

Approccio multi-isotopico ed idrogeochimico per la caratterizzazione di acque termali: il caso di Saturnia (GR)

Multi-isotope and Hydrogeochemical approach for characterizing Saturnia thermal groundwater (Grosseto, Italy)

Alessio Barbagli, Fabio Nunzio Antonio Brogna, Ivan Callegari, Enrico Guastaldi, Giovanni Liali, Natalie Marsico, Carmela Rezza Marilena Trotta

Riassunto: Obiettivo di questo studio è definire la circolazione idrica sotterranea dell'area termale di Saturnia mediante analisi chimiche ed isotopiche. Dopo una dettagliata indagine geologica e geofisica, ed una quantificazione delle risorse idriche disponibili, sono stati analizzati numerosi analiti (Na, Ca, Mg, K, Cloruri, Solfati, Nitrati, alcalinità totale, Li, Sr, B, Fluoruri, Silice solubile, Anidride Carbonica Libera, Sb, As, Se, grado solfidimetrico, Fe, Mn, Hg e Pb) ed isotopi (^2H , ^3H , ^3He , ^4He , ^{13}C , ^{18}O , ^{86}Sr , ^{87}Sr).

Al netto delle incertezze legate essenzialmente ad una consistente ripetizione delle misure nel tempo, sono state tratte le seguenti conclusioni. Gli alti valori di Litio e Boro ed i valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ riscontrati nei punti termali indagati, identificano nella formazione geologica del Calcere Cavernoso il principale ospite della falda termale dell'area di Saturnia. Tali acque termali hanno stesse caratteristiche chimiche e provenienza. Boro, Litio,

$\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mostrano come l'acquifero di Saturnia sia separato da quelli di Pitigliano (circuiti termale Latera-Bolsena) e Bagni San Filippo (circuiti termale del Monte Amiata). ^{18}O , ^3H e $\delta^{13}\text{C}$ misurati nella sorgente di Saturnia indicano rispettivamente che le acque che la alimentano si infiltrano a 350-440 m s.l.m., che hanno circa 30 anni, e che sono isolate rispetto ad infiltrazione esterna.

Il basso valore di R/Ra, esclude l'influenza del mantello terrestre nell'anomalia geotermica dell'area di Saturnia. L'alto contenuto di Selenio indica una possibile interazione tra le acque della sorgente e del pozzo di Saturnia con fluidi di origine vulcanica.

Parole chiave: Saturnia, Età delle acque sotterranee, Idrogeochimica, Isotopi, Acque Termali

Keywords: Saturnia, Groundwater Age, Hydrochemistry, Isotopes, Thermal Water

Abstract: Aim of this study is to define the groundwater flow of thermal area of Saturnia, through both chemical and isotope analyses. After a first detailed geological-geophysical survey and a quantification of the available groundwater resources, we analyzed several chemical compounds (Na, Ca, Mg, K, Chlorides, Sulfates, Nitrates, total alkalinity, Li, Sr, B, Fluorides, soluble Silica, free Carbon Dioxide, Sb, As, Se, H_2S , Fe, Mn, Hg e Pb) and isotopes (^2H , ^3H , ^3He , ^4He , ^{13}C , ^{18}O , ^{86}Sr , ^{87}Sr).

Excluding the uncertainties mainly related to a large repetition of measures over time, we concluded the following conclusions. Both Lithium and Boron high values and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values highlighted that "Calcere Cavernoso" limestone geological formation constitutes the Saturnia thermal aquifer. Such samples showed both the same chemical characteristics and source area. Boron, Lithium, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ show the Saturnia thermal aquifer is separated by those of Pitigliano (Latera-Bolsena thermal circuit) and Bagni San Filippo (Mt. Amiata thermal circuit). ^{18}O , ^3H e $\delta^{13}\text{C}$ measured in samples coming from Saturnia thermal spring respectively indicate that water feeding the thermal aquifer infiltrate at 350-440 m a.s.l., that they are almost 30 years old, and finally they that are isolated regarding to external infiltration. Low value of R/Ra tends to exclude the influence of Earth mantle to the geothermal anomaly of Saturnia area. The high content in Selenium indicates a possible interaction between Saturnia spring water and those coming from the Saturnia well, with volcanic fluids. However, considering also the evidence of the separation between the Saturnia groundwater flow and those of neighboring thermal fields (Bolsena and Mt. Amiata), we hypothesized that only a exchange among these volcanic complexes and the source area of thermal water points exists, but not among these complex and Saturnia aquifer.

Alessio BARBAGLI ✉
 Fabio Nunzio Antonio BROGNA
 Ivan CALLEGARI
 Enrico GUASTALDI
 Giovanni LIALI
 Natalie MARSICO
 Marilena TROTTA
 CGT Centro di GeoTecnologie - Università di Siena
 Via Vetri Vecchi 34 - 52027 S. Giovanni Valdarno (AR).
 barbagli.alessio@gmail.com

Carmela REZZA
 Corso Italia 16 - 80011 Acerra (NA).

Ricevuto: 31 luglio 2013 / Accettato: 30 dicembre 2013
 Pubblicato online: 21 febbraio 2014

© Associazione Acque Sotterranee 2013

Introduzione

Il Centro Italia è caratterizzato da numerose attività di tipo termale che si estendono da Larderello (Sud Toscana) fino ai Monti Vulsini (Lazio).

La tettonica di tipo estensionale, tipica di tali aree, si manifesta con elevati flussi di calore generando numerosi sistemi geotermali. A Sud della Toscana vi sono due campi geotermali quali: Larderello e Mt. Amiata con valori di 1000 mW/m² (Larderello) e 600 mW/m² (Mt. Amiata) (Bellani et al., 2004). All'interno di questo contesto ricade la sorgente oggetto di studio: Saturnia. Essa è situata nell'area nella Toscana centrale tra il Monte Amiata e le Colline dell'Albegna e del Fiora. Il presente lavoro, inserito nell'ambito del "Progetto di approfondimento conoscitivo ed idrogeologico dell'area di Saturnia", è nato con lo scopo di aumentare le conoscenze attuali riguardo all'acquifero termale di Saturnia.

In lavori ad ambito regionale (area amiatina o area dell'Italia centrale) le acque termali di Saturnia sono state spesso oggetto di studio da parte di vari autori (ad esempio: Hooker et al., 1985; Minissale et al., 1997; Baldi et al., 1973; ed il progetto Mac Geo 2010); questo studio si discosta da quelli precedenti per un approccio sostanzialmente a scala più ridotta per quello che riguarda prettamente l'area di Saturnia.

L'obiettivo del presente studio è quello di definire in maniera dettagliata la circolazione idrica ipogea in relazione all'assetto geologico-strutturale dell'area in oggetto, mediante l'impiego di analisi chimiche (Na, Ca, Mg, K, Cl, SO²⁻₄, NO⁻₃, alcalinità totale, Li, Sr, B, F, SiO₂, CO₂, Sb, As, Se, grado solfidimetrico, Fe, Mn, Hg e Pb) e di analisi isotopiche.

I rapporti isotopici δ¹⁸O, δ²H nelle acque rappresentano degli ottimi traccianti naturali per l'origine delle acque e di eventuali fenomeni di mescolamento poiché le abbondanze relative di tali isotopi non sono modificate dai comuni fenomeni di interazione con le rocce a bassa temperatura, né dai tempi di residenza all'interno dell'acquifero.

Al contrario, i principali processi che influenzano la composizione isotopica delle acque nella parte atmosferica del loro ciclo sono l'evaporazione e la condensazione, così come verificato in passato da vari Autori (Gonfiantini, 1982; Giggenbach e Stewart, 1982).

Oltre agli isotopi stabili dell'ossigeno e dell'idrogeno, nella molecola di acqua è presente anche un isotopo radioattivo, chiamato Trizio (³H), avente un'emivita di 12.4 anni, la cui abbondanza è stata fortemente modificata dall'immissione antropica (Hunziker, 1998), che può dare informazioni sulle età delle acque (Mazor, 1991; Pasvanoglu, 2011; Pasvanoglu e Chandrasekharam, 2011). Il Trizio prodotto nell'atmosfera è rapidamente ossidato ad acqua e incorporato nelle precipitazioni, entrando così a far parte del ciclo idrogeologico (Gonfiantini, 1982).

Il rapporto isotopico ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, viene utilizzato come tracciante di processi geologici e idrogeologici; difatti tramite lo studio di tale rapporto si può distinguere l'origine e il percorso delle acque sotterranee che circolano in acquiferi geologicamente e litologicamente differenti (Barbieri e Sappa, 1997).

Per quanto riguarda il ¹³C è utilizzato come tracciante del

Carbonio per individuare le sorgenti e le reazioni in una moltitudine di interscambi tra specie organiche ed inorganiche (Clarke e Fritz, 1997) di conseguenza per lo stato di isolamento di un acquifero.

Il rapporto isotopico ³He/⁴He, solitamente denominato "R", viene generalmente espresso relativamente ad "Ra", che corrisponde al rapporto ³He/⁴He presente attualmente nell'atmosfera, ovvero 1,39E⁻⁶ (Coon, 1949). Il valore di R/Ra, rappresenta il risultato di una condizione dinamica influenzata: dal degassamento di ³He attraverso le dorsali oceaniche, dall'⁴He di natura crostale, dalla loro fuga verso lo spazio esterno (Nicolet, 1957) e dall'ingresso di materiale di origine extraterrestre (Anderson et al., 2012). A riprova della variabilità del valore di R/Ra nell'atmosfera, è stato stimato che tale rapporto nell'atmosfera primordiale terrestre fosse circa 200; diminuito in seguito a causa della formazione di ⁴He da parte del decadimento di Uranio e Torio. In particolare nell'atmosfera odierna il contenuto di ⁴He è pari a 5,24 ppmv (Glueckauf, 1946). Il rapporto ³He/⁴He viene utilizzato quindi come tracciante delle interazioni tra fluidi di origine superficiale, crostale e profonda.

Assetto Geologico Strutturale ed Idrogeologico

Il bacino geotermale di Saturnia si trova nel settore meridionale della Regione Toscana, è territorialmente diviso dal Fiume Albegna. La caratteristica morfologica principale è la notevole disomogeneità orografica tra le aree di dorsale, costituite da termini litologici coerenti (calcarei compatti e calcari-marnosi), e le aree di basso morfologico dove affiorano le litologie poco coerenti (argilliti e alternanze argille e calcari), i pattern idrografici quindi seguono le disomogeneità litologiche strutturali dell'area evidenziando un'intensa variabilità spaziale e consentendo quindi il riconoscimento delle strutture sepolte e delle litologie.

L'assetto geologico dell'area è caratterizzato dalla presenza di megaboudins asimmetrici dati da nuclei di Falda Toscana e da porzioni a forte elisione tettonica tipica della "serie ridotta" (Decandia et al., 1993), prodotti da una fase estensionale che ha interessato l'intera struttura orogenica. Si riconoscono strutture deformative estensionali caratterizzate da geometrie e caratteri diversi, riferibili a tre eventi distensivi (Bonciani et al., 2005). Tali eventi hanno strutturato l'area del bacino geotermico di Saturnia, caratterizzato da una dorsale carbonatica a direzione nord-sud, che costituisce un alto strutturale nel settore centro-settentrionale dell'area studiata, essa immerge verso sud con un asse poco inclinato.

La forte elisione tettonica post-collisionale mette quindi, in contatto, in questo settore, i termini più bassi della Falda Toscana, rappresentati dalle Anidriti di Burano e dal soprastante Calcare Cavernoso, con i depositi pliocenici. La dorsale carbonatica è costituita da una struttura continua di dimensioni chilometriche con sistemi di fratture continui e pervasivi principalmente orientati NNW-SSE, è inoltre coperta in alcune aree da sedimenti pliocenici di natura prevalentemente argillosa, i quali, assieme alle rocce argillitiche del raggruppamento ligure, costituiscono una barriera naturale condizionante il trasporto e l'emergenza delle acque sotterranee.

I processi di evoluzione tettonica che hanno portato all'attuale strutturazione del territorio in esame, hanno permesso il formarsi di particolari condizioni nelle quali le rocce anidritiche e carbonatiche più antiche (Dominio Toscano) nell'area delle Terme di Saturnia sono coperte da un ridotto spessore di sedimenti argillosi (depositi neogenici); difatti, tramite prospezioni geoelettriche, è stata stimata una profondità del Calcare Cavernoso in tale area compresa tra i 40 ed i 150 metri dal P.C..

La successione stratigrafica presente nell'area di studio può essere sintetizzata come segue, raggruppando le varie formazioni anche in funzione del comportamento idrogeologico (le sigle fanno riferimento alla legenda della carta geologica della Regione Toscana, scala 1:10.000, vedi <http://www.geologiatoscana.unisi.it>):

- Gruppo 1 - depositi quaternari e depositi olocenici
- Gruppo 2 - depositi di travertino
- Gruppo 3 - depositi Neogenici, depositi marini Pleistocenici e depositi continentali Villafranchiani
- Gruppo 4 - Dominio Ligure
- Gruppo 5 - Dominio Toscano, Macigno (MAC)
- Gruppo 6 - Dominio Toscano, Scaglia Toscana
- Gruppo 7 - Dominio Toscano, Gruppo del Carbonatico. Esso raggruppa le seguenti formazioni geologiche, costituite per lo più da componenti carbonatiche:
 - Diaspri (DSD)
 - Marne a Posidonomya (POD)
 - Calcare Selcifero di Limano (LIM)
 - Rosso Ammonitico (RSA)
 - Calcare Massiccio (MAS)
 - Calcari a Rhaetavicula contorta (RET)

- Gruppo 8 - Dominio Toscano, Calcare Cavernoso (CCA)

In relazione all'assetto geologico e strutturale dell'area di studio si ipotizza che l'acquifero si sviluppi in direzione NNW-SSE, seguendo le principali linee di fratturazione all'interno delle formazioni carbonatiche, affioranti nella possibile area di ricarica e confinate dai depositi pliocenici lungo il percorso di scorrimento delle acque.

Ulteriori informazioni sull'assetto idrogeologico dell'area, sono state ottenute tramite la realizzazione di un bilancio idrogeologico preliminare. Prove di portata in alveo hanno dimostrato come nella zona di affioramento della dorsale carbonatica, dove affiorano i termini della Falda Toscana, vi siano presenti ingenti perdite di massa idrica, tali da portare il bilancio idrogeologico in attivo, su una stima basata sui dati 1995-2009, di 20197266 m³/anno.

Materiali e metodi

I punti di misura e campionamento sono localizzati principalmente in un'area di circa 96 km² circostante la Sorgente Saturnia (Fig. 1, area rossa). In relazione alla necessità di individuare eventuali correlazioni con le principali sorgenti e pozzi termali vicini, si è deciso di estendere le misurazioni ed i campionamenti ad alcuni pozzi e sorgenti ubicati in un'area più vasta all'interno della quale la sorgente Saturnia si localizza ad Est (Fig. 1, area blu).

La fase di campionamento, avvenuta in 4 momenti distinti, è iniziata nel settembre del 2010 e si è conclusa nel marzo 2012. Durante questo lasso di tempo sono stati misurati i valori di 42 punti d'acqua (18 pozzi e 26 sorgenti); in alcuni casi, la misura è stata ripetuta in periodi differenti, per poter valutare eventuali cambiamenti stagionali (Tab. 1).

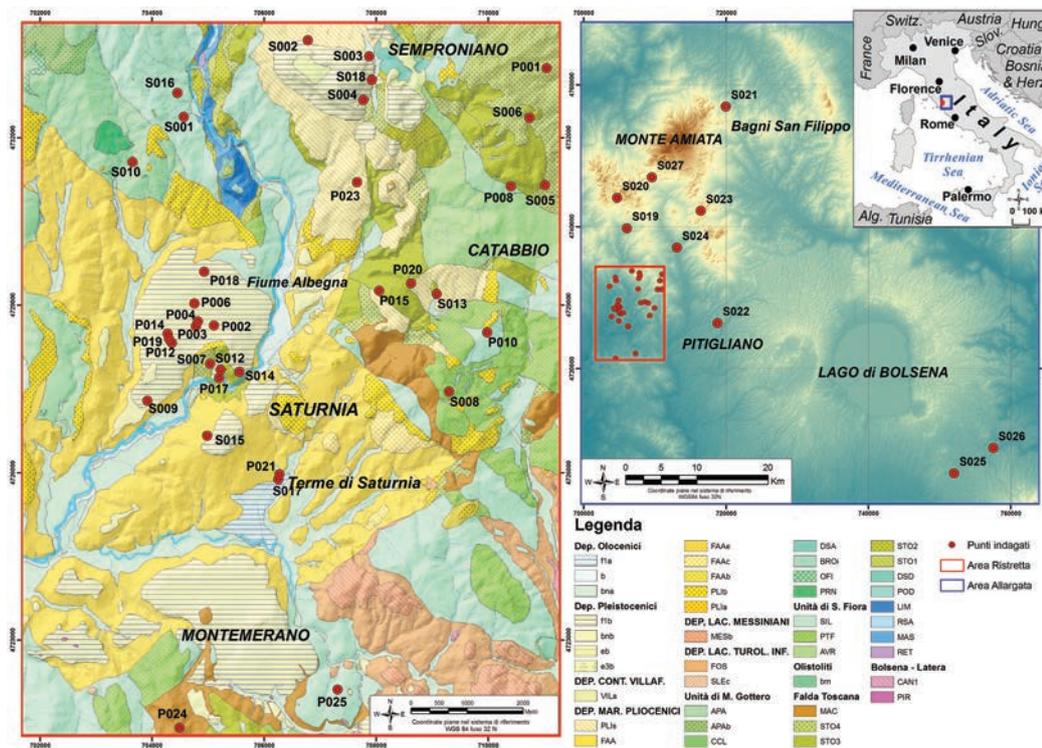


Fig. 1 - Ubicazione delle misure e dei campionamenti nei punti d'acqua nelle seguenti aree: A) Area Ristretta, in cui ricadono i punti d'acqua alla sorgente di Saturnia; B) Area Allargata, contenente tutti i punti misurati; la geologia e le sigle riportate fanno riferimento alla legenda della carta geologica della Regione Toscana, scala 1:10.000, vedi <http://www.geologiatoscana.unisi.it>

Fig. 1 - Measurements and water sampling locations: A) Area Small where the closest points to the Saturnia spring lie B) Area Large containing all measured points; geology and abbreviations reported are referred to the legend of the geological map of the Tuscany Region, scale 1:10,000, see <http://www.geologiatoscana.unisi.it>.

Tab. 1 - Frequenze di misura o campionamento delle acque di Pozzo e Sorgente. L'iniziale dell'identificativo è relativa al tipo di punto di campionamento: P - Pozzo, S - Sorgente. Le coordinate metriche piane nel sistema di riferimento Internazionale UTM WGS84 zone 32. I conteggi si riferiscono al tipo di misura o campionamento e la relativa frequenza.

Tab. 1 - Sampling and measurement frequencies of collected water samples: ID prefix "P" indicates a well, while the ID prefix "S" indicates a spring; Eastern and Northern coordinates are referred to the UTM WGS84 projection system, Zone 32 North; occurrences refer to the type of measurement or sampling and the respective frequency.

| Id | Toponimo | Coordinate E [m] | Coordinate N [m] | Chimico Fisiche | Analisi chimiche | $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ | Trizio | $\delta^{13}\text{C}$ | Rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | Rapporto $^3\text{He}/^4\text{He}$ |
|---------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|--|-----------|-----------------------|--|------------------------------------|
| P001 | Poderaccio | 711042 | 4733250 | | 1 | 1 | 1 | | | |
| P002 | Loc. Cinatto (a) | 705107 | 4728637 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | |
| P003 | Loc. Cinatto (b) | 704784 | 4728625 | 1 | | | | | | |
| P004 | Loc. Cinatto (c) | 704819 | 4728711 | 1 | | | | | | |
| P006 | Pian di Palma | 704756 | 4729032 | 2 | 1 | 1 | 1 | | | |
| P008 | Casalini | 710407 | 4731128 | 1 | | | | | | |
| P010 | Poggio Luna | 709983 | 4728515 | 1 | | | | | | |
| P012 | Loc. Cinatto (e) | 704354 | 4728322 | 1 | | | | | | |
| P014 | Pian di Palma (b) | 704278 | 4728489 | 1 | | | | | | |
| P015 | Poggio Capanne | 708055 | 4729261 | 2 | | | | | | |
| P017 | Agriturismo "Fontenuova" | 705202 | 4727702 | 3 | | | | | | |
| P018 | Cava Travertino | 704932 | 4729600 | 2 | | | | | | |
| P019 | Pian di Palma (c) | 704305 | 4728395 | 1 | | | | | | |
| P020 | Capanne | 708625 | 4729392 | 2 | | 2 | 2 | | | |
| P021 | Saturnia Pozzo | 706253 | 4725881 | 1 | 1 | 3 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| P023 | La gobba | 707661 | 4731203 | | 1 | 1 | 1 | | | |
| P024 | Montemerano | 704492 | 4721431 | | 1 | 1 | 1 | | | |
| P025 | Podere le fabbre | 707311 | 4722120 | | 1 | 1 | 1 | | | |
| S001 | Le manzine | 704569 | 4732375 | 5 | | | | | | |
| S002 | Rocchette | 706783 | 4733747 | 5 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | |
| S003 | Semproniano | 707877 | 4733461 | 5 | | 2 | | | | |
| S004 | Semproniano (b) | 707775 | 4732681 | 5 | | 2 | | | | |
| S005 | Catabbio | 711015 | 4731152 | 5 | | 2 | 2 | | | |
| S006 | Nord C.Zammarchi | 710738 | 4732362 | 5 | 1 | 2 | 1 | | | |
| S007 | Le Caldine | 705037 | 4727958 | 4 | | 2 | 2 | 1 | 1 | |
| S008 | Cimitero Poggio Murella | 709301 | 4727454 | 1 | | | | | | |
| S009 | Sorgente Puntoni | 703920 | 4727291 | 1 | | | | | | |
| S010 | Tartughino 2° | 703655 | 4731566 | 1 | | | | | | |
| S012 | Le Caldine (c) | 705228 | 4727849 | 1 | | | | | | |
| S013 | La Fonte delle Piane | 709081 | 4729204 | 5 | 1 | 2 | | 1 | 1 | |
| S014 | Bagno Santo | 705562 | 4727813 | 2 | 1 | 1 | 1 | | | |
| S015 | Fonte Buia | 704986 | 4726667 | 4 | | | | | | |
| S016 | Loc.Crocina | 704454 | 4732804 | 1 | | | | | | |
| S017 | S.Saturnia | 706274 | 4725973 | 1 | 2 | 3 | 2 | 1 | 1 | |
| S018 | Semproniano (c) | 707924 | 4733041 | 3 | | 2 | 2 | | | |
| S019 | Roccalbegna | 706088 | 4739777 | | 1 | 1 | 1 | | | |
| S020 | Monte labbro (Nascita Albegna) | 704705 | 4744052 | | 1 | 1 | 1 | | | |
| S021 | Bagni San Filippo | 719994 | 4756939 | | 1 | 1 | 1 | | 1 | 1 |
| S022 | Pitigliano | 718825 | 4726391 | | 1 | 1 | 1 | | | 1 |
| S023 | Pigelleto | 716468 | 4742239 | | 1 | 1 | 1 | | | |
| S024 | Monte Morello | 713118 | 4737044 | | 1 | 1 | 1 | | | |
| S025 | Bagnaccio Il Masso | 752060 | 4705230 | | | | | | | 1 |
| S026 | Strada Ferento | 757571 | 4708813 | | | | | | | 1 |
| S027 | Bagnore | 709611 | 4746964 | | | 1 | 1 | | | 1 |
| Totale | | | | 74 | 19 | 38 | 29 | 5 | 6 | 6 |

Le misure dei parametri chimico-fisici sono state effettuate direttamente in campagna mediante l'impiego di una sonda multiparametrica, i parametri misurati sono stati: temperatura [C°] (Temp), conducibilità specifica [mS/cm] (SpC), ossigeno disciolto [mg/L; %] (DO); Salinità [PSS]; potenziale di ossido riduzione [mV] (ORP).

Durante le molteplici campagne di prelievo dei campioni sono state seguite tutte le procedure standardizzate di campionamento, conservazione e trasporto secondo quanto previsto dalle Linee Guida APAT CNR-IRSA manuale 29/2003 (A.P.A.T.-IRSA/CNR, 2003); in particolare i campioni sono stati suddivisi nelle seguenti aliquote:

- tal quale, bottiglia in vetro da 1L per l'analisi dei principali anioni e cationi (aliquota A);
- condizionata con acido Nitrico in concentrazione di 5mL/L, in bottiglia in PE da 0,5L, per l'analisi dei metalli (aliquota B);
- tal quale, in bottiglia in vetro scuro da 1L per il grado solfidimetrico (aliquota C).

Le acque destinate alle analisi isotopiche sono state prelevate in accordo con le varie metodiche di campionamento e suddivise nelle seguenti aliquote:

- tal quale, in bottiglia in PE da 100 ml per analisi di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ (aliquota D);
- tal quale, in bottiglia in PE da 500ml per analisi di ^3H (aliquota E);
- condizionata con acido Nitrico e filtrata con filtri da 0.45 μm in bottiglia in PE da 125ml per analisi di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (aliquota F);

- tal quale, in bottiglia in PE da 250ml per analisi di $\delta^{13}\text{C}$ (aliquota G);
- tal quale, in tubi di rame per analisi di $^3\text{He}/^4\text{He}$ (aliquota H).

Le metodiche analitiche impiegate per l'esame delle aliquote A, B e C sono restituite in Tab. 2, quelle impiegate per le aliquote D, E, F, G, H sono riportate in Tab. 3.

Oltre i dati rilevati durante le fasi di campagna, sono stati utilizzati anche dati riguardanti pozzi termali privati, a cui non è stato possibile accedere, riscontrati in bibliografia (Chetoni et al, 2009); tali punti sono "Clodia", "Mariottini" e "Pianetti", e sono tutti situati entro tre chilometri a monte (i primi due) ed a valle della Sorgente Termale di Saturnia (S017).

Risultati e Discussione

Chimica delle acque

In Tab. 4 sono restituiti i risultati delle misure dei parametri chimico-fisici delle acque di sorgente e di pozzo.

Dall'osservazione dei dati, si notano variazioni stagionali delle temperature, in linea con le medie locali del periodo in esame, mentre dal confronto degli stessi con quelli relativi alla Sorgente Saturnia (S017), si notano nelle sorgenti S007 (Le Caldine) e S014 (Bagno Santo) similitudini di temperatura, conducibilità e salinità, questi ultimi tipici di acque fortemente mineralizzate.

I bassi valori di Ossigeno disciolto ed i valori negativi riducente, tipico di acque termali.

Da notare, inoltre, che la sorgente S013 (La fonte delle Pia-

Tab. 2 - Metodiche analitiche per le aliquote A, B e C. I numeri della metodica di misura sono ripresi da CNR APAT ISPRA MAN 29 2003.

Tab. 2 - Analytical methodologies for aliquots A, B, and C according to APAT/ISPRA-CNR (2003).

| ALIUQUOTA | PARAMETRO INVESTIGATO | METODO ANALITICO IMPIEGATO | RIF. METODICA CNR APAT ISPRA |
|--|---|--|------------------------------|
| A (Tal quale) | Alcalinità totale | Titolazione | 2010 (B) |
| | Cl ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; NO ₃ ⁻ ; F ⁻ | Cromatografia ionica | 4020 |
| | Na; Ca; K; Mg | Cromatografia liquida | 3030 |
| | CO ₂ libera | Titolazione | 4010 |
| | SiO ₂ (solubile) | Spettrofotometria | 4130 |
| | B | Spettrofotometria | 3110 |
| | Li e Sr | Spettroscopia di emissione con sorgente al Plasma (ICP-OES) | 3020 |
| | Residuo Fisso | Essiccamento a 180°C | 2090 (A) |
| B (Condizionata con HNO ₃) | Sb | Spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS) | 3060 |
| | As | Assorbimento atomico con formazione di idruri (HG-AAS) | 3080 |
| | Mn | Spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (F-AAS) | 3190 |
| | Hg | Ossidazione per via umida e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi (CV-AAS) | 3200 |
| | Fe | Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (F-AAS) | 3160 |
| | Se | Spettrometria di assorbimento atomico con formazione di ioduri (HG-AAS) | 3260 (A) |
| | Pb | Spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (F-AAS) | 3230 |
| C (Vetro scuro condizionata con CH ₃ COOZn + NaOH) | Grado Solfidimetrico | Retrotitolazione | 4160 |

Tab. 3 - Metodiche analitiche per le aliquote D, E, F,G, H - *Analytical methodologies for aliquots D, E, F, G, and H.*Tab. 3 - *Analytical methodologies for aliquots D, E, F, G, and H.*

| ALIUQUOTA | PARAMETRO INVESTIGATO | METODO ANALITICO IMPIEGATO | STANDARD IMPIEGATO |
|---|--|--|-----------------------|
| D (<i>Tal quale</i>) | $\delta^{18}\text{O}$; $\delta^2\text{H}$ | WS-CRDS (spettrometria di massa in fase gassosa) | V-SMOW2 (Craig, 1957) |
| E (<i>Tal quale</i>) | Trizio | LSC - Liquid Scintillation Counting | - |
| F (<i>Acidificata con HNO_3 ultrapuro e filtrata a 0.45 μm</i>) | Rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | TIMS - (spettrometria di massa in fase gassosa) | - |
| G (<i>Tal quale</i>) | $\delta^{13}\text{C}$ | WS-CRDS (spettrometria di massa in fase gassosa) | V-PDB(Craig, 1957) |
| H (<i>Tal quale</i>) | Rapporto $^3\text{He}/^4\text{He}$ | VG-5400 (noble gas mass spectrometer) | - |

ne) evidenzia una temperatura media più alta delle altre sorgenti e tendenzialmente costante in più periodi differenti. Si riscontrano, inoltre, forti anomalie di SpC e salinità nei pozzi P002, P017 e P006: i primi due registrano inoltre, come le sorgenti sopra citate, valori negativi di Potenziale di Ossidoriduzione.

In Tab. 5, Tab. 6 sono restituiti i risultati delle analisi chimiche effettuate sulle acque di sorgente e di pozzo.

Si notano evidenti similitudini nelle concentrazioni di SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Ca^{2+} nelle sorgenti S014 (Bagno Santo) e S017 (Sorgente Saturnia); si notano inoltre analogie delle concentrazioni di Sr, Li e B nelle stesse sorgenti e nei pozzi P002 (Loc. Cinatto (a)), P006 (Pian di Palma) e P025 (Podere Le Fabbre).

Le stesse acque di pozzo (P002 e P006) hanno evidenziato un alto contenuto di CO_2 libera, paragonabile a quello riscontrato nelle acque della sorgente principale.

Senza dubbio, dalle analisi effettuate l'anione Solfato risulta essere uno dei marker caratteristici del termalismo riguardante l'area di Saturnia (e più un generale del termalismo). Osservando i nostri dati si possono distinguere 4 classi differenti dall'abbondanza di questo elemento nelle acque analizzate, che riflettono in qualche modo le loro interazioni con la falda termale.

- < di 20 mg/L: rappresentano il background naturale delle concentrazioni di SO_4^{2-} (Salminen et Al., 2004; Ivanov, 1996; Salminen et Al., 2005), nel nostro caso questi valori sono riscontrati solo nei punti P015 e S015, all'interno dell'area di studio, e nei punti S023, S020 e S019, posti a nord dell'area di studio (verso il Monte Amiata).
- da 100 a 20 mg/L: questo intervallo rappresenta il valore di fondo presente nelle acque dell'area di studio.
- da 1000 a 100 mg/L: questo range racchiude i valori di molti dei pozzi collocati sopra la dorsale carbonatica (P002, P025, P006) ed esprime molto probabilmente un grado di miscelazione tra acque superficiali e acque termali piuttosto importante.
- > di 1000 mg/L: in questa classe sono riportate tutte le acque calde e termali campionate durante lo svolgimento di questo lavoro.

Il Litio è considerato essere un buon tracciante nel campo delle acque termali toscane, data la sua mobilità in campo ambientale e la differenza nei contenuti di litio di un'acqua superficiale o un'acqua termale profonda (Bronzi et al, 1973).

All'interno dell'area di studio, alti valori di Litio (circa 600

$\mu\text{g/L}$) sono stati misurati nei pozzi e nelle sorgenti termali (S014, S017 e S007); valori più bassi (circa 150 $\mu\text{g/L}$) sono stati misurati nei pozzi P006 e P025 che già presentano altre anomalie di elementi collegati al termalismo (Es: Solfati). Il valore più alto, pari a 2166 $\mu\text{g/L}$, è stato misurato nel punto P002.

Nell'area di studio alti valori di Litio possono essere associati ad una circolazione delle acque particolarmente profonda, infatti il Litio raggiunge concentrazioni elevate all'interno del residuo argilloso del Calcere Cavernoso, a causa dell'ambiente evaporitico di formazione, in cui i minerali argillosi che si depositavano erano in grado di assorbire importanti quantità di elementi chimici arricchiti nelle acque salmastre e saline.

Da notare è che le sorgenti termali misurate fuori dall'area di studio principale, ovvero Pitigliano (S022) e Bagni San Filippo (S021) mostrano tenori decisamente inferiori di questo elemento, rispettivamente <10 $\mu\text{g/L}$ e 141 $\mu\text{g/L}$.

Il Boro è un importante componente dell'acqua di mare, venendo spesso incorporato nei sedimenti marini; per questo le rocce d'origine evaporitica, specialmente i sedimenti argillosi, sono spesso arricchite in Boro (Salminen et al., 2005). Le Anidridi di Burano da cui proviene il Calcere Cavernoso, rappresentano appieno il tipo di rocce formate nelle condizioni precedentemente descritte.

Elevate concentrazioni di Boro sono state riscontrate in tutte le acque termali della zona di studio (valori maggiori dei 18 mg/L nei punti S007, S014 e S017) e nelle acque localizzate sopra la dorsale carbonatica (concentrazioni comprese tra 2 e 25 mg/L nei punti P002, P006 e P025), ad indicare come in tali acque possano essere in comunicazione con la falda termale.

Negli altri punti dell'area di studio lontano dalla dorsale carbonatica (P001, P023, P024, S002, S006 e S013) sono stati riscontrati valori inferiori ad 1 mg/L, valori paragonabili a quelli riscontrati anche nei punti fuori dall'area di studio (S019, S020, S023 e S024). Anche le sorgenti termali di Pitigliano (S022) e Bagni San Filippo (S021) presentano valori decisamente minori di quelli individuati nelle sorgenti termali presenti nell'area di Saturnia; il valore di Pitigliano è 94 $\mu\text{g/L}$, mentre quello di Bagni San Filippo è 338 $\mu\text{g/L}$.

Nelle acque termali della zona di studio, sono stati rilevati alti valori di Stronzio (11-14 mg/L), mentre concentrazioni all'incirca dimezzate (circa 6 mg/L) sono state riscontrate negli altri punti collocati sopra la dorsale carbonatica. La quasi totalità dei rimanenti punti campionati, non si scostano dalla media mondiale, valori tra 0,11 e 0,50 mg/L (Salminen et

al., 2005; Ivanov, 1996), riportando valori intorno a 0,2 mg/L. Fanno eccezione i punti termali di Pitigliano (S022) e Bagni San Filippo (S021) che presentano concentrazioni simili a quelle dei punti misurati lungo la dorsale carbonatica, ed il punto S024 campionato tra le acque di scarico di una galleria mineraria situata sul Monte Morello (nei pressi del Monte Amiata).

Queste caratteristiche sono confermate anche osservando la distribuzione spaziale delle concentrazioni degli elementi traccianti (Boro e Stronzio) rispetto alla profondità dal piano campagna del Calcare Cavernoso (Fig. 2). Le profondità del Calcare Cavernoso sono state ottenute dalla ricostruzione 3D della struttura geologica caratterizzante l'area di studio (dati non pubblicati).

Il Selenio è associato generalmente alle emissioni vulcaniche (Oppenheimer, 2003). La concentrazione del Selenio nelle acque naturali è considerata essere generalmente inferiore ad 1 µg/L, con una media che si attesta sui 0,3 µg/L (Salminen et al., 2005; Ivanov, 1996).

I contenuti di 8 µg/L rinvenuto nella Sorgente di Saturnia e di 6 µg/L rinvenuto nel Pozzo di Saturnia (P021), mostrano una maggiore abbondanza di questo elemento rispetto alla media naturale; valori così arricchiti sono stati riscontrati da numerosi autori in acque termali collegate a complessi magmatici, come ad esempio l'isola di Ischia (Daniele, 2004) e il Vesuvio (Aiuppa et al, 2005). Dato che questo arricchimento è mostrato dipendere da uno scambio di fluidi termali, e non da uno scorrimento dell'acquifero in particolari tipi di rocce (Floor e Romàn-Ross, 2012), possiamo dire con un certo grado d'incertezza, amplificato dalla presenza da due soli dati a disposizione, che le acque termali di Saturnia, mostrano

un'influenza da parte di fluidi legati al vulcanismo.

I risultati della Tab. 5 sono stati in parte sintetizzati tramite un diagramma di Piper (Fig. 3).

Dall'osservazione di tale diagramma, è possibile notare come le acque si distribuiscano principalmente in due facies distinte: solfato-calcica e bicarbonato-calcica.

Alla prima appartengono sia tutte le acque di pozzi e sorgenti di tipo termale (S007, S014, S017, S021, S022, P021, Pianetti, Mariottini e Clodia) che le acque che hanno evidenziato durante il campionamento, o a seguito dell'analisi dei parametri chimico-fisici, caratteristiche simili ad acque termali (S024, P001, P006 e P025). Interessante è notare che sebbene tutte le acque di natura termale risultino avere un preciso catione dominante, ovvero il calcio, per quanto riguarda l'anione dominante, ci sono delle leggere differenze, nonostante tutte ricadano nell'area di dominazione dei Solfati; infatti le acque termali dell'area di studio si raggruppano intorno all' 70-80 % (in meq/L) di SO_4^{2-} (così come i valori di acque superficiali), mentre Bagni San Filippo (S021) e Pitigliano (S022) si discostano da questo intervallo mostrando valori, per i solfati, del 55 % (vicino al limite di dominanza dei carbonati) e del 85 % rispettivamente. Un'ulteriore eccezione è data dal pozzo P025, che non mostra predominanze ioniche.

Alla seconda categoria (bicarbonato-calcica) appartiene quasi tutto il resto delle acque campionate, ovvero: S002, S006, S013, S019, S020, S023, P023 e P024. Per quanto riguarda gli ioni dominanti, ad esclusione del punto P024 che non ha un catione dominante, tutti i punti presentano caratteristiche uniformi indicando il calcio ed i carbonati HCO_3^- e CO_3^{2-} come ioni principali.

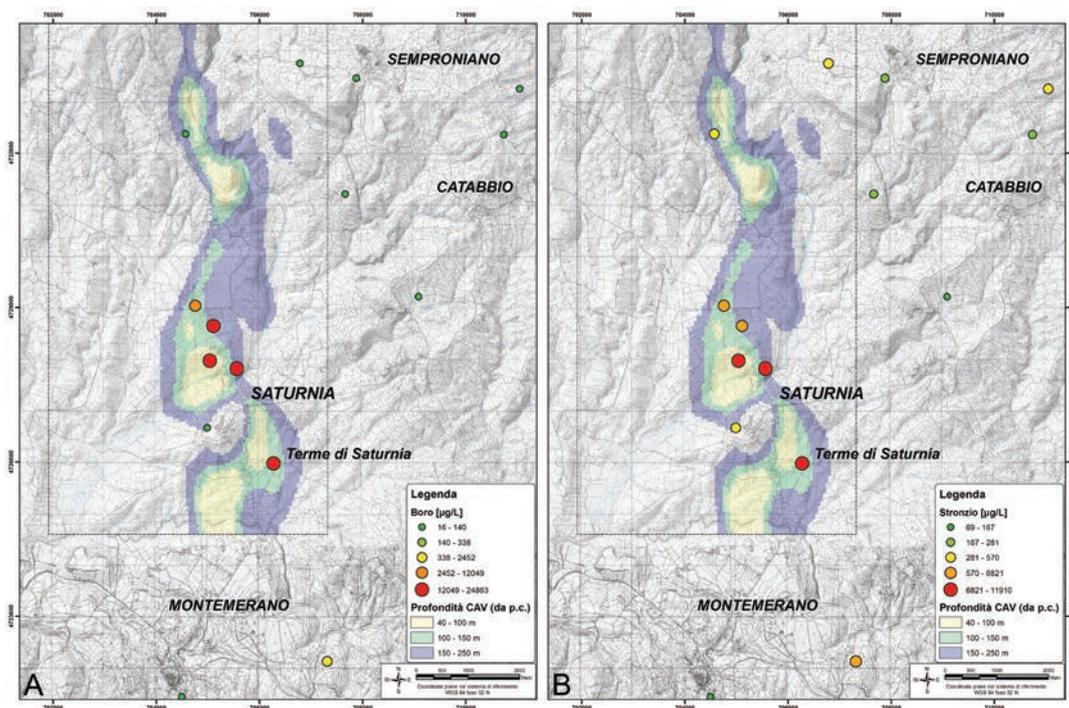


Fig. 2 - Andamento dei valori di Boro (A) e Stronzio (B) in relazione alla stima della profondità rispetto al piano campagna del tetto della formazione geologica del Calcare Cavernoso.

Fig. 2 - Boron (A) and Strontium (B) values relating to the estimation of the depth from the surface of the top of "Calcare Cavernoso" limestone geological formation.

Tab. 4 - Risultati delle misure speditive dei parametri chimico-fisici: portata mediata (Q med.), temperatura dell'acqua (T), conducibilità specifica (SpC), Ossigeno disciolto (DO), salinità, potenziale di ossidoriduzione (ORP), profondità di perforazione e soggiacenza da p.c..

Tab. 4 - Field measurements of chemical and physical properties: medium discharge (Q med.), water temperature (T), specific electrical conductance (SpC), dissolved-oxygen (DO) concentration, salinity, oxidation-reduction potential (ORP), well depth and groundwater level from the surface.

| Id | Data | Q med [L/ sec] | T [°C] | SpC [μS/cm] | DO [mg/L] | Salinità [PSS] | DO [%] | ORP [mV] | Fondo Pozzo [m] | Soggia- cenza [m] |
|------|------------|-------------------|--------|----------------|-----------|-------------------|--------|----------|--------------------|----------------------|
| S001 | 9/1/2010 | 0,25 | 18,63 | 1111 | 1,51 | 0,55 | 16,3 | 292 | / | / |
| | 10/14/2010 | | 16,41 | 1111 | 1,82 | 0,55 | 18,8 | 17 | / | / |
| | 1/12/2011 | | 12,93 | 958 | 1,48 | 0,47 | 15,1 | 84 | / | / |
| | 1/26/2011 | | 11,98 | 961 | 1,57 | 0,47 | 13,6 | 272 | / | / |
| | 4/7/2011 | | 13,92 | 958 | 1,44 | 0,47 | 15,3 | 124 | / | / |
| S002 | 9/1/2010 | 0,03 | 16,2 | 605 | 1,53 | 0,29 | 15,7 | 212 | / | / |
| | 12/1/2010 | | 11,66 | 507 | 1,39 | 0,24 | 13,1 | 260 | / | / |
| | 1/12/2011 | | 9,92 | 597 | 1,59 | 0,29 | 14,4 | 211 | / | / |
| | 1/26/2011 | | 8,6 | 593 | 2,07 | 0,28 | 17,4 | 216 | / | / |
| | 4/7/2011 | | 12,28 | 606 | 1,43 | 0,29 | 13,3 | 204 | / | / |
| S003 | 9/1/2010 | 0,65 | 14,87 | 559 | 1,57 | 0,27 | 15,8 | 192 | / | / |
| | 12/1/2010 | | 12,57 | 446 | 1,27 | 0,21 | 12,2 | 256 | / | / |
| | 1/12/2011 | | 12,38 | 569 | 1,48 | 0,27 | 14,3 | 215 | / | / |
| | 1/26/2011 | | 12,13 | 564 | 1,88 | 0,27 | 17,1 | 204 | / | / |
| | 4/7/2011 | | 13,06 | 594 | 1,41 | 0,28 | 13,3 | 218 | / | / |
| S004 | 9/1/2010 | 0,93 | 14,9 | 645 | 1,58 | 0,31 | 15,7 | 185 | / | / |
| | 12/1/2010 | | 13,72 | 534 | 1,35 | 0,26 | 13,4 | 266 | / | / |
| | 1/12/2011 | | 14,05 | 639 | 1,45 | 0,31 | 14,5 | 224 | / | / |
| | 1/26/2011 | | 13,9 | 639 | 1,75 | 0,31 | 16,6 | 238 | / | / |
| | 4/7/2011 | | 14,1 | 666 | 1,46 | 0,32 | 14,3 | 210 | / | / |
| S005 | 9/1/2010 | 3,65 | 17,9 | 740 | 1,4 | 0,36 | 15,1 | 213 | / | / |
| | 12/1/2010 | | 14,9 | 571 | 1,25 | 0,27 | 12,6 | 304 | / | / |
| | 1/12/2011 | | 16,86 | 766 | 1,24 | 0,37 | 12,7 | 324 | / | / |
| | 1/26/2011 | | 16,8 | 796 | 1,9 | 0,39 | 19,4 | -4 | / | / |
| | 4/7/2011 | | 16,9 | 763 | 1,43 | 0,37 | 15,1 | 192 | / | / |
| S006 | 9/1/2010 | 0,69 | 15,57 | 840 | 1,63 | 0,41 | 16,4 | 182 | / | / |
| | 12/1/2010 | | 14,07 | 588 | 1,17 | 0,28 | 11,6 | 270 | / | / |
| | 1/12/2011 | | 13,65 | 769 | 1,28 | 0,37 | 12,2 | 289 | / | / |
| | 1/26/2011 | | 13,34 | 771 | 1,7 | 0,37 | 15,8 | 195 | / | / |
| | 4/7/2011 | | 14,1 | 736 | 1,41 | 0,36 | 15,2 | 149 | / | / |
| S007 | 9/2/2010 | 5,00 | 36,08 | 3160 | 1 | 1,66 | 14,2 | -275 | / | / |
| | 10/12/2010 | | 36,14 | 3170 | 0,79 | 1,66 | 12 | -267 | / | / |
| | 1/12/2011 | | 34,57 | 3120 | 1,01 | 1,64 | 14,6 | -281 | / | / |
| | 1/26/2011 | | 34,92 | 3120 | 1,31 | 1,63 | 18,2 | -297 | / | / |
| S008 | 9/7/2010 | 0,01 | 18,16 | 1440 | 1,5 | 0,72 | 16,4 | 131 | / | / |
| S009 | 9/8/2010 | / | 17,1 | 1010 | 1,64 | 0,5 | 17,5 | 210 | / | / |
| S010 | 9/1/2010 | 0,01 | 17,13 | 997 | 1,55 | 0,49 | 15,9 | 205 | / | / |
| S012 | 10/12/2010 | / | 35,3 | 3150 | 0,93 | 1,65 | 13,6 | -35 | / | / |
| S013 | 10/13/2010 | 0,16 | 19,5 | 930 | 1,32 | 0,46 | 14,5 | 76 | / | / |
| | 12/1/2010 | | 18,7 | 910 | 1,03 | 0,44 | 11,3 | 88 | / | / |
| | 1/12/2011 | | 18,71 | 910 | 1,31 | 0,44 | 14 | -14 | / | / |
| | 1/26/2011 | | 18,43 | 910 | 1,43 | 0,45 | 14,5 | 232 | / | / |
| | 4/7/2011 | | 19,69 | 910 | 1,2 | 0,44 | 13,2 | 129 | / | / |
| S014 | 10/14/2010 | 0,23 | 34,5 | 3170 | 1,37 | 1,66 | 19,6 | -246 | / | / |
| | 1/26/2011 | | 33,32 | 3070 | 1,4 | 1,61 | 19,4 | -256 | / | / |

SEGUE Tab. 4 - Risultati delle misure speditive dei parametri chimico-fisici: portata mediata (Q med.), temperatura dell'acqua (T), conducibilità specifica (SpC), Ossigeno disciolto (DO), salinità, potenziale di ossidoriduzione (ORP), profondità di perforazione e soggiacenza da p.c..

FOLLOWING Tab. 4 - Field measurements of chemical and physical properties: medium discharge (Q med.), water temperature (T), specific electrical conductance (SpC), dissolved-oxygen (DO) concentration, salinity, oxidation-reduction potential (ORP), well depth and groundwater level from the surface.

| Id | Data | Q med [L/ sec] | T [°C] | SpC [µS/cm] | DO [mg/L] | Salinità [PSS] | DO [%] | ORP [mV] | Fondo Pozzo [m] | Soggiacenza [m] |
|------|------------|----------------|--------|-------------|-----------|----------------|--------|----------|-----------------|-----------------|
| S015 | 10/14/2010 | 0,31 | 15,97 | 460 | 1,64 | 0,22 | 16,8 | 5 | / | / |
| | 1/12/2011 | | 13,26 | 480 | 1,7 | 0,23 | 16 | -30 | / | / |
| | 1/26/2011 | | 12,87 | 470 | 2,11 | 0,22 | 19,5 | -70 | / | / |
| | 4/7/2011 | | 13,64 | 530 | 1,48 | 0,25 | 14 | 130 | / | / |
| S016 | 10/14/2010 | / | 15,5 | 1650 | 2,04 | 0,83 | 20,6 | -42 | / | / |
| S017 | 3/10/2012 | ~600 | 34,05 | 3110 | 2,27 | 1,63 | 33 | -212 | / | / |
| S018 | 1/12/2011 | 0,24 | 12,03 | 550 | 1,44 | 0,26 | 13,9 | 222 | / | / |
| | 1/26/2011 | | 11,84 | 540 | 1,83 | 0,26 | 16,6 | 250 | / | / |
| | 4/7/2011 | | 12,53 | 550 | 1,31 | 0,27 | 12,2 | 255 | / | / |
| P002 | 02/09/10 | / | 19,2 | 4530 | 1,45 | 2,4 | 16,8 | -52 | 50 | 3,42 |
| P003 | 02/09/10 | / | 18 | 602 | 1,84 | 0,29 | 19,5 | 18 | ~35 | / |
| P004 | 02/09/10 | / | 20,68 | 601 | 1,5 | 0,29 | 16,4 | 63 | ~35 | / |
| P006 | 02/09/10 | / | 23,6 | 2150 | 1,24 | 1,09 | 15,4 | 0 | 40,5 | ~15 |
| | 12/01/11 | | 24,9 | 2100 | 0,92 | 1,08 | 10,5 | 118 | / | / |
| P008 | 07/09/10 | / | 16,16 | 661 | 1,45 | 0,32 | 14,9 | 151 | 15 | 5,3 |
| P010 | 07/09/10 | / | 21,5 | 2460 | 1230 | 1,26 | 14,6 | 7 | 140 | / |
| P012 | 08/09/10 | / | 18 | 1298 | 1,44 | 0,64 | 16,5 | 170 | 22 | 2,85 |
| P014 | 06/10/10 | / | 19,35 | 722 | 0,85 | 0,35 | 9,8 | 128 | ~20 | 6,85 |
| P015 | 07/10/10 | / | 19,88 | 606 | 0,97 | 0,29 | 10,7 | 250 | 120 | ~100 |
| | 07/04/11 | | 18 | 602 | 1,32 | 0,29 | 14 | 129 | / | / |
| P017 | 12/10/10 | / | 16,96 | 2650 | 1,42 | 1,36 | 17,3 | -143 | / | 3,86 |
| | 11/11/10 | | 16,5 | 1720 | 1,28 | 0,86 | 13,1 | -143 | / | 3,9 |
| | 12/01/11 | | 15,3 | 554 | 1,53 | 0,27 | 14,6 | -73 | / | / |
| P018 | 12/10/10 | / | 16,9 | 574 | 1,55 | 0,28 | 16,7 | 1 | / | 13,05 |
| | 12/01/11 | | 16,35 | 558 | 1,1 | 0,27 | 11,6 | -16 | / | / |
| P019 | 10/11/10 | / | 15,83 | 750 | 1,43 | 0,36 | 14,2 | 39 | / | 0,84 |
| P020 | 01/12/10 | / | 12,99 | 1118 | 1,35 | 0,55 | 13,1 | 34 | 120 | / |
| | 07/04/11 | | 16,38 | 649 | 1,32 | 0,31 | 16,5 | 107 | / | / |
| P021 | 10/03/12 | 34 | 33,51 | 3090 | 2,06 | 1,66 | 30,5 | -192 | 193 | 1 (sopra p.c.) |

Fra tutti fa eccezione il solo pozzo P002, il cui chimismo non rientra in alcuna delle due facies sopra citate, ma nella facies bicarbonato alcalina. Tale caratteristica è probabilmente legata al mescolamento di acque superficiali, arricchite di Sodio e Potassio (come suoi cationi dominanti) durante lo scorrimento su conglomerati a matrice argillosa e di natura marina, con acque profonde veicolate dalla Formazione delle Anidriti di Burano.

Risultati delle analisi isotopiche

$\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$

Di seguito (Tab. 7 e Fig. 4) vengono mostrati i risultati delle analisi isotopiche sui campioni prelevati nei due differenti periodi. In tali tabelle sono presentati i risultati dell'analisi delle abbondanze di ^{18}O e ^2H e la loro deviazione per mille rispetto alla composizione isotopica media teorica delle acque oceaniche (SMOW: Standard Mean Ocean Water) (Craig, 1961).

Per osservare meglio il fenomeno della variazione stagionale delle abbondanze di ^{18}O e ^2H si è realizzato un grafico a dispersione (Fig. 5) riguardante solo i risultati ottenuti nei punti d'indagine prelevati in tutti e tre i periodi di campionamento.

È possibile notare, in tutti i campioni, un aumento nelle abbondanze di ^2H e, nella maggior parte di essi, un aumento delle abbondanze di ^{18}O nel periodo più caldo, da Dicembre 2010 a maggio 2011. Tale andamento sembra essere legato al mescolamento delle acque sotterranee oggetto di studio con le precipitazioni, queste ultime infatti registrano una correlazione positiva fra temperatura e composizione isotopica infatti stadi successivi di raffreddamento e di condensazione del vapore atmosferico, con rimozione almeno parziale dal sistema della fase condensata prodotta in ogni stadio, danno origine a precipitazioni sempre più impoverite in isotopi pesanti (Gonfiantini, 1982). Da quest'ultima dipendenza (temperatura-composizione isotopica) derivano gli effetti sulla composizione

Tab. 5 - Risultati delle analisi chimiche sui campioni di acqua di pozzo e sorgente.

Tab. 5 - Chemical analysis results of well and spring water samples.

| Id | Periodo | Sodio (mg/L) | Calcio (mg/L) | Magnesio (mg/L) | Potassio (mg/L) | Cloruri (mg/L) | Solfati (mg/L) | Nitrati (mg/L) | Alcalinità totale (mg/L di HCO ³⁻) | Litio (µg/L) | Stronzio (µg/L) | Boro (µg/L) | Fluoruri (µg/L) |
|------|---------|--------------|---------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--|--------------|-----------------|-------------|-----------------|
| P001 | nov.10 | 17 | 163 | 51 | 3 | 18 | 557 | <0.5 | 341 | 49 | 488 | 61 | 1214 |
| P002 | | 638 | 74 | 39 | 25 | 369 | 454 | 21 | 2040 | 2166 | 6445 | 24863 | 286 |
| P006 | | 39 | 280 | 59 | 5 | 51 | 899 | 29 | 557 | 334 | 6538 | 12049 | 1103 |
| S014 | | 52 | 581 | 89 | 8 | 78 | 1688 | <0.5 | 614 | 609 | 11910 | 22365 | 2011 |
| S017 | | 45 | 593 | 92 | 6 | 67 | 1541 | <0.5 | 662 | 503 | 10879 | 18334 | 1879 |
| P023 | mag.11 | 12 | 122 | 11 | 2 | 24 | 84 | 6 | 341 | <10 | 217 | 26 | 282 |
| P024 | | 61 | 74 | 64 | 4 | 60 | 77 | <0.5 | 744 | <10 | 144 | 44 | 535 |
| P025 | | 236 | 158 | 150 | 24 | 398 | 598 | 1 | 710 | 159 | 3440 | 2452 | 667 |
| S006 | | 11 | 142 | 6 | <0.5 | 17 | 88 | 2 | 384 | <10 | 257 | 114 | <100 |
| S019 | | 8 | 65 | 7 | 2 | 8 | 16 | 0,7 | 235 | <10 | 281 | 97 | <100 |
| S020 | | 5 | 55 | 2 | 2 | 6 | <5 | 3 | 182 | <10 | 76 | 63 | <100 |
| S021 | | 28 | 593 | 188 | 10 | 18 | 1131 | <0.5 | 1224 | 141 | 6821 | 338 | 2746 |
| S022 | | 7 | 510 | 126 | 3 | 9 | 1578 | <0.5 | 374 | <10 | 6035 | 95 | 2550 |
| S023 | | 10 | 29 | 4 | 6 | 19 | 5 | 9 | 82 | <10 | 69 | 36 | <100 |
| S024 | | 15 | 539 | 105 | 3 | 15 | 1205 | <0.5 | 998 | <10 | 3562 | 16 | 1612 |
| S002 | ott.11 | 9 | 107 | <5 | 0,6 | 17 | 34 | 25 | 235 | <10 | 507 | <100 | 0,5 |
| S013 | | 31 | 103 | 44 | 1 | 50 | 51 | <0.5 | 374 | <10 | <10 | <100 | <0.1 |
| P021 | mar.12 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | 14000 | / | / |

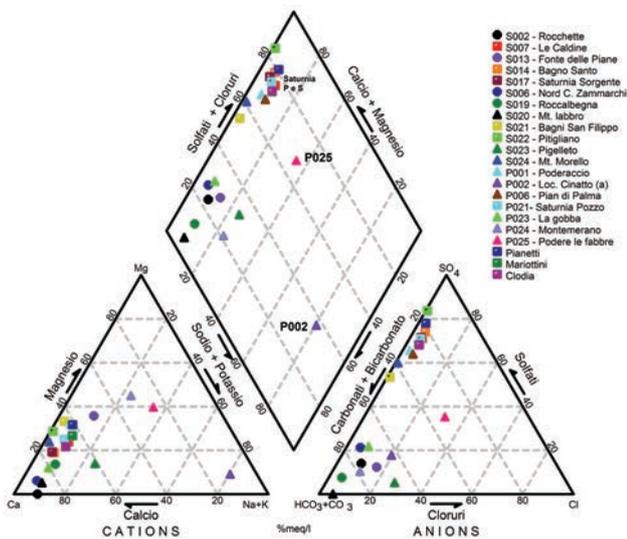


Fig. 3 - Diagramma di PIPER realizzato con i risultati delle analisi chimiche sulle acque dei pozzi (quadrati) e sorgenti (triangoli) presenti nell'area di studio; i valori dei pozzi Clodia, Pianetti e Mariottini sono ricavati da Chetoni et al, 2009 -

Fig. 3 - Piper diagram of the chemical analysis of water samples from wells (squares) and springs (triangles) present in the study area; the value for Clodia's, Pianetti's and Mariottini's wells, are obtained from Chetoni et al, 2009.

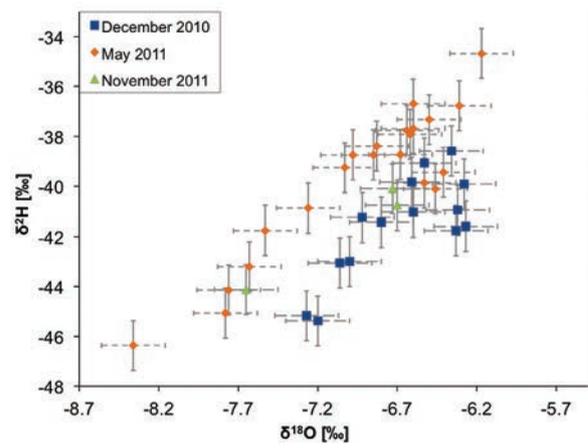


Fig. 4 - Confronto tra i risultati delle analisi isotopiche di δ¹⁸O e δ²H, con le relative incertezze (δ¹⁸O ± 0.2, δ²H ± 0.1).

Fig. 4 - Isotope analysis and the associated uncertainties (δ¹⁸O ± 0.2, δ²H ± 0.1).

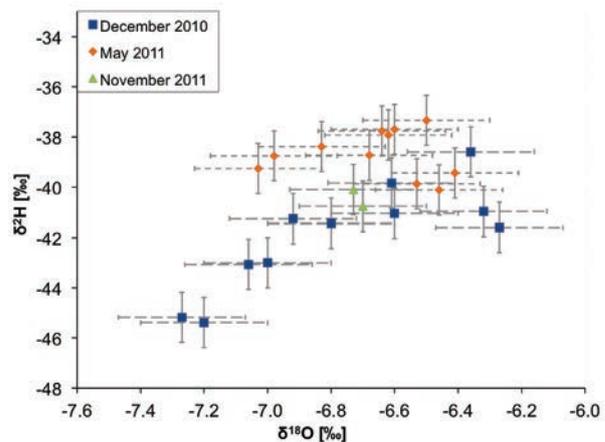


Fig. 5 (a destra) - Dettaglio del fenomeno della variazione stagionale delle abbondanze di ¹⁸O e ²H, risultati ottenuti sulle acque prelevate negli stessi punti d'indagine in tutti i periodi di campionamento, con le relative incertezze (δ¹⁸O ± 0.2, δ²H ± 0.1).

Fig. 5 (on right) - Seasonal variations in the ¹⁸O and ²H abundance resulting from the analysis of water samples along with the respective uncertainties (δ¹⁸O ± 0.2, δ²H ± 0.1) collected for the same investigation locations in all of the sampling periods.

Tab. 6 - Risultati delle analisi chimiche su altri composti e metalli sui campioni di acqua di pozzo e sorgente.

Tab. 6 - Chemical analysis results of other compounds and metals of well and spring water samples.

| Id | Periodo | Silice solubile [mg/L] | Anidride carbonica libera [mg/L] | Antimonio [$\mu\text{g/L}$] | Arsenico [$\mu\text{g/L}$] | Grado sulfidimetrico [mg/L di H ₂ S] | Ferro [$\mu\text{g/L}$] | Manganese [$\mu\text{g/L}$] | Mercurio [$\mu\text{g/L}$] | Piombo [$\mu\text{g/L}$] | Selenio [$\mu\text{g/L}$] |
|------|---------|------------------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|---|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| P001 | nov.10 | 7,1 | <0.02 | <1 | <1 | <0.02 | 29 | 170 | <0.5 | <1 | / |
| P002 | | 10,6 | 436 | <1 | <1 | <0.02 | 4,8 | 101 | <0.5 | <1 | / |
| P006 | | 11,7 | 101 | <1 | <1 | <0.02 | <1 | 37 | <0.5 | <1 | / |
| S014 | | 16,7 | 63 | <1 | <1 | <0.02 | 8,3 | 28 | <0.5 | <1 | / |
| S017 | | 12,4 | 327 | <1 | 1,8 | 21,03 | 1,7 | 23 | <0.5 | <1 | / |
| S002 | ott.11 | 6,14 | 0,59 | / | / | / | / | / | / | / | / |
| S013 | | 11,4 | 1,45 | / | / | / | / | / | / | / | / |
| P021 | mar.12 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | 6 |
| S017 | | / | / | / | / | / | / | / | / | / | 8 |

Tab. 7 - Risultati delle misure delle abbondanze di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, espresse secondo lo standard V-SMOW. (Incertezze di misura: $\delta^{18}\text{O} \pm 0.2$, $\delta^2\text{H} \pm 0.1$).Tab. 7 - $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ abundances in well and spring-water samples collected, expressed according to V-SMOW standard (measurements uncertainties: $\delta^{18}\text{O} \pm 0.2$, $\delta^2\text{H} \pm 0.1$).

| Id | Dicembre 2010 | | Maggio 2011 | | Novembre 2011 | |
|------|---------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|
| | $\delta^{18}\text{O}$ [‰] | $\delta^2\text{H}$ [‰] | $\delta^{18}\text{O}$ [‰] | $\delta^2\text{H}$ [‰] | $\delta^{18}\text{O}$ [‰] | $\delta^2\text{H}$ [‰] |
| P001 | -6,53 | -39,07 | / | / | / | / |
| P002 | / | / | -6,31 | -36,77 | / | / |
| P006 | -6,28 | -39,91 | / | / | / | / |
| P020 | -6,6 | -41,04 | -6,64 | -37,76 | / | / |
| P021 | -6,32 | -40,96 | -6,41 | -39,44 | -6,73 | -40,1 |
| P023 | / | / | -6,85 | -38,75 | / | / |
| P024 | / | / | -6,6 | -36,7 | / | / |
| P025 | / | / | -6,17 | -34,68 | / | / |
| S002 | -7 | -43 | -6,68 | -38,73 | / | / |
| S003 | -7,27 | -45,17 | -6,6 | -37,69 | / | / |
| S004 | -7,06 | -43,06 | -6,5 | -37,33 | / | / |
| S005 | -7,2 | -45,38 | -6,83 | -38,39 | / | / |
| S006 | -6,92 | -41,25 | -6,98 | -38,75 | / | / |
| S007 | -6,27 | -41,6 | -6,46 | -40,11 | / | / |
| S013 | -6,61 | -39,83 | -6,62 | -37,92 | / | / |
| S014 | -6,33 | -41,77 | / | / | / | / |
| S017 | -6,36 | -38,59 | -6,53 | -39,87 | -6,7 | -40,76 |
| S018 | -6,8 | -41,44 | -7,03 | -39,26 | / | / |
| S019 | / | / | -7,26 | -40,87 | / | / |
| S020 | / | / | -7,76 | -44,14 | / | / |
| S021 | / | / | -8,36 | -46,37 | / | / |
| S022 | / | / | -7,53 | -41,76 | / | / |
| S023 | / | / | -7,78 | -45,07 | / | / |
| S024 | / | / | -7,63 | -43,21 | / | / |
| S027 | / | / | / | / | -7,65 | -44,12 |

ne isotopica delle precipitazioni, in particolare le variazioni stagionali: le piogge estive hanno un contenuto in isotopi pesanti più elevato delle piogge invernali (Gonfiantini, 1982)

Riportando in un grafico a dispersione (Fig. 6) i valori medi dei risultati delle analisi isotopiche relative a tutti i punti di campionamento (Longinelli e Selmo, 2003) e quelli relativi ai punti di campionamento non ricadenti tra essi (campionati solo in uno dei due periodi, dicembre 2010 o maggio 2011) è possibile osservare similitudini delle abbondanze di ^{18}O e ^2H relative a punti di campionamento ricadenti nell'area di studio ristretta (area tratteggiata del grafico), tali abbondanze

sono comprese tra circa -7 e circa -6. Si noti come il punto S014 (Bagno Santo) si discosti dalla retta di regressione rappresentante le acque superficiali; ciò è quasi certamente dovuto a fenomeni di evaporazione non quantificabili e non attenuabili, in quanto tale sorgente scaturisce attraverso un piccolo condotto carsico presente all'interno di un ammasso fratturato (per questo la sorgente S014 risulta essere campionata una sola volta).

Dal confronto della retta di regressione ottenuta dai dati relativi ad acque dei soli pozzi e sorgenti con chimismo diverso da quello termale, con la retta dell'Italia centrale di Longinelli

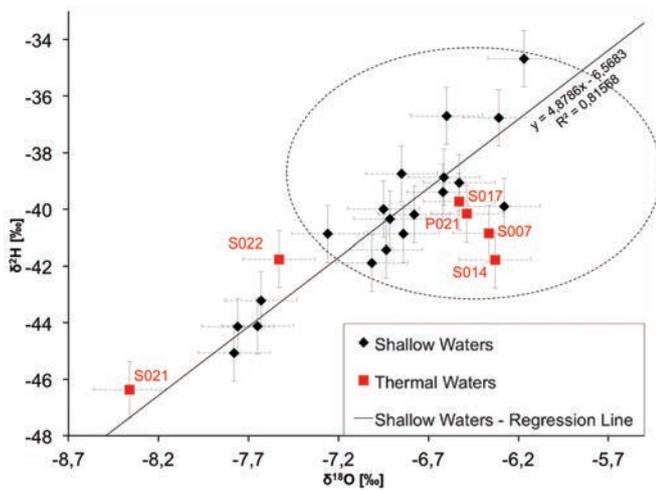


Fig. 6 - Rappresentazione delle medie con le relative incertezze dei risultati ottenuti sulle acque prelevate negli stessi punti d'indagine in tutti e tre i periodi di campionamento e di quelli relativi ai punti di campionamento non ricadenti tra essi con le relative incertezze ($\delta^{18}\text{O} \pm 0.2$, $\delta^2\text{H} \pm 0.1$).

Fig. 6 - Mean results and respective uncertainties ($\delta^{18}\text{O} \pm 0.2$, $\delta^2\text{H} \pm 0.1$) of the water samples collected at the same investigation locations in all of the sampling periods as well as at other locations.

e Selmo (2003), è possibile notare un'ottima corrispondenza tra le due rette (Fig. 7).

Nell'area di studio si ottengono quindi valori di abbondanza di $\delta^{18}\text{O}$ e in $\delta^2\text{H}$ simili a quelli proposti per l'Italia centrale. I dati ottenuti per questo lavoro di ricerca possono quindi essere impiegati per ricavare alcune considerazioni circa le modalità di alimentazione delle acque campionate nella Sorgente e Pozzo Saturnia in relazione alle abbondanze di $\delta^{18}\text{O}$. In particolare si osserva che, consultando la bibliografia che riporta correlazioni tra concentrazione di $\delta^{18}\text{O}$ e altitudine è possibile definire la quota di infiltrazione delle acque sotterranee (Zuppi et Al., 1994)

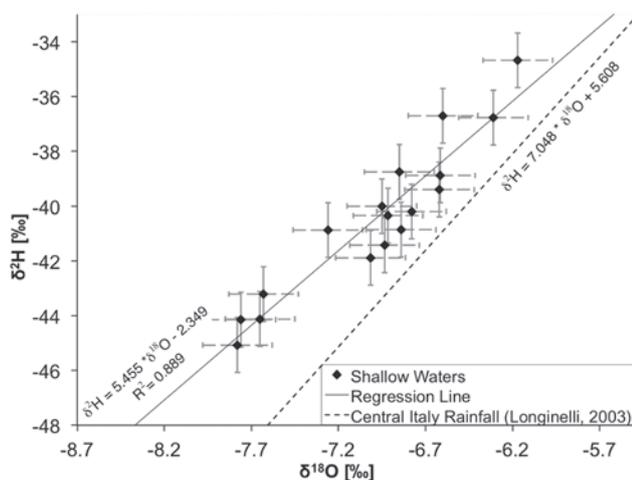


Fig. 7 - Confronto tra i risultati ottenuti nell'area di Saturnia e quelli dell'Italia centrale ricavati da Longinelli & Selmo (2003).

Fig. 7 - Comparison between the results of the Saturnia area and central Italy rainfall reported by Longinelli & Selmo (2003).

In relazione ai valori $\delta^{18}\text{O}$ registrati nella Sorgente e Pozzo Saturnia variabili da -6.71 a -6.34 la quota media a cui si infiltrano le acque captate nei pozzi o di emergenza in sorgenti è con probabilità intorno a 350-440 m, s.l.m.

Intersecando le quote d'infiltrazione con le litologie più permeabili, otteniamo la Fig. 8 nella quale possiamo osservare le probabili aree di ricarica della falda termale individuate. In particolare sono le litologie appartenenti al gruppo 7 (gruppo del carbonatico) ad essere le più permeabili e quindi le principali fonti di ricarica.

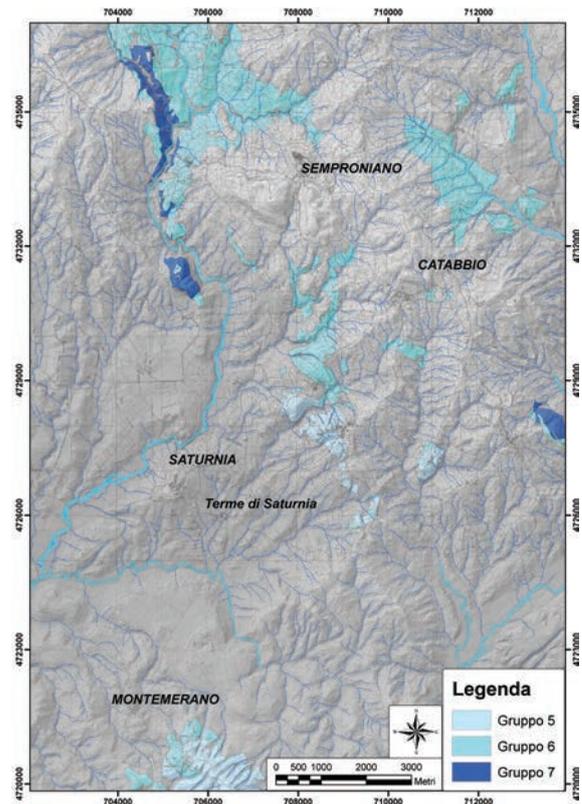


Fig. 8 - Principali aree di ricarica, individuate dall'incrocio tra i risultati dell' ^{18}O con le litologie più permeabili.

Fig. 8 - Main recharge areas obtained by intersecting ^{18}O results and the most permeable lithologies.

^3H - Trizio

Nella Tab. 8 sono riportati i risultati delle analisi delle abbondanze di ^3H , con la loro incertezza, espresse mediante unità trizio [TU]. Dall'osservazione dei valori di abbondanza di ^3H si evidenzia, in tutti i punti in cui i campionamenti sono stati effettuati sia nel periodo dicembre 2010 che maggio 2011, un aumento, dei valori dal periodo più freddo a quello più caldo.

Quanto appena affermato trova soluzione nelle abbondanze di trizio delle precipitazioni e dal loro mescolamento con le acque sotterranee; più in particolare in primavera tali abbondanze nell'emisfero nord aumentano considerevolmente, raggiungendo il massimo in giugno, la spiegazione sta nella così detta: "Spring Leak" cioè nel passaggio di Trizio, dalla Stratosfera alla Troposfera dove il suo tempo di residenza, nel suddetto

Tab. 8 - Risultati delle abbondanze di ^3H (esprese in Unità Trizio, TU sui campioni di acqua di pozzo e sorgente prelevati).Tab. 8 - ^3H abundances (expressed in tritium units, TU) in well and spring-water samples collected.

| Id | Dicembre 2010 | | Maggio 2011 | | Novembre 2011 | |
|------|---------------|------------|-------------|------------|---------------|------------|
| | Trizio [TU] | Incertezza | Trizio [TU] | Incertezza | Trizio [TU] | Incertezza |
| P001 | 3,5 | ± 0.8 | / | / | / | / |
| P002 | / | / | 0,8 | ± 0.5 | / | / |
| P006 | 2,4 | ± 0.7 | / | / | / | / |
| P020 | < 0.6 | nd | 0,9 | ± 0.4 | / | / |
| P021 | 0,9 | ± 0.8 | 1,15 | ± 0.5 | / | / |
| P023 | / | / | 2,6 | ± 0.5 | / | / |
| P024 | / | / | 1,6 | ± 0.4 | / | / |
| P025 | / | / | 0,6 | ± 0.4 | / | / |
| S002 | 3,3 | ± 0.8 | 3,6 | ± 0.77 | / | / |
| S005 | 3,3 | ± 0.8 | 3,8 | ± 0.67 | / | / |
| S006 | / | / | 3,8 | ± 0.7 | / | / |
| S007 | 1,2 | ± 0.9 | 1,3 | ± 0.5 | / | / |
| S014 | 1,4 | ± 0.7 | / | / | / | / |
| S017 | 0,8 | ± 0.8 | 1,5 | ± 0.6 | / | / |
| S018 | 3,1 | ± 0.7 | 3,3 | ± 0.4 | / | / |
| S019 | / | / | 3,9 | ± 0.4 | / | / |
| S020 | / | / | 3,8 | ± 0.5 | / | / |
| S021 | / | / | 0,9 | ± 0.4 | / | / |
| S022 | / | / | 0,6 | ± 0.4 | / | / |
| S023 | / | / | 2,8 | ± 0.5 | / | / |
| S024 | / | / | 1,2 | ± 0.5 | / | / |
| S027 | / | / | / | 0 | 3,1 | ± 0.5 |

periodo, è soltanto di poche settimane (Gonfiantini, 1982).

Dal confronto con dati bibliografici è possibile stabilire qualitativamente l'età delle acque sulla base dell'abbondanza di ^3H applicando la seguente classificazione orientativa rispetto all'origine delle acque nel sottosuolo (Mazor, 1991):

- Tritio < 0.8 UT: ricarica più antica del 1952;
- Tritio 0.8-5 UT: miscelazione di acque moderne e antiche;
- Tritio 5-15 UT: acque di ricarica recente;
- Tritio > 15-20 UT: presenza di fenomeni di contaminazione delle acque.

Considerando quindi il margine di approssimazione delle misure si può ritenere che le acque della Sorgente e Pozzo Saturnia (P021, S017) presentino un tempo di residenza nel sottosuolo elevato. L'acqua della Sorgente "Le Caldine" (S007) e quella delle altre sorgenti termali considerate (Bagni San Filippo, S021 e Pitigliano, S022) registrano tempi di residenza ugualmente alti.

Per quantificare numericamente l'età delle acque è possibile utilizzare le equazioni del decadimento radioattivo.

Si tratta di un metodo relativamente semplice, basato però su due assunzioni importanti (Clarke e Fritz, 1997):

- il valore di trizio misurato sia dovuto solamente al decadimento del trizio infiltratosi originariamente, ovvero, non ci siano né contaminazioni esterne né produzione interna di trizio (trizio geogenico);
- il contenuto in trizio della precipitazione infiltrante è conosciuto.

Queste due assunzioni, sfortunatamente, non sono verificabili nel nostro caso di studio; in quanto il valore della pro-

duzione di ^3H endogeno è non conosciuto; ed inoltre, visto l'elevato contenuto di Litio nelle acque di studio, presumibilmente non è neanche trascurabile. Per quello che riguarda il contenuto di Tritium nelle precipitazioni, non avendo fatto misure a riguardo, misure che anche se effettuate avrebbero avuto un certo margine di insicurezza visto che il contenuto di trizio attuale nelle precipitazioni è minore di quello passato, è stato deciso di utilizzare quello rilevato dalla stazione di Genova nel 1991, ovvero 5,1 UT.

Comunque sia, la datazione attraverso il decadimento del trizio si basa sull'equazione del decadimento nucleare, in questo caso più comunemente riportata come si vede nell'equazione seguente:

$$a_{(t)}^3\text{H} = a_0^3\text{H} \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

Dove:

- $a_0^3\text{H}$ è il contenuto (o attività) iniziale del Trizio [TU];
- $a_{(t)}^3\text{H}$ è il contenuto di Trizio misurato nel campione, al tempo t [TU];
- λ è il termine di decadimento, pari a $\ln 2/\text{emivita}$ [1/sec].

Dato che l'emivita del Tritium, come già detto, è pari a 2,43 anni, possiamo ricavare il tempo t secondo l'Equazione (modificata da Clarke e Fritz, 1997):

$$t = -17,93 \cdot \ln \frac{a_{(t)}^3\text{H}}{a_{(0)}^3\text{H}}$$

Applicando l'ultima equazione vista ai valori di ^3H misurati nella campagna di dicembre 2010 nel Pozzo (P021) e nella Sorgente di Saturnia (S017), otteniamo dei tempi di residenza pari a 31 anni per il Pozzo e 33 anni per le acque della Sorgente.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - \delta^{13}\text{C}$

In Tab. 9 sono riportati i risultati dei valori dei rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, con il relativo intervallo di confidenza, e nell'ultima colonna sono riportati i valori di $\delta^{13}\text{C}$.

Tab. 9 - Risultati dell'abbondanza del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e del valore di $\delta^{13}\text{C}$.

Tab. 9 - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio abundances and $\delta^{13}\text{C}$ values.

| Sample | $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ | Inc. misura | $\delta^{13}\text{C}$ [‰] |
|--------|-----------------------------------|-------------|---------------------------|
| S002 | 0,709 | ± 0.000010 | -13,74 |
| S007 | 0,708 | ± 0.000007 | -0,25 |
| S013 | 0,709 | ± 0.000005 | -10,89 |
| S017 | 0,708 | ± 0.000006 | -1,54 |
| S021 | 0,708 | ± 0.000007 | / |
| P021 | 0,708 | ± 0.000006 | -0,72 |

Nel nostro caso, nella zona termale di Saturnia è presente (seppur non affiorante all'interno dell'area di studio) la formazione del Calcare Cavernoso (Bonciani et al., 2005) che presenta un valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pari a 0.70800 (Cortecci e Lupi, 1994); tale valore può essere confrontato con i valori riscontrati nelle sorgenti termali dell'area di studio S007, S017 e il pozzo P021, marcando la formazione suddetta come principale origine dello stronzio all'interno di tali acque termali.

Al fine di commentare i valori ottenuti di $\delta^{13}\text{C}$ è importante sottolineare che: durante il percorso in falda l'acqua dissolve i minerali presenti ed in caso di dissoluzioni di carbonati, che presentano maggiore abbondanza di ^{13}C , quest'ultimo tende verso valori più positivi (Clarke e Fritz, 1997); dal momento in cui l'acqua precipita e s'infiltra tende ad arricchirsi in ^{13}C , in caso di miscelazione successive legate ad infiltrazioni di acque superficiali (meno ^{13}C rispetto allo standard) si avrà uno spostamento del valore di $\delta^{13}\text{C}$ verso valori più negativi.

Dall'osservazione dei risultati ottenuti nei punti S007, S017 e P021 (rispettivamente Pozzo e Sorgente Saturnia, Sorgente Le Caldine) si può affermare che il contenuto di carbonio in essi è influenzato dai minerali carbonatici e quindi le acque risultano più isolate dalla componente atmosferica; ciò evidenzia che esse scorrono in un acquifero che giace all'interno di rocce carbonati che, nel caso di studio più profondo. I valori registrati nei punti S013 e S002 (rispettivamente Fonte alle Piane e Le Rocchette) mostrano dei valori più negativi rispetto ai precedenti evidenziando così un'abbondanza di ^{12}C rispetto a ^{13}C , ciò può essere attribuito alla miscelazione con acque più superficiali.

 $^3\text{He} / ^4\text{He}$

In Tab. 10 sono riportati i risultati del rapporto isotopico $^3\text{He}/^4\text{He}$ espresso come R/Ra. I valori di R/Ra minori di 1 indicano un arricchimento di ^4He nel campione rispetto all'atmosfera, mentre valori maggiori di uno indicano un arricchimento di ^3He rispetto a quello presente nell'atmosfera.

Per la lettura dei risultati, si tenga a mente che il tenore di He e il rapporto R/Ra in un acquifero sono dovuti a tre

condizioni:

- all' ^4He atmosferico presente nel suolo e dissolto nella tavola d'acqua;
- all' ^4He presente nel corpo dell'acquifero a causa dei decadimenti radioattivi;
- dall' ^3He filtrante nell'acquifero da grandi profondità (Cserepes e Lenkey, 1999).

Come possiamo osservare, il valore di S027 (Bagnore) è praticamente uguale a quello atmosferico, al netto delle incertezze d'analisi e di campionamento, indicando con buona probabilità un percorso molto superficiale delle acque con un riequilibrio del contenuto di He ai valori atmosferici al momento della venuta a giorno della sorgente.

Gli altri valori sono tutti minori di 1, dimostrando così che queste acque si sono arricchite in ^4He durante il loro percorso in falda. In particolare si può notare come il Pozzo Saturnia (P021) mostri i valori minori del rapporto R/Ra.

In tutti i casi misurati, valori così bassi lasciano intuire come non ci siano interscambi con fluidi provenienti dal mantello, che altrimenti darebbero valori di R/Ra ben maggiori di 1 (Lupton, 1983). Da ciò si deduce che l'anomalia termica riguardante l'area di Saturnia, e più in generale la Toscana meridionale, non risente probabilmente dell'influenza del mantello terrestre; così come supposto anche da (Hooker et al., 1985).

Tab. 10 - Risultati del rapporto isotopico $^3\text{He}/^4\text{He}$.

Tab. 10 - $^3\text{He}/^4\text{He}$ isotopic ratio.

| Id | ^4He µcc/Kg | R/Ra |
|------|----------------------|-------|
| S025 | 35 | 0,905 |
| S026 | 62 | 0,778 |
| P021 | 358 | 0,550 |
| S022 | 2 | 0,876 |
| S021 | 25 | 0,842 |
| S027 | 36 | 1,016 |

Conclusioni

Al fine di definire le informazioni necessarie per la descrizione della circolazione idrica sotterranea nell'area di Saturnia, sono state studiate le similitudini in termini di chimismo, tra le acque captate dai pozzi e quelle che emergono in sorgenti, presenti nell'area di studio, ed individuati isotopi e rapporti isotopici utili alla caratterizzazione dell'acquifero ricadente nella stessa area.

Dai risultati delle misure dei parametri chimico-fisici e delle analisi chimiche si sono evidenziate similitudini tra le acque della Sorgente e Pozzo Saturnia (rispettivamente S017 e P021) con quelle dei pozzi: P002, P006, P025, e delle sorgenti S014 e S007.

La disposizione geografica di questi punti segue la direzione NNW-SSE, ricalcando la disposizione dell'alto Carbonatico posto sotto la coltre pliocenica.

Mediante l'analisi isotopica è stato possibile ricavare alcune considerazioni circa le modalità di alimentazione delle acque campionate, la quota di infiltrazione delle acque captate dai

pozzi ed emergenti dalle sorgenti dell'area di studio e l'isolamento della Sorgente di Saturnia. Più in particolare in relazione alle abbondanze isotopiche ed in relazione al carattere chimico delle acque è possibile affermare che:

- con buona approssimazione, le principali aree di ricarica della falda acquifera termale possono essere ristrette alle sole zone di affioramento delle formazioni carbonati che con quote s.l.m. variabili dai 350 ed i 440 m (Sud di Roccalbegna)
- le acque della Sorgente e Pozzo Saturnia (P021, S017) presentano un tempo di residenza nel sottosuolo elevato (circa 30 anni) rientrano secondo la classificazione di Mazor, 1991 tra quelle derivanti dalla miscelazione di acque moderne ed antiche;
- le stesse acque scorrono nell'acquifero profondo che giace all'interno di rocce carbonatiche (Cortecchi e Lupi, 1994)
- risultano isolate dalla componente atmosferica e quindi non sono caratterizzate da infiltrazioni e successivo mescolamento di acque superficiali;
- l'anomalia termica riguardante l'area di Saturnia, probabilmente non risente dell'influenza del mantello terrestre.

In relazione a quanto ricavato dalla totalità delle indagini geochemiche sia chimiche che isotopiche, si può quindi assumere che la circolazione idrica riguardante le acque termali nell'area di studio segua la dorsale carbonatica andando da nord verso sud e che tale circolazione sia favorita da sistemi di frattura a direzione nord-sud che convogliano le acque nel settore centro-meridionale del bacino.

I dati geologici e geochemici raccolti e le successive elaborazioni ed interpretazioni di essi hanno permesso, quindi, di definire che l'acqua, infiltrandosi nelle aree di ricarica sopra menzionate, scorre attraverso i raggruppamenti carbonatici e nelle Anidriti di Burano, al di sotto delle coperture Plioceniche dove entra in pressione per poi, una volta intercettate le fratture nelle stesse formazioni, risalire fino alla superficie. Le acque, quindi, a contatto con le rocce evaporitiche anidre, condizionano e caratterizzano geotermicamente e chimicamente le riserve idriche sotterranee.

Ringraziamenti: Questo lavoro è stato finanziato da Terme di Saturnia Golf and Resort S.p.A. nell'ambito del "Progetto di approfondimento conoscitivo geologico ed idrogeologico dell'area di Saturnia" (CGT-SpinOff S.r.l. prog. 23, prot. 7/2). Gli autori desiderano ringraziare il Prof. Luigi Carmignani, il Prof. Paolo Conti, il Prof. Gianluca Cornamusini, e tutto lo staff del CGT Centro di GeoTecnologie dell'Università degli Studi di Siena per l'aiuto ed i suggerimenti nella stesura di questo lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- Aiuppa A., Federico C., Allard P., Gurrieri S. & Valenza M. (2005). Trace metal modelling of groundwater-gas-rock interactions in a volcanic aquifer: Mount Vesuvius, Southern Italy. *Chemical Geology*, 216 (3-4): 289 – 311.
- Anderson D.L., Foulger G.R. & Anders M. (2012). Helium: Fundamental models. <http://www.mantleplumes.org/HeliumFundamentals.html>. URL <http://www.mantleplumes.org/HeliumFundamentals.html>
- APAT/IRSA-CNR (2003). Metodi analitici per le acque. Manuali e linee guida APAT "Analytical methods for water: Manuals and user guides". 29. Roma, pp. 110.
- Baldi, P., Ferrara, G., Masselli, L. & Pieretti, G. (1973). Hydrogeochemistry of the region between Monte Amiata and Rome, *Geothermics*, 2, 124-141
- Barbieri, M. & Sappa, G. (1997). Metodologie isotopiche nella caratterizzazione delle acque sotterranee: l'esempio dell'applicazione dello Sr-87/Sr-86. "Isotope methods for characterization of groundwater: Sr-87/Sr-86 case study", *IGEA* 8, 11-18.
- Bellani, S., Brogi, A., Lazzarotto, A., Liotta, D. & Ranalli, G. (2004). Heat flow, deep temperatures and extensional structures in the Larderello Geothermal Field (Italy): constraints on geothermal fluid flow, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 132(1), 15 - 29.
- Bonciani, F., Callegari, I., Carmignani, L., Conti, P., & Cornamusini, G. (2005). Neogene post-collisional evolution of the internal Northern Apennines: insights from the upper Fiora and Albegna valleys (Mt. Amiata geothermal area, southern Tuscany). *Boll. Soc. Geol. It. vol. spec. 3*, 103-118.
- Brondi M., Dall'Aglio M. & F. V. (1973). Lithium as a Pathfinder Element in the Large Scale Hydrogeochemical Exploration for Hydrothermal Systems. *Geothermics*, 2: 142-153
- Chetoni R., Latini D. & Montagnani M. (2009). Analisi geologica ed idrogeologica di supporto alla nuova proposta di delimitazione delle aree di salvaguardia: zona di rispetto e zona di protezione ambientale "Geological and hydrogeological analysis for the new proposal for safety areas definition". Technical report, CSG - Centro Studi Geologici. 55
- Clark, I. D. & Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis. pp. 352
- Coon, J. H. (1949). ³He Isotopic Abundance, *Phys. Rev.* 75, 1355-1357.
- Cortecchi, G. & Lupi, L. (1994). Carbon, oxygen and strontium isotope geochemistry of carbonate rocks from the Tuscan Nappe, Italy. *Mineralogia et Petrographica acta* 37, 63-80.
- Craig, H. (1961). Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural water. *Science*, 133, 1833-1834.
- Cserepes, L. & Lenkey, L. (1999). Modelling of helium transport in groundwater along a section in the Pannonian basin. *Journal of Hydrology*, 225, 185-195
- Daniele L. (2004). Distribution of arsenic and other minor trace elements in the groundwater of Ischia Island (southern Italy). *Environmental Geology*, 46: 96-103.
- Decandia, F.A., Lazzarotto, A., & Liotta, D. (1993). La "serie ridotta" nel quadro della evoluzione geologica della Toscana meridionale. "The 'serie ridotta' in the geological evolution of Southern Tuscany" *Mem. Soc. Geol. It.*, 49, 181-191, 5 ff.
- Floor H. & Romàn-Ross G. (2012). Selenium in volcanic environments: A review. *Applied Geochemistry*, 27 (3): 517 – 531.
- Giggenbach, W.F. & Stewart, M.K. (1982). Process controlling isotopic composition of steam and water discharges from steam vents and steam - heated pools in geothermal areas. *Geothermics*, 11 (2), 71-80.

- Gonfiantini, R. (1982). La composizione isotopica delle precipitazioni. "Isotopic composition of rainfall". *Rendiconti Società Italiana di Mineralogia e Petrografia*, 38 (3), 1175-1187. Cosenza.
- Glueckauf, E. (1946). A microanalysis of the helium and neon contents of air. *Proc. Roy. Soc. Ser. London. Ser. A*, 185, 98-119.
- Hooker, P., Bertrami, R., Lombardi, S., O'Nions, R. & Oxburgh, E. (1985). Helium-3 anomalies and crust-mantle interaction in Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49(12), 2505 - 2513.
- Hunziker, J.C. (1998). The cycle of stable isotopes and Tritium in waters. *Proceeding of the Rome Seminar on Environmental Geochemistry*, 120-132. Pacini Editore SpA, Pisa.
- Ivanov V. (1996). *Environmental Geochemistry of Elements*. Ecology, pp. 1-6.
- Longinelli, A. & Selmo, E. (2003). Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology* 270, 75-88.
- Lupton, J. E. (1983). *Terrestrial Inert Gases: Isotope Tracer Studies and Clues to Primordial Components in the Mantle*. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 11(1), 371-414.
- MAC-GEO (2010). *Geochemical and isotopic analysis of thermal and mineral springs of Mt. Amiata area. Mathematical modelling for government control of public Concession (license) for exploitation of Geothermal resources*. Technical Report WP2 Task 2.2 – Data Analysis. Geochemical Group, Earth Sciences Department, University of Florence, Italy. pp. 45.
- Mazor, E. (1991). *Applied chemical and isotopic groundwater hydrology*, John Wiley & Sons. pp. 256
- Minissale, A., Magro, G., Vasselli, O., Verrucchi, C. & Perticone, I. (1997). Geochemistry of water and gas discharges from the Mt. Amiata silicic complex and surrounding areas central Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 79, 223-251.
- Nicolet, M. (1957). The aeronomic problem of Helium. *Annals of Geophysics* 13, 1-21.
- Oppenheimer C. (2003). *Volcanic Degassing*, chapter 3.04, pp. 123 – 166. Pergamon, Oxford.
- Pasvanoğlu, S. (2011). Hydrogeochemical and isotopic investigation of the Bursa-Oylat thermal waters, Turkey. *Environmental Earth Sciences*. 64(4), 1157-1167
- Pasvanoğlu, S. & Chandrasekharam, D. (2011). Hydrogeochemical and isotopic study of thermal and mineralized waters from the Nevsehir (Kozakli) area, Central Turkey. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 202, 241-250.
- Salminen R., Chekushin V., Tenhola M., Bogatyrev I., Glavatskikh S., Fedotova E., Gregorauskiene V., Kashulina G., Niskavaara H., Polischuok A., Rissanen K., Selenok L., Tomilina O. & Zhdanova L. (2004). *Geochemical atlas of the Eastern Barents Region*. Elsevier Science, 548 pp. 69
- Salminen R., Batista M., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'connor P., Olsson S., Ottesen R., Petersell V., Plant J., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steenfelt A. & Tarvainen T. (2005). *Geochemical Atlas of Europe*. Technical report, FOREGS.
- Zuppi, G.M., Fontes, J. C., & Letolle, R. (1994). Isotopes du milieu et circulations d'eaux sulfurees dans le Latium. "Isotopes of medium and circulation of sulphide water of Lazio Region". *Proc. Symp. Isot. Techn. in Groundwater Hydrology*, I.A.E.A. Vienna, Iaea-sm-182/16.