



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Dipartimento di Scienze della Terra

Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra, XXII ciclo

**Interazione tra acquifero superficiale e profondo
nella Piana di Tivoli (Roma):
Approccio multi-isotopico e modello numerico geochimico**

Valentina Carucci

Docenti guida:

Prof. Marco Petitta

Prof. Alberto Prestininzi

INDICE

PREMESSA	3
Shallow and deep aquifer interaction in Tivoli Plain (Rome): multi-isotope approach and geochemical numerical modeling	5
CAPITOLO 1: INTRODUZIONE	8
BREVE QUADRO STORICO E PROBLEMATICHE PREGRESSE	8
FINALITÀ DELLA TESI	17
CAPITOLO 2: INQUADRAMENTO DELL'AREA	18
INQUADRAMENTO GEOLOGICO-STRUTTURALE	18
INQUADRAMENTO IDROGEOLOGICO REGIONALE	27
LA CIRCOLAZIONE IDRICA SOTTERRANEA DELLA PIANA DI TIVOLI	31
CAPITOLO 3: METODI DI INDAGINE	35
INDAGINI IDROGEOLOGICHE	35
INDAGINI IDROGEOCHIMICHE	38
INDAGINI ISOTOPICHE	53
MONITORAGGIO PLUVIOMETRICO	58
CAPITOLO 4: RISULTATI	60
RISULTATI DELLE INDAGINI IDROGEOLOGICHE	60
CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA DELLE ACQUE SOTTERRANEE	66
ELEMENTI MINORI E IN TRACCIA	82
LOG CHIMICO-FISICI	86
DISCUSSIONE DEI RISULTATI DELLA PROSPEZIONE GEOCHIMICA	88
CARATTERIZZAZIONE ISOTOPICA DELLE ACQUE DI PRECIPITAZIONE	95
APPROCCIO MULTI-ISOTOPICO PER LO STUDIO DELLE ACQUE SOTTERRANEE	99
ANALISI STATISTICA DEI DATI	114
CAPITOLO 5: RICOSTRUZIONE DEL MODELLO CONCETTUALE IDROGEOLOGICO E IDROGEOCHIMICO	120
MODELLO CONCETTUALE PRELIMINARE	121
<i>INVERSE MODELING</i>	125

IPOTESI DI CIRCOLAZIONE IDRICA SOTTERRANEA.....	131
CAPITOLO 6: CONCLUSIONI.....	128
CAPITOLO 7: BIBLIOGRAFIA	131
APPENDICE 1: DATI ANALITICI.....	137
APPENDICE 2: PHREEQC FORWARD MODEL	143
APPENDICE 3: PHREEQC INVERSE MODEL.....	152

PREMESSA

La seguente Tesi di Dottorato è stata svolta nell'ambito di alcune ricerche riguardanti i problemi di dissesto, che hanno interessato il Bacino delle Acque Albule negli ultimi anni. Il Centro di Ricerca CE.RI. dell'Università "Sapienza" di Roma si è occupato di tali problematiche dal Marzo 2006, con l'obiettivo di definire una soluzione agli effetti negativi della subsidenza, conseguenza dei notevoli abbassamenti della superficie piezometrica in tutto il bacino, a loro volta causati da un intenso sfruttamento antropico.

In questa Tesi sono state svolte indagini geochimiche e idrogeologiche approfondite, al fine di ricostruire i circuiti sotterranei della Piana di Tivoli, cercando di quantificare gli scambi acqua-roccia per mezzo di un approccio multi-isotopico e tramite modelli numerici.

Le attività di ricerca necessarie per lo svolgimento di questo lavoro hanno richiesto la collaborazione di diverse persone e istituti di ricerca. Essi sono:

- Laboratorio Chimica dei Fluidi (Dip. Scienze della Terra, Università La Sapienza, Roma), presso il quale sono state svolte le analisi chimiche per la determinazione delle concentrazioni degli elementi maggiori nei campioni d'acqua, sotto la supervisione del Prof. S. Lombardi e della Sig.ra Anna Baccani.
- Laboratorio Isotopi Stabili (Istituto di Geochimica, Dip. Scienze della Terra, Università La Sapienza, Roma), presso il quale sono state svolte le analisi isotopiche di 18-O nei campioni d'acqua, sotto la supervisione della Dott.ssa M. Preite Martinez.
- Laboratorio di Geochimica (Istituto di Geochimica, Dip. Scienze della Terra, Università La Sapienza, Roma), presso il quale si sono svolte le analisi chimiche per la determinazione degli elementi minori e in traccia, sotto la supervisione del Prof. M. Barbieri.
- Environmental Isotope Laboratory (EIL), Department of Earth Sciences, University of Waterloo (ON, Canada), presso il quale sono state svolte le analisi isotopiche di 2-H, 13-C, 34-S, 18-O, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, sotto la supervisione del Prof. R. Aravena.

RINGRAZIAMENTI

La Tesi di Dottorato è stata svolta con la supervisione del Prof. Marco Petitta, che ringrazio per le notevoli opportunità di crescita scientifica che ha messo a mia disposizione, per i suoi suggerimenti e, soprattutto, per aver creduto nelle mie capacità offrendomi la possibilità di raggiungere questo traguardo.

Inoltre ringrazio il Prof. Alberto Prestininzi e il Prof. Raffaello Trigila per avermi sostenuto in un momento di difficoltà iniziale durante il corso del Dottorato di Ricerca.

I miei ringraziamenti vanno alle persone che sono state indispensabili per tutte le attività svolte in questi anni: il Dott. Gianluca Bianchi Fasani, il Dott. Carlo Esposito, il Dott. Marco Mola, la Dott.ssa Maria Preite Martinez, il Prof. Maurizio Barbieri, la Sig.ra Anna Baccani e il Prof. Salvatore Lombardi.

Un particolare ringraziamento è rivolto al Prof. Ramon Aravena, che ha seguito la mia permanenza presso il Department of Earth Sciences, University of Waterloo (ON, Canada) dandomi l'opportunità di confrontarmi con studenti stranieri e di ricevere continuamente stimoli interessanti per la mia ricerca.

Ringrazio tutti i miei colleghi del Dipartimento di Scienze della Terra, tra i quali ricordo con affetto Nino ed Enzo, e i miei colleghi del corso di dottorato, con i quali ho condiviso questa esperienza.

Infine un ringraziamento è per i miei genitori, che mi hanno appoggiato sempre nelle mie scelte, dandomi consigli importanti.

SHALLOW AND DEEP AQUIFER INTERACTION IN TIVOLI PLAIN (ROME): MULTI-ISOTOPE APPROACH AND GEOCHEMICAL NUMERICAL MODELING

Interaction between shallow and deep groundwater flow systems has been investigated in the Tivoli Plain aquifer system (Rome, Central Italy). During the last decade an intense activity in the travertine quarries in the Acque Albule Basin has caused a significant drop in the water table of the shallow travertine aquifer. As a consequence, subsidence and high instability risk are affecting buildings in this area constructed on top of Holocene sediments composed of mainly silty clay with high level of organic content, which are underlying by travertine deposits. A multi-isotope approach was used to have a better understanding of interactions between shallow and deep aquifers and to improve the knowledge of the hydrogeological conceptual model, which has implication for groundwater management in the Tivoli plain.

Environmental isotopes are largely used for investigation of water origin, residence time and flowpaths (Kendall *et al.*, 1998; Coplen *et al.*, 1999). They are also useful for a better understanding of chemical reactions during water-rock interaction.

A combined hydrogeologic and isotopic investigation using chemical and isotopic tracers such as SO_4/Cl , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{34}\text{S}$, and $\delta^{13}\text{C}$ was carried out in order to determine the sources of water recharge to the aquifer, the origin of solutes, and the mixing processes, in the Tivoli Plain, a Quaternary basin filled by travertines (Faccenna *et al.*, 2008). The study area is located 30 km East of Rome.

The recharge areas for the shallow groundwater in the travertine aquifer are supposed to be the carbonate ridges of Lucretili and Tiburtini mountains (Capelli *et al.*, 2005; Petitta *et al.*, 2010). The travertine aquifer also receives a contribution of mineralized fluids from a deep aquifer contained in the buried meso-cenozoic carbonates, which are separated from the shallow aquifer by low-permeability volcanic and clayed deposits. Representative samples of the water cycle in Tivoli Plain, which included springs, lakes, deep groundwater and water from the quarries were sampled for chemical and isotope analysis. Base-flow springs are generally saturated or oversaturated with respect to calcite, which explains the travertine formation (Minissale *et al.*, 2002).

A large number of samples including groundwater and surface water were collected in the Acque Albule Basin, while other samples come from the recharge area (S4, S5, S6, P6) (Fig. 3.2). S2 is a spring located out of the Basin, which is directly fed by a deep contribution from buried carbonate bedrock.

Major ion chemistry data showed a groundwater stratification in the travertine aquifer, associated with mixing of the shallow groundwater with discharge mineralized fluids from the deep aquifer, partially enhanced by increasing pumping in the quarries. Results indicate that the hydrochemistry of groundwater in Tivoli Plain and adjacent recharge areas is characterized by a mixing among three end-members:

- A. groundwater of recharge area,
- B. groundwater of the shallow travertine aquifer (Acque Albule Basin),
- C. groundwater of deep carbonate aquifer.

The end-members are represented by three different geochemical facies:

Facies A: Ca – HCO₃ type groundwater: TDS (0-0,8 g L⁻¹); SO₄ (0-250 mg L⁻¹); DIC (0-7 mmol kg⁻¹); EC (0-2 mS cm⁻¹).

Facies B: Ca – HCO₃–SO₄ type groundwater: TDS (0,8-2,4 g L⁻¹); SO₄ (250-800 mg L⁻¹); DIC (7-16 mmol kg⁻¹); EC (2-3,5 mS cm⁻¹).

Facies C: Ca-Mg – HCO₃-SO₄ type groundwater: TDS (2,4-3,6 g L⁻¹); SO₄ (800-1200 mg L⁻¹); DIC (16-18 mmol kg⁻¹); EC (3,5-4,5 mS cm⁻¹).

A multi-isotope approach (¹⁸O, ²H in water, ³⁴S and ¹⁸O in sulphate, ¹³C in DIC and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios) has been adopted in the study to obtain a better understanding of interactions between shallow and deep groundwater. The stable isotope data, collected in rain stations at different altitude and in groundwater, suggest the existence of different flowpaths and mixing of shallow groundwater associated with recharge in the Tivoli Plain. Based on seasonal changes in δ¹⁸O and δ²H, the recharge contribution coming from the carbonate ridges to deep groundwater has also been documented.

The ¹³C data in DIC show a wide range in δ¹³C values that varies between -12.3‰ and +8.6‰. The more depleted δ¹³C values are considered representatives of the recharge area, where an input of soil CO₂ occurs during rainfall infiltration mixing with DIC from dissolution of carbonates. Samples from Acque Albule Basin show values between +0.4‰ and +8.6‰, where an input of ¹³C enriched CO₂ is associated with a deep contribution of hydrothermal fluids from the buried carbonate aquifer. The correlations in chapter 4 show two separated sources for DIC in the water samples, with some samples (P5, S6, C4) placed in intermediate position, justified by the influence by mixing processes.

The δ³⁴S and δ¹⁸O data in sulphate also highlight the existence of two different sources for dissolved sulphates: the groundwater collected in Acque Albule Basin have sulphates which can be associated to the Triassic evaporites of the deep aquifer; otherwise, sulphates of secondary origin from the shallow aquifer characterize samples collected in the recharge area. The positive values of δ³⁴S (> 10‰) may exclude sulphate reduction as main process in sulphate contribution, especially because it could not explain the high sulphate concentration of the B-C facies. A possible relationship between dissolved sulphates and the occurrence of H₂S uprising fluids in the shallow aquifer can be discarded.

Finally, the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr data with values ranging between 0,7076 and 0,7082 confirm that the contribution of dissolved solutes is associated with two sources: marine carbonates from the deep aquifer (groundwater influenced by deep flowpaths); continental and volcanic deposits in case of the shallow aquifer (groundwater having not interaction with deep flowpaths).

An Inverse Model carried out with Phreeqc 2.16 by Parkhurst & Appelo (1999) has developed a theoretical geochemical evolution with water-rock interaction processes. According to an inverse

mixing model, it is possible to conclude that both dissolution/precipitation and ion exchange processes are the key of geochemical evolution along groundwater flowpath, confirmed also by the calculated mixing between deep and shallow aquifers.

The chemical and isotope tracers provided information for distinguishing different sources of dissolved salts and different groundwater circulation in the Tivoli Plain. The results of this study have improved the hydrogeological conceptual model, which can be summarized as follows:

- the Ca-HCO₃ groundwater type represents a flow system fed directly by meteoric water in carbonate ridges of Lucretili and Tiburtini mountains, surrounding the Tivoli Plain. The flow system is subdivided in a shallower one, that fills directly the travertine aquifer of the Acque Albule Basin, and in a deeper one, circulating in the buried carbonate bedrock;
- the Ca-Mg-HCO₃-SO₄ groundwater type represents a deeper circulation having a contribution of high salinity fluids, uprising from the deep carbonate aquifer, probably related to the Colli Albani volcanic district.

Mixing processes, which characterize the travertine shallow aquifer have been recognized in several water samples, especially inside the quarries area. In this area the mixing between the two components is widely enhanced by the recent occurrence of intense pumping activity (Prestininzi, 2008). The chemistry of samples in this area corresponds to a Ca-HCO₃-SO₄ groundwater type.

Deep saline fluids rise and mix with recharge water in the shallow aquifer, evolving across dissolution/precipitation and ion exchange processes.

The ¹⁸O, ²H and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotope values confirmed the meteoric origin of the groundwater and the different flowpaths influencing the hydrochemistry composition of groundwater in Tivoli Plain.

The existence of two different sources of groundwater is supported by the results of δ³⁴S data in sulphates and δ¹³C data in DIC. Both these two tracers support the existence of mixing in the shallow aquifer, showing intermediate values in the samples which are characterized by relative lower salinity.

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

BREVE QUADRO STORICO E PROBLEMATICHE PREGRESSE

L'area estrattiva del Bacino delle Acque Albule, nella pianura sottostante Tivoli e a circa 20 km da Roma (fig. 1.1), è nota per i notevoli depositi di travertino coltivati sin dall'età romana oltreché per le sorgenti idrotermali.

Il travertino rappresentò per ragioni di praticità (resistenza elevata) il materiale privilegiato dell'architettura romana durante tutto il corso del II e del I secolo a.C.: veniva utilizzato nelle costruzioni in sostituzione dei tufi vulcanici (meno resistenti, meno modellabili con precisione, più grezzi), nelle fondazioni, nelle strutture portanti, come sostegno dei muri, e per i componenti edilizi in generale più sollecitati staticamente.

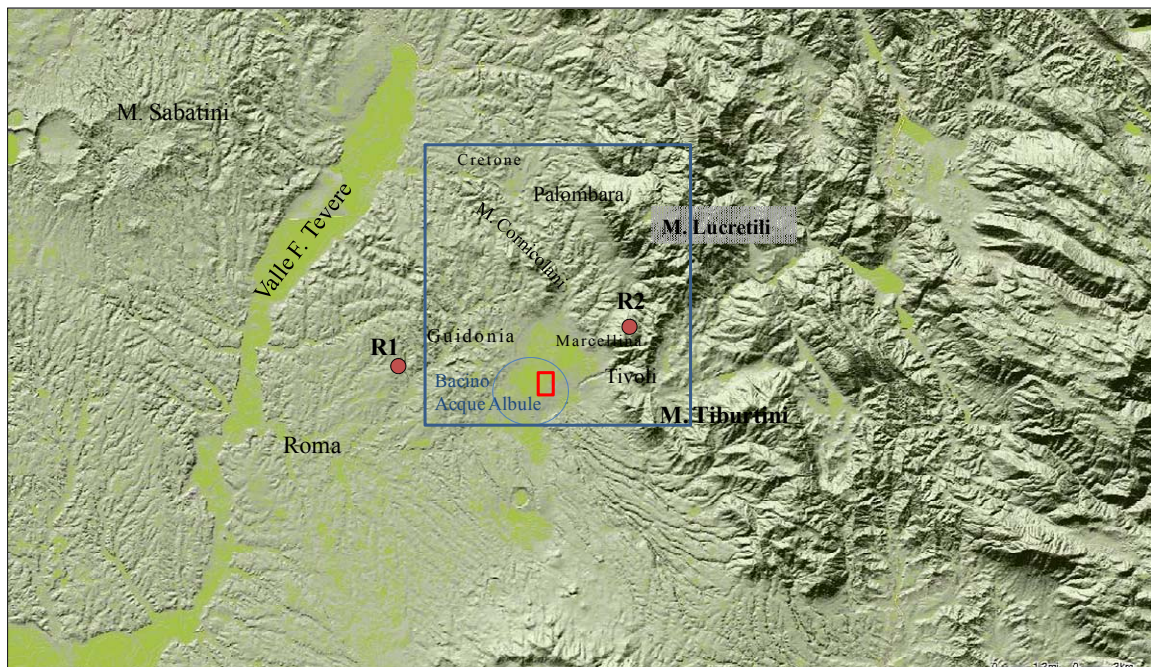


Fig. 1.1 – Inquadramento geografico della Piana di Tivoli.
Geographic view of Tivoli Plain

Nei secoli successivi alla caduta dell'Impero romano, le cave restarono chiuse e il materiale necessario alle nuove costruzioni veniva saccheggato dalle costruzioni preesistenti. Il travertino tornò di moda intorno al 1500 nell'epoca della Roma dei Papi. Ne sono testimonianza le numerose chiese edificate in quegli anni, alle quali lavorarono artisti illustri del Rinascimento e, successivamente del Barocco, nel 1600.

E' del secolo scorso la riscoperta del travertino, in special modo negli anni trenta, quando in un momento di crisi profonda dell'industria marmifera italiana, l'escavazione e l'impiego in edilizia del travertino ebbero un'importante funzione trainante sull'economia del Lazio.

La diffusione del travertino nei nostri giorni ha poi subito un ulteriore balzo in avanti valicando i confini nazionali e portando questa pietra ad occupare una posizione di sicura competitività nell'ambito dei mercati internazionali. Per far fronte alla crescente domanda del mercato, i produttori hanno accresciuto i ritmi produttivi, adottando macchinari sempre più efficienti. Si è registrato proprio nell'ultimo ventennio un massiccio incremento nell'utilizzazione di macchinari nelle varie fasi di lavorazione. Le cave esistenti, in conseguenza della morfologia di pianura, sono tutte del tipo "a pozzo". In questo contesto di iperproduzione, il giacimento delle Acque Albule è stato sfruttato fino a far arrivare le coltivazioni a ridosso dei centri abitati e della S.S. Tiburtina.

A partire dalla fine degli anni '40 (Maxia, 1949, primo sondaggio nei pressi di Bagni di Tivoli) diversi autori si sono occupati dal punto di vista scientifico del Bacino delle Acque Albule, una porzione della più vasta Piana di Tivoli, descrivendone le caratteristiche idrogeologiche, l'andamento della circolazione idrica sotterranea, le caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua e la portata delle sorgenti. Le misure più antiche di cui si dispone risalgono all'ottocento quando furono descritte le emergenze dei laghetti di S. Giovanni, Regina e Colonnelle (fig. 1.2), che tuttora rappresentano le sorgenti più importanti di tutta la Piana (Ponzi, 1862)



**Fig. 1.2 – Carta geologica e geomorfologica del Bacino delle Acque Albule (Maxia, 1950).
Geologic and geomorphic map of Acque Albule Basin (Maxia, 1950).**

Si dispone di un vasto repertorio di lavori, pubblicazioni e di rilievi idrologici ripetuti in tempi diversi, molto utili oggi a comprendere la circolazione idrica, le condizioni di sfruttamento delle acque sotterranee nel passato, e la loro evoluzione fino alla situazione attuale.

Tra questi lavori i più importanti sono:

- *Il bacino delle Acque Albule.* Maxia, 1950.
- *Alcuni dati sulla falda idrica che alimenta le sorgenti delle Acque Albule.* Manfredini M., 1947
- *Idrogeologia della Piana delle Acque Albule* Lombardi L., 1977
- *Lineamenti idrogeologici, idrologici e idrogeochimico della regione Albana: primi risultati della campagna 1977-1979,* Boni C. et al., 1979
- *Le risorse naturali della Regione Lazio* Camponeschi B. e Nolasco F., 1980
- *Modalità di ricarica e assetto strutturale dell'Acquifero delle sorgenti Capore-S. Angelo (Monti Lucretili-Sabina meridionale),* Capelli G. et alii, 1987

- *Strumenti e strategie per la tutela e l'uso della risorsa idrica nel Lazio*. Capelli G. et alii, 2005
- *Indagini geochimiche per determinare le cause dei dissesti agli edifici di Via Cesare Augusto ed aree limitrofe, in località Bagni di Tivoli. Analisi di campioni di acqua e gas* Lombardi S., 2005.
- *Indagini per determinare le cause dei dissesti agli edifici di Via Cesare Augusto, e aree limitrofe, in località Bagni di Tivoli: Assetto strutturale e Microzonazione sismica*. Funicello et alii, 2005.
- *Studio idrogeologico del bacino delle Acque Albule*. Lombardi L., 2005
- *Relazione conclusiva relativa alle convenzioni stipulate tra il Centro di Ricerca CE.RI. e la Regione Lazio inerente agli studi e alle indagini condotte nelle zone soggette a fenomeni di subsidenza di Tivoli-Guidonia*. Prestininzi, 2008.

Quando Carmelo Maxia (1950) riportava le prime indagini geologiche eseguite nell'area del bacino delle Acque Albule, lo descriveva come uno "...slargamento sulla destra della bassa valle dell'Aniene o Teverone ad ovest di Tivoli, in cui defluiscono le sorgenti ipotermali omonime", "...un'area depressa, il cui centro cade presso le cave delle Fosse, sembra trovarsi nel mezzo di un lago prosciugato, donde il nome di Lago Tiburtino, datogli, fin dalla metà del secolo scorso, dal Rusconi e dal Ponzi" (1862). Riguardo l'area di estrazione, Maxia descrive la ripresa dell'attività estrattiva: "Nella cava del Barco, presso i tagli romani e dell'età moderna, è stato recentemente ripreso lo scavo del travertino...". Le altre zone di estrazione nominate da Maxia sono Le Fosse, Le Caprine, Villa Adriana (fig. 1.2). Attualmente l'intera zona occupata dalle cave è meno estesa, ed è compresa tra il canale delle Acque Albule e Ponte Lucano, comprendendo l'area delle Fosse e del Barco (fig. 1.2).

La zona delle Acque Albule è un campo di doline, alcune trasformate in laghetti, ora prosciugati, ora attivi. Tra quelli ormai bonificati o ospitanti acque piovane soltanto nelle stagioni piovose, ricordiamo il Lago dei Tartari, il Pantano ed altri, per i quali non esiste neanche un toponimo, rimasti disseccati per le incrostazioni calcaree dei vegetali. Tra quelli ancora attivi, il lago di S. Giovanni, il laghetto dell'Inferno, i laghetti della Regina e delle Colonnelle (sorgenti delle acque sulfuree dette "Albule" per il loro colore biancastro e lattiginoso) (Funicello, 2005).

La risorsa idrica, un tempo utilizzata solo dalle Terme di Roma e da pochi pozzi, è divenuta nel tempo oggetto di sfruttamento con decine di perforazioni sempre più profonde i cui prelievi tuttavia non dovevano superare qualche centinaio di L/s. Dopo la Seconda Guerra Mondiale, con la forte ripresa dell'escavazione del travertino, le cave hanno progressivamente approfondito il piano di scavo. Ciò è stato possibile abbattendo la piezometrica della circolazione idrica sotterranea. Una tale tipologia di azione è stata applicata con il passar del tempo in misura sempre maggiore.

Allo stato attuale è difficile avere una buona rappresentazione della circolazione idrica in assenza di pompaggi; si dispone comunque di dati storici sulla portata delle sorgenti e di uno studio

piezometrico realizzato in occasione di una interruzione della fornitura d'energia (1977) che, per alcuni giorni, bloccò tutte le pompe delle cave (Lombardi, 2005). Sebbene il livello non avesse raggiunto condizioni totalmente statiche, fu possibile simulare le condizioni di stabilità e redigere una carta della piezometria in condizioni statiche (fig. 1.3). Tutte le emergenze sorgentizie si inserivano perfettamente nei punti d'incontro della superficie piezometrica con la superficie topografica. La piezometria mostrava una notevole regolarità con andamento convergente verso la valle dell'Aniene. Il confronto fra cartografie di rilevamenti piezometrici eseguiti a partire dagli anni '60 fino al 2000 ha consentito di valutare gli abbassamenti della falda dei travertini nell'arco di circa 40 anni.

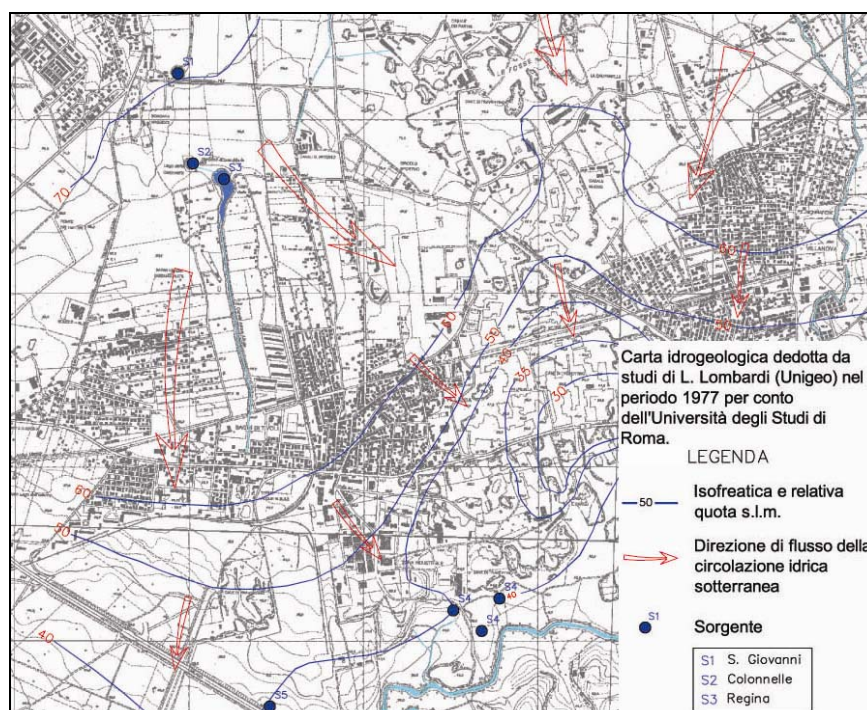


Fig. 1.3 – Andamento della piezometria del Bacino delle Acque Albule in condizioni statiche nel 1977 (Lombardi, 2005).

Groundwater level trend in Acque Albule Basin in 1977 with steady state conditions.

Gli studi precedenti eseguiti nell'area a partire dal 1969 evidenziano il progressivo abbassamento del livello piezometrico, principalmente dovuto ai prelievi eseguiti nelle cave, come attestato nelle figure di seguito riportate.

Nella Piana di Tivoli – Guidonia si evidenzia un'ampia depressione, che per fasce concentriche di abbassamento raggiunge la massima depressione ai limiti orientali dell'area urbana di Villalba.

L'abbassamento osservato coinvolge un'area molto ampia, con depressioni indotte ovviamente più concentrate nell'area di cava, dove secondo Lombardi (2005) gli abbassamenti superano i 20 m all'interno delle cave, rispetto al 1969 (fig.1.4). L'entità degli abbassamenti risulta gradualmente inferiore allontanandosi dalla zona centrale delle cave. In generale, gli abbassamenti negli ultimi 35 anni risultano superiori ai 10 m nel perimetro di concessione delle cave, mentre sono compresi tra 5 e 10 m nelle zone esterne, in cui ricade l'area sorgiva dei Laghi Regina e Colonnelle.

Dal confronto dei potenziali idraulici riferiti rispettivamente agli anni '60 e agli inizi del 2000 (fig. 1.4), la depressione massima della falda dei travertini supererebbe 30 metri di altezza nel settore meridionale, maggiormente sollecitato dagli emungimenti in cava: qui si raggiungerebbero quote di 16 metri s.l.m., cioè 15 – 20 metri al di sotto del livello dell'Aniene. Tale abbassamento induce richiamo delle acque sotterranee da una estesa area i cui limiti non sono ben definiti, con l'esaurimento di portata di grandi sorgenti come le Acque Albule, o con sensibile diminuzione del flusso di sorgenti minori presenti soprattutto nell'area del Barco (a sud dell'area estrattiva).

Il confronto relativo al periodo 1977-2005 (fig. 1.5) conferma l'entità degli abbassamenti già evidenziata, con ampliamento della depressione maggiore di 10 m anche nel settore settentrionale delle cave, corrispondente alla zona di più recente coltivazione. La zona delle sorgenti risente comunque di un abbassamento stimabile intorno ai 5 m.

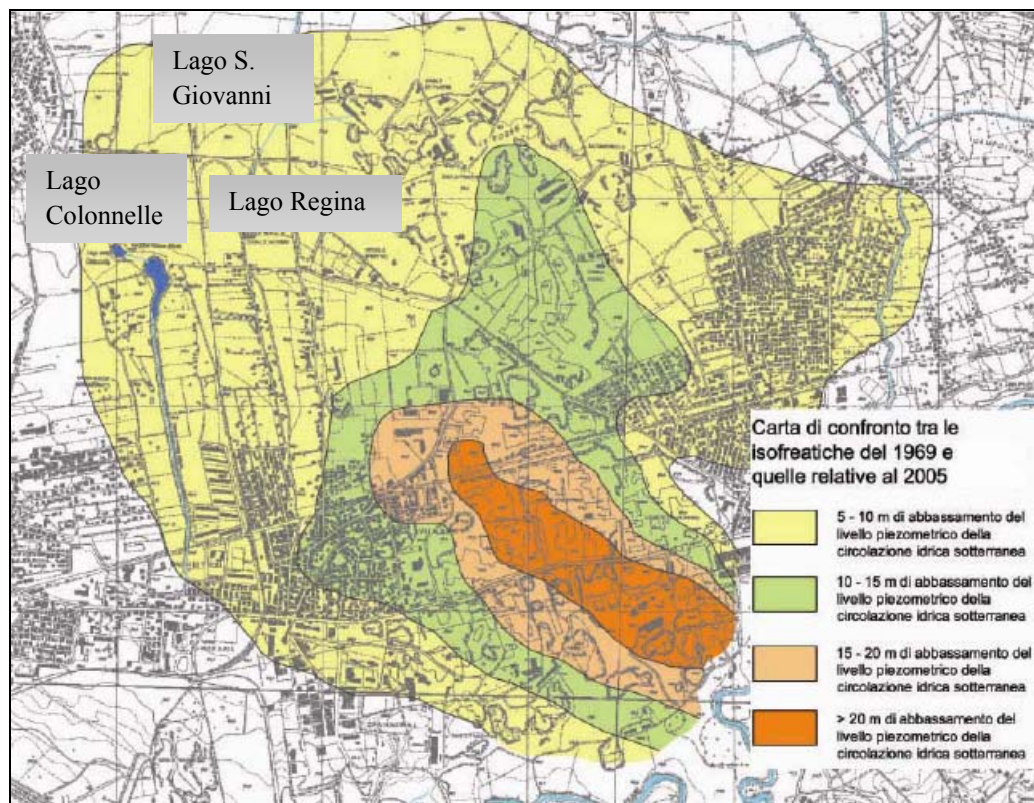


Fig. 1.4 – Variazione dei livelli piezometrici nel periodo 1969-2005 (Lombardi, 2005).
Groundwater level fluctuation between 1969-2005 (Lombardi, 2005).

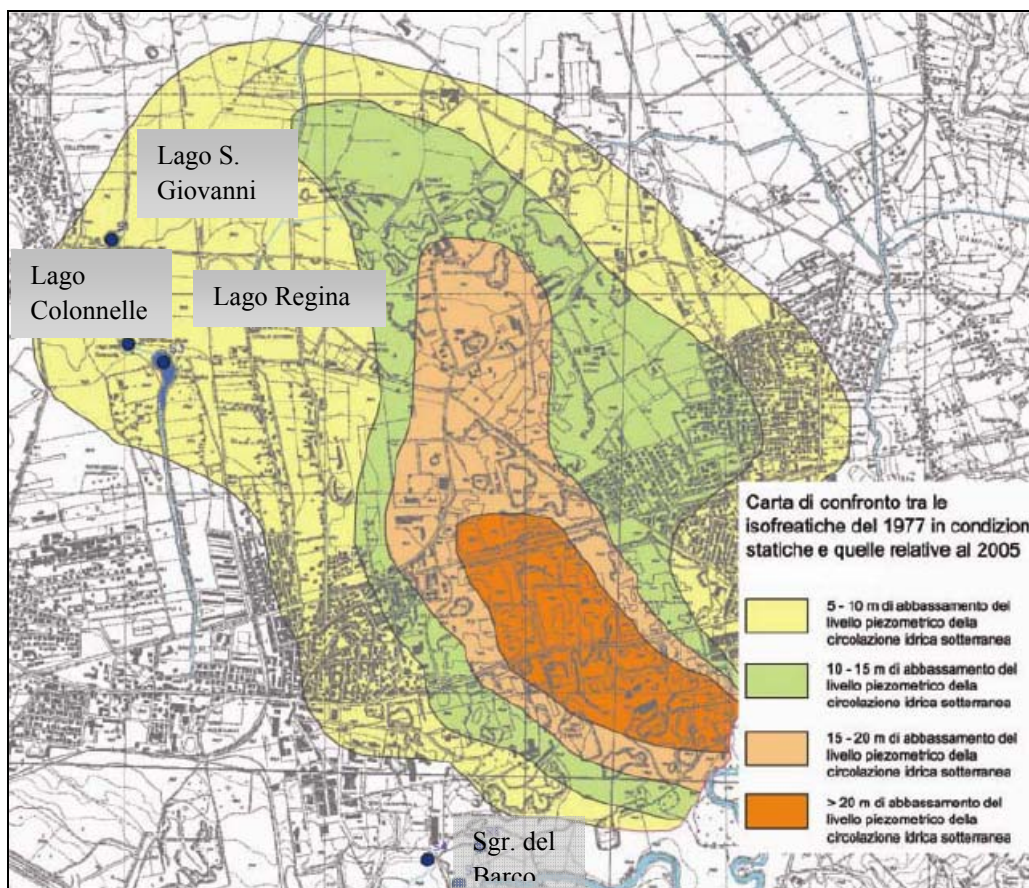


Fig. 1.5 – Variazione dei livelli piezometrici nel periodo 1977-2005. (Lombardi, 2005)
Groundwater level fluctuation between 1977-2005 (Lombardi, 2005).

Attualmente, e già da alcuni anni (in base a notizie raccolte dal 2001 da Lombardi), il lago della Regina non ha più deflusso, il livello è di alcuni metri sotto il livello campagna e la quota piezometrica si colloca a 65– 66 m s.l.m. Il livello del lago di Colonnelle, che era più alto del livello del lago della Regina (nel 1857 fu misurata una differenza di quota di 0,85 cm), attualmente è talmente basso che per consentire la comunicazione tra i due laghi è stato messo in opera un tubo di raccordo. Anche il lago di San Giovanni ha visto il suo livello scendere drasticamente e, attualmente, è a circa 9 metri sotto il piano campagna (ultimi rilievi del 2008 effettuati per questo lavoro) (fig. 1.6).

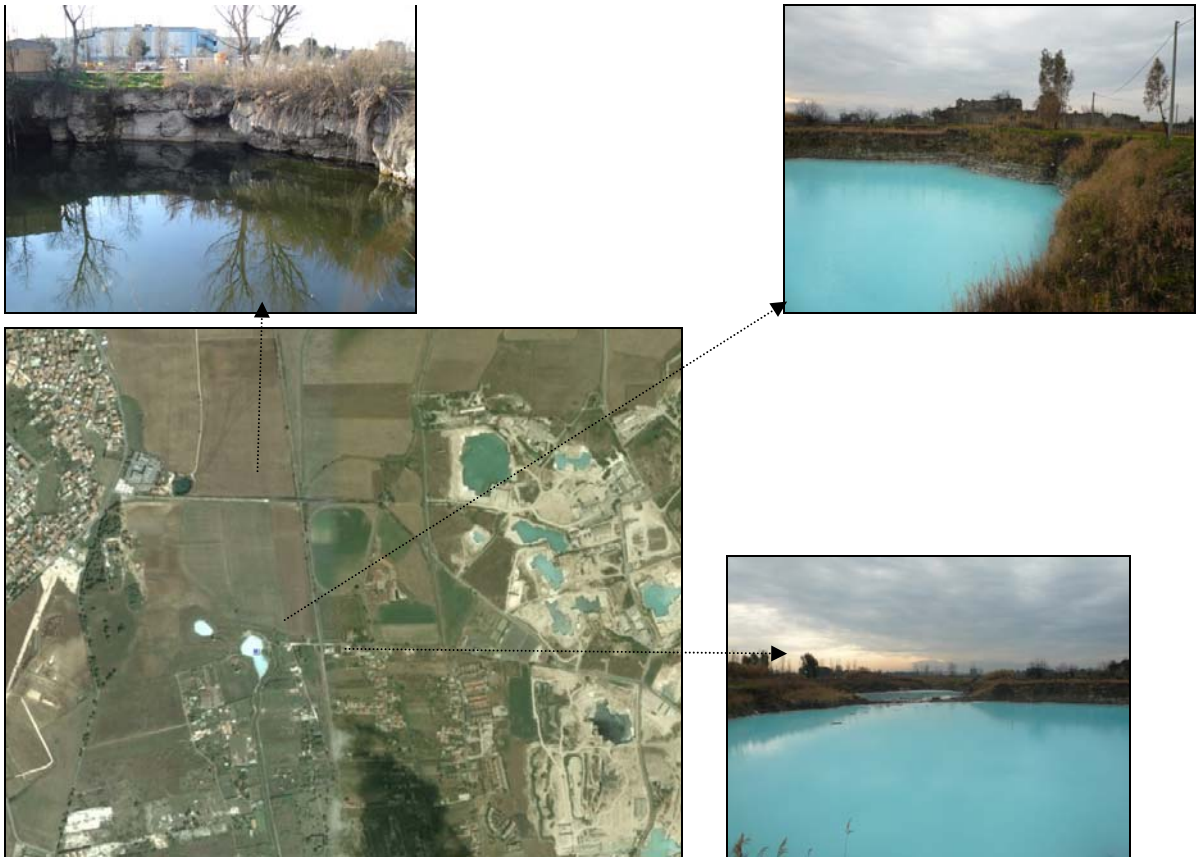


Fig. 1.6 – Vista aerea dei laghi Regina (foto in basso a destra), Colonnelle (foto in alto a destra) e S. Giovanni (foto in alto a sinistra).

Aerial view of Regina lake (picture on the right bottom side), Colonnelle lake (picture on the right top side) and S. Giovanni lake (picture on the left top side).

Oggi le grandi sorgenti dell'area sono prive di deflusso naturale e quelle ubicate a sud, poco lontano dal corso dell'Aniene (sorgenti del Barco, fig. 1.5), mostrano che le portate si sono ridotte in questi ultimi anni da 500 L/s a poco più di 100 L/s. In totale le emergenze sorgentizie forniscono attualmente una portata di circa 200 L/s contro la portata totale delle emergenze che fino agli anni '80 superava i 3000 L/s.

Un confronto di particolare interesse è quello tra i dati piezometrici relativi agli anni 2000 e 2005. Anche in un lasso di tempo così corto (5 anni) si hanno ulteriori abbassamenti di 5 - 6 metri su tutta l'area (Lombardi, 2005).

Altro elemento interessante è dato dal netto spostamento del flusso sotterraneo che gradualmente si è andato concentrando, spostando la componente di direzione sud-ovest verso sud-est, richiamata dal cono di depressione delle cave attorno alla via Tiburtina. Si è verificato inoltre un progressivo incremento del gradiente idraulico.

Vi sono attualmente differenze di interpretazione circa il ruolo che verrebbe ad avere il Fiume Aniene in tale situazione. Come detto precedentemente, a sud della Tiburtina le isopieze si collocano a quote molto basse, inferiori al pelo libero dell'acqua dell'Aniene. Le acque nell'Aniene, malgrado il forte gradiente che si viene a creare, non si spostano verso la depressione piezometrica creata dalla

coltivazione delle cave; le alluvioni dell'Aniene avrebbero quindi un effetto “tampono impermeabile” nei confronti della circolazione idrica termo-minerale e le sorgenti sembrerebbero essere di trabocco (Lombardi L., 2005).

Una differente interpretazione (Bono, 2005) delle carte piezometriche eseguite negli ultimi anni (fig. 1.7), consente di ritenere invece che l'azione di emungimento a cui si è arrivati oggi, con il crescente approfondimento della coltivazione del giacimento, abbia innescato da alcuni anni il richiamo delle acque del fiume Aniene verso i siti di escavazione prossimi all'area fluviale. Tale considerazione deriverebbe dal fatto che le attuali conoscenze attribuirebbero al basso Aniene di essere il livello di base della falda lucretile – cornicolana che, attraverso l'esteso piastrone di travertino della Piana di Guidonia – Tivoli, si raccorda all'asta fluviale nel settore compreso indicativamente tra Tivoli e Barco. Il ruolo idrogeologico dell'Aniene come livello di base della falda carsica lucretile – cornicolana sarebbe reso evidente dalle emergenze individuabili lungo la riva destra del corso d'acqua. Il loro segnale isotopico è confrontabile con quello delle acque sorgentizie e sotterranee della Piana di Guidonia – Tivoli, come del resto con quello delle acque di emungimento nelle cave di travertino in esercizio (Bono, 2005).

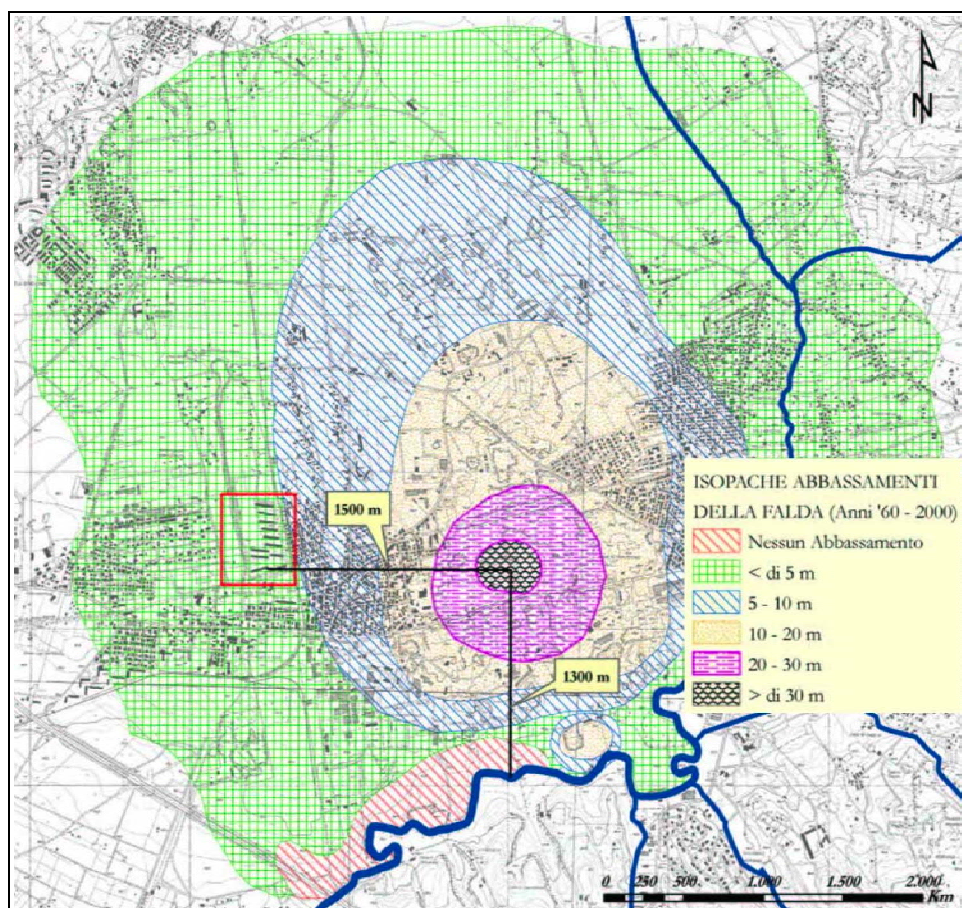


Fig. 1.7 - Variazioni dei livelli piezometrici nel periodo anni '60 – 2000 secondo Bono (2005).
Groundwater level fluctuation between '60 – 2000 according to Bono (2005).

FINALITÀ DELLA TESI

Il forte impatto antropico che interessa da qualche decennio il Bacino delle Acque Albule fa sì che la naturale circolazione idrica sotterranea sia notevolmente mutabile in tempi molto brevi. L'abbassamento della falda dei travertini, indotto soprattutto dall'attività estrattiva, provoca cambiamenti repentini nelle linee di flusso della falda superficiale (come si osserva nei rilievi piezometrici degli ultimi 4/5 anni) e nei suoi rapporti con la falda profonda (cfr. cap. 2).

Recenti rilievi geochimici (2003 e 2006, Università la Sapienza) hanno messo in evidenza una stratificazione fisico-chimica delle acque superficiali che è mutata nel giro di pochissimi anni.

Si deduce, dunque, che l'impatto idrodinamico sulla falda superficiale, sta modificando i circuiti sotterranei, guidati da vie preferenziali rappresentate dal sistema di fratture dell'acquifero carbonatico del travertino. Sicuramente l'intenso e continuo pompaggio che si verifica nell'area estrattiva ha indotto, e continua a indurre, una maggiore velocità di flusso all'interno del circuito carbonatico e un *mixing* accelerato di acque con differente composizione geochimica.

Questo studio si propone di analizzare con appositi strumenti geochimici il percorso sotterraneo delle acque emergenti nella Piana di Tivoli e i cambiamenti indotti negli stessi da parte delle attività antropiche. Un approccio multisotopico applicato alle acque superficiali e sotterranee consente di avere informazioni sull'origine delle acque, sul mixing di acque appartenenti a circuiti differenti, sui tempi di residenza negli acquiferi.

L'utilizzo di modelli geochimici basati sulle reazioni chimiche, sugli equilibri in soluzione e il frazionamento isotopico, è qui inteso come un valido strumento di previsione e di conferma sui processi di alterazione delle rocce da parte delle acque di infiltrazione, unito ad un attendibile modello idrogeologico concettuale di partenza.

CAPITOLO 2

INQUADRAMENTO DELL'AREA

INQUADRAMENTO GEOLOGICO-STRUTTURALE

La Piana di Tivoli si trova nel settore interno della fascia del sovrascorrimento dell'Appennino Centrale. Tale zona è costituita dalle coperture sovrascorse dei carbonati meso-cenozoici che sono migrate verso E durante il Neogene, quando avveniva la subduzione della placca Adriatica verso W. Durante il tardo Neogene, la parte tirrenica della fascia appenninica si è estesa sotto un regime tettonico di retroarco, mentre, verso E, l'accrezione del cuneo frontale era ancora attiva (Malinverno et al., 1986).

Dal lato tirrenico della cintura appenninica, lo spessore ridotto della litosfera, il vulcanismo, il regime distensivo dei bacini e flussi di calore elevati sono il risultato dei processi estensionali di retroarco del Neogene-Quaternario (Funicello et al., 1976; Chiodini et al., 2004; Acocella et al., 2006). Inoltre questa fascia è caratterizzata da un sistema di faglie normali orientate in direzione NW e di bacini associati, lateralmente delimitati da faglie trascorrenti con direzione NE. L'età dei depositi di riempimento dei bacini rivela un accrescimento delle faglie normali associate ai bacini durante il Miocene sup. – Pleistocene inf. (fig. 2.1) (Faccenna et al., 2008).

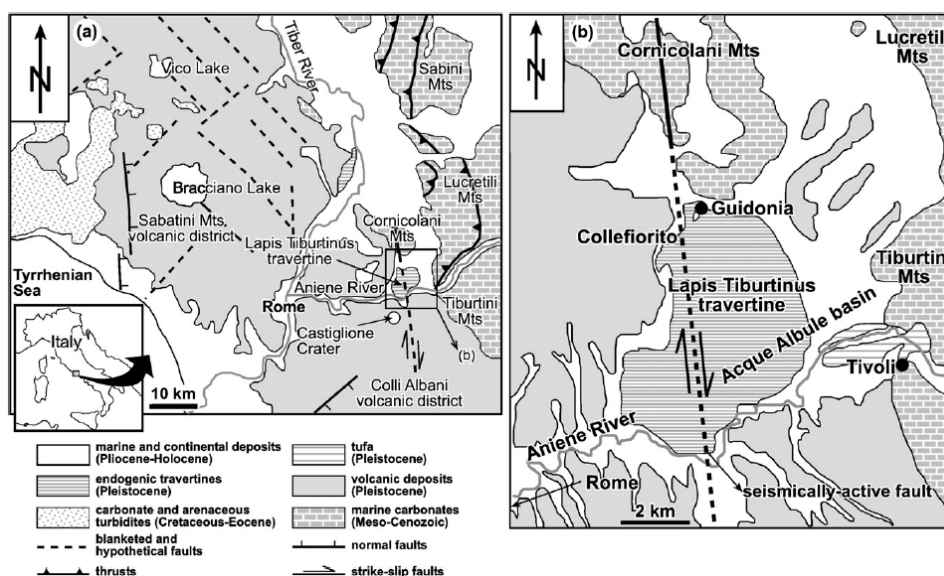


Fig. 2.1 – a) Schema geologico dell'area romana. Il travertino Tiburtino si trova a circa 25 km ad est di Roma. b) Schema geologico dell'area di studio che comprende il travertino Tiburtino depositato durante il Pleistocene superiore. La faglia al di sotto del deposito è sismicamente attiva (Faccenna et al., 2008).

a) Geologic map of Roman area. The Lapis Tiburtinus travertine is located circa 25 km to the east of Rome. b) Geological map of the study area including the Acque Albule basin where the Lapis Tiburtinus travertine deposited during late Pleistocene time. The fault beneath the Lapis Tiburtinus travertine is seismically active (Faccenna et al., 2008).

Nell'area romana i grandi distretti vulcanici esplosivi sono divenuti attivi nel Pleistocene medio (circa 700.000 anni fa) (fig. 2.2) e sono rimasti attivi in modo intermittente fino a 30.000 anni fa (De Rita et al., 1988, 1995). Gli ultimi episodi risalgono all'Olocene e provengono dal vulcano dei Colli Albani (Funicello et al., 2003).

La tettonica più recente ha caratteristiche differenti dal precedente regime estensionale, poiché le faglie sono principalmente caratterizzate da sistemi di scorrimento laterale destro e faglie trastensive-normali con direzione NE. Queste strutture sono parzialmente controllate dalle ultime fasi di vulcanismo e relativi flussi idrotermali (Faccenna et al., 1994). L'area in esame è costituita dal Bacino delle Acque Albule e dal suo sistema di ricarica dei Monti Lucretili, Monti Cornicolani e dei Monti Tiburtini.

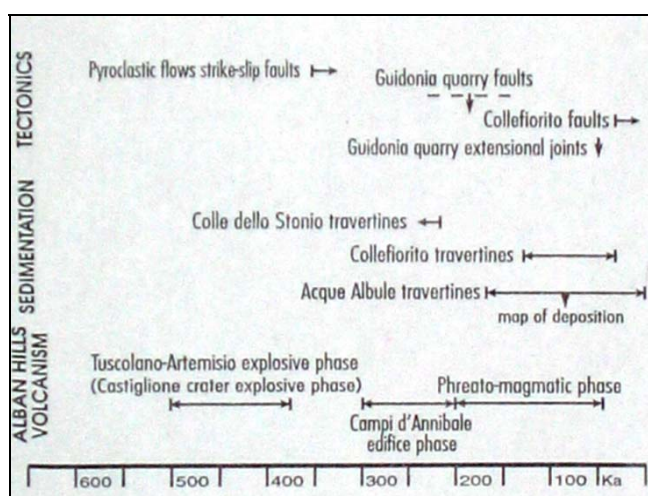


Fig. 2.2 – Età dei principali eventi tettonici, sedimentari e vulcanici (Faccenna et al., 1994).
Age of main tectonic, sedimentary and volcanic events (Faccenna et al., 1994).

Assetto geologico e tettonico dei Monti Lucretili

L'assetto tettonico dei Monti Lucretili, ricostruito da Cosentino e Parotto (1986) ricalca, nelle linee generali, i caratteri strutturali dell'intero settore sabino della catena appenninica. Questo è caratterizzato dalla sovrapposizione di diverse unità tettoniche derivanti dalla deformazione di un dominio paleogeografico, di transizione tra dominio umbro-marchigiano, di mare aperto, e quello laziale-abruzzese di piattaforma carbonatica.

Tale deformazione, come già noto in letteratura, è avvenuta in tempi diversi, secondo campi di stress orientati in maniera diversa, a partire dal Serravalliano superiore. È noto infatti come la successione stratigrafica del settore lucretile non contiene termini più recenti delle "Calcareniti a Briozoi e Litotamni" del Serravalliano p.p., a testimonianza di una probabile emersione già nel Tortoniano inferiore. L'ipotesi di una fase tettonica serravalliano-tortoniana è suffragata dal ritrovamento costante di corpi conglomeratici, costituiti esclusivamente da clasti di litotipi in facies sabina, intercalati nei depositi terrigeni di età tortoniana basale, generalmente al passaggio tra le "Marne ad Orbulina" ed il "Flysch argilloso-arenaceo" (Accordi & Carbone, 1985).

Questi corpi conglomeratici si ritrovano allineati in senso N-S lungo la ben nota linea “Olevano-Antrodoco” (Castellarin et al, 1978).

Tutta la dorsale montuosa è caratterizzata dall'affioramento di unità litostratigrafiche prevalentemente mesozoiche, sovrascorse verso est sui termini più recenti della successione sabina (fig. 2.3). La superficie tettonica di separazione tra le due unità accavallate si segue agevolmente lungo tutto il tratto centro-meridionale della dorsale, sul versante orientale, ed è molto ben esposta in prossimità del M. Tancia. Sulla superficie di separazione tra queste due unità sono ben evidenti due sistemi di strie disposte quasi a 90° l'uno dall'altro, dei quali il sistema orientato in senso NW-SE sembra essere quello più recente. Questa successione nelle diverse direzioni di trasporto orogenico sembra avere una certa corrispondenza con quanto deducibile dall'analisi delle deformazioni presenti nei settori più meridionali dell'area sabina (Mattei et al., 1986).

Nel settore sabino sud-occidentale affiorano le unità strutturalmente più elevate di questo tratto di catena; queste sono generalmente costituite dai termini stratigrafici più antichi della successione sabina, compresi i termini dolomitici e calcareo-dolomitici del Trias superiore. Nei pressi del paese di Marcellina, sulle pendici occidentali del M. Morra (Monti Lucretili meridionali), è molto ben esposta la superficie di separazione tra due delle unità tettoniche più elevate di tutto il tratto meridionale del settore Sabino.

Analogamente a quanto risulta più a Nord, nei pressi del paese di Moricone, il termine triassico della successione sabina in questo settore di catena risulta completamente sradicato dal suo basamento.

In definitiva l'assetto strutturale del settore sabino dell'orogene appenninico è caratterizzato dalla struttura embricata di diverse unità tettoniche accavallate verso Est, individuate da una serie di piani di sovrascorrimento di cui la linea “Olevano-Antrodoco” rappresenta l'involuppo degli accavallamenti più esterni (Cavinato et al., 1986).

La struttura attuale del settore sabino risulta fortemente condizionata dall'intensa tettonica distensiva che in tempi recenti ha interessato questa porzione di catena, individuando blocchi diversamente dislocati.

L'area oggetto di questo studio è interessata dall'affioramento di una successione stratigrafica costituita da termini calcareo-silicico-marnosi, contenenti una notevole quantità di materiale detritico grossolano, proveniente dallo smantellamento di aree interessate da successioni in facies di soglia e di piattaforma carbonatica, intercalato, a partire dal Lias medio, in tutti i termini della sequenza stratigrafica locale, nota come successione sabina (Capelli et al., 2005).

Lo schema tettonico proposto da Cosentino et al. (1986) (fig. 2.3) suggerisce una struttura che, in affioramento, interessa l'intera successione meso-cenozoica, ad esclusione dei terreni miocenici, dominata da pieghe rovesciate verso Est, interessate a volte da fianchi coricati e bordata, al margine orientale, da una superficie di accavallamento.

L'assetto geometrico dell'area è riconducibile a quello di un thrust belt caratterizzato da tre unità tettoniche (fig. 2.4): unità tettonica superiore (Unità 1 – M. Castelvechio-Moricone-M. Matano-Monte Flavio), intermedia (Unità 2 – M. degli Elci-M. del Lago Montorio Romano-M. Pelato- M. Pellecchia) e inferiore (Unità 3 – F.so Carlo Corso-Nerola-Scandriglia-Orvinio-Percile).

Le tre unità tettoniche individuate sono da intendere semplicemente come corpi rocciosi delimitati da superfici di accavallamento che le separano.

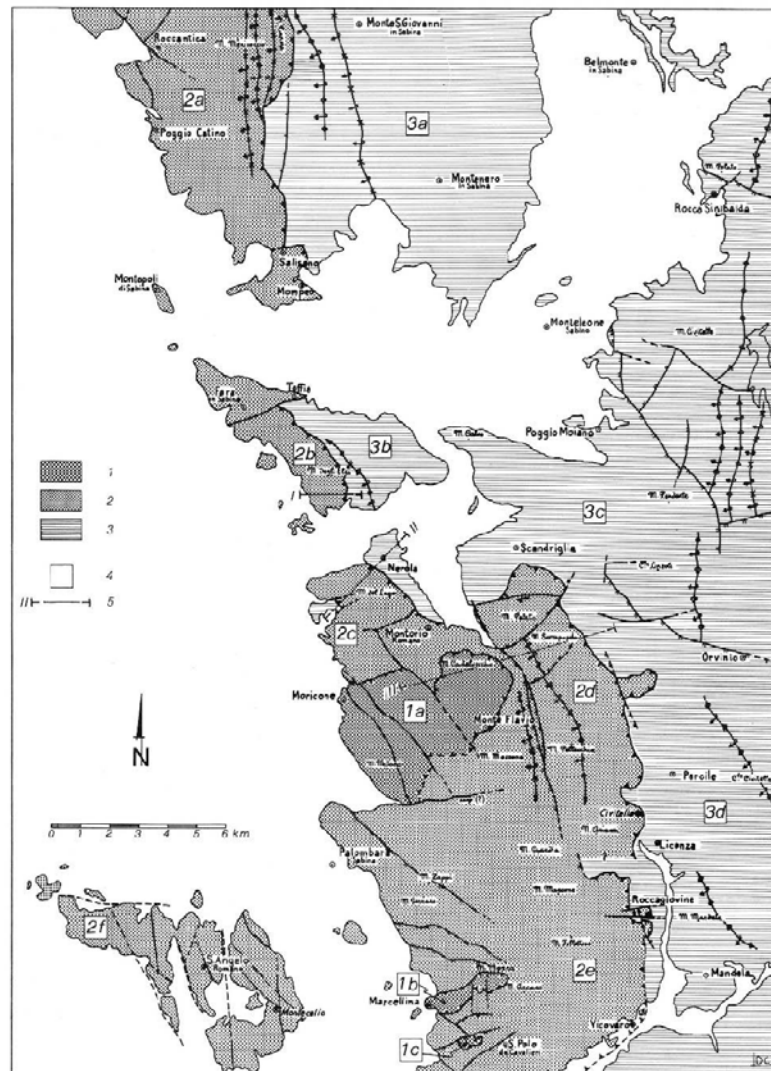


Fig. 2.3 – Schema strutturale della Sabina meridionale (Cosentino et al., 1986). Legenda: 1. Unità tettonica superiore (Unità 1); 2. Unità tettonica intermedia (Unità 2); 3. Unità tettonica inferiore (Unità 3); 4. Numero dell'unità tettonica: le lettere indicano modeste variazioni stratigrafiche (diverse situazioni paleogeografiche) nell'ambito di una medesima unità; 5. Traccia di profili geologici.

Structural map of southern Sabina (Cosentino et al., 1986). Legend: 1. Upper tectonic unit (Unit 1); 2. Intermediate tectonic unit (Unit 2); 3. Lower tectonic unit (Unit 3); 4. Tectonic unit number: letters show small stratigraphic variations (different palaeogeographical conditions) in the same unit; 5. Line of geological profiles.

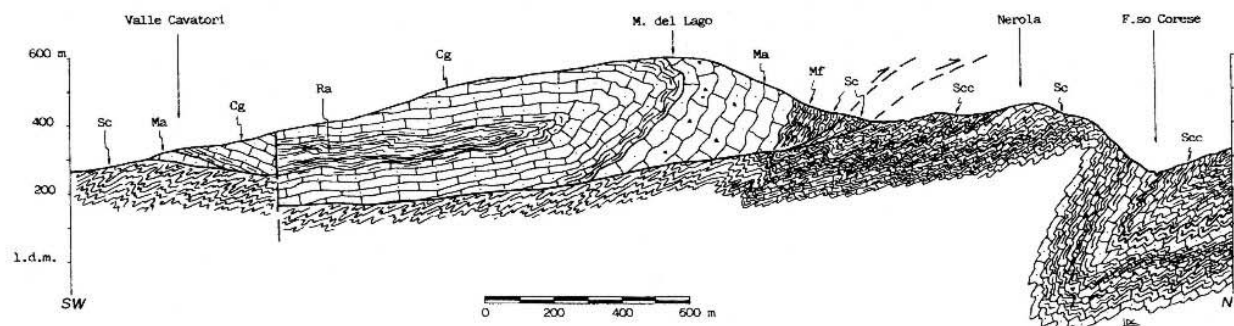


Fig. 2.4 – Profilo geologico attraverso le unità tettoniche dei Monti Lucretili settentrionali (Cosentino et al., 1986).
Geological profile through the tectonic units of northern Lucretili Mts (Cosentino et al., 1986)

Assetto geologico e tettonico dei Monti Cornicolani

I Monti Cornicolani sono un piccolo complesso montuoso, radicato e impostato su calcari mesozoici e sono delimitati a sud dal bacino delle Acque Albule, a nord ed est dalla depressione pliocenica di Palombara-Marcellina e a ovest dai depositi piroclastici. Il complesso collinare dei M. Cornicolani si eleva per un'altezza di circa 400 m ed è caratterizzato dai 3 rilievi principali. Il primo rilievo è costituito da: S. Angelo Romano (400m), Colle Grosso (180 m) e Colle Largo (222 m) orientato NNW-SSE. Il secondo rilievo, orientato NNW-SSE, è costituito dal Monte S. Francesco (206) e Colle Monsignore (149 m). Infine il terzo rilievo, orientato N-S, è costituito dal Colle Chiesuola (240 m), Poggio Cesi (413 m), Montecelio (389 m) e Colle Carcibove (260 m) (Chiocchini et alii, 1979). Nella parte meridionale del complesso dei Cornicolani questa morfologia è interrotta occasionalmente da faglie (Capelli, 2005).

I Monti Cornicolani sono costituiti prevalentemente da calcari del Lias inferiore e in minor misura da sedimenti del Lias medio - Cretacico; schematicamente essi corrispondono a tre alti strutturali. I sedimenti successivi al Calcare Massiccio non raggiungono mai potenze elevate; la loro deposizione ha avuto inizio in tempi sempre più recenti da est verso ovest e si arresta durante il Cenomaniano inferiore. La zona, per le sue caratteristiche di relativa stabilità strutturale, rappresenta l'estremo settore meridionale affiorante della "Dorsale Tiberina", della quale un altro lembo, verso NW, è il Monte Soratte.

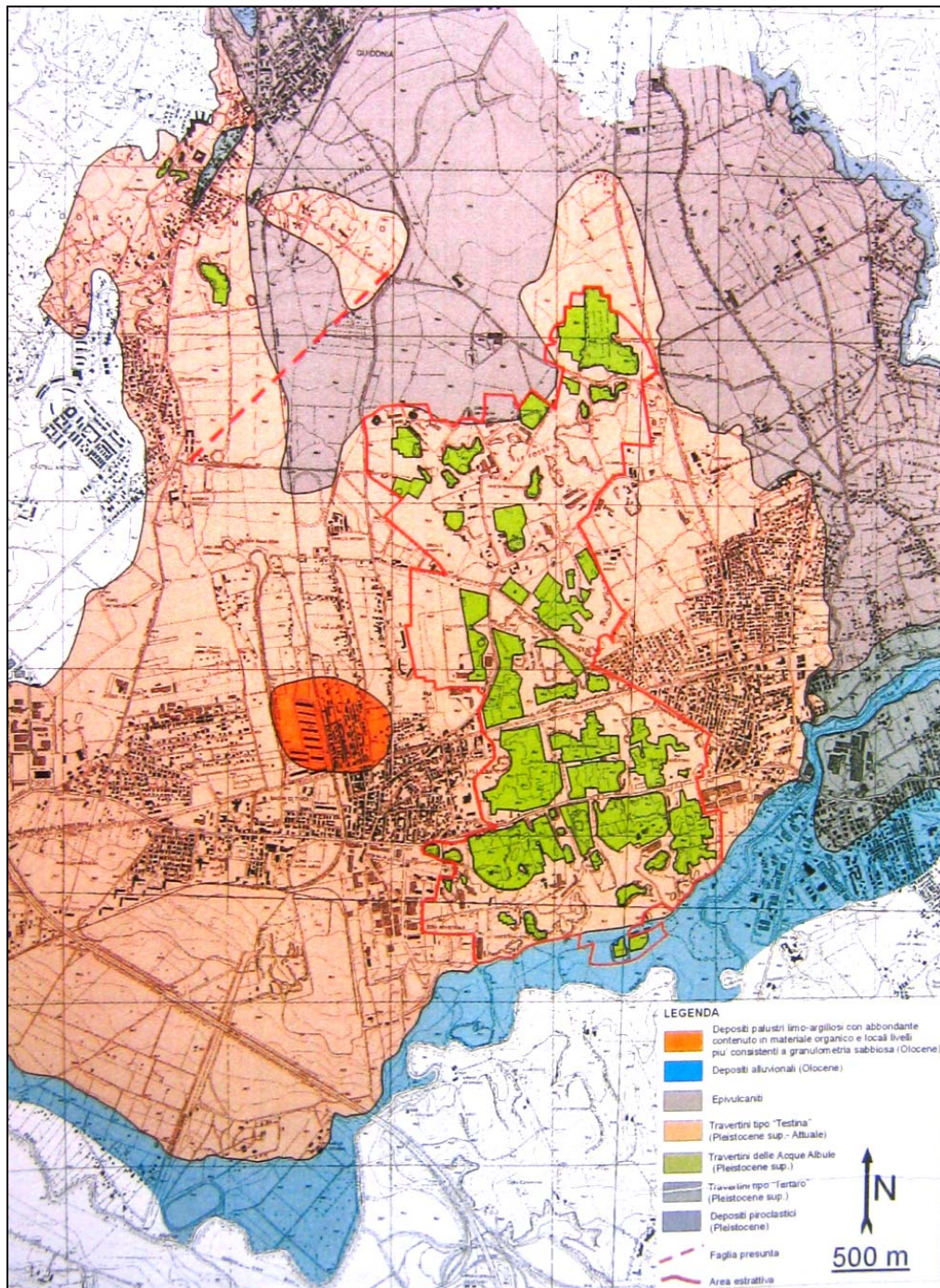
I Monti Cornicolani, situati al margine affiorante sud-occidentale del bacino umbro-marchigiano, presentano uno stile tettonico disgiuntivo, essendo gli affioramenti più cospicui costituiti da una formazione particolarmente rigida come il Calcare Massiccio; inoltre assai scarsa è l'influenza della componente orizzontale dei movimenti tettonici (Chiocchini et al., 1979). La tettonica dei Monti Cornicolani è strettamente collegata e fortemente caratterizzata da quella del Calcare Massiccio. Lo stile prevalentemente rigido di quest'ultimo è evidenziato da tre sistemi di faglie subverticali con direzione NW-SE, NE-SW e N-S

Assetto geologico e tettonico della Piana di Tivoli.

L'area di studio è compresa all'interno della Piana di Tivoli-Guidonia (fig. 2.5), che si estende per una superficie di circa 90 km² ed è fisicamente delimitata dai rilievi carbonatici meso-cenozoici dei Monti Cornicolani a nord e dei Monti Lucretili e Tiburtini ad est. Il limite meridionale è costituito dall'alveo del fiume Aniene, mentre i depositi piroclastici del Complesso Vulcanico dei Colli Albani rappresentano il limite occidentale.

Ad W dell'abitato di Tivoli (Fig. 2.1), il Bacino delle Acque Albule è una depressione morfologica leggermente immergente verso S. La superficie topografica del bacino si trova a circa 70 metri s.l.m. Il bacino è riempito quasi interamente da depositi di travertino (Lapis Tiburtinus) che giacciono sui depositi alluvionali, lacustri ed epivulcanici Plio-Pleistocenici. Il substrato di questi depositi consiste di una spessa (almeno 4-5 km) successione di carbonati meso-cenozoici (Faccenna et al., 2008).

La deposizione di travertini è iniziata appena dopo o contemporaneamente all'ultima fase dell'attività vulcanica (115 ka – 30 ka) con caratteristiche cicliche, alternando fasi deposizionali ed erosive controllate dalle oscillazioni della tavola d'acqua nel bacino (Faccenna et al., 2008). Nei pressi di Tivoli, sul margine orientale del bacino delle Acque Albule, un piccolo corpo travertinoso è precipitato dalle cascate di acqua dolce del fiume Aniene. Questo deposito giace al di sopra del travertino compatto tiburtino.



**Fig. 2.5 – Carta geologica del bacino delle Acque Albule (Funciello et al., 2005).
Geological map of Acque Albule Basin (Funciello et al., 2005)**

Il margine meridionale del bacino è delimitato invece da almeno quattro colate piroclastiche del vulcano dei Colli Albani, messe in posto tra 500.000 e 350.000 anni fa (De Rita et al., 1995). A nord sono visibili e affiorano i depositi argillosi marini plio-pleistocenici, ricoperti dalle sequenze sabbiose e conglomeratiche del Pleistocene inferiore (fig. 2.5). Tutti questi depositi sedimentari e vulcanici sono trasgressivi sopra i carbonati di ambiente di mare basso del Giurassico-Miocene, che formano il sovrascorrimento dei Monti Lucretili, Tiburtini, Cornicolani e Sabini (Faccenna et al., 2008). La maggior parte tra sorgenti e sinkhole, si trovano lungo una direttrice trascorrente destra

orientata N-S, sismicamente attiva, parzialmente ricoperta dal corpo travertinoso (Gasparini et al., 2002). Precedenti studi strutturali ((Mattei et al., 1986; Maiorani et al., 1992; Faccenna et al., 1994a,b,c; Sagnotti et al., 1994; Billi et al., 2006b) hanno dimostrato che questa faglia e le deformazioni di tipo fragile ad essa associate, sono ben visibili verso nord, negli strati carbonatici marini giurassico-miocenici dei Monti Cornicolani (fig. 2.1). Queste deformazioni coinvolgono anche i depositi plio-quadernari sovrastanti il travertino. A questo sistema si associa un campo di fratturazione estensionale pervasivo N40°-60° e faglie normali con direzione N40° e EW.

Le isopache del travertino di Tivoli (fig. 2.6) indicano una profondità massima di 70-80 metri sul margine occidentale e una forma allungata del deposito in direzione N-S. I depositi di travertino sono caratterizzati da almeno tre banconi principali separati da sottili e continui livelli argillosi, ricchi di solfuri e sostanze organiche. Il contatto tra i banconi è segnalato da superfici di erosione e frequenti cavità paleocarsiche. La presenza dei livelli argillosi è da imputare a frequenti inondazioni, le quali, limitando la risalita delle acque termali, provocavano una temporanea stasi nel processo di sedimentazione (De Filippis et al., 1998).

I rapporti stratigrafici tra le piroclastiti albane e il travertino fanno supporre che durante la messa in posto delle principali colate piroclastiche, il settore delle Acque Albule dovesse essere elevato ad una quota di circa 250-300 m s.l.m. (Faccenna et al., 1994). Prima della deposizione del travertino il settore ha subito una fase di rapida subsidenza, con un tasso di circa 1 mm/a. La deposizione sembra essere avvenuta in un lago con fondale piatto, probabilmente con una profondità inferiore al metro (Chafetz et al., 1984). Questo tipo di deposizione può essere messo in relazione ad un regime di lenta subsidenza. Nel settore centrale del bacino delle Acque Albule, lo spessore del travertino è in media di 60 m, si assottiglia gradatamente verso est, nord e sud. Verso ovest lo spessore diventa quasi di 90 m, in corrispondenza delle faglie attive trascorrenti in direzione N-S, associate ad emergenze termali e sinkhole (Maxia, 1950). Ad W di queste faglie, lo spessore del travertino si riduce rapidamente (fig. 2.6 sez BB'). Dagli affioramenti visibili nelle aree estrattive, il travertino è composto da una sequenza di banconi, divisi da superfici erosive, leggermente immergenti verso S (Chafetz et al., 1984). Lo spessore dei banconi è variabile tra 8 e 10 m, e sono formati da carbonato a laminazioni sottili con alterazioni batteriche e stromatoliti. Frequenti superfici erosive orizzontali indicano il susseguirsi di diversi cicli deposizionali di travertino in ambiente di acqua bassa. Le superfici erosive sono visibili per la presenza di paleosuoli sottili (< 1m) e di sacche di conglomerati. Immediatamente al di sotto delle superfici erosive sono anche frequenti fenomeni di carsismo, per lo più nei primi 1-2 m; più raramente si trovano fenomeni di carsismo che interessano tutto il deposito di travertino, come i sinkhole, presenti solamente in depositi formati lungo faglie attive, dove si trovano la maggior parte delle sorgenti termali. Questo suggerisce che molte delle caratteristiche carsiche del travertino associate a superfici erosive, sono in genere connesse con acque esogene durante gli eventi di erosione. Mentre le più ampie cavità carsiche sono legate alla risalita di acque di origine endogena (Salvati et al., 2002; Billi et al., 2006b). Dati radiometrici ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) mostrano per il travertino delle Acque Albule un periodo di deposizione compreso tra 115 e 30 ka fa (Faccenna et al., 2008). Analizzando inoltre la calcite di riempimento delle fratture delle argille plio-pleistoceniche, che giacciono sotto il travertino (Faccenna et al., 2008), si stima un'età di 59 ± 8 ka fa. Questa datazione è

utile a capire che le età delle fratture associate ai sistemi di faglie sono coeve alla deposizione del travertino, e sono anche esse responsabili della deposizione del travertino stesso.

Le analisi isotopiche della CO₂ contenuta nel travertino ha dei valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra 0 e 4 (‰PDB) (Faccenna et al., 2008). Questi risultati sono in accordo con quelli misurati nei precipitati e suggeriscono un'origine idrotermale per i fluidi che hanno originato il travertino tiburtino. Un contributo di CO₂ dal mantello è assente o molto limitato (Minissale et al., 2002). Per quanto riguarda i valori isotopici dell'ossigeno nei travertini sono circa prossimi al 25 ‰ (SMOW) (Minissale et al., 2002). Questi valori sono tipici dei calcari marini, indicando che il travertino è soprattutto originato dall'alterazione chimica dei carbonati meso-cenozoici.

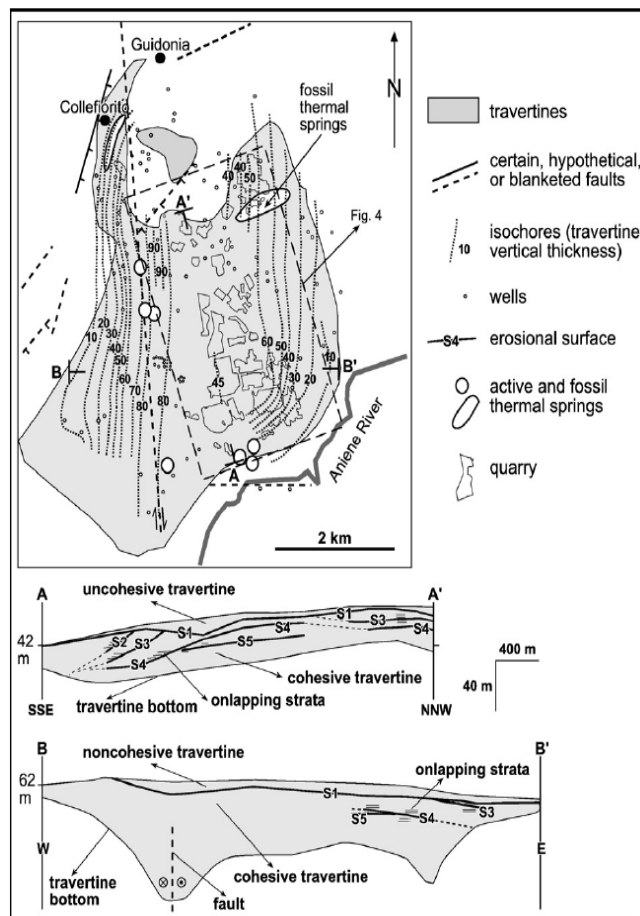


Fig. 2.6 – Mappa delle isopache del Travertino Tiburtino e relative sezioni del bacino delle Acque Albule (Faccenna et al., 2008).

Isochores map of the Lapis Tiburtinus travertine and cross-sections in the Acque Albule Basin (Faccenna et al. 2008).

INQUADRAMENTO IDROGEOLOGICO REGIONALE

L'area di ricarica che interessa il bacino delle Acque Albule è costituita dal "Sistema Idrogeologico dei M. Sabini" (Boni, et alii, 1986) (Monti Tiburtini, Lucretili e Cornicolani), formati da una successione carbonatica marnoso-silicea in facies Sabina (Cosentino et al., 1986), meso-cenozoica, nel complesso mediamente permeabile per fessurazione e carsismo. Questa unità idrogeologica presenta un'area di ricarica di notevoli proporzioni, saturata alla base da una falda carsica, con drenaggio regionale verso S, che alimenta le sorgenti delle Acque Albule e il fiume Aniene in subalveo (Boni et al., 1979).

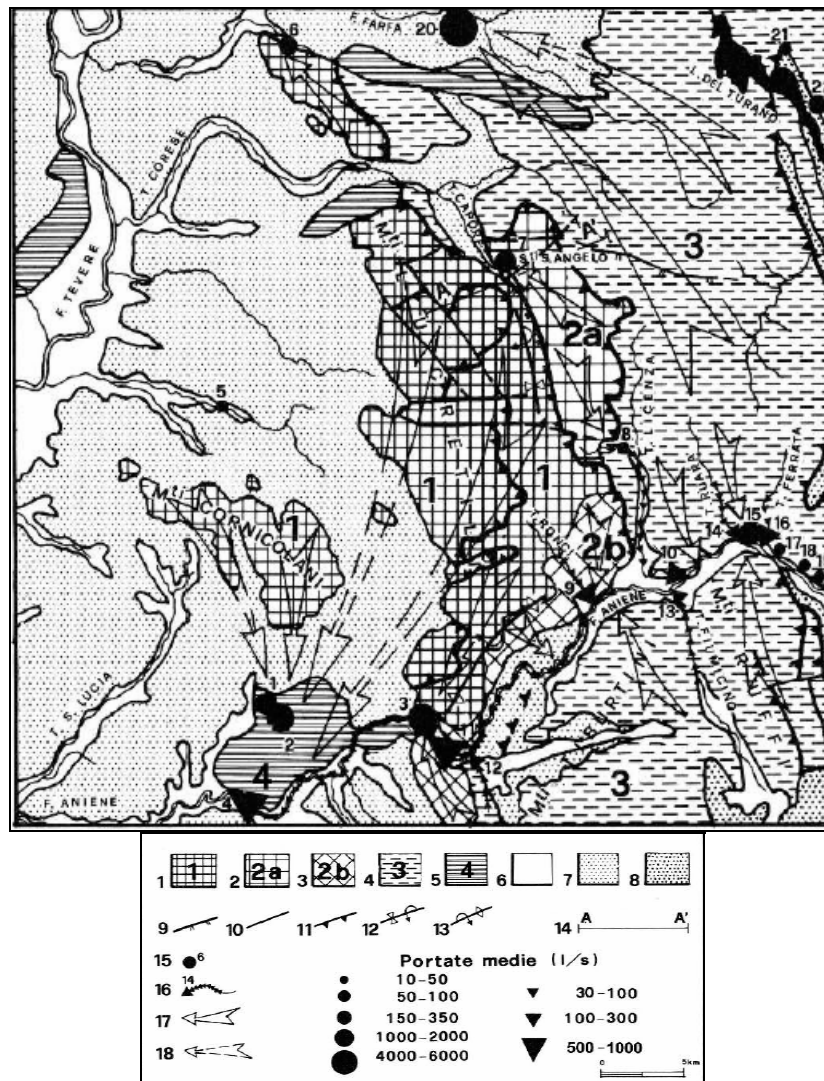


Fig. 2.7 - Carta delle Unità e dei Complessi idrogeologici della Sabina meridionale (Capelli et al., 1987).

Hydrogeological Units and Complexes of southern Sabina (Capelli et al., 1987).

Il settore centrale del sistema, compreso tra il Torrente Farfa e il F. Aniene, è condizionato dall'esistenza di tre unità tettoniche accavallate e separate tra loro da superfici di sovrascorrimento a debole immersione verso ovest. Ad esse si aggiunge un'altra unità legata ai depositi travertinosi del Bacino delle Acque Albule.

Capelli et al. (1987) hanno definito quattro unità idrogeologiche dei Sabini meridionali, in base alla direzione del drenaggio e alle direttrici strutturali (fig. 2.7).

1. La prima e più importante unità idrogeologica del Sistema dei Monti Lucretili si identifica in affioramento con i rilievi Cornicolani e la catena dei M. Castelvecchio, M. Zappi, M. Morra e M. Lecitone. L'acquifero è costituito essenzialmente dal termine triassico della successione sabina, dal Calcere Massiccio e dalla Corniola e subordinatamente dalla Maiolica e dai Calcari Granulari. La formazione del Rosso Ammonitico, pur essendo presente in affioramento ed in profondità, non gioca un ruolo determinante nella ricarica di questa idrostruttura e la sua presenza contribuisce più che altro a mantenere elevato il gradiente piezometrico che supera probabilmente lungo alcune direttrici il 10%. La funzione di tamponamento su tutto il fianco occidentale è esercitata dalle coperture plio-pleistoceniche, caratterizzate in massa da bassa permeabilità. Il drenaggio sotterraneo del settore lucretile dell'Unità 1 è rivolto verso i rilievi cornicolani mediante sifonamento al di sotto della serie neogenica; verso il complesso dei travertini per trabocco della falda cornicolana sopra il Pliocene, per sifonamento al di sotto della serie neogenica e per risalita lungo le finestre d'erosione e le discontinuità tettoniche.

2. La seconda Unità si estende a ridosso del margine orientale dei Monti Lucretili e comprende solo una parte dell'unità tettonica intermedia definita precedentemente. Essa è costituita dai termini meso-cenozoici della successione sabina che vanno dal Rosso Ammonitico alle Marne e brecciole a macroforaminiferi. La continuità delle litoformazioni permeabili che costituiscono questa struttura è interrotta in senso meridiano, a sud dell'abitato di Licenza, dalla presenza di termini a bassissima permeabilità riferibili al Rosso Ammonitico e alle Marne a Fucoidi.

Tale discontinuità litologica (che riduce o preclude la continuità idraulica tra il settore settentrionale e quello meridionale della stessa unità) consente di suddividere l'idrostruttura in due distinte sottounità: "sottounità 2a" – dorsale di M. Pelato-M. Serrapopolo-M. Pellecchia; "sottounità 2b" – dorsale di Colle Rotondo-M. Follettoso-M. Ara Grande.

3. L'Unità 3 si estende lungo la dorsale di M. Navegna-M. Aguzzo ed è costituita dai termini della successione sabina compresi tra il Cretacico sup. ed il Miocene medio, caratterizzati, per spessori di alcune centinaia di metri, da marne intercalate a calcari marnosi e calcareniti. Le intercalazioni calcaree, generalmente molto fessurate, sono interessate da un diffuso carsismo che può assumere localmente particolare sviluppo. Anche in questo caso i piani di sovrascorrimento immergenti a W, fungono da *aquiclude*. Il livello di base principale è costituito dalle Sorgenti delle Capore, ubicate lungo il F. Farfa (246 m s.l.m.), mentre tra le quote 325 e 290 l'alveo dell'Aniene funge da livello di base secondario assieme ai settori terminali dei suoi affluenti.

4. La quarta unità coincide con il complesso dei depositi di travertino del Bacino delle Acque Albule. L'unità è interessata da numerosi fenomeni carsici e tettonici. Lungo la principale direttrice tettonica ad andamento circa nord-sud, su cui si struttura il bacino, si hanno le principali interazioni tra la falda freatica proveniente dai Cornicolani (a loro volta ricaricati per sifonamento dai Lucretili) e i fluidi idrotermali. Ad eccezione delle aree estrattive, la superficie del bacino è coperta quasi per intero da un sottile strato di piroclastiti e suoli che non costituiscono un ostacolo alla ricarica per apporti zenitali. Per questo motivo nel calcolo del bilancio idrologico, il Bacino delle Acque Albule viene considerato parte integrante dell'area di alimentazione dell'intero sistema. In profondità, al di sotto del territorio compreso tra le Sorgenti termali di Cretone, Sant'Angelo Romano, Guidonia e le Sorgenti delle Acque Albule, l'ingente volume di acqua proveniente dal circuito carsico lucretile-cornicolano si miscela con convogli gassosi e termominerali in pressione che risalgono, provenendo da masse a media entalpia, lungo le faglie distensive e/o trascorrenti che hanno sbloccato la serie meso-cenozoica in questo settore.

Tale circostanza fa sì che in un'area assai vasta a ridosso dei principali motivi tettonici, si manifestino sorgenti termominerali. Nell'area di Bagni di Tivoli la portata complessiva dei fenomeni raggiunge in regime naturale i 3000 L/s. Il termalismo della falda dei Cornicolani è testimoniato dalle temperature anomale positive dell'aria rilevate in molte cavità carsiche e dall'intercettazione di acque mineralizzate a 23°C durante la prova di pompaggio effettuata dall'ACEA negli anni '70 all'interno del Pozzo del Merro. A conferma del fatto che il termalismo è già presente nei carbonati in profondità, vi è il Pozzo Cretone, nella realizzazione del quale l'acqua a 23°C fu intercettata a circa 300 m, dopo aver attraversato una serie di depositi pressoché sterile. È stato definito un assetto idrogeologico impostato sulla presenza di un acquifero, coincidente con il complesso dei travertini, ed uno confinato all'interno del complesso carbonatico sottostante (fig. 2.8).

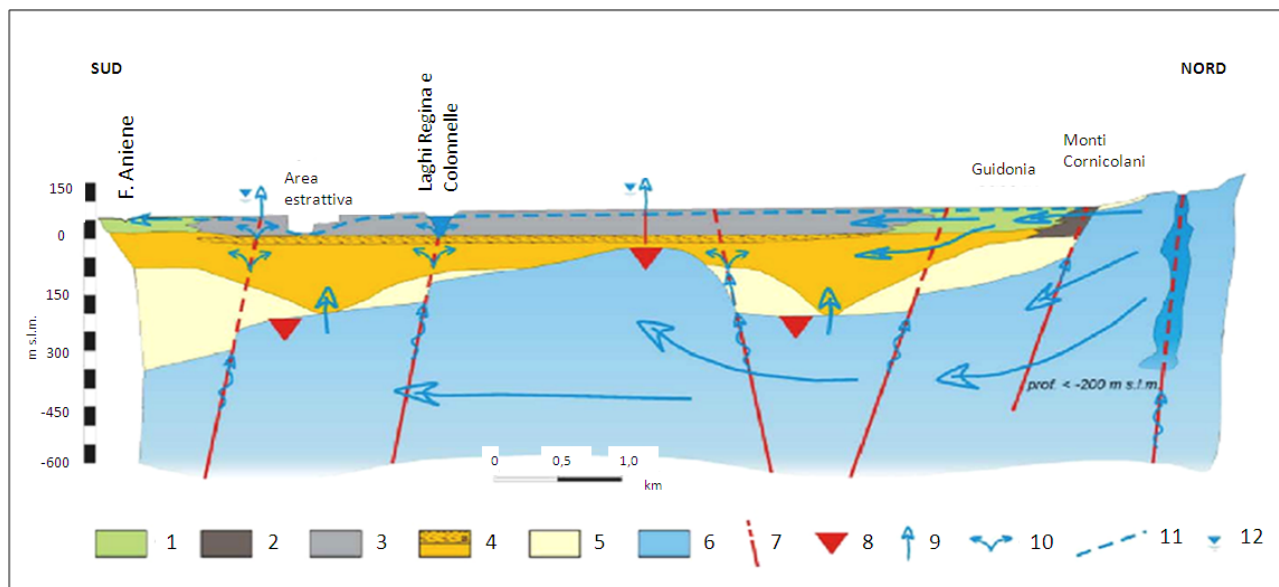


Fig. 2.8 - Profilo teorico rappresentativo delle ipotesi sull'assetto stratigrafico – strutturale e idrogeologico del bacino delle Acque Albule (Capelli et al., 2005). Legenda 1) depositi olocenici; 2) Detrito di versante; 3) Travertini; 4) Depositi pleistocenici prevalentemente pelitici; 5) Depositi pliocenici; 6) Depositi carbonatici; 7) Faglie presunte; 8) Profondità dei carbonati ricavata da indagini geofisiche; 9) Emergenza della falda confinata; 10) Travaso della falda confinata all'interno dei depositi quaternari; 11) Linea piezometrica relativa alla falda superficiale; 12) Livello piezometrico relativo alla falda confinata (superiore di circa 2 metri al piano campagna).

Theoric cross section of stratigraphic, structural and hydrogeologic setting of Acque Albule Basin (Capelli et al., 2005).

Legend 1) Holocene deposits; 2) Colluvium; 3) Travertine; 4) Pleistocene clayey deposits; 5) Pliocene deposits; 6) carbonate deposits; 7) inferred fault; 8) carbonate depth from geophysical investigation; 9) discharge of confined aquifer; 10) leakage of confined aquifer through the quaternary deposits; 11) water level of shallow aquifer; 12) water level of confined aquifer.

L'acquifero confinato rimane in continuità idraulica con i depositi sabbioso-limosi pleistocenici, in corrispondenza di finestre di erosione e/o di discontinuità tettoniche che interessano la serie pliocenica prevalentemente pelitica. Tale fatto comporta che l'acquifero carbonatico in pressione risalga fino al letto dei livelli argillosi pleistocenici e le vulcaniti che separano le due circolazioni idriche. Quest'ipotesi viene ulteriormente rafforzata dall'analisi dei dati di temperatura e conducibilità elettrica rilevati nei pozzi e in corrispondenza dei fenomeni sorgivi naturali e di fondo cava. Infatti risulta che la distribuzione areale dei valori più elevati dei suddetti parametri (maggiore di 21°C e di 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) è caratterizzata da una forma ellittica, con asse maggiore parallelo al principale sistema di dislocazione tettonica, mentre nelle zone circostanti, dove l'acquifero dei travertini è alimentato prevalentemente dagli apporti zenitali e dei Cornicolani, i valori dei parametri chimico-fisici sono più bassi (Capelli et al., 2005).

LA CIRCOLAZIONE IDRICA SOTTERRANEA DELLA PIANA DI TIVOLI

Nella Piana che si estende a sud dei Monti Cornicolani, compresa tra gli abitati di Tivoli e Guidonia, la circolazione idrica sotterranea avviene principalmente attraverso la falda contenuta nel deposito travertinoso del bacino delle Acque Albule, la cui origine è dovuta a più contributi:

1. Alimentazione sotterranea proveniente da nord (Monti Lucretili e Cornicolani);
2. Risalita di fluidi profondi mineralizzanti, provenienti dal substrato carbonatico mesozoico, attraverso zone di fagliazione che fungono da vie preferenziali.

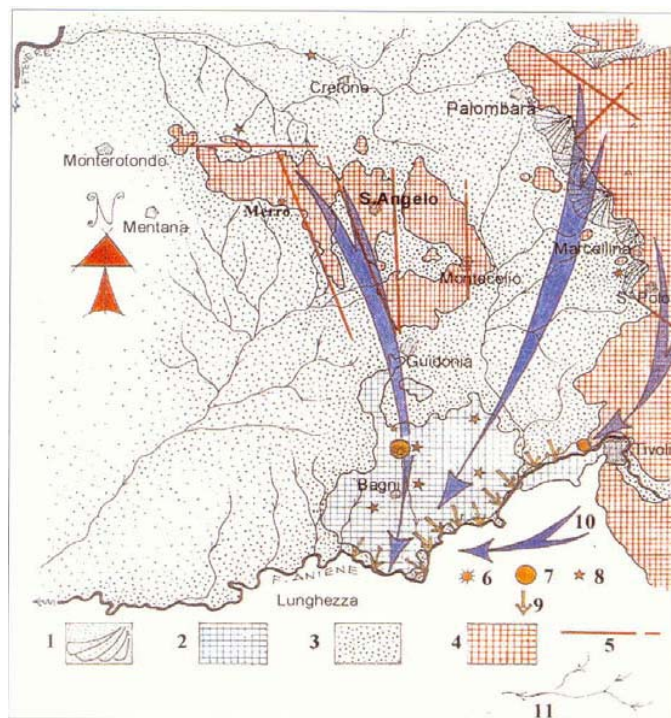


Fig. 2.9 - Assetto idrogeologico dell'area delle Acque Albule (da Bono, 2005). Si noti il deflusso idrico sotterraneo (10 in legenda); (1): depositi di versante; (2) affioramento dei travertini; (3) depositi continentali e vulcaniti; (4) carbonati della successione sabina; (5) principali dislocazioni tettoniche; (6) sinkhole di Marcellina; (7) la sorgente delle Acque Albule; (8) sorgenti idrotermali; (9) apporti del flusso di base nel fiume Aniene; (11) reticolo idrografico.

Hydrogeologic scheme of Acque Albule area (Bono, 2005). (1): Colluvium; (2): travertine outcrop; (3): continental and volcanic deposits; (4): Sabina series carbonate; (5): tectonic lines; (6): Marcellina sinkhole; (7): Acque Albule spring; (8): thermal springs; (9): Aniene linear springs; (10): groundwater flow; (11): Hydrographic pattern.

Parte delle acque di alimentazione che provengono dalle idrostrutture dei Monti Sabini meridionali fuoriescono alla base delle aree di infiltrazione, in corrispondenza dell'affioramento dei depositi continentali pleistocenico-quadernari, che interrompono la continuità idraulica verticale tra il substrato carbonatico e l'acquifero dei travertini. Tali fuoriuscite si manifestano principalmente lungo i bordi dei Monti Lucretili a NE e Tiburtini a SE, attraverso sorgenti diffuse di portata limitata, spesso sfruttate per scopi irrigui, presso gli abitati di Palombara Sabina, Marcellina, Tivoli. Nei pressi di Marcellina esistono polle naturali di acque sulfuree, diffuse alla base dei depositi di

versante, che si ritrovano per la maggior parte in campi coltivati e non vengono captate per la scarsa portata. Nel 2005, in quest'area, si è verificato un fenomeno di sinkhole.

I Monti Cornicolani rappresentano invece una struttura di alimentazione sotterranea localizzata e interessata a sua volta da risalita di fluidi mineralizzanti, dovuta alla prosecuzione delle zone di faglia N-S, che interessano il bacino delle Acque Albule. Per questo motivo sono interessati da presenza di sorgenti termali e fenomeni di sinkhole, come il Pozzo del Merro (fig. 2.9).

Ingenti prelievi dal sottosuolo, operati tramite pozzi da singoli privati e aziende (per una portata stimata di circa 200 L/s su tutta l'area di Tivoli-Guidonia), ma soprattutto direttamente sul fondo delle cave di travertino tramite pompe, stanno modificando notevolmente l'assetto idrogeologico dell'intera Piana. A questi si aggiunge il prelievo storicamente eseguito durante il periodo estivo dalle Terme di Roma, direttamente dalla sorgente del Lago Regina. Come conseguenza di tali abbassamenti si sono verificati dei fenomeni di subsidenza dei terreni argilloso-torbosi che si trovano sopra il travertino, causando danni a molti edifici del bacino.

Le ricerche svolte nell'ambito dello studio del CE.RI. (Prestininzi, 2008) per conto della Regione Lazio, hanno contribuito a meglio definire le caratteristiche idrogeologiche e geochemiche dell'acquifero e dell'impatto antropico su di esso.

Le attività di emungimento dalla falda hanno indotto nell'area dei dissesti, negli ultimi cinque anni circa, un progressivo abbassamento della superficie piezometrica relativa all'acquifero dei travertini di 5-6 m. Inoltre, sulla base dei dati piezometrici relativi ai tre livelli litotecnici schematicamente considerati (Travertini, sabbie-limose e limi sabbiosi travertinosi - "testina alterata" o "cappellaccio", argille e argille limose con torbe), e facendo riferimento ai dati raccolti, è stato possibile delineare il quadro evolutivo riferito alle modificazioni della piezometria ed al contestuale, conseguente andamento del processo di subsidenza nell'area.

Circa 20/30 anni fa la falda residente nei travertini e nelle sabbie travertinose del cappellaccio era caratterizzata da un potenziale piezometrico posto all'incirca a quota campagna, mentre il potenziale piezometrico relativo ai depositi argilloso-limosi e torbosi a bassa permeabilità, di spessore valutato intorno a 10 m, si attestava presumibilmente a 1-2 m dal p.c. La conseguenza di ciò sarebbe stata, nei terreni superficiali, la presenza di un moto di filtrazione dal basso verso l'alto con gradienti idraulici pari a circa 0,1 – 0,2 (Prestininzi, 2008).

In questo contesto i depositi argilloso-limosi con torbe, altamente compressibili, vengono interessati da un processo di consolidazione primaria da porre in relazione al carico litostatico esercitato dalla pila di sedimenti. Il progressivo abbassamento del livello piezometrico dell'acquifero dei travertini ha causato conseguenti variazioni dello stato di sollecitazione nel sottosuolo, valutabili complessivamente intorno a 20-30 kPa per livelli situati a metà dello strato compressibile delle argille limose con torba. Tale variazione di stato di sollecitazione induce un processo di consolidazione che va ad aggiungersi a quello naturalmente in atto nell'intervallo di tempo considerato.

Negli ultimi 3/4 anni (corrispondenti al periodo in cui si sono verificati i dissesti) si è avuto un abbassamento medio della superficie piezometrica su tutta l'area interessata di oltre 2 metri; gli abbassamenti osservati sono attribuibili in parte a mutate condizioni di ricarica della falda e in parte

ai prelievi antropici, ampiamente diffusi (fig. 2.10). Il confronto tra le piezometriche del 2003 e del 2008 (fig. 2.10) mostra una direzione di deflusso che ha subito uno spostamento verso SE, risentendo della depressione creata dall'abbattimento della falda all'interno delle cave.

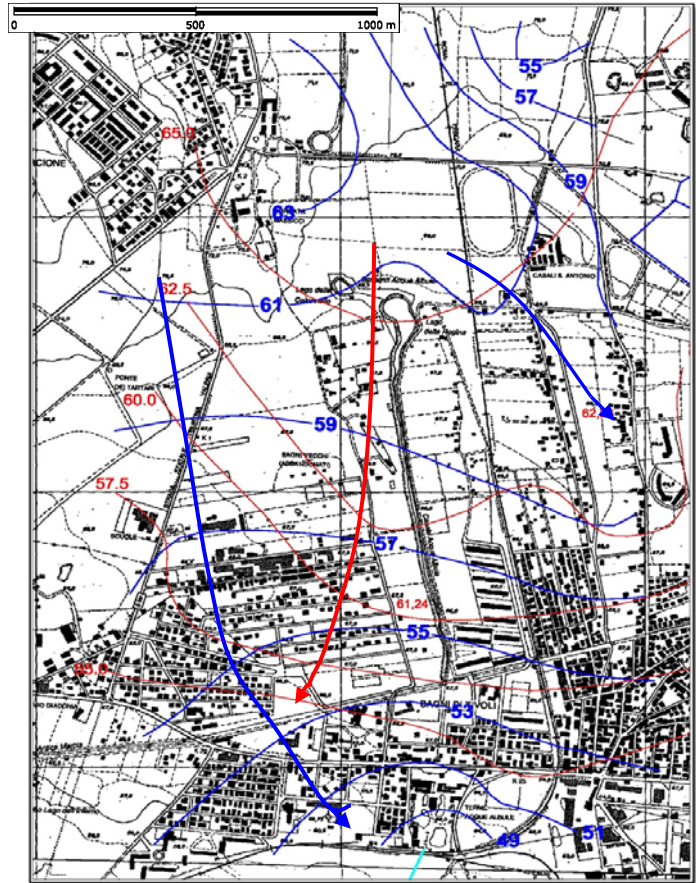
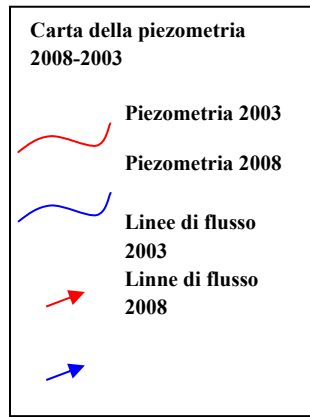
La diminuzione della ricarica naturale della falda dei travertini è causata dal fatto che il regime pluviometrico risulta variato, attraverso una diminuzione delle piogge invernali e primaverili e un incremento di quelle autunnali; ciò ha determinato una minore entità del contributo alla ricarica della falda, in quanto le piogge autunnali presentano una maggiore percentuale di evapotraspirazione e ruscellamento rispetto, almeno, a quelle dei periodi invernali (cfr. monitoraggio pluviometrico nel cap. 3); si può quindi affermare che attualmente il contributo da parte delle aree di ricarica circostanti la Piana all'acquifero dei travertini è inferiore al passato, manifestando un trend negativo proprio a partire dal 2001-02, anno in cui si sono manifestate per la prima volta le problematiche di dissesto nell'area; questo fattore rappresenta quindi una importante concausa nell'attuale quadro di deficit idrico della zona, con particolare riferimento alla disponibilità idrica nell'area delle sorgenti Regina e Colonnelle (Prestininzi, 2008).

Dalle indagini eseguite nel 2008, si è potuto verificare che alcune sorgenti presenti lungo la sponda destra dell'Aniene, sono attualmente completamente asciutte (sorgente Acquoria, nei pressi della centrale elettrica posta a valle delle cascate dell'Aniene, che si verificano in corrispondenza dell'abitato di Tivoli).

I risultati conseguiti nel corso di queste ricerche hanno portato ad una soluzione, per ristabilire una situazione, se non naturale, almeno meno disturbata. Quale misura transitoria si è realizzato un prelievo in falda a monte delle cave tramite una batteria di pozzi (loc. Casali S. Antonio), le cui acque sono addotte tramite una condotta chiusa fino al Lago Regina, in modo da apportare un innalzamento del livello del lago, ripristinando così quello naturale, ma soprattutto del potenziale piezometrico nel territorio interessato dai dissesti.

Attraverso le prove di pompaggio realizzate sui due pozzi di cui sopra (cap. 3), è stata valutata una trasmissività dell'acquifero dei travertini di $1-2 \times 10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$, tipica di circolazione in mezzi fratturati, con un coefficiente di immagazzinamento di pochi punti percentuali (0.03); considerato lo spessore dei travertini (tra 50 e 80 m), la permeabilità orizzontale media dell'acquifero può quindi essere stimata in circa $1-5 \times 10^{-3} \text{ m/s}$. Il deflusso della falda nei travertini è orientato da N a S con un gradiente compreso tra 5 e 10%, tipico degli acquiferi carbonatici fratturati; ciò indica che la circolazione avviene prevalentemente attraverso la rete di fratture presenti (Prestininzi 2008).

Per quanto riguarda il chimismo delle acque mineralizzate del bacino, utilizzate anche dalle Terme di Roma, è di tipo bicarbonato-solfato calcico, con un indice di saturazione rispetto alla calcite che evidenzia delle condizioni di sovra-saturazione. Attualmente le acque del bacino presentano una scarsissima capacità di dissoluzione nei confronti delle rocce attraversate, come anche le acque analizzate in questo lavoro, provenienti dalle aree di ricarica.



**Fig. 2.10 - Confronto tra la piezometria del 2003 (rosso) e del 2008 (blu) (Sbarbati, 2008, mod.).
Comparison of piezometric trend related to 2003 (red) and to 2008 (blue) (Sbarbati, 2008, mdf.).**

CAPITOLO 3

METODI DI INDAGINE

Il lavoro svolto per questa tesi di dottorato è composto di diverse attività che sono state utili alla ricostruzione finale di un modello concettuale completo, sia dal punto di vista idrogeologico che idrogeochimico, e alla realizzazione di un modello numerico del trasporto in soluzione e del frazionamento isotopico.

INDAGINI IDROGEOLOGICHE

Le indagini idrogeologiche hanno occupato principalmente il primo periodo di attività di campagna, a partire dal mese di gennaio 2008, al fine di completare le precedenti indagini svolte dall'anno 2006 dai ricercatori del CE.RI. (Centro di ricerca previsione, previsione e controllo del rischio geologico, Università La Sapienza), con lo scopo di verificare e chiarire le cause dei fenomeni di subsidenza indotti nel settore di studio, e caratterizzare dal punto di vista idrogeologico l'intera Piana di Tivoli (cfr. cap. 1).

Le attività di misura della piezometria si sono basate sull'acquisizione di nuovi dati in aggiunta a quelli già esistenti, tramite un censimento dei pozzi (periodo dicembre 2007 – gennaio 2008) e tramite piezometri di tipo elettrico per il monitoraggio in continuo, installati nei piazzali di cava, nei canali di scarico e negli specchi lacustri (monitoraggio piezometrico nelle aree maggiormente affette dagli abbassamenti della falda). Il censimento per la ricostruzione della superficie piezometrica ha interessato principalmente pozzi di strutture pubbliche precedentemente monitorati (campi sportivi, scuole, ecc.) e, secondariamente, di strutture private (Sbarbati, 2008).

L'assetto idrogeologico della zona è fortemente influenzato dall'effetto delle numerose attività antropiche presenti. Tra queste, l'estrazione del travertino nelle cave che, approfondendo la coltivazione, sono costrette ad emungere un quantitativo sempre maggiore di acqua di falda per evitare il ristagno lungo i fronti di cava. A ciò si va a sommare l'effetto dovuto ai prelievi dello stabilimento delle Terme di Roma, effettuati direttamente nel Lago Regina, che determinano locali abbassamenti giornalieri della falda nel periodo di apertura dell'attività (maggio - settembre).

Le acque reflue provenienti dalle cave vengono immesse in due canali: il Longarina, che raccoglie le acque delle cave poste a Sud dell'area in subsidenza, e il Pastini che invece raccoglie le acque di quelle poste a Nord (cap.4, fig. 4.2). Entrambi, insieme al canale che convoglia le acque delle Terme, indirizzano il flusso verso il suo recapito naturale, ossia il Fiume Aniene.

La campagna di misura, volta a fornire un quadro più o meno dettagliato della piezometria, si è svolta nella zona compresa tra le località: Bagni di Tivoli, Villalba, Casale dei Pastini, Montecelio, Bivio Guidonia.

Test con Flowmeter

Nel mese di gennaio 2009 è stato eseguito un Flowmeter test (Hess, 1982): il modello usato (Heat Pulse) determina la velocità di flusso del fluido all'interno del pozzo tramite un termistore, misurando la propagazione del calore, e distinguendo anche le direzioni del flusso verticale (Petitta et al., 2009). Questa prova è stata eseguita nei pozzi P1 e P2, che arrivano ad una profondità di circa 70 e 90 metri dal p.c., attraversando tutto lo spessore del plateau di travertino, e realizzati per il prelievo in falda a monte della cave e adduzione delle acque tramite condotta chiusa al Lago Regina. Dai risultati di questo test è stato possibile individuare delle zone dell'acquifero con elevato grado di fratturazione, dove si concentra il flusso. Il flowmeter test rappresenta un valido strumento nelle investigazioni idrogeologiche e nella validazione di modelli concettuali della circolazione sotterranea. Le informazioni ottenute sono state utili ai fini di un campionamento mirato, eseguito ad una profondità prescelta, isolando i tratti di pozzo sovrastante e sottostante rispetto alla frattura individuata, utilizzando un packer rimovibile. I campioni prelevati corrispondono alle sigle P1* e P2* (Appendice).

Lo strumento utilizzato è il modello HFP-2293 Flowmeter Heatpulse della MountSopris, utilizzabile in fori da 4" a 8" di diametro, completo di verricello automatico da 200 m e console di comando, oltre che dal software per l'elaborazione dei dati, in modo da valutare l'entità del flusso scambiato in foro e la sua velocità. Nel piezometro il flusso idrico viene fatto obbligatoriamente convergere verso le camere contenenti i termistori e il punto di emissione di calore, tramite l'utilizzo di appositi separatori flessibili di diametro pari a quello del piezometro utilizzato (fig. 3.1a).

Lo strumento è dotato di una centralina a cui viene collegato un computer portatile, opportunamente fornito di un software, che permette in tempo reale di elaborare le misure prese dal sensore lungo la colonna d'acqua (fig. 3.1b). Il funzionamento si basa sull'invio di un impulso di calore, rilevato dal sensore come differenza di temperatura ai suoi estremi; gli output di temperatura così misurati sono convertiti in frequenze da un amplificatore.

Il software (Matrix Heat) consente la visualizzazione delle curve di risposta dell'impulso termico, la cui posizione rispetto al tempo è funzione inversa dell'intensità del flusso scambiato in direzione verticale: più rapidamente si registra una differenza di comportamento tra i due termistori, più elevato è il flusso verticale scambiato nel tratto esaminato.

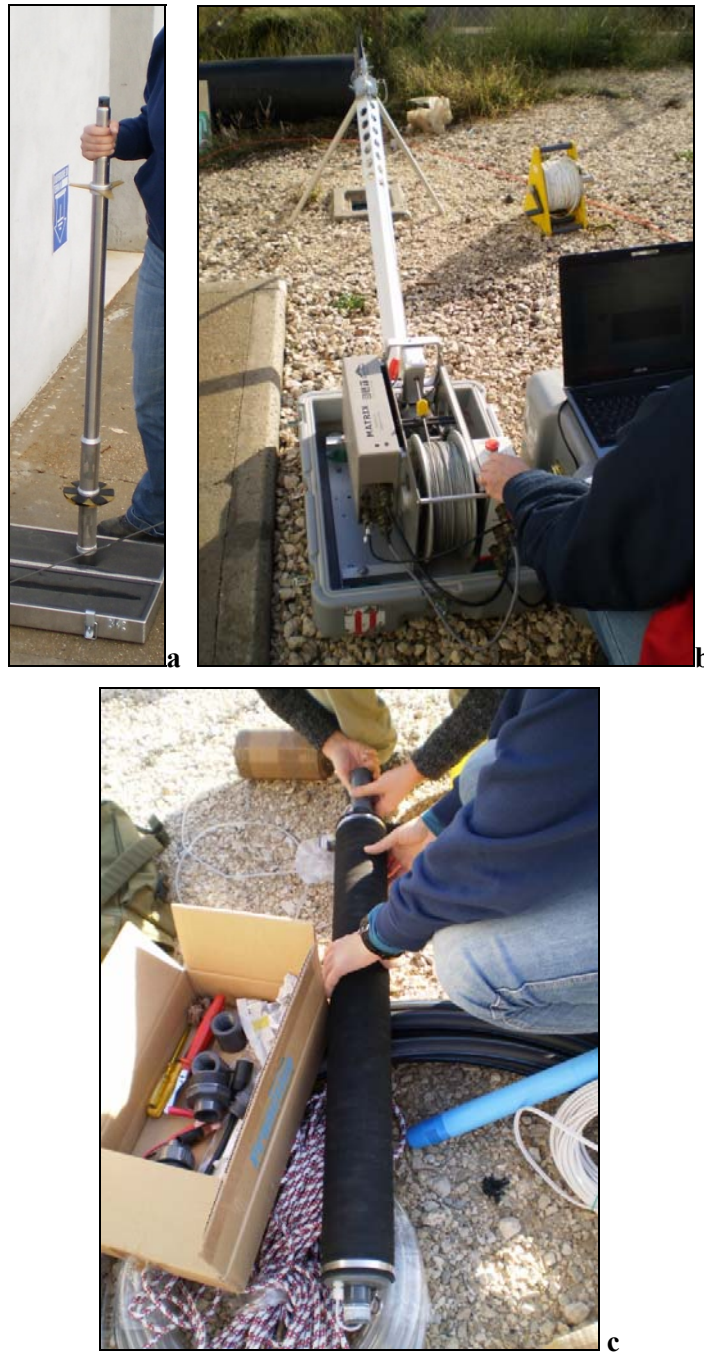


Fig. 3.1 – a) Strumento con termistore e separatori flessibili. b) Centralina con pc portatile. c) Packer
a) Probe with thermistors and diverter petals. b) Switchboard and the pc. c) Packer system

Dalla curva ottenuta si deduce quindi un valore di flusso e la sua componente verticale (dall'alto verso il basso o viceversa); dividendo il valore di flusso calcolato per la sezione utile del piezometro utilizzato, si ricava la velocità degli scambi verticali.

L'utilità della determinazione delle componenti verticali del flusso sotterraneo tramite flowmeter è stata applicata al fine di valutare alcune problematiche come l'individuazione di livelli ad alta fratturazione in acquiferi fratturati, con concentrazioni di flusso in entrata nel foro, sia in condizioni di flusso naturale, sia in condizioni di flusso imposto da pompaggio in pozzi adiacenti.

INDAGINI IDROGEOCHIMICHE

L'idrogeochimica trova un'ampia applicazione nello studio della circolazione delle acque sotterranee, a partire dall'infiltrazione, fino all'emergenza delle acque in superficie. E' uno strumento utile a migliorare e ridefinire il modello idrogeologico concettuale preliminare, attraverso l'analisi dei processi che governano i circuiti sotterranei e quelli di interazione acqua-roccia.

Elementi maggiori e in traccia, inerti o reattivi, possono essere utilizzati come traccianti per valutare i processi di ricarica degli acquiferi, i circuiti e i processi di mixing, sia nella zona satura che in quella non-satura (Herczeg & Edmunds, 2001.) Per la maggior parte delle acque sotterranee, il 95% degli ioni è rappresentato da 8 specie ioniche principali: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , (HCO_3^-) , CO_3^{2-} , NO_3^- . Queste specie costituiscono la salinità espressa come solidi totali disciolti (TDS). Costituenti minori sono Br^- , Sr^{2+} e Li^+ , utili come traccianti dei processi fisici e chimici (Herczeg & Edmunds, 2001). Esistono diversi metodi di interpretazione dei traccianti ionici, da cui si può risalire alla sorgente principale e comprendere l'evoluzione dei circuiti idrici sotterranei che permettono l'interazione acqua-roccia. Le specie ioniche disciolte in acqua possono avere due sorgenti principali: 1) le precipitazioni atmosferiche; 2) i processi di alterazione e l'interazione acqua-roccia. Servendosi di questi dati è possibile ricostruire un modello concettuale che permette di risolvere alcune problematiche, come ad esempio il grado di omogeneità di un acquifero, fenomeni di mixing di fluidi differenti, oppure risalire ai tempi di residenza nell'acquifero stesso.

Spesso un approccio idrogeologico non è sufficiente a far luce sui processi idrodinamici in acquiferi fratturati carsici, dal momento che le acque sotterranee si muovono anche attraverso fratture e condotti carsici. A tal fine è fondamentale l'ausilio dei metodi di investigazione idrogeochimica.

In questo lavoro si affronta la problematica dell'interazione idrogeologica e idrogeochimica tra i punti d'acqua naturali della Piana di Tivoli (sorgenti, laghi, canali) e quelli derivanti da attività antropiche (pozzi privati, pozzi appositamente realizzati, affioramento della falda per l'attività estrattiva).

Nel corso di questa tesi di dottorato sono state eseguite due campagne di campionamento acque (Gennaio-Aprile 2008; Novembre 2008-Gennaio 2009), e sono state considerate le sorgenti mineralizzate e non, che rappresentano i punti più significativi dal punto di vista delle caratteristiche chimiche dell'area. (fig. 3.2)

I diversi punti di campionamento (in totale 23) si identificano con sorgenti, pozzi, cave, laghi, contraddistinti nel seguito da sigle di cui il primo termine è rappresentato dall'iniziale della tipologia del punto di campionamento (rispettivamente S, P, C, L) seguito da un numero seriale (tab. 3.1). Osservando la mappa di fig. 3.2, la sorgente S1, lago Regina, rappresenta una delle sorgenti sulfuree più importanti, utilizzata dalle Terme di Roma, così come S2 e S3 sono sorgenti sulfuree sfruttate per usi termali, che si trovano rispettivamente alle estremità N e S dell'area di studio. S4 (1027 m s.l.m.) è una sorgente che proviene dall'area di ricarica dei Monti Lucretili, situata a poche centinaia di m da S8 (1040 m s.l.m.), mentre S5, S6, S7 drenano ai bordi l'area di ricarica stessa. I pozzi P1 e P2 sono pozzi profondi (rispettivamente 90 e 70 m) e attraversano tutto lo spessore del plateau di travertino.

P3 è un piezometro che si trova a circa 20 m dal lago Regina, P4 e P5 sono due pozzi privati ubicati nel Bacino delle Acque Albule. P6 è un pozzo profondo (circa 70 m) nei pressi di Marcellina. I restanti campioni provengono dal bacino delle Acque Albule, in particolare dall'area estrattiva (da C1 a C8), campionati sul fondo delle cave di travertino, nei punti di risalita naturale delle acque, attraverso fratture portate a giorno dalle operazioni di scavo (ingrandimento di fig. 3.3). Infine L1 rappresenta un campione di acque non solfuree del Lago S. Giovanni, posto a NW rispetto alle Sorgenti Regina, ospitato in un sinkhole, profondo circa 16 m (Caramanna, 2001), che riceve alimentazione direttamente dalle acque meteoriche della Piana.

Le operazioni di campionamento nei pozzi P1 e P2 sono state eseguite per mezzo di un bailer in PVC, di lunghezza pari a 90 cm, calato alla profondità prescelta: nel pozzo P1 è stato prelevato un campione alla profondità di 50 m da p.c. (profondità che rappresenta la parte di acquifero non interessata dall'estrazione di travertino); nel pozzo P2 sono stati prelevati due campioni rispettivamente alla profondità di 20 e 35 m (scelte in base alla variazione dei parametri chimico-fisici).

Alcuni pozzi sono stati campionati con l'aiuto di un bailer (P3, P4, P5), comprese le acque del lago S. Giovanni (L1), a nord delle Sorgenti Regina. Il piezometro P3, situato nelle immediate vicinanze del Lago Regina, ha una profondità di circa 10 m, un livello statico costante posto a circa 7 m da p.c., per cui si è scelto di campionare tramite bailer ad una profondità di 9,10 m da p.c.. Il pozzo P4, profondo 16,30 m da p.c., con un livello statico costante posto a circa 11,50 m da p.c., è stato campionato a 13 m da p.c.. Infine sul pozzo P5, della profondità stimata di circa 30 m da p.c., con un livello statico variabile tra 8 e 10 m da p.c., non è stato possibile un campionamento tramite bailer, per cui è stata prelevata l'acqua proveniente da un rubinetto. Le acque del lago S. Giovanni sono state campionate in prossimità del fondo (circa 16 m dal livello statico) tramite l'utilizzo del bailer, posizionandosi sulla sponda occidentale del lago.

Sono stati misurati direttamente in campagna una serie di parametri (temperatura, pH, Eh, conducibilità elettrica) mediante una unità multiparametrica (Multi 340i, WTW). Le misure di temperatura effettuate per le sorgenti e laghi sono state semplicemente ottenute in loco con un termometro a mercurio immerso nell'acqua della sorgente. Nel caso dei piezometri, quando possibile, si è effettuata una misura tramite sonda multiparametrica (Hydrolab Reporter Multiprobe 5.0). Tale sonda ha consentito di rilevare, a varie profondità, la variazione di temperatura, pH, Eh, conducibilità elettrica, ossigeno disciolto. Il valore dell'alcalinità eseguito in sito (per i valori normali del pH, il valore dell'alcalinità corrisponde alla concentrazione dello ione bicarbonato HCO_3^-) è stato calcolato mediante titolazione con HCl 0.1 N con il metodo del metil-arancio.

Le concentrazioni delle specie ioniche maggiori, anioni (Cl^- , SO_4^{2-}) e cationi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), sono misurate in laboratorio mediante un cromatografo ionico CX-500 (Dionex Ltd.). Per quanto riguarda le specie gassose disciolte, le analisi sono state effettuate con gascromatografo, modello Carlo Erba GC8000, che misura le concentrazioni di CO_2 espresse in cc/l. Con l'utilizzo della legge di Henry sono stati ottenuti i valori di pressione parziale della CO_2 . Le concentrazioni degli elementi minori e in traccia (Al, Fe, Sr, Mn, Ti, B, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Li, V) sono state

determinate con tecnica ICP-MS. Tutte le analisi di laboratorio sono eseguite facendo uso di standard di controllo.

Per il calcolo del SI (Saturation Index) della calcite è stato utilizzato il software PHREEQC 2.13 (Parkhurst & Appelo, 1999) sviluppato specificamente per la modellistica geochimica e i calcoli di speciazione in fase acquosa. Il modello di speciazione utilizzato si basa sulla teoria di Debye-Hückel (Appelo et al., 1993), che tiene conto della non-idealità delle soluzioni naturali. Questo tipo di modello è di solito adatto a soluzioni con bassi valori di forza ionica. Il calcolo di speciazione e degli indici di saturazione, per le diverse fasi presenti in soluzione, prevede che le specie disciolte nelle fasi acquose siano in equilibrio termodinamico, con l'eccezione che, per il calcolo della soluzione di *input*, è permesso il disequilibrio delle cariche e delle coppie redox. Il database termodinamico scelto in questo caso è *wateq4f* (Ball et al., 1991).

Tab. 3.1 Elenco dei punti campionati (figg. 3.2, 3.3), analisi eseguite e numero di campionamenti.
List of sampling points (fig. 3.2,3.3), performed analysis and number of samplings.

Sigla Campione	Denominazione	Tipologia	Quota (m s.l.m.)	Analisi ioni maggiori	SI _{phreeqc}	Analisi elementi minori e in traccia	δ ² H	δ ¹⁸ O	n° campionamenti δ18O	¹³ C, DIC	¹⁸ O, SO ₄	³⁴ S, SO ₄	³⁴ S, H ₂ S	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
S1	Lago Regina	sorgente	30	x	x	x	x	x	4	x	x	x	x	x
S2	Cretone	sorgente	102	x	x	x	x	x	2	x	x	x	x	x
S3	Bambù	sorgente	42	x	x		x	x	1					
S4	Campitello	sorgente	1027	x	x	x	x	x	2	x				x
S5	Caprara	sorgente	315	x	x	x	x	x	1		x	x		x
S6	S. Maria	sorgente	240	x	x	x	x	x	1	x	x	x		
S7	Valle Cupa	sorgente	294	x	x	x								
S8	Campitello 2	sorgente	1041				x	x	1	x	x	x		
C1	Poggi	Cava	29	x	x	x	x	x	2	x	x	x	x	
C2	Pacifici	Cava	43	x	x	x	x	x	2	x	x	x	x	
C3	Querciolaie	Cava	50	x	x	x	x	x	2	x	x	x	x	x
C4	Caucci	Cava	45	x	x	x	x	x	2	x	x	x	x	
C5	La.Es.Tra.	Cava	44	x	x	x	x	x	2	x	x	x	x	x
C6	STR_1	Cava	45	x	x	x	x	x	2	x	x	x	x	
C7	STR_2	Cava	45	x	x	x	x	x	2	x	x	x	x	
C8	STR_3	Cava	45	x	x	x	x	x	1					
P1-50	P1-50	pozzo	71	x	x	x	x	x	2		x	x		x
P1*	P1*	pozzo	71	x	x	x				x			x	x
P2-20	P2-20	pozzo	70	x	x		x	x	2					
P2-35	P2-35	pozzo	70	x	x		x	x	2					
P2*	P2*	pozzo	70	x	x	x	x		1	x	x	x	x	
P3	PZ Regina	pozzo	66	x	x	x	x	x	1	x	x	x		
P4	Campo S.	pozzo	68	x	x	x	x	x	1	x	x	x	x	
P5	Scrocca	pozzo	67	x	x	x	x	x	1	x				
P6	Marcellina	pozzo	191	x	x		x	x	2	x				
L1	Lago S.Giovanni	lago	44	x	x		x	x	2	x				

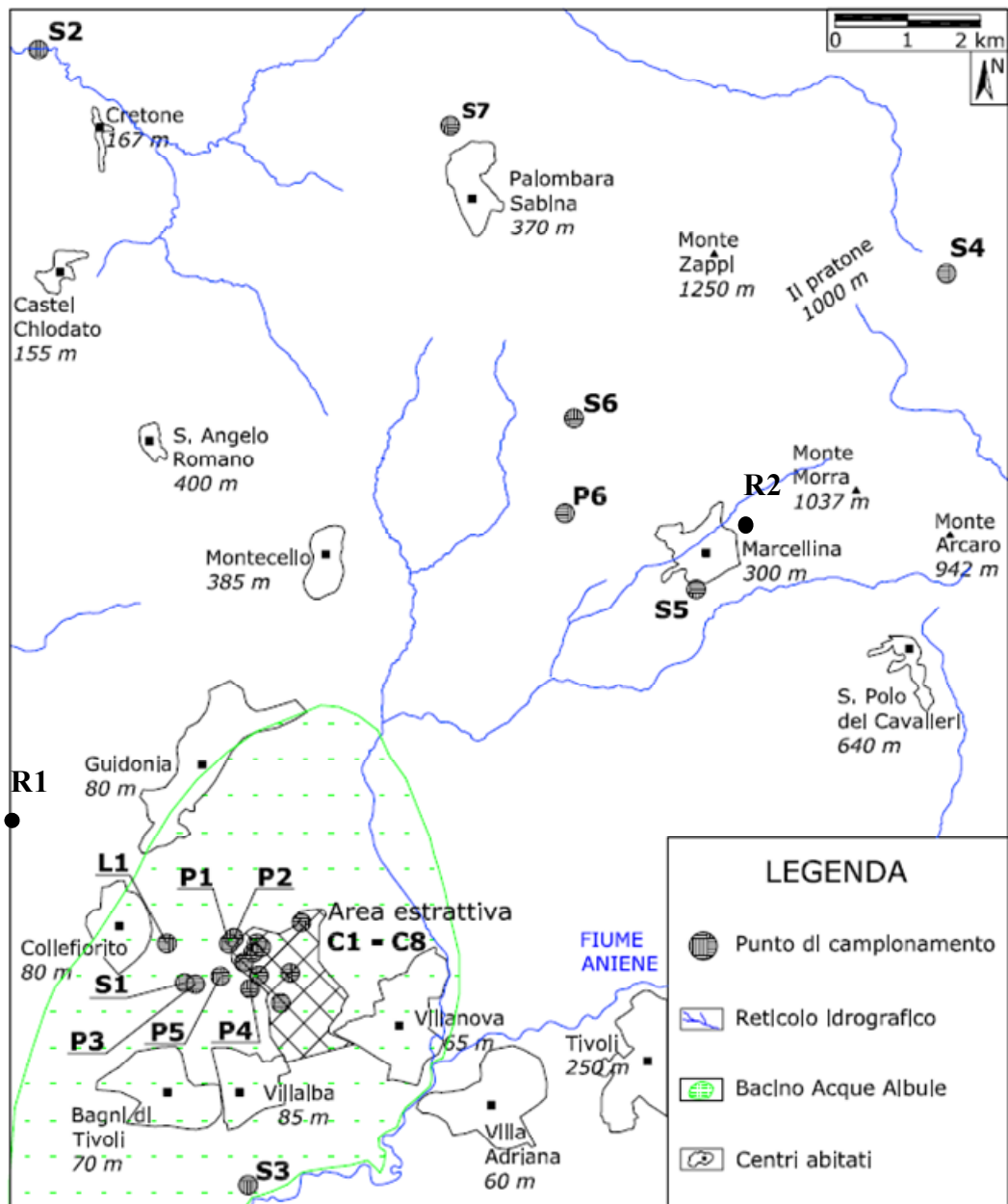


Fig. 3.2 – Mappa dei più importanti punti di campionamento.
Map of the main sampling points.

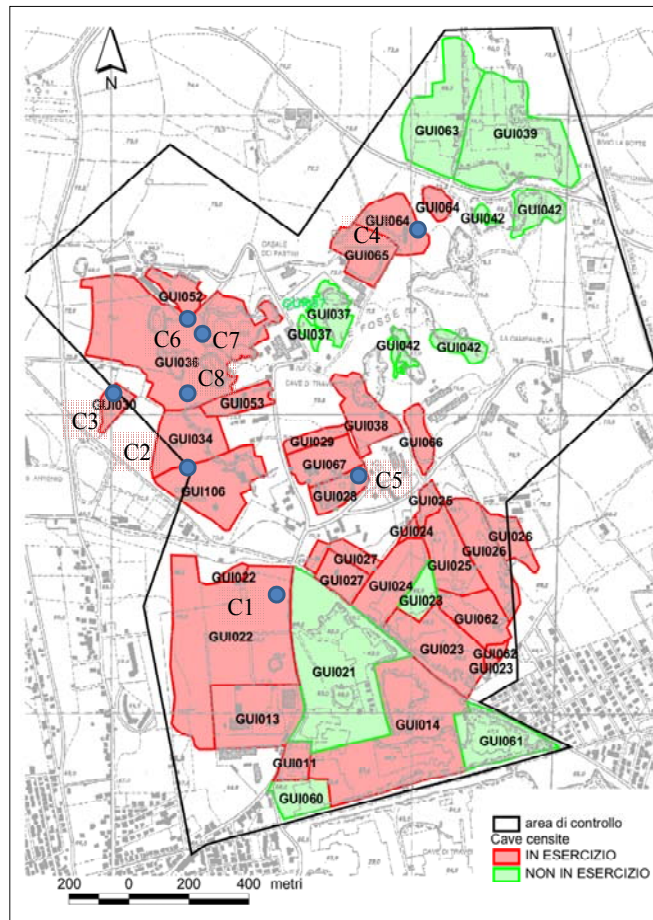


Fig. 3.3 – Mappa di dettaglio dei punti di campionamento per le aree di cava delle Acque Albule.
Detailed map of sampling points of the quarry areas in the Acque Albule Basin.

INDAGINI ISOTOPICHE

Gli isotopi ambientali sono ampiamente utilizzati come strumenti principali nell'investigare l'origine delle acque, i tempi di residenza e i circuiti sotterranei, così come per determinare i processi fisici e le reazioni chimiche che avvengono lungo il circuito idrico.

L'idrologia isotopica trova applicazione nelle tecniche di misurazione degli isotopi che compongono la molecola dell'acqua: gli isotopi dell'ossigeno (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) e quelli dell'idrogeno (^1H , ^2H , ^3H). Tali isotopi rappresentano i traccianti ideali dell'origine e del percorso dell'acqua, poiché essi sono i costituenti reali della molecola H_2O , e non un elemento che si trova disciolto in acqua, come gli altri traccianti che si usano più comunemente in idrologia. Gli isotopi dell'acqua sono spesso utilizzati anche come traccianti per risalire al circuito delle acque in un sistema sotterraneo (Kendall et al., 1998).

Negli ambienti a bassa temperatura, gli isotopi stabili dell'idrogeno e dell'ossigeno hanno un comportamento conservativo, nel senso che, qualsiasi interazione con H e O dei materiali organici e geologici con cui le acque vengono a contatto, hanno un effetto trascurabile sui rapporti isotopici dell'acqua.

Sono molteplici i problemi investigabili tramite l'uso degli isotopi stabili di H e O, tra cui quello di risalire alla sorgente e ai meccanismi di ricarica di un acquifero, differenziare acque meteoriche da quelle connate, stimare i tassi di deflusso superficiale o di evaporazione, separare i contributi di un bacino idrografico, stimare l'interazione tra acque superficiali e sotterranee e, infine, descrivere i meccanismi di salinizzazione delle acque sotterranee (Coplen et al., 1999).

D'altra parte, invece, l'utilizzo degli isotopi delle specie disciolte in acqua, o condotte nelle fasi gassose, riguarda soprattutto zolfo, azoto e carbonio. Meno comune è l'applicazione degli isotopi di Sr, Pb, U, Rn, He, Ra, Li e B. I rapporti isotopici delle specie in soluzione possono essere significativamente alterati dall'interazione con le rocce e con la materia organica, indicando, dunque, quali reazioni sono responsabili della loro presenza e, indirettamente, il circuito sotterraneo effettuato (Kendall et al., 1998).

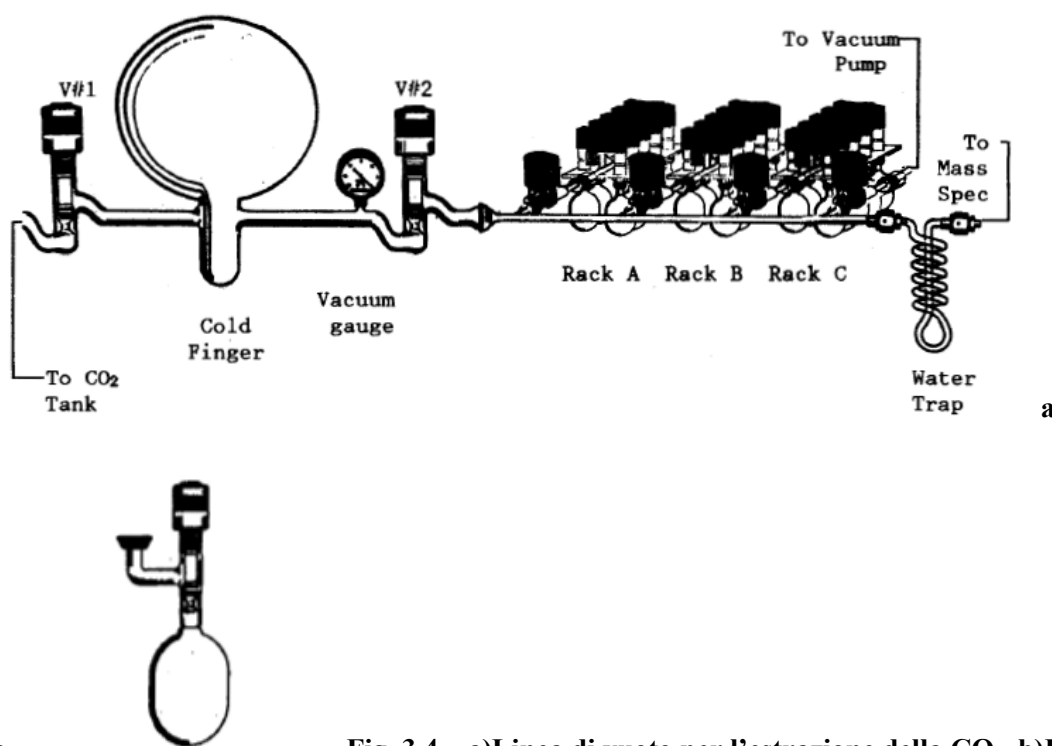
In questa tesi di dottorato alcuni isotopi ambientali sono stati utilizzati per migliorare il modello idrogeochimico di evoluzione delle acque sotterranee e per comprendere i processi di mixing tra acque del sistema carsico regionale e quelle di provenienza profonda. Gli isotopi presi in considerazione e analizzati sugli stessi punti di campionamento per le indagini idrogeochimiche sono: $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{34}\text{S}$ (solfati), $\delta^{18}\text{O}$ (solfati), $\delta^{34}\text{S}$ (solfuri), $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

L'unità δ esprime il frazionamento isotopico e cioè l'arricchimento o l'impoverimento di una specie isotopica nel campione rispetto allo standard di riferimento:

$$\delta = \frac{(R(\text{sample}) - R(\text{reference}))}{R(\text{reference})} \times 1000\text{‰}$$

La composizione isotopica dell'ossigeno nei campioni d'acqua è stata misurata presso il Laboratorio di Isotopi Stabili del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università la Sapienza di Roma,

utilizzando un spettrometro Finnigan MAT 252 (Delta Plus mass spectrometer). La tecnica di preparazione standard prevede l'equilibrio della CO₂ standard con l'acqua del campione a temperatura costante di 25°C, in bagno termostatico e in condizioni di agitazione. L'agitazione dei campioni per favorire lo scambio dell'¹⁸O deve durare almeno 3 ore (Fritz et al., 1986), in seguito, la preparazione e l'estrazione della CO₂ viene eseguita in una linea di vuoto (fig. 3.4) tramite sublimazione della CO₂, che viene raccolta allo stato solido in fiale accuratamente chiuse con tappo di teflon. Così, la CO₂ viene analizzata dallo spettrometro, che restituisce il valore in unità δ (deviazione ‰ del rapporto isotopico del campione dal valore del rapporto isotopico dello standard V-SMOW). Gli standard di laboratorio sono periodicamente calibrati, come raccomandato dalla IAEA.



**Fig. 3.4 – a)Linea di vuoto per l'estrazione della CO₂. b)Fiala con tappo di teflon. (Fonte EIL).
a)Water-Carbon dioxide equilibration line. b) Brine vessel**

La composizione del deuterio è stata misurata presso l'Environmental Isotope Laboratory (EIL), Department of Earth Sciences, University of Waterloo (ON, Canada).

Il trattamento prevede l'equilibrio diretto del campione d'acqua con idrogeno ultrapuro, per mezzo di un catalizzatore (platino). Lo stesso spettrometro di massa utilizzato per l'ossigeno, viene modificato aggiungendo un tubo di quarzo dove avviene la reazione di riduzione dell'idrogeno. L'agente riduttore è "Chromium powder" (Purity 99%, from Goodfellow Cambridge limited): le particelle di silice vengono mescolate con il cromo, per evitare di bloccare il tubo e per facilitare il passaggio del gas H₂ ridotto e del "carrier" gas (elio). In tabella 3.2 sono riportati i materiali standard di riferimento utilizzati dall'EIL per la determinazione del deuterio e dell'ossigeno-18.

Per quanto riguarda la determinazione degli isotopi dei solfati e dei solfuri, questa è stata eseguita sempre presso l'EIL tramite spettrometria IRMS. Lo ^{34}S è stato analizzato tramite RoboPrep-CN Europa Tracemass IRMS (Europa Scientific Limited, U.K.), mentre l' ^{18}O tramite EA-IsoPrime IRMS (Micromass Inc., U.K.). L'accuratezza per entrambe questo tipo di analisi è pari a $\pm 0.3\%$.

**Tab. 3.2 – Lista dei materiali standard per la determinazione di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ (Fonte EIL).
List of standard materials for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ measure (by EIL).**

Table 1. Reference Materials and Standards Used by EIL

Material Name and Source	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta^2\text{H}_{\text{SMOW}}$
CENA II (Brazil H ₂ O July 75)	+.47	
GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation Firn)	-24.79	-189.7
IAEA-304A (H ₂ O)	+250.00	
IAEA-304B (H ₂ O)	+500.00	
SLAP (Light Antarctic Precip.)	-55.50	-428.0
V-SMOW (Std Mean Ocean Water)	0.0	0.0
NBS1 (Potomac River Water)	-7.94	-47.6
NBS1A (Yellowstone Park Snow)	-24.33	-183.3
EIL-1 (WS - Tank CO ₂ COWS)	+30.86	
EIL-10 (Bruce D ₂ O Effluent)	-7.27	-206.0
EIL-12 (Deionized Water SWAT #21, 9/10/91)	-10.70	-75.6

Il valore dello standard per quanto riguarda lo zolfo è riferito al Canyon Diablo Meteorite (Rees et al, 1978). In più l'EIL possiede 5 standard di lavoro per S e O nei solfati (tab. 3.2)

La determinazione dello ^{34}S è stata eseguita sia nei solfati che nei solfuri:

- Solfati.

Inizialmente il campione d'acqua è stato trattato per separare i solfati. La separazione avviene tramite precipitazione di BaSO₄, facendo reagire BaCl₂ con il campione stesso. In seguito il precipitato viene analizzato e i risultati corretti usando gli standard NBS-127 e EIL-42. Si sono utilizzati anche gli standard IAEA-SO5 e IAEA-SO6 (BaSO₄). Il BaSO₄ viene successivamente sottoposto a combustione e convertito in SO₂ (Yanagisawa & Sakai, 1983) (fig. 3.5), a sua volta analizzato allo spettrometro.

Tab. 3.3 – Standard internazionali e di laboratorio per ^{34}S nei solfati (Fonte EIL).

International standard and reference materials for ^{34}S in sulphate (by EIL)

Table B. Sulphur and Sulphate Reference Materials	
Standard	$^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$
<i>National Institute of Standards and Technology (NIST)</i>	
NBS-122 (Sphalerite Spol ZnS)	+ .18
NBS-123 (Sphalerite Bamata ZnS)	+17.09
NBS-127 (Sea Water BaSO ₄)	+20.32
<i>International Atomic Energy Agency</i>	
OGS (Ocean Water BaSO ₄)	+20.58
Soufre de Lacq (Elemental Sulphur)	+17.30
NZ1 (Silver Sulphide (Ag ₂ S) from Sphalerite)	0.0
NZ2 (Silver Sulphide (Ag ₂ S))	+21.50
<i>Environmental Isotope Laboratory</i>	
EIL-2 (WS - Tank SO ₂ SOWS)	+1.36
EIL-40 (Fisher CuS 1970)	-.23
EIL-41 (Fisher PbSO ₄ 1970)	+11.27
EIL-42 (BDH BaSO ₄ 1970 SU1)	-3.33
EIL-43 (Fisher ZnS 1970)	+19.19
EIL-44 (Johnson-Matthey Ag ₂ S)	+5.50
EIL-45 (Kupferscheiffer Ag ₂ S)	+35.00

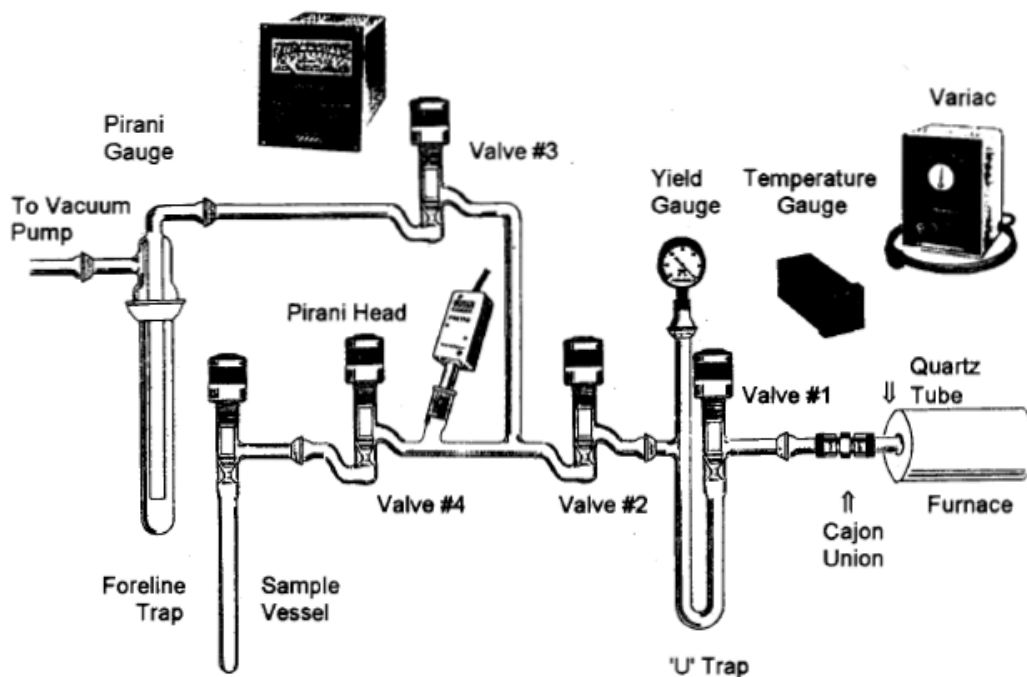


Fig. 3.5 – Schema della linea di conversione in SO₂ per solfati e solfuri (Fonte EIL).
Sulphate/Sulphide conversion to SO₂ line (by EIL).

- Solfuri.

Nel caso dei solfuri, questi vengono separati dal campione, precipitando come CdS. Il reagente utilizzato per la precipitazione è Cd-Acetato. Gli standard a cui si riferiscono le analisi sono: IAEA-S1, IAEA-S2. Anche in questo caso il precipitato viene convertito dapprima in Ag₂S, con l'aggiunta

di AgNO_3 0.5N e, in seguito, in SO_2 tramite combustione, come precedentemente descritto per i solfati, per essere analizzato allo spettrometro.

Per l'analisi dell' ^{18}O dei solfati (Shakur, 1982) si utilizza un metodo di combustione del BaSO_4 su una resistenza di platino dapprima in CO (prodotto della combustione incompleta) e poi in CO_2 (fig. 3.6). Questa viene sottoposta ad un processo di pulizia e successivamente analizzata in spettrometria IRMS. In tabella 3.3 sono riportati gli standard che si utilizzano per questa analisi, due internazionali e due standard di lavoro dell'EIL. I limiti di esecuzione sono pari a $\pm 0.5\%$.

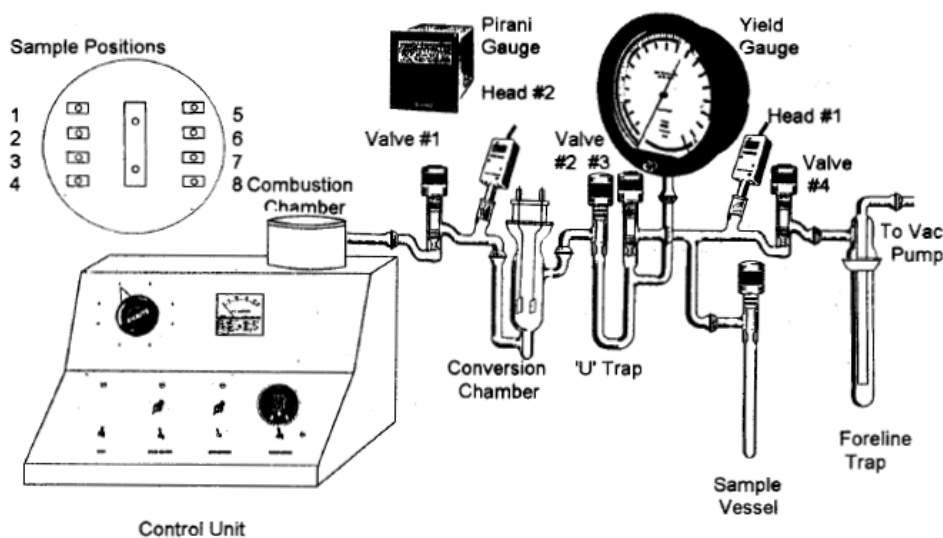


Fig. 3.6 – Schema della linea di vuoto per la separazione dell'ossigeno nei solfati (Fonte EIL). Oxygen in Sulphate line (by EIL).

L'analisi del ^{13}C nel carbonio inorganico disciolto (DIC) viene eseguita con sistema GC-C-IRMS (gas chromatography combustion isotope ratio mass spectrometry) con una colonna di CARBONPLT e una precisione analitica pari a $\pm 0.2\%$. Attualmente il metodo di analisi più veloce prevede l'acidificazione diretta sottovuoto del campione d'acqua in laboratorio, al fine di estrarre la CO_2 e analizzarla in un sistema di flusso continuo IRMS (con elio come "carrier" gas). Gli standard di lavoro sono: Carbon standards IAEA-CH6 (sugar), EIL-72 (cellulose) and EIL-32 (graphite). Lo standard internazionale cui fanno riferimento i valori ottenuti è V-PDB.

Infine, per la determinazione del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, eseguita sempre presso l'EIL, i campioni d'acqua sono stati sottoposti inizialmente ad una separazione chimica e purificazione dell'elemento da analizzare: la purezza dell'elemento deve essere volta a minimizzare le interferenze spettrali con lo strumento. La separazione avviene con cromatografia a scambio ionico, utilizzando delle resine polimeriche e acido.

Per gli elementi radiogenici, come lo stronzio, si utilizza uno spettrometro di massa a ionizzazione termica, dove il campione solido viene adagiato su un filamento metallico e ionizzato fino a produrre un gas su cui viene misurata l'abbondanza dell'isotopo selezionato. Non esiste uno standard internazionale di riferimento, ma semplicemente degli standard di controllo interlaboratorio, poiché si tratta della misura di un rapporto. Il più comune è il SRM987 (dal National Institute of Standards and Technology), oppure l'acqua di mare attuale.

MONITORAGGIO PLUVIOMETRICO

Dal mese di febbraio 2008 è stato condotto un monitoraggio meteorico dell'area di ricarica per mezzo di una stazione pluviometrica installata nei pressi di Marcellina (R1), sui Monti Lucretili, ed il campionamento mensile delle acque di precipitazione anche in una seconda stazione pluviometrica posizionata ai bordi della Piana (Colleverde di Guidonia) (R2) (fig. 3.7).



Fig. 3.7 – Posizione delle stazioni pluviometriche.
Location of the rainfall stations.

La stazione R1 è composta di un pluviometro SILIMET con acquisizione oraria dei millimetri di pioggia (fig. 3.8a) e da un pluviometro per la raccolta delle acque, dotato anche di resistenza elettrica per lo scioglimento delle precipitazioni solide (fig. 3.8b). Sulle acque campionate è stato misurato il segnale isotopico, che è caratteristico delle zone montuose che costituiscono la principale zona di ricarica della Piana di Tivoli. Sono stati raccolti 16 campioni mensili per l'analisi di $\delta^{18}\text{O}$ e su 9 di questi è stato misurato anche il valore di $\delta^2\text{H}$.



Fig. 3.8 – a) Pluviometro SILIMET per la misura delle precipitazioni. b) Pluviometro SILIMET per la raccolta delle acque piovane.

Rain gauge SILIMET for the rainfall measurement. b) Rain gauge SILIMET for the collection of the rain-water.

La stazione R2 è caratterizzata da un raccoglitore per acqua piovana in PVC, montato manualmente, per il campionamento delle acque su cui sono stati misurati $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, presi in considerazione per il segnale isotopico della Piana di Tivoli. Per questa stazione sono stati prelevati 13 campioni mensili per la determinazione del valore di $\delta^{18}\text{O}$, di cui 8 sono stati utilizzati anche per la misura di $\delta^2\text{H}$.

Il dislivello altimetrico tra le due stazioni è di circa 300 metri. Questo ha consentito di ricostruire un gradiente isotopico delle piogge dell'area studiata.

CAPITOLO 4

RISULTATI

RISULTATI DELLE INDAGINI IDROGEOLOGICHE

Nella tabella 4.1 sono elencati i punti di misura e i relativi dati dai quali si è creata la carta delle curve piezometriche (Fig. 4.1) (Sbarbati, 2008). L'andamento delle curve mostra un generale deflusso della falda da N verso S, fatta eccezione per il settore NE, dove il deflusso risente del cono di emungimento causato dal pompaggio dell'acqua di falda da parte delle attività estrattive. L'interpolazione delle curve è influenzata dalla diversa distribuzione dei dati che, nel settore SW della carta, risulta più diradata poiché non è stato possibile eseguire lo stesso censimento dei punti di misura indicati nella campagna 2003. La maggiore quantità di dati si trova nel settore E, ossia nella zona interessata dai dissesti.

Nei giorni 10 – 11 – 12 gennaio 2008, in concomitanza con un blocco di 48 ore dell'attività estrattiva (con conseguente interruzione del pompaggio delle acque di falda) di alcune cave, sono state effettuate misure piezometriche nei pozzi ubicati nelle immediate vicinanze, al fine di valutare l'entità della risalita della falda. Sempre in concomitanza con questa interruzione è stata effettuata una misura di portata con idromulinello in una sezione del canale Pastini poco a monte della confluenza col Fiume Aniene.

Le misure mostrano valori pressoché invariati durante le 48 ore di sospensione del pompaggio. Ciò evidenzia che si ha bisogno di tempi più lunghi prima di poter registrare significativi innalzamenti del livello piezometrico e come le attività non coinvolte nel blocco, prossime all'ubicazione dei pozzi di misura, abbiano in parte sopperito alla locale diminuzione dei pompaggi. Infatti, evidenti innalzamenti di vari metri della falda si registrano soltanto nei piazzali di cava interessati dal blocco. Durante questa interruzione è stata eseguita una misura di portata nel Canale Pastini. La sezione scelta si trova poco a monte della confluenza con l'Aniene e la portata misurata è stata di 1574 L/s (Fig. 4.2).

Un'ulteriore misura di portata è stata successivamente effettuata alla confluenza di tre sorgenti nella zona del Barco, a sud delle Terme di Roma (Fig. 4.2); è stata scelta una sezione in cui si convogliano le acque provenienti dai tre laghetti. La portata totale è pari a 94 L/s e risulta minore di quelle misurate da Boni (1998) e Capelli (2005) i cui valori sono rispettivamente di 143 L/s e 112 L/s (Fig. 4.2).

Tabella 4.1 - Punti di misura del monitoraggio piezometrico (Sbarbati, 2008) riportati in fig. 4.1.

Piezometric monitoring data. Measuring points are showed in fig. 4.1

Sigla	Nome	Livello statico da p.c.	Livello statico s.l.m.
P1	Tenuta Scrocca 01	8,71	61,29
P2	Tenuta Scrocca 02	9,5	60,5
P3b	Tenuta Scrocca 03	6,64	63,36
P4	Campo Sportivo Scrocca	11,25	58,75
P7	Via Udine 89	7,07	61,43
P9	Via Trento 87	8,53	59,97
P12	Liceo Scientifico Statale "E. Majorana" Via Roma 296	10	56,5
P14	Campo Sportivo A. S. Albula	11,1	53,9
P21	Casa di Cura "Villa Dante"-01 Via Roma 298	7,44	56,56
P21 bis	Casa di Cura "Villa Dante"-02 Via Roma 298	7,28	56,72
P22	Acque Albule 01	18,73	45,27
P23	Acque Albule 02	15	49
P25	Caseggiati Via Cesare Augusto 81	9,04	56,46
P25 bis	Caseggiati Via Cesare Augusto 81 piez. Elettrico	8,75	56,75
P26	Casale Via Longarina 5	11,29	58,71
Pp 1D	Condotta pozzo 1D	16,41	54,59
Pp 1d	Condotta pozzo 1d	16,93	54,07
Pp 2d	Condotta pozzo 2d	15,84	55,16
Pp 2D	Condotta pozzo 2D	16,36	54,64

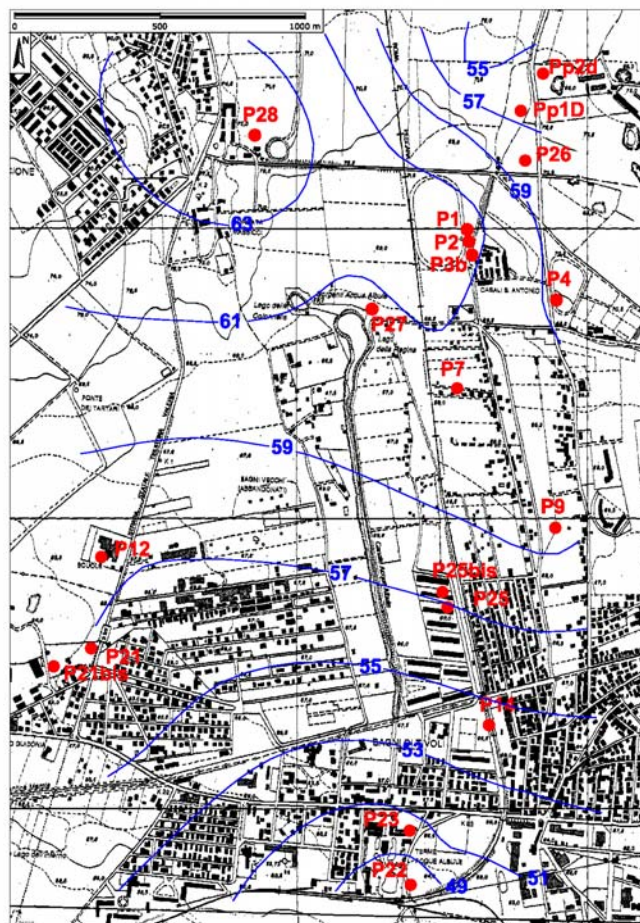


Fig. 4.1 - Carta della piezometria 2008 (Sbarbati, 2008, mod.).
Groundwater level map of 2008 (Sbarbati, 2008, mod.).

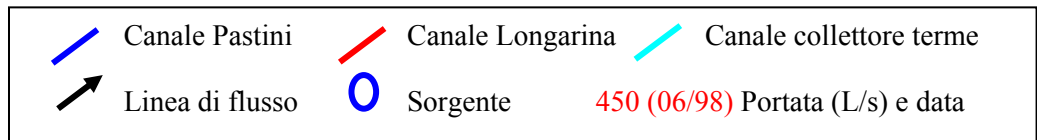
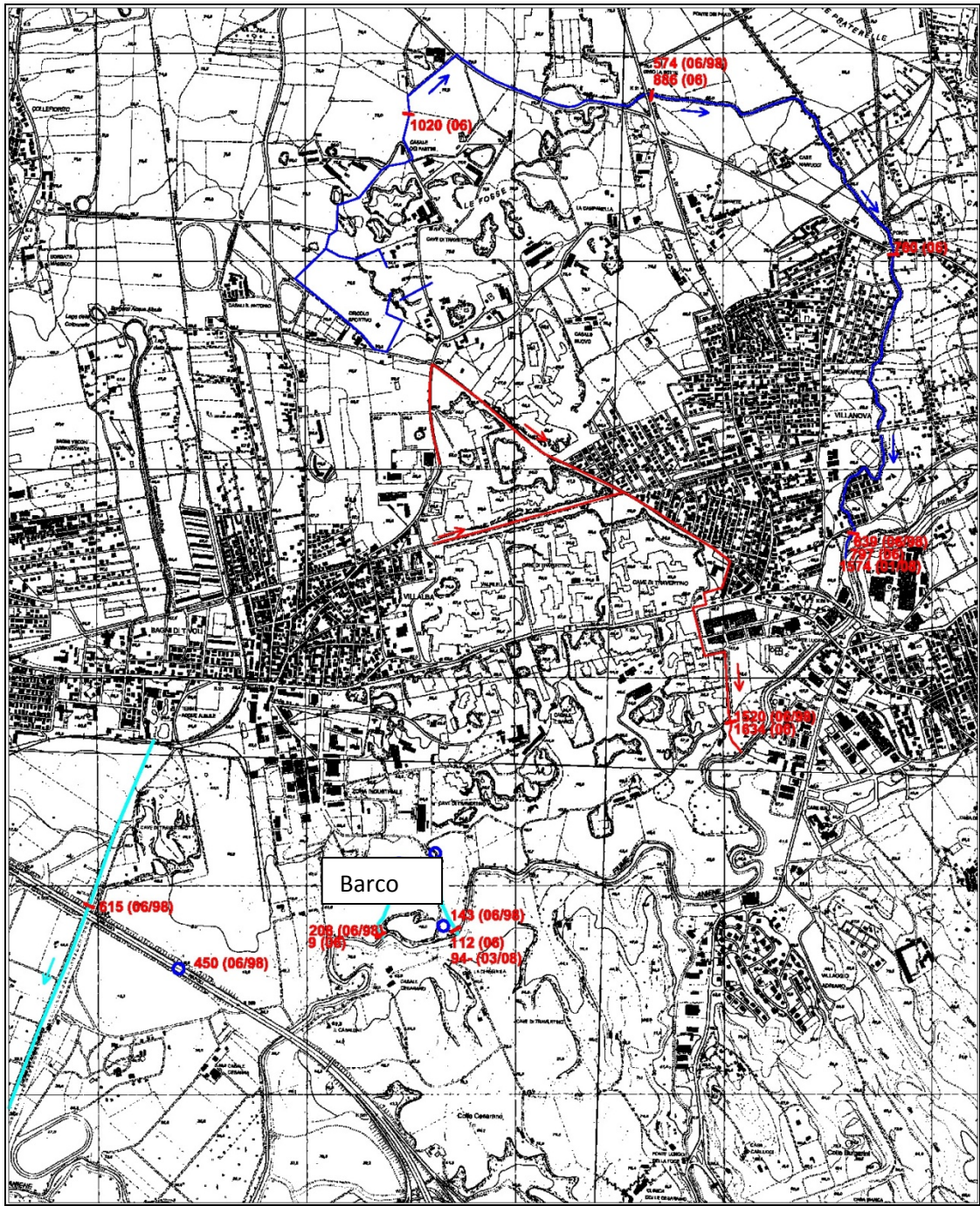


Fig. 4.2 – Ubicazione dei canali collettori e dei punti di misura.
Location of collecting channels and measuring points.

Risultati del Flowmeter test

In entrambi i pozzi (P1, P2) in cui è stato eseguito il test con *flowmeter*, si nota una discreta differenza tra le velocità misurate in condizioni statiche e quelle misurate in condizioni dinamiche. Nei rilievi eseguiti durante l'attività della pompa (fig. 4.3a), che preleva circa 250 L/s, nel pozzo P1 è stato misurato un flusso diretto verso il basso fino a profondità di 45 m; tra 45 e 50 m la velocità del flusso è pari a 0 L/min; tra 50 e 55 m il flusso è verso il basso, mentre tra 55 e 63 m il flusso è diretto verso l'alto. Tra 63 e 68 m la velocità è nuovamente nulla. Da questo andamento è possibile ipotizzare la presenza di due zone di fratturazione intensa (estese per qualche metro) alle profondità di 45 e 63 metri, mentre alla profondità di circa 55 m, il flusso cambia rapidamente direzione. Il flusso raggiunge la velocità maggiore proprio in corrispondenza di 45 m, con un valore pari a 4,6 L/min. In condizioni statiche (fig. 4.3b) si è registrato un graduale aumento della velocità del flusso, con direzione verso il basso, fino ad una profondità di 48 m. Da qui fino a 65 m, il flusso verticale è nullo, dovuto al fatto che l'acqua probabilmente si muove orizzontalmente in un sistema di fratture più o meno ampie. Si può notare che in condizioni dinamiche il flusso viene forzato a muoversi in modo diverso e le fratture sono maggiormente distinguibili.

Per quanto riguarda il pozzo P2, durante l'attività della pompa (fig. 4.4a), si distingue un flusso inizialmente verso il basso, fino a 32 m, dove cambia direzione muovendosi verso l'alto fino ad una profondità di circa 50 m. A questa profondità la direzione torna ad essere verso il basso, mentre la velocità diventa nulla da 55 a 70 m. Nel tratto compreso tra 32 e 50 m la velocità oscilla tra un massimo di 5 L/min e 0 L/min (in corrispondenza di una profondità di 43 m). Da questo andamento si può ipotizzare la presenza di una fratturazione intorno ai 50 m di profondità, e un sistema di fratture più ampio tra 55 e 70 m. Anche per P2, in condizioni statiche (fig. 4.4b) si sono registrati degli andamenti con graduale aumento e diminuzione della velocità del flusso. In particolare, il flusso con direzione verso il basso, aumenta fino a circa 30 m, per poi cambiare repentinamente direzione (verso l'alto) fino ad una profondità di 65 m. In questo intervallo non si sono registrate le stesse oscillazioni della prova eseguita in condizioni dinamiche: semplicemente la velocità del flusso aumenta fino a 5 L/min in corrispondenza di 50 m, e poi tende a diminuire, sempre gradualmente, fino a 0 L/min, in corrispondenza di 65 m (qui si ritrova la stessa frattura visibile anche in fig. 4.4a, ma il tratto a velocità nulla non ha la stessa ampiezza riscontrata nella prova dinamica).

A seguito di questa prova, sono stati programmati ed eseguiti campionamenti a profondità prescelte, isolando i tratti di pozzo sovrastante e sottostante il tratto fratturato, tramite packer rimovibile. In questo modo è stata campionata esclusivamente l'acqua che proviene dalle zone di fratturazione del travertino, al fine di caratterizzare l'acquifero in funzione della profondità, utilizzando congiuntamente dati idrodinamici, geochimici e isotopici.

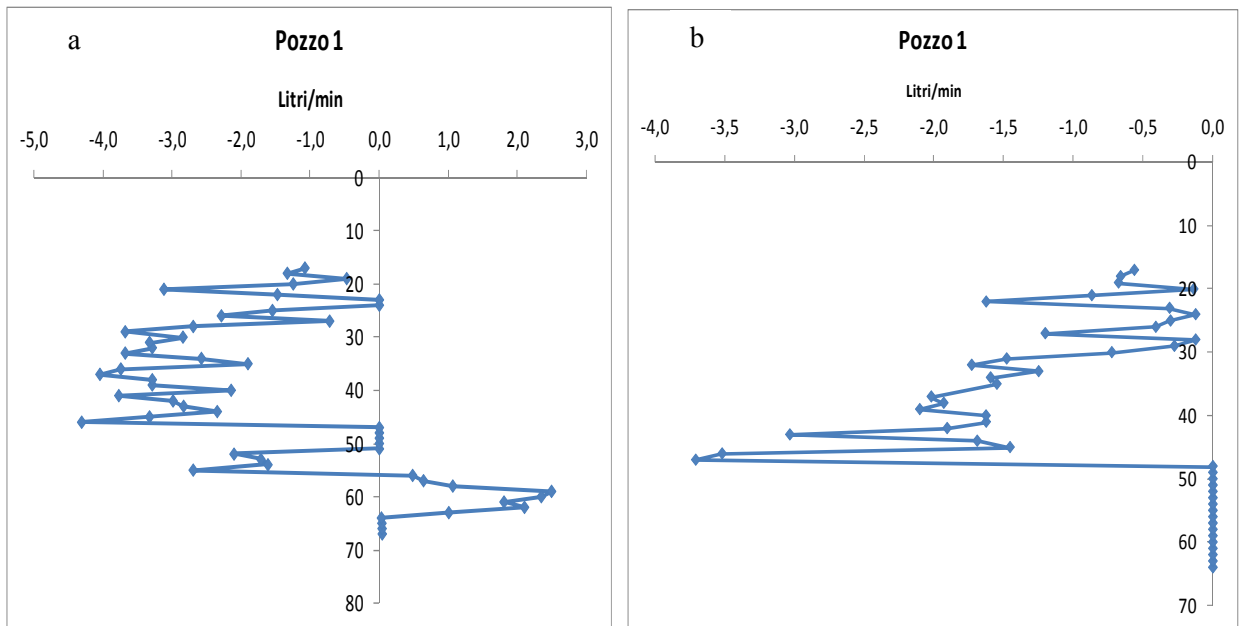


Fig. 4.3 - Diagrammi di velocità in funzione della profondità, elaborati con Flowmeter test nei piezometri del pozzo P1 nel caso di: a) pompa funzionante e b) pompa spenta.
Velocity/depth diagram of P1 well flowmeter test in case of a) working pump and b) pump turned off.

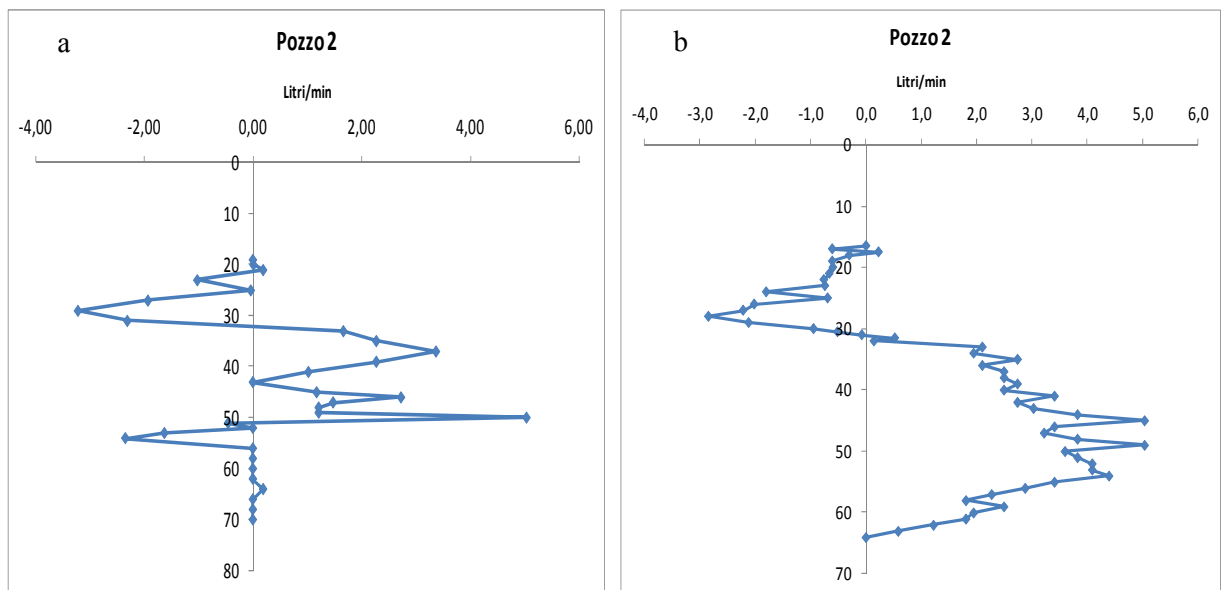


Fig. 4.4 - Diagrammi di velocità in funzione della profondità, elaborati con Flowmeter test nei piezometri del pozzo P2 nel caso di: a) pompa funzionante e b) pompa spenta.
Velocity/depth diagram of P2 well flowmeter test in case of a) working pump and b) pump turned off.

In figura 4.5 sono riportati gli istogrammi relativi alle piogge mensili riferite ai due anni di monitoraggio nella stazione di Marcellina e il numero dei giorni piovosi mensili, sempre per lo stesso periodo.

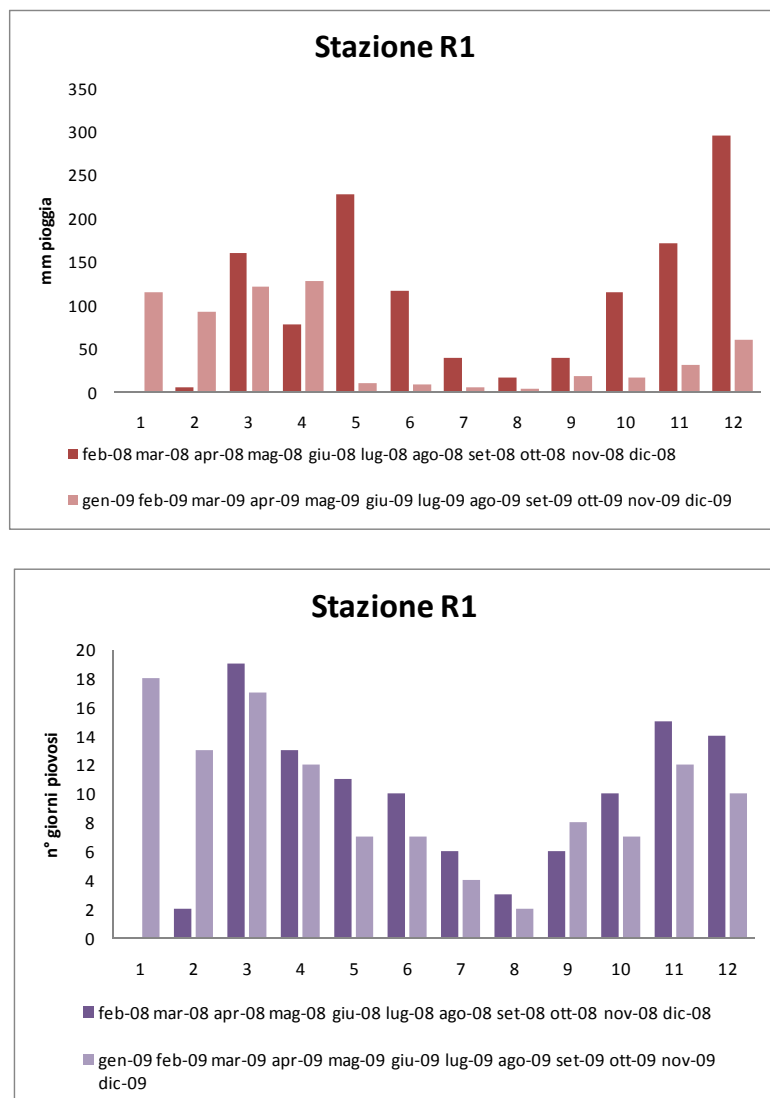


Fig. 4.5 – a) Piogge mensili della stazione R1. b) Numero di giorni piovosi mensili registrati dalla stazione R1
a) Rainfall data measured in R1 station. b) Number of monthly rainy days measured in R1 station.

I risultati dettagliati delle analisi chimiche e isotopiche eseguite nel corso di questo lavoro di dottorato sono riportate in Appendice 1. La tabella mostra i parametri ottenuti in situ, in laboratorio e, infine, sono riportati anche dei valori di speciazione chimica utili al successivo modello numerico, ottenuti con l'ausilio di programmi di calcolo (Phreeqc 2.16, Parkhurst and Appelo 1999).

La tabella 4.2 riporta i risultati delle analisi degli elementi maggiori e dei parametri chimico-fisici misurati in situ per tutti i campioni considerati. In Appendice 1 si riporta il calcolo del bilancio ionico delle specie principali in soluzione.

CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA DELLE ACQUE SOTTERRANEE

In generale, dal diagramma di Schoeller (fig. 4.6) si osserva un incremento nella concentrazione ionica passando dal campione S4 al campione S2. Le restanti acque presentano caratteristiche tipiche di un mescolamento in varie proporzioni di questi due termini estremi, e di eventuali processi di diluizione. In particolare i campioni L1, P6, S5, S6, S7, presentano un andamento delle spezzate legato alla marcata presenza degli ioni HCO_3^- e Ca^{2+} e alla contemporanea inferiorità nel tenore degli altri ioni. Gli altri campioni sono caratterizzati da un aumento nella mineralizzazione e da una matrice chimica simile a S2. La sorgente S2 rappresenta l'*end-member* solfato-calcico; il gruppo delle acque del Bacino è di tipo bicarbonato-solfato-calciche, mentre le acque della zona di ricarica (S4) rappresentano il termine bicarbonato-calcico, con un termine intermedio tra queste ultime due famiglie, il campione C4, appartenente alla cava che è geograficamente più distante rispetto alle sorgenti sulfuree del Bacino.

Tab 4.2 Risultati delle analisi della prospezione geochimica (le concentrazioni degli elementi maggiori sono espresse in mg/l; n.m.: non misurato). La posizione dei punti è riportata in fig. 3.2, cap. 3.

Geochemical analysis results (concentrations are in mg/l; n.m.: not measured). Location of sampling point is showed in fig. 3.2, chapter 3.

Sigla	Nome campione	T(°C)	pH	Eh mV	CE situ mS/cm	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	TDS g/l	PCO2 atm
S1	Lago Regina	22,2	6,24	-9	3,46	130,5	28,0	126,5	620,0	154,0	0	803,0	1616	2,50	0,59
S2	Cretone	22,8	6,12	n.m.	4,49	248,0	14,5	174,0	780,0	305,0	0	1215,5	1726	3,60	0,53
S3	Bambù	21,5	6,14	n.m.	3,26	124,0	23,5	121,5	589,5	134,0	0	761,5	1547	2,40	0,17
S4	Campitello	11,8	7,72	n.m.	0,34	5,6	0,5	1,3	66,7	10,1	1,8	5,9	198	0,30	0,0004
S5	Caprara	18,0	6,98	2	0,81	35,1	1,6	25,6	110,9	22,8	49,2	30,8	418	0,61	n.m.
S6	S. Maria	16,0	7,11	1	0,61	19,6	1,9	7,4	101,3	13,2	6,8	17,8	366	0,46	n.m.
S7	Valle Cupa	12,0	6,83	5	0,62	2,9	4,0	23,0	110,7	5,5	10,6	27,8	434	0,47	n.m.
C1	Poggi	23,0	6,12	-9	3,31	131,2	25,0	126,8	628,8	166,8	0,3	814,0	1580	2,37	0,34
C2	Pacifici	23,3	6,23	n.m.	3,40	128,0	28,0	124,0	606,0	148,3	0	795,0	1545	2,41	0,11
C3	Querciolaie	22,8	6,67	n.m.	3,36	125,4	26,0	121,8	594,0	137,6	0	776,0	1562	2,40	0,18
C4	Caucci	17,6	6,47	-4	1,55	63,6	7,3	48,4	263,6	76,5	0,8	263,5	725	1,24	n.m.
C5	La.Es.Tra.	21,8	6,38	0	2,64	126,0	14,5	109,0	497,8	143,0	0	656,6	1291	1,93	n.m.
C6	STR_1	19,8	6,16	-6	3,30	137,0	10,1	97,0	520,8	177,0	0,2	638,4	1242	2,51	n.m.
C7	STR_2	21,3	6,1	-8	3,12	126,2	17,1	111,0	518,0	151,8	0,2	698,0	1411	2,30	n.m.
C8	STR_3	19,8	6,12	-6	2,99	126,0	10,6	112,0	518,0	156,0	0,4	632,0	1298	2,28	n.m.
P1-50	P1-50	20,9	6,16	-345	2,74	119,2	11,6	97,2	454,4	148,0	0	602,4	1140	2,04	0,35
P1*	P1*	20,0	6,18	n.m.	2,54	199,1	11,4	116,6	444,3	137,5	3	693,4	1281	1,91	n.m.
P2-20	P2-20	19,5	5,99	n.m.	2,81	127,8	11,0	99,6	462,0	162,8	0	595,0	1145	2,11	0,34
P2-35	P2-35	19,6	5,98	n.m.	2,86	130,2	10,6	101,2	462,0	178,0	0	648,0	1155	2,38	0,32
P2*	P2*	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	250,3	9,3	121,5	425,0	179,6	4	671,1	1220	n.m.	n.m.
P3	PZ Regina	20,4	6,43	n.m.	3,14	128,4	26,2	116,6	555,6	149,6	0	715,6	1379	2,37	0,37
P4	Campo S.	20,2	6,39	n.m.	3,42	130,6	27,0	126,6	615,4	148,2	0	799,2	1577	2,50	0,15
P5	Scrocca	21,7	6,31	n.m.	3,15	120,8	24,4	116,8	568,8	139,6	0	759,6	1421	2,25	0,34
P6	Marcellina	n.m.	n.m.	1	n.m.	31,5	11,8	35,2	108,8	56,0	60,0	19,6	366	n.m.	n.m.
L1	Lago S.Giovanni	13,0	7,38	n.m.	0,97	38,9	16,4	34,5	138,3	48,2	2,0	146,8	427	0,87	0,01

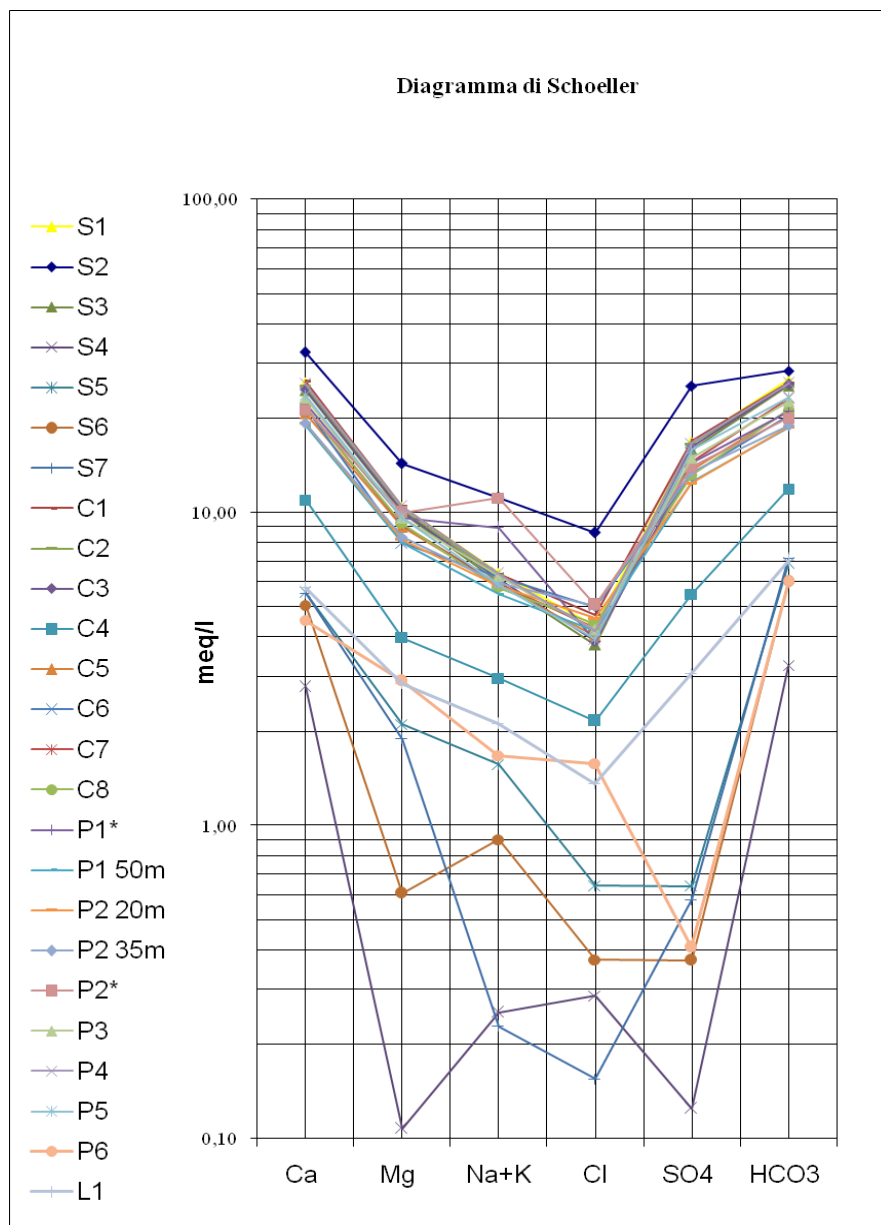
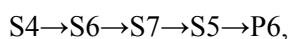


Fig. 4.6 – Diagramma di Schoeller. Le sigle si riferiscono alla tab. 4.2.
Schoeller diagram. Abbreviations are referred to table 4.2.

Il campione C4, insieme a L1 (lago S. Giovanni), pur con un contenuto salino nettamente inferiore rispetto alle acque caratteristiche del Bacino, mantiene una matrice chimica simile, facendo ancora parte dello stesso circuito evolutivo del gruppo soprastante.

I campioni P6, S4, S5, S6, S7, che si trovano nella parte inferiore del grafico, mostrano un andamento diverso, caratterizzati da una predominanza di Ca^{2+} e HCO_3^- e da una certa variabilità nel contenuto di $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ e Cl^- . Per calcio, magnesio, solfati e bicarbonati il trend evolutivo è il seguente:



ma $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ e Cl^- , in queste acque, variano indipendentemente rispetto al trend generale degli ioni maggiori.

Allo stesso modo i campioni P1* e P2*, prelevati dai pozzi 1 e 2 con la tecnica del packer (capitolo 3), presentano un contenuto in Na⁺ molto più elevato rispetto agli stessi campioni presi in pozzo tramite bailer (P1 50m, P2 20m, P2 35m).

Il diagramma di Piper (fig. 4.7) mostra il trend evolutivo da acque a forte prevalenza bicarbonato-calcica, verso acque con contenuti maggiori di sali disciolti e valori più elevati del rapporto solfati/bicarbonati (come evidenziato dalle frecce). La losanga centrale indica la composizione in base al contenuto percentuale degli ioni maggiori, mentre le aree triangolari in basso evidenziano separatamente le caratteristiche principali della distribuzione di cationi e anioni.

Da entrambi i grafici riportati, utili per avere una prima visione d'insieme sul chimismo dell'area studiata, si delineano in modo evidente almeno tre facies geochimiche:

- Gruppo I: Ca – HCO₃
- Gruppo II: Ca – HCO₃–SO₄
- Gruppo III: Ca-Mg – HCO₃-SO₄

I campioni S4, S5, S6, S7 e P6 delle aree di ricarica (gruppo I) sono prevalentemente di tipo bicarbonato-calcico, con un chimismo simile al gruppo II delle acque del Bacino per quanto riguarda i rapporti percentuali tra i cationi. Si discostano da questo comportamento i campioni S4 e S6, in cui è presente un arricchimento preferenziale in Na e K, come precedentemente messo in evidenza dal diagramma di Schoeller. Hanno una composizione molto simile tra loro le acque del Bacino (gruppo II), ovvero le acque dei campioni S1, S3, C1, C2, C3, C5, C6, C7, C8, P1-50, P2-35, P3, P4, P5. All'interno del Bacino, quattro punti di campionamento (L1, C4, P1* e P2*) si discostano dal gruppo II, a causa di contenuti leggermente minori in solfato e maggiori in Na e K. Essi mostrano, però, una matrice chimica simile alle acque del bacino, ben visibile nei due triangoli in basso del diagramma di Piper, che riportano le percentuali di cationi e anioni, come già evidenziato dal diagramma di Schoeller. Infine il gruppo III è costituito dal campione della sorgente S2, poiché ha un TDS maggiore rispetto a tutte le acque del Bacino, pur mostrando la stessa composizione chimica.

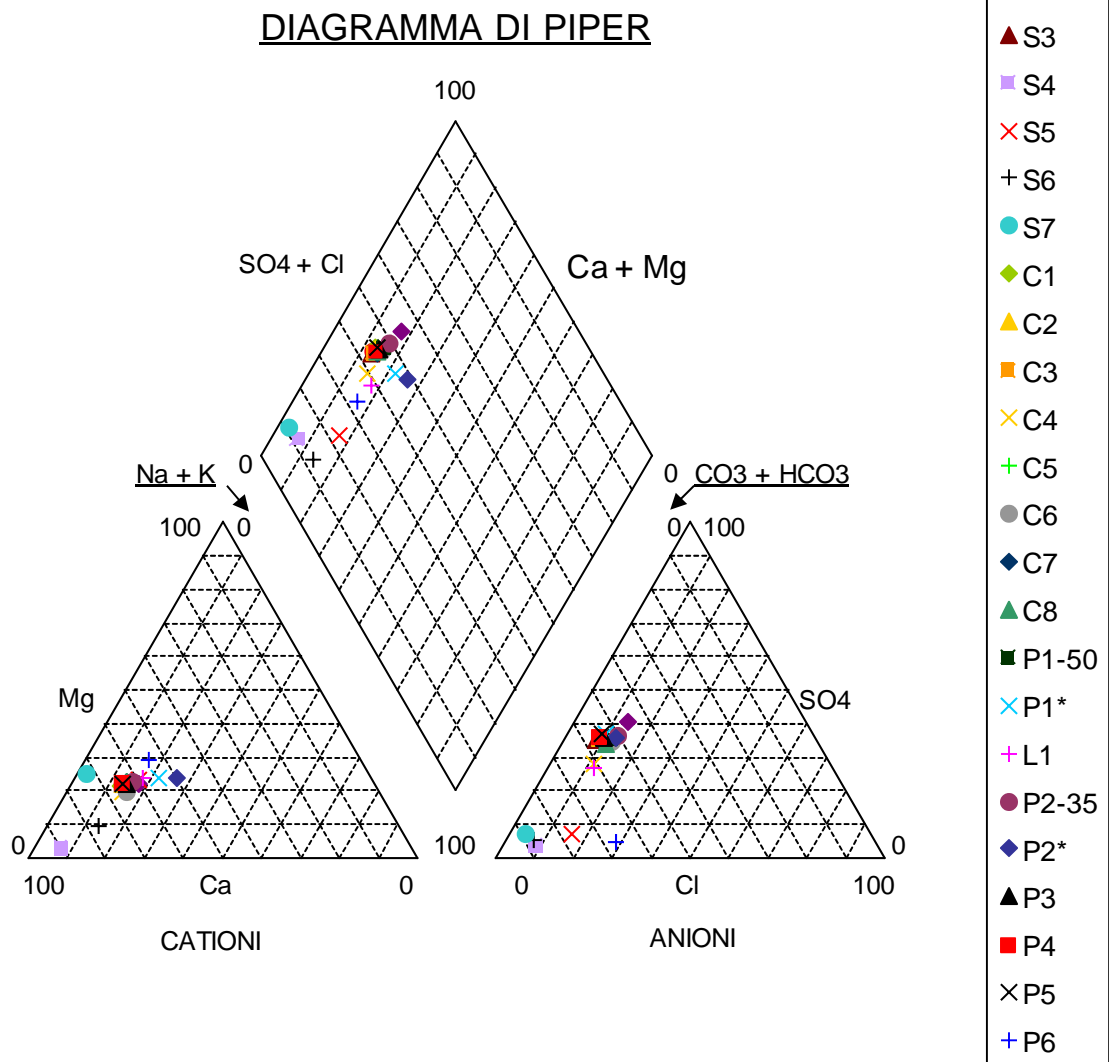


Fig. 4.7 – Diagramma di Piper. Le sigle si riferiscono alla tab. 4.2.
Piper diagram. Abbreviations are referred to table 4.2.

La pressione parziale di CO₂ è rappresentata in funzione del pH in figura 4.8, mostrando la differenza di andamento tra la pressione misurata direttamente su alcuni campioni d'acqua (vedi Appendice 1) e quella risultante dal calcolo di speciazione col software PHREEQC v. 2 (Parkhurst et al., 1999).

La P_{CO2} decresce sistematicamente con il pH, mostrando un andamento rettilineo per i valori calcolati, che poco si discosta dai valori misurati. In tutti i campioni d'acqua la CO₂ risulta soprassatura rispetto alla pressione atmosferica (log P_{CO2} = -3,5).

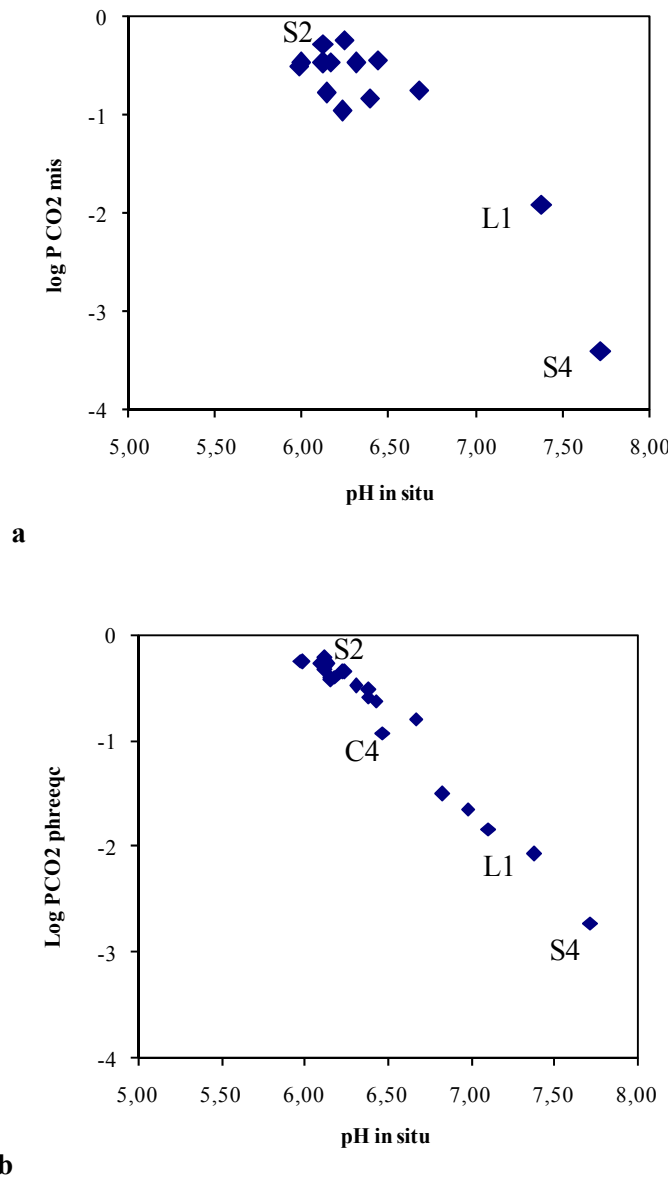


Fig. 4.8 – Grafici log P_{CO2} misurata (a) e calcolata (b) vs pH. Log P_{CO2} measured (a) and calculated (b)/pH plots.

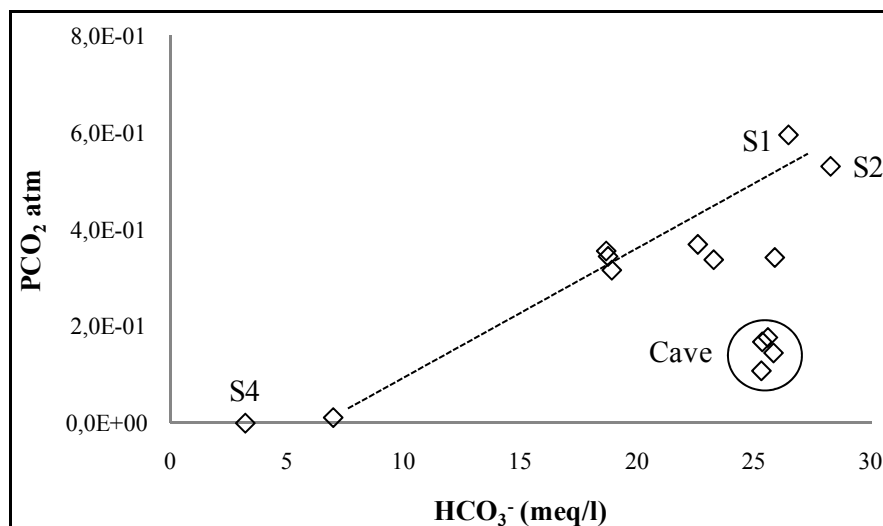


Fig. 4.9 – Correlazione tra Pressione parziale di CO₂ e HCO₃⁻ misurati nei campioni.
CO₂ partial pressure/ HCO₃⁻ correlation.

Confrontando la pressione parziale della CO₂ rispetto alle concentrazioni dei bicarbonati disciolti in acqua, si riscontra una buona correlazione per le acque di pozzi e sorgenti (fig. 4.9). Si deduce che la composizione dei bicarbonati dipende dalla presenza di CO₂, che rende l'acqua aggressiva nei confronti del carbonato di calcio di cui è composto l'acquifero. I campioni che si discostano dall'andamento descritto provengono dalle aree estrattive, dove la risalita repentina delle acque dalle fratture del fondo cava causa un veloce degassamento della componente volatile, e quindi l'impossibilità a campionare in modo significativo i fluidi gassosi. Dunque, a parità di concentrazione dei carbonati nelle acque, la pressione di CO₂ diminuisce notevolmente.

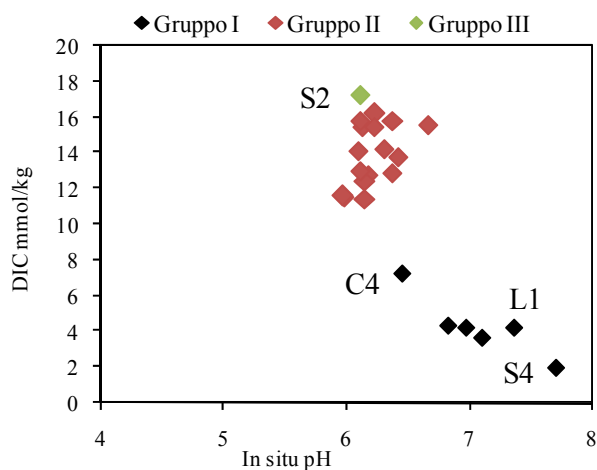


Fig. 4.10 – Grafico DIC/pH
DIC/pH plot

L'aumento della pressione della CO₂ che si verifica durante il circuito sotterraneo delle acque, e la conseguente dissoluzione dei carbonati delle rocce, costituiscono l'origine del Carbonio Inorganico Disciolto (DIC). Un confronto diretto tra DIC e pH è mostrato in figura 4.10: il carbonio inorganico generalmente decresce all'aumentare del pH. Questo trend è consistente con la precipitazione della CO₂ sottoforma di carbonati, ad esempio calcite, quando la pressione parziale diminuisce.

Con l'ausilio di alcuni grafici a dispersione è possibile osservare i principali processi di evoluzione idrochimica e di mixing delle acque considerate (fig. 4.11). I primi due diagrammi mettono in relazione i cationi più abbondanti (Ca/Mg), e lo ione Cl con i valori di conducibilità elettrica (EC/Cl), mostrando l'evoluzione verso termini con contenuto maggiore in sali totali disciolti. I tre gruppi si possono distinguere in base ai valori di conducibilità elettrica misurata in situ, confrontata con lo ione Cl⁻, che mostra un comportamento conservativo in soluzione, poiché molto solubile e raramente coinvolto in processi di reazione:

- Gruppo I: valori di conducibilità elettrica in situ $EC < 2$ mS/cm
- Gruppo II: valori di conducibilità elettrica in situ $2 < EC < 3$ mS/cm
- Gruppo III: valori di conducibilità elettrica in sito $EC > 3$ mS/cm

Anche il diagramma che mostra l'evoluzione di Ca e Mg rappresenta chiaramente questi tre gruppi ben distinti, confermando la suddivisione eseguita tramite i diagrammi di Piper e Schoeller, basate sulla distribuzione relativa degli ioni maggiori disciolti in acqua. In questo grafico, come nel precedente, è evidente che il campione C4 si dispone in una posizione intermedia tra le acque dei gruppi I e II, pur appartenendo al Bacino delle Acque Albule. Questo andamento evidenzia i fenomeni di mixing che avvengono nell'acquifero del travertino.

I diagrammi HCO₃/Cl e K/Cl utilizzano il cloruro come elemento conservativo e non facilmente coinvolto nei processi di reazione chimica acqua/roccia, per poter analizzare i processi di mixing che avvengono nella Piana, per interazione dei diversi circuiti idrici. La disposizione dei campioni nei grafici suggerisce un mixing a tre componenti: le sorgenti S1, S2 e S4. Le prime due sono sorgenti localizzate rispettivamente al limite SW e NW della Piana di Tivoli, mentre S4 è la sorgente che rappresenta l'area di ricarica della Piana, posizionata a NE dell'area di studio. Sia S1 che S2 sono emergenze sviluppatasi in corrispondenza di faglie normali in direzione N-S che fungono da vie preferenziali di risalita dei fluidi ipotermali post-vulcanici (Faccenna, 1994). S1 subisce comunque dei fenomeni di diluizione all'interno del travertino, rispetto alla composizione della sorgente S2, che rappresenta l'end-member arricchito in TDS.

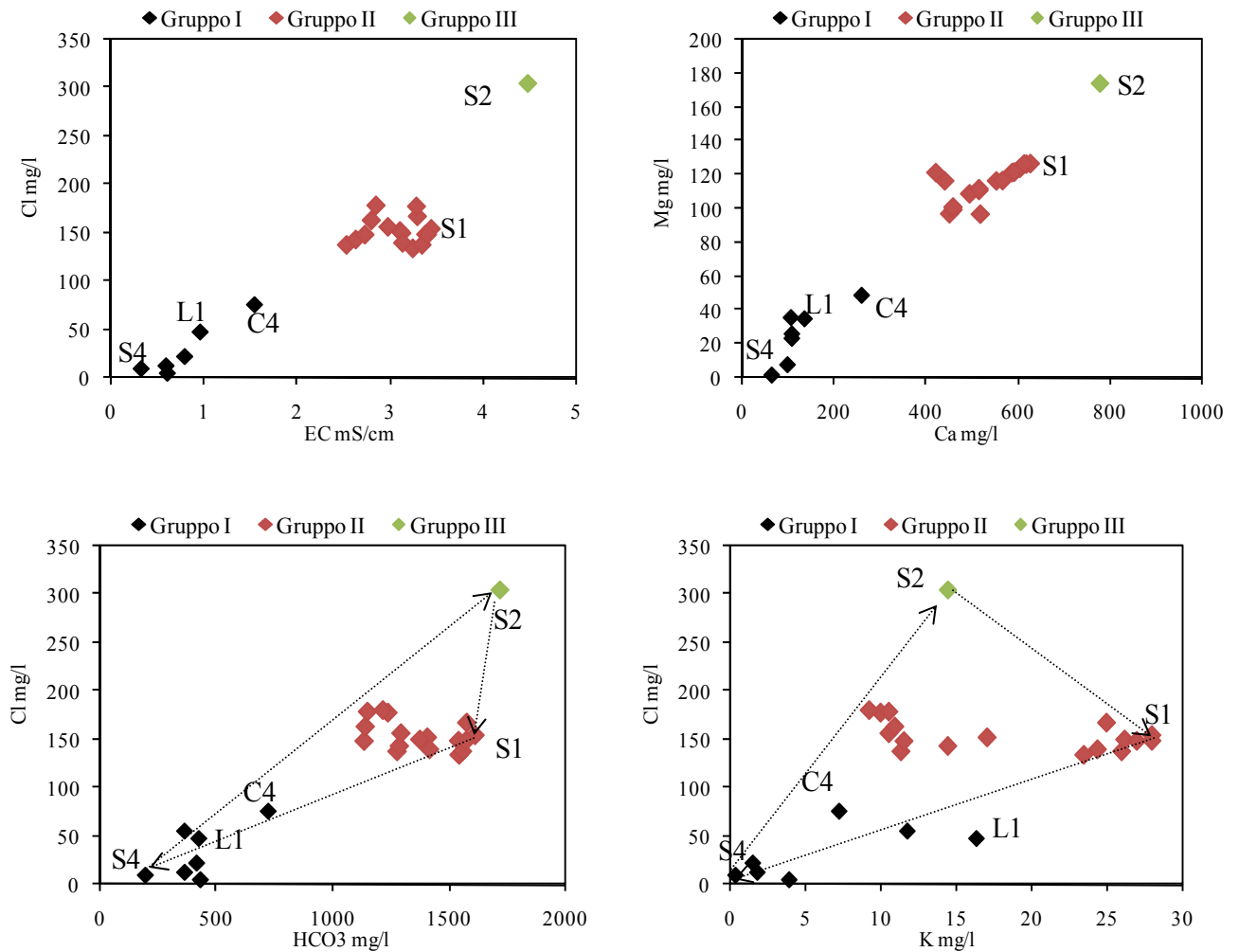


Fig 4.11 – Grafici di correlazione tra gli ioni maggiori Ca-Mg; variazione dei valori di EC, HCO₃, K rispetto allo ione Cl.

Ca/Mg; EC/Cl; HCO₃/Cl; K/Cl correlation plots.

Le condizioni di precipitazione della calcite sono mostrate dai valori dell'indice di saturazione, ottenuti dal calcolo di speciazione chimica con PHREEQC (fig. 4.12). I valori sono positivi in tutte le acque del Bacino, fatta eccezione che per alcune cave (C4, C6, C7, C8) e per i pozzi profondi P1 e P2. Si tratta comunque di valori prossimi allo zero, che indicano condizioni di equilibrio rispetto al sistema della calcite, in un range di pH ben definito, indicando che la specie disciolta predominante è HCO₃⁻.

Oltre alla calcite, le principali fasi mineralogiche coinvolte nell'interazione acqua-roccia sono state ricavate dal calcolo di speciazione tramite PHREEQC. In particolare, gli indici di saturazione calcolati (tab. 4.3) sono diagnostici per comprendere le reazioni di dissoluzione e precipitazione che possono avvenire durante il percorso sotterraneo e prima dell'emergenza in superficie.

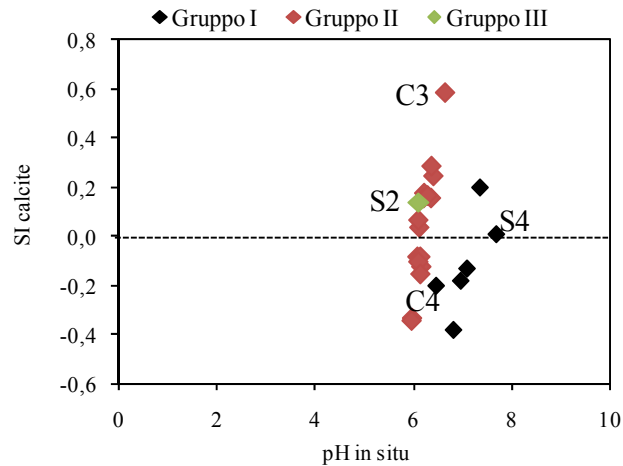


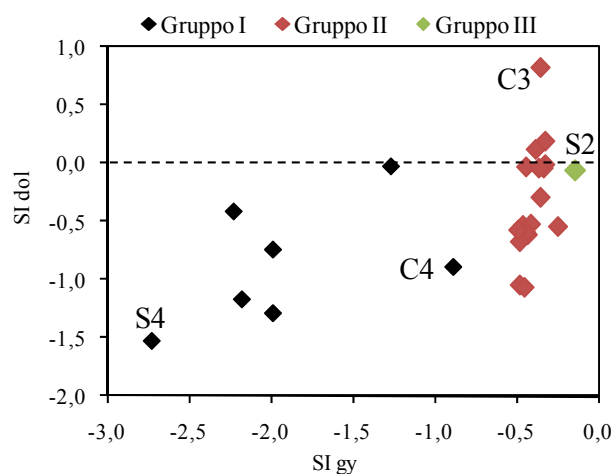
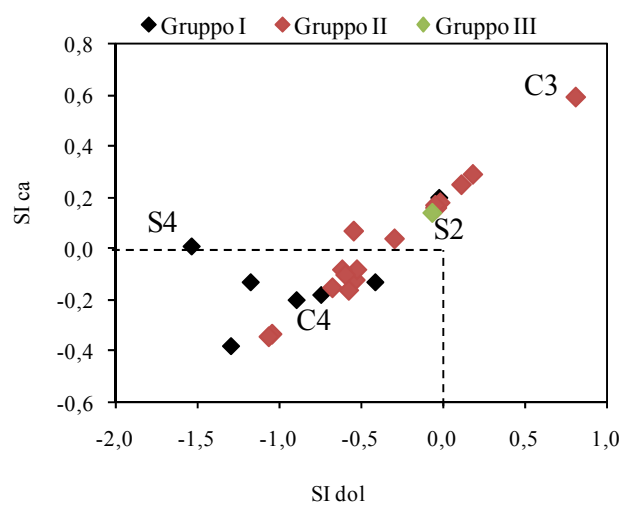
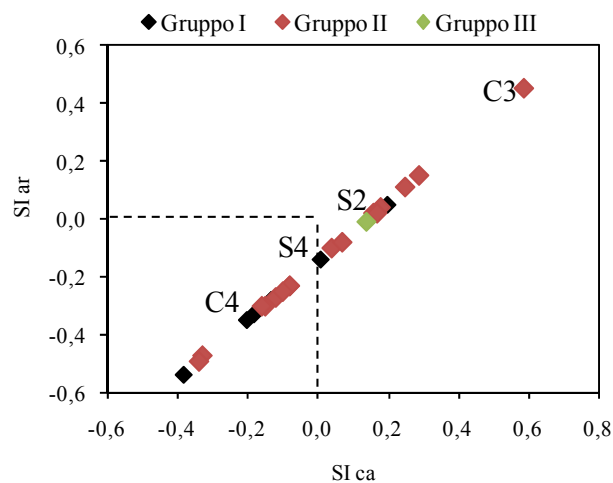
Fig. 4.12 – Grafico SI_{calcite}/pH
 SI_{calcite}/pH plot

Tab. 4.3 – Indici di saturazione delle principali fasi mineralogiche.
(cal: calcite, ar: aragonite, dol: dolomite, gyp: gesso, anyh: anidrite).
Saturation index of main mineralogical phases.

Sigla campione	SI cal	SI ar	SI dol	SI gyp	SI anyh
S1	0,18	0,04	-0,01	-0,32	-0,55
S2	0,14	-0,01	-0,06	-0,14	-0,37
S3	0,04	-0,1	-0,29	-0,35	-0,58
S4	0,01	-0,14	-1,53	-2,72	-2,97
S5	-0,18	-0,33	-0,74	-1,98	-2,23
S6	-0,13	-0,28	-1,17	-2,17	-2,42
S7	-0,38	-0,54	-1,29	-1,98	-2,23
C1	0,07	-0,08	-0,54	-0,24	-0,32
C2	0,16	0,02	-0,04	-0,33	-0,56
C3	0,59	0,45	0,82	-0,35	-0,57
C4	-0,20	-0,35	-0,89	-0,88	-1,13
C5	0,16	0,02	-0,03	-0,44	-0,67
C6	-0,08	-0,23	-0,61	-0,43	-0,66
C7	-0,08	-0,23	-0,52	-0,41	-0,64
C8	-0,10	-0,25	-0,59	-0,44	-0,68
P1-50	-0,15	-0,3	-0,67	-0,48	-0,72
P1*	-0,12	-0,27	-0,53	-0,46	-0,69
P2-20	-0,33	-0,47	-1,04	-0,48	-0,72
P2-35	-0,34	-0,49	-1,06	-0,45	-0,69
P2*	-0,16	-0,3	-0,57	-0,49	-0,73
P3	0,25	0,11	0,12	-0,38	-0,62
P4	0,29	0,15	0,19	-0,32	-0,56
P5	0,17	0,02	-0,04	-0,36	-0,59
P6	-0,13	-0,28	-0,41	-2,22	-2,44
L1	0,20	0,05	-0,02	-1,26	-1,51

Prendendo in considerazione gli indici di saturazione di calcite, aragonite, gesso, anidrite e dolomite, si può avere uno sguardo d'insieme dei processi di dissoluzione e precipitazione che avvengono negli acquiferi e che riguardano gli ioni maggiori. In figura 4.13 vengono confrontati alcuni di questi valori per cercare di delineare le facies geochimiche precedentemente riconosciute e avere maggiori informazioni riguardo le loro caratteristiche chimiche, utili in seguito alla formulazione del modello geochimico.

Dal grafico di SI_{ca}/SI_{ar} si distinguono due comportamenti principali: un insieme di acque sottosature in aragonite e calcite, in cui ricadono per la maggior parte i campioni del I gruppo e in parte del II gruppo, e acque soprassature, che comprendono principalmente le acque del II e III gruppo, il campione C4 e il campione S4, che è in una condizione di equilibrio nei confronti della calcite ($SI \approx 0$). Alcuni campioni del Bacino con $SI_{ca} > 0$ risultano sovrasaturi rispetto alla dolomite, come nel grafico SI_{ca}/SI_{dol} . Confrontando $SI_{dolomite}$ con SI_{gesso} , i campioni d'acqua analizzati risultano tutti sottosaturi rispetto al gesso. Da notare che in queste correlazioni il campione della cava C3 rappresenta quello con valori di sovraturazione maggiori, mentre il campione S2 (III gruppo) si trova in condizioni prossime all'equilibrio per le fasi mineralogiche considerate.



**Fig. 4.13 – Grafici di correlazione SI_{ar}/SI_{ca} , SI_{dol}/SI_{ca} , SI_{gesso}/SI_{dol} .
 SI_{ar}/SI_{ca} , SI_{dol}/SI_{ca} , SI_{gesso}/SI_{dol} plots.**

Dal grafico di figura 4.14a è possibile però delineare un andamento simile degli indici $SI_{calcite}$ e $SI_{dolomite}$ rispetto al contenuto di carbonio inorganico disciolto (Barbieri et al., 2005). Con l'aumentare del DIC, aumenta anche SI , raggiungendo l'equilibrio e, in alcuni casi, le condizioni che

permettono la precipitazione di calcite e dolomite. Fanno eccezione due campioni (S4, L1) che raggiungono lo stato di saturazione pur avendo un basso contenuto di carbonati. L'andamento generale rivela che la dolomite può teoricamente subire un processo di dissoluzione, che produce un aumento di ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} in soluzione, e contemporaneamente la precipitazione della calcite è necessaria per mantenere l'indice di saturazione osservato.

Il rapporto Mg/Ca (fig. 4.14b) (Barbieri et al., 2005), indica invece che un processo di dissoluzione della dolomite non sembra interessare le acque della Piana, sia per quanto riguarda il percorso più superficiale che avviene nell'acquifero dei travertini, sia per le acque di origine profonda, come quelle rappresentate dalle sorgenti S1 e S2.

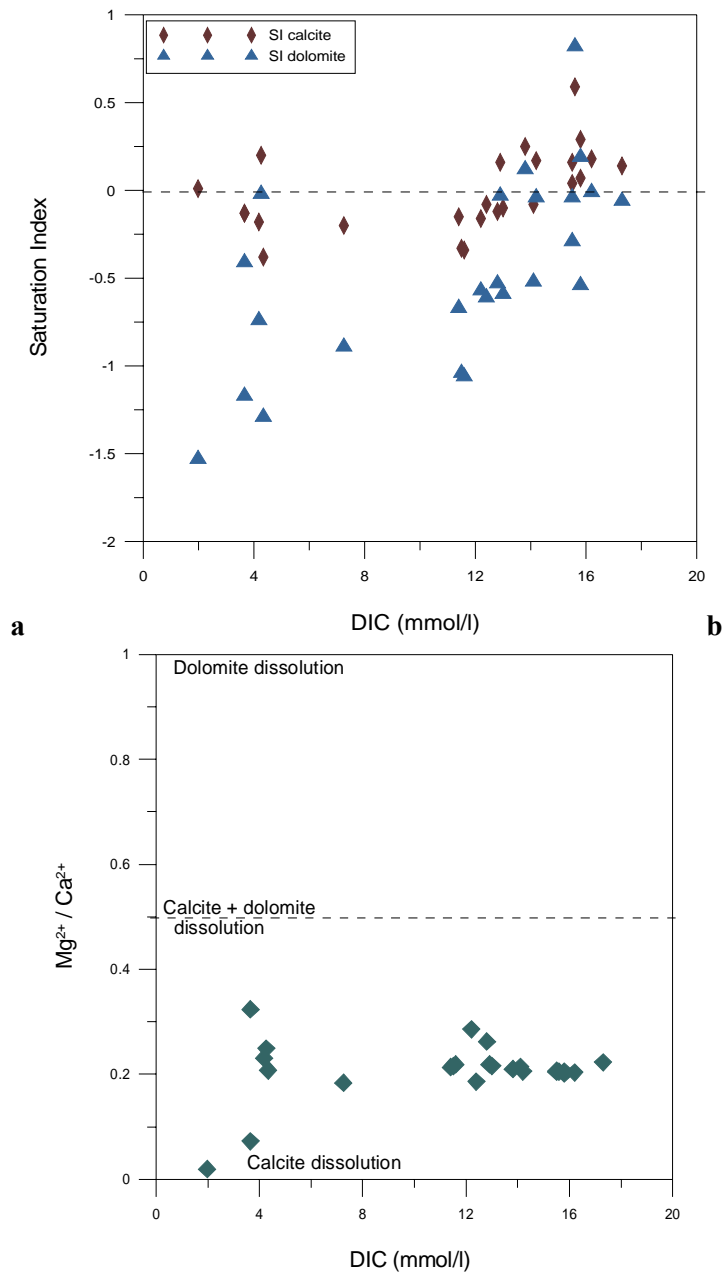


Fig. 4.14 – Schemi di dissoluzione di calcite e dolomite rispetto al DIC e agli ioni Mg e Ca. Calcite and dolomite dissolution trend respect to DIC and Mg, Ca concentrations.

Questo comportamento, rilevato sugli SI delle fasi mineralogiche di calcite e dolomite richiede un approfondimento sui possibili processi e reazioni che avvengono nell'acquifero superficiale dei travertini, prima che l'acqua arrivi in superficie.

Osservando il grafico di figura 4.15, gli ioni Ca, Mg, SO₄ e HCO₃ indicano che il rapporto molare Ca/(Ca+Mg) varia da 1 a 0,75.

Il valore 0,5 indica la dissoluzione della dolomite stechiometrica, per cui in questo caso le acque considerate reagiscono principalmente con la calcite, piuttosto che con la dolomite; inoltre l'incremento relativo di Mg corrisponde con l'aumento di SO₄, cioè spostandosi dalle acque del gruppo I al gruppo III. Non è quindi da escludere un processo, seppur minimo, di dolomitizzazione, guidata dalla dissoluzione del gesso o dell'anidrite. Questo potrebbe indicare la presenza di strati gessiferi e dolomitici nell'acquifero carbonatico profondo, da cui risalgono i fluidi più mineralizzati. L'aumento di Ca²⁺ dovuto alla dissoluzione del gesso può causare la precipitazione di calcite, che favorisce la dissoluzione di CaMg(CO₃)₂ e un aumento del rapporto Mg/Ca (Appelo et al., 1993), spiegando così l'andamento di figura 4.14a.

Anche gesso e halite sono fasi mineralogiche che possono precipitare o dissolversi durante i processi di interazione acqua-roccia come sali naturali (poiché si trovano in strati minerali o in depositi continentali), o per origine antropica.

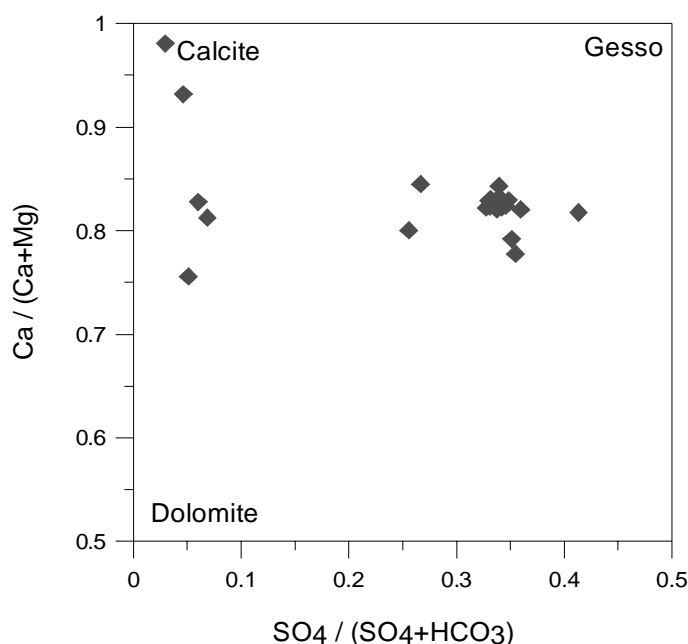


Fig. 4.15 – Presenza delle fasi mineralogiche di dolomite, calcite e gesso
Dolomite, calcite and gypsum occurrence.

Sia il gruppo II che il gruppo III, sono delle acque con elevati contenuti di Na e Cl, a volte non correlati tra di loro. Dal grafico di figura 4.16 è possibile notare due comportamenti distinti riguardo alla presenza di questi due ioni: le acque del gruppo I si allineano lungo la linea di dissoluzione di NaCl, indicando un determinato percorso evolutivo sotterraneo, dovuto essenzialmente ad apporti naturali, senza escludere dei minimi contributi antropici, come visibile dal diagramma di Schoeller nei pozzi P1 e P2. Le acque del gruppo III presentano invece un andamento che si discosta dalla

linea di dissoluzione di NaCl, denotando un chiaro aumento di cloro rispetto al sodio. Questo contributo può essere indicativo di fluidi di origine profonda, spesso ricchi di cloruri, probabilmente per interazione con depositi evaporitici profondi. Inoltre i pozzi 1 e 2, essendo profondi rispettivamente 90 e 70 m, attraversano tutto lo spessore del travertino, andando a interessare i primi strati di depositi limoso sabbiosi, in parte dall'erosione delle formazioni vulcaniche dei Colli Albani, con i quali si trovano intercalati.

In effetti tale andamento è riscontrato anche nella sorgente S2, considerata come *end-member* di maggiore interazione con fluidi arricchiti (TDS = 3,6 g/l). Un comportamento particolare è quello dei pozzi 1 e 2 campionati con la tecnica del packer: il loro arricchimento in Na potrebbe indicare un processo di dissoluzione di fasi mineralogiche ricche di questo ione (ad es. albite) (Venturelli et al., 2003), che probabilmente avviene all'interno dei depositi continentali pleistocenici, posti alla base della placca di travertino, attraverso cui risalgono le acque profonde tramite vie preferenziali. Questo fenomeno spesso avviene durante la fase terminale del percorso reattivo sotterraneo, e il fatto che sia riscontrabile esattamente in due campioni che non hanno subito interazione con acque di profondità inferiore, può essere una conferma che non si sono verificati processi di diluizione durante le fasi di campionamento.

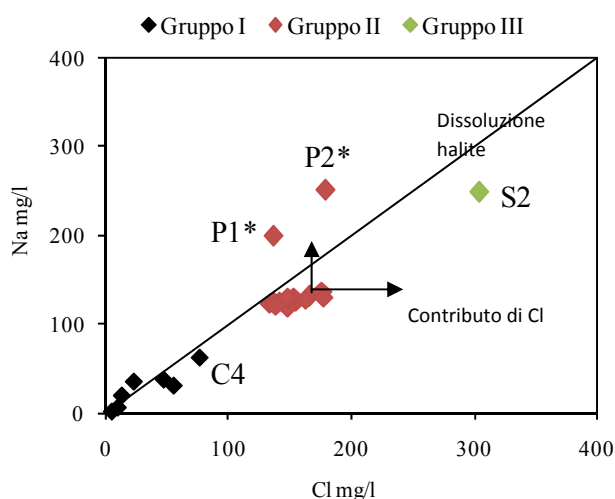


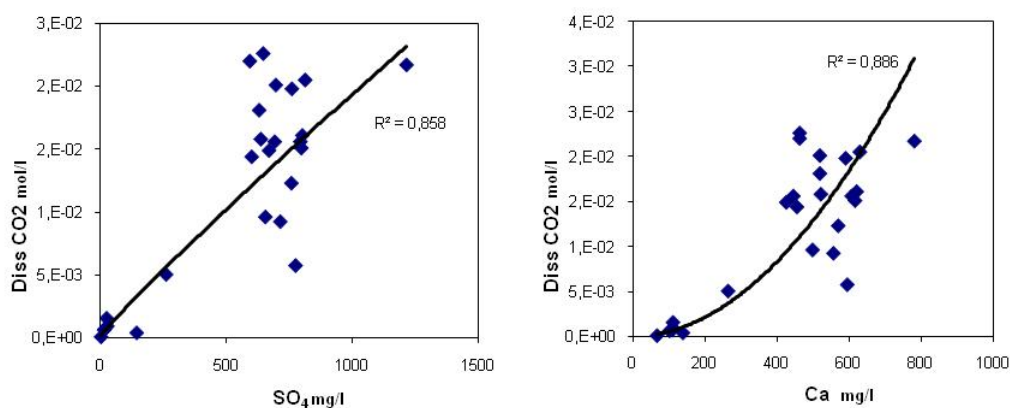
Fig. 4.16 – Grafico Cl/Na
Cl/Na plot.

Per quanto riguarda i solfati disciolti nelle acque considerate, si evidenzia un aumento notevole della concentrazione nelle emergenze del Bacino delle Acque Albule. Gli elevati contenuti di solfati nelle acque del Bacino e nella zona di Cretone, non sono giustificati solo da un arricchimento durante il percorso reattivo. Le ipotesi avanzate sono due:

- Dissoluzione di livelli gessiferi ad opera di acque molto aggressive e risalita di questi fluidi così arricchiti che interagiscono con le acque del circuito superficiale.
- Origine di ioni SO_4^{2-} ad opera della risalita di gas dalle fratture profonde, come CO_2 e H_2S (Faccenna et al., 1994).

Questi gas permettono un continuo apporto di ioni H^+ e quindi dissoluzione di minerali carbonatici. La buona correlazione esistente tra CO_2 disciolta e concentrazione di Ca^{2+} e SO_4^{2-} potrebbe spiegare l'origine dei solfati per ossidazione di H_2S , portata verso la superficie dalla CO_2 . In realtà, come si osserva dalla figura 4.17, nella correlazione tra la CO_2 disciolta e gli ioni SO_4^{2-} e Ca^{2+} è evidente anche una certa dispersione di punti che si allontanano dalla curva di correlazione.

Si cercherà di dare una risposta più chiara tramite lo studio isotopico, ma anche avvalendosi del modello geochimico, valutando in quali parti del percorso evolutivo avvengono determinati processi di dissoluzione.



**Fig. 4.17 – Concentrazione della CO_2 disciolta rispetto a SO_4 e Ca .
*SO4/CO₂ and Ca/CO₂ correlations.***

ELEMENTI MINORI E IN TRACCIA

Per approfondire lo studio geochimico dell'area di Tivoli sono stati analizzati anche gli elementi minori e in traccia, presentati nella seguente tabella 4.4.

Tra questi elementi minori e in traccia, i più significativi e abbondanti per l'area di studio sono riportati su istogrammi, rappresentativi delle concentrazioni nei campioni analizzati (fig. 4.18). I più abbondanti, che superano i valori medi di questi elementi normalmente presenti nelle acque sotterranee naturali, sono: Al, Fe, Sr, Li, B e As.

Si riscontra una concentrazione di alluminio molto elevata (circa 800 ppb) nel pozzo P1, campionato a 50 m, mentre le altre acque mostrano concentrazioni comprese tra 100 e 200 ppb.

Il ferro presenta concentrazioni variabili, con maggiori contenuti nei campioni C1, C5 e P1(50m).

L'arsenico si trova in concentrazioni elevate (100-400 ppb) in alcune acque del Bacino delle Acque Albule, in particolare nei campioni S1, C2, C3, C5, P1*, P3*.

Lo stronzio invece ha valori compresi tra 8 e 10 ppm in tutte le acque del Bacino, con un picco di 17 ppm nella sorgente S2 e concentrazioni di circa 4 ppm in C4 e P5.

Il boro presenta contenuti di qualche ppm in tutte le acque del Bacino.

**Tab 4.4 Concentrazioni degli elementi minori e in traccia espresse in µg/l. (sono riportati i limiti per le acque potabili da WHO, 2006).
Minor and trace elements concentrations in µg/l (WHO 2006 drinking water guidelines are showed).**

Sigla	Al	Fe	Sr	Mn	B	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Li	V
Drinking water guidelines	7,43	3,58		7291	46,3	0,133	5980	26,7		962	31473	1193	48,3	45886	30,0		
S1	110,9	35,7100	9385	5,01	4177	119,50	34,32		0,655	0,35	58,38	5,11	-	25,80	1,21	127,900	0,345
S2	140,1	57,66	17050	13,3	2106	12,22	24,12	1,534	0,857	0,684	62,03	4,381	-	34,19	0,254	175,2	0,307
S4	-	2,89	46	0,0	-	0,123	4,559	0,054	0,073	0,138	-	0,046	-	11,01	0,104	0,101	0,34
S5	-	4,78	325	3,69	20	2,505	214	0,207	0,164	1,498	-	0,071	-	15,31	-	1,476	2,814
S6	8,991	20,230	317	2,47	16	3,1830	97,53	0,03	0,12	1,96	-		-	0,28	0,0200	1,16	16,500
S7	3,153	9,30	379	0,09	13	0,852	60,34	0,225	0,127	0,432	35,51	0,413	0,533	37,44	0,058	1,683	1,088
C1	167	530,80	9152	12,2	4064	20,84	40,48	5,971	0,733	0,274	64,79	6,217	-	95,4	3,085	125,7	1,171
C2	153	97,42	9946	15,9	4068	314,8	39,44	11,03	0,746	0,2	62,07	4,756	-	36,12	0,624	128	0,883
C3	128,4	297,90	10180	9,27	4364	358,9	38,99	8,313	0,816	0,358	62,91	5,549	-	32,76	1,185	134,9	0,633
C4	115	149,40	3258	18,15	433	87,89	45,63	2,142	1,747	0,337	64,24	7,948	-	65,45	0,778	32,07	1,535
C5	137,2	566,30	8559	19,130	2205	229,8	39,42	3	0,677	0,452	64,1	5,612	-	41,78	0,403	89,05	0,71
C6	156,5	50,480	8296	4,77	1264	48,77	29,72	5,24	0,58	0,34	57,31	4,44	-	120,8	1,38	79,270	0,845
C7	134,3	62,44	8528	3,9	1351	62,53	29,38	4,71	0,63	1,136	62,68	6,029	-	39,74	0,583	78,16	0,768
P1-50	797,5	469,90	7457	9,17	1398	104	29,3	-	0,917	1,041	62,91	5,612	-	40,19	0,587	72,66	1,459
P1*	138,4	149,50	8062	10,0	1968	230,3	56,2	7,586	0,556	0,337	65,3	5,007	-	37,19	0,445	80,72	0,653
P2*	117,3	57,60	7946	5,94	1117	60,99	28,36	2,517	0,611	0,305	63,98	5,132	-	53,95	0,96	73,81	0,345
P3	104,5	185,20	9619	23,24	4270	232,4	38,21	-	0,756	0,431	54,45	4,944	-	27,23	6,382	131,3	0,61
P4	133,1	48,230	10480	9,90	4363	72,90	46,24	1,33	0,724	0,39	64,08	4,78	-	30,03	0,74	132,500	1,535
P5	123,2	37,20	4581	11,6	987	37,27	80,46	-	0,842	0,379	65,2	7,156	-	73,3	0,852	41,89	4,261

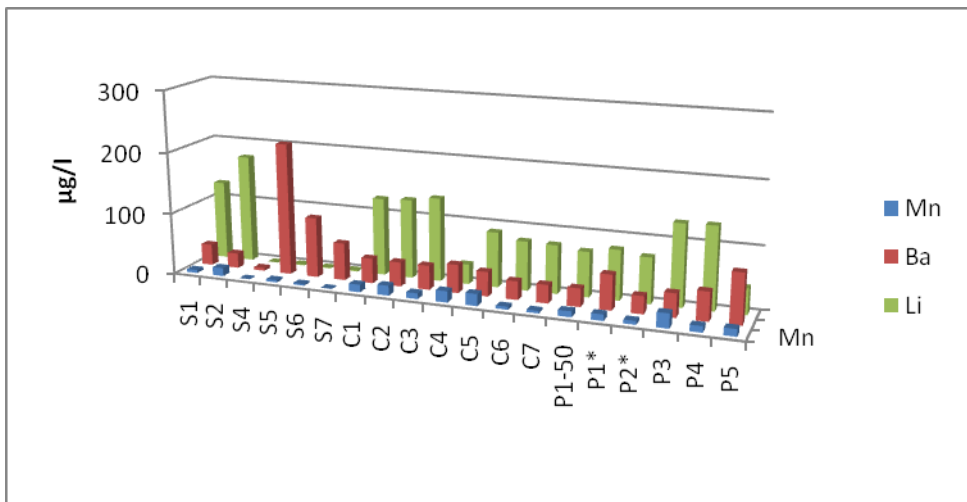
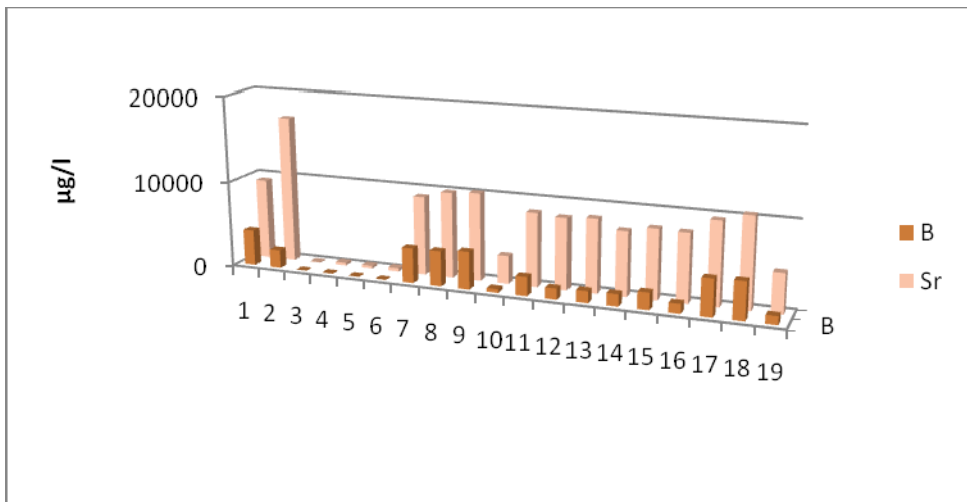
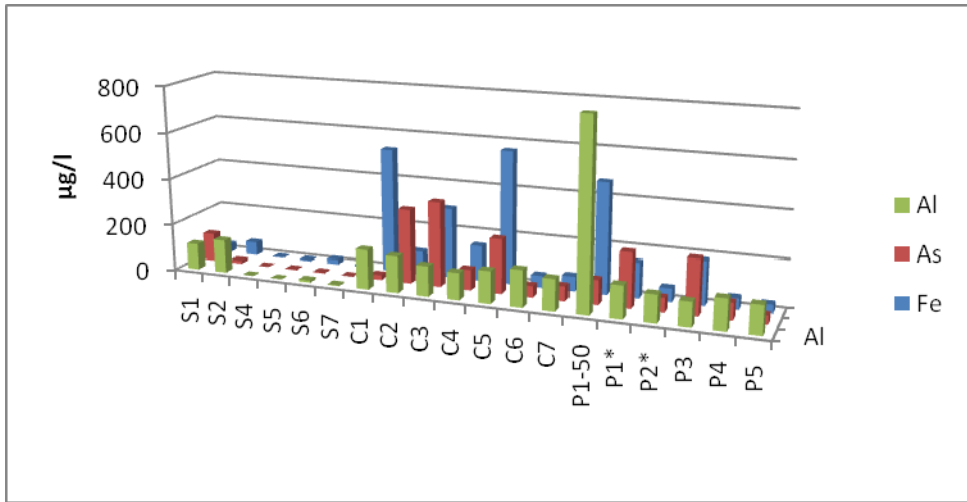


Fig 4.18 – Istogrammi delle concentrazioni degli elementi minori e in traccia.
Histograms of minor and trace elements concentrations.

Litio e bario hanno concentrazioni che variano tra circa 50 e 200 ppb, mentre il manganese presenta le concentrazioni minori variabili tra 0 e 20 ppb.

Il litio è un elemento che spesso si trova in acque di origine termale, che provengono da circuiti profondi, e che hanno transitato attraverso rocce ricche di solfati (Herczeg & Edmunds, 2001), ed è un buon tracciante dei circuiti geotermici, come anche il manganese e il boro.

L'arsenico e lo stronzio indicano lisciviazione di vulcaniti e risalita di fluidi idrotermali (Herczeg & Edmunds, 2001).

Nelle acque del gruppo I, in cui la concentrazione in litio dipende dalla lisciviazione di rocce carbonatiche, si hanno tenori molto bassi in questo elemento. Le acque del bacino che si trovano più vicino alla sorgente del lago Regina, presentano le concentrazioni più elevate in questo elemento, a supporto del fatto che il loro circuito è influenzato dagli apporti profondi. Infatti il campione S2, che rappresenta l'*end member* del circuito carbonatico profondo, è quello con la concentrazione maggiore.

Un comportamento simile si riscontra anche osservando le concentrazioni di boro e stronzio, che fa supporre un unico processo di arricchimento che coinvolge questi tre elementi, caratteristici di aree con presenza di circuiti geotermici in depositi di origine vulcanica.

Il bario sembra avere un comportamento opposto rispetto agli altri elementi minori: la sua concentrazione è maggiore nei campioni del gruppo I, ed è inferiore nelle acque del Bacino che hanno valori di TDS molto più elevati. Evidentemente si tratta di un elemento che si arricchisce attraverso altri processi, quali ad esempio l'apporto antropico.

Per quanto riguarda il ferro, l'alluminio e l'arsenico, questi sono più abbondanti nelle acque del circuito superficiale appartenenti al Bacino. Il ferro e l'alluminio potrebbero provenire dalla dissoluzione dei terreni continentali e a composizione vulcanica, che ricoprono il plateau di travertino. Questo spiega anche l'arricchimento selettivo in alcuni pozzi piuttosto che in altri.

LOG CHIMICO-FISICI

Nei pozzi P1 e P2 sono stati eseguiti dei log verticali dei parametri chimico-fisici (T° , pH, EC, Eh), nel momento in cui i pozzi erano spenti e il pompaggio nell'area estrattiva era inattivo da 24 ore (figg. 4.19, 4.20). In questo modo si è dato il tempo all'acquifero dei travertini di ripristinare le condizioni statiche. Questi log dimostrano una stratificazione delle acque in condizioni naturali, in particolare nei dintorni del pozzo P2, dove si distinguono almeno tre livelli di stratificazione. In P2 i parametri che variano maggiormente sono temperatura e conducibilità elettrica, evidenziando una vera e propria stratificazione, dovuta a un cambiamento di salinità tra uno strato più superficiale di pochi metri, e uno più profondo. In P1, pH ed Eh variano in maniera consistente con la profondità; tra 40 e 75 metri circa di profondità, le condizioni ossido-riduttive passano da valori di circa 280 mV a 350 mV.

Come si nota dai valori di conducibilità elettrica, attualmente anche le acque più superficiali dell'acquifero del travertino mostrano caratteristiche tipiche del circuito profondo, denotando una situazione di mixing tra le acque di alimentazione piovana e quelle dell'acquifero carbonatico mesozoico.

Confrontando i log verticali con i risultati ottenuti dai test con Flowmeter Heat Pulse negli stessi pozzi (cap. 3), è evidente una corrispondenza tra profili chimico-fisici e profondità delle fratture riconosciute. Il pozzo 1 (P1) presenta due fratture principali, una a 23 m e una a circa 50 m di profondità dal piano campagna. Alla prima corrisponde un repentino decremento dei valori di Eh, mentre alla seconda corrisponde un picco del pH, preceduto da una repentina diminuzione dei valori tra 40 e 50 m di profondità.

Il pozzo 2 (P2) presenta un intervallo di fratturazione a circa 20,5 m di profondità, e un altro a circa 51 m. Alla stessa profondità del primo intervallo di fratturazione si osserva un cambiamento dei parametri chimico-fisici misurati: in particolare si ha un passaggio abbastanza netto dallo strato d'acqua superficiale, influenzato dalle acque di ricarica locali, allo strato più profondo, a salinità maggiore. Inoltre è visibile un cambiamento nella direzione del flusso a circa 30 m di profondità, in cui si nota il passaggio ad un secondo strato con TDS maggiore e con parametri chimico-fisici crescenti.

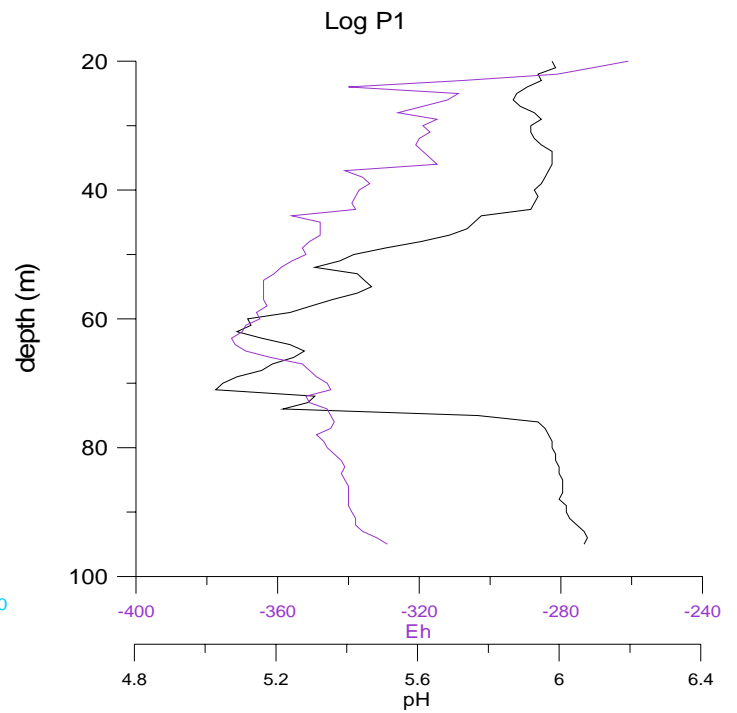
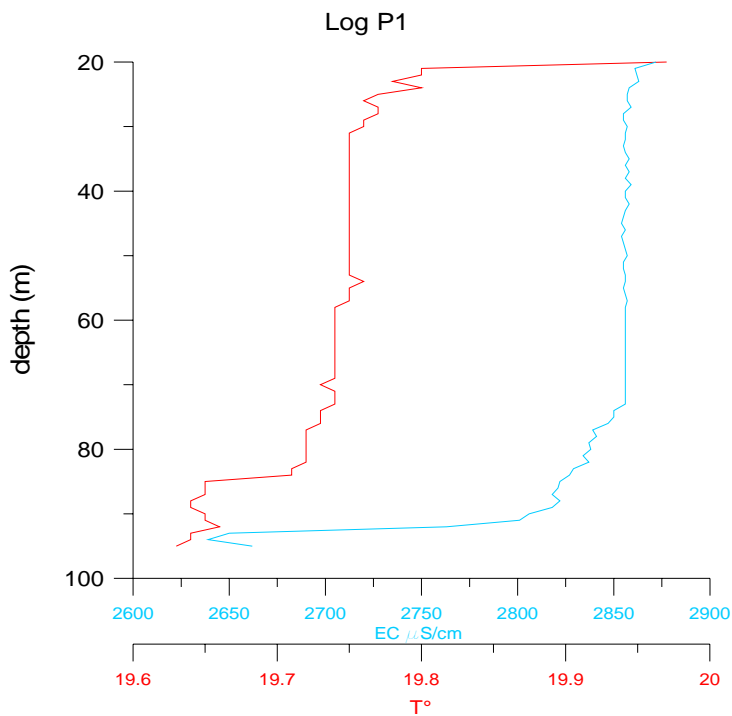


Fig. 4.19 – Log chimico- fisici nel pozzo P1
Chemical-physical logs executed in P1 well.

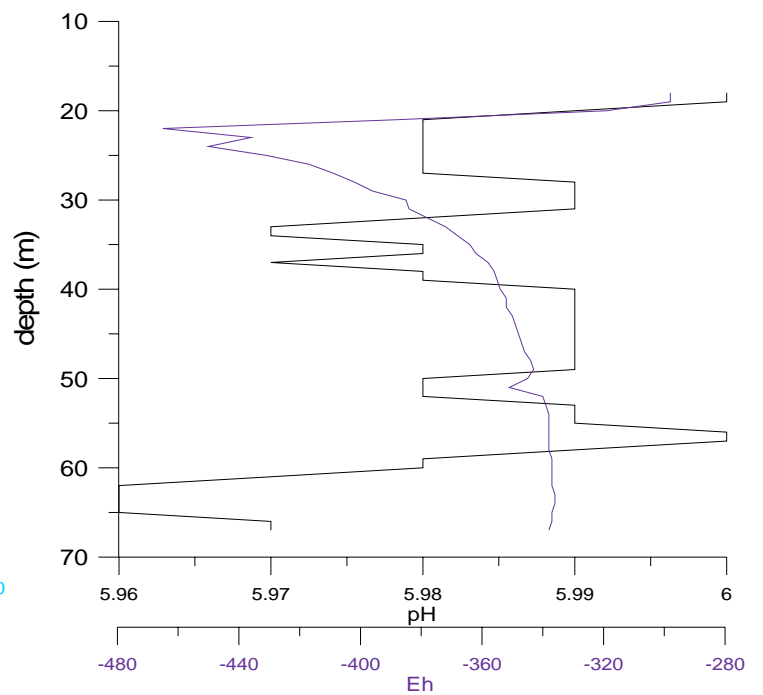
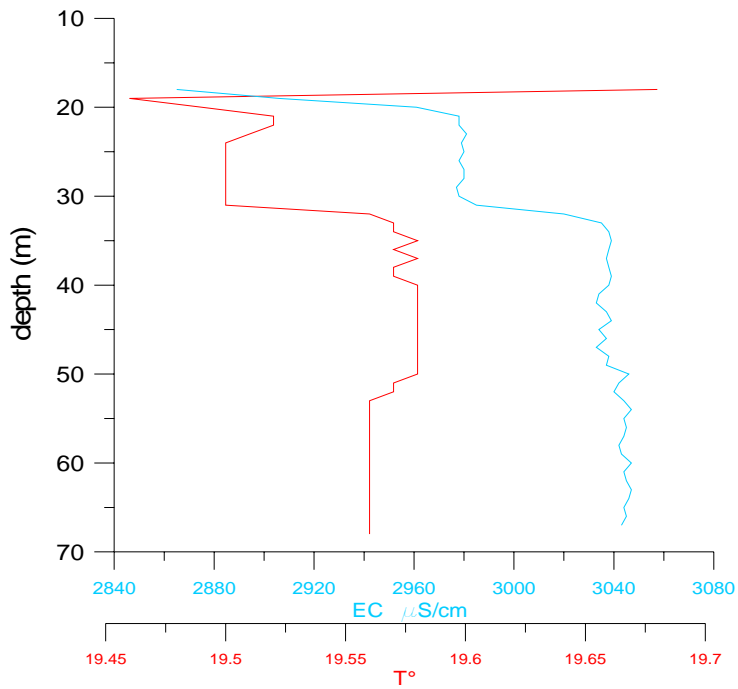


Fig. 4.20 – Log chimico-fisici del pozzo P2
Chemical-physical logs executed in P2 well.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI DELLA PROSPEZIONE GEOCHIMICA

Gli ioni disciolti nelle acque sotterranee provengono in gran parte dalla dissoluzione delle rocce attraversate, dei minerali carbonatici e silicatici, facilitata dall'azione della CO₂ e dagli acidi organici prodotti all'interno del suolo. Durante l'evoluzione iniziale della composizione chimica, condizioni di sistema aperto o chiuso rispetto alla CO₂ condizionano in modo decisivo la composizione delle acque. Fino a determinate profondità le acque infiltranti rimangono in contatto con la CO₂ atmosferica (sistema aperto), mentre più in profondità l'evoluzione procede in condizioni di sistema chiuso mantenendo una quantità fissa di CO₂ atmosferica, ma può aggiungersi una CO₂ di origine organica o crostale (Herczeg & Edmunds, 2001).

Le reazioni che coinvolgono i carbonati sono solitamente rapide, al contrario delle rocce silicatiche (reazioni irreversibili), per questo i minerali carbonatici possono subire più cicli di dissoluzione e ri-precipitazione, in tempi relativamente brevi, a seconda della temperatura, della pressione parziale di CO₂ e della forza ionica. Man mano che l'evoluzione chimica prosegue, c'è una tendenza ad un aumento relativo di cloruri e sodio, col crescere della salinità. I rapporti molari di alcuni ioni sono indicativi di processi di alterazione: i rapporti molari Mg/Ca e Ca/SO₄ prossimi all'unità danno indicazione di dissoluzione di dolomite e gesso. La concentrazione dei bicarbonati non è strettamente correlata con l'alterazione rocciosa, quanto lo è, invece, con la CO₂ e il pH (Herczeg & Edmunds, 2001).

Come conseguenza di ripetuti processi di precipitazione e dissoluzione nel suolo, si possono formare anche nuovi minerali e modificare gli indici di saturazione e le condizioni di pH, alterando così il bilancio ionico delle acque di ricarica prima che entrino nella zona satura.

Alla luce di quanto detto dal punto di vista teorico e dall'assetto idrogeologico descritto, dai risultati della prospezione geochimica si può dedurre quanto segue.

L'analisi tramite le rappresentazioni grafiche della composizione chimica dei campioni analizzati ha permesso la distinzione, sulla base dei contenuti degli ioni maggiori e delle relative percentuali, di tre facies geochimiche, corrispondenti a tre percorsi sotterranei differenti.

Tali facies sono ben distinguibili anche dalle rappresentazioni di fig. 4.21 (a,b,c,d), in particolare osservando le mappe di concentrazione di TDS, solfati e DIC, il cui aumento di concentrazione avviene dall'area di ricarica, andando verso le sorgenti delle Acque Albule e verso le sorgenti di Cretone. Anche lo stronzio presenta un arricchimento nelle acque del bacino, dovuto alla risalita dei fluidi profondi.

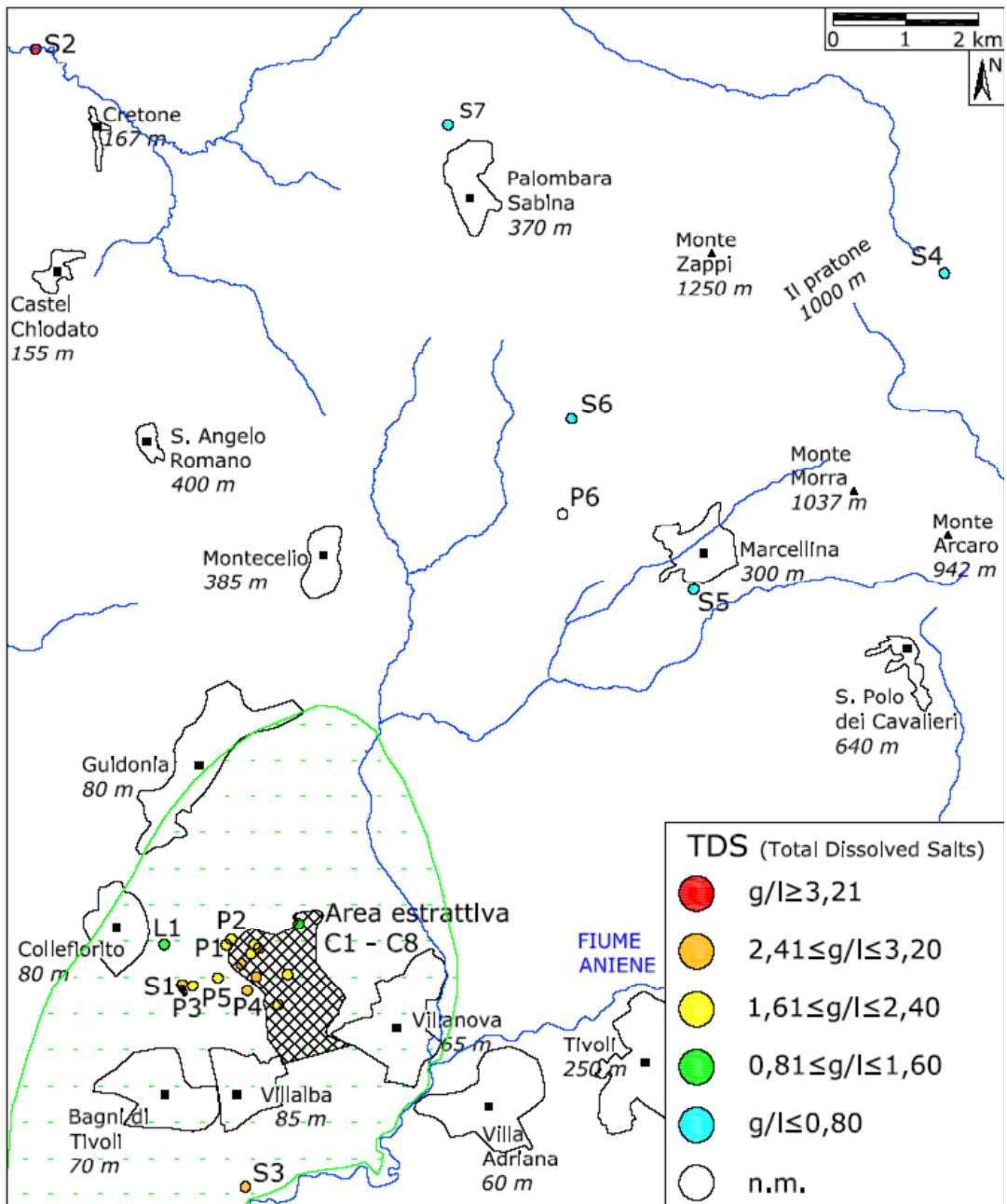


Fig. 4.21.a – Distribuzione delle concentrazioni di TDS.
TDS concentrations distribution.

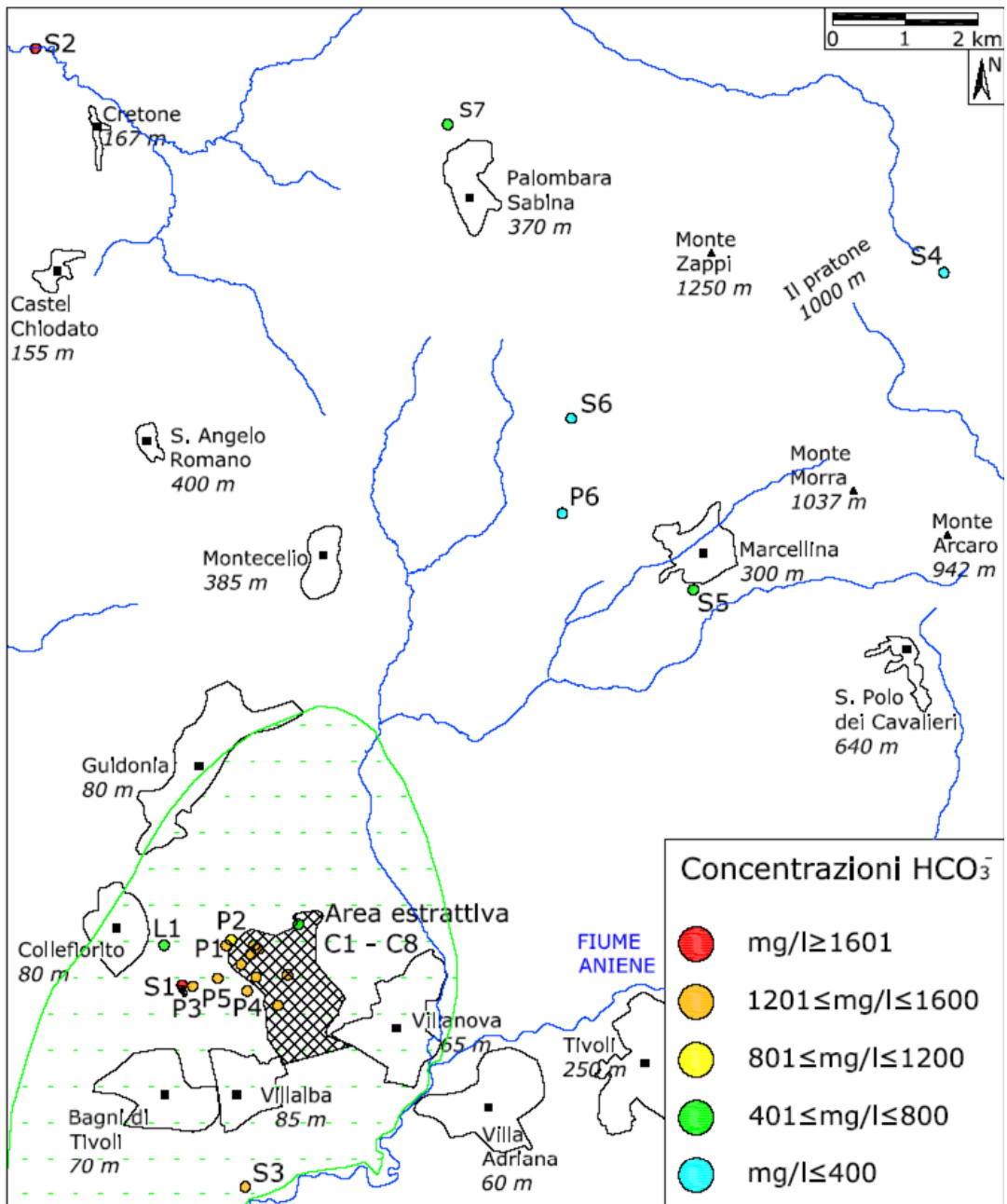


Fig. 4.21.b – Distribuzione delle concentrazioni di HCO_3^- .
 HCO_3^- concentrations distribution.

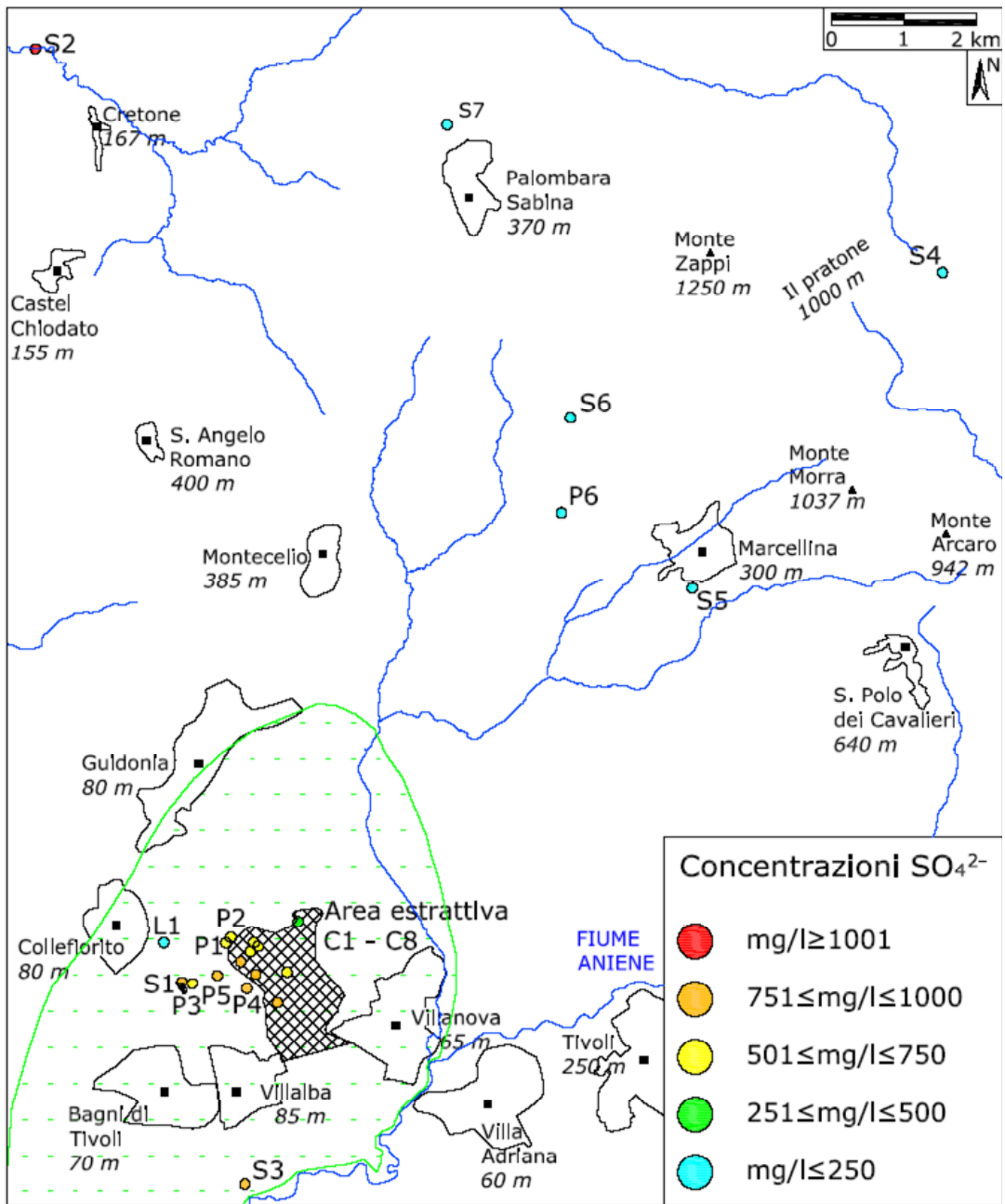


Fig. 4.21.c – Distribuzione delle concentrazioni di SO_4^{2-} .
 SO_4^{2-} concentrations distribution.

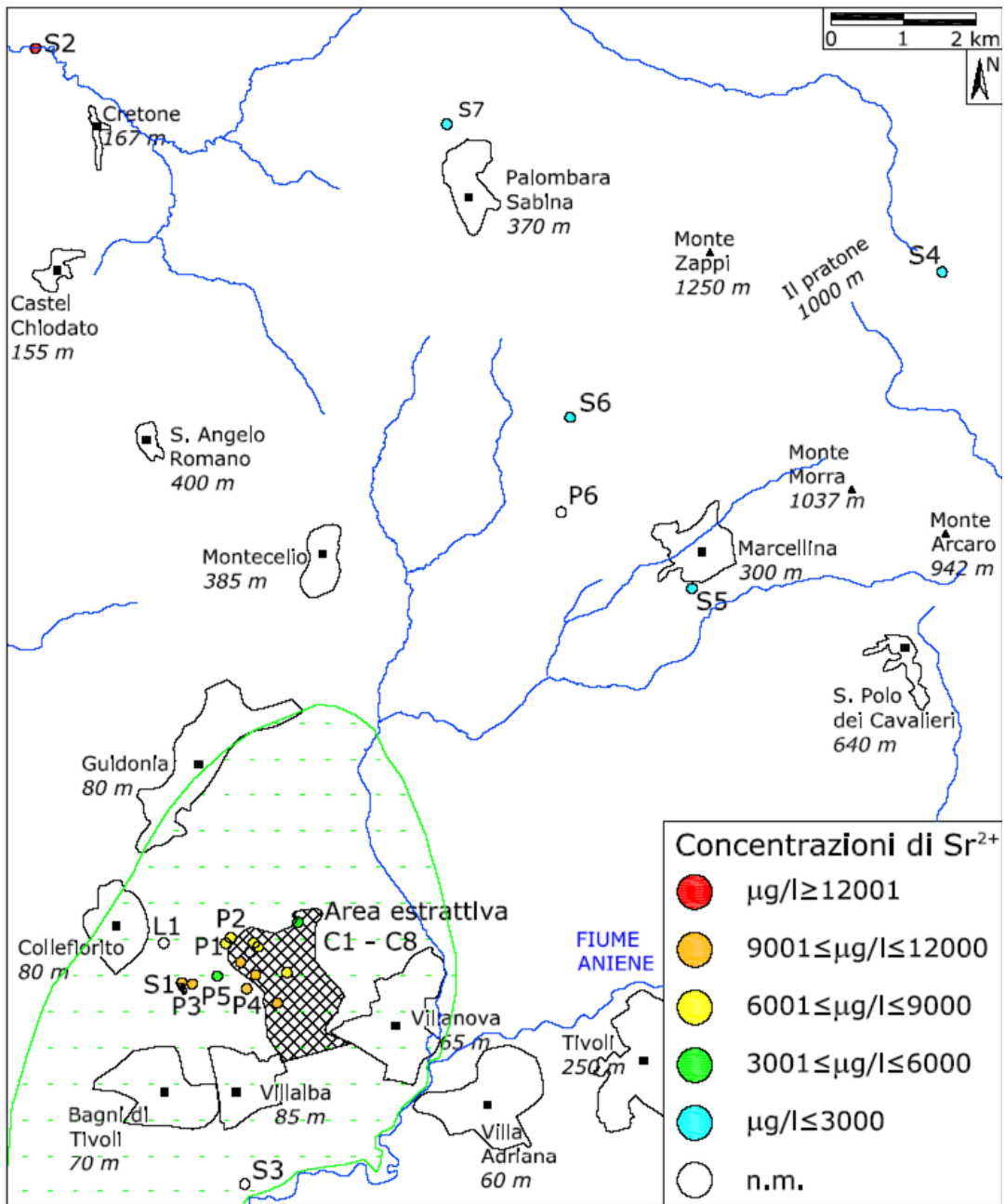


Fig. 4.21.d – Distribuzione delle concentrazioni di Sr²⁺.
Sr²⁺ concentrations distribution.

Si tratta dunque di tre facies, appartenenti a circuiti diversi, che corrispondono a:

- a) Area di ricarica montana
- b) Area di circolazione nell'acquifero superficiale del travertino
- c) Area con influenza della circolazione nell'acquifero carbonatico profondo

Le acque appartenenti a questi tre diversi percorsi sotterranei hanno le seguenti caratteristiche:

- I. TDS (0-0,8 g/l)
SO₄ (0-250 mg/l)
DIC (0-7 mmol/kg)
CE (0-2 mS/cm)

- II. TDS (0,8-2,4 g/l)
SO₄ (250-800 mg/l)
DIC (7-16 mmol/kg)
CE (2-3,5 mS/cm)

- III. TDS (2,4-3,6 g/l)
SO₄ (800-1200 mg/l)
DIC (16-18 mmol/kg)
CE (3,5-4,5 mS/cm)

La facies I interessa principalmente l'area di ricarica dei Monti Lucretili considerata in questa sede. Anche i rilievi Cornicolani a nord di Guidonia costituiscono un'area di ricarica meno estesa (Petitta et al., 2010).

La facies II si forma dalla risalita in superficie delle acque che circolano nell'acquifero profondo, mescolandosi con le acque di ricarica dell'acquifero dei travertini, subendo così un nuovo percorso evolutivo, in particolare di diluizione per quanto riguarda gli ioni maggiori e di arricchimento per alcuni elementi minori.

La facies III rappresenta le acque di circolazione sotterranea che avviene a profondità maggiori di 600 m, come rilevato nel pozzo del Merlo, a nord dei Monti Cornicolani (Caramanna, 2001), e interessa l'acquifero carbonatico profondo (Primavera, 2005).

I grafici di figura 4.11 (HCO₃/Cl, K/Cl) confermano questa distinzione di facies e percorsi sotterranei, evidenziando tra gli *end member* le acque delle sorgenti S1, S2, e S4.

La presenza di un pH sub-acido in tutto il Bacino, conferisce alle acque emergenti un particolare carattere aggressivo. I valori degli SI rispetto alla calcite sono tutti prossimi allo 0, indicando condizioni di equilibrio rispetto a questo minerale. Gli apporti di fluidi profondi ricchi di CO₂, sono la causa di acque particolarmente aggressive, nonostante le elevate concentrazioni di carbonio inorganico disciolto (figg. 4.9, 4.10). Il ruolo della CO₂ nei diversi percorsi sotterranei è fondamentale nel differenziare le acque per grado di saturazione e carbonio inorganico disciolto. La sorgente S4, che attraversa un circuito per la maggior parte in condizioni di sistema aperto rispetto

alla CO₂, raggiunge un grado di saturazione rispetto alla calcite maggiore di quello di alcune Acque del Bacino, che nel loro percorso sotterraneo attraverso l'acquifero carbonatico profondo, dissolvono carbonato di calcio, divenendo sovrasature, ma ricevono il contributo della CO₂ profonda che le rende nuovamente aggressive durante l'emergenza nell'acquifero dei travertini. Questo fenomeno è testimoniato dal fatto che i campionamenti effettuati nei pozzi profondi mostrano pH anche di 5,9.

I log verticali chimico-fisici hanno confermato questa variazione delle caratteristiche delle acque del Bacino, andando dagli strati più profondi a quelli meno profondi. A differenza di log eseguiti nel 2003 (Petitta, 2003), negli ultimi anni si è riscontrato che anche gli strati d'acqua più superficiali presentano dei valori di CE molto elevati. Si tratta delle stesse acque che vengono a giorno sul fondo delle cave di travertino. Infatti i continui pompaggi operati da questa attività di estrazione stanno accelerando il mescolamento delle acque sotterranee nel plateau di travertino, annullando quasi del tutto la stratificazione naturale guidata dalla fratturazione dell'acquifero, come è stato possibile notare dal confronto dei log chimici con i log di velocità.

I campionamenti eseguiti sul fondo delle cave e i risultati geochimici appena discussi per queste acque mostrano delle caratteristiche diverse per ogni punto considerato, pur trattandosi di acque appartenenti ad uno stesso circuito. Il sistema di fratturazioni del travertino e le modifiche che questo subisce ad opera delle attività estrattive, governano le differenze nel chimismo delle acque che vengono a giorno sul fondo delle cave. Questo comportamento è deducibile dalle similitudini che presentano campioni provenienti da una stessa area estrattiva, rispetto alle altre. Il caso della cava Caucci (C4) è un esempio di come il sistema di escavazione influisca sul mescolamento del circuito sotterraneo con acque di più recente infiltrazione.

Una problematica che si aggiunge a questa evoluzione naturale e antropica delle acque della Piana di Tivoli è sicuramente la concentrazione elevata di solfati che si rinviene in tutto il Bacino delle Acque Albule, nelle acque di Cretone e anche nelle acque del lago S. Giovanni (pur con contenuti minori). Le indagini isotopiche forniscono un contributo rilevante sull'origine dei solfati, che dalla prospezione geochimica sembra poter avere una doppia provenienza:

- Dissoluzione di livelli gessiferi ad opera di acque molto aggressive e risalita di questi fluidi così arricchiti che interagiscono con le acque del circuito superficiale.
- Origine di ioni SO₄²⁻ ad opera della risalita di gas dalle fratture profonde, come CO₂ e H₂S.

CARATTERIZZAZIONE ISOTOPICA DELLE ACQUE DI PRECIPITAZIONE

Sebbene il monitoraggio pluviometrico abbia coinvolto prevalentemente la stazione R1 di Marcellina, in entrambe le stazioni descritte nel capitolo 2 è stato svolto il monitoraggio isotopico mensile per i valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, a partire dal mese di marzo 2008, fino a settembre 2009.

Il grafico di figura 4.22 mostra l'andamento dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ nel tempo. Per quanto riguarda la stazione di Guidonia (R2), posta a 67 metri s.l.m., i valori mostrano una maggiore variabilità annuale, da -2% del mese di giugno a circa -8% , con valori più impoveriti nei mesi invernali e meno impoveriti nei mesi estivi. A maggio si nota un notevole impoverimento dell'ossigeno, probabilmente dovuto al susseguirsi di eventi piovosi di intensità diversa, che hanno contribuito ad ottenere un campione che è il risultato di un processo di omogeneizzazione delle piogge del mese. Per la stazione di Marcellina si evidenzia un trend più regolare, da $-5,9\%$ di ottobre a $-7,4\%$ di gennaio, con valori meno impoveriti nei mesi autunnali, quando si concentrano le piogge di maggiore intensità, riferite ai millimetri di pioggia giornalieri. Gli stessi andamenti sono ben riprodotti anche per il deuterio.

Nel grafico di [figura 4.23](#) si rappresenta la correlazione esistente tra i valori di ossigeno-18 e la quantità di piogge cumulate mensili.

La linea ($R = 0,59$) indica una discreta correlazione tra i due fattori. Ciò implica che l'abbondanza delle precipitazioni mensili influisce sul valore dell'ossigeno-18. In particolare esiste una correlazione negativa, per cui maggiori sono i millimetri di pioggia e i giorni piovosi mensili, più i valori di $\delta^{18}\text{O}$ risultano impoveriti. Questo comportamento è noto tra i fattori che modificano il segnale isotopico delle precipitazioni e della massa d'aria da cui provengono (*Amount Effect*, Dansgaard, 1964). L'evaporazione contribuisce ad aumentare i valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ in caso di precipitazioni di piccola entità molto più che nel caso di eventi piovosi ingenti. Questo effetto non si verifica nel caso di precipitazioni solide.

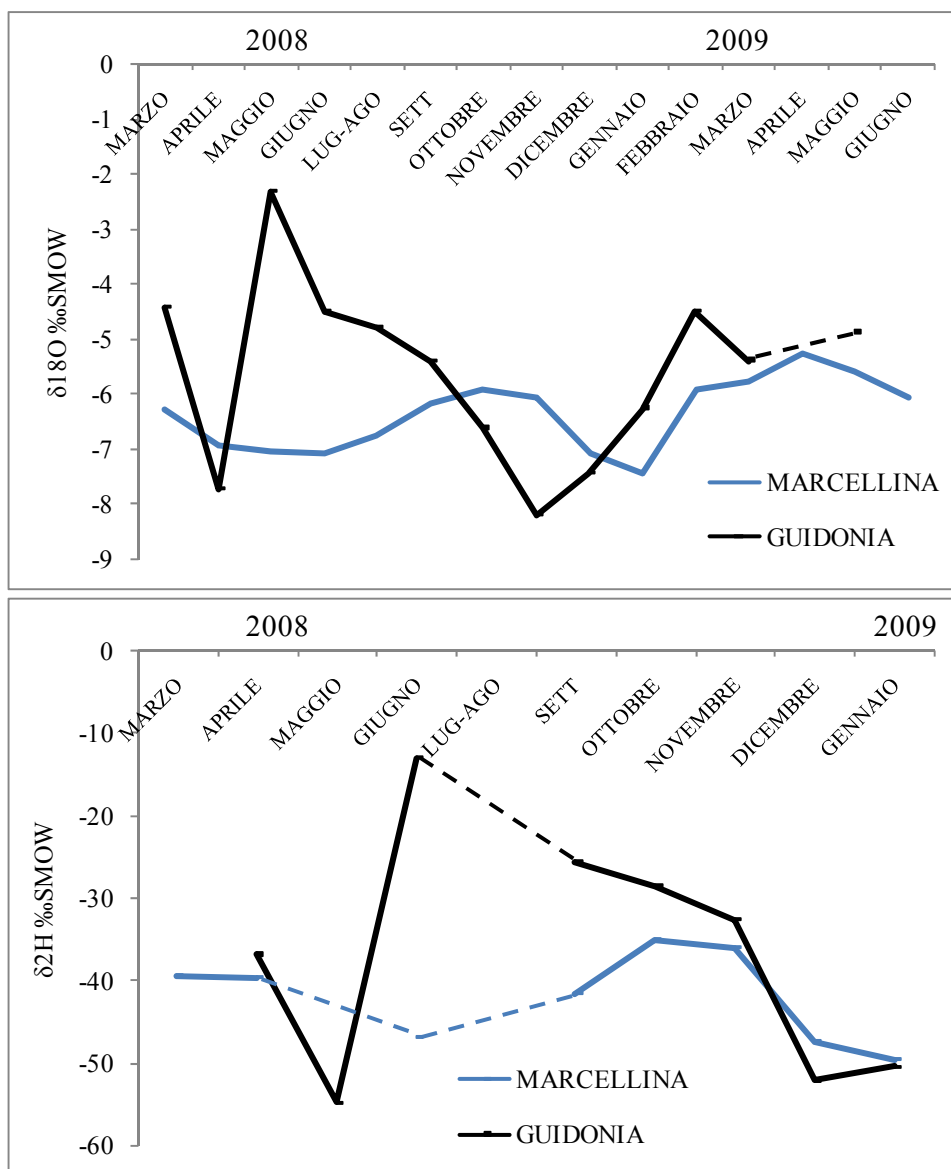


Fig. 4.22 – Variazioni mensili del $\delta^{18}\text{O}$ e del $\delta^2\text{H}$ (la linea tratteggiata indica i dati mancanti). $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ monthly trend (sketched line shows lack data).

Inoltre per entrambe le stazioni sono stati calcolati i valori delle medie pesate annuali per $\delta^{18}\text{O}$:

- $\delta^{18}\text{O}_{\text{recharge area}} = (\delta_{\text{spring}} P_{\text{spring}} + \delta_{\text{summ}} P_{\text{summ}} + \delta_{\text{aut}} P_{\text{aut}} + \delta_{\text{win}} P_{\text{win}}) / P_T = -6,741\text{‰}$
- $\delta^{18}\text{O}_{\text{plain}} = (\delta_{\text{spring}} P_{\text{spring}} + \delta_{\text{summ}} P_{\text{summ}} + \delta_{\text{aut}} P_{\text{aut}} + \delta_{\text{win}} P_{\text{win}}) / P_T = -6,410\text{‰}$

Questi valori, calcolati per il primo anno di monitoraggio isotopico, possono essere considerati come valori rappresentativi del segnale isotopico delle precipitazioni dell'area di ricarica (R1) e della Piana (R2).

I valori medi di $\delta^{18}\text{O}$ così ottenuti sono confrontabili con quelli calcolati da Longinelli & Selmo (2003) (fig. 4.24).

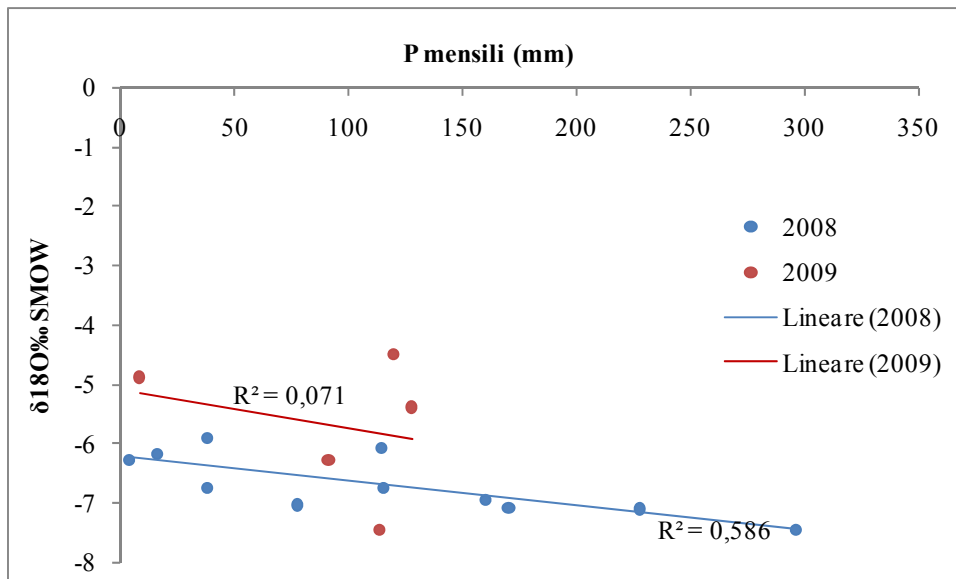


Fig 4.23 – Correlazione tra le precipitazioni mensili e i valori $\delta^{18}O$
Monthly rainfall and $\delta^{18}O$ correlation.

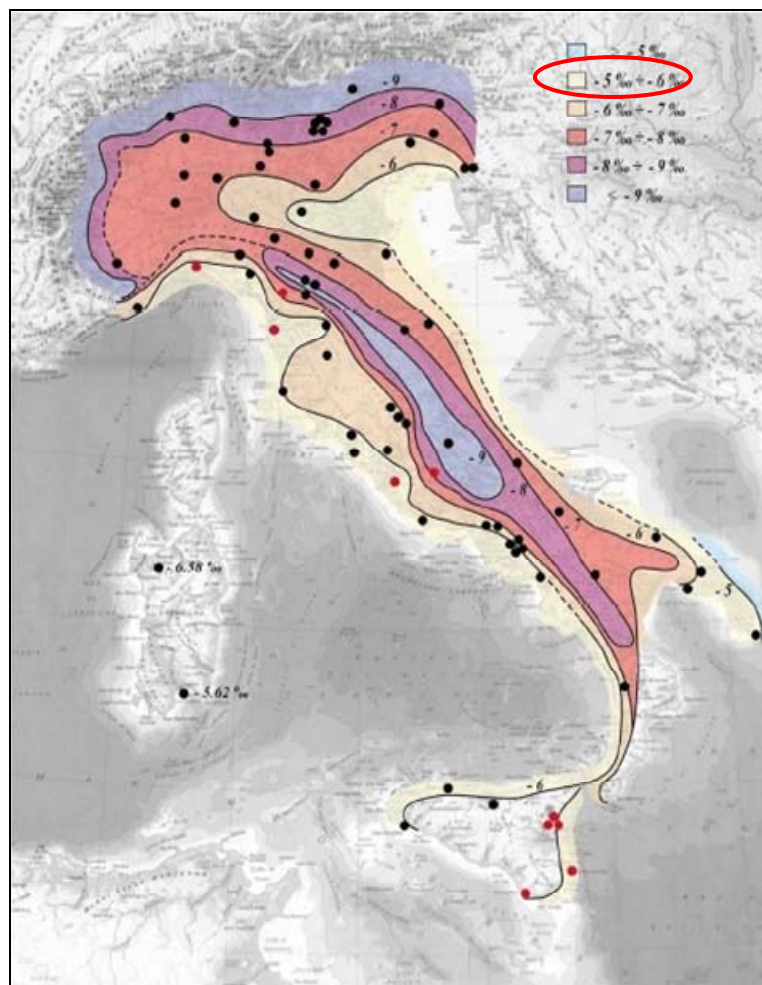


Fig. 4.24 – Mappa del $\delta^{18}O$ da Longinelli et al., 2003
 $\delta^{18}O$ distribution map by Longinelli et al., 2003.

Nei grafici di figura 4.25 sono riportate le regressioni lineari per le rispettive stazioni, confrontate con la GMWL ($\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$, Dansgaard 1964, Craig 1961). Per la stazione R1 si nota una retta con inclinazione maggiore rispetto alla GMWL, con equazione pari a $\delta^2\text{H} = 9,2\delta^{18}\text{O} + 20$, mentre la stazione R2 presenta un'inclinazione minore, con equazione $\delta^2\text{H} = 6,7\delta^{18}\text{O} + 2,6$. Le piogge si allineano nel campo di variabilità compreso tra la GMWL e la MMWL (Gat et al., 1987), in cui ricade anche la cIML (Longinelli et al., 2003).

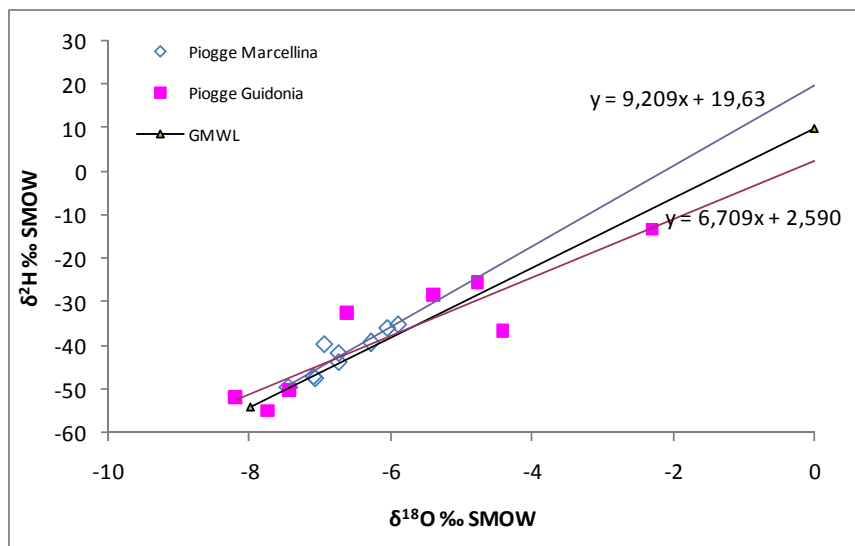


Fig. 4.25 – Correlazioni ^{18}O -D per le acque di precipitazione
 ^{18}O -D correlation for rainfall.

Infine, utilizzando i valori medi delle due stazioni monitorate, è possibile ricostruire un gradiente altimetrico del valore di $\delta^{18}\text{O}$, pari a circa $-0,28\text{‰}/100\text{ m}$ (fig. 4.26). Questo gradiente calcolato in base alle precipitazioni di due stazioni, e su un periodo di tempo breve, è più elevato rispetto al gradiente medio riferito all'Italia secondo Longinelli et al. (2003), pari a $-0,23\text{‰}/100\text{ m}$, ma molto simile al valore proposto da Zuppi et al. (1974) di $-0,27\text{‰}$. Si tratta comunque di un dato da riferirsi alla situazione locale e temporale analizzata.

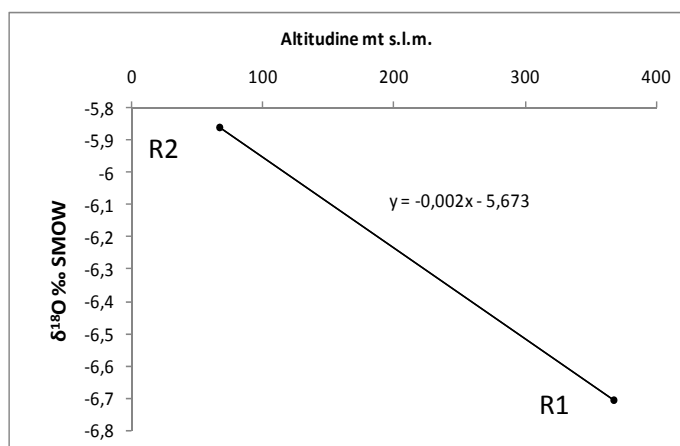


Fig. 4.26 – Gradiente isotopico delle precipitazioni nella Piana di Tivoli
Isotopic gradient of Tivoli Plain rainfall

APPROCCIO MULTI-ISOTOPICO PER LO STUDIO DELLE ACQUE SOTTERRANEE.

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

Le analisi isotopiche di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ rivelano alcune differenze nella distribuzione spaziale delle acque sotterranee campionate e suggeriscono dettagli maggiori sui percorsi sotterranei locali (fig. 4.27). Per alcune sorgenti e punti di prelievo le analisi sono state ripetute in 2 stagioni diverse, mostrando che i cambiamenti stagionali, che hanno effetto sulle precipitazioni, non sono direttamente influenti sulle acque sotterranee.

Dal grafico di figura 4.28a i campioni si dispongono in 3 gruppi con segnale isotopico ben distinto: un gruppo di acque con segnale isotopico impoverito che comprende le sorgenti e i pozzi del Bacino (S1, S3, C1, C2, C3, C5, C6, C7, C8, P1, P2, P3, P4, P5), la sorgente S2 e le sorgenti dei rilievi (S4) (area di ricarica); un gruppo di 4 acque (S5, S6, S7, P6) che si dispongono ai bordi delle zone montuose insieme alla cava C4; infine un campione isolato, quello del lago S. Giovanni (L1), con un segnale molto arricchito. Questa suddivisione indica la presenza di apporti meteorici che influiscono sulla circolazione idrica nella piana, ben visibile nel campione L1, un sinkhole alimentato evidentemente da acque di circolazione superficiale, poiché possiede un segnale isotopico molto simile alle precipitazioni della Piana (R2). Si evince che le acque del Bacino della sorgente sulfurea S2 hanno probabilmente origine dalle zone dei Monti Lucretili e Cornicolani, considerate appunto come aree di ricarica della Piana. In generale si nota un buon allineamento delle acque sotterranee con la retta di correlazione delle acque meteoriche dell'Italia Centrale (fig. 4.28b). In particolare questo è più evidente per le acque sotterranee provenienti dalle sorgenti che drenano l'area di ricarica. Le acque del Bacino e dell'area di ricarica, che si raggruppano tra i valori più negativi di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, si distribuiscono in un range più ampio, compreso tra la MMWL e la GMWL, a causa dei diversi circuiti sotterranei che caratterizzano ciascuna emergenza, e dell'origine meteorica.

Infatti il gradiente isotopico dell'area, calcolato utilizzando le acque sotterranee, è poco confrontabile con quello delle precipitazioni (fig. 4.28c), poiché le acque del bacino non presentano una distribuzione lineare con le rette di precipitazione standard.

Invece, il gradiente calcolato prendendo in considerazione soltanto le acque che si distribuiscono nella Piana, senza considerare quelle del Bacino, risulta simile al gradiente meteorico.

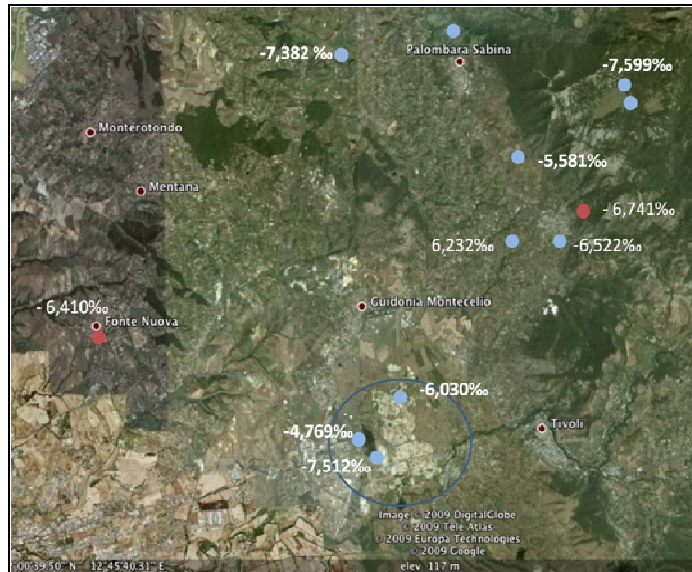


Fig. 4.27 -Mappa della distribuzione dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ (in rosso le stazioni pluviometriche). $\delta^{18}\text{O}$ distribution map of study area (red dots are rainfall stations)

I fenomeni di mixing, dunque, evidenziati dal chimismo delle acque, sono confermati anche dai dati isotopici che permettono di distinguere due circolazioni sotterranee principali:

- una profonda, alimentata dalle zone più rilevate, che mantiene invariato il segnale isotopico delle precipitazioni per quanto riguarda l'ossigeno-18;
- una superficiale, alimentata localmente da precipitazioni di quote più basse e ben circoscritte all'area di campionamento dei punti di emergenza.

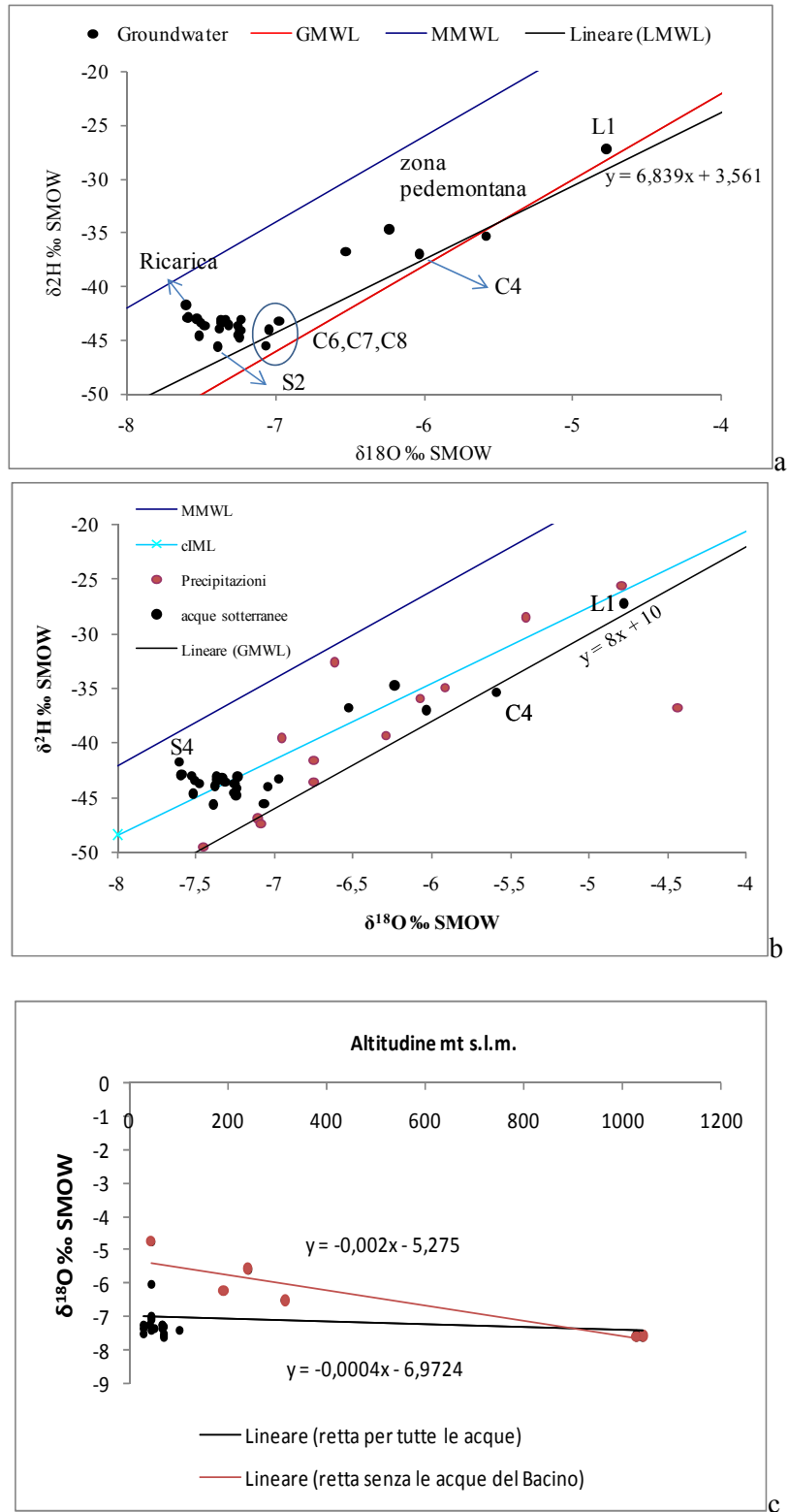


Fig 4.28 – a) Correlazione ^{18}O -D nelle acque sotterranee; b) confronto tra acque sotterranee e precipitazioni; c) gradiente isotopico per le acque sotterranee della Piana.
a) ^{18}O -D correlation for groundwater; b) Correlation between rainfall and groundwater; c) Isotopic gradient for groundwater of Tivoli Plain.

Modelli di mixing

Il mixing tra due acque differenti può essere quantificato da una semplice equazione algebrica lineare (fig. 4.29) usando $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ e la seguente relazione:

$$\delta_{\text{campione}} = X \delta_A + (1-X)\delta_B$$

Questa semplice relazione non indica dove avviene il processo di mixing, che può essere sia all'interno dell'acquifero che di un pozzo. A differenza di altri traccianti geochimici, ^{18}O e ^2H sono conservativi nei processi di mixing mantenendo costante il rapporto.

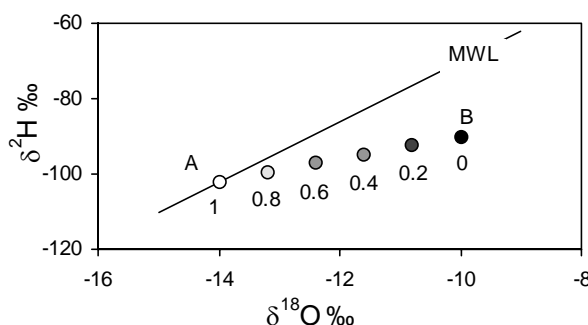


Fig. 4.29 – Modello di mixing binario (Clark et al., 1997)
Binary mixing model (Clark et al., 1997).

Considerando come termini A e B rispettivamente la sorgente S2 e il lago L1 (fig. 4.21a), si può dunque calcolare il rapporto X relativo al campione C4, che ha un valore intermedio rispetto alla linea ipotetica di congiungimento tra A e B:

$$-6,03\text{‰} = X (-7,38\text{‰}) + (1-X) (-4,77\text{‰}) \rightarrow A= 48\%, B= 52\%$$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

Una ulteriore trattazione riguarda l'investigazione del rapporto isotopico $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, per identificare i fattori chiave e i processi che influenzano la composizione del carbonio inorganico disciolto (DIC) nelle acque.

La maggior parte del DIC nelle acque sotterranee ha origine dalla CO_2 proveniente dalla degradazione dei suoli organici da parte dei batteri. L'origine del DIC nelle acque superficiali include la CO_2 derivata dai suoli, trasportata attraverso lo scorrimento superficiale delle piogge e dalle acque sotterranee più superficiali. Corpi acquosi in contatto con l'atmosfera possono scambiare il loro contenuto in DIC, riequilibrandosi a valori più bassi della P_{CO_2} . Le altre sorgenti per il DIC sono la CO_2 atmosferica e i carbonati delle rocce.

Tracciare il ciclo del carbonio e l'evoluzione del DIC nelle acque diventa più semplice se ci si avvale di dati isotopici del carbonio.

Gli isotopi del C subiscono frazionamenti durante reazioni fisico-chimiche, per cui differenti serbatoi di carbonio hanno range specifici di $\delta^{13}\text{C}$ (fig. 4.30).

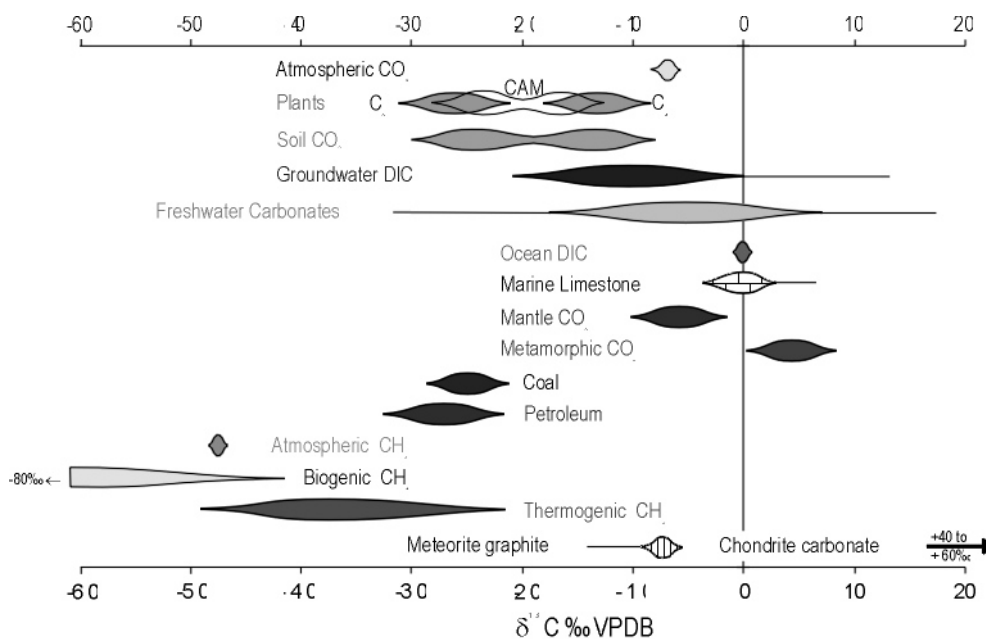


Fig. 4.30 – Variabilità del $\delta^{13}\text{C}$ nei diversi reservoir di carbonio, sia in forma ossidata che ridotta (Clark et al., 1997).

Ranges in $\delta^{13}\text{C}$ for various carbon reservoirs including both oxidized (CO_2 and DIC) and reduced (CH_4 and petroleum) (Clark et al., 1997).

DIC e $\delta^{13}\text{C}$ nelle acque di ricarica sono inoltre influenzati dalla dissoluzione dei carbonati e dalle condizioni del sistema rispetto agli scambi con la CO_2 (Clark et al., 1997). In condizioni di sistema completamente aperto il $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ nelle acque sotterranee è controllato solamente dai processi di idrolisi della CO_2 del suolo, che comportano un arricchimento di circa il 9‰. Durante l'infiltrazione le acque meteoriche dissolvono la $\text{CO}_{2(\text{g})}$ del suolo producendo $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, che si idrata in H_2CO_3 e si dissocia in HCO_3^- . In questo processo il ^{13}C è preferenzialmente trattenuto dalle specie idrate e il $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ risulta arricchito del 10‰ rispetto alla $\text{CO}_{2(\text{g})}$. Anche se l'acqua del suolo contribuisce alla

dissoluzione della calcite ($\delta^{13}\text{C} \approx 0 \pm 1\text{‰}$), la CO_2 mantiene il $\delta^{13}\text{C}$ in equilibrio col suolo. Il pH influenza queste reazioni come illustrato in fig. 4.31.

In caso di sistema chiuso rispetto alla CO_2 esterna, il $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ avrà una composizione finale proveniente sia dal carbonio dei carbonati, sia dalla CO_2 del suolo. La concentrazione di carbonio inorganico disciolto e la composizione finale del $\delta^{13}\text{C}$ nel sistema chiuso dipendono dalle condizioni di concentrazione e composizione isotopica esistenti prima della chiusura del sistema. Lo scambio con la CO_2 del suolo non si verifica e il valore iniziale di $\delta^{13}\text{C}$ cresce man mano che il DIC della roccia, arricchito in ^{13}C , viene disciolto. Inoltre, se si verifica dissoluzione di dolomite nell'acquifero, questa potrebbe influenzare il valore di $\delta^{13}\text{C}$ rendendolo più positivo.

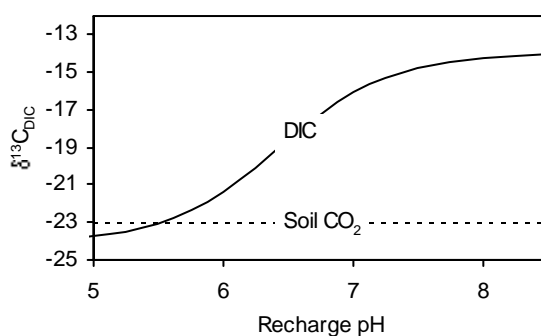


Fig. 4.31 – Effetti del pH delle acque di ricarica su $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ in equilibrio con la $\text{CO}_{2(\text{g})}$ del suolo (condizioni di sistema aperto) (Clark & Aravena, 2005).
Effect of recharge pH on the $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon (DIC) in equilibrium with soil CO_2 (open system conditions). Calculated for case where $\delta^{13}\text{C}$ of soil CO_2 is -23‰ at 15°C (Clark & Aravena, 2005).

Questo accade non solo negli acquiferi carbonatici, ma anche in quelli silicatici, se sono presenti fratture riempite di calcite (calcite metamorfica o idrotermale) (Clark et al., 2005). La differenza tra questi due scenari è visibile nelle figure 4.32 e 4.33.

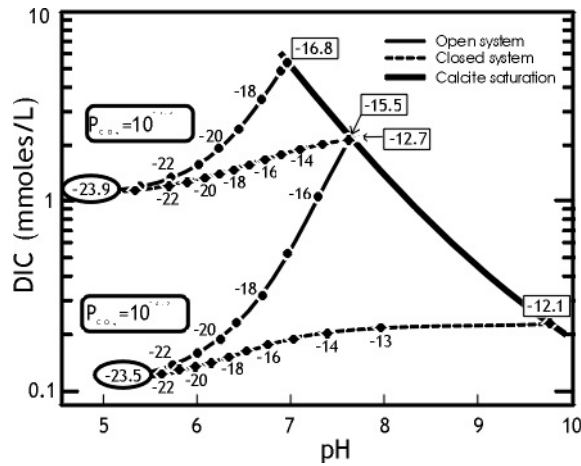


Fig. 4.32 – Evoluzione del $\delta^{13}\text{C}$ del DIC in condizioni di sistema aperto e chiuso della dissoluzione dei carbonati (Clark et al., 2005).

Evolution of the $\delta^{13}\text{C}$ of DIC during open and closed system dissolution of limestone (Clark et al., 2005).

Nei sistemi reali, l'evoluzione del DIC ha luogo in condizioni parzialmente aperte, in cui la calcite o altri minerali carbonatici vengono disciolti nella zona insatura, e prosegue sotto la tavola d'acqua, in condizioni di sistema chiuso. Il $\delta^{13}\text{C}$ misurato è dunque il risultato di un mixing tra le composizioni teoriche appena descritte.

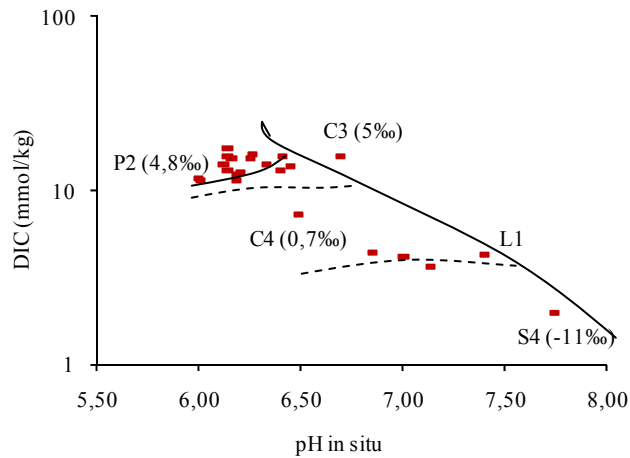


Fig. 4.33 – Evoluzione del $\delta^{13}\text{C}$ del DIC in condizioni di sistema aperto e chiuso della dissoluzione dei carbonati nei campioni della Piana di Tivoli.

Evolution of the $\delta^{13}\text{C}$ of DIC during open and closed system dissolution of limestone in Tivoli Plain samples.

I valori di $\delta^{13}\text{C}$ analizzati nelle acque della Piana di Tivoli variano da -12,3‰ a +8,6‰ relativamente allo standard PDB. La maggior parte dei campioni del Bacino mostra dei valori positivi variabili da +0,4 a +8,6‰, mentre i valori negativi corrispondono alle aree di ricarica e alle sorgenti di drenaggio dei Monti Lucretili.

Secondo quanto mostrato in fig. 4.30, nel bacino delle Acque Albule si può dunque ipotizzare un'origine della CO₂ dai processi di idrometamorfismo. Le restanti acque della Piana (area di ricarica) sembrano avere un'origine del DIC tipica delle acque carbonatiche e dell'interazione con la CO₂ dei suoli, che avviene durante l'infiltrazione delle piogge.

Confrontando i valori di $\delta^{13}\text{C}$ e la concentrazione del DIC (fig. 4.34) risulta ben evidente la presenza di due sorgenti principali per la CO₂ che ha interagito con le acque sotterranee, e di alcuni campioni che si dispongono in un range intermedio (C4, P5 e S6).

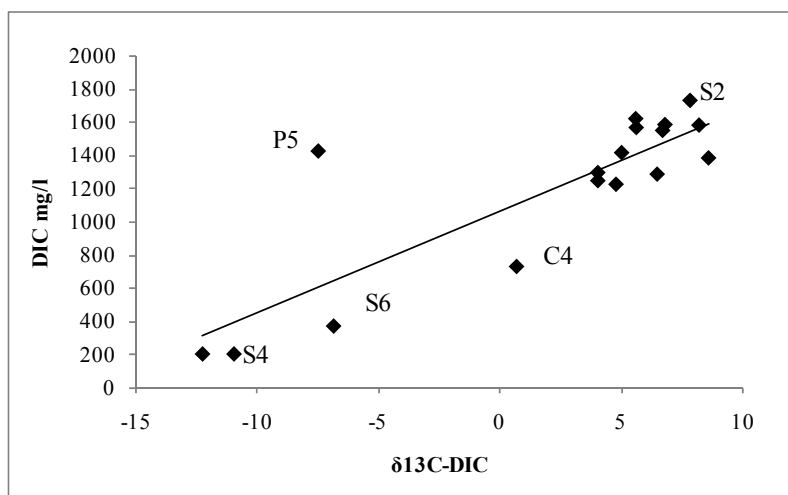


Fig. 4.34 – Grafico $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}/\text{DIC}$ (mg/l) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}/\text{DIC}$ (mg/l) plot.

I valori di $\delta^{13}\text{C}$ del bacino delle Acque Albule risultano più positivi rispetto ai valori registrati da Minissale et al. (2002) (fig. 4.35) per la fascia tirrenica. Qui infatti la CO₂ che risale dai carbonati meso-cenozoici ha valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra -2 e +3‰ (-3,5‰ nell'area di Tivoli, Chiodini et al., 2001) dopo che i fluidi profondi hanno interagito con le rocce carbonatiche ad elevate temperature.

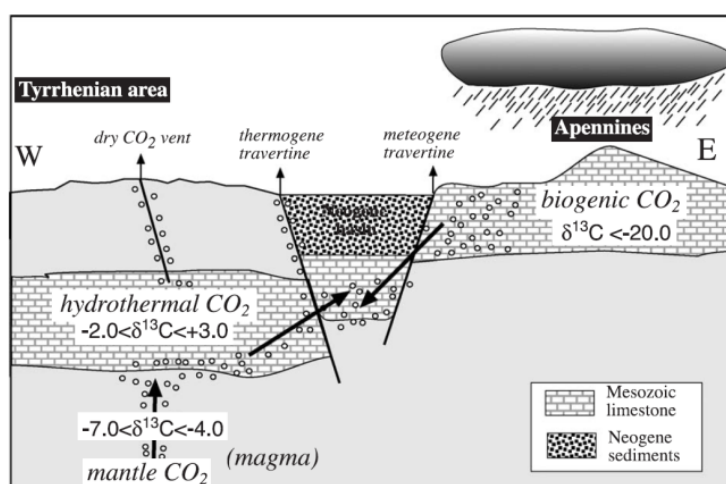


Fig. 4.35 – Sezione E-W della valle del Tevere che illustra le varie sorgenti di CO₂ coinvolte nella circolazione dei fluidi all'interno della crosta superficiale (Minissale et al., 2002). Schematic E-W cross section across the Tiber Valley illustrating the various sources of isotopically different CO₂ involved in the shallow crustal circulation of fluids in central Italy (Minissale et al., 2002).

Altri processi di dissoluzione possono essere la causa di valori molto positivi. Spesso processi di dissoluzione incongruente della dolomite, accompagnati da dissoluzione del gesso, costituiscono un processo importante nell'evoluzione delle acque naturali (Marfia et al., 2004). La precipitazione della calcite e la dissoluzione di solfati non variano il rapporto isotopico del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, ma si può investigare l'influenza della dissoluzione del gesso sulla precipitazione della calcite mettendo in relazione il rapporto $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ e gli ioni Mg^{2+} e SO_4^{2-} (figg. 4.36, 4.37). L'aumento della concentrazione del Mg^{2+} accompagnato da valori crescenti del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ suggerisce una dissoluzione incongruente della dolomite (Marfia et al., 2004).

Poiché la semplice dissoluzione di gesso non può spiegare uno *shift* isotopico del ^{13}C , anche la relazione positiva di SO_4^{2-} e $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ evidenzia la dissoluzione concomitante del gesso e della dolomite (la dissoluzione di gesso/anidrite guida la precipitazione di calcite):

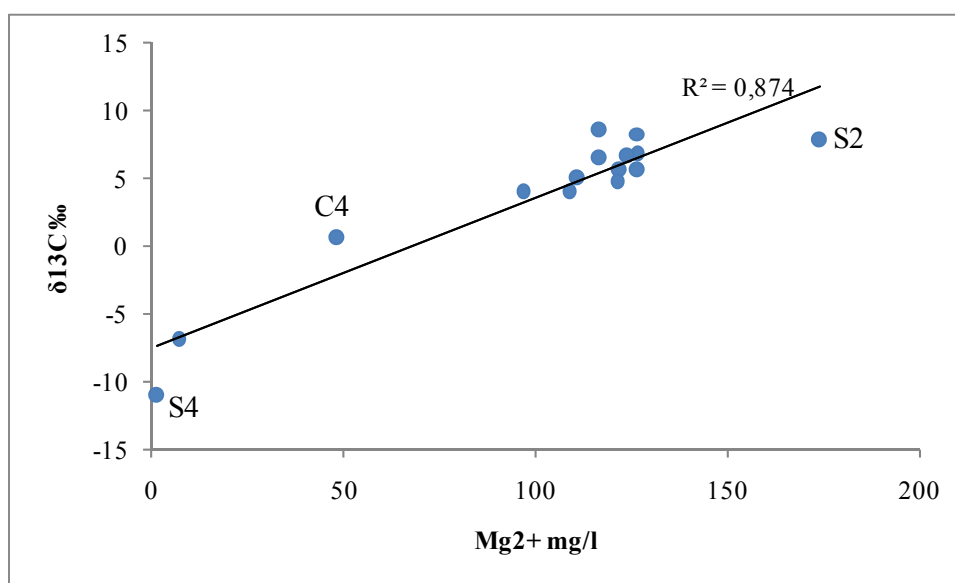
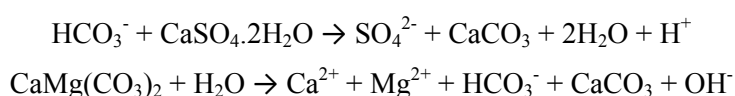


Fig. 4.36 – Regressione lineare $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vs Mg^{2+} . Sono stati esclusi i campioni che risultano come outliers (P5).
 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}/\text{Mg}^{2+}$ correlation. Outlier samples (P5) are not considered.

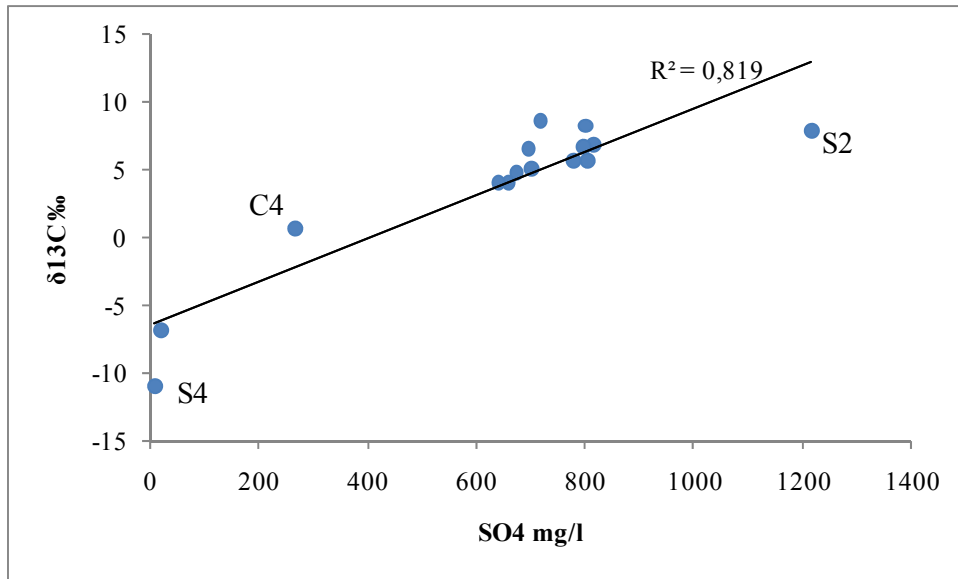
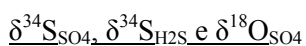


Fig. 4.37 - Regressione lineare $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vs SO_4^{2-} . Sono stati esclusi i campioni che risultano come outliers (P5).

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} / \text{SO}_4^{2-}$ correlation. Outlier samples (P5) are not considered.



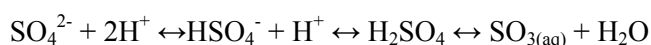
La composizione isotopica dei solfati nelle acque sotterranee è controllata da tre fattori:

- 1) la composizione isotopica delle sorgenti primarie e secondarie dei solfati;
- 2) le reazioni di scambio isotopico;
- 3) l'effetto cinetico isotopico durante il frazionamento di zolfo e ossigeno;

Cambiamenti nella composizione isotopica di SO_4^{2-} durante il flusso negli acquiferi dipendono dalla ricarica, dal sistema di flusso, dalle reazioni chimiche e biologiche e da processi di mixing.

Lo ione solfato è isotopicamente stabile in acque a bassa temperatura, e favorisce lo scambio degli ioni ossigeno solo a temperature $> 150^\circ\text{C}$ (Chiba et al., 1985). Questo permette sia a ^{34}S che a ^{18}O di essere usati come traccianti per l'origine dei solfati stessi. La composizione del $\delta^{18}\text{O}$ in SO_4^{2-} viene stabilita durante la sua formazione per ossidazione di SO_2 . In seguito può subire modificazioni dallo scambio con H_2O ad elevate temperature o per riduzione dei solfati.

Lo scambio isotopico è molto lento per lo zolfo nei sistemi acquosi, specialmente per lo scambio di ^{18}O tra solfati e acqua alle temperature caratteristiche delle acque sotterranee. Lo scambio aumenta significativamente per bassi valori di pH, quando il bi-solfato e l'acido solfidrico presentano elevate concentrazioni, attraverso reazioni di deidratazione/idratazione:



La composizione isotopica dell' ^{18}O nei solfati è influenzata dai valori di $\delta^{18}\text{O}$ dell'ossigeno atmosferico e quello dell'acqua in cui si forma. L'ossigeno atmosferico presenta valori di $\delta^{18}\text{O}$ pari a +23,5‰ (Kroopnick & Craig, 1972). Solitamente la composizione isotopica dell'ossigeno nelle acque sotterranee rispecchia quella delle precipitazioni medie annuali, come precedentemente visto. Le acque superficiali possono, però, acquisire valori positivi per mezzo di processi evaporativi, tanto da far crescere i valori di $\delta^{18}\text{O}$ delle acque sotterranee per processi di scambio isotopico, durante le interazioni tra acqua e minerali (Clark & Fritz, 1997).

Dal grafico di figura 4.38 è possibile distinguere due sorgenti principali dei solfati disciolti nell'area di studio. La maggior parte dei campioni, in particolare le acque del Bacino (S2, C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, P1, P2, P3, P4), sembrano provenire da processi di dissoluzione di rocce evaporitiche, mentre alcuni dei campioni rappresentativi del drenaggio delle aree di ricarica presentano un segnale isotopico caratteristico delle deposizioni atmosferiche. Le elevate concentrazioni in solfati, però, permettono di escludere quest'ultima origine. Dunque per le acque della zona di ricarica si può supporre la presenza di solfati di origine secondaria, con un rapporto $\delta^{34}\text{S}$ diverso dalle evaporiti triassiche.

I solfati continentali si differenziano da quelli marini per la loro composizione isotopica. Il rapporto $\delta^{34}\text{S}$ nei solfati che si formano dall'ossidazione di solfuri è nella maggior parte dei casi impoverito rispetto al solfuro originale. Lo ^{34}S risulta impoverito di circa 2 - 5,5 ‰ per bio-ossidazione.

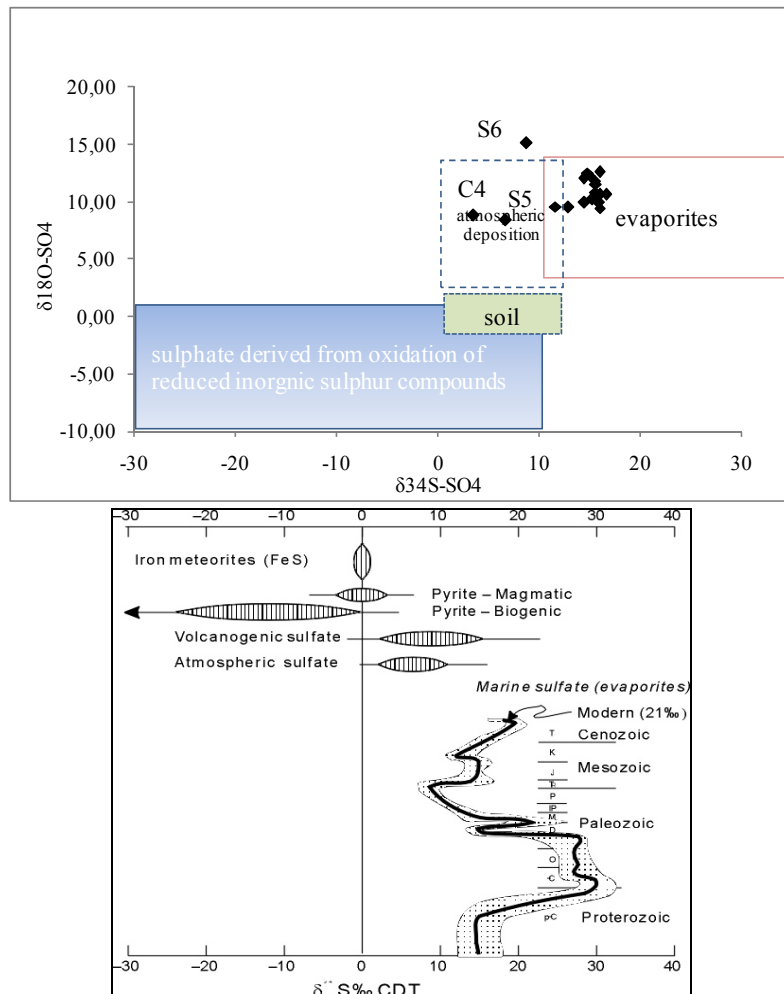


Fig. 4.38 – Composizione del $\delta^{34}\text{S}$ in vari serbatoi di solfati (Claypool et al., 1980; Krouse, 1980; Clark et al., 1997).

$\delta^{34}\text{S}$ composition of various sulfur compounds (Claypool et al., 1980; Krouse, 1980; Clark et al., 1997).

Quando si è in presenza di diverse sorgenti di un elemento, il plot dei valori di $\delta^{34}\text{S}$ con la concentrazione può essere diagnostico.

In questo specifico caso (fig. 4.39) sembra evidente una disposizione triangolare dei campioni, e quindi un probabile mixing a tre componenti (3 sorgenti). La composizione isotopica di S7 può essere spiegata come un mixing tra gli *end-member* S6 e S2, mentre la composizione isotopica di S5 può essere il risultato di un mixing tra le acque meno mineralizzate del bacino (C4) e la sorgente S6. Allo stesso modo, all'interno dell'area estrattiva del bacino, il campione C5 presenta una composizione isotopica intermedia tra la sorgente S2 e il campione C4.

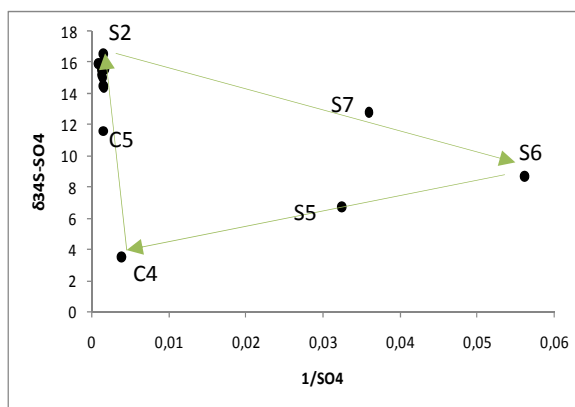


Fig. 4.39 – Grafico $1/SO_4^{2-} - \delta^{34}S_{SO_4}$

$1/SO_4^{2-} - \delta^{34}S_{SO_4}$ plot.

Una possibile spiegazione di questo modello a più sorgenti può essere dovuta ai solfati che vengono parzialmente ridotti e il prodotto HS^- viene a sua volta ri-ossidato. Il solfato originale viene diviso in due frazioni isotopicamente differenti, che subiscono rapidamente un mixing. Il risultato è una relazione quasi lineare tra $\delta^{34}S$ e $\delta^{18}O$ (Krouse 1987). Ma questo non si verifica nel caso dei campioni qui analizzati (fig. 4.40). Piuttosto la disposizione non lineare può essere spiegata dai fenomeni di mixing (Krouse 1987).

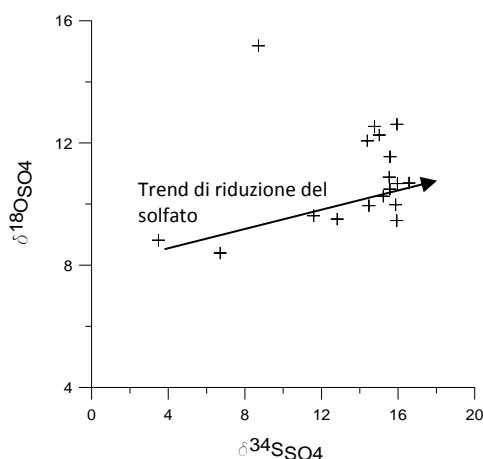


Fig. 4.40 – Grafico $\delta^{34}S_{SO_4}/ \delta^{18}O_{SO_4}$
 $\delta^{34}S_{SO_4}/ \delta^{18}O_{SO_4}$ plot.

Processi di riduzione di SO_4^{2-} in solfuri disciolti (H_2S o HS^-) sono accompagnati da frazionamenti significativi per ^{34}S . Nei sistemi geotermici, ad esempio, il fattore di arricchimento all'equilibrio è dell'ordine del 70%. Se i batteri intervengono nella reazione di riduzione, il solfuro disciolto è impoverito in ^{34}S di circa $25 \pm 10\%$. In particolare i batteri utilizzano preferenzialmente gli isotopi leggeri, lasciando i solfati arricchiti in ^{34}S e ^{18}O (Sakai 1968).

Nei campioni del bacino delle Acque Albule il fattore di arricchimento $\epsilon^{34}S_{SO_4-H_2S}$ è compreso tra 2,5‰ e 20‰, dunque i processi di riduzione da parte dei batteri possono essere esclusi tra le possibili origini di questi valori (tab. 4.5).

Tab. 4.5 – Valori del fattore di arricchimento dello 34-S tra SO₄ e H₂S
34-S enrichment factor values between SO₄ and H₂S.

Campione	$\epsilon^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$ (‰)
S1	18,065
S2	20,87
C1	16,51
C2	18,125
C3	16,03
C4	2,56
C5	9,25
C6	9,27
C7	20,6
P1*	20,28
P2*	19,47
P4	18,86

Questi fattori di arricchimento non mostrano valori particolarmente elevati, per cui non sembra esistere una diretta connessione tra solfati e solfuri disciolti in acqua.

Le ipotesi fin qui analizzate escluderebbero dunque un contributo da parte di gas ricchi di H₂S nell'origine dei solfati, in tutte le acque della Piana, rafforzando l'ipotesi di un'origine da dissoluzione di depositi evaporitici profondi.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Un altro elemento conservativo in grado di delineare il percorso di interazione acqua-roccia è lo stronzio. Di seguito viene preso in considerazione sia dal punto di vista della concentrazione che del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

I valori isotopici dello Sr rappresentano un buon tracciante che riflette il rilascio di stronzio da parte dei sedimenti ospitanti l'acquifero (Vengosh et al., 2002). Variazioni secolari nel tempo del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dell'acqua di mare si trovano registrate nelle evaporiti marine, dal momento che lo Sr non fraziona durante la precipitazione dei minerali direttamente dall'acqua. La dissoluzione, quindi, di minerali solfatici da parte delle acque sotterranee non dovrebbe modificare il segnale originale del rapporto isotopico. Ad esempio durante il Triassico, le acque marine avevano un rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ di circa 0,7076 (Burke et al., 1982; Korte et al., 2003; Veizer et al., 1997).

La variazione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ con 1/Sr (fig. 4.41) (Barbieri et al., 2005) suggerisce la possibilità di origini differenti: una è la sorgente di stronzio registrata nel campione S5, con un valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pari a 0,70985; un'altra è quella registrata in S4, che ha il minore contenuto in Sr (46 ppb) e un rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ di 0,70820; infine un gruppo di acque provenienti dal Bacino e la sorgente S2, presentano un rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ di circa 0,7079.

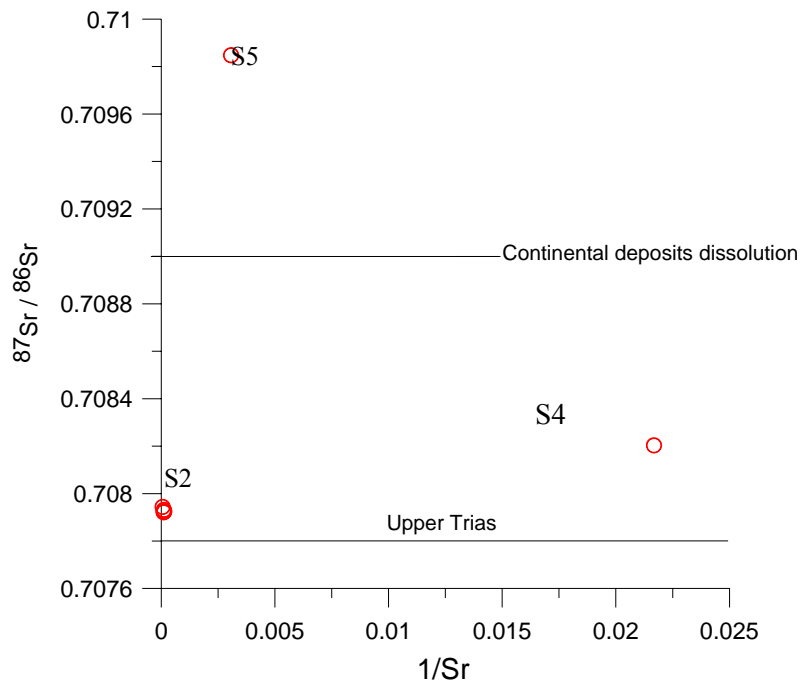


Fig. 4.41 – Grafico del rapporto 1/Sr in funzione di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1/Sr / $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plot.

Il confronto del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ con l'isotopo ^{34}S nei solfati (fig. 4.42) riflette esattamente i raggruppamenti già individuati nel precedente grafico, evidenziando la presenza di circuiti di acque a diversa profondità e l'interazione con rocce incassanti di differente composizione. Questa netta distinzione sia nella composizione di ^{34}S che di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rafforza l'ipotesi che l'evoluzione dei rapporti $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nei solfati delle acque dipenda soprattutto dalla dissoluzione di rocce a differente composizione e di fenomeni di mixing tra circuiti distinti.

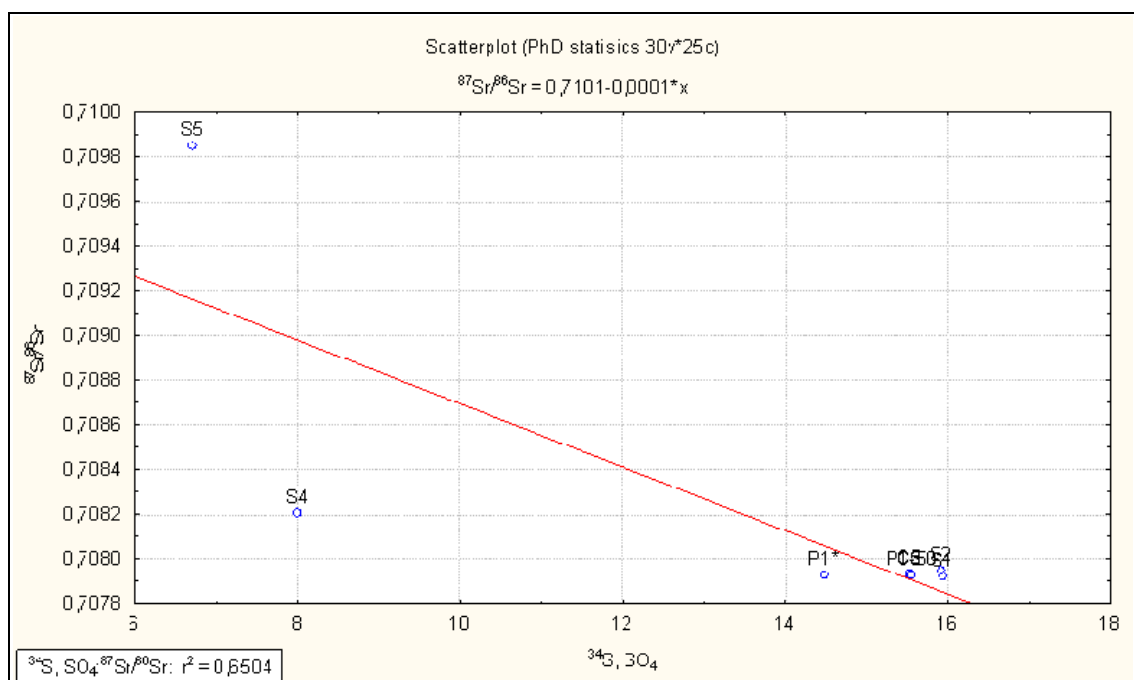


Fig. 4.42 – Correlazione tra il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e il $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$.
 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} / \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ plot.

ANALISI STATISTICA DEI DATI

Analizzando i maggiori parametri fisico-chimici e isotopici delle acque della Piana di Tivoli, sono state evidenziate buone correlazioni tra di essi. Questo ha suggerito un approccio statistico multivariato per approfondire meglio le relazioni mutuali che li coinvolgono.

Le tecniche di statistica multivariata, come ad esempio l'analisi fattoriale (FA) e l'analisi delle componenti principali (PCA) sono ampiamente utilizzate come metodi non influenzati e consentono l'analisi di un qualsiasi numero di variabili contemporaneamente.

Il tipo di correlazione che lega i parametri investigati è basata sul coefficiente di Pearson r . Questo tipo di matrice di correlazione suggerisce la presenza di ridondanza di informazioni, tra le variabili contenute nel dataset.

L'analisi fattoriale viene applicata a dati sperimentali, precedentemente standardizzati per evitare errori di classificazione dovuti a grandi differenze nelle dimensioni dei dati stessi (Liu et al., 2003). La standardizzazione tende ad accrescere l'influenza delle variabili, che possiedono un elevato valore della varianza. Inoltre elimina l'influenza delle diverse unità di misura, rendendo i dati adimensionali.

L'analisi fattoriale, che include la PCA, viene di solito applicata per ridurre la quantità di dati significativi, trasformando il dataset iniziale in un nuovo set di variabili, come ad esempio le componenti principali (PCA). Tali componenti sono tra loro indipendenti, arrangiate in una matrice costituita dai coefficienti di correlazione tra le variabili prese in esame, da cui si ottengono valori e vettori caratteristici. Le componenti principali sono infatti la combinazione lineare delle variabili originali e dei vettori caratteristici (Wunderlin et al., 2001).

I calcoli effettuati per l'analisi fattoriale sono stati svolti tramite il software Statistica 7.0.

E' stata effettuata un'analisi fattoriale per ottenere una matrice di correlazione dei parametri chimico-fisici e degli ioni maggiori, in cui i coefficienti di correlazione di Pearson identificano i parametri ridondanti: T° , EC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , $\log P_{CO_2}$, con valori di $r > 85-90\%$. Poiché la maggior parte di questi parametri sono significativi per l'evoluzione geochimica delle acque, si è scelto di procedere mantenendoli nell'analisi fattoriale successiva, elaborando una matrice contenente anche gli elementi minori e in traccia, non caratterizzati da ridondanza.

Dalla matrice di correlazione contenente i parametri chimico-fisici, gli ioni maggiori e quelli minori (tab. 4.6) si possono ricavare delle chiare relazioni idrochimiche: una correlazione elevata e positiva (valori sottolineati) si osserva tra sodio, potassio, calcio, magnesio, bicarbonati, cloro.

Tab. 4.6 – Matrice d correlazione dell'analisi fattoriale.
Correlation matrix of factorial analysis.

	pH	Cl	T (°C)	EC	SI gesso	Log P _{CO2}	Na	K	SI ca	SI dol	CO2	Ca	Mg	Alk	SO ₄ ⁻²	Al	Fe	Sr	Mn	B	As	Ba	
pH	1,00																						
Cl	-0,82	1,00																					
T (°C)	-0,78	<u>0,79</u>	1,00																				
EC	-0,82	<u>0,93</u>	<u>0,91</u>	1,00																			
SI gesso	-0,86	<u>0,86</u>	<u>0,88</u>	<u>0,94</u>	1,00																		
Log P _{CO2}	-0,98	<u>0,85</u>	<u>0,86</u>	<u>0,90</u>	<u>0,93</u>	1,00																	
Na	-0,80	<u>0,91</u>	<u>0,74</u>	<u>0,84</u>	<u>0,81</u>	<u>0,80</u>	1,00																
K	-0,39	0,48	<u>0,65</u>	<u>0,69</u>	<u>0,68</u>	0,54	0,39	1,00															
SI ca	0,11	0,24	0,41	0,42	0,34	0,07	0,20	<u>0,73</u>	1,00														
SI dol	-0,21	0,44	0,56	<u>0,58</u>	<u>0,57</u>	0,37	0,41	<u>0,81</u>	<u>0,87</u>	1,00													
CO2	-0,90	<u>0,85</u>	<u>0,74</u>	<u>0,84</u>	<u>0,82</u>	<u>0,90</u>	<u>0,77</u>	0,41	-0,05	0,14	1,00												
Ca	-0,79	<u>0,90</u>	<u>0,91</u>	<u>0,99</u>	<u>0,93</u>	<u>0,88</u>	<u>0,80</u>	<u>0,74</u>	0,47	<u>0,61</u>	<u>0,82</u>	1,00											
Mg	-0,83	<u>0,93</u>	<u>0,88</u>	<u>0,98</u>	<u>0,93</u>	<u>0,90</u>	<u>0,89</u>	<u>0,70</u>	0,41	<u>0,61</u>	<u>0,83</u>	<u>0,97</u>	1,00										
Alk	-0,80	<u>0,87</u>	<u>0,92</u>	<u>0,98</u>	<u>0,94</u>	<u>0,90</u>	<u>0,81</u>	<u>0,77</u>	0,47	<u>0,63</u>	<u>0,81</u>	<u>0,99</u>	<u>0,98</u>	1,00									
SO ₄ ⁻²	-0,79	<u>0,94</u>	<u>0,89</u>	<u>0,99</u>	<u>0,93</u>	<u>0,88</u>	<u>0,87</u>	<u>0,69</u>	0,44	<u>0,58</u>	<u>0,83</u>	<u>0,99</u>	<u>0,99</u>	<u>0,98</u>	1,00								
Al	-0,23	0,13	0,17	0,10	0,21	0,23	0,36	-0,03	-0,09	0,06	0,18	0,09	0,19	0,14	0,16	1,00							
Fe	-0,32	0,24	0,25	0,26	0,35	0,32	0,30	0,11	-0,02	0,08	0,25	0,23	0,23	0,24	0,23	<u>0,50</u>	1,00						
Sr	-0,61	<u>0,61</u>	<u>0,60</u>	<u>0,72</u>	<u>0,76</u>	<u>0,67</u>	0,55	<u>0,65</u>	0,35	0,52	<u>0,62</u>	<u>0,71</u>	<u>0,70</u>	0,72	<u>0,69</u>	0,15	0,28	1,00					
Mn	-0,11	0,10	0,18	0,18	0,15	0,14	0,08	0,31	0,16	0,17	0,13	0,19	0,17	0,21	0,17	-0,21	-0,18	0,00	1,00				
B	-0,31	0,44	0,46	0,49	0,49	0,38	0,38	0,41	0,37	0,48	0,26	0,48	0,46	0,45	0,48	0,07	0,35	<u>0,62</u>	-0,28	1,00			
As	-0,24	0,29	0,22	0,28	0,38	0,27	0,24	0,11	0,17	0,25	0,13	0,25	0,23	0,24	0,24	0,10	0,40	0,40	-0,21	<u>0,61</u>	1,00		
Ba	-0,09	0,08	0,16	0,16	0,13	0,12	0,06	0,30	0,15	0,15	0,12	0,17	0,15	0,20	0,15	-0,21	-0,19	-0,02	<u>1,00</u>	-0,30	-0,22	1,00	

solfati, conducibilità elettrica e pressione parziale della CO₂, responsabili della mineralizzazione delle acque. Il pH è inversamente correlato con tutti i parametri appena elencati, dal momento che in ambiente subacido (per valori bassi di pH) le acque sono più aggressive e si verifica una maggiore dissoluzione con conseguente incremento dei sali totali disciolti.

Gli indici di saturazione di calcite e dolomite presentano elevati valori di correlazione positiva con i cationi e l'alcalinità, mentre l'indice di saturazione rispetto al gesso è strettamente correlato a tutti gli ioni disciolti e alla pressione parziale di CO₂. SI della calcite e SI della dolomite sono ben correlati tra loro ($r=0,87$) mentre SI del gesso è correlato con SI ($r=0,57$) della dolomite.

Per quanto riguarda gli elementi minori e in traccia, questi non presentano coefficienti di correlazione $> 0,5$ con gli elementi maggiori, ad eccezione dello stronzio che è ben correlato con T°, EC, SIgesso, $\log P_{CO_2}$, K⁺, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ e B. Il boro è ben correlato con l'arsenico, mentre bario e manganese hanno un coefficiente pari a $r=1$.

L'analisi delle componenti principali condotta su questi valori è servita a estrapolare le componenti che meglio riassumono e spiegano la varianza totale delle variabili di partenza.

In particolare 4 fattori, determinati secondo il metodo di Cattell e Jaspers (1967) (Scree plot) sono utili a spiegare l'85,9% della varianza totale. Quasi tutte le variabili si distribuiscono sul fattore 1; il fattore 2 spiega la relazione con Mn e Ba, e la relazione inversa con l'As; il fattore 3 ha una relazione diretta con gli indici di saturazione di calcite e dolomite e con le concentrazioni di B e As. Infine il fattore 4 ha una relazione inversa con Al e Fe (tab. 4.7). In particolare i fattori 1 e 2 spiegano la maggior varianza (71%). In figura 4.43 sono riportati in un plot bidimensionale i fattori 1 e 2 su assi cartesiani non ruotati, rappresentati le componenti principali che spiegano la percentuale più elevata di varianza totale. Dal grafico è possibile individuare gruppi di variabili che hanno un'elevata correlazione con le componenti principali ricavate dall'analisi statistica (fattori 1 e 2): valori vicini all'unità indicano la correlazione più elevata.

Tab. 4.7 – Distribuzione delle variabili sulle componenti principali.
Variables distribution respect to Principal Components

	Factor Loadings (Unrotated)			
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
pH	-0,84	0,21	0,42	-0,04
Cl	0,91	-0,08	-0,16	0,14
T (°C)	0,91	0,06	-0,02	0,01
EC in situ	0,99	0,05	-0,03	0,09
SI gesso	0,97	-0,05	-0,03	-0,04
Log P _{CO2}	0,92	-0,13	-0,28	0,02
Na	0,86	-0,16	-0,20	-0,05
K	0,72	0,42	0,38	-0,06
SI calcite	0,41	0,45	0,73	-0,06
SI dolomite	0,62	0,34	0,62	-0,12
CO2	0,83	-0,14	-0,44	0,13
Ca	0,98	0,10	0,00	0,09
Mg	0,98	0,04	-0,05	0,05
Alk	0,98	0,11	-0,00	0,03
SO ₄ ⁻²	0,98	0,05	-0,03	0,07
Al	0,19	-0,48	-0,08	-0,65
Fe	0,31	-0,53	0,07	-0,62
Sr	0,77	-0,11	0,23	0,02
Mn	0,16	0,81	-0,33	-0,34
B	0,53	-0,34	0,56	0,09
As	0,33	-0,42	0,41	-0,13
Ba	0,15	0,82	-0,33	-0,34
Expl.Var	12,66	2,77	2,33	1,15
Prp.Totl	0,58	0,13	0,11	0,05

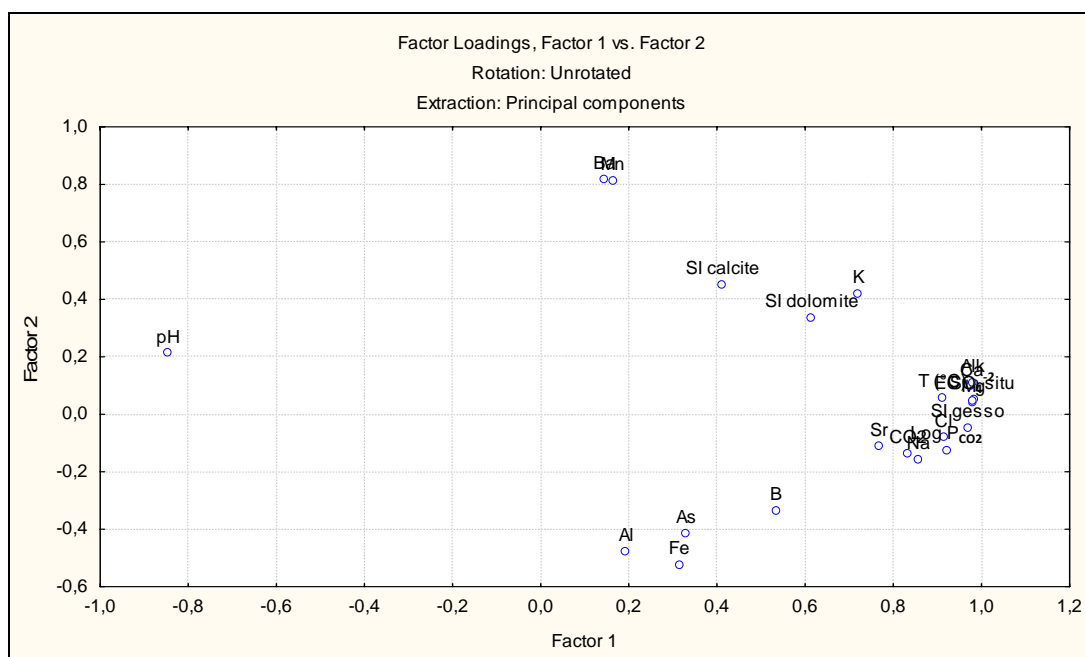


Fig. 4.43 – Confronto tra i Fattori 1 e 2.
Factors 1 and 2 correlation.

Sono state applicate strategie rotazionali sugli assi cartesiani che rappresentano i 4 fattori, ma queste non hanno prodotto un incremento della varianza totale.

I grafici di figura 4.44 rappresentano, invece, la distribuzione dei casi (punti di campionamento) riferiti alle variabili analizzate, rispetto alle componenti principali trovate.

La maggior parte dei campioni del Bacino delle Acque Albule (sorgenti, pozzi, cave) presentano la massima correlazione con il fattore 1, che, come visto dalla distribuzione delle variabili, è indicativo dei principali processi di interazione acqua-roccia che avvengono nell'acquifero superficiale dei travertini (scambio degli ioni maggiori, dissoluzione dei solfati, apporto di CO₂) (fig. 4.44a).

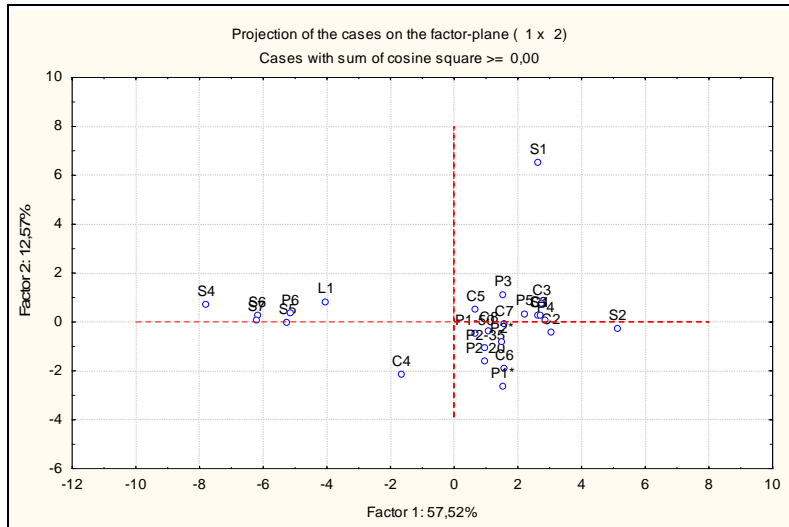
Il fattore 2 rappresenta meglio i campioni dell'area di ricarica, il lago S. Giovanni (L1), ma anche i campioni C3, P3, e P5 del bacino. In questi punti di campionamento la presenza di manganese e quella del bario in soluzione sono direttamente correlate tra loro e inversamente correlate con l'arsenico, anche se i campioni provengono da zone distanti e da circuiti sotterranei diversi (fig. 4.44a).

Il fattore 3 è significativo per i campioni C4, P6, P3, C2 e mostra l'indipendenza dell'indice di saturazione della calcite rispetto al fattore 1 (fig. 4.44b).

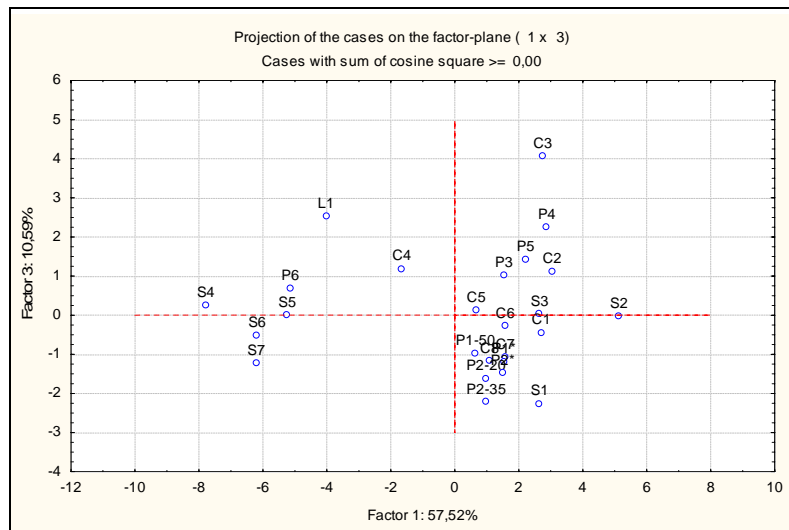
Infine il fattore 4, che meglio rappresenta i campioni S3, C2, C6, C7, C8, L1, evidenzia per questi campioni dei particolari fenomeni che coinvolgono l'alluminio e il ferro in soluzione (fig. 4.44c).

In conclusione, il fattore che meglio rappresenta un insieme di processi geochimici naturali è il fattore 1, che spiega la varianza della maggior parte dei campioni analizzati. Il fattore 2 separa le acque di ricarica da quelle del bacino, ma per entrambe evidenzia dei comportamenti particolari degli elementi minori in soluzione.

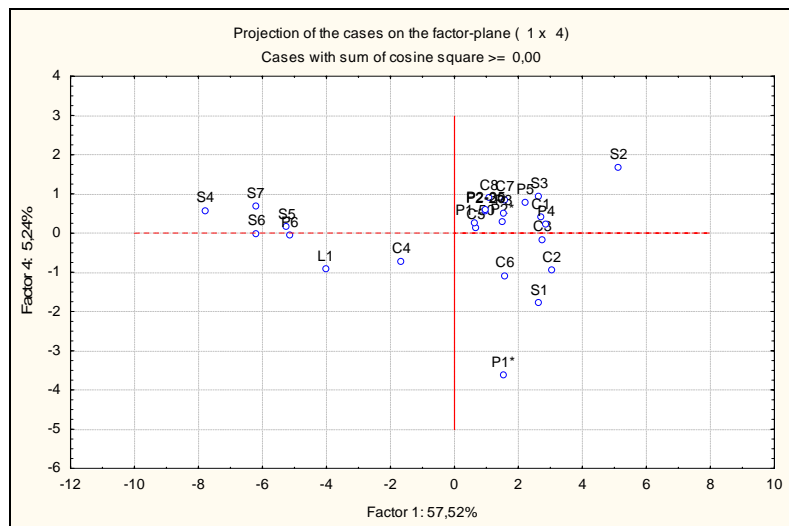
I restanti fattori 3 e 4 isolano dei processi particolari che coinvolgono acque con appartenenza a circuiti sicuramente differenti. Sono dunque utili per isolare e individuare determinati fenomeni di arricchimento in elementi minori ed in traccia che coinvolgono le acque del bacino, ma non a descrivere l'evoluzione geochimica delle acque.



a



b



c

Fig. 4.44 – Correlazioni tra i campioni e i fattori individuati dalla PCA.
Samples and PCA factors correlations.

Dopo un primo raggruppamento dei campioni analizzati con la PCA, è stata effettuata un'analisi a gruppi (Cluster Analysis), che, a differenza della PCA, utilizza tutti i dati di varianza contenuti nel dataset originale.

Tale analisi è stata condotta considerando come variabili i parametri chimico-fisici e gli ioni maggiori, poiché la PCA ha stabilito che queste variabili (fattore 1) suddividono le acque in due grandi sottogruppi: le Acque del Bacino e quelle dell'area di ricarica (fig. 4.44a).

Il metodo di analisi utilizzato è un *clustering* gerarchico ad albero, in cui il livello di similarità tra n oggetti distribuiti in uno spazio p -dimensionale (p = numero variabili) viene valutato in base alla loro distanza: due campioni sono tra loro simili, se la distanza tra essi è piccola. In questo caso il metodo utilizzato è quello della distanza euclidea, che misura semplicemente una distanza geometrica tra gli oggetti, ovvero i campioni di acque.

Nel grafico di figura 4.45 viene illustrato il risultato dell'analisi Cluster, da cui si individuano 2 gruppi principali (cerchi rossi): il gruppo di acque che va dal campione C4 a S4, e il gruppo che va dal campione S2 a S1.

All'interno si distinguono ulteriori sottogruppi in base alle distanze riportate sull'asse delle ordinate. I campioni C4 ed S2 formano dei sottogruppi singoli, per la loro dissimilarità dagli altri campioni (distanze elevate); mentre le distanze sono simili per i campioni appartenenti ai restanti gruppi:

- Gruppo 1: L1, P6, S4, S5, S6, S7;
- Gruppo 2: C4;
- Gruppo 3: S1, S3, C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, P1*, P2*, P1-50, P2-20, P2-35, P3, P4, P5;
- Gruppo 4: S2;

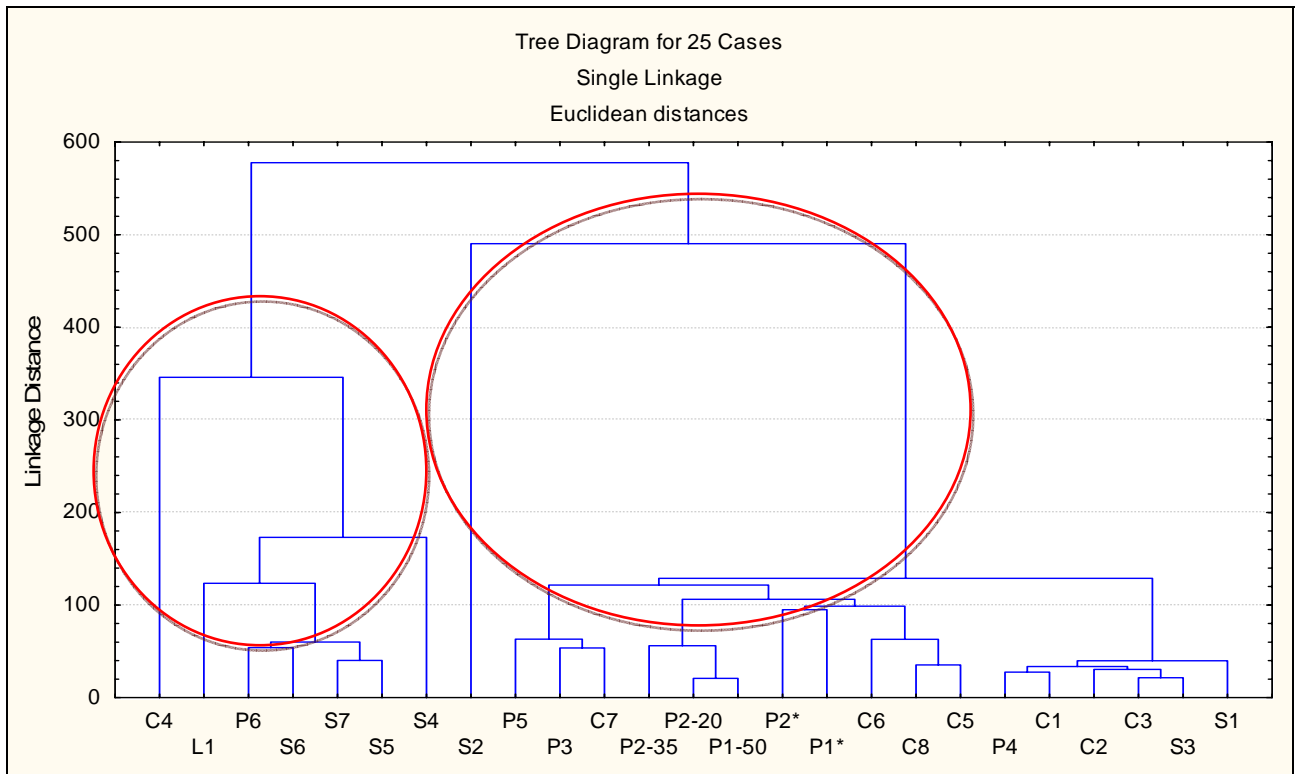


Fig. 4.45 – Schema della *Cluster Analysis*.
Cluster analysis results.

CAPITOLO 5

RICOSTRUZIONE DEL MODELLO CONCETTUALE IDROGEOLOGICO E IDROGEOCHIMICO

I processi di *mixing* tra differenti tipi di acque sono molto comuni e importanti nella maggior parte dei sistemi naturali e artificiali (Vásquez-Suñé et al., 1997; Suk et al., 1999; Douglas et al., 2000; Carrera et al., 2004). La conoscenza della composizione iniziale delle acque che si mescolano deve tenere conto del calcolo delle percentuali di ciascun *end-member* (attraverso un'analisi di bilancio di massa) nella soluzione finale, e dei cambiamenti idrogeochimici, dovuti alle reazioni chimiche (Parkhurst et al., 1999; Appelo et al., 1999). Dunque, ogni calcolo di *mixing* effettuato su un sistema di acque sotterranee può avere diverse fonti di incertezza che influiscono sull'accuratezza finale delle proporzioni calcolate. Tra queste fonti vi sono:

1. il numero e la composizione degli *end-member* considerati;
2. la variazione chimica spaziale e temporale di ciascun *end-member*;
3. le possibili reazioni chimiche che contribuiscono all'evoluzione delle acque sotterranee in seguito ad ogni evento di *mixing*, che inoltre determina il comportamento conservativo/non conservativo di elementi specifici durante il *mixing*;
4. le incertezze analitiche.

PHREEQC (version 2, Parkhurst and Appelo, 1999) è un programma ideato per riprodurre una estesa varietà di calcoli geochimici per sistemi acquosi a bassa temperatura. E' basato su modelli di associazione ionica ed ha le seguenti capacità:

1. calcolo di speciazione e degli indici di saturazione;
2. *batch-reaction* e trasporto unidimensionale che coinvolge reazioni reversibili (equilibrio in soluzioni acquose, minerali, gas, soluzioni solide, superfici di complessazione, scambio ionico) e irreversibili (trasferimenti di moli, reazioni cinetiche, fenomeni di *mixing*, cambi di temperatura);
3. modellazione inversa, che determina set di minerali e trasferimenti di moli gassose per spiegare le differenze di composizione tra acque, imponendo determinati limiti di incertezza.

In questo lavoro è stato utilizzato il programma PHREEQC 2.16 sia per verificare la speciazione delle fasi nelle soluzioni acquose (calcolo degli indici di saturazione e distribuzione delle concentrazioni dei componenti geochimici), che per verificare processi di *mixing* e di evoluzione geochimica nei percorsi sotterranei, attraverso l'approccio dell'*Inverse Modeling*.

L'*Inverse Modeling* è un blocco di dati che utilizza dei calcoli, basati su bilanci di massa, per risalire alla composizione finale di un'acqua derivante dal *mixing* di due o più acque differenti. Il calcolo può includere anche bilanci di moli isotopiche, ma non i processi di frazionamento

isotopico. E' stato scelto di utilizzare questa funzione del programma per tentare di quantificare i cambiamenti chimici che influiscono lungo l'evoluzione del percorso sotterraneo delle acque.

L'approccio di base è quello di risolvere un set di equazioni lineari che tenga conto dei cambiamenti di moli per ciascun elemento da parte di processi di dissoluzione/precipitazione (Garrels et al., 1967). Inoltre include equazioni di mixing, conservazione degli elettroni (equazioni redox) e bilanci di moli isotopiche. Delle disequazioni vengono utilizzate invece per dimensionare i limiti di incertezza entro i quali si verificano i trasferimenti di moli.

Tale approccio risulta molto utile quando si considera un sistema dominato principalmente da fenomeni di *mixing* e le reazioni chimiche costituiscono un fenomeno di secondaria importanza sulla composizione finale delle acque sotterranee (Gómez et al., 2008).

MODELLO CONCETTUALE PRELIMINARE

Il concetto su cui si basa la modellazione è quello di valutare le concentrazioni di moli delle diverse fasi minerali e gassose, che entrano in soluzione, o che lasciano la soluzione, in modo da risalire ai processi che determinano le differenze di composizione.

La bontà dei risultati così ottenuti dipende da una valida concettualizzazione del sistema, dalla validità dei principi di base, dall'accuratezza del dato iniziale e dal livello di comprensione del sistema.

In tal senso si è resa utile un'analisi incrociata dei seguenti aspetti concettuali:

- l'assetto idrogeologico dell'area di studio;
- l'evoluzione geochemica generale;
- gli indici di saturazione;
- l'analisi statistica.

Per cercare di utilizzare un *data set* in cui minimizzare le incertezze dovute ad una conoscenza poco esatta della composizione degli *end-member*, sono state utilizzate le composizioni medie dei 4 gruppi di acque risultanti dalla *Cluster Analysis* (Güler et al., 2004) presentata nel capitolo 4. Questi gruppi, secondo il modello concettuale proposto nei paragrafi precedenti, rappresentano gli *step* evolutivi del percorso sotterraneo delle acque, a partire dalle zone di ricarica, fino alle emergenze più ricche di sali totali disciolti della sorgente S2 (rappresentativa del circuito più lungo e probabilmente più profondo).

Le 4 facies idrochimiche così individuate sono plottate su un diagramma di Piper (fig. 5.1) per illustrare le differenze chimiche tra i gruppi e i cambiamenti geochemici lungo il percorso sotterraneo. Nella figura si riporta anche la posizione della sorgente S4, considerata rappresentativa dell'area di ricarica da un punto di vista della composizione chimica e isotopica, dove le acque evolvono da tipologie Ca-HCO₃ molto diluite (campione S4, TDS = 0,3 g/l) ad acque Ca-HCO₃ (Gruppo 1) con TDS = 0,6 g/l. Tra le sorgenti che drenano i Monti Lucretili (Gruppo 1) e il termine intermedio del campione C4 (Gruppo 2) si passa da acque Ca-HCO₃ ad acque con maggiore arricchimento in SO₄²⁻ (acque Ca-HCO₃-SO₄) (fig. 5.2) e TDS totale = 1,24 g/l. Il cambiamento è

graduale verso le acque del Bacino (Gruppo 3), come è stato mostrato dalle singole concentrazioni di fig.4.17 (cap. 4), caratterizzate da un netto incremento di tutti gli ioni maggiori e un TDS = 2,2 g/l. Infine il chimismo del Gruppo 4 (campione S2) denota un notevole arricchimento del TDS, pari a 3,6 g/l e il passaggio ad una facies prettamente Ca-Mg-SO₄-HCO₃.

DIAGRAMMA DI PIPER

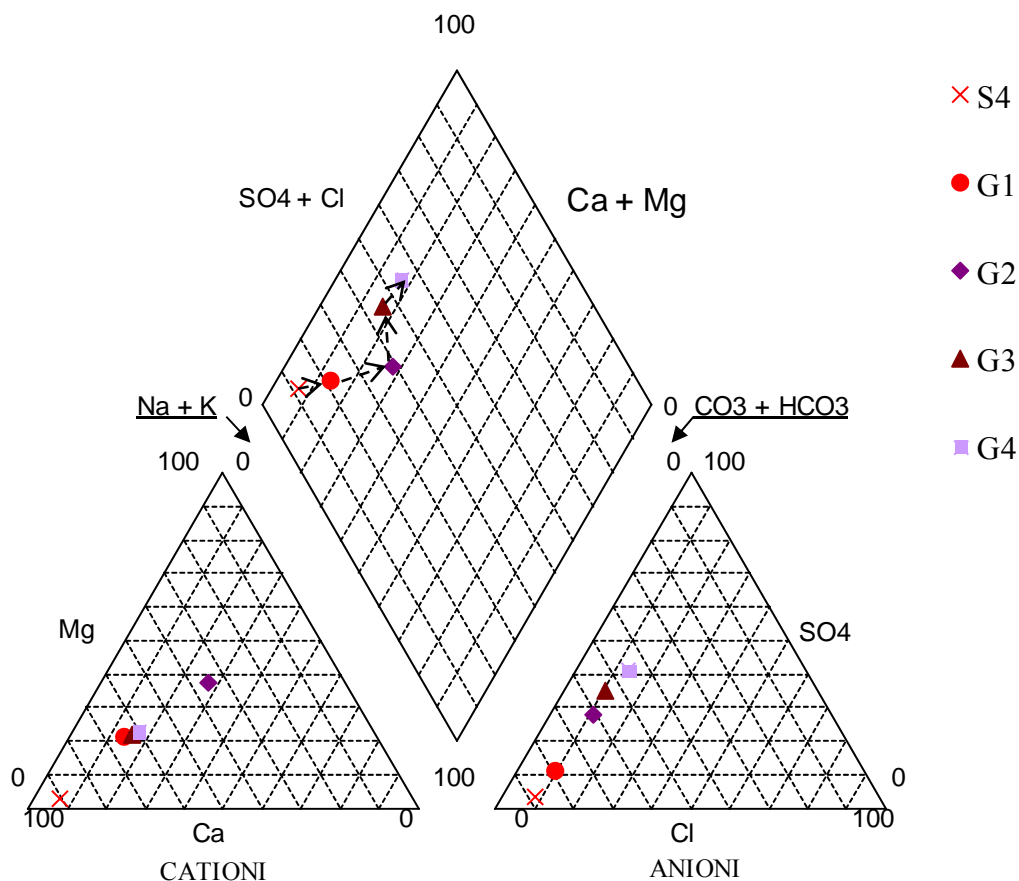


Fig. 5.1 – Diagramma di Piper delle facies elaborate mediante Cluster Analysis (Gruppi 1-4). Piper diagram of geochemical facies derived from Cluster Analysis (1-4 groups).

Il grafico di figura 5.2 mostra le variazioni dei parametri principali nei 4 gruppi, riportate su scala logaritmica per renderli confrontabili. Le concentrazioni degli ioni maggiori presentano un aumento costante dal gruppo 1 al gruppo 4, ad eccezione del K e di SO₄²⁻, che mostrano incrementi e decrementi più repentini, mentre il pH decresce costantemente. Il trend regolare degli arricchimenti suggerisce il verificarsi di un fenomeno di arricchimento graduale, in cui non predominano particolari reazioni chimiche (processi di dissoluzione o scambio ionico) in un gruppo o in un altro, vista la pendenza quasi costante delle spezzate che uniscono i diversi gruppi. Il gruppo 2 costituisce una facies di transizione, la cui composizione chimica non sembra guidata da particolari reazioni, bensì da un *mixing* graduale. Solo l'arricchimento di solfati potrebbe essere guidato da processi reattivi, nel passaggio dal gruppo 1 al gruppo 2.

Riassumendo, le acque appartenenti ai 4 gruppi si suddividono tra:

- acque di ricarica (Gruppo 1);
- acque di transizione (Gruppo 2);
- acque di deflusso (Gruppo 3-4).

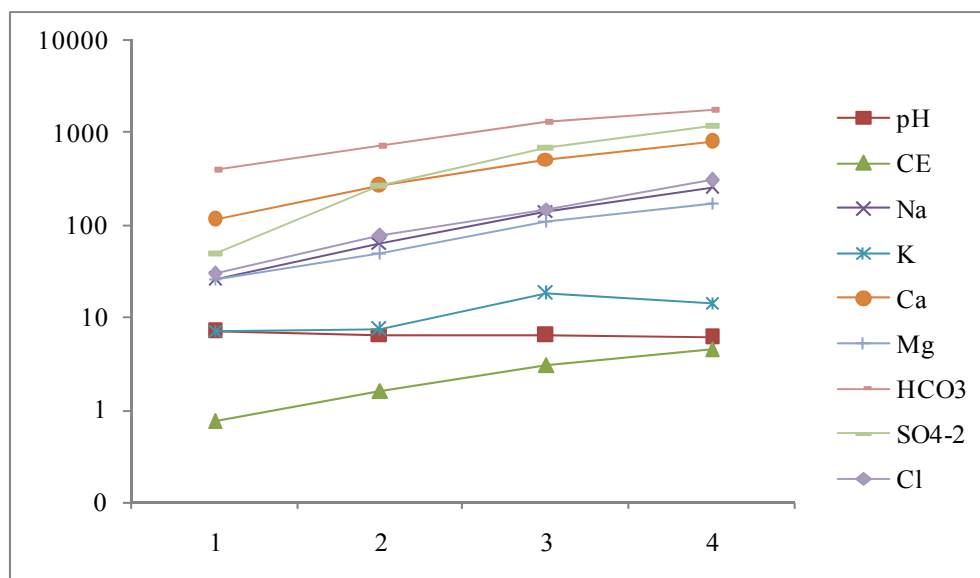


Fig. 5.2 – Evoluzione dettagliata delle facies idrochimiche dall’area di ricarica (Gruppo 1) alle sorgenti profonde (Gruppo 4). Le unità di misura sono espresse in mg/l per le concentrazioni degli ioni, mS/cm per la CE e unità di pH per il pH.
Hydrochemical facies evolution from recharge area (Group 1) to deep springs (Group 4). The units are: mg/l is for ion concentration, mS/cm for CE and pH unit.

Gli indici di saturazione vengono presi in considerazione in questo modello concettuale per valutare il grado di equilibrio tra acqua e minerali. Cambiamenti che avvengono nello stato di saturazione sono utili a distinguere differenti stage dell’evoluzione idrochimica e a identificare le reazioni che controllano la geochimica delle acque. In tabella 5.1 sono riportati i valori degli indici di saturazione dei 4 gruppi di acque individuati, rispetto a varie fasi mineralogiche, che coinvolgono soprattutto gli elementi maggiori.

Tab. 5.1 – Indici di saturazione rispetto a varie fasi mineralogiche.
Le fasi e il database termodinamico provengono da PHREEQC.
Saturation index respect to different mineralogical phases.
Phases and thermodynamic database are from PHREEQC.

Fasi	Stechiometria	Gruppo 1	Gruppo 2	Gruppo 3	Gruppo 4
Al(OH)3(a)	Al(OH)3	-1,66	-0,10	-0,15	-0,23
Anhydrite	CaSO4	-2,30	-0,67	-0,63	-0,37
Aragonite	CaCO3	-0,26	0,00	-0,14	-0,01
As2O5(cr)	As2O5	-34,88	-27,89	-28,34	-29,83
Ba3(AsO4)2	Ba3(AsO4)3	0,21	0,24	0,19	0,07
Barite	BaSO4	-0,54	0,02	0,02	0,01
Boehmite	AlOOH	0,05	0,09	0,10	0,11
Brucite	Mg(OH)2	-4,92	-7,06	-7,33	-7,38
Calcite	CaCO3	-0,13	0,01	-0,08	0,01
Celestite	SrSO4	-3,18	-0,50	-0,49	-0,09
CO2(g)	CO2	-1,91	-0,58	-0,48	-0,21
CupricFerrite	CuFe2O4	0,32	0,36	0,30	0,18
Dolomite	CaMg(CO3)2	-0,86	-0,03	-0,37	-0,06
Gibbsite	Al(OH)3	0,06	0,13	0,12	0,12
Goethite	FeOOH	0,24	0,23	0,20	0,16
Gypsum	CaSO4:2H2O	-2,06	-0,44	-0,53	-0,14
Halite	NaCl	-8,10	-6,40	-6,40	-5,81
Hematite	Fe2O3	0,55	0,55	0,46	0,38
Magnesite	MgCO3	-1,31	-0,76	-0,90	-0,77
Magnetite	Fe3O4	0,50	0,50	0,39	0,31
MnSO4	MnSO4	-14,99	-12,84	-12,83	-12,53
Nahcolite	NaHCO3	-5,09	-4,23	-3,78	-3,40
Siderite	FeCO3	-2,28	-0,67	-1,44	-1,90
ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-2,91	-2,55	-2,62	-2,88

Dai risultati del calcolo degli indici di saturazione si nota che tutti i gruppi risultano sovrasaturi rispetto alle fasi mineralogiche contenenti Ba, Al, Fe.

Halite e gesso presentano sempre valori di sottosaturazione, suggerendo che la concentrazione delle componenti solubili (Na, Cl, Ca, SO₄) non dipenda dagli equilibri minerali. Al contrario, calcite e aragonite raggiungono lo stato di saturazione nei gruppi 2 e 4 (ma sono prossimi all'equilibrio anche nei gruppi 1 e 3), indicando l'evoluzione chimica del percorso sotterraneo. Anche la dolomite presenta condizioni prossime allo stato di saturazione nei gruppi 2 e 4.

Altre fasi, come la CO₂(g), descrivono l'evoluzione geochemica sotterranea passando gradualmente da indici minori nel gruppo 1 a indici maggiori nel gruppo 4.

La ricognizione degli indici di saturazione contribuisce dunque alla definizione del modello concettuale generale, e sarà utile nella costruzione del modello inverso, come *constrain* per guidare le reazioni chimiche e i bilanci di massa.

INVERSE MODELING

L'approccio dell'*Inverse Modeling* con PHREEQC prende in considerazione la composizione chimica della soluzione d'acqua finale, la composizione di ciascuna soluzione iniziale selezionata e la stechiometria di un set di fasi minerali che possono dissolvere/precipitare (fasi di scambio, gas, ecc.); da questi dati il programma calcola le proporzioni di ogni *end-member* e i trasferimenti di massa dei minerali, che meglio spiegano la composizione chimica dell'acqua finale.

Per questo motivo, il file di output (in appendice 3) che viene prodotto dal software non sviluppa un unico set di proporzioni e moli. Phreeqc restituisce più set, ognuno riferito ad un modello inverso calcolato. I modelli così trovati possono essere raggruppati per similitudini, e quindi ridurre il numero finale di possibilità. Una buona analisi statistica, che raggruppa le variabili, può essere utile per ottenere un numero più limitato di modelli, scremando i risultati della modellazione inversa (Gómez et al., 2008).

Sono stati elaborati 4 modelli inversi per simulare l'evoluzione tra le 5 facies geochimiche (S4 - Gruppo 1; Gruppo 1 - Gruppo 2; Gruppo 2 - Gruppo 3; Gruppo 3 - Gruppo 4). Il foglio di calcolo è stato costruito utilizzando le composizioni medie dei campioni appartenenti ad un gruppo (*Cluster Analysis*) per rappresentare le soluzioni iniziale e finale del modello. Utilizzando i valori medi provenienti dall'analisi statistica dei dati è possibile massimizzare l'unicità del modello inverso, producendo il minor numero di modelli possibili (Güler, 2004).

Nel file di input del modello inverso vengono poi elencate le fasi minerali che si inseriscono nei bilanci di massa e per le quali è possibile valutare una dissoluzione o precipitazione forzata, per raggiungere il valore di indice di saturazione imposto.

Inoltre sono considerate anche reazioni di scambio ionico, frequenti durante le fasi di attraversamento dei suoli e dei complessi porosi attraverso cui risalgono le acque del circuito carbonatico profondo.

Per quanto riguarda la CO₂, si è assunta la sua disponibilità lungo tutto il percorso, visto la fase iniziale di circolazione in condizioni di sistema aperto, e i continui apporti profondi di CO₂ idrotermale.

I 4 modelli riportati in tabella 5.2 sono stati selezionati tra i diversi possibili modelli di output, in base alle misure statistiche elaborate direttamente dal programma (somma dei residui e massimo errore frazionario).

Tab. 5.2 – Riassunto dei trasferimenti di massa per modelli geochimici inversi (valori espressi in moli/litro). Le fasi e i database termodinamici provengono dal programma PHREEQC. Summary of mass transfer for geochemical inverse modeling (values unit is mol/l). Phases and thermodynamic database are from PHREEQC.

Fasi	Percorso e numero modello							
	Ricarica - Gruppo 1		Gruppo 1 - Gruppo 2		Gruppo 2 - Gruppo 3		Gruppo 3 - Gruppo 4	
	Modello 1	Modello 2	Modello 2	Modello 3	Modello 3	Modello 4	Modello 4	
Dolomite	-	6,70E-04	6,89E-01	6,36E-04	-	1,71E-03	2,25E+00	7,72E-04
Anidrite	5,96E-01	4,44E-04	-	-	-	-	-	6,34E-03
Calcite	-	-	-1,04E-01	-	3,44E+00	-	-2,94E+00	-
CO2(g)	5,57E-01	2,25E-03	6,01E+00	6,01E-03	1,49E+01	1,49E-02	7,23E+00	7,23E-03
Gypsum	-	-	2,60E+00	2,60E-03	5,06E+00	5,06E-03	6,34E+00	-
Halite	6,07E-01	7,07E-04	1,66E+00	1,66E-03	1,73E+00	1,73E-03	4,05E+00	4,04E-03
CaX2	-7,27E-01	-	-	-5,23E-05	-3,06E+00	-1,34E-03	-	-1,47E-03
MgX2	6,70E-01	-	1,28E-01	1,80E-04	2,20E+00	4,83E-04	-	1,47E-03
NaX	-	-1,70E-04	-2,56E-01	-2,56E-04	1,43E+00	1,42E-03	-	-
KX	1,15E-01	1,70E-04	-	-	3,00E-01	3,00E-04	-	-
Hematite	-	4,85E-08	-	-	-2,20E-06	-2,24E-09	-	-
Gibbsite	2,26E-04	2,26E-07	4,04E-03	4,04E-06	-	3,85E-06	-	-
Goethite	9,68E-05	-	-4,21E-06	-4,19E-09	-	-	-	-

In particolare, sono stati scelti due modelli considerati egualmente validi per ogni step idrochimico analizzato (Güler, 2004). Nei modelli sono elencate le concentrazioni di moli per le fasi mineralogiche interessate: i valori positivi indicano che avviene dissoluzione e quindi un apporto di ioni in soluzione, mentre i valori negativi indicano precipitazione, ovvero un impoverimento della soluzione rispetto a determinate fasi mineralogiche.

Il modello 1 mostra l'evoluzione da acque tipiche della ricarica dei Monti Lucretili ad acque che drenano l'area stessa alla base dei rilievi, e può essere schematizzato in questo modo:

(Reagenti + aggiunta di fasi in soluzione → Prodotti + perdita di fasi dalla soluzione)

Ovvero:

Acque di ricarica + Anidrite + Halite +

Mg da scambio ionico (o dissoluzione di Dolomite) +

K da scambio ionico + Gibbsite +

Goethite (o dissoluzione di Hematite) + CO₂ gassosa →

acqua Ca-HCO₃ (Gruppo 1) + perdita di Ca (o Na) per scambio ionico.

Il modello indica l'apporto di CO₂ nelle acque, a contatto con l'atmosfera, che contribuisce alla dissoluzione di solfati e NaCl. L'apporto di Mg e K, soprattutto attraverso fenomeni di scambio ionico (probabilmente per alterazione dei silicati presenti nel suolo) avviene contemporaneamente alla precipitazione di Ca o Na. La presenza invece di Al e Fe proviene dalla dissoluzione degli idrossidi caratteristici dei minerali del suolo.

Il modello 2 mostra l'evoluzione dalle acque dei bordi della Piana a quelle di transizione con il Bacino delle Acque Albule. e può essere schematizzato in questo modo :

Acque Ca-HCO₃ + Dolomite + Gypsum + Halite +
Mg proveniente da scambio ionico + Gibbsite + CO₂ gassosa →
acque Ca – HCO₃ – SO₄ +
precipitazione della calcite (o perdita di Ca per scambio ionico) +
perdita di Na per scambio ionico + precipitazione di Goethite.

Il modello 2 indica un apporto ancora maggiore di CO₂ di origine profonda, che contribuisce alla dissoluzione di carbonati, solfati e NaCl, con un apporto di moli superiore di un ordine di grandezza rispetto al modello precedente. Le acque divengono sovrassature rispetto alla calcite proveniente dal circuito carbonatico, che precipita dalla soluzione, mentre Na e Mg, che variano per scambio ionico, possono provenire dai sedimenti di copertura alla base dei rilievi carbonatici.

Il modello 3 indica il passaggio dalle acque di transizione tra l'area di ricarica e il deflusso nel Bacino delle Acque Albule, alle acque del Bacino stesso, e può essere analogamente schematizzato in questo modo:

Acque Ca – HCO₃ – SO₄ +
Calcite (o Dolomite) + Gypsum + Halite +
Mg, Na e K provenienti dallo scambio ionico +
Gibbsite + CO₂ gassosa →
acque Ca – HCO₃ – SO₄ + perdita di Ca da scambio ionico +
precipitazione di Hematite.

Il modello 3 è caratterizzato da contenuti ancora maggiori di CO₂ disciolta proveniente da fluidi profondi, che contribuisce alla dissoluzione di carbonati, solfati e NaCl, con un apporto di moli superiore di un ordine di grandezza rispetto al modello precedente. Gli ossidi di Fe precipitano, una parte del Ca lascia la soluzione tramite scambi ionici, mentre Mg, Na e K possono entrare in soluzione tramite processi di scambio ionico.

Il modello 4 descrive un'evoluzione geochimica tra la composizione delle acque del Bacino e quelle della sorgente S2 (*end-member* solfato-calcico). Si tratta della ricostruzione di una evoluzione puramente teorica, poiché non esiste un percorso sotterraneo che collega le due facies considerate. Può essere schematizzato in questo modo:

Acque Ca – HCO₃ – SO₄ + Dolomite +
 Anidrite (o Gypsum) + Halite +
 Mg da scambio ionico + CO₂ gassosa →
 acque Ca-Mg-SO₄-HCO₃ +
 precipitazione di calcite (o perdita di Ca per scambio ionico).

Secondo questo modello evolutivo teorico, ulteriori apporti di CO₂ di origine profonda servono ad aumentare la concentrazione degli elementi disciolti, in particolare solfati e Mg, quest'ultimo proveniente soprattutto dalla dissoluzione di dolomite e in parte minore da processi di scambio ionico. L'evoluzione è caratterizzata principalmente dalla dissoluzione della calcite.

Nel complesso, il percorso evolutivo così descritto vede l'alternarsi di determinati processi per ogni step analizzato. Nel modello 1 le reazioni di scambio ionico influiscono sulla geochemica generando dei trasferimenti di moli dello stesso ordine di grandezza dei processi di dissoluzione. In questa fase evolutiva, le acque che drenano ai bordi i rilievi montuosi, provengono dalle infiltrazioni meteoriche di alta quota (di cui si hanno risorgenze poco evolute dal punto di vista geochemico, come il campione S4). Tali infiltrazioni, prima di raggiungere una circolazione profonda all'interno dei carbonati fratturati, attraversano un sistema epi-carsico, caratterizzato da suoli calcarei e depositi di alterazione superficiale dei carbonati, in cui i minerali argillosi e i colli di formazione esogena possono interagire con le acque di percolazione, rilasciando ioni in soluzione. L'evoluzione prosegue nel modello 2 con maggiore influenza dei processi di dissoluzione dovuti ad un maggiore apporto di CO₂. Man mano che si raggiunge la composizione delle acque del Bacino, la soluzione è guidata principalmente dall'apporto di carbonati (calcite) e solfati (gesso). In buona parte sembrano avere importanza anche i processi di scambio ionico, che potrebbero diventare predominanti durante la risalita di fluidi profondi, per interazione con i sedimenti plio-pleistocenici continentali e marini.

Infine, l'ipotetico percorso che porta alla definizione dell'*end-member* S2 è caratterizzato da un elevato apporto di carbonato di calcio e magnesio, cloruro di sodio e solfato di calcio, e una contemporanea precipitazione della calcite, poiché si tratta di una soluzione sovrassatura rispetto a CaCO₃. Dunque gli unici processi individuati, che governano l'evoluzione da acque Ca – HCO₃ – SO₄ ad acque Ca-Mg-SO₄-HCO₃ consistono in precipitazione e dissoluzione, guidati da elevati apporti di CO₂ gassosa.

Una seconda serie di modelli inversi è stata utile al fine di ricostruire le possibili proporzioni di *mixing* (rispetto a degli *end-member* selezionati) e i trasferimenti di massa, che giustificano la composizione chimica di specifici campioni di acqua.

Per lavorare con un set di dati che minimizzi le incertezze, dovute alla scarsa conoscenza sulla composizione degli *end-member*, sono state calcolate delle soluzioni sintetiche di acque, con cui

procedere al modello inverso. Esse sono il risultato di un *mixing* conservativo, tra *end-member* ben definiti (Gómez et al., 2008).

Per creare queste acque di riferimento, viene utilizzato un modello diretto con PHREEQC, prendendo come punto di partenza le percentuali di *mixing* calcolate tramite i valori del rapporto $\delta^{18}\text{O}$ (cap. 4). Le soluzioni iniziali del *mixing* sono rappresentate dai gruppi 1 e 4. Tali gruppi sintetizzano, rispettivamente, una composizione media delle acque di circolazione superficiale (ricarica locale) del travertino, e l'*end-member* Ca-Mg-SO₄-HCO₃ (campione S2).

Assegnando le proporzioni rispettivamente di 52% per il gruppo 1 e di 48% per il gruppo 4 (prendendo come punto di partenza le percentuali di *mixing* calcolate tramite i valori del rapporto $\delta^{18}\text{O}$, cap. 4), vengono calcolate 2 soluzioni di *mixing* (Appendice 2), che rappresentano il punto di partenza per il successivo modello inverso:

1. la prima, calcolata con un semplice MIXING diretto (soluzione sintetica 1);
2. la seconda calcolata con il MIXING diretto, aggiungendo l'equilibrio con alcune fasi minerali (*Pure Phase Assemblage*): calcite, dolomite, gesso (soluzione sintetica 2).

I parametri chimici utilizzati per il calcolo del modello inverso sono T°, pH, ioni maggiori, Al, Fe, Mn. Questi elementi sono parametri utili nel determinare le proporzioni del mescolamento, poiché le loro concentrazioni nella soluzione finale dipendono solamente dalle percentuali degli *end-member* considerati (sono dunque *constraints* per il calcolo). In particolare sono utili gli elementi conservativi, che forniscono informazioni ridondanti, conferendo minore incertezza al calcolo finale.

Tab. 5.3 – Risultati del modello inverso per il *mixing*.
Inverse modeling results about mixing processes.

	Soluzione sintetica 1		Soluzione sintetica 2		
	Modello diretto	Modello inverso 1	Modello inverso 2		Modello inverso 3
		No trasferimento massa	Trasferimento di massa		Trasferimento di massa
% Gruppo 1	52	50,08	52,12		52,10
% Gruppo 4	48	49,12	47,88		47,90

Il primo modello elaborato è servito a verificare le percentuali di *mixing* impostate nel modello diretto, senza implicare trasferimenti di massa tra fasi minerali. Facendo questo, indipendentemente dalle fasi minerali, PHREEQC elabora diversi modelli, il primo dei quali è sempre un modello di *mixing* puro, che riproduce le proporzioni originali.

Gli altri due modelli ottenuti dal software coinvolgono i trasferimenti di massa, rispetto ad un set di fasi selezionate (tab. 5.3).

Il modello 1 è stato costruito tramite un foglio di calcolo che tiene conto esclusivamente delle composizioni chimiche delle acque iniziali dei gruppi 1 e 4, e della soluzione sintetica 1 (soluzione finale). Inoltre sono state utilizzate le fasi minerali più abbondanti del sistema come *constraint* utili a guidare il modello (appendice 3). Tali fasi sono risultanti dal calcolo di speciazione precedentemente effettuato per creare la soluzione sintetica 1 (modello diretto).

Il modello 2, pur utilizzando come soluzione di mixing finale la stessa del modello 1, è stato costruito comprendendo nel calcolo le reazioni di scambio ionico per Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ . Il risultato è costituito da proporzioni più simili a quelle di partenza e da un trasferimento di moli che coinvolge in particolare le fasi della calcite e della CO_2 (appendice 3).

Il modello 3 è stato invece costruito sulla base del precedente (stesso foglio di calcolo), ma partendo da una soluzione sintetica differente (soluzione sintetica 2), riprodotta minimizzando le incertezze tramite l'imposizione di stati di equilibrio (appendice 3). Si ottengono, infatti, dei valori percentuali ancora più simili al modello diretto.

Il risultato dei 3 modelli appena descritti indica che PHREEQC è in grado di determinare con buona precisione l'esistenza di un mixing conservativo. Questo sembra ovvio dal momento che le soluzioni di partenza vengono create con lo stesso software.

In realtà, l'algoritmo matematico che viene usato dal modello inverso è completamente differente da quello usato per l'approccio diretto. L'*inverse modeling* sviluppato da PHREEQC utilizza delle equazioni e disequazioni lineari per calcolare contemporaneamente il mixing e il trasferimento di massa dei minerali, tenendo conto delle incertezze analitiche. Poiché questo set di equazioni e disequazioni non è lo stesso usato nel modello diretto, non sempre è possibile recuperare l'esatta proporzione di *mixing*, se si tiene conto di un diverso set di reazioni.

In conclusione, modelli che riproducono più accuratamente le composizioni chimiche e i processi di reazione restituiscono un risultato più preciso. Questo è possibile poiché, nel caso specifico qui analizzato, il *mixing* rappresenta il fenomeno che influisce principalmente sulle composizioni delle soluzioni.

Inoltre le reazioni di scambio ionico rivestono una certa importanza nel complesso delle reazioni chimiche. Il trasferimento di massa (quantità di moli scambiate) che si verifica ad opera dei processi di scambio è dello stesso ordine di grandezza dei processi di dissoluzione/precipitazione, come si era potuto notare nella prima serie di modelli inversi relativi all'evoluzione geochimica (tab. 5.2).

IPOTESI DI CIRCOLAZIONE IDRICA SOTTERRANEA

Entrambi gli approcci seguiti con la modellazione inversa, ovvero la ricostruzione dell'evoluzione geochimica del percorso sotterraneo e i processi di *mixing*, hanno restituito dei risultati simili, riguardo le reazioni principali che coinvolgono la circolazione idrica sotterranea della Piana di Tivoli.

L'importanza delle reazioni di dissoluzione/precipitazione e di scambio ionico con la roccia attraversata evidenziano una circolazione che, in ogni step evolutivo, ha subito un scambio con le rocce dell'acquifero, tale da modificarne la composizione, e che consente un buon mescolamento laddove più circuiti vengano a contatto.

Secondo il modello inverso di mixing proposto, il ruolo degli scambi ionici non è trascurabile.

In particolare l'apporto di fluidi profondi che saturano l'acquifero del travertino, mescolandosi alle acque di infiltrazione diretta e di circolazione superficiale, avviene tramite una risalita dall'acquifero carbonatico meso-cenozoico; durante la risalita questi fluidi, ricchi di CO₂, attraversano i sedimenti plio-pleistocenici, che fungono da *aquitard* tra l'acquifero profondo e quello del travertino. L'origine dei sedimenti è varia, da vulcanici a marini e continentali, provenienti da ambienti deposizionali differenti.

All'ipotesi esistente in letteratura riguardo una risalita che avviene soprattutto per vie preferenziali, rappresentate da direttrici tettoniche, può dunque aggiungersi l'ipotesi di una filtrazione attraverso alcuni settori dell'*aquitard*. Questo drenaggio che avverrebbe dal basso verso l'alto, consentirebbe alle acque di scambiare ioni con i minerali contenuti nei depositi argilloso-sabbiosi, provocando dei trasferimenti di massa incrementati dall'aggressività di tali acque nei confronti dei minerali più solubili e delle argille, contenuti Ca, Mg, Na, K come ioni di scambio all'interno della propria struttura.

Questi processi sono stati evidenziati anche nel percorso evolutivo che avviene all'interno dell'area di ricarica, dove lo scambio con i suoli influisce sulla composizione finale delle acque che drenano i Monti Lucretili.

In figura 5.3 si può osservare lo schema idrogeologico e idrogeochimico concettuale derivante dalle considerazioni finali appena esposte. Lo schema mostra l'evoluzione geochimica delle acque, a partire dall'area di ricarica, lungo il percorso sotterraneo, che termina nei sedimenti attuali del fiume Aniene. Sono visibili i processi che influiscono sull'interazione tra l'acquifero profondo dei carbonati meso-cenozoici e quello superficiale del travertino, in continuità idraulica con i sedimenti pleistocenici sottostanti.

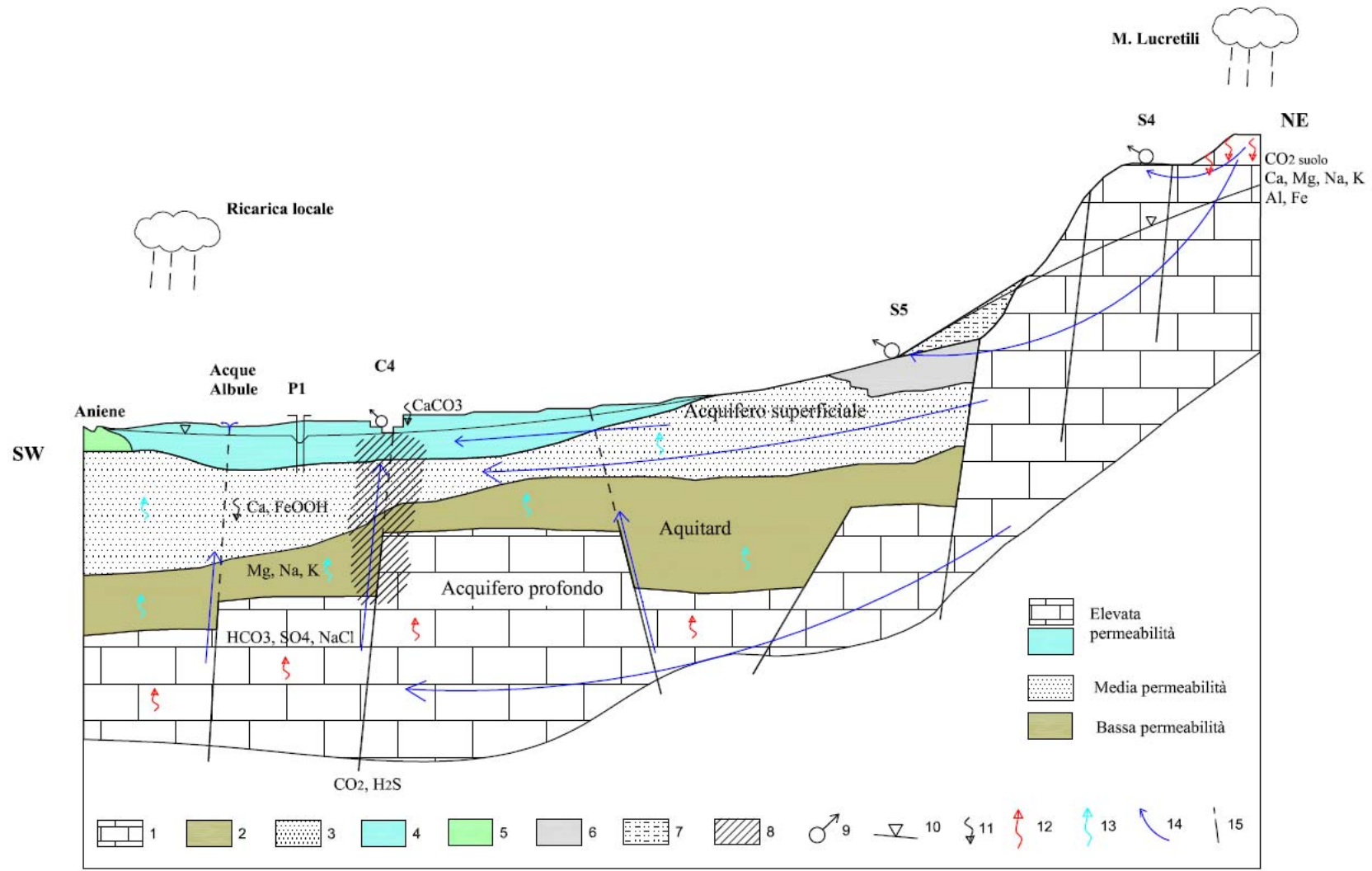


Fig. 5.3 – Schema idrogeologico e idrogeochimico concettuale derivante dai risultati idrologici, geochimici e del modello numerico. 1: Acquifero carbonatico meso-cenozoico; 2: Aquitard plio-pleistocenico; 3: Acquifero alluvionale superficiale pleistocenico; 4: Acquifero del travertino; 5: depositi attuali del fiume Aniene; 6: lenti vulcaniche; 7: detrito di versante; 8: zona di mixing; 9: sorgente; 10: livello statico; 11: processi di precipitazione; 12: processi di dissoluzione; 13: processi di scambio ionico; 14: circolazione sotterranea; 15: faglie.

Conceptual hydrogeological and hydrogeochemical cross section come from hydrological, geochemical and numerical model results. 1: meso-cenozoic carbonate aquifer; 2: plio-pleistocenic aquitard; 3: pleistocenic alluvial shallow aquifer; 4: travertine aquifer; 5: Aniene river actual deposits; 6: volcanic lenses; 7: colluviums; 8: mixing zone; 9: spring; 10: water level; 11: precipitation processes; 12: dissolution processes; 13: ionic exchange processes; 14: groundwater flowpath; 15: faults.

CAPITOLO 6

CONCLUSIONI

A partire dalla fine degli anni '40 diversi autori (Manfredini 1947, Maxia 1949), si sono occupati del Bacino delle Acque Albule, una porzione della più vasta Piana di Tivoli, descrivendone le caratteristiche idrogeologiche, l'andamento della circolazione idrica sotterranea, le caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua e la portata delle sorgenti.

Recenti rilievi geochimici (2003 e 2006, Università La Sapienza) hanno messo in evidenza una stratificazione fisico-chimica delle acque superficiali che è mutata nel giro di pochissimi anni.

Si deduce, dunque, che l'impatto idrodinamico sulla falda superficiale sta modificando i circuiti sotterranei, influenzati da vie preferenziali rappresentate dal sistema di fratture dell'acquifero carbonatico del travertino. Sicuramente l'intenso e continuo pompaggio che si verifica nell'area estrattiva ha indotto, e continua a indurre, una maggiore velocità di flusso all'interno del circuito carbonatico, incrementando il *mixing* di acque a differente composizione geochimica.

Nel Bacino delle Acque Albule, che si estende nella parte meridionale della Piana, a ridosso del fiume Aniene, la circolazione idrica sotterranea avviene principalmente attraverso la falda contenuta nel plateau di travertino, e la sua origine è dovuta a più contributi:

3. Alimentazione sotterranea proveniente dai Monti Lucretili;
4. Risalita di fluidi profondi mineralizzanti, provenienti dal substrato carbonatico mesozoico, attraverso zone di fagliazione che fungono da vie preferenziali.

La prospezione idrogeochimica condotta sulle acque della Piana e delle aree di ricarica circostanti ha permesso di determinare 3 facies geochimiche che, in particolare, si distinguono per differenti *range* di TDS, DIC e SO_4^{2-} .

La facies I costituita da acque $\text{Ca} - \text{HCO}_3$, è circoscritta principalmente dall'area di ricarica dei Monti Lucretili.

La facies II (acque $\text{Ca} - \text{HCO}_3 - \text{SO}_4$) si genera dalla risalita in superficie delle acque che circolano nell'acquifero profondo, mescolandosi con le acque di ricarica locale dell'acquifero dei travertini, subendo così un nuovo percorso evolutivo, in particolare di diluizione per quanto riguarda gli ioni maggiori e di arricchimento per alcuni elementi minori.

La facies III rappresenta la circolazione sotterranea che avviene a profondità maggiori di 600 m, come rilevato nel pozzo del Merlo, a nord dei Monti Cornicolani, e che può appunto risalire verso l'acquifero superficiale (Primavera, 2005). E' costituita da acque $\text{Ca-Mg} - \text{HCO}_3 - \text{SO}_4$.

La composizione geochimica della facies III è caratterizzata soprattutto da un elevato contenuto di TDS e di solfati, la cui origine potrebbe avere due spiegazioni:

- Dissoluzione di livelli gessiferi ad opera di acque molto aggressive e risalita di fluidi arricchiti, che interagiscono con le acque del circuito superficiale.
- Origine di ioni SO_4^{2-} ad opera della risalita di gas dalle fratture profonde, come CO_2 e H_2S .

Il *mixing*, che caratterizza le acque dell'acquifero superficiale del travertino, è ben visibile attraverso acque campionate in alcuni punti di risalita localizzati, quali le fratture presenti sul fondo di alcune cave, e si inserisce in uno scenario mutabile in tempi molto brevi. La circolazione idrica all'interno del travertino è principalmente guidata dal sistema di fratture presenti, come è stato messo in evidenza dall'andamento dei log di velocità e dei parametri chimico-fisici.

Attraverso un'analisi statistica multivariata condotta sui dati della prospezione idrochimica, si è tentato di definire con maggiore precisione la suddivisione delle facies, creando 4 gruppi che hanno dettagliato la suddivisione proposta su base geochemica:

- Gruppo 1: area di ricarica e di transizione con la Piana di Tivoli
- Gruppo 2: termini intermedi tra il Bacino e l'area di ricarica
- Gruppo 3: acque del Bacino delle Acque Albule
- Gruppo 4: acque di circolazione del bedrock carbonatico.

I risultati dell'analisi statistica e il modello idrogeochimico sono stati il punto di partenza per una modellazione geochemica inversa tramite software PHREEQC 2.16. Il modello numerico è stato utile al fine di ricostruire i processi chimici che determinano un certo percorso evolutivo sotterraneo e di quantificare i processi di *mixing* all'interno dell'acquifero del travertino.

Le reazioni di dissoluzione/precipitazione, ma anche, in entità non trascurabile, di scambio ionico con la roccia attraversata evidenziano una circolazione che, in ogni step evolutivo, ha subito un scambio con le rocce dell'acquifero, tale da modificarne la composizione, e che consente un buon mescolamento laddove più circuiti vengano a contatto.

In particolare si è potuta ipotizzare la presenza di un drenaggio sotterraneo attraverso l'*aquitard* che separa l'acquifero carbonatico profondo da quello superficiale; questo risulta da una sostanziale influenza dei processi di scambio ionico nelle acque, che si potrebbe verificare all'interno dei sedimenti plio-pleistocenici che costituiscono l'*aquitard* stesso.

In questa tesi di dottorato alcuni isotopi ambientali sono stati utilizzati per confortare e supportare il modello idrogeochimico di evoluzione delle acque sotterranee e per comprendere i processi di *mixing* tra acque del sistema carsico regionale e quelle di provenienza profonda. Gli isotopi presi in considerazione e analizzati sugli stessi punti di campionamento per le indagini idrogeochimiche sono: $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{34}\text{S}_{(\text{solfiti})}$, $\delta^{18}\text{O}_{(\text{solfiti})}$, $\delta^{34}\text{S}_{(\text{solfiti})}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Con l'ausilio del $\delta^{18}\text{O}$, i fenomeni di *mixing*, evidenziati dalla geochemica e quantificati dal modello inverso, sono confermati anche dai dati isotopici, che permettono di distinguere due circolazioni sotterranee principali:

- una profonda, alimentata dalle zone più rilevate, che mantiene invariato il segnale isotopico delle precipitazioni per quanto riguarda l'ossigeno-18;
- una superficiale, alimentata localmente da precipitazioni di quote più basse e ben circoscritta all'area di campionamento dei punti di emergenza.

Allo stesso modo i rapporti isotopici di $\delta^{34}\text{S}_{(\text{solforati})}$, $\delta^{18}\text{O}_{(\text{solforati})}$, $\delta^{34}\text{S}_{(\text{solfori})}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mettono in evidenza l'esistenza di più sorgenti che danno origine alle acque della Piana, con la presenza di valori intermedi che sono inequivocabilmente il risultato di processi di *mixing* tra gli *end-member* individuati.

Lo strumento isotopico si è dimostrato dunque un valido supporto alle elaborazioni statistiche e di modellazione numerica, poiché consente una suddivisione significativa dei gruppi di acque analizzati, evidenziando come il mescolamento sia il processo fondamentale che determina la composizione chimica di acque intermedie. Tra tutti l'esempio più importante è quello del campione C4, che occupa una posizione intermedia nella composizione degli *end-member* individuati attraverso l'approccio geochimico e statistico.

L'analisi in dettaglio del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ha consentito di distinguere tra l'origine idrotermale della CO_2 delle acque del Bacino e la CO_2 proveniente dal suolo per quanto riguarda l'area di ricarica.

I rapporti di $\delta^{34}\text{S}_{(\text{solforati})}$, $\delta^{18}\text{O}_{(\text{solforati})}$ e $\delta^{34}\text{S}_{(\text{solfori})}$ hanno confermato l'origine dei solfati da depositi evaporitici triassici, per quanto riguarda la circolazione profonda, escludendo una provenienza diretta dei solfati dalla ossidazione dei solfuri disciolti. Inoltre sono stati utili a distinguere una seconda sorgente di solfati presente nelle acque dell'area di ricarica, che supporta l'ipotesi modellistica di interazione delle acque con i depositi di alterazione dei carbonati e con i suoli.

Infine il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ribadisce una netta distinzione nell'origine dei circuiti sotterranei appartenenti all'acquifero profondo e all'area di ricarica.

CAPITOLO 7

BIBLIOGRAFIA

ACCORDI G., CARBONE F. 1985 – Lithofacies map of Latium-Abruzzi and neighbouring areas, Scale 1:250.000. P. F. Geodinamica, C.N.R. Roma.

ACOCELLA V., FUNICIELLO R., 2006 - Transverse systems along the extensional Tyrrhenian margin of central Italy and their influence on volcanism. *Tectonics* 25, TC2003. doi:10.1029/2005TC001845.

APPELO C.A.J., POSTMA D., 1993. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema, Rotterdam, p. 526.

BALL, J.W. AND NORDSTROM, D.K. 1991 - *Wateq4f – User's Manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters: U.S. Geological Survey Open-File Report 90-129*, p. 185.

BARBIERI, M., BOSCHETTI, T., PETITTA, M., TALLINI, M., 2005. Stable isotopes (^2H , ^{18}O and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy), *Applied Geochemistry*, 20 (11), 2063-2081.

BILLI, A., VALLE, A., BRILLI, M., FACCENNA, C., FUNICIELLO, R. 2006b - Fracture-controlled fluid circulation and dissolutional weathering in sinkhole-prone carbonate rocks from central Italy. *J. Struct. Geol.* 29, 385–395.

BONI C., BONO P., CAPELLI G., FUNICIELLO R., LOMBARDI S., PAROTTO M., ROSSI F. & VENTURA G. 1979 - Lineamenti idrogeologici, idrologici e idrogeochimici della regione Albana: primi risultati della campagna 1977 – 79. *Atti del 1° Seminario informativo, CNR – PFE, Roma*, pp. 482 – 498.

BONO P. 2005 - Indagini idrogeologiche per determinare le cause dei dissesti agli edifici di via Cesare Augusto e aree limitrofe, in localita' Bagni di Tivoli. *Dip. Scienze della Terra (Università La Sapienza, Roma) – Regione Lazio*.

BURKE W.H., DENISON R.E., HETHERINGTON E.A., KOEPNICK R.B., NELSON H.F. OTTO J.B. 1982 - Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology* 10 (10), 516-519.

CAMPONESCHI B., NOLASCO F. 1980 - Le risorse naturali della Regione Lazio: Monti Cornicolani e Lucretili, Monti Tiburtini, Monti Ruffi e Carseolani, Monti Prenestini e Affilani, Monti Simbruini e Cantari, Monti Ernici e della Ciociaria, Regione Lazio, vol. 6, Roma.

CAPELLI G., COSENTINO D., MESSINA P., RAFFI R. & VENTURA G. 1987 - Modalità di ricarica e assetto strutturale dell'acquifero delle sorgenti Capore - S. Angelo (Monti Lucretili – Sabina meridionale). *Geologica Romana* 26, pp. 419-447.

CAPELLI G., MAZZA R., TAVIANI S. 2005 – Studi idrogeologici per la definizione degli strumenti operativi del piano stralcio per l'uso compatibile delle risorse idriche sotterranee nell'ambito dei sistemi acquiferi prospicienti i territori vulcanici laziali. *Relazione inedita*,

Università degli Studi di Roma III, dipartimento di Scienze Geologiche, laboratorio di Idrogeologia.

CARAMANNA G., 2001. I laghetti sorgivi delle Acque Albule, Regione Lazio

CARRERA J., VAZQUEZ-SUNE E., CASTILLO O., SANCHEZ-VILA X. 2004 - A methodology to compute mixing ratios with uncertain end-members. *Water Resour. Res.* 40, W12101. doi:10.1029/2003WR002263.

CASTELLARIN A., COLACICCHI R. & PRATURLON A. 1978 – Fasi distensive, trascorrenze e sopra scorrimenti lungo la “Linea Ancona –Anzio”, Dal Lias al Pliocene. *Geol. Romana* 17, 161 – 189.

CATTELL R. B., JASPERS J. 1967 - A general plasmode (No. 30-10-5-2) for factor analytic exercises and research. *Mult. Behav. Res. Monogr.* 67, 1-212.

CAVINATO G.P., SALVINI F. & TOZZI M. 1986 – Evoluzione strutturale del settore centrale della linea Olevano – Antrodoco. *Mem. Soc. Geol. It.*, Vol. 35 pp. 591 – 601.

CHAFETZ H.S. & FOLK R.L. 1984 – Travertines: depositional methodology and the bacterially constructed constituents. *Journ. Sed. Petr.*, 54, pp. 289-316.

CHIBA H., SAKAI H. 1985 – Oxygen isotope Exchange rate between dissolved sulfate and water at hydrothermal temperatures. *Geoch. et Cosmoch. Acta* 49, 993-1000.

CHIOCCHINI M., MANGANELLI V., PANNUZI L. 1979 – Ricerche geologiche sul Mesozoico della Sabina (Lazio). II. I Monti Cornicolani. *Boll. Serv. Geol. d'It.*, 100, pp. 235-264.

CHIODINI G. & FRONDINI F. 2001 – Carbon dioxide degassing from the Albani Hills volcanic region, Central Italy. *Chemical Geology* 177, pp. 67-83.

CHIODINI, G., CARDELLINI, C., AMATO, A., BOSCHI, E., CALIRO, S., FRONDINI, F., VENTURA, G., 2004 - Carbon dioxide Earth degassing and seismogenesis in central and southern Italy. *Geophys. Res. Lett.* 31, L07615. doi:10.1029/2004GL019480.

CLAYPOOL G. E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H., ZAK I. 1980 – The age curves of sulphur and oxygen isotopes in marine sulphate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.* 28, 199-260.

CLARK I.D., FRITZ P. 1997 – *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis, New York, pp. 328.

CLARK I.D., ARAVENA R. 2005 - *Environmental Isotopes in Ground Water Resource and Contaminant Hydrogeology*. NGWA Course #394 January 25-26, 2005 San Diego, California.

COPLIN T.B., KENDALL C. 1999 - $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ results from selected sites from the NASQAN and BENCHMARK surface-water networks. U.S. Geological Survey, open file report.

COSENTINO D. 1986 – Nuovi dati sull’assetto stratigrafico-strutturale dell’area di Roccagiovine (Monti Lucretili). *Mem. Soc. Geol. It.*, 35, pp. 407-416.

COSENTINO D. & PAROTTO M. 1986 - Assetto strutturale dei Monti Lucretili settentrionali (Sabina): nuovi dati e schema tettonico preliminare. *Geol. Romana*, 25, pp. 73-90.

- CRAIG H. 1961 - Isotopic variations in natural waters. *Science* 133, 1702-1703.
- DANSGAARD W. 1964 – Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436-468.
- DE FILIPPIS, L., MASSOLI-NOVELLI, R., 1998. Il travertino delle Acque Albule (Tivoli): aspetti geologici ed ambientali. *Geol. Ambiente* 6, 1–9.
- DE RITA D., FUNICIELLO R. & PAROTTO M. 1988 – Carta geologica del complesso vulcanico dei Colli Albani alla scala 1: 50000.
- DE RITA, D., FACCENNA, C., FUNICIELLO, R., ROSA, C. 1995 - Structural and geological evolution of the Colli Albani volcanic district. In: Trigila, R. (Ed.), *The Volcano of the Alban Hills*. Tipografia SGS, Rome, pp. 33–71.
- DOUGLAS M., CLARK I.D., RAVEN K., BOTTOMLEY D. 2000 - Groundwater mixing dynamics at a Canadian Shield mine. *J. Hydrol.* 235, 88–103.
- FACCENNA C., FUNICIELLO R. & MATTEI M. 1994 – Late Pleistocene N-S shear zones along the Latium Tyrrhenian margin: structural characters and volcanological implications. *Bol. Geofis. Teorica ed Appl.* XXXVI / 141 – 144, pp. 507 – 522.
- FACCENNA, C., SOLIGO, M., BILLI, A., DE FILIPPIS, L., FUNICIELLO, R., ROSSETTI, C., TUCCIMEI, P. 2008 - Late Pleistocene cycles of travertine deposition and erosion, Tivoli, Central Italy: possible influence of climate changes and fault-related deformation. *Global and Planetary Change*, 63 (4), 299-308.
- FRITZ P., FRAPE S.K., DRIMMIE R.J., HEEMSKERK A.R. 1986 – Water-rock interaction and chemistry of groundwater from the Canadian Shield. *Geoch. et Cosmoch. Acta* 50, 1561-1563.
- FUNICIELLO, R., LOCARDI, E., PAROTTO, M., 1976. Lineamenti geologici dell'area sabatina orientale. *Boll. Soc. Geol. Ital.* 83, 831–849.
- FUNICIELLO, R., GIORDANO, G., DE RITA, D. 2003 - The Albano maar lake (Colli Albani Volcano, Italy): recent volcanic activity and evidence of pre-Roman Age catastrophic lahar events. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 123, 43–61.
- FUNICIELLO R., FACCENNA C., DE FILIPPIS L., ROSSETTI C. 2005 - Indagini per determinare le cause dei dissesti agli edifici di Via Cesare Augusto, e aree limitrofe, in località Bagni di Tivoli: Assetto strutturale e Microzonazione sismica. *Rep. Cron. N.3561 del 17.01.05*
- GARRELS R.M., MACKENZIE F.T. 1967 - Origin of the chemical compositions of some springs and lakes, In: *Equilibrium Concepts in Natural Waters*, American Cancer Society, Washington, DC.
- GASPARINI, C., DI MARO, R., PAGLIUCA, N., PIRRO, M., MARCHETTI, A. 2002 - Recent seismicity of the “Acque Albule” travertine basin. *Ann. Geophys.* 45, 537–550.
- GAT, J.R., CARMI, I., 1970. Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. *J. Geoph. Res.* 75, 3039–3048.
- GOMEZ J.B., AUQUE' L.F., GIMENO M.J. 2008 – Sensitivity and uncertainty analysis of mixing and mass balance calculations with standard and PCA-based geochemical codes. *Applied Geochem.* 23, 1941-1956.

- GÜLER C., THYNE G.D. 2004 – Hydrologic and geologic factors controlling surface and groundwater chemistry in Indian Wells-Owens Valley area, southeastern California, USA. *J. of Hydrology* 285, 177-198.
- HERCZEG A.L., EDMUNDS W.M. 2001 – Inorganic Ions as Tracers. In: *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Ed. Cook, Herczeg. Kluwer Academic Publishers.
- HESS A.E. 1982 – A heat-pulse flowmeter for measuring low velocities in boreholes. US Geological Survey Report 82-699, Denver.
- KENDALL C., CALDWELL E.A. 1998 - Fundamentals of Isotope Geochemistry. In: *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. C. Kendall and J. J. McDonnell (Eds.). Elsevier Science B.V., Amsterdam. pp. 51-86.
- KORTE C., KOZUR H.W., BRUCKSCHEN P., VEIZER J., 2003 - Strontium isotope evolution of Late Permian and Triassic seawater. *Geoch. et Cosmoch. Acta* 67 (1), 47-62.
- KROOPNICK P., CRAIG H. 1972 – Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation. *Science* 175, 54-55.
- KROUSE H.R. 1980 – Sulphur isotopes in our environment. In “*Handbook of Environmental isotope geochemistry*, eds. Fritz and Fontes, pp. 435-471. Elsevier, Amsterdam.
- KROUSE H.R. 1987 – Relationships between the sulphur and oxygen isotope composition of dissolved sulphate. *Hydrology and geochemistry of Sulphur isotopes*, pp. 19-29. IAEA, Vienna.
- LIU C., LIN K., KUO Y. 2003 - Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan. *The Science of the Total Environment* 313, 77–89.
- LOMBARDI L. 1977 - *Idrogeologia della Piana delle Acque Albule. Rapporti tra la falda della Piana ed i rilievi (Cornicolani e Lucretili)*. Unigeo-309.
- LOMBARDI L. 2005 - *Studio idrogeologico del Bacino delle Acque Albule*.
- LOMBARDI S. 2005 - Indagini geochimiche per determinare le cause dei dissesti agli edifici di Via Cesare Augusto ed aree limitrofe, in località Bagni di Tivoli. *Analisi di campioni di acqua e gas. Contratto di ricerca regione lazio n. 5350 del 11/01/2005*.
- LONGINELLI A. & SELMO E., 2003. Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology*, 270, 75-88.
- MAIORANI, A., FUNICIELLO, R., MATTEI, M., TURI, B., 1992. Stable isotope geochemistry and structural elements of the Sabina region (Central Apennines, Italy). *Terra Nova* 4, 484–488.
- MALINVERNO, A., RYAN, W.B.F., 1986 - Extension in the Tyrrhenian Sea and shortening in the Apennines as result of arc migration driven by sinking of the lithosphere. *Tectonics* 5, 227–254.
- MANFREDINI M. 1947 - Alcuni dati sulla falda idrica che alimenta le sorgenti delle Acque Albule. *Boll. del Serv. Geol.*, vol. LXXI, 113-119.
- MARFIA A.M., KRISHNAMURTHY R.V., ATEKWANA E.A., PANTON W.F. 2004 - Isotopic and geochemical evolution of ground and surface waters in a karst dominated geological setting: a case study from Belize, Central America. *Applied Geochemistry* 19, 937–946.

- MATTEI M., MONTONE P. & SALVINI F. 1986 – Analisi strutturale dei rilievi del margine appenninico intorno a Tivoli (Roma). Mem. Soc. Geol. It., 35, pp.579-589.
- MAXIA C. 1949 - Risultato sullo studio geologico dei M. Cornicolani, in Fagiani R., Istituto di Geologia e Paleontologia dell' Università di Roma. Attività svolta durante gli anni 1947 e 1948. Ric. Scient., 19.
- MAXIA C. 1950a - Un interessante sondaggio nel travertino di Bagni di Tivoli (Acque Albule, fra Tivoli e Roma). Contributi di Scienze Geologiche, Supp. Ric. SC 20-22 Univ. Roma.
- MAXIA C. 1950b - Il Bacino delle Acque Albule (Lazio). Contributi di Scienze Geologiche, Supp. Ric. SC. 20-27, Univ. Roma.
- MINISALE A., KERRICK D. M., MAGRO G., MURRELL M.T., PALADINI M., RIHS S., STURCHIO N.C., TASSI F. & VASELLI O. 2002 – Geochemistry of Quaternary travertines in the region north of Rome (Italy): structural, hydrological and paleoclimatic implications. Earth and Planetary Science Letters 203, pp. 709-728.
- PARKHURST, D.L., APPELO, C.A.J., 1999. Users guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. US Geological Survey, Water Resources Investigations Report 95-4259, Denver, Colorado.
- PETTITA P., DEL BON A. 2003 – Indagini idrogeologiche sulle Sorgenti delle Acque Albule (Bagni di Tivoli).
- PETTITA M., MARINELLI V., PACIONI E. 2009 - Il contributo delle indagini con heatpulse flowmeter alla valutazione delle componenti verticali del flusso in acquiferi fratturati e porosi. Atti 3° Congresso Nazionale AIGA, 25-27 Febbraio 2009, S.Giovanni Valdarno.
- PETTITA M., PRIMAVERA P., TUCCIMEI P. & ARAVENA R. 2010. Shallow and deep groundwater mixing in areas affected by Quaternary Tectonic (central Italy). A geochemical and isotope approach. Submitted to Environmental Earth Sciences.
- PRESTININZI A. 2008 - Relazione conclusiva relativa alle convenzioni stipulate tra il Centro di Ricerca CE.RI. e la Regione Lazio (30/01/2006 e successiva del 04/07/2006), inerente agli studi e alle indagini condotte nelle zone soggette a fenomeni di subsidenza di Tivoli-Guidonia. CERi La Sapienza – Regione Lazio Protezione Civile.
- PRIMAVERA P. 2005 – Tesi di Dottorato. Università Roma Tre.
- SAGNOTTI, L., FACCENNA, C., FUNICIELLO, R., MATTEI, M., 1994. Magnetic fabrics and structural setting of Plio-Pleistocene clayey units in an extensional regime: the Tyrrhenian margin of Central Italy. J. Struct. Geol. 16, 1243–1257.
- SAKAI H. 1968 – Isotopic properties of sulphur compounds in hydrothermal processes. Geochem. J., 2, 29-49.
- SALVATI, R., SASOWSKY, I.D. 2002 - Development of collapse sinkhole in areas of groundwater discharge. J. Hydrol. 264, 1–11.
- SBARBATI C. 2008 – Tesi di laurea. Università la Sapienza.

- SHAKUR M.A. 1982 – ^{34}S and ^{18}O variations in terrestrial sulphates. PhD thesis. The University of Calgary, Alberta, Canada, 229 pp.
- SUK H., LEE K.K. 1999 - Characterization of ground water hydro-chemical system through multivariate analysis: clustering into ground water zones. *Ground Water* 37, 358–366.
- VAZQUEZ-SUNE E., SANCHEZ-VILA X., CARRERA J., MARIZZA R., ARANDES R., GUTIERREZ L.A., 1997 - Rising of groundwater levels in Barcelona: evolution and effect on urban structures. In: Chilton, J. (Ed.), *Groundwaters in the Urban Environment*. A.A. Balkema, pp. 267–271.
- VEIZER J., BRUCKSHEN P., PAWELLEK F., PODLAHA O., JASPER T. KORTE C., STRAUSS H., AZMY K. ALA D., 1997 – Oxygen isotope evolution of Phanerozoic seawater. *Paleogeography paleoclimatology and paleoecology*.
- VEIZER J., BUHL D., DIENER A., EBNETH S., PODLAHA O.G., BRUCKSCHEN P., JASPER T., KORTE C., SCHAAF M., ALA D., AZMY K., 1997 - Strontium isotope stratigraphy: potential resolution and event correlation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 132 (1-4), 65-77.
- VENGOSH A., HELVACI C., KARAMANDERESI I.H., 2002 - Geochemical constraints for the origin of thermal waters from western Turkey. *Appl. Geochem.* 17 (3), 163-183.
- VENTURELLI G., BOSCHETTI T., DUCHI V., 2003. - Na-carbonate waters of extreme composition: possible origin and evolution. *Geochem. J.* 37 (3), 351–366.
- WUNDERLIN D.A., DIAZ DEL PILAR M., AMEMARIA V., PESCE S.F., HUED A.C., BISTONI M. 2001 - Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality. a case study: Suquia river basin (Cordoba–Argentina). *Wat. Res.* Vol. 35, No. 12, pp. 2881–2894.
- YANAGLSAWA F., SAKAI H. 1983 – Thermal decomposition of barium sulphate-vanadium Pentoxide-Silica glass mixtures for preparation of sulphur dioxide of sulphur ratio measurements. *Anal. Chem.* 55, 985.
- ZUPPI G.M., FONTES J.C. & LETOLLE R. 1974 – Isotopes du milieu et circulations d’eaux sulfurees dans le Latium. In *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, pp. 341 – 361. IAEA editor, Vienna.

APPENDICE 1

DATI ANALITICI

Sigla campione	Nome campione	T (°C) (in situ)	pH (Elettrodo)	Eh in situ (Elettrodo) mV	EC in situ (Elettrodo) mS/cm	PCO2 (atm) (GC) ^b	Na (mg/L) (IC) ^d	K (mg/L) (IC) ^d	Ca (mg/L) (IC) ^d
Drinking water guidelines ^h									
S1	Lago Regina	22,2	6,24	-9,0	3,5	0,590	130,5	28,00	620,0
S2	Cretone	22,8	6,12		4,5	0,530	248,0	14,50	780,0
S3	Bambù	21,5	6,14		3,3	0,17	124,0	23,50	589,5
S4	Campitello	11,8	7,72		0,3	0,00	5,6	0,46	66,7
S5	Caprara	18,0	6,98	2,0	0,8		35,1	1,60	110,9
S6	S. Maria	16,0	7,11	1,0	0,6		19,6	1,90	101,3
S7	Valle Cupa	12,0	6,83	5,0	0,6		2,9	4,00	110,7
C1	Poggi	23,0	6,12	-9,0	3,31	0,34	131,2	25,00	628,8
C2	Pacifici	23,3	6,23		3,4	0,11	128,0	28,00	606,0
C3	Querciolaie	22,8	6,67		3,4	0,18	125,4	26,00	594,0
C4	Caucci	17,6	6,47	-4,0	1,6		63,6	7,30	263,6
C5	La.Es.Tra.	21,8	6,38	0,0	2,6		126,0	14,50	497,8
C6	STR_1	19,8	6,16	-6	3,3		137,0	10,05	520,8
C7	STR_2	21,3	6,10	-8,0	3,12		126,2	17,10	518,0
C8	STR_3	19,8	6,12	-6,0	3,0		126,0	10,60	518,0
P1-50	P1-50	20,9	6,16	-345,0	2,7	0,35	119,2	11,60	454,4
P1*	P1*	20,0	6,18		2,5		199,1	11,40	444,3
P2-20	P2-20	19,5	5,99		2,8	0,34	127,8	11,00	462,0
P2-35	P2-35	19,6	5,98		2,9	0,32	130,2	10,60	462,0
P2*	P2*						250,3	9,30	425,0
P3	PZ Regina	20,4	6,43		3,1	0,37	128,4	26,20	555,6
P4	Campo S.	20,2	6,39		3,4	0,15	130,6	27,00	615,4
P5	Scrocca	21,7	6,31		3,2	0,34	120,8	24,40	568,8
P6	Marcellina						31,5	11,80	108,8
L1	Lago S.Giovanni	13,0	7,38	1,0	0,97	0,01	38,9	16,36	138,3

^a PHREEQC_2 software (Parkhurst and Appelo, 1999)

^b Gas-chromatography

^c Titolazione con 0.1 N HCl

Sigla campione	Mg (mg/L) (IC) ^d	DIC (mmol/kg) (PHREEQC) ^a	Alk (mg/l) (Titolazione) ^c	SI calcite (PHREEQC) ^a	Log P _{CO2} (PHREEQC) ^a	CO2 (mol/l) (PHREEQC) ^a	SO ₄ ⁻² (mg/L) (IC) ^d	Cl (mg/L) (IC) ^d
Drinking water guidelines ^h								
S1	126,5	16,20	1615,7	0,18	-0,35	1,61E-02	803,0	154,0
S2	174,0	17,30	1725,6	0,14	-0,21	2,17E-02	1215,5	305,0
S3	121,5	15,50	1547,4	0,04	-0,27	1,98E-02	761,5	134,0
S4	1,3	1,98	197,7	0,01	-2,72	9,57E-05	6,0	10,1
S5	25,6	4,18	418,0	-0,18	-1,64	9,44E-04	30,8	22,8
S6	7,4	3,66	366,1	-0,13	-1,83	6,51E-04	17,8	13,2
S7	23,0	4,34	433,9	-0,38	-1,50	1,57E-03	27,8	5,5
C1	126,8	15,80	1580,0	0,07	-0,24	2,05E-02	814,0	166,8
C2	124,0	15,50	1545,0	0,16	-0,35	1,56E-02	795,0	148,3
C3	121,8	15,60	1562,0	0,59	-0,79	5,76E-03	776,0	137,6
C4	48,4	7,25	725,0	-0,20	-0,92	5,05E-03	263,5	76,5
C5	109,0	12,90	1291,0	0,16	-0,58	9,62E-03	656,6	143,0
C6	97,0	12,40	1242,0	-0,08	-0,39	1,58E-02	638,4	177,0
C7	111,0	14,10	1411,0	-0,08	-0,27	2,01E-02	698,0	151,8
C8	112,0	13,00	1298,0	-0,10	-0,33	1,81E-02	632,0	156,0
P1-50	97,2	11,40	1139,8	-0,15	-0,42	1,44E-02	602,4	148,0
P1*	116,6	12,80	1281,4	-0,12	-0,39	1,56E-02	693,4	137,5
P2-20	99,6	11,50	1144,7	-0,33	-0,25	2,20E-02	595,0	162,8
P2-35	101,2	11,60	1154,5	-0,34	-0,24	2,26E-02	648,0	178,0
P2*	121,5	12,20	1220,4	-0,16	-0,42	1,49E-02	671,1	179,6
P3	116,6	13,80	1379,0	0,25	-0,62	9,25E-03	715,6	149,6
P4	126,6	15,80	1576,7	0,29	-0,52	1,51E-02	799,2	148,2
P5	116,8	14,20	1420,5	0,17	-0,48	1,23E-02	759,6	139,6
P6	35,2	3,66	366,0	-0,13	-1,68	7,06E-04	19,6	56,0
L1	34,5	4,26	427,1	0,20	-2,07	4,14E-04	146,8	48,2

^d Cromatografia Ionica

^h Drinking water guidelines are from WHO 2006.

n. r. = non rilevato

Sigla campione	Bilancio ionico (%)	Al (µg/kg) (ICP-MS)	Fe (µg/kg) (ICP-MS)	Sr (µg/kg) (ICP-MS)	Mn (µg/kg) (ICP-MS)	B (µg/kg) (ICP-MS)	As (µg/kg) (ICP-MS)	Ba (µg/kg) (ICP-MS)
Drinking water guidelines ^h		7,43	3,58		7291	46,3	0,133	5980
S1	0,6	110,9	35,7100	9385	5,01	4177	119,50	34,32
S2	3,7	140,1	57,66	17050	13,3	2106	12,22	24,12
S3	1,1							
S4	0,4		2,89	46	0,0		0,123	4,559
S5	3,3		4,78	325	3,69	20	2,505	214
S6	-4,1	8,991	20,230	317	2,47	16	3,1830	97,53
S7	-4,5	3,153	9,30	379	0,09	13	0,852	60,34
C1	1,5	167	530,80	9152	12,2	4064	20,84	40,48
C2	1,6	153	97,42	9946	15,9	4068	314,8	39,44
C3	0,5	128,4	297,90	10180	9,27	4364	358,9	38,99
C4	3,0	115	149,40	3258	18,15	433	87,89	45,63
C5	2,2	137,2	566,30	8559	19,130	2205	229,8	39,42
C6	4,1	156,5	50,480	8296	4,77	1264	48,77	29,72
C7	-2,3	134,3	62,44	8528	3,9	1351	62,53	29,38
C8	5,2							
P1-50	2,3	797,5	469,90	7457	9,17	1398	104	29,3
P1*	3,6	138,4	149,50	8062	10,0	1968	230,3	56,2
P2-20	3,8		n.r.					
P2-35	-0,1		n.r.					
P2*	8,1	117,3	57,60	7946	5,94	1117	60,99	28,36
P3	4,5	104,5	185,20	9619	23,24	4270	232,4	38,21
P4	2,0	133,1	48,230	10480	9,90	4363	72,90	46,24
P5	2,1	123,2	37,20	4581	11,6	987	37,27	80,46
P6	11,2							
L1	3,7							

Sigla campione	Cd (µg/kg) (ICP-MS)	Co (µg/kg) (ICP-MS)	Cr (µg/kg) (ICP-MS)	Cu (µg/kg) (ICP-MS)	Ni (µg/kg) (ICP-MS)	Pb (µg/kg) (ICP-MS)	Zn (µg/kg) (ICP-MS)	Hg (µg/kg) (ICP-MS)	Li (µg/kg) (ICP-MS)
Drinking water guidelines ^h	26,7		962	31473	1193	48,3	45886	30,0	
S1		0,655	0,35	58,38	5,11		25,80	1,21	127,900
S2	1,534	0,857	0,684	62,03	4,381		34,19	0,254	175,2
S3									
S4	0,054	0,073	0,138		0,046		11,01	0,104	0,101
S5	0,207	0,164	1,498		0,071		15,31		1,476
S6	0,03	0,12	1,96				0,28	0,0200	1,16
S7	0,225	0,127	0,432	35,51	0,413	0,533	37,44	0,058	1,683
C1	5,971	0,733	0,274	64,79	6,217		95,4	3,085	125,7
C2	11,03	0,746	0,2	62,07	4,756		36,12	0,624	128
C3	8,313	0,816	0,358	62,91	5,549		32,76	1,185	134,9
C4	2,142	1,747	0,337	64,24	7,948		65,45	0,778	32,07
C5	3	0,677	0,452	64,1	5,612		41,78	0,403	89,05
C6	5,24	0,58	0,34	57,31	4,44		120,8	1,38	79,270
C7	4,71	0,63	1,136	62,68	6,029		39,74	0,583	78,16
C8									
P1-50		0,917	1,041	62,91	5,612		40,19	0,587	72,66
P1*	7,586	0,556	0,337	65,3	5,007		37,19	0,445	80,72
P2-20									
P2-35									
P2*	2,517	0,611	0,305	63,98	5,132		53,95	0,96	73,81
P3		0,756	0,431	54,45	4,944		27,23	6,382	131,3
P4	1,33	0,724	0,39	64,08	4,78		30,03	0,74	132,500
P5		0,842	0,379	65,2	7,156		73,3	0,852	41,89
P6									
L1									

Sigla campione	V ($\mu\text{g/kg}$) (ICP-MS)	$\delta^2\text{H}$ VSMOW (MS) ^g	$\delta^{18}\text{O}$ VSMOW (MS) ^g	^{13}C , DIC PDB (MS) ^g	^{18}O , SO_4 VSMOW (MS) ^g	^{34}S , SO_4 VCDT (MS) ^g	^{34}S , H_2S VCDT (MS) ^g	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ NIST 987 (MS) ^g
Drinking water guidelines ^h								
S1	0,345	-44,64	-7,85	5,60	12,61	15,94	-2,125	0,707921275
S2	0,307	-45,63	-7,38	7,84	9,46	15,93	-4,94	0,70794382
S3		-44,79	-7,24					
S4	0,34	-41,77	-7,60	-10,95				0,708203245
S5	2,814	-36,76	-6,52		8,4	6,71		0,70984777
S6	16,500	-35,41	-5,58	-6,85	15,18	8,71		
S7	1,088				9,51	12,82		
C1	1,171	-44,57	-7,25	6,81	10,67	15,96	-0,55	
C2	0,883	-44,12	-7,23	6,71	11,55	15,58	-2,545	
C3	0,633	-43,1	-7,36	5,62	10,88	15,54	-0,49	0,707924486
C4	1,535	-37,00	-6,03	0,69	8,82	3,49	0,93	
C5	0,71	-43,94	-7,38	4,04	9,62	11,59	2,34	0,707931355
C6	0,845	-43,29	-6,97	4,04	12,07	14,39	5,12	
C7	0,768	-45,6	-7,06	5,02	10,69	16,57	-4,03	
C8		-44,03	-7,04					
P1-50	1,459	-43,63	-7,31		10,49	15,57		0,707924555
P1*	0,653			6,49	9,95	14,48	-5,8	0,70792371
P2-20		-42,91	-7,58					
P2-35		-43,05	-7,52					
P2*	0,345	-43,71		4,79	9,98	15,87	-3,6	
P3	0,61	-43,72	-7,25	8,60	12,26	15,02		
P4	1,535	-43,36	-7,36	8,21	10,26	15,23	-3,63	
P5	4,261	-43,08	-7,23	-7,48				
P6		-34,73	-6,23					
L1		-27,27	-4,77					

APPENDICE 2

PHREEQC FORWARD MODEL

synthetic water

soluzione sintetica 1

```

SOLUTION 1 #Gruppo 1
units mg/l
temp 14.8
pH 7.1
Ca 114
Mg 25.1
Na 25.6
K 7.1
Al 0.0061
Fe 0.011
Cl 29.1
S(6) 48.6
S(-2) 0.0008
C(4) 402 co2(g) -1.7
SOLUTION 2 #Gruppo 4
units mg/l
temp 22.8
pH 6.12
Ca 780
Mg 174
Na 248
K 14.5
Al 0.140
Fe 0.058
Cl 305
S(6) 1216
C(4) 1726 co2(g) -0.21
MIX
1 0.52
2 0.48
END
    
```

Mixture 1.

5.200e-01 solution 1
4.800e-01 solution 2

```

-----Solution composition-----
Elements          Molality      Moles
Al                2.619e-06    2.619e-06
C                 2.196e-02    2.196e-02
Ca                1.086e-02    1.086e-02
Cl                4.575e-03    4.575e-03
Fe                6.032e-07    6.032e-07
K                 2.733e-04    2.733e-04
Mg                3.988e-03    3.988e-03
Na                5.781e-03    5.781e-03
S                 6.366e-03    6.366e-03
-----Description of solution-----
    
```


Synthetic water

pH = 6.280 Charge balance
 pe = -1.983 Adjusted to redox

equilibrium

Activity of water = 0.999
 Ionic strength = 4.278e-02
 Mass of water (kg) = 1.000e+00
 Total alkalinity (eq/kg) = 1.098e-02
 Total CO2 (mol/kg) = 2.196e-02
 Temperature (deg C) = 18.640
 Electrical balance (eq) = 7.480e-03
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 13.97
 Iterations = 21
 Total H = 1.110234e+02
 Total O = 5.558658e+01

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
H+	6.094e-07	5.250e-07	-6.215	-6.280	-0.065
OH-	1.406e-08	1.158e-08	-7.852	-7.936	-0.084
H2O	5.551e+01	9.991e-01	1.744	-0.000	0.000
Al	2.619e-06				
Al(OH)2+	1.303e-06	1.084e-06	-5.885	-5.965	-0.080
Al(OH)4-	7.458e-07	6.205e-07	-6.127	-6.207	-0.080
AlOH+2	2.700e-07	1.293e-07	-6.569	-6.888	-0.320
Al(OH)3	1.846e-07	1.864e-07	-6.734	-6.730	0.004
AlSO4+	7.213e-08	6.001e-08	-7.142	-7.222	-0.080
Al+3	3.984e-08	1.041e-08	-7.400	-7.983	-0.583
Al(SO4)2-	4.391e-09	3.653e-09	-8.357	-8.437	-0.080
AlHSO4+2	5.543e-15	2.655e-15	-14.256	-14.576	-0.320
C(-4)	8.528e-12				
CH4	8.528e-12	8.613e-12	-11.069	-11.065	0.004
C(4)	2.196e-02				
CO2	1.100e-02	1.111e-02	-1.959	-1.954	0.004
HCO3-	1.024e-02	8.588e-03	-1.990	-2.066	-0.076
CaHCO3+	5.073e-04	4.255e-04	-3.295	-3.371	-0.076
MgHCO3+	1.895e-04	1.576e-04	-3.722	-3.802	-0.080
NaHCO3	2.275e-05	2.297e-05	-4.643	-4.639	0.004
CaCO3	4.307e-06	4.350e-06	-5.366	-5.362	0.004
CO3-2	1.348e-06	6.675e-07	-5.870	-6.176	-0.305
MgCO3	9.191e-07	9.282e-07	-6.037	-6.032	0.004
FeHCO3+	1.862e-07	1.549e-07	-6.730	-6.810	-0.080
NaCO3-	5.120e-08	4.260e-08	-7.291	-7.371	-0.080
FeCO3	2.860e-09	2.888e-09	-8.544	-8.539	0.004
Ca	1.086e-02				
Ca+2	8.750e-03	4.341e-03	-2.058	-2.362	-0.304
CaSO4	1.601e-03	1.617e-03	-2.796	-2.791	0.004
CaHCO3+	5.073e-04	4.255e-04	-3.295	-3.371	-0.076
CaCO3	4.307e-06	4.350e-06	-5.366	-5.362	0.004
CaHSO4+	5.549e-09	4.617e-09	-8.256	-8.336	-0.080
CaOH+	1.648e-09	1.371e-09	-8.783	-8.863	-0.080
Cl	4.575e-03				
Cl-	4.575e-03	3.774e-03	-2.340	-2.423	-0.084
FeCl+	1.129e-09	9.395e-10	-8.947	-9.027	-0.080
FeCl+2	2.431e-23	1.164e-23	-22.614	-22.934	-0.320
FeCl2+	2.899e-25	2.411e-25	-24.538	-24.618	-0.080
FeCl3	9.011e-29	9.100e-29	-28.045	-28.041	0.004
Fe(2)	6.032e-07				
Fe+2	3.570e-07	1.804e-07	-6.447	-6.744	-0.297
FeHCO3+	1.862e-07	1.549e-07	-6.730	-6.810	-0.080

		synthetic water				
FeSO4	5.595e-08	5.650e-08	-7.252	-7.248	0.004	
FeCO3	2.860e-09	2.888e-09	-8.544	-8.539	0.004	
FeCl+	1.129e-09	9.395e-10	-8.947	-9.027	-0.080	
FeOH+	8.029e-11	6.680e-11	-10.095	-10.175	-0.080	
FeHSO4+	2.306e-13	1.918e-13	-12.637	-12.717	-0.080	
Fe(HS)2	5.107e-16	5.157e-16	-15.292	-15.288	0.004	
Fe(HS)3-	1.209e-22	1.006e-22	-21.918	-21.997	-0.080	
Fe(3)	7.200e-16					
Fe(OH)2+	6.229e-16	5.182e-16	-15.206	-15.285	-0.080	
Fe(OH)3	9.478e-17	9.571e-17	-16.023	-16.019	0.004	
FeOH+2	2.197e-18	1.052e-18	-17.658	-17.978	-0.320	
Fe(OH)4-	1.538e-19	1.279e-19	-18.813	-18.893	-0.080	
FeSO4+	2.843e-21	2.365e-21	-20.546	-20.626	-0.080	
Fe+3	4.806e-22	1.255e-22	-21.318	-21.901	-0.583	
Fe(SO4)2-	1.203e-22	1.001e-22	-21.920	-22.000	-0.080	
FeCl+2	2.431e-23	1.164e-23	-22.614	-22.934	-0.320	
FeCl2+	2.899e-25	2.411e-25	-24.538	-24.618	-0.080	
FeHSO4+2	7.002e-27	3.354e-27	-26.155	-26.474	-0.320	
FeCl3	9.011e-29	9.100e-29	-28.045	-28.041	0.004	
Fe2(OH)2+4	7.403e-34	3.898e-35	-33.131	-34.409	-1.279	
Fe3(OH)4+5	0.000e+00	0.000e+00	-45.116	-47.114	-1.998	
H(O)	3.625e-12					
H2	1.812e-12	1.830e-12	-11.742	-11.738	0.004	
K	2.733e-04					
K+	2.699e-04	2.227e-04	-3.569	-3.652	-0.084	
KSO4-	3.331e-06	2.771e-06	-5.477	-5.557	-0.080	
KOH	1.455e-12	1.469e-12	-11.837	-11.833	0.004	
Mg	3.988e-03					
Mg+2	3.172e-03	1.607e-03	-2.499	-2.794	-0.295	
MgSO4	6.260e-04	6.322e-04	-3.203	-3.199	0.004	
MgHCO3+	1.895e-04	1.576e-04	-3.722	-3.802	-0.080	
MgCO3	9.191e-07	9.282e-07	-6.037	-6.032	0.004	
MgOH+	7.422e-09	6.175e-09	-8.129	-8.209	-0.080	
Na	5.781e-03					
Na+	5.703e-03	4.757e-03	-2.244	-2.323	-0.079	
NaSO4-	5.456e-05	4.539e-05	-4.263	-4.343	-0.080	
NaHCO3	2.275e-05	2.297e-05	-4.643	-4.639	0.004	
NaCO3-	5.120e-08	4.260e-08	-7.291	-7.371	-0.080	
NaOH	5.922e-11	5.981e-11	-10.228	-10.223	0.004	
o(O)	0.000e+00					
O2	0.000e+00	0.000e+00	-71.050	-71.046	0.004	
S(-2)	1.214e-08					
H2S	9.969e-09	1.007e-08	-8.001	-7.997	0.004	
HS-	2.175e-09	1.791e-09	-8.663	-8.747	-0.084	
S-2	5.410e-16	2.640e-16	-15.267	-15.578	-0.312	
Fe(HS)2	5.107e-16	5.157e-16	-15.292	-15.288	0.004	
Fe(HS)3-	1.209e-22	1.006e-22	-21.918	-21.997	-0.080	
S(6)	6.366e-03					
SO4-2	4.081e-03	1.984e-03	-2.389	-2.702	-0.313	
CaSO4	1.601e-03	1.617e-03	-2.796	-2.791	0.004	
MgSO4	6.260e-04	6.322e-04	-3.203	-3.199	0.004	
NaSO4-	5.456e-05	4.539e-05	-4.263	-4.343	-0.080	
KSO4-	3.331e-06	2.771e-06	-5.477	-5.557	-0.080	
HSO4-	1.063e-07	8.847e-08	-6.973	-7.053	-0.080	
AlSO4+	7.213e-08	6.001e-08	-7.142	-7.222	-0.080	
FeSO4	5.595e-08	5.650e-08	-7.252	-7.248	0.004	
CaHSO4+	5.549e-09	4.617e-09	-8.256	-8.336	-0.080	
Al(SO4)2-	4.391e-09	3.653e-09	-8.357	-8.437	-0.080	
FeHSO4+	2.306e-13	1.918e-13	-12.637	-12.717	-0.080	
AlHSO4+2	5.543e-15	2.655e-15	-14.256	-14.576	-0.320	
FeSO4+	2.843e-21	2.365e-21	-20.546	-20.626	-0.080	
Fe(SO4)2-	1.203e-22	1.001e-22	-21.920	-22.000	-0.080	

synthetic water

FeHSO4+2	7.002e-27	3.354e-27	-26.155	-26.474	-0.320
----------	-----------	-----------	---------	---------	--------

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Al(OH)3(a)	-0.37	10.86	11.22	Al(OH)3
Alunite	5.27	4.67	-0.60	KA13(SO4)2(OH)6
Anhydrite	-0.72	-5.06	-4.34	CaSO4
Aragonite	-0.24	-8.54	-8.30	CaCO3
Calcite	-0.09	-8.54	-8.45	CaCO3
CH4(g)	-8.27	-11.06	-2.79	CH4
CO2(g)	-0.56	-1.95	-1.39	CO2
Dolomite	-0.57	-17.51	-16.94	CaMg(CO3)2
Fe(OH)3(a)	-7.95	-3.06	4.89	Fe(OH)3
FeS(ppt)	-5.30	-9.21	-3.92	FeS
Gibbsite	2.38	10.86	8.47	Al(OH)3
Goethite	-2.29	-3.06	-0.77	FeOOH
Gypsum	-0.48	-5.07	-4.58	CaSO4:2H2O
H2(g)	-8.54	35.52	44.07	H2
H2O(g)	-1.67	-0.00	1.67	H2O
H2S(g)	-7.02	-15.03	-8.01	H2S
Halite	-6.31	-4.75	1.57	NaCl
Hematite	-2.61	-6.12	-3.52	Fe2O3
Jarosite-K	-28.37	-37.08	-8.71	KFe3(SO4)2(OH)6
Mackinawite	-4.56	-9.21	-4.65	FeS
Melanterite	-7.16	-9.45	-2.29	FeSO4:7H2O
O2(g)	-68.20	-71.05	-2.84	O2
Pyrite	3.02	-15.64	-18.66	FeS2
Siderite	-2.07	-12.92	-10.85	FeCO3
Sulfur	-4.44	0.60	5.03	S

soluzione sintetica 2 Synthetic water_2

Beginning of batch-reaction calculations.

Reaction step 1.

Using mix 1.
Using exchange 1.
Using pure phase assemblage 1.

Mixture 1.

5.200e-01 solution 1

4.800e-01 solution 2

-----Phase assemblage-----

Phase	SI	log IAP	log KT	Moles in assemblage		
				Initial	Final	Delta
Calcite	-0.20	-8.65	-8.45	1.000e+01	9.983e+00	-1.657e-02
Dolomite	-0.88	-17.82	-16.94	1.000e+01	1.002e+01	1.579e-02
Gypsum	-0.89	-5.47	-4.58	1.000e+01	1.000e+01	5.325e-04

-----Exchange composition-----

X 9.000e-02 mol

Species	Moles	Equiv- alents	Equivalent Fraction	Log Gamma
CaX2	3.573e-02	7.146e-02	7.940e-01	-0.258
MgX2	6.606e-03	1.321e-02	1.468e-01	-0.252
NaX	5.130e-03	5.130e-03	5.700e-02	-0.067
KX	1.954e-04	1.954e-04	2.171e-03	-0.070
AlOHX2	2.795e-07	5.590e-07	6.211e-06	-0.270
AlX3	1.669e-08	5.008e-08	5.565e-07	-0.505
FeX2	6.470e-09	1.294e-08	1.438e-07	-0.252

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Al	2.323e-06	2.323e-06
C	6.951e-03	6.951e-03
Ca	5.377e-03	5.377e-03
Cl	4.575e-03	4.575e-03
Fe	5.968e-07	5.968e-07
K	7.792e-05	7.792e-05
Mg	1.592e-03	1.592e-03
Na	1.065e-02	1.065e-02
S	5.834e-03	5.834e-03

-----Description of solution-----

equilibrium pH = 6.720 Charge balance
pe = -3.205 Adjusted to redox

Pagina 1

```

Synthetic water_2
Activity of water = 0.999
Ionic strength = 2.739e-02
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = 5.947e-03
Total CO2 (mol/kg) = 6.948e-03
Temperature (deg C) = 18.640
Electrical balance (eq) = 7.480e-03
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 19.69
Iterations = 19
Total H = 1.110213e+02
Total O = 5.553834e+01

```

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
H+	2.168e-07	1.905e-07	-6.664	-6.720	-0.056
OH-	3.753e-08	3.193e-08	-7.426	-7.496	-0.070
H2O	5.551e+01	9.994e-01	1.744	-0.000	0.000
Al	2.323e-06				
Al(OH)4-	1.733e-06	1.484e-06	-5.761	-5.829	-0.067
Al(OH)2+	3.984e-07	3.411e-07	-6.400	-6.467	-0.067
Al(OH)3	1.607e-07	1.617e-07	-6.794	-6.791	0.003
AlOH+2	2.748e-08	1.477e-08	-7.561	-7.831	-0.270
AlSO4+	1.945e-09	1.665e-09	-8.711	-8.778	-0.067
Al+3	1.378e-09	4.310e-10	-8.861	-9.366	-0.505
Al(SO4)2-	7.935e-11	6.794e-11	-10.100	-10.168	-0.067
AlHSO4+2	4.975e-17	2.674e-17	-16.303	-16.573	-0.270
C(-4)	2.683e-06				
CH4	2.683e-06	2.700e-06	-5.571	-5.569	0.003
C(4)	6.948e-03				
HCO3-	4.808e-03	4.144e-03	-2.318	-2.383	-0.065
CO2	1.932e-03	1.944e-03	-2.714	-2.711	0.003
CaHCO3+	1.395e-04	1.202e-04	-3.855	-3.920	-0.065
MgHCO3+	4.186e-05	3.584e-05	-4.378	-4.446	-0.067
NaHCO3	2.099e-05	2.112e-05	-4.678	-4.675	0.003
CaCO3	3.366e-06	3.387e-06	-5.473	-5.470	0.003
CO3-2	1.608e-06	8.876e-07	-5.794	-6.052	-0.258
MgCO3	5.780e-07	5.817e-07	-6.238	-6.235	0.003
NaCO3-	1.261e-07	1.079e-07	-6.899	-6.967	-0.067
FeHCO3+	4.859e-10	4.160e-10	-9.313	-9.381	-0.067
FeCO3	2.124e-11	2.138e-11	-10.673	-10.670	0.003
Ca	5.377e-03				
Ca+2	4.604e-03	2.542e-03	-2.337	-2.595	-0.258
CaSO4	6.305e-04	6.345e-04	-3.200	-3.198	0.003
CaHCO3+	1.395e-04	1.202e-04	-3.855	-3.920	-0.065
CaCO3	3.366e-06	3.387e-06	-5.473	-5.470	0.003
CaOH+	2.585e-09	2.213e-09	-8.588	-8.655	-0.067
CaHSO4+	7.677e-10	6.573e-10	-9.115	-9.182	-0.067
Cl	4.575e-03				
Cl-	4.575e-03	3.897e-03	-2.340	-2.409	-0.070
FeCl+	6.307e-12	5.400e-12	-11.200	-11.268	-0.067
FeCl+2	7.470e-27	4.014e-27	-26.127	-26.396	-0.270
FeCl2+	1.003e-28	8.586e-29	-27.999	-28.066	-0.067
FeCl3	3.324e-32	3.345e-32	-31.478	-31.476	0.003
Fe(2)	5.968e-07				
Fe(HS)2	5.403e-07	5.438e-07	-6.267	-6.265	0.003
Fe(HS)3-	5.391e-08	4.616e-08	-7.268	-7.336	-0.067
Fe+2	1.793e-09	1.004e-09	-8.746	-8.998	-0.252
FeHCO3+	4.859e-10	4.160e-10	-9.313	-9.381	-0.067
FeSO4	2.094e-10	2.107e-10	-9.679	-9.676	0.003

Synthetic water_2						
FeCO3	2.124e-11	2.138e-11	-10.673	-10.670	0.003	
FeCl+	6.307e-12	5.400e-12	-11.200	-11.268	-0.067	
FeOH+	1.197e-12	1.025e-12	-11.922	-11.989	-0.067	
FeHSO4+	3.032e-16	2.596e-16	-15.518	-15.586	-0.067	
Fe(3)	2.206e-18					
Fe(OH)2+	1.536e-18	1.315e-18	-17.814	-17.881	-0.067	
Fe(OH)3	6.653e-19	6.695e-19	-18.177	-18.174	0.003	
Fe(OH)4-	2.881e-21	2.467e-21	-20.540	-20.608	-0.067	
FeOH+2	1.802e-21	9.685e-22	-20.744	-21.014	-0.270	
FeSO4+	6.180e-25	5.292e-25	-24.209	-24.276	-0.067	
Fe+3	1.340e-25	4.192e-26	-24.873	-25.378	-0.505	
Fe(SO4)2-	1.752e-26	1.500e-26	-25.756	-25.824	-0.067	
FeCl+2	7.470e-27	4.014e-27	-26.127	-26.396	-0.270	
FeCl2+	1.003e-28	8.586e-29	-27.999	-28.066	-0.067	
FeHSO4+2	5.067e-31	2.723e-31	-30.295	-30.565	-0.270	
FeCl3	3.324e-32	3.345e-32	-31.478	-31.476	0.003	
Fe2(OH)2+4	3.959e-40	0.000e+00	-39.402	-40.481	-1.079	
Fe3(OH)4+5	0.000e+00	0.000e+00	-54.096	-55.782	-1.686	
H(0)	1.331e-10					
H2	6.654e-11	6.696e-11	-10.177	-10.174	0.003	
K	7.792e-05					
K+	7.728e-05	6.582e-05	-4.112	-4.182	-0.070	
KSO4-	6.411e-07	5.489e-07	-6.193	-6.260	-0.067	
KOH	1.190e-12	1.197e-12	-11.925	-11.922	0.003	
Mg	1.592e-03					
Mg+2	1.351e-03	7.572e-04	-2.869	-3.121	-0.252	
MgSO4	1.984e-04	1.996e-04	-3.703	-3.700	0.003	
MgHCO3+	4.186e-05	3.584e-05	-4.378	-4.446	-0.067	
MgCO3	5.780e-07	5.817e-07	-6.238	-6.235	0.003	
MgOH+	9.368e-09	8.021e-09	-8.028	-8.096	-0.067	
Na	1.065e-02					
Na+	1.056e-02	9.063e-03	-1.976	-2.043	-0.067	
NaSO4-	6.768e-05	5.795e-05	-4.170	-4.237	-0.067	
NaHCO3	2.099e-05	2.112e-05	-4.678	-4.675	0.003	
NaCO3-	1.261e-07	1.079e-07	-6.899	-6.967	-0.067	
NaOH	3.122e-10	3.141e-10	-9.506	-9.503	0.003	
O(0)	0.000e+00					
O2	0.000e+00	0.000e+00	-74.175	-74.172	0.003	
S(-2)	2.497e-03					
H2S	1.580e-03	1.590e-03	-2.801	-2.799	0.003	
HS-	9.161e-04	7.796e-04	-3.038	-3.108	-0.070	
Fe(HS)2	5.403e-07	5.438e-07	-6.267	-6.265	0.003	
Fe(HS)3-	5.391e-08	4.616e-08	-7.268	-7.336	-0.067	
S-2	5.797e-10	3.167e-10	-9.237	-9.499	-0.263	
S(6)	3.337e-03					
SO4-2	2.439e-03	1.329e-03	-2.613	-2.876	-0.264	
CaSO4	6.305e-04	6.345e-04	-3.200	-3.198	0.003	
MgSO4	1.984e-04	1.996e-04	-3.703	-3.700	0.003	
NaSO4-	6.768e-05	5.795e-05	-4.170	-4.237	-0.067	
KSO4-	6.411e-07	5.489e-07	-6.193	-6.260	-0.067	
HSO4-	2.512e-08	2.151e-08	-7.600	-7.667	-0.067	
AlSO4+	1.945e-09	1.665e-09	-8.711	-8.778	-0.067	
CaHSO4+	7.677e-10	6.573e-10	-9.115	-9.182	-0.067	
FeSO4	2.094e-10	2.107e-10	-9.679	-9.676	0.003	
Al(SO4)2-	7.935e-11	6.794e-11	-10.100	-10.168	-0.067	
FeHSO4+	3.032e-16	2.596e-16	-15.518	-15.586	-0.067	
AlHSO4+2	4.975e-17	2.674e-17	-16.303	-16.573	-0.270	
FeSO4+	6.180e-25	5.292e-25	-24.209	-24.276	-0.067	
Fe(SO4)2-	1.752e-26	1.500e-26	-25.756	-25.824	-0.067	
FeHSO4+2	5.067e-31	2.723e-31	-30.295	-30.565	-0.270	

-----Saturation indices-----

Synthetic water_2

Phase	SI	log IAP	log KT	
Al(OH)3(a)	-0.43	10.79	11.22	Al(OH)3
Alunite	2.89	2.29	-0.60	KAl3(SO4)2(OH)6
Anhydrite	-1.13	-5.47	-4.34	CaSO4
Aragonite	-0.35	-8.65	-8.30	CaCO3
Calcite	-0.20	-8.65	-8.45	CaCO3
CH4(g)	-2.78	-5.57	-2.79	CH4
CO2(g)	-1.32	-2.71	-1.39	CO2
Dolomite	-0.88	-17.82	-16.94	CaMg(CO3)2
Fe(OH)3(a)	-10.11	-5.22	4.89	Fe(OH)3
FeS(ppt)	-1.47	-5.39	-3.92	FeS
Gibbsite	2.32	10.79	8.47	Al(OH)3
Goethite	-4.45	-5.22	-0.77	FeOOH
Gypsum	-0.89	-5.47	-4.58	CaSO4:2H2O
H2(g)	-6.98	37.09	44.07	H2
H2O(g)	-1.67	-0.00	1.67	H2O
H2S(g)	-1.82	-9.83	-8.01	H2S
Halite	-6.02	-4.45	1.57	NaCl
Hematite	-6.92	-10.44	-3.52	Fe2O3
Jarosite-K	-37.04	-45.75	-8.71	KFe3(SO4)2(OH)6
Mackinawite	-0.74	-5.39	-4.65	FeS
Melanterite	-9.59	-11.88	-2.29	FeSO4:7H2O
O2(g)	-71.33	-74.17	-2.84	O2
Pyrite	10.48	-8.18	-18.66	FeS2
Siderite	-4.20	-15.05	-10.85	FeCO3
sulfur	-0.80	4.23	5.03	S

 End of simulation.

APPENDICE 3

PHREEQC INVERSE MODEL

Modello inverso 1

Inverse 1

Solution 1:

	Input		Delta		Input+Delta
pH	7.100e+00	+	5.000e-02	=	7.150e+00
Al	2.263e-07	+	-2.942e-08	=	1.969e-07
Alkalinity	5.009e-03	+	6.419e-04	=	5.651e-03
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	5.912e-03	+	6.503e-04	=	6.563e-03
Ca	2.848e-03	+	-3.702e-04	=	2.478e-03
Cl	8.218e-04	+	1.068e-04	=	9.286e-04
Fe(2)	1.848e-07	+	-2.403e-08	=	1.608e-07
Fe(3)	1.239e-08	+	-1.611e-09	=	1.078e-08
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Mg	1.034e-03	+	-1.344e-04	=	8.993e-04
Na	1.115e-03	+	-1.449e-04	=	9.698e-04
o(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(6)	5.065e-04	+	6.585e-05	=	5.724e-04

Solution 2:

	Input		Delta		Input+Delta
pH	6.120e+00	+	1.167e-03	=	6.121e+00
Al	5.239e-06	+	-6.287e-07	=	4.610e-06
Alkalinity	1.745e-02	+	2.027e-03	=	1.948e-02
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	3.936e-02	+	4.514e-03	=	4.388e-02
Ca	1.965e-02	+	-2.358e-03	=	1.729e-02
Cl	8.687e-03	+	8.128e-04	=	9.500e-03
Fe(2)	1.048e-06	+	-1.257e-07	=	9.218e-07
Fe(3)	8.450e-10	+	-1.014e-10	=	7.436e-10
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Mg	7.226e-03	+	-8.671e-04	=	6.359e-03
Na	1.090e-02	+	-1.308e-03	=	9.589e-03
o(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(6)	1.278e-02	+	1.188e-03	=	1.396e-02

Solution 3: Mixed

	Input		Delta		Input+Delta
pH	6.280e+00	+	-1.166e-04	=	6.280e+00
Al	2.626e-06	+	-2.617e-07	=	2.365e-06
Alkalinity	1.111e-02	+	1.333e-03	=	1.244e-02
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	2.222e-02	+	2.667e-03	=	2.489e-02
Ca	1.089e-02	+	-1.136e-03	=	9.754e-03
Cl	4.588e-03	+	5.505e-04	=	5.138e-03
Fe(2)	6.042e-07	+	-6.452e-08	=	5.397e-07
Fe(3)	6.907e-10	+	8.288e-11	=	7.735e-10
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Mg	3.999e-03	+	-4.182e-04	=	3.581e-03
Na	5.797e-03	+	-5.942e-04	=	5.203e-03
o(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(6)	6.384e-03	+	7.661e-04	=	7.150e-03

Solution fractions:			Inverse 1	
			Minimum	Maximum
Solution	1	5.088e-01	0.000e+00	0.000e+00
Solution	2	4.912e-01	0.000e+00	0.000e+00
Solution	3	1.000e+00	0.000e+00	0.000e+00

Phase mole transfers:	Minimum	Maximum
Redox mole transfers:		
C(-4)	6.348e-10	
Fe(3)	5.079e-09	

Sum of residuals (epsilons in documentation):	1.950e+01
Sum of delta/uncertainty limit:	2.965e+01
Maximum fractional error in element concentration:	1.300e-01

Model contains minimum number of phases.

Modello inverso 2

Inverse 2

Solution 1:

	Input		Delta		Input+Delta
pH	7.100e+00	+	0.000e+00	=	7.100e+00
Al	2.263e-07	+	0.000e+00	=	2.263e-07
Alkalinity	5.009e-03	+	6.512e-04	=	5.660e-03
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	5.912e-03	+	7.679e-04	=	6.680e-03
Ca	2.848e-03	+	-3.702e-04	=	2.478e-03
Cl	8.218e-04	+	9.773e-05	=	9.195e-04
Fe(2)	1.848e-07	+	0.000e+00	=	1.848e-07
Fe(3)	1.239e-08	+	0.000e+00	=	1.239e-08
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Mg	1.034e-03	+	-1.344e-04	=	8.993e-04
Na	1.115e-03	+	-1.449e-04	=	9.698e-04
O(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(6)	5.065e-04	+	6.585e-05	=	5.724e-04
X	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

Solution 2:

	Input		Delta		Input+Delta
pH	6.120e+00	+	0.000e+00	=	6.120e+00
Al	5.239e-06	+	-4.839e-10	=	5.239e-06
Alkalinity	1.745e-02	+	2.093e-03	=	1.955e-02
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	3.936e-02	+	4.723e-03	=	4.408e-02
Ca	1.965e-02	+	-2.358e-03	=	1.729e-02
Cl	8.687e-03	+	9.247e-05	=	8.779e-03
Fe(2)	1.048e-06	+	1.964e-10	=	1.048e-06
Fe(3)	8.450e-10	+	0.000e+00	=	8.450e-10
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Mg	7.226e-03	+	-8.553e-04	=	6.371e-03
Na	1.090e-02	+	-1.298e-03	=	9.599e-03
O(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(6)	1.278e-02	+	1.533e-03	=	1.431e-02
X	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

Solution 3: Mixed

	Input		Delta		Input+Delta
pH	6.280e+00	+	0.000e+00	=	6.280e+00
Al	2.626e-06	+	0.000e+00	=	2.626e-06
Alkalinity	1.111e-02	+	1.223e-03	=	1.233e-02
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	2.222e-02	+	2.444e-03	=	2.467e-02
Ca	1.089e-02	+	-1.307e-03	=	9.584e-03
Cl	4.588e-03	+	9.521e-05	=	4.683e-03
Fe(2)	6.042e-07	+	0.000e+00	=	6.042e-07
Fe(3)	6.907e-10	+	0.000e+00	=	6.907e-10
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Mg	3.999e-03	+	-4.799e-04	=	3.519e-03
Na	5.797e-03	+	-6.957e-04	=	5.102e-03
O(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

			Inverse 2		
s(6)	6.384e-03	+	7.661e-04	=	7.150e-03
X	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

Solution fractions:

			Minimum	Maximum	
Solution	1	5.212e-01	0.000e+00	0.000e+00	
Solution	2	4.788e-01	0.000e+00	0.000e+00	
Solution	3	1.000e+00	0.000e+00	0.000e+00	

Phase mole transfers:

			Minimum	Maximum	
Calcite	1.183e-05		0.000e+00	0.000e+00	CaCO3
CH4(g)	7.717e-10		0.000e+00	0.000e+00	CH4
CO2(g)	6.365e-05		0.000e+00	0.000e+00	CO2

Redox mole transfers:

C(-4)	7.717e-10
Fe(3)	6.174e-09

Sum of residuals (epsilons in documentation): 1.252e+01
Sum of delta/uncertainty limit: 1.899e+01
Maximum fractional error in element concentration: 1.300e-01

Model contains minimum number of phases.

Modello inverso 3

Inverse 3

Solution 1:

	Input		Delta		Input+Delta
pH	7.100e+00	+	0.000e+00	=	7.100e+00
Al	2.263e-07	+	0.000e+00	=	2.263e-07
Alkalinity	5.009e-03	+	6.512e-04	=	5.660e-03
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	5.912e-03	+	7.679e-04	=	6.680e-03
Ca	2.848e-03	+	-3.702e-04	=	2.478e-03
Cl	8.218e-04	+	9.773e-05	=	9.195e-04
Fe(2)	1.848e-07	+	0.000e+00	=	1.848e-07
Fe(3)	1.239e-08	+	0.000e+00	=	1.239e-08
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Mg	1.034e-03	+	-1.344e-04	=	8.993e-04
Na	1.115e-03	+	-1.449e-04	=	9.698e-04
O(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(6)	5.065e-04	+	6.585e-05	=	5.724e-04
X	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

Solution 2:

	Input		Delta		Input+Delta
pH	6.120e+00	+	5.000e-02	=	6.170e+00
Al	5.239e-06	+	0.000e+00	=	5.239e-06
Alkalinity	1.745e-02	+	2.095e-03	=	1.955e-02
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	3.936e-02	+	2.198e-03	=	4.156e-02
Ca	1.965e-02	+	-2.358e-03	=	1.729e-02
Cl	8.687e-03	+	6.668e-05	=	8.753e-03
Fe(2)	1.048e-06	+	1.257e-08	=	1.060e-06
Fe(3)	8.450e-10	+	0.000e+00	=	8.450e-10
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Mg	7.226e-03	+	-8.671e-04	=	6.359e-03
Na	1.090e-02	+	-1.298e-03	=	9.598e-03
O(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(6)	1.278e-02	+	1.533e-03	=	1.431e-02
X	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

Solution 3: Mixed

	Input		Delta		Input+Delta
pH	6.380e+00	+	0.000e+00	=	6.380e+00
Al	2.627e-06	+	0.000e+00	=	2.627e-06
Alkalinity	1.302e-02	+	4.786e-04	=	1.350e-02
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	2.313e-02	+	8.497e-04	=	2.398e-02
Ca	1.022e-02	+	-1.227e-03	=	8.996e-03
Cl	4.589e-03	+	8.232e-05	=	4.672e-03
Fe(2)	6.041e-07	+	0.000e+00	=	6.041e-07
Fe(3)	1.034e-09	+	0.000e+00	=	1.034e-09
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Mg	8.128e-03	+	-6.766e-04	=	7.451e-03
Na	5.798e-03	+	-6.958e-04	=	5.103e-03
O(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

S(6)	8.855e-03	+	Inverse 3	=	9.918e-03	
X	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00	

Solution fractions:

		Minimum	Maximum	
Solution 1	5.210e-01	0.000e+00	0.000e+00	
Solution 2	4.790e-01	0.000e+00	0.000e+00	
Solution 3	1.000e+00	0.000e+00	0.000e+00	

Phase mole transfers:

		Minimum	Maximum	
Anhydrite	2.766e-03	0.000e+00	0.000e+00	CaSO4
Dolomite	2.964e-04	0.000e+00	0.000e+00	CaMg(CO3)2
Hematite	-2.914e-09	0.000e+00	0.000e+00	Fe2O3
CaX2	-3.640e-03	0.000e+00	0.000e+00	CaX2
MgX2	3.640e-03	0.000e+00	0.000e+00	MgX2

Redox mole transfers:

Sum of residuals (epsilons in documentation): 1.123e+01
Sum of delta/uncertainty limit: 1.799e+01
Maximum fractional error in element concentration: 1.300e-01

Model contains minimum number of phases.

Solution 1:

	Input		Delta		Input+Delta
pH	7.100e+00	+	0.000e+00	=	7.100e+00
Al	2.263e-07	+	0.000e+00	=	2.263e-07
Alkalinity	5.009e-03	+	6.512e-04	=	5.660e-03
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	5.912e-03	+	7.679e-04	=	6.680e-03
Ca	2.848e-03	+	-3.702e-04	=	2.478e-03
Cl	8.218e-04	+	9.773e-05	=	9.195e-04
Fe(2)	1.848e-07	+	0.000e+00	=	1.848e-07
Fe(3)	1.239e-08	+	0.000e+00	=	1.239e-08
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Mg	1.034e-03	+	-1.344e-04	=	8.993e-04
Na	1.115e-03	+	-1.449e-04	=	9.698e-04
O(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(6)	5.065e-04	+	6.585e-05	=	5.724e-04
X	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

Solution 2:

	Input		Delta		Input+Delta
pH	6.120e+00	+	5.000e-02	=	6.170e+00
Al	5.239e-06	+	0.000e+00	=	5.239e-06
Alkalinity	1.745e-02	+	2.095e-03	=	1.955e-02
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	3.936e-02	+	2.198e-03	=	4.156e-02
Ca	1.965e-02	+	-2.358e-03	=	1.729e-02
Cl	8.687e-03	+	6.668e-05	=	8.753e-03
Fe(2)	1.048e-06	+	1.257e-08	=	1.060e-06
Fe(3)	8.450e-10	+	0.000e+00	=	8.450e-10
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Mg	7.226e-03	+	-8.671e-04	=	6.359e-03
Na	1.090e-02	+	-1.298e-03	=	9.598e-03
O(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

Pagina 2

s(6)	1.278e-02	+	Inverse 3	=	1.431e-02
X	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

Solution 3: Mixed

	Input		Delta		Input+Delta
pH	6.380e+00	+	0.000e+00	=	6.380e+00
Al	2.627e-06	+	0.000e+00	=	2.627e-06
Alkalinity	1.302e-02	+	4.786e-04	=	1.350e-02
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	2.313e-02	+	8.497e-04	=	2.398e-02
Ca	1.022e-02	+	-1.227e-03	=	8.996e-03
Cl	4.589e-03	+	8.232e-05	=	4.672e-03
Fe(2)	6.041e-07	+	0.000e+00	=	6.041e-07
Fe(3)	1.034e-09	+	0.000e+00	=	1.034e-09
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Mg	8.128e-03	+	-6.766e-04	=	7.451e-03
Na	5.798e-03	+	-6.958e-04	=	5.103e-03
O(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(6)	8.855e-03	+	1.063e-03	=	9.918e-03
X	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

Solution fractions:		Minimum	Maximum
Solution 1	5.210e-01	0.000e+00	0.000e+00
Solution 2	4.790e-01	0.000e+00	0.000e+00
Solution 3	1.000e+00	0.000e+00	0.000e+00

Phase mole transfers:		Minimum	Maximum	
Anhydrite	2.766e-03	0.000e+00	0.000e+00	CaSO4
Calcite	-7.281e-03	0.000e+00	0.000e+00	CaCO3
Dolomite	3.937e-03	0.000e+00	0.000e+00	CaMg(CO3)2
Hematite	-2.914e-09	0.000e+00	0.000e+00	Fe2O3

Redox mole transfers:

Sum of residuals (epsilons in documentation):	1.123e+01
Sum of delta/uncertainty limit:	1.799e+01
Maximum fractional error in element concentration:	1.300e-01

Model contains minimum number of phases.

=====