

8. - CHIMISMO DELLE ACQUE DI PIOGGIA E INFLUENZA SULLA QUALITÀ DELLA FALDA

8.1. - PREMESSA

Il chimismo delle acque sotterranee è un importante tracciante ambientale, in quanto fortemente influenzato dalle caratteristiche delle rocce dove si sviluppa il flusso oltre che dalla velocità e dal percorso del flusso e dai tempi di permanenza delle acque sotterranee nel sottosuolo. Tuttavia, per poter validamente utilizzare il chimismo delle acque sotterranee come tracciante ambientale occorre considerare che le acque di pioggia che si infiltrano ed alimentano gli acquiferi sono caratterizzate da un proprio chimismo di base, con contenuti di sali a volte meno trascurabili di quanto si possa semplicisticamente ritenere. Si tratta di una condizione iniziale, la cui conoscenza è indispensabile per poter sviluppare valutazioni affidabili.

In tal senso già alla fine degli anni '60 presso l'Istituto di Geologia Applicata e Geotecnica dell'Università degli studi di Bari furono avviati studi sul chimismo delle precipitazioni meteoriche, liquide e secche, e sul contributo in termini di sali che le stesse apportano alle acque di falda (COTECCHIA *et alii*, 1971, 1973; COTECCHIA 1977; TULIPANO *et alii*, 1984), proprio nell'ottica di poter disporre di un quadro conoscitivo ampio delle condizioni di alimentazione delle acque sotterranee e poter avere maggiori informazioni circa le loro caratteristiche.

Nel presente capitolo saranno illustrati i risultati conseguiti in detti studi pionieristici, che, sebbene realizzati in tempi remoti, risultano essere molto attuali e, a parere di chi scrive, tracciano la strada per futuri approfondimenti sull'argomento. In effetti in Puglia si era stati precursori per questo tipo di studi, che sarebbe opportuno fossero ripresi al fine di poter disporre di dati recenti da poter utilizzare per la definizione del chimismo attuale delle acque di falda e quindi comparazioni con gli studi precedenti.

8.2. - CHIMISMO DELLE ACQUE DI PIOGGIA

Le acque di pioggia, quando in aree costiere, sono in generale lontane dal poter essere conside-

rate come acque pure prive di contenuto salino. Esse sono caratterizzate da un chimismo che dipende da diversi fattori, legati alle zone in cui le stesse si verificano (aree continentali o costiere), alla presenza di attività antropiche come fonte di aerosol dispersi in atmosfera, ma anche all'intensità ed alla distribuzione delle piogge stesse nell'arco dell'anno.

Le acque di pioggia possono essere considerate come soluzioni a bassa concentrazione salina di norma debolmente acide. Il loro chimismo è legato sia alle reazioni chimiche che si sviluppano con i gas e le particelle disperse in atmosfera all'atto della condensazione (*rainout*) che all'arricchimento che le acque di pioggia subiscono durante la fase di precipitazione (*washout*) (MARINI, 2001). Mentre il chimismo legato al *rainout* può essere considerato abbastanza caratteristico delle zone in cui le precipitazioni vengono a formarsi (ambiente marino, continentale, a forte inquinamento atmosferico), il chimismo legato al *washout* è abbastanza variabile in funzione dell'intensità e della durata delle precipitazioni, così che la variazione della concentrazione dei diversi ioni nelle acque di pioggia può essere assai rilevante per questo tipo di fenomeno oltre che per la posizione. Le piogge in ambiente marino o costiero sono dominate da concentrazioni di ioni Cl^- e Na^+ , mentre quelle continentali hanno in generale composizione dominata da ioni SO_4^{2-} e Ca^{2+} e sono condizionate fortemente dalle emissioni antropiche in atmosfera dell'area interessata. Le concentrazioni indicative dei principali ioni presenti nelle acque di pioggia sono riportate in tabella 8.1.

Numerosi sono gli studi sul chimismo delle

acque di pioggia sia a livello mondiale che a livello di bacino del Mediterraneo; negli ultimi anni questo tipo di studi è stato alimentato soprattutto dalla necessità di approfondire le conoscenze legate alle precipitazioni acide nelle aree ad elevato inquinamento. Per l'area del Mediterraneo molti dei contributi scientifici sono tesi ad evidenziare la diversa composizione chimica delle precipitazioni in funzione delle caratteristiche e della provenienza delle perturbazioni, oltre che della presenza di contributi legati alle attività antropiche ed ai relativi fenomeni di inquinamento (CELLE JEANTON *et alii*, 2009; SAAD *et alii*, 2005).

Meno frequenti nella letteratura internazionale sono invece gli studi che cercano di approfondire i condizionamenti, nel chimismo delle acque di falda, del chimismo delle piogge che alimentano gli acquiferi (ROSENTHAL, 1987; SOUMIA, 2009). In Puglia, sin dalla fine degli anni '60, furono avviati studi sul chimismo delle precipitazioni e sul contributo in termini di sali che le stesse apportano alle acque di falda. In particolare fu analizzato il chimismo delle precipitazioni liquide e l'influenza dell'altitudine, della piovosità, della distanza dalla costa e delle stagioni sullo stesso (COTECCHIA *et alii*, 1971), nonché la correlazione fra l'entità degli eventi di pioggia e la concentrazione degli ioni presenti nelle acque stesse (TULIPANO *et alii*, 1984). Oggetto di approfondimenti fu anche il chimismo delle cosiddette "precipitazioni secche", costituite dall'insieme delle polveri atmosferiche che spontaneamente precipitano sul terreno in assenza di pioggia con il loro carico di sali solubili (COTECCHIA *et alii*, 1973).

Tab. 8.1 - Concentrazioni tipiche (in mg/l) dei costituenti principali nelle piogge continentali e marine (da BERNER & BERNER, 1996).

- Typical concentrations (in mg/l) of major constituents in continental and marine rainwater (from BERNER & BERNER, 1996).

	Na^+	Mg^{++}	K^+	Ca^{++}	NH_4^+	Cl^-	SO_4^{--}	NO_3^-	pH
C R	0.2 – 1	0.05 – 0.5	0.1 – 0.3 ^a	0.1 – 3 ^a	0.1 – 0.5 ^b	0.2 – 2	1 – 3 ^{ab}	0.4 – 3 ^b	4 – 6
M-C R	1 – 5	0,4 – 1,5	0.2 – 0.6	0.2 – 1.5	0.01 – 0.05	1 – 10	1 – 3		5 – 6

C R = Continental Rain; M-CR = Marine and Coastal Rain
a) In aree continentali remote $\text{K}^+ = 0.02-0.07$; $\text{Ca}^{++} = 0.02-0.20$; $\text{SO}_4^{--} = 0.2-0.8$
b) in aree inquinate $\text{NH}_4^+ = 1-2$; $\text{SO}_4^{--} = 3-8$; $\text{NO}_3^- = 1-38$

Nei paragrafi successivi saranno illustrati, attraverso un'analisi critica sintetica, i principali risultati a suo tempo ottenuti, rinviando per maggiori dettagli e per i singoli dati alle pubblicazioni originali.

8.3. - SINTESI DEGLI STUDI DISPONIBILI SUL CHIMISMO DELLE PRECIPITAZIONI IN PUGLIA

Il contributo delle precipitazioni al chimismo delle acque sotterranee è dato dall'apporto combinato delle precipitazioni liquide e di quelle secche, in quanto queste ultime, presenti in superficie, utilizzano le prime come mezzo di trasporto per raggiungere le acque di falda durante i processi di infiltrazione. Per valutare l'incidenza di entrambi questi tipi di precipitazioni è stato eseguito uno stu-

dio delle caratteristiche chimiche sia delle precipitazioni liquide che delle precipitazioni secche, effettuando un confronto fra i due tipi di precipitazione.

8.3.1. - *Chimismo delle precipitazioni liquide*

Nel periodo maggio 1967÷aprile 1968 sono state campionate le precipitazioni liquide in 11 stazioni della rete pluviografica pugliese della Sezione Autonoma di Bari del Servizio Idrografico (fig. 8.1), per approfondire il chimismo delle acque di pioggia ed indagare sui legami esistenti fra la variazione dello stesso al variare dell'altitudine, della piovosità, della distanza dal mare e delle stagioni (COTECCHIA *et alii*, 1971).

Su un totale di 132 campioni sono stati determinati i principali costituenti inorganici: cloruri,

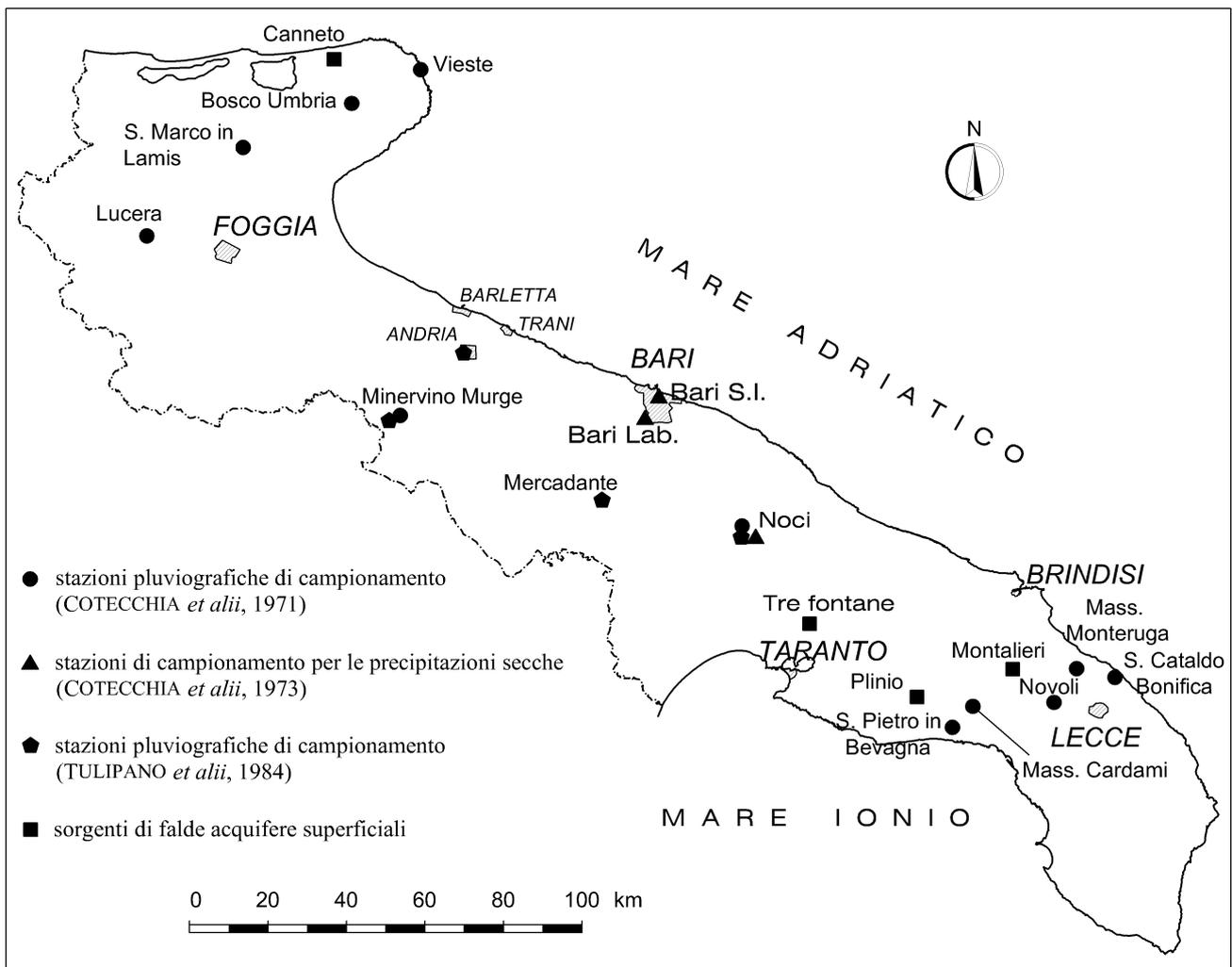


Fig. 8.1 - Ubicazione delle stazioni pluviografiche di campionamento, delle sorgenti e delle stazioni di campionamento per le precipitazioni secche.
- Location of sampling stations for rainwater, spring waters and dry fallout.

solfati, sodio, potassio, magnesio (ioni di origine prevalentemente marina) e carbonati, bicarbonati, calcio (ioni di origine prevalentemente continentale). Per ogni singola stazione sono state determinate le composizioni chimiche medie mensili delle

precipitazioni e, sulla base della piovosità media mensile, sono state calcolate per ogni ione le concentrazioni medie annuali per ogni singola stazione anche in funzione della distanza dal mare, della altitudine e della pluviometria (tab. 8.2).

Tab. 8.2 - *Composizioni chimiche e rapporti caratteristici relativi alle acque di pioggia annuali raccolte nelle 11 stazioni di campionamento ubicate in figura 8.1 (da COTECCHIA et alii, 1971).*

- Chemical composition and characteristic ratios of annual rainwater at the 11 sampling sites (see fig. 8.1) (from COTECCHIA et alii, 1971).

STAZIONI PLUVIOGRAFICHE DI CAMPIONAMENTO	Distanza dal mare	Quota media	Totale piogge Maggio '67 ÷ Aprile '68	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻⁻	HCO ₃ ⁻	Residuo Salino	Cl ⁻ /Na+K ⁺	Cl ⁻ /SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻ /HCO ₃ ⁻	Mg ⁺⁺ /Ca ⁺⁺
	km	m	mm	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	mg/l				
1 Vieste	0.3	50	388.0	0.615	0.725	0.997	0.057	1.209	0.766	0.438	152.646	1.15	1.58	2.76	1.18
2 S. Cataldo Bonifica	0.6	5	428.0	0.270	0.125	0.246	0.025	0.426	0.290	0.356	64.262	1.57	1.47	1.19	0.46
3 S. Pietro in Bevagna	1.2	16	387.4	0.470	0.375	0.623	0.026	0.885	0.419	0.467	109.291	1.35	2.11	1.89	0.80
4 Masseria Cardami	6.0	40	424.4	0.555	0.233	0.385	0.045	0.567	0.373	0.446	79.722	1.32	1.52	1.27	0.42
5 Masseria Monteruga	7.0	92	427.4	0.210	0.183	0.228	0.015	0.360	0.177	0.360	55.432	1.48	2.05	1.00	0.87
6 Bosco Umbra	9.0	754	825.0	0.265	0.075	0.119	0.007	0.289	0.188	0.285	44.651	2.30	1.53	1.12	0.40
7 Novoli	15.0	65	433.6	0.385	0.283	0.299	0.044	0.463	0.289	0.462	78.200	1.35	1.60	1.00	0.73
8 Noci	23.0	444	434.6	0.605	0.283	0.256	0.028	0.422	0.207	0.443	74.370	1.49	2.04	0.95	0.47
9 S. Marco in Lamis	23.0	506	614.4	0.290	0.075	0.091	0.013	0.250	0.182	0.297	45.007	2.40	1.37	0.84	0.26
10 Minervino Murge	30.5	460	391.3	0.630	0.258	0.209	0.017	0.401	0.270	0.400	72.068	1.78	1.48	1.00	0.41
11 Lucera	43.9	254	524.2	0.670	0.167	0.145	0.024	0.303	0.210	0.515	71.921	1.79	1.44	0.59	0.25
Valori medi relativi alle sezioni 1, 2, 3, 4, situate a distanza inferiore a km 7 e a quota inferiore a 50 m	2.0	29	406.9	0.477	0.364	0.563	0.039	0.772	0.462	0.427	103.980	1.28	1.67	1.76	0.76
Valori medi relativi alle sezioni 5, 6, 7, 8, 9 e 10 situate a distanza superiore a km 7 e a quota superiore a 50 m	21.6	376	521.5	0.439	0.189	0.192	0.021	0.355	0.217	0.310	63.582	1.67	1.63	0.91	0.44
Valori medi relativi alle sezioni 1, 2, 3, 4, 5, 7 e 11 situate a quota inferiore a 400 m	10.6	74.5	430.4	0.454	0.299	0.417	0.034	0.602	0.360	0.435	87.353	1.43	1.68	1.39	0.67
Valori medi relativi alle sezioni 6, 8, 9 e 10 situate a quota superiore a 400 m	21.4	556	566.3	0.452	0.173	0.168	0.016	0.340	0.212	0.350	59.024	1.99	1.60	0.98	0.38

8.3.1.1. - Influenza della distanza dalla costa

L'analisi dei dati ha consentito di evidenziare una rilevante influenza della distanza dal mare sulle quantità di sali presenti nelle piogge liquide. Nelle stazioni più prossime alla costa il contenuto di sali è risultato notevolmente maggiore. Si è rilevata una concentrazione salina di circa 100 mg/l ad una distanza media di 2,0 km dal mare, di circa 90 mg/l ad una distanza di 10 km ed infine circa 65 mg/l ad una distanza di circa 20 km (tab. 8.2). La distanza dal mare condiziona non solo il contenuto salino, ma anche la sua composizione chimica come risulta dal diagramma di figura 8.2 dove le acque delle stazioni più vicine al mare (in media km 2, curva 1), presentano, rispetto a quelle situate più lontane (in media km 21 curva 2) contenuti in Mg^{++} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{--} pressoché doppi, mentre Ca^{++} e HCO_3^- si mantengono costanti. Questo fenomeno è probabilmente legato alla composizione delle polveri presenti in atmosfera in relazione alla natura essenzialmente carbonatica della regione pugliese. Appare quindi che il primo gruppo di ioni è in linea generale di origine sostanzialmente marina. Per-

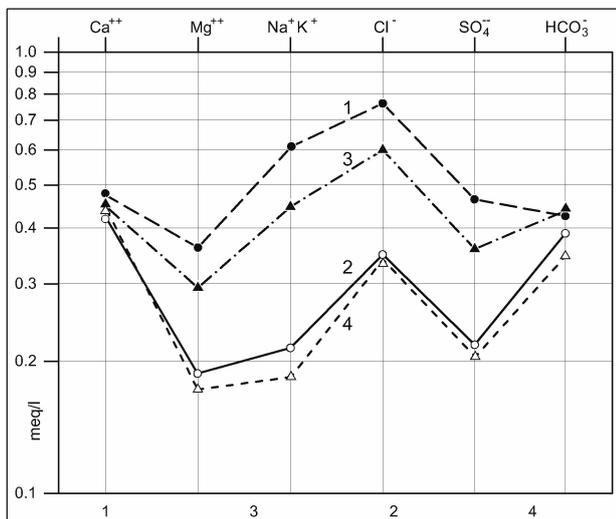


Fig. 8.2 - Diagramma semilogaritmico rappresentante le composizioni chimiche medie delle acque di pioggia annuali relative alle stazioni di campionamento poste a distanza inferiore a 7 km dal mare (curva n. 1), superiore a 7 km dal mare (curva n. 2), a quota inferiore a 400 m (curva n. 3) e superiore a 400 m (curva n. 4) (da COTECCHIA et alii, 1971).

- Semi-logarithmic chart showing the average chemical compositions of the annual rainfall at sampling stations less than 7 km from the sea (curve no. 1), at those over 7 km from the sea (curve no. 2), at below 400 m (curve n. 3) and above 400 m (curve no. 4) (from COTECCHIA et alii, 1971).

tanto il diagramma della composizione media delle acque di pioggia delle stazioni costiere tende a presentare un andamento simile a quello delle acque di falda contaminate dal mare; il diagramma delle acque delle stazioni più lontane presenta invece un andamento analogo a quello delle rare sorgenti pugliesi, alimentate esclusivamente dalle precipitazioni meteoriche e non interessate dall'intrusione marina. I valori del rapporto caratteristico Cl^-/SO_4^{--} non variano praticamente con la distanza dal mare, ma si discostano invece notevolmente da quelli dell'acqua di mare e delle acque di falda contaminate dal mare, assumendo valori compresi tra 1,60÷1,68, mentre i valori di detto rapporto caratteristico relativi all'acqua marina di invasione continentale sono compresi tra 9÷11. Per tale ragione detto rapporto risulta utile per riconoscere se le acque di falda sono o meno inquinate da quelle marine. Interessante è il valore del rapporto caratteristico Mg^{++}/Ca^{++} , il cui valore assoluto (circa 0,35 per le stazioni più lontane dalla costa e circa 0,75 per quelle più vicine alla costa) è sempre di gran lunga superiore a quello delle acque dolci in rocce carbonatiche (0,005÷0,15) ed inferiore a quello dell'acqua di mare (circa 5,5) evidenziando come lo spray marino sia la principale fonte di alimentazione dello ione Mg^{++} nelle acque di pioggia.

A parità di distanza, di altitudine e di piovosità, l'esposizione topografica in generale sembra contribuire alla distribuzione del contenuto salino. Le concentrazioni saline più elevate sono misurate per le stazioni affacciate sull'Arco Ionico rispetto a quelle adriatiche.

Al fine di individuare l'influenza oltre che della distanza dal mare anche della quota delle stazioni, i dati sono stati raggruppati in funzione della quota della stazione (maggiore o minore di 400 m s.l.m.). I risultati ottenuti evidenziano una perfetta congruenza fra il chimismo delle precipitazioni a modeste distanze dalla costa e basse quote e quello a elevate distanze dalla costa e quote elevate (fig. 8.2).

8.3.1.2. - Influenza degli effetti di *washout* in relazione all'entità delle precipitazioni

Per cercare di tener conto degli effetti legati a *washout*, che porta ad una diminuzione del conte-

nuto salino delle acque di pioggia in relazione all'entità delle precipitazioni, sono state esaminate le relazioni esistenti tra la conducibilità specifica complessiva e le concentrazioni di alcuni singoli ioni e l'altezza di pioggia mensile registrata nelle stazioni di campionamento (fig. 8.3).

Le concentrazioni tendono a ridursi notevolmente all'aumentare dell'altezza di pioggia, seguendo un andamento grossomodo iperbolico. Detto comportamento evidenzia come gran parte del contributo al chimismo delle acque di pioggia sia legato agli effetti di *washout*, che tendono a minimizzarsi all'aumentare dell'entità delle precipitazioni, portando alla "pulizia" del particolato presente in atmosfera che viene sciolto o trascinato a terra dalle piogge durante la loro caduta. Fenomeno tanto più rilevante quanto maggiore è il quantitativo totale di pioggia.

8.3.1.3. - Influenza del ciclo stagionale sul chimismo delle acque di pioggia

Considerando le concentrazioni saline e le composizioni chimiche medie mensili delle acque delle undici stazioni pluviografiche qui considerate, si nota che la salinità delle acque di pioggia del semestre invernale (novembre-aprile) è sensibilmente maggiore di quella del semestre estivo (maggio-ottobre); infatti i valori sono rispettivamente pari a circa 80-85 mg/l e 60-65 mg/l (tab. 8.3 e fig. 8.4).

Per quanto riguarda la composizione chimica è evidente che nel semestre invernale prevalgono gli "ioni marini", grazie all'apporto dello spray marino favorito dai forti venti della stagione invernale. È interessante osservare l'incremento degli ioni Ca^{++} e HCO_3^- durante il semestre primaverile-estivo. Questo è probabilmente da attribuire al fatto che la stagione estiva sia caratterizzata da temperature più elevate e di conseguenza da correnti ascensionali sul continente che portano nell'atmosfera notevoli quantità di polveri calcaree; queste entrando in contatto con aree a bassa pressione e quindi con vapor acqueo più ricco in O_2 , vengono disciolte originando Ca^{++} e HCO_3^- (SCHOELLER, 1962).

8.3.2. - Chimismo delle precipitazioni secche

Su 3 stazioni di campionamento appositamente attrezzate (Bari S.I., Bari Lab. e Noci) in corrispondenza di altrettante stazioni della rete pluviografica della Sezione Autonoma di Bari del Servizio Idrografico (fig. 8.1), è stata determinata la composizione chimica delle polveri atmosferiche che spontaneamente precipitano sul terreno in assenza di pioggia (precipitazioni secche) per un periodo di 2 anni, da maggio 1969 ad aprile 1971 (COTECCHIA *et alii*, 1973). La stazione di Noci è stata scelta perché posta a limitata altitudine in una zona aperta e pressoché equidistante dai mari Adriatico e Ionio e pertanto tale da poter essere considerata rappresentativa della situazione generale dell'entroterra pugliese, soggetta alla contemporanea influenza dei due mari. Le tre stazioni di campionamento sono state scelte su un unico allineamento, con lo scopo di esaminare, con particolare riferimento ai parametri atmosferici, sia le modificazioni chimiche dello "spray" marino e dell'"aerosol" nel passaggio dalla costa all'entroterra sia l'influenza stagionale. I rapporti caratteristici degli ioni marini relativi alle precipitazioni secche sono nettamente diversi da quelli che si riscontrano nell'acqua di mare. Infatti lo "spray" marino, pur contenendo tutti i costituenti maggiori dell'acqua di mare, non ne rispecchia la composizione chimica a causa delle diverse dimensioni delle particelle che lo compongono. Inoltre il miscelamento nell'atmosfera dello "spray" marino con l'"aerosol" continentale fa sì che le precipitazioni meteoriche (liquide e secche) presentino un chimismo ben definito e diverso da quello delle originarie fonti di alimentazione.

8.3.2.1. - Influenza della distanza della costa

I dati relativi all'influenza della distanza dal mare sul chimismo delle precipitazioni secche sono esposti in tabella 8.4 ed in figura 8.5. Nella fascia costiera, il residuo salino passa da circa 180 mg/m² (Bari S.I. distanza dal mare km 0,04) a circa 125 mg/m² (Bari Lab. Distanza dal mare km 2,70) con una perdita in sali del 32% circa.

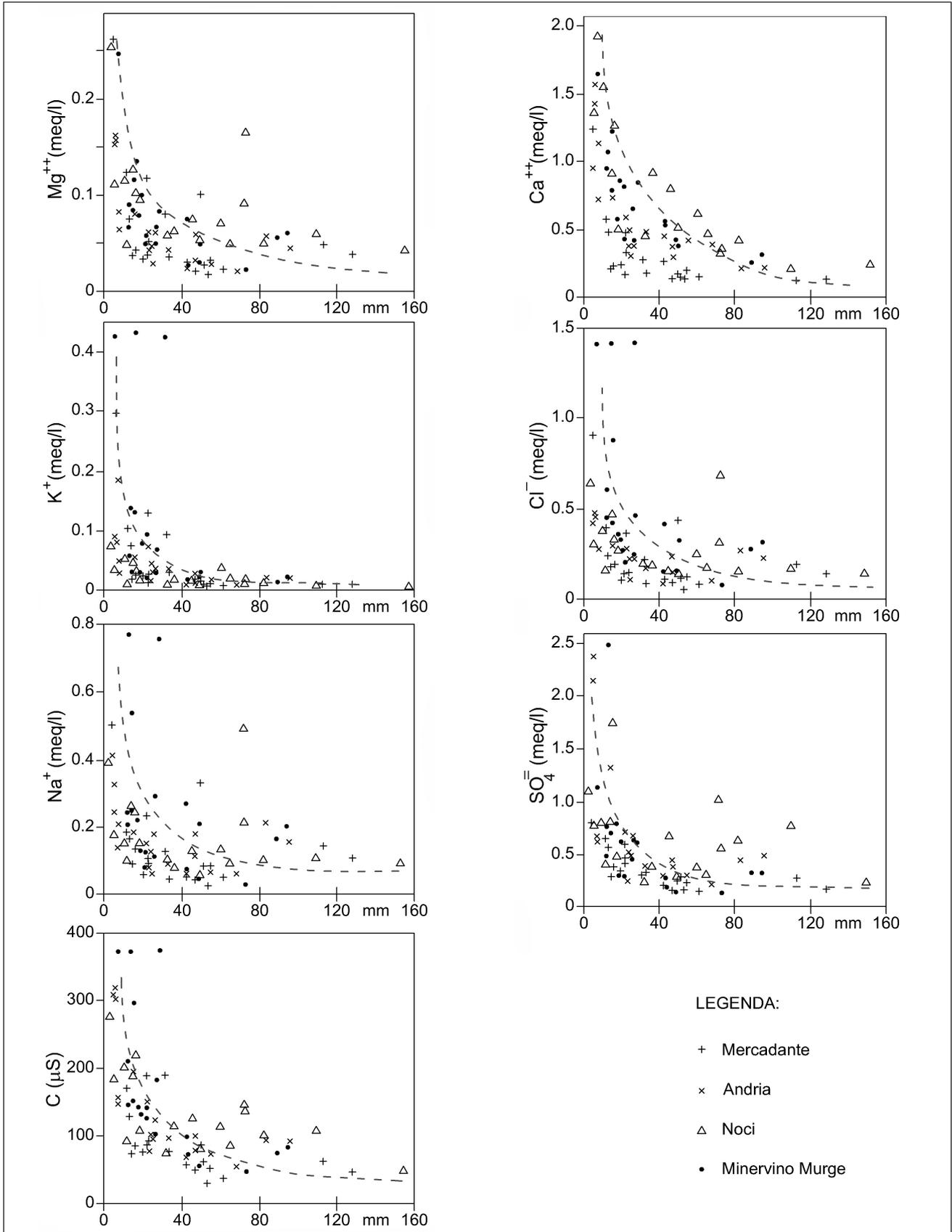


Fig. 8.3 - Conduttività specifica e concentrazione dei maggiori costituenti dei campioni rappresentativi delle piogge mensili in relazione alle altezze delle stesse (mod., da TULIPANO et alii, 1984).

- Specific conductivity and concentration of the major constituents of representative samples of monthly rainfall versus rainfall depth (modified, from TULIPANO et alii, 1984).

Tab. 8.3 - *Composizioni chimiche relative alle piogge mensili delle stazioni pluviografiche considerate (periodo maggio 1967 ÷ aprile 1968) (da COTECCHIA et alii, 1971).*

- Chemical compositions of monthly rainfall at the considered rain gauges (time period May 1967÷April 1968) (from COTECCHIA et alii, 1971).

Periodo di campionamento	Media pioggia mensile (mm)	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	Residuo salino mgr/l	Ca ⁺⁺ /HCO ₃ ⁻
		meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l		
MAGGIO 1967	7,74	0,735	0,308	0,313	0,046	0,597	0,366	0,544	97,922	1,35
GIUGNO 1967	37,42	0,44	0,158	0,11	0,028	0,279	0,084	0,318	47,636	1,38
LUGLIO 1967	57,27	0,445	0,075	0,106	0,018	0,284	0,132	0,307	48,11	1,45
AGOSTO 1967	22	0,595	0,133	0,097	0,029	0,273	0,173	0,428	60,975	1,39
SETTEMBRE 1967	46,85	0,395	0,108	0,096	0,019	0,245	0,142	0,372	50,36	1,06
OTTOBRE 1967	23,31	0,6	0,1	0,165	0,022	0,346	0,227	0,508	72,031	1,18
NOVEMBRE 1967	29,58	0,44	0,15	0,246	0,02	0,332	0,21	0,4	63,319	1,1
DICEMBRE 1967	117,75	0,39	0,242	0,378	0,02	0,558	0,263	0,421	78,312	0,92
GENNAIO 1968	65,28	0,35	0,475	0,577	0,038	0,797	0,498	0,364	101,883	0,96
FEBBRAIO 1968	38,76	0,39	0,275	0,346	0,027	0,513	0,306	0,257	68,675	1,51
MARZO 1968	25,66	0,41	0,4	0,416	0,025	0,622	0,392	0,329	84,557	1,24
APRILE 1968	8,22	0,755	0,442	0,397	0,048	0,596	0,357	0,466	98,154	1,62
Semestre Maggio-Ottobre	32,43	0,537	0,147	0,148	0,027	0,337	0,182	0,413	62,839	1,29
Semestre Novembre 1967÷ Aprile 1968	47,54	0,456	0,33	0,394	0,029	0,57	0,338	0,373	82,483	1,22

La frazione degli ioni tipicamente marini Na⁺ e Cl⁻ passa da circa 1,4 meq/m² a circa 0,5 meq/m² con una perdita del 66%. Appare evidente che tali ioni, che costituiscono la maggior parte delle particelle con grandi nuclei, precipitano sul terreno dopo un brevissimo percorso. È interessante rilevare che il rapporto caratteristico Cl⁻/(Na⁺+K⁺), passa dal valore di circa 1,2 a 1,6, mettendo in evidenza che la perdita degli ioni Na⁺ e K⁺, probabilmente a causa delle maggiori dimensioni delle loro particelle, è molto più marcata di quella dello ione Cl⁻.

Anche gli ioni marini Mg⁺⁺ ed SO₄⁻ subiscono un calo di concentrazione nei primi 3 km, ma non così rilevante come quella degli ioni Na⁺ e Cl⁻. In particolare lo ione SO₄⁻ presenta una concentrazione di circa 1,4 meq/m² a Bari S.I. e di circa 0,98 meq/m² a Bari Lab., mentre a Noci è ben 1,6 meq/m². Sembra quindi che una parte degli ioni SO₄⁻ precipiti a breve distanza dalla costa,

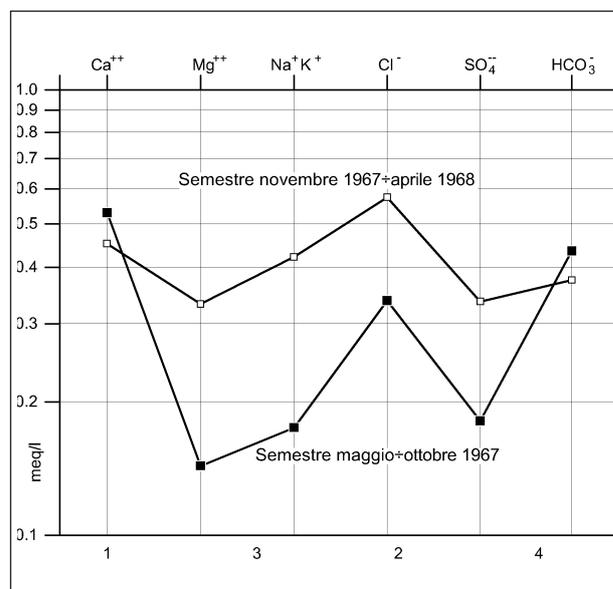


Fig. 8.4 - Diagramma semilogaritmico rappresentante le composizioni chimiche medie delle acque di pioggia relative ai semestri maggio+ottobre 1967 e novembre 1967+aprile 1968 (da COTECCHIA et alii, 1971).

- Semi-log chart showing the average chemical compositions of rainfall in the six-month periods from May to October 1967 and from November 1967 to April 1968 (from COTECCHIA et alii, 1971).

Tab. 8.4 - *Composizioni chimiche medie e rapporti caratteristici relativi alle precipitazioni secche giornaliere campionate nelle tre stazioni meteorologiche (da COTECCHIA et alii, 1973).*- Average chemical compositions and characteristic ratios relative to daily dry fallout sampled at the three meteorological stations (from COTECCHIA *et alii*, 1973).

Periodo di campionamento	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	Residuo salino	Cl ⁻ /Na ⁺ K ⁺	Cl ⁻ /SO ₄ ⁻	Cl ⁻ /HCO ₃ ⁻	Ca ⁺⁺ /HCO ₃ ⁻	Mg ⁺⁺ /Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺ /SO ₄ ⁻
	meq/m ²	meq/m ²	mg/m ²											
1 - B A R I S.I.														
Semestre														
Mag. '69 - Ott. '69	1,074	0,438	0,312	0,032	0,486	0,55	0,908	113,146	1,41	0,88	0,53	1,18	0,41	0,8
Semestre														
Nov. '69 - Apr. '70	1,51	1,69	1	0,052	1,294	1,914	1,062	246,118	1,23	0,68	1,22	1,43	1,12	0,88
Semestre														
Mag. '70 - Ott. '70	0,972	0,72	0,26	0,034	0,378	0,854	0,902	117,532	1,28	0,44	0,42	1,08	0,74	0,84
Semestre														
Nov. '70 - Apr. '71	1,254	1,888	0,952	0,116	1,014	2,332	0,624	239,288	0,95	0,43	1,63	2,01	1,51	0,81
Media periodo														
Primavera-Estate	1,023	0,579	0,286	0,033	0,432	0,702	0,905	115,339	1,34	0,66	0,47	1,13	0,57	0,82
Media periodo														
Autunno-Inverno	1,382	1,789	0,976	0,084	1,154	2,123	0,843	242,703	1,09	0,55	1,42	1,72	1,31	0,84
Media periodo														
Mag. '69 - Apr. '71	1,202	1,184	0,631	0,058	0,793	1,412	0,874	179,021	1,17	0,56	0,91	1,38	0,98	0,84
2 - B A R I L.A.B.														
Semestre														
Mag. '69 - Ott. '69	1,328	0,25	0,124	0,016	0,256	0,6	0,926	99,302	1,82	0,43	0,28	1,43	0,19	0,42
Semestre														
Nov. '69 - Apr. '70	1,258	0,762	0,252	0,024	0,388	1,1	0,782	130,612	1,41	0,35	0,5	1,61	0,61	0,69
Semestre														
Mag. '70 - Ott. '70	1,422	0,432	0,114	0,022	0,25	0,858	1,004	117,77	1,84	0,29	0,25	1,42	0,3	0,5
Semestre														
Nov. '70 - Apr. '71	1,234	0,902	0,204	0,018	0,334	1,358	0,778	141,876	1,51	0,25	0,43	1,59	0,73	0,66
Media periodo														
Primavera-Estate	1,375	0,341	0,119	0,019	0,253	0,729	0,965	108,536	1,83	0,36	0,26	1,42	0,24	0,46
Media periodo														
Autunno-Inverno	1,246	0,832	0,228	0,021	0,361	1,229	0,78	136,224	1,46	0,3	0,46	1,6	0,67	0,67
Media periodo														
Mag. '69 - Apr. '71	1,31	0,586	0,173	0,02	0,307	0,979	0,872	122,38	1,59	0,31	0,35	1,5	0,45	0,6
3 - N O C I														
Semestre														
Mag. '69 - Ott. '69	2,118	0,09	0,096	0,018	0,29	0,28	1,91	129,164	2,56	1,04	0,15	1,11	0,04	0,32
Semestre														
Nov. '69 - Apr. '70	1,216	1,84	0,138	0,014	0,318	2,104	0,772	186,21	2,11	0,15	0,41	1,57	1,51	0,87
Semestre														
Mag. '70 - Ott. '70	1,238	0,428	0,06	0,018	0,236	0,564	1,1	101,12	3,02	0,42	0,21	1,13	0,35	0,76
Semestre														
Nov. '70 - Apr. '71	0,792	3,084	0,154	0,016	0,328	3,414	0,418	245,842	1,94	0,1	0,79	1,9	3,85	0,9
Media periodo														
Primavera-Estate	1,678	0,259	0,078	0,018	0,263	0,422	1,505	115,142	2,79	0,73	0,18	1,12	0,19	0,54
Media periodo														
Autunno-Inverno	1,004	2,462	0,146	0,015	0,323	2,759	0,595	216,026	2,02	0,12	0,6	1,73	2,68	0,88
Media periodo														
Mag. '69 - Apr. '71	1,341	1,36	0,112	0,016	0,293	1,59	1,05	165,584	2,29	0,18	0,28	1,28	1,01	0,85
MEDIE RELATIVE ALLE TRE STAZIONI DI CAMPIONAMENTO														
Media periodo														
Primavera-Estate	1,359	0,393	0,161	0,023	0,316	0,618	1,125	113,005	1,99	0,58	0,3	1,22	0,33	0,61
Media periodo														
Autunno-Inverno	1,211	1,694	0,45	0,04	0,613	2,037	0,739	198,324	1,52	0,32	0,83	1,68	1,55	0,8
Media periodo														
Mag. '69 - Apr. '71	1,285	1,043	0,305	0,031	0,464	1,327	0,932	155,644	1,75	0,45	0,56	1,45	0,94	0,7

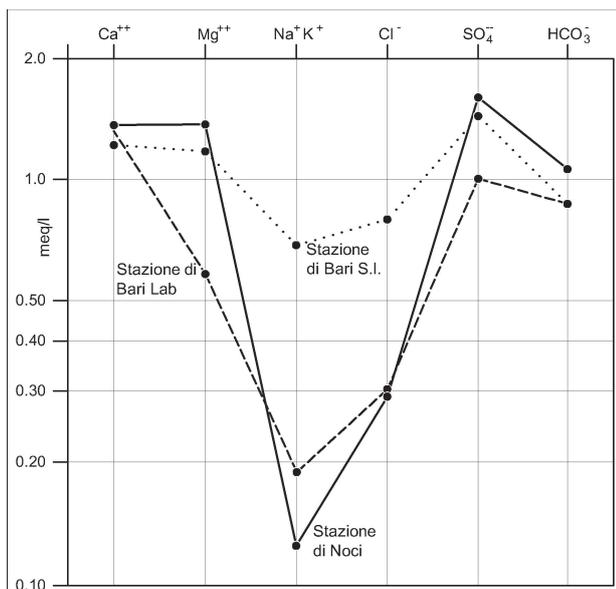


Fig. 8.5 - Diagramma semilogaritmico rappresentante le composizioni chimiche medie delle precipitazioni secche annuali relative alle tre stazioni di campionamento (da COTECCHIA *et alii*, 1973).

- Semi-log chart showing average chemical composition of the annual dry fallout at the three sampling stations (from COTECCHIA *et alii*, 1973).

mentre una parte più significativa sia sospinta più nell'interno, o che comunque vi sia un contributo congiunto degli ioni più leggeri legati agli spray marini provenienti sia dallo Ionio che dall'Adriatico.

È interessante osservare come la concentrazione di ioni Ca⁺⁺ e HCO₃⁻ in Noci sia superiore a quella misurata in Bari per il contributo legato alle povere calcaree sicuramente maggiore nell'entroterra che in prossimità della costa.

8.3.2.2. - Influenza del ciclo stagionale

Le precipitazioni secche dei periodi autunno-invernali sono caratterizzate da una concentrazione salina nettamente maggiore (tab. 8.4) rispetto a quella dei semestri primaverile-estivi; pressoché doppia a Bari S.I., superiore del 20-30% a Bari Lab.; ed ancora pressoché doppia a Noci.

Per quanto riguarda la composizione chimica (fig. 8.6) è evidente che nel semestre invernale, come per le piogge, gli ioni marini hanno concentrazioni molto più elevate, specialmente per la stazione di Bari più vicina al mare, grazie all'apporto dello spray marino favorito dai forti venti della stagione invernale. È interessante osservare l'incremento degli ioni Ca⁺⁺ e HCO₃⁻ durante il semestre

primaverile-estivo rilevato solo nella stazione di Noci, e non in quelle prossime alla costa, dove la concentrazione di questi ioni non varia sensibilmente fra periodo estivo ed invernale. Quanto sopra conferma che si tratta di contributi dovuti alle polveri calcaree, particolarmente abbondanti in atmosfera durante la stagione secca.

8.3.3. - Relazione tra il chimismo delle precipitazioni secche e quello delle precipitazioni liquide

Per quanto attiene alle composizioni chimiche delle precipitazioni meteoriche liquide e secche è possibile rilevare che i rapporti caratteristici relativi agli ioni Na⁺, K⁺, Cl⁻, Ca⁺⁺ e HCO₃⁻, sono simili, mentre i rapporti caratteristici relativi allo ione SO₄²⁻ risultano sensibilmente diversi.

In figura 8.7 è stata riportata una chiara rappresentazione del chimismo delle precipitazioni differenziandole tra piogge liquide e secche, nonché differenziandone anche i periodi stagionali (autunno-invernale e primaverile-estivo). Detta rappresentazione evidenzia che le acque di pioggia presentano sempre una concentrazione salina inferiore a quella delle precipitazioni secche.

La composizione chimica delle acque di pioggia risulta analoga a quella delle precipitazioni secche nel periodo autunno-invernale e sensibilmente diversa nel periodo primaverile-estivo. Gli elementi di provenienza continentale contenuti nelle acque di pioggia risultano sempre sensibilmente inferiori rispetto a quelli delle precipitazioni secche.

Al fine di valutare l'incidenza delle precipitazioni secche sul totale del contributo salino dovuto all'insieme delle precipitazioni, sono stati presi in considerazione i dati relativi alle concentrazioni saline medie semestrali dei due tipi di precipitazioni campionate nello stesso periodo. La quantità di sali per metro quadrato dovuta alle precipitazioni liquide è stata ottenuta come prodotto tra le concentrazioni saline medie per mm di pioggia e le altezze di pioggia semestrali, mentre quella relativa alle precipitazioni secche come prodotto tra le concentrazioni saline medie giornaliere per metro quadrato ed i corrispondenti giorni di campionamento. Elaborando tali dati si ricava che il

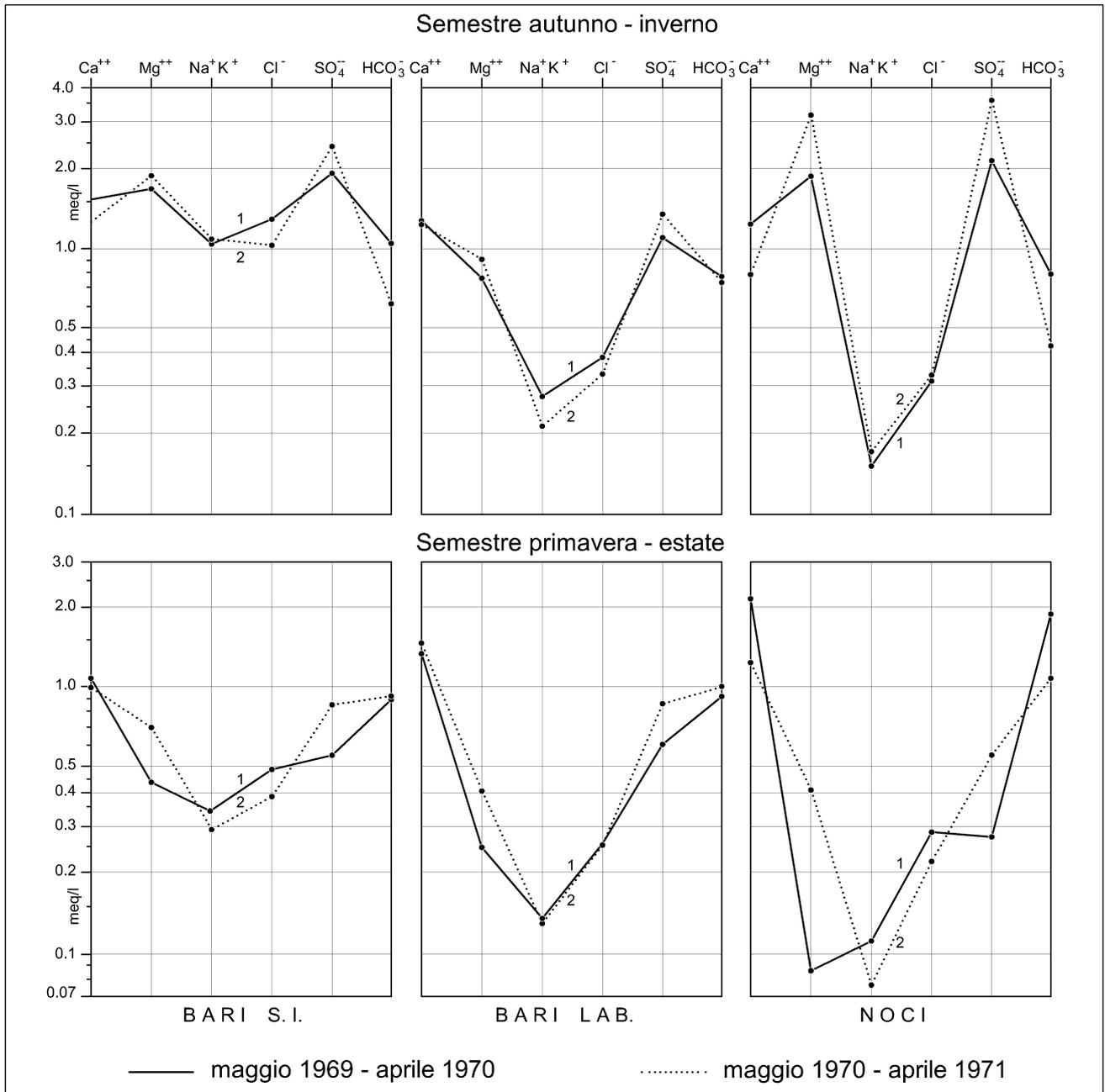


Fig. 8.6 - Diagrammi semilogaritmici relativi alle tre stazioni di campionamento rappresentanti le composizioni chimiche medie delle precipitazioni secche relative ai semestri autunno-inverno e primavera-estate relativi agli anni 1969÷1971 (da COTECCHIA *et alii*, 1973).
 - Semi-log charts showing average chemical compositions of the dry fallout at the three sampling sites in the six-month periods (autumn-winter, and spring-summer) for the time period 1969÷1971 (from COTECCHIA *et alii*, 1973).

contributo delle precipitazioni secche rappresenta mediamente circa il 45% del contributo salino complessivo; con un massimo del 70% circa a Bari nel periodo estivo ed un minimo del 15% circa a Noci nel periodo invernale. Le precipitazioni secche rappresentano pertanto un contributo realmente rilevante.

8.4. - INFLUENZA DEL CHIMISMO DELLE PRECIPITAZIONI METEORICHE SULLE ACQUE SOTTERRANEE

Alla luce dell'insieme degli studi sviluppati nella regione Puglia, dove si può considerare il ruscellamento superficiale pressoché trascurabile, si valuta che il 60% delle acque di pioggia del semestre au-

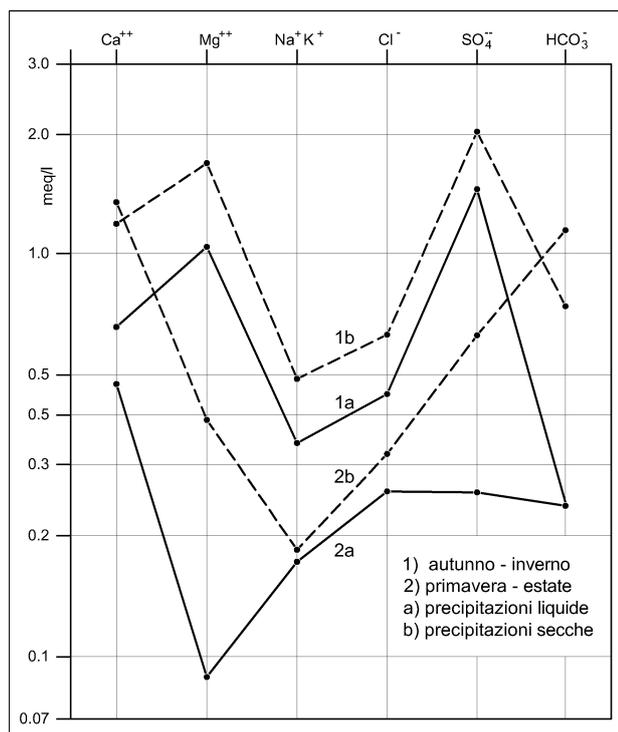


Fig. 8.7 - Diagramma semilogaritmico rappresentante le composizioni chimiche semestrali delle precipitazioni liquide e secche, nei periodi autunno-invernali e primaverili-estivi, relative alle tre stazioni di campionamento (da COTECCHIA *et alii*, 1973).

- Semi-log chart showing the six-month chemical concentrations of rainfall and dry fallout in the seasons autumn-winter and spring-summer, for the three sampling sites (from COTECCHIA *et alii*, 1973).

tunno-invernale alimenti la falda sotterranea e che disciolga e trasporti in falda i sali contenuti nel restante 40% delle acque di pioggia invernali, in quelle estive ed i sali contenuti nelle precipitazioni secche. Pertanto la concentrazione salina totale presente nell'acqua di alimentazione della falda è data dalla somma delle concentrazioni totali dei singoli ioni. I dati così valutati sono riportati nelle tabelle 8.5 e 8.6.

Sulla base del chimismo caratteristico delle precipitazioni valutato si è cercato di approfondire l'influenza che dette precipitazioni meteoriche hanno sul chimismo delle acque sotterranee, essendo queste ultime il principale serbatoio di raccolta delle acque meteoriche nella regione Puglia. Il confronto in questione, dovendo prescindere dai possibili fenomeni di contaminazione salina presenti nella zona costiera, è stato effettuato con acque provenienti da sorgenti di falde acquifere "superficiali" sostenute da un substrato impermeabile e distanti dalla costa. In particolare è stato preso in esame il chimismo delle acque delle sorgenti Montalieri, Plinio, Tre Fontane e Canneto (tab. 8.7).

Poiché non vi è perfetta corrispondenza fra i bacini di alimentazione delle sorgenti campionate e le stazioni pluviometriche considerate, non si è tenuto conto delle interazioni chimiche con il terreno; il confronto effettuato ha valenza solo indicativa. Si è preferito pertanto confrontare le concentrazioni medie degli ioni principali delle acque delle sorgenti con quelle medie delle acque di pioggia liquida che si infiltrano (fig. 8.8) e con quelle delle piogge considerando l'apporto sia delle precipitazioni liquide che secche (fig. 8.9). Dal confronto scaturisce che le concentrazioni degli ioni Na⁺, K⁺ e Cl⁻ sono praticamente identiche sia nelle acque di alimentazione che nelle acque di falda e ciò conferma che l'unica fonte di ioni marini per le acque di falda non contaminate dall'intrusione marina è da considerarsi quella proveniente da precipitazioni meteoriche. Gli ioni Mg⁺⁺ ed SO₄⁻⁻ presentano una concentrazione prossima a quella delle acque di alimentazione ottenute considerando il solo apporto delle precipitazioni liquide, mentre se si considera anche l'apporto dato dalle piogge secche si ha una notevole discrepanza di valori, probabilmente a causa di reazioni di scambio con le rocce costituenti l'acquifero. Gli ioni "continentali" (Ca⁺⁺ e HCO₃⁻) subiscono invece arricchimento nell'acqua di falda per il fenomeno della dissoluzione carsica.

Infine la concentrazione salina totale media delle acque di alimentazione, circa 500 mg/l, è simile a quella dell'acqua delle esaminate sorgenti drenanti falde superficiali, ed è da considerare, per la regione pugliese, il valore medio di base anche per le acque della falda profonda più o meno contaminate da acqua di mare di invasione continentale.

In generale dall'analisi di dettaglio dei dati emerge che le acque di falda recepiscono nel tempo, seppure in forma attenuata, tutte le modificazioni chimiche subite dalle precipitazioni meteoriche.

8.5. - CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE RELATIVE AL CHIMISMO DELLE PRECIPITAZIONI IN PUGLIA

Il contributo delle precipitazioni al chimismo delle acque sotterranee è dato dall'apporto combinato delle precipitazioni liquide e di quelle secche, in quanto queste ultime, presenti in superficie, uti-

Tab. 8.5 - *Composizioni chimiche in meq/l delle acque di pioggia che si infiltrano.*
- Chemical compositions in meq/l of infiltrating rainwaters.

Stazioni pluviografiche di campionamento	Distanza dal mare (km)	Quota sul livello del mare (m)	Acqua di pioggia che si infila pari al 60% delle piogge del sem. Nov. 67-Apr. 68 mm (l/m ²)	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	RESIDUO SALINO
				meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	mg/l
1 - VIESTE	0.3	50	121.6	1.96	2.31	3.18	0.18	3.86	2.44	1.40	486.06
2 - S. CATALDO BONIFICA	0.6	5	181.0	0.64	0.29	0.58	0.06	1.01	0.68	0.84	151.96
3 - S. PIETRO IN BEVAGNA	1.2	16	143.7	1.26	1.01	1.68	0.07	2.38	1.13	1.24	294.64
4 - MASSERIA CARDAMI	6.0	40	173.0	1.36	0.57	0.94	0.11	1.39	0.91	1.09	195.57
5 - MASSERIA MONTERUGA	7.0	92	135.1	0.66	0.58	0.72	0.05	1.14	0.56	1.14	175.36
6 - BOSCO UMBRA	9.0	754	306.0	0.77	0.20	0.32	0.02	0.78	0.51	0.77	120.38
7 - NOVOLI	15.0	65	164.0	1.02	0.75	0.79	0.12	1.22	0.76	1.22	206.75
8 - NOCI	23.0	444	147.6	1.78	0.83	0.75	0.08	1.24	0.61	1.30	218.98
9 - S. MARCO IN LAMIS	23.0	566	202.2	0.88	0.23	0.28	0.04	0.76	0.55	0.90	136.76
10 - MINERVINO MURGE	30.5	460	131.3	1.88	0.77	0.62	0.05	1.19	0.80	1.19	214.78
11 - LUCERA	43.8	254	177.2	1.98	0.49	0.43	0.07	0.90	0.62	1.52	212.76
MEDIA	-	-	-	1.29	0.73	0.94	0.08	1.44	0.87	1.15	219.45

lizzano le prime come mezzo di trasporto per raggiungere le acque di falda durante i processi di infiltrazione. L'insieme degli studi sviluppati alla fine degli anni '60 e nei primi anni '70 ha consentito di evidenziare che nel complesso, nelle acque di pioggia il contenuto di ioni Cl⁻ ed Na⁺, e subordinatamente di Mg⁺⁺ ed SO₄⁻ cresce in prossimità della costa ed alle quote più basse evidenziando una chiara influenza dello *spray* marino nel chimismo delle acque di pioggia (fig. 8.2). La concentrazione salina delle precipitazioni è tanto maggiore quanto più piccola è l'entità della precipitazione per effetto dei fenomeni di *washout*. Per quanto attiene le precipitazioni secche queste hanno una composizione chimica fortemente influenzata dallo *spray* marino, ma l'effetto si perde a breve distanza dalla costa (fig. 8.5).

La composizione chimica delle precipitazioni secche e liquide, pur dipendendo dallo *spray* marino, è diversa da quella delle acque di mare. Vi è maggiore concentrazione salina nelle precipitazioni secche piuttosto che in quelle liquide e, comunque, vi è una forte influenza delle condizioni meteorologiche con maggiori concentrazioni di sali, specialmente Na⁺ e Cl⁻, nel semestre autunno-invernale. Il confronto tra il chimismo delle acque di alimentazione ed acque appartenenti a falde superficiali non contaminate dal mare ha indicato che le concentrazioni delle acque di alimentazione sono da considerarsi come valori di base, indispensabili ai fini di una valutazione dell'entità del miscelamento delle acque di falda con l'acqua di mare di invasione continentale. Ciò consente di individuare, appros-

Tab. 8.6 - *Composizioni chimiche medie delle acque di alimentazione (Tot.) dovute alla somma degli apporti relativi alle precipitazioni liquide (P.L.) e secche (P.S.) (da COTECCHIA et alii, 1973).*

- Average chemical compositions of recharge water (Tot.) obtained by the sum of rainwater (P.L.) and dry fallout (P.S.) (from COTECCHIA et alii, 1973).

Stazioni pluviografiche di campionamento	Acqua di pioggia che si infila pari al 60% della pioggia media dei sem. Nov. '69÷Apr. '70, Nov. '70÷Apr. '71	TIPO DI PRECIPITAZIONE	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ^{- -}	HCO ₃ ⁻	Residuo salino
			meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	mg/l
BARI S.I.	191.0	PL	2.16	1.14	1.46	0.07	1.91	1.98	0.84	281.68
		P.S.	1.55	1.52	0.81	0.07	1.02	1.82	1.13	230.51
		TOT	3.71	2.66	2.27	0.14	2.93	3.80	1.97	512.19
BARI Lab.	158.5	PL	1.36	0.74	0.45	0.03	0.75	1.36	0.64	159.44
		P.S.	2.14	0.96	0.28	0.03	0.50	1.60	1.43	200.23
		TOT	3.40	1.70	0.73	0.06	1.25	2.96	2.07	359.67
NOCI	182.8	PL	2.23	3.80	0.56	0.05	0.88	5.13	0.87	409.95
		P.S.	1.53	1.55	0.13	0.02	0.33	1.82	1.20	189.06
		TOT	3.76	5.35	0.69	0.07	1.21	6.95	2.07	599.01
MEDIA		PL	1.92	1.89	0.82	0.05	1.18	2.82	0.78	283.69
		P.S.	1.74	1.34	0.41	0.04	0.62	1.75	1.25	206.60
		TOT	3.66	3.23	1.23	0.09	1.80	4.57	2.03	490.29

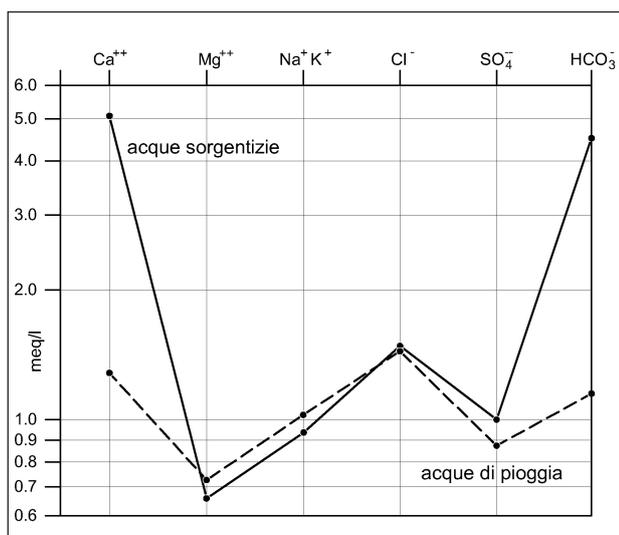


Fig. 8.8 - Diagramma semilogaritmico rappresentante le composizioni chimiche medie delle acque di pioggia che si infiltrano e delle acque sorgentizie non inquinate dall'acqua marina di invasione continentale.

- Semi-log chart showing the average chemical composition of infiltrating rainwaters and spring waters uncontaminated by intruding seawater.

simandosi alla costa, la variazione ionica delle acque sotterranee per intrusione marina. Infatti, ad eccezione degli ioni Ca⁺⁺ ed HCO₃⁻, vi è una interessante correlazione fra chimismo delle acque di pioggia e chimismo delle acque sorgentizie non interessate da contaminazione salina (fig. 8.9).

Gli studi condotti sul chimismo delle precipitazioni meteoriche possono contribuire a fornire un'importante informazione quantitativa agli effetti dell'idrologia sotterranea della Puglia e potrebbero costituire un importante tracciante ambientale per poter meglio definire l'alimentazione degli acquiferi. Questi studi, sebbene realizzati in tempi remoti, rappresentano un'importante linea guida. Sarebbe interessante ed opportuno un aggiornamento di detti studi, per poterne validare i risultati a distanza di alcuni decenni, tenendo in conto anche gli effetti dell'inquinamento atmosferico.

Tab. 8.7 - *Composizione chimica delle acque delle sorgenti considerate (mod., da COTECCHIA et alii, 1971).*
 - Chemical composition of water from the investigated springs (modified from COTECCHIA et alii, 1971).

Sorgenti	Quota	Portata	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	Residuo salino
	s.l.m. m	l/s	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	mg/l
A - Montalieri	55	2	6,374	1,342	1,348	0,025	2,323	1,816	4,9	492,647
B - Plinio	80	1	3,937	0,344	0,539	0,085	1,152	0,246	3,451	255,008
C - Tre Fontane	225	0.6	5,02	0,354	1,174	0,051	1,62	0,225	4,891	348,897
D - Canneto	200	25	5,263	0,638	0,522	0,012	0,699	1,42	4,87	364,819
Media			5,149	0,669	0,896	0,043	1,448	0,927	4,528	365,343

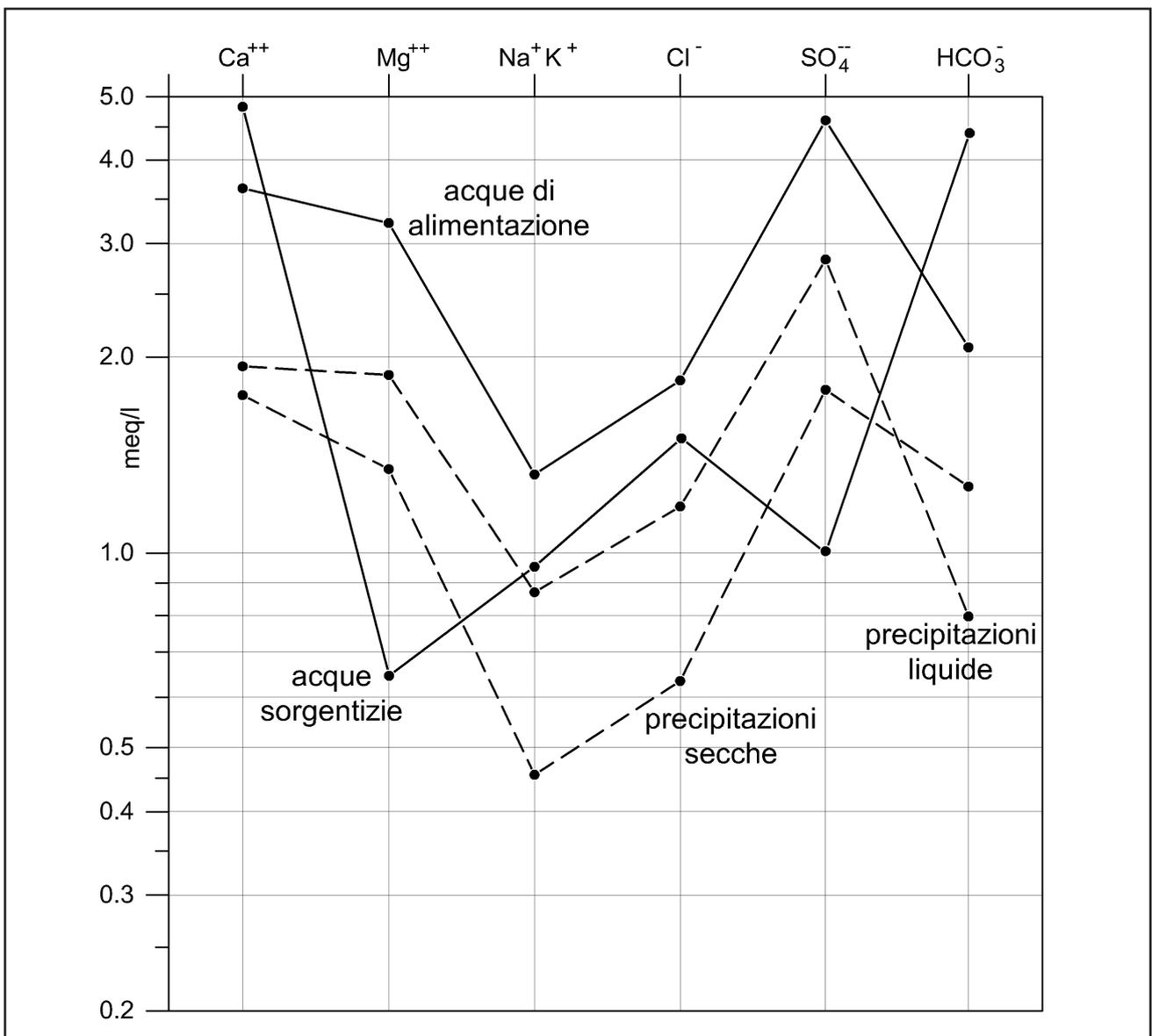


Fig. 8.9 - Diagramma semilogaritmico rappresentante le composizioni chimiche medie delle acque sorgentizie non inquinate dall'acqua marina di invasione continentale e dalle acque di alimentazione come somma dei contributi dati dalle precipitazioni liquide e secche.

- Semi-log chart showing the average chemical composition of spring waters uncontaminated by intruding seawater and of recharge waters obtained by the sum of rainwater and dry fallout.