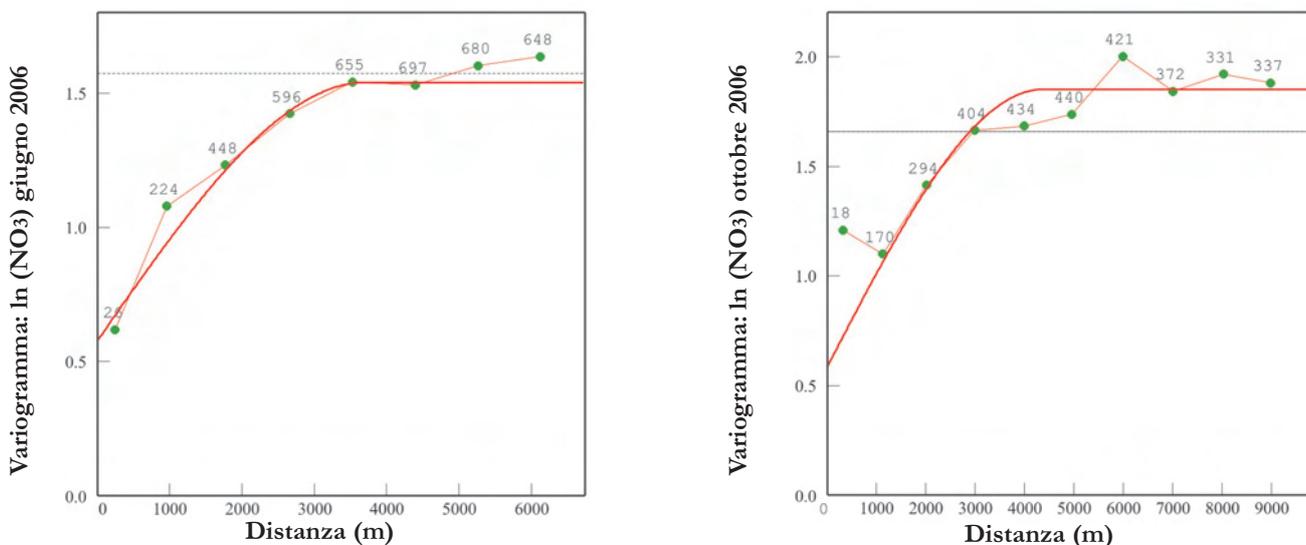


Fig. 63 – Variogramma omnidirezionale per i logaritmi naturali delle concentrazioni di  $\text{NO}_3$  nel Giugno e nell'Ottobre 2006 per le acque dei CISS 32CT010+32CT030. La linea spezzata rappresenta il *trend* del variogramma sperimentale, i numeri associati ai punti verdi si riferiscono al numero di coppie trovato ad ogni lag (870 m nel Giugno 2006) e (1000 m nell'Ottobre 2006), mentre la linea rossa continua rappresenta il modello matematico scelto.

– Omnidirectional variogram for the June and October  $\ln(\text{NO}_3)$  (mg/L), respectively, for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). Green numbers are referred to the number of pairs for each lag (June and October: 870 and 1000 m, respectively). The red line represents the selected numerical model.

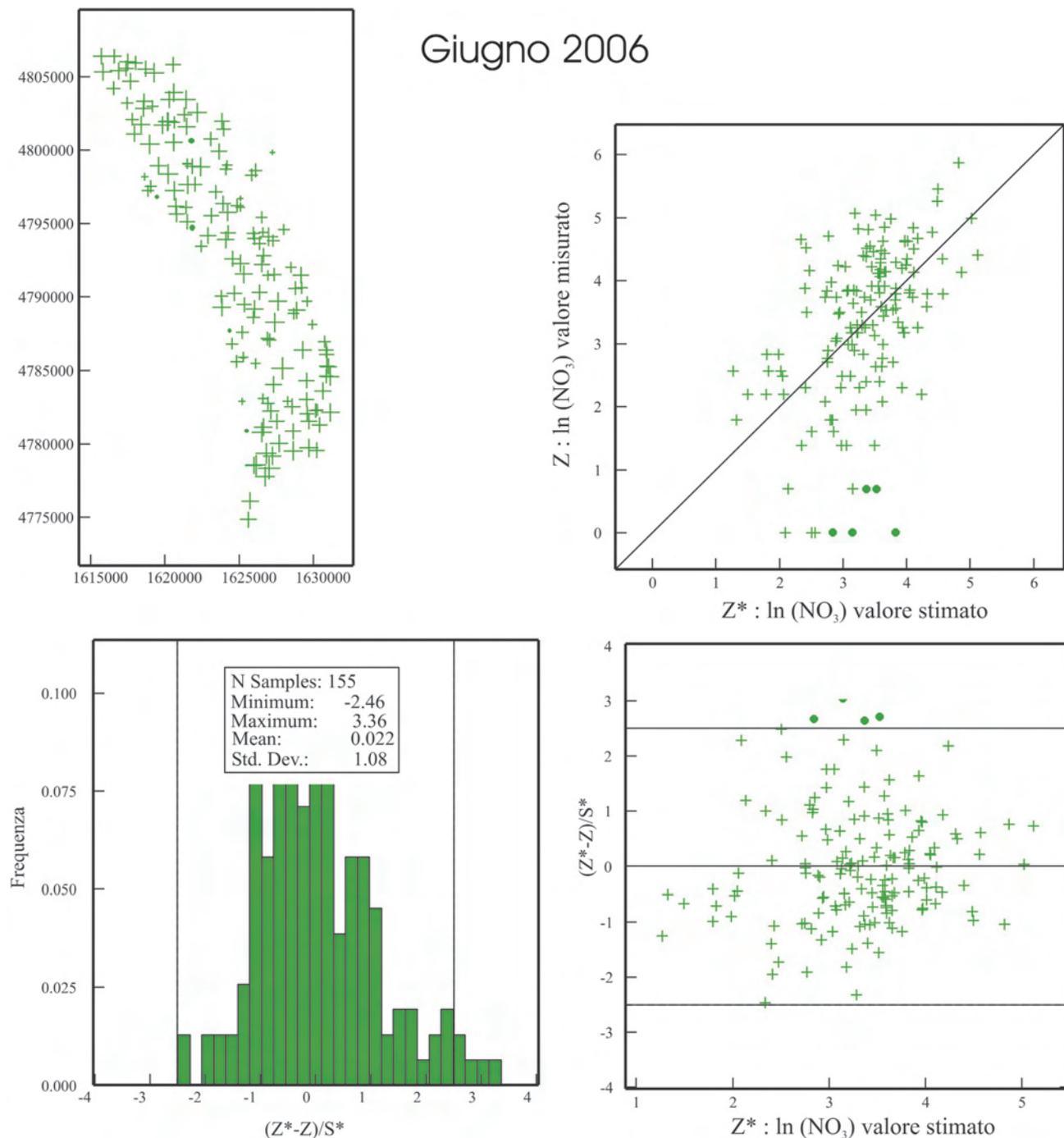


Fig. 64 – Validazione incrociata del modello matematico scelto come rappresentativo del variogramma sperimentale per i logaritmi naturali delle concentrazioni (in mg/L) di  $\text{NO}_3$  nel Giugno 2006 per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. I cerchi pieni verdi rappresentano le misure considerate anomale.  
 – Cross validation of the numerical model selected for June  $\ln(\text{NO}_3)$  (mg/L) for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). Solid green circles are referred to anomalous values.

tata dall'uso di fertilizzanti, che tendono a prevalere sul contributo relazionato agli scarichi civili, nonostante non sia facile distinguere queste due sorgenti a causa del mascheramento determinato dai processi di denitrificazione (NISI *et alii*, 2007, CAPRI *et alii*, 2009). Va inoltre ricordato che i concimi vengono applicati ai terreni nel periodo primaverile. Di conseguenza, il declino generalizzato

delle concentrazioni di nitrato disciolto nelle acque della falda freatica, da Giugno a Ottobre 2006, è totalmente in linea con quanto atteso.

### 3.5.5. - Mappe del Boro

La mappa geochemica di isoconcentrazione del boro è stata costruita utilizzando 126 analisi di

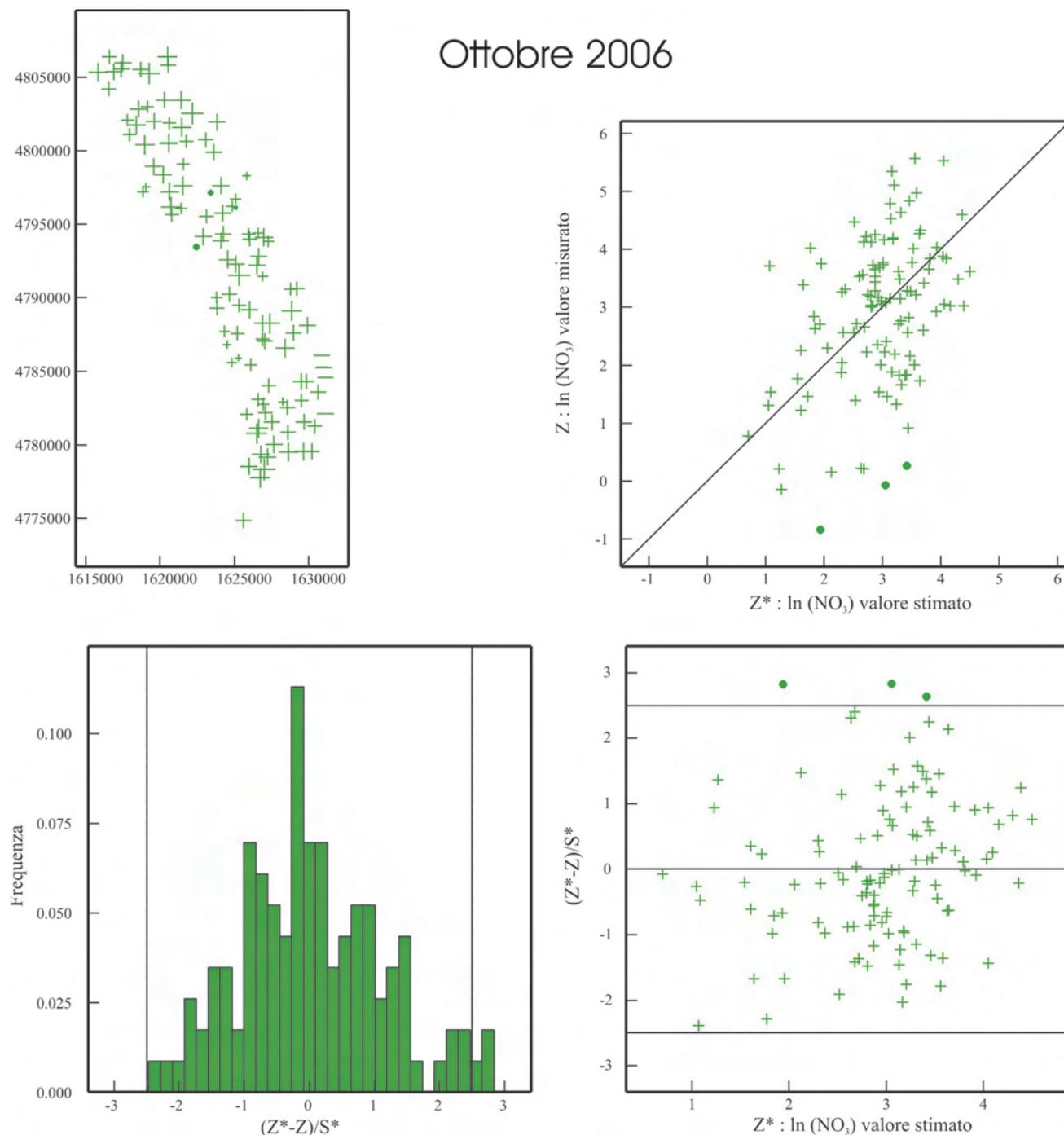


Fig. 65 - Validazione incrociata del modello matematico scelto come rappresentativo del variogramma sperimentale per i logaritmi naturali delle concentrazioni (in mg/L) di  $\text{NO}_3$  nell'Ottobre 2006 per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. I cerchi pieni verdi rappresentano le misure considerate anomale.  
 – Cross validation of the numerical model selected for October  $\ln(\text{NO}_3)$  (mg/L) for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). Solid green circles are referred to anomalous values.

acque sotterranee presenti nel *database* generale. Anche in questo caso il modello che meglio riproduce la forma del *variogramma* sperimentale omnidirezionale è ancora una volta quello sferico con effetto *nugget*. I parametri descrittivi di tale modello sono: *Sill* = 0.41; *Range* = 4228 m; *Nugget* = 0.385 (fig. 68).

La tecnica della validazione incrociata ha evi-

denziato la presenza di soli 2 punti in cui il modello non riproduce con buona affidabilità i valori sperimentali determinati in laboratorio (fig. 69).

Processando come di consueto i dati attraverso il *software* ISATIS si ottiene la mappa di isoconcentrazione del boro di figura 70, dalla quale risulta evidente che la porzione sud-est non è attendibile visto lo scarso numero di punti di misura ed è stata

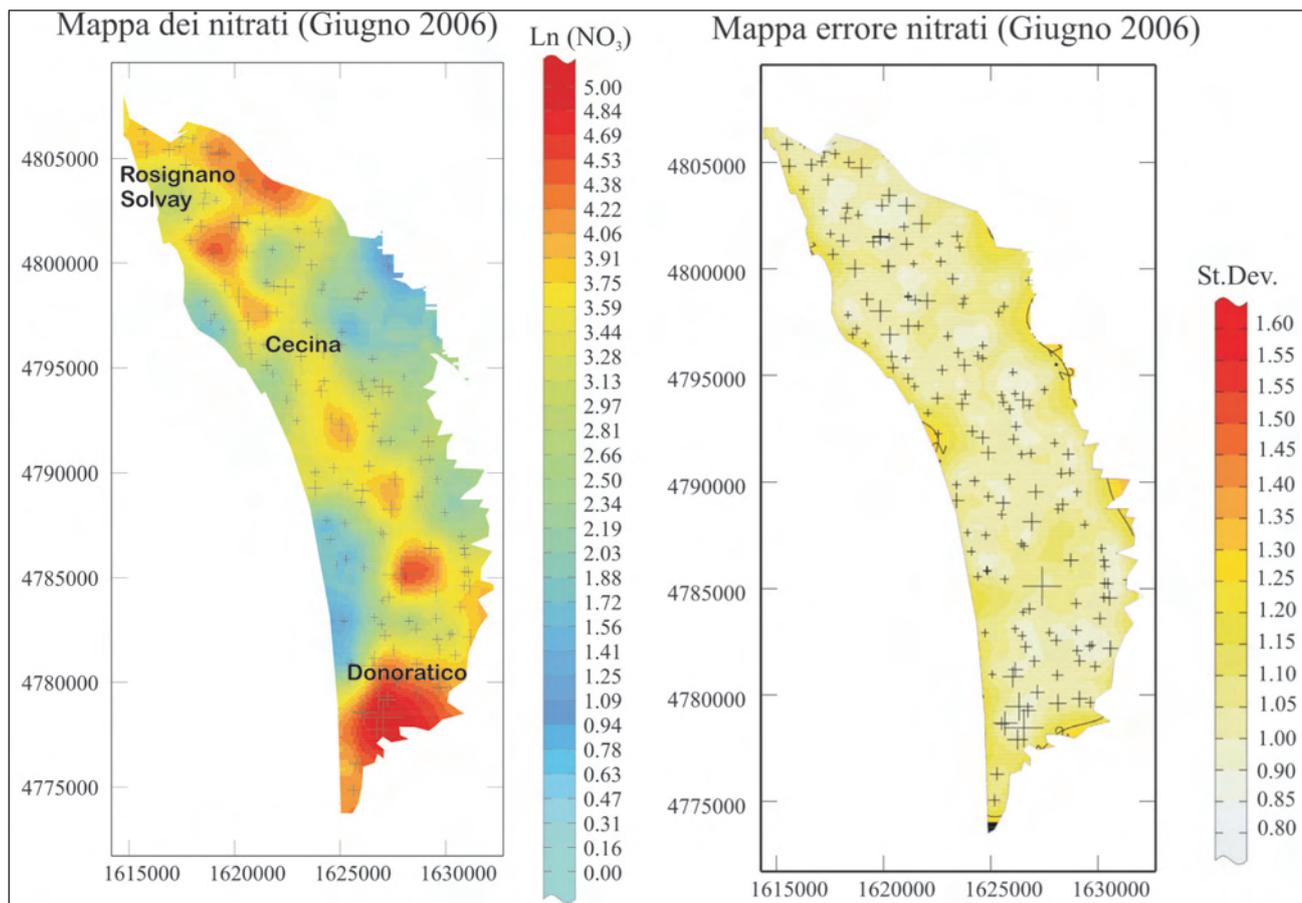


Fig. 66 – Mappa dei logaritmi naturali delle concentrazioni di  $\text{NO}_3$  (in mg/L) nel Giugno 2006 e della deviazione *standard* sulla stima per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.  
 – Maps of  $\ln(\text{NO}_3)$  (mg/L) and Standard Deviation (St.Dev.) for June 2006 for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

qui riportata soltanto per completezza. Il settore nord invece mostra come il corso del Fiume Cecina sia caratterizzato da anomale concentrazioni di boro. È infatti noto da tempo che tale corso d'acqua presenta questo tipo di problematica.

### 3.6. - GEOCHIMICA ISOTOPICA

#### 3.6.1. - Ossigeno-18

Nel *database* per i CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050, sono disponibili solamente 41 dati relativi al rapporto isotopico  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  (12% del totale dei campioni), che si riferiscono a due campagne di prelievi effettuate nel Maggio e nell'Ottobre 1998 da PRANZINI G. (2004a) (Tabella H in appendice). Essi sono confrontati con le corrispondenti concentrazioni di cloruro (in scala logaritmica) nel diagramma di correlazione di figura 71, in cui è riportato anche il punto dell'acqua di mare media, che rappresenta lo *standard* di riferimento per i valori di  $\delta^{18}\text{O}$ .

Nell'insieme è riconoscibile il *trend* di miscela fra acque meteoriche povere di Cl e acqua di mare

ricca in questo costituente disciolto. Le acque di falda con concentrazioni di Cl comprese fra 50 e 300 mg/L mostrano una considerevole dispersione dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$ , di almeno 1.2 unità ‰, che è potenzialmente imputabile:

(i) ad una variazione della quota delle aree di ricarica di circa 600 m, assumendo per l'area in esame un gradiente isotopico ragionevole di  $-0.2$  ‰/100 m (MUSSI *et alii*, 1998; MUSSI & DOVERI, 2006). In effetti, i pozzi che mostrano rapporti isotopici relativamente inferiori sono ubicati nella fascia più interna, a testimonianza di una chiara alimentazione dai rilievi collinari;

(ii) e/o a variazioni stagionali dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$  delle precipitazioni; va ricordato che l'escursione annua delle medie pesate dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$  delle precipitazioni è dell'ordine di 2-3 unità ‰ per le stazioni IAEA-WMO-GNIP di Genova-Sestri Ponente e di Pisa, con valori più elevati nel periodo estivo e valori minimi nel periodo invernale (dati accessibili mediante il sistema WISER - *Water Isotope System for data analysis, visualization and Electronic Retrieval*, attraverso il sito web: <http://nds121.iaea.org/wiser/>).

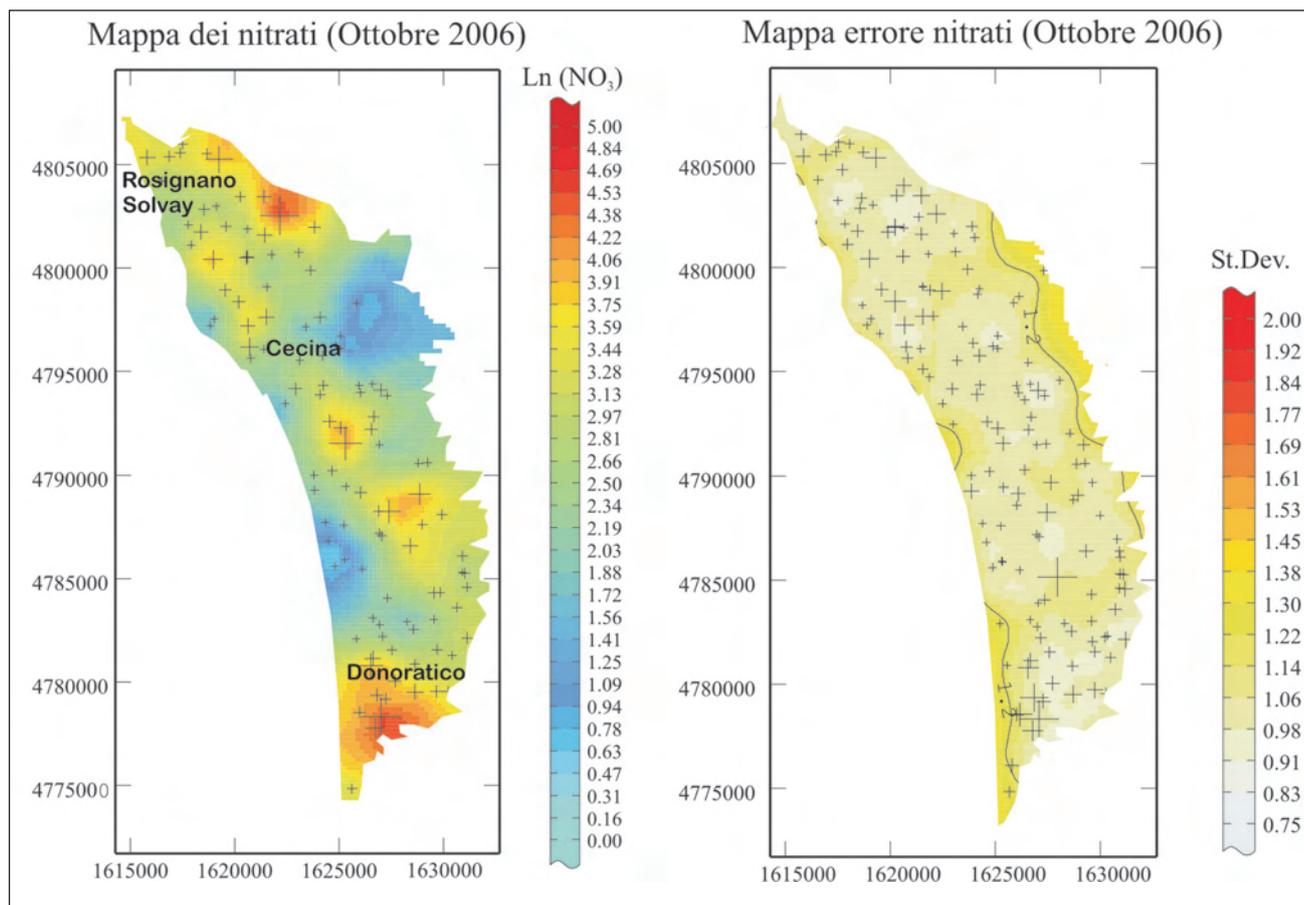


Fig. 67 – Mappa dei logaritmi naturali delle concentrazioni di  $\text{NO}_3$  (in mg/L) nell'Ottobre 2006 e della deviazione *standard* sulla stima per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.

– Maps of  $\ln(\text{NO}_3)$  (mg/L) and Standard Deviation (St.Dev.) for October 2006 for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

### 3.6.2. - *Trizio*

Anche i dati di trizio per i CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050 sono relativamente scarsi (31 campioni, pari all'8%) e provengono tutti dalle due campagne effettuate nel Maggio e nell'Ottobre 1998 da PRANZINI G. (2004a) (Tabella H in appendice). Anche nel caso del trizio è utile confrontare i dati disponibili con le concentrazioni di cloruro, mediante il diagramma di correlazione di figura 72. Nel complesso è evidenziabile all'aumentare della concentrazione di cloruro, una concomitante diminuzione dell'unità trizio (una unità trizio – U.T. – corrisponde a 1 atomo di trizio per  $10^{18}$  atomi di idrogeno ed equivale a 0.118 Bq/L) imputabile all'aumento della componente marina povera dell'isotopo radioattivo dell'idrogeno. Altrettanto evidente è una considerevole dispersione dei dati, di almeno 4-6 unità trizio verosimilmente attribuibile a variazioni stagionali.

In effetti, le medie pesate mensili dell'attività trizio nelle acque di pioggia campionate presso le stazioni IAEA-WMO-GNIP di Genova-Sestri Ponente e Pisa mostrano variazioni stagionali dello

stesso ordine, con massimi primaverili e minimi autunnali.

## 4. - CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE E MODELLO CONCETTUALE DEI CISS

Sulla base dell'elaborazione dei dati geologici, idrogeologici e geochimici, vengono di seguito sintetizzati i principali aspetti relativi al CISS della valle del Cecina (32CT050) ed ai CISS costieri tra il Fiume Fine e San Vincenzo (32CT010+32CT030).

A - Il CISS della valle del Cecina ha caratteristiche freatiche su tutta la sua estensione, sviluppandosi nei depositi alluvionali dell'omonimo fiume rappresentati prevalentemente da termini ad alta permeabilità, quali ghiaie (52%) e ghiaie sabbiose (16%). In accordo con queste informazioni derivanti dai dati stratigrafici, prove di emungimento eseguite nella zona a valle di Saline mostrano valori medi di conducibilità idraulica e di trasmissività di  $10^{-3}$  m/s e  $10^{-2}$  m<sup>2</sup>/s rispettivamente, nonché una porosità efficace del 16%

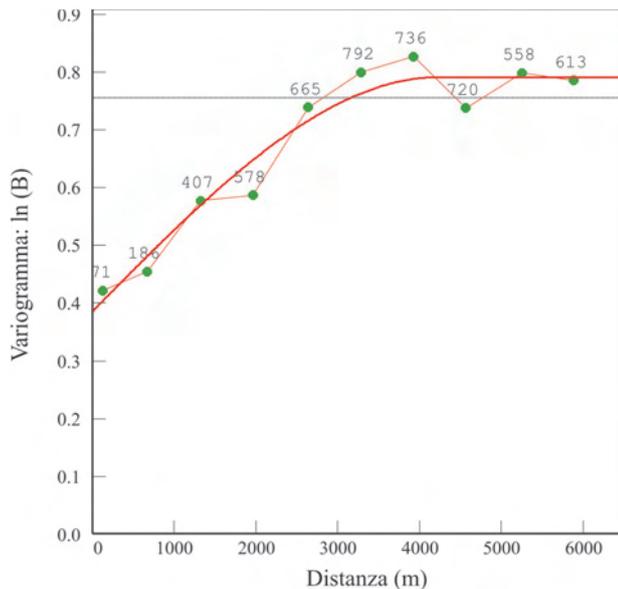


Fig. 68 – Variogramma omnidirezionale per il logaritmo naturale della concentrazione (in mg/L) di B per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. La linea spezzata rappresenta il trend del variogramma sperimentale, i numeri associati ai punti verdi si riferiscono al numero di coppie trovate ad ogni lag (655m), mentre la linea rossa continua rappresenta il modello matematico scelto.

– Omnidirectional variogram for  $\ln(B)$  (mg/L) for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). Green numbers are referred to the number of pairs found for each lag (655m). Red line represents the selected numerical model.

(PRANZINI, 2004b e riferimenti citati). I depositi argillosi e limosi costituiscono orizzonti perlopiù discontinui e di limitato spessore; solamente nel settore occidentale, nei pressi di S. Martino di Riparbella, è presente uno strato argilloso di spessore considerevole (dell'ordine dei 5 metri), che tuttavia costituisce un corpo lenticolare. Sulla maggior parte dell'estensione del CISS, la sequenza alluvionale poggia su di un substrato praticamente impermeabile costituito da depositi prevalentemente argillosi di età mio-pliocenica; solamente nel tratto a valle della confluenza del Fiume Cecina con il Torrente Lopia, il substrato dell'acquifero alluvionale è costituito da termini permeabili pleistocenici a granulometria prevalentemente sabbiosa, con i quali si possono avere scambi idrici sotterranei, anche significativi. Gli spessori dei depositi alluvionali non superano i 15 metri nella parte più a monte, mentre raggiungono valori di 35-40 metri nel settore più a valle; il volume complessivo dei terreni permeabili costituenti il CISS ammonta a circa 280 milioni di  $m^3$ .

B - I due CISS costieri costituiscono un unico sistema acquifero multistrato, caratterizzato dall'alternanza di livelli olocenico-pleistocenici permeabili (essenzialmente ghiaie e sabbie, talvolta cementate, che nell'insieme rappresentano il 55% dei depositi) ed impermeabili presenti in maniera discontinua (limi e argille, che congiuntamente

contribuiscono per poco più del 40% all'intera successione). L'eterogeneità e la variabilità spaziale della successione è confermata dai dati di conducibilità idraulica media, che variano da  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  m/s, in prossimità dell'entrata del Fiume Cecina nella piana costiera, a  $10^{-4}$  m/s, nella zona tra Cecina e Vada ed a  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  m/s nella zona Donoratico-Castagneto. La natura del substrato dei CISS non è sempre ricostruibile a causa della carenza di dati stratigrafici idonei allo scopo. Indicazioni più certe si hanno nel settore meridionale, dove è stato raggiunto un bedrock costituito da Unità Liguri a permeabilità limitata; nel settore settentrionale, a nord del Fiume Cecina, il substrato coincide presumibilmente con la formazione delle Sabbie e Argille ad *Arctica islandica* del Pleistocene inferiore, mentre, nel settore compreso tra il Fiume Cecina e Bolgheri, le argille individuate alla base dell'acquifero sono attribuibili o alla formazione anzidetta o a formazioni argillose di età pliocenica. I 5 principali orizzonti acquiferi individuati nella successione multistrato presentano uno spessore medio di 15 metri, mentre lo spessore medio totale dei termini permeabili è valutabile in poco più di 80 metri. Va comunque precisato che questo spessore medio non può attribuirsi ad un qualsiasi punto dell'area esaminata; in effetti solamente i due livelli acquiferi più superficiali si estendono sia in destra, sia in sinistra Fiume Cecina, andando ad interessare la quasi totalità dell'area di pertinenza dei CISS costieri. Il volume totale relativo agli orizzonti permeabili è stimabile in 4630 milioni di  $m^3$ .

C - La superficie piezometrica dell'acquifero freatico intravallivo è principalmente regolata dal corso d'acqua e dalle pendenze del suo sub-alveo. L'escursione media dei livelli tra il periodo di magra e quello di morbida (Luglio e Dicembre 2003) è pari a 0.6 metri. Il calcolo dei volumi idrici immagazzinati in acquifero in questi due periodi ha fornito valori di circa 28,9 e 31,3 milioni di  $m^3$ . Dalle ricostruzioni delle condizioni piezometriche (Maggio e Settembre 2002) per i CISS costieri, deriva una distribuzione dei carichi idraulici che suggerisce la "natura monofalda" dell'acquifero multistrato; ciò può essere attribuito in parte alla discontinuità degli interstrati impermeabili ed in parte alla presenza di numerosi pozzi che, intercettando differenti livelli acquiferi e mettendoli in comunicazione idraulica tra di loro, favoriscono la creazione di un unico carico piezometrico d'equilibrio. Mediando le differenze Settembre-Maggio sull'intero CISS, la superficie piezometrica mostra un abbassamento di circa 10 centimetri; in ragione di un particolare regime pluviometrico nel 2002, nonché dei differenti usi della risorsa idrica sotterranea sul territorio, sono stati tuttavia riscontrate ampie zone in cui i livelli piezometrici di Settembre

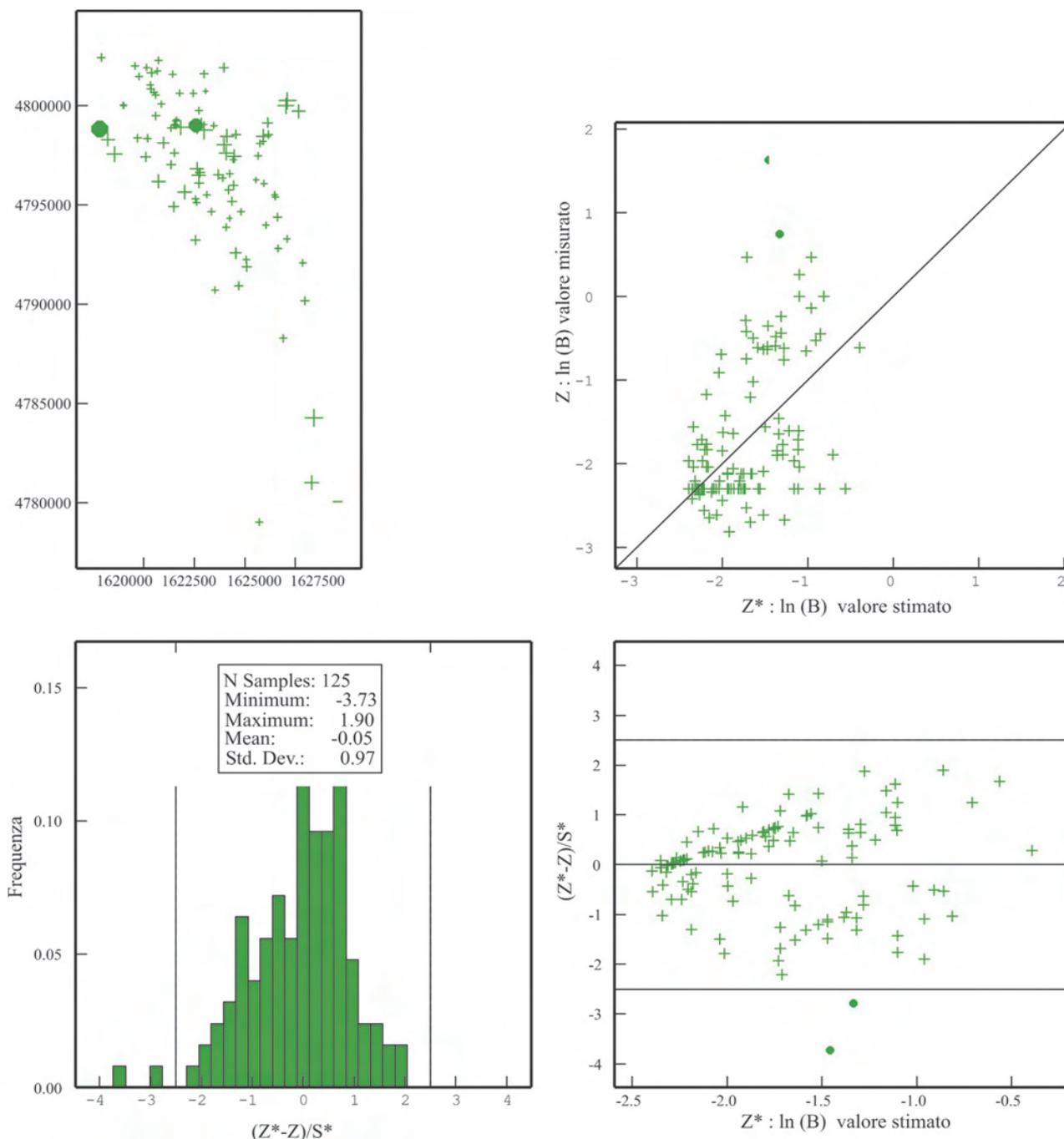


Fig. 69 – Validazione incrociata del modello matematico scelto come rappresentativo del variogramma sperimentale per il logaritmo naturale della concentrazione (in mg/L) di B per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. I cerchi pieni verdi rappresentano le misure considerate anomale. – Cross validation of the numerical model selected for  $\ln(B)$  (mg/L) for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies). Solid green circles are referred to anomalous values.

risultavano maggiori di quelli di Maggio. In questi due periodi i volumi idrici immagazzinati nel sistema multistrato sono stati valutati in circa 398 milioni e 394 milioni di  $m^3$ , rispettivamente. La morfologia delle superfici piezometriche di magra e di morbida elaborate, suggerisce un'alimentazione dai rilievi collinari. Ben evidenti sono inoltre le ampie depressioni piezometriche (con valori minimi fino a circa -2,5 m s.l.m.) presenti nella zona

di Cecina e tra questa e l'abitato di Vada; importanti depressioni piezometriche, limitate alla fascia costiera, si riscontrano anche tra Marina di Bibbona e Castagneto Carducci, nonché più a sud verso S. Vincenzo.

D - Da un punto di vista geochimico, nella zona costiera si rilevano acque sotterranee chiaramente interessate da un mescolamento con acqua di mare. I fenomeni di ingressione marina sono ben

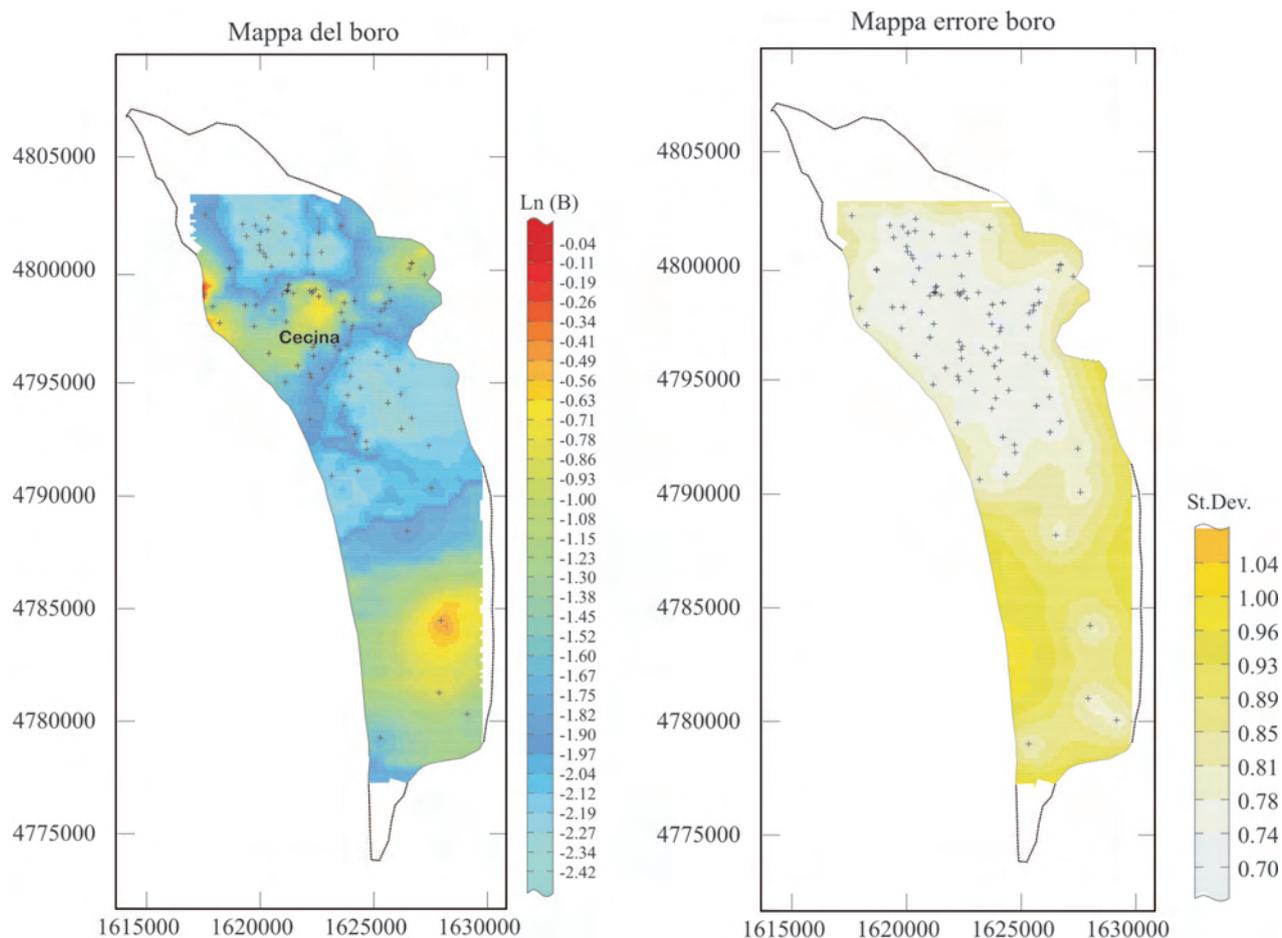


Fig. 70 – Mappa del logaritmo naturale della concentrazione (in mg/L) di B e della deviazione *standard* sulla stima per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050. Le aree bianche a tratteggio si riferiscono a zone nelle quali non erano disponibili le concentrazioni di Boro.  
 – Maps of  $\ln(B)$  (mg/L) and Standard Deviation (St. Dev.) for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).  
 The white dotted areas refer to those zones for which the concentrations of Boron were not available.

evidenziati dalle composizioni Na-Cl, indicative di un semplice mescolamento fra acque di falda e acqua di mare, e da quelle Ca-Cl e Ca(Mg)-Cl, legate sia ad una miscela con acque marine e/o salmastre, sia a successive reazioni di scambio ionico per interazione con i terreni che ospitano il sistema acquifero. Queste acque, caratterizzate da elevate concentrazioni di cloruro disciolto, in genere superiori a 10 meq/L (pari a 350 mg/L), presentano valori di  $\delta^{18}\text{O}$  tendenti a quelli tipici dell'acqua marina. Pure presenti sono acque appartenenti alla facies Na- $\text{HCO}_3$ , che hanno origine per fenomeni di *freshening*, ossia di riflusso delle acque di falda Ca- $\text{HCO}_3$  o Ca(Mg)- $\text{HCO}_3$  entro sedimenti alluvionali saturati (durante precedenti fasi di ingressione marina) da ioni  $\text{Na}^+$ , che vengono rilasciati alle acque di falda stesse, in cambio di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e/o  $\text{Mg}^{2+}$ . Le acque Ca- $\text{HCO}_3$  e Ca(Mg)- $\text{HCO}_3$  rappresentano la facies idrochimica più frequente e vengono generate principalmente per dissoluzione di calcite e dolomite, fasi minerali caratterizzate da cinetiche di dissoluzione molto più rapide di quelle

dei minerali silicatici ed Al-silicatici. È probabile che i processi di dissoluzione di queste fasi carbonatiche abbiano essenzialmente luogo nelle prime fasi dei processi di interazione acqua-roccia, in quanto la maggior parte delle acque Ca- $\text{HCO}_3$  e Ca(Mg)- $\text{HCO}_3$  risulta essere sovrassatura rispetto a queste fasi minerali. Va sottolineato che la condizione di equilibrio o quasi-equilibrio rispetto a calcite e dolomite, alle fugacità di  $\text{CO}_2$  presenti negli acquiferi in esame (fra  $10^{-3}$  e  $10^{-1}$  bar, nella maggior parte dei casi), rappresenta una efficace barriera geochemica che impedisce il raggiungimento delle condizioni di saturazione rispetto a fasi calciche (es. plagioclasti ricchi della componente anortitica), magnesiache (es. serpentino e cloriti) e calcico-magnesiache (es. diopside), come mostrato dai diagrammi di attività. Inoltre, va sottolineato che, mentre la precipitazione di dolomite è poco probabile per ragioni cinetiche, la velocità di precipitazione della calcite diventa molto rapida quando l'indice di saturazione è maggiore di circa 0.3, fatto molto frequente nell'area in esame; questo processo tende a ridurre la

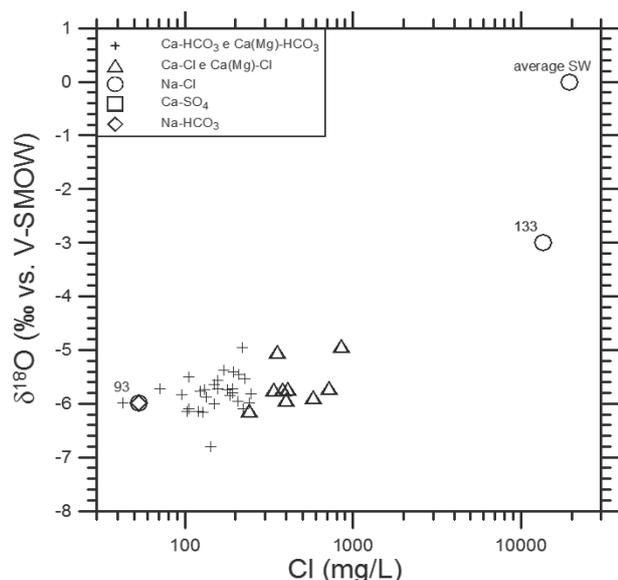


Fig. 71 – Diagramma di correlazione fra valori di  $\delta^{18}\text{O}$  (in scala lineare) e concentrazioni di cloruro (in scala logaritmica) per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.

– Correlation plot between  $\delta^{18}\text{O}$  (linear scale) and Cl concentrations (logarithmic scale) for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

porosità dell'acquifero, ma la precipitazione della calcite può favorire inglobamento di diversi metalli in traccia, anche nocivi (es. Cd), mantenendo basse le loro concentrazioni nelle acque sotterranee. Tornando a considerare i differenti tipi chimici presenti nell'area in esame, vanno ricordate le acque  $\text{Ca-SO}_4$ , che si originano per dissoluzione di gesso e/anidrite, presenti sia nelle sequenze evaporitiche affioranti, sia come costituenti clastici nelle sequenze alluvionali, anche se in proporzioni generalmente modeste. Va altresì ricordato che oltre alla ingressione di acqua di mare, i CISS considerati sono localmente caratterizzati anche da altre criticità, dettate dalla presenza di elevate concentrazioni di: (i) nitrato disciolto, fino ad un massimo di circa 300 mg/L, derivante principalmente all'intensa attività floro-vivaistica e secondariamente agli scarichi di natura domestica e civile; (ii) boro disciolto, che viene veicolato nell'acquifero vallivo dal Torrente Possera lungo il quale, nella zona di Larderello sono in atto fenomeni di rilascio di boro, di origine non definita (GRASSI & SQUARCI, 2004); (iii) cromo esavalente disciolto, che localmente supera il limite di legge di 5  $\mu\text{g/L}$ ; accettando che si tratti di Cr(VI) di origine naturale, va detto che i fenomeni che controllano il rilascio alle acque del Cr dalle rocce ultramafiche variamente serpentizzate (nei cui minerali è presente allo stato trivalente) sono oggetto di un rinnovato interesse da parte della comunità scientifica internazionale; in particolare, OZE *et alii* (2007), hanno segnalato che la dissoluzione ossidativa (ossia governata da ossidi di Mn tri-tetraivalenti, quali la birnessite) della cromite (un

minerale tradizionalmente considerato assolutamente inerte) procede in realtà con una cinetica apprezzabile.

E - Infine, sempre relativamente agli aspetti idrogeochimici, i dati isotopici disponibili, sia pur in numero limitato, oltre a contribuire ad individuare le situazioni di ingressione marina, mettono in evidenza una considerevole dispersione dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$ ; ciò è in parte attribuibile alla variabilità isotopica stagionale delle precipitazioni ed in parte alle differenti quote medie d'infiltrazione relative alle componenti che alimentano il sistema acquifero. Risulta in particolare piuttosto chiara la presenza di un'alimentazione dai rilievi collinari verso gli acquiferi costieri, dal momento che i più bassi valori di  $\delta^{18}\text{O}$  sono prevalentemente riscontrati in pozzi ubicati nella fascia più interna della pianura.

L'insieme delle informazioni geologiche, idrogeologiche e geochemiche, sopra sintetizzate, consente di giungere ad un modello concettuale della circolazione idrica che si sviluppa nei CISS esaminati, nonché di evidenziare le maggiori criticità che riguardano i sistemi acquiferi stessi.

In particolare, il CISS intravallivo del Cecina ha le caratteristiche di un acquifero freatico e si sviluppa nelle alluvioni prevalentemente ghiaiose e sabbiose depositate dal fiume omonimo. Il sistema costiero compreso tra il Fiume Fine e San Vincenzo è viceversa un corpo multistrato caratterizzato da un'alternanza tra livelli permeabili, costituiti in prevalenza da sabbie ed in misura minore da ghiaie, e livelli impermeabili o di scarsa permeabilità a composizione argillosa e limo-argil-

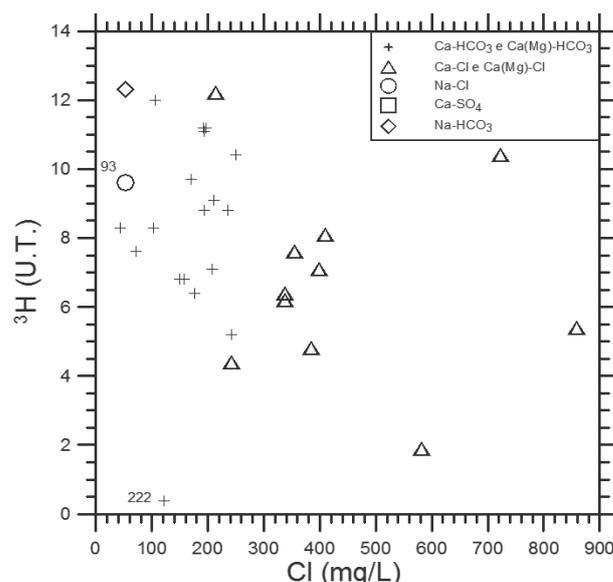


Fig. 72 – Diagramma di correlazione fra attività trizio e concentrazioni di cloruro per le acque dei CISS 32CT010+32CT030 e 32CT050.

– Correlation plot between Tritium (T.U.) and Cl concentrations for the waters relative to the 32CT010+32CT030 and 32CT050 SSWB (Significant Subterranean Water Bodies).

losa; la non continuità di quest'ultimi orizzonti e il consistente numero di pozzi che verosimilmente mettono in collegamento i vari orizzonti permeabili, rendono il sistema un multistrato monofalda. Tra il sistema della valle del Cecina e quello costiero non vi sono evidenti limiti idrogeologici che ne impediscono la continuità idraulica; pertanto questi corpi idrici sono da considerarsi tra di loro comunicanti.

A causa della prevalenza di litotipi di scarsa permeabilità nel bacino del Fiume Cecina, il CISS intravallivo trae alimentazione in maniera preponderante dalle acque di scorrimento superficiale che si infiltrano nel corpo alluvionale di fondo valle. La parte terminale di tale CISS ed i CISS costieri sono invece ricaricati sia da precipitazioni locali, soprattutto per quanto riguarda le zone di pianura, sia da acque meteoriche che si infiltrano sui rilievi collinari, ove affiorano litotipi permeabili (es. sabbie pleistoceniche) e relativamente permeabili (es. ofioliti). Per i CISS costieri vi sono di fatto chiare indicazioni sia piezometriche, sia idrogeochimiche (in particolare isotopiche), di una significativa alimentazione dai rilievi collinari. Relativamente ai rapporti tra i corpi idrici sotterranei ed il Fiume

Cecina, quest'ultimo, escludendo i momenti di piena, nel tratto a monte dell'entrata nella piana costiera, risulta prevalentemente drenare la falda; viceversa nel tratto finale percorso dal fiume prima della foce, l'acquifero è interessato da un'ampia depressione piezometrica centrata sull'abitato di Cecina, la quale favorisce un'alimentazione da parte del corso d'acqua verso i corpi idrici sotterranei.

La depressione piezometrica sopra citata così come quelle che si individuano lungo la costa tra Marina di Bibbona e Castagneto Carducci e più a sud verso S. Vincenzo sono da imputare a situazioni di sovra-sfruttamento del corpo idrico. In queste condizioni, come viene confermato dai dati chimici ed isotopici delle acque, è favorito un apporto in acquifero di acqua di mare, sia per avanzamento del cuneo salino dalla linea di costa, sia per richiamo di acqua salmastra dai corsi d'acqua. In questo senso la maggior criticità è presente nella zona dell'abitato di Cecina, dove si rilevano livelli piezometrici inferiori a zero fino a 5 km di distanza dalla costa. La diretta implicazione dell'eccessivo sfruttamento della risorsa idrica sul fenomeno dell'intrusione di acqua di mare è ben evidente dalla figura 73; in effetti, è proprio in corrispondenza delle marcate de-

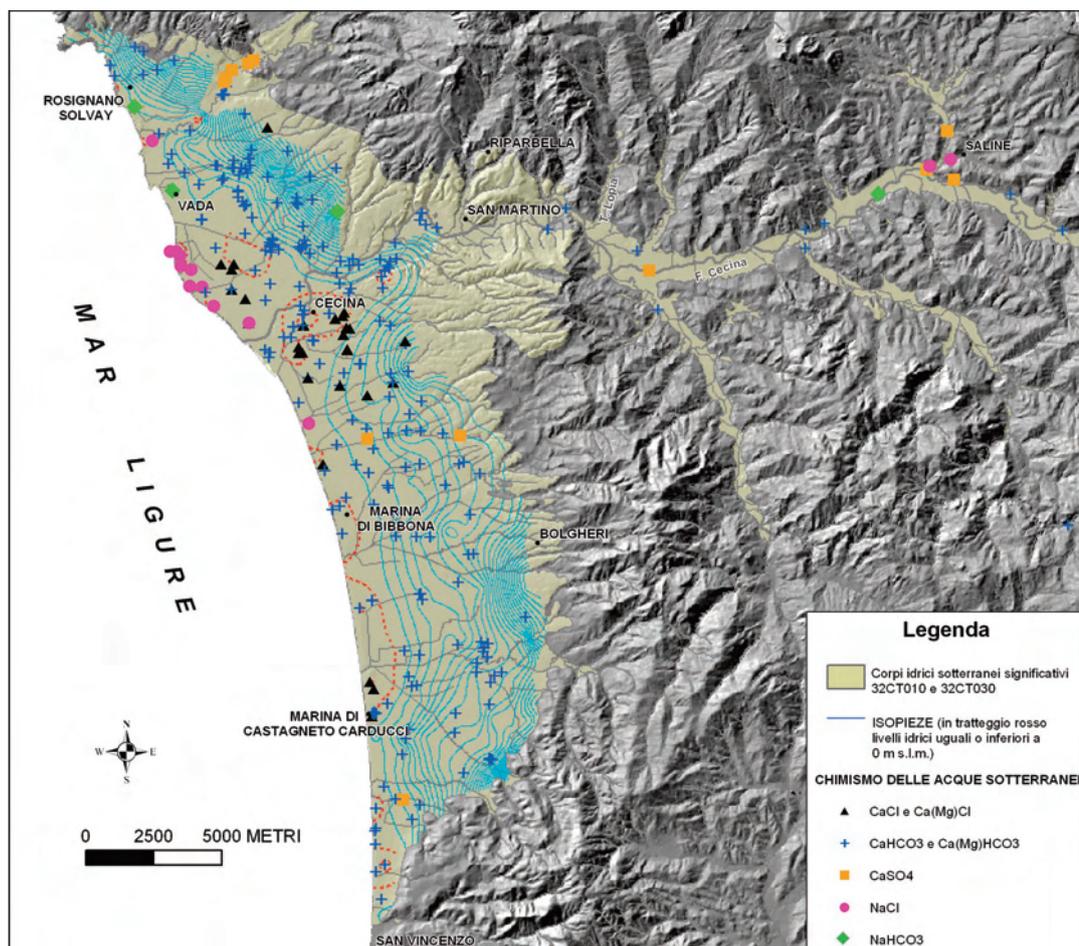


Fig. 73 – Mappa della piezometria e dei tipi chimici dei CISS studiati. – *Chemical composition and piezometric map of the study area (SSWB 32CT010+32CT030 and 32CT050).*

pressioni piezometriche che si riscontrano acque con caratteristiche chimiche indubbiamente riconducibili ad un *mixing*, conservativo e non, tra acque di falda e acque marine.

Anche se da un confronto tra le piezometrie di anni diversi non sembra che abbia luogo un significativo ampliamento delle zone a piezometria depressa, bisogna comunque sottolineare che, in particolar modo per la zona tra Cecina e Vada, le condizioni esistenti inducono un continuo richiamo di acqua salata in acquifero. Per scongiurare l'ulteriore degrado della qualità delle risorse idriche sotterranee, sarebbe dunque auspicabile sia la riduzione progressiva degli emungimenti nella zona costiera sia la adozione di altre strategie per sopperire alle idroesigenze, quali ad esempio il riutilizzo delle acque di scarico per i settori industriale ed agricolo, piuttosto che, o contestualmente, la "migrazione" dei pozzi idropotabili verso l'acquifero intravallivo del Cecina.

## Ringraziamenti

*Gli autori della monografia ringraziano il Dott. DOMENICO MORINI, Responsabile del Servizio Geologico Regionale, l'Ing. GILDA RUBERTI, Responsabile del Settore TUTELA DELLE ACQUE INTERNE E DEL MARE - SERVIZI IDRICI della Regione Toscana e la Dott.ssa ALESSANDRA PEI del Settore TUTELA DELLE ACQUE INTERNE E DEL MARE - SERVIZI IDRICI della Regione Toscana, per aver creduto nella necessità di questo tipo di studi come passo propedeutico-preliminare per la modellizzazione numerica degli acquiferi e come strumento tecnico-conoscitivo per la gestione e la salvaguardia delle risorse idriche sotterranee.*

*Si ringraziano inoltre tutti coloro che hanno gentilmente fornito i dati geologici, idrogeologici e idrogeochimici in base ai quali è stato possibile portare a compimento questo studio, ossia (in ordine alfabetico): il Dott. MICHELE AMBROSIO dell'AF Geoscience and Tecnology Consulting, il Dott. Geol. CLAUDIO BENUCCI ed il Dott. Ing. CARLO CALASTRI dell'ASA (Gestore Unico del Servizio Idrico Integrato ATO 5), la Dott.ssa MARIA TERESA FAGIOLI dell'AF Geoscience and Tecnology Consulting, il Dott. RICCARDO FRULLINI del Dipartimento di Scienze della Terra (DST) dell'Università degli Studi di Firenze, il Dott. SERGIO GRASSI dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse del C.N.R., il Dott. Geol. FEDERICO LAZZARONI dell'Autorità di Bacino Toscana Costa, il Dott. Geol. STEFANO LORENZINI consulente tecnico ASA, il Dott. Geol. STEFANO MENICETTI di ARPAT-Firenze e la Dott.ssa MADDALENA PENNISI dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse del C.N.R.*

*Al Prof. ORLANDO VASELLI (DST Università degli Studi di Firenze) e al Prof. GIOVANNI PRANZINI (DST Università degli Studi di Firenze) va il nostro più sentito ringraziamento per aver messo a disposizione numerosi dati pregressi ed inediti ma soprattutto per la cura con cui hanno revisionato la prima versione del presente manoscritto.*

*Ultimo, ma non per importanza, va un sentito ringraziamento al Consorzio Regionale LAMMA che ha finanziato questo lavoro.*