

Caratterizzazione geologica, idrogeologica e idrogeochimica dei corpi idrici sotterranei significativi della regione toscana (CISS):

32CT010 “Acquifero costiero tra Fiume Cecina e San Vincenzo”,
32CT030 “Acquifero costiero tra Fiume Fine e Fiume Cecina”,
32CT050 “Acquifero del Cecina”

*Geological, hydrogeological and hydrogeochemical characterization of
significant subterranean water bodies of the Tuscany Region (SSWB):*

32CT010 “Coastal aquifer between the Cecina River and San Vincenzo”,
32CT030 “Coastal aquifer between the Fine River and Cecina River”,
32CT050 “Aquifer of the Cecina valley”

CERRINA FERONI A. (*), DA PRATO S. (*), DOVERI M. (*),
ELLERO A. (*), LELLI M. (*), MARINI L. (*)(**),
MASETTI G. (*), NISI B. (*), RACO B. (*)

RIASSUNTO - L'argomento di questo studio è la interpretazione dei dati pregressi relativi alla geologia, idrogeologia e geochimica disponibili per i tre Corpi Idrici Sotterranei Significativi (CISS) 32CT050, 32CT010 e 32CT030, formalmente istituiti dalla Regione Toscana con la Delibera di Giunta Regionale n. 225 del 10 marzo 2003. Il primo è costituito dall'acquifero di fondovalle del Fiume Cecina, mentre gli altri due sono rappresentati dagli acquiferi costieri compresi fra il Fiume Fine e San Vincenzo.

Il CISS di fondovalle del Fiume Cecina è ospitato nei livelli permeabili, prevalentemente ghiaiosi e ghiaioso-sabbiosi, della sequenza alluvionale. Il substrato di questa sequenza è costituito da: (i) argille mio-plioceniche impermeabili, nella maggior parte del bacino idrologico, e (ii) terreni prevalentemente sabbiosi, con i quali possono verificarsi importanti scambi idrici, nella sua parte terminale. Il volume complessivo dei depositi permeabili è di circa $280 \times 10^6 \text{ m}^3$. La superficie piezometrica di questo corpo idrico, che è controllata dal corso d'acqua principale e dalla pendenza del subalveo, presenta un'escursione di circa 0.6 m fra condizioni di magra e morbida. I volumi idrici immagazzinati variano fra 28.9×10^6 e $31.3 \times 10^6 \text{ m}^3$. A causa della presenza di rocce scarsamente permeabili nella maggior parte del bacino idrico, la alimentazione del CISS vallivo è assicurata principalmente dalle acque di scorrimento di superficie, che si infiltrano nella sequenza alluvionale di fondo valle. Tuttavia, nella parte terminale, acquistano importanza gli apporti laterali, dai litotipi permeabili affioranti sui fianchi della valle.

I CISS costieri sono costituiti da una sequenza di livelli ghiaiosi e sabbiosi permeabili separati da depositi limoso-argillosi impermeabili. Il substrato di questa sequenza è rappresentato dalle sabbie ed argille ad *Arctica islandica* (LINNAEUS, 1767) nel settore settentrionale, da Unità Liguri a bassa permeabilità nel settore meridionale, e da depositi argillosi di incerta attribuzione nel settore compreso fra il Fiume Cecina e Bolgheri. Il volume totale dei depositi permeabili è approssimativamente di $4630 \times 10^6 \text{ m}^3$. La superficie piezometrica di questi due corpi idrici costieri suggerisce che questo sistema multistrato ha un comportamento monofalda, sia per la discontinuità dei depositi impermeabili, sia per la presenza di pozzi che connettono i differenti livelli permeabili. I volumi idrici immagazzinati sono compresi tra 394×10^6 e $398 \times 10^6 \text{ m}^3$. La alimentazione dei CISS costieri è riconducibile sia alle precipitazioni locali, soprattutto nelle zone di pianura, sia alle acque meteoriche che si infiltrano sulle colline circostanti, specialmente dove affiorano litotipi permeabili, come le sabbie pleistoceniche. Ciò è suggerito sia dall'andamento della superficie piezometrica, sia dai valori di $\delta^{18}\text{O}$ disponibili.

Non esistendo limiti idrogeologici evidenti né fra i due CISS costieri, né fra questi ultimi e l'acquifero vallivo, i tre corpi idrici sono da considerarsi in comunicazione idraulica.

I dati geochimici disponibili per i tre corpi idrici di interesse sono stati processati congiuntamente. A causa della loro frequente incompletezza, è stato necessario stimare alcuni parametri, come il pH (assumendo la saturazione rispetto alla calcite) e la concentrazione di silice (mediante

(*)CNR-IGG Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Geoscienze e Georisorse di Pisa, Via G. Moruzzi 1, 56124 Pisa (Italia)
(**)DIP.TE.RIS. Università degli Studi di Genova, Corso Europa 26, 16132 Genova (Italia)

l'analisi di regressione multipla dei dati esistenti).

La maggior parte delle acque campionate nei CISS in esame ha composizione variabile da Ca-HCO₃ a Ca(Mg)-HCO₃ ed ha origine per dissoluzione di calcite e dolomite, fasi solide caratterizzate da velocità di dissoluzione molto maggiori di quelle dei silicati e Al-silicati. Una caratteristica pressoché ubiquitaria è la saturazione rispetto a queste fasi minerali carbonatiche, per fugacità di CO₂ comprese fra 10⁻³ e 10⁻¹ bar, condizione che agisce come una efficace barriera geochimica, impedendo il raggiungimento dell'equilibrio nei confronti dei minerali primari contenenti Ca (es. plagioclasti), Mg (es. serpentino e cloriti) e sia Ca che Mg (es. pirosseni), come indicato dai diagrammi di attività per i sistemi CaO-SiO₂-Al₂O₃-CO₂-H₂O e MgO-SiO₂-Al₂O₃-CO₂-H₂O.

Localmente sono presenti acque di composizione Ca-SO₄, prodotte per dissoluzione di gesso e/o anidrite, contenuti nei litotipi evaporitici affioranti nelle zone collinari circostanti o come costituenti clastici dei depositi alluvionali.

L'interpretazione dei dati geochimici ha inoltre evidenziato differenti criticità. Fra di esse, vanno ricordate quelle legate agli elevati contenuti di: (i) nitrato disciolto, fino a circa 300 mg/L, imputabile principalmente all'intensa attività floro-vivaistica e secondariamente agli scarichi di natura domestica e civile; (ii) boro, proveniente principalmente dal bacino del Torrente Possera; (iii) cromo esavalente, la cui origine è tuttora oggetto di approfonditi studi.

La principale criticità è rappresentata dall'ingressione marina, che localmente origina acque appartenenti alla facies Na-Cl, caratterizzate da elevate concentrazioni di cloruro, fino ad un valore massimo di 13500 mg/L. I fenomeni di scambio ionico conseguenti all'ingressione di acque marine e/o salmastre determina la evoluzione verso composizioni variabili da Ca-Cl a Ca(Mg)-Cl. Il deflusso di acque di falda (*freshening*) in zone precedentemente influenzate da ingressione marina e scambio ionico produce invece acque Na-HCO₃, pure presenti nell'area di studio. I fenomeni di ingressione marina, sia per avanzamento del cuneo salino dalla linea di costa verso l'interno, sia per richiamo delle acque salmastre che risalgono lungo i corsi d'acqua, sono controllati dalle ampie depressioni piezometriche, che sono presenti in corrispondenza dell'abitato di Cecina e lungo la costa, tra Marina di Bibbona e Castagneto Carducci e verso San Vincenzo. Tali depressioni piezometriche sono causate dal sovra-sfruttamento dei corpi idrici, situazione che va opportunamente sanata per evitare l'ulteriore degrado della qualità delle risorse idriche sotterranee.

PAROLE CHIAVE: Geologia, Idrogeologia, Geochimica, Risorsa Idrica, Cecina, Corpi Idrici Sotterranei Significativi

ABSTRACT - This study is aimed at interpreting previous geological, hydrogeological, and geochemical data, which are available for the three Significant Subterranean Water Bodies (SSWB) 32CT050, 32CT010, and 32CT030, formally constituted by the Tuscany Region through the Deliberation of the Regional Committee no. 225 on 10 March 2003. The first one is the aquifer of the Cecina valley, whereas the other two are the coastal aquifers situated between the Fine River and San Vincenzo.

The SSWB of the Cecina valley is hosted into the permeable layers of the alluvial sequence, which are prevalently made up of gravels and pebbly sands. The underlying bedrock is represented by impermeable Mio-Pliocene clays, in most of the drainage basin, except in its terminal part, where they are substituted by chiefly sandy lithotypes. Consequently, in the terminal part of the valley, important water exchanges can occur between the aquifer and its permeable

bedrock. The total volume of permeable deposits is of 280 × 10⁶ m³ approximately. The potentiometric surface of this water body is controlled by the main waterway and its slope and experiences a change of ca. 0.6 m between the end of the dry season and the end of the rainy season. The stored water volume varies between 28.9 × 10⁶ and 31.3 × 10⁶ m³. Owing to the presence of poorly permeable rocks in most of the drainage basin, the recharge of the Cecina valley SSWB is mainly provided by runoff water, which infiltrates in the alluvial sequence situated at the bottom of the valley. However, lateral contributions, from the permeable lithotypes cropping out on the flanks of the valley, become important in its terminal part.

The coastal SSWB's are constituted by a sequence of permeable, gravel and sand layers separated by impermeable silty-clayey deposits. The bedrock of this sequence is represented by the sands and clays with *Arctica islandica* (LINNAEUS, 1767) in the northern sector, by the low-permeability Ligurian Units in the southern sector, and by clayey deposits of uncertain stratigraphic position in the sector between the Cecina River and Bolgheri. The total volume of permeable deposits is of 4630 × 10⁶ m³ approximately. This multi-layer system behaves similar to a single-layer aquifer, as suggested by the potentiometric surface of these two coastal water bodies, owing to both the discontinuous nature of the impermeable deposits and the presence of several boreholes connecting the permeable layers situated at different depths. The stored water volume varies between 394 × 10⁶ and 398 × 10⁶ m³. The coastal SSWB's are recharged by both local precipitations, mainly in the plains, and meteoric waters infiltrating in the nearby hills, especially where permeable rocks (e.g., Pleistocene sands) crop out. This is in line with both the shape of the potentiometric surface and available δ¹⁸O values.

All the three SSWB's have to be considered hydraulically connected, as no clear hydrogeological boundary can be recognized among them.

Available geochemical data for the three water bodies of interest were processed together. Since data are frequently incomplete, it was necessary to estimate some parameters, such as pH (assuming saturation with respect to calcite) and silica concentration (through multiple regression analysis of existing data).

Most groundwater samples collected in the considered SSWB have chemical composition from Ca-HCO₃ to Ca(Mg)-HCO₃ and originate through interaction with calcite and dolomite, whose dissolution rates are much higher than those of silicates and Al-silicates. Virtually all the groundwaters are saturated with respect to these carbonate minerals, for CO₂ fugacities between 10⁻³ and 10⁻¹ bar. This condition acts as an effective geochemical barrier, preventing the attainment of equilibrium with the primary minerals bearing Ca (e.g., plagioclases), Mg (e.g., serpentinite and chlorites) and both Ca and Mg (e.g., pyroxenes), as suggested by the activity diagrams for the systems CaO-SiO₂-Al₂O₃-CO₂-H₂O and MgO-SiO₂-Al₂O₃-CO₂-H₂O.

Calcium-sulfate waters are locally present. They are produced through dissolution of gypsum and/or anhydrite, contained either in evaporite rocks cropping out in the nearby hills or as clastic constituents into alluvial deposits.

The interpretation of geochemical data highlighted some problems, such as those linked to the elevated concentrations of: (i) dissolved nitrate, up to ca. 300 mg/L, which is due mainly to the intense breeding ground activity and secondarily to domestic and civil wastewaters; (ii) boron, chiefly coming from the drainage basin of the Possera Creek; (iii) hexavalent chromium, whose origin is still the subject of detailed studies.

The main problem is represented by seawater intrusion in coastal aquifers, which locally generates Na-Cl waters, with high concentrations of dissolved chloride, up to a maximum value of 13500 mg/L. As a consequence of this process, Na-Ca and Na-Mg ion exchanges take place and water chemistry changes from Na-Cl to either Ca-Cl or Ca(Mg)-Cl. The reverse process (freshening) occurs when low-salinity Ca-HCO₃ groundwater flushes saltwater from the aquifer. Adsorption of Ca²⁺ ion and concurrent release of Na⁺ ion lead to generation of Na-HCO₃-type water, which are also present in the study area. Intrusion of seawater, due to either direct inland displacement of the saline wedge or inflow of saltwater along the stream channels and subsequent entrance in the nearby shallow aquifers, is largely controlled by the depressions in the potentiometric surface, which are present near Cecina and along the coast, between Marina di Bibbona and Castagneto Carducci as well as near San Vincenzo. There is no doubt that these wide cones of depression are caused by excessive groundwater pumping. Consequently, there is an urgent need to change the management of the coastal aquifers situated between the Fine River and San Vincenzo to avoid further deterioration of groundwater quality.

KEY WORD: Geology, Hydrogeology, Geochemistry, Water Resources, Cecina, Significant Subterranean Water Bodies