



Caratterizzazione idrogeologica e geochemica delle principali sorgenti carsiche della Provincia della Spezia

GIANPIERO BROZZO¹, MAURO VALERIO PASTORINO²,
MARCO SCAREL²

¹ ACAM Acque S.p.A. – Via A. Picco, 22 – 19124 La Spezia
(gianpiero.brozzo@acamspa.com)

² Gruppo Speleologico A. Issel – Villa Comunale ex Borzino, 16012 Busalla (Genova)

Abstract

Since its first establishment the Gruppo Speleologico Ligure Arturo Issel has been involved in different fields of scientific interest related to speleology and karst waters in the Province of Genoa and has contributed to a better understanding of these systems.

In recent years the interest focused on the karst springs of the Province of La Spezia through a hydrogeological-geochemical research carried out in 2009/2010, comprising monitoring and sampling of main springs, determination of their chemical, physical and bacteriological characteristics, measurement of flow rate and evaluation of their potential use as drinking resource.

Preliminary results of these hydrogeological-geochemical investigations are presented in this communication. The main geochemical processes controlling the *mineralization* of these karst waters are highlighted. These outcomes together with hydrogeological and hydrological data allow to define the hydrogeological-geochemical model of these karst systems, which are constituted by separate circulation patterns, controlled by important tectonic lines. Further investigation of isotope hydrology will be required for the most complex systems, such as the Gulf of La Spezia aquifers.

Keywords

Karstic Waters, Water Geochemistry, Water Resources, La Spezia Province

Riassunto

Fin dalla sua nascita il Gruppo Speleologico Ligure Arturo Issel è stato impegnato in diversi campi di interesse scientifico legati alla speleologia ed allo studio delle acque carsiche della provincia di Genova ed ha contribuito a migliorare la conoscenza di questi sistemi.

Negli ultimi anni l'interesse del gruppo si è focalizzato sulle sorgenti carsiche della Provincia della Spezia, attraverso un'indagine idrogeologica e geochemica effettuata nel periodo 2009/2010 che comprende il monitoraggio e il campionamento delle principali sorgenti, la determinazione delle loro caratteristiche chimico-fisiche e batteriologiche, la misurazione della portata, e la valutazione del loro potenziale utilizzo come risorsa potabile.

I risultati preliminari di queste indagini sono presentati in questa comunicazione nella quale sono stati riconosciuti i principali processi geochemici che controllano la mineralizzazione delle acque. Questi risultati insieme ai dati idrogeologici e idrologici già acquisiti consentono di ricostruire il modello idrogeologico-geochemico di questi sistemi carsici che sono costituiti da circuiti sotterranei separati, controllati da importanti linee tettoniche. Ulteriori indagini di idrologia isotopica saranno necessarie per i sistemi più complessi come quelli del Golfo della Spezia.

Parole Chiave

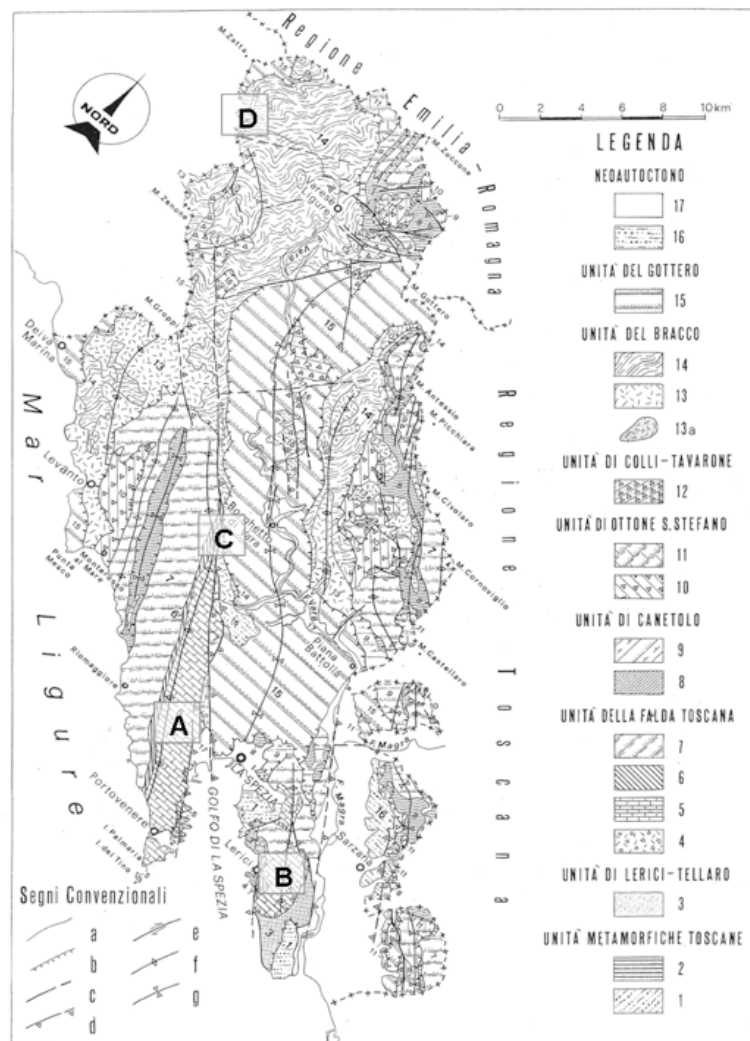
Acque carsiche, geochemica delle acque, risorse idriche, provincia della Spezia

Introduzione

In questa comunicazione vengono presentati i risultati delle indagini idrogeologiche e geochemiche svolte sugli acquiferi carsici della Provincia della Spezia. La ricerca è stata finanziata dalla Regione Liguria nell'ambito di un programma per la tutela e la valorizzazione delle aree carsiche e del patrimonio speleologico regionale ed è stata avviata previa stipula di un contratto di collaborazione tecnico-scientifica tra il Gruppo Speleologico Issel e la

Società di gestione degli acquedotti della Provincia della Spezia (ACAM Acque S.p.A.), cui è stata affidata l'esecuzione delle analisi sulle acque, l'elaborazione e l'interpretazione dei dati.

Un'attenzione particolare è stata dedicata all'acquifero di maggiore potenzialità contenuto nella cosiddetta "Lama calcarea della Spezia" che costituisce la dorsale occidentale del golfo omonimo. Questo vasto acquifero, già oggetto di studi idrogeologici approfonditi, riveste un'importanza strategica per un possibile sfruttamento



Schema geologico-strutturale della Provincia della Spezia. Legenda: **Unità metamorfiche toscane** - 1. **Unità di Massa** (quarziti e scisti quarziti, filladi con intercalazioni di calcescisti e calcari marmorei, conglomerati quarzosi (anageniti) e micascisti a muscovite); 2. **Unità di Panigaglia** (Calcari, calcescisti e scisti sericitici); **Unità di Lerici-Tellaro** - 3. Calcari, calcari marnosi e calcari selciferi; **Unità della Falda toscana** - 4. Calcare cavernoso; 5. Calcari e marne a Rhaetavicularia contorta, Calcare massiccio, Calcari ad Angulati, Rosso ammonitico, Calcari selciferi, Marne a Posidonia, Diaspri, Maialica; 6. Scaglia toscana; 7. Macigno; **Unità di Canetolo** - 8. Calcari di Gruppo del Vescovo e Argille e calcari; 9. Complesso detritico (Arenarie di Ponte Bratica e Arenarie di Petriagnacola); **Unità di Ottone-S. Stefano** - 10. Arenarie di Casanova e Breccie di S. Maria; 11. Argilliti a blocchi di M. Veri e Flysch calcareo-marnoso ad Elmintoidi; **Unità di Colli-Tavaronne** - 12. Formazione di Colli-Tavaronne, Scisti della Val Lavagna e Argille a palombini; **Unità del Bracco** - 13a. Masse ofiolitiche coinvolte in scorrimenti di roccia in blocco; 13. Basalti, Complesso gabbrico e Ultramafiti; 14. Argille a palombini, Calcari a Calpionelle e Diaspri; **Unità del Gottero** - 15. Argille a palombini, Scisti della Val Lavagna, Arenarie di M. Gottero e Scisti del Bocco; **Neoauctono** - 16. Depositi lacustri e fluvio-lacustri; 17. Depositi alluvionali e detritico-colluviali. Da: Carta Strutturale dell'Appennino settentrionale, con lievi modifiche; CNR, Progetto Finalizzato Geodinamica, Sottoprogetto 5 - Modello Strutturale, Pubblicazione n° 429, 1982. Segni convenzionali: a) Contatto stratigrafico; b) Contatto di sovrascorrimento tettonico; c) Faglie principali; d) Principali faglie normali; e) Principali faglie trascorrenti; f) Assi delle anticlinali maggiori; g) Assi delle sinclinali maggiori.

Fig. 1. Localizzazione degli acquiferi carsici studiati: [A] Dorsale occidentale del Golfo della Spezia (Lama della Spezia), [B] Dorsale orientale del Golfo della Spezia, [C] Monti di Cassana, [D] Monti di Varese Ligure. Modificata dall'Atlante dei centri abitati instabili della Provincia della Spezia (Federici et al., 2001)

delle sue acque che costituirebbero una risorsa alternativa per l'alimentazione degli acquedotti della Spezia. Gli studi più recenti (Brozzo, Raimondi, 1989) hanno permesso di calcolare il bilancio idrologico medio del bacino carsico, di definire le costanti idrologiche che caratterizzano lo svuotamento dell'acquifero, di delinearne il modello idrogeologico concettuale e di identificare le principali aree di alimentazione rappresentate dai bacini endoreici di S. Benedetto e Caresana (Comune di Riccò del Golfo).

Inquadramento idrogeologico

Nello schema geologico di figura 1 sono indicate le principali aree carbonatiche riconosciute nella Provincia della Spezia caratterizzate dalla presenza di importanti acquiferi carsici.

Gli acquiferi carsici della dorsale occidentale del Golfo della Spezia sono contenuti negli estesi affioramenti di calcari Triassici del Golfo e delle aree limitrofe (Comuni della Spezia, Riccò del Golfo e Pignone). Questi acquiferi alimentano le cosiddette *Sorgenti Sprugolari*¹ che emergono nella zona geomorfologicamente più depressa del massiccio calcareo rappresentata dall'area pianeggiante e pedecollinare del centro urbano della Spezia. Le risorgenze più copiose alimentavano in antichità alcuni mulini e formavano piccoli laghi che con lo sviluppo della città vennero ricoperti e regimati. Alcune sorgenti furono utilizzate per l'approvvigionamento dell'acquedotto civico e dell'Arsenale Militare ma vennero in seguito progressi-

vamente abbandonate. Gli acquiferi carsici di quest'area rappresentano una delle risorse idriche quantitativamente più interessanti della provincia; la portata media annua complessiva delle sorgenti emergenti nell'area urbana della Spezia e nelle sue immediate vicinanze è stata stimata in almeno 600 l/s.

La sorgente Maggiola è una delle emergenze più importanti del sistema e attualmente è oggetto di un monitoraggio dei principali parametri chimici e microbiologici. Scaturisce alla base dei rilievi collinari della zona di Rebocco (settore NW del centro urbano della Spezia) e la sua venuta a giorno è favorita da un sistema di faglie che drenano l'acquifero calcareo principale contenuto nei calcari massivi delle formazioni superiori della serie carbonatica Triassica (ex formazione del "*Calcare Massiccio*"). La sorgente è caratterizzata da un regime estremamente variabile con portate massime intorno ai 2 m³/s, flusso di base pari a circa 100 l/s ed annullamento del deflusso in periodi di prolungata assenza di precipitazioni (fig. 2).

Il coefficiente di decremento della portata (verosimilmente relativo allo scarico dei condotti carsici di grande diametro, nell'accezione di Civita, 1988), in seguito agli eventi di piena, è pari a 0.089 ed il corrispondente tempo di dimezzamento della portata è di circa 7 giorni.

Un altro gruppo di sorgenti scaturisce a quote relativamente più elevate (comprese tra i 75 e i 125 m slm) ai margini dell'area urbana della Spezia. Si tratta di sorgenti caratterizzate da portate minori alimentate da sistemi carsici "sospesi" che appaiono indipendenti rispetto all'acquifero di base (sorgenti del Canale di Ligurzano,



Fig. 2. Sorgente Maggiola
(a sinistra $Q = 1870$ l/s,
a destra $Q = 150$ l/s)

sorgente della grotta di Bocca Lupara), tra queste, l'unica degna di nota è la sorgente Nimpharum Domus. Si tratta di una sorgente caratterizzata da un regime relativamente costante; la portata massima osservata è di circa 12 l/s mentre la minima è dell'ordine di 2 l/s. Il coefficienti di decremento e di esaurimento risultano rispettivamente pari a 0.023 e 0.0004.

La Dorsale orientale del Golfo della Spezia ospita gli acquiferi contenuti nei calcari Triassici alimentati dalle depressioni carsiche dell'altipiano dei monti Branzi e Rocchetta (Comuni di Lerici e Ameglia). Questi rilievi costituiscono un esteso altipiano delimitato ad Ovest dal mare e ad Est dalla pianura della bassa Valle del Magra. L'idrogeologia di questo complesso è ancora poco conosciuta. Tra le restituzioni di maggior portata di questo sistema ci sono le sorgenti Redarca (Comune di Lerici) e Fada (Comune di Ameglia). La loro portata media complessiva è valutata nell'ordine delle decine di l/s, che assieme alle portate di sorgenti minori, non sembra poter spiegare l'infiltrazione totale sull'altipiano; sono state ipotizzate quindi restituzioni occulte verso domini idrogeologici vicini.

L'acquifero carsico di Cassana (Comuni di Borghetto Vara e Pignone) è contenuto in una lente calcareo-silicea interposta tra le formazioni della "Scaglia Toscana" e dei Diaspri della Serie Toscana. Questa lente è interrotta sul lato occidentale da una faglia che la porta a contatto con la formazione delle "Arenarie del Gottero", risultando così racchiusa da litologie impermeabili o scarsamente permeabili. L'acquifero è alimentato da inghiottitoi che intercettano le acque dei torrenti Faggiona e Ginepro; le risorgenze di tali acque sono ubicate a valle, in corrispondenza di contatti per faglia e stratigrafici con le formazioni impermeabili. Le due principali sorgenti, localizzate alle estremità della lente, sono le sorgenti Cassana a Nord e la sorgente Casale a Sud. Una terza restituzione è la risorgenza della miniera manganesifera di Faggiona. La portata media complessiva di queste emergenze è di circa 20 l/s.

Gli acquiferi carsici dell'alta Val di Vara (Comuni di Varese Ligure e Maissana) sono ospitati nelle rocce calcaree delle successioni Liguri (formazione dei "Calcari a Calpionelle"). Gli affioramenti calcarei hanno un'estensione relativamente limitata e occupano la dorsale montuosa che separa i Comuni di Varese Ligure e Maissana. Indagini idrogeologiche approfondite sono state realizzate sulle acque della sorgente della Luvega (località Valletti – comune di Varese Ligure) oggetto in passato di un progetto di sfruttamento per l'imbottigliamento (Brozzo, Pastorino, 1998 – Pastorino, Sanna, 1998). Altre emergenze sorgive importanti sono le sorgenti del Rio Borsa, le sorgenti di Disconesi, le sorgenti del complesso Muin de Strie e le sorgenti in località Fontana Ricca, tutte ubicate nel Comune di Maissana.

Caratterizzazione geochemica delle acque

In questa sezione vengono presentati i risultati dell'elaborazione e dell'interpretazione dei dati geochemici relativi a cationi ed anioni principali di 50 campioni di acque provenienti da sorgenti e cavità carsiche della Provincia della Spezia. Si tratta dei dati raccolti nel corso di questo studio e nell'ambito di precedenti indagini (Laboratorio ACAM Acque S.p.A., dati inediti). All'atto del prelievo sono stati determinati temperatura, pH, conducibilità elettrica ed alcalinità mentre le analisi di laboratorio sono state effettuate presso il Laboratorio analisi di ACAM Acque S.p.A.².

Confronto con la composizione delle acque di pioggia

In una prima fase la composizione ionica delle acque carsiche è stata confrontata con la composizione delle acque di pioggia. Sono stati presi in considerazione i dati composizionali di piogge campionate in diverse località italiane (Morselli, 1991 ed altre fonti), un dato relativo ad un'acqua di pioggia campionata a La Spezia ed altri dati relativi a piogge di regioni costiere. Sono stati utilizzati a questo scopo i diagrammi di correlazione tra alcune specie ioniche ed il cloruro; il cloruro è stato scelto come specie di riferimento sia perché rappresenta il tracciante degli aerosol marini (componenti tipici delle piogge delle zone costiere) sia perché viene acquisito in maniera trascurabile dalle acque di origine meteorica nel corso delle prime fasi di interazione acqua-roccia (per una trattazione più approfondita dell'argomento si faccia riferimento a Marini, Ottonello, 1997 e Berner, Berner, 1996).

Nei grafici seguenti sono state evidenziate sia un'area grigia che rappresenta approssimativamente il campo di variazione composizionale delle piogge, sia la retta di diluizione dell'acqua di mare, indicativa delle concentrazioni minime attese nelle precipitazioni delle regioni costiere. Nel diagramma Cl/Na (figura 3) il sodio di una buona parte dei punti relativi alle acque di pioggia presenta concentrazioni che rispecchiano quelle attese per dissoluzione di aerosol marini.

Il confronto con la composizione delle acque carsiche evidenzia pochi punti con concentrazioni di sodio e cloruri che non rientrano nel campo di variazione composizionale delle piogge. Si tratta di una decina di acque del Golfo della Spezia in cui non si apprezzano sensibili scostamenti dal rapporto Cl/Na tipico della dissoluzione di NaCl; i contenuti relativamente più alti di questi ioni possono essere attribuiti quindi a dissoluzione di NaCl o ad effetti di contaminazione antropica (componente clorurato-sodica dei reflui fognari).

Nel diagramma Cl/SO_4 (figura 4), se si eccettuano due punti, il solfato disciolto nelle piogge è significativamente più elevato di quello atteso per la diluizione di acqua di mare, infatti il solfato è introdotto in atmosfera sia da sorgenti naturali che antropiche (fenomeno delle piogge acide). La quasi totalità delle acque carsiche del Golfo della Spezia ricade all'esterno del campo di variazione composizionale delle piogge; i contenuti più alti di solfati di queste acque possono essere spiegati da dissoluzione di minerali di origine evaporitica (gessi/anidriti, fenomeno più probabile nel contesto studiato) o da dissoluzione ossidativa di solfuri metallici (principalmente pirite) in presenza di ossigeno.

I diagrammi dei cationi alcalino-terrosi contrapposti al cloruro (figure 5 e 6) mostrano un andamento del tutto differente rispetto ai precedenti grafici. Il calcio nelle precipitazioni raggiunge concentrazioni significativamente superiori rispetto a quelle attese per la dissoluzione di aerosol marini e proviene dalla dissoluzione dei composti contenenti calcio, normalmente rappresentati da carbonati presenti nelle polveri eoliche. Per il magnesio invece gli scostamenti rispetto alla retta di diluizione delle acque marine (pure attribuibili a dissoluzione di minerali carbonatici presenti nelle polveri eoliche) sono minori con alcuni punti che sono spiegati da questa sorgente.

Considerando il diagramma calcio-cloruro, come è lecito attendersi, le acque carsiche ricadono nettamente al di fuori del campo di variazione composizionale delle precipitazioni, con tenori in Ca superiori da 1 a 2 ordini di grandezza rispetto a quelli delle piogge, originati dal processo di dissoluzione di calcite.

Anche per il magnesio si possono formulare considerazioni analoghe al calcio (dissoluzione di minerali di magnesio rappresentati presumibilmente da dolomite) se si eccettuano i due punti relativi alle sorgenti carsiche dell'alta Val di Vara che ricadono in prossimità o all'interno del campo di variazione composizionale delle piogge: è possibile quindi che la mineralizzazione di queste acque avvenga, almeno in parte, in atmosfera.

Nel diagramma seguente (figura 7) sono contrapposti lo ione nitrato con il potassio. Entrambe le specie ioniche hanno generalmente concentrazioni superiori a quelle attese per diluizione di aerosol marini. Le sorgenti di potassio in atmosfera possono essere naturali (dissoluzione di aerosol biogenici e dissoluzione di polveri eoliche contenenti silicati di potassio, nonostante si tratti di un processo lento) o antropiche (dissoluzione di fertilizzanti potassici contenuti nelle polveri eoliche). Anche per il nitrato le sorgenti atmosferiche possono essere naturali o antropiche (sorgenti di NO_x da combustione dei combustibili fossili e fertilizzanti azotati).

Una dozzina di acque sotterranee (buona parte delle acque della Val di Vara ed alcune acque della Dorsale W

del Golfo) rientra nel campo di variazione composizionale delle precipitazioni mentre la maggior parte dei punti mostra concentrazioni di K e NO_3 significativamente superiori a quelle delle acque di pioggia. Gli apporti di questi due elementi negli acquiferi possono essere di diversa origine: (i) processi biologici nei suoli che possono rilasciare K e NO_3 , (ii) uso di fertilizzanti contenenti K e/o NO_3 , (iii) percolazione nell'acquifero di acque di scarico civile ricche in azoto ammoniacale successivamente ossidato a nitrato.

Relativamente alle acque esaminate solo pochi punti ricadono in prossimità della linea 1:1 (indicante la possibile dissoluzione di fertilizzanti a base di nitrato di potassio) mentre la maggior parte dei punti mostra un eccesso di nitrato rispetto al potassio; è quindi evidente che il contributo delle sorgenti di nitrato prevale in genere su quello delle sorgenti di potassio. Peraltro dal grafico risulta che nessuna delle acque analizzate presenta concentrazioni di nitrati superiori al limite di potabilità imposto dal D.Lgs. 31/01 (50 mg/l).

Inquadramento dei processi geochimici di mineralizzazione delle acque

Esaminando in modo più approfondito gli aspetti geochimici relativi alla mineralizzazione delle acque è necessario premettere che tutte le sorgenti studiate sono caratterizzate da composizione HCO_3-Ca con anione secondario rappresentato prevalentemente dal Cl e catione secondario rappresentato da Na o Mg; in effetti, lo ione sodio prevale solitamente sul magnesio nelle acque di sorgente del Golfo della Spezia.

Nel diagramma quadrangolare di Langelier-Ludwig (figura 8) dove sono state distinte le quattro zone carsiche studiate, le sorgenti campionate si raggruppano nel quadrante Bicarbonato/Calcico ma si possono distinguere punti che tendono verso il quadrante Clorurato-Solfato/calcico o verso il quadrante Bicarbonato/Magnesiaco-Sodico. È inoltre presente un'acqua a composizione SO_4-Ca (sorgente Perla) che scaturisce alla base del massiccio carbonatico del Monte Branzi (Comune di Lerici – Promontorio Est del Golfo della Spezia).

Nella sezione del diagramma quadrangolare precedente (figura 9), che evidenzia il contenuto ionico totale delle acque (TDS in meq/l), le quattro zone carsiche sono ben distinte:

- Le acque carsiche della alta Val di Vara sono contraddistinte da TDS inferiore a 4 meq/l e da contenuti di solfati e cloruri molto bassi.
- Le acque della Media Val di Vara (acquifero di Cassana) sono caratterizzate da TDS compresi tra 4 e 8 meq/l e da bassi contenuti in solfati e cloruri.

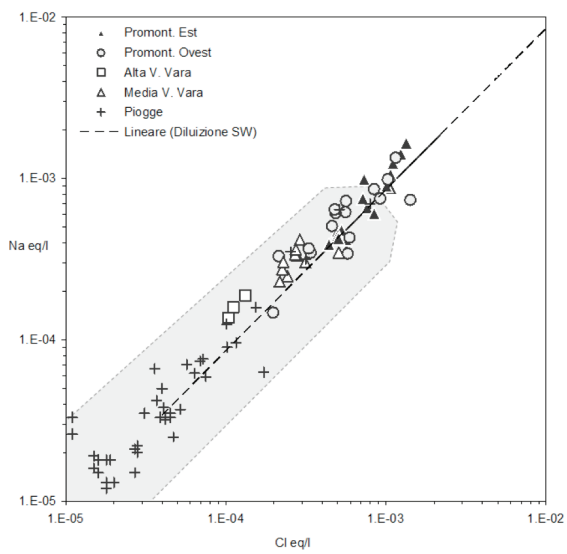


Fig. 3

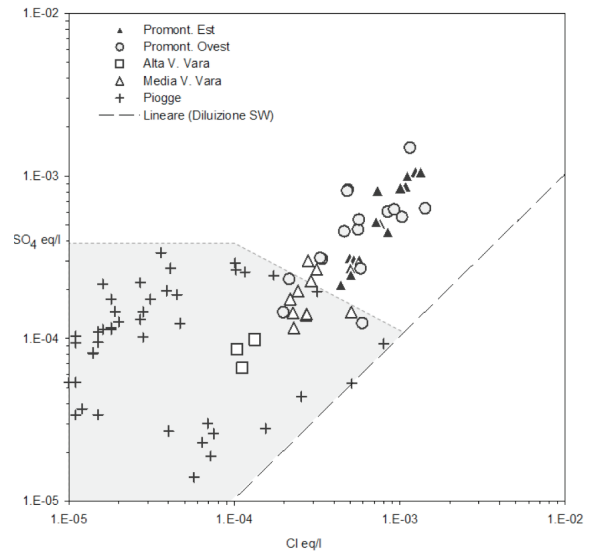


Fig. 4

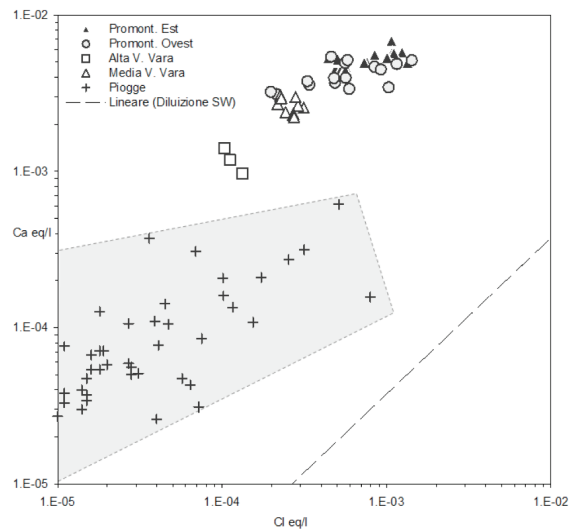


Fig. 5

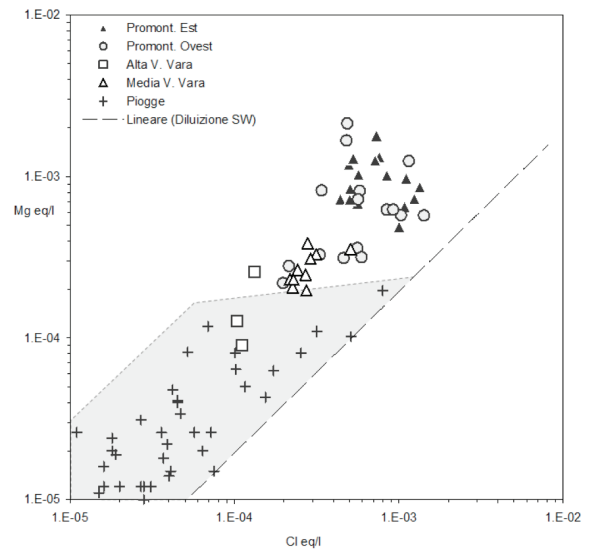


Fig. 6

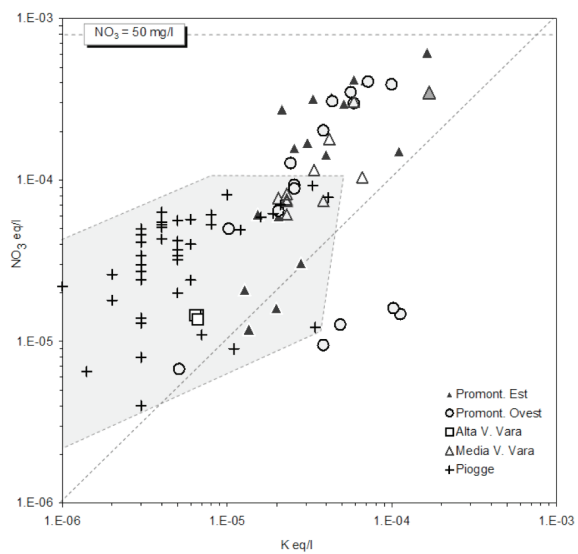


Fig. 7

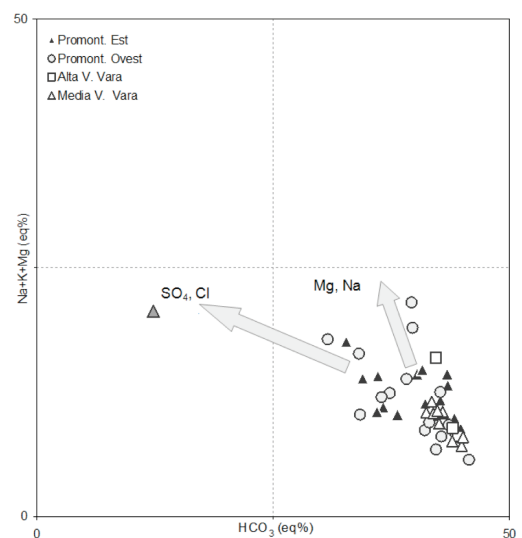


Fig. 8

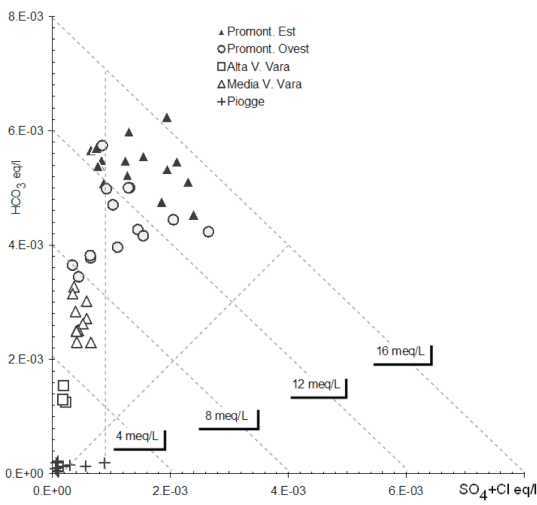


Fig. 9

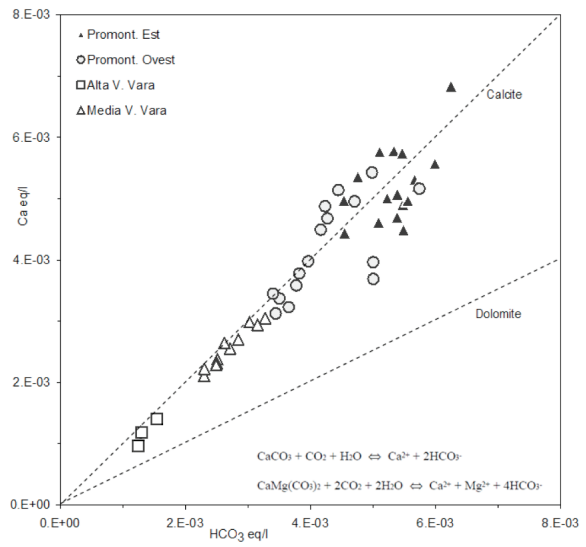


Fig. 10

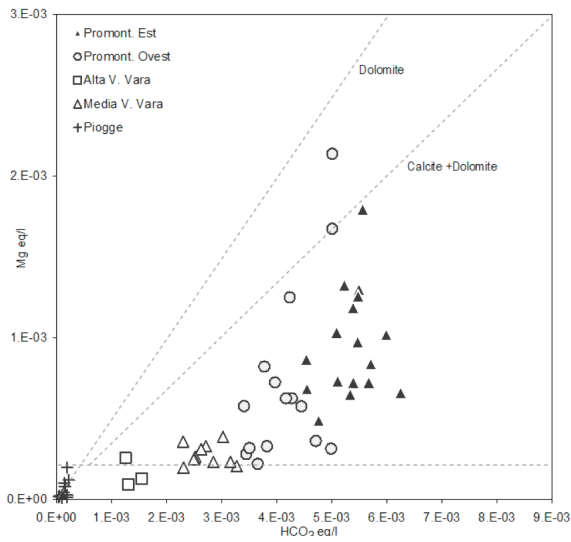


Fig. 11

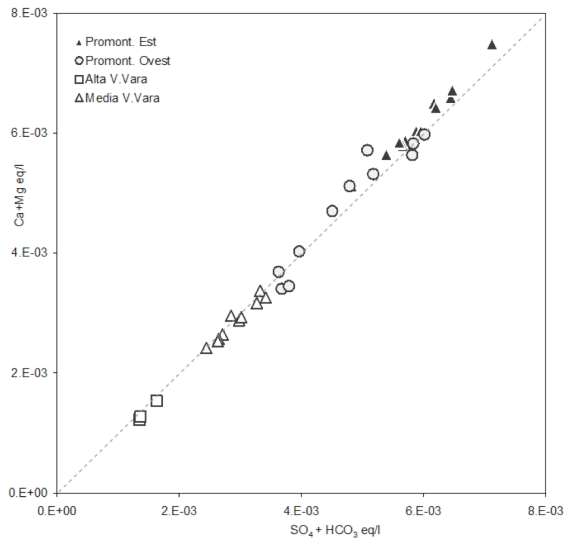


Fig. 12

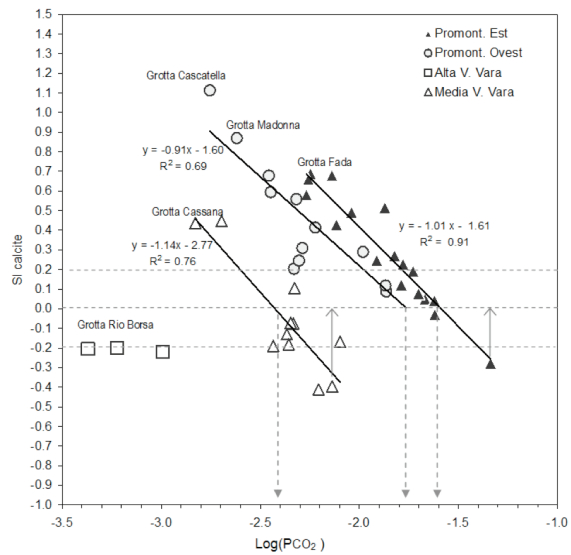


Fig. 13

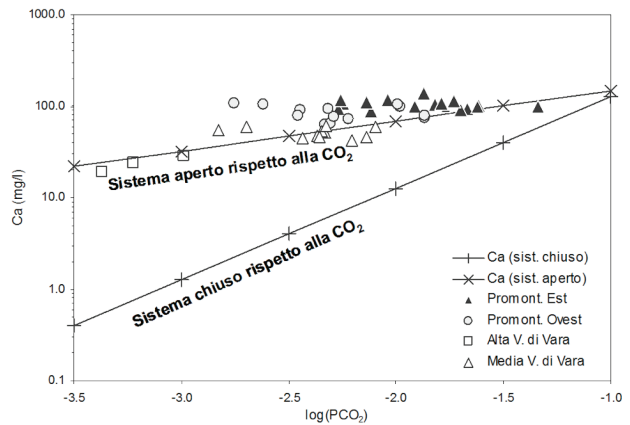


Fig. 14

– Le acque del Promontorio Ovest del Golfo della Spezia hanno TDS compresi tra 8 e 12 meq/l e concentrazioni di solfati e cloruri più elevate rispetto alle acque della Val di Vara.

– Le acque del Promontorio Est del Golfo della Spezia (Complessi dei monti Branzi e Rocchetta) hanno TDS compresi tra 12 e 16 meq/l e le concentrazioni di solfati e cloruri più elevate rispetto agli altri gruppi di acque.

La differenziazione composizionale dei quattro gruppi di acque sembra indicare che i processi geochemici tipici della dissoluzione carsica agiscono in modo differente nelle diverse aree e che in alcuni casi la semplice dissoluzione di carbonato di calcio non è sufficiente a spiegare l'assetto ionico di alcune delle acque campionate. Tali indicazioni sono confermate dai diagrammi seguenti.

Nel diagramma $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (figura 10) sono riportate le linee di dissoluzione, in presenza di CO_2 , di calcite e dolomite.

Nel grafico è evidente che, mentre la composizione delle acque della Val di Vara e di parte delle acque delle sorgenti del Promontorio Occidentale del Golfo della Spezia può essere spiegata dalla sola dissoluzione di calcite, per i restanti campioni (parte del Promontorio Occidentale del Golfo della Spezia e tutti i campioni del Promontorio Orientale del Golfo della Spezia) si notano sia composizioni caratterizzate da eccesso di calcio (dissoluzione di minerali non carbonatici, verosimilmente solfati) che composizioni caratterizzate da eccesso di bicarbonati rispetto alla linea di dissoluzione della calcite (dissoluzione sia di calcite che di dolomite), anche se non vi sono acque riferibili alla sola dissoluzione di dolomite.

Nel diagramma di figura 11, nel quale al bicarbonato è contrapposto il magnesio, i campioni della Val di Vara, sono caratterizzati da bassi contenuti di magnesio (paragonabili al contenuto di Mg delle precipitazioni) mentre buona parte delle acque carsiche del Golfo della Spezia hanno contenuti in Mg significativamente più alti rispetto alle acque di pioggia.

Il punto caratterizzato dal contenuto più alto di Mg (sorgente Nimpharum Domus) è prossimo alla linea di dissoluzione della Dolomite in presenza di CO_2 , mentre altri due punti caratterizzati da contenuti in Mg relativamente elevati ricadono sulla linea di dissoluzione equimolare di calcite e dolomite in presenza di CO_2 .

Nel grafico di figura 12, se si eccettuano alcuni piccoli scostamenti dalla linea 1:1, la somma $\text{HCO}_3\text{+SO}_4$ sostanzialmente neutralizza la somma Ca+Mg. Dall'analisi di questi tre elaborati emerge quindi che, relativamente ai cationi alcalino-terrosi le acque della Val di Vara sono caratterizzate da una composizione ionica spiegata "in toto" da dissoluzione di calcite, mentre per la stragrande maggioranza delle acque emergenti dai complessi carsici

del Golfo della Spezia la semplice dissoluzione di CaCO_3 non spiega le concentrazioni di Ca rilevate nelle acque. Ciò implica l'incidenza, per queste acque, di processi di dissoluzione di solfati e dolomite.

Il diagramma di figura 13 contrappone il logaritmo della pressione parziale di CO_2 (P_{CO_2} , ricavata in base all'equilibrio $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) e l'indice di saturazione delle acque rispetto alla calcite ($\text{SI}_{\text{calcite}}$, calcolato con il software di calcolo geochemico *Phreeqc*, Parkhurst e Appelo, 1999).

Il grafico mostra che quasi tutte le acque carsiche del Golfo della Spezia risultano sature o nettamente soprassature rispetto alla calcite mentre le acque della Val di Vara risultano prossime alla saturazione o lievemente sottosature.

In figura 13 sono distinguibili anche tre allineamenti che esprimono la relazione intercorrente fra $\log P_{\text{CO}_2}$ e $\text{SI}_{\text{calcite}}$ che è di tipo lineare con pendenza di -1 per un processo isoterma³.

Gli allineamenti osservabili in figura 13 per le sorgenti del promontorio orientale, per quelle del promontorio occidentale e per quelle della media Val di Vara, in base ad un approccio di tipo meramente statistico, sono descrivibili mediante le linee di regressione indicate (linee nere), nonostante la distribuzione dei punti risulti dalla sovrapposizione dei due processi seguenti:

(i) dissoluzione di calcite, che ha luogo per $\text{SI}_{\text{calcite}} < 0$; come mostrato in figura per due campioni sottosaturi (frecche a tratto continuo), il processo può essere descritto facendo riferimento ai due modelli limite di sistema aperto e di sistema chiuso rispetto alla CO_2 ; nel primo caso la soluzione acquosa viene rifornita continuamente di CO_2 , grazie alla connessione con un serbatoio virtualmente infinito di questo gas, che mantiene la P_{CO_2} costante nel corso della dissoluzione di calcite; nel secondo caso il rifornimento di CO_2 ha luogo in un unico evento, prima dell'inizio della dissoluzione di calcite, che avviene poi a P_{CO_2} progressivamente decrescente; conseguentemente l'evoluzione composizionale delle acque è nettamente differente (in termini di concentrazioni di soluti, pH e P_{CO_2}) a seconda che la dissoluzione di calcite abbia luogo a sistema aperto o a sistema chiuso;

(ii) degassamento, che comporta la progressiva perdita di CO_2 ed il conseguente aumento dello $\text{SI}_{\text{calcite}}$; è lecito assumere che la perdita di gas sia favorita dalla presenza di cavità carsiche connesse con l'atmosfera e dalla turbolenza dell'acqua entro queste cavità; al contrario, la circolazione dell'acqua in fratture di piccole dimensioni non comporta perdita di gas; conseguentemente, l'entità del degassamento potrebbe dipendere dal tipo di circuito sotterraneo.

In figura 13 le pressioni parziali di anidride carbonica corrispondenti a $\text{SI}_{\text{calcite}} = 0$ dovrebbero essere prossime alla P_{CO_2} dei suoli delle aree di infiltrazione; il fatto che le

acque carsiche del Golfo della Spezia siano caratterizzate da P_{CO_2} più elevate rispetto alle acque della Val di Vara è in accordo con la dipendenza diretta del contenuto di CO_2 nei suoli dalla temperatura media delle aree di infiltrazione (Ford D., Williams P., 1989 e Appelo, Postma, 1999) più bassa nei suoli della Val di Vara rispetto a quelli del Golfo. Relativamente ai tre punti rappresentativi dei sistemi dell'alta Val di Vara si tratta delle acque meno evolute caratterizzate da P_{CO_2} simile a quella atmosferica e legate a circuiti carsici in sistemi di tipo prevalentemente vadoso, alimentati in parte da perdite concentrate lungo i corsi d'acqua.

Nel grafico di figura 14 è contrapposto il calcio alla pressione parziale di CO_2 e sono indicate le curve relative al sistema CO_2 - $CaCO_3$ - H_2O per i sistemi chiuso e aperto rispetto alla CO_2 in cui le costanti di equilibrio sono state ricalcolate per una temperatura di 12°C (Appelo, Postma, 1999). Tutti i dati sembrano compatibili con sorgenti che hanno acquisito la loro mineralizzazione in sistemi aperti rispetto alla CO_2 , in accordo con la natura carbonatica degli acquiferi che implica un contatto continuo tra la sorgente di CO_2 (suolo) e la roccia solubile (calcere).

Con l'obiettivo di definire i possibili processi evolutivi che originano le acque con composizione più complessa (acque con contenuti in solfato e magnesio relativamente elevati) sono state effettuate alcune simulazioni con il software di calcolo geochimico *Phreeqc*[†].

Il primo esempio riguarda due sorgenti carsiche vicine: la sorgente Bocca Lupara e la sorgente Nimpharum Domus posta a quota inferiore (Dorsale W del Golfo della Spezia). Queste sue emergenze sono caratterizzate da composizioni ioniche e regimi idrologici significativamente diversi (la prima ad esaurimento più rapido rispetto alla seconda).

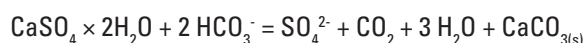
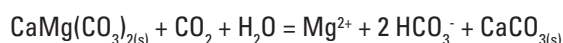
I caratteri composizionali delle due emergenze sono riassunti nella tabella seguente:

Sorgente	Assetto ionico	T.D.S. (meq/l)
Bocca Lupara	$HCO_3 > Cl > SO_4 - Ca > Na = Mg$	11
Nimpharum Domus	$HCO_3 > SO_4 > Cl - Ca > Mg > Na$	13

L'applicazione del modello ha generato i risultati contenuti nella tabella seguente:

Trasferimenti di fase (moli) tra le sorgenti Bocca Lupara e Nimpharum Domus					
Fase	mol	PM g/mol	g	mg	
Calcite	-1.0E-03	100.1	-1.0E-01	-100.1	
Dolomite	7.1E-04	184.4	1.3E-01	130.5	
Gesso	1.4E-04	172.2	2.5E-02	24.5	Dol./Gesso
$CO_2(g)$	9.1E-04	44.0	3.9E-02	39.9	4.5

In sostanza, l'evoluzione composizionale dell'acqua tra la sorgente superiore e quella inferiore, implica dissoluzione di dolomite ed in minor misura di gesso, accompagnata da precipitazione di calcite, come schematicamente indicato dalle reazioni:



Questa evoluzione è compatibile con la geologia locale infatti la sorgente inferiore scaturisce dalla formazione dei Calcari Cavernosi che può contenere quantità variabili di dolomite e gesso. Il modello idrogeologico/geochimico di questo sistema potrebbe quindi essere in accordo con una circolazione di tipo vadoso, a contatto con rocce calcaree, per la sorgente superiore ed una circolazione più lenta di tipo freatico, a contatto con rocce calcareo-dolomitiche, per la sorgente inferiore.

Il secondo esempio riguarda due sorgenti del massiccio calcareo del Monte Branzi (Dorsale E del Golfo della Spezia, Comune di Lerici). La sorgente che scaturisce a quota più alta (sorgente Redarca, quota 240 m) è caratterizzata da una composizione bicarbonato-calcica, la seconda (sorgente Perla) è un'emergenza mineralizzata solfato-calcica che scaturisce alla base del complesso calcareo, ad una quota prossima al livello del mare. I caratteri composizionali delle due acque sono i seguenti:

Sorgente	Assetto ionico	T.D.S. (meq/l)
Redarca	$HCO_3 > Cl > SO_4 - Ca > Mg > Na$	20
Perla	$SO_4 > HCO_3 > Cl - Ca > Mg > Na$	47

L'applicazione del modello ha generato i seguenti risultati:

Trasferimenti di fase (moli) tra le sorgenti Redarca e Perla					
Fase	mol	PM g/mol	g	mg	
Calcite	-3.9E-03	100.1	-3.9E-01	-391.8	
Dolomite	2.1E-03	184.4	3.9E-01	393.7	
Salgemma	3.1E-03	58.4	1.8E-01	181.2	
Gesso	6.6E-03	172.2	1.1E+00	1138.9	Dol./Gesso
$CO_2(g)$	1.4E-03	44.1	6.3E-02	63.5	0.3

La simulazione dell'evoluzione composizionale implica dissoluzione di gesso ed in minor misura di dolomite e salgemma accompagnata da precipitazione di calcite (peraltro è possibile che l'apporto di NaCl sia dovuto a presenza di altre fonti antropiche o naturali, piuttosto che a dissoluzione di salgemma, la cui presenza nei depositi evaporitici della formazione anzidetta è quanto meno dubbia).

Anche questo modello è coerente con la geologia del complesso calcareo che è sovrapposto a depositi di natura evaporitica ricchi in solfati appartenenti alla formazione delle "Brecce di Maralunga"; dalla lisciviazione di questi depositi sono originate anche le vicine acque termali a solfato di S. Bartolomeo (Brozzo, 1994).

Si accenna infine ad un aspetto riguardante l'idrologia di una delle principali restituzioni del complesso carsico del promontorio occidentale del Golfo della Spezia: la sorgente Maggiola. Nei diagrammi composizionali le acque di questa sorgente sono caratterizzate da una mineralizzazione e da un contenuto in cloruri significativamente più bassi rispetto alle altre sorgenti della dorsale Occidentale del Golfo.

I dati di concentrazione di Cl di questa e di tutte le altre sorgenti carsiche sono stati inseriti nel grafico di figura 15. Questo grafico riporta la concentrazione media di Cl di una settantina di sorgenti emergenti da acquiferi non carsici della Provincia della Spezia situate lungo le dorsali sub-parallele alla costa a differente distanza da essa (dati inediti ancora in fase di elaborazione)⁵. In base ai dati di queste sorgenti è possibile ottenere la relazione intercorrente fra la concentrazione media di Cl e la distanza dalla costa, rappresentata dalla funzione esponenziale del grafico di figura 15.

I punti delle sorgenti carsiche si dispongono rispetto a questa curva con le seguenti modalità:

- Punti che si posizionano in prossimità della curva. In questo caso il contenuto di Cl delle acque della sorgente è coerente con il contenuto di Cl delle piogge locali. È quindi presumibile un'alimentazione "locale" di queste sorgenti ed è possibile escludere apporti esterni di cloruro.
- Punti con concentrazioni di Cl significativamente superiori alla curva. Come già discusso si tratta di acque che

hanno acquisito Cl nell'acquifero da sorgenti naturali o antropiche. In questo caso non si possono formulare ipotesi sulle aree di alimentazione.

– Punti con concentrazioni di Cl significativamente inferiori alla curva. Solo il punto della sorgente Maggiola emergente nell'area urbana della città della Spezia, in prossimità della costa, si dispone significativamente al di sotto della curva. Tenuto conto del comportamento mobile del cloruro, il contenuto in Cl della sorgente è più affine al tenore di Cl delle piogge della media Val di Vara rispetto al Cl delle piogge costiere. Si può di conseguenza concludere che questa sorgente è alimentata da acque di pioggia che si infiltrano tra 8 e 11 km dalla costa in aree distanti dalla zona di scaturigine. Questa evidenza geochemica è coerente con l'elevato flusso della sorgente e con il modello idrogeologico ipotizzato (Brozzo, Raimondi, 1989) che individuava le principali aree di alimentazione di questo acquifero nelle polje del Comune di Riccò del Golfo e nella zona carsica di Pignone, situate in Media Val di Vara.

Qualità delle acque

Su alcune sorgenti sono stati controllati alcuni parametri di qualità chimica e microbiologica correlabili a possibili contaminazioni causate dalla presenza di scarichi di reflui fognari o dal dilavamento di suoli agricoli. I bacini di alimentazione degli acquiferi carsici della Provincia della Spezia non sono invece interessati dalla presenza di importanti attività industriali che possano determinare fenomeni di contaminazione chimica sulle risorse idriche carsiche. Nella tabella seguente sono riassunti i dati di qualità relativi ad alcune sorgenti significative delle quattro aree carsiche della Provincia.

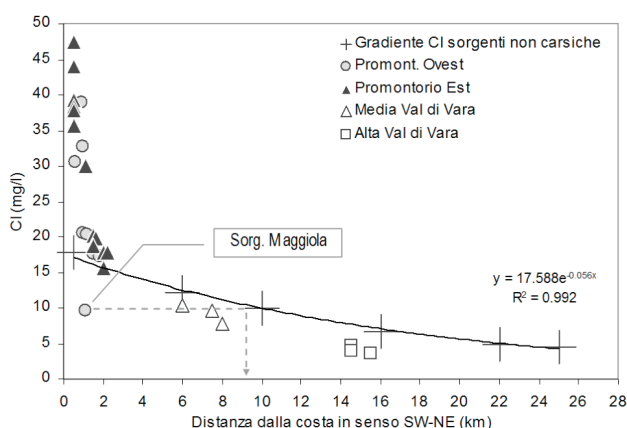


Fig. 15

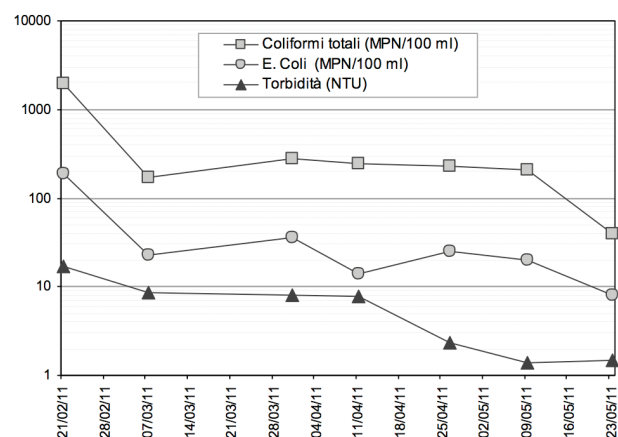


Fig. 16



Sorgenti	Coliformi 37°C (MPN/100 ml)	E. Coli (MPN/100 ml)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Torbidità (N.T.U.)
Dorsale Ovest La Spezia					
Ligurzano	>200	130	<0.05	21.7	0.63
G. Madonna	1541	63	0.3	19.1	n.d.
Maggiola	842	201	<0.05	4.0	n.d.
N. Domus	>200	190	<0.05	12.6	0.29
B. Lupara	770	76	<0.05	25.3	3.80
Dorsale Est La Spezia					
Fada	30	1	<0.05	1.9	0.48
Redarca	>200	16	<0.05	9.8	0.65
Camisano	98	1	<0.05	3.7	0.48
Casella	9	0	<0.05	3.8	0.68
Media Val di Vara					
Ris. Cassana	>200	95	0.1	4.6	0.85
Alta Val di Vara					
Rio Borsa	0	0	<0.05	0.8	0.23
Disconesi	14	0	<0.05	0.9	0.29
Luvega	5	0	<0.05	0.9	0.28

Gli indici di qualità più scadenti riguardano l'acquifero carsico principale (dorsale W del Golfo della Spezia) e sono spiegabili con l'urbanizzazione delle aree immediatamente soprastanti le sorgenti. Le altre sorgenti sono caratterizzate da parametri di qualità migliori e, in alcuni casi, teoricamente riconducibili agli standard di potabilità con trattamenti di potabilizzazione di media complessità.

Un'attività di monitoraggio sistematica è stata iniziata nel 2011 sulla sorgente Maggiola considerata per la potenzialità la più interessante ai fini di un possibile sfruttamento. Nel grafico di figura 16 è mostrato l'andamento nel tempo dei parametri microbiologici e della torbidità.

È evidente una stretta correlazione tra carico solido trasportato dalle acque e parametri microbiologici, che diminuiscono di un ordine di grandezza per una variazione di torbidità pari a circa 15 NTU.

Conclusioni

Sono stati presentati i primi risultati delle indagini idrogeologiche e geochimiche effettuate sulle principali sorgenti carsiche della Provincia della Spezia.

Sono stati introdotti i principali processi geochimici che spiegano la mineralizzazione delle acque carsiche. Queste elaborazioni potranno essere d'aiuto nel definire

nel dettaglio il modello idrogeologico già emerso in parte da studi precedenti. Ulteriori indagini di idrologia isotopica saranno necessarie per lo studio dei sistemi più articolati (Acquiferi carbonatici del Golfo della Spezia).

Per i complessi carsici del Golfo i dati geologico-strutturali, idrogeologici, idrologici e geochimici concorrono a definire un modello idrogeologico complicato costituito da sistemi carsici indipendenti, separati e condizionati dalle direttrici tettoniche appenninica e anti-appenninica. Queste strutture acquifere sono discriminate da impronte geochimiche ed idrologiche ben distinte. È stato effettuato infine un primo screening qualitativo sulle principali sorgenti carsiche della Provincia ed è stata iniziata un'attività di monitoraggio dalla qualità chimica e microbiologica della principale sorgente carsica del complesso idrogeologico della dorsale occidentale del Golfo della Spezia.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare il Professor Luigi Marini, i cui insegnamenti hanno ispirato questo lavoro, per il prezioso aiuto nella revisione finale del testo.

NOTE

1 “Sprugola” è un termine locale usato indifferentemente per identificare sia pozzi naturali ed inghiottitoi a prevalente sviluppo verticale sia le risorgenze carsiche della pianura Spezzina.

2 Per la determinazione di anioni e cationi maggiori è stato impiegato un cromatografo ionico DIONEX modello ICS-2000. È stata verificata la chiusura del bilancio ionico; lo sbilancio percentuale medio è risultato pari all'1.4%.

3 Per spiegare tale dipendenza, è necessario fare riferimento alla reazione di dissoluzione della calcite:



in base alla quale, lo S_{calcite} è definito come segue:

$$S_{\text{calcite}} = -\log P_{\text{CO}_2} + \log m_{\text{Ca}^{2+}} + \log \gamma_{\text{Ca}^{2+}} + 2 \cdot \log m_{\text{HCO}_3^-} + 2 \cdot \log \gamma_{\text{HCO}_3^-} - \log K$$

Assumendo che i coefficienti di attività dello ione HCO₃⁻ e dello ione Ca²⁺ siano all'incirca unitari, si ottiene la equazione semplificata:

$$S_{\text{calcite}} = -\log P_{\text{CO}_2} + (\log m_{\text{Ca}^{2+}} + 2 \cdot \log m_{\text{HCO}_3^-} - \log K)$$

che spiega la relazione lineare con pendenza di -1 fra S_{calcite} e log P_{CO₂}, ammesso che le molalità dello ione HCO₃⁻ e dello ione Ca²⁺ e la temperatura non subiscano variazioni considerevoli. Inoltre, in condizioni di saturazione rispetto alla calcite (S_{calcite}=0), vale la relazione:

$$\log P_{\text{CO}_2} = \log m_{\text{Ca}^{2+}} + 2 \cdot \log m_{\text{HCO}_3^-} - \log K$$

Nel caso specifico delle sorgenti del promontorio orientale, considerando i valori medi della concentrazione molale dello ione HCO₃⁻ (0.005 mol/kg) e dello ione Ca²⁺ (0.0025 mol/kg) e il valore del log K a 10°C, -5.65, viene riprodotto il valore del log P_{CO₂} di -1.6 che si osserva per S_{calcite} = 0.

4 È stato applicato il “modello inverso” che, partendo da due composizioni note, simula i processi di dissoluzione o precipitazione di fasi minerali che spiegano la variazione composizionale osservata.

5 Queste sorgenti sono alimentate da acquiferi superficiali di modesta estensione e le concentrazioni di Cl delle loro acque mediamente rispecchiano il contenuto di Cl delle piogge locali; è noto che la concentrazione di Cl delle piogge diminuisce progressivamente con l'allontanamento dalla linea di costa per la minore incidenza degli aerosol marini.

BIBLIOGRAFIA

AQUINO S., CALCATERRA D., DE RISO R., DUCCI D., SANTO A. 1994 – *Analisi dell'idrodinamica di mezzi carsici mediante uso integrato di dati: un esempio nel settore SE del Monte Terminio (Appennino meridionale)*. Atti IV Convegno Internazionale di Geoingegneria, Torino 10-11 marzo 1994.

BARBAGELATA M. 1980 – *Catasto delle cavità sotterranee della Provincia della Spezia*. Mem. Acc. Lun. Sc., Vol. 48-50, 3-146.

BARBIER E., FACIBENI P. 1967 – *Sulla struttura dell'Appennino Settentrionale a Nord del Golfo della Spezia, studio fotogeologico*. Mem. Soc. Geol. It. 6, 475-487.



- BEZEREDY A., LOLEO M., PASTORINO M.V. 1993 – *Muin de Strie Li N° 1253. Prime osservazioni morfologiche e geoidrologiche*. Atti XVI Congr. Naz. Spel.: 329-338.
- BROZZO G., JESU M., PASTORINO M.V. 1995 – *Cobardine-Fate, il fiume segreto ed altre storie*. Speleologia Anno XVI n. 33. 51-58.
- BROZZO G., RAIMONDI L. 1989 – *Idrogeologia della struttura calcarea dei Monti della Spezia*. Tesi inedita – Università degli Studi di Pisa.
- BROZZO G. 1994 – *Le sorgenti termominerali del Golfo della Spezia. Studio idrogeologico e geochimico*. Luna editore, La Spezia.
- BROZZO G., PASTORINO M. V. 1998 – *Le indagini idrogeologiche sulla sorgente del Canale della Luvega (o Rio Freddo)*. Quaderni di Ivo. Anno II, Vol. 2. 141-157.
- CACHIA M., DE MARINIS R., MAIFREDI P., PASTORINO M.V. 1972-1974 – *Contributi allo studio dei rapporti tra carsismo ed idrogeologia nel Finale. 1) Studio sulla circolazione delle acque sotterranee nella Valle del Rio dei Ponci*. Atti XI Congr. Naz. Spel., Mem XI Rass. Spel. It. Vol II: 251-263.
- CIVITA M. 1988 – *Una metodologia per la definizione ed il dimensionamento delle aree di salvaguardia delle opere di presa delle sorgenti normali*. Boll. Ass. Min. Subalpina, Anno XXV, n. 4.
- DALLAN L., NARDI R. 1972 – *Schema stratigrafico e strutturale dell'Appennino Settentrionale*. Mem. Acc. Lun. Sc.. Vol. 42, 1-212.
- DAVIS J. C. 1973 – *Statistics and data analysis in geology*. Wiley & Sons – New York.
- DELABY J.C., MAIFREDI P., PASTORINO M.V. 1971 – *Exploration italo-belge de la Grotte des Scogli Neri 455 Li*. Hydrologie du reseau. L'Electron: 19-20.
- DREVER J. I. 1988 – *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall Englewood Cliffs.
- FEDERICI P.R. 1970 – *Sui rapporti tra fenomeni carsici e tettonica disgiuntiva nella Liguria Orientale*. Mem. Acc. Lun. Sc., Vol. 40, 7-18.
- FEDERICI P.R., BALDACCI F., PETRESI A., SERANI A. 2001 – *Atlante dei centri abitati instabili della Liguria*. Provincia della Spezia. CNR GNDICI.
- FORD D., WILLIAMS P. 1989 – *Karst geomorphology and hydrology*. Unwin Hyman – London.
- FREEZE R. A., CHERRY J. A. 1979 – *Groudwater*. Prentice All – Englewood Cliffs.
- MAIFREDI P., PASTORINO M.V. 1969 – *Osservazioni idrogeologiche sulla sorgente dell'Acquaviva presso Finalpia (Provincia di Savona)*. Atti Ist. Geol. Univ. Genova, 7 (1): 59-69.
- MAIFREDI P., PASTORINO M.V. 1969 – *Nuove ricerche sulla sorgente Mulinello (Alta Val Graveglia, Provincia di Genova)*. Atti Ist. Geol. Univ. Genova, 7 (2): 401-413.
- MAIFREDI P., PASTORINO M.V. 1971 – *Exploration italo-belge de la Grotte des Scogli Neri 455 Li, premières observations paleo-hydrologiques et considerations speléogénétiques sur l'étage supérieur de la Grotte « Scogli Neri » 435 Li*. L'Electron: 25-30.
- MAIFREDI P., PASTORINO M.V. 1972-1974 – *Indagine sulle possibilità di utilizzazione delle sorgenti carsiche della Provincia di Genova*. Atti XI Congr. Naz. Spel., Mem XI Rass. Spel. It. Vol II: 111-128.
- MARINI L., OTTONELLO G. 1997 – *Atlante Degli Acquiferi Della Liguria Vol.I: Alta Val Bisagno ed Alta Val Polcevera*. Università di Genova, Dipartimento di Scienze della Terra – Cattedra di geochimica.
- MARRONI M., MECCHERI M. 1993 – *L'Unità di Colli/Tavarone in alta Val di Vara (Appennino Ligure): caratteristiche litostratigrafiche e assetto strutturale*. Boll. Soc. Geol. It. 112, 781-798.
- MORSELLI L. 1991 – *Deposizioni acide*. Ambiente Territorio (Collana di studi per l'igiene e la tutela dell'ambiente – Università di Bologna). Maggioli Editore, Rimini.
- PARKHURST D., APPELO C.A.J. 1999 – *User's guide to Phreeqc (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations*. U.S. Department of the Interior – U.S. Geological Survey.