

---

## STUDIO GEOCHIMICO DELLE ACQUE DI FALDA NEL SITO DI PITELLI, ED IN PARTICOLARE NELLA ZONA DELLA CENTRALE TERMoeLETTTRICA DELLA SPEZIA “EUGENIO MONTALE”

---



*Pozzo artesiano di acqua termale (località Pagliari)*

*La Spezia, Novembre 2007*

Gruppo di lavoro :

GC.Canciani, M.Canepa, F.Colonna, A.Righetti (ARPAL)

G.Brozzo, M.Doveri (ACAM), L.Marini (DIP.TE.RIS.)

Redattori del rapporto:

Prof. L. Marini (DIP.TE.RIS. - Università degli Studi di Genova)

Dott. G. Brozzo (ACAM Acque S.p.A.)

---

## SOMMARIO

---

1. Introduzione .....	3
2. Inquadramento territoriale.....	3
3. Contesto geologico-idrogeologico dell'area in esame .....	4
4. Attività di terreno, analisi di laboratorio, validazione dei dati da parte di ARPAL.....	7
5. Andamento della superficie piezometrica .....	11
6. Classificazione chimica delle acque .....	15
7. Evidenze relative alla riduzione batterica del solfato nelle acque termali .....	17
8. Geotermometria .....	19
9. Diagrammi di correlazione fra differenti costituenti disciolti e cloruro. ....	20
10. Ferro, manganese e azoto ammoniacale .....	25
11. Il fondo naturale del solfato nell'area in esame .....	30
12. Modello idrogeologico – geochimico concettuale .....	31
13. Conclusioni .....	34
Bibliografia .....	35

### Allegati:

---

- Cartografia con ubicazione punti di indagine
- Stratigrafie
- Tabella ACAM dei dati analitici certificati
- Tabella ARPAL di validazione dei dati

---

## 1. Introduzione

Al termine delle diverse fasi di caratterizzazione all'interno delle aree di proprietà ENEL nel Sito di Interesse Nazionale di Pitelli si è rilevata una diffusa presenza di solfati nelle acque sotterranee, con concentrazioni superiori, anche di un ordine di grandezza, rispetto alle CLA definite in tab. 2 All. 5 del D. Lgs. 152/06.

Come noto il D. Lgs. 152/06, come già la precedente normativa in vigore (D.M. 471/99), stabilisce una concentrazione soglia per il solfato disciolto nelle acque sotterranee di 250 mg/l, che tuttavia può essere superata in funzione delle specificità idrogeologiche-geochimiche naturali sito specifiche, ovvero in funzione del valore di concentrazione del "fondo naturale".

In questi termini ENEL ha sempre sostenuto che l'elevata concentrazione di solfati fosse imputabile principalmente alla presenza nella zona, nota storicamente, di acque termali ricche di solfato, e quindi imputabile a cause geologiche naturali.

Il Ministero dell'Ambiente ha pertanto chiesto ad ARPAL, nella Conferenza dei Servizi del 28/06/06, di effettuare uno studio specifico, tale da avvalorare o meno la tesi di ENEL.

Dal momento che, contestualmente alle indagini svolte nelle aree ENEL, in diverse altre zone all'interno del sito di Pitelli, soggette a caratterizzazione, è emersa la stessa problematica, ARPAL ha ritenuto opportuno estendere lo studio a tutto il sito di Pitelli.

Avendo ACAM già effettuato alcuni studi (Brozzo 1998; Brozzo et al. 2004) sul chimismo della falda nella zona Est del Comune della Spezia, e note le specifiche competenze scientifiche del DIP.TER.RIS. Università di Genova nella persona del Prof. Marini, si è stabilito di istituire un gruppo di lavoro ACAM - ARPAL - Università di Genova per realizzare lo studio in oggetto.

Contestualmente ENEL ha dato completa disponibilità all'utilizzo di tutta la propria rete di monitoraggio per il prelievo di campioni da analizzare ed ha messo a disposizione risorse economiche e tecniche per l'implementazione della rete, ove ritenuta necessaria.

Da un punto di vista organizzativo lo studio si è sviluppato con le seguenti modalità : dopo una fase di revisione dei dati disponibili (Brozzo, 1998; Brozzo et al., 2004; ARPAL, 2005; dati inediti Studio di geologia Dott. G. Brozzo e documentazione varia fornita da ENEL), il gruppo di lavoro comprendente ARPAL, ACAM Acque S.p.A., Dip.Te.Ris.-Università di Genova ed ENEL ha stabilito, di comune accordo, un programma di indagini comprendente la perforazione di quattro nuovi piezometri (da completare secondo le specifiche stabilite da ARPAL), l'esecuzione di una campagna piezometrica e di un rilievo idrogeochimico, esteso alle sorgenti, pozzi e piezometri presenti nel bacino del rio Fossamastra e in altri punti significativi distribuiti all'interno del Sito di Pitelli

Gli obiettivi specifici dello studio sono stati mirati a separare e quantificare, ove possibile, gli effetti naturali da quelli indotti dalle attività antropiche, ed in particolare quelli indotti dall'utilizzo dell'acqua di mare, sulla matrice acque sotterranee. Lo strumento di indagine essenziale utilizzato per tale discriminazione e la costruzione del modello idrogeologico-geochimico concettuale dell'area in esame è stata la geochimica applicata.

## 2. Inquadramento territoriale

L'area in studio è caratterizzata da un contesto idrogeologico complesso, a causa della presenza di zone diffuse di risalita di acque termali solfato-calciche, con concentrazioni di solfato generalmente comprese fra 1000 e 2000 mg/L. L'area è inoltre caratterizzata da un notevole impatto antropico per la presenza di discariche per lo smaltimento di rifiuti solidi urbani e di rifiuti speciali (fra cui la ben

nota discarica di Pitelli), di aree di stoccaggio di carbone (tutte a sud della centrale ENEL); ulteriori impatti sono determinati dalle aree industriali contigue alla centrale ENEL (verso ovest) ma esterne alla perimetrazione del Sito di Interesse Nazionale di Pitelli, comprendenti gli stabilimento Oto Melara e San Giorgio e, lungo la linea di costa da una serie di attività connesse alla cantieristica navale. Altre complicazioni sono rappresentate sia dalla presenza di un canale che convoglia ingenti flussi di acqua di mare (con portate medie dell'ordine delle decine di  $m^3/s$ ) alla zona della centrale ENEL, dove essa viene usata per raffreddamento di gruppi di generazione, sia dall'utilizzo (nel passato) dell'acqua di mare per lo spegnimento delle ceneri, entro bacini situati a ESE della zona ENEL.

La perimetrazione dell'area di indagine con l'ubicazione di tutti i punti costituenti la rete di monitoraggio è riportata nella tavola in Allegato 1.

### 3. Contesto geologico-idrogeologico dell'area in esame

Nella zona di indagine sono presenti affioramenti di quarziti e filladi di età Carnica, attribuibili alla Unità Tettonica di Massa, e depositi alluvionali e marini (vedi fig. 1, estratta dal Foglio 248 della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000).

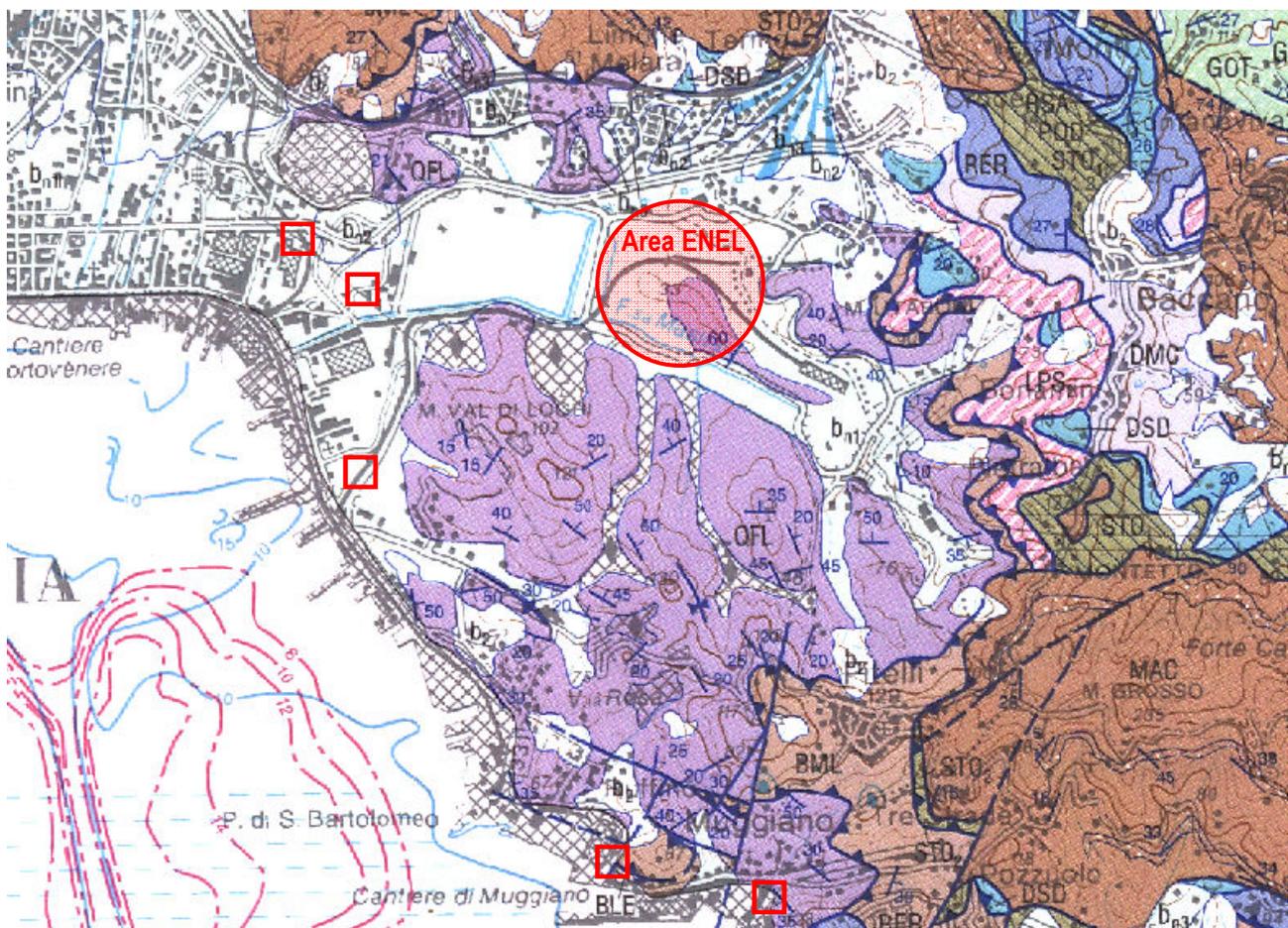


Fig. 1. Estratto dal Foglio 248 della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000. Sono indicati l'area della Centrale ENEL e le principali emergenze naturali di acque termali (simbolo □). Le litologie affioranti nell'area di indagine sono rappresentate dalle quarziti e filladi (QFL) e dai depositi alluvionali terrazzati ( $b_{1-4}$ ).

Lo spessore di quarziti e filladi è stimabile in circa 50 m (Federici e Raggi, 1975), mentre lo spessore dell'intera Unità Tettonica di Massa (comprendendo anche i litotipi sottostanti le quarziti e filladi carniche, ossia anageniti, filladi violette, metabrecce poligeniche, metavulcaniti, filladi e

---

calcescisti, marmi di Punta Bianca, metaconglomerati, metarenarie e metapeliti, metaconglomerati verdastrì) è valutabile in circa 250 m (Foglio 248 della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000).

Al di sotto della Unità Tettonica di Massa si posizionano le Filladi e Quarziti di Buti (Ordoviciano Sup. ?) che affiorano solamente a Punta Bianca. La geologia di sottosuolo a profondità superiori a 300 m è totalmente sconosciuta.

Al di sopra della Unità Tettonica di Massa è sovrascorsa la Falda Toscana e fra le due sono interposte le breccie tettoniche note come Breccie di Maralunga e Breccie di Lerici (Foglio 248 della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000) o Unità di Lerici-Tellaro (Federici e Raggi, 1975). La Falda Toscana comprende, nel settore immediatamente a sud-est dell'area investigata, sia terreni calcareo-dolomitici (zona di Monte Branzi) sia facies clastiche (Macigno, zona di Pitelli-Canarbino), mentre la presenza di rocce evaporitiche (gessi e anidriti), peraltro non visibili in affioramento, è possibile nelle breccie tettoniche.

Una caratterizzazione geologica ed idrogeologica dei depositi alluvionali e marini è stata effettuata da Brozzo et al. (2004), in base alla revisione di una gran mole di dati stratigrafici relativi a perforazioni effettuate nella zona di studio. Quasi tutte le stratigrafie esaminate da Brozzo et al. (2004) interessano infatti i depositi quaternari recenti e solo in alcuni casi è stato raggiunto il substrato roccioso quarzítico.

In allegato sono riportate alcune stratigrafie che possono essere considerate rappresentative dei vari ambienti deposizionali presenti nell'area. Nella prima stratigrafia (siglata SP101), relativa ad un sondaggio effettuato nel settore Centrale dell'area ENEL, il substrato quarzítico è stato raggiunto alla profondità di soli 13 m. In questo sondaggio sono stati installati due piezometri tipo Casagrande che hanno fornito preziose informazioni idrogeologiche isolando una falda superficiale con sede nei depositi limoso-sabbiosi compresi tra 6.5 e 13.2 m di profondità ed una falda profonda nel substrato quarzítico. La seconda stratigrafia allegata (siglata S208) è relativa ad un sondaggio eseguito sempre nel settore centrale dell'area ma ad Ovest del precedente; in questo sondaggio il substrato roccioso quarzítico è profondo 20 m. L'ultima stratigrafia riguarda un sondaggio effettuato in località Stagnoni (settore Ovest dell'area di indagine) che ha raggiunto una profondità di 42 m senza interessare il substrato roccioso; altro elemento di rilievo è la presenza di livelli torbosi ricchi di materiali organici tra 2.8 e 8 m di profondità.

Dall'analisi dei dati stratigrafici disponibili la sequenza dei depositi quaternari recenti può essere così schematizzata: (1) una sequenza clastica superiore, con prevalenza di granulometrie fini (argille, limi, limi sabbiosi), localmente con presenza di torbe e materiale organico marino non decomposto; (2) una sequenza clastica inferiore, meno potente e costituita da materiali più grossolani (sabbie e ghiaie), che poggia direttamente sul substrato roccioso quarzítico. Avvicinandosi alla linea di costa aumenta lo spessore della sequenza superiore e compaiono, al suo interno, livelli torbosi e livelli di origine marina. Questi ultimi non sono riconoscibili nel settore più orientale della piana del Fossamastra. Nel settore della pianura compreso tra l'area ENEL e la località Stagnoni il substrato quarzítico è stato rinvenuto a profondità variabili tra i 14 m (ad Est) e superiori a 42 m (ad Ovest).

Come si vedrà più dettagliatamente nel seguito la differente granulometria delle due sequenze determina differenti permeabilità, più elevata in quella inferiore e più bassa in quella superiore. Ne consegue che le acque termali risalenti tendono ad infiltrarsi prevalentemente entro i livelli ghiaiosi della sequenza inferiore, ma possono invadere anche quella superiore (specie dove la sequenza inferiore è assente o ridotta); si vengono così a formare degli acquiferi "semi-stagnanti" che ospitano acque termali raffreddate per conduzione e/o miscela con acque di falda superficiali. Le

---

acque termali emergono naturalmente in superficie dai rilievi quarzitici di S. Bartolomeo e dai depositi alluvionali nella zona degli Stagnoni-Pagliari; queste due aree rappresentano le principali zone di risalita delle acque termali stesse, con flussi complessivi dell'ordine delle centinaia di litri/secondo.

#### 4. Attività di terreno, analisi di laboratorio, validazione dei dati da parte di ARPAL

Il piano di campionamento è stato elaborato in modo da coprire con un congruo numero di punti di prelievo tutta l'area di pertinenza della Centrale ENEL ma anche un'estesa zona al suo intorno con lo scopo di comprendere anche le aree di risalita delle acque termali (zona di Stagnoni - Pagliari). Le indagini hanno interessato prevalentemente la pianura che si estende in direzione EW tra la località Pianazze e la costa; in tale area, ampia circa 1.6 km<sup>2</sup>, sono stati raccolti 61 campioni di acque sotterranee per una maglia di campionamento con lato medio pari a circa 160 m.

Un requisito del piano di campionamento e misura era lo svolgimento rapido delle attività di campo, in modo da poter considerare i campioni "idrologicamente omogenei". Questo requisito è stato rispettato e, con una media di prelievo di circa 10-12 campioni al giorno, la campagna si è conclusa in 6 giorni lavorativi (dal 14/05/07 al 22/05/07), periodo durante il quale non sono stati registrati eventi meteorici.

Nel caso di piezometri e pozzi è stato necessario, per poter ottenere un campione rappresentativo della falda idrica nelle vicinanze del sondaggio e non dell'acqua stagnante all'interno dello stesso, emungere il sondaggio per un tempo sufficientemente lungo, mediante una pompa ad immersione (alimentata da batterie, con portate comprese fra 2 e 4 litri/minuto), il cui uso ha determinato periodi di spurgo medi di circa 10-15 minuti. In ogni caso, lo spurgo è stato protratto fino alla stabilizzazione dei parametri chimico-fisici di campo (vedi sotto); nei rari casi in cui è avvenuto uno svuotamento del sondaggio, a causa della bassa permeabilità delle formazioni da esso attraversate, lo spurgo è stato necessariamente più breve.



Foto 1-4. Operazioni di misura e campionamento. Pozzo artesiano di acque termali in località Pagliari (foto in alto a sinistra), piezometro nell'area dei bacini ceneri ENEL (foto in alto a destra), misure su acque ferruginose di un piezometro in prossimità del carbonile di Val Bosca (foto in basso a sinistra), misura dei solfuri (foto in basso a destra).

I piezometri ARPAL sono stati campionati utilizzando lo stesso approccio, ma impiegando una pompa ad immersione alimentata da un generatore di proprietà ARPAL. In questi punti di campionamento sono stati effettuati profili verticali dei parametri chimico-fisici di campo sempre mediante sonda multiparametrica di proprietà ARPAL. L'effettuazione di questi profili o il posizionamento della pompa a differenti livelli ha permesso di riconoscere, frequentemente, la presenza di un livello di acqua di bassa salinità al di sopra di acque a maggiore conducibilità.

A seguito della stabilizzazione dei parametri misurati, l'acqua è stata raccolta in un contenitore sufficientemente capiente e quindi frazionata nelle differenti aliquote, per evitare di indurre disomogeneità fra queste ultime. All'atto del campionamento sono stati misurati:

- livello piezometrico con freatimetro (al cm);
- temperatura di acqua con termometro digitale al decimo di grado;
- pH con pH-mV-metro digitale munito di elettrodo a vetro e compensazione automatica della temperatura;
- potenziale redox con pH-mV-metro digitale munito di elettrodo a Pt;
- conducibilità elettrica specifica a 20°C con conducimetro digitale;
- alcalinità mediante titolazione acidimetrica impiegando il metilarancio e/o un indicatore misto (rosso metile e verde bromo-cresolo) per stabilire il punto finale della titolazione stessa ed utilizzando appositi microdosimetri che permettono di apprezzare il microlitro di acido aggiunto;
- zolfo totale, solamente per acque con Eh negativo, in colorimetria, mediante il metodo del blu di metilene.

Direttamente sul sito di prelievo, sono state effettuate anche le necessarie operazioni di filtrazione e filtrazione-acidificazione per stabilizzare i campioni. Il profilo completo delle analisi eseguite sia sul terreno sia in laboratorio è riportato nella tabella seguente.

<b>Analisi sul campo</b> Temperatura pH Potenziale Redox Conducibilità a 20°C Alcalinità totale Solfuro totale
<b>Analisi in laboratorio</b> Calcio (L.r. = 0.1 mg/l) Magnesio (L.r. = 0.1 mg/l) Sodio (L.r. = 0.1 mg/l) Potassio (L.r. = 0.05 mg/l) Alcalinità (L.r. = 0.01 meq/l) Solfato (L.r. = 0.1 mg/l) Cloruro (L.r. = 0.1 mg/l) Fluoruro (L.r. = 0.05 mg/l) Bromuro (L.r. = 0.05 mg/l) Nitrato (L.r. = 0.05 mg/l) Nitrito (L.r. = 0.05 mg/l) Ammoniaca (L.r. = 0.05 mg/l) Manganese (L.r. = 5 µg/l) Ferro (L.r. = 5 µg/l) Stronzio (L.r. = 5 µg/l) Litio (L.r. = 5 µg/l) <i>L.r. = limite di rilevabilità</i>

---

Tutte le analisi sono state effettuate presso il Laboratorio Centrale di ACAM Acque S.p.A.. Sono stati impiegati un cromatografo ionico DIONEX mod. ICS-2000 (determinazione di anioni e cationi maggiori) ed uno spettrofotometro ICP-OES Perkin-Elmer mod. OPTIMA 2000 DV (analisi dei metalli in traccia e della silice).

L'alcalinità totale è stata determinata, mediante titolazione acidimetrica, sia sul terreno che in laboratorio, trattandosi di un parametro potenzialmente perturbato da precipitazione di fasi solide e/o perdita di gas contenenti CO<sub>2</sub>. Peraltro, fenomeni di questo tipo non sembrano avere luogo nell'area di studio, come suggerito dalla corrispondenza fra dati di laboratorio e dati di terreno.

Effettuata l'analisi chimica dei campioni, prima di procedere alla classificazione geochimica delle acque ed alle successive fasi interpretative, è stato necessario eseguire un controllo (anche se parziale) della qualità dei dati analitici. A tal fine è stato verificato il bilancio dei costituenti ionici principali: infatti, dovendo essere soddisfatta la condizione di elettroneutralità della soluzione acquosa, la somma delle concentrazioni dei costituenti cationici deve essere uguale, entro limiti accettabili ( $\pm 10\%$ ), alla somma delle concentrazioni dei costituenti anionici, entrambe espresse in eq/L o meq/L. Questa condizione è risultata essere soddisfatta per tutte le acque campionate.

In particolare nella tabella seguente viene riportata la distribuzione di frequenza dei bilanci calcolati dalla quale si nota che il 74% delle analisi presentava uno sbilancio inferiore al 4% mentre il 93% presentava uno sbilancio inferiore al 6%.

Questi dati evidenziano l'ottima qualità dei dati analitici relativi a cationi ed anioni principali.

Sbilancio cariche %	Frequenza	% Cumulativa
0÷2	18	29.5%
0÷4	27	73.8%
0÷6	12	93.4%
0÷8	4	100.0%
0÷10	0	100.0%

Dei 61 campioni raccolti 12 sono stati prelevati assieme ai tecnici ARPAL con lo scopo di validare i dati analitici della campagna. Il profilo analitico soggetto alla validazione statistica ha compreso la determinazione dei seguenti parametri: Calcio, Magnesio, Sodio, Potassio, Solfati, Cloruri, Bicarbonati, Nitrati e Manganese per un totale di 108 determinazioni confrontabili.

Per il calcolo della "percentuale di discordanza" tra i due laboratori è stata usata la seguente definizione (che offre il vantaggio di essere simmetrica, a meno del segno, nell'inversione dei due laboratori):

$$\Delta C = (C_{ACAM} - C_{ARPAL}) / [(C_{ACAM} + C_{ARPAL})/2]$$

Nella tabella riportata a pagina seguente sono indicate le percentuali di conformità statistica per singolo parametro e per il totale delle analisi effettuate, mentre in allegato sono riportati tutti i risultati analitici determinati dai due laboratori con i relativi valori di scostamento statistico calcolati.

---

Si considera valore soglia di conformità lo scostamento del 50% dei risultati omologhi tra i due laboratori.

<b>Parametro</b>	<b>N° campioni conformi</b>	<b>N° campioni NON conformi</b>	<b>N° campioni Totali</b>	<b>% di conformità del parametro</b>
Cloruri	12	0	12	100%
Nitrati	8	4	12	67%
Solfati	12	0	12	100%
Sodio	12	0	12	100%
Potassio	11	1	12	91%
Magnesio	12	0	12	100%
Calcio	12	0	12	100%
Manganese	12	0	12	100%
Carbonati	12	0	12	100%
<b>Sommatoria</b>	<b>103</b>	<b>5</b>	<b>108</b>	
<b>Percentuale di conformità complessiva dei parametri</b>				<b>95,3% (media delle %)</b>
<b>Percentuale di conformità complessiva dei campioni</b>				<b>95,3% (=100*101/125)</b>

L'indice di conformità totale risulta quindi pari al 95,3%, confermando quindi un allineamento quasi perfetto tra il Laboratorio del Dipartimento Provinciale ARPAL e il Laboratorio di ACAM Acque S.p.A..

## 5. Andamento della superficie piezometrica

Contestualmente alle operazioni di campionamento è stata effettuata una campagna di misura dei livelli piezometrici su tutti i punti accessibili con la sonda freaticometrica. In alcune zone della pianura non è stato possibile misurare le altezze piezometriche; per questi settori, comunque relativamente limitati, sono stati utilizzati dati piezometrici rilevati durante altre indagini (Brozzo, dati inediti, 1997-1998-1999-2002-2003-2005-2006).

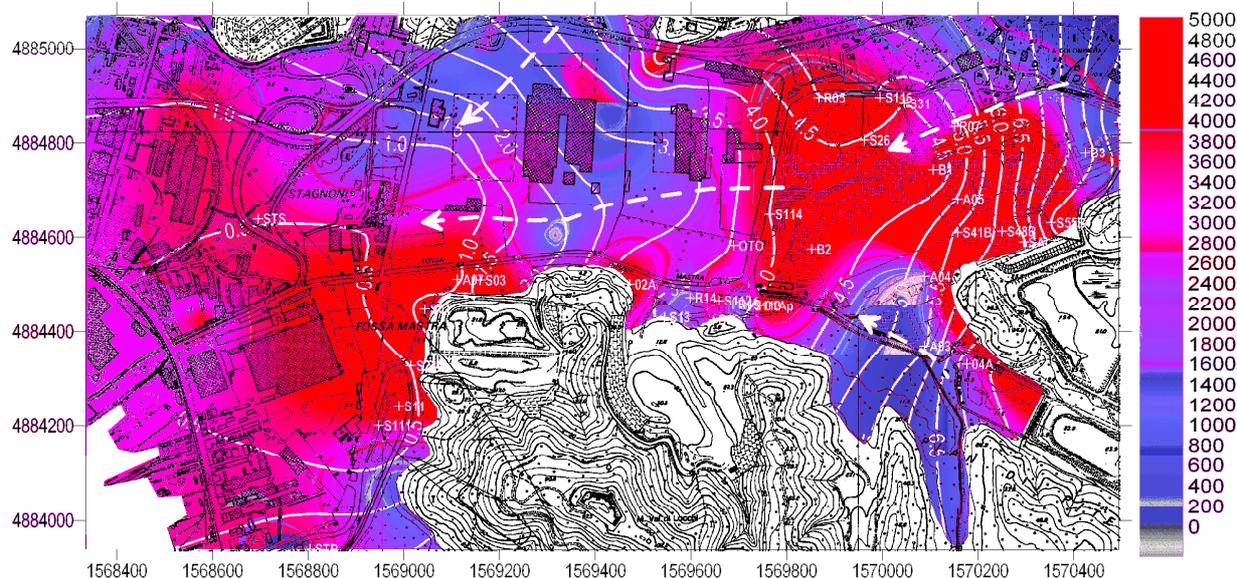


Fig. 2. Mappa delle isofreatiche (isolinee bianche) e della conducibilità a 20°C delle acque sotterranee (scala di colore). Il massimo di conducibilità è stato fissato a 5000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . N.B.: in tutte le mappe le croci con accanto i codici indicano i punti di misura e di campionamento di questa campagna. Le croci senza codice indicano punti di controllo relativi ad altre indagini.

Nella fig. 2 è rappresentata la mappa delle isofreatiche (isolinee bianche) assieme alla distribuzione della conducibilità a 20°C delle acque sotterranee (scala di colore). Le quote piezometriche assolute variano da massimi attorno a 8.5 m slm nel settore E dell'area di indagine (località Pianazze) a 0.5 m slm nel settore W dove la superficie piezometrica si raccorda con la superficie marina. Il flusso sotterraneo è di conseguenza diretto da E a W. Il pannello delle isolinee è caratterizzato dalla presenza di un asse principale di drenaggio diretto EW che attraversa la pianura nella zona mediana e da due assi meno marcati provenienti rispettivamente da Nord (alimentazione dal bacino del Torrente Melara) e da SW (alimentazione dai modesti impluvi dei rilievi quarziticici posti a Sud dell'area ENEL).

Osservando la mappa si notano variazioni del gradiente piezometrico, fra cui:

- zone caratterizzate da gradienti relativamente elevati (compresi tra 0.5/100 e 0.7/100) associate ai tre assi di drenaggio indicati sui lati Sud, Est, Sud-Ovest. Si tratta di settori della falda alimentati da acque a bassa conducibilità provenienti dai bacini che circondano la pianura del Fossamastra;
- una zona di basso gradiente piezometrico (circa 0.1/100) in corrispondenza dell'area della Centrale dove si verifica l'ingresso nella falda freatica delle acque termali (anomalia segnalata dall'elevata conducibilità di queste acque rispetto a quelle di alimentazione laterale provenienti dai bacini vicini);
- un'ampia zona di gradiente quasi nullo (minore di 0.1/100) nell'area degli Stagnoni, nella quale la superficie piezometrica si raccorda gradualmente con il livello della superficie marina; anche questa zona è caratterizzata dalla risalita e dalla infiltrazione nell'acquifero freatico delle acque termali;

Durante le operazioni di spurgo di ogni piezometro è stata misurata la portata di emungimento e sono stati registrati, ad intervalli di tempo prestabiliti (solitamente dopo 5, 10, 15 minuti), gli abbassamenti del livello piezometrico. Per tutti i piezometri è stata calcolata la velocità di abbassamento del livello dopo un tempo di pompaggio di 10 minuti (parametro che, a parità di portata di emungimento, è inversamente correlato con la trasmissività dell'acquifero); nella figura 3 è mostrata la distribuzione geografica di questo parametro per il settore di pianura dove era disponibile un numero sufficiente di punti di misura.

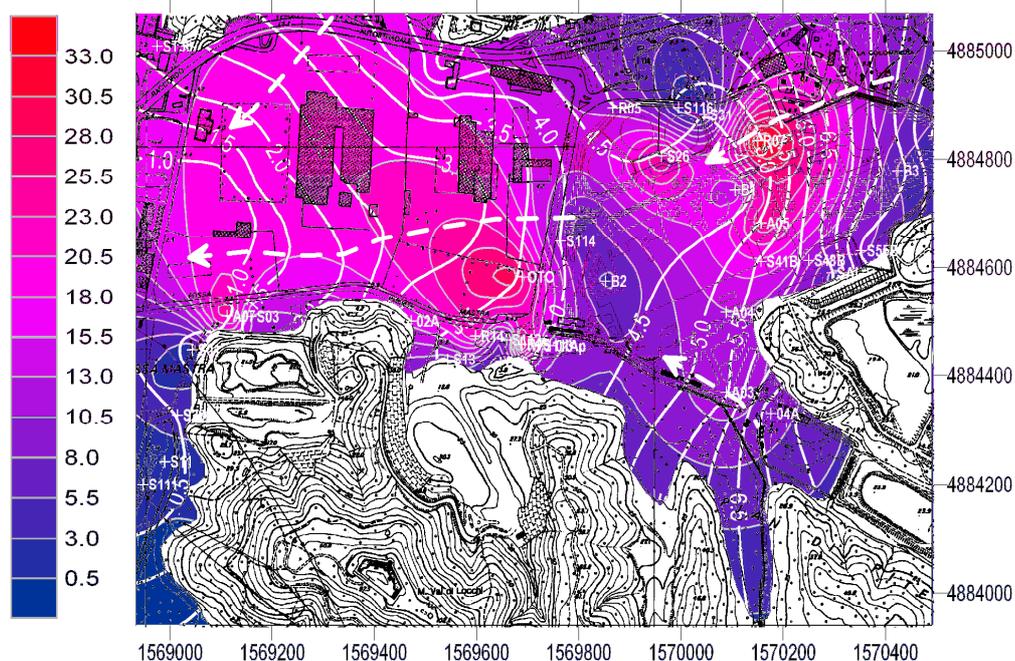


Fig. 3. Mappa delle velocità di abbassamento del livello piezometrico (cm/min; scala cromatica) e delle isofreatiche (isolinee bianche). Questa mappa, per la mancanza di dati nel settore Ovest dell'area di indagine, interessa un settore limitato rispetto alle altre mappe.

Dall'esame generale della mappa si notano settori caratterizzati da basse velocità di abbassamento nell'estremo settore Est dell'area di indagine (località Pianazze) ed in prossimità dei punti di risalita di acque termali (es. lungo il margine Occidentale del M. Val di Locchi in località Pagliari e nel settore Settentrionale dell'area della Centrale). Elevate velocità di abbassamento si riscontrano invece in ampi settori della parte mediana della pianura (es. buona parte dell'area della Centrale e delle aree industriali ad Ovest di essa).

La zonazione osservata nella mappa di figura 3 è presumibilmente influenzata sia dalla risalita localizzata di acque termali che da variazioni di sezione, portata e permeabilità dell'acquifero. La sovrapposizione a questa mappa delle linee isopiezometriche consente di interpretare le variazioni di gradiente della falda in base alla seguente equivalenza (derivata dalla legge di Darcy) valida per due sezioni dell'acquifero (1 e 2):  $T_1 i_1 L_1 = T_2 i_2 L_2$  (nella quale T è la trasmissività, i il gradiente piezometrico e L la larghezza dell'acquifero ed i pedici 1 e 2 identificano le due successive sezioni dell'acquifero). Nella mappa di figura 3 si possono così distinguere:

1. Settori con elevato gradiente piezometrico ed elevate velocità di abbassamento:
  - Zona Est area Centrale (centrata sui piezometri R07, A05 e S26)
  - Area a Sud del Carbonile Est (centrata sul piezometro OTO)

---

In questi settori è probabile che l'elevato gradiente piezometrico sia imputabile ad una diminuzione di permeabilità dell'acquifero.

2. Settori con basso gradiente piezometrico e basse velocità di abbassamento:
  - Zona Ovest area Centrale (allungata sulla congiungente i piezometri A03, B2 e S114)
  - Estremo settore Est dell'area della Centrale (centrata sui piezometri B3 e B4)In questi settori è probabile che il basso gradiente idraulico sia in relazione alla presenza di assi di drenaggio o comunque di zone a maggior permeabilità dell'acquifero.
3. Settori localizzati con basse velocità di abbassamento:
  - Limite Nord area Centrale (centrata sui piezometri S116, S31)
  - Piede del versante Ovest del Monte Val di Locchi (piezometri S01, S230, S11, S111)Questi settori, talora associati al alti piezometrici (v. area Nord Centrale S116, S31), sono associabili a zone dove il livello piezometrico è controllato dalla risalita di acque termali.
4. Un basso relativo di velocità in prossimità del piezometro SAL situato immediatamente a valle dell'argine dei bacini ceneri. In prossimità di questo piezometro, caratterizzato dalla risalita del livello piezometrico a quote superiori a 0.69 m rispetto al piano campagna, la velocità di abbassamento registrata è di 4.5 cm/min; questa anomalia è probabilmente in relazione a zone di discontinuità alla base dell'argine che possono favorire la comunicazione idraulica tra bacini ceneri ed acquifero alluvionale. Come si vedrà nel seguito queste zone a maggior permeabilità possono essere responsabili dell'ingresso in falda della acque marine utilizzate nei bacini per lo spegnimento delle ceneri.

Per ottenere una stima quantitativa dei parametri idrogeologici dell'acquifero sono stati elaborati i dati abbassamento/tempo registrati sul campo. Supponendo di raggiungere la stabilizzazione del livello piezometrico dopo un tempo massimo standard di 2 ore, l'abbassamento totale (H) di ogni piezometro è stato ricavato estrapolando la curva livelli / tempi con una equazione del tipo:  $H = -a \cdot \ln(t) + b$ . Le curve livelli/tempi così elaborate sono tutte caratterizzate da quadrati del coefficiente di correlazione ( $R^2$ ) superiori a 0.95.

Dal dato di livello stabilizzato così ottenuto, attraverso il calcolo della portata specifica, è stata ricavata una stima della trasmissività (T) dell'acquifero secondo la relazione semplificata:  $T \approx 1.22 \cdot Q_s$  (Celico, 1986) nella quale  $Q_s$  rappresenta la portata specifica del pozzo. Naturalmente i risultati ottenuti sono da intendersi come stime dei valori massimi di trasmissività perché si suppone che al termine del tempo fissato si raggiunga la stabilizzazione del livello.

I calcoli effettuati per tutti i piezometri hanno fornito valori di trasmissività compresi tra  $7 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s e  $2 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s con valore mediano attorno a  $4 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s. Tenendo conto dei dati stratigrafici disponibili sullo spessore dell'acquifero superficiale (vedi sondaggio SP101 dal quale si ricava uno spessore dello strato permeabile di 6.7 m), i valori più bassi di trasmissività sono in buon accordo con le misure di permeabilità ottenute con prove Lefranc su alcuni piezometri della pianura (valori attorno a  $6 \cdot 10^{-6}$  m/s - Brozzo 1997, dati inediti,  $2 \cdot 10^{-6}$  m/s - ARPAL, 2005) e confermano che l'acquifero superficiale è costituito in prevalenza da sedimenti poco permeabili (con valori di permeabilità tipici di sabbie fini e limi sabbiosi - vedi sondaggio SP101).

I valori di T assieme al gradiente idraulico ed alla larghezza dell'acquifero misurati sulla mappa piezometrica sono stati utilizzati per stimare la portata della falda superficiale in ingresso verso l'area ENEL (proveniente cioè dal margine orientale dell'area di indagine identificabile con la località Pianazze). E' stata utilizzata la seguente relazione derivata dalla legge di Darcy:

$$Q = T L i = K (H L) i$$

---

In cui

K = permeabilità (m/s)

T = trasmissività (m<sup>2</sup>/s)

L = larghezza dell'acquifero (m)

H = spessore dell'acquifero (m)

i = gradiente idraulico

Considerando il valore mediano del dato di trasmissività si può stimare una portata della falda contenuta nei depositi alluvionali dell'ordine delle decine di litri al minuto.

Nei settori della pianura dove la falda è caratterizzata da bassi valori del gradiente idraulico e da bassi valori di permeabilità, in base ai dati idrogeologici calcolati, la velocità delle acque sotterranee è valutabile in pochi metri all'anno. Queste condizioni idrodinamiche di scarso ricambio, rilevabili ad esempio nella settore mediano dell'area della Centrale, se associate alla presenza di materia organica, originano ambienti riducenti che, come verrà esposto nel seguito, possono favorire la mobilizzazione di ferro e manganese.

## 6. Classificazione chimica delle acque

Nelle Figure 4, 5 e 6 sono riportati alcuni diagrammi comunemente utilizzati per la classificazione geochimica delle acque naturali, ossia il diagramma quadrato di Langelier-Ludwig con  $\text{HCO}_3^-$  come anione isolato (Figura 4), il diagramma triangolare  $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl}$  (Figura 5) ed il diagramma triangolare (Na+K)-Ca-Mg (Figura 6).

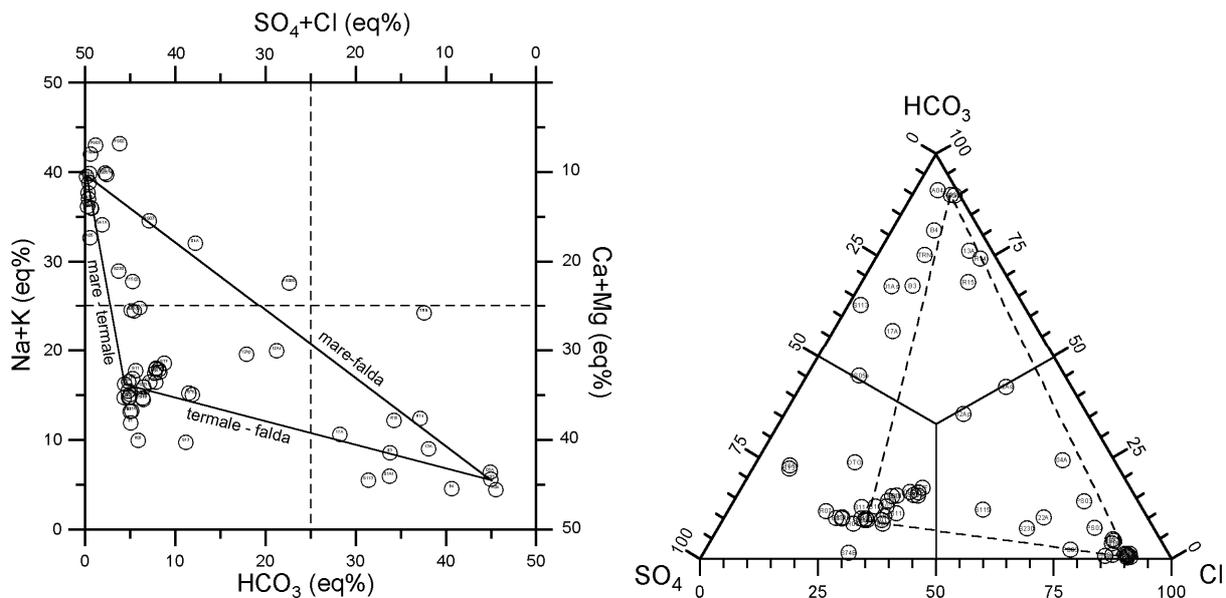


Fig. 4-5. Diagrammi classificativi quadrangolare e triangolare anionico.

Nei diagrammi classificativi sono riconoscibili tre gruppi di acque, con caratteristiche composizionali differenti:

- un gruppo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ , che comprende le acque di falda di bassa salinità, fra cui A03, A04, 05A, B4;
- un gruppo  $\text{SO}_4\text{-Ca}$ , di salinità intermedia, che include le acque termali di Stagnoni-San Bartolomeo (STS, STP, STB, STF) e altri punti d'acqua fra cui i piezometri ubicati nel settore nord-occidentale dell'area della Centrale ENEL (S114, S116, S26, B1, B2, R05, R07, ...) e a valle dei carbonili (01Ap, S112, S01, A07, S16, ...); si ricorda che le acque ipotermali  $\text{SO}_4\text{-Ca}$  di Stagnoni-San Bartolomeo acquisiscono il solfato disciolto per interazione con le breccie tettoniche che dovrebbero rappresentare un corpo continuo o abbastanza continuo al disotto della Falda Toscana, nella zona di Monte Branzi (Brozzo, 1998; Brozzo et al., 2004);
- un gruppo  $\text{Cl-Na}$ , che comprende le acque in cui è presente una componente marina significativa; si tratta di buona parte dei piezometri localizzati all'interno dei bacini di spegnimento delle ceneri (PS01, PS02, PS06, S74, ...), di alcuni piezometri situati immediatamente a valle dell'argine settentrionale dei bacini (SAL, A05, S41A, S41B, S48A, S48B, S55A, S55B).

Sono poi riconoscibili situazioni intermedie, riconducibili a fenomeni di miscela fra i differenti gruppi sopra citati, come verrà specificato meglio in seguito mediante l'utilizzo di diagrammi più consoni per la individuazione di questi processi. Per il momento si sottolinea che i fenomeni di miscela fra acque termali ed acque di falda avvengono a seguito della risalita delle acque termali di Stagnoni e della loro infiltrazione nella falda superficiale, ospitata nelle alluvioni, dove circolano normalmente le acque  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ .

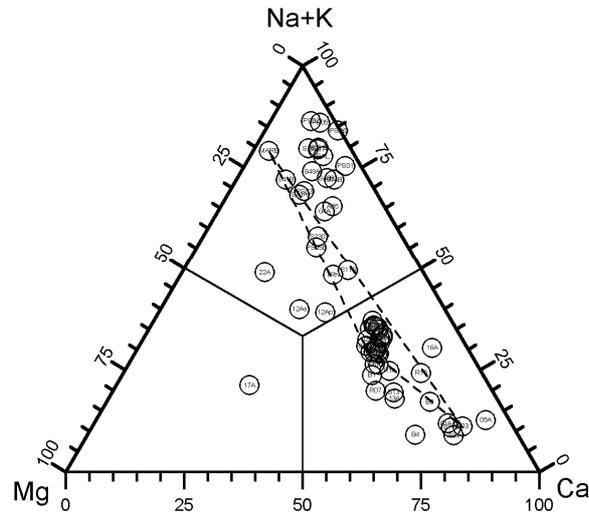


Fig. 6. Diagramma triangolare dei principali costituenti cationici

Nella mappa di figura 7 è rappresentata schematicamente la distribuzione dei tre tipi idrochimici di acque individuati; la mappa è stata effettuata utilizzando il rapporto  $\text{HCO}_3(\text{eq})/\Sigma\text{anioni}(\text{eq})$ .

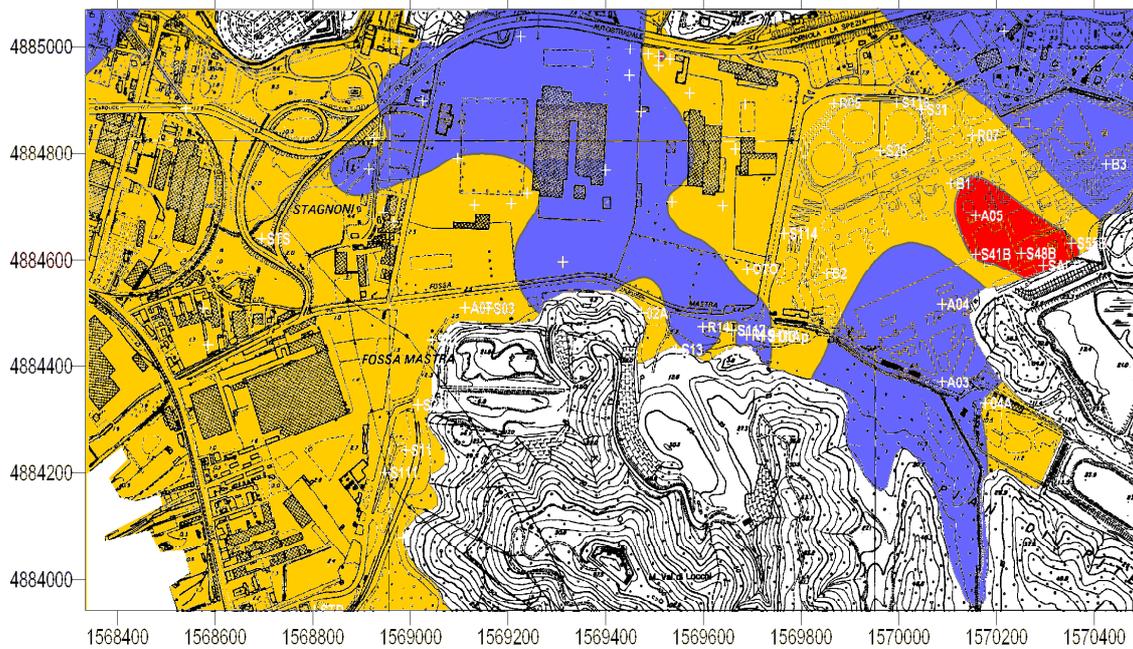
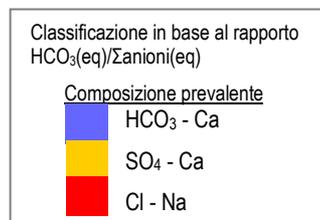


Fig. 7. Distribuzione schematica dei tipi idrochimici di acque individuati



## 7. Evidenze relative alla riduzione batterica del solfato nelle acque termali

Il processo di riduzione batterica del solfato è schematizzabile mediante la reazione:



assumendo che la materia organica implicata abbia una composizione media approssimata dalla formula  $\text{CH}_2\text{O}$ . Considerando che l' $\text{H}_2\text{S}$  ha comportamento fortemente non conservativo potendo allontanarsi dal sistema per degassamento e/o precipitazione di fasi solide (pirite e altri solfuri) e che lo ione  $\text{HCO}_3^-$  è generalmente presente in concentrazioni relativamente elevate a prescindere dagli effetti della riduzione batterica del solfato, le evidenze relative al verificarsi di questo processo nelle acque termali  $\text{SO}_4\text{-Ca}$  sono fornite dal diagramma di correlazione fra il rapporto  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  e la temperatura.

Questo diagramma (Figura 8), nel quale le acque termali sono indicate con circoli grigi, mostra una certa correlazione negativa fra le due variabili, in accordo con quanto evidenziato da Brozzo et al. (2004) in base ad un differente dataset (indicato con croci nello stesso grafico). Ipotizzando che il processo di riduzione del solfato disciolto sia mediato da batteri, esso dovrebbe essere favorito dalla temperatura, a parità di altre condizioni, prima fra tutte la disponibilità di materia organica. In effetti, nel diagramma di Figura 8 si osserva che il grado di avanzamento della riduzione del solfato, che è inversamente proporzionale al rapporto  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ , è in generale maggiore per le acque più calde (che sono anche quelle caratterizzate da flussi maggiori) e in genere minore per quelle più fredde (che sono anche quelle più stagnanti). Nello stesso diagramma sono anche mostrati, in forma schematica, i processi che possono influenzare le variabili considerate, ossia la riduzione batterica del solfato a temperatura costante, il raffreddamento dell'acqua termale ed uno (degli infiniti) trend che combina in differente misura questi due processi limite. Ciò porta a supporre che l'acqua termale iniziale (prima del verificarsi di questi processi) abbia rapporto  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  prossimo a 4.5 e temperatura di poco inferiore ai  $24^\circ\text{C}$ .

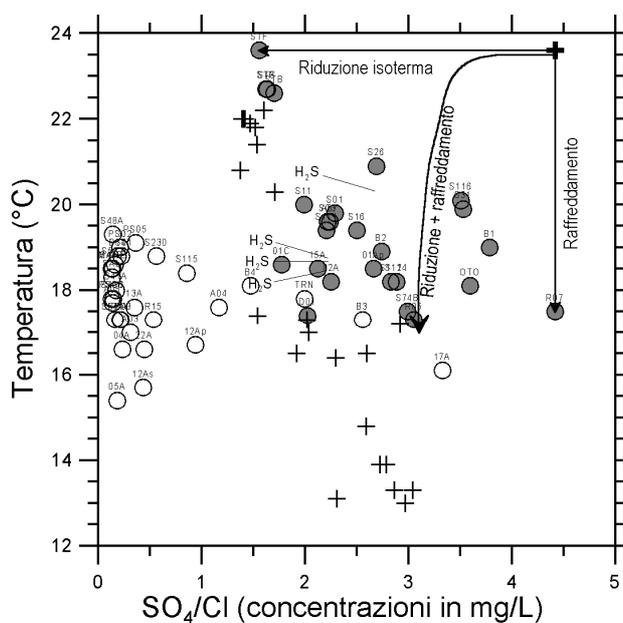


Fig. 8. Diagramma di correlazione  $T - \text{SO}_4/\text{Cl}$

La distribuzione geografica del rapporto  $SO_4/Cl$  per le acque termali (ossia per le acque con concentrazioni di  $SO_4 > 550$  mg/L e concentrazioni di  $Cl > 200$  mg/L) è mostrata nella mappa del rapporto  $SO_4/Cl$  (Figura 9) dove sono rappresentate anche le isoterme di interesse.

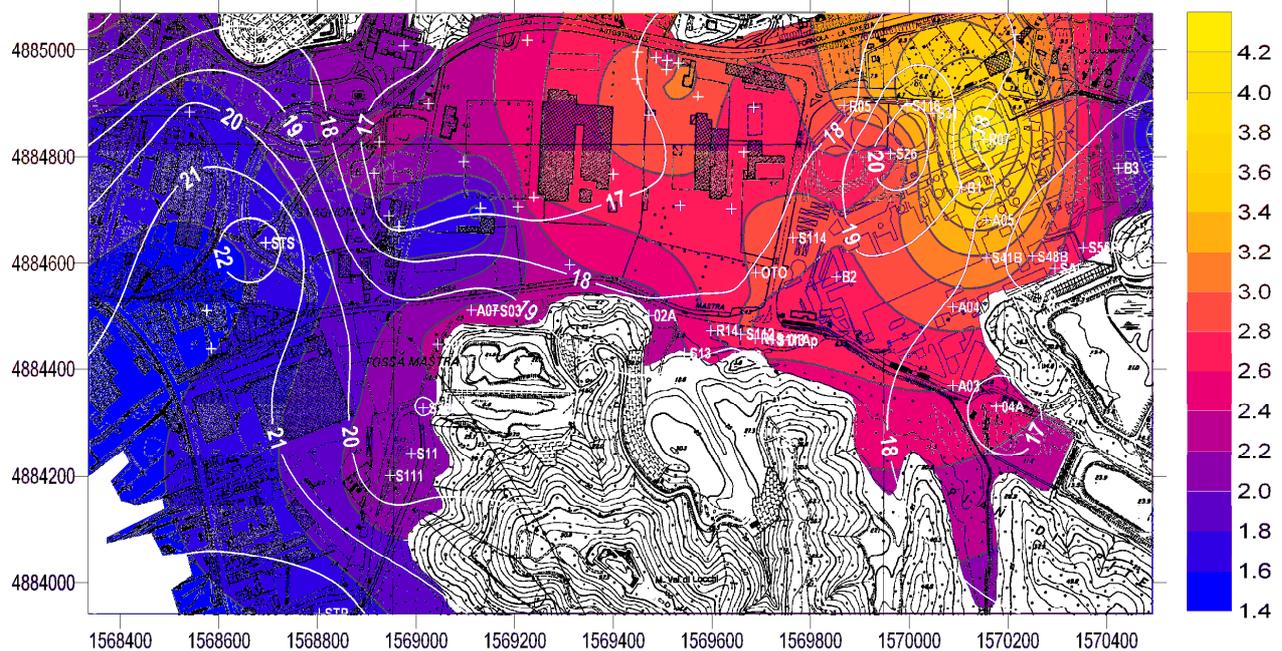


Fig. 9. Mappa di distribuzione del rapporto  $SO_4/Cl$  (scala cromatica) e della temperatura (isolinee bianche).

Osservando la mappa si nota che i valori del rapporto  $SO_4/Cl$  sono generalmente compresi fra 1.5 e 2.0 nel settore occidentale, comprendente anche gli Stagnoni, mentre valori ben maggiori, generalmente fra 2.5 e 4.0 sono presenti nel settore orientale. Anche la temperatura mostra una netta zonazione, con valori più elevati ad Ovest e valori relativamente più bassi verso Est. Queste indicazioni suggeriscono la presenza di almeno due distinte zone di risalita di acque termali: (i) una presso gli Stagnoni-Pagliari, dove emerge un'acqua termale fortemente influenzata dalla riduzione batterica del solfato; (ii) l'altra nel settore settentrionale dell'area della Centrale ENEL, dove risale una componente termale non influenzata (o debolmente influenzata) dalla riduzione batterica del solfato. Non si esclude la presenza di risalite di acque termali anche lungo il bordo settentrionale della dorsale quarzifica del monte Val di Locchi come suggerito dal rapporto  $Li/Na$  (vedi sotto).

Infine, un'altra domanda lecita è: dove avviene il fenomeno di riduzione batterica del solfato? nelle alluvioni, dopo che l'acqua termale si è infiltrata in esse, oppure in profondità, ossia nell'acquifero termale? Il fatto che il fenomeno sia ben evidente anche nelle acque di San Bartolomeo, dove l'acqua emerge direttamente da rocce quarzitiche, indica che il fenomeno ha luogo anche in profondità, per lo meno per quanto riguarda il settore Stagnoni-Pagliari.

## 8. Geotermometria

Le temperature di equilibrio rispetto ai minerali della silice possono essere valutate in base al diagramma di correlazione silice-temperatura (Figura 10) nel quale sono riportate le curve di solubilità di quarzo e calcedonio secondo Helgeson et al. (1978).

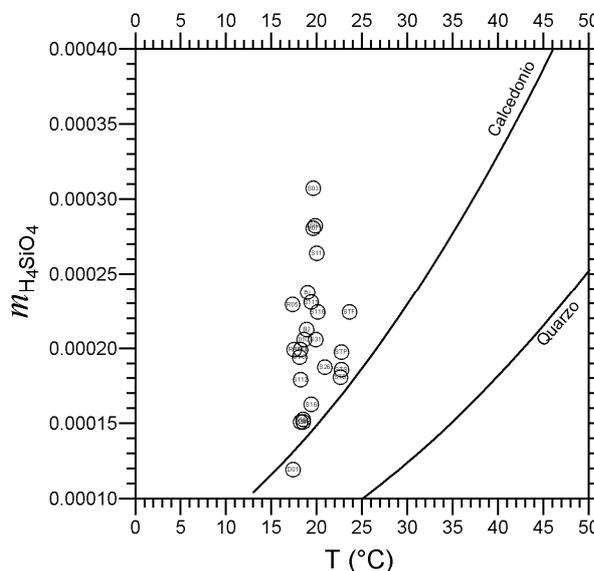


Fig. 10. Diagramma  $T - m_{H_4SiO_4}$

Con l'eccezione dei campioni D01 (probabilmente affetto da contaminazione), S01, S03, S11 e A07 (tutti e quattro localizzati nei pressi del carbonile Ovest), tutte le acque termali hanno molalità di  $SiO_2$  comprese fra circa 0.00015 e 0.00025, che indicano temperature di equilibrio comprese fra 20 e 30 $^{\circ}C$  in base alla solubilità del calcedonio e temperature di equilibrio decisamente superiori in base al quarzo. Alle basse temperature ( $< 180^{\circ}C$ ), la attività della silice acquosa è generalmente controllata dal calcedonio (Fournier, 1991 e riferimenti citati). Pertanto, le temperature stimate in base alla solubilità del calcedonio sono da considerare più probabili.

Come vedremo, nel successivo diagramma  $SO_4-Cl$  le acque termali si distribuiscono in due gruppi, caratterizzati da contenuti di  $SO_4$  medi prossimi a 1000 e 2000 mg/L. Pertanto è stato scelto un campione per ciascun gruppo per effettuare calcoli di speciazione-saturazione mediante il codice EQ3NR (Wolery, 1992). Tali calcoli sono stati effettuati alla temperatura di 25 $^{\circ}C$ , come indicato dal geotermometro del calcedonio, ottenendo valori della affinità termodinamica rispetto ad anidrite e gesso di -0.321 e -0.076 kcal per il campione R05 ( $SO_4 = 2028$  mg/L) e di -0.750 e -0.510 kcal per il campione STS della sorgente termale degli Stagnoni ( $SO_4 = 1107$  mg/L). In altri termini, le acque più ricche di  $SO_4$  disciolto sono prossime alla saturazione con le fasi minerali a solfato alle condizioni del serbatoio, mentre quelle più povere sono debolmente sottosature. Ciò può essere dovuto al verificarsi di riduzione batterica del solfato e/o di fenomeni di diluizione, entrambi in serbatoio, nel caso degli Stagnoni; tali fenomeni non avrebbero luogo o avverrebbero in forma più blanda nel caso delle acque termali più ricche di solfato.

## 9. Diagrammi di correlazione fra differenti costituenti disciolti e cloruro.

**Diagramma SO<sub>4</sub>-Cl.** I dati analitici di SO<sub>4</sub> e Cl sono riportati nei diagrammi di correlazione di Figura 11, in cui sono state tracciate alcune linee di riferimento, che visualizzano le frazioni di componenti termale, marina e di falda. La prima è rappresentata dal campione 01Ap, la seconda dalla composizione media dell'acqua di mare (Drever, 1988) e la terza dal campione di bassa salinità A03. Le linee sono state ottenute risolvendo il seguente sistema di equazioni:

$$(\text{SO}_4)_M m + (\text{SO}_4)_T t + (\text{SO}_4)_F (1 - m - t) = (\text{SO}_4)_{\text{mix}} \quad (2)$$

$$(\text{Cl})_M m + (\text{Cl})_T t + (\text{Cl})_F (1 - m - t) = (\text{Cl})_{\text{mix}} \quad (3)$$

dove i pedici M, T e F si riferiscono alle componenti marina, termale e di falda, rispettivamente, e le lettere minuscole m e t identificano le frazioni di acqua di mare e di acqua termale implicate nella generica miscela (pedice mix).

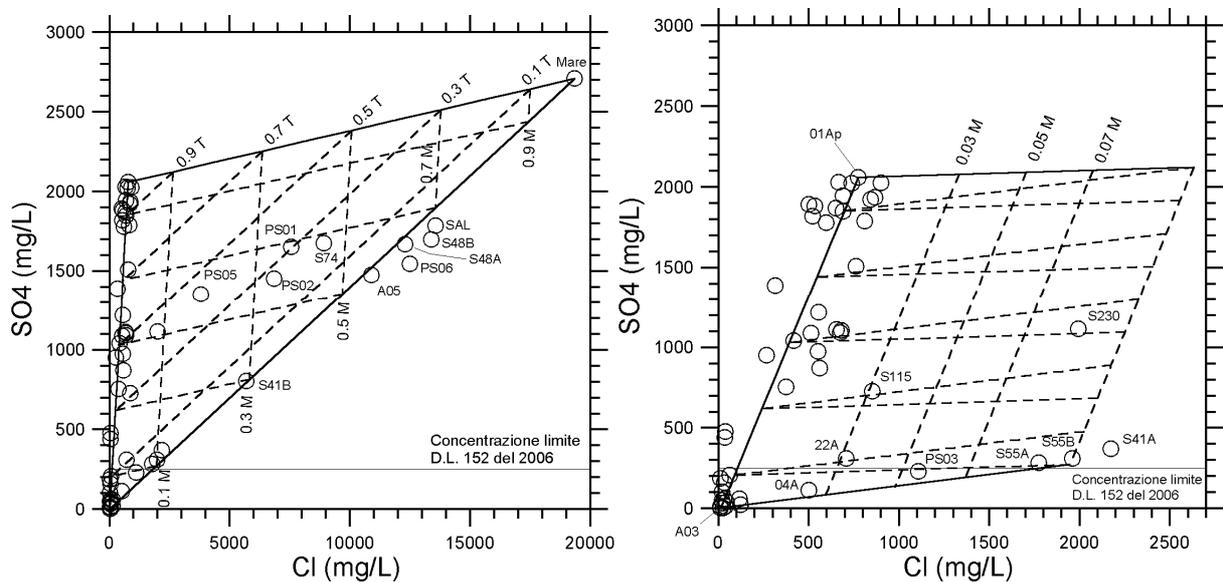


Figura 11. Diagrammi di correlazione SO<sub>4</sub>-Cl per l'intero intervallo di concentrazioni di Cl (a sinistra) e per le basse concentrazioni (a destra).

In questi diagrammi di correlazione si osserva che:

- (i) i campioni SAL, S48A, S48B, A05, S41A, S41B, PS06, S55A, S55B, PS03 e 04A si distribuiscono lungo la congiungente fra il punto rappresentativo dell'acqua di mare e quello delle acque di falda; queste acque sono quindi interpretabili come miscele fra queste due componenti, del tutto prive di quella termale; in effetti, la maggior parte di questi punti di prelievo sono situati ai piedi dell'argine di valle dei bacini cenere; fanno eccezione i punti PS03 e PS06, situati all'interno dei bacini stessi;
- (ii) nei campioni S74, PS01, PS02, PS05 e S230 sono invece presenti non solo le componenti marina e di falda, ma anche quella termale.

Tutti i piezometri sopracitati (tranne lo 04A) presentano concentrazioni di SO<sub>4</sub> superiori al limite di legge (250 mg/L), attribuibili a contaminazione da acqua di mare.

Nel diagramma di correlazione SO<sub>4</sub>-Cl per le basse concentrazioni di Cl, lungo la congiungente del punto rappresentativo dei componenti termale e di falda sono ben riconoscibili tre gruppi di campioni distribuiti, con una certa dispersione lungo la linea di miscela. Si tratta dei due gruppi di acque termali a diverso contenuto di solfato e delle miscele in varie proporzioni con acque di falda; la dispersione dei punti è attribuibile al verificarsi di riduzione batterica del SO<sub>4</sub> disciolto (vedi

sopra). Il campione 22A, situato in località Ruffino, occupa una posizione abbastanza particolare nel diagramma di Figura 8, ma si tratta probabilmente di un'acqua contaminata da liquidi rilasciati dalla discarica di Pitelli, come confermato anche dall'elevata concentrazione di  $\text{NO}_3$  (51.7 mg/L).

Rimane da chiarire il significato del campione S115, che presenta concentrazioni di  $\text{SO}_4$  paragonabili o inferiori, e concentrazioni di Cl paragonabili o superiori, rispetto a quelle dei campioni circostanti, tutti costituiti da acque termali pure o diluite per miscela con acque di falda.

**Diagramma Ca-Cl.** Nel grafico di figura 12 tutti i campioni con concentrazioni di Cl superiori a 2000 mg/L circa sono situati al di sopra della linea di miscela fra acqua di mare e acque di falda di bassa salinità, a causa di acquisizione di Ca per interazione con le ceneri. Inoltre è ben visibile una linea di diluizione del campione S74 causata dall'ingresso di acque di falda nei bacini.

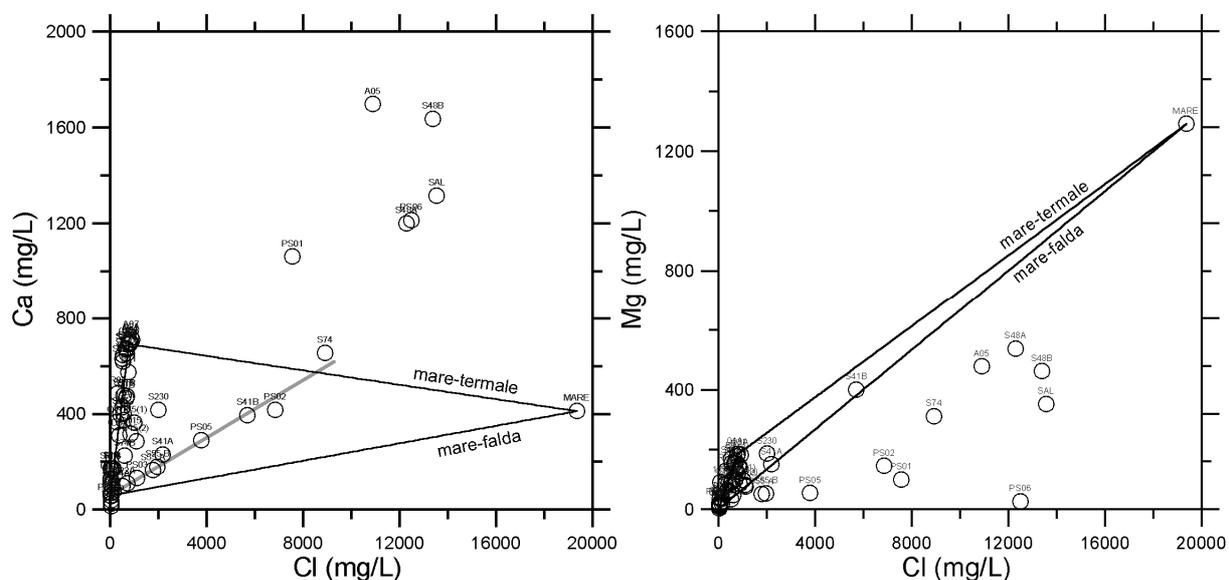


Figura 12 (a sinistra) diagramma di correlazione Ca-Cl,  
Figura 13 (a destra) diagramma di correlazione Mg-Cl

**Diagramma Mg-Cl.** In questo diagramma (figura 13) tutti i campioni con concentrazioni di Cl superiori a 2000 mg/L circa, tranne S41B, S41A ed S230, si collocano al di sotto della linea di miscela fra acqua di mare e acque di falda, a causa di perdita di Mg nel corso dello spegnimento delle ceneri. In effetti, il Mg (contrariamente al Ca) tende ad entrare nelle fasi solide di neoformazione (smectiti, cloriti, ecc.) nel corso della interazione acqua-roccia ad alta temperatura (Ellis, 1971; Fournier, 1991; Giggenbach, 1988) oppure a precipitare come idrossido (brucite) in condizioni di alto pH (Bruni et al., 2002), tipicamente determinate dalla dissoluzione delle ceneri. I campioni S41B e S41A si posizionano invece sulla linea di miscela anzidetta suggerendo che l'acqua di mare implicata nel processo non abbia interagito o abbia interagito "a freddo" con le ceneri. Considerazioni analoghe valgono per i campioni S74A, 04A, PS3 ed uno dei campioni provenienti dal piezometro S115. Il campione S230 e due dei campioni provenienti dal piezometro S115 si situano al di sopra della linea di miscela anzidetta, probabilmente per la implicazione di acqua termale nel processo.

Ne consegue che la perdita dai bacini di spegnimento delle ceneri è limitata al settore dei piezometri S48A, S48B, A05, S55A, S55B e SAL, mentre i vicini piezometri S41A e S41B risentono di miscelazione con acqua di mare che non ha interagito o ha interagito "a freddo" con le ceneri, così come i piezometri S230 e S115.

**Diagramma Na-Cl.** In figura 14 a parte il campione S74B, caratterizzato da un eccesso di Na (da verificare), le linee di miscela dell'acqua di mare si avvicinano l'un l'altra ed i dati analitici si distribuiscono in un unico trend scarsamente significativo.

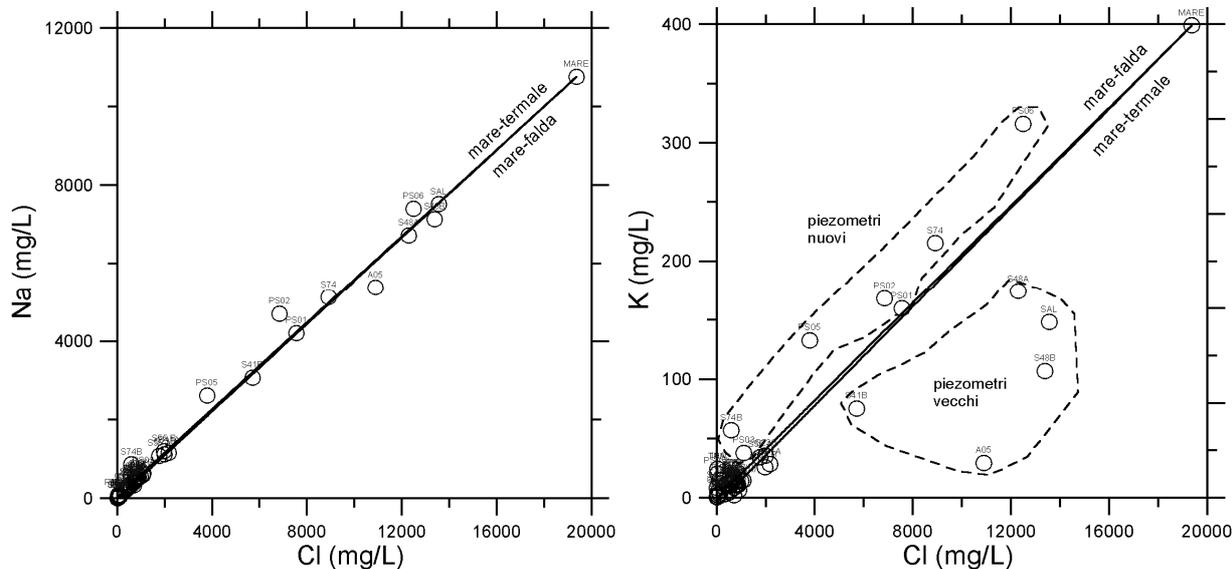


Figura 14 (a sinistra) diagramma di correlazione Na-Cl,  
Figura 15 (a destra) diagramma di correlazione K-Cl

**Diagramma K-Cl.** Anche in questo diagramma (figura 15), analogamente a quanto visto per lo Na, le linee di miscela dell'acqua di mare si avvicinano l'un l'altra; tuttavia i campioni non si distribuiscono in un unico allineamento (come nel caso dello Na), ma si posizionano: (i) in parte (piezometri appena completati) al di sopra delle linee di miscela dell'acqua di mare, a causa di rilascio di K (forse per l'utilizzo di fango di perforazione ?) e (ii) in parte (piezometri vecchi) al di sotto di tali linee a causa di perdita di K, analogamente a quanto visto per il Mg.

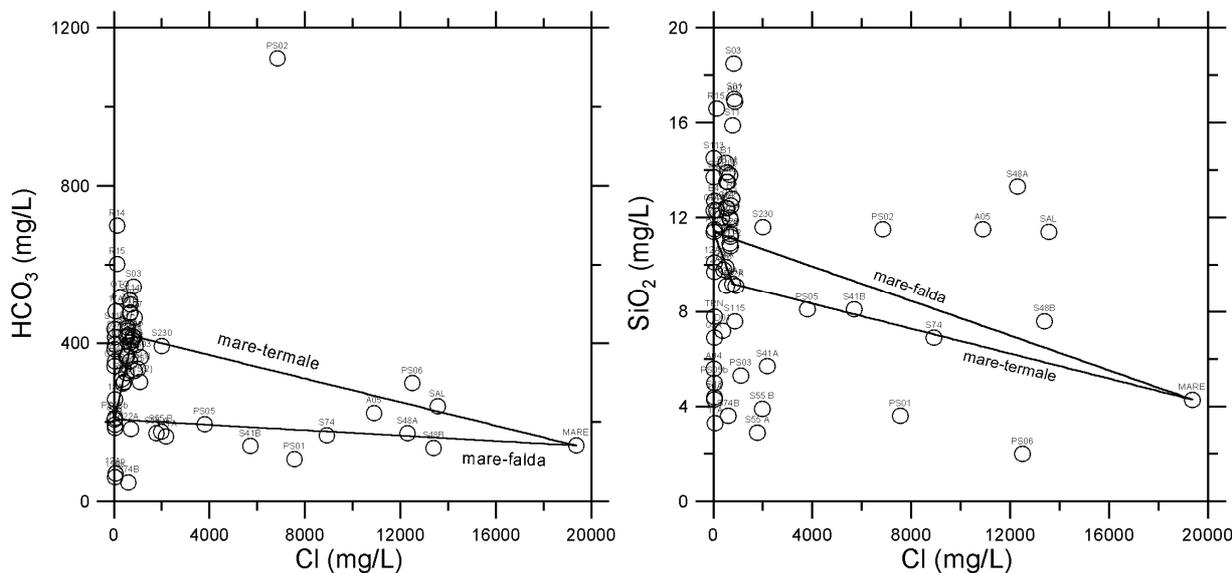


Figura 16 (a sinistra) diagramma di correlazione HCO<sub>3</sub>-Cl,  
Figura 17 (a destra) diagramma di correlazione SiO<sub>2</sub>-Cl

**Diagramma HCO<sub>3</sub>-Cl.** Nella figura 16 i campioni con concentrazioni di Cl superiori a 2000 mg/L circa si collocano per lo più lungo la linea di miscela acqua di mare-acqua di falda, ma si registrano importanti scostamenti sia positivi (acquisizione, anche per riduzione batterica del solfato, vedi

reazione 1) sia negativi (perdite), in linea con il comportamento non mobile del costituente in oggetto.

**Diagramma SiO<sub>2</sub>-Cl.** La notevole variabilità nella concentrazione di silice per ciascuno dei tre componenti implicati nei fenomeni di miscela determina una sensibile dispersione dei dati analitici. Il diagramma risulta scarsamente informativo (figura 17).

**Diagramma Sr-Cl.** Nel diagramma di figura 18 per le alte concentrazioni di Cl sono riconoscibili effetti di acquisizione di Sr (analogamente a quanto visto per il Ca, anche se in minor misura), che perturbano la distribuzione della maggior parte dei punti nel diagramma. Le uniche eccezioni sono rappresentate dai piezometri S41A, S41B e A05 che si distribuiscono lungo la linea di miscela acqua di mare-acqua di falda; i primi due perché contaminati da acqua di mare fredda (che non ha interagito con le ceneri ad alta temperatura, vedi Mg) il terzo per cause ignote. In questo diagramma è meglio definita la linea di miscela acque termali-acque di falda; in questo diagramma, infatti, le acque del polo termale, caratterizzate da alti contenuti in Sr, sono meno disperse rispetto al diagramma SO<sub>4</sub>-Cl dove la concentrazione di solfati era influenzata da fenomeni di riduzione.

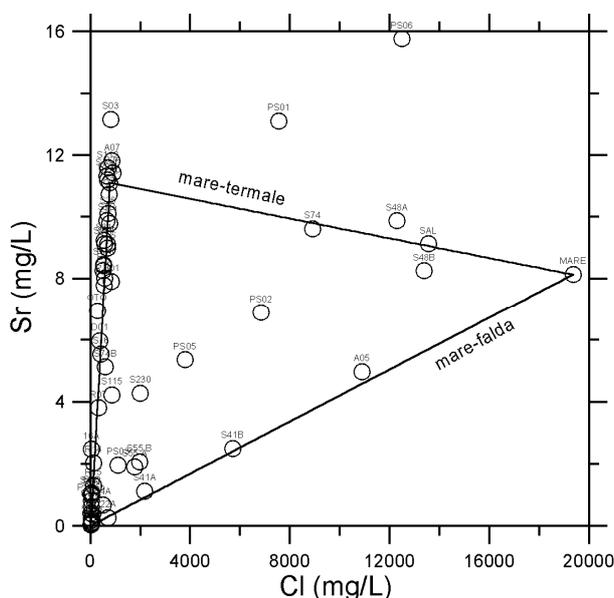


Figura 18. Diagramma di correlazione Sr-Cl

**Diagramma Li-Cl.** Il litio è spesso caratterizzato da comportamento mobile negli acquiferi sia di bassa che di alta temperatura. Nel caso in esame (figura 19) il litio mostra comportamento non mobile sia per le acque termali che per le acque con concentrazioni di Cl superiori a 2000 mg/L circa. In effetti, fra le prime, le acque sorgive (STS, STP, STB, STF) hanno concentrazioni di Li molto maggiori di quelle semi-stagnanti, campionate nei piezometri (vedi diagramma temperatura - litio di figura 20).

A causa di questa variabilità, le linee di miscela delle acque termali non sono riportate nel diagramma Li-Cl. Per le acque con concentrazioni di Cl superiori a 2000 mg/L circa, si osserva una pressoché generale perdita di Li rispetto alla linea di miscela acqua di mare-acqua di falda.

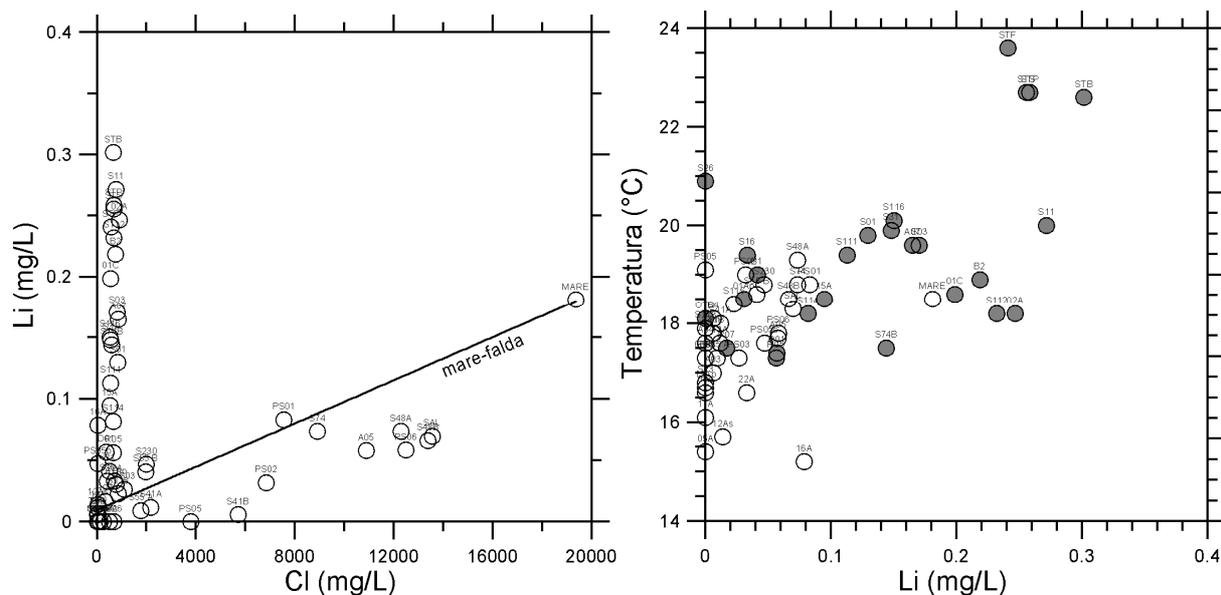


Figura 19 (a sinistra) diagramma di correlazione Li-Cl,  
 Figura 20 (a destra) diagramma di correlazione Li-Temperatura

Il rapporto Li/Na è stato mappato (vedi figura 21), ipotizzando che esso possa risentire di effetti di scambio ionico a seguito della interazione fra acque termali e fasi solide con alta capacità di scambio cationico (minerali delle argille, sostanze organiche, ...), tipicamente presenti nei sedimenti alluvionali.

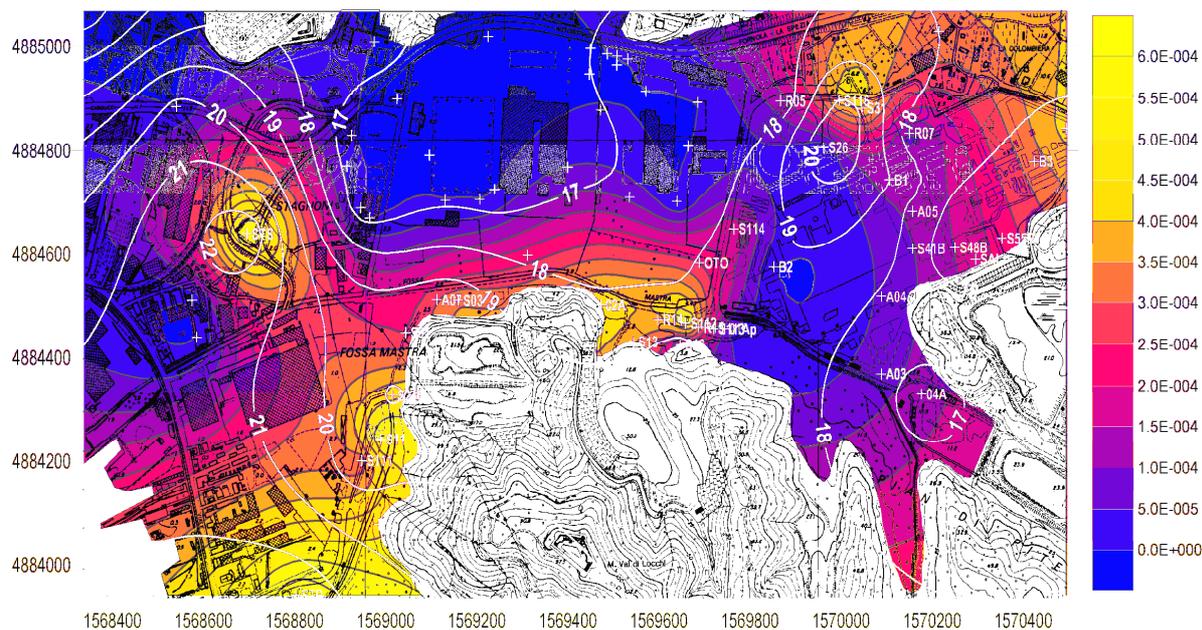


Fig. 21. Mappa di distribuzione del rapporto Li/Na e della temperatura

In effetti, nel contesto dell'area in esame, la diminuzione del rapporto Li/Na sembrerebbe essere funzione del grado di interazione acqua-sedimenti alluvionali. Alti valori del rapporto Li/Na sarebbero pertanto tipici delle acque termali poco alterate, ossia delle zone dove avviene la loro risalita alla superficie: la zona di Stagnoni-Pagliari, l'area Nord Centrale ENEL ed una stretta fascia localizzata lungo il bordo settentrionale della dorsale quarzítica del monte Val di Locchi.

**Diagramma NO<sub>3</sub>-Cl.** In questo diagramma (figura 22) sono da notare le alte concentrazioni di nitrato disciolto nei piezometri 17A e 22A, entrambi localizzati ai piedi della discarica di Pitelli.

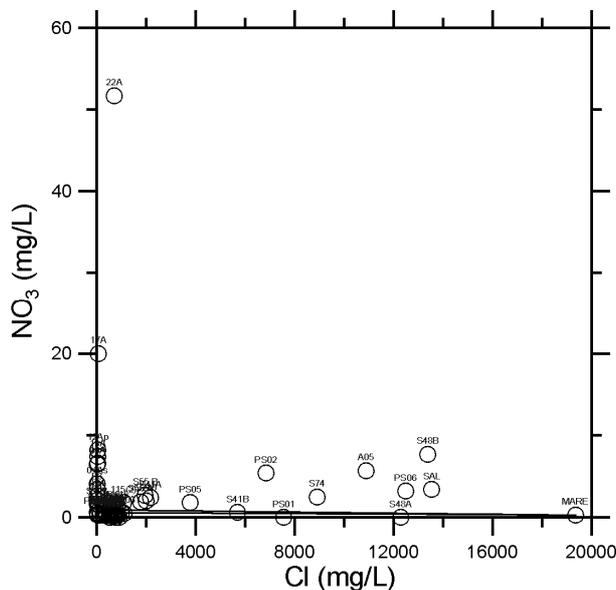


Figura 22. Diagramma di correlazione NO<sub>3</sub>-Cl

## 10. Ferro, manganese e azoto ammoniacale

I diagrammi di correlazione (non riportati) fra il logaritmo della concentrazione di NH<sub>4</sub>, Mn e Fe e la frazione di acqua termale (calcolata in base ai bilanci di massa 1 e 2) mostrano che non vi è alcuna relazione fra le concentrazioni di questi costituenti disciolti e la composizione delle acque investigate. Ciò indica che le concentrazioni di NH<sub>4</sub>, Mn e Fe disciolti non sono controllate da vincoli composizionali.

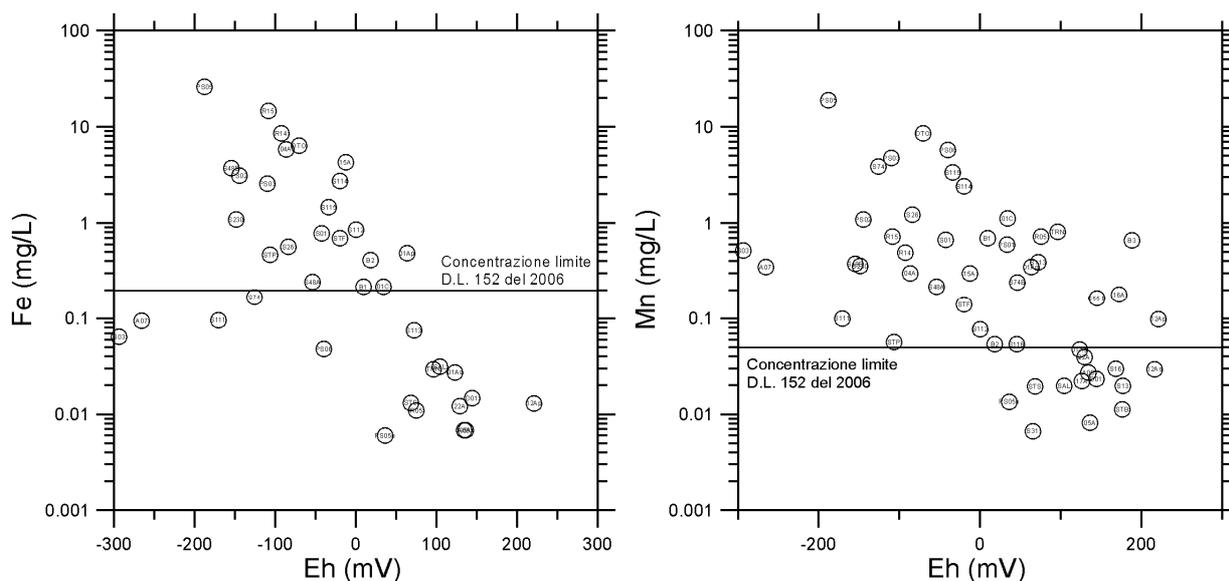


Figura 23 (a sinistra). Diagramma di correlazione Fe-Eh

Figura 24 (a destra). Diagramma di correlazione Mn-Eh

I diagrammi di correlazione Fe-Eh, Mn-Eh e NH<sub>4</sub>-Eh, (figure 23, 24 e 25), in cui si utilizza la scala logaritmica per poter visualizzare un intervallo di concentrazioni che abbraccia circa tre ordini di grandezza, mostrano che questi costituenti disciolti sono correlati negativamente con il potenziale redox.

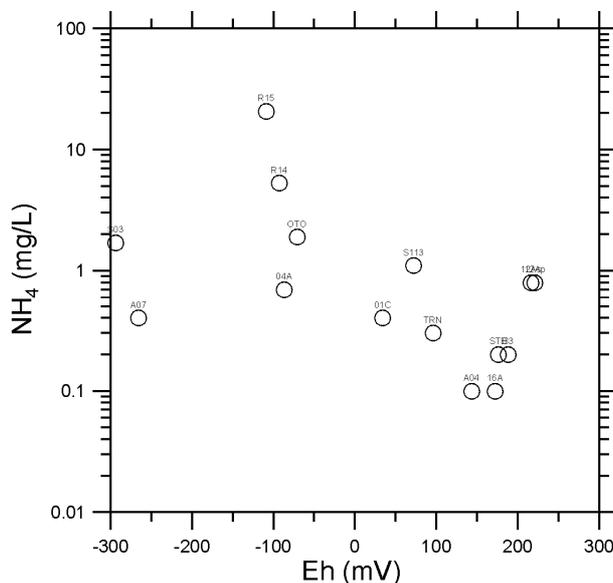


Figura 25. Diagramma di correlazione NH<sub>4</sub>-Eh

In altri termini, alte concentrazioni di Fe, Mn e NH<sub>4</sub>, nelle soluzioni acquose si riscontrano in condizioni riducenti, in accordo con il loro comportamento geochimico (vedi diagrammi Eh-pH di Figure 26, 27 e 28).

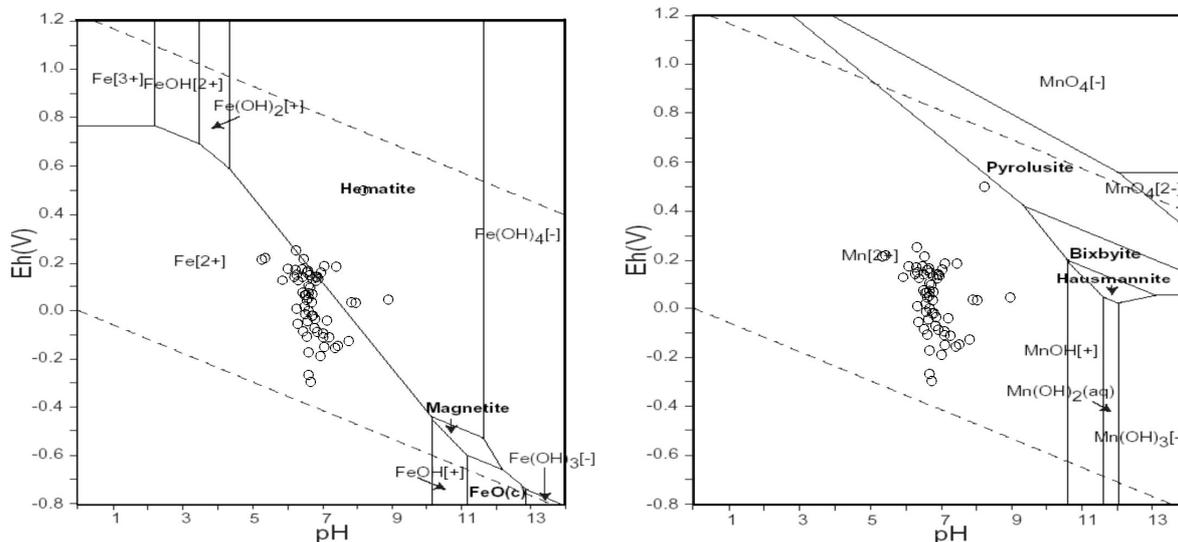


Figura 26 (a sinistra). Diagramma Eh-pH per il sistema Fe-O-H a 25°C. 1 bar (da Takeno, 2005)

Figura 27 (a destra). Diagramma Eh-pH per il sistema Mn-O-H a 25°C. 1 bar (da Takeno, 2005)

Rimane da chiarire quali processi determinano l'instaurarsi di condizioni riducenti. E' lecito ritenere che ciò sia determinato:

(i) essenzialmente dalla disponibilità di sostanze organiche, il cui decadimento consente la riduzione dei composti dell'azoto (nitrato, nitrito ed N<sub>2</sub>) a ione ammonio, degli ossidi di Mn a Mn<sup>2+</sup> e degli ossi-idrossidi ferrici a Fe<sup>2+</sup> e la conseguente mobilizzazione, in forma di ioni bivalenti, di

Mn e Fe contenuti nei sedimenti alluvionali, come schematicamente indicato dalle reazioni seguenti (Berner e Berner, 1996):

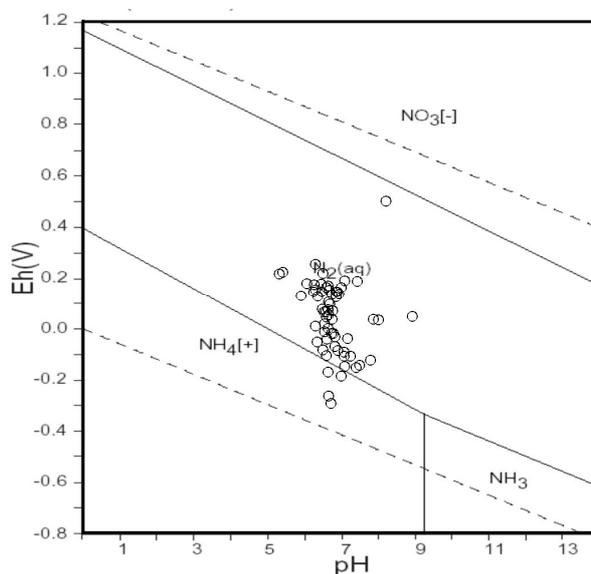
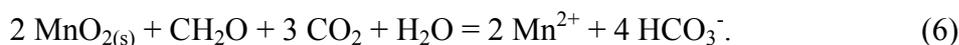
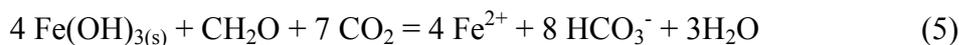
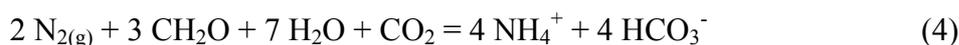


Figura 28. Diagramma Eh-pH per il sistema N-O-H a 25°C, 1 bar (da Takeno, 2005)

(ii) in parte dalla presenza di condizioni stagnanti, in vasti settori della falda freatica, a causa della presenza di depositi poco permeabili a granulometria argilloso-limosa, che contrastano con le condizioni dinamiche tipiche delle zone di risalita delle acque termali;

(iii) in parte dal fatto che la falda freatica, in ampi settori della zona investigata, è isolata dall'atmosfera a causa della presenza di manufatti antropici (piazzali, strade, impianti, fabbricati, ecc.); ciò impedisce l'ingresso dell'O<sub>2</sub> atmosferico nelle acque in oggetto.

Nella mappa di distribuzione del logaritmo della concentrazione di Mn disciolto, alla quale sono state sovrapposte le linee isopiezometriche (Figura 29), le concentrazioni di Mn superiori al limite massimo ammissibile si ritrovano in zone ben definite e molto ampie, situate nella zona centrale e nel settore sud occidentale (area Fossamastra) dell'area di indagine. Coerentemente con quanto affermato ai punti (ii) e (iii) e con la mappa di distribuzione del potenziale redox (fig. 30), si nota che i settori caratterizzati da concentrazioni di Mn inferiori al limite sono quelli in cui prevalgono acque di alimentazione laterale ricche di ossigeno disciolto mentre, alle zone a basso gradiente (e quindi a minor velocità) della falda, sono associati Eh negativi e concentrazioni più elevate di Mn. La distribuzione geografica osservata potrebbe essere compatibile anche con la presenza delle sostanze organiche nelle torbe e nei livelli ricchi di materia organica segnalati nel settore centrale e più potente della sequenza alluvionale del Fossamastra.

Molto più limitate sono invece le anomalie di Fe (Figura 31) e NH<sub>4</sub> (Figura 32), che non escludono che la materia organica possa provenire dalle acque termali e/o dalle differenti discariche presenti. Considerando le composizioni dei percolati di tali discariche (tipicamente ricchi di Cl, Na, K) è però inspiegabile l'assenza di anomalie di queste sostanze disciolte coincidenti con quelle di NH<sub>4</sub>, Fe e Mn. Mancano, al momento, dati relativi a traccianti specifici dei percolati, in quanto questo

studio riguardava essenzialmente il ruolo delle acque termali nel controllare la distribuzione del solfato nell'area investigata.

Infine va sottolineato che le anomalie di Mn, Fe e  $\text{NH}_4$  non interessano o interessano solo marginalmente l'area della Centrale ENEL. Inoltre, le concentrazioni di Mn disciolto superano il limite di legge nella maggior parte dell'area investigata e, di conseguenza, la distribuzione di questo elemento rappresenta una problematica a scala ben maggiore di quella oggetto di questo studio e che dovrà essere affrontata in altra sede.

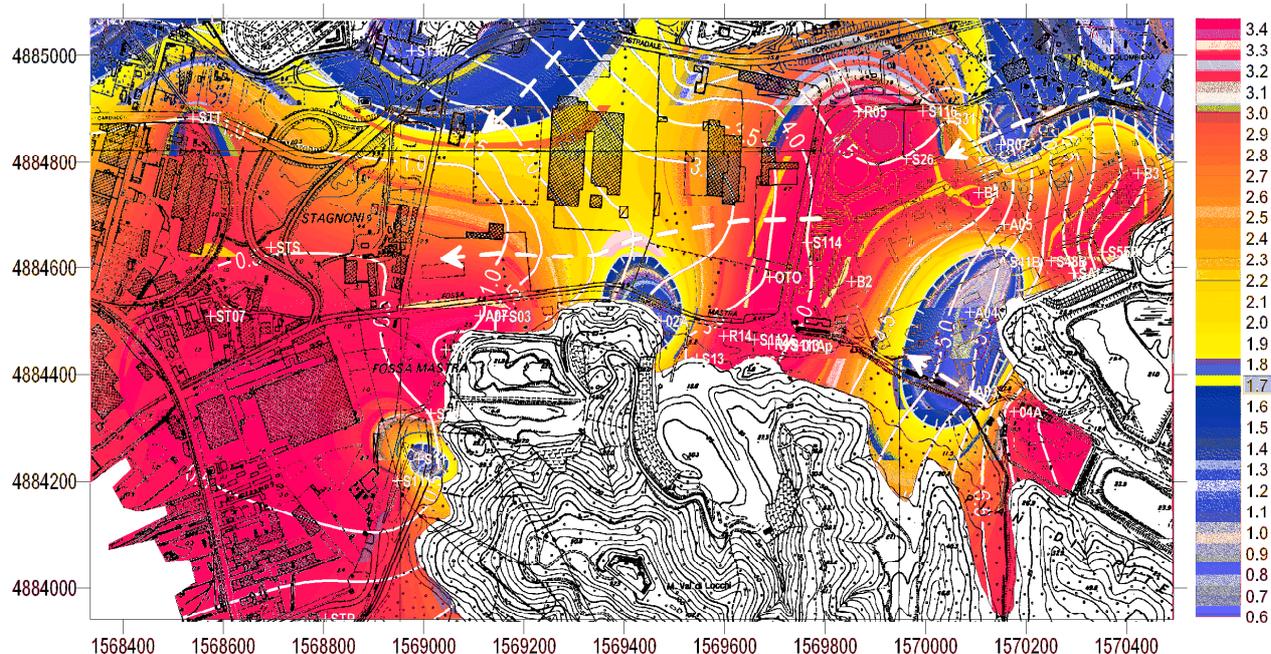


Figura 29. Mappa di distribuzione del logaritmo della concentrazione di Mn e della piezometria (nella scala cromatica indicante il  $\log[\text{Mn}]$ ) è evidenziato il valore 1.7 corrispondente alla concentrazione massima ammissibile di  $50 \mu\text{g}/\text{l}$  prevista dal D.Lgs. 152/06)

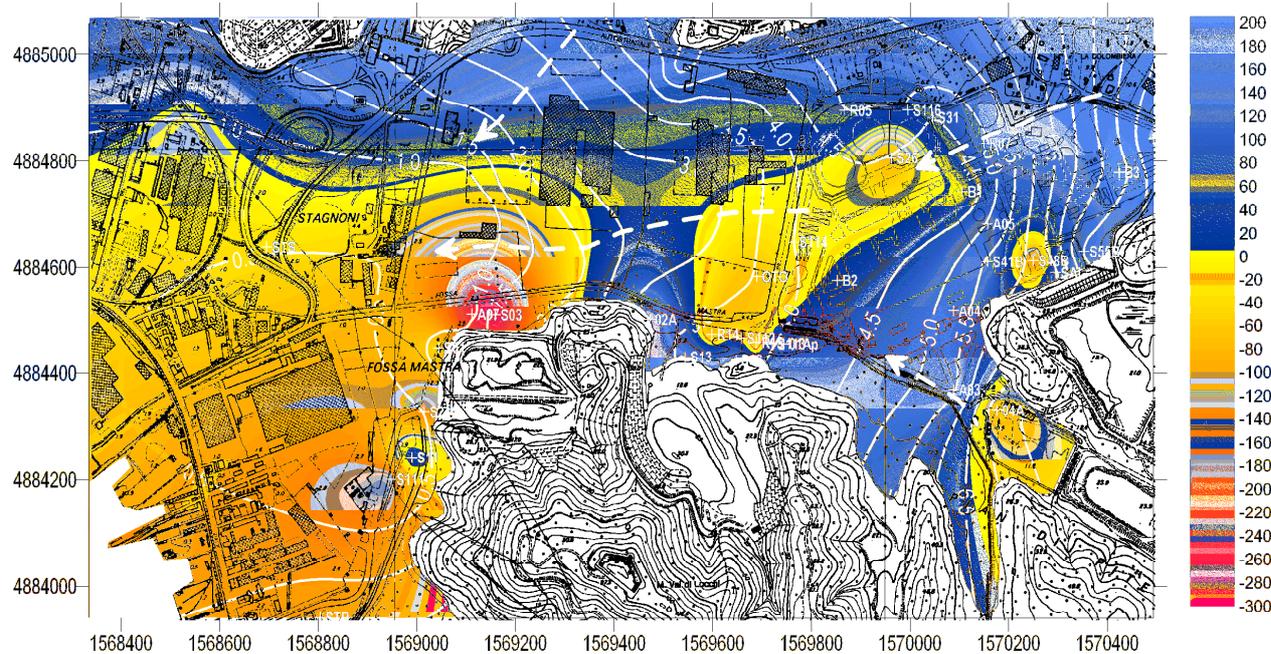


Figura 30. Mappa di distribuzione del potenziale redox (mV) e della piezometria

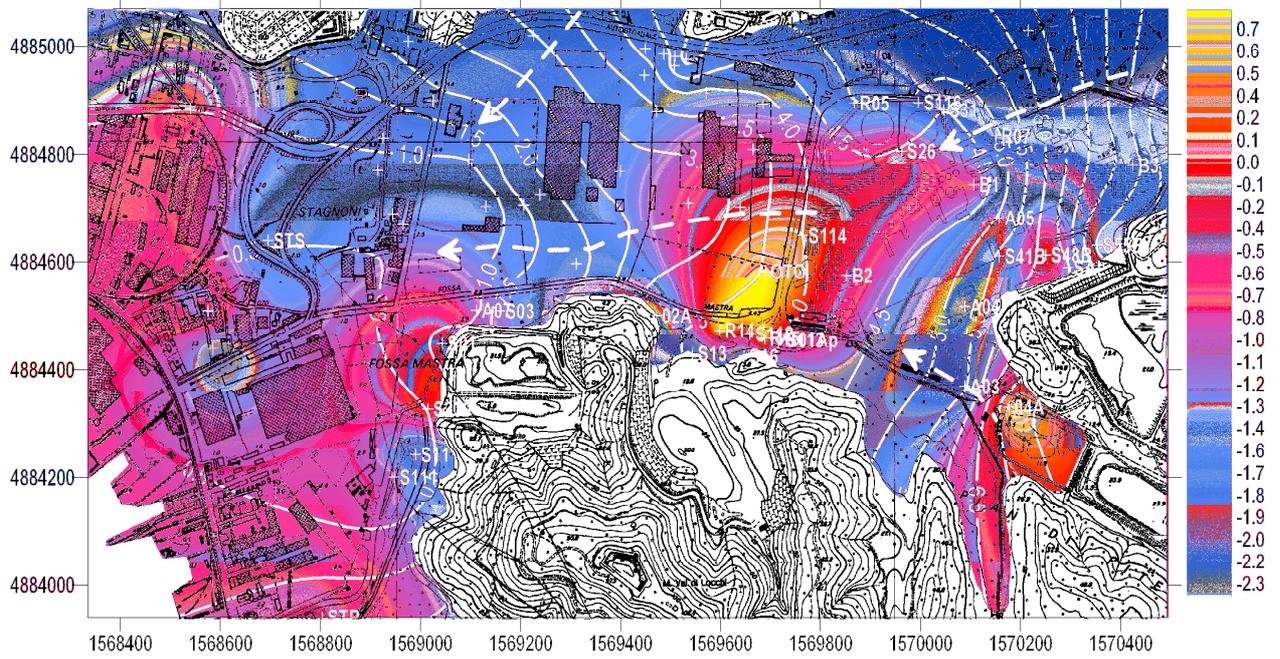


Figura 31. Mappa di distribuzione del logaritmo della concentrazione di Fe ( $\mu\text{g/l}$ ) e della piezometria

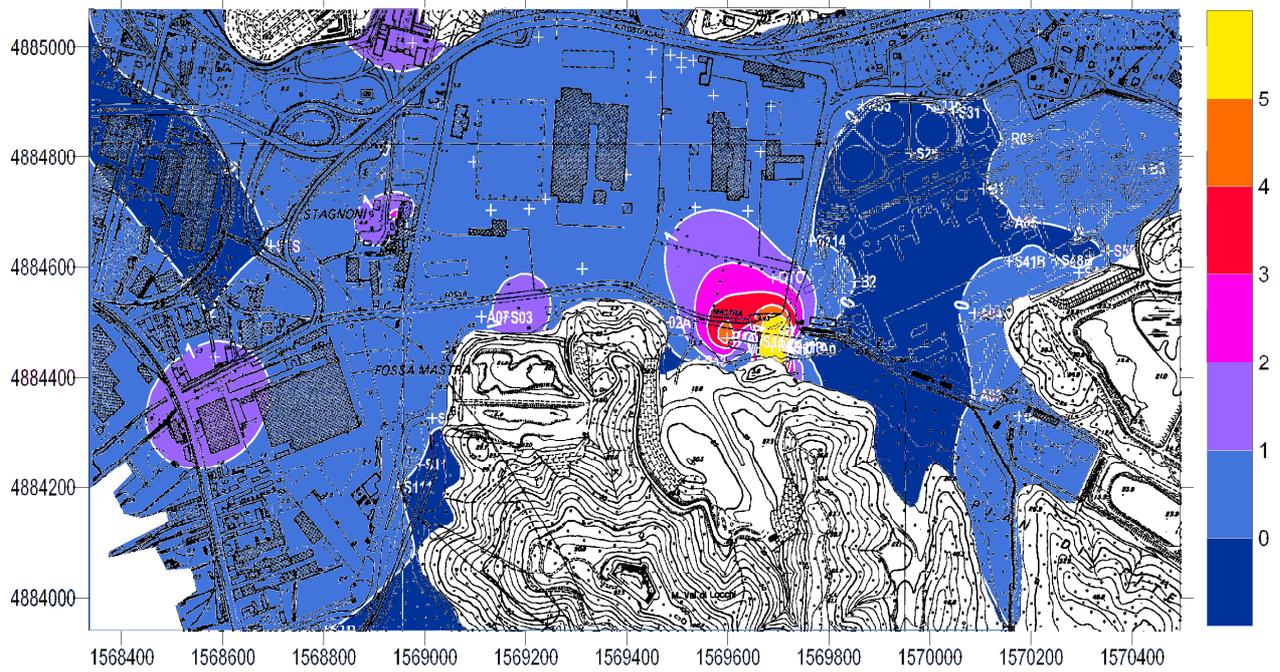


Figura 32. Mappa di distribuzione della concentrazione di  $\text{NH}_4$  (mg/l)

## 11. Il fondo naturale del solfato nell'area in esame

Alla luce delle precedenti considerazioni, il fondo naturale del solfato nell'area in esame può essere definito considerando il processo di miscela fra acque termali ricche di solfato (la cui composizione limite è rappresentata dal campione 01Ap) ed acque di falda povere di solfato (rappresentate dal campione A03), come espresso dalla relazione

$$(\text{SO}_4)_T t + (\text{SO}_4)_F (1 - t) = (\text{SO}_4)_{\text{mix}} \quad (7)$$

Si sottolinea che nella (7), contrariamente alla (2), non viene considerato il  $\text{SO}_4$  contribuito dall'acqua di mare, poiché questa componente è considerata non naturale e viene pertanto trattata come un termine di "eccesso" (anomalo) rispetto ai processi naturali. I risultati sono mostrati sia nel diagramma di correlazione fra solfato disciolto e frazione di acqua termale (Figura 33) sia nella mappa del fondo naturale del solfato (Figura 34).

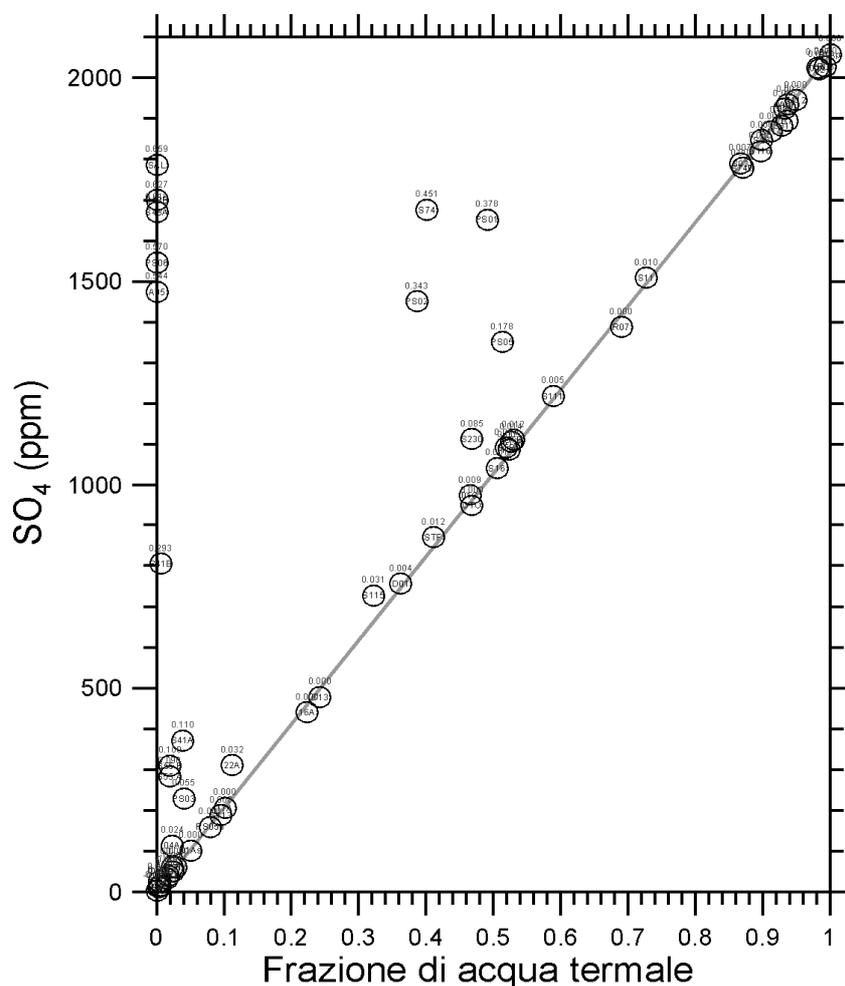


Figura 33. Grafico del fondo naturale del solfato

Ne consegue un fondo naturale variabile da punto a punto in funzione dell'ingresso di acqua termale nella falda freatica, fenomeno assolutamente naturale, descritto dalla linea grigia continua in Figura 33 e dalla superficie di colore variabile da azzurro a blu scuro in Figura 34. I superamenti di queste concentrazioni limite avvengono a seguito dell'ingresso in falda di acqua di mare (fenomeno antropico) e sono ben visibili sia nel diagramma, dove sono evidenziate le frazioni di acqua di mare presenti nelle miscele, sia nella mappa di figura 34. In quest'ultima si osserva che i punti contaminati da acqua di mare si localizzano principalmente a valle dell'argine che limita a nord i bacini di spegnimento delle ceneri (che non sono stati considerati nella mappatura), in un

ristretto settore dell'area della Centrale ENEL (pozzi S41A, S41B, S48A, S48B, SAL, S55A, S55B, A05), e nei pressi del carbonile ovest (pozzo S230).

Tutte queste soluzioni acquose, tranne quella campionata nel pozzo S230, sono miscele fra acqua di mare ed acqua di falda, senza nessun contributo di acqua termale, che è invece presente (con una frazione dello 0.428) nel pozzo S230.

Infine va sottolineato che l'acqua di mare che contamina i pozzi S41A, S41B e S230 non ha interagito o ha interagito "a freddo" con le ceneri, come suggerito dal diagramma di correlazione Mg-Cl.

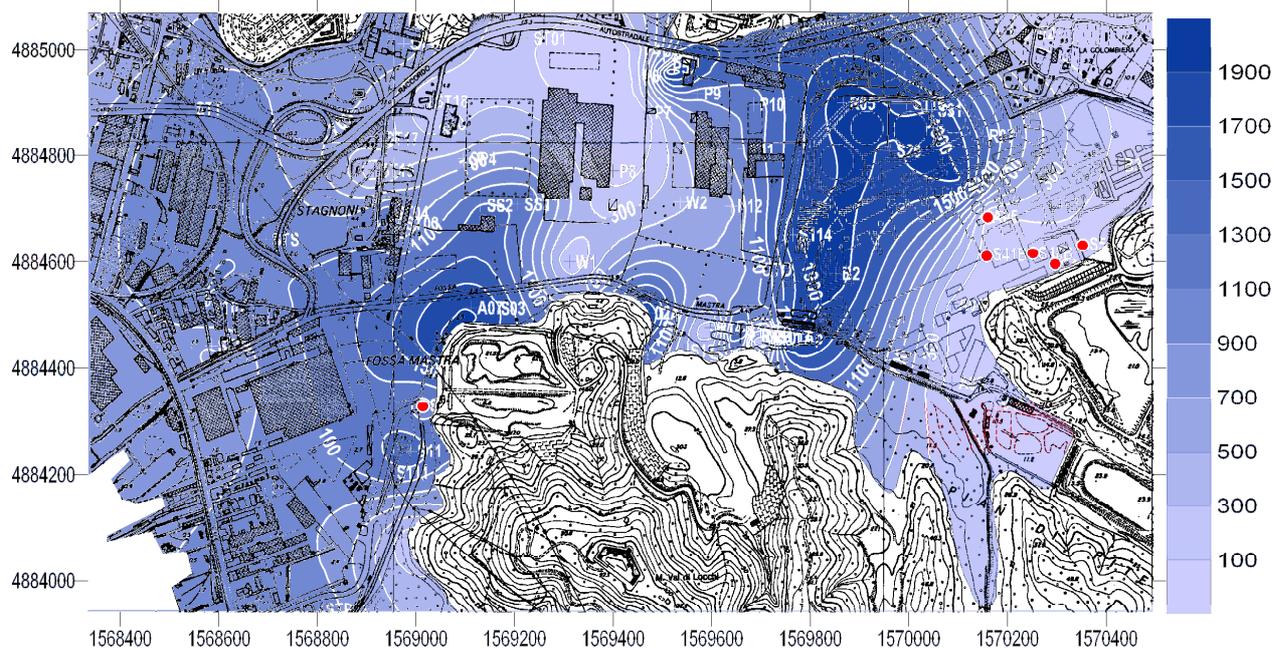


Figura 34. Mappa della distribuzione del fondo naturale del solfato (mg/l)  
(i punti rossi indicano la presenza di frazioni variabili di acqua marina)

## 12. Modello idrogeologico – geochimico concettuale

Sulla base della discussione dei dati geologici, idrogeologici e geochimici esposta nelle sezioni precedenti è stato elaborato un modello idrogeologico-geochimico concettuale del sito di indagine.

A questo scopo sono risultati utili anche i dati chimico-fisici registrati sul campo durante le operazioni di spurgo dei piezometri. Come detto, in buona parte dei piezometri campionati la conducibilità misurata sulla superficie della falda prima del pompaggio è risultata sensibilmente inferiore a quella misurata alla fine delle operazioni di spurgo. Spesso il dato di superficie risultava molto simile alla conducibilità delle acque bicarbonato-calciche fredde rinvenute nei piezometri localizzati ai margini della pianura (es. piezometro A03). E' evidente che in questi piezometri si verifica una netta stratificazione delle acque sotterranee con le acque bicarbonato-calciche poco conduttive in superficie e le acque solfato-calciche conduttive al di sotto. E' da sottolineare anche che, in questi casi, dopo pochi minuti di pompaggio (con portate dell'ordine di 2-4 L/min) le acque poco conduttive venivano sostituite dalle acque termali a conferma della modesta portata della falda superficiale fredda.

Nelle mappe di figura 35 e 36 è rappresentata la distribuzione della conducibilità misurata in superficie prima del pompaggio e della conducibilità misurata alla fine dello spurgo.

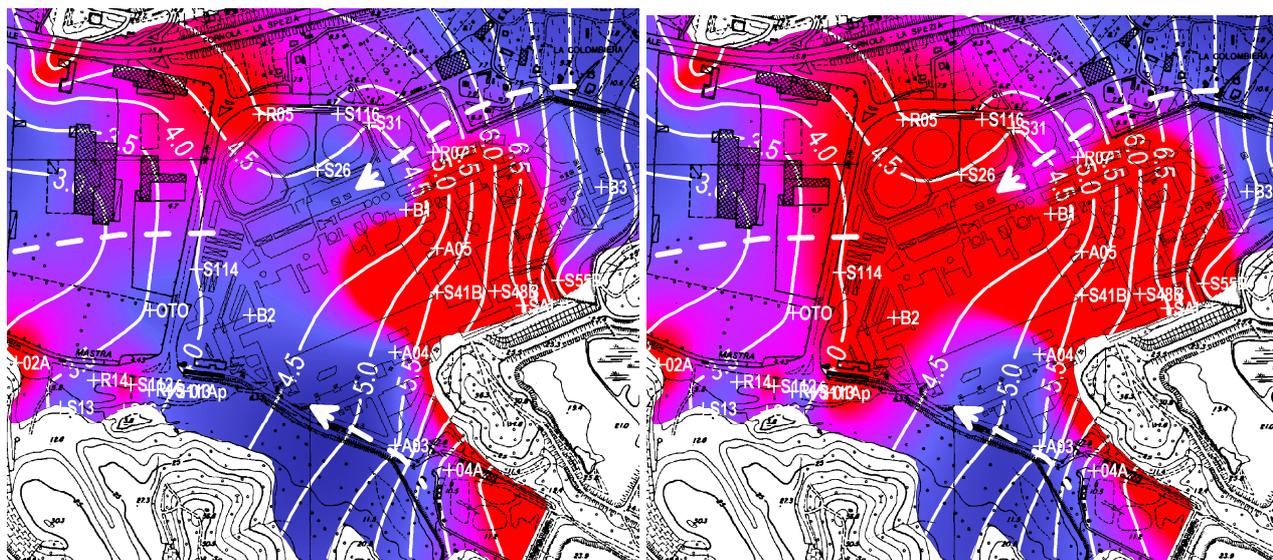


Figura 35 (a destra). Mappa della distribuzione della conducibilità in condizioni statiche e della piezometria.  
 Figura 36 (a sinistra). Mappa della distribuzione della conducibilità in condizioni dinamiche e della piezometria.  
 (la scala delle conducibilità è la stessa della figura 2)

Il confronto tra le due mappe consente di distinguere i settori dell’acquifero in cui si verifica la stratificazione dei due tipi di acque da quelli dove prevale la risalita di acque più conduttive (termali o contaminate da acqua di mare). In particolare si nota:

- Un settore mediano dell’area ENEL (approssimativamente segnalato dall’allineamento dei piezometri S31-S26-S114) dove si ha una stratificazione dei due tipi di acque. La coincidenza di questa zona con l’asse di drenaggio indicato dalla morfologia delle linee piezometriche segnala chiaramente che in questo settore si ha un flusso rilevabile di acque superficiali bicarbonato-calciche, che provengono dalla zona delle Pianazze, transitano “sopra” le acque termali e proseguono il loro percorso verso valle.
- Il piezometro R05 (localizzato al limite dell’area ENEL a Nord del settore di cui al punto a) dove prevalgono le acque solfato-calciche conduttive che segnala una zona di risalita di queste acque termali.
- Il settore compreso tra l’asse di drenaggio e l’argine dei bacini dove avvengono fenomeni di miscelazione tra acque di falda bicarbonato-calciche ed acque marine di varia origine come dettagliato meglio nelle sezioni precedenti.

Nei piezometri localizzati in prossimità dell’area Stagnoni / Pagliari (non compresa nelle mappe di dettaglio di figure 35 e 36) non sono rilevabili fenomeni di stratificazione delle acque sotterranee perché, in questi siti, le acque termali con le loro elevate portate ed il loro carico idraulico tendono a “spiazzare” le acque superficiali fredde (caratterizzate, come detto, da flussi sensibilmente inferiori a quelli delle acque termali).

In base ai dati esposti è stato elaborato un modello idrogeologico-geochimico concettuale che spiega i fenomeni naturali in atto nel sistema studiato.

Nella sezione semplificata di figura 37 sono schematizzati i processi sopra descritti; in particolare partendo dal limite Est si osserva:

- l’alimentazione di acque di falda bicarbonato-calciche di bassa salinità provenienti da Est con flussi modesti (stimati nell’ordine delle decine di litri al minuto);

- la prima zona di risalita di acque termali ad alto contenuto di solfati dal substrato quarzítico in prossimità del limite Nord dell'area della Centrale. Si tratta di risalite meno consistenti rispetto a quelle della zona di Stagnoni, probabilmente caratterizzate da minori portate e dai contenuti di solfati più elevati perché affette in minor misura da fenomeni di riduzione;
- l'interazione tra acque fredde e acque termali con i fenomeni di stratificazione e miscela nell'acquifero superficiale (es. settore centrale dell'area ENEL);
- la seconda e più importante zona di risalita di acque termali che interessa la pianura tra la località Stagnoni e Pagliari e che prosegue ancora lungo la costa di S. Bartolomeo e Ruffino. La risalita di queste acque in aree localizzate ha caratteri di artesianesimo; le acque sempre di tipo solfato-calcico sono tuttavia caratterizzate da contenuti in  $\text{SO}_4$  inferiori rispetto alle acque di cui al punto precedente per i fenomeni di riduzione batterica dei solfati stessi. In questo settore non sono stati rilevati fenomeni di stratificazione delle acque sotterranee.

Va sottolineato che nonostante vi sia una netta distinzione nel rapporto  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  tra le due zone di emergenza principali, è ben visibile anche una progressiva diminuzione di questo parametro per le acque termali presenti entro la falda superficiale, muovendosi da est verso ovest (vedi Figura 9). Ciò è verosimilmente dovuto alla reazione del solfato disciolto con le sostanze organiche presenti nell'acquifero stesso e analoghe reazioni potrebbero implicare gli altri elementi multivalenti, come Mn, Fe, N, ecc., anche se il quadro è meno chiaro a causa della minore disponibilità di dati.

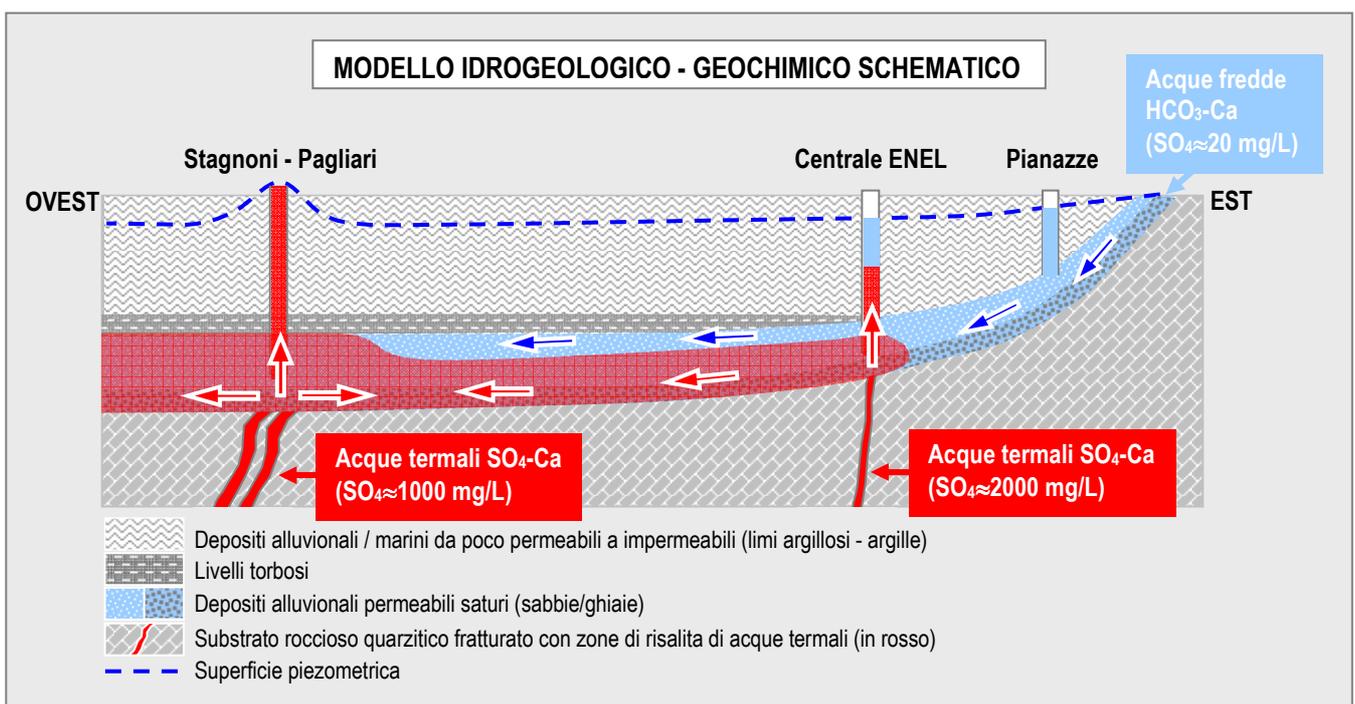


Figura 37. Sezione schematica mostrante il modello idrogeologico-geochimico concettuale dell'acquifero superficiale dell'area studiata, in cui sono indicate anche le principali zone di risalita delle acque termali.

---

### 13. Conclusioni

In premessa va detto che è stato possibile realizzare un contouring tramite mappatura con isolinee solo nella zona del bacino del rio Fossamastra e della parte terminale del rio Pagliari, data l'esigua distribuzione di punti nelle altre aree d'indagine, ma che comunque i diagrammi geochemici classificativi sono stati realizzati utilizzando tutti i dati disponibili ed hanno valore generale, permettendo quindi di poter discriminare tra tutte le acque campionate i livelli di miscelazione tra le varie componenti idrochimiche individuate.

In questo studio sono stati identificati i processi idrogeologici e geochemici in atto nella falda freatica dell'area investigata, allo scopo di definire il fondo naturale del solfato nelle acque sotterranee e riconoscere possibili contaminazioni imputabili all'ingresso nell'acquifero di acqua di mare.

I classici diagrammi classificativi (Figure 4-6) mostrano che le acque sotterranee presenti nell'area dello studio appartengono alle tre facies idrochimiche seguenti:

- (a)  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ , che comprende le acque di falda di bassa salinità;
- (b)  $\text{SO}_4\text{-Ca}$ , di salinità intermedia, che include sia le acque termali di Stagnoni-San Bartolomeo sia i piezometri ubicati nel settore nord-occidentale dell'area della centrale ENEL;
- (c)  $\text{Cl-Na}$  di alta salinità (riferibili a miscela con acqua di mare); questo gruppo di acque comprende i piezometri localizzati all'interno dei bacini di spegnimento delle ceneri ed alcuni piezometri situati immediatamente a valle dell'argine settentrionale dei bacini.

La distribuzione geografica della temperatura e del rapporto  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  nelle acque termali (che è controllato essenzialmente da riduzione batterica del solfato) ha permesso di identificare la presenza di almeno tre distinte zone di risalita delle acque termali (Figura 9): (i) una presso gli Stagnoni-Pagliari, dove emerge un'acqua termale fortemente influenzata dalla riduzione batterica del solfato; (ii) l'altra nel settore settentrionale dell'area della centrale ENEL, dove risale una componente termale non influenzata (o debolmente influenzata) dalla riduzione batterica del solfato e la terza (fuori carta) lungo Viale S. Bartolomeo in una fascia compresa tra il Mariperm e i cantieri navali Fincantieri. Una quarta zona di risalita, lungo il bordo settentrionale della dorsale quarzifica del monte Val di Locchi, è suggerita dal rapporto  $\text{Li/Na}$  (figura 21). Nel modello idrogeologico - geochemico di figura 37 sono schematizzati i processi naturali che avvengono nella falda freatica.

Il diagramma di correlazione  $\text{SO}_4$  vs.  $\text{Cl}$  (Figura 11) ha permesso di quantificare i fenomeni di miscela fra i tre componenti idrochimici implicati, ossia acqua di falda di tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ , acqua termale di tipo  $\text{SO}_4\text{-Ca}$  ed acqua di mare. Alla luce di queste considerazioni, il fondo naturale del solfato nell'area in esame è stato definito in base al processo di miscela fra acque termali ricche di solfato e acque di falda povere di solfato, senza considerare il  $\text{SO}_4$  contribuito dall'acqua di mare, di origine non naturale e pertanto trattata come un termine di "eccesso" (vedi Figure 33 e 34).

Per quanto riguarda le aree della centrale termoelettrica il diagramma di correlazione fra  $\text{Mg}$  e  $\text{Cl}$  (Figura 13) ha mostrato che l'acqua di mare rilasciata dai bacini di spegnimento delle ceneri è presente solamente in alcuni piezometri (S48A, S48B, A05, S55A, S55B e SAL), mentre i vicini piezometri S41A e S41B risentono di miscelazione con acqua di mare che non ha interagito o ha interagito a freddo con le ceneri. Considerazioni analoghe sono valide per i piezometri S230 e S115 anche se le frazioni di acqua di mare implicata sono trascurabili.

Le concentrazioni di  $\text{Mn}$  disciolto superano il limite di legge in vasti settori dell'area investigata, sono associate a condizioni riducenti (bassi Eh) e talora ad alte concentrazioni di  $\text{Fe}$  e  $\text{N}$

---

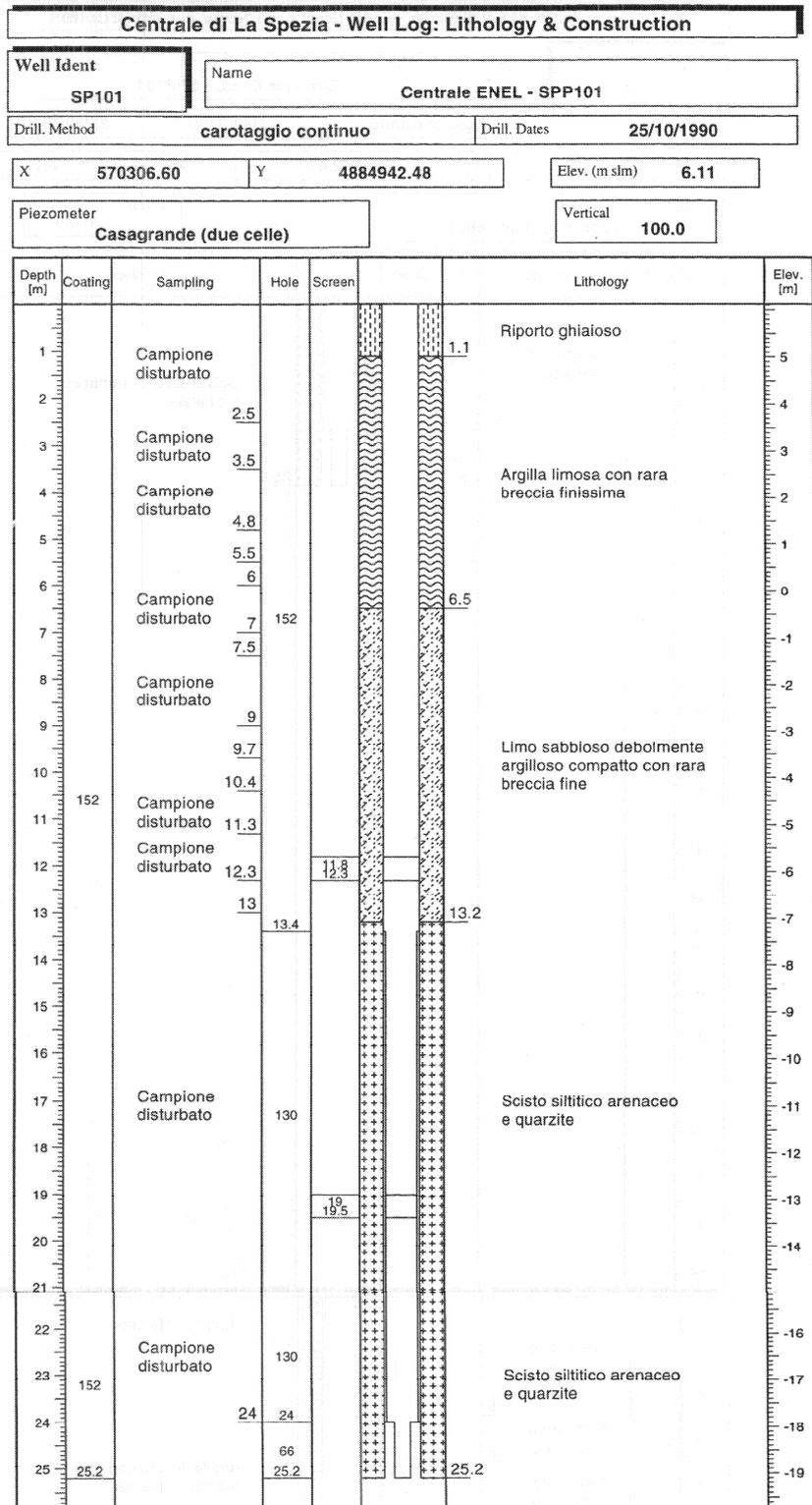
ammoniacale (figure 23, 24 e 25 e mappe delle figure 29, 30, 31 e 32), nonchè a diminuzione del rapporto  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  a causa della riduzione batterica del solfato disciolto e comunque influenzate indirettamente dal fenomeno del termalismo. I contenuti di Mn, Fe e N ammoniacale nelle acque sotterranee dipendono principalmente dalla disponibilità di sostanze organiche, che permette la riduzione sia degli ossidi di Mn e degli ossi-idrossidi ferrici diffusamente presenti nei sedimenti alluvionali, rispettivamente a  $\text{Mn}^{2+}$  e a  $\text{Fe}^{2+}$ , sia dei composti dell'azoto (nitrato, nitrito ed  $\text{N}_2$ ) a ione ammonio; le stesse sostanze organiche sono anche implicate nella riduzione batterica del solfato disciolto, come ampiamente discusso in questo rapporto. Nell'area investigata sono ipotizzabili tre sorgenti principali di sostanze organiche, ossia (1) le torbe ed i livelli ricchi di materia organica nella sequenza alluvionale del Fossamastra, (2) i percolati rilasciati dalle discariche dell'area di Pitelli e (3) scarichi domestici non collettati dalla rete fognaria (in particolare in tutta la fascia collinare sovrastante V.le San Bartolomeo) e direttamente interessanti gli acquiferi sotterranei più superficiali. Anche se al momento mancano dati relativi a traccianti specifici dei percolati e degli scarichi domestici (in quanto questo studio era finalizzato essenzialmente sul ruolo delle acque termali nel controllare la distribuzione del solfato nell'area investigata), che permettano di chiarire definitivamente questa problematica, è probabile che la prima sorgente sia di gran lunga quella più importante; va ricordato che comunque questi elementi non sono utilizzati nei processi industriali della Centrale termoelettrica. Certamente, la comprensione delle reazioni redox che avvengono nella falda dell'area in esame necessitano di ulteriori indagini, arealmente più estese e con un profilo analitico più ampio.

## Bibliografia

---

- ARPAL (2005) *Caratterizzazione aree pubbliche del sito di interesse nazionale di Pitelli (SP). Relazione finale*. Genova, ottobre 2005
- Berner E. K., Berner R. A. (1996) *Global environment. Water, air, and geochemical cycles*. Prentice Hall.
- Brozzo G. (1998) *Le acque termo-minerali del Golfo della Spezia*. Luna Editore
- Brozzo G., Marini L., Ottonello G. (2004) *Studio di fattibilità per lo sfruttamento delle risorse geotermiche della città della Spezia. Indagine geochimica*. Rapporto finale.
- Bruni J., Canepa M., Cipolli F., Marini L., Ottonello G., Vetuschi Zuccolini M., Chiodini G., Cioni R., Longinelli A. (2002) Irreversible water-rock mass transfer accompanying the generation of the neutral, Mg- $\text{HCO}_3$  and high-pH, Ca-OH spring waters of the Genova province, Italy. *Applied Geochemistry*, 17, 455-474
- Drever J. I. (1988) *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall Englewood Cliffs.
- Ellis A.J. (1971) Magnesium ion concentrations in the presence of magnesium chlorite, calcite, carbon dioxide, quartz. *Amer. J. Sci.* **271**, 481-489.
- Federici P. R., Raggi G. (1975) Una nuova interpretazione della tettonica dei monti della Spezia. *Boll. Soc. Geol. It.*, **94**, 945-960.
- Fournier R.O. (1991) Water geothermometers applied to geothermal energy. In *Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*. (F. D'Amore, co-ordinator), UNITAR, 37-69.
- Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W. and Bird D.K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Am. J. Sci.*, **278A**, 229 p.
- Giggenbach W.F. (1988) Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2749-2765.
- Takeno N. (2005) *Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan Open File Report No.419.
- Wolery T. (1992) *EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide and related documentation (version 7.0)*. Report UCRL-MA-110662 PT III. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore.

# ALLEGATO: STRATIGRAFIE



**Centrale di La Spezia - Well Log: Lithology & Construction**

<b>Well Ident</b> S208	<b>Name</b> Centrale ENEL - (Doc. 212.SP.14014)
<b>Drill. Method</b> carotaggio continuo	<b>Drill. Dates</b> 09/07/1991
<b>X</b> 570021.48	<b>Y</b> 4884929.80
<b>Elev. (m slm)</b> 5.92	
<b>Piezometer</b>	<b>Vertical</b> 100.0

