



PRINCIPALI EMERGENZE TERMALI IN TOSCANA

IDROGEOLOGIA E CHIMICA DELLE ACQUE



Regione Toscana



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Principali emergenze termali in Toscana

Idrogeologia e chimica delle acque



Regione Toscana

Marzo 2014



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Principali emergenze termali in Toscana

Idrogeologia e chimica delle acque

A cura di

Francesco Mantelli e Stefano Menichetti, ARPAT; *Piergiuseppe Calà*, Regione Toscana

Con la collaborazione di

Gabriele Bertini, Paolo Bucci, Andrea D'Elia, Fabrizio Mannelli, Marzia Masini, Paolo Spiniello, Stefania Tracchi, ARPAT - Laboratorio Area Vasta Centro

Roberto Signorini, ASF - Laboratorio di Sanità Pubblica dell'Area Vasta Toscana Centro

Anna Ronchi, Fondazione S. Maugeri (Pavia) - Laboratorio di misure ambientali e tossicologiche

Si ringraziano

Orlando Vaselli, Università degli Studi di Firenze; *Maurizio Licchelli*, Università degli Studi di Pavia; *Antonio Galassi*, Direttore sanitario delle Terme di Montecatini; *Domenico Razza*, Direttore qualità stabilimenti Rocchetta e Uliveto; *Roberto Chetoni*, Responsabile Centro Studi Geologici (San Miniato - PI); *Cristina Martines*, Dipartimento ARPAT di Lucca

©ARPAT 2014

Coordinamento editoriale: Silvia Angiolucci, ARPAT

Redazione: Silvia Angiolucci, Gabriele Rossi, ARPAT

Copertina: Gabriele Rossi, con *effegiesse*, ARPAT

Foto: Francesco Mantelli, ARPAT

ISBN: 9788896693148

Seconda edizione: marzo 2014

Per suggerimenti e informazioni: Settore Comunicazione, informazione e documentazione,
ARPAT, via N. Porpora 22 – 50144 Firenze, tel. 055.32061, fax 055.3206324, urp@arpat.toscana.it

Indice

Introduzione	6
Prima parte. Acque termali: dalla legislazione all'idrogeologia	7
1. Le acque termali nell'ambito dei controlli ambientali	8
1.1. Normativa nazionale e comunitaria	11
1.2. Normativa della Regione Toscana	21
1.2.1 La disciplina mineraria	22
1.2.2 La disciplina igienico-sanitaria.....	24
1.2.3 Denominazione e designazione commerciale	24
1.2.4 Operazioni consentite e vietate.....	24
1.2.5 Etichettatura.....	25
1.2.6 Contenitori per l'imbottigliamento – Materiali a contatto con le acque	26
1.2.7 Pubblicità.....	27
1.2.8 Procedure autocontrollo	27
1.2.9 Utilizzazione delle acque - Registrazione delle imprese	27
1.2.10 Controllo ufficiale.....	29
1.3. Linee generali del controllo di tipo chimico e chimico fisico	31
1.3.1 Parametri di composizione e di caratterizzazione	32
1.3.2 Metodi di analisi per le acque minerali e incertezza di misura	33
1.3.3 Approccio metrologico	34
1.3.4 Approccio tradizionale (approccio classico chimico).....	34
1.3.5 Sostanze di origine naturale che non devono derivare da una eventuale contaminazione della fonte	37
1.3.6 Sostanze o composti derivanti dall'attività antropica.....	40
1.3.7 L'analisi del bromato	42
1.3.8 Le cifre significative nell'espressione dei risultati analitici.....	43
1.3.9 Il limite minimo di rendimento richiesto (LMRR): ulteriore complessità nell'espressione dei risultati analitici nelle acque minerali naturali	45
2. Le acque termali nel contesto idrogeologico	47
2.1. Classificazione delle rocce	50
2.1.1 Rocce ignee	50
2.1.2 Rocce sedimentarie.....	51
2.1.3 Rocce metamorfiche	52
2.2. Processi di alterazione delle rocce e formazione delle acque	54
2.3. Componenti principali delle acque termali.....	58
2.3.1 Sodio	58
2.3.2 Potassio	58
2.3.3 Cloruro	59
2.3.4 Solfato	59
2.3.5 Calcio	60
2.3.6 Magnesio	60
2.3.7 Carbonato e bicarbonato	60
2.3.8 Forme di azoto nelle acque termali.....	61
2.4. Componenti minori nelle acque termali	63
2.4.1 Anidride carbonica.....	63
2.4.2 Idrogeno solforato.....	65
2.4.3 Metalli ed elementi di natura non metallica	66
2.4.4 Arsenico	68
2.4.5 Boro	69

2.4.6	Cromo	70
2.4.7	Ferro.....	71
2.4.8	Fluoruro.....	73
2.4.9	Litio.....	73
2.4.10	Manganese.....	73
2.4.11	Mercurio	74
2.4.12	Piombo, cadmio e rame.....	75
2.4.13	Silice	77
2.4.14	Stronzio e bario.....	78
2.5.	Classificazione delle acque termali.....	79
2.6.	Sistemi idrogeologici e principali emergenze termali della Toscana.....	85
3	Glossario dei termini geologici.....	106

Seconda parte. Principali sorgenti termali della Toscana131

Terme di San Carlo (San Carlo Terme - Massa)	132
Terme di Equi (Fivizzano - Massa)	140
Terme di Bagni di Lucca (Bagni di Lucca - Lucca)	150
Terme di Casciana (Casciana Terme - Pisa).....	157
Terme di San Giuliano (San Giuliano Terme - Pisa).....	170
Terme di Montecatini (Montecatini Terme - Pistoia)	177
Area termale di Monsummano (Monsummano Terme - Pistoia).....	190
<i>Terme di Grotta Giusti</i>	198
<i>Terme di Grotta Parlanti</i>	207
Terme di Uliveto (Uliveto Terme - Pisa)	209
Terme di Firenze (Impruneta - Firenze).....	223
Terme di Gambassi (Gambassi Terme - Firenze).....	231
Terme di Panna (Scarperia - Firenze)	241
Terme di Bagno Vignoni (S. Quirico d'Orcia - Siena)	249
Terme di Montepulciano (Sant'Albino, Montepulciano - Siena).....	257
Terme di Rapolano (Rapolano Terme - Siena).....	264
Terme di Venturina (Campiglia Marittima - Livorno).....	277
Fonte Napoleone (Marciana, Isola d'Elba - Livorno).....	284
Terme di Petriolo (Petriolo - Siena).....	296
Area termale di Chianciano (Chianciano Terme - Siena).....	304
<i>Terme di Chianciano</i>	304
<i>Terme di Sant'Elena</i>	313
Bagni delle Galleraie (Radicondoli - Siena).....	320
Terme di Sassetta (Sassetta - Livorno).....	328
Terme di San Filippo (Castiglione d'Orcia - Siena).....	335
Terme di Saturnia (Manciano - Grosseto).....	345
Terme di San Casciano dei Bagni (San Casciano dei Bagni - Siena).....	354
Terme della Versilia (Montignoso - Massa).....	362
Bibliografia.....	367
Bibliografia: parte legislativa	374

INTRODUZIONE

Questo libro tratta, da un lato, l'inquadramento legislativo delle acque minerali naturali di impiego termale assieme alle linee generali del controllo di tipo chimico e chimico fisico, e dall'altro, il peculiare contesto geologico delle aree termali della Toscana. Sono quindi riportate, sotto forma di schede monografiche, notizie e caratteristiche idrogeologiche, chimiche e chimico-fisiche delle principali acque minerali naturali di impiego termale in Toscana.

Queste acque, che per motivi di semplificazione saranno chiamate in questo lavoro "acque termali", sono spesso in relazione con le acque minerali naturali impiegate come acque imbottigliate da bere. Le interconnessioni legislative relative a queste due differenti tipologie di acque hanno talvolta mancato di chiarezza tanto che sono stati necessari in alcuni casi interventi di interpretazione da parte di organi ministeriali. Su questo aspetto saranno chiariti gli adempimenti analitici e i valori di accettabilità delle due differenti tipologie di acque.

Dalla documentazione storica di archivio delle acque termali toscane, sono state estratte e riportate alcune analisi dei primi decenni del 1800. Dati così "antichi" costituiscono fonti informative di notevole interesse. Nonostante il tempo trascorso, il valore di quei dati non è venuto meno, grazie anche al fatto che le acque termali hanno da sempre ricevuto particolari attenzioni da parte degli analisti di ogni epoca.

Nel confronto di dati provenienti da più fonti (Università, Laboratori di Sanità Pubblica, Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana e altre strutture di controllo pubblico del passato) sono state osservate talvolta delle incongruenze di tipo analitico, dovute probabilmente a molti fattori, tra i quali il possibile impiego di tecniche di analisi non sempre idonee alla misurazione di componenti in elevate concentrazioni, che caratterizzano alcune di queste acque, o tenori prossimi al limite di rivelabilità per gli elementi in traccia. Per le acque considerate è stata comunque individuata la tipologia di composizione, e valutate le variazioni nel tempo, considerato che condizione caratteristica di un'acqua di impiego termale è la stabilità di composizione, pur nell'ambito delle variazioni naturali.

Nel testo sono citate alcune tecniche analitiche adottate dai vari autori, e il complesso contesto legislativo che regola l'utilizzo di queste acque.

PRIMA PARTE

ACQUE TERMALI: DALLA LEGISLAZIONE ALL'IDROGEOLOGIA

1. LE ACQUE TERMALI NELL'AMBITO DEI CONTROLLI AMBIENTALI

Per molto tempo, e comunque ancora oggi, le acque minerali di impiego termale sono state osservate e studiate sotto il profilo di acque per utilizzo a scopo terapeutico. L'appartenenza di tali acque alla “sfera sanitaria” e una visione limitata finalizzata quasi esclusivamente a un impiego medicamentoso ha impedito una loro collocazione in un ambito più ampio, come quello della conoscenza delle risorse idriche sotterranee di un territorio.

In alcune aree del nostro paese, le acque termali sono conosciute e impiegate da molti secoli; spesso hanno indotto la nascita e la crescita di insediamenti urbani determinando nel tempo una pressione antropica non indifferente sulla risorsa con rischi di inquinamento. Sia in Italia che in altri paesi europei le sorgenti si trovano a volte nel centro di nuclei abitati di media grandezza e diventa sempre più difficile mantenere integro il sistema idrogeologico (figura 1), recentemente minacciato anche dai cambiamenti climatici. Tali condizioni hanno introdotto anche nei sistemi termali il concetto di sostenibilità ambientale dell'utilizzo dei giacimenti di acqua.



Figura 1 - Sorgenti storiche in aree urbane: una delle sorgenti di Vichy (Francia), localizzata nel parco termale della cittadina, a sua volta nel centro dell'area urbana.

In Italia, per tradizione e cultura, queste acque sono state oggetto di numerosi studi di tipo idrogeologico, chimico e microbiologico. È per questo motivo che l'evoluzione e il controllo del sistema ambiente dovrebbe indurre ad una riconsiderazione delle acque minerali e termali per un loro impiego nell'ambito degli indicatori ambientali: di questa matrice sono disponibili serie analitiche che provengono da lontano e che contengono un elevato numero di parametri fisico-chimici. Non si dimentichi che esse sono connesse ad una scuola culturale che ci ha fatto conoscere in tutta Europa (Marotta e Sica, 1929; Messini 1951).

Definire cosa si intende con il termine “acqua termale” non è semplice come anche testimoniato dalla numerosa letteratura in proposito. Si riporta quanto storicamente definito da Desio, uno dei più noti studiosi di geologia del secolo scorso, su questo argomento (Desio, 1973): “Nella concezione comune sono chiamate *acque termominerali* le acque di sorgente dotate di una qualche proprietà fisiologica idroterapeutica. Fra queste acque vengono distinte, in base alla temperatura, le *acque minerali* dalle *acque termali*. Le seconde sono quelle dotate di una temperatura superiore alla temperatura media annua dell'aria della località in cui si trova la sorgente; le prime sono quelle a temperatura uguale o più bassa della media ambiente. Queste ultime possono essere identificate, almeno sino ad un certo punto, con le così dette *acque da tavola*”. Desio riconosce comunque la difficoltà di dare definizioni adeguate a queste acque: “In realtà la distinzione fra sorgenti comuni e sorgenti minerali è tutt'altro che agevole, poiché il criterio empirico sopra indicato appare troppo vago ed elastico e anche poco definibile scientificamente, soprattutto per quelle sorgenti che una lunga esperienza non abbia già dimostrato essere dotate di azioni medicamentose”.

Sulle acque termali troviamo altre considerazioni simili: “Generalmente si fa distinzione fra *sorgenti normali* (con temperatura e chimismo normali) e *sorgenti termominerali e/o minerali* (caratterizzate da temperatura relativamente elevata e/o da chimismo diverso dal normale). Si tratta di una distinzione empirica molto vaga, non definita univocamente dal punto di vista scientifico, che può ritenersi valida soltanto se si intende per acqua *termominerale* o *minerale* quella che ha particolari proprietà fisiche e terapeutiche” (Celico, 1986).

La legislazione vigente in materia di acque termali fornisce una definizione che forse non è fra le più avanzate in quanto si riferisce a concetti abbastanza lontani nel tempo, tuttavia provvede ai riferimenti legali per affrontare questa materia. La legislazione più recente che cita le acque termali è la legge 24 ottobre 2000 n. 323, *Riordino del settore termale*, dove è riportata la seguente definizione di acque termali: *Le acque minerali naturali, di cui al regio decreto 28 settembre 1919 n. 1924, e successive modificazioni, utilizzate a fini terapeutici.*

In sintesi, le acque termali sono acque minerali naturali che si differenziano da quelle commercializzate in bottiglia e di prevalente uso come acque da tavola (definizione quest'ultima molto diffusa ma non supportata da alcuna legislazione attuale) per i seguenti aspetti:

1. le acque termali sono acque utilizzate per fini terapeutici in stabilimenti termali;
2. anche se molte acque termali sono calde ($>20\text{ }^{\circ}\text{C}$), la temperatura non costituisce un parametro che le contraddistingue: sono di comune impiego anche le acque termali fredde;
3. le acque termali sono utilizzate generalmente in prossimità delle sorgenti presso gli stabilimenti termali oppure (ormai raramente) attraverso i prodotti acquistabili in farmacia, ivi compresi i prodotti cosmetici;
4. le acque termali mostrano un esteso campo di valori per quanto riguarda il contenuto di solidi disciolti (residuo fisso a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$): si va da quelle con bassissima mineralizzazione (intorno a 20 mg/L) fino a quelle con residuo fisso elevatissimo (anche fino a 40.000 mg/L). Le acque minerali naturali di impiego come acque imbottigliate da bere (le comuni acque minerali naturali) presentano un campo di valori molto più ristretto.

Nelle acque termali si possono inoltre riscontrare concentrazioni di certi elementi (boro, arsenico e bario, ad esempio) superiori a quelle consentite dalla legislazione vigente per le acque minerali imbottigliate e per le acque destinate al consumo umano: ciò è coerente con il loro impiego perché l'uso delle acque termali, oltre ad essere autorizzato in seguito a sperimentazioni cliniche e farmacologiche, deve essere limitato nel tempo e sotto controllo medico; infatti, in alcuni casi, le proprietà terapeutiche di tali acque dipendono proprio dalla rilevante quantità di specifici elementi e composti.

In alcune regioni sono note acque termali con boro in concentrazione superiore al valore limite previsto sia per le acque minerali sia per le acque destinate al consumo umano, così come è noto l'impiego delle acque termali arsenicali-ferruginose ad elevato contenuto di arsenico. In altri casi, le acque termali quando hanno composizioni particolari (principalmente salinità non elevata e altri componenti in quantità tali da soddisfare i limiti per le comuni acque minerali naturali imbottigliate), possono essere anche impiegate come acque da bere e quindi venire regolarmente messe in commercio per tale utilizzo.

1.1. Normativa nazionale e comunitaria

Le acque termali sono dunque acque minerali naturali come definite dal R.D. del 28 settembre 1919, n. 1924, con modifiche e integrazioni ancora in vigore. La varia e complessa legislazione presenta delle differenze evidenti (soprattutto per quanto riguarda l'applicazione di alcuni articoli) fra le acque minerali che sono imbottigliate e vendute normalmente al consumo senza alcuna prescrizione di tipo medico e quelle che vengono impiegate presso gli stabilimenti termali.

Il primo provvedimento che si occupa delle acque minerali è il regio decreto 3 febbraio 1901, n° 45 *Regolamento generale sanitario*, modificato con il regio decreto 6 dicembre 1924, n° 3112, che detta disposizioni per la vigilanza igienico-sanitaria. Successivamente è stata emanata la legge 16 luglio 1916, n. 947 *Disposizioni varie sulla sanità pubblica*, attuata con il regio decreto 29 settembre 1919, n. 1924 *Regolamento per l'esecuzione del capo V della legge 16 luglio 1916, n° 947, contenente disposizioni sulle acque minerali e gli stabilimenti termali, idroterapici e di cure fisiche ed affini*.

Il regio decreto del 1919, oltre a presentare una struttura legislativa che ha costituito la base di successivi interventi legislativi, è in parte tuttora valido e ripreso, infatti, dalla legge 24 ottobre 2000, n. 323 *Riordino del settore termale* per quanto riguarda la definizione di acqua termale. Nell'articolo 2, definizioni, al punto 1, è riportato che per acque termali si intendono ...*le acque minerali naturali, di cui al regio decreto 20 settembre 1919, n. 1924, e successive modificazioni, utilizzate ai fini terapeutici*. Quel decreto definiva infatti le acque termali nel titolo 1: *Agli effetti della legge 16 luglio 1916, n. 947, sono considerate acque minerali quelle che vengono adoperate per le loro proprietà terapeutiche od igieniche speciali, sia per la bibita sia per altri usi curativi*.

Viene definita per la prima volta la documentazione da fornire al Ministero dell'Interno per la messa in vendita delle acque minerali. Fra i vari documenti sono previsti, oltre ai certificati delle analisi chimiche e microbiologiche, la relazione geologica e lo studio idrogeologico del bacino imbrifero, i progetti dell'opera di captazione, la struttura dei serbatoi.

Nel titolo II è riportato l'elenco dei documenti necessari per aprire e gestire gli stabilimenti termali, idroterapici e per cure fisiche.

Il D.M. 20 gennaio 1927 *Istruzioni per la utilizzazione e il consumo delle acque minerali* entra nel dettaglio sulle modalità di campionamento delle acque minerali per le analisi chimiche e batteriologiche, stabilisce i criteri per lo studio idrogeologico dell'area di captazione e per la realizzazione delle opere di captazione e della loro manutenzione.

Nel paragrafo 3 vengono riportate le norme per eseguire corrette opere di captazione, conduzione e raccolta di acque minerali e per il mantenimento igienico delle zone di protezione della sorgente. Sono evidenziati i possibili rischi qualora la falda termale sia affetta da circolazione e infiltrazione di acque superficiali. Nell'articolo 10 viene evidenziata la necessità che i materiali a contatto con le acque minerali nelle opere di captazione, trasporto, stoccaggio nei serbatoi non siano fatte con materiali che possano indurre contaminazioni e sono riportate le modalità di prelievo dei campioni di acqua minerale per le analisi chimiche, fisico-chimiche e microbiologiche e per gli studi clinici.

Fra le sostanze che vengono ricercate normalmente con le analisi chimiche e fisico-chimiche per le acque minerali, è prevista la ricerca di quelle che possono avere particolare rilevanza ai fini terapeutici. Fra queste si trovano: i gas presenti alla sorgente (anidride carbonica CO₂, idrogeno solforato H₂S), quindi i seguenti composti ed elementi: solfoidrati, solfuri, iposolfiti, bromuro, fluoruro, stronzio, magnesio, litio, potassio, sodio, bario, ferro, titanio, silicio, acido borico, acido arsenico, acido crenico e ipocrenico. Altri esami previsti riguardano radioattività, resistenza elettrica e punto di congelamento. Come vedremo successivamente, alcuni di questi parametri sono stati progressivamente abbandonati e nei certificati di analisi dagli anni '70 fino a quelli dei tempi attuali, non si trova menzione di alcuni composti ed elementi come solfoidrati, iposolfiti, titanio, acido crenico e ipocrenico. Anche la denominazione di alcuni di questi (ad esempio: acido arsenico e acido borico) è stata modificata.

Il decreto del Capo del Governo 7 novembre 1939, n. 1858, riporta disposizioni concernenti le analisi delle acque minerali. Il decreto e le disposizioni successive ad esso correlate, conferiscono ai seguenti laboratori: Istituto di Sanità Pubblica (ora Istituto Superiore di Sanità), istituti d'igiene e microbiologia delle università per la parte microbiologica (ora anche ARPA/APPA o LSP), istituti universitari di chimica per la sola parte chimica, (ora anche ARPA/APPA), la competenza per le analisi finalizzate ai seguenti aspetti:

- 1- riconoscimento di acqua minerale naturale da parte del Ministero della Salute o conferma di tale riconoscimento ai sensi dell'art. 17 bis del D.M. 542/1992;
- 2- vendita di un'acqua minerale come bibita in sito o in bottiglia;
- 3- preparazione e vendita delle acque minerali artificiali (acqua minerale dove sono stati sciolti sali per realizzare un'acqua con differente composizione salina);
- 4- rinnovi quinquennali delle analisi riportate in etichetta delle acque minerali imbottigliate.

La competenza di tali laboratori è estesa di fatto, anche in assenza di un esplicito provvedimento normativo, alle acque di sorgente di cui all'ex D. lgs. 339/1999. Per esercitare l'attività analitica i laboratori sopra citati devono essere in possesso di un'autorizzazione da parte del Ministero della Salute.

Il D.P.R. 14 gennaio 1972, n. 2, dispone il trasferimento delle funzioni amministrative statali in materia di acque minerali e termali, di cave e torbiere e di artigianato e del relativo personale alle Regioni a statuto ordinario. Questo decreto costituisce la base giuridica per le successive emanazioni di leggi e regolamenti regionali su questa materia. Nell'articolo 1 sotto riportato è bene espresso il campo di applicazione di questo importante decreto.

“Sono trasferite alle Regioni a statuto ordinario, per il rispettivo territorio, le funzioni amministrative esercitate dagli organi centrali e periferici dello Stato in materia di acque minerali e termali e di cave e torbiere.

Il trasferimento riguarda, tra l'altro, le funzioni concernenti:

- a) il permesso per la ricerca e la concessione per la utilizzazione delle sorgenti di acque minerali;
- b) l'autorizzazione all'apertura e alla messa in esercizio di stabilimenti di produzione e alla utilizzazione di acque minerali naturali o artificiali;
- c) l'autorizzazione ad aprire ed esercitare stabilimenti termali e idroterapici;
- d) la vigilanza sulla utilizzazione delle acque minerali naturali, ancorché artificialmente gassate, e sull'esercizio degli stabilimenti termali e idroterapici fermo restando quanto riguarda la disciplina igienica;
- e) la sorveglianza sulla utilizzazione delle cave e torbiere, la sottrazione al proprietario della disponibilità della cava o torbiera e la concessione a terzi nel caso di totale o parziale inutilizzazione del giacimento;
- f) la costituzione, il funzionamento e lo scioglimento dei consorzi volontari od obbligatori per la coltivazione di cave e torbiere;
- g) la raccolta di dati statistici sulla utilizzazione anzidetta;
- h) disciplina igienica e controlli sanitari sulle acque minerali e termali

In ordine alle funzioni amministrative indicate alle lettere b), c) e d) rimangono ferme le disposizioni vigenti concernenti le autorizzazioni e i controlli sanitari sulle acque minerali e termali.”.

Con la circolare n. 17 del 13 settembre 1991 del Ministero della Sanità, *Analisi microbiologiche di acque minerali naturali*, sono disciplinate le modalità di campionamento ai fini dei controlli microbiologici alla fonte, sia di acque minerali destinate all'imbottigliamento che di acque minerali destinate all'utilizzo “in loco” presso stabilimenti termali. Sono riportati i parametri da determinare e le metodologie analitiche. Questa circolare è tuttora vigente.

Il decreto legislativo 08 ottobre 2011, n. 176, *Attuazione della direttiva 2009/54/CE*,

sull'utilizzazione e la commercializzazione delle acque minerali naturali, rappresenta la norma quadro di riferimento per le acque minerali destinate all'imbottigliamento e non si applica alle acque termali.

Infatti il D.Lgs. 176/2011 rappresenta il recepimento della direttiva 2009/54/CE, che all'articolo 1, comma 3, dispone: *La presente direttiva non si applica: 1) alle acque che sono dei medicinali ai sensi della direttiva 65/65/CEE; 2) alle acque minerali naturali utilizzate ai fini curativi alla sorgente negli stabilimenti termali o idrotermali*", 2) *alle acque che sono dei medicinali ai sensi della direttiva 65/65/CEE*.

Si evidenzia che il D.Lgs. 176/2011 ha abrogato la normativa quadro nazionale precedentemente vigente quale il D.Lgs. 25/01/1992, n. 105 (riguardante le acque minerali) e il D. Lgs. 04/08/1999, n. 339 (riguardante le acque di sorgente), riunificando la normativa concernente le due tipologie di acque in un unico provvedimento.

Il D.Lgs. 176/2011 ha permesso di portare alcune novità positive al nostro ordinamento. Di sicura semplificazione è la riunificazione in un unico testo delle disposizioni riguardanti le acque minerali e le acque di sorgente. Importanti e positivi sono i richiami alla conformità dell'anidride carbonica utilizzata per le acque gassate alle norme vigenti inerenti gli additivi alimentari, e alla conformità degli impianti, dei contenitori e dei tappi alle norme vigenti riguardanti i materiali destinati a contatto con gli alimenti. Di rilievo è anche l'abolizione del limite di due litri per la capacità dei contenitori delle acque minerali e la precisazione sull'ammissibilità del nome della miscela come nome della sorgente da riportare in etichetta delle acque minerali.

Tuttavia, al contempo il D.Lgs. 176/2011 mostra alcune criticità e si è rivelato un'occasione persa per risolvere altre problematiche che storicamente affliggono il settore. Ad esempio, si poteva essere più chiari nel regolamentare l'etichettatura, considerando le continue segnalazioni di irregolarità, vere o presunte, che riguardano, la pubblicità in etichetta, la designazione commerciale, l'indicazione dei parametri da riportare in etichetta. Vi sono alcune criticità nelle disposizioni del D.Lgs. 176/2011, tra le quali l'obbligatorietà dell'autorizzazione regionale per l'utilizzo delle acque e l'obbligatorietà della vigenza di alcune norme del D.Lgs. 152/2006, che hanno spinto la Regione Toscana a presentare una questione di legittimità costituzionale presso la Corte Costituzionale.

La Corte con sentenza n. 244 del 24/10/2012 ha respinto il ricorso della Toscana, tuttavia i contenuti della sentenza forniscono alcuni elementi interessanti riassunti di seguito:

1- è stata censurata la procedura seguita dalla Toscana per la registrazione ai sensi del reg. (CE) n. 852/2004 delle imprese che imbottigliano acque minerali naturali o acque sorgente e l'avvio delle attività di utilizzazione e immissione in commercio di tale acque con lo strumento della DIA/SCIA. La Corte ritiene che in adempimento alle norme europee verticali su tali acque (direttiva

2009/54/CE) l'utilizzazione delle acque minerali naturali o di sorgente e la relativa immissione in commercio debba avvenire successivamente al rilascio di un'autorizzazione che prevede l'accertamento preventivo di specifiche condizioni. Per tale motivo la Toscana ha avviato le procedure per la modifica della sua legge regionale (LR 38/2004) per sostituire la registrazione con il riconoscimento (come ad esempio per le imprese che producono additivi alimentari o alimenti destinati ad un'alimentazione particolare);

2- la Corte ha precisato che, pur respingendo il ricorso, la disposizione del D.Lgs. 176/2011 inerente il riferimento al D.Lgs. 152/2006 per l'individuazione della zona di tutela assoluta delle opere di captazione delle acque minerali naturali o di sorgente, debba essere intesa come è stata interpretata dalla Toscana, cioè come elemento minimo per il quale le Regioni possono adottare misure più restrittive;

3- sull'ultimo punto oggetto del ricorso (assimibilità delle regole per il controllo ufficiale delle acque minerali naturali o di sorgente a quelle della sicurezza alimentare) la Corte è stata meno chiara. Tuttavia, l'interpretazione data dall'Avvocatura della Regione Toscana è che la Corte ha sentenziato che nel D.Lgs. 176/2011 i principi riguardanti il controllo ufficiale sulle acque minerali naturali e sulle acque di sorgente sono coerenti con quelli contenuti nella normativa europea sui controlli ufficiali in sicurezza alimentare. Inoltre, la Corte ha fatta salva la potestà delle Regioni relativamente alle modalità con le quali sono esercitate le competenze regionali in materia di vigilanza e controllo, fermo restando il rispetto dei principi sopra citati. Per tale motivo si ritiene confermata e non censurata la scelta della Regione Toscana di utilizzare i principi e le modalità della normativa europea in materia di sicurezza alimentare anche per le acque minerali naturali e di sorgente.

Da segnalare che le disposizioni del D.Lgs. 176/2011 non si applicano alle acque minerali naturali e alle acque di sorgente destinate alle esportazioni in Paesi terzi (cioè al di fuori dell'Unione Europea).

Il D.Lgs. 176/2011 si applica alle acque minerali di impiego termale nel caso in cui queste ultime siano imbottigliate, avendo concentrazioni dei parametri chimici tali da renderle conformi alla legislazione delle acque minerali destinate all'imbottigliamento.

Non è pertanto semplice distinguere fra gli aspetti legislativi che riguardano solo le acque minerali di comune e diffuso impiego come acque da tavola, sempre più in sostituzione delle acque di acquedotto, da quelle di vero e proprio uso termale.

In passato il D.Lgs. 4 agosto 1999, n. 339¹, con le modifiche apportate all'articolo 1 del D.Lgs. 25 gennaio 1992, n. 105² ha modificato sostanzialmente il concetto di acqua minerale che era stato stabilito nel regio decreto n. 1924/1919 poiché ha messo in secondo piano le proprietà favorevoli alla salute e ha indicato nella purezza di tali acque la caratteristica fondamentale di distinzione dalle altre acque. Infatti, è stata modificata la norma originaria indicata all'art. 1, comma 3, lett. d) del D.Lgs. 105/1992 che prevedeva l'obbligatorietà degli studi clinici, farmacologici e tossicologici per la valutazione di un'acqua minerale. Tali studi permettono di identificare le proprietà favorevoli alla salute di un'acqua minerale come, ad esempio, la possibilità degli effetti diuretici, della stimolazione della digestione o dell'eliminazione dell'acido urico. La modifica normativa si è resa necessaria in seguito alla sentenza del 17 luglio 1997, procedimento C-17/96, della Prima Sezione della Corte di Giustizia delle Comunità Europee. La sentenza dispone che uno Stato membro non possa esigere che un'acqua abbia proprietà salutari per poterla riconoscere come acqua minerale naturale. Pertanto, viene ripresa integralmente la disposizione espressa nell'allegato I, parte I della direttiva 80/777/CEE, recepita in Italia con il D.Lgs. 105/1992, che rende facoltativi gli studi sopra indicati.

L'aggiornamento di tale impostazione, confermata nel D.Lgs. 176/2011, per quanto corretta da un punto di vista legislativo, ha contribuito a rendere più simili le acque minerali a quelle potabili.

Con la circolare n. 19 del 12 maggio 1993 del Ministero della Sanità, *Analisi chimiche e chimico fisiche di acque minerali naturali*, sono disciplinate principalmente le modalità di campionamento ai fini delle analisi chimiche e chimico fisiche delle acque minerali. Sono stabilite inoltre le frequenze e le tipologie dei controlli ufficiali e di quelli interni di qualità, le modalità di emissione del giudizio di conformità delle analisi riportate in etichetta in relazione allo scostamento percentuale dai valori di parametro e del giudizio di accettabilità dell'acqua minerale in relazione ai limiti previsti dall'art. 6 del D.M. 12/11/1992, n. 542.

Questa circolare è parzialmente vigente. Le frequenze e la tipologia dei controlli ufficiali e i parametri analitici di controllo sono modulati dalla normativa regionale, se esistente, e dalla quella europea riguardante la sicurezza alimentare. A tale fine in Toscana è vigente la legge regionale 27 luglio 2004 n. 38, *Norme per la disciplina della ricerca, della coltivazione e dell'utilizzazione delle*

¹ Decreto legislativo 4 agosto 1999, n.339. *Disciplina delle acque di sorgente e modificazioni al D. lgs. 25 gennaio 1992, n. 105, concernente le acque minerali naturali, in attuazione della direttiva 96/70/CE.*

² Art. 1 del decreto legislativo 8 ottobre 2011, n.176: Art. 2. *Definizione e caratteristiche di un'acqua minerale naturale:*

1. Sono considerate acque minerali naturali le acque che, avendo origine da una falda o giacimento sotterraneo, provengono da una o più sorgenti naturali o perforate e che hanno caratteristiche igieniche particolari ed, eventualmente, proprietà favorevoli alla salute. **2.** Le acque minerali naturali si distinguono dalle ordinarie acque potabili per la purezza originaria e sua conservazione, per il tenore in minerali, oligoelementi e/o altri costituenti ed, eventualmente, per i loro effetti.

acque minerali, di sorgente e termali e il relativo regolamento di attuazione (Decreto del Presidente della Giunta Regionale, n. 11/R/2009 del 24/03/2009 Regolamento di attuazione delle legge regionale 27 luglio 2004, n. 38, Norme per la disciplina della ricerca, della coltivazione e dell'utilizzazione delle acque minerali, di sorgente e termali).

Il D.M. del 13 gennaio 1993, *Metodi di analisi per la valutazione delle caratteristiche microbiologiche e di composizione delle acque minerali naturali e modalità per i relativi prelevamenti di campioni* è ancora vigente, ma è da ritenersi superato, almeno per la parte chimica, sia per l'evoluzione delle tecniche analitiche, sia per l'emanazione della direttiva europea 2003/40/CE, recepita con i D.M. 11/09/2003 e D.M. 29/12/2003 (quest'ultimo ha modificato il D.M. 542/1992).

Il decreto del Ministero della Sanità 12 novembre 1992, n. 542, *Regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali* e il Decreto 29 dicembre 2003, *Attuazione della direttiva n. 2003/40/CE della Commissione nella parte relativa ai criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali di cui al decreto ministeriale 12 novembre 1992, n. 542, e successive modificazioni, nonché alle condizioni di utilizzazione dei trattamenti delle acque minerali naturali e delle acque di sorgente*, sono strettamente connessi in quanto il decreto 29/12/2003 costituisce una modifica del D.M. 542/1992.

Il D.M. 542/1992 resta il riferimento normativo base sia per le acque minerali imbottigliate di comune utilizzo come acque da bere che per quelle di impiego termale destinate all'imbottigliamento. Sono infatti disciplinati con tale decreto: i criteri di valutazione delle caratteristiche idrogeologiche chimiche e chimico-fisiche, microbiologiche, cliniche e farmacologiche delle acque minerali naturali. Sono anche indicati i criteri di valutazione per la revisione dei riconoscimenti delle acque minerali naturali in commercio. Sono infine riportate le caratteristiche di prestazione delle metodiche analitiche per la determinazione dei parametri elencati nell'art. 6, comma 1.

Da segnalare che il D.M. 542/1992 resterà in vigore sino all'emanazione di un nuovo specifico provvedimento come previsto dagli artt. 3 e 34 del D.Lgs. 176/2011; si attende pertanto, a breve, la modifica di tale decreto.

L'evoluzione della legislazione, anche con l'emanazione della direttiva 2003/40/CE del 16 maggio 2003, sembra tendere, comunque, a differenziare sempre di più le acque minerali imbottigliate e messe in commercio da quelle che trovano un impiego come acque caratterizzate da proprietà

terapeutiche e quindi di utilizzo esclusivo per usi curativi.

Si ricorda la non applicabilità dell'articolo 6 del D.M. 542/92 (relativo alle sostanze indesiderabili e contaminanti) alle acque minerali di uso termale: in pratica i valori limite relativi alle acque minerali imbottigliate non trovano applicazioni quando si tratta di acque minerali di impiego termale. Ad esempio, per l'arsenico il valore limite di 10 µg/L, non si applica alle acque minerali di impiego termale, non solo perché sono in uso acque termali arsenicali-ferruginose che fondano la loro attività terapeutica su questa sostanza, ma perché un'acqua termale è impiegata per un tempo molto limitato e sotto costante controllo medico. In Toscana, come in altre regioni, le acque termali hanno spesso tenori di bario, boro e talvolta manganese e arsenico superiori ai limiti indicati nell'articolo 6 del citato D.M. 542/92.

Nel documento che segue vengono definite le motivazioni da parte dell'allora Ministero della Sanità della non applicabilità dei valori limite del D.M. 542/92 per alcuni parametri.

Roma, 19 ottobre 1993

Ministero della Sanità
D.G.S.I.P. – DIV. VI
406 / AG. 2.10/722
Risposta al Foglio del 30.9.93 prot. 14890

Alla FEDERTERME
Via Sicilia, 186
00187 ROMA

Oggetto: D.M. n° 542/92 e circolare n° 19/93

In riscontro alla nota sopra indicata, con la quale codesta Federazione ha chiesto ulteriori chiarimenti in merito all'applicabilità alle acque termali dell'art. 6 del D.M. n° 542/92 e della circolare n° 19/1993, questo Ministero, facendo seguito alla ministeriale dello scorso 23 luglio, precisa quanto segue:

1. il sopra citato art. 6, essendo contenuto nel regolamento previsto dall'art. 2 del D.Lgs. 25 gennaio 1992, n° 105, si riferisce esclusivamente alle acque minerali destinate all'imbottigliamento;
2. tuttavia, nel valutare i risultati di analisi di acque minerali destinate all'uso termale, non può non tenersi conto dei limiti fissati nel suddetto art. 6, trattandosi di limiti relativi a sostanze contaminanti o indesiderabili.

Restano salvi quei parametri, come già precisato con la sopra richiamata ministeriale del 23 luglio scorso, per i quali il superamento dei limite suddetti, accertato nella sua entità all'atto dell'autorizzazione, è da considerarsi specifico dell'acqua minerale e pertanto, in linea di massima, accettabile, tenendo anche conto che le acque termali debbono essere utilizzate sotto controllo medico.

In tal caso non troveranno applicazione il penultimo comma del punto A.1.1 e il penultimo comma del punto A.2.1 della circolare n° 19/1993, per quanto concerne la sospensione dell'utilizzazione dell'acqua minerale, così come non troveranno applicazione l'ultimo comma del punto B.2 e l'ultimo comma del punto B.3 della medesima circolare n° 19, per quanto concerne l'accettabilità dell'acqua minerale.

Per quanto concerne infine i parametri non compresi nell'art. 6 del D.M. 542, si fa presente che variazioni degli stessi, superiori alle tolleranze indicativamente riportate nel punto B.3 della circolare n° 19, possono esclusivamente comportare, come precisato nel punto B.2 della circolare stessa, non sussistendo per le acque termali problemi di etichettatura, la necessità di procedere alla conferma delle proprietà salutari dell'acqua, materia, quest'ultima, di esclusiva competenza ministeriale.

IL DIRETTORE GENERALE
Toti

Documentazione da produrre al Ministero della Salute per il riconoscimento delle proprietà terapeutiche delle acque minerali naturali, da utilizzarsi per cure termali

Per le acque minerali di impiego termale i riferimenti di legge restano ancora i decreti di inizio '900 sopra riportati (R.D. 28.09.1919; D.M. 20.01.1927) e la legge 24.10.2000, n. 323. La documentazione da produrre al Ministero della Salute per il riconoscimento delle proprietà terapeutiche delle acque minerali naturali, da utilizzarsi per cure termali è la seguente:

1. Domanda che deve indicare, tra l'altro, il nome della sorgente e le cure che si intendono praticare;
2. Quattro analisi chimiche stagionali eseguite dai laboratori di cui al Decreto del Capo del Governo 7.11.1939, n. 1858 (Istituti Universitari di Chimica oppure - se autorizzati - Istituti Universitari di Igiene o Istituti Universitari di Microbiologia o Presidi Multizonali di Prevenzione (-- oggi: al posto dei SMP o PMP agenzie di protezione Ambientale e Laboratori di Sanità Pubblica ---))
3. Quattro analisi microbiologiche stagionali effettuate, secondo le indicazioni della circolare n. 17 del 13.09.1991, dei laboratori di cui al Decreto del Capo del Governo 7.11.1939, n. 1858 (Istituti Universitari di Igiene o Istituti Universitari di Microbiologia oppure - se autorizzati - Presidi Multizonali di Prevenzione; (-- oggi: al posto dei SMP o PMP agenzie di protezione Ambientale e Laboratori di Sanità Pubblica ---))
4. Verbali di prelevamento relativi alle analisi di cui ai punti 2 e 3, redatti dall'autorità sanitaria competente per territorio che ha assistito ai prelevamenti stessi;
5. Relazione farmacologica sperimentale redatta da Istituto Universitario;
6. Relazione clinica sperimentale redatta a livello universitario o ospedaliero (circolare n. 80 dell'8.11.1980); nel caso di cure esterne (bagni e fanghi) la relazione può essere bibliografica anziché sperimentale e in tal caso non occorre presentare la relazione farmacologica di cui al punto 5;
7. Relazione idrogeologica volta ad illustrare tutti gli aspetti caratterizzanti la falda acquifera d'origine, corredata da una planimetria quotata in scala 1:1000, con l'esatta ubicazione della sorgente;
8. Copia della concessione mineraria o di altro valido titolo rilasciato al richiedente dalle competenti autorità regionali;
9. Analisi di radioattività (²²²Radon) dell'acqua alla sorgente e con verbale di prelievo;

N.B.: nel caso di cure interne, quali la bibita, il C.S.S. richiede, per analogia alle acque minerali in bottiglia, che le analisi chimiche siano effettuate secondo le norme contenute nel D.M. 12.11.1992, n. 542, come modificato dal D.M. 29 dicembre 2003.

Tutta la documentazione sopra elencata deve essere trasmessa dai competenti organi regionali; qualora la documentazione venisse prodotta dal titolare di concessione, detta documentazione deve essere in regola con le vigenti disposizioni normative in materia di bolli.

1.2. Normativa della Regione Toscana

La legge regionale 27 luglio 2004 n. 38, *Norme per la disciplina della ricerca, della coltivazione e dell'utilizzazione delle acque minerali, di sorgente e termali* e il relativo regolamento hanno portato una profonda trasformazione nella gestione regionale dell'utilizzazione delle acque minerali e di sorgente. Si evidenzia che la norma regionale disciplina interamente gli aspetti minerari delle tre tipologie di acque (minerali, termali e di sorgente), mentre regola la parte riguardante gli utilizzi e gli aspetti igienico-sanitari delle tre tipologie di acque solo se destinate all'imbottigliamento. In altre parole non è presente la disciplina degli utilizzi e degli aspetti igienico-sanitari delle acque termali utilizzate negli stabilimenti termali. Limitando il commento agli aspetti igienico-sanitari, sono state eseguite sostanzialmente tre operazioni:

- una semplificazione del sistema autorizzatorio finalizzato alla commercializzazione delle acque imbottigliate rispetto a quello che fin dal regio decreto 1924/1919 è arrivato fino a nostri giorni attraverso varie evoluzioni, e che è stato adeguato a favore dello strumento della registrazione.
- un'operazione di riallineamento delle norme specifiche delle acque minerali e di sorgente con le disposizioni che regolamentano il settore alimentare, non essendoci motivazioni normative o tecniche tali da giustificare la permanenza di due sistemi paralleli
- un avvicinamento della gestione amministrativa dal livello regionale al livello territoriale.

La normativa della Regione Toscana inerente la disciplina dell'utilizzazione delle acque minerali naturali, termali e di sorgente, è composta da due provvedimenti: legge regionale 27 luglio 2004 n. 38, *Norme per la disciplina della ricerca, della coltivazione e dell'utilizzazione delle acque minerali, di sorgente e termali* e il decreto del Presidente della Giunta Regionale 24 marzo 2009, n. 11/R *Regolamento di attuazione delle legge regionale 27 luglio 2004, n. 38*.

La legge regionale 38/2004 ha subito varie modifiche dal 2004, di cui l'ultima è stata eseguita con la L.R. 29/2012 (legge regionale 18 giugno 2012, n. 29, *Legge di manutenzione dell'ordinamento regionale 2012*), che è intervenuta sulla parte sanitaria.

La legge regionale, così come il DPGR 11/R/2009, si occupano anche degli aspetti di carattere minerario, disciplinando il rilascio del permesso di ricerca e della concessione mineraria per tutte e tre le tipologie di acque sopra citate. In questo libro sarà illustrato in modo sintetico tale aspetto, per approfondire maggiormente quello igienico-sanitario. Quest'ultimo è disciplinato solo per le acque imbottigliate, sia che esse siano minerali naturali, termali o di sorgente. La regolamentazione dell'utilizzazione delle acque termali, soprattutto per ciò che concerne le piscine termali, sarà affrontata dal legislatore regionale in un futuro prossimo.

1.2.1 La disciplina mineraria

La legge regionale ha apportato un profondo cambiamento nell'impostazione normativa regionale. Infatti, rispetto alla precedente legge regionale 9 novembre 1994, n. 86 *Norme per la disciplina della ricerca e coltivazioni delle acque minerali e termali* sono cambiati: il soggetto amministrativo competente per il rilascio del permesso di ricerca e della concessione mineraria, le modalità di calcolo del diritto proporzionale della concessione mineraria, le modalità di rilascio della concessione mineraria, l'esistenza delle concessioni perpetue.

Fermo restando che le acque minerali, di sorgente e termali esistenti nel territorio della Regione costituiscono patrimonio indisponibile della Regione, la legge promuove la razionale utilizzazione delle acque minerali, di sorgente e termali, tutelando e valorizzando al contempo:

- a) l'assetto ambientale e idrogeologico dei territori interessati;
- b) l'utilizzazione sostenibile e durevole delle risorse idriche presenti nel territorio regionale;
- c) il complessivo sviluppo sostenibile, sia economico che sociale dei territori interessati.

Inoltre, la legge regionale prevede esplicitamente che l'utilizzazione delle acque minerali, di sorgente e termali avvenga in coerenza con le disposizioni della normativa ambientale regionale e nazionale, riguardanti il governo del territorio, la disciplina delle risorse idriche e la programmazione in materia ambientale.

La legge regionale trasferisce ai Comuni la competenza amministrativa per il rilascio dei permessi di ricerca e delle concessioni minerarie, anche se la Regione fornisce l'assistenza tecnica ai comuni per l'esercizio delle funzioni istruttorie inerenti i procedimenti sopra citati. Tra le competenze rimaste alla Regione spiccano quelle riguardanti il monitoraggio dello sfruttamento dei giacimenti delle acque, finalizzato alla salvaguardia del patrimonio indisponibile, e la cancellazione dal patrimonio indisponibile³ regionale dei giacimenti, nei casi previsti dalla legge.

Per quanto riguarda i permessi di ricerca, la legge regionale disciplina le attività consentite (studi e ricerche sul bacino idrogeologico, analisi finalizzate al riconoscimento ministeriale e captazione delle acque), la durata del permesso (3 anni + 1 di proroga), l'estensione (non superiore ai 200 ettari), il canone (30 euro/ettaro con un minimo di 600 euro), i requisiti indispensabili che devono

³ Il patrimonio indisponibile è quell'insieme di beni, appartenenti, allo Stato, alle Province o ai Comuni, elencati nell'art. 826 del codice civile. Tali beni hanno caratteristiche simili ai beni demaniali, ma con vincoli sensibilmente minori. Tale tipologia di beni, ai sensi dell'art. 828 c.c., non può essere sottratta alla loro funzione pubblica. A differenza dei beni demaniali sui beni del Patrimonio Indisponibile è possibile l'iscrizione di alcuni diritti reali di godimento a favore di terzi (anche a privati, fermo restando però che tali diritti non contrastino con il fine pubblico del bene).

essere posseduti dal richiedente, gli obblighi a cui è soggetto il ricercatore, la disciplina inerente le istanze concorrenti, la disciplina del rilascio, della revoca, della decadenza, della rinuncia e del trasferimento del permesso, e infine le modalità di accesso nei terreni non di proprietà del ricercatore.

La legge regionale disciplina anche la concessione mineraria come la sua durata (non superiore a 25 anni), l'estensione (non superiore ai 200 ettari), i requisiti indispensabili che devono essere posseduti dal richiedente, i vincoli che devono essere tenuti in considerazione per il rilascio della concessione (norme in materia ambientale e paesaggistica, esigenze di approvvigionamento di acque potabili, eventuali interferenze con altre concessioni, raccordi con i vincoli di altre Autorità come l'Autorità di Bacino, le Autorità di Ambito Territoriale Ottimale - AATO), gli obblighi a cui è soggetto il concessionario, la disciplina del rilascio (procedura di evidenza pubblica), del rinnovo, della revoca, della decadenza, della rinuncia e del trasferimento della concessione, il deposito cauzionale che deve versare il concessionario, le aree di salvaguardia e quelle di valorizzazione ambientale, le modalità di accesso nei terreni non di proprietà del concessionario, le opere di pubblica utilità e le pertinenze, e infine l'installazione degli apparecchi di misura. Per quanto riguarda il diritto proporzionale, la legge regionale, non prevede più un canone proporzionale alla superficie della concessione, ma uno relativo all'acqua utilizzata nel modo seguente:

- a) per l'acqua destinata all'imbottigliamento viene corrisposto un canone posticipato proporzionale alla quantità di acqua utilizzata per l'imbottigliamento, nell'anno di riferimento, corrispondente ad un importo compreso fra un minimo di euro 0,50 e un massimo di euro 2,00 per metro cubo di acqua imbottigliata;
- b) l'acqua destinata ad usi termali è soggetta ad un canone annuale posticipato di euro 0,10 per metro cubo, fino ai tetti massimi previsti in relazione alle seguenti tre fasce di portata:
 - 1) fino ad una portata di 15 litri/secondo, euro 3.500,00;
 - 2) per una portata superiore a 15 e fino a 50 litri/secondo, euro 7.500,00;
 - 3) per una portata superiore a 50 litri/secondo, euro 12.500,00;
- c) per l'imbottigliamento in vetro, è prevista una riduzione del canone fino al 50 per cento; per le acque termali utilizzate per cure convenzionate con il servizio sanitario nazionale è prevista una riduzione sul canone pari al 50 per cento.

La concessione è subordinata alla stipula di apposita convenzione fra comune e soggetto concessionario, che contiene, tra l'altro:

- a) l'individuazione degli oneri diretti e indiretti, determinati dalle opere correlate alle attività di estrazione e di utilizzo delle acque minerali, di sorgente e termali e del piano industriale del concessionario;

b) la quantificazione del canone e la durata della concessione.

Infine, la legge regionale disciplina le attività di vigilanza e controlli sull'esercizio del permesso di ricerca e della concessione, ivi comprese le sanzioni, e prevede la trasformazione delle concessioni perpetue in concessioni a tempo determinato.

1.2.2 La disciplina igienico-sanitaria

La disciplina degli aspetti igienico-sanitari inerenti l'utilizzazione delle acque minerali naturali e di sorgente, considerata la potestà legislativa e regolamentare che le Regioni e le Province autonome hanno per la materia per effetto delle disposizioni del Titolo V della Costituzione, ha tenuto conto delle disposizioni nazionali e europee vigenti per la materia. In particolare, è stata condotta un'operazione di coniugazione e raccordo tra le normative verticali del settore delle acque minerali e quelle della sicurezza alimentare. Infatti, in precedenti pubblicazioni (Calà, 2004; Balocchini e Calà, 2005; Calà e Mantelli, 2007) è stato evidenziato come il settore delle acque minerali e di sorgente abbia la caratteristica di essere regolamentato da provvedimenti sia di carattere verticale che orizzontale.

Anche per gli aspetti igienico-sanitari, le funzioni amministrative sono state attribuite al Comune sul cui territorio è presente lo stabilimento di imbottigliamento, anche se, come vedremo in seguito, l'Autorità competente territoriale per il controllo ufficiale è l'Azienda USL.

1.2.3 Denominazione e designazione commerciale

Nella legge regionale (art. 32) individua prima di tutto la differenza tra denominazione e designazione delle acque, stabilendo le modalità di attribuzione della designazione commerciale e quelle per la variazione della denominazione. Sono indicate anche le regole per riportare in etichetta la designazione commerciale.

1.2.4 Operazioni consentite e vietate

Nell'articolo 33 si elencano le operazioni consentite a cui possono essere sottoposte le acque minerali e di sorgente e i trattamenti vietati. Le indicazioni riprendono integralmente quelle indicate dalla normativa nazionale (D.Lgs. 176/2011). Nel successivo art. 34, si vieta di porre in commercio ed etichettare acque potabili come se fossero acque minerali o di sorgente.

1.2.5 Etichettatura.

Per quanto riguarda l'etichettatura dei contenitori delle acque minerali, sono indicati nell'art. 35 gli obblighi che sono rappresentati sia da quanto disposto dal D.Lgs. 176/2011 che dal D.Lgs. 109/1992 [Decreto legislativo 27 gennaio 1992, n. 109, *Attuazione delle direttive 89/395/CEE e 89/396/CEE concernenti l'etichettatura, la presentazione e la pubblicità dei prodotti alimentari*] e dal D.M. 11/09/2003 [D.M. 11 settembre 2003, *Attuazione della direttiva 2003/40/CE della Commissione nella parte relativa all'etichettatura delle acque minerali e delle acque di sorgente*], compreso l'obbligo dei parametri analitici da riportare in etichetta e le regole per le etichette in lingua straniera. Riguardo alle analisi da riportare in etichetta, l'art. 35 rimanda al regolamento di attuazione (art. 23 e allegato H del DPGR 11/R/2009) le modalità attraverso le quali il Comune può disporre il rinnovo anticipato delle analisi. Da segnalare che il regolamento dispone che il solo scostamento (in positivo o in negativo) dalle tolleranze dei valori dei parametri riportati in etichetta non costituisce presupposto per l'emissione del giudizio di non accettabilità, ma, se del caso, per l'aggiornamento anticipato delle analisi riportate in etichetta. Tale aggiornamento è disposto nel caso in cui si verifichino le condizioni indicate di seguito:

- a) scostamento della conducibilità oltre il 15% e della concentrazione di almeno un parametro oltre le tolleranze indicate nel punto b). In questo caso, prima di procedere all'aggiornamento dei dati analitici in etichetta, è necessario monitorare la composizione dell'acqua per almeno dodici mesi, con frequenza almeno trimestrale, salvo diversa valutazione da parte delle autorità sanitarie competenti;
- b) variazione di almeno tre parametri oltre le tolleranze indicate nello schema seguente:

1) per concentrazioni inferiori a 1 mg/l	+/- 75 %
2) per concentrazioni comprese tra 1 e 3 mg/l	+/- 50 %
3) per concentrazioni comprese tra 3 e 10 mg/l	+/- 25 %
4) per concentrazioni comprese tra 10 e 20 mg/l	+/- 20 %
5) per concentrazioni superiori a 20 mg/l	+/- 15 %

L'aggiornamento anticipato delle analisi da riportare in etichetta è effettuato quando i parametri sotto osservazione si sono mantenuti stabili per almeno sei mesi, salvo diversa valutazione da parte delle autorità sanitarie competenti. La periodicità del monitoraggio della composizione dell'acqua può essere ridotta anche a tre mesi e con frequenze dei controlli aumentate fino a cadenze settimanali per comprendere e controllare il fenomeno, salvo diversa valutazione da parte delle autorità sanitarie competenti. Per la valutazione dei parametri le cui concentrazioni si scostano dalle tolleranze indicate alla lettera b), non è necessario associare al dato analitico l'incertezza di misura.

Il DPGR 11/R/2009 (allegato E) individua anche tutte le informazioni obbligatorie e facoltative che rispettivamente devono e possono essere presenti in etichetta delle acque minerali compresi i parametri minimi che devono essere indicati nelle analisi da riportare in etichetta. Si segnala che la normativa nazionale non prevede tale specificazione ma richiede solo genericamente l'indicazione dei "parametri caratterizzanti dell'acqua" (circolare del Ministero della Sanità, n. 19/1993). La disposizione ha lo scopo di evitare che siano omesse al consumatore, per motivi commerciali, informazioni basilari per l'individuazione dell'acqua più idonea al consumo in base sia alle caratteristiche dell'acqua che allo stato di salute del consumatore. Infatti, vi sono stati casi di alcune imprese che hanno omesso l'indicazione della concentrazione di alcuni parametri come sodio o nitrati in etichetta, probabilmente perché è stato ritenuto che tali valori potessero influenzare negativamente le vendite.

Analogamente per le acque di sorgente si individuano le norme di riferimento per l'etichettatura (D.Lgs. 176/2011, D.M. 11/09/2003 e D.Lgs. 109/1992), ma non regole per le analisi in etichetta, poiché esse non sono obbligatorie fin dall'entrata in vigore del D.Lgs. 339/1999.

1.2.6 Contenitori per l'imbottigliamento – Materiali a contatto con le acque

Le regole generali previste dalla legge regionale impongono che i contenitori abbiano un idoneo sistema di chiusura, tale da evitare contaminazioni e fuoriuscite. Per quanto riguarda invece i materiali di costituzione dei contenitori, il legislatore ha ritenuto opportuno operare una scelta sia di semplificazione che di più idoneo e opportuno inquadramento normativo della tematica, facendo espressamente riferimento nel regolamento di attuazione della legge (DPGR 11/R/2009 – art. 24 e allegato F) alla normativa europea [regolamento (CE) n. 1935/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio del 27 ottobre 2004 riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari e che abroga le direttive 80/590/CEE e 89/109/CEE] e nazionale [decreto ministeriale 21 marzo 1973, *Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili, destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale* e decreto del Presidente della Repubblica n. 777 del 23 agosto 1982, *Attuazione della direttiva (CEE) n. 76/893 relativa ai materiali e agli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari*] vigente per i materiali a contatto con gli alimenti. Per tale motivo sono state abrogate tutte le precedenti norme che imponevano un'autorizzazione supplementare per il confezionamento di un'acqua in un determinato contenitore. A tale proposito si segnala che, per effetto di quanto previsto all'art. 48 della legge regionale, con il decreto dirigenziale n. 4093/2010 [decreto dirigenziale n. 4093 del 06/08/2010, *Acque minerali. Attribuzione carattere definitivo e adeguamento prescrizioni delle*

autorizzazioni all'imbottigliamento e vendita delle acque minerali, ai sensi dell'art. 48, comma 7, della LR 38/2004], sono state revocate tutte le prescrizioni contenute nei decreti, già emanati, di autorizzazione al confezionamento e vendita delle acque minerali in contenitori di varie tipologie di materiali e riguardanti l'obbligatorietà di eseguire analisi periodiche di migrazione globale e specifica sui contenitori autorizzati, al fine di mantenere in validità l'autorizzazione medesima. Al tempo stesso sono state convertite da provvisorie in definitive tali autorizzazioni.

L'art. 24 e l'allegato F del DPGR 11/R/2009 disciplinano anche le caratteristiche tecniche e costruttive dei pozzi impiegati per l'emungimento e delle opere di presa delle acque minerali naturali e di sorgente, come previsto dall'art. 42 della legge regionale.

1.2.7 Pubblicità

All'art. 38 della legge regionale sono indicate le regole che disciplinano la pubblicità delle acque e che sostanzialmente coincidono con quelle del D.Lgs. 176/2011 e del D.Lgs. 109/1992.

1.2.8 Procedure autocontrollo

Il legislatore regionale ha indicato con chiarezza (art. 39 e 40 della LR 38/2004) che i precedenti adempimenti riguardanti il direttore sanitario, i registri, i regolamenti interni e gli aspetti igienico-sanitari per l'utilizzazione delle acque, disciplinati dal R.D. 1924/1919, dal D.M. 20/01/1927 e dal D.M. 16/06/1941 [decreto ministeriale 16 giugno 1941, *Registri obbligatori per la direzione tecnica degli stabilimenti idrominerali*] sono sostituiti dalle procedure di autocontrollo di cui al reg. (CE) n. 852/2004 [regolamento (CE) n. 852/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio del 29 aprile 2004 sull'igiene dei prodotti alimentari]. Anche in questo caso, come per i materiali a contatto con le acque, il legislatore ha ritenuto più opportuno e idoneo abbandonare gli obsoleti adempimenti sopra citati e inquadrare la disciplina degli aspetti igienico - sanitari dell'utilizzazione delle acque nell'ambito degli attuali obblighi vigenti per la sicurezza alimentare.

1.2.9 Utilizzazione delle acque - Registrazione delle imprese

Come nel caso precedente, il legislatore regionale ha ritenuto più opportuno e idoneo compiere una scelta di semplificazione e di coerenza giuridica, adeguando quanto previsto in precedenza dal D.Lgs. 105/1992 (artt. 5-6) in merito all'obbligatorietà dell'autorizzazione regionale

all'utilizzazione delle acque minerali con l'inquadramento di tale aspetto nell'ambito degli attuali obblighi vigenti per la sicurezza alimentare, che prevedono la registrazione delle imprese alimentari e l'utilizzo dello strumento della dichiarazione di inizio attività (SCIA)⁴, da presentarsi al Comune, per l'avvio delle attività di utilizzazione delle acque. La SCIA deve attestare il possesso dei requisiti previsti dall'art. 42 della legge regionale e dal reg. (CE) n. 852/2004 e deve essere corredata da specifica documentazione come indicato nell'allegato G del DPGR 11/R/2009.

L'apertura, la cessazione o la variazione delle attività degli stabilimenti di imbottigliamento è regolata dalla SCIA di tipo "immediato", cioè che permette l'inizio delle attività fin dalla data di presentazione della dichiarazione. La SCIA si presenta al Comune competente per territorio o, se attivi, agli sportelli unici per le attività produttive (SUAP), in base alla regolamentazione delle procedure che si darà ogni Comune. Nella SCIA il rappresentante dello stabilimento, attraverso dichiarazioni sostitutive e allegando documentazione tecnica, dovrà assicurare la conformità ai requisiti igienici di carattere generale previsti nel regolamento 852/2004 e la conformità ai requisiti specifici indicati nella normativa verticale di settore come ad esempio, quelli citati negli artt. 6-7 del D.Lgs. 176/2011 (impianti destinati all'imbottigliamento realizzati in modo da conservare le proprietà dell'acqua alla sorgente e realizzati con materiali adatti all'acqua minerale per escludere ogni pericolo di inquinamento, captazioni protette da ogni tipo di contaminazione, recipienti trattati o fabbricati in modo da evitare contaminazioni microbiologiche e chimiche delle acque, ecc.). Se la SCIA è regolare da un punto di vista amministrativo, la pratica passerà all'Azienda USL competente per territorio che nell'ambito dell'istruttoria tecnica, potrà eseguire un sopralluogo preventivo per verificare la veridicità delle dichiarazioni presentate.

Da segnalare che tale impostazione normativa è stata recentemente censurata dalla sentenza n. 244/2012 della Corte Costituzionale, per cui la Regione Toscana sta procedendo ad una modifica della L.R. 38/2008 che prevede il ripristino dell'autorizzazione regionale all'utilizzazione delle acque minerali, come richiesto dal D.Lgs. 176/2011, disciplinata con il procedimento del riconoscimento ai sensi del reg. (CE) n. 852/2004 e della L.R. 16/2000.

All'art. 45 della legge regionale sono indicate le cause di sospensione e cessazione delle attività di utilizzazione delle acque minerali.

⁴ La DIA è stata sostituita dalla Segnalazione Certificata di Inizio Attività (SCIA) per effetto dell'art. 19 della Legge 7 agosto 1990, n. 241, avvenuto con l'entrata in vigore della legge 30 luglio 2010, n. 122, che ha convertito il decreto legge 31 maggio 2010, n. 78.

1.2.10 Controllo ufficiale

Il controllo ufficiale sull'attività di utilizzazione delle acque minerali naturali, di sorgente e termali⁵ è effettuato dalle aziende USL e in conformità alle disposizioni del reg. (CE) n. 882/2004 [regolamento (CE) n. 882/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio del 29 aprile 2004 relativo ai controlli ufficiali intesi a verificare la conformità alla normativa in materia di mangimi e di alimenti e alle norme sulla salute e sul benessere degli animali]. Nel DPGR 11/R/2009 (art. 25) sono indicate altre disposizioni riguardanti il controllo ufficiale, e in particolare nell'allegato H dove sono disciplinati:

- a) il campionamento (sezione 1)
- b) le modalità di trasporto dei campioni e l'individuazione del personale competente all'esecuzione dei prelievi (sezione 2);
- c) i metodi analitici e i parametri chimici, chimico - fisici e microbiologici da ricercare (sezione 3, 4 e 5), compresa la valutazione dell'incertezza di misura;
- d) le procedure per l'emissione del giudizio di accettabilità sui campioni prelevati e per l'invio dei referti analitici (sezione 6);
- e) le modalità di effettuazione dei controlli analitici e di ripartizione dei relativi costi (sezione 7).

Da evidenziare che contestualmente alle regole per l'invio dei referti analitici, è stato istituito il flusso per la rilevazione entro il 31/01 di ogni anno sia delle attività di controllo ufficiale eseguite dalle Az. UU.SS.LL. nell'anno precedente, che dei controlli analitici di tutte le tipologie. Tale flusso (n. 34) è attualmente formalizzato nel decreto dirigenziale n. 6250/2010 [decreto dirigenziale n. 6250 del 21/12/2010, *Sistema flussi dati Settore Servizi di Prevenzione in Sanità Pubblica e Veterinaria*]. Per quanto riguarda la ripartizione dei costi delle attività di controllo ufficiale, ivi comprese le attività analitiche, si fa riferimento a quanto disciplinato dal D.Lgs. 194/2008 [decreto legislativo 19 novembre 2008, n. 194, *Disciplina delle modalità di rifinanziamento dei controlli sanitari ufficiali in attuazione del regolamento (CE) n. 882/2004*].

Si segnala ai sensi dell'art. 12 del regolamento (CE) n. 882/2004, i laboratori designati per il controllo ufficiale sono quelli appartenenti al sistema integrato dei laboratori della Toscana (Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana – ARPAT, Istituto Zooprofilattico Sperimentale delle Regioni Lazio e Toscana – IZSLT e Laboratori di Sanità Pubblica delle Aziende UU.SS.LL – LSP) realizzato per effetto delle DGRT 932/2008 e DGRT 26/2010, e coordinato dalla Cabina di regia regionale del sistema medesimo (DPGR 235/2010); per le acque minerali naturali,

⁵ Sono citate anche le acque termali, poiché alcune di esse possono essere imbottigliate e vendute come le acque minerali naturali e le acque di sorgente, quando i valori dei parametri chimici delle acque termali sono conformi ai limiti previsti dall'art. 6 del D.M. 542/1992.

di sorgente e termali, il laboratorio competente per le analisi chimiche e chimico-fisiche è il centro regionale di riferimento individuato presso il laboratorio di sanità pubblica di Firenze, mentre per le analisi microbiologiche sono stati individuati 3 laboratori di riferimento (Lucca, Firenze/Pistoia e Siena). Tutti i laboratori sopra citati sono in possesso delle prove accreditate per le specifiche tipologie di analisi, in accordo con la norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025.

Sempre per quanto riguarda le analisi di laboratorio, si rileva che le imprese di imbottigliamento delle acque minerali o di sorgente, nel caso in cui si avvalgano di laboratori terzi per l'esecuzione di prove analitiche finalizzate alla verifica delle procedure di autocontrollo, devono rivolgersi ai laboratori iscritti nello specifico elenco regionale, di cui alla L.R. 9/2006.

Si evidenzia che le eventuali non conformità delle acque, sono gestite nell'ambito del Sistema di Allerta Rapido per Alimenti e Mangimi, disciplinato a livello regionale con la DGRT 890/2011 e atti correlati, che hanno recepito le indicazioni contenute nell'Intesa di Conferenza Stato - Regioni del 2008 e del regolamento (CE) n. 16/2011.

1.3. Linee generali del controllo di tipo chimico e chimico fisico

A differenza delle acque destinate all'imbottigliamento, l'utilizzazione delle acque termali negli stabilimenti termali non dispone di una chiara e dettagliata regolamentazione. Le norme nazionali prima citate non sono in grado di costruire un quadro organico ed esaustivo tale da permettere la realizzazione di un sistema di controllo ufficiale efficace. Ad esempio, non sono disciplinati gli aspetti che riguardano i parametri e i relativi valori per l'accettabilità delle acque termali nei punti di erogazione della cura termale (acque in piscina, erogazione aerosol, erogazione acque per cura idropinica o per cure interne come inalazioni, insufflazioni, irrigazioni, ecc.). Mancano anche regole per l'autocontrollo igienico interno degli stabilimenti termali, regole per il ricambio delle acque nelle piscine e per il l'eventuale trattamento ai fini del loro riutilizzo in chiave di sostenibilità ambientale, regole per le varie tipologie di controlli mirate alle particolari situazioni esistenti nell'ambito delle attività degli stabilimenti termali. Si evidenzia che il controllo delle caratteristiche chimiche e chimico-fisiche delle acque termali è di particolare importanza in quanto è la peculiare composizione chimica dell'acqua a conferire ad essa la proprietà terapeutiche riconosciute dal Ministero della Sanità e utilizzabili per l'erogazione delle cure. La modifica della composizione dell'acqua potrebbe determinare la perdita totale o parziale delle sue proprietà terapeutiche; in tale situazione la prosecuzione dell'utilizzo dell'acqua termale potrebbe essere interpretata dall'Autorità Sanitaria e Giudiziaria come truffa a danno del paziente e/o del Sistema Sanitario Nazionale nel caso in cui la cura termale è erogata in convenzione con esso.

In seguito all'entrata in vigore della direttiva europea 2003/40/CE è stato emanato il decreto ministeriale 29 dicembre 2003 che, apportando ulteriori modifiche al D.M. 542/1992, ha cambiato in modo sostanziale il precedente sistema dei controlli di tipo chimico, soprattutto in relazione alla parte relativa alla possibile presenza di sostanze contaminanti nelle acque minerali. In questo decreto non viene riportato l'obbligo di adottare specifici metodi, ma vengono indicate le prestazioni che i metodi devono avere per essere utilizzati su una certa matrice⁶.

Nella parte che segue sono esaminati in dettaglio le varie sezioni che compongono il recente articolato normativo in materia di controlli chimici delle acque minerali.

Si tenga presente che tale normativa appare strutturata per le acque minerali naturali destinate all'imbottigliamento, tuttavia gli stessi parametri sono richiesti per le acque minerali naturali di

⁶ Per le acque minerali è tuttora vigente il D.M. 13 gennaio 1993, tuttavia ai fini della sua applicabilità si veda quanto riportato a proposito nella parte legislativa.

impiego terapeutico, cioè quelle comunemente definite termali. Abbiamo sopra visto che i valori limite di alcuni parametri, che comunque è obbligatorio determinare, non sono applicabili per le acque termali.

1.3.1 Parametri di composizione e di caratterizzazione

I parametri di composizione e di caratterizzazione delle acque minerali non hanno subito dall'inizio degli anni '90 significative modifiche, tuttavia non si sono apportate ancora correzioni ad alcune denominazioni che possono ritenersi superate (grado solfidrimetrico) o certamente non corrette di alcuni parametri come bromo e iodio al posto di bromuro e ioduro.

Nonostante l'evoluzione normativa ponga maggiore attenzione alle sostanze contaminanti, i parametri di composizione mantengono un'importante validità non solo per la caratterizzazione delle acque minerali, ma anche per il loro controllo. La costanza di composizione resta un elemento importante anche in relazione allo stato di qualità di un'acqua minerale di impiego termale.

Nella tabella 1 sono riportati i parametri di composizione delle acque minerali secondo quanto indicato nel D.M. 542/1992 (come modificato dal D.M. 29/12/2003).

1	temperatura alla sorgente	13	calcio
2	pH alla temperatura dell'acqua alla sorgente	14	magnesio
3	conducibilità elettrica specifica a 20 °C	15	ferro disciolto
4	residuo fisso a 180 °C	16	ione ammonio
5	ossidabilità	17	fosforo totale
6	anidride carbonica libera alla sorgente	18	grado solfidrimetrico
7	silice	19	stronzio
8	bicarbonati	20	litio
9	cloruri	21	alluminio
10	solfati	22	bromo
11	sodio	23	iodio
12	potassio		

Tabella 1 – Parametri di composizione delle acque minerali secondo quanto riportato nel D.M. 542/1992 come modificato dal D.M. 29/12/2003.

1.3.2 Metodi di analisi per le acque minerali e incertezza di misura

La recente legislazione comunitaria e nazionale prevede che in numerosi casi i dati di analisi riferibili alle più differenti matrici (acque, alimenti, aria, suolo e altro) siano accompagnati dall'incertezza di misura.

Dal punto di vista concettuale l'incertezza di misura può essere intesa come la stima dell'intervallo dei valori entro cui cade il valore vero di un misurando. Questa definizione deriva dal fatto che ogni misura è caratterizzata da variabilità che si possono verificare durante tutti i vari stadi della procedura analitica. L'incertezza del risultato viene pertanto definita come *parametro associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuibili al misurando*.

In relazione al fatto che il valore vero del misurando è e resta sconosciuto, il processo di misurazione fornisce semplicemente la migliore stima del valore vero.

L'esistenza di un'incertezza associata ad una misura non implica un dubbio sulla validità della misura ma, al contrario, la conoscenza della stessa *implica un aumento della significatività e della validità di tutte le informazioni*. Pertanto il risultato analitico non è da considerarsi completo, né interpretabile, né confrontabile con valori di riferimento, se non è accompagnato da un'indicazione dell'incertezza del risultato stesso, quale *indicatore quantitativo del grado di fiducia attribuito alla misura*.

Si tenga presente che l'incertezza di misura è spesso associata a risultati analitici dove solitamente sono considerate le operazioni di trattamento del campione e la stessa determinazione analitico – strumentale; in molti casi non viene preso in considerazione l'eventuale contributo all'incertezza dovuto alla procedura di campionamento. Per certe matrici l'incertezza dovuta al campionamento può essere molto elevata; ad esempio, nel caso dell'arsenico è opportuno procedere in sede di prelievo all'acidificazione del campione per minimizzare le perdite. In particolare per i metalli e per gli elementi di natura non metallica, le normative europee in materia di acque sia superficiali che sotterranee, prevedono in alcuni casi la determinazione della concentrazione della fase disciolta (la fase disciolta di un campione di acqua si ottiene per filtrazione su di un filtro da 0,45 µm o altro pretrattamento equivalente) oppure la determinazione del metallo totale. Pertanto, in fase di campionamento vengono svolte operazioni che possono avere ricadute molto importanti sull'incertezza di misura.

La norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, *Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura*, in relazione all'incertezza di misura (Punto 5.4.6) afferma che i laboratori

devono dotarsi di procedure per stimare l'incertezza di misura. Nei casi in cui l'incertezza di misura sia un parametro non facile a stimarsi, i laboratori devono almeno tentare di identificare tutte le componenti dell'incertezza. Viene inoltre riportato che è necessario tenere conto delle esperienze e del processo di validazione dei dati, suggerendo in questo modo l'importanza della partecipazione ai circuiti interlaboratorio.

Successivamente, al punto 5.10.3, “Rapporti di prova”, in merito a questi documenti un tempo più chiaramente definiti “certificati o rapporti di analisi”, la suddetta norma prescrive che l'incertezza di misura sia un parametro obbligatorio da riportare nel rapporto di prova quando il suo valore ha influenza sulla conformità ad un limite di una norma o di una legge: è quindi indispensabile disporre del valore dell'incertezza nei dintorni del valore limite; infatti questo parametro deve essere riportato sul rapporto di prova quando così è stabilito nell'accordo con il cliente.

Ciò significa che i laboratori devono essere capaci di predisporre e applicare procedure per stimare l'incertezza delle misure. Per l'incertezza di misura generalmente si hanno due approcci: l'approccio metrologico e quello tradizionale (Approccio classico chimico).

1.3.3 Approccio metrologico

L'approccio metrologico, ripreso nella norma UNI CEI ENV 13005 si basa sul principio che afferma che le componenti dell'incertezza sono valutate attraverso la ripetizione delle prove (incertezza di ripetibilità stimata dallo scarto tipo di ripetibilità) e attraverso il ricorso a informazioni di altra natura (incertezza della bilancia; della vetreria, della retta di taratura, del materiale di riferimento, del fattore di recupero ecc.), denominando, le prime, di categoria A (variabilità casuali o ” random ”) e le seconde, di categoria B (variabilità sistematiche).

1.3.4 Approccio tradizionale (approccio classico chimico)

Questo approccio è definito “tradizionale” perché corrisponde alla pratica più seguita per stabilire gli intervalli di fiducia e la confrontabilità dei risultati, facendo affidamento sulla valutazione dei parametri di qualità del metodo usato, in particolar modo la ripetibilità e la riproducibilità. La stima della incertezza basata sulla ripetibilità non è ritenuta informazione sufficiente, mentre è accettato il fatto che lo scarto tipo di riproducibilità rappresenta il parametro di stima della incertezza composta.

Lo scarto tipo di riproducibilità σ_R può essere stimato soltanto attraverso l'organizzazione di circuiti interlaboratorio. Un numero elevato di laboratori partecipanti e un'adeguata trattazione

statistica dei dati consente di avere valori di incertezza molto affidabili. L'incertezza estesa U_e viene così calcolata:

$$U_e = 2\sigma_R.$$

In certi casi infine, l'incertezza di misura può essere stimata anche utilizzando la relazione empirica di Horwitz che permette di ricavare lo scarto tipo di riproducibilità:

$$\sigma_R = 0,02xC^{0,8495}$$

dove C è la concentrazione espressa come frazione di massa, ovvero con la stessa unità di misura al numeratore e al denominatore. (Es: 1 ppm = 1 mg/kg = 0,000001). L'intervallo di validità di questa equazione è molto ampio, poiché è dato da:

$$1,20 \cdot 10^{-7} \leq C \leq 1,38 \cdot 10^{-1}$$

All'esterno di questo intervallo vengono da tempo accettate le seguenti equazioni (Equazioni di Thompson)

$$\sigma_R = 0,22C \quad \text{per: } C < 1,2 \cdot 10^{-7}$$

$$\sigma_R = 0,01\sqrt{C} \quad \text{per: } C > 1,38 \cdot 10^{-1}$$

Occorre precisare che le equazioni di Horwitz e Thompson sono state ricavate da studi su matrici alimentari; oltre alle analisi degli alimenti sono applicabili alle acque potabili, minerali e per analogia ad acque sotterranee e superficiali non impiegate a tale scopo, ma non sono utilizzabili per ricavare l'incertezza in matrici ambientali come acque reflue e analisi di suoli.

Nella tabella 2 sono riportati i parametri relativi alle acque minerali e a quelle di impiego termale, i metodi di analisi comunemente impiegati nei laboratori ARPAT, i rispettivi limiti di rivelabilità e, quando disponibile, l'incertezza di misura⁷.

⁷ Per tutti i metodi impiegati l'incertezza di misura è prevalentemente ricavata da recenti e ripetuti circuiti interlaboratorio. Solo in rari casi si è impiegata quella ricavata dall'approccio metrologico.

Parametro	Metodo di analisi	Limite di rivelabilità (o risoluzione)	Incertezza estesa UE
Temperatura	Metodo APAT-IRSA CNR, Met. 2100 Man. 29/03: 2003	0,01 - 0,1 °C	0,5 (da 1,0 a 50,0 °C)
pH alla temperatura dell'acqua alla sorgente	Metodo APAT-IRSA CNR, Met. 2060, Man. 29/03: 2003	0,01 ⁽¹⁾	0,2
Conducibilità elettrica specifica a 20 °C	Metodo APAT-IRSA CNR, Met. 2030, Man. 29/03: 2003	0,1 – 0,01 µS/cm	5 %
Residuo fisso a 180 °C	Metodo APAT-IRSA CNR, Met. 2090 Man. 29/03: 2003	10 mg/L	15 %; non disponibile per valori superiori a 10 g/L
Ossidabilità	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 261 Met ISS.BEB.027	0,5 mg/L O ₂	Non disponibile
Anidride carbonica	Metodo APAT-IRSA CNR, Met. 4010 Man. 29/03: 2003	0,2 mg/L	Non disponibile
Silice	APAT-IRSA CNR Met. 4130 Man. 29/03: 2003	0,5 mg/L SiO ₂	Non disponibile
Idrogenocarbonato	APAT-IRSA CNR Met. 2010 B Man. 29/03: 2003	5 mg/L HCO ₃	Non disponibile
Cloruro	APAT-IRSA CNR Met. 4020 Man. 29/03: 2003	0,2 mg/L Cl	10 % (da 5 a 200 mg/L)
Solfato	APAT-IRSA CNR Met. 4020 Man. 29/03: 2003	0,5 mg/L SO ₄	10 % (da 5 a 250 mg/L)
Sodio	APAT-IRSA CNR Met. 3030 Man. 29/03: 2003	0,1 mg/L Na	8 % (da 5 a 200 mg/L)
Potassio	APAT-IRSA CNR Met. 3030 Man. 29/03: 2003	0,1 mg/L K	15 % (da 0,5 a 20 mg/L)
Calcio	APAT-IRSA CNR Met. 3030 Man. 29/03: 2003	0,1 mg/L Ca	8 % (da 5 a 200 mg/L)
Magnesio	APAT-IRSA CNR Met. 3030 Man. 29/03: 2003	0,1 mg/L Mg	8 % (da 5 a 100 mg/L)
Ferro	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 261 Met ISS.DAA.024	2 µg/L Fe	25 % (da 5 a 400 µg/L)
Ammonio	UNI EN ISO 11732:2005	0,05 mg/L NH ₄	25 % (da 0,5 a 10 mg/L)
Fosforo totale	APAT-IRSA CNR Met. 4110 A2 Man. 29/03: 2003	0,005 mg/L P	Non disponibile
Idrogeno solforato ⁽²⁾	APAT-IRSA CNR Met. 4160 Man. 29/03: 2003	0,05 mg/L H ₂ S	Non disponibile
Stronzio	Metodo interno - spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica	5 µg/L Sr	Non disponibile
Litio	APAT-IRSA CNR Met. 3030 Man. 29/03: 2003	0,05 mg/L Li	10 %
Alluminio	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 219 Met ISS.DAA.018	5 µg/L Al	30 % (da 5 a 400 µg/L)
Bromuro ⁽³⁾	APAT-IRSA CNR Met. 4020 Man. 29/03: 2003	0,1 mg/L Br	20 % (intorno a 1,0 mg/L)
Ioduro ⁽³⁾	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 261 Met ISS.CBB.038	0,5 mg/L I	Non disponibile

Tabella 2 - Elenco dei metodi di analisi per i parametri di composizione indicati nell'articolo 5 del Decreto 542/1992 per le analisi di acque minerali naturali. I limiti di rivelabilità sono indicativi.

⁽¹⁾ Gli strumenti di misura del pH restituiscono ordinariamente due cifre decimali (talvolta anche 3); poiché l'incertezza di misura è espressa con 1 decimale, per la misura del pH si faranno le necessarie approssimazioni per arrivare ad un'espressione finale con un solo decimale.

⁽²⁾ Al posto del termine grado solfidrimetrico si è riportato idrogeno solforato.

⁽³⁾ Al posto dei termini bromo e iodio indicati dal decreto 542/92, sono stati riportati, più correttamente, bromuro e ioduro.

Per approfondimenti sulla tematica inerente i parametri di validazione dei metodi analitici è possibile fare riferimento anche a quanto citato in bibliografia.

L'incertezza di misura riportata nella quarta colonna è comunemente applicata nelle analisi di acque con mineralizzazione medio - bassa; pertanto resta di più difficile applicazione a quelle acque termali che presentano i componenti principali in concentrazione elevata. I valori riportati in tabella sono stati ricavati prevalentemente da circuiti interlaboratorio.

In relazione al limite di rivelabilità e quantificazione, si riporta una fra le più accettate definizioni, spesso presente su differenti norme in materia di prestazione dei metodi:

1) *Il limite di rivelabilità può essere statisticamente definito (considerando un livello di fiducia del 95%) come il valore del misurando che produce un segnale Y equivalente al segnale prodotto da un bianco (ottenuto dal trattamento della matrice priva del misurando) Y_B più il triplo dello scarto tipo determinato sul segnale del bianco S_B (Da un punto di vista statistico la relazione corretta, ad un livello di fiducia del 95%, è: $Y = Y_B + 3,28 S_B$).*

2) *Il limite di determinazione può essere statisticamente definito come il valore del misurando che produce un segnale Y equivalente al segnale prodotto da un bianco Y_B (ottenuto dal trattamento della matrice priva del misurando) più 10 volte lo scarto tipo determinato.*

1.3.5 Sostanze di origine naturale che non devono derivare da una eventuale contaminazione della fonte

Le Sostanze di origine naturale che non devono derivare da una eventuale contaminazione della fonte sono parte di quanto era riportato nell'articolo 6 (*Sostanze contaminanti o indesiderabili*) nella forma iniziale del D.M. 542/1992. I relativi valori limite hanno subito notevoli modifiche nel corso di circa un decennio. Nella tabella 3 è riportato l'elenco, attualmente in vigore, di queste sostanze; nella tabella 4 sono riportati i metodi di analisi comunemente impiegati nei laboratori di controllo ufficiale, i limiti di rivelabilità e, quando disponibile, l'incertezza di misura.

Sostanze contaminanti e indesiderabili	Unità di misura	Limite massimo ammissibile D.M. 542/1992 con modifiche decreto 29 dicembre 2003
Antimonio	mg/L	0,0050
Arsenico	mg/L	0,010 come As totale
Boro	mg/L	5,0 come B
Bario	mg/L	1,0
Cadmio	mg/L	0,003
Cianuro	mg/L	0,010
Cromo	mg/L	0,050 come Cr totale
Fluoruri	mg/L	5,0 (1,5 per acque destinate all'infanzia)
Piombo	mg/L	0,010
Mercurio	mg/L	0,0010
Manganese	mg/L	0,50
Nichel	mg/L	0,020
Rame	mg/L	1,0
Nitrati	mg/L NO ₃	45 – 10*
Nitriti	mg/L NO ₂	0,02
Selenio	mg/L	0,010

* Il valore di 10 mg/L è riferito alle acque destinate all'infanzia - Si tenga presente che non costituisce un valore limite.

Tabella 3 - Valori limite per le “Sostanze di origine naturale che non devono derivare da una eventuale contaminazione della fonte” nelle acque minerali riportati nel D.M. 29/12/2003.

Sostanze contaminanti e indesiderabili	Metodo di analisi	Limite di rivelabilità	Incertezza estesa Ue (In % ai valori intorno al limite di legge)
Antimonio	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 225 Met ISS.DAA.002	2 µg/L	35
Arsenico	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 213 Met ISS.DAA.003	1 µg/L	25
Boro	APAT-IRSA CNR Met. 3020 Man. 29/03: 2003	0,05 mg/L	21
Bario	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 231 Met ISS.DAA.045	1 µg/L	-
Cadmio	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 231 Met ISS.DAA.007	0,5 µg/L	30
Cianuro	UNI EN ISO 14403:2005	0,001 mg/L	-
Cromo	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 231 Met ISS.DAA.008	1 µg/L	20
Fluoruri	APAT-IRSA CNR Met. 4020 Man. 29/03: 2003	0,1 mg/L	20
Piombo	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 285 Met ISS.DAA.012	1 µg/L	30
Mercurio	APAT-IRSA CNR Met. 3200 A1 Man 29/03:2003	0,2 µg/L	40
Manganese	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 267 Met ISS.DAA.025	1 µg/L	22
Nichel	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 279 Met ISS.DAA.014	1 µg/L	22
Rame	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 291 Met ISS.DAA.009	1 µg/L	20
Nitrati	APAT-IRSA CNR Met. 4020 Man. 29/03: 2003	0,5 mg/L	15
Nitriti	UNI EN ISO 13395:2000	0,001 mg/L	20
Selenio	RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag 297 Met ISS.DAA.016	1 µg/L	25

Tabella 4 – “Sostanze di origine naturale che non devono derivare da una eventuale contaminazione della fonte”: metodi di analisi, limiti di rivelabilità e, quando disponibile, incertezza di misura.

1.3.6 Sostanze o composti derivanti dall'attività antropica

Le modifiche apportate dal D.M. 29/12/2003 al D.M. 542/1992 hanno portato all'introduzione di nuovi parametri (es. benzene) e alla definizione delle singole voci per gli idrocarburi policiclici aromatici, per alcuni antiparassitari e per i composti organoalogenati. Nella tabella 5 sono riportati i valori limite e i relativi metodi di analisi comunemente impiegati nei laboratori ARPAT per le "Sostanze o composti derivanti dall'attività antropica" indicate nel decreto sopra menzionato.

	Sostanze o composti derivanti dall'attività antropica	Metodo di analisi	Limite massimo ammissibile D.M. 542/1992 con modifiche decreto 29/12/2003
1 ⁽¹⁾	Agenti tensioattivi	APAT-IRSA CNR Met. 5170 Man 29/03:2003	50 µg/L (come LAS)
2	Oli minerali - idrocarburi disciolti o emulsionati	APAT-IRSA CNR Met. 5160 A2 Man 29/03:2003	10 µg/L
3	Benzene	EPA 8260C: 2006 + EPA 5030 C: 2003	0,5 µg/L
4	<i>Idrocarburi policiclici aromatici</i>	EPA 525.2 rev. 2 - 1995	
	Benzo(a)pirene		0,003 µg/L
	Benzo(b)fluorantene		0,006 µg/L
	Benzo(k)fluorantene		0,006 µg/L
	Benzo(ghi)perilene		0,006 µg/L
	Dibenzo(a,h)antracene		0,006 µg/L
	Indeno(1,2,3-cd)pirene		0,006 µg/L
	Altri		0,006 µg/L
5	Antiparassitari (insetticidi, erbicidi, fungicidi, nematocidi, acaricidi, alghicidi, rodenticidi, prodotti connessi e i pertinenti metaboliti, prodotti di degradazione e di reazione)	APAT CNR IRSA Man. 29/2003 met. 5060	0,05 µg/L (singolo composto)
	Aldrin, dieldrin, eptacoloro, eptacoloro epossido (singoli composti)		0,01 µg/L
6	Policlorobifenili (per singolo congenere)	EPA 525.2 rev. 2 - 1995	0,05 µg/L
7	Composti organoalogenati che non rientrano nelle voci 5 e 6 (singolo composto): cloroformio, clorodibromometano, diclorobromometano, bromoformio	EPA 8260C: 2006 + EPA 5030 C: 2003	0,5 µg/L
	Tricloroetilene, tetracloroetilene, 1,2-dicloroetano e altri		0,1 µg/L

Tabella 5 - Valori limite delle acque minerali e relativi metodi di analisi comunemente impiegati nei laboratori ARPAT per le "Sostanze o composti derivanti dall'attività antropica" riportate nel decreto 29 dicembre 2003 che modifica il decreto 12 novembre 1992, n. 542.

⁽¹⁾ Numerazione in tabella secondo quanto riportato nel D.M. 542/1992 con modifiche decreto 29 dicembre 2003.

Per quanto riguarda gli antiparassitari, il D.M. 29/12/2003 riporta espressamente che tra le classi di composti elencate si devono ricercare gli antiparassitari che hanno maggiore probabilità di trovarsi nel territorio influente sulla risorsa interessata. L'elenco di tali composti va richiesto alle locali autorità sanitarie competenti.

Considerata la numerosità dei principi attivi presenti nel territorio nazionale (oltre 400 sostanze), si impone una razionalizzazione nel processo di ricerca e determinazione di questi composti. In ottemperanza a quanto riportato nel decreto sopra citato, la Regione Toscana ha stabilito un elenco provvisorio delle sostanze attive e dei metaboliti da ricercare nelle acque minerali della propria regione (*Regione Toscana. Direzione generale del diritto alla salute e delle politiche di solidarietà - Applicazione D.M. 29/12/2003 relativo alle acque minerali - Ricerca antiparassitari. Emanazione di linee guida. 04-7-2006*). In questo documento è riportato l'elenco dei principi attivi relativi al parametro antiparassitari da ricercare nelle acque minerali captate nel territorio regionale della Toscana. Questo elenco è provvisorio (tabella 6) ed è facoltà delle Aziende USL e dei Dipartimenti provinciali ARPAT di integrarlo sulla base di eventi e/o situazioni particolari. In realtà i laboratori di controllo ARPAT (ma anche di altre agenzie ambientali) ricercano un numero molto più elevato di principi attivi in quanto i metodi multiresiduo adottati sono strutturati su un numero maggiore di sostanze ricercate su matrici diverse dalle acque minerali, in particolare prodotti ortofrutticoli.

Alaclor
Aldrin
Atrazina
Atrazina, deisopropil-
Atrazina, desetil-
Dieldrin
Eptacloro
Eptacloro epossido
Exazinone
Metalaxil
Metolaclor
Oxadiazon
Oxadixil
Pendimetalin
Simazina
Terbutilazina
Terbutilazina, desetil

Tabella 6 – Elenco provvisorio dei principi attivi relativi al parametro antiparassitari da ricercare nelle acque minerali captate nel territorio regionale della Toscana secondo quanto indicato nella Linea Guida 04-7-2006 della Regione Toscana.

Per ulteriori approfondimenti sui parametri idrocarburi policiclici aromatici, antiparassitari e policlorobifenili è possibile fare riferimento a quanto riportato in bibliografia (Mantelli *et al.*, 2007).

1.3.7 L'analisi del bromato

Il bromato nelle acque minerali può derivare dall'ossidazione del bromuro per trattamento con aria arricchita con ozono; questo trattamento è consentito a livello europeo sulla base della direttiva 2003/40/CE che prevede dei limiti massimi per ozono, bromato e bromoformi⁸; gli stessi limiti sono previsti dal D.M. 29/12/2003 (tabella 7).

Il bromato è ritenuto un possibile cancerogeno e per questo motivo è stato definito un limite molto basso; il bromato aumenta nelle acque trattate in funzione della concentrazione del bromuro contenuto e della concentrazione di ozono applicato.

Composti residui di trattamento	Limiti massimi ^(*) (µg/l)
Ozono disciolto	50
Bromati	3
Bromoformi	1

(*) Il rispetto dei limiti massimi va controllato a livello dell'imbottigliamento o di altri confezionamenti destinati al consumatore finale.

Tabella 7 - Limiti massimi per i composti residui di trattamento delle acque minerali naturali con aria arricchita di ozono (Allegato III Decreto ministeriale 29 dicembre 2003)

La quasi totalità delle aziende che operano in Italia non effettua operazioni di trattamento con ozono, anche perché questa operazione desta molte perplessità in relazione al mantenimento delle caratteristiche “naturali” delle acque minerali e all'obbligatorietà di menzionare tale operazione sull'etichetta. Tuttavia l'ozono viene impiegato in alcune aziende di imbottigliamento di acque minerali per la sanificazione delle acque di processo (risciacqui, usi sanitari entro l'azienda e altro); non è da escludere che tracce di bromato possano riscontrarsi nelle acque minerali imbottigliate e pertanto il controllo di questo parametro dovrebbe rientrare fra quelli di routine.

⁸ La dizione “bromoformi”, traduzione letterale derivante dalla direttiva 2003/40/CE *bromoforms*, non è chiara. Tuttavia è possibile che con questo termine si intenda la somma di bromoformio, clorodibromometano e diclorobromometano.

1.3.8 Le cifre significative nell'espressione dei risultati analitici

In molti certificati di analisi, soprattutto del secolo scorso, ma anche di tempi recenti, si assiste all'espressione dei risultati analitici accompagnati da cifre non significative. Soprattutto nelle acque termali ad elevata mineralizzazione si riscontra l'introduzione di decimali e centesimali assolutamente non significativi. Ad esempio, nel caso dell'idrogenocarbonato, considerato che la tecnica analitica è costituita da una titolazione che può fornire in un'analisi in doppio i seguenti risultati in relazione al volume dell'acido impiegato: 1a) 5,25 mL e 2a) 5,20 mL, avremo due diversi risultati dello ione idrogenocarbonato: 320,25 e 317,20 mg/L: quindi non ha senso riportare decimali e centesimali quando neppure l'ultima cifra intera è certa; in questo caso il risultato da riportare sarà il valore medio, fatte le dovute approssimazioni, cioè 319 mg/L.

Situazioni ed esempi potrebbero essere molti; nel caso frequente dell'analisi dei cloruri in acque molto saline; ad esempio, non si dovrebbe scrivere 4.527,32 mg/L, ma bensì 4.530 mg/L. Vedremo di seguito, come in molti certificati di analisi del passato l'aspetto delle cifre significative non sia quasi mai stato adeguatamente considerato.

Se non diversamente specificato, alcuni analisti esprimono i risultati analitici usando lo stesso numero di cifre significative come indicato nella legislazione di riferimento.

Non sembrano al momento uniformemente condivise da parte delle autorità preposte e dagli analisti le scelte connesse all'interpretazione dei valori limite di legge in relazione alle cifre significative; si veda a tale proposito: ISPRA Manuali e linee guida 52/2009 - *L'analisi di conformità con i valori limite di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura*. Roma, 5 ottobre 2009.

In relazione all'espressione dei risultati, per le acque minerali (e questo vale anche per quelle di impiego termale) l'allegato I del D.M. 29/12/2003 in relazione alle *“Sostanze di origine naturale che non devono derivare da una eventuale contaminazione della fonte”* nell'allegato I precisa che *“I metodi di analisi che servono a misurare le concentrazioni dei componenti sopra elencati devono poter misurare, come minimo, concentrazioni uguali al valore parametrico, con un'esattezza, una precisione e un limite di rivelabilità specificati. Qualunque sia la sensibilità del metodo d'analisi impiegato, il risultato è espresso utilizzando lo stesso numero di decimali utilizzato per il limite massimo ammissibile previsto per ciascuno di loro”*. Nella tabella 8 sono riportate le caratteristiche di prestazione sopra richieste.

Componenti	Esattezza in % del valore parametrico (Nota 1)	Precisione in % del valore parametrico (Nota 2)	Limite di rilevamento in % del valore parametrico (Nota 3)	Note
Antimonio	25	25	25	
Arsenico	10	10	10	
Bario	25	25	25	
Boro	10	10	10	
Cadmio	10	10	10	
Cromo	10	10	10	
Rame	10	10	10	
Cianuro	10	10	10	Nota 4
Fluoruri	10	10	10	
Piombo	10	10	10	
Manganese	10	10	10	
Mercurio	20	10	20	
Nichel	10	10	10	
Nitrati	10	10	10	
Nitriti	10	10	10	
Selenio	10	10	10	

Tabella 8 - Caratteristiche di prestazione delle metodiche analitiche per la determinazione dei parametri elencati nell'art. 6, comma 1: "Sostanze di origine naturale che non devono derivare da una eventuale contaminazione della fonte".

Note:

- 1: L'esattezza è la differenza fra il valore medio di un grande numero di misurazioni ripetute e il valore di riferimento; la sua misura è generalmente indicata come errore sistematico.
- 2: La precisione misura la dispersione dei risultati intorno alla media; essa è generalmente espressa come lo scarto tipo all'interno di un gruppo omogeneo di campioni e dipende solo da errori casuali.
- 3: Il limite di rivelabilità è: tre volte lo scarto tipo relativo all'interno di un lotto di un campione naturale contenente una bassa concentrazione del parametro; oppure, cinque volte lo scarto tipo relativo all'interno di un lotto di un bianco.
- 4: Il metodo deve determinare il tenore complessivo di cianuro in tutte le sue forme (cianuro totale).

Nel caso delle acque minerali si aggiunge la complicazione dell'impiego per alcune sostanze di unità di misura non adeguate all'entità del valore del limite di legge; ad esempio per il cadmio è indicato un valore limite di 0,003 mg/L quando sarebbe opportuno, anche per altri elementi, l'espressione in µg/L. Inoltre la normativa di riferimento (DM 29/12/2003) prevede l'impiego di metodi capaci di rivelare per alcuni metalli almeno il 10% o il 20% del valore limite; ad esempio, in caso di non rivelabilità per mercurio si dovrà scrivere <0,0002 mg/L. Pertanto, l'impiego dei mg/L al posto dei µg/L può portare a indicare nei rapporti di analisi valori con un numero di cifre tale da costituire fonte di errori. Si deve tuttavia rilevare che lo stesso allegato 1 della direttiva 2003/40/CE riporta unità di misura in mg/L per questi parametri.

1.3.9 Il limite minimo di rendimento richiesto (LMRR): ulteriore complessità nell'espressione dei risultati analitici nelle acque minerali naturali

Il punto 2 dell'art. 2 del D.M. 29/12/2003 riporta: *Nelle acque minerali naturali non devono essere presenti le seguenti sostanze o composti derivanti dall'attività antropica; il mancato riscontro di tali sostanze utilizzando metodi analitici con i livelli minimi di rendimento riportati in allegato II al presente Decreto, del quale fa parte integrante, costituisce garanzia di qualità per l'acqua minerale.*

Chiarimenti su questo punto sono riportati in una nota del Ministero della Salute inviata alla Regione Toscana⁹ in cui si precisa che: *L'introduzione dei LMRR (limite minimo di rendimento richiesto) per i metodi analitici applicabili alla determinazione di residui di sostanze non ammesse nelle acque minerali naturali, oltre a rispondere all'esigenza di meglio garantire la salute dei consumatori, ha l'obiettivo di uniformare il controllo ufficiale. L'avvertita necessità di regolamentare la materia, è infatti scaturita dalla constatazione che l'impiego delle metodiche analitiche con diversa accuratezza, precisione, e soprattutto, limite di rivelabilità da parte delle Autorità competenti nei vari paesi dell'unione europea, stava causando distorsioni nel mercato comune laddove uno stesso prodotto alimentare poteva essere dichiarato conforme o meno sulla base di una diversa potenzialità analitica dei laboratori interessati. Si è ritenuto dunque, che i criteri per stabilire la conformità di un campione dovessero essere gli stessi su tutto il territorio comunitario per il principio della omogeneità.*

Per la definizione del limite minimo di rendimento richiesto (LMRR) si fa riferimento al punto 1.18 della Decisione della Commissione 12 agosto 2002 che attua la direttiva 96/23/CE del Consiglio relativa al rendimento dei metodi analitici e all'interpretazione dei risultati¹⁰. Esso, pertanto, non va confuso con il limite di quantificazione del metodo impiegato, che comunque è per lo più funzione dell'evoluzione tecnologica delle apparecchiature di misura e della tipologia della matrice da analizzare.

Per quanto riguarda l'eventuale inserimento dell'incertezza di misura in associazione ai risultati analitici di alcuni parametri, in una risposta da parte del Ministero della Salute, Direzione Generale della Prevenzione Sanitaria è riportato: *In merito alla richiesta di parere sull'incertezza di misura associata alla determinazione di residui di composti organoalogenati nelle acque minerali naturali si fa presente quanto segue.*

⁹ Documento 2 maggio 2005 inviato alla Regione Toscana, Direzione Generale del Diritto alla Salute e delle Politiche di Solidarietà, Settore Igiene Pubblica, via Alderotti 26/N, 50139 Firenze.

¹⁰ Il limite minimo di rendimento richiesto (LMRR) è il contenuto minimo di analita in un campione che deve essere rilevato e confermato, tale limite è volto ad armonizzare il rendimento analitico dei metodi per le sostanze per le quali non è stato stabilito un limite consentito.

Per la determinazione dei suddetti residui, la legislazione nazionale e comunitaria hanno previsto l'adozione dei Limiti Minimi di Rendimento Richiesti (LMRR) che sono fissati sulla base delle capacità analitiche di misura riguardando residui la cui presenza non è comunque tollerata. La differenza con il Limite massimo di residuo (LMR), che viene di contro individuato sulla base di considerazioni sanitarie, è sostanziale.

Peraltro, il LMRR è stimato per rappresentare il limite decisionale di non conformità differendo dal livello minimo di rendimento richiesto del metodo che rappresenta la più bassa concentrazione di residuo rilevabile. La differenza fra i due tiene conto proprio della riproducibilità analitica intralaboratorio. Sostanzialmente il LMRR è stimato come limite legale più che analitico essendoci comunque un intervallo di concentrazione inferiore ad esso in cui si può ancora discriminare la presenza di residuo con una elevata certezza probabilistica. Per tale ragione durante un meeting europeo tenutosi il 15 luglio 2004 sull'interpretazione UE n. 2002/657 si è voluto sottolineare come un valore riscontrato di residuo superiore o uguale al LMRR determini automaticamente la non conformità di un campione.

Premesso quanto sopra, a parere di questo Istituto per residui con LMRR deve essere adottato un criterio "precauzionale" e, conseguentemente, la non conformità per quei campioni in cui la concentrazione media di residuo misurata è uguale o superiore al LMRR stesso senza considerare l'incertezza di misura che è già stata considerata in fase di definizione del LMRR stesso. In effetti il LMRR rappresenta una sorta di minimo stimato in eccesso rispetto ai livelli minimi di rendimento richiesto di diversi metodi. A riguardo si ribadisce il concetto che per i residui regolati dal LMRR non è considerata accettabile la presenza nella matrice alimentare diversamente dai residui regolamentati da un LMR laddove un criterio "garantista" può essere favorevolmente considerato.

Tutto ciò significa che per le sostanze o composti derivanti dall'attività antropica, nei rapporti di prova non devono essere riportati valori di concentrazioni inferiori ai rispettivi LMRR (nel caso in cui fossero disponibili tali valori su un determinato campione in funzione della capacità di rilevazione del metodo), ma vanno riportati i valori numerici, preceduti dal segno <, indicati dai rispettivi LMRR (quando non sono presenti concentrazioni superiori). Questo per evitare che il laboratorio X riporti per un certo campione, ad esempio, per il cloroformio <0,5 µg/L e quindi conformità, mentre il laboratorio Y per lo stesso campione possa trovare e riportare il valore di 0,2 µg/L, e quindi derivarne la non conformità¹¹.

¹¹ Sulla base di quanto riportato nel punto 2 art. 2 D.M. 29-12-2003: "... Nelle acque minerali naturali non devono essere presenti le seguenti sostanze o composti derivanti dall'attività antropica...".

2. LE ACQUE TERMALI NEL CONTESTO IDROGEOLOGICO

Sono le rocce serbatoio, tramite le proprie caratteristiche litologiche di composizione chimica dei minerali costituenti e il concorso di altre variabili come pressione, temperatura e tempo di contatto, a determinare le particolari composizioni chimiche delle acque termali.

La comprensione della tipologia delle rocce passa attraverso la conoscenza dei processi di formazione delle rocce stesse, sempre collocabili in una scala di tempi geologici. Nei processi di formazione delle rocce, così come in quelli di alterazione, il tempo costituisce assieme ad altre variabili uno dei parametri di maggiore interesse. Di fronte ad una età della Terra stimata in circa 4,5 miliardi di anni, è possibile rendersi conto dell'ordine di grandezza dei tempi geologici e della necessità di confrontarsi e fare mente locale su eventi nell'ordine dei milioni di anni.

Sulla base di studi, anche recenti, siamo a conoscenza che sono necessari circa 20 milioni di anni perché un sistema montuoso si sollevi e circa 100 milioni di anni perché il sistema venga completamente eroso. Sono noti inoltre i tempi di espansione degli oceani, valutabili in circa 2 cm/anno, come le velocità di innalzamento di alcune montagne (dell'ordine di 0,2 mm/anno). Il campo di variabilità dei tempi geologici è comunque grande: una montagna di natura vulcanica si può formare in tempi relativamente brevi, nell'ordine dei mesi, e i tempi di erosione variano molto in funzione delle caratteristiche climatiche del territorio e delle tipologie di rocce.

Generalmente si assegna alla comparsa della vita un'età di circa 3,6 miliardi di anni con la formazione dei primi organismi monocellulari. Forme di vita primitive si riscontrano, ad esempio, in Zimbabwe, dove sono state trovate stromatoliti (alghe calcaree) con un'età di 2,7 miliardi di anni. Antiche testimonianze di vita fossile con organismi pluricellulari, vecchie di circa 700 milioni di anni, sono state rinvenute nei sedimenti che costituiscono le colline di Ediacara nell'Australia meridionale. La fauna di Ediacara è formata da varie specie, a struttura complessa, di meduse, coralli e altri organismi non riconducibili a specie conosciute.



Figura 2 - Flora fossile negli scisti del Carbonifero superiore di Iano (Montaione, Firenze), rocce dell'era paleozoica, fra le più antiche in Toscana.

Le misure dei tempi geologici sono associate ad una certa approssimazione e nascono da necessarie semplificazioni per interpretare, comprendere e cercare di spiegare la grande complessità di ciò che è avvenuto sulla Terra.

Nella tabella 9 è riportata una tavola cronologica dei tempi e dei più importanti eventi geologici.

ERA	Periodo		Inizio (milioni di anni)	Principali eventi geologici e paleontologici		
NEOZOICA (quaternaria)	Olocene		0,01	<i>Orogenesi Alpino- himalayana</i>	Grandi glaciazioni	
	Pleistocene		2			<i>Homo sapiens</i>
CENOZOICA (Terziaria)	Pliocene		7			Evoluzione degli uomini primitivi
	Miocene		23			
	Oligocene		34			
	Eocene		53			Primi cavalli
	Paleocene		65		Prime fasi della tettogenesi delle Alpi	Estinzione dei dinosauri
MESOZOICA (Secondaria)	Cretacico		130	<i>Orogenesi Andina</i>		Evoluzione delle piante a fiori
	Giurassico		204			
	Triassico		245	Inizia l'apertura dell'oceano Atlantico		Primi uccelli e mammiferi
PALEOZOICA (Primaria)	Permico		290	Si completa la formazione della Pangea		
	Carbonifero	Pennsylvaniano	320	Si formano grandi depositi di carbone		Primi rettili
		Mississippiano	360			Prime foreste
	Devonico		400	<i>Orogenesi Caledonica (Europa) - Acadiana (Nordamerica)</i>		
	Silurico		418	<i>Orogenesi Taconica (M. Appalachi)</i>		Piante continentali
	Ordoviciano		495			Pesci primitivi
	Cambrico		570	Evoluzione di organismi multicellulari e con gusci: 700-570 m.a.		
PRECAMBRICA	Proterozoico		2300	<i>Orogenesi Grenville</i>		
			2800	Grandi depositi di oro		
	Archeano			Primi batteri e alghe noti		
			4600	Rocce più antiche (Groenlandia meridionale)		
			4700	Evoluzione della struttura nucleo-mantello-crosta		

Tabella 9 - Tavola cronologica dei tempi e dei più importanti eventi geologici.

2.1. Classificazione delle rocce

2.1.1 Rocce ignee

Le rocce ignee (o endogene) si classificano in *effusive* (o vulcaniche o vulcaniti) quando sono formate dalla solidificazione del magma in ambiente subaereo e *intrusive* (o *plutoniche*) quando questo si solidifica all'interno della crosta in mezzo a rocce di natura diversa.

Rocce *effusive* e *intrusive*, pur essendo fra loro connesse per analogia mineralogica, traggono origine da processi endogeni di diversa natura influenzati anche dalle caratteristiche chimico-fisiche dei fusi magmatici. Le rocce effusive sono formate in prevalenza da rocce *basiche*: basso contenuto di silice e proporzionalmente più ricche in calcio e magnesio (roccia più diffusa: basalto).

Le rocce intrusive sono generalmente di tipo *acido* per l'elevato contenuto di silice (granito) che conferisce ai fusi una maggiore viscosità. Sono definite acide le rocce ignee contenenti più del 66% di silice, basiche quelle contenenti tra il 45 e il 52% di SiO_2 . Sono infine chiamate rocce ultrabasiche le rocce ignee con percentuale di SiO_2 inferiore al 45%.



Figura 3 – Una tipica roccia intrusiva: il granito (Isola di Caprera, Sardegna)

2.1.2 Rocce sedimentarie

Sono costituite da rocce molto diversificate in quanto provengono dall'alterazione sia meccanica (prevalente in zone aride) che chimica (prevalente in zone umide) di rocce magmatiche e metamorfiche; anche le rocce sedimentarie sono coinvolte in fenomeni di disaggregazione, trasporto e nuova formazione di differenti rocce sedimentarie.

I depositi sedimentari sono di due tipi: continentali e marini. I depositi marini sono in quantità molto più grande di quelli continentali. Queste rocce si formano per deposizione e successiva diagenesi (litificazione dei sedimenti) di materiali trasportati e successivamente depositati. Le rocce sedimentarie sono solo il 5% della litosfera, ma costituiscono comunque il 75 % delle terre emerse. I minerali che costituiscono le rocce sedimentarie possono essere così suddivisi:

- *minerali di origine detritica*: minerali provenienti dalla degradazione di rocce con tipologia molto diversa, successivamente trasportati, comunque non alterati; fra questi si trova principalmente quarzo, microclino, miche e numerosi minerali accessori;
- *minerali da precipitazione*: sono quelli depositati prevalentemente da acque (formazione di depositi evaporitici), tra questi calcite, salgemma e gesso, oppure di tipo carbonatico come il travertino, formato da carbonato di calcio;
- *minerali autigeni*: si formano direttamente nei sedimenti, sia durante la deposizione, sia durante la fase di consolidamento, ad esempio, la cementazione di arenarie con calcite o quarzo;
- *minerali di origine secondaria*: minerali che si formano durante i processi di alterazione delle rocce; classico esempio è quello della formazione delle argille per alterazione di minerali primari, ad esempio albite, e dei depositi di ossidi e carbonati di ferro.

Da una valutazione complessiva delle rocce sedimentarie presenti sulla Terra si rileva la seguente distribuzione: 14% calcari; 16% arenarie; 70% argille.



Figura 4 – Roccia sedimentaria: differenti litotipi in uno strato di roccia calcarea (Giurassico del M. Elefante, gruppo del Terminillo, Rieti)

2.1.3 Rocce metamorfiche

Le rocce ignee e sedimentarie sono frequentemente coinvolte in processi di trasformazione quando vari processi le trasportano in profondità nella crosta sottoponendole a temperature e pressioni elevate.

Il processo di trasformazione delle rocce, chiamato metamorfismo, determina formazione di nuovi minerali, modifiche nella loro tessitura con la formazione di piani di scistosità e ricristallizzazioni; rocce formate da un unico minerale (ad esempio, carbonato di calcio) mantengono di solito la stessa composizione, ma una differente e ben evidente struttura di tipo cristallino (formazione dei marmi). Le rocce che contengono vari minerali possono trasformarsi in rocce di tipologia diversa, poiché il metamorfismo determina la formazione di nuovi minerali in seguito a reazioni chimiche fra i vari componenti. Le rocce metamorfiche mantengono, talvolta, alcune caratteristiche che le fanno assomigliare a quelle sedimentarie (una struttura di tipo stratificato e talvolta presenza di fossili, più o meno deformati dal metamorfismo).

Nelle rocce intrusive e metamorfiche sono presenti talvolta cristalli di grosse dimensioni; per tale motivo queste sono chiamate anche rocce cristalline, definizione entrata nell'uso comune, ma non

corretta poiché anche molte rocce sedimentarie sono costituite da cristalli anche se di piccole dimensioni. Per “rocce cristalline” si intendono quindi quelle formate da cristalli di grosse dimensioni. I processi metamorfici si producono con temperature da 200 a 800 °C e con pressioni dell'ordine di migliaia di atmosfere, corrispondenti ad una profondità di circa 35 – 50 km, senza comunque arrivare alla fusione.



Figura 5 – Una roccia metamorfica: calcare metamorfico del monte Roccandaglia (Triassico - Alpi Apuane, LU).

2.2. Processi di alterazione delle rocce e formazione delle acque

I processi di alterazione delle rocce liberano composti ed elementi, la maggior parte come ioni, ma anche in forma molecolare, che vanno a costituire la componente disciolta nelle acque superficiali e sotterranee. La composizione di un'acqua sotterranea sarà pertanto funzione delle seguenti variabili: natura della roccia di contatto, tempo di residenza nel sottosuolo, temperatura e pressione entro l'acquifero ed eventuale mescolamento con acque provenienti da differenti circuiti.

Il passaggio dei vari costituenti dalle rocce alle acque può avvenire per semplice dissoluzione chimica congruente, nel caso di minerali molto solubili come salgemma e gesso, o più spesso, considerato che la crosta terrestre è costituita in larga parte da rocce silicatiche, per il processo di idrolisi (dissoluzione incongruente) con l'attacco della struttura cristallina ad opera dell'anidride carbonica di differente origine: disciolta nelle piogge, prodotta dall'attività microbica nella parte superiore del suolo, derivata da processi metamorfici ecc..

L'attacco da parte degli ioni H^+ alle strutture cristalline dei silicati primari determina una radicale modificazione dei minerali stessi con deformazione e distruzione dei reticoli cristallini per sostituzione dei diversi cationi che costituiscono queste strutture. Con la distruzione della struttura cristallina e il passaggio in soluzione di vari ioni (principalmente Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2}), si liberano anche SiO_2 e Al_2O_3 che possono assumere differenti forme chimiche in relazione a pH, potenziale di ossidoriduzione ed altre variabili del sistema.

Le acque termali calde per la loro temperatura e spesso per presenza di anidride carbonica, talvolta in concentrazione rilevante, hanno una maggiore capacità aggressiva sulle rocce con cui vengono in contatto. Una certa capacità di attacco chimico, comunque molto minore, si riscontra anche da parte delle acque termali di tipo freddo, con formazione, in presenza di rocce poco alterabili, di acque a basso contenuto di solidi disciolti.

L'alterazione delle rocce avviene spesso in ambiente supergenico. In geochimica si definisce ambiente supergenico (o esogeno) un sistema in condizioni di bassa temperatura e pressione, come si verifica in superficie o in ambienti sotterranei dove non sono molto diverse le condizioni termodinamiche rispetto a quelle di superficie; in questo modo viene distinto dalle condizioni che si riscontrano in zone molto profonde del sottosuolo (Dall'Aglio, 2004). Dal punto di vista chimico-fisico queste sono definite dalla temperatura poco superiore a $0\text{ }^{\circ}C$ (convenzionalmente si fa riferimento alla temperatura di $25\text{ }^{\circ}C$), pressione totale pari a 1 atmosfera, presenza di acqua allo stato liquido, presenza di ossigeno e anidride carbonica con pressioni parziali uguali a quelle

nell'atmosfera a livello del mare.

In profondità si può avere ambiente supergenico finché si trovano queste condizioni (normalmente si possono raggiungere anche centinaia di metri), quando tali ambienti mantengono condizioni di elevata permeabilità e in assenza di barriere geochimiche di profondità (Perel'man, 1986).

Le rocce carbonatiche (calcari, marmi, dolomie), molto diffuse in natura, si alterano facilmente per azione dell'acqua contenente anidride carbonica; l'intensità di questi processi è in relazione al quantitativo di anidride carbonica presente. Acque sotterranee calde con anidride carbonica in pressione, come quelle che circolano entro i calcari della Serie Toscana, danno luogo ad acque molto ricche in calcio e bicarbonati.



Le rocce evaporitiche, prevalentemente gesso e salgemma, liberano solfati, calcio, cloruri, sodio e magnesio quando vengono in contatto con l'acqua a causa della loro elevata solubilità (dissoluzione chimica). Anche le acque fredde hanno capacità di dissoluzione chimica: il salgemma (cloruro di sodio) ha una solubilità di 360 g/L, il gesso di 2,5 g/L.

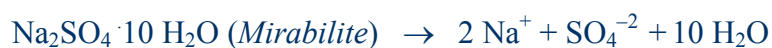




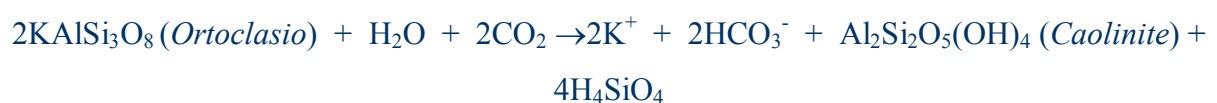
Figura 6 – Il gesso, un minerale molto solubile (formazione gessosa del Miocene dei dintorni di Volterra)

L'arricchimento in solfati di alcune acque sotterranee può essere imputabile anche all'alterazione di pirite presente come minerale accessorio secondo la seguente reazione che comporta anche una forte acidificazione:



Successivamente, al variare del pH verso l'alcalinità (ad esempio, miscelazione con acque ricche di ione HCO_3^-), si ha precipitazione di ferro in varie forme: idrossido, carbonato, ossi-idrossido, ecc.

Fra le rocce silicatiche, il granito, formato da cristalli di quarzo, feldspati e miche, viene alterato, seppure molto lentamente, per contatto con acqua contenente anidride carbonica:



Il silicato di calcio si altera secondo la seguente reazione:



L'alterazione dei materiali femici (cioè ricchi in ferro e magnesio come olivina, pirosseni, biotite), costituenti le rocce effusive, in seguito all'azione dell'acqua e dell'ossigeno atmosferico, porta alla degradazione di questi minerali. Si ha formazione di idrossidi di ferro e silice libera, solubilizzazione nelle acque circolanti di vari ioni, tra cui Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^{+} nel caso della mica; l'ossigeno agisce sul ferro ferroso presente nel reticolo cristallino e lo ossida a ferro ferrico (figura 7). Questo processo è rappresentato nelle reazioni che seguono:



Figura 7 – Alterazione di una roccia vulcanica (Naivasha, Kenya)

2.3. Componenti principali delle acque termali

2.3.1 Sodio

Trattandosi di uno dei costituenti base di molti tipi di rocce, è sempre presente nelle acque sotterranee e superficiali principalmente a causa della lisciviazione di depositi superficiali e sotterranei di sali, dell'alterazione dei minerali silicei, delle intrusioni di acqua marina negli acquiferi di acqua dolce. Apporti molto contenuti ma comunque evidenti in certe acque sotterranee sono dovuti alla pioggia che contiene spesso aerosol marino.

Elevate concentrazioni di sodio sono spesso accompagnate da cloruri che possono derivare sia da acque marine, sia da acque connate, nonché dalla presenza di depositi salini in serie evaporitiche. Ad esempio, le elevate concentrazioni in sodio delle acque delle Terme di Firenze ($\text{Na} = 598 \text{ mg/L}$) sono riconducibili, presumibilmente, a diluizione di acque fossili o di diagenesi (Berbenni, 1971); in molti casi la litologia affiorante non ha alcuna relazione con la tipologia delle acque che scaturiscono da una sorgente: ad es. per quanto riguarda l'acqua *Salsa di Pillo* (Gambassi Terme), la percolazione delle acque piovane attraverso depositi alluvionali (sabbie plioceniche) e arenarie (Pietraforte) non giustifica il chimismo dell'acqua in oggetto. È pertanto ipotizzabile un circuito profondo in cui le acque di infiltrazione entrano in contatto con rocce evaporitiche (da cui le concentrazioni elevate in cloruro, sodio, magnesio e solfati). Generalmente, il rapporto sodio/potassio nelle acque sotterranee varia tra 10 e 20, e solo in acquiferi particolari come quelli costituiti da certi litotipi di rocce vulcaniche, il potassio può avere una concentrazione superiore al sodio.

2.3.2 Potassio

Elemento molto abbandonate in natura (2,4 % nelle rocce della crosta terrestre) ma poco presente nelle acque, il potassio proviene per lo più dall'alterazione dei principali silicati costituenti le rocce di origine magmatica (miche, feldspati) o sedimentaria. Può infine originarsi dalla dissoluzione di rocce evaporitiche dove può essere presente come silvite (KCl). Le concentrazioni che normalmente si riscontrano in acque provenienti da acquiferi localizzati in aree carsiche, graniti e arenarie, sono generalmente intorno a 1 mg/L. Nelle acque termali di media mineralizzazione (1000 – 2000 mg/L di residuo fisso), il potassio raggiunge valori intorno 5 mg/L e solo in quelle ad elevato contenuto salino si riscontrano valori intorno a 100 mg/L (ad esempio, acque delle Terme di Montecatini).

2.3.3 Cloruro

Il cloro è presente in alcuni silicati come sodalite ($\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{22}\text{Cl}_2$), zunyte ($\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_{18}\text{Cl}$), cloroapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ e soprattutto nei depositi evaporitici a salgemma. I cloruri sono presenti nelle acque sotterranee in concentrazioni molto variabili in funzione della litologia degli acquiferi. In acque che circolano nelle arenarie quarzoso-felspatiche (rocce molto comuni in aree appenniniche) o in aree carsiche, i cloruri si trovano in concentrazioni fra 5 e 20 mg/L. Questi derivano in gran parte dagli apporti meteorici. Nelle acque delle piane alluvionali, i cloruri sono quasi sempre in concentrazioni superiori, specialmente in zone costiere dove le falde di acqua dolce possono venire in contatto con le acque marine. Nelle zone aride, le acque sotterranee profonde sono spesso ricche in cloruri per l'assenza di diluizione da parte delle acque piovane di infiltrazione e per i tempi lunghi di contatto con le rocce dell'acquifero che favoriscono l'evoluzione della serie ionica verso l'arricchimento in cloruri.

Nelle acque termali i cloruri, talvolta con valori molto elevati (fino e oltre 5000 mg/L), derivano da depositi evaporitici a cloruri (salgemma) o dal contatto con acque salate di origine marina rimaste intrappolate nella roccia sedimentaria (di solito gessi e arenarie) fino dalla deposizione.

2.3.4 Solfato

Il solfato è presente in tutte le acque fluviali, lacustri e sotterranee; in acque sotterranee si possono riscontrare concentrazioni da pochi mg/L fino a 1500 mg/L e oltre; concentrazioni più elevate si riscontrano nelle acque che vengono in contatto con sedimenti evaporitici a gesso o anidrite. In Toscana, dove è presente una notevole variabilità geologica, si verificano frequenti situazioni di anomalie di composizione in molte acque sotterranee imputabili a questa sostanza: lo ione solfato viene per lo più rilasciato da rocce serbatoio formate da estesi depositi di gessi del Miocene Superiore, rocce evaporitiche e calcaree della serie mesozoica toscana (gessi triassici di Sassalbo) e sedimenti alluvionali del Quaternario (Basso Valdarno e Valdelsa) costituiti da un'alternanza di livelli di sabbie, ghiaie, limi e argille con clasti talora ricchi in carbonati e solfati di calcio.

L'origine dei solfati nelle acque è inoltre connessa alla circolazione in terreni argillosi e allo spray marino in aree di costa; infine l'alterazione della pirite, presente come giacimento o minerale accessorio in alcune rocce, per contatto con acque sotterranee che contengono ossigeno, può contribuire all'arricchimento di alcune acque in solfati.

2.3.5 Calcio

Il calcio è un elemento molto abbondante ed è presente in molti minerali costituenti la crosta terrestre; molte rocce contengono calcio in percentuali importanti. Generalmente, contenuti o tenori elevati di calcio, rispetto al totale dei cationi, indicano processi di dissoluzione a carico di rocce carbonatiche. Tuttavia, le acque che circolano nei sistemi carbonatici di tipo carsico, con rocce costituite da calcari e dolomie, sono generalmente a basso contenuto di calcio e magnesio per l'elevata velocità di scorrimento che non dà luogo a significativi fenomeni di solubilizzazione. La dissoluzione dei calcari avviene per opera di acque ricche di anidride carbonica. Generalmente è sufficiente l'anidride carbonica disciolta nelle acque meteoriche, ma contribuisce significativamente anche quella presente nei primi strati del suolo, prodotta dalla respirazione dei vegetali. Nelle acque sotterranee le concentrazioni di calcio comunemente riscontrate sono comprese fra 10 e 200 mg/L.

2.3.6 Magnesio

Anche il magnesio è un elemento diffuso in molti minerali della litosfera. Nelle rocce ignee è presente in minerali come olivina, anfiboli e pirosseni, in quelle metamorfiche si ritrova nelle cloriti e nel serpentino. Concentrazioni elevate si riscontrano nelle acque che hanno un lungo tempo di residenza in acquiferi costituiti da sabbie e ghiaie contenenti dolomia o ofioliti. In questi casi si raggiungono valori fino a 100 mg/L. Il contatto rapido con rocce dolomitiche in aree carsiche non porta in soluzione concentrazioni significative di magnesio: spesso non si superano i 10 mg/L. Nel comune di Rapolano Terme (Siena) l'arricchimento in magnesio (fino a 60 mg/L) è imputabile alla circolazione entro i calcari mesozoici della "Serie Toscana" (presenza di calcari dolomitici).

2.3.7 Carbonato e bicarbonato

Gli ioni carbonato e bicarbonato (chiamato anche idrogenocarbonato) costituiscono l'alcalinità delle acque e provengono per lo più dalla dissoluzione di rocce calcaree e dolomitiche (ma anche da rocce silicatiche) per azione dell'acqua piovana di infiltrazione ricca di anidride carbonica.

I rapporti tra ione carbonato e bicarbonato sono regolati dal pH della soluzione; in condizioni neutre o debolmente alcaline il carbonato ha concentrazioni normalmente basse a vantaggio dello ione bicarbonato che può raggiungere valori anche superiori a 1000 mg/L in presenza di contenuti

elevati di anidride carbonica disciolta.

L'equilibrio tra carbonati e bicarbonati determina il potere tampone di un'acqua, dunque la capacità di neutralizzare idonee quantità di soluzioni acide. L'alcalinità delle acque è inoltre funzione della concentrazione di idrossidi, borati, fosfati e silicati.

2.3.8 Forme di azoto nelle acque termali

L'azoto si trova nelle acque sotterranee in forma di composti a differente numero di ossidazione: da quelli più ridotte come ammonio fino a quelle progressivamente più ossidati come nitriti e nitrati.

Ammonio

Nelle acque termali lo ione ammonio non è un indicatore di contaminazione di tipo organico, ma è connesso a processi naturali (in alcuni testi è definito “di origine geologica”), in particolare negli acquiferi che sono in contatto con terreni e sedimenti di origine palustre o con torbiere. Mentre le acque, anche profonde, degli acquiferi localizzati nella serie arenacea dell'Appennino toscano presentano concentrazioni molto basse di azoto ammoniacale ($< 0,10$ mg/L), in alcune acque termali della Toscana centro-meridionale è frequente la presenza di questa sostanza con valori di concentrazione da 1 a 5 mg/L. Valori più elevati (concentrazioni fino a 10 - 15 mg/L) si riscontrano nelle acque provenienti da pozzi perforati in alcuni sedimenti pliocenici e quaternari della Toscana.

Il trasporto delle acque termali contenenti ammonio, dalla sorgente ai punti di utilizzo, attraverso tubature (talvolta lunghe anche vari chilometri) può dare luogo ad un innalzamento della carica batterica con sviluppo di odori e sapori sgradevoli, inoltre i batteri autotrofi, presenti nelle condotte, utilizzano l'azoto ammoniacale come donatore di elettroni innescando processi di corrosione e/o incrostazione che possono danneggiare le tubature.

La distribuzione delle due forme ammonio – ammoniaca è funzione del pH; l'ammoniaca si solubilizza quasi completamente:



Nitrato e nitrito

Queste forme di azoto, quando presenti nelle acque termali, sono generalmente in bassa concentrazione. Concentrazioni elevate sono indici di una risorsa compromessa da inquinamenti o da fenomeni ossidativi dell'ammonio presente nell'acqua in prossimità della superficie. Lo ione nitrato raggiunge le acque sotterranee principalmente come sostanza disciolta nelle acque piovane di

infiltrazione. I valori di nitrato in queste acque raramente superano i 4 - 5 mg/L e, a meno che non si verificano fenomeni di nitrificazione nei suoli dove si verifica l'assorbimento idrico, le acque termali raramente presentano nitrati superiori a tali valori. La presenza dei nitriti in acque termali che contengono ammoniaca indica pertanto un contatto dell'acqua con l'aria: se si escludono fenomeni di ingresso di inquinanti, essi provengono dall'ossidazione dell'ammoniaca da parte di batteri del genere *Nitrosomonas* in condizioni aerobiche



A sua volta lo ione nitrito è ossidato a nitrato da batteri del genere *Nitrobacter*



I valori di nitrato che si riscontrano nelle acque delle sorgenti di aree a basso impatto antropico sono compresi generalmente fra 0,5 e 5 mg/L (ma talvolta anche un po' superiori) e possono essere considerati rappresentativi dei valori del fondo naturale. Numerose acque termali, che contengono idrogeno solforato e che quindi sono di tipo riducente, non presentano nitrati (valori <0,1 mg/L).

2.4. Componenti minori nelle acque termali

I componenti minori delle acque termali rivestono una notevole importanza in quanto possono determinare la tipizzazione di queste acque: il valore terapeutico delle acque termali, oltre a fattori fisici e alla tipologia e concentrazione dei componenti principali, è connesso al contenuto di anidride carbonica e di idrogeno solforato, e a quello dei componenti che ne determinano la specifica tipologia (ad esempio, l'arsenico per le acque arsenicali ferruginose). Altri elementi, che non hanno rilevanza terapeutica (mercurio, cadmio, piombo ecc.), ma possono avere controindicazioni, devono essere comunque oggetto di misurazione delle rispettive concentrazioni così come previsto dalla legislazione in precedenza citata.

2.4.1 Anidride carbonica

L'anidride carbonica è spesso in relazione con i fenomeni vulcanici: nelle aree dove sono in atto processi di questo tipo si hanno diffusi sviluppi di questo gas nelle fumarole e fuoriuscite di acque ad elevato contenuto di anidride carbonica da sorgenti.

L'anidride carbonica presente nell'atmosfera quando arriva al suolo con le piogge attacca le rocce carbonatiche e silicatiche per formare ioni bicarbonato che passano in soluzione e sono trasportati negli oceani. Il bicarbonato diventa il costituente dei gusci di molti organismi marini come carbonato di calcio. Alla loro morte, i gusci degli organismi marini possono disciogliersi nelle acque o precipitare sul fondo degli oceani dando luogo a fanghi carbonatici costituenti delle rocce quando questi sedimenti sono coinvolti in cicli orogenetici. Quando i fanghi carbonatici sono trascinati in zone di subduzione, i fenomeni di metamorfismo conseguenti determinano la liberazione dell'anidride carbonica che torna nell'atmosfera dopo molti milioni di anni dal momento in cui era trasformata in bicarbonato al suolo.

I processi di metamorfismo che possono portare alla liberazione di anidride carbonica, quando coinvolgono rocce silicatiche e carbonatiche, possono essere rappresentati dalla reazione che segue (reazione fra caolinite e calcite):



Quando sono coinvolti i gessi e sostanze carboniose può liberarsi ugualmente CO_2 :



Anche la semplice decomposizione dei calcari per calore libera ugualmente CO₂ :



Dalle zone profonde della litosfera la CO₂ risale verso la superficie e intercetta le falde acquifere dove si scioglie in funzione delle condizioni di temperatura e di pressione locali. Le acque ricche in CO₂ sono molto aggressive nei confronti delle rocce: nella loro risalita verso l'alto possono determinare differenti orizzonti acquiferi a diversa mineralizzazione.

A profondità di circa 200 metri le acque possono arrivare a contenere fino a 20 g per litro di CO₂. Con la diminuzione della pressione idraulica si ha una progressiva diminuzione del contenuto di anidride carbonica, fino ad arrivare a circa 2 g/L nei pressi della scaturigine. In acque ricche di calcio e idrogenocarbonato, la liberazione della CO₂ in prossimità della scaturigine determina un deposito di carbonato di calcio (figura 8) secondo la reazione:



Figura 8 – Depositi di carbonato di calcio per degassazione delle acque ricche in anidride carbonica delle terme di Bagno Vignoni (Siena).

2.4.2 Idrogeno solforato

L'idrogeno solforato è un gas dal caratteristico odore di uova marce; è già avvertibile nelle acque quando è presente in concentrazioni comprese fra 0,005 e 0,1 mg/L. L'idrogeno solforato disciolto nelle acque si trova in differenti forme in funzione del valore del pH (pH = 9: HS^- 99%; pH = 7: HS^- - H_2S 1:1 circa; pH 5: H_2S 98%). Per la misura del contenuto dell'idrogeno solforato nelle acque termali si usa ancora il grado solfidrimetrico; 1° corrisponde ad 1 mg/L di H_2S . Le acque sulfuree si definiscono deboli con H_2S fra 1° e 10°, medie fra 11° e 100°, forti con valori > 100°. L'idrogeno solforato nelle acque termali può avere diverse origini:

- origine batterica: processi anaerobici operati da batteri (*Desulfovibrio desulfuricans*, *Desulfovibrio orientis*) che utilizzano sostanza organica contenuta in profondità per ridurre i solfati a idrogeno solforato. Il carbonio organico può essere fornito da metano o da altri idrocarburi.



- origine magmatica: in numerose aree vulcaniche della terra, durante le fasi effusive ma anche nel corso della normale attività fumarolica, fra i vapori e gas emessi, è frequente la presenza di zolfo sotto varie forme. Sull'Etna lo zolfo è spesso in forma ossidata come SO_2 , mentre in altri sistemi vulcanici questo elemento è espulso come H_2S (figura 9). All'interno della caldera vulcanica dell'Oaen Namus, in pieno Sahara libico, nelle acque di alcuni laghetti si avvertono emissioni di idrogeno solforato.

L'idrogeno solforato è un gas poco stabile e può essere facilmente decomposto a zolfo elementare per ossidazione dovuta all'aria.



In alcune circostanze l'idrogeno solforato non riesce a raggiungere la superficie della scaturigine a causa di reazioni che lo ossidano a zolfo elementare (quando è presente in ambiente aerobico e possono intervenire microrganismi del tipo *Thiobacillus*); in questo modo si sono formati i grandi giacimenti di zolfo in varie aree della terra. In alcune acque termali ad elevato contenuto di idrogeno solforato si osservano rapidi fenomeni di intorbidamento quando vengono a contatto con l'aria per precipitazione di zolfo, spesso in forma colloidale.



Figura 9 – Fumi ricchi in idrogeno solforato di origine magmatica lungo la cresta del monte Vulcano della Fossa (Isola di Vulcano, Eolie).

2.4.3 Metalli ed elementi di natura non metallica

Molti elementi, pur abbondanti nella crosta terrestre, sono generalmente in bassa concentrazione nelle acque superficiali e sotterranee quando queste presentano valori di pH prossimi alla neutralità e temperature e pressioni basse; queste variabili, assieme alle condizioni di ossido-riduzione del sistema, sono quelle che principalmente determinano il passaggio in soluzione o la precipitazione degli elementi. Ad esempio, per il ferro si possono riscontrare concentrazioni a livello di migliaia di mg/L nelle acque ad elevata acidità, mentre per valori di pH che comunemente si riscontrano in normali acque superficiali o sotterranee, quindi non lontani dalla neutralità, raramente si superano 1 - 2 mg/L.

Le condizioni di temperatura e pressione elevate in cui si trovano alcune acque sotterranee, determinano intense interazioni con le rocce e spesso solubilizzazione di elementi che non sarebbero solubili nel contesto geochimico che si riscontra nei livelli meno profondi della crosta o nelle acque superficiali.

Nella tabella 10 è riportata la composizione chimica media di alcuni elementi in vari tipi di rocce; successivamente, nella tabella 11, dove viene riportata la mobilità geochimica di una serie di

elementi fra quelli di maggiore interesse, si osserva come arsenico, boro e cromo VI, pur poco abbondanti, sono fra quelli di più elevata mobilità, mentre alluminio e ferro, elementi molto abbondanti nella crosta terrestre, sono pochissimo mobili, tanto che la loro concentrazione nelle acque è quasi sempre molto bassa.

	Rocce ultrabasiche	Basalti	Rocce neutre	Graniti	Argille e scisti	Arenarie	Rocce carbonatiche
Antimonio	0,1	1	0,2	0,3	2	-	0,2
Arsenico	0,5	2	2,4	1,5	6,6	1	1
Bario	1	300	650	830	800	-	10
Boro	1	5	15	15	100	35	20
Bromo	0,5	3	4,5	1,7	6	1	6,2
Cadmio	0,05	0,19	-	0,1	0,3	-	0,04
Cobalto	200	45	10	5	20	0,3	0,1
Cromo	2000	200	50	25	100	35	11
Fluoro	100	370	500	800	500	270	330
Iodio	0,01	0,5	0,3	0,4	1	1,7	1,2
Litio	0,5	1,5	20	40	60	15	5
Mercurio	0,01	0,09	-	0,08	0,4	0,03	0,04
Nichel	2000	160	55	8	95	2	20
Piombo	0,1	8	15	20	20	7	9
Rame	20	100	35	20	57	-	4
Rubidio	2	34	100	200	200	60	3
Selenio	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,8
Stronzio	10	440	800	300	450	20	610
Uranio	0,003	0,5	1,8	3,5	3,2	0,45	2,2
Vanadio	40	200	100	40	130	20	20
Zinco	30	130	72	60	80	16	20

Tabella 10 - Composizione chimica media in mg/Kg di alcuni elementi in vari tipi di rocce

Elemento	Crosta mg/Kg	Mobilità geochimica	Elemento	Crosta mg/Kg	Mobilità geochimica
Al	82000	o	Hg	0,07	+
Ag	0,07	++	Mn	950	+
As	2	++++	Mo	1	+++
B	100	+++++	Ni	75	+++
Ba	430	++	Pb	0,2	++
Cd	0,2	+	Sb	0,2	+++
Cr VI	100	++++	Se	0,5	++
Cr III	-	+	Sn	2	+
Cu	50	++	Zn	70	+++
Fe	56 000	+			

Tabella 11 - Mobilità geochimica di elementi presenti nelle acque

Entità dei valori: o = molto basso, + = basso, ++ = moderato, +++ = medio, ++++ = elevato, +++++ = molto elevato.

Da: M. Dall'Aglio - *Geochimica ambientale e salute*. Aracne editrice, Roma, 2004.

2.4.4 Arsenico

L'arsenico è un elemento naturalmente diffuso nelle acque in vaste e differenti aree della Terra. Si può definire l'arsenico un contaminante ubiquitario tanto che in moltissime zone del pianeta costituisce l'elemento che più di ogni altro compromette le risorse idriche destinate ad uso potabile (Adams, 1994; Dall'Aglio 1996; Nickson, 2000; Mandal, 2002; Mantelli, 2005; Collivignarelli, 2011). La sua presenza è associata a vari ambienti geochemici: bacini sedimentari, depositi vulcanici, sistemi geotermali, giacimenti minerari. Da un punto di vista mineralogico, l'arsenico può trovarsi all'interno dei cristalli dei più frequenti minerali che compongono le rocce ignee, come il quarzo, il feldspato, altri alluminosilicati e minerali ferrosi. Nella forma As^{+5} spesso si presenta vicariante nei confronti del silicio Si^{+4} , a causa della buona corrispondenza dei rispettivi raggi ionici. Nella forma As^{+3} può invece sostituirsi ad Al^{+3} , Fe^{+3} o Ti^{+4} .

L'arsenico è presente in oltre 200 minerali, dei quali circa il 60% sono arsenati, 20% solfati o solfosali, 20% arseniti, ossidi, silicati e più raramente arsenico allo stato elementare; i più diffusi minerali di arsenico sono: arsenolite (As_2O_3), mimetite ($PbClPb_4As_3O_{12}$), olivenite ($Cu_3As_2O_8Cu(OH)_2$), realgar (AsS), orpimento (As_2O_3), scorodite ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$), arsenopirite ($FeAsS$), niccolite ($NiAs$), enargite (Cu_3AsS_4), proustite (Ag_3AsS_3).

In condizioni ossidanti, aerobiche, l' As^{+5} è la forma stabile ed è associato alle argille, agli ossidi e idrossidi di ferro e manganese e a materiali di origine organica. L'arsenico precipita come arsenato ferrico negli orizzonti ricchi in ferro presenti nei suoli. In condizioni riducenti As^{+3} rappresenta la forma di arsenico predominante. Composti inorganici dell'arsenico possono venire metilati da microrganismi, formando, in condizioni ossidanti, monometilarsenico (MMA) dimetilarsenico (DMA) e ossido di trimetilarsene (TMA₃O). Le forme di arsenico presenti nei suoli dipendono dal tipo e dalla quantità di materiali inorganici e organici in grado di mobilitarlo nel suolo, dal pH e dal potenziale di ossido-riduzione.

In natura i solfuri con arsenico come l'arsenopirite FeAsS e le piriti ricche di arsenico, in seguito alla loro alterazione, costituiscono i principali contaminanti delle acque del sottosuolo (figura 10).



Figura 10 – Pirite arsenicale dell'area termale di Levico (Trento)

2.4.5 Boro

Il boro è presente nelle acque come acido borico H_3BO_3 prevalentemente nella forma indissociata trattandosi di un acido debole monobasico e come $\text{B}(\text{OH})_4^-$ poiché si comporta come accettore di OH^- (acido di Lewis) secondo la reazione che segue:



Pur essendo il boro poco abbondante nella crosta terrestre, per la sua elevata mobilità geochimica, molte acque sotterranee possono facilmente arricchirsi in questo elemento. I minerali contenenti boro di interesse estrattivo sono la colemanite e il borace; è inoltre abbondante in alcuni fillosilicati: muscovite, sericite, illite. Le rocce sedimentarie più ricche in questo elemento sono le argille: queste possono contenere fino a 100 mg/Kg di boro; il boro è presente in percentuale elevata anche nelle rocce evaporitiche e in quelle magmatiche, di cui le miche sono i minerali a maggior concentrazione di boro. Il boro è presente nelle acque fluviali e lacustri in concentrazioni piuttosto basse. Concentrazioni sensibilmente più elevate si riscontrano nei bacini evaporitici e nelle zone boracifere; nell'acqua di mare la concentrazione media è di 4,6 mg/L, quindi l'aerosol marino può determinare deposizioni al suolo di boro. La presenza di questo elemento nelle acque è spesso dovuta alla lisciviazione delle argille, alla "fuoriuscita" dalle rocce sedimentarie durante la fase di diagenesi, alla presenza di acque fossili di origine marina. Il boro è inoltre presente in alcune acque termali in concentrazioni piuttosto elevate, con tenori che a volte superano i 100 mg/L di H_3BO_3 . In molte acque termali della Toscana e del Lazio settentrionale, il boro è un elemento ricorrente, spesso dovuto all'interazione con formazioni argillose di origine marina. Valori elevati di boro (da 10 a 20 mg/L come B) si riscontrano nelle acque di importanti aree termali toscane.

2.4.6 Cromo

È un elemento non molto diffuso in natura (circa 100 mg/Kg nella crosta terrestre, nei gabbri e basalti si va da 100 a 400 mg/Kg), dove non si trova mai in forma elementare, ma combinato in diversi minerali tra i quali il più importante è la cromite, (FeCr_2O_4), appartenente al gruppo degli spinelli.

Il cromo nelle acque è diffuso principalmente nei due stati di ossidazione Cr^{+3} (stato prevalente) e Cr^{+6} (presenza meno frequente). Le forme del cromo nei vari stati di ossidazione variano in funzione del pH e del potenziale di ossido-riduzione: in ambiente ossidante con potenziale redox superiore ad 1, a qualsiasi pH, il cromo si trova nella forma Cr^{+6} e rappresenta pertanto una forma stabile e molto solubile; tuttavia il Cr^{+6} viene facilmente ridotto da Fe^{+2} , dai solfuri e da composti organici che presentano gruppi SH. Il Cr^{+6} può essere presente in acque sotterranee localizzate in acquiferi costituiti da ofioliti (figura 11). La forma Cr^{+3} si differenzia molto dalla forma Cr^{+6} per la bassa mobilità.



Figura 11 – Il cromo è un elemento abbastanza diffuso nelle ofioliti (Ofioliti del Sasso di Castro, Firenzuola, prov. Firenze)

2.4.7 Ferro

La presenza di ferro nelle acque termali calde è frequentemente legata al loro contatto con rocce magmatiche. In acque sotterranee più superficiali o in quelle termali fredde, il ferro è originato da vari ambienti: paleosuoli, originari ambienti ossidanti all'interno di sedimenti lacustri, ghiaie calcareo-marnose ad elevato tenore di ferro e manganese; in questi sedimenti il ferro è presente come ossido (ematite, magnetite) e idrossido (limonite). Il ferro è presente in concentrazioni elevate (fino a valori dell'ordine dei mg/L) nelle acque sotterranee che sono in contatto con queste tipologie di rocce quando l'ambiente si trova in condizioni riducenti (figura 12).

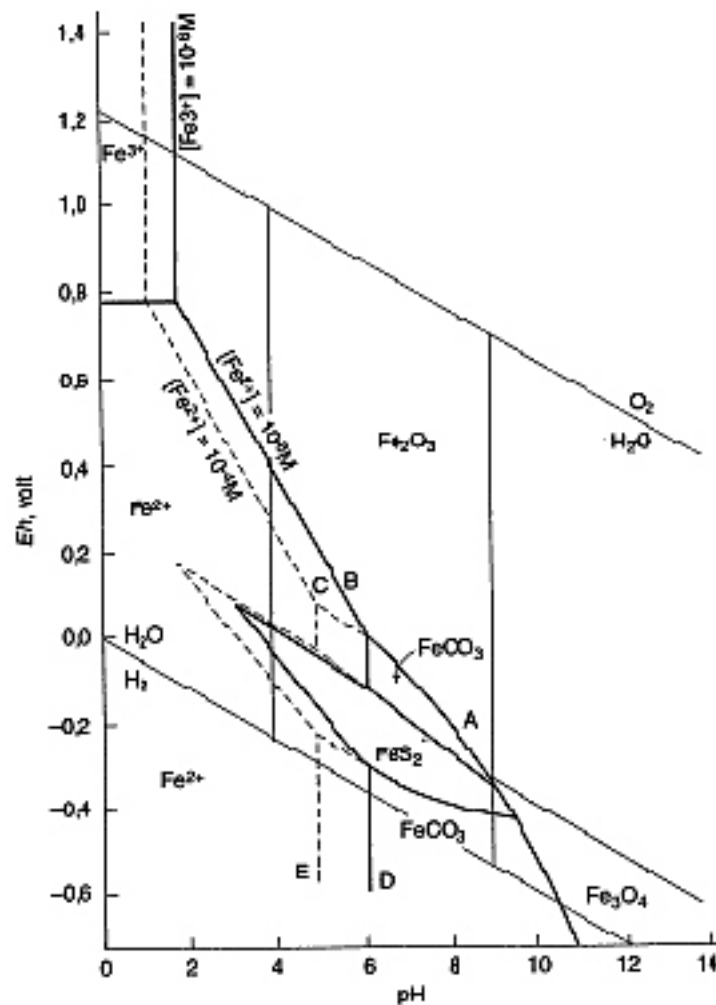


Figura 12 - Diagramma Eh-pH e campi di stabilità dei più comuni minerali di ferro. (Concentrazione del carbonato in soluzione 1M; zolfo in soluzione 10^{-6} M. Da: Longinelli e Deganello, *Introduzione alla geochemica*, 1999)

In alcune acque, le elevate concentrazioni di ferro che si riscontrano (accompagnato da magnesio, con valori di circa 100 mg/L) sono dovute all'alterazione di minerali ferro-magnesi come le serpentiniti. Il ferro circola pertanto nelle acque come Fe^{+2} . Come si vede in figura 12, la stabilità di questa forma è influenzata principalmente dalle condizioni di ossidoriduzione del sistema e poco dal pH.

Il contatto con l'aria di acque sotterranee ricche in ferro conduce al rapido passaggio verso la forma ossidata Fe^{+3} ; in quelle molto riducenti, dove è presente idrogeno solforato, è frequente la rimozione dello ione Fe^{+2} per precipitazione come pirite o marcasite. La presenza di ferro nelle acque termali, talvolta anche in concentrazioni non elevate, dà luogo ad intorbidamento per successiva precipitazione del Fe^{+3} come idrossido.

Nell'ambito delle acque termali, quelle ricche in ferro trovano difficile impiego se non si procede alla preventiva rimozione di questo metallo così come indicato nella legislazione vigente. In acque ad elevata acidità il ferro può raggiungere concentrazioni dell'ordine dei g/L.

2.4.8 Fluoruro

Il fluoruro deriva da minerali come fluorite CaF_2 , apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ e da alcune miche quale la lepidolite: $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_3 (\text{Al Si}_3\text{O}_{10})_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$. La presenza di fluoruro è frequentemente correlabile ad aree vulcaniche; questo elemento si riscontra in alcune zone della Toscana meridionale anche in acque fredde che circolano in rocce di origine magmatica (valori intorno a 2 – 3 mg/L). I fenomeni di dissoluzione dei relativi minerali sono esaltati dalle acque calde e con pH alcalino. I fluoruri sono pertanto presenti soprattutto in acque provenienti da rocce magmatiche dove i più comuni minerali sono le fluoroapatiti $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ e le cloroapatiti $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{Cl}_2$ oppure dove vi sono mineralizzazione di origine idrotermale a fluorite CaF_2 e criolite Na_2AlF_6 , i valori più elevati di fluoruri (> 25 mg/L) si riscontrano in alcune aree geografiche dove sono presenti fenomeni di vulcanismo (India, Giappone, Italia, Sud Africa).

Nelle acque sotterranee, quando sono assenti particolari situazioni geochemiche, il contenuto di ione fluoruro è molto basso: ad esempio, nell'area appenninica tosco – emiliana, dove le acque circolano nelle arenarie quarzoso – feldspatiche, lo ione fluoruro non supera valori di 0,2 mg/L.

2.4.9 Litio

Elemento prevalentemente presente nelle rocce magmatiche (mediamente 150 mg/Kg nelle dioriti, 390 mg/Kg nei graniti); in minore concentrazione il litio si trova nelle rocce sedimentarie. Presente nella mica lepidolite $\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$, nella petalite $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ e nello Spodumene $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, minerale tipico delle pegmatiti. Il litio contenuto nelle miche e pirosseni può sostituire il magnesio. Il litio si trova inoltre in alcune rocce evaporitiche e nelle acque ad elevato contenuto di cloruro di sodio (salamoie); solitamente la sua concentrazione aumenta nelle acque sotterranee con la temperatura, mentre diminuisce quella del magnesio, tanto che il rapporto Li/Mg è stato usato come geotermometro chimico. Nelle acque termali toscane il litio è in concentrazione significativa, con valori compresi fra 3 e 5 mg/L in quelle ad elevato contenuto salino; in altre acque termali si va da $<0,05$ a 0,5 mg/L.

2.4.10 Manganese

Il manganese contenuto nelle acque sotterranee deriva frequentemente dalla solubilizzazione del carbonato di manganese, MnCO_3 , presente con una certa abbondanza nei paleosuoli. Spesso si trova nei minerali di ferro (da 50 a 300 mg/Kg), avendo un comportamento simile. Il manganese è

presente nelle acque povere in ossigeno come ione Mn^{+2} , specie chimica piuttosto solubile e quindi molto mobile, favorita anche dalla più lenta ossidazione, rispetto al ferro, a Mn^{+3} o Mn^{+4} . Generalmente, quando è presente in concentrazioni superiori a 50 $\mu g/L$ e viene a contatto con l'aria, si verifica l'ossidazione e la precipitazione come idrato $Mn(OH)_4$, che provoca un intorbidamento dell'acqua e depositi nelle tubazioni. Si può riscontrare presenza di manganese in concentrazioni elevate in acque sotterranee per presenza negli acquiferi di livelli calcarei di rocce con spalmature di mineralizzazioni a pirite e a ossidi di manganese che determinano nelle acque concentrazioni di quest'ultimo metallo fino a 300 $\mu g/L$. In acque termali della Toscana il manganese si presenta in concentrazioni molto diverse: si va dai 40 $\mu g/L$ delle acque di S. Casciano dei Bagni (SI) fino a circa 250 $\mu g/L$ delle acque di Petriolo (SI).

2.4.11 Mercurio

Il mercurio esiste in tre differenti stati di ossidazione: come mercurio elementare (0), Hg (I) e Hg (II). La speciazione del mercurio è influenzata da diversi fattori quali pH, potenziale redox e presenza di complessanti inorganici e organici. Il mercurio (II), ad esempio, forma complessi stabili con i cloruri ma anche con cisteina, amminoacidi e acidi idrossicarbossilici. Il mercurio inorganico viene facilmente trasformato nell'ambiente in derivati organici di due tipi:

- 1) composti di tipo R-Hg-X (dove X è un anione inorganico, di solito un alogeno), solubili sia in acqua che nei lipidi, con persistenza nei mezzi acquosi (ad es. metilmercurio CH_3-Hg^+);
- 2) composti non polari del tipo R-Hg-R, (dove R è CH_3- oppure CH_3CH_2-) insolubili in acqua e molto volatili.

Una frazione significativa del mercurio nelle acque naturali è associata ai solidi sospesi (30 - 80%), dando luogo ad un rilevante trasporto solido per questo elemento. Quando viene sedimentato, il mercurio può reagire con i solfuri formando il solfuro mercurico HgS praticamente insolubile (figura 13); il "blocco" del mercurio sottoforma di un composto pochissimo solubile può essere temporaneo a causa di fenomeni ossidativi del sedimento e a seguito di risospensione che può trascinare il mercurio in differenti ambienti chimico-fisici. Un secondo importante meccanismo di rimozione dalla fase acquosa del mercurio è costituito dalla volatilizzazione dell'elemento. Nei sedimenti, oltre che come solfuro, il mercurio può essere presente come mercurio metallico o come specie organica (metilmercurio e dimetilmercurio) o inorganica adsorbita; nella maggior parte delle acque naturali il metilmercurio costituisce solo una piccola parte del mercurio totale (<1%). Intervalli tipici per le acque naturali sono 0,5 - 10 ng/L per il mercurio disciolto e 1 - 20 ng/L per il

mercurio totale.

Nelle condizioni idrotermali di alcune acque sotterranee, assieme ad arsenico e litio può essere reso mobile anche il mercurio: si possono riscontrare pertanto valori più elevati di questo elemento in acque localizzate in aree vulcaniche.

Le concentrazioni che comunemente si riscontrano in acque naturali non contaminate sono comprese fra 0,02 e 0,1 µg/L. In varie acque sulfuree della Toscana il mercurio non è rilevabile ai livelli di sensibilità della tecnica analitica adottata (concentrazioni < 0,05 µg/L).



Figura 13 – Spalmature di solfuro di mercurio negli scisti della miniera di Levigliani (Apuane)

2.4.12 Piombo, cadmio e rame

Elementi dotati di scarsa mobilità geochimica, poco frequenti nelle acque termali della Toscana in concentrazioni significative.

Piombo

Il piombo, per le caratteristiche del suo raggio ionico, è in grado di sostituire stronzio, bario e potassio nei reticoli cristallini di molti minerali. Nelle acque sotterranee, in aree dove sono assenti anomalie geochimiche, il piombo è in concentrazione molto bassa (< 0,1 µg/L): quello ricaduto dall'atmosfera con le precipitazioni (in aree montane toscane si riscontrano concentrazioni da 0,1 a 1

$\mu\text{g/L}$) è trattenuto nelle parti superficiali del suolo per interazione con le sostanze organiche. La maggior parte dei composti di piombo presenta una solubilità molto scarsa a pH 7,5 – 8,5 valori abbastanza frequenti nelle acque termali con mineralizzazione bicarbonato - calcica.

È un metallo da tenere sotto controllo invece nelle acque termali di natura acida: in tali condizioni il piombo può raggiungere concentrazioni elevate.

Cadmio

Questo metallo, quando presente nelle acque, è prevalentemente nella forma di catione libero Cd^{2+} , mentre una piccola parte si trova come ione complesso CdCl^+ . Per la bassa mobilità geochemica è un elemento poco diffuso nelle acque. In ambienti riducenti, con presenza di H_2S , si ha rimozione dalle acque per formazione di CdS insolubile.

In varie acque termali della Toscana meridionale, tra cui molte sulfuree, il cadmio non è rivelabile a livelli dei limiti di rivelabilità dei metodi analitici impiegati. Anche in molte acque minerali in commercio il cadmio non sembra costituire un elemento degno di attenzioni, in quanto le relative concentrazioni non sono rivelabili ai livelli delle comuni tecniche analitiche impiegate (generalmente $<0,05 \mu\text{g/L}$).

Rame

Numerosi sono i minerali di rame, in parte associati ad ambienti sedimentari (calcopirite Cu FeS_2), in parte nelle rocce magmatiche come granuli di solfuri localizzati fra i cristalli di silicati o come ione adsorbito sulle facce dei cristalli di silicati (Casalicchio, 2000). Il rame è talvolta associato a rocce ofiolitiche, ma le acque dei relativi acquiferi non mostrano significativa presenza di questo elemento. In particolare la fase disciolta può contenere rame come ione libero, ma più frequentemente complessato a leganti organici e inorganici.

È un metallo dotato di moderata mobilità geochemica, per cui le relative mineralizzazioni non ne mettono in circolo che ridotte quantità, se non in situazioni di forte alterazione del minerale come può accadere nel processo ossidativo dei solfuri, con un meccanismo analogo all'alterazione della pirite, quindi con formazione di un ambiente acido con solfato e ione Cu^{+2} .

Pertanto, anche per questo elemento la sua presenza nelle acque è condizionata dal pH: in soluzioni ossidanti e acide il rame circola come ione, capace tra l'altro di formare complessi come CuCl^+ o legami con sostanze organiche. In soluzioni neutre o leggermente basiche lo ione rame è poco mobile: a $\text{pH} > 7$ si ha precipitazione come carbonato, silicato e altri composti.

Nella tabella 12 sono riportate, a titolo di esempio, i valori di concentrazione di metalli ed elementi di natura non metallica che possono riscontrarsi in acque molto acide.

<i>Denominazione</i>		Sorgente “Acqua forte” di Vetriolo	Termal El Otono
<i>Localizzazione</i>		Levico, Trento (Italia)	Manizales (Colombia)
<i>Formazione</i>		Alterazione di rocce a solfuri di Fe, Cu e As (Pirite arsenicale) entro filladi quarzifere	Alterazione di rocce vulcaniche del Nevado Ruiz
Parametri	Unità di misura	03/01/1978	27/04/2001
Temperatura acqua	°C	11,7	40,9
pH	pH	2,1	1,5
Conducibilità elettr.	μS/cm 20 °C	6200	16860
Alluminio	mg/L Al	50,0	46,9
Arsenico	μg/L As	5260	313
Boro	μg/L B	10	1620
Cromo	μg/L Cr	100	46,0
Manganese	μg/L Mn	6000	680
Ferro	mg/L Fe	1320	9140
Nichel	μg/L Ni	405	20,1
Piombo	μg/L Pb	2200	12,1
Rame	mg/L Cu	20	-
Vanadio	μg/L V	16,6	76

Tabella 12 – Metalli ed elementi di natura non metallica e relative concentrazioni in acque termali con bassi valori di pH.

2.4.13 Silice

La silice proviene principalmente dall'alterazione dei numerosi minerali silicatici come albite, biotite, olivina e diopside che compongono molti tipi di rocce.

Si ritiene che nelle acque naturali provenienti da acquiferi a basso contenuto di silicati (o silicati poco solubili come graniti o arenarie dell'Appennino tosco-emiliano), la silice sia presente, per le basse concentrazioni con cui si riscontra, come acido indissociato H_2SiO_3 anche per la K_1 molto bassa ($4,2 \cdot 10^{-10}$). Le concentrazioni di silice che si riscontrano nelle acque termali variano in funzione della loro temperatura e composizione. Concentrazioni elevate di silice si riscontrano in acque sotterranee localizzate in aree vulcaniche.

2.4.14 Stronzio e bario

Stronzio e bario sono contenuti generalmente in tutte le acque termali in concentrazioni variabili. Mentre i livelli di concentrazione nelle acque localizzate in acquiferi di natura arenacea o calcarea dell'area appenninica toscana non vanno oltre 500 µg/L per stronzio e 200 µg/L per bario, nelle acque termali si raggiungono livelli molto più elevati. Ad esempio lo stronzio nelle acque termali della Toscana meridionale può arrivare fino a 10 mg/L.

Il bario nelle acque è comunemente associato a formazioni evaporitiche (ad esempio nelle serie del Trias dell'Alto Appennino modenese e reggiano). Questo elemento è caratterizzato da moderata mobilità geochimica e degno di attenzione per la sua tossicità: il bario non esercita funzioni essenziali per l'organismo; nei sistemi biologici tende ad occupare siti di legame che sono propri del calcio determinando effetti sfavorevoli sulle funzioni nervose.

2.5. Classificazione delle acque termali

Una classificazione schematica delle acque minerali italiane è prevista dalla normativa vigente (art. 12, etichettatura, Decreto legislativo 08 ottobre 2011, n. 176) ed è relativa alle acque minerali imbottigliate; si applica alle acque termali solo nel caso in cui queste vengano imbottigliate.

La classificazione delle acque minerali riportata nel citato decreto, comunque derivante dalla Direttiva 2009/54/CE, in materia di ravvicinamento della legislazione degli Stati Membri sull'utilizzazione e la commercializzazione delle acque minerali naturali, sembra più un retaggio del passato, del periodo in cui queste acque avevano un prevalente impiego terapeutico rispetto al loro diffuso attuale utilizzo che è quello di acque da bere in sostituzione di quelle di acquedotto. Pertanto, mentre il mercato sembra sempre più orientato alla diffusione in commercio di acque poco mineralizzate, le indicazioni contenute nell'articolo 12 del D.Lgs. 176/2011 sono per lo più connesse all'etichettatura che da un'idea di classificazione vera e propria (tabella 13).

Menzioni	Criteri
Oligominerale o leggermente mineralizzata	Il tenore di sali minerali, calcolato come residuo fisso, non è superiore a 500 mg/L
Minimamente mineralizzata	Il tenore di sali minerali, calcolato come residuo fisso, non è superiore a 50 mg/L
Ricca in sali minerali	Il tenore di sali minerali, calcolato come residuo fisso, è superiore a 1500 mg/L
Contenente bicarbonato	Il tenore di bicarbonato è superiore a 600 mg/L
Solfata	Il tenore di solfati è superiore a 200 mg/L
Clorurata	Il tenore di cloruro è superiore a 200 mg/L
Calcica	Il tenore di calcio è superiore a 150 mg/L
Magnesiaca	Il tenore di magnesio è superiore a 50 mg/L
Fluorata, o contenente fluoro	Il tenore di fluoro è superiore a 1 mg/L
Ferruginosa, o contenente ferro	Il tenore di ferro bivalente è superiore a 1 mg/L
Acidula	Il tenore di anidride carbonica libera è superiore a 250 mg/L
Sodica	Il tenore di sodio è superiore a 200 mg/L

Tabella 13 – Schematica classificazione delle acque minerali naturali riportata nell'articolo 12 del Decreto legislativo 08 ottobre 2011, n. 176.

Per quanto riguarda le acque minerali di impiego termale, da molto tempo è stato rilevato che, data la tipologia e la numerosità dei parametri chimici e chimico-fisici che ne descrivono la composizione, risulta piuttosto difficile correlare tali parametri con le indicazioni terapeutiche.

Nel tentativo di portare ordine su questa materia, già nel 1929, venne proposta una classificazione da Marotta e Sica, studiosi dell'Istituto Superiore di Sanità, che pur non potendo costituire una soluzione ai complessi problemi classificativi, rappresenta ancora in Italia la classificazione fondamentale e di riferimento, anche se non indicata o citata dalla normativa più recente del settore. La classificazione di Marotta e Sica, oltre ad essere quella ufficiale per le acque minerali italiane negli anni passati, sia quelle già allora di comune impiego come acque da bere, sia quelle con esclusivo impiego terapeutico, è stata infatti utilizzata dalla Direzione Generale della Sanità Pubblica del Ministero dell'Interno per la *Classifica delle acque minerali italiane autorizzate* fino dagli anni 30 nel nostro Paese.

Secondo questa classificazione in base alla temperatura si distinguono:

- acque fredde, con temperatura alla sorgente inferiore a 20 °C
- acque calde o termali con temperatura superiore a 20 °C. A loro volta le acque termali si distinguono in:
 - ipotermali (con temperatura tra 20 °C e 30 °C)
 - omeotermali (con temperatura tra 30 °C e 40 °C)
 - ipertermali (con temperatura superiore a 40 °C).

Nelle tabelle 14, 15, 16 e 17 sono riportate rispettivamente le temperature delle acque termali fredde, ipotermali, omeotermali e ipertermali della Toscana

Denominazione	Temperatura °C
Terme di Panna	10,5
Terme di San Carlo	12,6
Terme di Gambassi	13,8
Terme di Firenze	15,6
Terme di Uliveto	17,3

Tabella 14 - Acque termali fredde della Toscana

Denominazione	Temperatura °C
Bagni delle Galleraie - Santa Chiara	24,0
Terme di Chianciano - Acqua Santissima	24,4
Bagni delle Galleraie - San Francesco	25,4
Terme di Montecatini - Sorgente Tettuccio	25,6
Terme di Montecatini - Sorgente Rinfresco	25,9
Terme di Montecatini - Sorgente Regina	26,9
Terme di Equi	27,0
Bagni delle Galleraie - Bagni Rossi	28,8

Tabella 15 - Acque ipotermali della Toscana

Denominazione	Temperatura °C
Bagni delle Galleraie - Sorgente Interna	31,2
Terme di Grotta Giusti - Lago Limbo	31,6
Terme di Montecatini - Sorgente Leopoldina	33,3
Terme di Chianciano - Acqua Santa	33,9
Terme di Grotta Giusti - Pozzo Cava Grande	34,3
Terme di Casciana	35,7
Terme il Calidario - Venturina	36,0
Terme di San Giuliano	36,9
Terme di Saturnia	37,0
Terme di Chianciano - Sillene	37,8
Terme di San Casciano dei Bagni - Sorgente Ficoncella	38,1
Terme di Rapolano - Terme di San Giovanni	39,0
Terme di Rapolano - Antica Querciolaia	39,3

Tabella 16 - Acque omeotermali della Toscana

Denominazione	Temperatura °C
Terme di San Casciano dei Bagni - Sorgente il Portico	42,5
Terme di Petriolo	44,2
Terme di Venturina - Sorgente cratere	45,0
Terme Bagni di Lucca- Sorgente del Doccione Grotta Paolina	47,3
Terme di San Filippo	48,6
Terme di Sassetta	49,6
Bagno Vignoni	49,8
Terme Bagni di Lucca - Sorgente del Doccione Grotta Grande	53,1

Tabella 17 - Acque ipertermali della Toscana

In base alla classificazione di Marotta e Sica, si ha una prima sommaria distinzione in base al contenuto dei solidi disciolti. Le acque minerali si dividono in tre tipi: acque oligominerali con residuo fisso inferiore ai 200 mg/L; acque mediominerali con residuo fisso compreso tra i 200 e i 1000 mg/L; acque minerali con residuo fisso superiore ai 1000 mg/L.

Le acque minerali sono poi suddivise in classi e sottoclassi tenendo conto della quantità relativa di anioni, cationi e altre sostanze che determinano la loro peculiarità. Ad esempio, un'acqua ad elevato contenuto di ioni calcio e idrogenocarbonato si definirà bicarbonato-calcica, un'acqua che contiene disciolto idrogeno solforato (sostanza che determina le peculiarità terapeutiche) sarà un'acqua sulfurea.

Nelle figure 14 e 15 viene riportata la classificazione secondo Marotta e Sica delle acque minerali naturali.

1. — ACQUE DA BIBITA.

I. Acque oligo-minerali.

(Residuo a 180° non superiore a 0,200 ‰).

II. Acque medio-minerali.

(Residuo a 180° superiore a 0,200 ‰, inferiore a 1,00 ‰).

III. Acque minerali (Residuo a 180° superiore a 1 ‰)	A) Salse	{ 1. Salse 2. Salso-solfato-alcaline 3. Salso-solfato-alcantino-terrose 4. Salso-bromo-jodiche 5. Salso-jodiche-solfato-alcantine 6. Salso-jodiche-alcantino-terrose
	B) Solfuree	{ 1. Solfuree 2. Solfuree-salse 3. Solfuree-salio-jodiche 4. Solfuree-salio-solfato-alcantine
	C) Arsenicali-ferruginose	{ 1. Arsenicali-ferruginose
	D) Bicarbonate	{ 1. Bicarbonate-alcantine 2. Bicarbonate-alcantino-terrose 3. Bicarbonate-solfato-alcantine 4. Bicarbonate-solfato-alcantino-terrose
	E) Solfate	{ 1. Solfato-alcantine 2. Solfato-alcantino-terrose

2. — ACQUE DA BAGNO.

I. Acque fredde (Temperatura non superiore ai 20°)	A) Salse	{ 1. Salse 2. Salso-bromo-jodiche
	B) Solfuree	{ 1. Solfuree 2. Solfuree-salio-bromo-jodiche
	C) Bicarbonate	{ 1. Bicarbonate-alcantine 2. Bicarbonate-alcantino-terrose

Figura 14 - Classificazione secondo Marotta e Sica delle acque minerali naturali di impiego termale (da: Marotta e Sica, 1929).

II. Acque ipotermali <i>(Temperatura tra 20° e 30°)</i>	A) Salse	{ 1. Salse 2. Salso-solfato-sodiche
	B) Solfuree	{ 1. Solfuree 2. Solfuree-salzo-bromo-jodiche
	C) Bicarbonate	{ 1. Bicarbonato-alcaline 2. Bicarbonato-alcaline-bromo-jodiche 3. Bicarbonato-alcantino-terrose
III. Acque termali <i>(Temperatura tra 30° e 40°)</i>	A) Salse	{ 1. Salse 2. Salso-solfato-alcaline
	B) Solfuree	{ 1. Solfuree 2. Solfuree-salzo-bromo-jodiche
	C) Solfate	{ 1. Solfato-alcaline 2. Solfato-alcantino-terrose
IV. Acque ipertermali <i>(Temperatura superiore di 40°)</i>	A) Salse	{ 1. Salse 2. Salso-bromo-jodiche
	B) Solfuree	{ 1. Solfuree 2. Solfuree-salzo-jodiche
	C) Bicarbonate	{ 1. Bicarbonato-alcaline 2. Bicarbonato-solfato-alcantino-terrose
	D) Solfate	{ 1. Solfato-alcaline 2. Solfato-alcantino-terrose

Figura 15 - Classificazione secondo Marotta e Sica delle acque minerali naturali di impiego termale (da: Marotta e Sica, 1929).

2.6. Sistemi idrogeologici e principali emergenze termali della Toscana

La Toscana è una delle regioni fra le più ricche di emissioni termali e una descrizione specifica delle numerose sorgenti è impresa ardua e onerosa. Il presente lavoro si è dunque limitato a 23 principali emergenze termali selezionate sulla base dei sistemi idrogeologici di particolare interesse che caratterizzano il contesto geologico toscano.

La selezione comprende in prevalenza emergenze di importanza storica oltre ad alcune acque meno note di potenziale impiego a fini terapeutici attualmente non sfruttate o utilizzate come comuni acque imbottigliate.

Dopo una sintetica introduzione geologica generale, le descrizioni delle emergenze si succedono muovendosi da sud-ovest a nord-est, come si apprenderà nel seguito, dai settori più antichi ai più recenti della catena appenninica. Sono quindi riportate nell'ordine che segue le seguenti emergenze termali:

- Fonte Napoleone
- Venturina, Sassetta, Casciana Terme, Galleraie
- San Carlo, Undulna, Equi, San Giuliano, Uliveto, Gambassi, Petriolo
- Saturnia, Bagno Vignoni, Bagni San Filippo
- Bagni di Lucca, Montecatini, Monsummano, Firenze, Rapolano, Montepulciano, Chianciano, San Casciano dei Bagni
- Panna

Per comprendere la storia geologica toscana e dell'Appennino settentrionale è necessario prima introdurre alcuni elementi di geodinamica riguardo la cosiddetta "tettonica a placche". Si tratta di una teoria, relativamente recente, sulla quale concorda la maggior parte degli scienziati e che riprende le ipotesi sulla deriva dei continenti formulate da Alfred Wegener nel 1912. La teoria ha ricevuto grandi impulsi e diretti riscontri dalle campagne scientifiche di esplorazione e datazione dei fondi oceanici condotte negli anni '60.

Secondo tale teoria la superficie terrestre sarebbe composta da un mosaico di placche crostali rigide interessate da movimenti convettivi esistenti nel sottostante mantello silicatico; tali movimenti sarebbero indotti dal raffreddamento degli strati più interni e caldi del nostro pianeta. Le celle convettive produrrebbero sulla crosta superficiale margini "divergenti" e dorsali (*ridge*) opposte a margini "convergenti" e fosse (*trench*). Le correnti ascendenti calde di fusi magmatici creerebbero sul margine divergente nuova placca che, trascinata per un certo tempo dal moto convettivo,

sarebbe poi condotta in profondità dalle correnti discendenti attive sui margini convergenti (figura 16). La “scoperta” dell’esplorazione dei fondi oceanici fu appunto il riscontro di età sempre più antiche dei sedimenti depositati sulla crosta oceanica procedendo dalle dorsali medio-oceaniche verso le fosse prossime ai continenti.

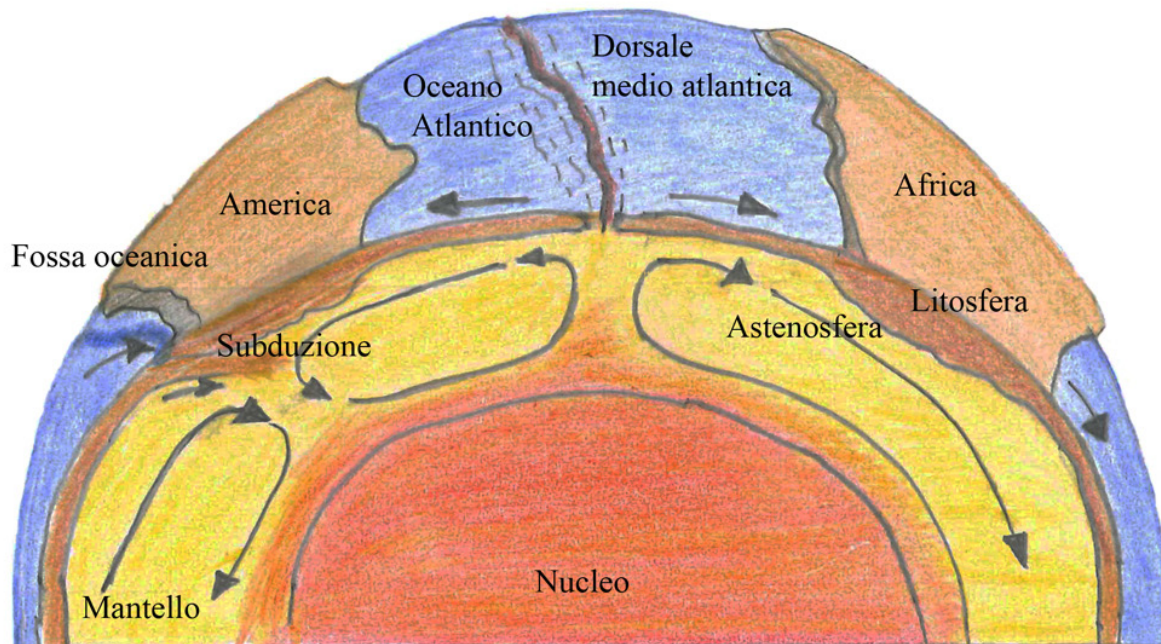


Figura 16 – Processi convettivi e struttura dell'interno della terra

I moti convettivi sarebbero inoltre indiretti responsabili dell'importante differenza composizionale geochemica delle due croste silicatiche, dei continenti e dei fondi oceanici.

I magmi che creano nuova crosta oceanica sui margini divergenti si formano infatti da una fusione generalizzata del mantello e la loro composizione non è distante da quella di un materiale primitivo, molto ricca in ferro e soprattutto magnesio. Al contrario, nei contesti continentali dei margini convergenti, processi deformativi, metamorfici e magmatici più complessi, minori gradi di fusione e rifusione di materiale crostale e parte della copertura sedimentaria, portano formazione di fusi magmatici “differenziati” rispetto al materiale primitivo del mantello.

La composizione della crosta continentale appare così tipicamente impoverita degli elementi ferro-magnesi caratteristici di minerali relativamente refrattari con più alto punto di fusione come olivine e pirosseni. Viceversa, risulta arricchita di componenti volatili ed elementi caratteristici di minerali a più basso punto di fusione, come feldspati e quarzo, quali alluminio e silicio, calcio e metalli alcalini.

La differenziazione geochemica tra crosta continentale (Sial) e crosta oceanica (Sima) ipotizzata per la prima volta nel XIX secolo da Eduard Suess, famoso geologo delle Alpi, rappresenta ancora oggi

un ulteriore elemento che, inquadrato nella teoria della tettonica a placche, contribuisce alla comprensione dei moti geodinamici di formazione delle catene montuose.

Il Sial della crosta continentale, formato in prevalenza da silicati di alluminio, ha infatti una densità caratteristica di $2,7 \text{ g/cm}^3$, più bassa del Sima che ricco di silicati di ferro e magnesio ha densità superiori di $3,4 \text{ g/cm}^3$. Il Sial non può dunque essere “subdotto” come la crosta oceanica e di conseguenza un margine continentale condotto dal moto delle placche verso una fossa o corrente discendente, ne determinerà la sua progressiva “chiusura”, non prima però di esaurire i moti convettivi negli straordinari ispessimenti e corrugamenti che danno luogo alla formazione delle catene montuose e delle loro profonde “radici”. Le notevoli differenze di spessore tra crosta oceanica e continentale sono state scoperte nel 1909 dal geofisico croato Andrija Mohorovic attraverso lo studio delle onde sismiche dei terremoti. Queste svelarono come la superficie di separazione tra crosta e mantello, la “Moho”, risultasse molto più profonda in corrispondenza delle zone corrugate e come la spessa e leggera crosta continentale rispondesse, in ultimo, con dei semplici calcoli, ad un equilibrio isostatico di “galleggiamento” nei confronti del più denso mantello sottostante (figura 17).

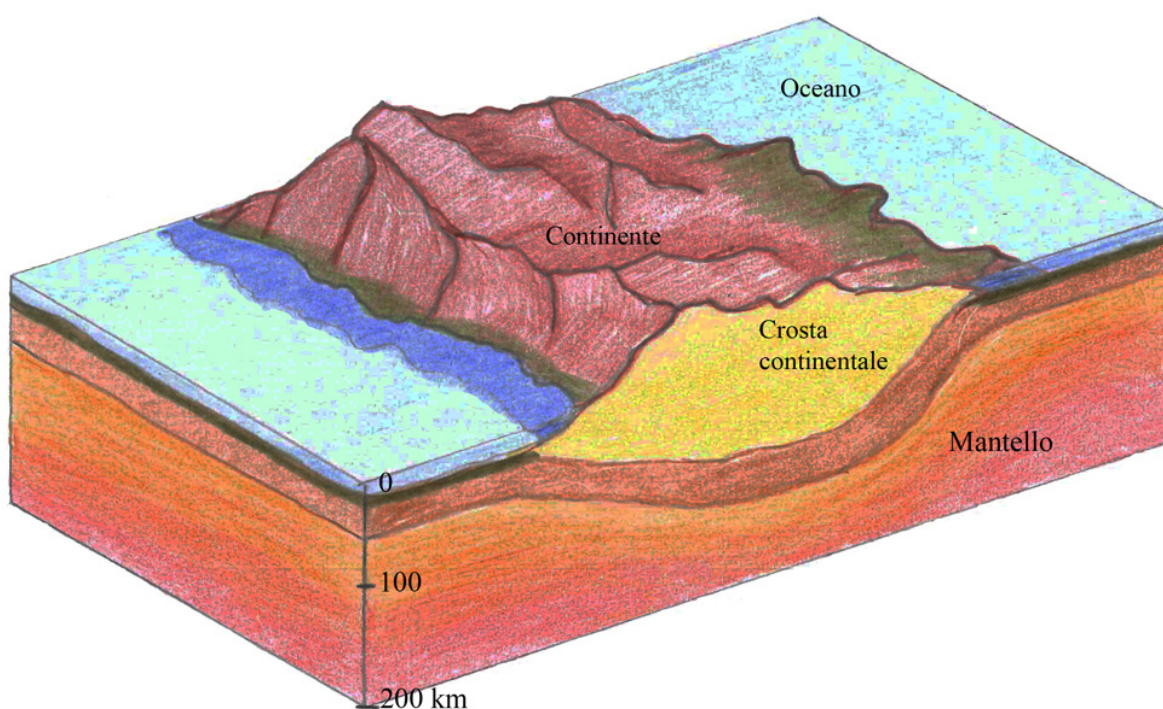


Figura 17 – Schema esemplificativo delle profonde “radici” delle parti corrugate dei continenti emersi

Appresi questi primi elementi generali possiamo dunque introdurci nella storia geologica dell’Appennino settentrionale la cui nascita risale a 250 milioni di anni fa, nel periodo tardo Triassico della prima era mesozoica.

Conclusi i moti di convergenza delle placche crostali con l'ultima orogenesi dell'era paleozoica, queste si trovano riunite in un unico supercontinente, il Pangea. Nuovi impulsi di calore e flussi magmatici provenienti dal mantello terrestre innescano l'avvio di un nuovo ciclo orogenetico nel supercontinente con la formazione di grandi fratture crostali, alcune delle quali destinate a trasformarsi in margini divergenti e dorsali di generazione di crosta oceanica.

L'Oceano Atlantico settentrionale nasce in questo periodo, così come un altro grande tratto di mare che separerà la placca africana da quella eurasiatica; è ai limiti di questo antico oceano, cui il Suess dette il nome di "Tetide", sul margine africano o "sudalpino", che si instaura il domino dei sedimenti della Serie Toscana, oggi presenti al nucleo dell'Appennino settentrionale.

Il rigonfiamento, la distensione e la fratturazione crostale dovuti all'elevato iniziale flusso di calore generano nel Trias Superiore sollevamenti morfologici e profonde fosse tettoniche, all'interno delle quali, in un contesto simile all'attuale *Rift* Etiope, possono accumularsi per primi, su di un **basamento ercinico**¹², importanti spessori di sedimenti fluvio-lacustri continentali oggi noti come con il nome di **Verrucano**.

Ancora nel periodo triassico, si hanno le prime ingressioni di mare sottile in un contesto ambientale ora paragonabile alle coste tipo "*sebkha*" della odierna Somalia. Con l'evaporazione precipitano e si accumulano terreni per la gran parte costituiti da calcari (ricchi in CaCO_3), gessi e anidriti ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaSO_4) e salgemma in una formazione oggi nota in affioramento con il nome di **Calcere Cavernoso** per via dei vuoti lasciati dalla dissoluzione differenziata dell'anidrite. La stessa formazione osservata dai carotaggi più profondi mantiene infatti inalterato il minerale anidritico da cui il nome **Anidriti di Burano**.

Coevi con i depositi evaporatici, in corrispondenza di una dorsale medio toscana, oggi coincidente con la linea dei rilievi di Alpi Apuane - Monte Pisano - Montagnola Senese, si formavano anche ambienti di barriera corallina con prevalenza di rocce calcaree e dolomitiche noti oggi come **Grezzoni**.

La presenza di queste due formazioni triassiche con diversa competenza meccanica condiziona grandemente l'orogenesi dell'Appennino settentrionale. Dove presenti le Anidriti di Burano rappresenteranno per la loro plasticità un livello di facile scivolamento con forti laminazioni della serie e motivi strutturali a pieghe coricate e falde di ricoprimento nei livelli sovrastanti. Viceversa,

¹² L'orogenesi ercinica o varisca si è sviluppata nell'intervallo di tempo compreso tra il Devoniano e il Permiano Inferiore. L'orogenesi ercinica è molto ben preservata in Italia in tutte le aree dove affiora il basamento ovvero nelle Alpi, nella Sardegna, in Calabria, nella Sicilia nord orientale (Monti Peloritani) ed in pochi affioramenti nella Toscana occidentale (Alpi Apuane). Le litologie tipiche riconosciute sono filliti, gneiss ed anfiboliti. Il basamento italiano è generalmente rappresentato da rocce legate all'orogenesi ercinica.

in presenza dei massivi grezzoni, i terreni superiori resi solidali con i terreni del basamento seguiranno questi ultimi in più profondi e intensi processi deformativi e metamorfici.

Per tutta l'era mesozoica, la sedimentazione è essenzialmente calcarea, poi marnosa silicea e argillosa, con una sequenza di formazioni e ambienti sedimentari che testimonia un progressivo sprofondamento nell'oceano della piattaforma continentale di dominio toscano.

La prima formazione del **Calcarea Massiccio**, che produrrà imponenti spessori di un calcarea bianco massivo con stratificazione assente o indistinta e del corrispondente **Marmo Statuario** (figura 18) delle porzioni metamorfosate, è il prodotto di una piattaforma carbonatica di mare ancora molto sottile.

Seguiranno formazioni di mare più profondo come il **Rosso Ammonitico**, **Calcari Selciferi**, **Marne a Posidonia**, **Maiolica** e **Diaspri**.



Figura 18 - Estesa esposizione di marmo nei pressi della cima del monte Corchia (Alpi Apuane) conseguente all'attività estrattiva.

A partire dall'era cenozoica, nel primo periodo paleocenico, la sedimentazione in un mare profondo e oramai distante dalle terre emerse è prevalentemente argillosa e produrrà la formazione della scaglia toscana o **Scisti policromi**. L'orizzonte scaglioso che chiude la serie carbonatica mesozoica rappresenterà anche lui, per la debolezza meccanica come il livello anidritico, una seconda importante superficie di discontinuità strutturale, responsabile di motivi strutturali a pieghe di scivolamento nei livelli arenacei superiori.

Alla sommità della formazione degli scisti policromi, i primi livelli calcareo torbiditici originati da frane sottomarine, registrano i primi effetti dell'inversione di movimento delle placche africana ed europea che condurrà in breve tempo alla chiusura della Tetide e all'orogenesi alpina.

Una prima fase “alpina” si concentra sull'avampaese¹³ europeo iniziando la formazione e parziale emersione delle Alpi e producendo, allo stesso tempo nel dominio toscano¹⁴, la comparsa con sempre maggior frequenza di caratteristiche formazioni torbiditiche arenacee e grossolane come **Macigno** e **Cervarola** (figura 19). Grandi frane sottomarine, note come **Olistostromi**, provenienti dai domini liguri più esterni posti su crosta oceanica, concludono, in epoca oligocenica, la sedimentazione preorogenica dell'Appennino toscano.



Figura 19 – Formazioni torbiditiche arenacee del Macigno e Cervarola nel gruppo Rondinaio-Giovo (Appennino tosco-emiliano)

¹³ Avampaese: area generalmente indisturbata dal corrugamento orogenico che si trova in posizione esterna all'avanfossa di deposizione dei sedimenti molassici generati dall'erosione della catena orogenica neoformata.

¹⁴ Dominio Toscano: area paleogeografica che si individua agli inizi dell'era mesozoica sul paleomargine africano dove si ha la deposizione delle formazioni della serie toscana.

Le coperture sedimentarie dei più profondi domini oceanici liguri si compongono generalmente di unità inferiori calcareo-argillose **Argille a Palombini** che passano a unità torbiditiche arenacee o più spesso calcareo-marnose note come **Flysh ad Elmintoidi**.

In posizione intermedia tra il dominio toscano e ligure è presente un caratteristico dominio subligure dove si depositano due tra le formazioni più caratteristiche e diffuse del paesaggio toscano del “galestro” rappresentate dall’argillite cretacea di **Sillano**, con al suo interno la famosa arenaria **Pietraforte** a cemento calcareo, e dai successivi potenti orizzonti del calcare paleocenico di **Monte Morello**.

Con le fasi compressive più intense, il dominio toscano, dopo grandi frane sottomarine, viene in ultimo sovrascorso da vere e proprie falde di ricoprimento mosse dai domini subliguri e liguri. Si crede che un margine di tipo convergente si sia instaurato al di sotto del massiccio sardo corso, attirando ed eliminando porzioni sempre maggiori del substrato originario di crosta oceanica dei domini ligure e subligure. Le unità liguri e subliguri, che contengono al suo interno alcuni frammenti di crosta oceanica rappresentati dalle **Ofioliti** (figura 20), sovrascorrono il dominio toscano, portando terreni più antichi, come le stesse Ofioliti giurassiche o la cretacea Pietraforte, sopra il più giovane Macigno oligocenico secondo una struttura a falde e unità tettoniche di ricoprimento caratteristica dell’Appennino settentrionale.



Figura 20 – Ofioliti del monte Ferrato (Prato)

La maggiore fase compressiva che ha portato alla costituzione dell'attuale edificio appenninico si esaurisce nel piano Tortoniano del periodo Miocenico.

Ulteriori e successive fasi compressive migrano verso i settori più esterni della catena, le unità di dominio toscano sovrascorrono a loro volta in domini umbro-marchigiani. Come indicato dall'attività sismica odierna, il nascente Appennino si localizza sotto la pianura padana, nell'area delle pieghe ferraresi, e lungo il margine adriatico.

I motivi strutturali compressivi di maggior rilievo dell'edificio appenninico sono visibili nello schema delle unità stratigrafiche e strutturali della Carta Geologica Regionale della Toscana di scala 1:250.000 (figura 21).

La struttura più importante è rappresentata dalla culminazione della “dorsale medio toscana”, una linea di rilievi e affioramenti della profonda Unità Toscana Metamorfica TM che separa, ad ovest, un'area marittima frammentata con affioramenti dei nuclei mesozoici della Unità Toscana Non Metamorfica TN apparentemente isolati, da aree ad est, dove la stessa unità TN si dispone in affioramenti più regolari e continui.

Altra struttura compressiva di rilievo è rappresentata, all'interno dell'unità TN, da una successione di culminazioni anticlinaliche da nord a sud, con al nucleo le formazioni calcaree mesozoiche, quali la Val di Lima, Montecatini-Mosummano, Monte Albano, Monti del Chianti, Rapolano-Cetona-San Casciano dei Bagni.

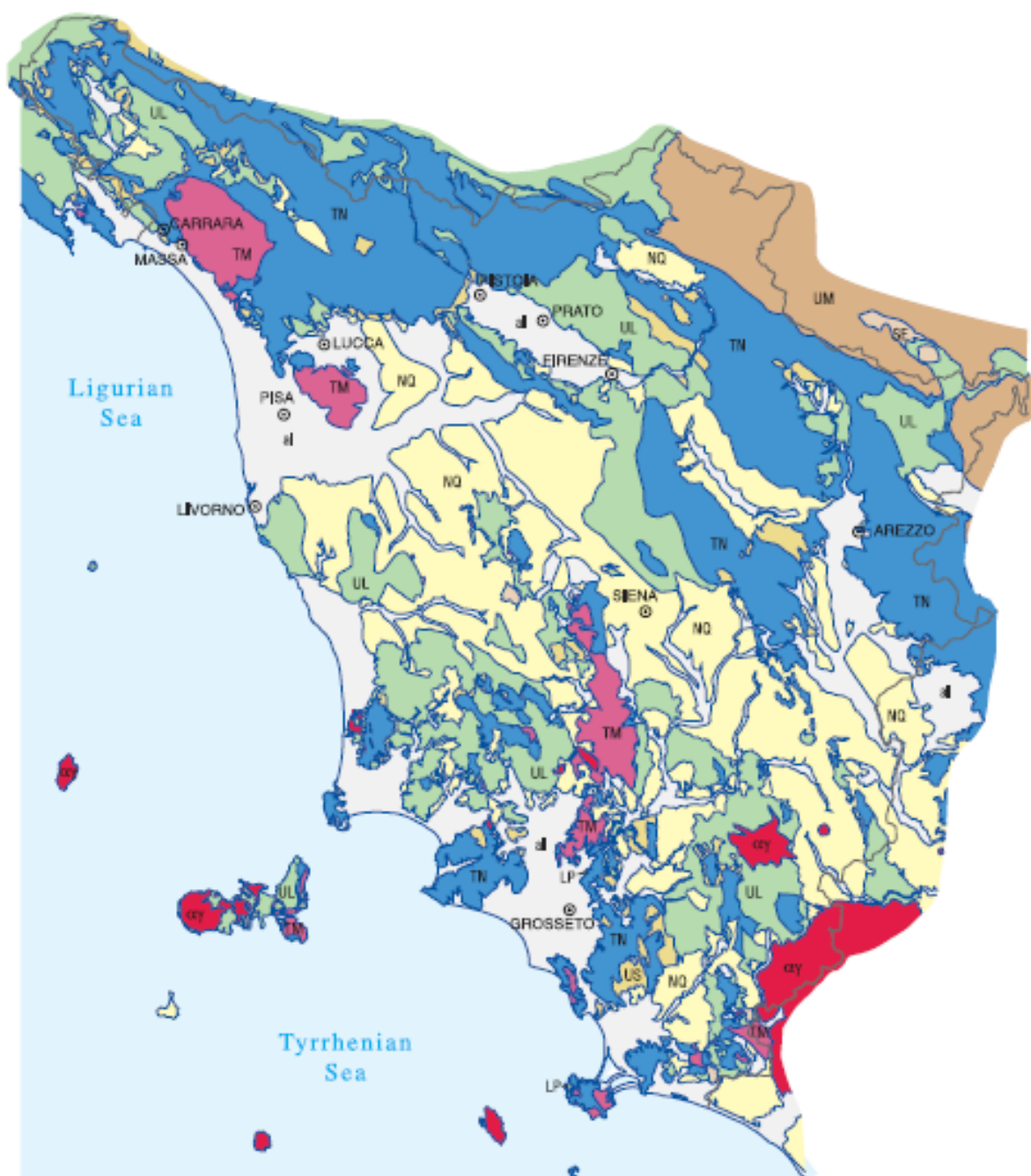


Figura 21 - Schema delle Unità Stratigrafiche e Strutturali - Carta Geologica Regionale della Toscana di scala 1:250.000

Strutture compressive di rilievo, più recenti e coincidenti con l'attuale spartiacque appenninico, si sviluppano in posizione ancora più esterna nelle formazioni fliscioidi (Macigno e Cervarola), dell'unità TN di dominio toscano parzialmente sovrascorse sull'unità UM umbro marchigiana. La distribuzione delle Unità Sub Liguri US e Liguri UL che si ritrovano alla sommità dell'edificio appenninico e al tetto delle unità di dominio toscano segnalano, viceversa, strutture di segno opposto, sinclinali di approfondimento.

A seguito delle fasi compressive ed a partire dal Miocene, nella Toscana marittima, a sud dell'Arno, si instaura una forte distensione crostale che, influenzata dalla contemporanea apertura del bacino protoceanico del Mar Tirreno, è accompagnata da un notevole flusso di calore con risalita e messa in posto di numerosi fusi magmatici che portano alla formazione di rocce intrusive (plutoni di Elba, Giglio, Campiglia, Larderello) o si esplicano sotto forma di vulcani (San Vincenzo, Radicofani, Amiata, Vulsini) producendo rocce effusive e materiali piroclastici (figura 22).



Figura 22 – L'imponente struttura vulcanica del monte Amiata dalle alture di Radicofani

La distensione produce dislocazioni e laminazioni dei terreni delle diverse unità con l'instaurarsi di nuove successioni sedimentarie del ciclo Neoautoctono NQ e, associati con il diffuso magmatismo (α , γ), processi idrotermali di arricchimento metallogenico in quella parte di Toscana nota come Colline Metallifere.

Sebbene la Toscana, e in particolare la sua porzione marittima e meridionale, sia sede, ancora oggi, di un flusso di calore anomalo che comporta un gradiente geotermico molto elevato (fino a 300 – 400 °C / Km, rispetto a quello normale che è 33 °C / Km) la genesi più frequente e caratteristica delle manifestazioni termali toscane è però dovuta solo in parte al flusso di calore (figura 23).

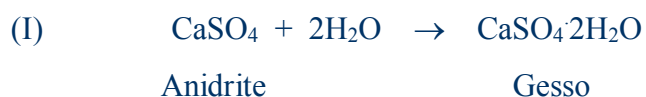


Figura 23 – Il territorio di Larderello e dintorni, un'area con un flusso di calore anomalo

Come hanno mostrato numerosi studi seguiti alla prima intuizione del Trevisan (1951), la formazione più tipica delle acque termali toscane è infatti da ricondurre soprattutto alla presenza di tre elementi genetici, dei quali ne conosciamo adesso l'origine e la posizione nella storia dell'Appennino:

- importante serbatoio idrico nella serie calcarea mesozoica, dotata di una buona permeabilità per fessurazione e carsismo, con ricarica diretta dalla superficie in corrispondenza dei, pur rari, nuclei in affioramento;
- particolare litologia anidritica alla base della serie calcarea la cui idratazione e trasformazione in gesso produce una reazione fortemente esotermica;
- vie preferenziali per le correnti ascendenti del flusso convettivo idrotermale rappresentate dalle faglie distensive post-orogeniche, spesso associate alle medesime che portano in affioramento i nuclei mesozoici.

Bencini *et al.* (1977) hanno mostrato, ad esempio, come rappresentando in un diagramma le temperature contro il contenuto in solfati, la maggior parte delle sorgenti toscane mostri un'evidente correlazione dei due parametri. Lo stesso diagramma evidenzia come il valore di 40 °C, temperatura di equilibrio termodinamico della reazione anidrite – gesso (I), sembri condizionarne il limite superiore delle temperature riscontrate.



Nel diagramma di figura 24 è stato riproposto il diagramma di Bencini *et al.* (1977) anche per le 23 emergenze termali oggetto del presente studio; queste confermano, con le eccezioni del sito di Gambassi e delle emergenze fredde a basso residuo di Panna, Napoleone e San Carlo, la stretta correlazione tra i due parametri.

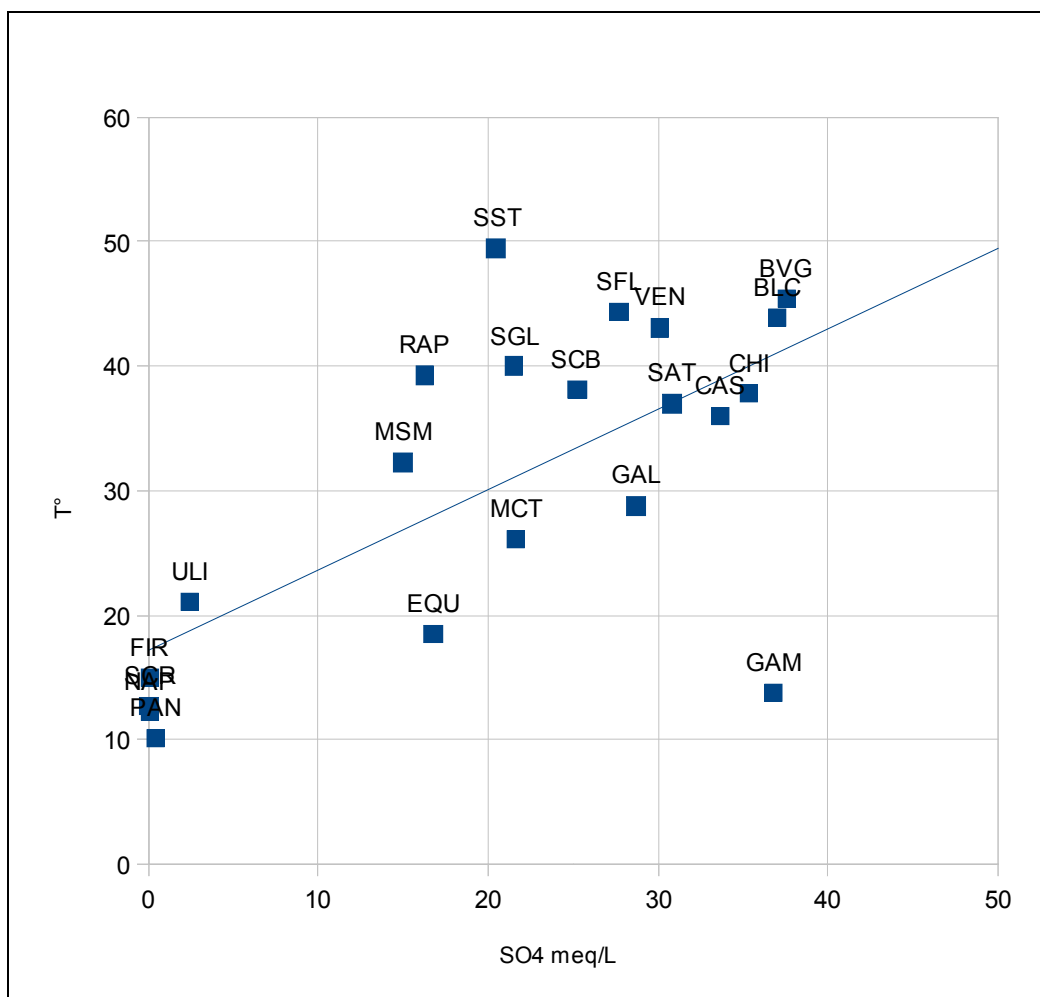


Figura 24 - Correlazione ione solfato – temperatura secondo Bencini *et al.* (1977)

I dati riportati nel diagramma rappresentano i valori mediani sui dati disponibili dalla banca dati delle acque minerali e termali di prossima pubblicazione sul Sistema Informativo Regionale Ambientale di ARPAT. La banca dati comprende, per i soli elementi maggiori delle 23 emergenze oggetto del presente studio, oltre 20.000 determinazioni dal 2001 ad oggi distribuite per i vari siti come indicato in tabella 18.

Sigla	Sito	Provincia	Comune	Periodo
BLC	Bagni di Lucca	LU	Bagni di Lucca	2005-2010
BVG	Bagno Vignoni	SI	San Quirico d'Orcia	2001-2010
CAS	Casciana	PI	Casciana Terme	2002-2011
CHI	Chianciano	SI	Chianciano Terme	2001-2010
EQU	Equiterme	MS	Fivizzano	2005-2011
FIR	Firenze	FI	Impruneta	2001
GAL	Bagni delle Galleraie	SI	Radicondoli	2001-2006
GAM	Gambassi Terme	FI	Gambassi Terme	2001-2010
MCT	Montecatini	PT	Montecatini Terme	2001-2011
MPL	Montepulciano	SI	Montepulciano	2001-2009
MSM	Monsummano	PT	Monsummano Terme	2002-2011
NAP	Fonte Napoleone	LI	Marciana	2002-2009
PAN	Panna	FI	Scarperia	2002-2011
PET	Petriolo	GR	Civitella Paganico	2001-2010
RAP	Rapolano	SI	Rapolano Terme	2002-2010
SAS	La Cerreta	LI	Sassetta	2008-2009
SAT	Saturnia	GR	Manciano	2001-2010
SCB	San Casciano dei Bagni	SI	San Casciano dei Bagni	2001-2010
SCR	San Carlo	MS	Massa	2003- 2010
SFL	San Filippo	SI	Castiglione d'Orcia	2001-2010
SFL	San Giuliano	PI	San Giuliano Terme	2001-2010
ULI	Uliveto	PI	Vicopisano	2001-2008
UND	Undulna	LU	Forte dei Marmi	2003-2010
VEN	Venturina	LI	Campiglia Marittima	2004-2011

Tabella 18 - Siti termali per i quali sono disponibili i dati nel Sistema informativo regionale Ambientale

La facies geochimica delle acque esaminate, sempre sulla base dei valori mediani del periodo, è indicata in figura 25 dal diagramma classificativo quadrato di Piper secondo le componenti cationiche alcaline e alcalino terrose e anioniche, bicarbonato e solfato-clorurate.

I due ulteriori diagrammi triangolari (figure 26 e 27) discriminano le facies calciche, magnesiache o sodiche e tra solfato, clorurate o bicarbonate.

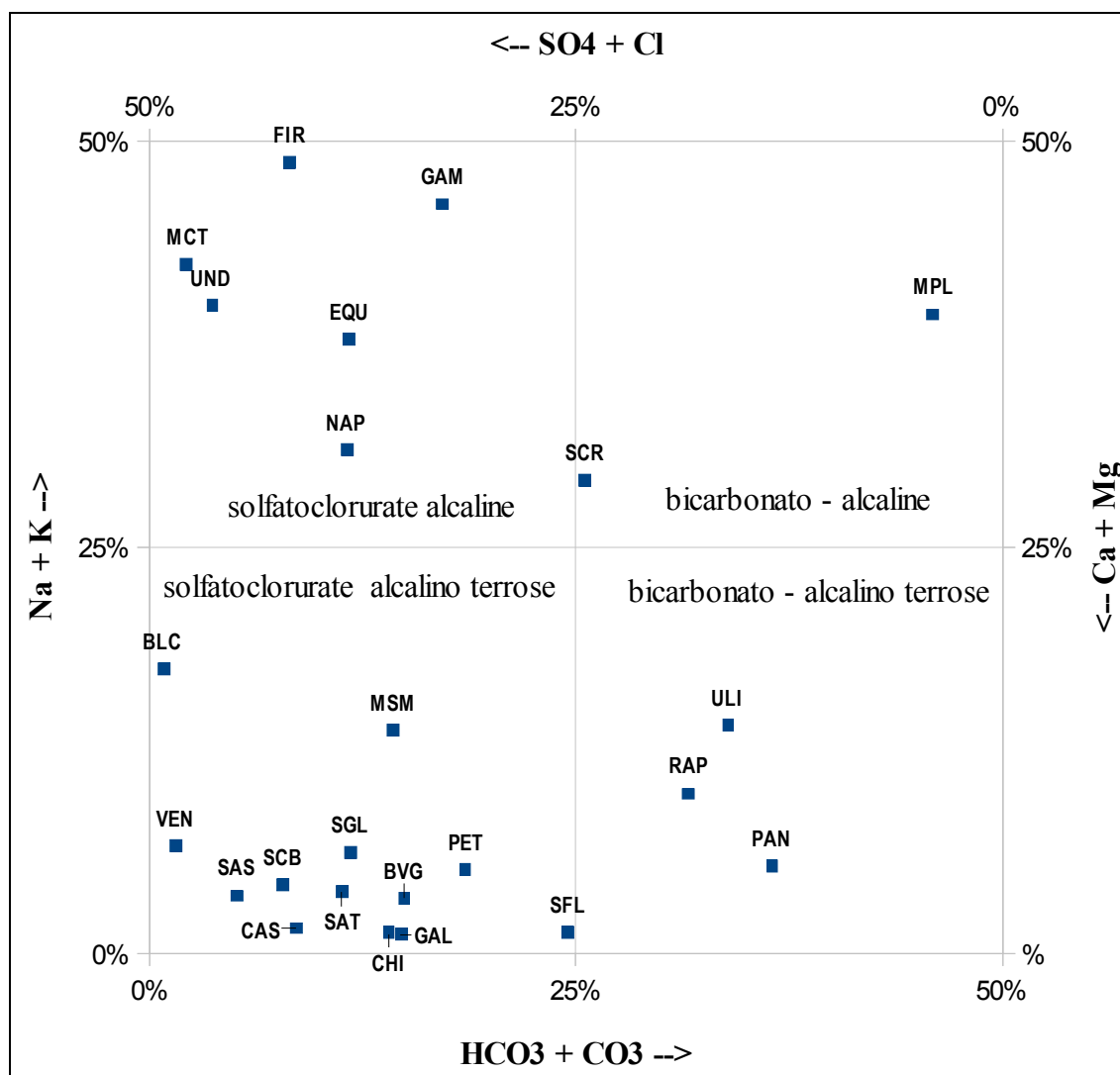


Figura 25 - Diagramma classificativo quadrato

I diagrammi classificativi a conferma di una prevalente genesi per dissoluzione delle anidriti, rivelano una decisa prevalenza di facies solfato-calciche, seguite da facies clorurato-alcaline (Montecatini, Equi, Firenze, Gambassi e Fonte Napoleone), bicarbonato-calciche (Uliveto, Rapolano e Panna) e in ultimo più rare bicarbonato-sodiche (San Carlo, Montepulciano).

Uno schema generale in grado di spiegare le relazioni tra chimismo, contesto geologico e processi genetici più frequenti delle emergenze termali toscane è stato proposto da Duchi *et al.* (1992) per le emergenze del graben di Radicofani.

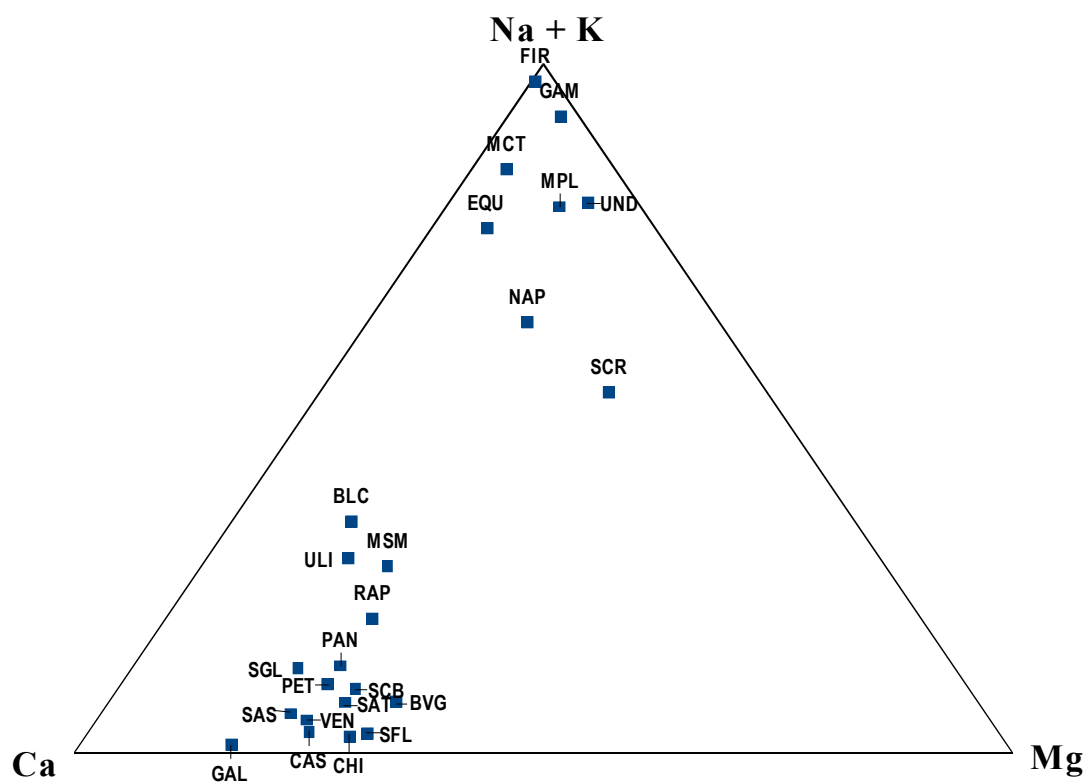


Figura 26 - Diagramma classificativo triangolare cationico

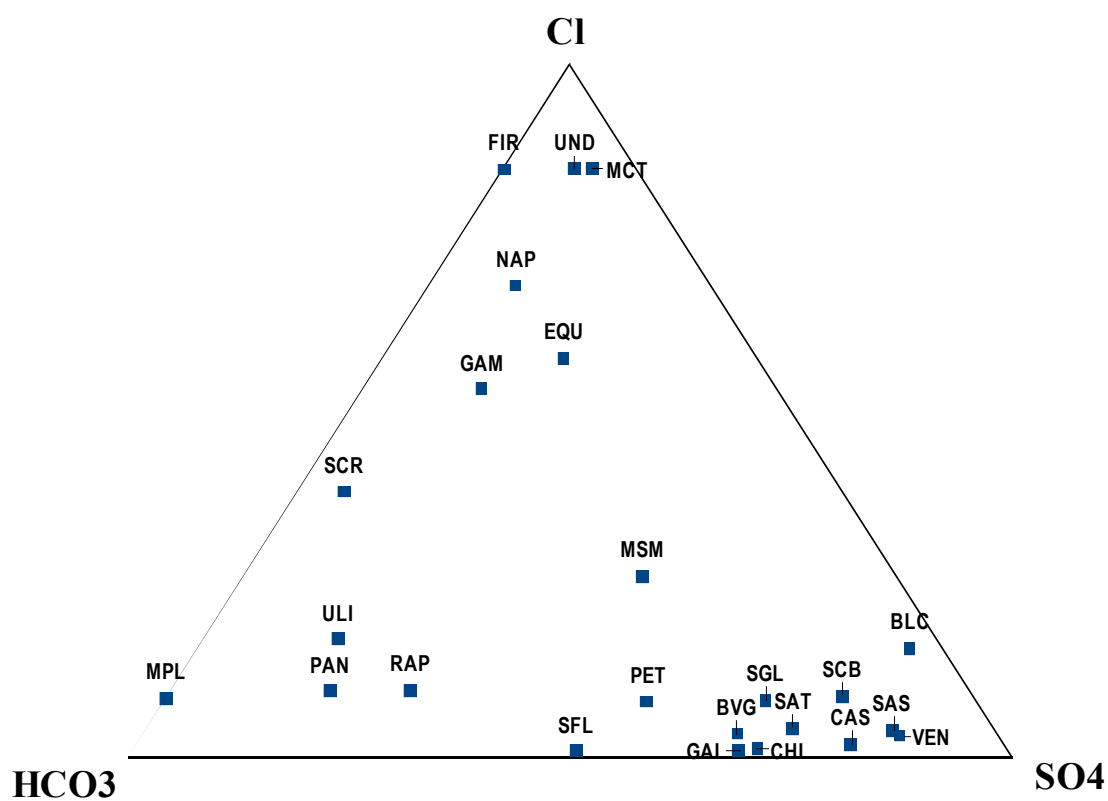


Figura 27 - Diagramma classificativo triangolare anionico

Come riportato schematicamente in figura 28, l'acquifero sede della circolazione termale, rappresentato dalla serie mesozoica dell'Appennino settentrionale, seppure per larghe porzioni non affiorante, costituisce un orizzonte spesso e generalmente continuo sul territorio regionale. Le fredde acque di precipitazione che si infiltrano dagli alti tettonici ("horst") dove affiora la serie carbonatica raggiungono in profondità la base del serbatoio calcareo dove, a causa del gradiente geotermico ma soprattutto per la reazione esotermica di idratazione dei livelli anidritici, le acque si riscaldano innescando un flusso convettivo.

La corrente ascendente riporta dunque in superficie le acque calde, trovando la via più diretta nei sistemi di faglie, oppure, prosegue entro il serbatoio, all'interno della depressione tettonica, ("graben"), per riemergere da altre faglie che attraversano la copertura flyscioide e dei sedimenti marini neogenici.

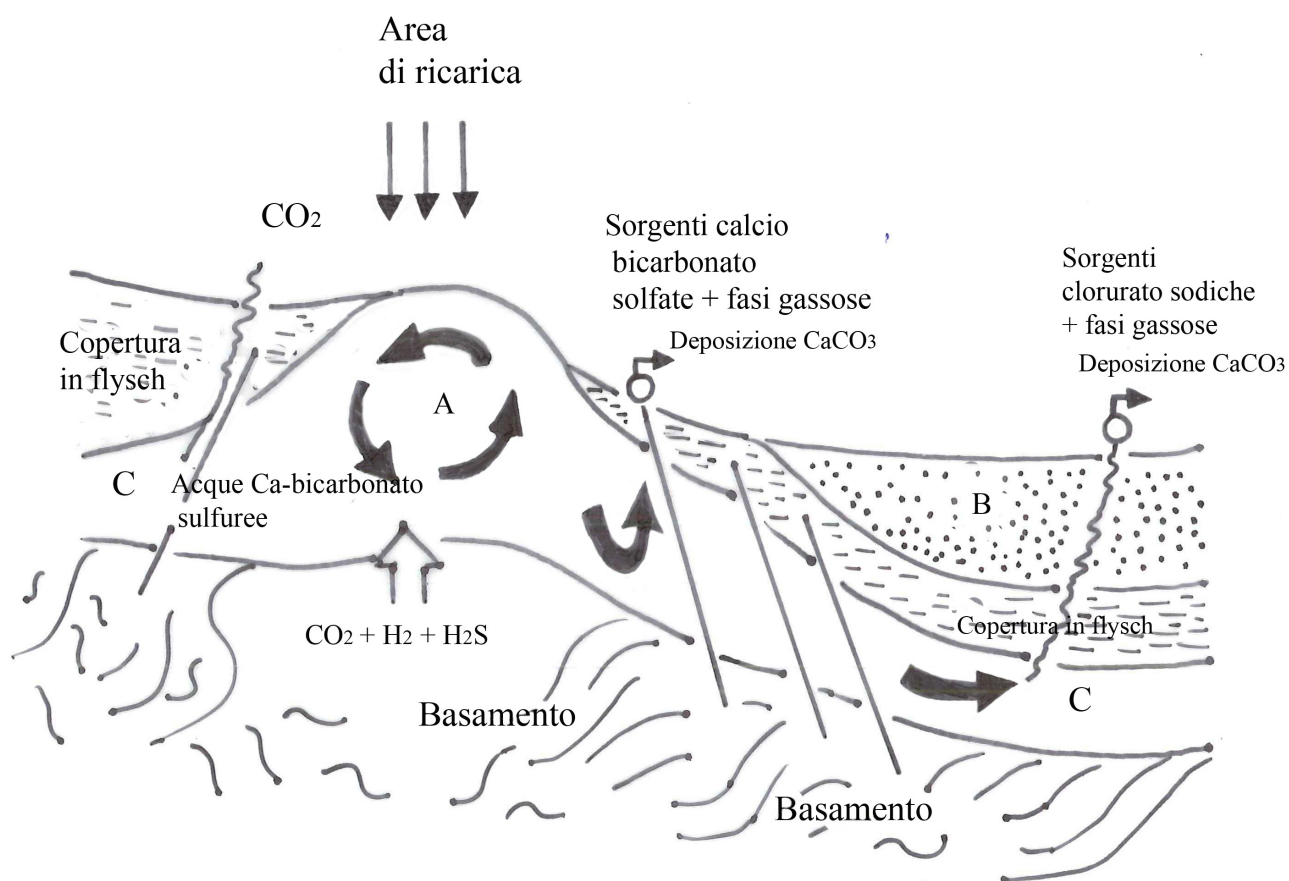


Figura 28 – Modello concettuale delle emergenze termali nel Bacino di Radicofani (Duchi *et al.*, 1992)

Lo schema degli autori indica, a quest'ultimo proposito, una possibile genesi per le meno frequenti ma pur caratteristiche facies **clorurato-sodiche**, spiegata dalla dissoluzione delle acque marine connate presenti negli spessori delle coperture flyshoide e neogenica.

Come riportato nello studio di Fancelli e Nuti (1975) sulle acque termali della dorsale del Monte Cetona (figura 29), le circolazioni idriche di profondità nell'acquifero calcareo mesozoico sono influenzate sia dall'assetto strutturale, nel caso quello di una piega anticlinale rovesciata e sovrascorsa verso nord-est, sia dalle quote medie delle aree di alimentazione, decrescenti da nord a sud.



Figura 29 – La dorsale del monte Cetona (m 1148), versante ovest, dalle alture di Radicofani. Si osserva l'esteso affioramento delle argille plioceniche.

Le stime condotte dagli autori sui contenuti di deuterio, Na-K-Ca e silice hanno indicato, per la dorsale del Cetona, temperature in incremento da sud verso nord con acque dunque tanto più calde quanto più ci si allontana dall'area di ricarica.

Infine, un ulteriore elemento caratteristico del termalismo toscano, già indicato nello schema di figura 28, cui si deve far cenno, riguarda gli spettacolari depositi di travertino dovuti ad emergenze sovrasature in CO₂ che essolvono rapidamente il gas alla superficie con immediata e cospicua precipitazione di carbonato di calcio.

Secondo studi recenti (Minissale *et al.* 1997 e Minissale, 2004) si ritiene che l'origine di flussi così importanti di CO₂ derivi dalla coesistenza, comune a gran parte dell'Italia peninsulare, della spessa serie sedimentaria di piattaforma calcarea mesozoica, unita a un elevato gradiente geotermico.

Il metamorfismo termico dei calcari coinvolti nei processi orogenetici con la compressione, l'ispessimento e non ultima l'intrusione di fusi magmatici, unitamente ad una ulteriore idrolisi dei calcari da parte delle componenti acide liberate nel metamorfismo quali H_2S e HCl , produrrebbe un intenso flusso di CO_2 , che può raggiungere direttamente la superficie a produrre manifestazioni "secche" come le mofete, o disciogliersi in quantità elevate nei sistemi acquiferi che, sovrasaturi in CO_2 , trasportano verso la superficie grandi quantità di calcare.

Nella figura 30 sono state riportate, in conclusione, le 23 emergenze minerali e termali unitamente ad elementi di interesse per la genesi del termalismo, fin qui discussi, come l'affioramento dei nuclei mesozoici, la tettonica, la presenza di coperture flischioide e depositi neogenici; elementi ben riassunti nello schema dei bacini tettonico-sedimentari di Martini & Sagri (1993).

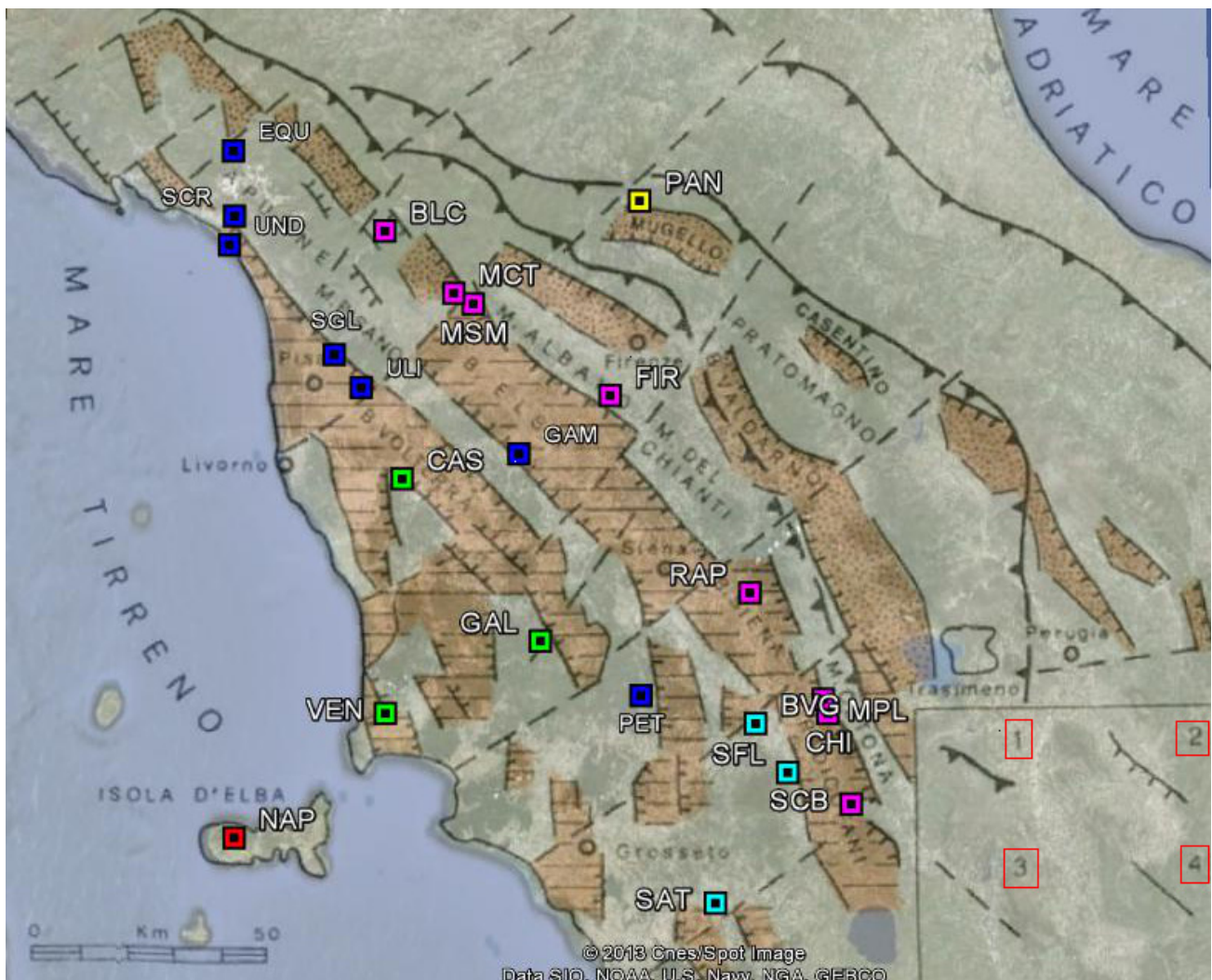


Figura 30 - Schema dei bacini tettonico-sedimentari di Martini & Sagri (1993) e distribuzione di acque minerali e termali toscane

Nel riquadro in basso a destra bordati di rosso: 1 fronti di sovrascorrimento; 2 faglie normali; 3 lineamenti geologici trasversali; 4 faglie normali secondarie

Procedendo da ovest ad est secondo la sequenza di horst degli affioramenti dei nuclei mesozoici, e graben dei depositi di riempimento neogenici, che segnano età progressivamente più recenti verso i settori più esterni e orientali della catena, le 23 emergenze possono essere così riunite per contesto geologico:

Granodiorite Elbana: la Fonte Napoleone occupa la posizione più interna e unica sotto il profilo litologico, si tratta di una fonte fredda con basso residuo sviluppata nella formazione della granodiorite elbana.

Nuclei non metamorfici mesozoici della Toscana centro-meridionale: le emergenze tutte solfato calciche di Casciana, Venturina, Sassetta e Galleraie sono riferibili agli affioramenti della serie mesozoica relativamente isolati nell'area distensiva della Toscana centro-meridionale ad occidente della dorsale medio toscana. In quest'area la formazione norica delle anidriti, la stessa serie calcarea mesozoica e più in generale tutti i terreni preneogenici, si presentano fortemente scompaginati, a tratti ispessiti e a tratti laminati e assenti; da rilevare come le emergenze di Casciana e delle Galleraie, per quanto distanti, occupano una posizione simile sul margine occidentale dell'importante graben dell'Era.

Dorsale metamorfica paleozoica-mesozoica delle Apuane, Monti Pisani e d'Oltre Serchio, Montagnola Senese e Poggio Comune: la Fonte San Carlo bicarbonato sodica è un'emergenza fredda a basso residuo che scaturisce dai terreni paleozoici del Verrucano delle colline di Massa mentre le acque di Undulna sono captate, in prossimità della linea di costa, da un profondo orizzonte conglomeratico e ghiaioso nel sottosuolo della Versilia; in ambedue i casi si tratta di emergenze fredde anche se con contenuti minerali caratteristici dovuti a contesti e litotipi particolari. Le acque clorurato-sodiche di Equi, a nord del nucleo metamorfico e le solfato calciche di San Giuliano sono invece emergenze calde riferibili ai processi di riscaldamento alla base dei nuclei mesozoici. Le acque bicarbonato calciche di Uliveto, localizzate alla base del versante meridionale del monte Pisano (figura 31), rappresentano ancora un'emergenza fredda, originata dall'acquifero mesozoico e con tenori caratteristici di anidride carbonica. Più a sud, ambedue sul bordo orientale della dorsale Poggio del Comune - Montagnola Senese, si trovano le acque clorurato alcaline delle terme di Gambassi, e quelle solfato calciche di Petriolo.



Figura 31 - La dorsale del monte Pisano dalla piana di Bientina

Nuclei non metamorfici mesozoici dell'area Amiatina: ad oriente della dorsale medio toscana, separata dal bacino miocenico di Cinigiano, un alto tettonico sopra il quale si è impostato l'edificio vulcanico del Monte Amiata, porta in affioramento numerosi nuclei mesozoici della serie toscana con connesse circolazioni termali; le acque solfato calciche di Bagno Vignoni e Bagni San Filippo emergono dalle faglie bordiere del bacino di Radicofani, mentre le acque, sempre solfato calciche, di Saturnia, fuoriescono da faglie che delimitano il graben dell'Albegna.

Dorsale anticlinale non metamorfica dei nuclei mesozoici di Val di Lima, Montecatini Monsummano, Cintoia, Rapolano, Cetona: ad oriente della dorsale metamorfica medio toscana si sviluppa una seconda importante dorsale strutturale data da un'ampia anticlinale con al nucleo i terreni della serie toscana, molto ben esposta in Val di Lima; dalla struttura e soprattutto dal fascio di faglie dirette che ne tagliano il fianco occidentale scaturiscono le emergenze calde solfato calciche di Bagni di Lucca, clorurato sodiche di Montecatini e solfato calciche di Monsummano; la dorsale anticlinale con al nucleo i terreni non metamorfici della serie toscana prosegue a sud dell'Arno, portando in affioramento il piccolo nucleo mesozoico di Cintoia e ben più estesamente quelli di Rapolano e Cetona.

Le emergenze bicarbonato calciche di Rapolano, bicarbonato sodiche di Montepulciano, solfato calciche di Chianciano e San Casciano dei Bagni, scaturiscono dal fascio di faglie che tagliano

anche qui il fianco occidentale delle strutture e delimitano con grande continuità il margine orientale del bacino di Radicofani.

Le acque clorurato sodiche delle Terme di Firenze, di genesi discussa, potrebbero collocarsi sulla prosecuzione dell'allineamento, in direzione del nucleo mesozoico che affiora nella finestra tettonica di Cintoia all'interno dei monti del Chianti.

Dorsale delle arenarie oligoceniche di avanfossa: la fonte fredda bicarbonato-calcica di basso residuo Panna scaturisce da un fascio di faglie dirette che tagliano il fianco occidentale di un terzo e più esterno fronte anticlinalico sviluppato nella formazione oligocenica del Cervarola nella zona del monte Gazzaro (figura 32).



Figura 32 – Dorsale delle arenarie oligoceniche di avanfossa - Zona del monte Gazzaro

3 GLOSSARIO DEI TERMINI GEOLOGICI

Acquifero

Uno o più strati sotterranei di roccia o altri strati geologici di permeabilità sufficiente da consentire un flusso significativo di acque sotterranee o l'estrazione di quantità significative di acque sotterranee (Da: Art. 2, definizioni, D.Lgs. 16 marzo 2009, n.30).

Alberese

Con questo termine, molto diffuso in Toscana, ci si riferisce a rocce calcaree; si tratta spesso di flysch calcareo grigio chiaro, talvolta marnoso.

Albite

$\text{NaAl}_3\text{SiO}_8$. E' un minerale feldspatico molto comune in rocce magmatiche acide sia plutoniche (graniti, pegmatiti, sieniti) sia effusive (rioliti, trachiti). Può essere presente anche in rocce metamorfiche (filladi, micascisti, gneiss).

Alluvioni

Depositi sedimentari più o meno compatti di origine fluviale o fluvio-lacustre che si estendono prevalentemente nei fondo-valle. Talvolta sede di importati acquiferi in relazione alla tipologia dei clasti costituenti.

Anageniti

Conglomerati prevalentemente quarzosi a matrice quarzo-filladica violacea, stratificati irregolarmente in grosse bancate. I clasti sono di dimensioni variabili, da pochi millimetri a diversi centimetri, prevalentemente costituiti da quarzo bianco e rosso, quarziti, lave acide, tormalinoli ecc.

Alla base spesso è presente un livello costituito in prevalenza da clasti grossolani provenienti dal substrato paleozoico immersi in una matrice derivante dal disfacimento di filladi e quarziti erciniche. L'ambiente di formazione delle anageniti grossolane sembra limitato ad aree fluviali.

Si hanno anche anageniti a grana più fine (anageniti minute) formate da quarziti biancastre, a grana variabile, spesso grossolane fino a conglomeratiche associate a litotipi a grana più fine (quarziti e quarziti filladiche chiare). Gli elementi clastici, normalmente arrotondati, raggiungono raramente i due centimetri di diametro. Tipici affioramenti in Toscana: Monte Verruca (Monte Pisano, figure 33 e 34) e le alture di Poggio Spadone (Iano, Montaione).

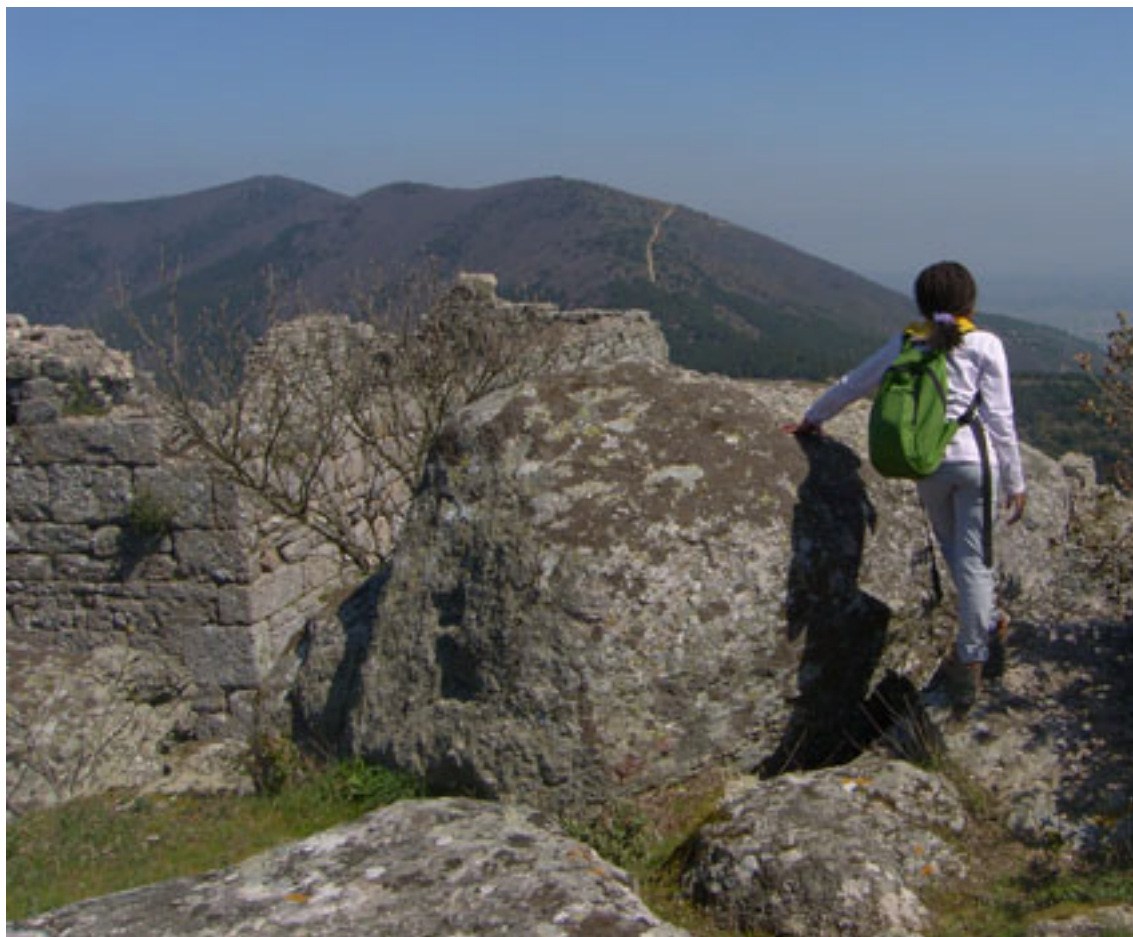


Figura 33 – Affioramento di Anageniti sulla sommità del Monte Verruca (Monte Pisano)



Figura 34 – Campione di Anagenite del monte Verruca (Monte Pisano)

Anidrite

CaSO_4 . Roccia sedimentaria formata da depositi evaporitici a solfato di calcio anidro. Molto meno diffuso in natura del corrispondente sale idrato, il gesso. L'idratazione delle anidriti ad opera delle acque di circolazione sviluppa una reazione fortemente esotermica alla base di molte manifestazioni termali della Toscana.

Anticlinale e sinclinale; antiforme e sinforme

Un'anticlinale è una piega di uno o più strati rocciosi in giacitura normale con la convessità rivolta verso l'alto; è il risultato degli sforzi compressivi a cui sono state sottoposte le rocce nel corso del tempo, che le ha deformate plasticamente. Si possono riconoscere su una carta geologica per la presenza delle rocce più antiche al nucleo della sequenza stratigrafica, dovuto alla successiva erosione; le anticlinali sono tipicamente affiancate dalle sinclinali, pieghe con convessità verso il basso, in sistemi formatisi durante le fasi orogenetiche. Nelle sinclinali gli strati più giovani vengono a trovarsi in prossimità del nucleo. Le monoclinali sono strutture con giacitura degli strati inclinata e costante.

Nei sistemi più intensamente deformati dove la giacitura degli strati può risultare ribaltata (rovesci) le strutture di anticlinale e sinclinale si definiscono in via più generale come “antiforme” e “sinforme”.

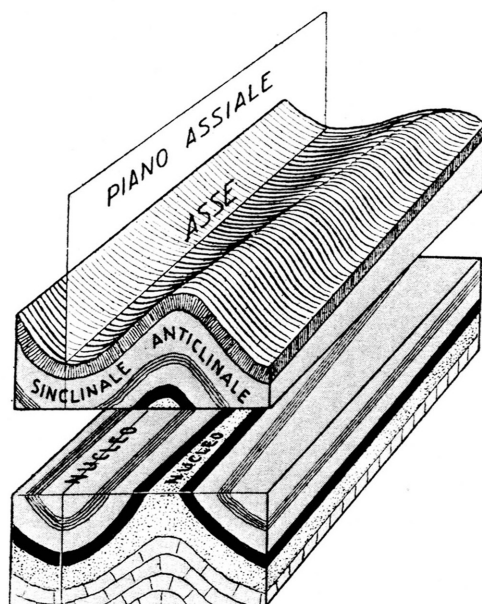


Figura 35 – Rappresentazione di una sinclinale e di un'anticlinale (da: Desio, 1973).

Apliti

Rocce magmatiche sub-vulcaniche in filoni e ammassi costituite da quarzo (SiO_2), feldspati alcalini (ortoclasio, microclino, sanidino, albite, ecc.) e mica in minor quantità, spesso muscovite, talvolta contenenti aggregati di quarzo e tormalina (figura 36).

Filoni aplitici si trovano in Toscana nella zona del monte Capanne (Isola d'Elba); questi filoni attraversano la granodiorite di M. Capanne nelle zone di San Piero e Sant'Iario, località famose per il rinvenimento di cristalli di tormalina, berillo e feldspati che hanno arricchito collezioni di tutto il mondo.



Figura 36 - Filoni aplitici che attraversano gli gneiss di Capo Calamita (Isola d'Elba, Livorno)

Arcose

Arenarie, spesso biancastre o rossicce, con clasti arrotondati, contenenti circa il 25% di granuli feldspatici, oltre a quarzo e miche. Le arcose si formano per diagenesi di materiale sedimentato di origine granitica o gneissica, dopo un breve trasporto.

Argille

Queste rocce sono fra quelle sedimentarie più diffuse in quanto costituiscono circa la metà di tutti i depositi sedimentari. Con il termine argilla si intendono sia i depositi incoerenti che la roccia sottoposta a diagenesi e conseguentemente con un grado di litificazione più o meno intenso.

Le argille sono formate da vari minerali. Tra questi di notevole importanza sono caolinite: $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, halloysite: $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{H}_2\text{O})_4$, montmorillonite: $(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_4$, vermiculite, illite e altri. Le argille fini, costituite dai minerali sopra indicati, vengono suddivise in *argille residuali* e *argille trasportate*. Le prime sono rimaste nelle aree dove si sono formate e sono costituite prevalentemente da caolinite. Le argille trasportate comprendono sedimenti depositati in ambiente continentale e marino. Le argille marine sono il tipo più diffuso di argille trasportate e sono facilmente riconoscibili per la presenza di fossili marini; queste argille contengono spesso quantità molto variabili di limo, solfuri e carbonati di calcio e ferro (figura 37).



Figura 37 – Argille sabbiose in calanchi nell'Alta val d'Era (Toiano, Palaia, Pisa).

Arenarie

Rocce di origine sedimentaria composte da granuli delle dimensioni di una sabbia. I granuli possono avere varia composizione, in funzione dell'area di provenienza. Tra i grani più resistenti all'abrasione ricordiamo il quarzo che, proprio per la sua resistenza, è uno dei costituenti più comuni di queste rocce. I granuli sono tra loro legati da un cemento che comunemente è carbonato di calcio, silice o ossido di ferro. Sono sabbie che la diagenesi ha cementato trasformandole in rocce spesso molto compatte e resistenti. In molte zone della Terra sono presenti differenti tipi di arenarie: fra questi si ricordano quelle fliscioidi con cemento da matrice argillosa derivate da correnti torbide

che affiorano con spessori di molte centinaia di metri in estese aree dell'Appennino tosco-emiliano (figura 38).

Le Arenarie del Monte Cervarola sono una formazione geologica costituita dalla ritmica alternanza di strati di arenaria e di strati di argilla. Si sono sedimentate circa 20 milioni di anni fa e costituiscono una formazione molto spessa, circa 3000 metri, caratterizzata da una stratificazione molto regolare in cui si possono facilmente riconoscere le geometrie che hanno assunto gli strati durante le deformazioni subite nel corso dei processi di formazione dell'Appennino.

L'arenaria Macigno rappresenta una potente successione sedimentaria (spessore massimo di circa 3000 metri) costituita da arenarie silicoclastiche a granulometria variabile, da fine a molto grossolana, alternate a siltiti, argilliti e livelli marnosi, nonché a rari strati calcarenitici, di età oligocenica - miocenica. È una roccia molto diffusa sull'Appennino toscano, formata in ambiente marino profondo in sistemi di conoide torbidity, dovuta alla deposizioni di sedimenti provenienti dallo smantellamento di antiche montagne erciniche; i minerali che costituiscono il macigno sono: carbonato di calcio come calcite 7%, quarzo (40% in parte di origine eruttiva e in parte metamorfica), anortite 4,9 %, muscovite, clorite, biotite; le rocce madri che costituivano il bacino di alimentazione erano rocce caratterizzate da basso grado di metamorfismo e in parte di natura granitica. Per quanto riguarda la composizione della frazione litica, i frammenti relativi sono principalmente metamorfici (70-80 %), magmatici (15-20 %) e sedimentari (massimo 15 %).



Figura 38 - Arenaria torbidity degli Schiocchi del Secchia (Collagna, Reggio Emilia)

Basalti

Rocce magmatiche effusive, costituite da plagioclasio calcico sodico (labradorite o bytownite), $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$, da un pirosseno, che può appartenere ad un termine della serie enstatite-iperstene $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, e olivina $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ in matrice molto fine. I basalti sono i costituenti dello strato superiore della crosta oceanica e sono spesso componenti delle ofioliti. I basalti, corrispondenti effusivi dei gabbri, hanno colore scuro, quasi nero, ma per alterazione possono assumere tonalità tendenti al rosso o al verde scuro. Caratteristica delle rocce basaltiche è la fessurazione colonnare, dovuta alla contrazione per raffreddamento durante il consolidamento.

Brecce poligeniche

Sono rocce formate da elementi elastici di dimensioni variabili, talvolta da grossi blocchi fino litotipi più minuti fino ad arenacei. Tra gli elementi costitutivi si trovano marmi, grezzoni, radiolariti, materiale calcareo finemente detritico.

Calcari

Sono rocce sedimentarie formate essenzialmente da calcite. Di solito contengono anche altri minerali come impurezze (solitamente ferro). Molto diffuse in Toscana, costituiscono le rocce serbatoio di molte acque termali. I calcari, quando sono coinvolti in processi metamorfici, danno luogo alla formazione dei marmi, rocce molto diffuse sulle Alpi Apuane. Si hanno numerosi e differenti tipi di calcari: calcari cavernosi, calcari massicci, calcari selciferi ecc.

Calcari cavernosi

I calcari cavernosi sono rocce evaporitiche di origine marina in contesti dove si verifica precipitazione di carbonato di calcio e solfato di calcio (gesso). Il calcare cavernoso costituisce strutture rocciose senza apparente stratificazione, costituite da calcari (talvolta dolomitici) microcristallini, di colore biancastro a grigio scuro. Il calcare cavernoso, diffuso in affioramento in Toscana occidentale e in Umbria, è caratterizzato dalla presenza di numerosi vuoti ("struttura a cellette" o vacuolare) dovuti alla dissoluzione del gesso che era presente (figura 39).

Le acque che provengono dal contatto con queste formazioni, oltre ad essere ricche in solfati, contengono idrogeno solforato se la circolazione avviene in ambiente riducente.

In Toscana il calcare cavernoso è presente al passo del Cerreto, in Val di Lima, presso Uliveto Terme, Roccastrada, tra Campiglia d'Orcia e Bagni San Filippo; altri affioramenti sono nelle zone di Iano, Bagni di Mommialla, San Gimignano, Larderello, Castelnuovo Val di Cecina, M. Rotondo, Massa Marittima, Chianciano e nel promontorio dell'Argentario.



Figura 39 - Calcare cavernoso (Montagnola senese, Triassico)

Calcari Maiolica

La Maiolica è una formazione geologica diffusa in tutta Italia, dalle Alpi meridionali alla Sicilia, depositatasi dal Tardo Giurassico (Turoniano) fino a gran parte del Cretaceo Inferiore (Aptiano inferiore). La formazione corrisponde ad un calcare pelagico ed è nota anche con altre denominazioni locali (considerate sinonimi). *Maiolica* è il termine tradizionale, nella terminologia dei cavaatori, con il quale questo tipo di roccia era noto in Lombardia, ed è stata la prima denominazione di questa unità, formalizzata nella letteratura geologica italiana, da Antonio Stoppani (1857).

Calcari Massicci

Formazione generalmente costituita da calcare bianco o grigio chiaro, non stratificato, spesso a frattura concoide e struttura saccaroide. Generalmente con tale termine sono indicati i calcari a stratificazione indistinta, di ambiente neritico, posti stratigraficamente alla base delle successioni giurassiche dell'Appennino centro-settentrionale. L'ambiente deposizionale del Calcare Massiccio è riferibile ad una piattaforma carbonatica sub-tropicale.

Calcari rossi ammonitici

Si tratta di calcari e calcari marnosi, con tessitura nodulare, caratterizzati talvolta dalla presenza di ammoniti fossili (figura 40), e dal colore rosso o rosato per la presenza di ferro in forma ossidata (ma sono frequenti anche toni violacei e verdi), in strati di spessore variabile da pochi centimetri ad alcuni decimetri. I noduli formano allineamenti irregolari e sono sovente deformati e appiattiti nel senso della stratificazione.

I calcari rossi ammonitici sono depositi tipici di fondali pelagici, in condizioni di buona ossigenazione e quindi di ricambio delle acque, per le evidenze di ambiente ossidante fornite dalla presenza di ossidi di ferro. I sedimenti originari sono costituiti da fanghi calcarei con componente detritica di origine prevalentemente biologica, da resti di organismi. Questi ultimi sono di solito dispersi nel sedimento, anche se localmente possono raggiungere un notevole addensamento.



Figura 40 – Frammento di calcare rosso ammonitico con *Arietites* (Giurassico di Gorfalco, Lias, Siena)

Calcari selciferi

Calcari spesso a grana fine, grigi, stratificati con presenza di liste o noduli di selce grigia e nera. I noduli di selce hanno differenti forme, talvolta ellissoidali con dimensioni fino a circa 10 cm; a volte sono così abbondanti da dare luogo a strutture simili ad uno strato. I noduli di selce sono più frequenti nei calcari pelagici, mentre più rara è la deposizione di selce in quelli di piattaforma. I noduli si formano quando i resti silicei costituiscono una piccola parte di un sedimento carbonatico;

la silice biogenica presente nel sedimento (spicule di spugne, radiolari) subisce dei processi di dissoluzione – riprecipitazione durante la fase diagenetica che trasforma il sedimento sciolto in roccia.

In Toscana è noto il Calcare Selcifero di Limano che è presente nei Monti della Spezia e in tutta la Toscana, compresi i nuclei metamorfici.

Diaspri

Roccia sedimentaria silicea, molto dura e compatta, spesso sottilmente stratificata. Il diaspro si forma generalmente per diagenesi di fanghi costituiti da gusci silicei di diatomee e/o radiolari oppure per precipitazione chimica della silice stessa, depositatasi come gel sui fondali marini entro la linea di compensazione della silice, posta a circa 6000 m di profondità. È formata da silice criptocristallina (quarzo, calcedonio e a volte opale); il colore è per lo più rossastro, dovuto alla presenza di ferro in forma ossidata; la colorazione può essere uniforme, o a zone concentriche o a macchie sparse e irregolari. In Italia i diaspri sono frequenti nell'Appennino settentrionale, in Sicilia e in Sardegna.

Dolomie

La dolomia è una roccia composta principalmente da dolomite, un carbonato di calcio e magnesio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Si trova sotto forma di cristalli o, più comunemente, in masse compatte, di colore bianco o grigio. Ha le proprietà fisiche simili a quelle della calcite ma si riconosce perché si dissolve più lentamente in acido cloridrico. Le dolomie hanno una notevole importanza nel panorama delle rocce della Terra: esse rappresentano l'80 % delle rocce precambriane, il 25% di quelle del Paleozoico inferiore e costituiscono i maggiori serbatoi di idrocarburi. Resta complesso il processo di formazione della dolomite in quanto non si osservano fenomeni di precipitazione diretta di carbonato di calcio e magnesio negli ambienti deposizionali attuali, mentre si ritiene che la maggior parte delle dolomie antiche siano un prodotto di sostituzione di preesistenti sedimenti carbonatici (Bosellini, 1989).

Faglia

Con il nome di faglia vengono indicate tutte le discontinuità piane lungo le quali si ha spostamento. Da un punto di vista geometrico un piano di faglia, che sarà caratterizzato da una direzione, un'immersione ed un'inclinazione, separerà due blocchi i quali prenderanno il nome di *tetto* e *letto* in funzione della loro rispettiva posizione rispetto al piano di faglia. Si definirà *tetto* il blocco che si trova al di sopra del piano di faglia, *letto* quello che giacerà al di sotto. Si definisce *rigetto* lo spostamento, misurato in punti omologhi, che i due blocchi subiscono lungo il piano di faglia. Le faglie si distinguono inoltre in dirette,

inverse o trascorrenti in relazione al tipo di sforzo tettonico principale che le ha prodotte. Le faglie dirette sono determinate da sforzi distensivi orizzontali e consentono l'assottigliamento e l'estensione della crosta terrestre, le faglie inverse sono prodotte da sforzi compressivi e realizzano ispessimento e accorciamento. Le faglie trascorrenti si producono, infine, quando lo sforzo principale e i piani di fratturazione sono molto prossimi alla verticale con spostamenti orizzontali dei blocchi di crosta.

Flysch

I *flysch* sono i classici sedimenti torbiditici (depositati cioè da correnti di torbida), costituiti tipicamente da alternanze cicliche di livelli di arenaria, di argilla o marna, di calcare pelagico, che costituiscono unità stratigrafiche talora di notevole spessore (figura 41). I fossili presenti nelle torbiditi sono molto spesso risedimentati (cioè derivati da sedimenti più antichi o precedentemente depositatisi in diverso ambiente e successivamente coinvolti nei fenomeni franosi descritti). Ad esempio, fossili caratteristici dei flysch paleogenici italiani presenti sia nelle Alpi meridionali che nell'Appennino sono le *Nummuliti*, che non vivevano in un contesto di mare profondo ma in ambiente costiero, e sono pertanto risedimentate in aree marine più profonde ad opera di frane. Nelle facies pelagiche intercalate ai livelli torbiditici si possono però trovare fossili contemporanei alla sedimentazione del flysch, strutture di bioturbazione e tracce fossili. Nell'Appennino centro-settentrionale e nelle Alpi liguri, i flysch cretacei sono caratterizzati da tracce fossili peculiari definite *Elmintoidi*.



Figura 41 - Flysch (Strada per rifugio Casentini, monte Rondinaio, Appennino toscano)

Filladi

Roccia metamorfica con grana media, originata solitamente da sedimenti pelitici nel corso di metamorfismo regionale di pressione da bassa a moderata e di bassa temperatura. Tra i componenti essenziali, miche (in forma di sericite) e cloriti sono quelli che conferiscono la caratteristica lucentezza o la colorazione grigio-verde (figura 42). La foliazione è dovuta all'allineamento di miche e cloriti in seguito a pressioni medio - basse. La fillade spesso mostra pieghe di ampiezza ridotta. Rappresenta uno stadio del metamorfismo tra l'ardesia e i micascisti. È una roccia di basso grado metamorfico simile all'argilloscisto, ma se ne differenzia per l'origine non necessariamente composta da argille molto fini. Inoltre quarzo e feldspati sono presenti nelle filladi in quantità maggiori che nelle argilliti.

In Toscana affiorano filladi, talvolta di età paleozoica sulle Alpi Apuane, sui Monti Pisani e in altre aree.



Figura 42 - Filladi del basamento paleozoico del Monte Corchia, Alpi Apuane

Formazione

Unità litostratigrafica definita da un corpo roccioso con caratteristiche litologiche che identificano un ambiente di formazione uniforme o uniformemente alternate (es. argille e calcari).

Gabbri

Gruppo di rocce intrusive di tipo basico a basso contenuto di silice, costituite da plagioclasti calcici (prevalentemente labradorite) e da minerali femici (pirosseni, anfiboli e olivine) cui è dovuto il colore grigio-verdastro. Componenti accessori frequenti sono alcuni minerali come magnetite e cromite, minerali di titanio, titanite e ilmenite, e apatiti. I gabbri presentano una composizione chimica media analoga a quella dei basalti di cui infatti sono considerati gli equivalenti intrusivi. Le acque circolanti in queste rocce possono arricchirsi in cromo.

Gesso

Roccia sedimentaria formata da depositi evaporitici prevalentemente formati da solfato di calcio idrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In Toscana sono noti gli affioramenti di gessi alabastrini miocenici di Volterra e nell'Alta Toscana quello di Sassalbo (Fivizzano, Massa), di età triassica (figura 43). Questi gessi si sono formati in seguito a precipitazione e deposizione di sali in antichi ambienti di laguna marina in seguito a prolungate fasi di fortissime evaporazioni. Gli strati gessosi sono caratterizzati da inclusioni di depositi di altri tipi rocce, quali dolomie scure e calcari.



Figura 43 - L'affioramento evaporitico dei gessi di Sassalbo (Fivizzano, Massa), Trias Superiore

Gneiss

Il termine «gneiss» nacque alla fine del '700 per indicare una roccia che aveva dei minerali orientati lungo piani e che conteneva abbondanti feldspati. In seguito il termine è stato utilizzato con

significato strutturale. Per molto tempo i geologi hanno indicato con questo nome tutte le rocce metamorfiche con una particolare tessitura, detta appunto «gneissica», nella quale la foliazione metamorfica è caratterizzata da un'alternanza di sottili letti ricchi in minerali lamellari, in prevalenza miche e cloriti, e letti molto più spessi, formati principalmente da minerali granulari sialici – quarzo con uno o più feldspati. Lo gneiss è una delle più comuni rocce metamorfiche costituenti la crosta continentale. È il risultato del metamorfismo regionale di rocce originarie a composizione sialica, ovvero ricche di quarzo e feldspati e povere di silicati ferro-magnesiaci. Si forma a grande profondità, per effetto delle mutate condizioni di pressione e temperatura, nelle zone di convergenza di due placche, durante la fase di subduzione e, in quella successiva, di collisione continentale. Viene chiamato *ortogneiss* uno gneiss che deriva dal metamorfismo di una roccia eruttiva e *paragneiss* quando deriva da una roccia sedimentaria. In Toscana, tra le rocce più antiche affioranti, sono rappresentati dagli gneiss del Monte Calamita all'Isola d'Elba.

Graben e Horst.

Graben è un termine che in geologia strutturale indica una fossa tettonica, ovvero una porzione di crosta terrestre sprofondata a causa di un sistema di faglie dirette in regime tettonico distensivo. Ai lati del graben i fianchi sollevati prendono invece il nome di “horst”.

Le depressioni tettoniche dei Graben, spesso percorse da fiumi e talora sede di laghi o mari interni, sono interessate da un'importante attività di deposizione di sedimenti.

Esempi di Graben in Toscana sono le valli dell'Era, dell'Elsa, del Serchio in Garfagnana (figura 44).

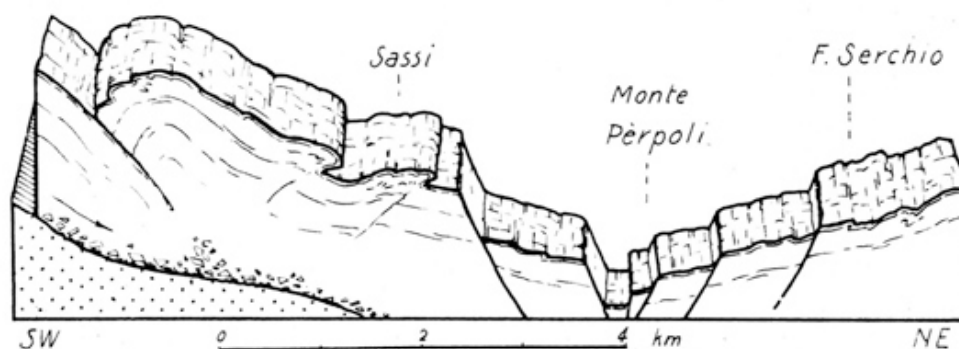


Figura 44 - Graben della Garfagnana (da: Trevisan *et al.*, foglio 96, Massa, note illustrative della carta geologica d'Italia, 1971).

Granito

Il granito è il più importante rappresentante delle rocce intrusive spesso caratterizzato da una struttura massiccia e compatta. Vi sono differenti tipi di granito, tra cui: granodiorite, diorite, tonalite. La granodiorite più nota in Toscana è quella del Monte Capanne, una roccia magmatica intrusiva costituita dall'associazione di ortoclasio KAlSi_3O_8 (figura 45), talvolta in grandi cristalli, quarzo SiO_2 plagioclasio $(\text{Na,Ca})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$ e biotite $\text{K}(\text{Mg, Fe}^{\text{II}}, \text{Mn})_3 [(\text{OH, F})_2|\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$; contiene inoltre vari minerali accessori: apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH, F, Cl})$, allanite $(\text{Ce, La, Y})_2(\text{Al, Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$, magnetite Fe_3O_4 , tormaline $\text{Na}(\text{Mg, Fe, Mn, Li, Al})_3\text{Al}_6(\text{OH, F})_4(\text{BO}_3)_3 (\text{Si}_6\text{O}_{18})$, rutilo TiO_2 , zircone ZrSiO_4 , e uraninite. Filoni di porfidi e apliti sono incassati nella massa granitica.



Figura 45 - Cristallo di ortoclasio entro il granito dell'Isola di Montecristo

Grezzoni

Costituiscono una formazione di rocce metamorfiche prevalentemente di natura dolomitica, particolarmente ben esposta nel Nucleo Metamorfico Apuano, ma presenti anche in altre aree della Toscana. Il nome ha origine dal gergo dei cavatori apuani e deriva dal fatto che, a differenza del Marmo di Carrara, i grezzoni non si lucidano.

Marmi

Rocce metamorfiche prevalentemente costituite da carbonato di calcio e talvolta di magnesio (marmi dolomitici). Costituiscono larga parte delle rocce mesozoiche delle Alpi Apuane; ridotti

affioramenti di marmi sono presenti nella montagna senese.

Marne

Sono rocce sedimentarie terrigene contenenti una frazione calcarea fra 25 e 75 % e una argillitica (figura 46). In relazione al contenuto di questi componenti si hanno differenti denominazioni: calcari marnosi, marne calcaree ed altro. In Toscana la Formazione Marnoso Arenacea dell'Appennino toscano-emiliano mostra potenti affioramenti di rocce marnose, con un contenuto di carbonato di calcio intorno al 33% assieme a dolomite e a minerali di natura silicatica come quarzo, feldspati, muscovite, clorite, biotite.

Le rocce madri che costituivano le antiche montagne successivamente erose e che hanno dato luogo a queste rocce sedimentarie erano prevalentemente granitiche e carbonatiche e subordinatamente rocce metamorfiche (Cipriani e Malesani, 1963).



Figura 46 - Affioramento di differenti tipi di marne sul versante meridionale del monte Morello (Firenze)

Marne e calcari a Posidonia

Rocce sedimentarie, ben rappresentate in Toscana, costituite da marne e calcari micritici caratterizzati dalla presenza di lamellibranchi a guscio sottile (Posidonia). Sono presenti banchi a gradazione diretta di materiale rimaneggiato e orizzonti di brecce, anche a megaclasti. Nei nuclei metamorfici toscani le Marne a Posidonia costituiscono, insieme ai diaspri, l'orizzonte dei "calcescisti e cipollini".

Metaconglomerati

Conglomerati metamorfici, spesso costituiti da quarzo, filladi ed altro.

Micrite

(Calcite microcristallina). Fango calcareo con particelle di dimensioni 1-4 μm , di origine chimica e biochimica, generalmente costituito da accumulo di resti scheletrici di organismi planctonici.

Ofioliti

Per il loro colore verde con venature bianche che le rende simili alla pelle di un serpente, derivano il loro nome dal greco (ophis = serpente; lithos = roccia). Sono rocce ignee e metamorfiche basiche e ultrabasiche che frequentemente si riscontrano in mezzo a rocce di altra natura. Le ofioliti sono lembi di crosta oceanica e di mantello (involucro intermedio della Terra situato sotto la crosta terrestre) sovrascorsi su aree continentali durante la subduzione di un braccio oceanico. Le ofioliti o "pietre verdi" si sono originate come rocce effusive in ambiente sottomarino, spesso con forma di "lave a cuscino" (*pillow lavas*) e sono costituite da gabbri, basalti e peridotiti (figura 47). Spesso queste rocce sono coinvolte in processi orogenetici con dislocazioni che producono metamorfismo e quindi formazione di rocce metamorfiche con plagioclasti, anfibolo, epidoto e clorite.

Le acque che circolano nelle ofioliti si arricchiscono talvolta in manganese, nichel e cromo.



Figura 47 - Ofioliti lungo la costa di Lacona (Isola d'Elba, Livorno). Si osserva la presenza di "lave a cuscino" (*pillow lavas*).

Orogenesi

Per orogenesi si intende l'insieme dei processi che concorrono alla formazione di una catena montuosa. Il risultato finale più spettacolare è pertanto la formazione di una catena montuosa; questo fenomeno è reso possibile dal succedersi in un arco di tempo dell'ordine del centinaio di milioni di anni di imponenti fenomeni geologici che determinano soprattutto la compressione e l'ispessimento di ampie regioni e che nel complesso costituiscono un ciclo orogenetico.

Le principali orogenesi che sono avvenute in tempi abbastanza remoti sono state quattro:

1. Orogenesi huroniana, avvenuta nell'era del Precambriano
2. Orogenesi caledoniane, avvenuta nell'era del Paleozoico
3. Orogenesi ercinica, avvenuta nell'era del Paleozoico
4. Orogenesi alpina, orogenesi tuttora in corso.

L'orogenesi più recente (denominata Alpino-Himalayana) non si è ancora conclusa e le fasce di crosta in cui si è manifestata mostrano le tracce di un'intesa attività geologica, come vulcanismo, sismicità, rilievi accentuati e in forte erosione.

Peridotiti

Rocce magmatiche intrusive costituite prevalentemente da olivina $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ e secondariamente da pirosseni rombici e monoclini, talora anche da anfiboli e biotite. Le peridotiti sono rocce provenienti dal mantello terrestre. Fra le peridotiti si trova la dunite, varietà costituita quasi esclusivamente da olivina, in parte serpentizzata, con talora cromite e magnetite come minerali accessori.

Pirosseni

Sono minerali silicatici (diopside, edembergite, augite, iperstene, enstatite ecc.) costituenti fondamentali di basalti, gabbri e rocce ultrafemiche. Le peridotiti si trasformano in rocce metamorfiche note come serpentini in relazione alla situazione di temperatura e pressione del sistema e per contatto con fluidi acquosi circolanti per formare clorite, serpentino, anfibolo ed altri minerali idrati e/o di alterazione.

Pietraforte

Arenaria torbiditica a grana fine a cemento calcareo (Cretacico Superiore). Quando non alterata si presenta con un colore grigiastro che si trasforma in marrone - avana al contatto dell'aria per ossidazione del ferro presente nella pietra. Talvolta presenta macchie grigio azzurrognole e laminazioni con vene di calcite spatica.

Porfido

Roccia intrusiva sub-vulcanica, costituita in prevalenza da quarzo, plagioclasio, feldspato potassico e biotite. Il porfido è formato da una pasta vetrosa o microcristallina di fondo che ne costituisce più del 65% nella quale sono immersi piccoli cristalli (dimensioni 2/4 mm) in percentuale variabile tra il 30/35%; spesso i cristalli più abbondanti sono quelli di quarzo (figura 48).



Figura 48 – Porfido granitico e flysch (Marina di Campo, Isola d'Elba)

Puddinga

Conglomerato nel quale i vari componenti (clasti) sono arrotondati e indicano con la loro morfologia un trasporto più lungo. Il termine “puddinga”, ormai caduto in disuso nella letteratura geologica più recente, è stato sostituito dal termine generale “conglomerato”, comunemente utilizzato anche per i litotipi a clasti arrotondati.

Quarziti

Rocce costituite prevalentemente da quarzo, spesso derivanti da sedimenti di sabbie quarzifere molto fini. Sono rocce sedimentarie ma talvolta anche metamorfiche.

Radiolariti

Roccia sedimentaria organogena derivata da lento accumulo e cementazione degli scheletri silicei dei Radiolari e contenente piccole quantità di materiale detritico. Presenta struttura compatta a grana finissima e frattura concoide. La colorazione, brillante e vivace, può essere uniforme, variegata o zonata: prevalgono le tonalità rossastre, verdastre e il nero. Spesso si indicano col termine di diaspro le varietà colorate, per lo più quelle rossastre, e con quello di lidite le radiolariti nere. Le radiolariti si formano in ambiente marino, sia abissale (i fanghi a Radiolari ricoprono vaste aree dei fondali oceanici) sia poco profondo, prossimo alla costa; sono ben note anche radiolariti associate a complessi ofiolitici, di cui normalmente costituiscono il tetto.

Serie toscana

Successione delle formazioni deposte nel dominio paleogeografico della Toscana caratterizzato da diversi ambienti di sedimentazione; prevalentemente queste formazioni documentano il progressivo annegamento di un margine continentale dove si era sviluppata una spessa piattaforma carbonatica.

Serpentinite

Questa roccia è formata prevalentemente da serpentino, prodotto di trasformazione del pirosseno e/o olivina per serpentinizzazione della peridotite. I serpentini più comuni sono il crisotilo (spesso in aggregati fibrosi: amianto), la lizardite, ambedue con formula $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, e l'antigorite. $(\text{Mg}, \text{Fe}^{++})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Le serpentiniti sono spesso costituenti delle ofioliti.

I minerali del serpentino si formano in condizioni metamorfiche di medio-basso grado, in ambienti di fondo oceanico, per idratazione e metasomatismo di minerali costituenti rocce ultrabasiche, con un processo definito di “serpentinizzazione”. In questo processo sono coinvolte fasi minerali anidre (olivina, orto/clinopirosseno) che vengono idratate dai fluidi circolanti dando luogo a specie mineralogiche idrate quali lizardite, crisotilo, antigorite e, in minor misura, brucite, talco e magnetite, secondo le seguenti reazioni:



Scaglia toscana

Questo tipo di roccia, spesso formata da argilliti più o meno marnose, è diffuso in tutta la Toscana, compresi i nuclei metamorfici, ed è alla base delle formazioni terrigene che rappresentano le successioni di avanfossa dell'Appennino settentrionale (Macigno, Pseudomacigno, Arenarie di M. Modino, Arenarie del M. Falterona). È indicata in letteratura anche come "Scisti Policromi" ed è costituita da varie formazioni od elementi litostratigrafici. La denominazione di "scisti" è impropria perché non si tratta di successioni metamorfiche, tranne che nei nuclei metamorfici, ma di argille e marne (figura 49).



Figura 49 - Scaglia toscana (dintorni di Sassalbo, Fivizzano, Massa)

Scisti

Roccia metamorfica, caratterizzata da una disposizione regolare, in piani grossolanamente paralleli, dei componenti minerali lamellari o fibrosi (struttura scistosa) che le conferisce una più o meno facile divisibilità secondo tali piani, detti perciò piani di scistosità. Tra i minerali abbondano sia il quarzo che i feldspati; altri minerali prevalenti (miche, cloriti, talco ecc.) superano di norma il 50% della roccia (figura 50).

Figura 50 - Scisti di Cabidza – Ordoviciano di Nebida (Iglesias, Sardegna)



Siltiti

Le siltiti sono il prodotto della trasformazione diagenetica in roccia compatta del silt (diagenesi) ovvero di un sedimento consistente spesso in frammenti di minerali tipo feldspati, miche e quarzo, derivanti dalla disaggregazione di preesistenti rocce e caratterizzato da una granulometria compresa tra 1/16 e 1/256 di mm. Le siltiti sono rocce sedimentarie appartenenti alla categoria delle rocce clastiche, in particolare delle cosiddette Peliti o Lutiti.

Travertino

Roccia generalmente bianca talvolta con zonature dal giallo al rosa, tendente a una copertura grigia nelle zone esposte agli agenti atmosferici. Trattasi di un deposito carbonatico lasciato dalle acque per progressiva perdita di anidride carbonica quindi con spostamento dell'equilibrio calcio-bicarbonato verso la deposizione del calcio carbonato. Sono presenti differenti tipologie di queste rocce: travertini a tessitura omogenea e a grana fine (quelli che derivano da una deposizione veloce di carbonati con assenza di organismi vegetali e animali) e quelli con evidenti resti di organismi vegetali con livelli particolarmente ricchi in vacuoli (facies fitoclastica) che rendono la roccia molto porosa. Possono essere presenti anche fenomeni di carsismo con cavità di dissoluzione. In Toscana, sono noti i depositi travertinosi di Bagno Vignoni, Bagni San Filippo e Rapolano (figura 51).



Figura 51 - Grande deposito di travertino recente lungo il Fosso Bianco (Bagni San Filippo, Siena)

Verrucano.

Formazione rocciosa costituita da un conglomerato quarzoso di ambiente continentale costiero, di colore variabile dal rosso violaceo al grigio verde, molto potente (circa 1000 m) e diffusa in Toscana.

Con il termine Verrucano si indicano tutte le rocce che affiorano in Toscana al di sotto degli orizzonti carbonatici del Trias superiore. In relazione alle località di affioramento, questa formazione mostra caratteristiche litologiche diverse: nelle Apuane queste rocce costituiscono l'Unità di Massa, databile ad un periodo compreso fra il Carbonifero inferiore e superiore. Si tratta di una formazione rocciosa costituita da filladi sericitiche e cloritiche e in misura minore da gneiss albitici e quarziti sericitiche ad albite. La sericite - $K(Al,Mg,Fe,Mn,Li,Cr)_2-3[AlSi_3O_{10}(F,OH)_2]$ è una varietà a grana fine dei minerali muscovite e paragonite. La clorite è un fillosilicato con formula chimica generica $(MgFeAl)_2(SiAl)_8O_{20}(OH)_{16}$. Le cloriti sono prodotti di alterazione di altri minerali costituenti le rocce e si suddividono in ortocloriti (o talcoclorigli) e leptocloriti.

Verrucano è chiamato anche il complesso di rocce metamorfiche di origine sedimentaria che costituisce il rilievo del Monte Verruca, nel Monte Pisano, da cui il nome.

Un altro affioramento di Verrucano si trova sulle alture di Iano (Montaione, Firenze), con caratteristiche litologiche non diverse dalle rocce affioranti sul Monte Verruca (figura 52). Questa roccia è composta da conglomerati quarzosi, quarziti, filladi e scisti pelitici con colore che può variare dal rosso violaceo al grigio-verde. Di età permiana è invece il Verrucano delle Prealpi lombarde e venete, di aspetto simile al precedente, costituito da ciottoli di porfidi con intercalazioni di grovacche e arenarie micacee.



Figura 52 – Verrucano sulle alture di Iano (Montaione, Firenze)

SECONDA PARTE
PRINCIPALI SORGENTI TERMALI DELLA TOSCANA

TERME DI SAN CARLO (SAN CARLO TERME - MASSA)

Le terme di San Carlo sono ubicate nei pressi di San Carlo Terme (Massa). L'acqua proviene prevalentemente da una sorgente denominata fonte Aurelia: si tratta di acqua termale di tipo freddo (intorno a 12 °C) attualmente venduta come acqua imbottigliata nelle comuni linee distributive del commercio e impiegata presso lo stabilimento termale.

L'acquifero delle Terme di San Carlo è localizzato sul monte Belvedere posto a ovest della città di Massa con un'altitudine di 897 m. Il monte Belvedere è caratterizzato da modeste pendenze con acclività crescenti verso le quote più basse e da una completa copertura vegetale dove predomina il castagno, oltre a specie autoctone come il cerro e il pino marittimo (figure 1 e 2).

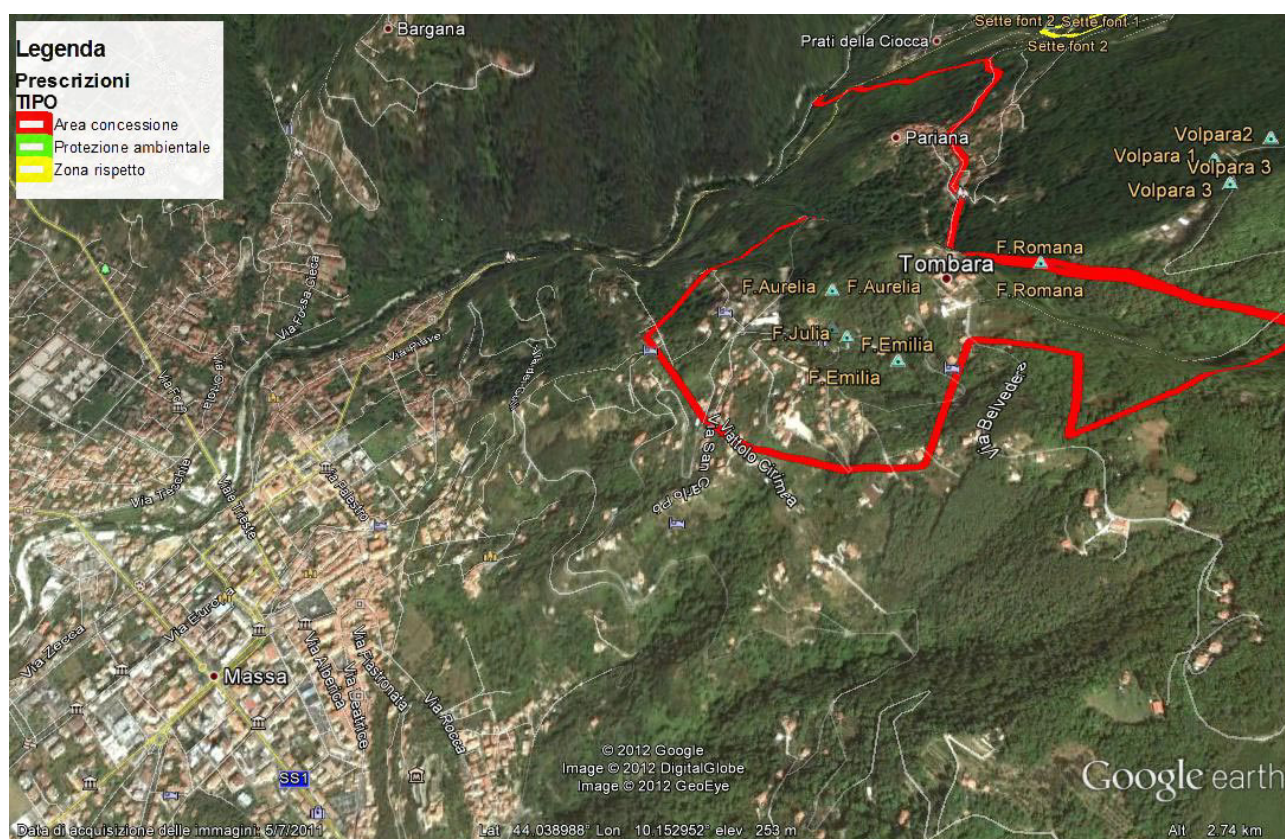
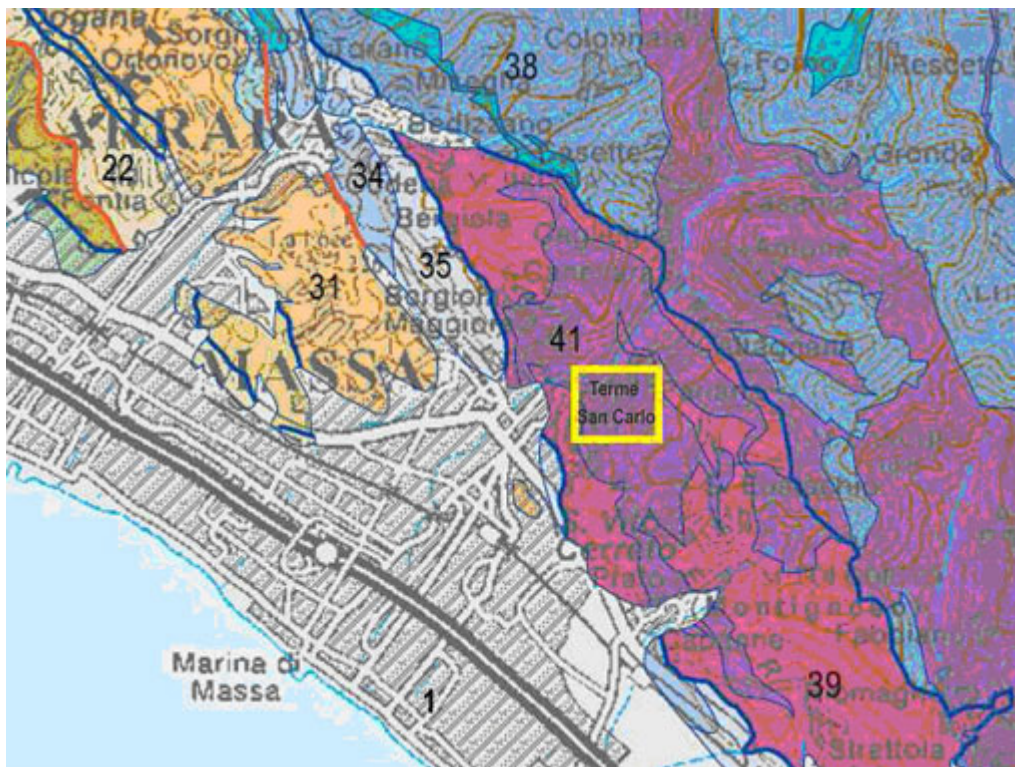


Figura 1 – Concessione Terme San Carlo - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali



Figura 2 – L'ambiente naturale di monte Belvedere caratterizzato da un'estesa copertura boschiva e da elevati spessori di suolo da dove affiorano masse rocciose fra le più antiche delle Apuane

Le rocce che costituiscono il monte Belvedere sono molto antiche e appartengono alla Unità Tettonica di Massa, una scaglia tettonica separata dalla Unità Metamorfica Apuana a nord come dalla Unità Non Metamorfica a sud da superfici di sovrascorrimento. Sono rocce delle unità Verrucano (39) e Basamento (41) di tipo filladico-arenaceo con rare intercalazioni di scisti quarziticci, quarziti più o meno arcose e metaconglomerati, molto deformate per azioni tettoniche, con numerose fratture, spesso degradate da azione meccanica e chimica sulla parte superficiale (figure 3 e 4).



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIOCENICI E QUATERNARI: **1** – sabbie, ciottolati e limi

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **22** – flysh a elmintoidi

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **31** – flysh arenaci interni, **34** – calcari e calcari dolomitici, **35** – dolomie, calcari dolomitici e anidriti

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE METAMORFICA: **38** – dolomie, marmi dolomitici e marmi, **39** – verrucano: metaconglomerati, metarenarie, quarziti, **41** – basamento ercinico: filladi, quarziti, calcescisti, metacalcari e metarcose

Figura 3 - Inquadramento Geologico Terme San Carlo - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

Il Monte Belvedere è costituito in larga parte dalla formazione filladica FAF (figura 4) con giacitura da verticale a rovesciata sulle formazioni cronologicamente successive delle filladi nere FNE, breccie marmoree MNiA e finalmente della verruca SRT. Si tratta di terreni metamorfici del basamento appenninico fortemente tettonizzati con presenza di numerose coperture detritiche e talvolta vere e proprie paleofrane caratterizzate da una tessitura caotica in abbondante matrice argilloso-limosa. Nella figura 4 è riportato il dettaglio delle formazioni geologiche affioranti nelle vicinanze dell'area termale.



Figura 4 – Dettaglio Geologico Terme San Carlo - Carta Geologica Regionale scala 1:10.000

Le emergenze avvengono in corrispondenza di contatti tra formazioni a differente permeabilità, spesso in prossimità di paleofrane, e per incisioni morfologiche, lungo la rete idrografica superficiale o come nel caso delle sorgenti captate in corrispondenza di un pianoro alla base del colle su cui sorge l'abitato di Tombara.



Figura 5 – Una sorgente nell’area della concessione mineraria delle Terme di San Carlo scavata nelle filladi quarzitico muscovitiche e cloritiche (FAF) del basamento paleozoico

Le manifestazioni sorgentizie del monte Belvedere sono caratterizzate da modesta portata ed elevata variabilità stagionale in relazione al regime pluviometrico. Gli studi condotti su queste acque denotano un tempo di permanenza ipogeo mediamente di qualche anno e il contatto con formazioni litologiche poco alterabili, quindi con uno scarso arricchimento di ioni differenti da quelli trasportati con le piogge.

Nella tabella 1 sono riportati i dati di composizione dell’acqua termale di San Carlo (analisi effettuate nel corso degli anni da differenti laboratori pubblici di controllo ASL e ARPAT). Nella 6a colonna sono riportati per confronto i dati di composizione delle piogge campionate sul monte Corchia, un’area montuosa non lontana dal monte Belvedere e a una quota poco superiore. L’acqua termale di San Carlo è caratterizzata da una bassa mineralizzazione e da un pH che indica una modesta acidità dovuta al contenuto di anidride carbonica che in condizioni di bassa mineralizzazione determina i valori di pH osservati. La composizione di questa acqua è conseguente alla modesta alterazione delle rocce silicatiche che costituiscono l’acquifero e in misura minore dalla componente ionica trasportata dalle piogge (solfati, in parte cloruro e sodio). Si osserva una bassissima concentrazione di calcio in relazione all’assenza di rocce carbonatiche entro il sistema acquifero del monte Belvedere. La concentrazione relativamente elevata di nitrato nell’acqua in oggetto (in relazione all’apporto delle piogge) è probabilmente imputabile all’alterazione della

biomassa vegetale presente sul suolo (estesi boschi prevalentemente a castagno) e comunque sembra rappresentare il valore del fondo naturale di quell'area.

Parametri	Unità di misura	04/12/1974	12/12/1979	14/12/1984	20/10/2011	Valori mediani piogge anni 1997-2010
*Anidride carbonica	mL/L	12,0	8,4	9,9	-	-
Temperatura acqua	°C	13,9	12,7	12,6	11,4	-
Conducibilità elettrica	µS/cm 25 °C	88	87	86,8	89	21
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	50,8	53,5	54,5	59	-
pH alla sorgente	unità pH	5,9	5,9	5,76	5,7	6,7
Ammonio	mg/L NH ₄	-	assenti	assenti	<0,05	0,97
Nitrito	mg/L NO ₂	-	assenti	assenti	<0,01	-
Fluoruro	mg/L F	-	-	-	<0,10	-
Cloruro	mg/L Cl	12,6	13,3	15,5	15,5	3,9
Nitrato	mg/L NO ₃	8,9	8,9	8,7	11,8	1,8
Solfato	mg/L SO ₄	2,1	1,6	2,1	2,4	2,9
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	9,2	9,3	6,1	15,3	-
Litio	mg/L Li	0,001	0,001		<0,1	-
Sodio	mg/L Na	7,7	8,2	9,2	10,6	2,7
Potassio	mg/L K	0,35	0,36	0,39	0,4	0,4
Calcio	mg/L Ca	2,8	2,0	1,9	3,7	3,4
Magnesio	mg/L Mg	2,2	2,5	2,7	3,1	0,5
Stronzio	mg/L Sr	0,03	0,03	0,013	0,57	-
Silice	mg/L	12,2 (H ₂ SiO ₃)	12,4 (H ₂ SiO ₃)	10,4 (SiO ₂)	9,2 (SiO ₂)	-

*Anidride carbonica mL/L: unità di misura ora sostituita da mg/L. Espressione dei risultati come nei documenti originali.

Tabella 1 – Dati di composizione dell'acqua termale di S. Carlo



Figura 6 – Sorgente Fonte Aurelia
delle terme di San Carlo

Nella tabella 2 sono riportati dati relativi ai metalli e ad elementi di natura non metallica. Da un esame di questi dati si osserva che non si riscontrano concentrazioni significative di queste sostanze.

Parametri	Unità di misura	Fonte Aurelia	Fonte Tiberia	Fonte Zonder
Alluminio	µg/L Al	15	<1	<1
Antimonio	µg/L Sb	0,90	0,70	0,43
Arsenico	µg/L As	0,13	0,08	0,06
Bario	µg/L Ba	9,2	1,1	1,0
Ferro	µg/L Fe	12	<1	<1
Manganese	µg/L Mn	32,5	0,4	0,8
Nichel	µg/L Ni	1,6	1,5	2,7
Cadmio	µg/L Cd	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo	µg/L Cr	<0,1	<0,1	<0,1
Piombo	µg/L Pb	<0,1	<0,1	0,4
Rame	µg/L Cu	<1	<1	18,9
Selenio	µg/L Se	0,20	0,10	0,05
Vanadio	µg/L V	<0,1	<0,1	<0,1

Tabella 2 – Metalli ed elementi di natura non metallica in alcune sorgenti dell'area di San Carlo. Prelievo del 20/10/2011

IMBOTTIGLIATA IL GIORNO 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31

MESE 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 — 1980 — 1981 — 1982

L'acqua S. CARLO per le proprie caratteristiche minerali è atta a promuovere un trattamento idropinico istofilo e trova quindi indicazioni nelle malattie del ricambio nelle varie età.

L'eau St. CARLO, grâce à ses caractéristiques minérales, est appropriée pour effectuer un hystophile traitement hydrominéral; elle est donc particulièrement indiquée dans les maladies de la nutrition — dans tous les âges.

The S. CARLO mineral water because of its mineral characteristics is suitable for an hystophile hydromineral treatment and it is therefore especially indicated in metabolism diseases — in all ages.

Das St. CARLO - wasser ist aufgrund seiner mineralogischen Eigenschaften geeignet, die hystophile hydromineralische Behandlung zu fördern, und findet deshalb Anwendung in den Stoffwechselerkrankheiten in den verschiedenen Altersstufen.

ACQUA MINERALE NATURALE

S. CARLO

FORTE AURELIA

L'acqua minerale naturale viene imbottigliata come scaturisce dalla sorgente che trovasi in località S. Carlo del Comune di Massa ed è imbottigliata dalla Soc. per Az. A. BONINI-TERME E SORGENTI S. CARLO, con sede in Forte dei Marmi (Lucca), titolare della autorizzazione sanitaria.

Autorizzata la vendita dal MINISTERO DELL'INTERNO con Decreto n. 188 del 10-8-1933 dall'ACIS con decreto n. 547 del 10-11-1950; dal MINISTERO DELLA SANITA' con Decreti: n. 564 del 30-4-1951; n. 1238 del 13-3-1972; n. 1548 del 5-3-1975; n. 1095 del 9-10-1978; REGIONE TOSCANA n. 3259 del 23-3-1981

Risultati dell'analisi chimica e chimico-fisica dell'acqua minerale istofila "S. Carlo" eseguita nell'Istituto di Chimica Analitica ed Elettrochimica dell'Università di Pisa dal Prof. Giorgio Raspi.

Caratteri fisici e costanti chimico-fisiche

Temperatura dell'acqua alla sorgente 12,7°C
pH alla sorgente 5,9
Conducibilità elettrica K_{25} (ohm⁻¹ cm⁻¹) $8,7 \times 10^{-3}$
Radioattività in millimicro Curie/litro 0,09
Residuo fisso a 180°C 53,5 mg/l
Ammoniaca, nitrati, acido solfidrico assenti

Sostanze disciolte in un litro di acqua esprese in ioni

Ione Sodio	Na ⁺	8,2	mg
Potassio	K ⁺	0,36	"
Litio	Li ⁺	0,001	"
Magnesio	Mg ⁺⁺	2,45	"
Calcio	Ca ⁺⁺	2,0	"
Stronzio	Sr ⁺⁺	0,03	"
Ferro	Fe ⁺⁺	tracce	"
Cloruro	Cl ⁻	13,3	mg
Solfato	SO ₄ ⁻²	1,62	"
Nitrato	NO ₃ ⁻	8,86	"
Iodato carbonato	HCO ₃ ⁻	9,33	"
Fosfato	H ₂ PO ₄ ⁻	tracce	"

Altre sostanze disciolte in un litro d'acqua

Anidride carbonica libera	8,44	ml
(a 0°C e 760 mm Hg)		
Ossigeno (a 0°C e 760 mm Hg)	7,65	"
N ₂ e gas rari (a 0°C e 760 mm Hg)	23,0	"
Acido silicico (H ₂ SiO ₃)	12,37	mg/l

Pisa, 12 Dicembre 1979
Prof. Giorgio Raspi
Cattedra di Chimica Analitica
Università di Pisa

Dall'analisi batteriologica eseguita su campioni prelevati alla Sorgente, l'acqua S. CARLO è risultata BATTERIOLOGICAMENTE PURA, Genova 31 Gennaio 1978.

IL DIRETTORE
dell'Istituto di Igiene
dell'Università di Genova
Dot. Prof. F. L. Petrilli

Contenuto ml. 920

Figura 7 – Etichetta storica dell'acqua termale San Carlo

L'acqua termale di San Carlo sulla base dei dati disponibili dell'ultimo decennio mostra una sostanziale stabilità composizionale, come rappresentato dai contenuti di ione cloruro della fonte Aurelia (figura 8).

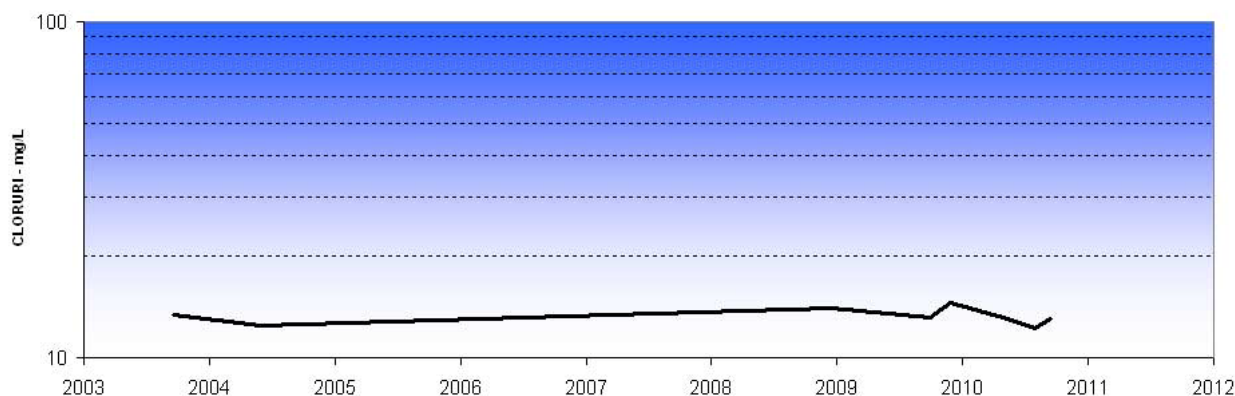


Figura 8 - Trend temporale ione cloruro fonte Aurelia

TERME DI EQUI (FIVIZZANO - MASSA)

Le terme di Equi sono localizzate non lontano dall'abitato di Equi Terme nel Comune di Fivizzano (Massa). Già nota agli antichi Romani, la sorgente termale di Equi venne sfruttata con la costruzione dello stabilimento termale intorno al 1890. Ulteriori interventi risalgono al 1919 e al 1981, anno in cui le terme vennero acquistate dal Comune di Fivizzano.

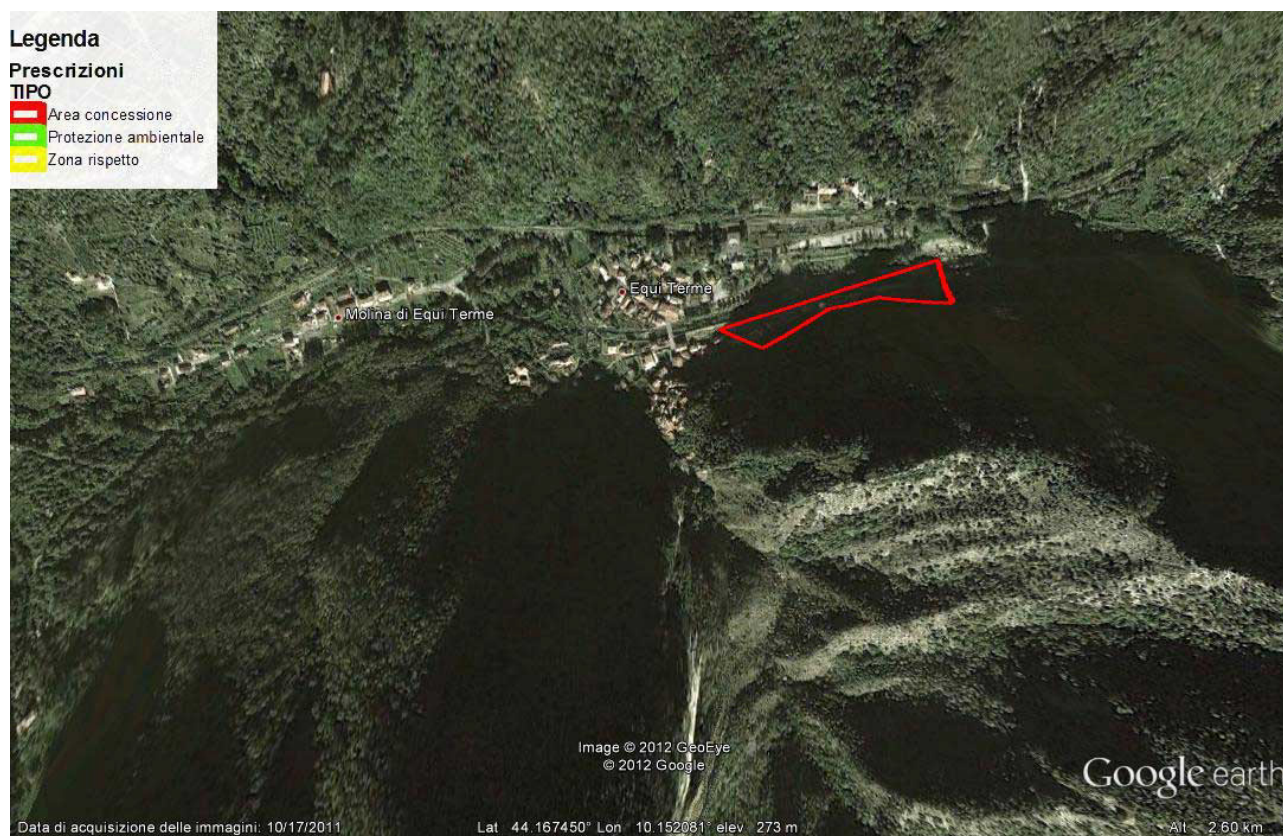
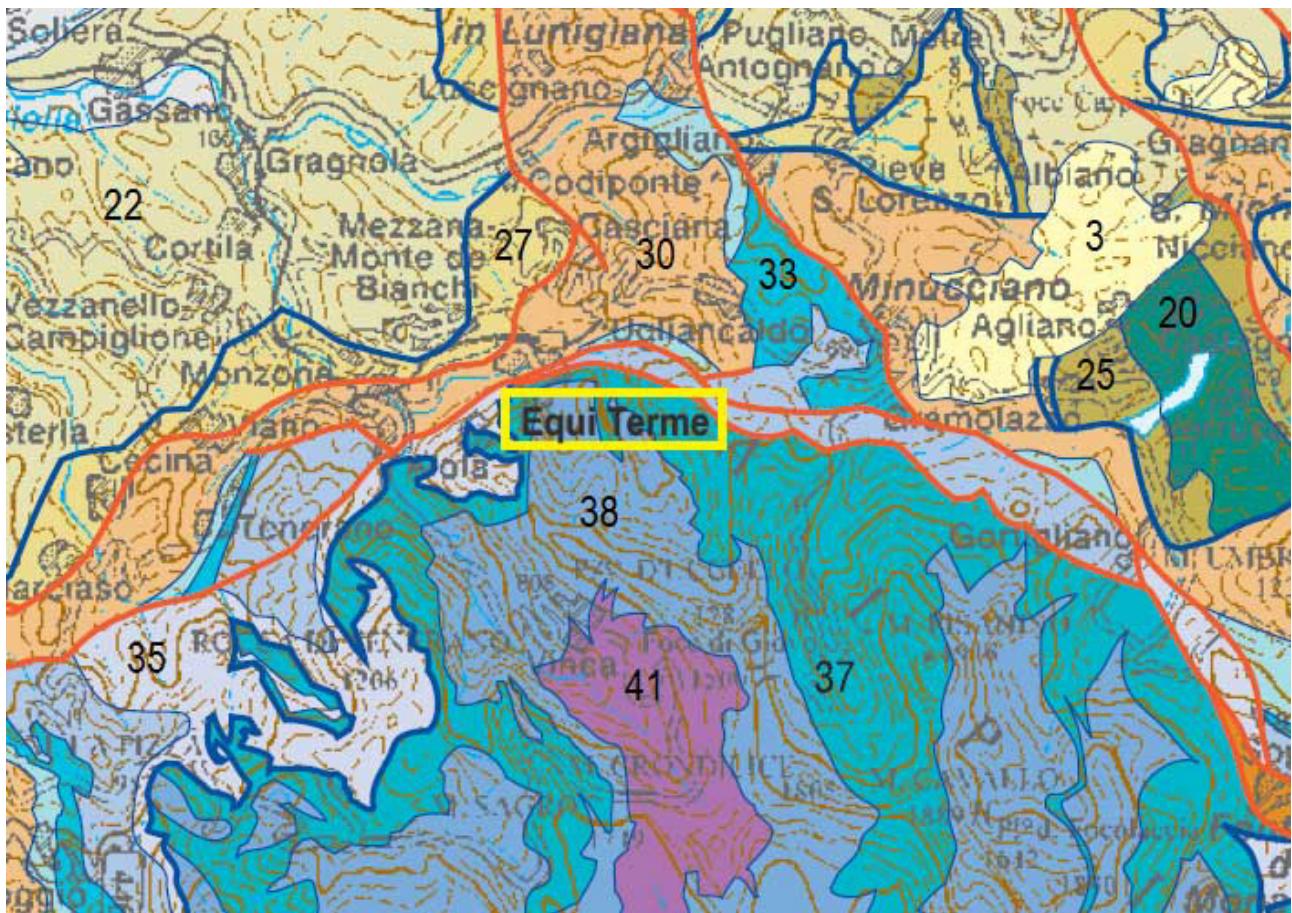


Figura 1 – Concessione Terme di Equi - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali su Google Earth

L'area termale di Equi si colloca in corrispondenza della terminazione nord della finestra tettonica apuana al cui interno affiorano le Unità Metamorfiche Toscane. Il passaggio dalle Unità Metamorfiche alle Unità Non Metamorfiche avviene secondo una prima superficie di sovrascorrimento indicata dalla linea blu o per successive faglie dirette, in rosso, delle quali una coincidente con la valle di Equi, che ribassano i terreni non metamorfici (figura 2).

Le condizioni idrogeologiche della valle di Equi corrispondono ad una caratteristica situazione di sbarramento, il fianco nord è infatti costituito da un'unità a ridotta permeabilità primaria e secondaria costituita dalla formazione macigno (30), viceversa il fianco sud che risale fino alla vetta del Pizzo d'Uccello (figura 3) è costituito da rocce molto permeabili per fessurazione e carsismo come calcari cavernosi (35), calcari e dolomie metamorfici (37, 38).



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIOQUATERNARI: **3** – conglomerati, arenarie, siltiti, argille e calcari di ambiente fluviolacustre

DOMINIO LIGURE INTERNO: **20** – ofioliti

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **22** – flysh a elmintoidi, **25** – brecce e conglomerati poligenici

DOMINIO SUBLIGURE: **27** – argilliti, calcari e siltiti

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **30** – flysh arenacei esterni, **33** – marne argilliti e calcari nodulari, **35** – dolomie, calcari dolomitici e anidrite

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE METAMORFICA: **37** – metacalcari selciferi, **38** – dolomie, marmi dolomitici e marmi, **41** – basamento ercinico: filladi, quarziti, calcescisti, meta calcari e metarcose

Figura 2 – Inquadramento Geologico Terme di Equi - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

La superficie originaria di sovrascorrimento tra unità non metamorfiche e metamorfiche formata da fasce milonitiche di frizione costituisce anch'essa una separazione sotto il profilo idrogeologico. La milonite, indicata anche con il termine di “breccia di frizione”, è costituita da frammenti di roccia preesistenti e frantumati dalle azioni dinamiche dei movimenti tettonici. Gli interstizi che si formano dal compattamento di tali frammenti subiscono un processo di riempimento e successivamente di rimineralizzazione che funge da cementante per i vari aggregati. L'attrito, causa della milonitizzazione, è talora tale che il calore prodotto fonde i frammenti generando rocce nerastre di aspetto vetroso, dette ultramiloniti e pseudotachiliti. Il processo comporta in ogni caso una parziale ricristallizzazione, con formazione di nuovi minerali come sericite, epidoto, cloriti, ossidi di ferro e titanio, ai quali è imputabile la compattezza delle miloniti.

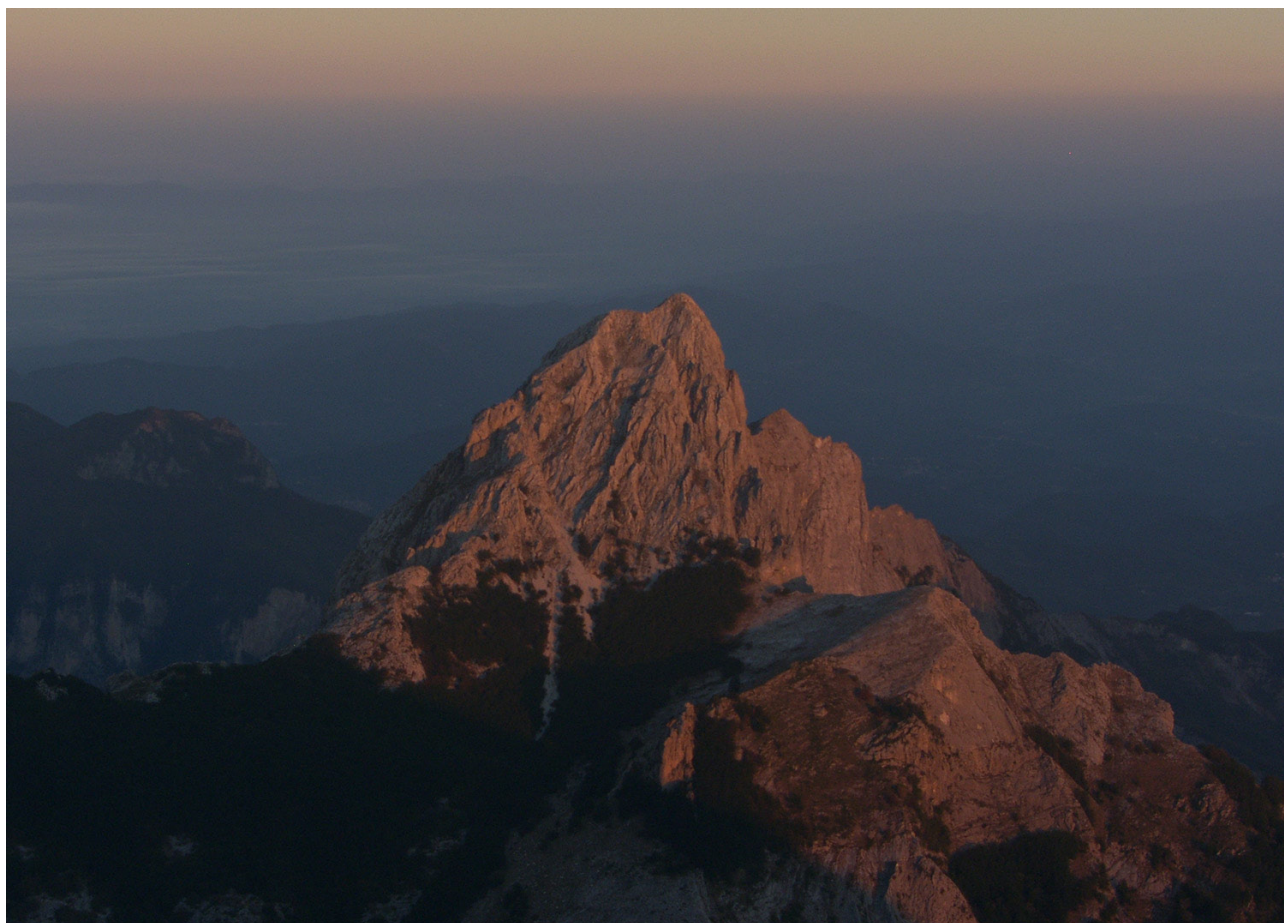
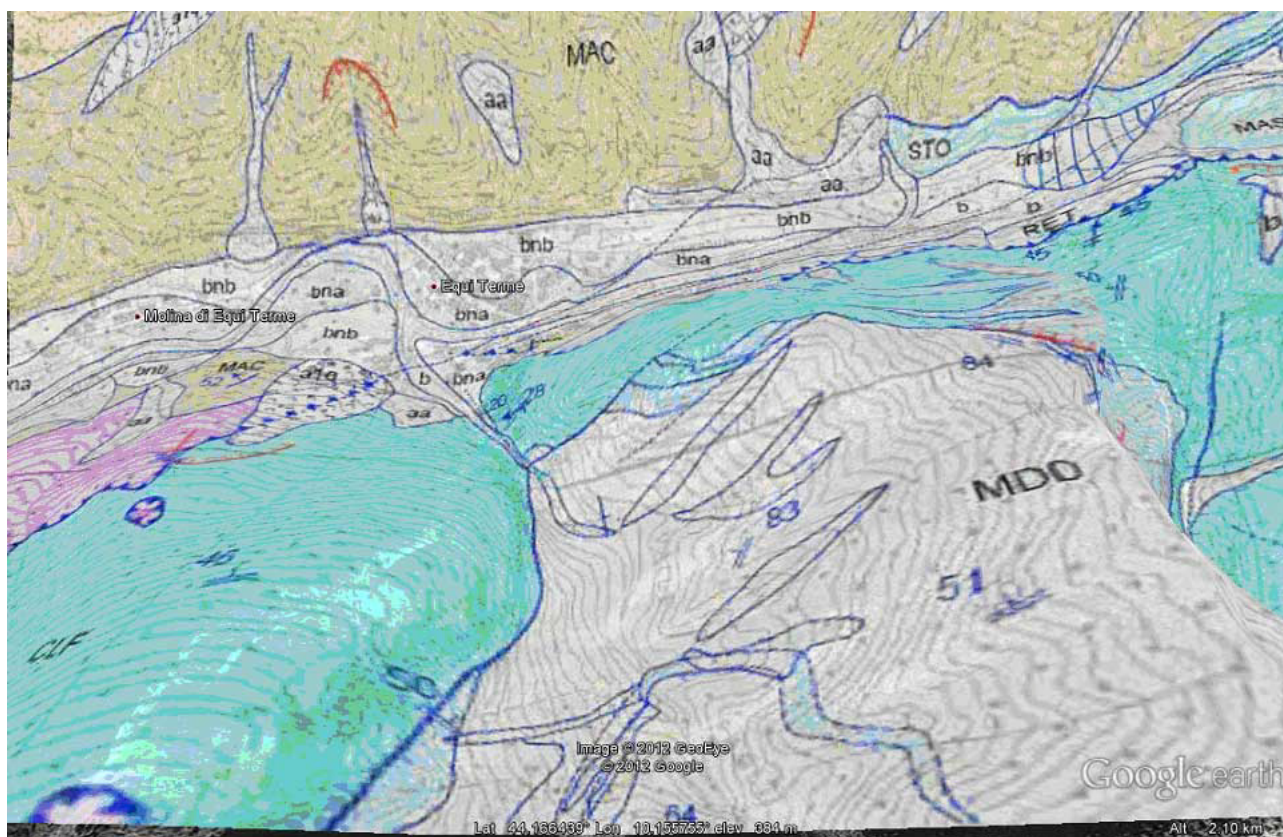


Figura 3 - Dolomie, marmi dolomitici e marmi (38), rocce ad elevata permeabilità, costituiscono la zona del Pizzo d'Uccello che sovrasta l'area termale di Equi.

Il dettaglio della carta geologica di scala 1:10.000 (figura 4) conferma come la sorgente termale di Equi si inquadri in un'area predisposta alle emergenze sorgive. Nell'estratto è possibile apprezzare la giacitura degli strati e della superficie di contatto tra unità metamorfiche e non metamorfiche, indicata dalla linea dentata blu, che immergono con forte pendenza verso il fondo valle favorendo ulteriormente scorrimento ed infiltrazione in profondità delle acque sotterranee. Sull'altro lato si conferma la presenza di formazioni di sbarramento idrogeologico quali il macigno (MAC) e soprattutto la scaglia toscana (STO).



Legenda:

DEPOSITI OLOCENICI: **aa** depositi di versante, **bn** depositi alluvionali

UNITA TOSCANA NON METAMORFICA: **MAC** macigno, **STO** – scaglia toscana, **RET** calcari a rhaetavicula contorta, **MAS** – calcare massiccio, **CCA** calcare cavernoso,

UNITA TOSCANA METAMORFICA: **CLF** calcari selciferi, **MAA** – marmi, **MDD** marmi dolomitici e dolomie cristalline

Figura 4 - Carta geologica regionale 1:10.000 Sezione 249020 Equi Terme

Il chimismo dell'acqua termale di Equi è di tipologia clorurato solfato sodico calcica, leggermente solfurea, con concentrazioni significative di calcio e bicarbonato. Nel corso degli anni si è osservata una notevole variabilità dei valori di concentrazione dei componenti principali di questa acqua, così come riportato nelle tabelle 1, 2 e 3 e in figura 5.

Parametri	Unità di misura	19/10/1993	2003	2005	2006	2006
Temperatura acqua	°C	18,5	-	22,2	-	-
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	-	0,6	0,06	0,1	0,1
Conducibilità elettrica	μS/cm a 20 °C	5760	6858 a 25 °C	4680	6205	6430
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	3920	5436	3593	4063	4978
pH	unità pH	7,1	7,2	7,5	7,5	7,6
Ammonio	mg/L NH ₄	0,1	0,85	0,25	1,28	1,26
Cloruro	mg/L Cl	1731	2277	1447	1503	1675
Nitrato	mg/L NO ₃	0,6	0,1	0,84	1,2	3,2
Solfato	mg/L SO ₄	638	1096	655	662	812
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	232	170	350	750	1060
Sodio	mg/L Na	1088	1474	997	1204	1546
Potassio	mg/L K	36,0	45,0	24,7	25,7	33,2
Calcio	mg/L Ca	252	377	244	243	325
Magnesio	mg/L Mg	60	83	52	54	62

Tabella 1 - Serie analitiche dell'acqua termale di Equi

Parametri	Unità di misura	2008	2009	2009	2010	2010
Temperatura acqua	°C	-	-	-	-	-
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	0,14	0,47	-	0,1	0,1
Conducibilità elettrica	μS/cm a 20 °C	4450	4107	6108	4473	6080
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	3280	2664	4950	3395	4304
pH	unità pH	7,3	7,2	7,1	7,1	7,1
Ammonio	mg/L NH ₄	0,05	0,05	0,97	0,05	0,05
Cloruro	mg/L Cl	1355	1088	2140	1302	1700
Nitrato	mg/L NO ₃	5,3	0,8	0,4	0,6	2,0
Solfato	mg/L SO ₄	552	428	880	529	700
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	345	232	238	915	940
Sodio	mg/L Na	900	780	1376	882	1073
Potassio	mg/L K	21,6	20	36	23	65
Calcio	mg/L Ca	226	188	320	169	250
Magnesio	mg/L Mg	50	45	80	40	52

Tabella 2 - Serie analitiche dell'acqua termale di Equi

Parametri	Unità di misura	12/06/2012	14/09/2012
Temperatura acqua	°C	23,1	26,2
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	-	-
Conducibilità elettrica	μS/cm a 20 °C	5480	8150
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	4300	5200
pH	unità pH	7,3	7,2
Ammonio	mg/L NH ₄	0,5	0,8
Cloruro	mg/L Cl	1900	2430
Nitrato	mg/L NO ₃	< 0,5	< 0,5
Solfato	mg/L SO ₄	747	803
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	228	249
Sodio	mg/L Na	1170	1600
Potassio	mg/L K	27,7	35,4
Calcio	mg/L Ca	293	352
Magnesio	mg/L Mg	52	70

Tabella 3 - Serie analitiche dell'acqua termale di Equi

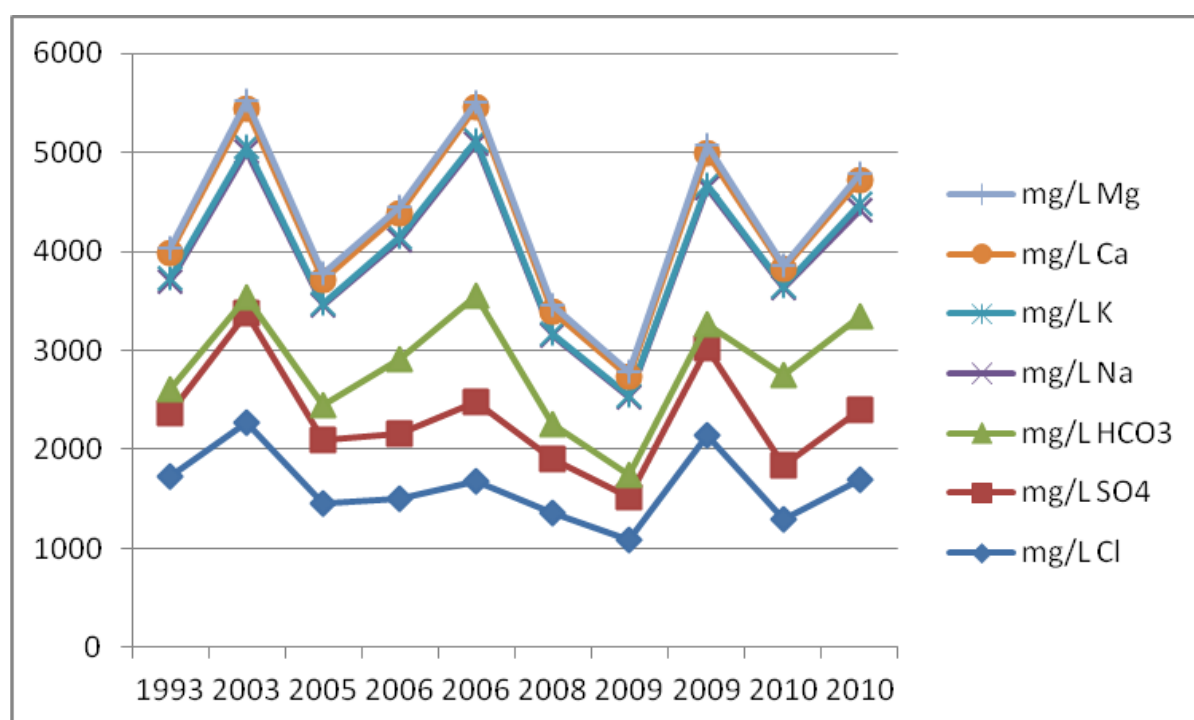


Figura 5 – Andamento dei valori di concentrazione dei componenti principali nell'acqua termale di Equi.

Nella tabella 4 è riportata l'analisi dei metalli ed elementi di natura non metallica. Fra questi si segnala la presenza di arsenico in concentrazioni significative; data l'elevata salinità dell'acqua in esame, l'analisi di certi elementi, tra cui l'arsenico, può risultare critica e talvolta ci possono essere interferenze di tipo positivo. In questo caso il dato sull'arsenico è stato confermato con l'impiego di differenti tecniche analitiche.

Elementi	Unità di misura	19/06/2012
Arsenico	µg/L As	21
Boro	mg/L B	1,3
Ferro	µg/L Fe	<50
Manganese	µg/L Mn	30
Nichel	µg/L Ni	<1
Cadmio	µg/L Cd	<0,5
Cromo	µg/L Cr	<1
Piombo	µg/L Pb	<1
Rame	µg/L Cu	<10

Tabella 4 – Metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua termale di Equi

Nelle vicinanze delle terme di Equi sono localizzate altre sorgenti, alcune con acque fredde, connesse ai circuiti di tipo carsico entro il massiccio carbonatico (Sorgente Barrila, sorgente Buca di Equi, sorgente del Lucido) e altre, come la “sorgente salata” di Monzone che sembrano appartenere allo stesso sistema termale di Equi.

Il confronto fra le varie sorgenti di questo gruppo riportato in tabella 5 mostra evidenti differenze fra queste acque; le sorgenti Barrila, Buca di Equi e Lucido inferiore mostrano la classica composizione bicarbonato calcica con bassa mineralizzazione, tipica delle acque provenienti da acquiferi strutturati prevalentemente in condotti carsici a rapido scorrimento e breve tempo di contatto, mentre la “sorgente salata” di Monzone presenta una similitudine di composizione con l'acqua termale di Equi.

Si ritiene che tutte queste acque, compresa l'acqua termale di Equi, siano provenienti dal serbatoio mesozoico con la termalità dovuta alla reazione esotermiche di idratazione dell'anidrite ancora presente in profondità (arricchimento in solfati). Altre componenti sono attribuite, da un lato a possibile diluizione per contributi in subalveo da parte del torrente Lucido, mentre la particolare facies clorurato sodica della sorgente di Equi e della “sorgente salata” di Monzone potrebbe essere dovuta, secondo quanto noto in letteratura, a lisciviazione di acque marine connate delle contigue formazioni di macigno e scaglia.

Parametri	Unità di misura	Sorgente Barrila	Sorgente Buca di Equi	Sorgente Lucido inferiore (Monzone)	Sorgente salata (Monzone)
Data prelievo		28/03/2004	28/03/2004	28/03/2004	28/03/2004
Portata (stimata)	L/sec	300	250	150	60
Altitudine	m	262	260	270	200
Temperatura aria	°C	8,9	9,8	11,2	16,8
Temperatura acqua	°C	8,7	8,9	10,4	14,6
Conducibilità elettrica	µS/cm 25 °C	206	211	357	5980
Residuo fisso calcolato	mg/L	115	119	215	3018
pH	unità pH	7,5	7,5	7,4	7,2
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fluoruro	mg/L F	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cloruro	mg/L Cl	6,5	6,4	7,4	1548
Nitrato	mg/L NO ₃	1,9	2,1	2,3	7,0
Solfato	mg/L SO ₄	4,1	4,0	66,5	186
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	117	122	136	231
Sodio	mg/L Na	3,1	3,2	3,9	970
Potassio	mg/L K	0,3	0,3	0,4	35,6
Calcio	mg/L Ca	34,6	36,2	54,5	129
Magnesio	mg/L Mg	5,1	4,6	11,4	27,0
Silice	mg/L SiO ₂	0,60	0,68	1,4	3,0

Tabella 5 – Altre emergenze dei dintorni delle terme di Equi.

Le acque termali di Equi sulla base dei dati disponibili dell'ultimo decennio denunciano una sensibile riduzione dei tenori caratteristici di ione solfato (figura 6).

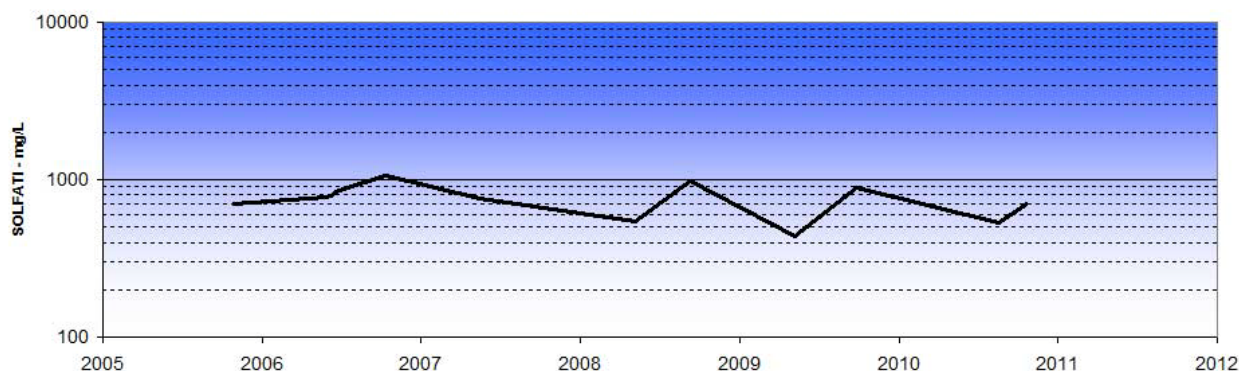


Figura 6 - Trend temporale ione solfato

La significatività statistica del trend in decremento, valutato da regressione lineare in -41 mg/L ogni anno, risulta in ogni modo moderata con $p = 0,17 > 0,05$ (figura 7).

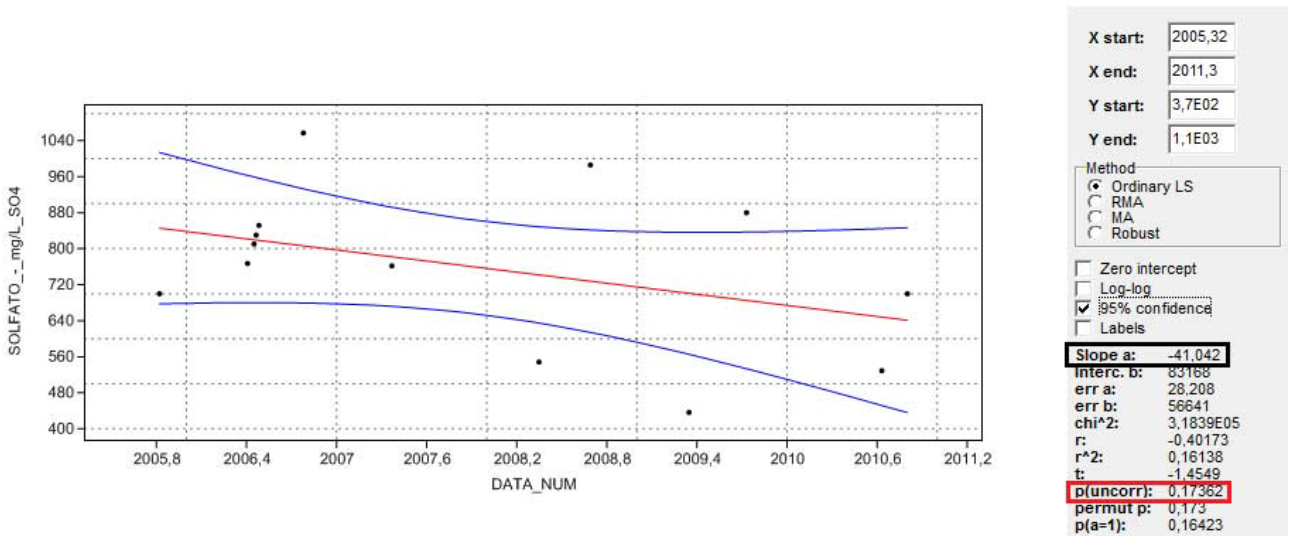


Figura 7 - Valutazioni statistiche trend temporale ione solfato



Figura 8 – Sorgente Barrila



Figura 9 - Campionamento alla sorgente della grotta di Equi

TERME DI BAGNI DI LUCCA (BAGNI DI LUCCA - LUCCA)

Le terme di Bagni di Lucca sono localizzate in prossimità dell'abitato della cittadina omonima (figura 1). La caratteristica del Centro Termale Bagni di Lucca, costituito dal complesso termale Jean Varraud e Casa Boccella, è la presenza di due grotte a vapore naturale, la Grotta Grande e la Grotta Paolina; quest'ultima prende il nome dalla sorella di Napoleone assidua frequentatrice di queste Terme.

L'acqua sgorga naturalmente con portate circa 13 litri/minuto (Grotta Grande) con temperature intorno a 50 °C tanto da determinare una temperatura dell'aria fra 40 e 45 °C.

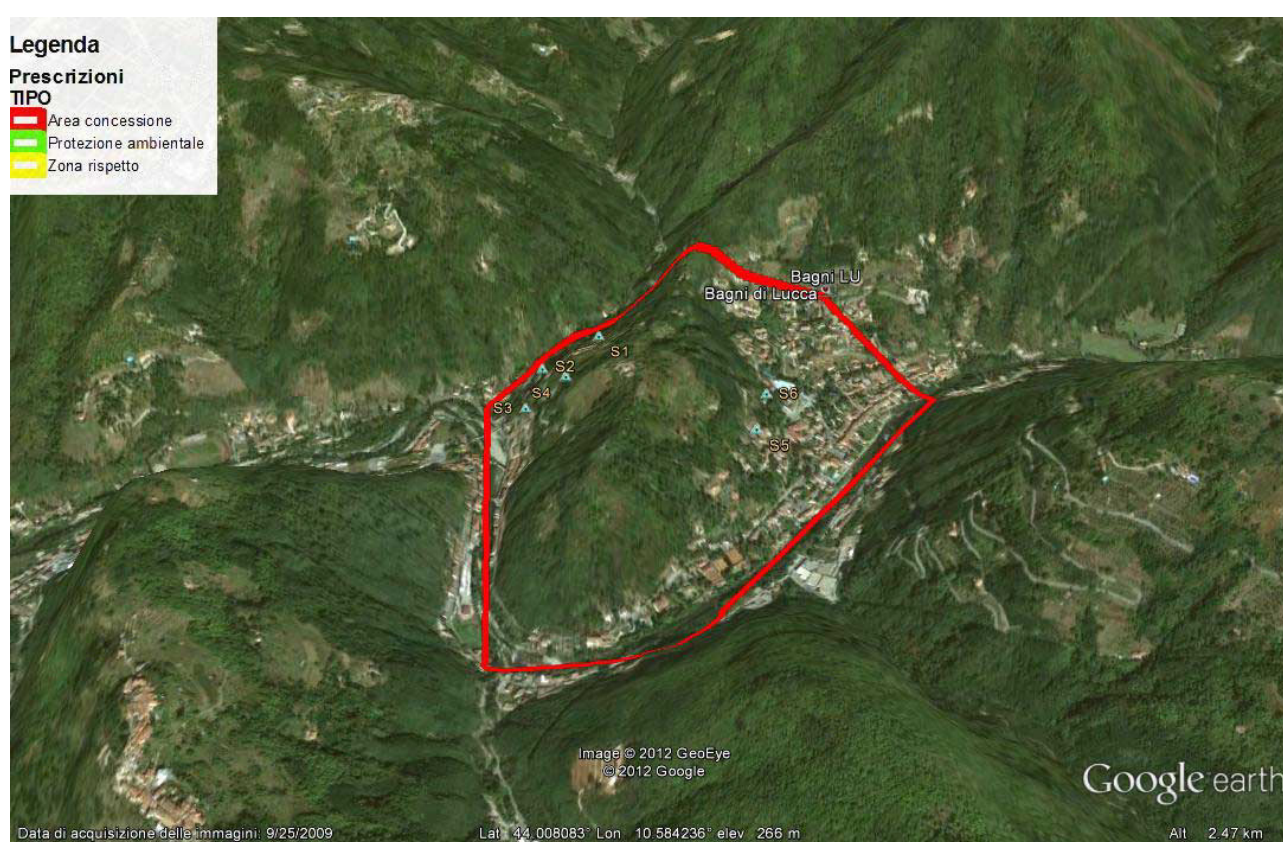
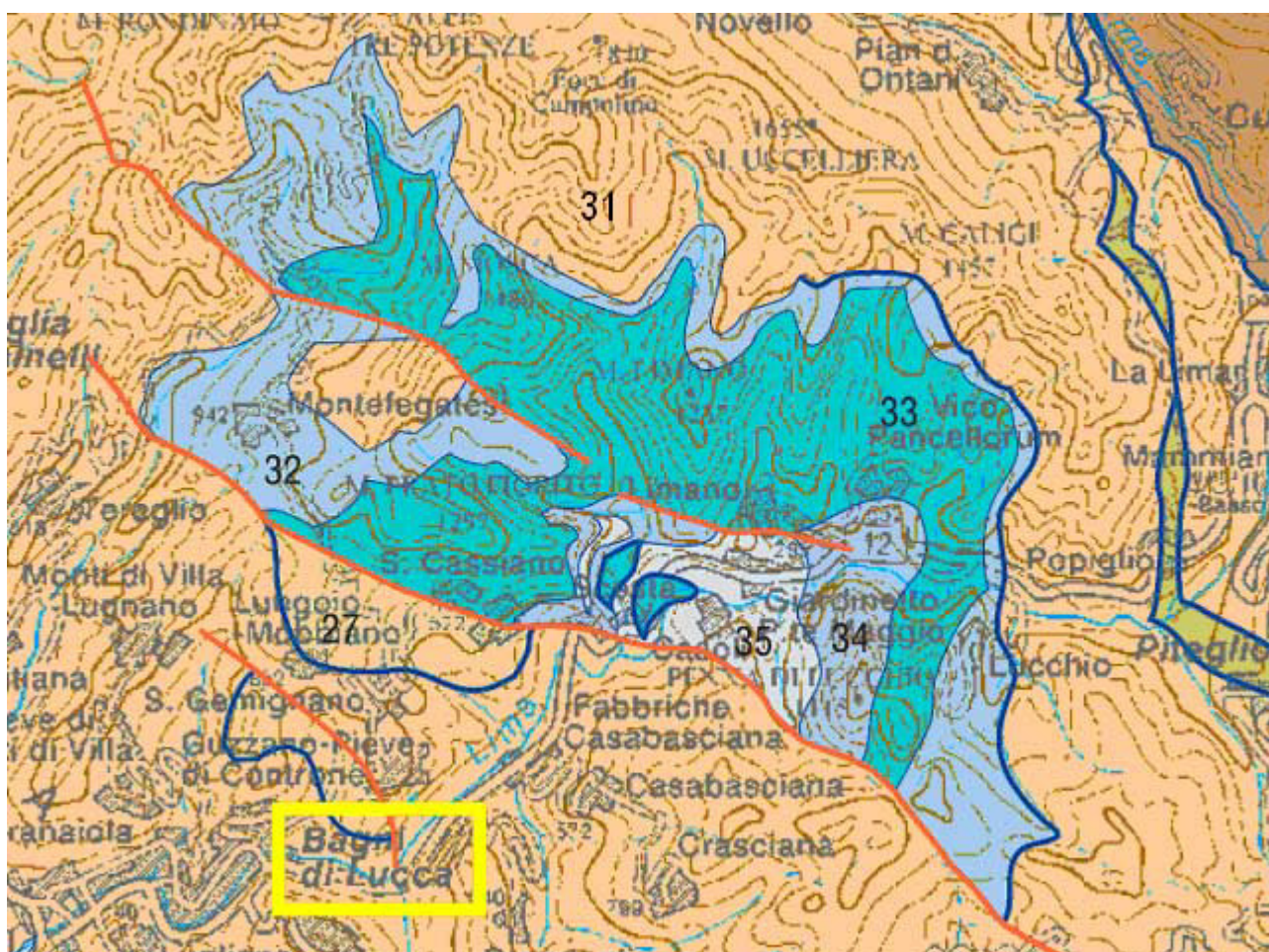


Figura 1 – Concessione Terme Bagni di Lucca - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali su Google Earth

L'area di Bagni di Lucca è localizzata sulla dorsale appenninica compresa fra la valle del Serchio e la direttrice Corno alle Scale – Monte Cimone. L'ambiente litologico è caratterizzato dalla presenza dell'arenaria macigno oligocenica in parte sovrascorsa, come indicato in figura 2 dal contatto in blu, sulla formazione della scaglia toscana sottostante e sulla serie calcarea mesozoica. Quest'ultima affiora estesamente nella finestra tettonica della Val di Lima descrivendo la celebre piega coricata omonima.

La serie calcarea mesozoica della Val di Lima consiste, dall'alto in basso della formazione, da calcari maiolica, diaspri e calcari selciferi, calcari massicci dell'Hettangiano, calcari del Retico ed in ultimo dal calcare cavernoso del Norico - Retico.



Legenda:

DOMINIO SUBLIGURE: 27 - argilliti, calcari e siltiti

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE TOSCANA NON METAMORFICA: 31 - macigno, 32 - scaglia toscana, 33 - calcare maiolica, diaspri e calcare selcifero, 34 - calcare massiccio e calcare a rhaetavicula, 35 - calcare cavernoso

Figura 2 – Inquadramento Geologico Terme Bagni di Lucca - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

La tettonica come sempre svolge un ruolo di primaria importanza ai fini della risalita delle acque termali; tutta la dorsale del macigno è sede di un ampio sistema di faglie dirette appenniniche, indicate in rosso, parallele alla valle del Serchio al quale appartiene anche la faglia del Memoriente che costituisce un limite esteso fra la zona del macigno e i terreni più antichi. A queste faglie che raggiungono presumibilmente il fondo della serie, se ne aggiungono altre, minori e non riportate, parallele o ortogonali alla direzione principale appenninica.

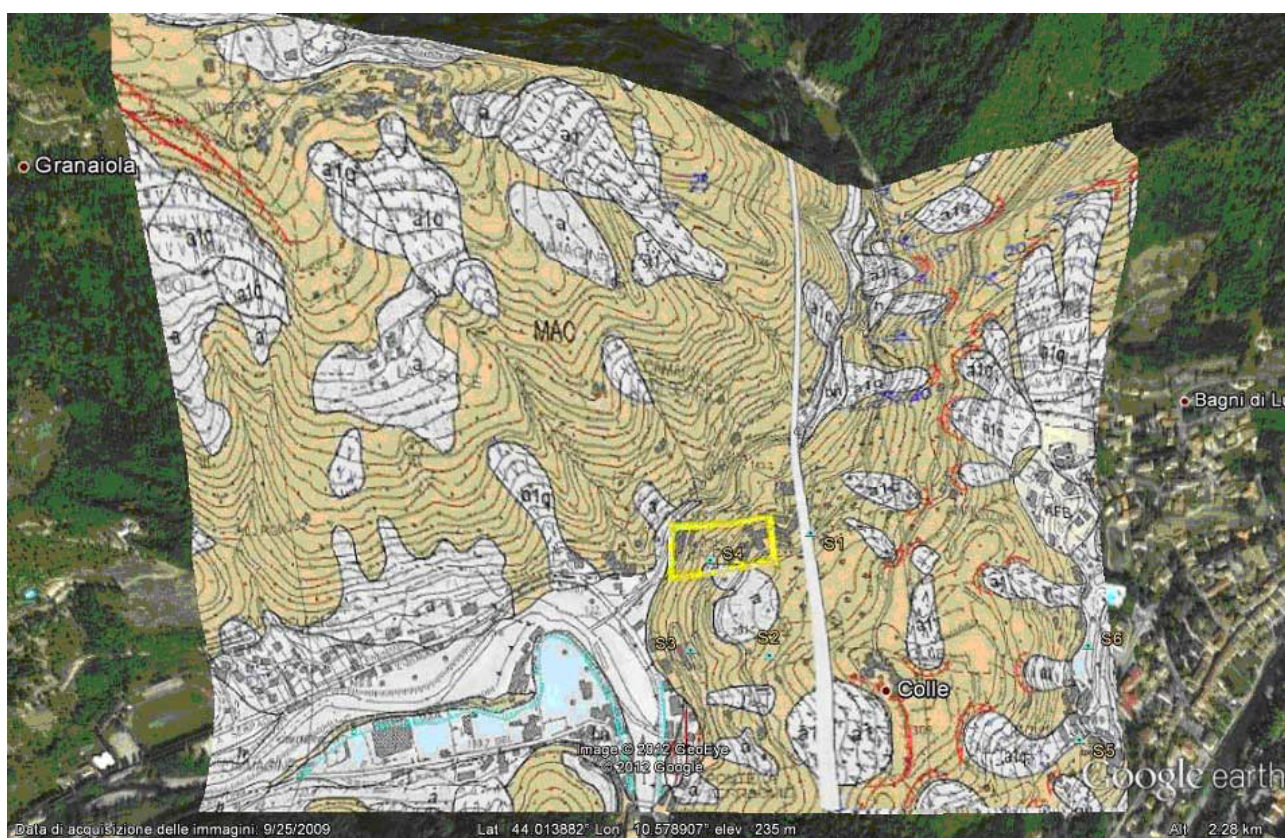
La permeabilità dei terreni affioranti risulta la seguente:

- Formazione delle arenarie tipo Macigno: permeabilità primaria (per porosità) medio bassa, permeabilità secondaria (per fessurazione o di tipo carsico) assai sviluppata nelle aree tettonizzate.

- Scisti policromi: solitamente poco permeabili, buona permeabilità secondaria quando sono in associazione con i calcari.
- Calcare maiolica, calcare selcifero e massiccio (Cretaceo e Giurassico) rocce con buona permeabilità secondaria
- Marne e calcari a Posidonia: sostanzialmente impermeabili.
- Calcare cavernoso: molto permeabile per carsismo e fessurazione.

Nel complesso si osserva un'estesa copertura di arenaria con caratteristiche di terreno poco permeabile, che consente infiltrazione di acqua solo attraverso i piani delle dislocazioni tettoniche o delle fratture, mentre i calcari nel nucleo della Val di Lima e monte Pratofiorito sono sede di permeabilità assai elevata e sede dell'acquifero principale.

La carta geologica di scala 1:10.000 (figura 3) non mostra grandi indizi delle acque termali che emergono nell'area dei Bagni Caldi. L'affioramento monotono della formazione macigno nasconde forse una probabile prosecuzione verso sud-est, in direzione delle terme, della faglia diretta rilevata nelle adiacenze della frazione Granaiole seguendo l'impluvio antistante.



Legenda:

DEPOSITI OLOCENICI: **a1** frane, **a1q** frane quiescenti, **bn** depositi alluvionali

UNITÀ TOSCANA NON METAMORFICA: **MAC** macigno

Figura 3 – Dettaglio Geologico Terme di Bagni di Lucca - Carta Geologica Regionale 1:10.000

In tabella 1 sono riportati i recenti dati sulla composizione dell'acqua termale delle sorgenti di Bagni di Lucca, Grotta Grande e Grotta Paolina dello stabilimento Jean Varraud. Le analisi mettono in evidenza acque con tipologia cloruro solfato sodico calcica con composizione praticamente identica e con differenza evidente solo per quanto riguarda la temperatura. Anche per quanto riguarda i metalli e gli elementi di natura non metallica non si osservano differenze significative ad eccezione del tenore in certi elementi come arsenico e ferro (tabella 2).

Parametri	Unità di misura	19 maggio 2010	
		<i>Sorgente del Doccione Grotta Grande</i>	<i>Sorgente del Doccione Grotta Paolina</i>
Portata	L/min	13,3	Non misurabile
Anidride carbonica	mg/L	12,8	7,3
Temperatura acqua	°C	53,1	46,0 – 47,3
Temperatura aria grotta	°C	38,8	42,3
Conducibilità elettrica	μS/cm 20 °C	3250	3170
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	3050	2959
pH	unità pH	7,0	6,9
Ammonio	mg/L NH ₄	0,45	0,18
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,002	<0,002
Fluoruro	mg/L F	3,8	3,7
Bromuro	mg/L Br	<0,5	<0,5
Cloruro	mg/L Cl	242	240
Nitrato	mg/L NO ₃	<1	<1
Solfato	mg/L SO ₄	1747	1720
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	119	113
Litio	mg/L Li	0,49	0,49
Sodio	mg/L Na	325	324
Potassio	mg/L K	24,0	22,0
Calcio	mg/L Ca	495	490
Magnesio	mg/L Mg	70,0	68,0
Stronzio	mg/L Sr	12,4	9,8
Silice	mg/L SiO ₂	38,6	35,2

Tabella 1 - Recenti dati sulla composizione dell'acqua termale delle sorgenti di Bagni di Lucca, Grotta Grande e Grotta Paolina dello stabilimento Jean Varraud

Parametri	Unità di misura	19 maggio 2010	
		<i>Sorgente del Doccione Grotta Grande</i>	<i>Sorgente del Doccione Grotta Paolina</i>
Alluminio	µg/L Al	12,5	9,8
Antimonio	µg/L Sb	<2	<2
Arsenico	µg/L As	121	82
Ferro	µg/L Fe	86	33
Manganese	µg/L Mn	53	39
Nichel	µg/L Ni	<2	<2
Cadmio	µg/L Cd	<0,5	<0,5
Cromo	µg/L Cr	<2	<2
Piombo	µg/L Pb	1,1	1,0
Rame	µg/L Cu	1,7	1,1
Selenio	µg/L Se	<2	<2
Vanadio	µg/L V	1,7	1,1

Tabella 2 - Metalli ed elementi di natura non metallica dell'acqua termale delle sorgenti di Bagni di Lucca, Grotta Piccola e Grotta grande dello stabilimento Jean Varraud



Figura 4 - Sorgente della Grotta Grande, ingresso (Terme di Bagni di Lucca)



Figura 5 - Sorgente della Grotta Grande, terme di Bagni di Lucca dello stabilimento Jean Varraud.

I dati disponibili degli ultimi cinque anni mostrano per le acque termali di Bagni di Lucca stabilità del contenuto in solfati, con un tenore medio intorno a 1800 mg/L (figura 6).

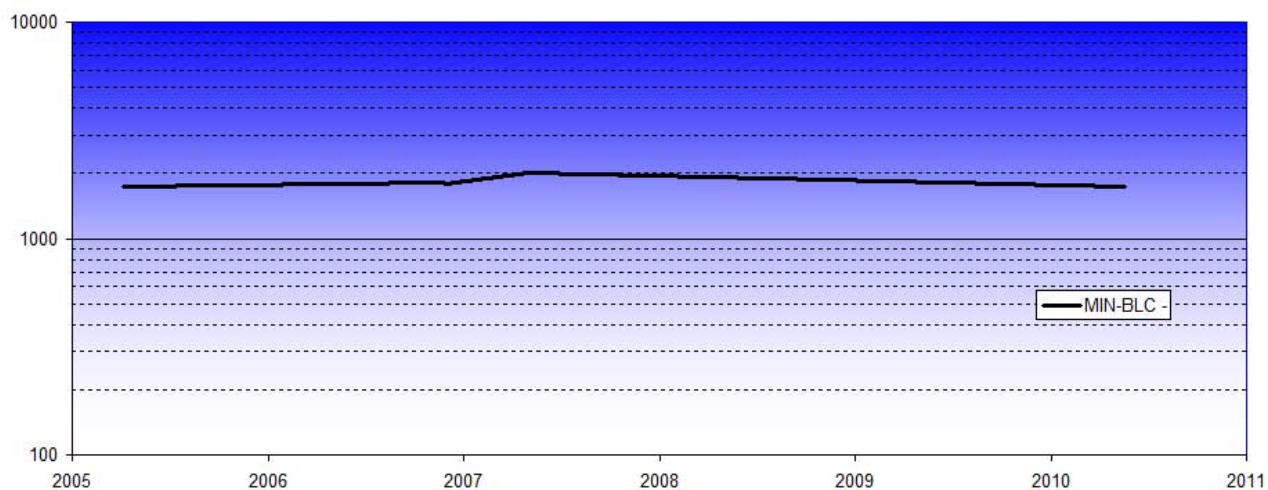


Figura 6 - Trend temporale ione solfato



Figura 7 - Sorgente della Grotta Piccola, terme di Bagni di Lucca dello stabilimento Jean Varraud.

TERME DI CASCIANA (CASCIANA TERME - PISA)

Le Terme di Casciana sono localizzate entro la parte storica della cittadina di Casciana Terme che prima del 1956, si chiamava Bagni di Casciana (figura 1).

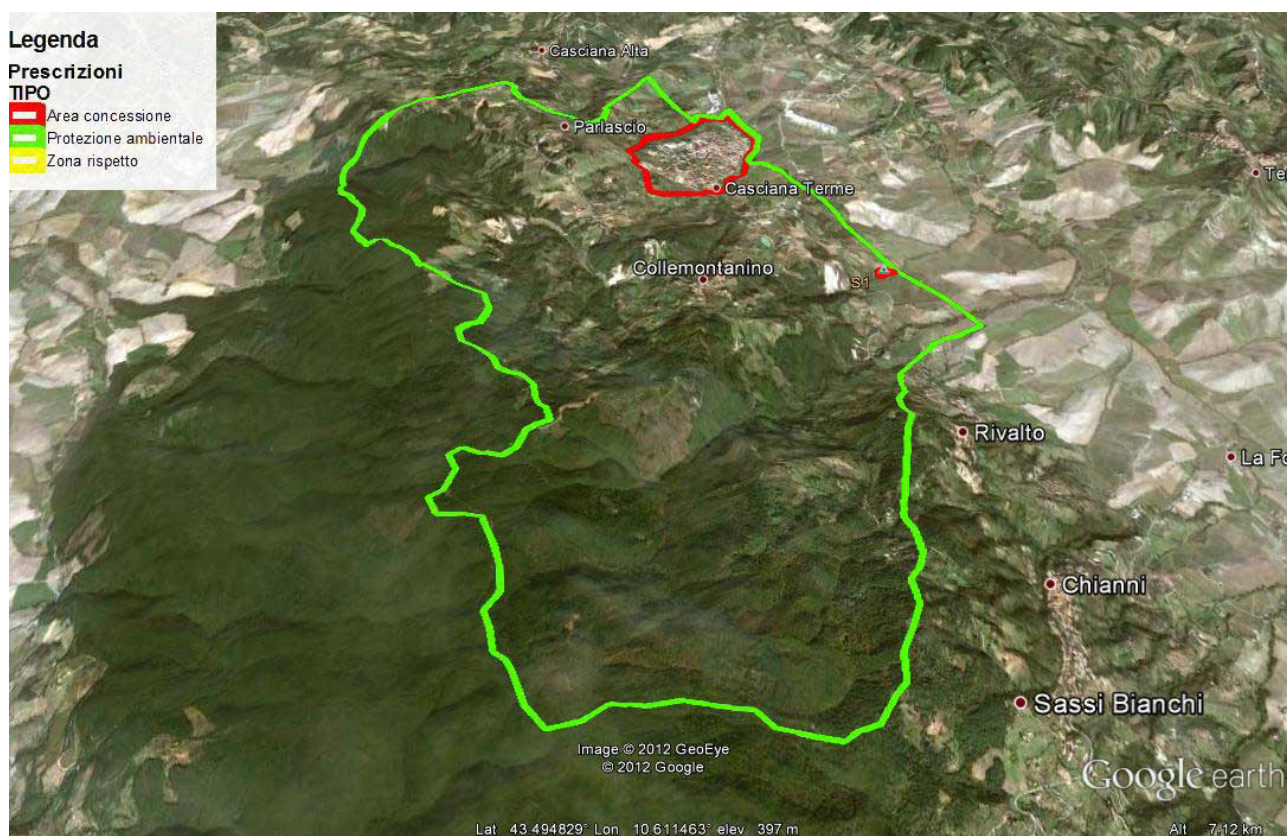
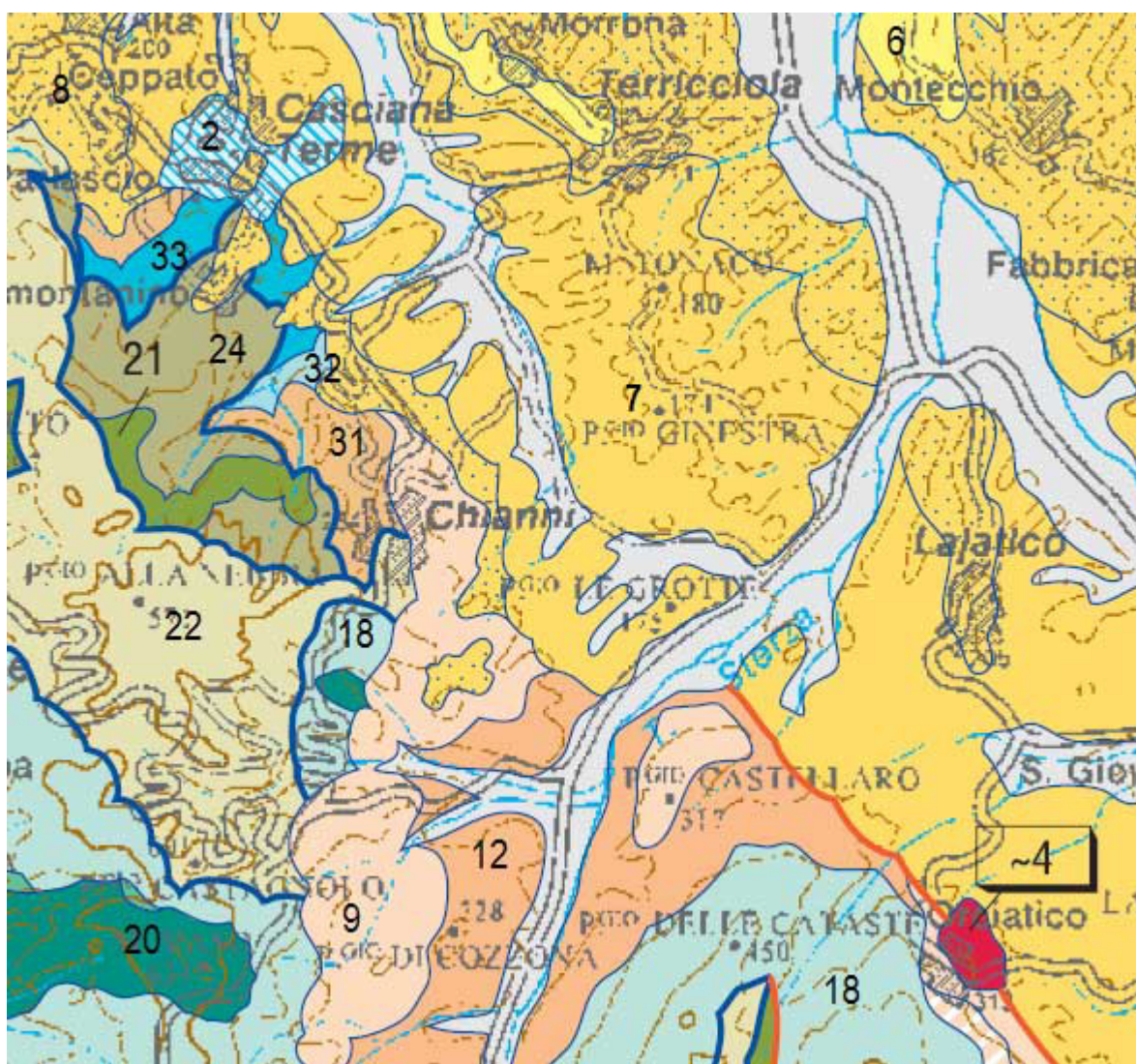


Figura 1 – Concessione Terme di Casciana - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali

Il contesto geologico dal quale scaturiscono le terme di Casciana (figura 2) corrisponde ad un nucleo mesozoico carbonatico (figura 3), dove comunque affiorano rocce di differenti tipologie (figura 4), sollevato e portato in affioramento dalle importanti faglie del margine occidentale del graben della Valdera, entro le quali si sono intruse nel Pliocene, 4 milioni di anni fa, non casualmente le rare rocce ignee lamproitiche di Orciatice e Montecatini Val di Cecina. Le lamproiti sono rocce con caratteri genetici molto particolari: si tratta di magmi subcrustali eccezionalmente ricchi in componenti volatili che possono risalire rapidamente da grandi profondità ed in alcuni casi, come in Australia dove l'erosione ha esumato le porzioni più profonde dei camini di alimentazione, costituiscono le rocce madri di giacimenti diamantiferi.

Nell'area di Casciana a diretto contatto con i calcari della serie mesozoica si trovano i sedimenti marini neogenici costituiti da *argille e argille siltoso marnose* (figura 5). Verso SW la serie toscana è sovrastata dai terreni delle serie liguri.



Legenda:

ROCCE MAGMATICHE NEOGENICHE E QUATERNARIE: 2 – travertini; 4 - rocce intrusive e subvulcaniche

DEPOSITI MARINI PLIOCENICI E QUATERNARI: 6 – argille, arenarie e conglomerati, 7 - argille, argille siltoso marnose, 8 – conglomerati, arenarie, calcari organogeni

DEPOSITI LACUSTRI E LAGUNARI: 9 - argille e argille lignitifere

DEPOSITI LACUSTRI DEL TUROLIANO INF: 12 – conglomerati, arenarie, argille lignitifere

DOMINIO LIGURE INTERNO: 18 - argille e calcari, 20 - ofioliti

DOMINIO LIGURE ESTERNO: 21 – flysh terziari a elmintoidi, 22 - flysh a elmintoidi, 24 – argilliti ed arenarie

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: 31 – macigno, 32 - scaglia toscana, 33 - marne, argilliti, diaspri e calcari

Figura 2 – Inquadramento geologico delle Terme di Casciana - Carta Geologica della Toscana 1:250.000



Figura 3 – Il nucleo mesozoico carbonatico a sud dell'area termale di Casciana Terme.

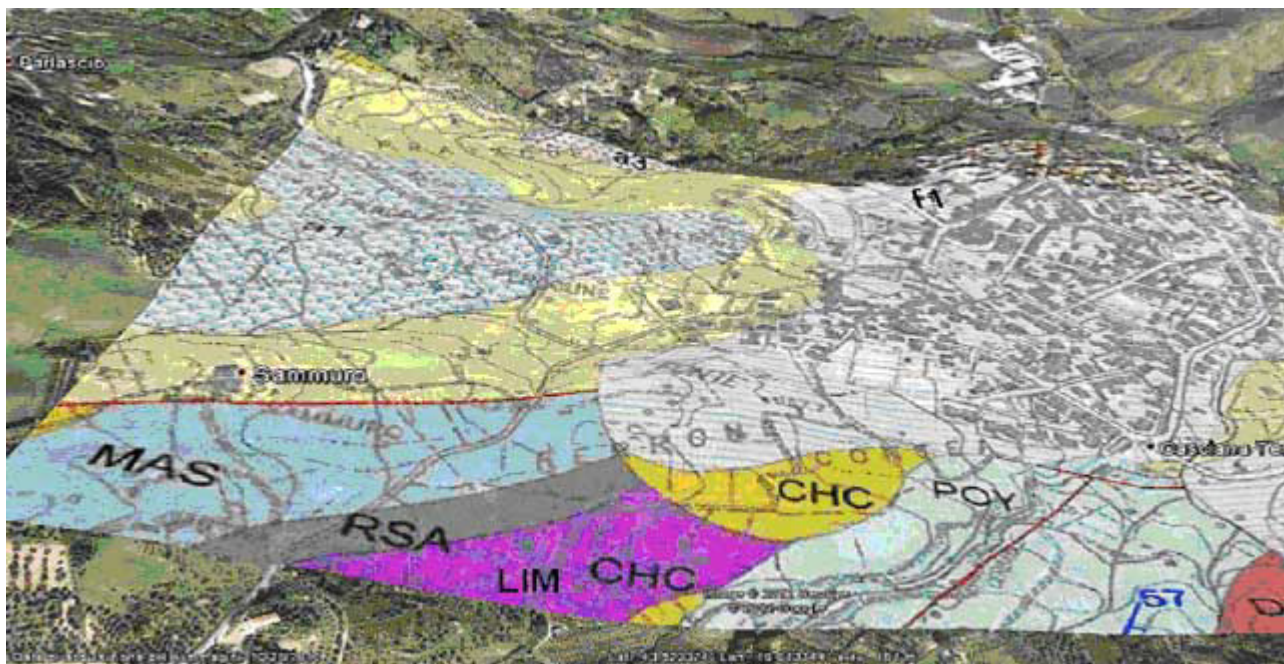


Figura 4 - Affioramento di diaspri (33 - marne, argilliti, diaspri e calcari) appartenenti alla successione non metamorfica del dominio toscano, lungo il torrente La Fine circa 3 Km a sud di Casciana



Figura 5 - Sedimenti marini neogenici costituiti da *argille* e *argille siltoso marnose* a diretto contatto con i calcari della serie mesozoica dell'area di Casciana Terme

L'area delle terme di Casciana è caratterizzata anche da un'estesa placca di travertino, come visibile nella geologia di dettaglio in scala 1:10.000 di figura 6, che si è depositato in epoca quaternaria. La placca travertinica costituisce oggi un terrazzo. Una struttura monoclinale che immerge ad alto angolo verso ESE porta in affioramento le formazioni giurassico-cretacee della serie toscana dai calcari massicci MAS fino ai diaspri DSS e le marne a Posidonia POY (figura 7).



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI RECENTI E ATTUALI: **a1** frane, **f1** – travertino

SUCCESSIONE NEOGENICA QUATERNARIA: **FAA** - argille azzurre, **CHC** – conglomerati di Collemontanino

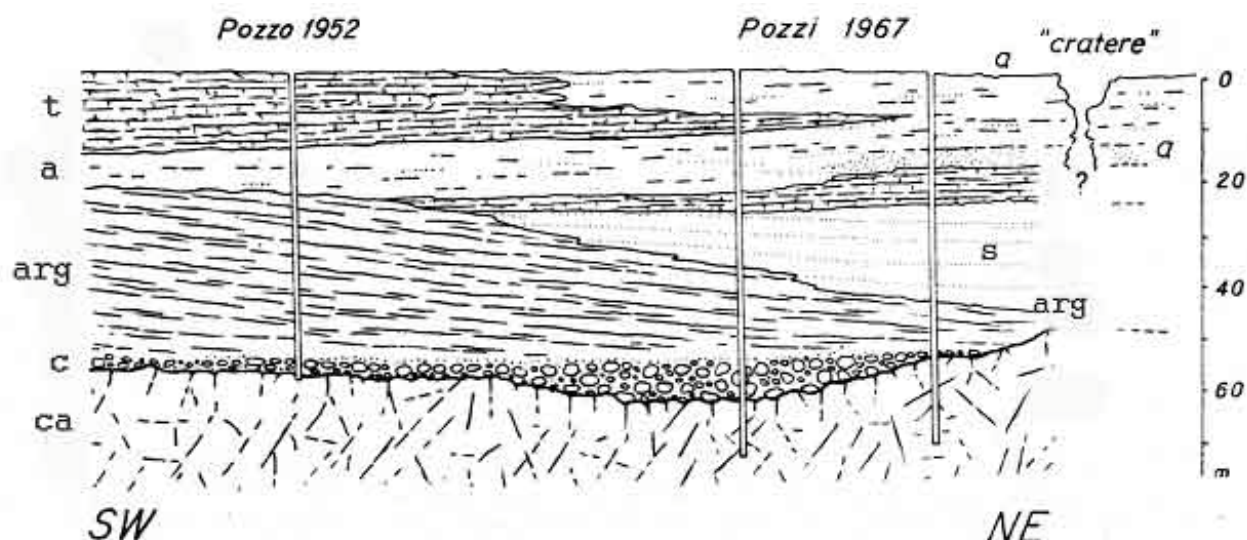
UNITA TOSCANA NON METAMORFICA: **DSD** - diaspri, **POY** – marne a Posidonia, **LIM** - calcare selcifero di Limano, **RSA** – rosso ammonitico, **MAS** – calcare massiccio

Figura 6 - Carta Geologica Regionale 1:10.000 – Sezione 284080 Casciana Terme



Figura 7 – Esposizione di marne a Posidonia (POY; Lias inf. - Cretacico inf.) nei pressi di una cava abbandonata qualche chilometro a Sud di Casciana Terme.

Nella figura 8 è riportata una sezione attraverso la zona delle sorgenti di Casciana Terme (Dallan, 1969) in cui è mostrata la diretta giacitura del conglomerato poligenico CHC sulla formazione del calcare massiccio (MAS); la falda acquifera artesia è contenuta sia nel calcare sia nel conglomerato soprastante.



Legenda:

t = travertino (Quaternario) (fl)

a = argille gialle con intercalazioni sabbiose (Quaternario)

s = sabbie e calcari detritici (Pliocene, facies astiana)

arg = argille azzurre plastiche compatte (Pliocene, facies piacentiana) (FAA)

c = conglomerato poligenico di trasgressione (CHC)

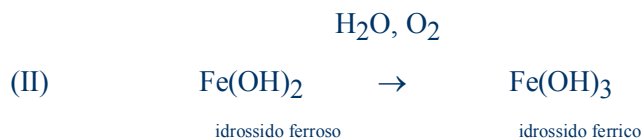
ca = calcare massiccio grigio (Lias inferiore, Hettangiano) (MAS)

Figura 8 - Sezione attraverso la zona delle sorgenti di Casciana Terme (da Dallan et al., foglio 112 Volterra, note illustrative della carta geologica d'Italia, 1969)

Le acque delle Terme di Casciana sono caratterizzate da una composizione bicarbonato solfato calcico magnesiacca e dalla presenza di ferro; queste acque, provenienti da differenti captazioni, hanno composizione sovrapponibile, tanto da presumere l'appartenenza allo stesso acquifero.

Il ferro è in concentrazione tale che, nelle condizioni di aerazione che le acque subiscono quando fuoriescono dal sottosuolo, si determina rapidamente il passaggio dalla forma ferrosa a quella ferrica e pertanto la precipitazione come idrossido: si verifica in un primo tempo un intorbidamento delle acque e successivamente, in condizioni di calma, un precipitato giallo-arancio.

La precipitazione del ferro è governata dalle reazioni sotto riportate (I e II):



La precipitazione del ferro da acque sotterranee è un fenomeno noto: ne conseguono colorazioni e torbidità, fenomeni che in ambito di impiego termale depongono negativamente all'impiego di queste acque e pertanto la rimozione di questo metallo è indispensabile; questa operazione è prevista anche dal R.D. 28 settembre 1919, n. 1924¹⁵, decreto modificato in alcuni punti e comunque in vigore. È riportato infatti nel Titolo I di tale decreto:

Delle autorizzazioni a mettere in vendita acque minerali naturali e artificiali

Agli effetti della legge 16 luglio 1916, n. 947¹⁾, sono considerate acque minerali quelle che vengono adoperate per le loro proprietà terapeutiche od igieniche speciali, sia per la bibita sia per altri usi curativi.

Non si considerano acque minerali:

*le ordinarie acque potabili, comunque messe in commercio, le acque gassate e le acque di seltz, costituite da acqua potabile trattata con anidride carbonica;
le acque preparate estemporaneamente, per ricetta medica;
i fanghi.*

Si considera acqua minerale naturale quella che viene offerta all'uso così come scaturisce dalla sorgente.

Non s'intende modificato il carattere di acqua minerale naturale dalle seguenti operazioni:

- a) captazione;
- b) canalizzazione;
- c) elevazione meccanica;
- d) approvvigionamento in vasca;
- e) restituzione all'acqua dei gas della sorgente;
- f) decantazione di un'acqua, nella quale il ferro non costituisce l'elemento terapeutico essenziale.

Al punto f è pertanto prevista la rimozione del ferro mediante decantazione; è da presumere che interventi di tipo diverso che non modifichino il chimismo generale delle acque possano venire adottati anche in virtù dell'evoluzione delle tecniche di trattamento in materia di acque.

Vi sono sistemi oggi molto efficaci che prevedono tecniche di ossidazione controllata mediante iniezioni di soluzioni ossidanti senza ingresso di aria ed adeguato trattamento su particolari filtri; queste tecniche sono molto efficaci e non comportano modifiche al chimismo dell'acqua termale.

¹⁵ R.D. 28 settembre 1919, n. 1924 Regolamento per l'esecuzione del Capo IV della L. 16 luglio 1916, n. 947, contenente disposizioni sulle acque minerali e gli stabilimenti termali, idroterapici e di cure fisiche e affini.

Nell'acqua termale di Casciana, nella normale conduzione tecnica di utilizzo (piscine termali ed altri impieghi), con il sistema utilizzato di rimozione del ferro, non si ha evidente precipitazione di carbonato di calcio, fenomeno che invece potrebbe venire indotto da un trattamento ossidativo con aria per allontanamento dell'anidride carbonica, contenuta in significative quantità in questa acqua termale (circa 120 mg/L).

Nella *Classifica delle acque minerali italiane autorizzate a tutto il 31 dicembre 1937-XVI*, in relazione alle terme di Casciana viene riportata una sorgente con temperatura di 36 °C, residuo fisso 2,870 g/L e classificazione come solfato alcalino-terrosa. L'acqua che è attualmente utilizzabile proviene prevalentemente dai pozzi 2 e 5 che producono acque di simile composizione (tabelle 1 e 2). In relazione ai metalli ed agli elementi di natura non metallica, nelle acque termali di Casciana, oltre a riscontrare elevate concentrazioni in ferro, non si osservano concentrazioni significative di altri elementi (tabelle 3 e 4).

Per l'elevata concentrazione in ferro, quando queste acque vengono trattate, assumono la composizione riportata in tabella 5: non si ha sostanziale modifica delle concentrazioni dei macrocostituenti, mentre si riscontra una significativa diminuzione del ferro.

Parametri	Unità di misura	Pozzo 2		
		19/12/2007	20/9/2010	30/11/2010
Temperatura	°C	36,9	-	-
Conducibilità elettrica	µS/cm 20 °C	2610	2999	3000 a 25 °C
Residuo fisso	mg/L	2836	2950	2990
pH	unità pH	6,5	-	6,7
Ammonio	mg/L NH ₄	-	<0,06	<0,06
Nitrito	mg/L NO ₂	-	<0,008	<0,008
Fluoruro	mg/L F	2,5	2,4	2,1
Cloruro	mg/L Cl	30,6	30,0	23,0
Nitrato	mg/L NO ₃	<0,5	<0,5	<0,5
Solfato	mg/L SO ₄	1738	1619	1613
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	428	476	442
Litio	mg/L Li	<0,05	<0,2	<0,2
Sodio	mg/L Na	23,4	26,0	28,0
Potassio	mg/L K	3,5	3,6	3,7
Calcio	mg/L Ca	659	613	616
Magnesio	mg/L Mg	133	127	127
Stronzio	mg/L Sr	-	-	9,0

Tabella 1 - Composizione chimica dell'acqua proveniente dal pozzo 2 - Terme di Casciana

Parametri	Unità di misura	Pozzo 5	
		19/12/2007	17/03/2010
Conducibilità elettrica	μS/cm 20 °C	2600	2980 a 25 °C
Residuo fisso	mg/L	2840	2942
pH	unità pH	6,6	-
Ammonio	mg/L NH ₄	-	<0,05
Nitrito	mg/L NO ₂	-	<0,02
Fluoruro	mg/L F	2,4	2,4
Cloruro	mg/L Cl	29,8	30,0
Nitrato	mg/L NO ₃	<0,5	<0,5
Solfato	mg/L SO ₄	1742	1612
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	426	436
Litio	mg/L Li	<0,5	<0,2
Sodio	mg/L Na	24,0	26,1
Potassio	mg/L K	3,5	3,5
Calcio	mg/L Ca	658	618
Magnesio	mg/L Mg	134	126
Ferro	μg/L Fe	642	-

Tabella 2 - Composizione chimica dell'acqua proveniente dal pozzo 5 - Terme di Cascina

Parametri	Unità di misura	Pozzo 2		
		20/09/2007	30/11/2010	20/09/2007
Alluminio	μg/L Al	<50	<20	<50
Antimonio	μg/L Sb	<1	<1	<1
Arsenico	μg/L As	2,7	3,4	3,8
Bario	μg/L Ba	17,4	27,0	23,0
Boro	μg/L B	78,4	100	110
Cadmio	μg/L Cd	<0,2	<0,1	<0,2
Cromo	μg/L Cr	<1	<1	<1
Ferro	μg/L Fe	754	635	651
Manganese	μg/L Mn	38	33	33
Mercurio	μg/L Hg	-	<0,1	<0,1
Piombo	μg/L Pb	<1	<1	<1
Nichel	μg/L Ni	4,2	<1	<1
Rame	μg/L Cu	<1	<1	<1
Selenio	μg/L Se	4,1	<1	<1
Vanadio	μg/L V	-		<1

Tabella 3 – Metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua del pozzo 2 - Terme di Cascina

Parametri	Unità di misura	Pozzo 5		
		20/09/2007	19/12/2007*	09/3/2011
Alluminio	µg/L Al	<50	14	<20
Antimonio	µg/L Sb	<1	0,06	<1
Arsenico	µg/L As	3,5	5,2	2,3
Bario	µg/L Ba	17,6	20,7	20,0
Boro	µg/L B	161	87	40
Cadmio	µg/L Cd	<0,2	<0,05	<0,1
Cromo	µg/L Cr	1,2	-	<1
Ferro	µg/L Fe	699	712	588
Manganese	µg/L Mn	34	36	28
Mercurio	µg/L Hg	-	<0,05	<0,1
Piombo	µg/L Pb	<1	0,08	<1
Nichel	µg/L Ni	3,5	-	<1
Rame	µg/L Cu	4,5	0,74	<1
Selenio	µg/L Se	1,2	0,24	<1

Tabella 4 – Metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua del pozzo 5 - Terme di Casciana

*Si osservano differenti limiti di rivelabilità per l'impiego dell'ICP-MS (spettrometria al plasma accoppiata a un rivelatore di massa) come tecnica analitica.

Parametri	Unità di misura	Piscina Villa Borri e Piscina interna	
		19/12/2007	
Temperatura	°C	36,9	
Conducibilità elettrica	µS/cm 20 °C	2620	
Residuo fisso	mg/L	2823	
pH	unità pH	6,5	
Fluoruro	mg/L F	2,4	
Cloruro	mg/L Cl	30,3	
Nitrato	mg/L NO ₃	<0,5	
Solfato	mg/L SO ₄	1727	
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	431	
Litio	mg/L Li	<0,05	
Sodio	mg/L Na	23,7	
Potassio	mg/L K	3,4	
Calcio	mg/L Ca	652	
Magnesio	mg/L Mg	133	
Ferro	µg/L Fe	75	

Tabella 5 - Composizione chimica dell'acqua utilizzata presso le Terme di Casciana

Nella figura 9 è riportata una rappresentazione dei valori di concentrazione dei componenti principali delle acque provenienti dai pozzi 2 e 5 delle Terme di Casciana. Il grafico mette bene in evidenza la sovrapposizione di tali valori e suggerisce una comune origine delle due acque.

Anche il grafico relativo alle concentrazioni dei metalli e degli elementi di natura non metallica, ricavato dall'elaborazione delle tabelle 3 e 4, riportato nella figura 10, al di là di una certa variabilità del boro, mostra una notevole similitudine fra le acque dei pozzi 2 e 5.

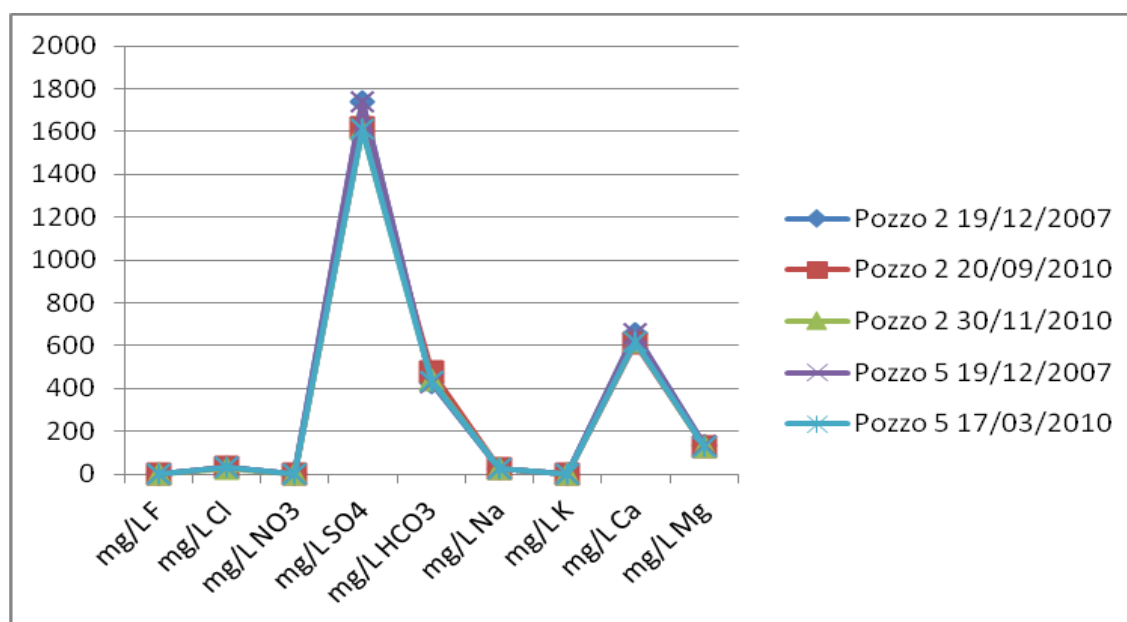


Figura 9 – Rappresentazione del confronto dei valori di concentrazione dei componenti principali delle acque provenienti dai pozzi 2 e 5 delle terme di Casciana.

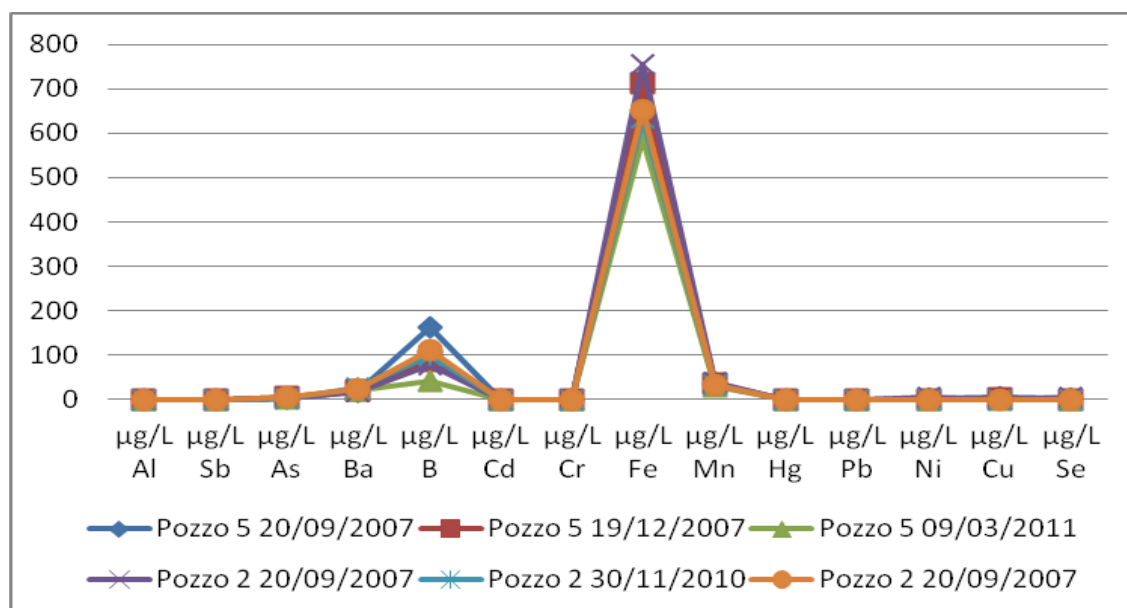


Figura 10 – Rappresentazione del confronto dei valori di concentrazione dei metalli e degli elementi di natura non metallica delle acque provenienti dai pozzi 2 e 5 delle terme di Casciana.

I dati disponibili sui tenori caratteristici dello ione solfato relativi all'ultimo decennio nell'acqua del pozzo 2 mostrano una sostanziale stabilità composizionale con leggero incremento (figura 11).

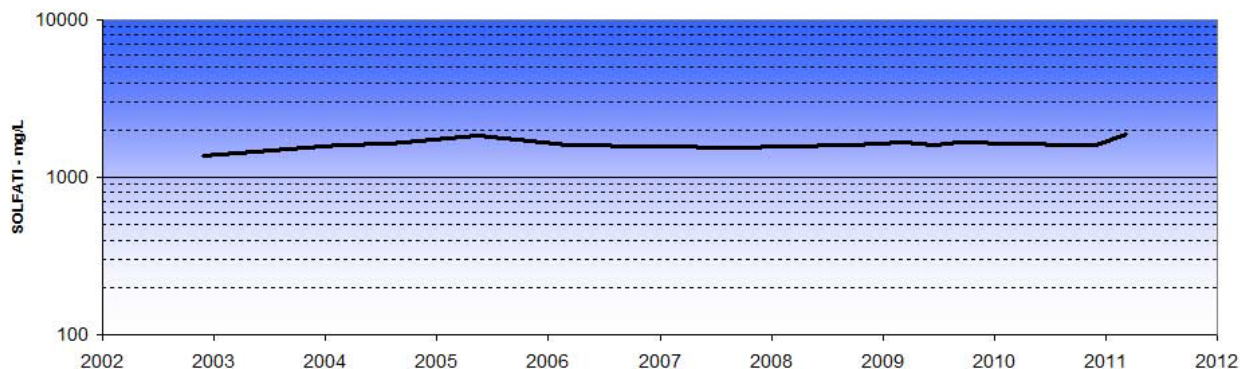


Figura 11 - Trend temporale ione solfato – pozzo 2

La significatività statistica del trend in incremento, valutato con modello lineare in + 15 mg/L ogni anno, (figura 12) risulta in ogni modo moderata con $p = 0,15 > 0,05$ (5%).

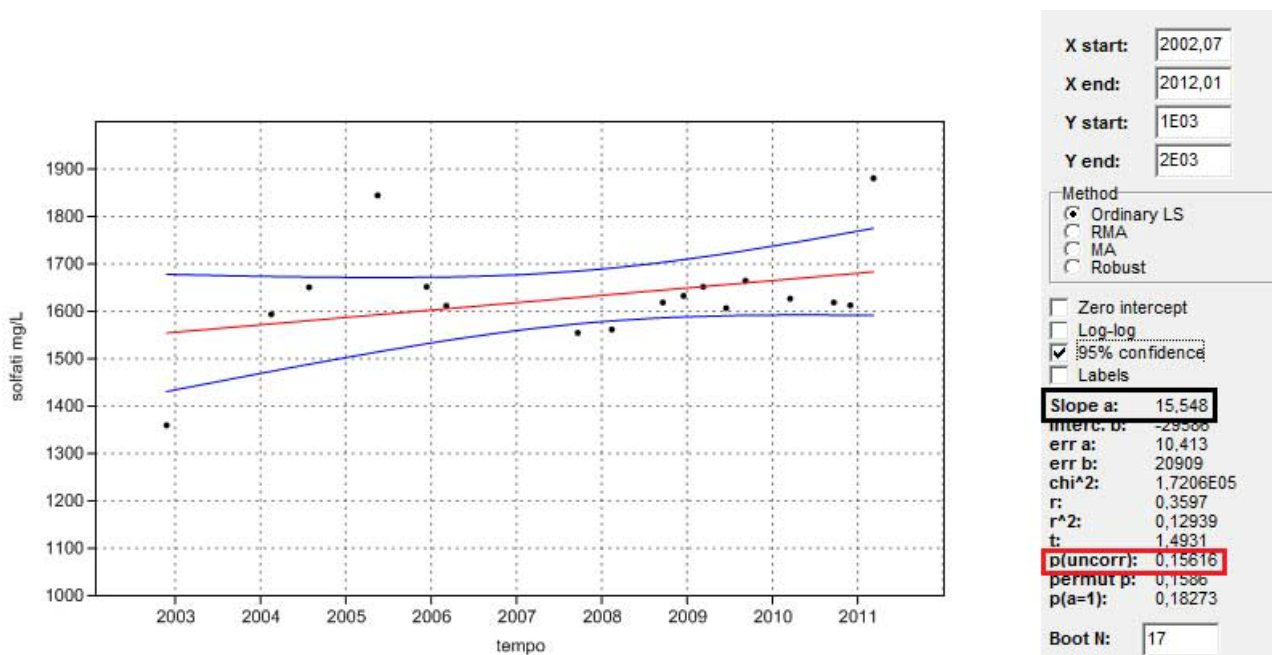


Figura 12 - Valutazioni statistiche trend temporale ione solfato – pozzo



Figura 13 - Interno della piscina termale di Villa Borri (Terme di Casciana)

TERME DI SAN GIULIANO (SAN GIULIANO TERME - PISA)

L'acqua delle terme di San Giuliano sgorga alla base del versante sud-occidentale del monte Pisano nella pianura tra il fiume Serchio a nord-ovest e l'Arno a sud (figura 1).



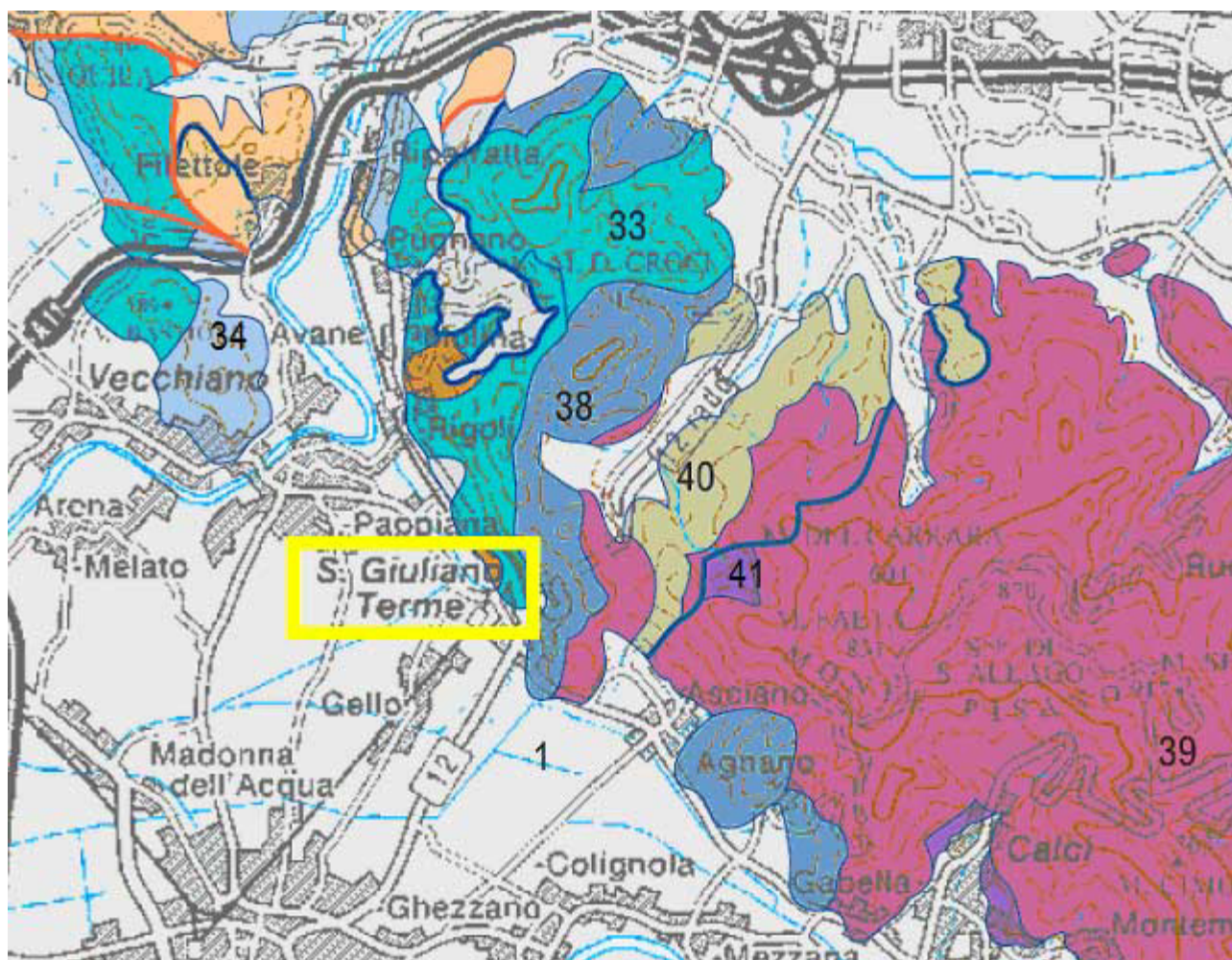
Figura 1 – Concessione Terme di San Giuliano - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali



Figura 2 –Edificio storico delle Terme di San Giuliano

Le terme di San Giuliano emergono alla base di un nucleo mesozoico calcareo composto da formazioni della Successione Non Metamorfica nella porzione nordoccidentale (33, 34) e Metamorfica (38, 39, 40 e 41) nella porzione sud-orientale. La superficie di contatto tettonico immerge ad alto angolo verso sud-est (figura 3).

Sul lato sud-occidentale verso la pianura di Pisa le faglie che innalzano e portano in affioramento il nucleo paleozoico - mesozoico sono sepolte, ma si tratta anche qui di dislocazioni importanti, continue e profonde che possono richiamare fluidi termali provenienti dai sottostanti livelli anidritici della serie non metamorfica.



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIO-QUATERNARI: **1** – sabbie e limi

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **33** - marne, argilliti, calcari nodulari, diaspri e calcari selciferi, **34** – calcari e calcari dolomitici

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE METAMORFICA: **38** – dolomie, marmi dolomitici, marmi, **39** – gruppo triassico: metaconglomerati, metarenarie, quarziti, **40** - gruppo tardo paleozoico: filladi, metarenarie, metalcalcari, **41** - basamento ercinico: filladi, quarziti e calcescisti

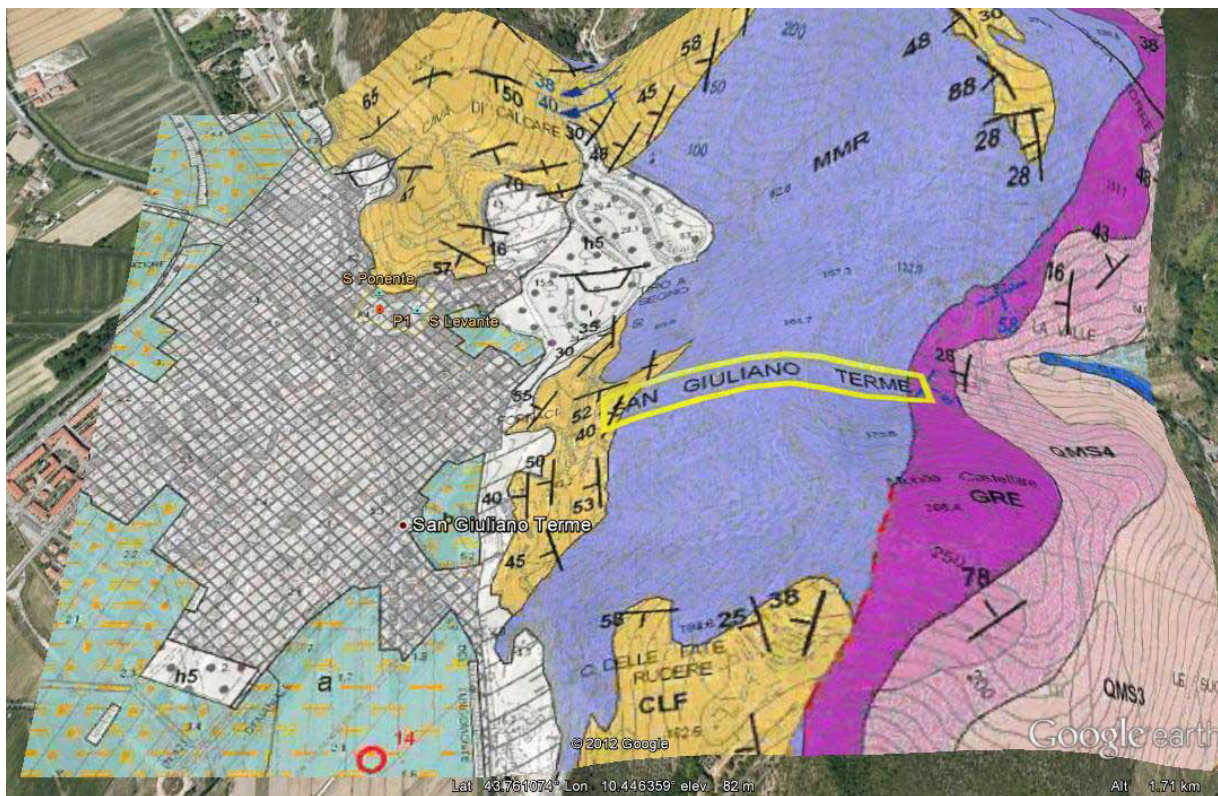
Figura 3 – Inquadramento Geologico Terme San Giuliano - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

Nella figura 4 è mostrato l'affioramento di calcari selciferi localizzato a nord di San Giuliano Terme, ben esposto sul fronte di una cava dismessa (Successione toscana non metamorfica: 33).



Figura 4 – Calcari selciferi ben esposti sul fronte di una cava dismessa a nord di San Giuliano Terme

La sezione San Giuliano Terme 273020 della Carta Geologica Regionale di scala 1:10.000 (figura 5) mostra, nel dettaglio, un'ampia area di affioramento di terreni molto permeabili per fessurazione e carsismo (figure 6 e 7) rappresentati dai marmi della serie metamorfica la cui giacitura monoclinale con immersione verso i quadranti occidentali favorisce il deflusso sotterraneo verso la piana di San Giuliano.



Legenda:

DEPOSITI ALLUVIONALI ATTUALI: **a** - limi e argille, **b** - sabbie e ghiaie

UNITÀ TOSCANA METAMORFICA:

CLF - calcari selciferi – metacalcilutiti grigio scure; **MMR** – calcari ceroidi – marmi bianchi, grigi e color avorio;
GRE - grezzoni; **QMS4** - quarziti viola zonate, **QMS3** – quarziti bianco rosa

Figura 5 – Dettaglio Geologia Terme San Giuliano - Carta Geologica Regionale 1:10.000 – Sezione 273020 San Giuliano Terme



Figura 6 – Le colline a est e nord-est di San Giuliano Terme, costituite da calcari ceroidi e marmi (Serie toscana metamorfica MMR), zona di ricarica della falda termale.



Figura 7 – Affioramento di rocce (marmi) della Serie metamorfica toscana sulle colline a est di San Giuliano Terme

Il chimismo della acque delle terme di San Giuliano è stato studiato fino dall' '800. Fra le prime analisi documentate si trovano quelle del professor R. Piria (1850); in quegli anni si parla di acque calde e fredde, con mineralizzazione intorno ai 2,4 g/L per le acque calde ed 0,67 g/L per quelle fredde. Successivamente, nel 1875, furono effettuate analisi dal professor G. Orosi, rispettivamente al gruppo di sorgenti chiamate di Levante e di Ponente (quelle attualmente in uso). Tutte le sorgenti manifestavano una simile composizione (acque solfato bicarbonato calciche), con un contenuto di solidi disciolti compreso fra 2,2 e 2,4 g/L. Anche le analisi dei primi del '900, a cura dei professori Grimaldi e Gigli, non mostrano sostanziali differenze di composizione: l'insieme dei dati evidenzia acque con temperature intorno a 40 °C e residuo fisso intorno a 2,2 g/L.

Le analisi effettuate nel corso degli anni recenti dai laboratori ARPAT, mostrano acque con tipologia simile a quelle rappresentate dai dati storici (tabelle 1 e 2), tuttavia con una diminuzione di mineralizzazione: si passa da circa 2,3 g/L delle analisi della seconda metà del '900 a 1,8 – 2,0 g/L attuali. Il chimismo delle acque è dovuto all'interazione acqua-roccia delle acque piovane di infiltrazione che in profondità entrano in contatto con i livelli carbonatici e anidritici caratteristici della serie toscana.

Parametri	Unità di misura	Pozzo di Ponente			
		03/03/2008	04/06/2008	29/11/2010	17/09/2008
Temperatura acqua	°C	34,4	34,3	-	35,1
pH alla sorgente	unità pH	6,6	6,4	6,7	6,8
Conducibilità elettrica	µS/cm 25 °C	2180	2270	2460	2360
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	1843	1868	1921	1916
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	-	-	-	<0,1
Fluoruro	mg/L F	-	1,6	1,3	1,4
Cloruro	mg/L Cl	69,0	79,0	95,0	94,0
Nitrato	mg/L NO ₃	<2	<2	1,0	<2
Solfato	mg/L SO ₄	976	983	980	1006
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	427	433	464	430
Litio	mg/L Li	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Sodio	mg/L Na	74,0	78,1	80,0	79,0
Potassio	mg/L K	5,3	5,6	4,2	4,1
Calcio	mg/L Ca	433	421	443	430
Magnesio	mg/L Mg	55	65,0	67,0	67,0
Stronzio	mg/L Sr	6,1	6,6	-	-

Tabella 1 - Serie analitiche relative ai componenti principali dell'acqua delle Terme di S. Giuliano, Pisa (Pozzo di Ponente).

Parametri	Unità di misura	Pozzo di Levante			
		03/03/2008	09/12/2008	04/06/2008	10/10/2010
Temperatura acqua	°C	37,0	-	37,2	36,9
pH alla sorgente	unità pH	6,7	6,8	6,6	6,6
Conducibilità elettrica	µS/cm 25 °C	2480	2590	2450	2180 a 20 °C
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	1978	2012	1979	2017
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,008	<0,008	<0,008	<0,002
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	-	-	-	<0,1
Fluoruro	mg/L F	-	1,5	1,6	1,6
Cloruro	mg/L Cl	80,0	95,0	94,0	95,0
Nitrato	mg/L NO ₃	<2	<2	<2	1,4
Solfato	mg/L SO ₄	1053	1050	1024	1082
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	442	470	470	451
Litio	mg/L Li	<0,2		<0,2	<0,1
Sodio	mg/L Na	85,2	79,0	92,0	76,0
Potassio	mg/L K	4,9	4,7	5,2	4,8
Calcio	mg/L Ca	451	453	445	441
Magnesio	mg/L Mg	63,0	74,0	61,0	70,0
Stronzio	mg/L Sr	7,3	-	7,6	-
Silice	mg/L SiO ₂	-	14,6	-	21,6

Tabella 2 - Serie analitiche relative ai componenti principali dell'acqua delle Terme di S. Giuliano, Pisa (Pozzo di Levante).

In relazione alla presenza dei metalli e degli elementi di natura non metallica (tabella 3) non si osservano valori significativi ad eccezione del boro, con dati coerenti nei due pozzi, e del nichel; la presenza di quest'ultimo nel pozzo di Ponente andrebbe meglio indagata. Le differenze che si osservano nei limiti di rivelabilità sono imputabili all'evoluzione delle tecniche analitiche.

Parametri	Pozzo di Levante				Pozzo di Ponente		
	29/11/2010	03/03/2008	04/06/2008	10/10/2010	18/12/2007	03/03/2008	04/06/2008
Alluminio	<10	<10	<10	0,4	<10	<10	<10
Antimonio	<1	<1	<1	0,2	<1	<1	<1
Arsenico	<1	1,9	1,0	1,6	1,7	1,6	1,9
Bario	12	15	15	13,1	9	12	13
Boro	460	376	330	376	297	330	276
Cadmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1
Cromo	<1,0	1,1	1,0	<0,2	<1,0	<1	1,9
Ferro	<10	<10	32	1,7	39	22	33
Manganese	<4	26	<10	0,5	<10	22	<10
Mercurio	<0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Nichel	<1	4,8	3,2	1,1	9,4	13,5	5,1
Piombo	<1	<1	<1	0,2	<1	<1	<1
Rame	1,1	3,0	2,0	0,9	<1,0	1,6	1,7
Selenio	<1	2,2	2,6	<1	2,2	2,0	2,2
Vanadio	<1	-	<1	0,5	<1	<1	-

Tabella 3 – Concentrazione dei metalli ed elementi di natura non metallica nelle acque delle Terme di S. Giuliano, Pisa. Concentrazioni in µg/L.

I dati dell'ultimo decennio relativi al contenuto in solfati confermano in ogni caso stabilità composizionale (figura 8).

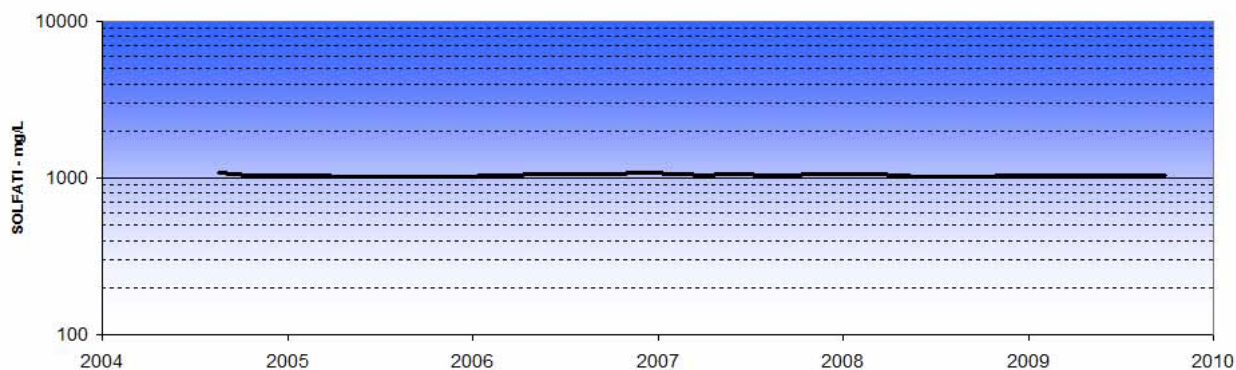


Figura 8 - Trend temporale ione solfato – pozzo 2

TERME DI MONTECATINI (MONTECATINI TERME - PISTOIA)

Le acque termali di Montecatini, le cui sorgenti di tipo artesiano sono localizzate entro l'area urbana di Montecatini (figura 1), sono impiegate da moltissimo tempo e costituiscono in Italia quelle più studiate sotto l'aspetto idrogeologico, fisico-chimico e clinico - farmacologico; pertanto per queste acque si dispone di una ricchissima letteratura.

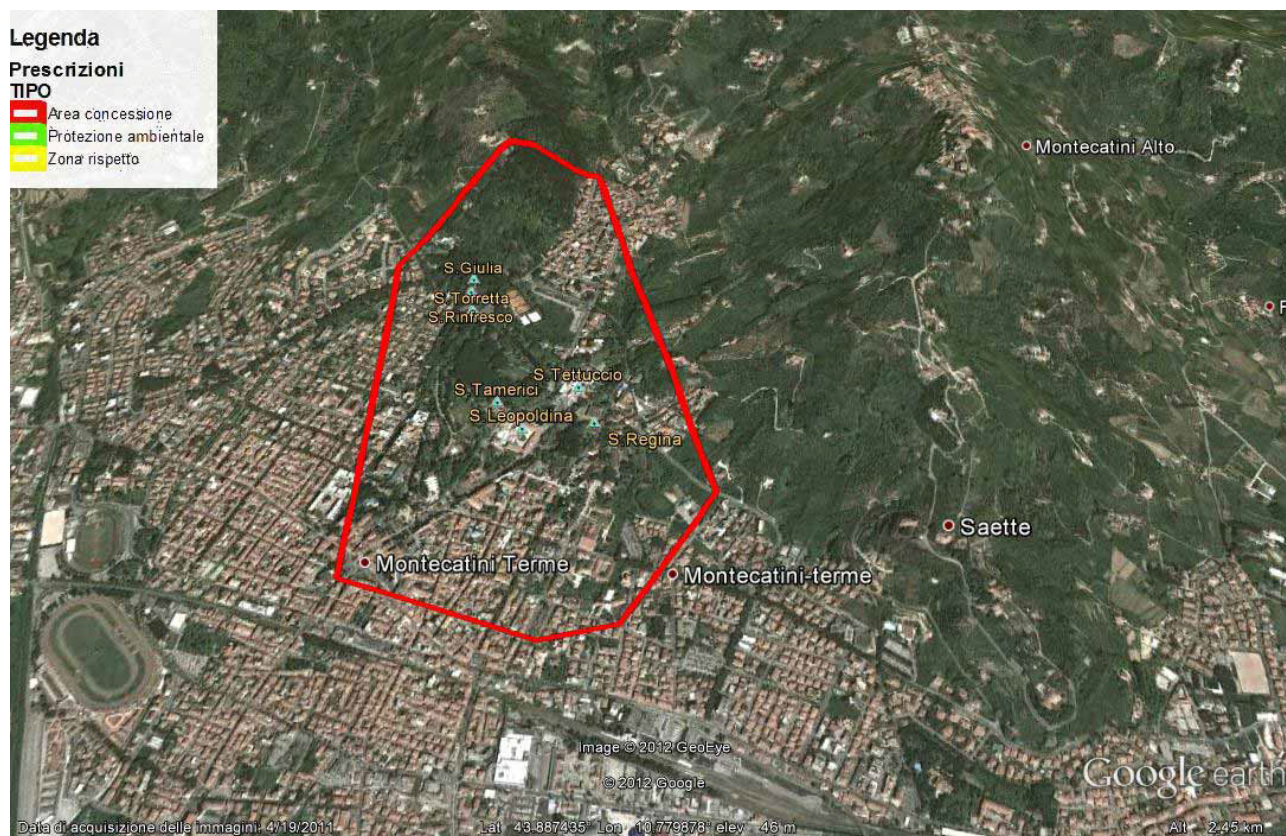


Figura 1 – Concessione Terme di Montecatini - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali

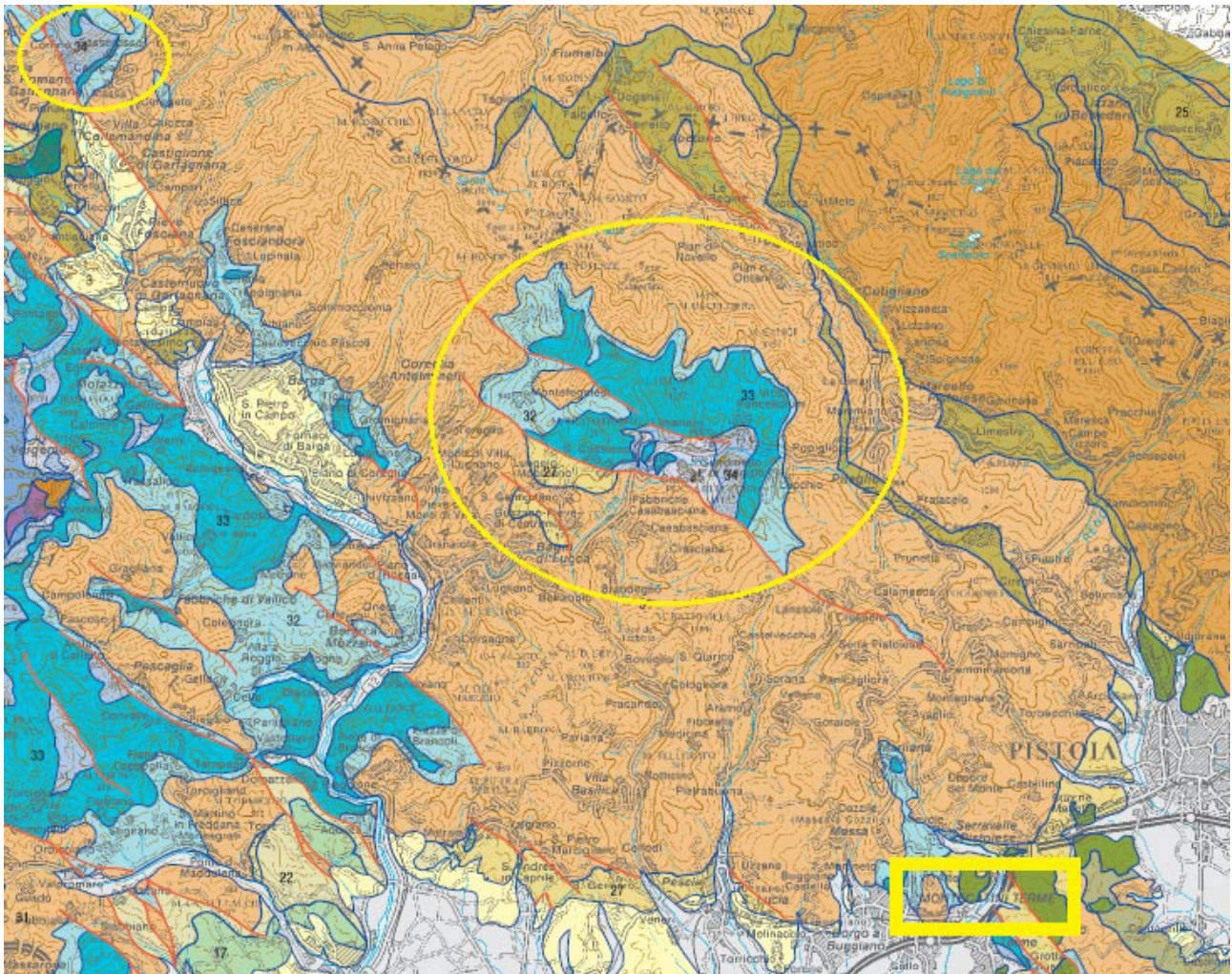
L'area termale di Montecatini ha costituito e costituisce ancora un territorio per studi idrogeologici di notevole interesse. Nel 1923 il prof. Canavari scriveva che «.....il campo idrico di Montecatini costituisce uno dei campi idrici sperimentali non solo d'Italia, ma forse di tutta l'Europa». Numerosi scienziati hanno lavorato su queste acque (De Stefani, Canavari, Lotti e altri).

Dagli anni '50 agli anni '60 sono di interesse i lavori del Trevisan e del Brandi. Ricerche più recenti sono state intraprese da Bencini (1977), Duchi (1999), Chetoni (2002).

Il campo termale di Montecatini è caratterizzato da diverse emergenze di tipo artesiano. Le ipotesi più recenti, derivanti tra l'altro da studi isotopici, indicano per le acque di Montecatini gli affioramenti di calcari giurassici dell'alta valle di Lima (Bagni di Lucca) o ancora più a NE gli affioramenti mesozoici di Corfino come zone di ricarica (figure 2 e 3).

Si ipotizza, infatti, una continuità geologica di rocce carbonatiche, in parte ricoperte dall'unità

geologica del flysh “macigno” impermeabile, fino ai nuclei mesozoici attorno a Montecatini. Trattasi di rocce carbonatiche fratturate che hanno un elevato grado di infiltrazione da parte delle piogge.



Legenda:

DOMINIO SUBLIGURE: 27 – argille e calcari

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: 31 – flysh arenaci interni, 32 – argilliti e marne, calcilutiti silicee e calcareniti, 33 – marne, argilliti, calcari nodulari, calcari selciferi, diaspri, calcilutiti e calcareniti, 34 – calcari e calcari dolomitici, 35 – dolomie, calcari dolomitici e anidriti

Figura 2 – Nuclei mesozoici di Corfino, val di Lima e Montecatini - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

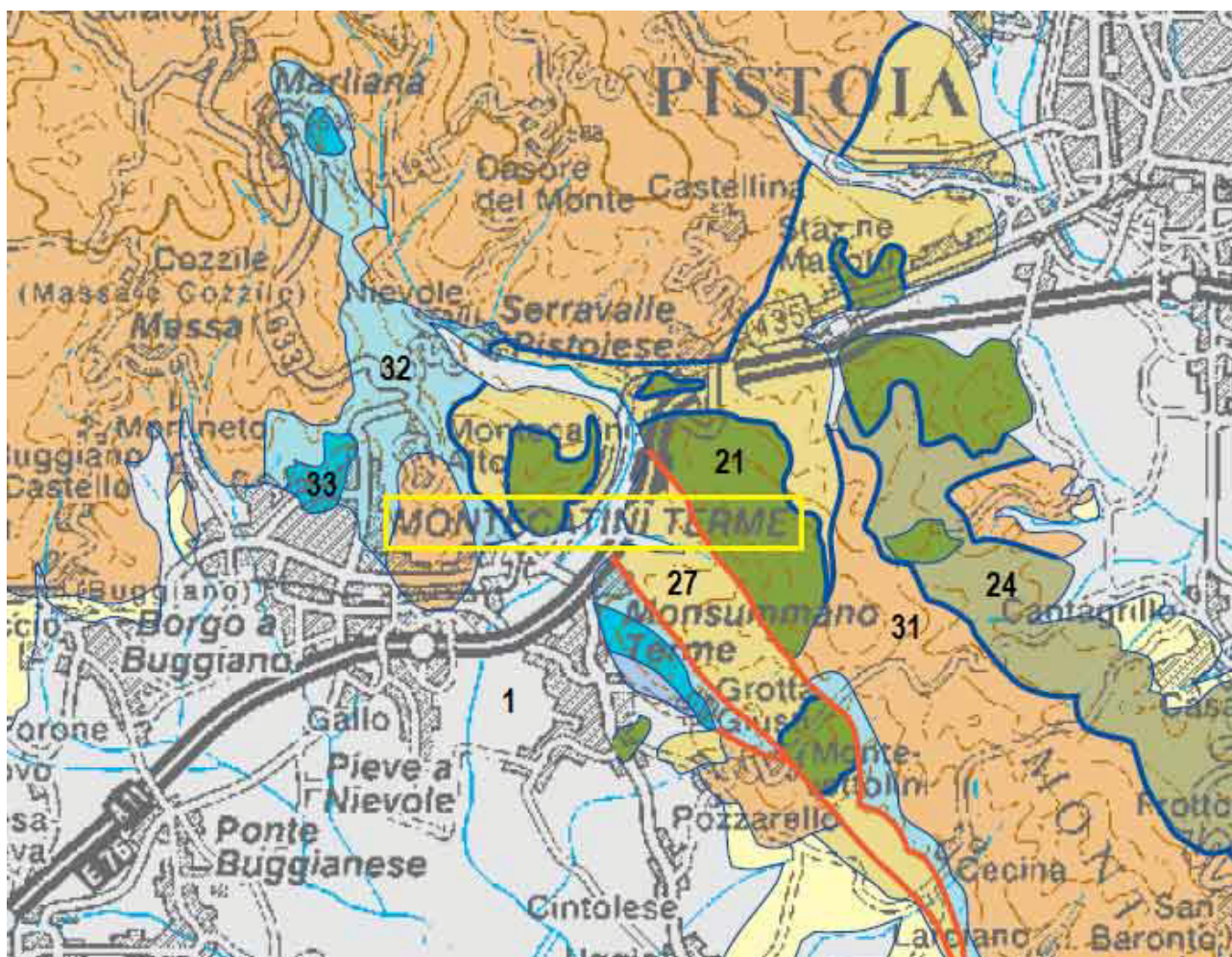


Figura 3 - Affioramenti di calcari giurassici dell'alta valle di Lima

Considerando che l'area di infiltrazione è a quote ben superiori alla zona di affioramento, si spiega in questo modo la formazione di falde in pressione dell'acqua di Montecatini che raggiunge temperature elevate in relazione al gradiente geotermico con una discesa presumibile fino a circa 1000 metri di profondità. In relazione alla composizione prevalentemente cloruro-sodica di queste acque, è ipotizzabile il contatto con potenti livelli di rocce evaporitiche a salgemma e gessi sepolti sotto le formazioni carbonatiche del Trias. Viene anche ipotizzato che una parte delle acque di Montecatini deriverebbe da infiltrazioni attraverso il macigno: nonostante questa formazione sia ritenuta impermeabile, l'intensa fratturazione tettonica di alcune aree consentirebbe una significativa permeabilità.

Studi recenti e approfonditi dell'area termale di Montecatini condotti da Chetoni mediante indagini geologiche, idrogeologiche e geofisiche, ipotizzano la presenza di un corpo idrico profondo costituito da rocce calcaree della serie toscana attraversato dalle faglie concorrenti principalmente verso la valle di Lima (Chetoni, 2002).

Le acque termali risalgono nel territorio del comune di Montecatini attraverso un sistema di faglie con direzione NNW-SSE ed immersione verso il bacino di Pistoia, ben esposte, come riportato in figura 4, sul versante sud-occidentale del Monte Albano, che sollevano le unità carbonatiche (32 e 33) rispetto alle unità liguri e sub liguri (21, 24 e 27).



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIOQUATERNARI: **1** – Sabbie, ciottolami e limi

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **21** Flysh ad elmintoidi

DOMINIO SUBLIGURE: **27** – Argilliti, calcari e siltiti; **24** - Argilliti, arenarie e conglomerati (Cretacico)

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **31** – Flysh arenacei interni, **32** - argilliti e marne, calcilutiti silicee e calcareniti, **33** – marne, argilliti, calcari nodulari, calcari selciferi, diaspri, calcilutiti e calcareniti

Figura 4 – Inquadramento geologico delle terme di Montecatini - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

Chetoni (2002) ipotizza che la risalita delle acque termali, miscelate con le acque fredde di origine superficiale, avvenga attraverso un canale conduttivo rappresentato dal fascio di faglie. La salinità delle acque di Montecatini a prevalente tipologia clorurato-sodica, potrebbe derivare dal contatto con lenti di salgemma entro le rocce evaporitiche del Trias, oppure dalla presenza di acque marine fossili intrappolate nelle coperture attraversate dal flusso termale in risalita.

Si tratta in ogni caso di un sistema unico di tipo termale, sia per Montecatini che per Monsummano Terme, Chetoni (2002) al proposito osserva: “ ...Dopo la captazione della falda termale con il pozzo profondo di Grotta Giusti, si ipotizza che le acque termali costituiscano un unico corpo idrico profondo e che la falda di Montecatini si differenzi da quella di Monsummano unicamente perché in fase di risalita intercetta depositi salini ed evaporitici del Miocene presenti solo

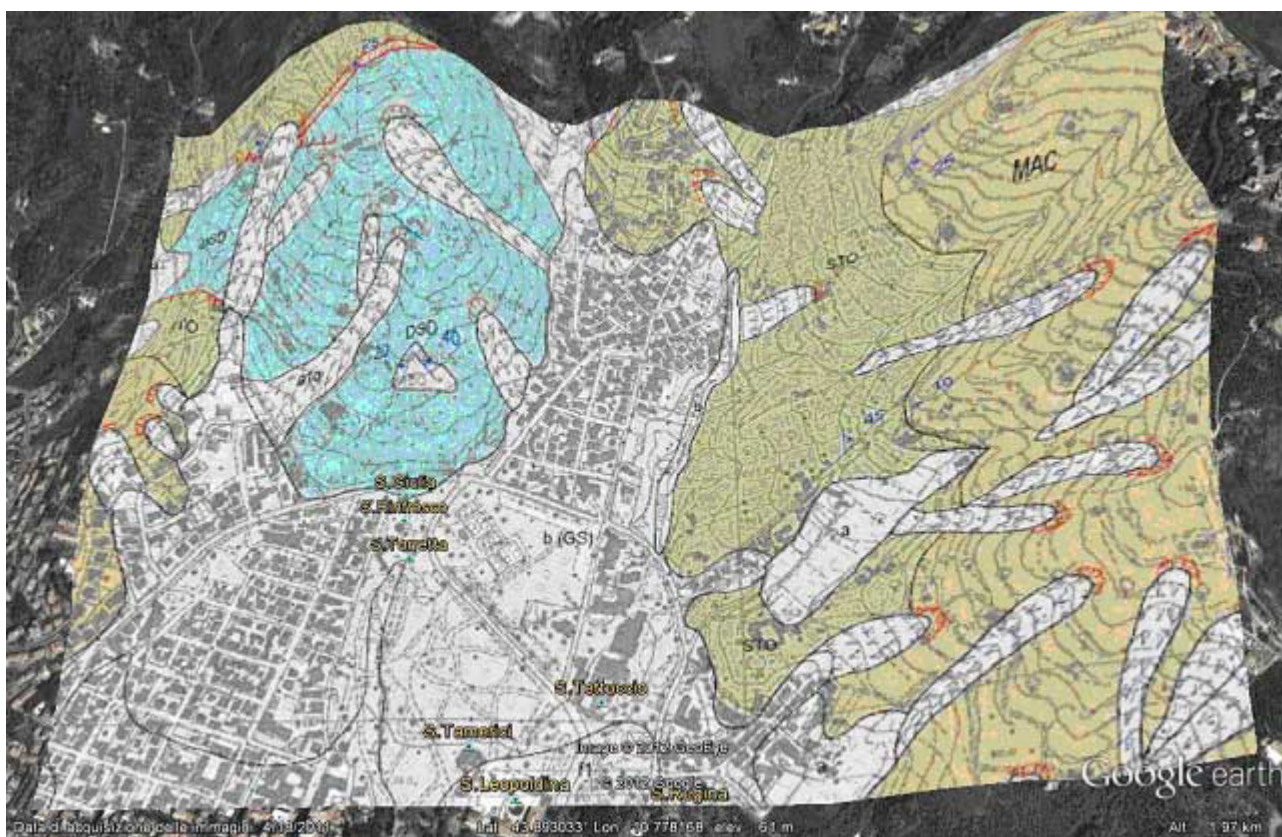
localmente ad una profondità ancora sconosciuta. A sostegno di questa ipotesi esistono vari indizi. La faglia intercettata con il pozzo della Grotta Giusti di Monsummano, è sede di una falda termale solfato calcica con temperatura di 34,2 °C il cui livello statico si posiziona stabilmente alla quota di + 52 metri circa slm: alla stessa quota o a quote appena inferiori emergono tutte le sorgenti presenti nel campo termale di Montecatini”.

L'indagine isotopica dello zolfo condotta sulle acque della sorgente Leopoldina ha infatti dimostrato che la composizione chimica di base dell'acqua termale è determinata dal contatto con i calcari cavernosi della serie toscana. La Leopoldina è la sorgente con acqua a più elevato contenuto salino che si ritiene attingere direttamente dall'acquifero profondo.

Le analisi più recenti indicano un residuo fisso di 17,5 g/L, ma in passato si sono misurati valori fino a 22,5 g/L. Il pozzo di captazione fu realizzato sotto la guida del prof. Trevisan nel 1954, con una perforazione che raggiunse i diaspri sotto la copertura quaternaria e incontrò la falda termale artesianica con una portata di 60 litri al secondo e con una pressione così elevata che pose non pochi problemi al completamento del pozzo. L'elevata pressione aveva determinato nei primi giorni dei lavori un getto di circa 9 metri sul piano campagna.

Da sottolineare che sulle colline che bordano a nord l'area di Montecatini, entro i calcari e nella scaglia, sono presenti due falde di acqua dolce fredda che penetrano nel corpo idrico termale dando luogo a differenti miscele che spiegano il differente chimismo delle principali acque del campo termale di Montecatini.

La carta geologica di scala 1:10.000 (figura 5) mostra l'esteso affioramento della formazione dei diaspri DSD del colle delle Panieraie, alla base del quale scaturiscono naturalmente le sorgenti Giulia e Rinfresco, delimitato verso NE da importanti dislocazioni che immergono ad alto angolo verso NE, sollevando i diaspri e portandoli in contatto con la scaglia toscana STO che affiora estesamente sul versante del colle di Montecatini Alto e passa in alto alla formazione torbida delle arenarie macigno MAC. Tra i due rilievi si sviluppa una estesa placca di travertino recente.



Legenda:

DEPOSITI OLOCENICI: **b (GS)** - depositi alluvionali attuali, **fl** – travertini

DOMINIO TOSCANO: **MAS** - macigno, **STO** – scaglia toscana, **DSD** - Diaspri

Figura 5 – Geologia di dettaglio delle terme di Montecatini - Carta Geologica Regionale 1:10.000 - Sezione 262100 Montecatini Terme

Alcune caratteristiche idrogeologiche delle sorgenti sono le seguenti:

- sorgente Leopoldina, captazione nei diaspri, pozzo artesiano a quota 39,92 m slm, portata regolata tra 6 e 10 L/sec; al momento della perforazione la portata era di 60 L/sec;
- sorgente Tettuccio, captazione nei diaspri, pozzo artesiano a quota 40,24 m slm, portata 3-4 L/sec
- sorgente Regina, emergenza di tipo artesiano attraverso un deposito di travertino a quota 46,38 m slm, captazione nella scaglia, portata 1- 1,5 L/sec;
- sorgente Rinfresco, localizzata alla base dei depositi calcarei delle Panteraie, si tratta di un'emergenza di tipo artesiano con una portata che varia in relazione alle precipitazioni (da 6 a 15 L/sec), localizzata alla quota di 53,30 m slm;
- sorgente Giulia: proviene da un pozzo non lontano dalla sorgente Rinfresco, alla quota di 53,37 m slm, con composizione simile.

Secondo la classificazione di Marotta e Sica, le acque di Montecatini possono essere classificate come salso solfato alcalino-terrose.

Nella tabella 1 sono riportate recenti analisi di composizione.

Parametri	Unità di misura	Sorgente Tettuccio	Sorgente Regina	Sorgente Rinfresco	Sorgente Leopoldina	Sorgente Giulia
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	92,0	160	32,0	152	42,0
Temperatura acqua	°C	25,6	26,9	25,9	33,3	27,8
pH alla sorgente	unità pH	6,6	6,4	7,0	6,4	6,9
Conducibilità elettrica	μS/cm 20 °C	16720	24200	6070	24400	7040
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	11106	17000	3950	17500	4528
Ammonio	mg/L NH ₄	1,0	4,5	<0,05	5,9	<0,05
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Fluoruro	mg/L F	0,96	1,38	1,1	2,5	1,2
Cloruro	mg/L Cl	5650	8830	1920	9140	2210
Bromuro	mg/L Br	2,0	3,1	0,7	3,0	-
Ioduri	mg/L I	0,9	0,9	0,5	2,8	-
Nitrato	mg/L NO ₃	1,1	<1,0	5,7	<1,0	6,0
Solfato	mg/L SO ₄	930	1380	326	1420	378
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	545	648	365	640	378
Litio	mg/L Li	3,6	5,3	1,2	4,1	-
Sodio	mg/L Na	3590	5497	1230	5590	1420
Potassio	mg/L K	86,0	136	31,8	143	37,2
Calcio	mg/L Ca	510	684	210	744	242
Magnesio	mg/L Mg	73,0	130	34,2	120	38,0
Stronzio	mg/L Sr	9,7	14,0	2,7	12,9	-
Durezza totale	° F	158	224	66,6	235	76,1
Silice	mg/L SiO ₂	14,6	16,9	13,4	20,6	13,2

Tabella 1 – Componenti principali delle acque termali di Montecatini (Data del prelievo: 17/02/2009)

Gli ioni dominanti sono costituiti da sodio e cloruro. La figura 6 mette in evidenza la tipologia cloruro-sodica di tutte le acque di Montecatini.

La sostanziale non rivelabilità di contaminanti organici (antiparassitari, composti organici volatili, idrocarburi policiclici e altro) e il valore molto basso dei nitrati indicano un sistema protetto. I valori del fondo naturale dei nitrati, in aree naturali a bassa pressione antropica, vanno da 1,0 mg/L a circa 5 mg/L.

Lo ione ammonio, presente in concentrazioni fino a circa 6 mg/L è invece riconducibile alle caratteristiche geologiche dei terreni attraversati.

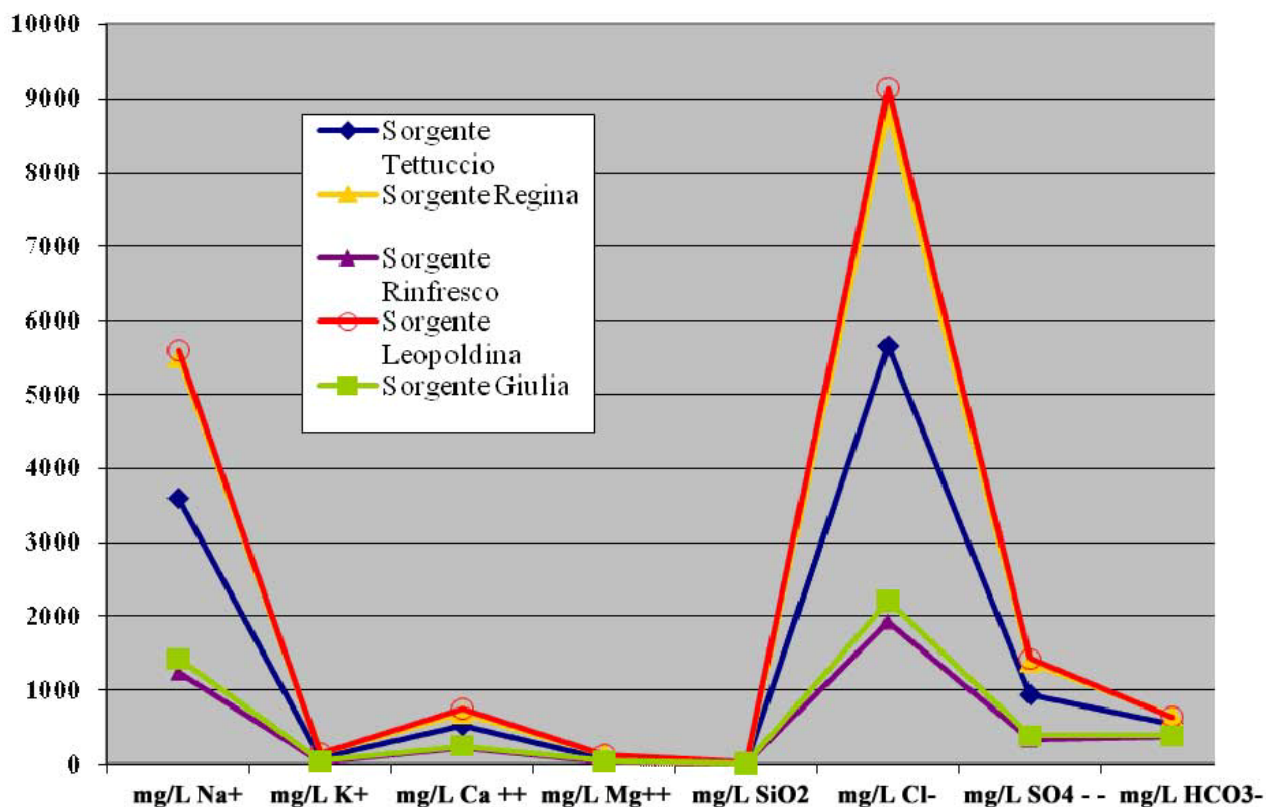


Figura 6 – Rappresentazione della composizione delle principali acque termali di Montecatini; si osserva una prevalente tipologia cloruro-sodica.

Per quanto riguarda la presenza di metalli ed elementi di natura non metallica (arsenico, selenio, ecc.) non si riscontrano concentrazioni significative (tabella 2). Si ricorda la non applicabilità dell'articolo 6 del D.M. 542/1992 per le acque di impiego termale. All'elevato contenuto di solidi disciolti non corrisponde un proporzionale arricchimento in metalli ed altri elementi, come talvolta accade in altre acque termali dove il contatto con rocce di differente tipologia e lo stesso ruolo della temperatura possono mobilitare elementi accessori presenti come tracce di mineralizzazione nelle rocce stesse.

La risorsa termale di Montecatini è inserita in un tessuto urbano a elevata densità abitativa e quasi sorprende l'elevato livello di purezza di queste acque; è probabilmente la loro caratteristica di acque di tipologia artesiana (quindi, acque in pressione) e l'origine profonda che sembrano al momento proteggerle da possibili impatti conseguenti all'intensa attività antropica presente nell'area. Tuttavia la miscelazione con acque di tipo più superficiale, pertanto il contatto con acque potenzialmente meno protette, può divenire un elemento di rischio di contaminazione non trascurabile. Questi rischi sono stati ben evidenziati dai vari studiosi che si sono avvicinati nello studio di queste acque; già Trevisan (Raggi e Trevisan, 1973) poneva l'attenzione sui rischi indotti da scavi, capaci di [...] *turbare il regime idrogeologico delle sorgenti*, mentre nel lavoro di Chetoni si trova un intero paragrafo dedicato alle aree di rispetto in cui viene proposta una nuova delimitazione dell'area di protezione idrogeologica del campo termale di Montecatini.

Elementi	Unità di misura	Sorgente Tettuccio	Sorgente Regina	Sorgente Rinfresco	Sorgente Leopoldina
		<i>17/02/2009</i>	<i>17/02/2009</i>	<i>22/03/2006</i>	<i>22/03/2006</i>
Alluminio	µg/L	<10	<10	<10	<10
Antimonio	µg/L	<1	<1	<1	<1
Arsenico	µg/L	1,6	3,2	<1	<1
Bario	µg/L	32	27	35	32
Boro	mg/L	2,40	3,48	0,81	3,94
Cadmio	µg/L	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cromo	µg/L	4,9	2,9	<1	4,6
Ferro	µg/L	36	257	<10	<10
Manganese	µg/L	<10	80	<10	30
Mercurio	µg/L	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
Nichel	µg/L	3,6	4,2	2,7	3,3
Piombo	µg/L	4,4	<1	2,7	1,4
Rame	µg/L	15,2	3,0	<1	2,2
Selenio	µg/L	3,3	4,6	0,3	<0,1
Uranio	µg/L	0,11	0,10	0,10	0,10
Vanadio	µg/L	0,26	0,21	0,11	0,18

Tabella 2 – Metalli ed elementi di natura non metallica nelle acque termali di Montecatini.

Numerosissimi sono i dati di archivio delle acque termali di Montecatini; uno studio sulla grande mole dei dati storici delle acque termali di Montecatini richiederebbe una trattazione specifica. Sono rintracciabili e disponibili molti documenti relativi ai dati chimici di queste acque, derivanti da controlli anche di tipo mensile (figura 7).

Il confronto delle serie storiche è di interesse per individuare eventuali variazioni nel tempo della composizione delle acque. Il residuo fisso, che non richiede strumentazione particolarmente evoluta e che non ha subito nel tempo sostanziali modifiche di tecnica analitica, costituisce un indice di particolare interesse per queste valutazioni. Recenti dati da circuiti interlaboratorio, con partecipazione superiore a 100 laboratori, indicano che il metodo gravimetrico applicato ad un campione con concentrazione intorno a 400 mg/L fornisce un'incertezza di misura intorno al 16 %. Tuttavia non si dispone al momento dell'incertezza di misura per valori molto elevati come quelli riscontrabili nelle acque di Montecatini.

Il residuo fisso può essere calcolato anche dal contributo dei vari ioni e della silice, tenendo conto della trasformazione del bicarbonato in carbonato; da prove effettuate su queste acque i due differenti metodi di misura del residuo fisso riportano una differenza dei risultati che va dal 2 al 7 %.

TERME DI MONTECATINI			ANALISI CHIMICA DELLE ACQUE				DATA 5. XI. 51		N. 1	
ACQUA	PRELEVAMENTO		COMPOSIZIONE DELLE ACQUE						Temperatura media mensile (max et min)	
	Data	Località	Fori Cloro g. p. litro	Solubilità in H ₂ O g. p. l.	Fori Solfato litro p. l.	Solubilità g. p. litro	Ammonio g. p. litro			
LEOPOLDINA	29. XI. 51	fuco centrale	8.946	102.5	0.625	0	0.0050	12.500		
TAMERICI (ANCIRIO)	"	pozzi Angelo	6.958	93.0	0.567	0.0020	0.0036	-		
TORRETTA	"	sorg.	4.686	86.5	0.527	0.0035	0.0012	0.080		
REGINA	"	sorg.	4.260	83.5	0.509	0	0.0015	5.100		
TETTUCCHIO	"	sorg.	3.024	62.0	0.378	0	0	4.600		
RINFRESCO	"	valen	1.724	56.0	0.341	0	tracce	-		
Savi		sorg	4.260	83.5	0.509	0	0.0015	0.620		
Piovosità del mese in mm. di acqua caduti (rilevati all'osservatorio di Montecatini) mm. 186.8										
OSSERVAZIONI: La salinità delle varie sorgenti presenta, questo mese, poco le variazioni in più o in meno, rispetto al mese precedente: è tuttavia da sottolineare una sensibile diminuzione di quella della Regina (da 4.40 a 4.26). Sempre presente notevole quantità di nitrati nella <u>Canonica</u> (Angelo) e nella <u>Corretta</u> .										
Per uso interno strettamente riservato. Conservare in archivio.			R. CHIMICA ANALITICA <i>Bianchi</i>		R. DIR. TECNICI SARTORI		V. DIREZIONE <i>me</i>			

Mod. 222 - 11-1951 - 10 x 8

Figura 7 – Dati storici derivanti dal controllo mensile delle acque termali di Montecatini. Dicembre 1951

La serie attualmente disponibile, tuttavia con numerose discontinuità, si basa su 30 analisi che vanno dal 1929 al 2010. L'elaborazione di questi dati, da cui è ricavato il grafico riportato in figura 8, evidenzia:

- *Sorgente Leopoldina*: residuo fisso abbastanza variabile nel corso degli anni; per un lungo periodo questa sorgente ha mostrato valori superiori a 20 g/L, ma dal 2004 si osserva una progressiva diminuzione di questo valore fino ai 17,5 g/L attuali. Questo dato mostra analogie con quanto riportato nella *Classifica delle acque minerali italiane autorizzate a tutto il 31 dicembre 1937-XVI* dove si riscontra per la Sorgente Leopoldina un residuo fisso di 17,513 g/L e temperatura di 33,6 °C.
- *Sorgente Regina*: lento e progressivo aumento del contenuto dei solidi disciolti fino a convergere con il valore della sorgente Leopoldina: dal valore minimo di 8,89 g/L del 1959, inizio anni '60, si arriva al 2007, quando le due acque sembrano allinearsi sullo stesso valore, comunque inferiore a 20 g/L.
- *Sorgente Tettuccio*: modesta variabilità fino alla metà degli anni '80 per subire un lento progressivo incremento di mineralizzazione fino a superare il valore di 10 g/L.
- *Sorgente Rinfresco*: è la sorgente con più bassa mineralizzazione (intorno a 4 g/L) e mostra una sostanziale costanza di composizione.

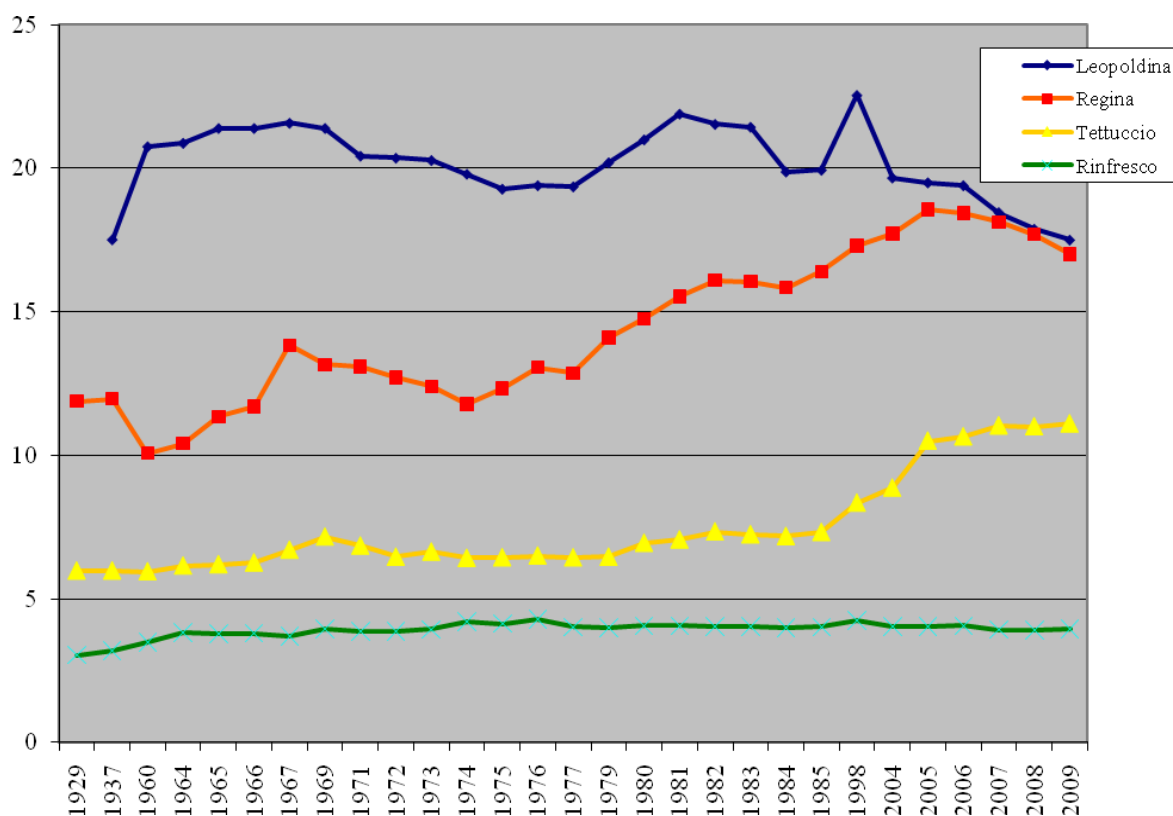


Figura 8 – Variazione del corso del tempo del contenuto di solidi disciolti nelle acque termali di Montecatini

Da notare che per queste tre sorgenti, Regina, Tettuccio e Rinfresco i dati ufficiali, riportati nella sopra menzionata Classifica e che risalgono al 1937, sono coerenti con le serie di inizio anni '60.

Data la complessa situazione idrogeologica delle terme di Montecatini, non ci si accinge a formulare ipotesi sulle possibili cause di variazione del contenuto dei solidi disciolti.

Anche il trend temporale relativo all'ultimo decennio conferma il sensibile decremento della mineralizzazione in ione solfato per la sorgente Leopoldina (figura 10).

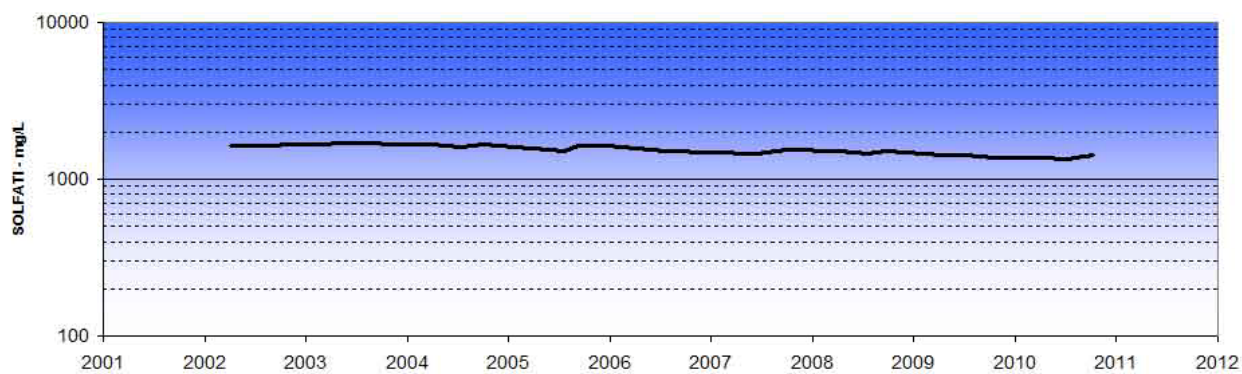


Figura 10 - Trend temporale ione solfato – sorgente Leopoldina

Il modello lineare di decremento recente dello ione solfato valutato in – 40 mg/L ogni anno risulta fortemente significativo. (figura 11)

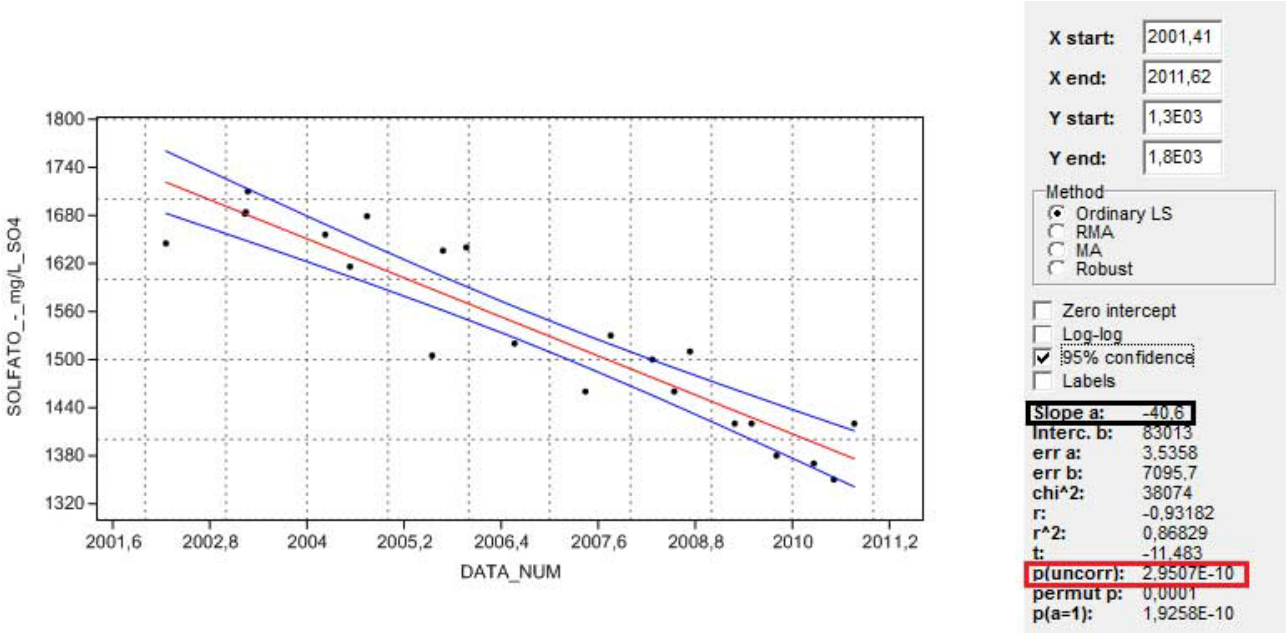


Figura 11 - Valutazioni statistiche trend temporale ione solfato - sorgente Leopoldina

Interessante rilevare come i dati dell’ultimo decennio rivelino per la sorgente Tettuccio un trend significativo, valutato con modello polinomiale, in inversione con recente decremento, anche qui, del contenuto di ione solfato (figura 12).

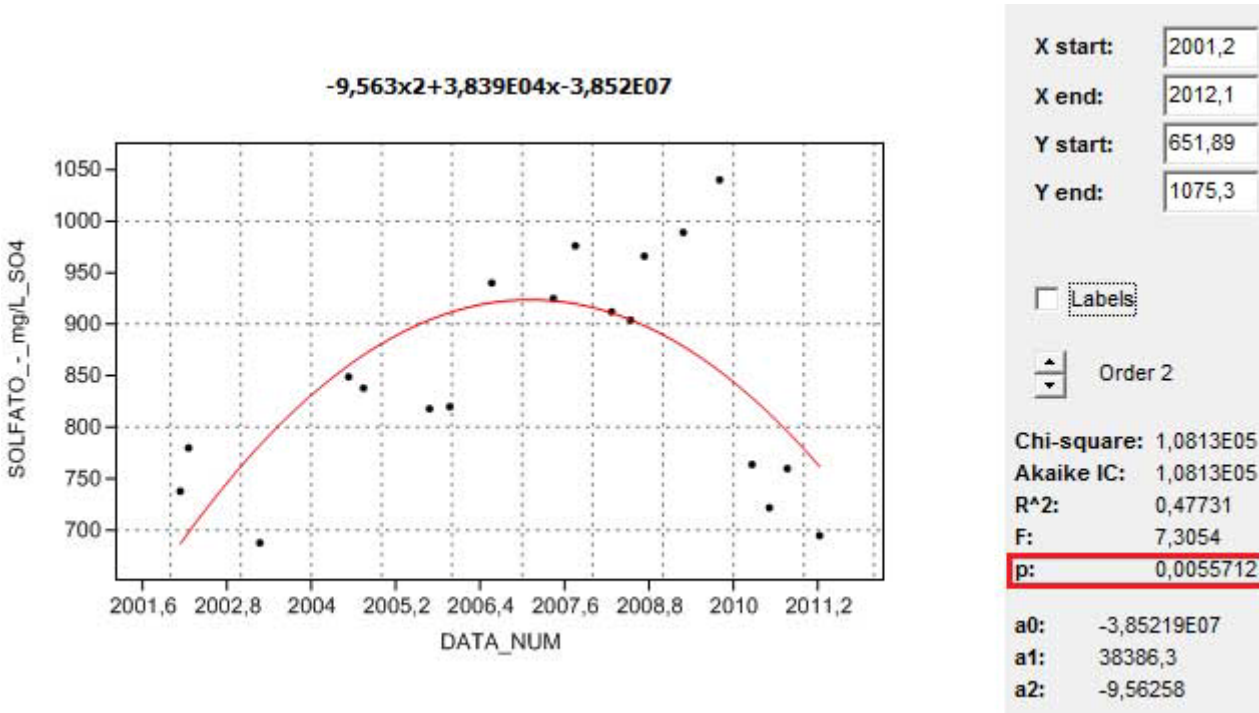


Figura 12 - Valutazioni statistiche trend temporale ione solfato – sorgente Tettuccio



Figura 13 - Architettura delle terme del Tettuccio (Montecatini Terme)



Figura 14 - Una scritta storica accanto alla sorgente Rinfresco

AREA TERMALE DI MONSUMMANO (MONSUMMANO TERME - PISTOIA)

L'area termale di Monsummano è caratterizzata dalla presenza di due emergenze termali: la Grotta Giusti e la Grotta Parlanti.

Le terme di Grotta Giusti sono localizzate a est di Monsummano Terme, a circa 1 Km dall'area abitata, alla base sud-occidentale del colle di Monsummano (figura 1). La scoperta della grotta termale avvenne nel 1849 durante i lavori in quella che era una cava di calcare impiegato per la produzione di calce nella proprietà della famiglia Giusti.

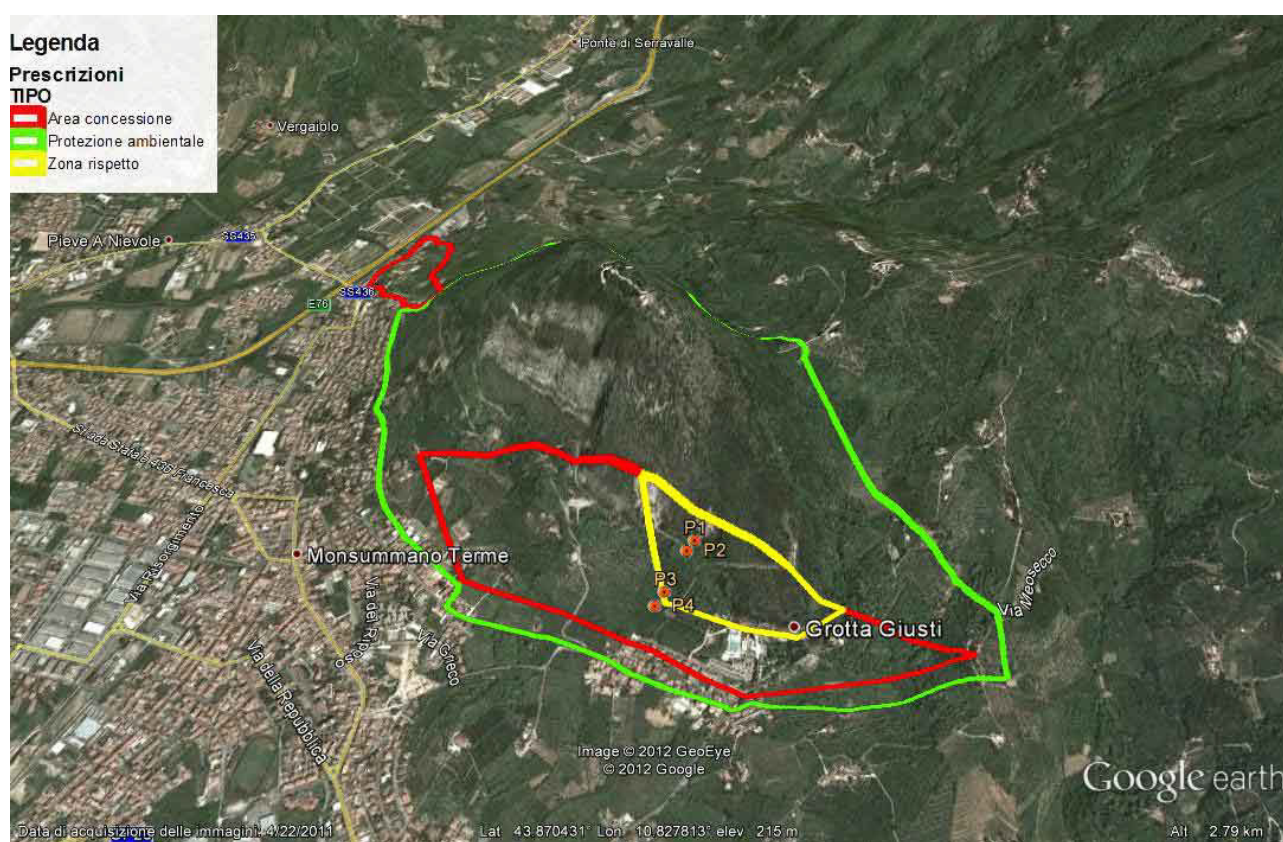


Figura 1 - Concessione Terme di Grotta Giusti e Grotta Parlanti - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali su Google Earth

Le due manifestazioni idrotermali, appartenenti allo stesso bacino idrotermale, la Grotta Giusti e la Grotta Parlanti nell'area del Colle di Monsummano, costituiscono risorse di notevole importanza, dal punto di vista ambientale, per l'impiego terapeutico e le conoscenze scientifiche.

La Grotta Giusti rappresenta anche un sito carsico di notevole importanza nel panorama italiano per la presenza di fenomeni di tipo idrotermale e di particolari forme carsiche ipogee ad essi associate. Inoltre la Grotta Giusti è sfruttata da oltre un secolo e mezzo a fini speleoterapeutici grazie alle sue particolari proprietà climatiche.

L'altra manifestazione termale, la Grotta Parlanti è realizzata entro una cavità artificiale scavata

all'interno del deposito di travertino in cui è fatta circolare l'acqua che sgorga dalla sorgente termale; pertanto non si tratta di una grotta naturale vera e propria, ma un ambiente con caratteristiche microclimatiche, e quindi anche terapeutiche, simili a quelle di Grotta Giusti.

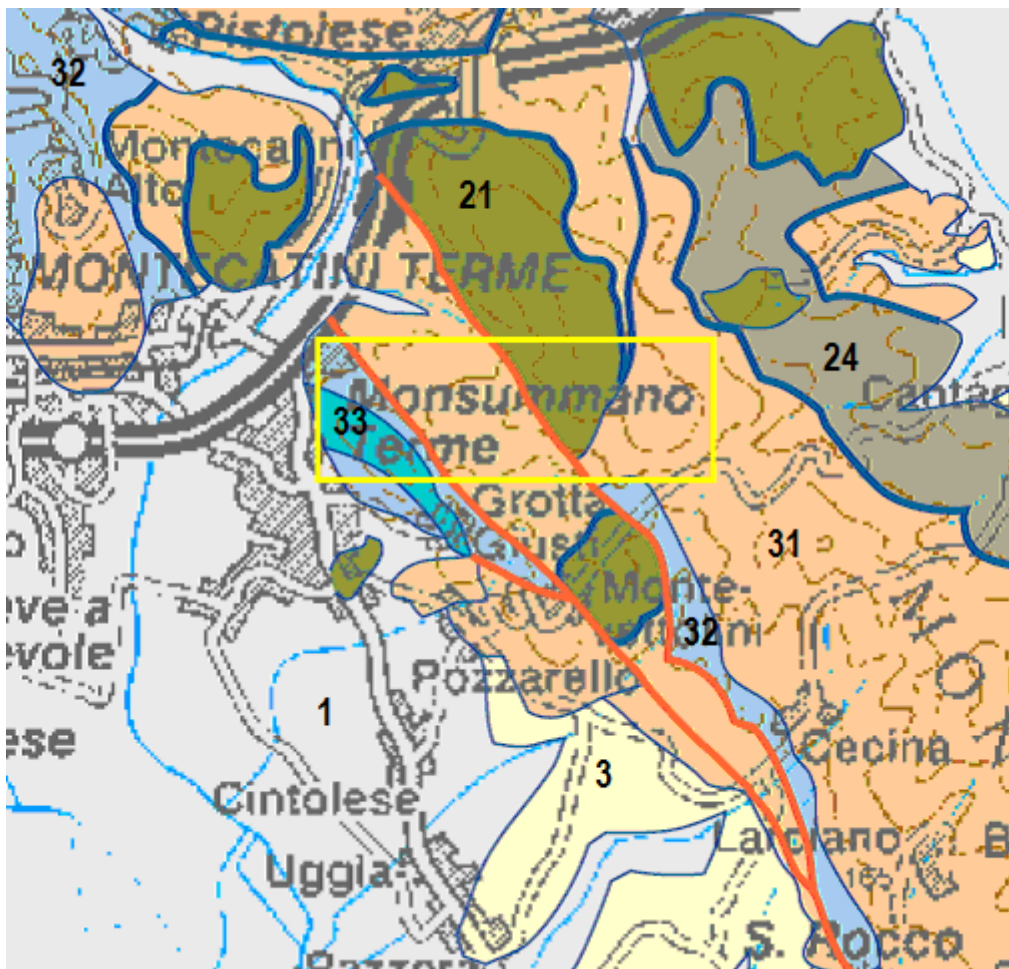
L'attività termale di Grotta Giusti è connessa all'acqua termale del laghetto Limbo entro l'omonima grotta termale e alla perforazione di un profondo pozzo (pozzo Cava Grande) che alimenta la piscina termale.

Il colle di Monsummano costituisce un elemento di elevato interesse morfologico che ben si distingue nella media Valdinievole. Localizzato all'estremità nord-occidentale della catena del Montalbano, si presenta con una forma ellittica, con un pendio ripido verso sud-ovest e uno meno acclive verso nord-est (figura 2).



Figura 2 - Il colle di Monsummano da est

L'area corrisponde ad un nucleo di affioramento della serie toscana non metamorfica sul versante sud-occidentale del Monte Albano il cui fianco sud-occidentale è interessato da un sistema di faglie normali subparallele. Il Colle è costituito da rocce appartenenti alla Successione Toscana non metamorfica qui rappresentata in quasi tutti i suoi termini, ma con spessori assai ridotti rispetto alle zone d'affioramento tipiche dell'Appennino settentrionale come nella vicina val di Lima (figura 3).



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI e COSTIERI PLIO-QUATERNARI: **1** – sabbie e limi; **3** - Conglomerati, arenarie siltiti del Villafranchiano

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **21** – flysh terziari a elmintoidi, **24** – argilliti arenarie e conglomerati

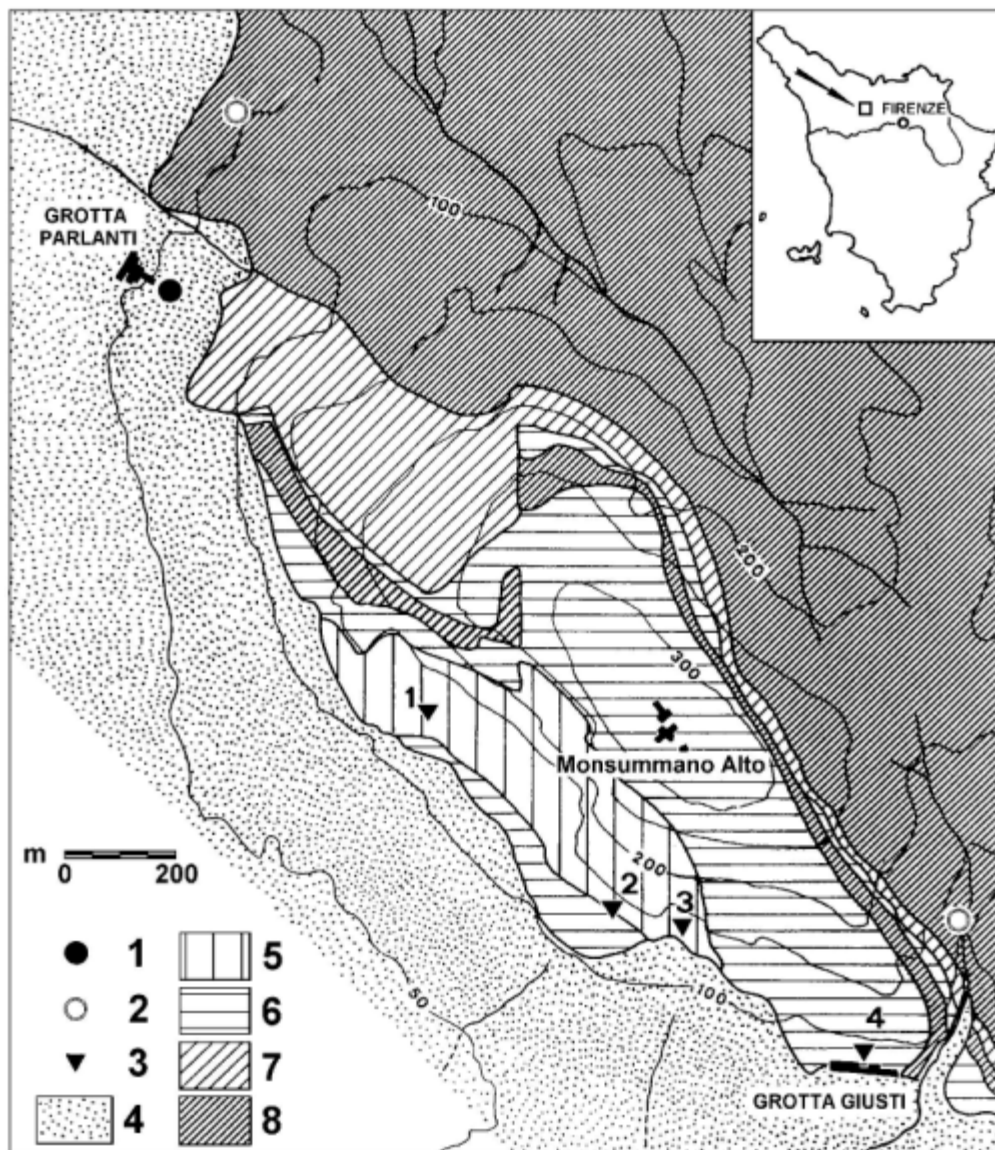
DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **31** – flysh arenaci interni, **32** - argilliti e marne, calcilutiti silicee e calcareniti, **33** – marne, argilliti, calcari nodulari, calcari selciferi, diaspri, calcilutiti e calcareniti,

Figura 3 - Carta Geologica del colle di Monsummano e dintorni. (Carta geologica della Toscana - 1:250.000)

In corrispondenza del sistema di faglie si è formata all'estremità nord-occidentale del colle, il sistema termale di Grotta Parlanti e all'estremità meridionale quello di grotta Giusti. La lunghezza osservabile della “faglia di Grotta Giusti” è di almeno 1500 metri con un rigetto massimo di 160 metri in corrispondenza della grande cava.

Nell'area del Colle di Monsummano affiorano rocce riconducibili sostanzialmente a quattro

tipologie (marnoso-argillose, silicee, calcaree con liste di selce e/o livelli di marne, calcareo-dolomitiche) che determinano le diverse caratteristiche idrogeologiche (figura 4).



Legenda:

1) sorgenti termali, 2) sorgenti fredde, 3) principali cavità carsiche (1- Buca della Cava Grande, 2- Grotta della Cava Grigia, 3 - Buca della Cava Bianca, 4 - Grotta Giusti), 4) coperture (alluvioni, detriti e travertini), 5) rocce calcareo-dolomitiche, 6) rocce calcareo-silicee e calcareo-marnose, 7) rocce silicee, 8) rocce marnoso-argillose

Figura 4 - Schema idrogeologico dell'area del Colle di Monsummano (da: Duchi *et al.*, 1998).

La zona di Monsummano è sempre stata al centro dell'interesse di vari studiosi; fin dall'800 si trovano lavori geologici che riguardano quest'area (De Stefani, 1877; Zaccagna 1882; Porlezza, 1938).

Più recentemente la serie di Monsummano è stata oggetto di numerosi studi stratigrafici di dettaglio (Fazzuoli & Maestrelli Manetti 1973; Piccini 1999). E' interessante riportarne la dettagliata

descrizione di Piccini in “Il carsismo di origine idrotermale del colle di Monsummano (Pistoia - Toscana)”:

Partendo dal basso, la serie ha inizio con pochi metri di calcari dolomitici con livelli di marne (Formazione della Spezia, Retico), a cui seguono circa 150 m di calcari di colore grigio chiaro d'aspetto massivo o debolmente stratificati (Calcare Massiccio, Retico – Hettangiano) sormontati, per uno spessore di qualche decina di m, da calcari marnosi e calcareniti con liste di selce.

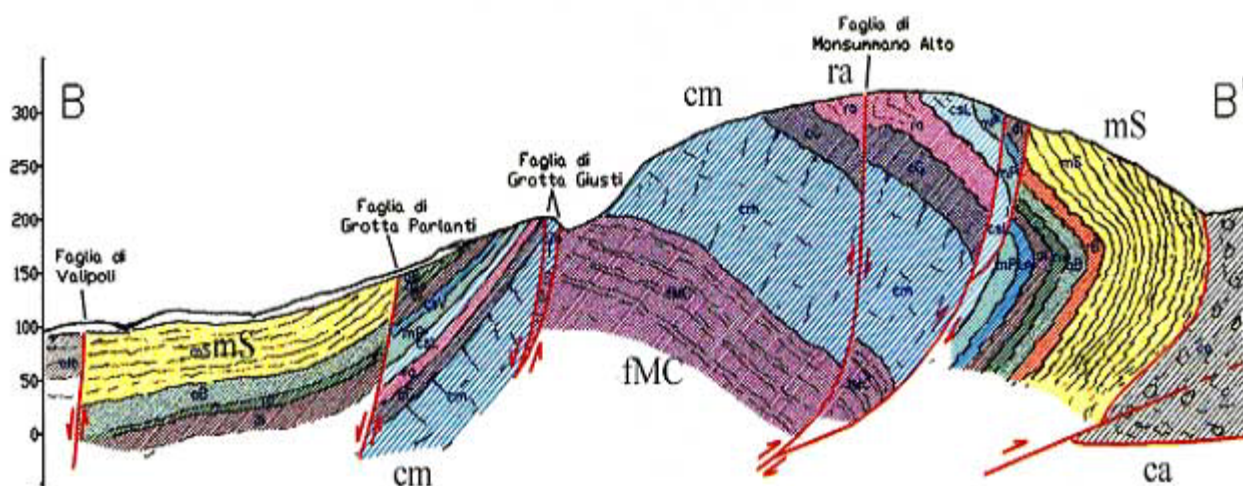
Dopo un livello di Calcare Rosso Ammonitico (Sinemuriano), dello spessore di circa 40 m, si trovano dei calcari più o meno marnosi con liste e noduli di selce grigia (Calcare Selcifero di Limano, Domeriano – Toarciano) per uno spessore variabile da 10 a 40 m.

La successione, sin qui prevalentemente calcarea, presenta ora un livello di marne, frammiste a strati e lenti di calcilutiti, calcareniti e liste di selce, dello spessore di circa 30 m (Marne a Posidonomia, Toarciano). La sedimentazione ritorna calcarea con pochi metri di calcari e calcareniti con liste di selci nere (Calcare Selcifero della Val di Lima, Baiociano - Batoniano medio), sormontati da 10-20 m di Diaspri Toscani (Batoniano medio -Titonico superiore).

Pochi metri di calcilutiti di colore bianco-avana con liste e noduli di selci, riferiti alla formazione della Maiolica (Titonico superiore - Neocomiano inferiore), si interpongono localmente tra Diaspri e gli Scisti Policromi (Cretaceo medio-Oligocene inferiore), quest'ultimi costituiti prevalentemente da argilliti con marne e calcilutiti silicee in strati di spessore di qualche decimetro al massimo.

La successione chiude con arenarie quarzoso-feldspatiche torbiditiche (Macigno, Oligocene superiore).

L'assetto strutturale è quello di un'anticlinale rovesciata, con vergenza orientale e con asse NW-SE. Sul lato sud-occidentale la struttura è interessata da una gradinata di faglie normali sub-parallele orientate nell'insieme NW-SE, che ribassano il fianco normale della piega di diverse centinaia di metri. In corrispondenza di questo sistema si è sviluppata, all'estremità nord occidentale del Colle, la manifestazione termale della Grotta Parlanti, che ha originato la deposizione dei travertini, mentre all'estremità meridionale si hanno la manifestazione termale di Grotta Giusti (figura 5).



Legenda:

Ca: Complesso argillitico (argilliti grigie e brune; Cretaceo-Eocene)

Scisti policromi: **mS** marne del Sugame (marne di colore rosso violaceo; Eocene inferiore); **rM:** radiolariti di Monsummano. Argilliti di Brolio, **aB** (argilliti varicolori prevalentemente rosse, Aptiano-Albiano).

Ra: rosso ammonitico; calcilutiti bianco rosate o verdastre; livelli marnosi rosati nodulari. Sinemuriano inferiore.

Cm: calcare massiccio. Calcilutiti grigio chiare massive scure. Retico sup.re-Hettangiano.

fMC: formazione del monte Cetona (calcilutiti grigio scure; rare calcareniti biolclastiche; Retico).

Figura 5 - Principali affioramenti evidenziati in una sezione geologica del colle di Monsummano Alto (da: Duchi V., Fazzuoli M., Piccini L., Chiappini L. - *Idrogeologia e geochemica del sistema termale di Monsummano*. "Il colle di Monsummano Alto: le pietre e le acque", 17-33, Ed. Pacini., 1999).

L'ambiente geologico del colle di Monsummano è di notevole interesse tanto che è stato allestito un percorso didattico, un "sentiero geologico", dove è possibile osservare i più importanti litotipi affioranti.

Nelle figure 6, 7 e 8 sono riportati immagini di alcuni di questi litotipi che caratterizzano il colle di Monsummano.



Figura 6 - Frammento di Calcare Rosso Ammonitico (Sinemuriano) proveniente dal un affioramento ben esposto nella Cava Grande.

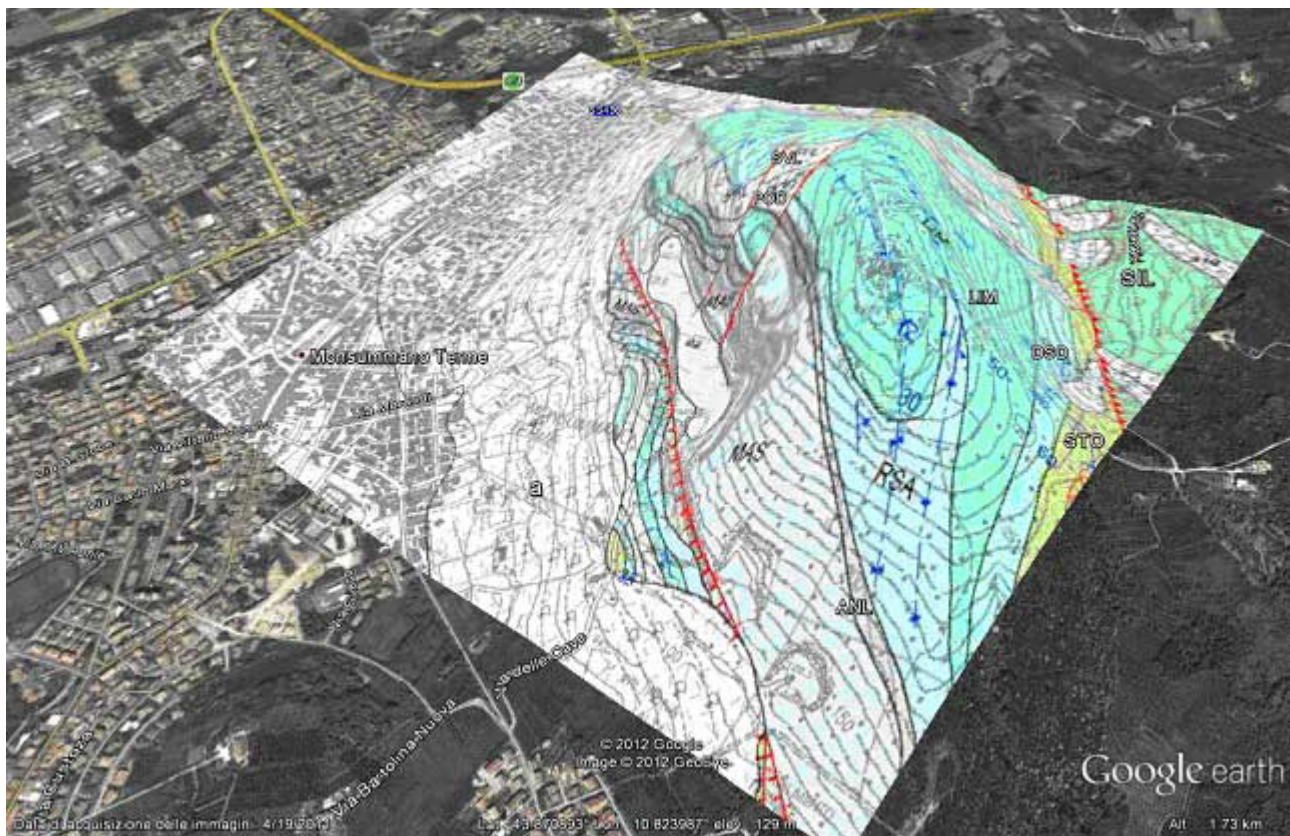


Figura 7 - Calcare selcifero di Limano - Sentiero geologico, versante meridionale del colle di Monsummano



Figura 8 - Marne del Sugame - Antico taglio di cava lungo il sentiero geologico, versante meridionale del colle di Monsummano

Nella figura 9 del dettaglio geologico 1:10.000 è proposta una visione dall'alto della caratteristica struttura di piega rovescia del colle di Monsummano Alto, con le deboli giaciture monoclinali sul versante sud-occidentale e in sommità che passano sul lato nord-orientale a giaciture a forte immersione fino a subverticali in prossimità della superficie di sovrascorrimento sui terreni del domino ligure. La stessa figura 9 evidenzia ancora l'importanza della c.d. faglia di Grotta Giusti che porta in contatto, a metà versante, formazioni con giaciture in grande discordanza: da una forte immersione sud-occidentale del blocco ribassato alla già notata debole giacitura monoclinale del blocco sollevato di Monsummano Alto.



Legenda:

DEPOSITI OLOCENICI: **a** - deposito di versante, **b** (GS) - depositi alluvionali attuali, **f1** – travertini

DOMINIO SUBLIGURE: **SIL** - formazione di sillano

DOMINIO TOSCANO: **STO** - scaglia toscana, **DSD** - diaspri, **SVL** - calcare selcifero della Val di Lima, **POD** – marne a posidonomya, **LIM** - calcare selcifero di Limano, **RSA** - rosso ammonitico, **ANL** – calcari ad angulati, **MAS** - calcare massiccio

Figura 9 - Geologia di dettaglio delle Terme di Monsummano - Carta Geologica Regionale 1:10.000 - Sezione 262100 Montecatini Terme

Terme di Grotta Giusti

Grotta Giusti costituisce una cavità di notevole interesse per le sue caratteristiche idrogeologiche, morfologiche e climatiche (Piciocchi & Utili, 1976). La grotta, costituita da due piani di condotti, uno dei quali ancora sommerso, si sviluppa entro il Calcare Massiccio, nella facies a liste di selce nota come Calcare di Grotta Giusti (Fazzuoli & Maestrelli Manetti, 1973). In essa si trova il lago Limbo, alimentato da una falda sotterranea termale con temperature dell'acqua intorno a 33 °C che determina le caratteristiche climatologiche peculiari di questa grotta, da cui derivano le particolari proprietà terapeutiche (figura 10).



La cavità attualmente impiegata ai fini di attività terapeutica, è costituita da un'unica galleria a più livelli e ha, relativamente alla parte areata, uno sviluppo di circa 200 m. Il dislivello totale di è 47 metri di cui oltre 30 in ambiente sommerso. La galleria principale, ha andamento circa E-W nella parte orientale e WNW-ESE in quella occidentale (figura 11). Nell'ultimo decennio le parti sommerse sono state oggetto di un'attenta esplorazione da parte degli speleosub della Associazione Sub Pistoia che hanno scoperto circa 200 m di rami sommersi, spingendosi sino alla profondità di -33 rispetto al livello medio dell'acqua.

Figura 10 - Il lago Limbo localizzato entro la cavità carsica denominata Grotta Giusti.

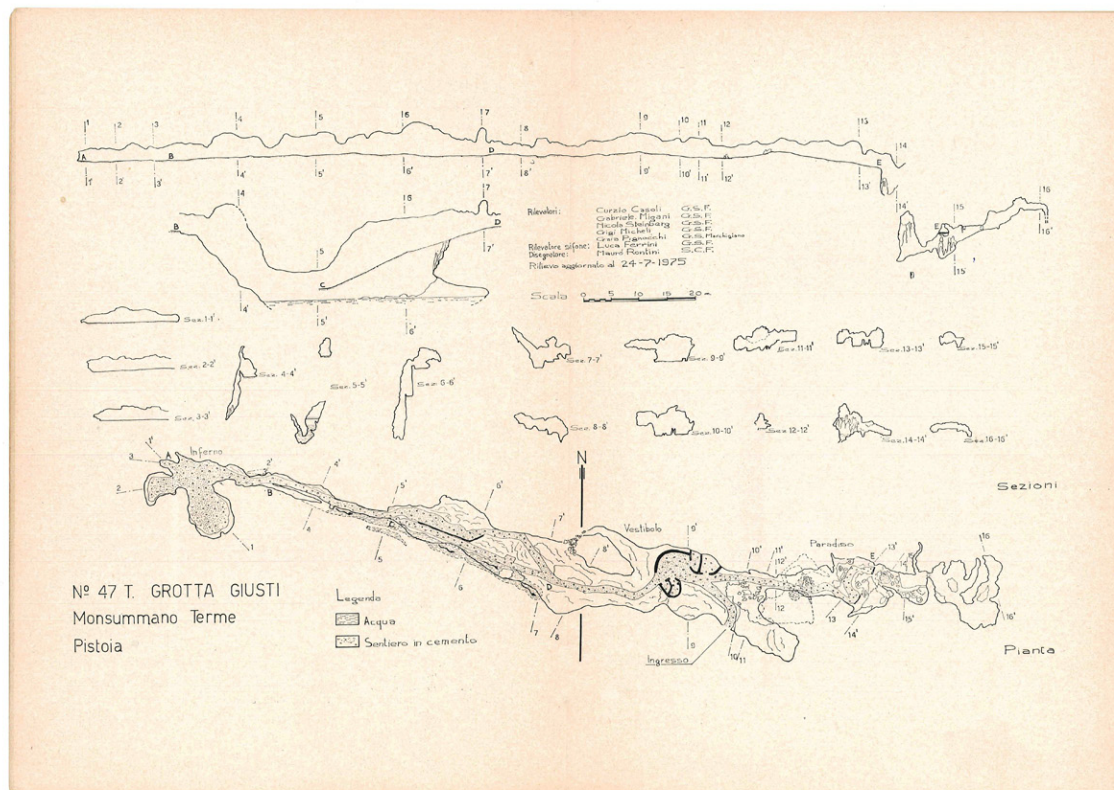


Figura 11 - Il rilievo di grotta Giusti (AA.VV. *La Grotta Giusti di Monsummano*, 1977).

Un'ulteriore peculiarità di questo sistema carsico è la presenza di differenti tipologie di concrezionamento, oggetto di studi da anni (Forti & Utili 1984), alcune delle quali descritte per la prima volta. Lungo le pareti e il soffitto della galleria superiore, si riscontrano particolari forme di concrezionamento “a cavolfiore”, mentre sul pavimento le forme più caratteristiche sono delle pseudo stalagmiti coniche. Si ritiene che queste forme siano di origine subacquea o a “pelo d’acqua” (figura 12).



Figura 12 - Concrezioni a cavolfiore alla sommità della galleria principale di Grotta Giusti

Misure sperimentali hanno stabilito che vi è una connessione diretta fra le acque del pozzo Cava Grande (utilizzato per la piscina termale) e quelle del lago Limbo: esse appartengono allo stesso serbatoio profondo e vengono a giorno dove sono presenti discontinuità tettoniche (faglie) che diventano vie preferenziali di risalita verso la superficie. Studi e indagini sul circuito idrogeologico, anche mediante l’impiego di isotopi, indicano che trattasi di acque sotterranee alimentate dalle piogge che cadono su ampi bacini di ricarica; non si tratta pertanto di acque connate e/o fossili.

Nel 2004, dopo la perforazione del pozzo, è stato realizzato un monitoraggio di questa captazione attraverso un emungimento continuo dell’acqua per un anno con una portata media di 27 L/sec. Nel corso del monitoraggio si è verificato un considerevole abbassamento del livello piezometrico del pozzo e contemporaneamente quello del lago Limbo.

Sulla piscina termale, in relazione all’elevata depressione della falda, è stato condotto un lungo studio sulla possibilità di trattamento dell’acqua di piscina allo scopo di ridurre considerevolmente il prelievo (Calà *et al.*, 2009). Lo studio condotto ha permesso di osservare il comportamento di un

sistema di trattamento di questa acqua termale per un periodo di circa due anni e mezzo, attraverso l'esecuzione di molti controlli analitici chimici e microbiologici, di ispezioni presso lo stabilimento termale e l'esame dei risultati delle analisi condotte dall'Azienda termale nell'ambito del piano di autocontrollo.

Il trattamento nel suo complesso, non prevedendo la disinfezione delle acque attraverso sostanze ossidanti ma solo l'opportuna sanificazione dei sistemi di filtrazione, degli impianti e della vasca dopo lo svuotamento settimanale, non produce sottoprodotti di disinfezione nelle acque termali, non determina variazioni significative del chimismo delle acque termali e permette pertanto di mantenere inalterate le caratteristiche chimiche e chimico-fisiche sulle quali si basa il riconoscimento ministeriale delle proprietà terapeutiche.

Il trattamento permette di utilizzare solo 25 % del volume di acqua precedentemente utilizzato per assicurare il mantenimento della qualità microbiologica delle acque nella piscina, apportando un significativo contributo alla sostenibilità ambientale dell'utilizzo della risorsa idrica termale.

Nella tabella 1 sono riportati i componenti principali dell'acqua prelevata nell'area termale di Grotta Giusti - pozzo Cava Grande, attuale captazione dell'acqua di alimentazione della piscina ed altri impieghi termali. Il relativo istogramma di composizione è riportato in figura 13. Questi dati derivano dal monitoraggio effettuato nel corso del 2004 conseguente ad una richiesta di verifica sulla composizione dell'acqua di questo pozzo.

L'acqua del sistema termale di Grotta Giusti presenta una mineralizzazione bicarbonato - solfato - calcico - magnesiacca, con sodio e cloruro in concentrazioni significative.

Parametri	Unità di misura	13/05/2004	09/08/2004	26/10/2004	15/02/2005
Temperatura acqua	°C	34,3	34,3	33,8	33,6
pH alla sorgente	unità pH	6,5	6,5	6,5	6,3
Conducibilità elettrica	μS/cm 25°C	2810	2750	2830	2520 20°C
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	1939	1940	1981	2024
Fluoruro	mg/L F	2,3	2,3	2,2	2,1
Cloruro	mg/L Cl	289	307	292	309
Nitrato	mg/L NO ₃	1,9	1,9	2,2	1,9
Solfato	mg/L SO ₄	686	708	730	743
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	625	578	602	616
Litio	mg/L Li	0,4	-	0,7	-
Sodio	mg/L Na	190	196	191	195
Potassio	mg/L K	14,6	16,2	15,1	14,7
Calcio	mg/L Ca	353	340	351	358
Magnesio	mg/L Mg	80,6	79,9	82,7	76,8
Nitriti	mg/L NO ₂	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ammonio	mg/L NH ₄	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Stronzio	mg/L Sr	11,0	-	10,0	10,8

Tabella 1 – Risultati del monitoraggio condotto sull'acqua termale prelevata dal pozzo Cava Grande nell'area termale di Grotta Giusti nel corso del periodo 2004-2005 (Analisi presso il Dipartimento ARPAT di Firenze)

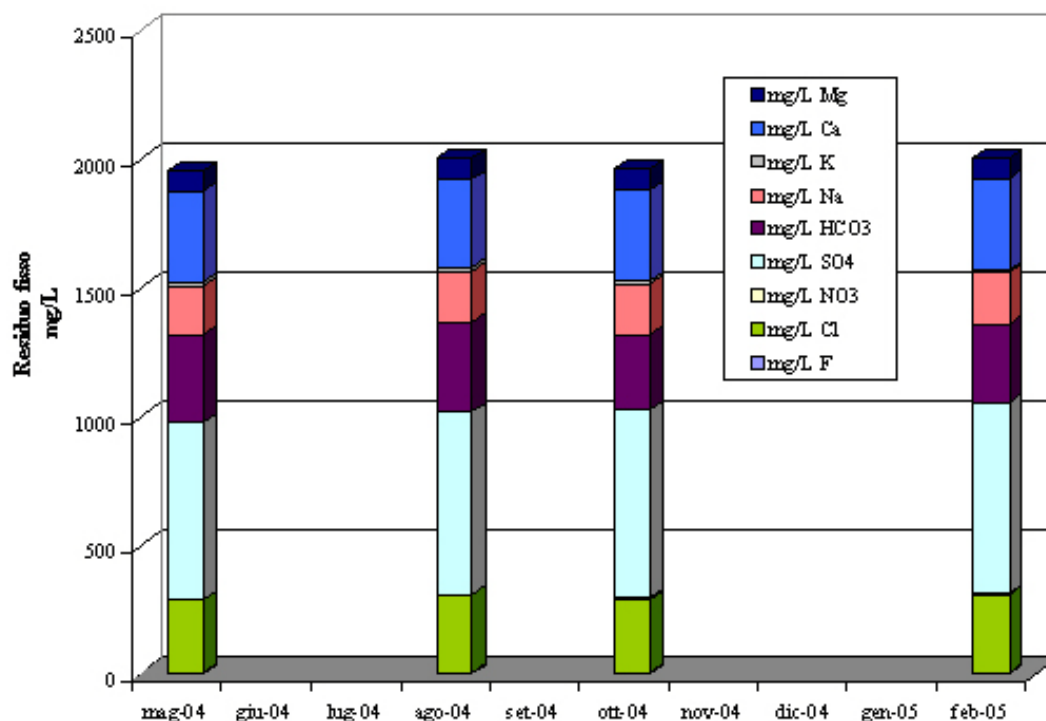


Figura 13 – Istogramma di composizione di 4 campioni dell'acqua termale prelevati dal pozzo Cava Grande nell'area termale di Grotta Giusti nel corso dell'anno 2004-2005.

Nella tabella 2 sono riportati ulteriori dati relativi ai componenti principali dell'acqua prelevata nell'area termale di Grotta Giusti - pozzo Cava Grande; si osserva per quest'acqua un'elevata costanza di composizione.

Parametri	Unità di misura	24/10/2007	07/05/2008	18/05/2009	24/11/2010	14/03/2011
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	170,0	150,0	164	-	192
Temperatura acqua	°C	-	34,1	34,1	34,1	33,8
pH alla sorgente	unità pH	6,4	6,6	6,3	6,4	6,4
Conducibilità elettrica	µS/cm 20 °C	2500	2545	2660	2550	2520
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	1948	2022	2102	1990	1985
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fluoruro	mg/L F	2,1	2,0	2,2	2,4	2,1
Cloruro	mg/L Cl	281	304	313	299	299
Bromuro	mg/L Br	0,2	0,36	0,33	-	-
Ioduro	mg/L I	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Nitrato	mg/L NO ₃	2,1	1,6	1,5	2,1	2,7
Solfato	mg/L SO ₄	704	728	782	733	719
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	622	622	632	605	634
Litio	mg/L Li	0,30	0,40	0,40	0,40	-
Sodio	mg/L Na	194	193	200	189	199
Potassio	mg/L K	14,0	13,6	13,9	12,3	13,6
Calcio	mg/L Ca	345	368	385	355	365
Magnesio	mg/L Mg	74,5	84,3	86,0	79,0	75,9
Stronzio	mg/L Sr	-	-	-	10,0	-

Tabella 2 - Composizione dell'acqua termale prelevata dal pozzo Cava Grande nell'area termale di Grotta Giusti nel corso degli anni 2007-2011 (Analisi presso il Dipartimento ARPAT di Firenze).

Nella tabella 3 sono riportati i dati relativi ai componenti principali dell'acqua prelevata dal lago Limbo, all'interno di Grotta Giusti. Questa acqua presenta la stessa composizione dell'acqua del pozzo di Cava Grande, ma è soggetta a maggior variabilità in relazione agli apporti meteorici. Nei campioni relativi ai prelievi del 24 novembre 2010 e del 14 marzo 2011, in periodi particolarmente piovosi, con il livello del lago notevolmente risalito rispetto agli anni precedenti, si sono osservati i più bassi livelli di solidi disciolti, quindi una variabilità evidente, che comunque non si è riscontrata per l'acqua del pozzo di Cava Grande.

Parametri	Unità di misura	24/10/2007	07/05/2008	18/05/2009	24/11/2010	14/03/2011
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	124	80	140	-	100
Temperatura acqua	°C	31,0	32,6	32,4	32,8	32,3
pH alla sorgente	unità pH	6,6	6,6	6,5	6,7	6,6
Conducibilità elettrica	μS/cm 20 °C	2590	2480	2500	2290	2380
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	2047	1997	1969	1812	1890
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fluoruro	mg/L F	2,1	2,0	2,1	2,9	2,0
Cloruro	mg/L Cl	304	304	295	288	289
Bromuro	mg/L Br	0,3	0,27	0,26	-	-
Ioduro	mg/L I	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Nitrato	mg/L NO ₃	1,7	1,7	1,7	1,8	2,0
Solfato	mg/L SO ₄	741	726	722	668	678
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	629	619	607	550	585
Litio	mg/L Li	0,37	0,42	0,37	0,40	0,40
Sodio	mg/L Na	211	195	186	171	185
Potassio	mg/L K	15,6	13,8	13,2	11,9	12,3
Calcio	mg/L Ca	384	361	362	328	347
Magnesio	mg/L Mg	71,5	85,1	83,1	72,6	71,2
Stronzio	mg/L Sr	-	-	-	11,0	-

Tabella 3 – Composizione dell'acqua termale prelevata dal Lago Limbo all'interno di Grotta Giusti (periodo 2007-2011; analisi presso il Dipartimento ARPAT di Firenze).

Nella tabella 4 sono riportati metalli ed elementi di natura non metallica nelle acque prelevate nell'area termale di Grotta Giusti - pozzo Cava Grande e Lago Limbo.

Fra i due corpi idrici non si osservano sostanziali differenze dei livelli di concentrazioni.

Parametri	Unità di misura	Pozzo Cava Grande				Lago Limbo	
		26/10/04	27/3/06	07/05/2008	14/03/2011	07/05/2008	14/03/2011
Arsenico	µg/L As	<3	5,9	4,4	3,2	5,3	2,7
Alluminio	µg/L Al	-	-	9,8	41,0	12,0	5,0
Antimonio	µg/L Sb	<2	0,74	0,54	<2	0,52	<2
Bario	µg/L Ba	38,	66,8	30,4	-	28,7	-
Boro	mg/L B		0,99	0,50	-	0,50	-
Cadmio	µg/L Cd	0,3	0,27	0,02	<0,5	0,02	<0,5
Cobalto	µg/L Co	-	0,93	0,74	-	0,64	-
Cromo	µg/L Cr	<1	0,42	-	<2	-	<2
Ferro	µg/L Fe	<5	3,0	-	4,5	-	<3
Manganese	µg/L Mn	<1	2,1	1,1	1,4	0,2	<1
Mercurio	µg/L Hg	-	-	<0,01	-	<0,01	-
Nichel	µg/L Ni	<2	-	-	2,8	-	<2
Piombo	µg/L Pb	<1	0,12	0,12	2,0	0,14	1,4
Rame	µg/L Cu	3	25,1	4,4	<2	4,8	<2
Selenio	µg/L Se	-	-	0,16	<2	0,24	
Uranio	µg/L U	-	0,08	-	-	-	-

Tabella 4 – Metalli ed elementi di natura non metallica nelle acque prelevate nell'area termale di Grotta Giusti - pozzo Cava Grande e Lago Limbo. I differenti limiti di rivelabilità sono conseguenti all'impiego di diverse tecniche di analisi (ICP-MS e AAS-GF - spettrometria al plasma accoppiata a un rivelatore di massa e spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica).

Il trend temporale del contenuto in solfati del pozzo Cava Grande, emergenza con le minori influenze delle precipitazioni locali, mette in mostra un leggero decremento a partire dal 2007 (figura 14).

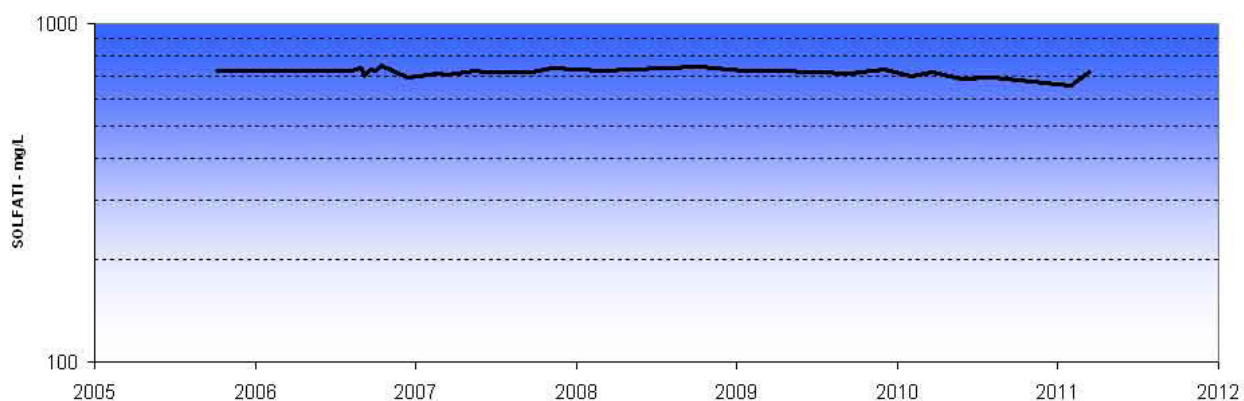


Figura 14 - Trend temporale ione solfato – Pozzo cava grande

Il trend, pur disturbato da una elevata variabilità soprattutto nel primo periodo, e tenuto conto dell'incertezza di misura, risulterebbe statisticamente significativo con $p < 0,05$ per un modello lineare di decremento dello ione solfato di -5 mg/L ogni anno (figura 15).

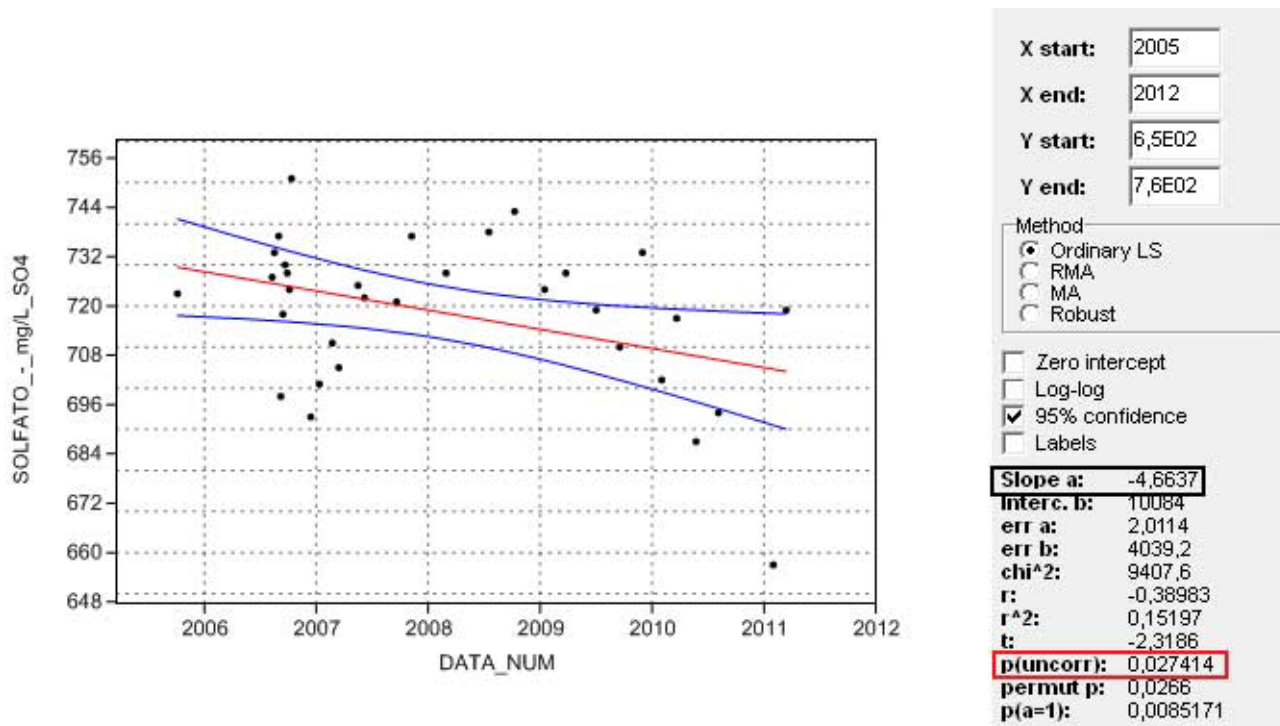


Figura 15 – Valutazioni statistiche trend temporale ione solfato – pozzo Cava Grande

Interessante rilevare come i dati risultino interpretabili, ancora con esiti statisticamente significativi, da un modello polinomiale con marcato decremento del contenuto di ione solfato a partire dal 2007 (figura 16).

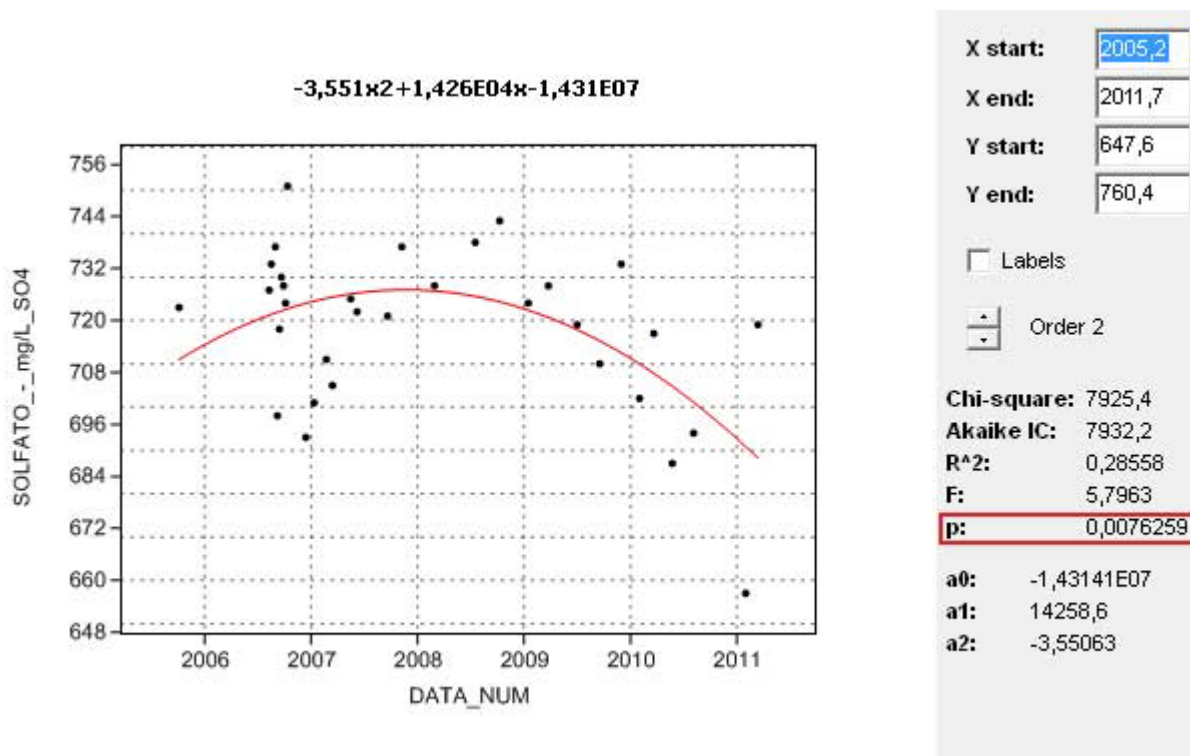


Figura 16 - Valutazioni statistiche trend temporale ione solfato – Pozzo Cava Grande

Terme di Grotta Parlanti

La Grotta Parlanti attualmente non è in uso: vari problemi hanno condotto alla sua chiusura da circa 8 anni.

L'originario punto di emergenza delle acque termali è posto a sud-est della Stazione Termale, poco distante da Casa La Valle, ad una quota di circa 68 m s.l.m.

Lungo una faglia, che nell'area della Casa La Valle mette a contatto i Diaspri a monte con le Marne del Sugame a valle, risale l'acqua termale della Sorgente Parlanti da cui hanno avuto origine i travertini; per questo motivo è stata denominata "Faglia di Grotta Parlanti" (Fazzuoli, 1992).

L'acqua fuoriesce da una cavità naturale allargata artificialmente, alla base della quale si ha la risalita dell'acqua termale, ad una quota di 53,6 m s.l.m.

La cavità da cui fuoriesce l'acqua presenta un ingresso di circa 1 m di diametro, ma tende ad ampliarsi al disotto del pelo dell'acqua, fino ad una profondità visibile di circa 4 m. Sono visibili anche alcuni piccoli cunicoli laterali, dai quali risale l'acqua termale. La cavità è scavata in calcari con interstrati marnosi, alla base delle Marne del Sugame. Si tratta chiaramente di una cavità di origine carsica, scavata in condizioni "freatiche", cioè da acque che scorrono in pressione al di sotto della quota piezometrica locale.

Dalla cavità in cui si trova la sorgente parte anche la galleria di adduzione dolcemente inclinata e lunga poco più di 150 metri, che unisce la sorgente all'attuale stabilimento termale, scavata in parte entro il travertino ed in parte lungo il contatto tra travertino e substrato, qui costituito dalle Marne del Sugame.

Nella tabella 5 sono riportati i dati relativi ai componenti principali delle acque di Grotta Parlanti e, ai fini di un confronto fra la tipologia di queste due acque, quelli del pozzo Cava Grande; questo confronto mette in evidenza una notevole similitudine di composizione delle due acque.

Parametri	Unità di misura	Sorgente di Grotta Parlanti			Pozzo Cava Grande
		22/05/1989	1997*	06/08/2003	07/05/2008
Temperatura acqua	°C	-	31,0	28,0	34,1
Conducibilità elettrica	μS/cm 25 °C	2330	-	2698	2545
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	-	2224	1815	2022
pH	unità pH	6,7	6,7	7,0	6,6
Ammonio	mg/L NH ₄	non rivelabile	-	<0,04	<0,05
Nitrito	mg/L NO ₂	non rivelabile	-	<0,02	<0,002
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	non rivelabile	-	<0,1	<0,1
Bromuro	mg/L Br	-	-	<0,5	0,36
Cloruro	mg/L Cl	271	320	278	304
Nitrato	mg/L NO ₃	2,0	-	2,0	1,6
Solfato	mg/L SO ₄	640	606	663	728
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	568	652	579	622
Litio	mg/L Li	-	-	0,4	0,40
Sodio	mg/L Na	-	182	172	193
Potassio	mg/L K	-	12,8	11,2	13,6
Calcio	mg/L Ca	333	329	324	368
Magnesio	mg/L Mg	77,8	86	73,0	84,3

*da: Bartolini, 1980. L'espressione dei risultati è riportata come nei documenti originali.

Tabella 5 – Composizione dell'acqua termale di Grotta Parlanti e confronto con l'acqua del pozzo Cava Grande.

Nella tabella 6 sono riportati metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua di Grotta Parlanti; questi dati, comunque relativi ad un solo campione, evidenziano il basso livello di concentrazione di queste sostanze.

Elementi	Unità di misura	Prelievo del 06/08/2003
Arsenico	μg/L As	<5
Bario	mg/L Ba	<0,1
Cadmio	μg/L Cd	<0,5
Cromo	μg/L Cr	<5
Ferro	μg/L Fe	<50
Manganese	μg/L Mn	<5
Piombo	μg/L Pb	<5
Rame	μg/L Cu	<5
Stronzio	mg/L Sr	9,5

Tabella 6 – Metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua termale di Grotta Parlanti.

TERME DI ULIVETO (ULIVETO TERME - PISA)

L'acqua delle terme Uliveto è captata all'interno di una concessione mineraria che comprende le località Noce, Uliveto Terme e Caprona (comune di Pisa) in destra idrografica del fiume Arno, lungo il margine meridionale del rilievo del Monte Pisano, complesso montuoso che emerge isolato fra la piana di Lucca e quella di Pisa (figura 1).

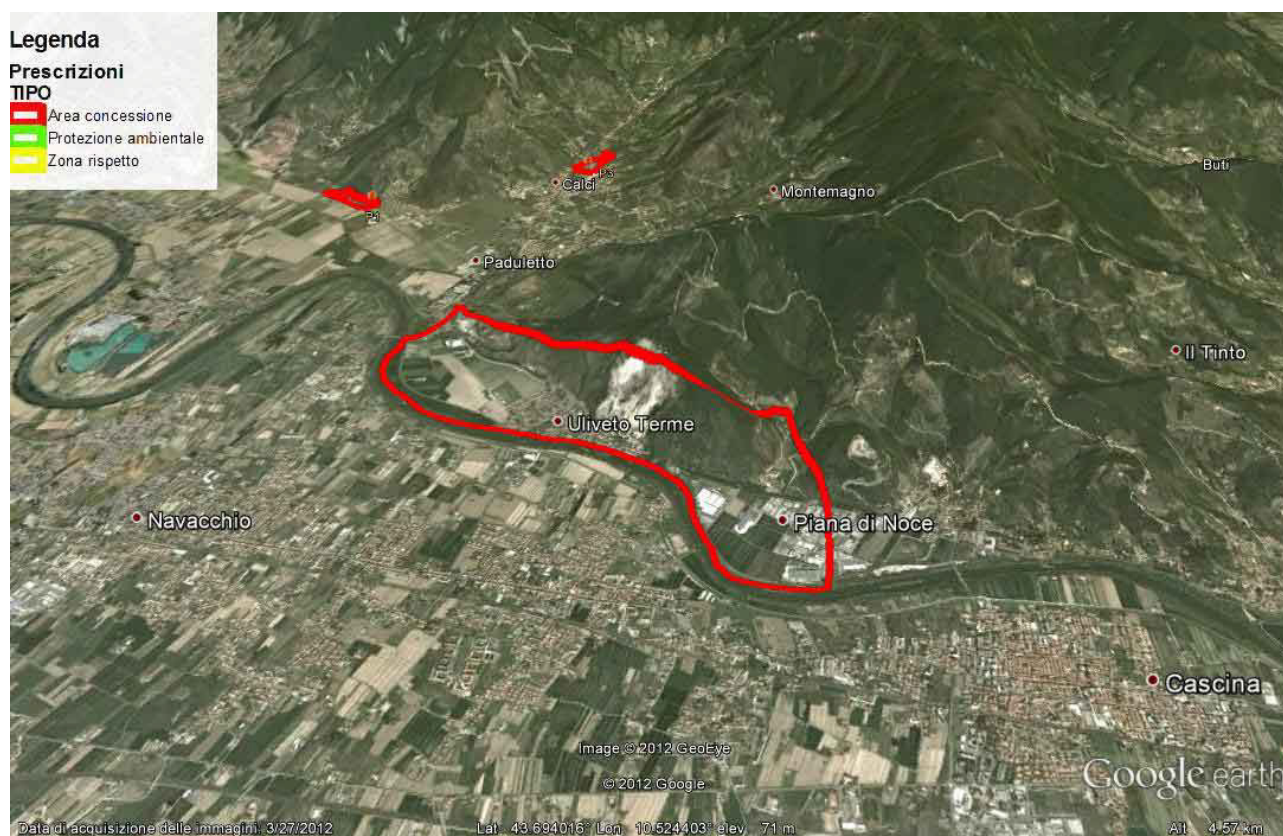
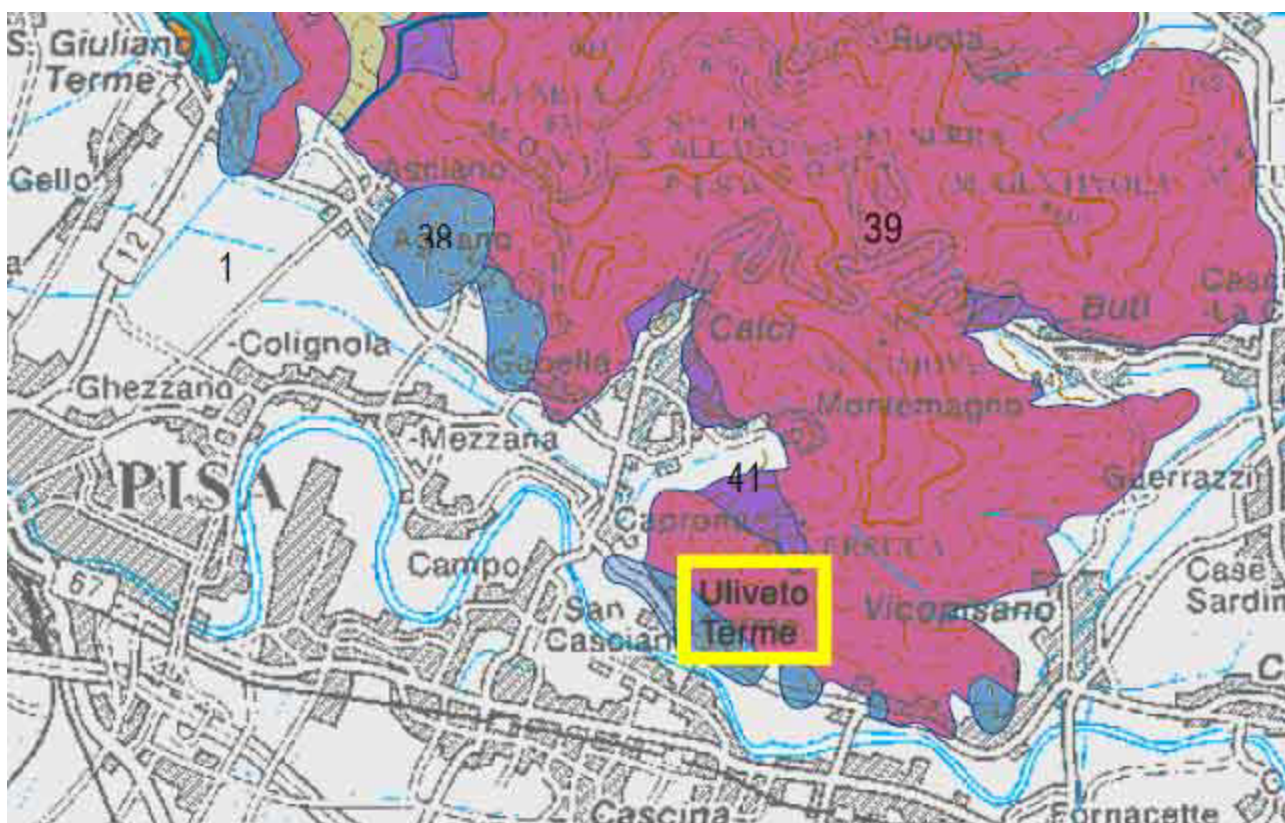


Figura 1 – Concessione Uliveto Terme - Dati Regionale Acque Minerali e Termali su Google Earth

Questo rilievo, che arriva alla quota di 918 m con il monte Serra, è caratterizzato da una complessa geologia con presenza soprattutto di rocce di tipo metamorfico. In figura 2 sono indicate le principali unità strutturali con la presenza nell'area di Uliveto di un importante contatto tra il gruppo triassico verrucano (39) e i soprastanti marmi (38).



Legenda:

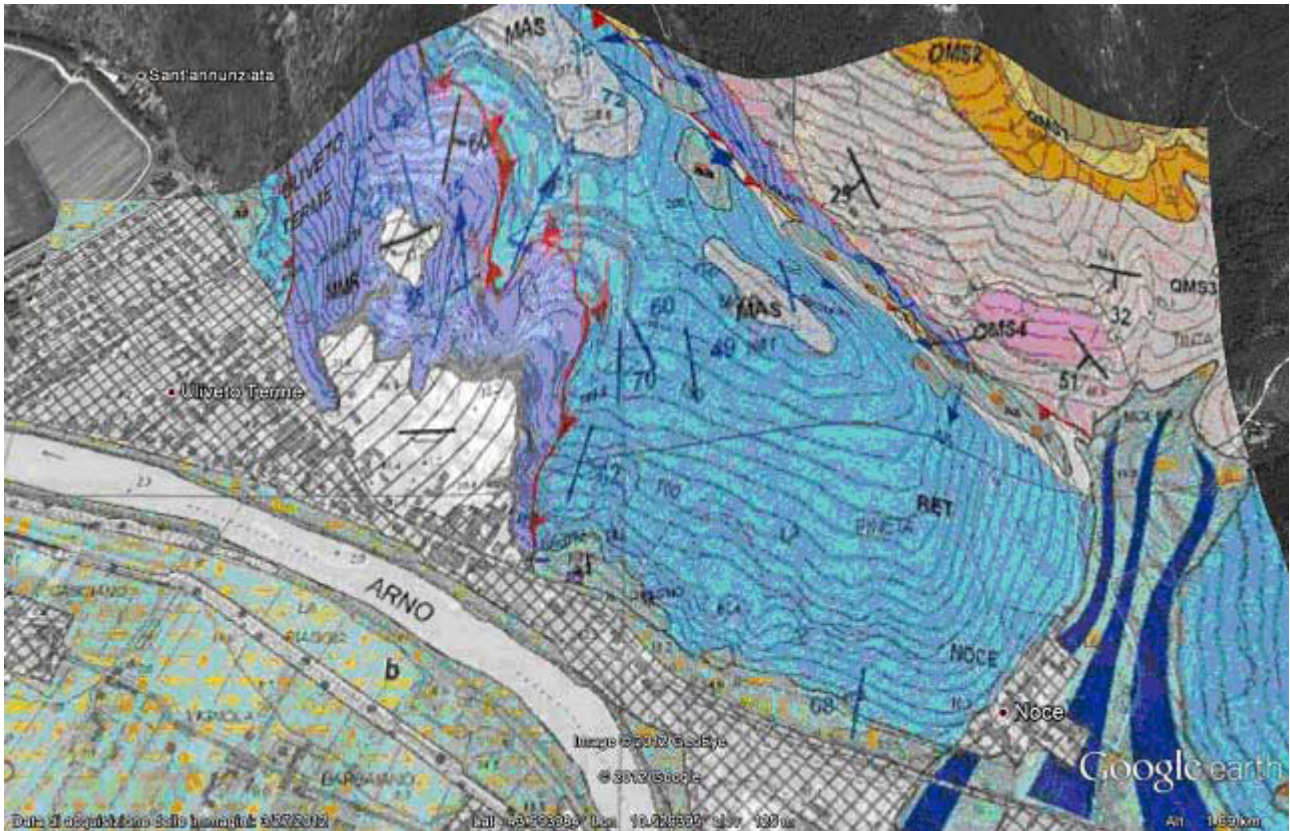
DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIOCENICI E QUATERNARI. **1** – sabbie, ciottolami e limi
 DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE METAMORFICA: **38** – dolomie, marmi dolomitici e marmi, **39** - gruppo triassico: metaconglomerati, metarenarie e quarziti **41** – basamento ercinico: filladi, quarziti e calcescisti

Figura 2 - Inquadramento Geologico dell'area di Uliveto Terme - Carta Geologica della Toscana 1:250.000



Figura 3 – Affioramento di quarziti del basamento ercinico (Versante orientale del monte Verruca)

Il dettaglio della carta geologica di scala 1:10.000 mostra le giaciture in monoclinale con immersione sud-occidentale delle quarziti QMS verrucane alle spalle del rilievo di Uliveto e la presenza di una placca della serie toscana non metamorfica qui rappresentata dai calcari retici RET e liassici massicci MAS che ricopre i marmi MMR metamorfici che hanno sovrascorso le quarziti secondo una superficie ad alto angolo sempre ad immersione sud-occidentale verso la Pianura dell'Arno (figura 4).



Legenda:

DEPOSITI OLOCENICI: **b** - sabbie e limi

FALDA TOSCANA: **MAS** - calcare massiccio, **RET** - calcari e marne a Rhaetavicula

UNITÀ TOSCANE METAMORFICHE: **MMR** - calcari coroidi,

Formazione delle Quarziti del Monte Serra: **QMS4** - membro delle quarziti viola zonate, **QMS3** - membro delle quarziti bianco rosa, **QMS2** - membro delle quarziti verdi

Figura 4 - Carta Geologica Regionale dell'area di Uliveto Terme 1:10.000 Sezione 273110 Cascina

Le formazioni che costituiscono i Monti Pisani sono generalmente poco permeabili fatta eccezione per i versanti di Uliveto Terme (a sud), S. Giuliano (a ovest) ed Agnano dove affiorano terreni calcarei molto permeabili e carsificabili che rappresentano importanti aree di ricarica locale delle emergenze termali. La risalita dell'acqua avviene lungo le profonde faglie che delimitano la pianura pisana responsabili del sollevamento dei calcari mesozoici e dell'antico nucleo metamorfico del Monte Serra.

La circolazione profonda fino ad almeno 700 m dal piano campagna, si presume avvenga anche qui

nella formazione del calcare cavernoso del Trias, ricca in gesso. Le acque che si formano, prevalentemente solfatiche, sembra modifichino la composizione in bicarbonato calciche per contatto con un circuito meno profondo nei terreni carbonatici, mentre un contatto con acque ancora più superficiali ricche in ossigeno potrebbe determinare la scomparsa di idrogeno solforato che si forma nelle zone profonde per contatto con i calcari cavernosi.



Figura 5 – Calcari cavernosi nell'area di Uliveto Terme

Nell'area delle Terme di Uliveto le varie captazioni di acque minerali utilizzate ai fini dell'imbottigliamento presentano una composizione molto simile all'acqua termale di Uliveto. Le diverse temperature della varie captazioni dipendono dai differenti percorsi idrici di risalita.

L'anidride carbonica, gas caratteristico delle manifestazioni termali mediterranee e che rappresenta un elemento distintivo delle manifestazioni di Uliveto, può derivare dai seguenti processi:

1) coinvolgimento di gessi e sostanze carboniose, secondo la seguente reazione:



2) decomposizione dei calcari per calore:



Nella *Relazione di analisi chimica dei signori Prof. P. Tassinari e C. Marchetti* del 1874 sono riportate le analisi fra più antiche delle acque termali di Uliveto (Tassinari e Marchetti, 1874).

Nell'introduzione al lavoro analitico, si riporta che *Da un fondo melmoso si vedono sgorgare queste acque eccessivamente cariche di acido carbonico. Parte di esse si raccoglie direttamente in vasche di muratura comode per i bagni; altre vanno ad alimentare fonti e servono per uso di bevanda. Le acque delle varie polle di questo Stabilimento sono state esaminate distintamente per i loro caratteri fisici e chimici e da questo esame si è conchiuso per farne due divisioni, cioè: acque calde e acque fredde.*

E ancora: le ricerche analitiche qualitative o quantitative furono eseguite sull'acqua naturale filtrata o sul residuo dell'evaporazione di essa: come sarà indicato nei singoli casi. Le evaporazioni si sono fatte in capsula di platino chiusa per il disopra da speciale apparecchio, che permetteva l'uscita del vapore condensato mentre preservava dalla polvere l'acqua in evaporazione. I numeri dati nei risultati delle determinazioni quantitative sono la media di diverse esperienze.

Il lavoro di Tassinari e Marchetti è di notevole interesse anche perché riporta le metodologie analitiche impiegate per la determinazione dei componenti principali e addirittura di quelli in concentrazioni minori (ad esempio, litio).

Le acque calde riportano una temperatura di 32,76 °C (valori medi di misure effettuate nel 1873 e 1874): le analisi indicano acque molto mineralizzate con una composizione solfato bicarbonato sodico calcica (figura 6).

Le acque fredde (tabella 1) presentano una temperatura di 23,0 °C (valori medi di misure effettuate nel 1873 e 1874): queste acque sono notevolmente diverse da quelle calde e indicano una minore mineralizzazione con uno spostamento verso una composizione bicarbonato sodico calcica.

Molti anni dopo altre analisi mettono in evidenza un'acqua termale con composizione bicarbonato solfato calcica con minore contenuto di sodio e con ulteriore diminuzione del residuo fisso; queste analisi, effettuate da Porlezza nel 1949 e quelle di Taponeco del 1975, mostrano un'acqua che ha mantenuto per decenni la stessa composizione (tabella 2, figura 7). Queste ultime analisi, come si può osservare nell'etichetta storica di figura 7, non riportano il dato di temperatura, un parametro di notevole interesse per questa tipologia di acque.

Riassunto dei dati dell'analisi quantitativa

Temperatura 32,76 C.

Materia ocracea sospesa in un litro, gr. 0,0118.

Densità 1,0046 (acqua distillata a 0° = 1).

	QUANTITÀ IN GRAMMI PER UN LITRO DI ACQUA ▲	CORRISPONDENTE QUANTITÀ DI IDROGENO ■
Per i solfati, (SO ³).....	0,8182700	0,0170470
» i nitrati, (NO ³).....	tracce	
» i cloruri, cloro.....	0,7100000	0,0200000
» i ioduri, iodio.....	tracce	
» i carbonati, (CO ³) (1).....	(0,9681000)	(0,0322700)
» » » (2).....	1,0564950	0,0352165
		0,0722635
Potassio.....	tracce	
Sodio.....	0,6962000	0,0302730
Ammonio.....	tracce	
Litio.....	0,0023225	0,0003603
Magnesio.....	0,1102700	0,0091892
Calcio.....	0,6488200	0,0324410
		0,0722635
Fosfato di ferro	}	0,0050000
» di alluminio		
Fosfati terrosi		
Acido silicico (Silice).....	0,0358000	
	4,0833775	
Sostanze fisse per determinazione diretta.....	4,1350000	
Acido carbonico dei carbonati a- cidi (CO ³).....	0,7747630	
Acido carbonico libero (CO ³).....	0,7031740	

(1) Dato dall'esperienza v. p. 20.

(2) Calcolato.

Figura 6 – Analisi fra le più antiche delle acque termali di Uliveto (Tassinari e Marchetti, 1874)

Parametri	Unità di misura	Acque calde	Acque fredde
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	703	392
Temperatura acqua	°C	32,8	23,0
Ammonio	mg/L NH ₄	tracce	tracce
Cloruro	mg/L Cl	710	195
Ioduri	mg/L I	tracce	tracce
Nitrato	mg/L NO ₃	tracce	tracce
Solfato	mg/L SO ₄	818	241
Carbonato	mg/L CO ₃	1056	1095
Litio	mg/L Li	2,5	0,6
Sodio	mg/L Na	696	427
Potassio	mg/L K	tracce	tracce
Calcio	mg/L Ca	649	507
Magnesio	mg/L Mg	110	35,0
Silice	mg/L SiO ₂	35,8	20,3
Sostanze fisse per determinazione diretta	mg/L	4135	2595
Residuo fisso calcolato	mg/L	3430	1963

Tabella 1 – Trascrizione in termini moderni delle analisi delle acque termali di Uliveto dei Prof. P. Tassinari e C. Marchetti, 1874

Parametri	Analisti			
	C. Porlezza, 1949		G. Taponeco, 1975	
	Unità di misura	Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa	Unità di misura	Laboratorio di Igiene e Profilassi di Pisa
Residuo fisso a 180 °C	gr. per litro	2,12	g/litro	1,974
Abbassamento crioscopico	°C	0,14	°C	-0,084
Pressione osmotica	P	1,69	Po	1,01 atm
Concentrazione osmotica	Co	75,7 millimoli	-	45,91 millimoli /100 g H ₂ O
Conduttività elettrica (non è riportata la temperatura di misura)	μS/cm	3100	μS/cm	2470
Esponente d'idrogeno	pH	6,2	pH	6,20
Alcalinità	cc. HCl 1n	20,65	-	-
Radioattività	Unità Mache	10	-	-
Gas disciolti (riferiti a condizioni normali)				
Anidride carbonica	CO ₂ cc	700	ml per litro	506,6
Azoto e gas rari	cc	2	ml per litro	tracce
Ossigeno per litro	-	-	ml	4,7
Emanazioni di radio	Ra	3,1	-	-
Sostanze disciolte	gr. per litro	-	mg per litro	-
Ione sodio	Na ⁺	0,2755	Na ⁺	272
Ione potassio	K ⁺	0,0316	K ⁺	21,1
Ione litio	Li ⁺	0,0006	Li ⁺	0,65
Ione magnesio	Mg ⁺⁺	0,0450	Mg ⁺⁺	50,9
Ione calcio	Ca ⁺⁺	0,4012	Ca ⁺⁺	357
Ione cloro	Cl ⁻	0,2810	Cl ⁻	269
Ione solforico	SO ₄ ⁻	0,3840	SO ₄ ⁻	349
Ione idrocarbonico	HCO ₃ ⁻	1,2600	HCO ₃ ⁻	1298
Ione nitrico	-	-	NO ₃ ⁻	2,7
Acido silicico	-	0,0360	Silice SiO ₂	18,3

Tabella 2 – Analisi storiche dell'acqua termale di Uliveto. Espressione dei risultati e unità di misura sono quelle originali.

GRAN PREMIO ESPOSIZIONE INTERNAZIONALE D'IGIENE SOCIALE ROMA 1912

CLINICA MEDICA GENERALE DELL'UNIVERSITÀ DI PISA

L'acqua alcalina di Uliveto, bicarbonato calcico, carbonica naturale, per le sue proprietà fisico-chimiche derivanti dalla sua particolare costituzione minerale, dall'alto grado di dissociazione ionica dei suoi componenti e dall'elevato tenore di radioattività, svolge nell'organismo una vasta serie di azioni biologiche e terapeutiche ed è quindi un vero e proprio medicamento di provata efficacia.

L'acqua di Uliveto stimola infatti le funzioni del ricambio attivando i processi ossidativi; scioglie e sottrae ai tessuti le scorie metaboliche promuovendo anche una più abbondante diuresi (Fedeli); stimola i processi enzimatici della digestione e sollecita un più completo assorbimento intestinale, corregge la iperacidità gastrica; cancella gli stati congestivi ed infiammatori dello stomaco, dell'intestino e delle vie biliari; svolge una evidente azione diuretica.

L'acqua di Uliveto per queste sue proprietà è un'acqua medicinale che trova le sue principali indicazioni terapeutiche nelle malattie dello stomaco e dell'intestino (gastriti, ipercloridria, enteriti ed enterocoliti acute e croniche), del fegato e delle vie biliari (epatiti acute e croniche, angiolitici, colelitici, colelitiasi) nelle malattie del ricambio (uricemia, gotta), nelle affezioni allergiche (anafilassi digestiva, dermatosi allergiche, orticaria, eczemi). Per il suo potere diuretico ed antilinfatico l'acqua di Uliveto è altresì indicata nelle malattie delle vie urinarie (pielocistiti, cistiti) e per le sue proprietà di stimolo su i processi enzimatici della digestione e dell'assorbimento intestinale dei grassi rappresenta il mezzo ideale per diluire il latte nell'allattamento artificiale e misto (Fiore) e nella dieta latte dell'adulto.

Per la sua particolare costituzione e per la sua attività terapeutica, l'acqua naturale alcalina di Uliveto è per il medico un farmaco prezioso nella cura delle malattie dell'apparato digerente, del fegato, del ricambio, delle vie urinarie; essa conserva inalterate le sue proprietà biologiche e terapeutiche anche trasportata lungi dalla sorgente.

Si consiglia come dose media la somministrazione di gr. 200-250 di acqua di Uliveto tiepida al mattino, a digiuno, oltre al normale uso durante la giornata, secondo giudizio del medico.

IL DIRETTORE
Prof. Cataldo Cassano

ANALISI BATTERIOLOGICA ISTITUTO IGIENE E MICROBIOLOGIA DELL'UNIVERSITÀ DI PISA

Controlli batteriologici sistematicamente ripetuti dimostrano che l'Acqua della Sorgente «Uliveto» è batteriologicamente pura.

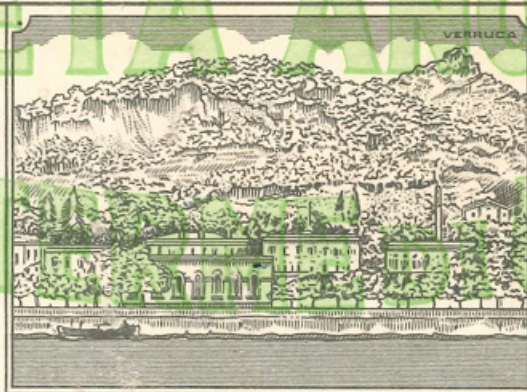
IL DIRETTORE
Prof. G. Buonomini

5 Novembre 1952

PREMIATI STABILIMENTI
S.A. ACQUA E U TERME DI

ULIVETO

Comune di VICOPISANO - Provincia di PISA (ITALIA)



ACQUA MINERALE CARBONICA NATURALE ACIDULO - ALCALINA,
BICARBONATO - CALCICA, LITINICA

USO: La dose media da bersi preferibilmente tiepida a digiuno, è di 200-250 cc. oltre al normale uso durante la giornata, secondo il giudizio del medico, anche durante i pasti. L'acqua di Uliveto è controindicata nelle gravi nefropatie con insufficienza renale.

Autorizzata la vendita con Decr. Ministro dell'Interno in data 10 Agosto 1925 N. 62 e Decr. in data 24 Aprile 1953 N. 590

BOTTIGLIE STERILIZZATE

ISTITUTO DI IDROLOGIA MEDICA DELL'UNIVERSITÀ DI ROMA

L'acqua alcalina di Uliveto, ormai classica per la tradizione antica e l'esperienza nuova, è un'acqua minerale naturale ad azione medicamentosa che ha le sue principali indicazioni terapeutiche nelle malattie dello stomaco, dell'intestino, del fegato, del ricambio, delle vie biliari ed urinarie. La complessa varietà dei suoi aspetti chimici e chimico-fisici rende bene ragione delle documentate azioni terapeutiche, fra le quali veramente importanti sono gli effetti antilinfatici a livello epatico e renale, l'azione correttiva sugli stati catarrali dell'apparato digerente e sulle dispesie, sia funzionali che secondarie, comprese quelle infantili, l'influenza su vari settori del ricambio (quello purinico in particolare) e su condizioni di alterata reattività, quali alcune manifestazioni cliniche dell'allergia e le intolleranze (anche locali della mucosa gastrointestinale ed epatiche) a taluni medicamenti.

Va, pertanto, la Uliveto vero e proprio medicamento, prescritta e usata, a dosi ben determinate, variabili da 200 a 2000 cc. nelle 24 ore, a digiuno o durante i pasti.

IL DIRETTORE
Prof. M. Messini

30 Settembre 1952

ANALISI CHIMICA ISTITUTO DI CHIMICA GENERALE DELL'UNIVERSITÀ DI PISA

Prof. R. NASINI 1912, 1924

Prof. C. PORLEZZA 1949

Residuo fisso e costanti chimico-fisiche

Residuo fisso a 180°	gr. 2,12 p. litro
Abass. crioscopico	= 0,14
Pressione osmotica	P = 1,69
Concentr. osmotica	C ₀ = 75,7 millimoli
Conduttività elettr.	K _m = 0,0031
Esponente d'idrogeno	pH = 6,2
Alcalinità cc HCl (1 n)	20,65
Radioattività: Unità Mache	10

Gas disciolti (riferiti a condiz. normali)

Anidride carbonica	CO ₂ cc 700 p. l
Azoto e gas rari	N ₂ ecc. cc. 2 - »
Emanazioni di radio	Rn mme 3,10

Sostanze disciolte (gr. p. litro)

Ione Sodio Na'	0,2755
» potassio K'	0,0316
» litio Li'	0,0006
» magnesio Mg''	0,0450
» calcio Ca''	0,4012
» cloro Cl'	0,2810
» solforico SO ₄ ''	0,3840
» idrocarbonico HCO ₃	1,2600
Anidride carb. lib. CO ₂	1,3785
Acido silicico H ₂ SiO ₃	0,0360
	4,0934

Figura 7 – Etichetta del 1952 dell'acqua delle terme di Uliveto.

Le analisi attuali mettono in evidenza un'acqua che, rispetto alle analisi del recente e lontano passato, ha un minore contenuto dei solidi disciolti; da valori intorno a 4000 mg/L dell' '800, l'acqua termale di Uliveto presenta oggi un valore di circa 700 mg/L e mantiene la stessa tipologia bicarbonato solfato calcica con ulteriore diminuzione del contenuto di sodio e della temperatura (tabella 3).

Parametri	Unità di misura	14/04/2008
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	1220
Temperatura acqua	°C	17,3
pH alla sorgente	unità pH	5,9
Conducibilità elettrica	μS/cm 20 °C	1130
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	769
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,05
Nitrito	mg/L NO ₂	0,008
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	<0,05
Fluoruro	mg/L F	1,07
Cloruro	mg/L Cl	79,5
Bromuro	mg/L Br	0,2
Ioduro	mg/L I	<0,5
Nitrato	mg/L NO ₃	6,5
Solfato	mg/L SO ₄	103
Idrogenocarbonato	mg/L HCO ₃	574
Litio	mg/L Li	0,18
Sodio	mg/L Na	75,8
Potassio	mg/L K	7,6
Calcio	mg/L Ca	179
Magnesio	mg/L Mg	27,8
Stronzio	mg/L Sr	1,6
Durezza totale	° F	56,2
Silice	mg/L SiO ₂	7,5

Tabella 3 – Analisi recenti dell'acqua termale di Uliveto

Nella tabella 4 sono riportate le analisi dei metalli e degli elementi di natura non metallica determinati nell'acqua termale di Uliveto e in vicine captazioni che costituiscono la miscela dell'acqua minerale di Uliveto imbottigliata. In relazioni ai limiti di legge stabiliti dal D.M. 542/92 (e succ. modifiche) che sono applicabili quando le acque minerali anche di uso termale sono imbottigliate, non si riscontrano concentrazioni dei vari elementi degne di nota. Fra questi sono riportati anche elementi che in tale decreto non presentano limiti (alluminio, bromo, litio, ferro, stronzio) ed elementi non previsti (cobalto e zinco). E' interessante osservare che la stessa acqua termale e quelle provenienti dalle differenti captazioni mostrano un profilo di concentrazioni molto simile, come meglio evidenziato nella figura 8.

Denominazione	Alluminio	Antimonio	Arsenico	Bario	Boro	Bromo	Cobalto	Litio
Valore limite DM 542/92	-	5	10	1000	5000	-	-	-
Terme di Uliveto	11,1	0,03	0,29	13,7	700	390	0,25	285
Uliveto pozzo nonna 2	18,8	0,03	0,56	12,7	910	521	0,34	387
Uliveto pozzo nonna 3	48,2	0,01	0,35	9,4	744	455	0,3	342
Uliveto pozzo nonna 4	40,3	0,02	0,35	9,1	559	344	0,26	275
Uliveto pozzo nonna 5	29,2	0,01	0,29	5,9	538	326	0,25	214
Uliveto pozzo nonna 6	41,7	0,01	0,21	2,8	606	332	0,25	246
Denominazione	Ferro	Manganese	Nichel	Piombo	Rame	Selenio	Stronzio	Zinco
Valore limite DM 542/92	-	500	20	10	1000	10	-	-
Terme di Uliveto	1,1	0,50	3,5	0,10	3,2	0,93	1569	5,2
Uliveto pozzo nonna 2	1,0	0,57	5,6	0,10	3,0	0,76	1913	7,1
Uliveto pozzo nonna 3	1,3	0,23	3,3	0,10	2,8	0,72	1550	5,6
Uliveto pozzo nonna 4	1,6	0,08	3,2	0,10	2,4	0,92	1247	6,6
Uliveto pozzo nonna 5	1,4	0,02	2,5	0,04	1,7	1,07	1169	3,8
Uliveto pozzo nonna 6	1,5	2,51	3,6	0,09	2,6	0,81	1275	6,5

Mercurio <0,05 µg/L; Cadmio <0,05 µg/L

Tabella 4 - Analisi dei metalli e degli elementi di natura non metallica determinati nell'acqua termale di Uliveto e in vicine captazioni che costituiscono la miscela dell'acqua minerale di Uliveto imbottigliata. Concentrazioni in µg/L. Prelievo del 19-4-2007.

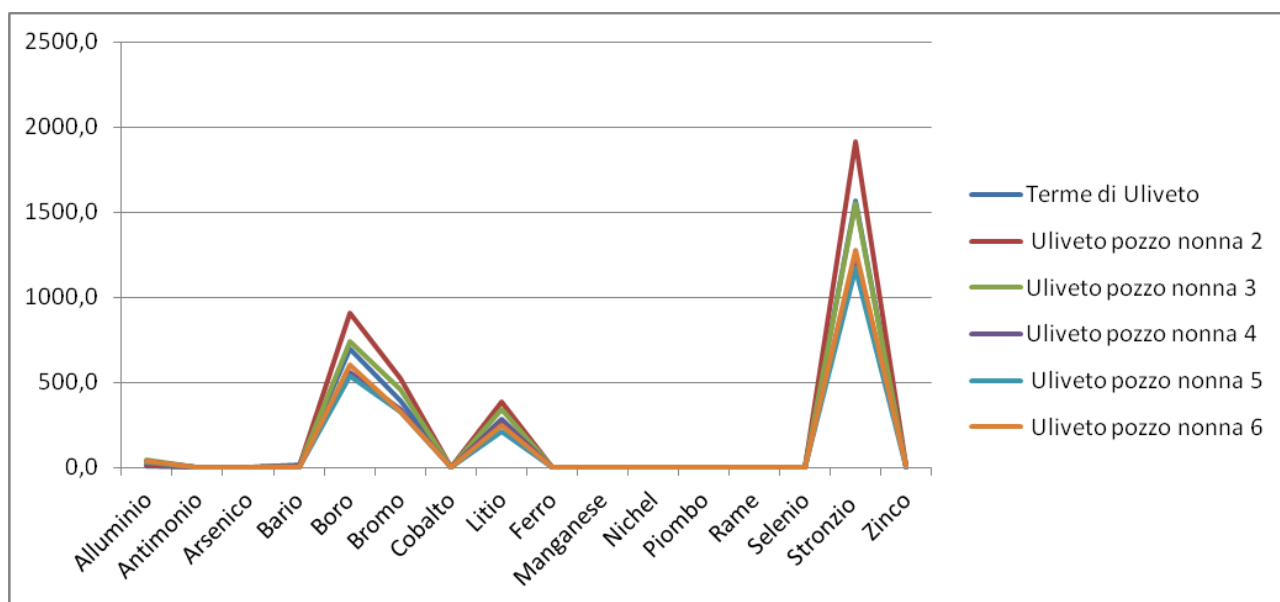


Figura 8 - Concentrazioni dei metalli e degli elementi di natura non metallica determinati nell'acqua termale di Uliveto e in vicine captazioni che costituiscono la miscela dell'acqua minerale di Uliveto imbottigliata.

Il trend temporale relativo ai solfati nell'ultimo decennio, tenuto conto della scala logaritmica, mostra ancora un sensibile decremento del tenore dei solfati (figura 9).

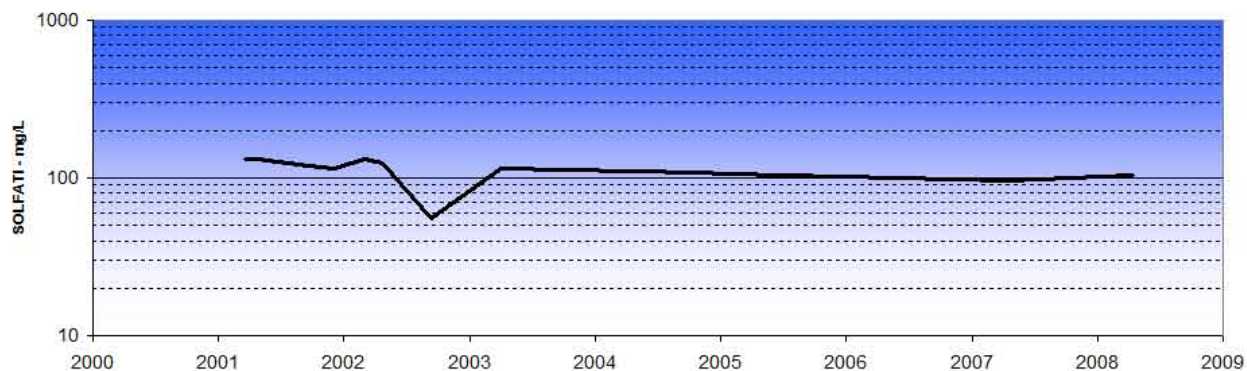


Figura 9 - Trend temporale ione solfato

Anche escludendo l'evidente outlier nell'anno 2002 la valutazione statistica del trend lineare in decremento, nell'ordine dei -4 mg/L*anno rivela significatività statistica con $p < 0.05$.

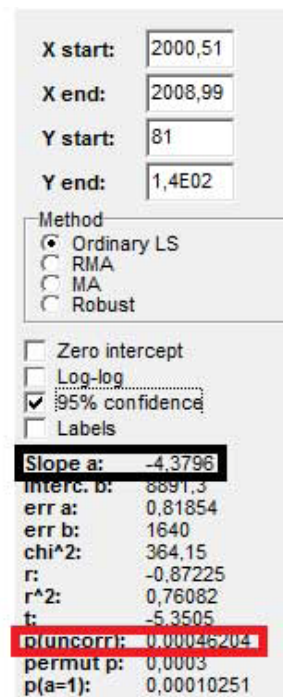
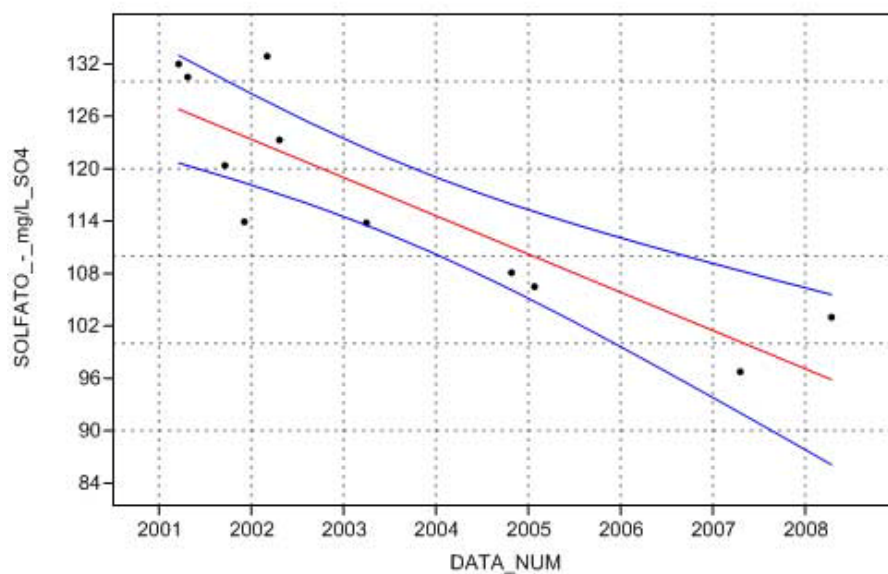


Figura 10 - Valutazioni statistiche trend temporale ione solfato



Figura 11 – Parete rocciosa entro l'area di concessione delle terme di Uliveto costituita da calcari ceroidi (Giurassico inferiore). Si osserva inoltre una delle opere di captazione



Figura 12 – Antico pozzo nel parco delle terme di Uliveto

TERME DI FIRENZE (IMPRUNETA - FIRENZE)

Come testimoniato da resti di iscrizioni su capitelli romani, le acque delle Terme di Firenze, situate lungo la via Cassia nel comune di Impruneta, in provincia di Firenze, erano conosciute fino nell'antichità.

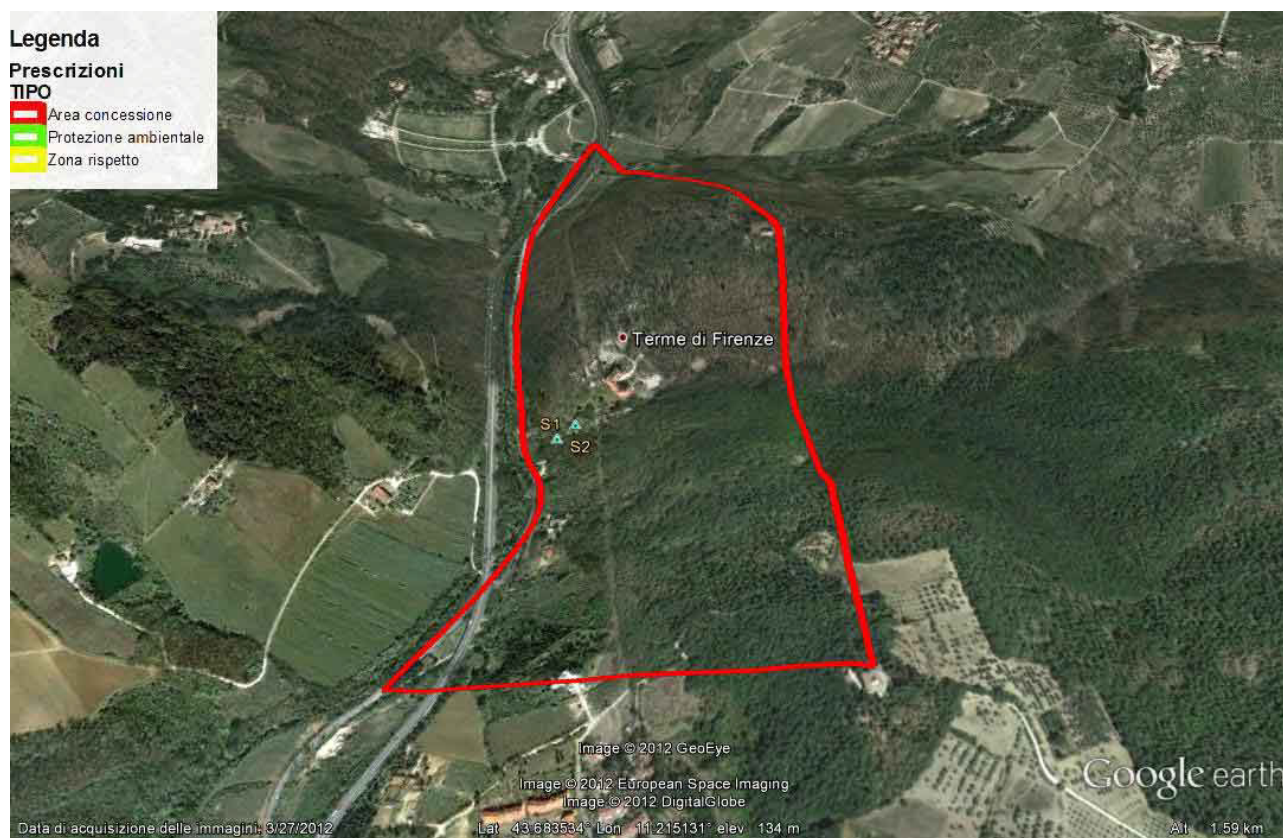


Figura 1 – Concessione delle Terme di Firenze - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali su Google Earth

Nello studio idrogeologico, chimico e chimico-fisico delle sorgenti delle “Terme di Firenze” di Berbenni e Forlani (Berbenni e Forlani, 1971), certamente il lavoro più approfondito realizzato fino ad oggi su queste acque, si riscontra che queste terme sono ricordate nel 1852 da Zaccagni nel lavoro “*Ricerche statistiche sul Granducato di Toscana*”. Notizie più diffuse si hanno nelle descrizioni del De Stefani nel 1895, del Mussi nel 1896 e in anni più recenti nell’elenco delle acque termo-minerali della Toscana di Francalanci del 1959.

Lo stabilimento termale, in attività dal 1953, fu ampliato nel 1964 con la costruzione di un hotel, successivamente ristrutturato nel 1990.

L’Acqua Cassia delle Terme di Firenze, presenta una composizione cloruro sodica e nel suo insieme mostra la stessa tipologia di composizione riportata in analisi che risalgono a circa 50 anni fa.

Le prime analisi chimiche e batteriologiche di cui si ha notizia, e le relative indagini farmacologiche e geologiche delle due principali sorgenti denominate *Antica Fonte* o *Cassia 1* e *Fonte Celeste* o

Cassia 2 risalgono al periodo 1951-1953. In quegli anni furono eseguite da Canneri le prime analisi chimiche estese a numerosi parametri per le due sorgenti (tabella 1). Successive analisi sono state effettuate nel 1966 da Berbenni e da Bencini *et al.* (Bencini et al., 1979) alla fine degli anni '70. Da tempo le sorgenti termali non sono utilizzate per la progressiva diminuzione delle loro portate.

Negli anni '60 sono stati perforati due pozzi (pozzo 1 e pozzo 2). Attualmente esiste una sola captazione in uso dell'acqua termale, costituita dal *Pozzo 1* con una portata di circa 60 litri/min. Il pozzo è dotato di un sistema di pompaggio che alimenta sia il reparto bagni, sia i reparti aerosol e bibita. Il *Pozzo 2* non è più in uso da alcuni anni, mentre le due sorgenti *Antica Fonte* e *Fonte Celeste* presentano una bassa portata (intorno a 18 litri/min) che si riduce ulteriormente quando è in funzione il *Pozzo 1*.

Parametri	Unità di misura	Fonte Antica Cassia 1	Fonte Celeste Cassia 2
		11/01/1951	28/12/1951
Temperatura acqua	°C	15,0	12,6
Temperatura aria	°C	1,8	2,3
Residuo fisso	g/l	1,6004	1,5508
Attività ione idrogeno (pH)		8,10	7,79
Conducibilità elettrica specifica	μS/cm 25 °C	3100	2830
Radioattività	ml/l	0,15	0,22
Alcalinità totale (HCl 0,1 N)	ml/l	46,4	45,9
Anidride carbonica	ml/l	49,5	67,2
Ossigeno	ml/l	assente	assente
Idrogeno solforato	ml/l	1,5	2,3
Azoto e gas rari (N ₂ , ecc.) a 0 °C e 760 mm	ml/l	5,15	4,88
Ione Ammonio	mg/l	1,03	1,01
Sodio	mg/l	609,6	602,1
Litio	mg/l	0,24	0,22
Potassio	mg/l	4,0	3,8
Calcio	mg/l	11,32	58,6
Magnesio	mg/l	1,8	7,4
Ferro totale	mg/l	0,0014	0,0023
Alluminio	mg/l	0,22	0,28
Cloro	mg/l	794,0	786,2
Bromo	mg/l	2,1	1,96
Iodio	mg/l	0,31	0,29
Solforico	mg/l	14,5	13,2
Metaborico	mg/l	17,7	17,2
Solfridrico		2,24	3,5
Idrocarbonio	mg/l	260,2	87,2
Silice	mg/l	12,7	12,6

Tabella 1 - Analisi chimiche eseguite da Canneri nel 1951 sulle due sorgenti delle Terme di Firenze. Nella tabella sono state mantenute le unità di misura, le denominazioni dei parametri (cloro e non cloruro, solforico e non solfato, ecc.) e lo stesso numero di cifre riportate nelle analisi originali (anche quelle non significative).

L'acqua che attualmente scaturisce dall'unica captazione attiva (*Pozzo 1*) delle terme di Firenze mostra una composizione prevalentemente cloruro-sodica, rispettivamente 38,4 % di cloruro e 48,9 % di sodio, ioni che pertanto arrivano quasi al 90 % dei costituenti. Sono inoltre rilevati i componenti minori, calcio, magnesio e solfati, presenti in concentrazioni molto basse. Il 10 % del restante contenuto ionico è costituito da idrogenocarbonato. E' inoltre presente idrogeno solforato.

L'acqua del Pozzo 1 presenta una composizione che, confrontata con le analisi del passato (Canneri del 1951-1953, tabella 1; Berbenni del 1965, tabella 2), evidenzia un sostanziale mantenimento della primitiva tipologia chimica. Anche dal confronto con il lavoro di Bencini (Bencini et al., 1979), per quanto riguarda i macrocostituenti, non si osservano variazioni significative. Nella tabella 3 è riportata infine la più recente analisi di composizione dell'acqua delle Terme di Firenze.

Nei controlli effettuati nel corso degli anni 1993 – 2002 si sono manifestate variazioni del contenuto di sali disciolti, principalmente imputabili a variazioni della componente cloruro-sodica. In figura 2 è riportata la variazione della conducibilità elettrica specifica e dello ione cloruro nel corso degli anni 1993 – 2002 (per semplicità non si riporta la variazione dello ione sodio, ione correlato al cloruro). Per queste variazioni, non si dispone di sicure spiegazioni: esse possono essere imputate a fenomeni naturali, ma possono avere giocato un ruolo la frequenza e l'intensità dell'emungimento del pozzo.

Parametri	Unità di misura	Analisi Berbenni, 1966				Analisi ARPAT, 2000
		Fonte Celeste	Fonte Antica	Pozzo 1	Pozzo 2	Pozzo 1
Data		17/11/1965	17/11/1965	17/11/1965	17/11/1965	22/05/2000
Temperatura acqua	°C	12,9	15,0	18,0	16,2	15,6
Residuo fisso a 180 °C	g/L	0,75	1,08	1,45	1,23	1,59
Attività ioni idrogeno	pH	7,68	8,09	8,16	8,09	8,3
Conducibilità elettrica a 18 °C	µS/cm	1434	2078	2792	2353	2900 (a 25 °C)
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	11,9	9,18	5,95	3,82	0,45
Na +K	meq/L	15,13	23,7	30,5	26,05	26,9
Ca	"	1,42	0,87	0,54	0,63	0,55
Mg	"	0,37	0,28	0,18	0,23	0,09
Cl	"	9,87	16,68	26,18	20,47	21,8
HCO ₃	"	5,98	6,64	4,08	5,36	5,5
SO ₄	"	0,32	0,61	1,00	0,12	0,33

Tabella 2 – Confronto fra la composizione delle sorgenti dell'Acqua Cassia delle Terme di Firenze, con le acque dei pozzi successivamente perforati e con quella in uso.

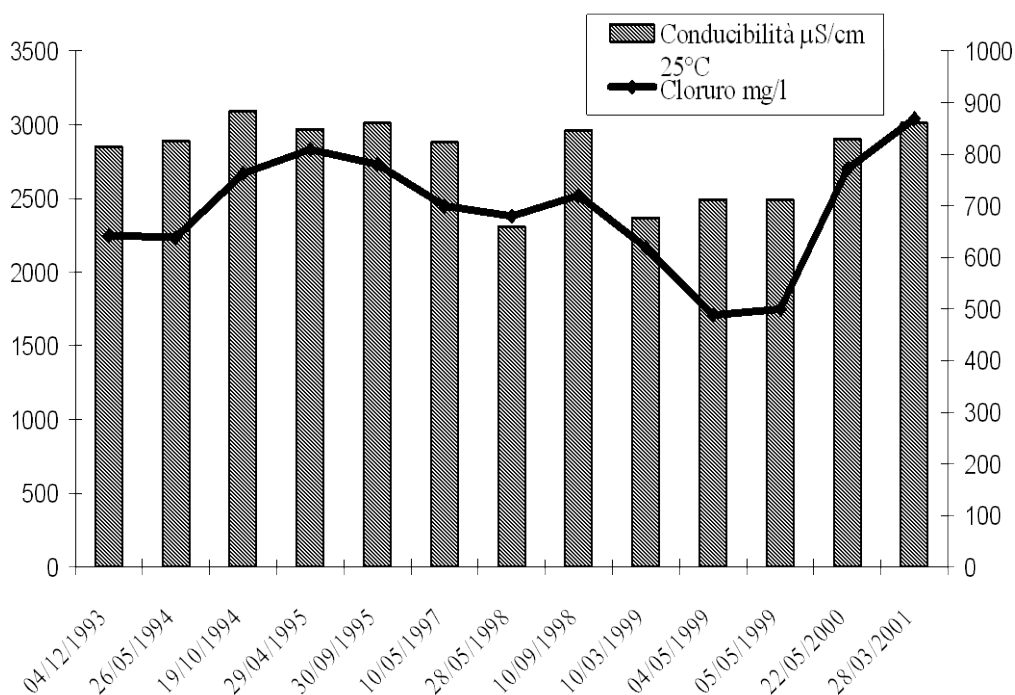


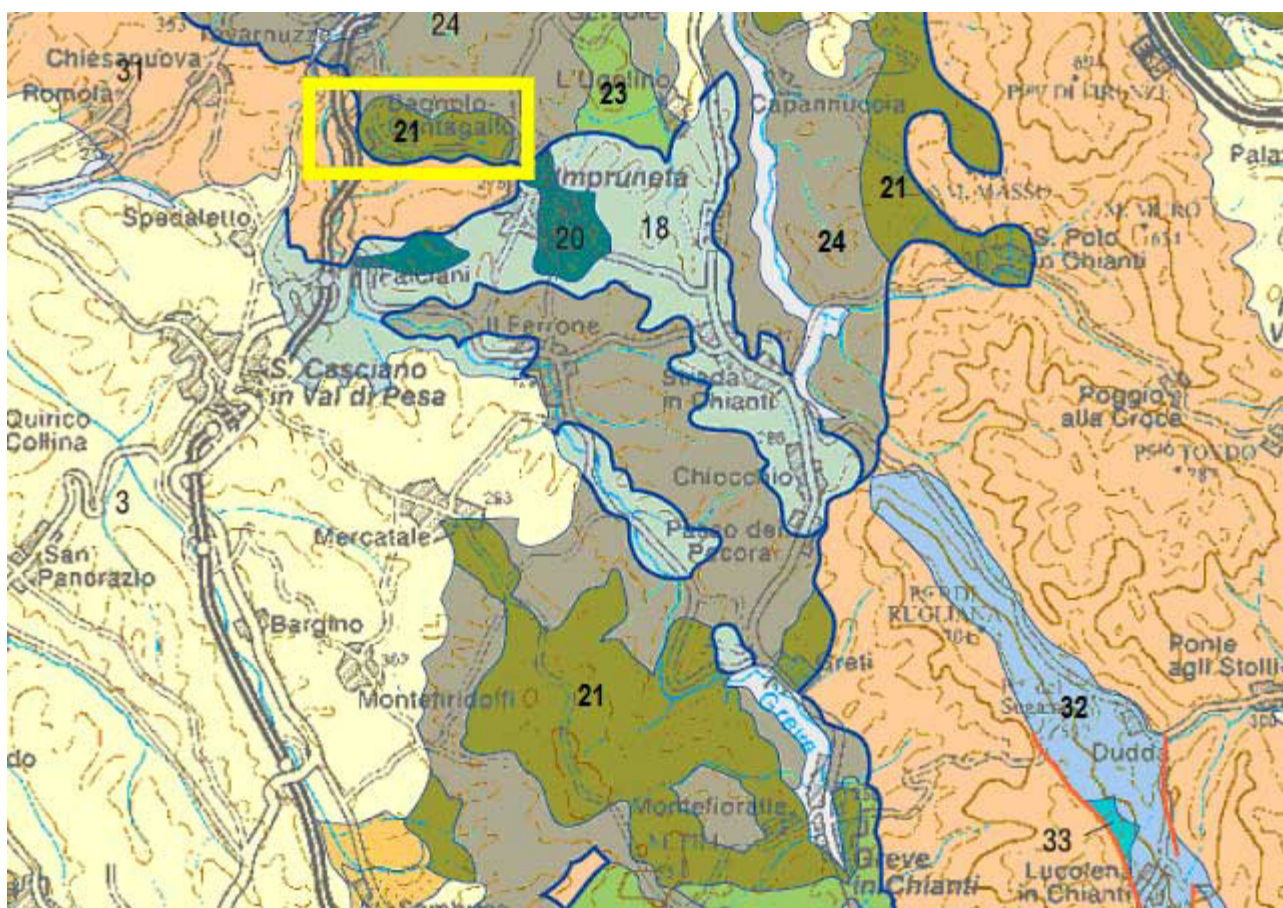
Figura 2 - Variazioni della conducibilità elettrica a 25 °C e dello ione cloruro riscontrate nel corso di controlli effettuati nel corso degli anni 1993 – 2002 nell'Acqua Cassia delle Terme di Firenze.

Nella sezione di idrogeologia del lavoro di Berbenni, la mineralizzazione delle acque delle Terme di Firenze è presumibilmente ritenuta imputabile a diluizione di acque fossili o di diagenesi (acqua presente nella roccia sedimentaria fino dalla deposizione). Gli acquiferi produttivi sono confinati nell'arenaria macigno di età oligocenica sottostante le unità liguri affioranti in zona.

Questa roccia, se è integra ha una bassa permeabilità, ma può divenire elevata quando la formazione è fratturata. È questo il caso dell'acquifero dell'area delle terme di Firenze; è pertanto da ritenere che l'arricchimento in sali delle acque meteoriche di infiltrazione sia principalmente imputabile al contatto con l'acqua interstiziale che si trova nella parte superiore della tavola d'acqua fossile che staziona in profondità. Per la descrizione degli aspetti idrogeologici si rimanda al lavoro di Berbenni e Forlani (Berbenni e Forlani, 1971) che riporta un'approfondita indagine.

È da presumere che la presenza di idrogeno solforato sia imputabile all'alterazione della pirite dispersa nella formazione arenacea (Cavazza, 1992; Mantelli, 1993).

Nella figura 3 si può inoltre osservare come le Terme di Firenze si collochino in corrispondenza della struttura plicativa nella serie mesozoica che emerge a NW nei rilievi di Monsummano e a SE nella struttura di Cintola. Non si può escludere anche per le Terme di Firenze l'influenza dei processi di circolazione termale che, come visto, seppure originati nei terreni calcarei e anidritici della serie mesozoica, possono mutare il chimismo tipicamente in acque clorurato sodiche, proprio con la risalita, attraverso sistemi di faglie appenniniche, entro i terreni della copertura fliscioide.



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIOCENICI E QUATERNARI: **3** conglomerati arenarie siltiti di ambiente fluviolacustre

DOMINIO LIGURE INTERNO: **18** – argilliti, siltiti e calcari, **20** - ofioliti

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **21** – flysh terziari a helmintoidi monte morello, **23** – arenarie siltiti e ruditi pietraforte, **24** argilliti arenarie sillano

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **31** – flysh arenacei interni, arenarie siltiti con olistostromi macigno **32** - argilliti e marne scaglia toscana, **33** – marne argilliti calcari nodulari calcari selciferi diaspri

Figura 3 - Inquadramento Geologico dell'area delle terme di Firenze - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

La carta geologica di dettaglio di scala 1:10.000 (figura 4) mostra con evidenza la presenza nell'area delle terme di un incrocio singolare tra la faglia diretta N-S parallela al corso della Greve con altra dislocazione circa perpendicolare. Gli affioramenti delle formazioni fliscioidi della falda toscana si presentano intensamente fagliati e suddivisi in grandi blocchi.



Legenda:

b – depositi alluvionali

FALDA TOSCANA

POO – marne di San Polo, **ol** - olistostromi, **MAC** - macigno

Figura 4 - Carta Geologica Regionale dell'area delle Terme di Firenze 1:10.000 Sezione 275110

L'acqua prelevata dal pozzo sgorga limpida; se esposta a contatto con l'aria, rapidamente manifesta un'elevata torbidità per separazione di zolfo colloidale come si osserva dalla seguente reazione:



Nella tabella 3 sono riportati i più recenti dati di composizione dell'acqua delle Terme di Firenze. Quest'acqua, come riportato in precedenza, manifesta una notevole variabilità di composizione che oltre al cloruro e al sodio coinvolge anche gli ioni ammonio, fluoruro, solfato e bicarbonato. Dal 2001 i laboratori ARPAT non hanno più effettuato analisi perché è stato sospeso l'utilizzo di questa acqua termale.

Parametri	Unità di misura	04/05/1999	22/05/2000	28/03/2001	03/12/2001
Temperatura	°C	-	15,6	-	-
Conducibilità elettrica	μS/cm 25 °C	2490	2900	3010	2910
Residuo fisso 180 °C	mg/l	1318	1589	1580	1575
Torbidità	NTU	0,3	17,4	12,9	-
Idrogeno solforato	mg/l H ₂ S	-	0,45	0,16	-
pH	unità pH	8,3	8,3	8,5	8,5
Ammonio	mg/l NH ₄	5,6	0,9	1,4	1,4
Nitrito	mg/l NO ₂	<0,05	<0,05	<0,01	<0,01
Fluoruro	mg/l F	0,8	4,0	<0,1	-
Cloruro	mg/l Cl	488	771	869	741
Nitrato	mg/l NO ₃	<0,5	<0,5	<0,5	3,0
Solfato	mg/l SO ₄	38,8	16,1	5,0	14,5
Bicarbonato	mg/l HCO ₃	518	336	152	320
Sodio	mg/l Na	513	615	598	629
Potassio	mg/l K	5,2	6,4	5,0	10,5
Calcio	mg/l Ca	9,0	11,0	12,5	11,3
Magnesio	mg/l Mg	1,1	1,1	0,9	2,0
Arsenico	μg/l As	-	<3	<0,01	-
Bario	μg/l Ba	-	779	520	-
Cadmio	μg/l Cd	-	<0,1	<0,1	-
Cromo	μg/l Cr	-	<1	<1	-
Ferro	μg/l Fe	-	49	210	-
Manganese	μg/l Mn	-	12	10	-
Nichel	μg/l Ni	-	1,5		-
Piombo	μg/l Pb	-	1,3	<1	-
Selenio	μg/l Se	-	<2	<2	-

Tabella 3 - Dati di composizione dell'Acqua Cassia delle Terme di Firenze (Pozzo 1)

Approfondimenti analitici su metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua Cassia sono stati effettuati con l'impiego della spettrometria al plasma accoppiata ad un rilevatore di massa

(ICP-MS). In tabella 4 è riportato un confronto fra i dati di un'analisi dell'anno 2000 con quelli che risalgono al 1992, ricavati da un precedente lavoro (Mantelli *et al.*, 1993). A distanza di otto anni, le analisi condotte su campioni di acqua Cassia prelevati in tempi così lontani, non sembrano manifestare significative differenze, se si tiene conto delle possibili variazioni naturali di composizione e dell'incertezza di misura connessa al metodo analitico impiegato.

Elemento	14/07/1992	22/05/2000	Elemento	14/07/1992	22/05/2000
Li	522	218	Ag	<0,04	<0,04
Be	<0,1	<0,1	Cd	<0,02	<0,05
B	15000	9630	Sn	0,07	<0,05
Al	6,1	4,1	Sb	<0,05	<0,05
Ti	4,6	0,2	I	275	187
Mn	15,7	7,1	Cs	1,2	0,7
Co	<0,02	<0,02	Ba	387	352
Cu	6,4	10,8	Hg	<0,03	0,4
As	1,2	2,1	Pb	<0,04	<0,05
Br	970	748	Bi	<0,04	<0,05
Rb	15,8	9,0	U	<0,05	<0,05
Sr	1200	1110	V	2,8	1,8
Mo	3,3	<0,1	Zn	5,9	8,5

Tabella 4 – Confronto fra risultati analitici in ICP-MS dell'Acqua Cassia delle Terme di Firenze ricavati in tempi diversi; concentrazioni in µg/L.

Ad eccezione del boro che è presente in concentrazioni elevate, con un valore dello stesso ordine di quello riscontrato nelle analisi di Canneri del 1951, le analisi attuali hanno apportato ulteriori conoscenze sugli elementi presenti; alcuni di questi sono: vanadio, titanio, manganese, rame, arsenico, rubidio, molibdeno.

Gli elementi in traccia che sembrano caratterizzare l'Acqua Cassia, sono: litio, boro, bromuro, rubidio, stronzio, ioduro, bario. Molti elementi, che la legislazione attuale inerente le acque minerali di impiego termale, anche a livello europeo, non riporta (ad es. bismuto, molibdeno, uranio, ecc.), non sono rilevabili.

Le analisi in ICP-MS hanno messo in evidenza per alcuni elementi concentrazioni basse (arsenico, bario, ferro, manganese, mercurio, rame) e hanno permesso di escludere, ai livelli dei limiti di rivelabilità analitici del metodo utilizzato, la presenza di altri elementi fra quelli definiti contaminanti o indesiderabili dall'articolo 6 del D.M. 542 (antimonio, cadmio, cromo, piombo e selenio).

TERME DI GAMBASSI (GAMBASSI TERME - FIRENZE)

Le terme di Gambassi sono localizzate alla periferia nord dell'abitato di Gambassi Terme (FI). L'acqua termale, chiamata acqua *Salsa di Pillo*, sgorga naturalmente sul fondo di una piccola valle alla quota di circa 83 metri in località Pillo nel comune di Gambassi Terme. Con una condotta di 3,8 Km l'acqua viene convogliata allo stabilimento termale a quota 334 m nell'abitato della cittadina (figure 1, 2 e 3).

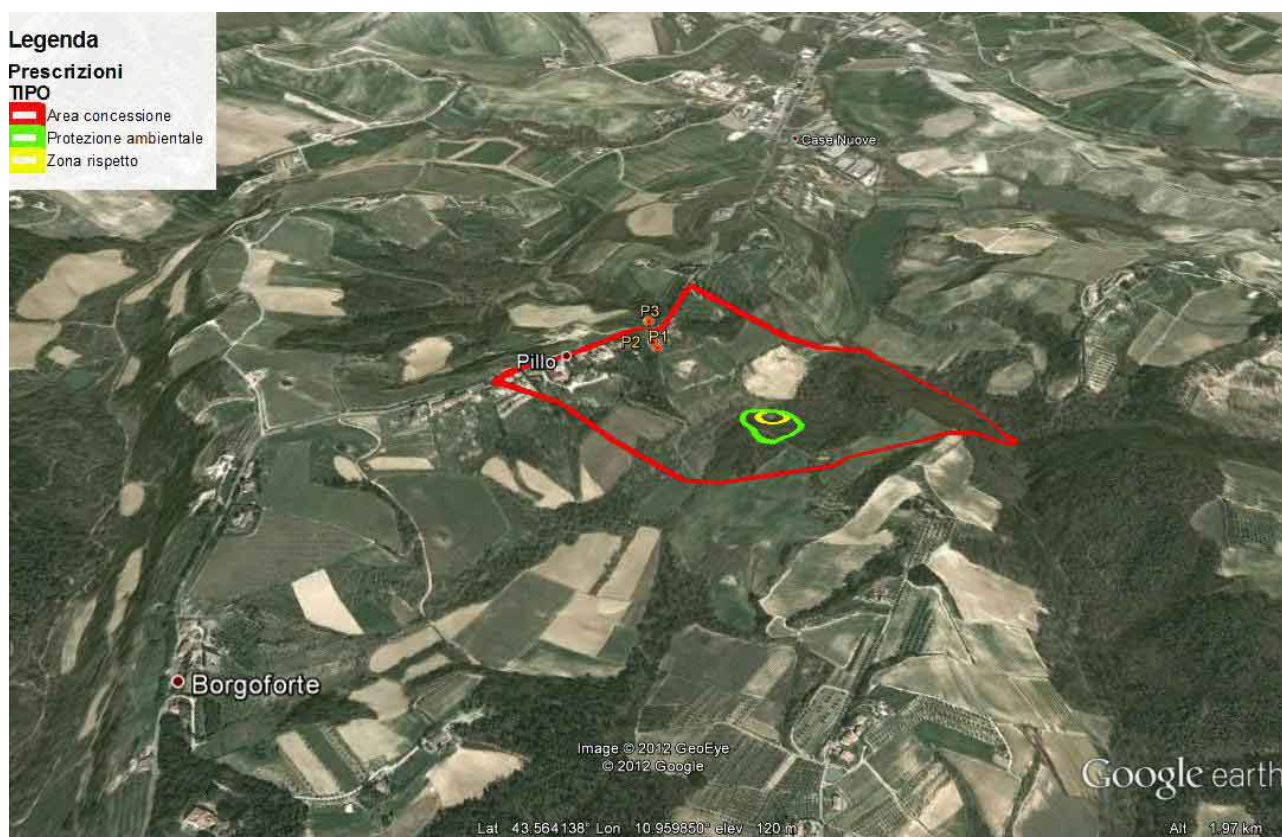


Figura 1 – Area di concessione mineraria delle Terme di Gambassi - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali su Google Earth

Conosciuta da secoli per le sue qualità, ha attratto in varie epoche l'attenzione di molti studiosi. Le prime osservazioni, come riporta Targioni Tozzetti (Targioni Tozzetti, 1751), risalirebbero al 1745 ad opera del prof. Nicola Branchi della Torre, docente di Chimica all'Università degli Studi di Pisa. Sono inoltre pervenuti documenti comprovanti studi chimici condotti dal prof. Luigi Guerri datati 1861; ciò ha fornito l'opportunità di svolgere una comparazione tra dati analitici derivanti da metodi in uso in epoche diverse.

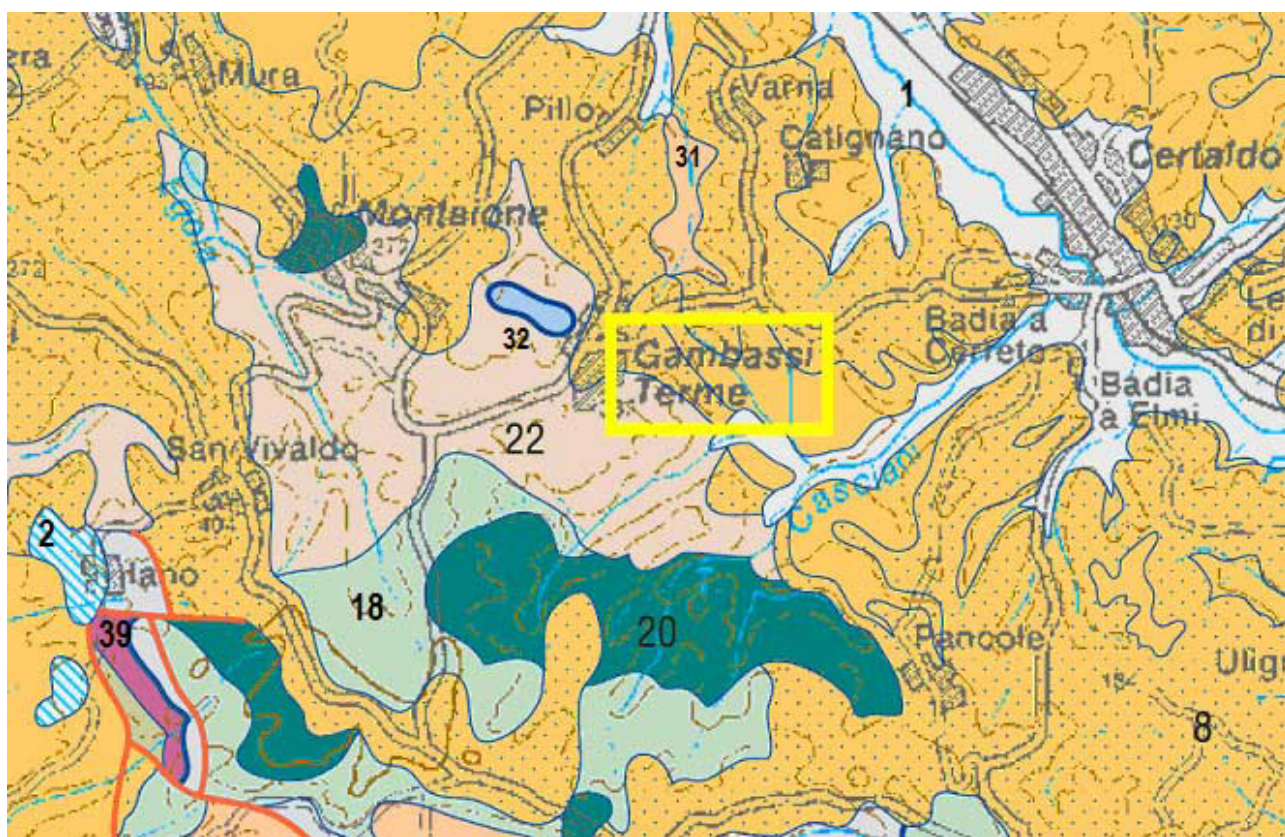


Figura 2 – Il valloncetto a est della fattoria di Pillo (Gambassi Terme) dove è localizzata nei pressi del torrente di fondovalle la sorgente dell'acqua salsa di Pillo



Figura 3 – La captazione dell'acqua Salsa di Pillo

L'acqua sgorga spontaneamente da alcune fratture in un'arenaria torbiditica recentemente attribuita alla formazione Macigno di Dominio Toscano che costituisce un piccolo lembo roccioso che affiora in mezzo ad un esteso sistema collinare dove i litotipi prevalenti sono sabbie e argille del Pliocene superiore (figure 4, 5 e 6). A sud-ovest la dorsale tra Iano e Gambassi che rappresenta un importante elemento strutturale dell'Appennino, costituisce la prima emersione meridionale della dorsale medio toscana. La località di Iano, in passato teatro di importanti manifestazioni termali come testimoniano estesi depositi di travertino, è nota per la presenza in affioramento dei terreni più antichi della catena appenninica.



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIOCENICI E QUATERNARI: **1** - sabbie, ciottolati e limi;

2 - travertini; **8** - conglomerati, arenarie e calcari organogeni

DOMINIO LIGURE INTERNO: **18** - argilliti, siltiti e calcari, **20** - ofioliti

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **22** - flysh a elmintoidi

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **31** - flysh arenacei interni, macigno, **32** - argilliti e marne, scaglia toscana

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE METAMORFICA: **39** - gruppo triassico: metaconglomerati, metarenarie, quarziti, verrucano

Figura 4 - Inquadramento Geologico dell'area delle terme di Gambassi - Firenze Carta Geologica della Toscana 1:250.000

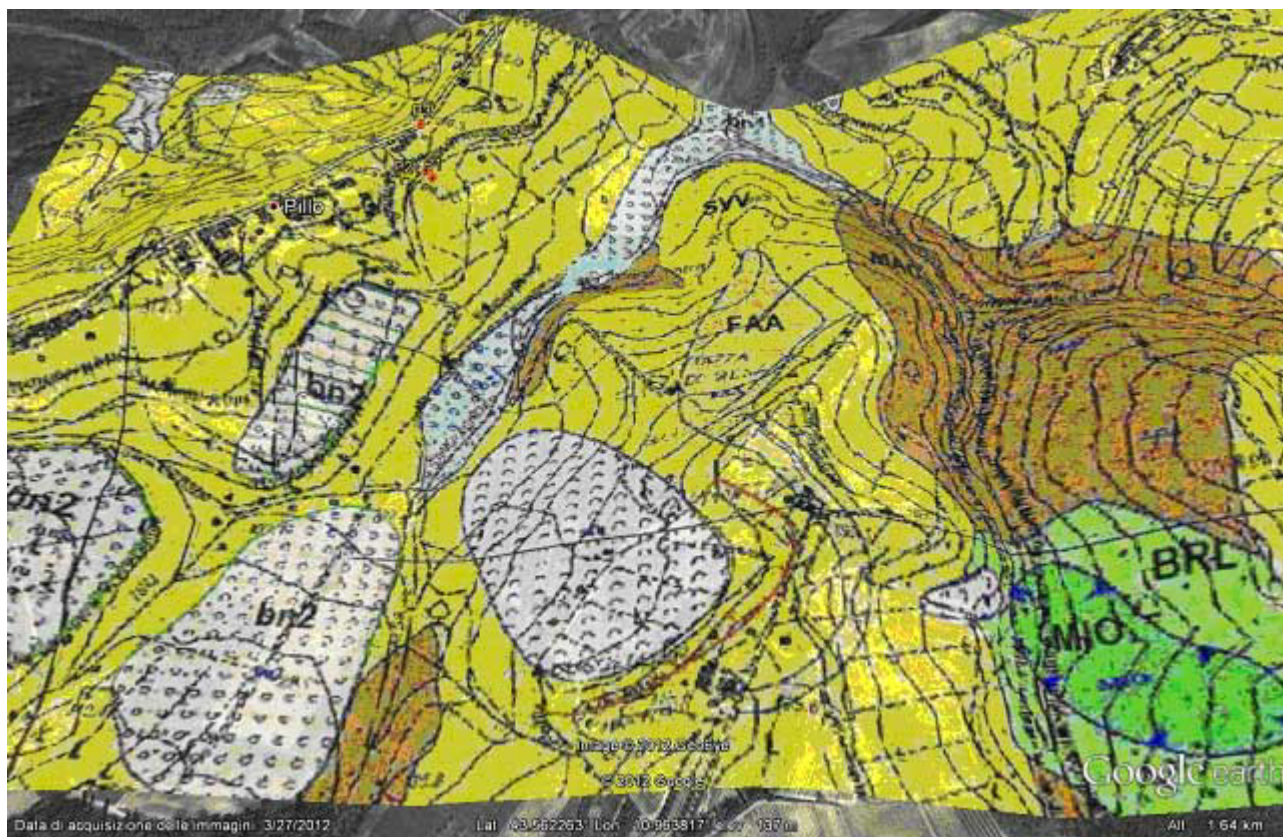


Figura 5 – Calcari organogeni nel valloncetto dove è localizzata la sorgente dell'acqua Salsa di Pillo (**8** - conglomerati, arenarie e calcari organogeni)



Figura 6 – Sabbie plioceniche nel valloncetto dove è localizzata la sorgente dell'acqua Salsa di Pillo (**1** – sabbie, ciottolati e limi)

Il dettaglio della carta geologica di scala 1:10.000 (figura 7) mostra la copertura Neogenica delle sabbie plioceniche di San Vivaldo che sormonta le formazioni di Dominio Toscano e Ligure, soprattutto Macigno, che affiora alla base delle incisioni vallive.



Legenda:

SUCCESSIONE NEOGENICA DEL VERSANTE TIRRENICO: **FAA** – argille azzurre, **SVV** – sabbie di San Vivaldo

UNITÀ TETTONICA OFIOLITIFERA DI MONTAIONE: **MIO** – formazione di Montaione

UNITÀ TETTONICA DELLA FALDA TOSCANA: **MAC** – macigno, **BRL** – formazione di Brolio

Figura 7 - Carta Geologica Regionale di scala 1:10.000 dell'area delle terme di Gambassi

L'acqua viene captata dal pavimento roccioso mediante una vasca di raccolta in acciaio. L'acqua presenta un contenuto di solidi disciolti di circa 16 g/L, in cui prevalgono, nell'ordine, ioni sodio, cloruro e idrogenocarbonato, seguiti da solfato, magnesio e calcio. Riguardo alla portata misure effettuate nel corso di uno studio idrogeologico nel 1996, a cura del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Siena, indicano valori compresi fra 4,48 e 5,45 litri/min.

I primi studi di tipo geologico per individuare la causa dell'elevata mineralizzazione di questa acqua sono del Trevisan (Trevisan, 1961). Egli esclude la provenienza dell'acqua *Salsa di Pillo* da formazioni evaporitiche a cloruro di sodio per [...] *la grande abbondanza degli ioni sodio, che non possono derivare dalla soluzione di cloruro di sodio se non in parte, essendo troppo scarso lo ione cloro*; in effetti si hanno 245 milliequivalenti di sodio in corrispondenza di 137 milliequivalenti di cloruro (analisi Prof. Porlezza, 1961). Egli ipotizza pertanto l'attacco dell'anidride carbonica,

presente in concentrazione elevata nell'acqua *Salsa di Pillo*, sui silicati dell'arenaria (plagioclasti e albite), formazione attraversata dall'acqua in oggetto. La carenza di calcio che caratterizza tali rocce spiegherebbe la scarsità di questo elemento nell'acqua *Salsa di Pillo*. Trevisan ipotizza quindi una circolazione profonda attraverso le arenarie intensamente fratturate che andrebbero a costituire l'acquifero principale. L'alterazione dell'albite ad opera della CO₂ può avvenire secondo la reazione che segue:



Secondo le informazioni più recenti, desunte da un lavoro di R. Neroni (Neroni, 1997), sembra che non ci sia alcuna relazione fra le caratteristiche chimiche dell'acqua *Salsa di Pillo* e la litologia affiorante costituita da depositi alluvionali (sabbie e argille plioceniche) e arenarie (Pietraforte, successivamente attribuita al Macigno). I fenomeni di percolazione delle acque piovane attraverso queste rocce non giustificano il chimismo dell'acqua in oggetto. È pertanto ipotizzabile un circuito profondo in cui le acque di infiltrazione entrano in contatto con rocce evaporitiche (da cui concentrazioni elevate in cloruro, sodio, magnesio e solfati), mentre la presenza di manganese e ferro, in concentrazioni relativamente elevate, è spiegabile con il possibile contatto con rocce ofiolitifere, formazioni abbastanza diffuse nel territorio del comune di Gambassi Terme. L'origine dello ione ammonio, presente in concentrazioni variabili nel tempo, è riconducibile a decomposizione di materiale organico presente nelle rocce dell'acquifero; questa sostanza si trova anche in molte acque localizzate nei terreni pliocenici della vicina Valdelsa, accompagnata da concentrazioni elevate di ferro, magnesio e manganese.

Dalle prime analisi chimiche e chimico-fisiche alle conoscenze attuali

Le analisi e le indagini più antiche di cui si dispone di documentazione (dr. Anton Niccola Branchi, 1745; dr. Hoefler, farmacista della R. Corte, 1811 e prof. Giuseppe Giuli, 1834) (Targioni Tozzetti, 1751). I relativi documenti sono in uno stato che non li rende facilmente leggibili, inoltre alcuni di quei lavori appaiono ancora legati all'alchimia e pertanto richiederebbero particolari studi interpretativi.

Le prime analisi chimiche e chimico-fisiche in veste “moderna”, che pertanto possono essere ancora oggi impiegate per confronti, risalgono al 1861; queste, effettuate dal prof. Luigi Guerri, vengono citate a corredo di un lavoro del 1961 di C. Porlezza (Porlezza, 1961). Nella tabella 1 sono riportate le analisi effettuate da C. Porlezza nel 1961 sull'acqua *Salsa di Pillo*.

Ioni	Formula	gr./L	Milliequivalenti	
			cationi	anioni
Sodio	Na	5,6350	245,00	
Magnesio	Mg	0,1875	15,42	
Calcio	Ca	0,1021	5,10	
Ferroso	Fe	0,0028	0,10	
Cloro	Cl	4,8812		137,50
Solforico	SO ₄	1,7210		35,82
Idrocarbonico	HCO ₃	5,6259		92,20
Totale milliequivalenti			265,62	265,52
Anitride carbonica libera	CO ₂	0,7920		
Acido silicico (meta)	H ₂ SiO ₃	0,0248		
Presenza di piccole quantità di potassio, e in tracce, di bromo, iodio e litio.				

Tabella 1 - Analisi effettuate da C. Porlezza nel 1961 sull'acqua termale di Pillo. Vengono mantenute le dizioni nel lavoro originale (cloro e non cloruro, anitride e non anidride, solforico e non solfato, così come gr. e non g). Per semplicità non sono riportate le millimoli.

Le conoscenze attuali

Occorre arrivare alla metà degli anni '90, per incrementare le conoscenze sulle caratteristiche chimiche dell'acqua *Salsa di Pillo*.

Nel caso dell'acqua in esame, l'analisi in ICP-MS (spettrometria al plasma accoppiata a un rilevatore di massa) ha consentito di escludere la presenza di elementi ritenuti i più noti contaminanti connessi ai processi naturali (berillio, antimonio, cadmio, mercurio, piombo) e di ricavare informazioni su numerosi altri elementi (tabella 2). Relativamente elevate appaiono le concentrazioni di arsenico, boro, stronzio e bromo, elementi la cui presenza è da prevedere nelle acque profonde ad elevata mineralizzazione e in particolari contesti idrogeologici. Il boro è spesso associato a rocce della serie evaporitica e la sua presenza, comune in molte acque minerali della Toscana, è dovuta a lisciviazione di tali rocce (Bencini, 1977).

L'arsenico, elemento dotato di elevata mobilità geochimica, costituisce talvolta una presenza ricorrente in acque termali e in numerose acque sotterranee di molte aree della Toscana (Mantelli, 2005).

Fra le sostanze contaminanti o indesiderabili così come indicato nell'articolo 6 del decreto 542/92 modificato con decreto 29 dicembre 2003, si riscontra arsenico (38 µg/L As) e boro (14,7 mg/L) in concentrazioni degne di interesse.

Elemento	µg/L
Al	<0,5
As	38
B	14700
Be	<0,05
Bi	<0,05
Br	5750
Cd	<0,05
Cs	2,3
Cu	30
Hg	<0,1
I	275
Mn	53
Pb	<0,05
Rb	41
Sb	<0,05
Sn	1,0
Sr	3960
Tl	<0,02
U	<0,05
W	<0,1
Zn	<0,1
Zr	1,2

Tabella 2 - Elementi determinati mediante ICP-MS nell'acqua Salsa di Pillo. Valori medi ricavati da analisi su 3 campioni prelevati rispettivamente nel 1993, 1994 e 1997

Per quanto riguarda la definizione delle caratteristiche chimiche e chimico fisiche dell'acqua *Salsa di Pillo*, al momento attuale, per i componenti principali si ritiene di attribuire la composizione riportata nella tabella 3. In tale tabella viene riportata la composizione dai dati ricavata dalle analisi più recenti (2010).

L'acqua si presenta incolore e limpida alla sorgente ma in breve tempo passa a giallo per precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$; il ferro è contenuto in questa acqua in elevata concentrazione (tabella 3). Per alcune sostanze, le differenti concentrazioni rilevate nel corso degli anni, oltre alla componente legata all'incertezza della misura analitica, possono essere imputabili anche a variazioni naturali di composizione, in particolare per i composti più instabili come nitrito e ammonio.

Parametri	Unità di misura	Risultati analitici
Temperatura dell'acqua	°C	13,8
Conducibilità elettrica	μS/cm a 25 °C	23400
Anidride carbonica libera	mg/L CO ₂	1500
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	<0,01
pH in sede di prelievo	unità pH	6,7
Residuo fisso determinato a 180 °C	g/L	16,1
Durezza totale in gradi francesi	°F	107
Ammonio	mg/L NH ₄	5,0
Nitrito	mg/L NO ₂	0,1
Fluoruro	mg/L F	1,1
Cloruro	mg/L Cl	5400
Bromuro	mg/L Br	5,0
Nitrato	mg/L NO ₃	<5
Solfato	mg/L SO ₄	1750
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	5780
Litio	mg/L Li	3,0
Sodio	mg/L Na	5950
Potassio	mg/L K	60
Calcio	mg/L Ca	115
Magnesio	mg/L Mg	194
Stronzio	mg/L Sr	5,0
Silice	mg/L SiO ₂	18,0
Alluminio	μg/L Al	<10
Arsenico	μg/L As	38
Boro	mg/L B	14,7
Ferro	μg/L Fe	1900
Manganese	μg/L Mn	130

Tabella 3 - Caratteristiche chimiche e chimico-fisiche dell'acqua Salsa di Pillo. I dati riportati sono quelli che sono ritenuti i più rappresentativi della composizione di tale acqua

Il trend temporale del contenuto in solfati relativo all’ultimo decennio si presenta stabile o in lieve diminuzione (figura 8).

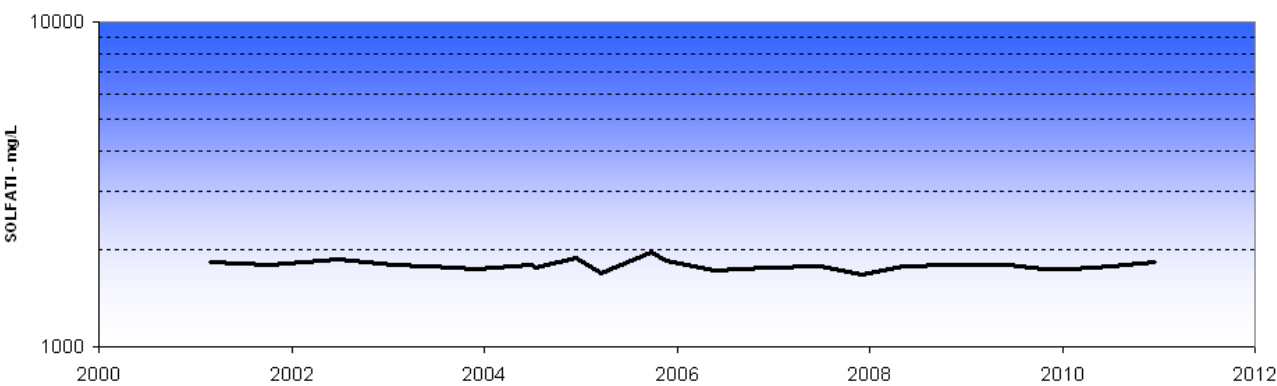


Figura 8 - Trend temporale ione solfato

La valutazione statistica, rivela in tutti i casi una non sufficiente ($p = 0,35 > 0,05$) significatività statistica della diminuzione osservata (figura 9).

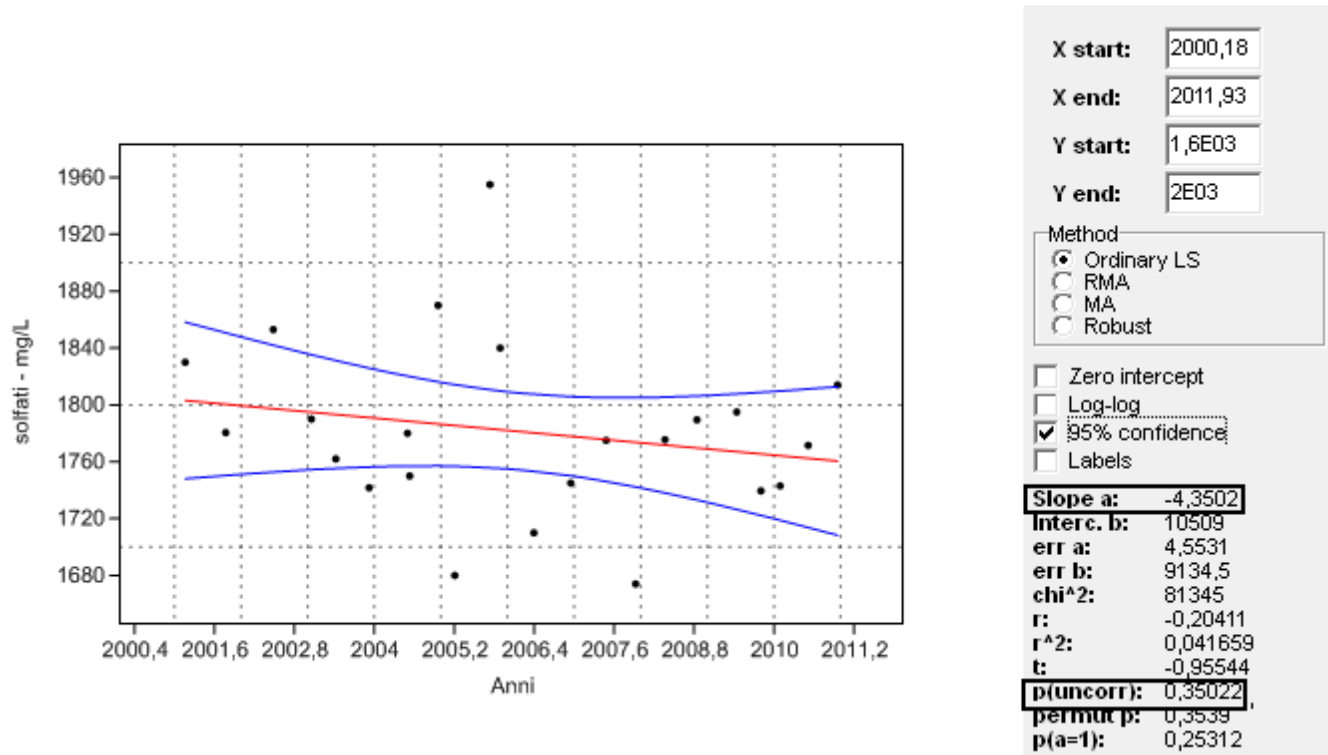


Figura 9 - Valutazioni statistiche trend temporale ione solfato

TERME DI PANNA (SCARPERIA - FIRENZE)

Le terme di Panna sono localizzate in un edificio all'interno del corpo di fabbrica, non lontano dallo stabilimento di imbottigliamento dell'omonima acqua minerale naturale.

Le terme di Panna, in funzione dalla metà degli anni 80, sono strettamente legate all'attività di imbottigliamento delle acque delle sorgenti dell'area appenninica dell'Alto Mugello (comune di Scarperia) con una storia che inizia nel secolo scorso.

La zona, posta sul versante meridionale del monte Gazzaro, a est del Passo della Futa sulla omonima strada statale, è sempre stata nota per le sue acque, infatti nelle antiche carte, fino dal 1720, si ritrova una sorgente, denominata "Fonte dei Cannuceti", localizzata a quota 920 m, sulle pendici occidentali del monte Gazzaro (figura 1). Durante il secondo conflitto mondiale, lo stabilimento di Panna fu distrutto dai bombardamenti alleati, in quanto si trovava esattamente sulla Linea Gotica.

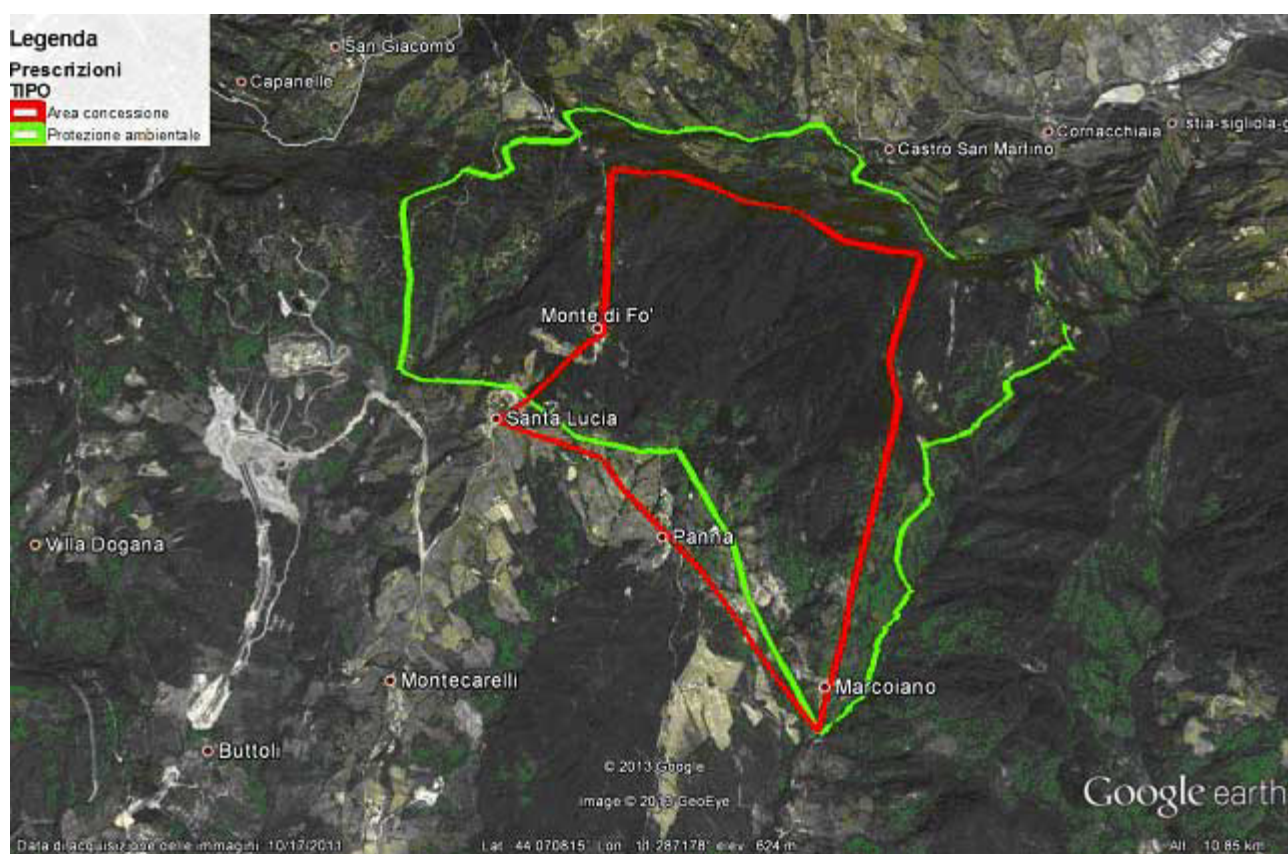


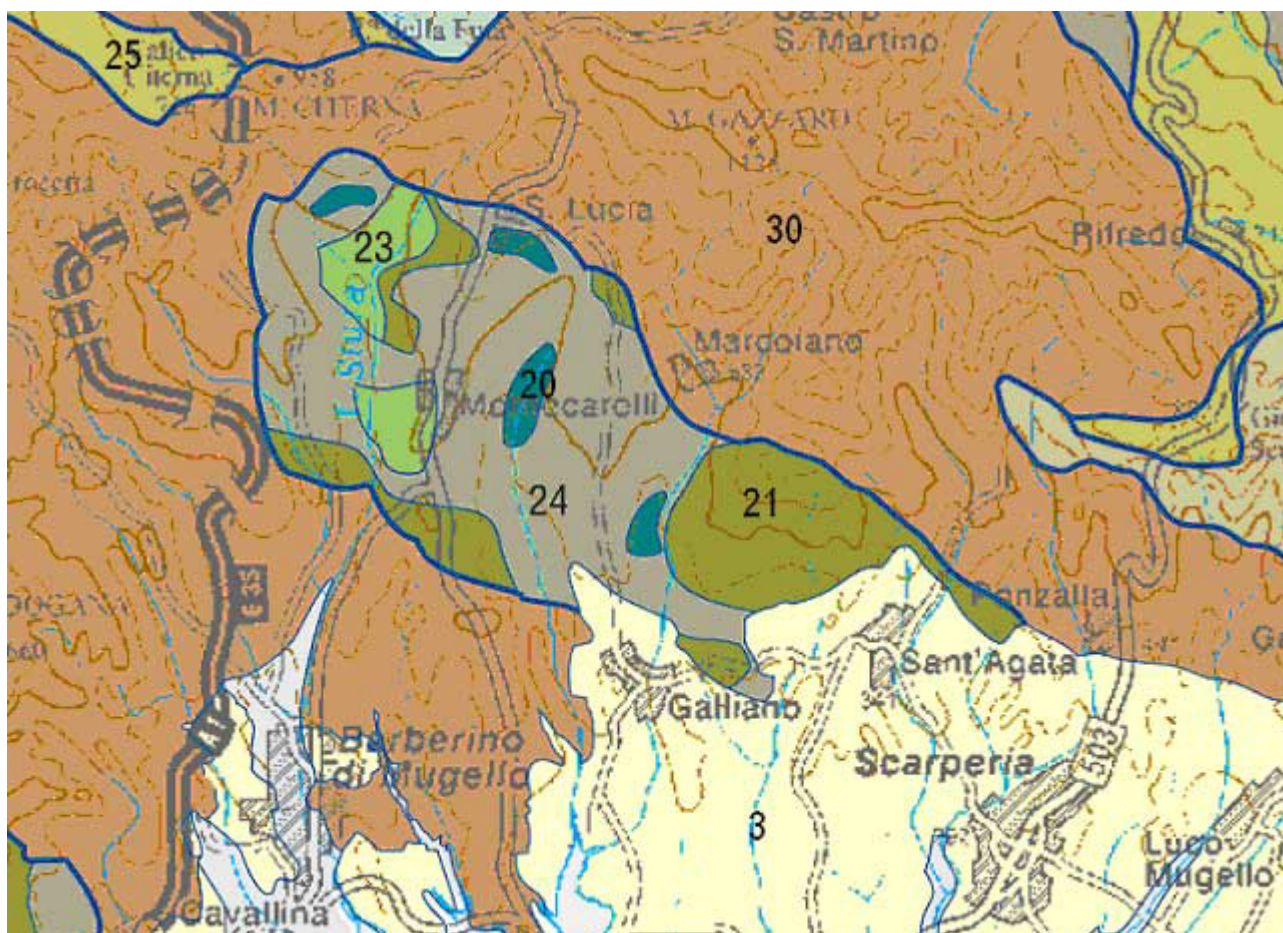
Figura 1 – Area di concessione delle Terme di Panna – Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali su Google Earth

Dopo la ricostruzione industriale del dopoguerra, la produzione di acqua minerale riprese con regolarità. All'inizio degli anni '60 fu allestito un sistema di monitoraggio delle acque delle sorgenti con sonde che rilevavano i seguenti parametri: conducibilità, temperatura e portata. Qualche decennio dopo, anche in seguito al diffondersi delle perforazioni che hanno progressivamente sostituito le sorgenti come tipologia di captazione, iniziò il controllo tramite computer di un numero maggiore di parametri (conducibilità, temperatura, livello piezometrico, torbidità e portata) con registrazione in continuo dei dati.

Lo stabilimento di Panna produce principalmente acqua imbottigliata esportata in molte nazioni del mondo. La zona di captazione dell'acqua Panna è nell'area del Passo della Futa - monte Gazzaro, nell'alto Mugello, nella parte centrale dell'Appennino tosco-emiliano. Si tratta di un'area con evoluzione tettonica complessa, dove sono coinvolte Unità tettoniche e Formazione geologiche di bacini diversi, e di differenti caratteristiche litologiche.

La Carta Geologica della Toscana riportata in figura 2 indica che l'emergenza di Panna avviene in corrispondenza di un'importante fascia di contatto tra unità tettoniche ben distinte rappresentate a NW, in marrone (30), dal Flysh arenaceo esterno tipo Cervarola del Dominio Toscano ed a SE dalle formazioni ora prevalentemente argillitiche (24) ed in minor misura arenacee (23) del Dominio Ligure Esterno.

L'evoluzione tettonica piuttosto complessa ha provocato la fratturazione delle rocce costituenti le singole unità tettoniche, mentre i litotipi a dominante composizionale argillitico-marnosa hanno comunque mantenuto la loro impermeabilità di insieme; i litotipi a prevalente composizione arenacea o carbonatica assumono una permeabilità "secondaria" (ovvero per fratturazione) più o meno importante.



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI QUATERNARI: **3** – conglomerati. Arenarie, siltiti, argille e calcari fluviolacustri

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **20** - ofioliti, **21** - flysh terziari a elmintoidi Monte Morello, **23** – arenarie, siltiti, ruditi Pietraforte, **24** – argilliti arenarie conglomerati Sillano

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **30** – flysh arenacei esterni Cervarola, Castel Guerrino, Falterona

Figura 2 - Inquadramento Geologico dell'area delle terme di Panna - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

La permeabilità secondaria è presente sia alla macroscale (faglie principali) che alla microscale (scistosità, microfratture). In questo contesto è probabile la formazione di vie preferenziali di scorrimento delle acque e di veri e propri giacimenti di acque sotterranee mediamente profondi, con una circolazione sufficientemente lenta per permettere il passaggio in soluzione di alcuni ioni caratteristici delle rocce incassanti.

Nella Carta Geologica Regionale di scala 1:250.000 (figura 2), l'affioramento dell'unità geologica n° 30 dei Flysh Arenacei Esterni pare avere caratteristiche di omogeneità, ma in realtà, come mostrato dal dettaglio CARG 1:10.000 di figura 4, l'unità si compone di una serie di scaglie tettoniche il cui andamento è marcato dal succedersi delle formazioni MVV, AQR e TCG con ripetuti sovrascorrimenti a vergenza NNE e secondariamente SSW.

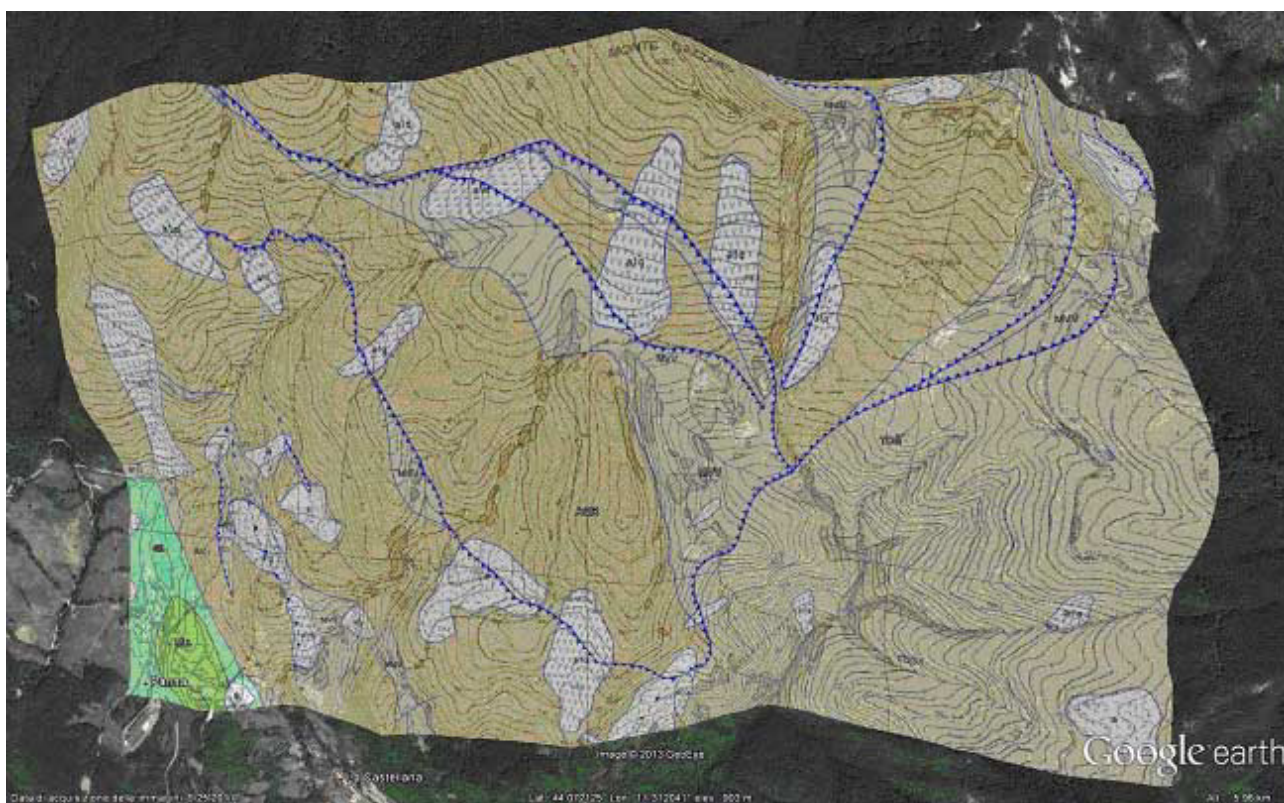
Nella stessa figura 4 è indicata una faglia subverticale, importante sotto il profilo idrogeologico, che mette in contatto le unità geologiche del Dominio Ligure Esterno di Sillano SIL e Monte Morello MLL e le unità di Dominio Toscano dell'Acquerino AQG e Marne di Villore MVV.



Figura 3 - Arenarie torbiditiche nell'area di Panna

La sottostante formazione di Sillano, infatti, praticamente impermeabile, crea le condizioni per lo sbarramento ed emergenza delle acque di infiltrazione e deflusso sotterraneo nelle soprastanti arenarie fratturate della formazione dell'Acquerino. Deflusso sotterraneo che è favorito, in aggiunta, da un assetto complessivamente monoclinale ad immersione sud-occidentale del versante che dal Monte Gazzaro scende verso le Macchie di Panna (figura 5) determinato, come visto, dalla costituzione in scaglie tettoniche e ripetuti sovrascorrimenti a prevalente vergenza NNE.

La formazione dell'Acquerino è distinta in un membro arenaceo pelitico superiore ed in un membro arenaceo basale, quest'ultimo prevalente e costituito da strati da medi a molto spessi di arenarie a granulometria variabile da media a molto grossolana in relazione allo spessore degli strati. Lo spessore nell'area studiata di questa formazione è di alcune centinaia di metri.



Legenda:

DOMINIO LIGURE INTERNO: **MLL** – *Flysh carbonatici, calcari marnosi e marne*, **SIL** – *Argilliti grigio-brune e calcilutiti*

DOMINIO TOSCANO: **TCG** – *formazione del Torrente Carigiola membro a megatorbiditi arenacee* ;

AQR – *formazione dell'Acquerino membro arenaceo pelitico*; **MVV** – *marne varicolori di Villore*

Figura 4 - Carta Geologica Regionale 1:10.000 dell'area delle Terme di Panna - Sezione 252120

Anche nella formazione del Torrente Carigiola l'elemento di maggiore interesse idrogeologico è costituito dalla "litofacies arenacea", costituita da pacchi di strati da spessi a molto spessi, fino a banchi decametrici, di arenarie grigie a grana media che nella parte basale degli strati può arrivare localmente a molto grossolana. La base degli strati è spesso interessata da controimpronte (figura 6). L'intervallo pelitico caratteristico di ciascuno strato è caratterizzato da marne e marne siltose grigie. Nella successione si intercalano pacchi plurimetrici di strati di spessore minore, costituiti da arenarie a grana fine e marne siltose, nonché strati rari di calcari micritici. I livelli pelitici contengono sempre una certa percentuale di carbonati.

L'area di Panna è contraddistinta dalla netta prevalenza in affioramento della formazione Acquerino ma il serbatoio potrebbe comprendere in profondità anche la formazione Carigiola sovrascorsa.



Figura 5 – I boschi di Panna in direzione del monte Gazzaro



Figura 6 – Controimpronte di fondo nelle arenarie della zona di Panna

L'acqua termale Panna è un'acqua di tipo freddo con bassa mineralizzazione, prevalentemente bicarbonato calcica, e corrisponde alla stessa miscela di acque impiegata ai fini dell'imbottigliamento (tabella 1). La bassa mineralizzazione di queste acque è imputabile alla scarsa alterazione dei litotipi prevalenti (arenarie e marne) nonostante i tempi di residenza siano ritenuti

molto lunghi: la componente bicarbonato calcica è originata dall'interazione con litotipi carbonatici (marne e rari strati di calcari micritici); i solfati derivano dalla presenza di modeste intercalazioni gessose, mentre per quanto riguarda i nitrati, i valori che si riscontrano nelle varie captazioni dell'acqua Panna sono da considerarsi il fondo naturale caratteristico di un'estesa area appenninica toscana.

Le acque sotterranee di questa area sono inoltre caratterizzate da concentrazioni molto basse di metalli ed altri elementi di natura non metallica (Mantelli *et al.*, 2004), aspetto che valorizza molto queste acque quando utilizzate ai fini dell'imbottigliamento (tabella 2).

Parametri	Unità di misura	Data prelievo 08/06/2011
Temperatura acqua	°C	11,9
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	3,7
Conducibilità elettrica	µS/cm 20 °C	219
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	140
pH	unità pH	8,0
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	<0,01
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,05
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,002
Fluoruro	mg/L F	<0,1
Cloruro	mg/L Cl	8,8
Bromuro	mg/L Br	<0,1
Ioduro	mg/L I	<0,5
Nitrato	mg/L NO ₃	2,9
Solfato	mg/L SO ₄	21,9
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	104
Sodio	mg/L Na	6,5
Potassio	mg/L K	0,8
Calcio	mg/L Ca	31,8
Magnesio	mg/L Mg	6,6
Stronzio	mg/L Sr	0,32
Silice	mg/L SiO ₂	7,0

Tabella 1 – Composizione dell'acqua minerale Panna impiegata ad uso termale e per l'imbottigliamento

Isotopo selezionato	Panna (miscela) valori mediani	Panna (miscela)	Isotopo selezionato	Panna (miscela) valori mediani	Panna (miscela)
	1993-2000	2003		1993-2000	2003
⁷ Li	3,5	3,5	⁷⁹ Br	34,0	16,2
¹⁰ B	8,8	9,7	⁸⁵ Rb	0,40	0,68
²⁷ Al	<0,5	<0,5	⁸⁸ Sr	245	304
⁴⁹ Ti	0,37	<0,05	⁹⁵ Mo	0,80	0,91
⁵¹ V	0,43	0,34	¹¹⁴ Cd	<0,05	<0,05
Cr	<0,5	0,84	¹²¹ Sb	0,09	0,26
⁵⁵ Mn	0,80	<0,10	¹²⁷ I	2,4	2,1
Fe	<5	<5	¹³⁸ Ba	78,6	68,6
⁵⁹ Co	0,03	0,02	²⁰² Hg	<0,05	<0,05
⁶⁰ Ni	-	0,2	²⁰⁵ Tl	<0,01	<0,01
⁶³ Cu	0,34	0,18	²⁰⁸ Pb	<0,05	<0,05
⁷⁵ As	0,37	0,45	²³⁸ U	0,46	0,41

Tabella 2 – Analisi in ICP-MS dei metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua delle Terme di Panna (miscela destinata all'utilizzo termale e all'imbottigliamento; concentrazioni in µg/L; 1993 - 2003).

Le concentrazioni di questi metalli ed elementi di natura non metallica possono essere considerate come valori del *fondo naturale* per aree a basso impatto antropico e con scarse influenze di natura geochemica: nella serie Marnoso-Arenacea dell'Appennino tosco-emiliano sono localizzati acquiferi con scarsa cessione di elementi in traccia, oltre che con bassa solubilità dei macrocostituenti.

Le acque, provenienti da acquiferi della catena appenninica con simile litologia, pur notevolmente distanti fra loro, mostrano infatti una similitudine di composizione per quanto riguarda il contenuto di metalli ed elementi di natura non metallica.



Figura 7 -
Lo stabilimento di
imbottigliamento
dell'acqua Panna
dove si trova anche
la parte dedicata
all'utilizzo termale,
struttura ben inserita
nell'ambiente
naturale
appenninico.

TERME DI BAGNO VIGNONI (S. QUIRICO D'ORCIA - SIENA)

Le terme di Bagno Vignoni sono localizzate in un'area collinare di quota variabile tra 250 e 500 m, prospiciente la piana alluvionale del fiume Orcia e caratterizzata da affioramenti prevalentemente argillosi. Le acque sgorgano in una grande vasca all'interno dell'abitato di Bagno Vignoni (S. Quirico d'Orcia, Siena), un antico borgo che deriva il nome da Vignoni, castello già noto nel XI secolo, i cui resti dominano l'altura sopra il borgo, e dalle acque termali usate fin dalle età etrusche e romane (figure 1 e 2).

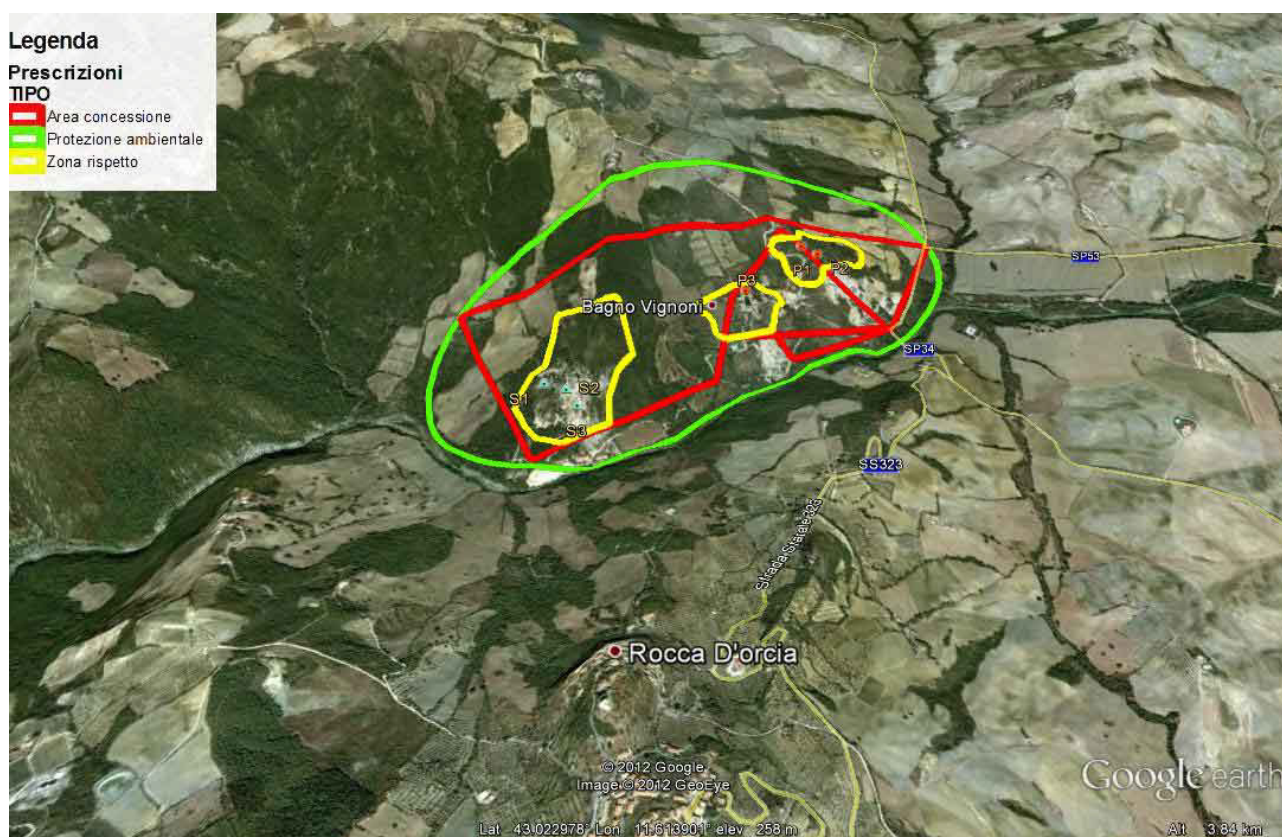


Figura 1 – Concessione Terme Bagno Vignoni - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali su Google Earth

L'acqua proveniente dalla sorgente di Bagno Vignoni, dopo avere lasciato il borgo, precipita da un'alta scarpata sul fiume Orcia dando luogo ad un esteso deposito di travertino.



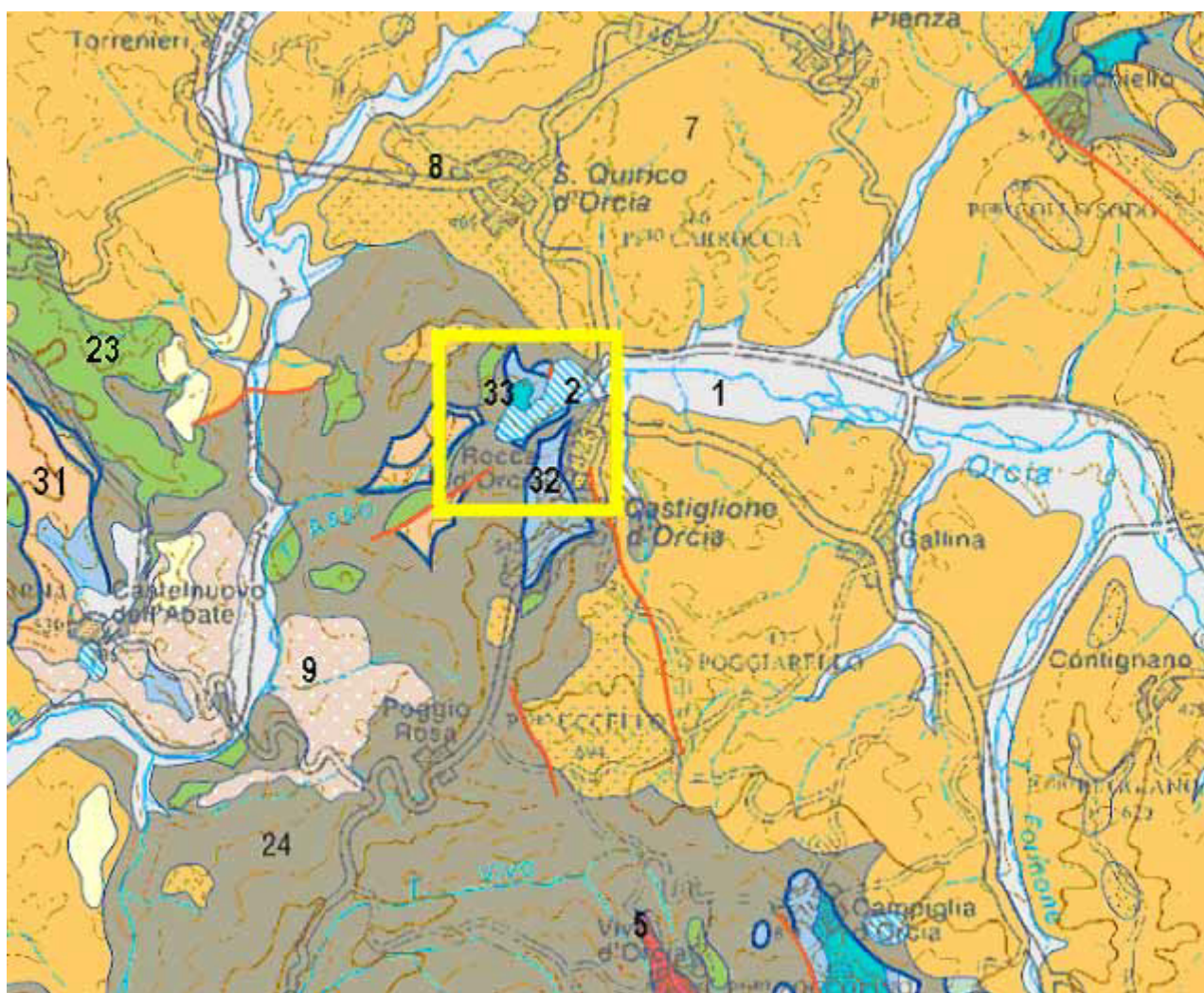
Figura 2 – Il borgo medioevale di Bagno Vignoni con la vasca dell'acqua termale; nell'immagine è possibile osservare il gorgogliamento dell'acqua prodotto dalla fuoriuscita dell'anidride carbonica.

Nel bacino idrologico di interesse affiorano terreni di bassa permeabilità, come argilliti e flysh, che determinano valori di infiltrazione efficace relativamente bassi (figure 3 e 4). L'area di ricarica delle falde profonde non è ben definita in quanto i vari affioramenti di rocce permeabili nella sola Val d'Orcia non sembrano spiegare gli elevati flussi idrici delle sorgenti.

La portata elevata di circa 20 litri al secondo si spiega, soprattutto, con le grandi dimensioni del serbatoio principale dei calcari mesozoici, molto permeabili e trasmissivi, che garantisce una distribuzione omogenea della risorsa idrica immagazzinata in tutto il bacino.

Le emergenze di Bagno Vignoni sono riconducibili, infatti, all'esteso sistema termale del Graben di Siena - Radicofani in cui si riscontra l'apporto di due fondamentali bacini di infiltrazione, l'area del Monte Amiata costituita dalle vulcaniti plio-quadernarie, e la zona del Monte Cetona dove le faglie del bordo orientale del graben portano in affioramento le formazioni mesozoiche calcaree e anidritiche della serie toscana. Si tratta di strutture elevate in altimetria e costituite da terreni permeabili che determinano l'abbondante ricarica delle falde profonde di tipo termale.

Il meccanismo di riscaldamento delle acque, oltre ai caratteristici processi di idratazione dell'anidrite, è certamente dovuto in quest'area anche all'elevato gradiente indotto dall'attività plutonica e subvulcanica ancora influente nell'area amiatina. La risalita delle acque termali è finalmente innescata dalla presenza delle faglie, soprattutto quelle bordiere, come è il caso della faglia omonima di Bagno Vignoni.



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIOCENICI E QUATERNARI: **1** – sabbie ciottolati e limi, **2** - travertini
 ROCCE MAGMATICHE NEOGENICHE E QUATERNARIE: **5** – rocce effusive e depositi piroclastici
 DEPOSITI MARINI PLIOCENICI E QUATERNARI: **7** – argille, argille siltoso marnose, **8** – conglomerati arenarie calcari organogene
 DEPOSITI LACUSTRI E LAGUNARI: **9** – argille, argille lignitifere conglomerati travertini
 DOMINIO LIGURE ESTERNO: **23** – arenarie, siltiti, ruditi Pietraforte, **24** – argilliti arenarie e conglomerati Sillano
 DOMINIO TOSCANO – SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **31** – flysh arenacei interni macigno, **32** – argilliti e marne scaglia toscana, **33** – marne argilliti calcari nodulari

Figura 3 – Inquadramento Geologico Terme Bagno Vignoni - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

La copertura dell'acquifero carbonatico mesozoico è costituita da un complesso geologico generalmente impermeabile, comprendente sedimenti lacustri e soprattutto marini prevalentemente argillosi, argilliti e flysch arenacei e calcareo-marnosi.

Le formazioni carbonatiche mesozoiche della serie toscana che costituiscono il serbatoio principale determinano la tipologia bicarbonato calcico magnesiacca e tramite i livelli anidritici la componente solfatica ed un ulteriore arricchimento in calcio.

Le rocce del Verrucano e del basamento prealpino sono poco alterabili e non forniscono alcun contributo ionico a queste acque.



Figura 4 – Estesi depositi marini pliocenici costituiti da argille e argille siltoso marnose, terreni di bassa permeabilità, a est di Bagno Vignoni

La carta geologica di dettaglio in scala 1:10.000 (figura 5) mostra la presenza di più gradini tettonici originati dal fascio di faglie bordiere del bacino di Radicofani che con andamento SO-NE e SSO-NNE sollevano progressivamente le formazioni del Dominio Toscano sul colle in destra del fiume Orcia dove sorge l'abitato di Bagno Vignoni. Di rilievo l'esteso affioramento di travertini storicamente sede di attività estrattiva.



Legenda:

DEPOSITI OLOCENICI: **a1z** - frane in evoluzione **aa** – depositi di versante, **fla** – travertini e calcare continentale, **bna** – depositi alluvionali recenti

DEPOSITI MARINI PLIOCENICI: **PLIs** – sabbie e arenarie gialle, **FAA** - argille azzurre

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **FLA** – argilliti grigio bruno e calcilutiti, **PTF** - pietraforte

DOMINIO TOSCANO FALDA TOSCANA – **STO3** – scaglia toscana, calcareniti di Montegrossi, **STO4** - scaglia toscana, calcareniti di Dudda, **POS** - marne a posidonia; **RET** – calcari a rhaetavícula,

Figura 5 – Dettaglio Geologico Terme di Bagno Vignoni - Carta Geologica Regionale 1:10.000

Nell'area termale di Bagno Vignoni sono presenti due captazioni, quella naturale entro la grande vasca che occupa la parte centrale di Bagno Vignoni e poco lontano il pozzo Tassinaie che sembra prelevare dallo stesso acquifero.

L'acqua di Bagno Vignoni presenta una composizione solfato bicarbonato calcico magnesiana, con elevato contenuto di anidride carbonica. È possibile vedere il naturale gorgogliamento dell'anidride carbonica nella parte nord della vasca; si tratta inoltre dell'acqua a più elevata temperatura fra quelle termali del territorio della Toscana meridionale. Nelle tabelle 1 e 2 sono rispettivamente riportati i dati storici di composizione e quelli più recenti che non mostrano sostanziali differenze con quelli precedenti.

Parametri	Unità di misura	Sorgente vasca del Borgo		Pozzo Tassinaie	
		12/01/1994	16/12/2002	16/12/2002	07/11/2005
Temperatura acqua	°C	49,8	49,6	49,3	45,4
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	-	451	301	301
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Conducibilità elettrica	μS/cm 25 °C	3812	3620 20 °C	3600	3320 20 °C
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	3585	3450	3400	3322
pH	unità pH	6,4	6,6	6,4	6,2
Ammonio	mg/L NH ₄	0,1	0,10	0,10	<0,2
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fluoruro	mg/L F	2,9	1,6	1,6	3,0
Cloruro	mg/L Cl	68,4	62,4	62,2	67,2
Bromuro	mg/L Br	0,19	-	-	0,34
Ioduro	mg/L I	<0,2	-	-	0,25
Nitrato	mg/L NO ₃	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Solfato	mg/L SO ₄	1830	1820	1840	1738
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	1034	1030	945	1011
Litio	mg/L Li	0,26	0,20	0,20	0,36
Sodio	mg/L Na	86,0	92,4	91,4	86,0
Potassio	mg/L K	20,5	20,5	20,6	20,0
Calcio	mg/L Ca	705	690	670	678
Magnesio	mg/L Mg	212	215	216	202
Durezza totale	° F	264	261	256	258
Stronzio	mg/L Sr	12,1	11,0	-	30,7
Silice	mg/L SiO ₂	30,4	30,4	-	-

Tabella 1 – Dati storici di composizione delle acque termali di Bagno Vignoni

Parametri	Unità di misura	Pozzo Tassinaie	
		16/01/2012	07/02/2012
Conducibilità elettrica	μS/cm 20 °C	3560	3560
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	3310	3370
pH	unità pH	6,3	6,3
Ammonio	mg/L NH ₄	0,5	0,6
Nitrito	mg/L NO ₂	0,01	< 0,01
Fluoruro	mg/L F	2,7	2,7
Cloruro	mg/L Cl	72,0,	68,9
Nitrato	mg/L NO ₃	< 0,5	< 0,5
Solfato	mg/L SO ₄	1820	1850
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	1020	1030
Sodio	mg/L Na	92,1	89,2
Potassio	mg/L K	20,6	20,8
Calcio	mg/L Ca	693	697
Magnesio	mg/L Mg	207	225

Tabella 2 – Recenti dati di composizione delle acque termali di Bagno Vignoni.

La facies geochimica è solfato-calcica; si tratta dell'emergenza termale che possiede la maggiore salinità e nel diagramma solfati-temperatura occupa la posizione più estrema, con temperature

nell'ordine dei 50 °C e tenori di ione solfato prossimi a 1800 mg/L.

L'acqua fuoriesce dalla vasca, raggiunge la scarpata (figura 6) che delimita il fiume Orcia e scende fino al fiume depositando lungo il percorso carbonato di calcio per essoluzione dell'anidride carbonica secondo la nota reazione (I).



Figura 6 – Imponenti depositi carbonatici lungo la scarpata del fiume Orcia prodotti dalle acque delle terme di Bagno Vignoni

Alla base della parete l'acqua termale, dopo avere ridotto la sua temperatura in relazione alla distanza percorsa e alla temperatura dell'aria (nel periodo invernale si sono misurati nell'acqua circa 10 °C in quel punto), ha perduto gran parte dell'anidride carbonica e mediamente 100 mg/L di calcio.

Nella tabella 3 sono riportati i metalli e gli elementi di natura non metallica; fra questi si osserva la presenza in concentrazioni significative di arsenico, boro e ferro.

Parametri	Unità di misura	25/03/1999	20/10/1999	01/06/2000	01/01/1900	28/05/2001	17/07/2001
Arsenico	µg/L As	8,4	21,3	17,3	30,3	-	29,0
Boro	mg/L B	1,35	1,06	1,38	-	-	-
Cadmio	µg/L Cd	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cromo	µg/L Cr	<1	<1	<1	<1	<1	<0,5
Ferro	µg/L Fe	320	180	-	-	300	260
Mercurio	µg/L Hg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Piombo	µg/L Pb	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Selenio	µg/L Se	<1	-	-	-	-	-

Tabella 3 – Metalli ed elementi di natura non metallica nelle acque termali di Bagno Vignoni

I dati disponibili dal 2003 al 2010 per il pozzo Tassinaie di Bagno Vignoni mostrano stabilità del contenuto in solfati, con un tenore medio intorno a 1800 mg/L (figura 7).

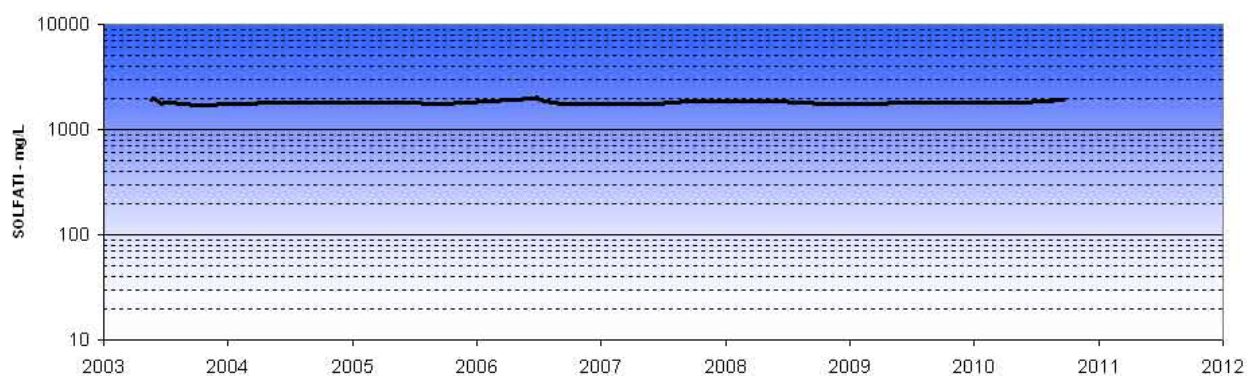


Figura 7 - Trend temporale ione solfato

TERME DI MONTEPULCIANO (SANT'ALBINO, MONTEPULCIANO - SIENA)

La zona termale di Montepulciano si estende nei pressi del rilievo collinare dei Cappuccini e nei pressi dell'abitato di Sant'Albino (figura 1). Le prime testimonianze sulle terme di Montepulciano e sulle proprietà delle sue acque termali risalgono al 1571, l'anno in cui Andrea Bacci pubblica il suo trattato "De Thermis". In seguito, molti studiosi hanno analizzato e descritto il fenomeno termale di Montepulciano, da Leonardo Da Capua a Kinker, da Santi a Baldassarri fino a Targioni Tozzetti che, in anni lontani, è stato il più autorevole esperto di terme in Toscana. Dal 1966 è iniziato lo sfruttamento razionale delle acque per le cure termali con la nascita di un centro termale che negli anni successivi si è dotato di strutture specializzate.

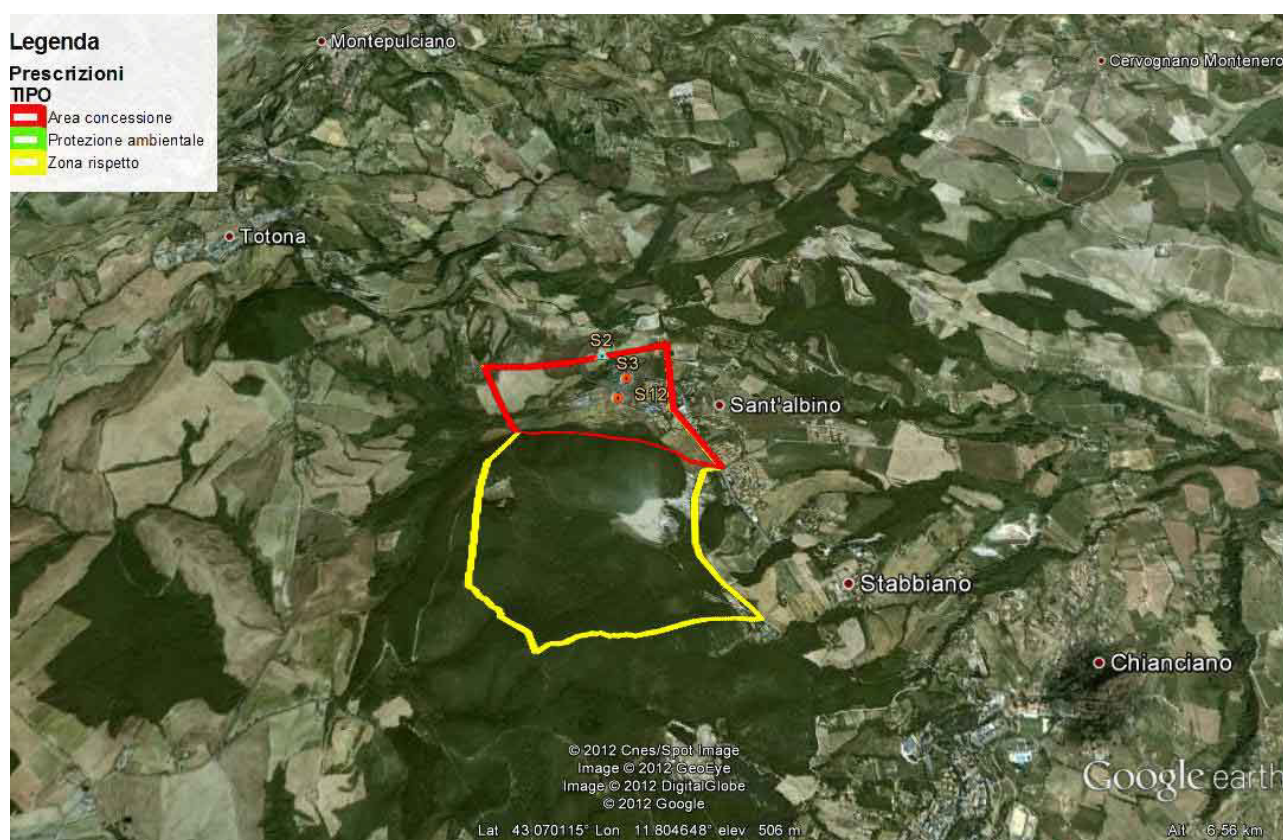
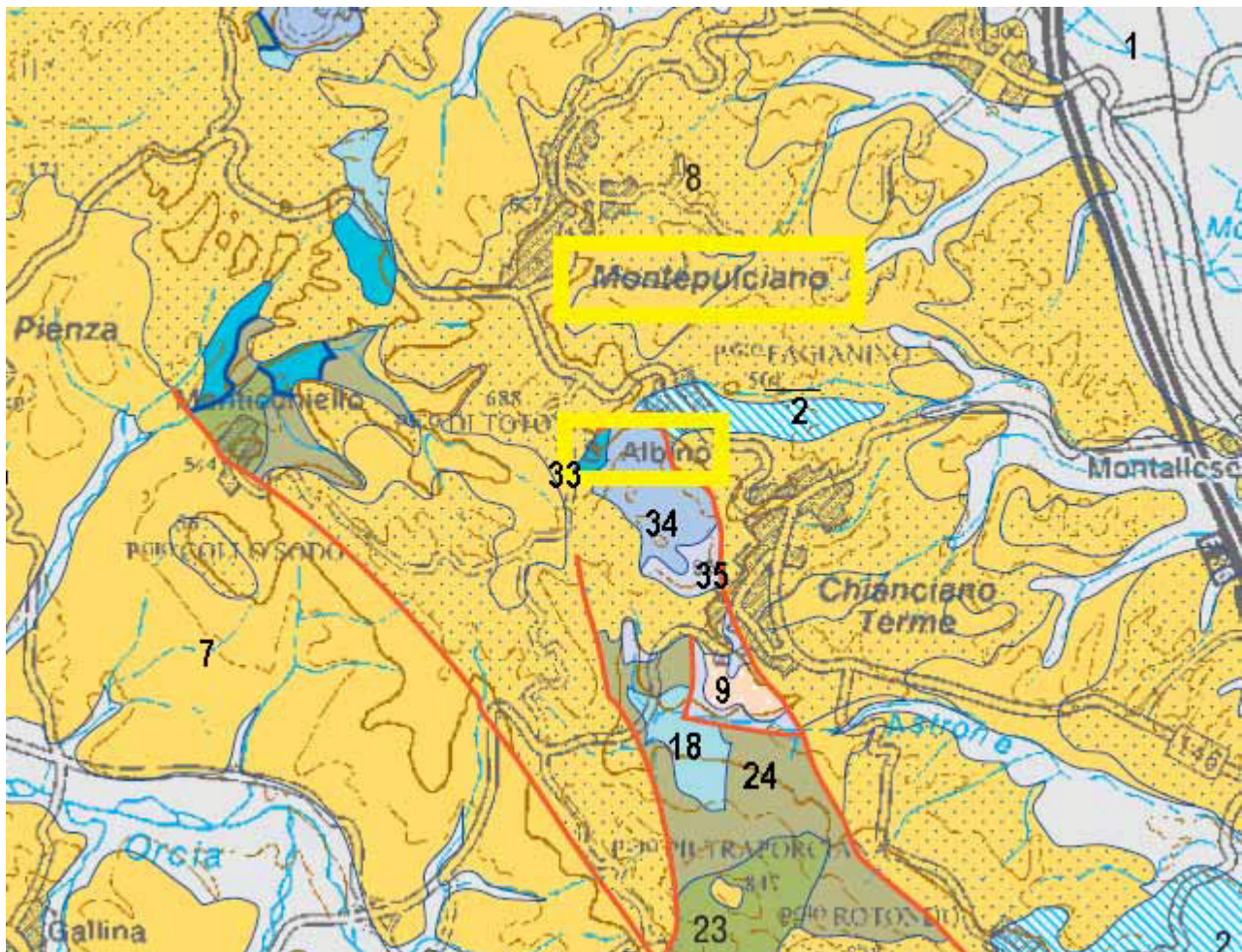


Figura 1 – Concessione Terme di Montepulciano Sant'Albino – Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali

Dal punto di vista geologico (figura 2) l'ambiente è caratterizzato dall'affioramento di rilievi carbonatici di età mesozoica dei Poggiardelli e I Cappuccini dove affiorano le formazioni del Dominio Toscano, circondati alla base dalle formazioni plioceniche.

Le Unità di Dominio Toscano sono rappresentate da marne, argilliti, calcari nodulari, e calcari selciferi (33), calcari e calcari dolomitici (34), dolomie calcari e anidriti (35); la Serie Toscana è qui

rappresentata da: Scisti policromi (Cretaceo – Oligocene); Diaspri (Giurassico superiore); Calcare Selcifero (Giurassico inferiore-superiore); Calcare Massiccio (Giurassico inferiore); Calcare ad Avicula (Triassico superiore); Calcare cavernoso (Triassico superiore). Alla base dei rilievi affiorano estesamente le sabbie plioceniche (8) e degna di rilievo una estesa placca di travertino (2).



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIO-QUATERNARI: **1** – sabbie e limi, **2** – travertini

DEPOSITI MARINI PLIOCENICI E QUATERNARI: **7** - argille, argille siltoso-marnose, **8** – conglomerati, arenarie, calcari organogeni

DEPOSITI LACUSTRI E LAGUNARI: **9** - argille, argille lignitifere, conglomerati

DOMINIO LIGURE INTERNO: **18** - argilliti, siltiti e calcari

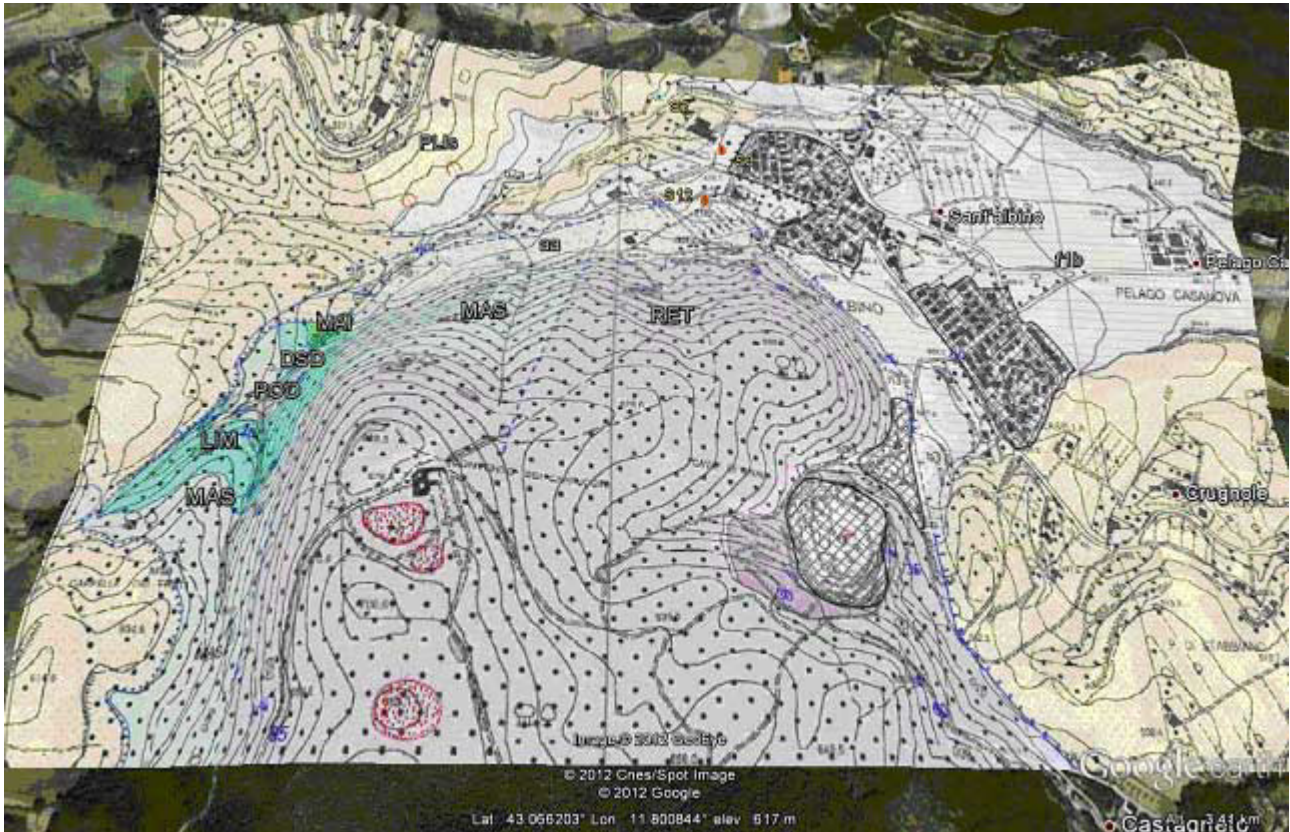
DOMINIO LIGURE ESTERNO: **23** – arenarie, siltiti, ruditi pietraforte, **24**- argilliti, arenarie, conglomerati di Sillano

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **33** - marne, argilliti, calcari nodulari, diaspri e calcari selciferi **34** - calcari e calcari dolomitici, calcare massiccio, **35** - dolomie, calcari dolomitici e anidriti, calcare cavernoso

Figura 2 – Inquadramento Geologico Terme di Montepulciano - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

La successione si mostra con una piega rovesciata verso nord, i cui fianchi assumono nel complesso una giacitura monoclinale con immersione verso il centro del bacino, attraversata da faglie trasversali e longitudinali riconducibili alla fase distensiva Plio-miocenica.

La presenza di una serie rovescia omologa alla situazione della lontana Val di Lima è stata ben documentata dalle perforazioni di pozzi ad uso idrotermale ed è ben visibile nel dettaglio geologico di scala 1:10.000 (figura 3).



Legenda:

DEPOSITI OLOCENICI: *aa* - deposito di versante, *flb* – travertini

DEPOSITI MARINI PLIOCENICI: *PLIs* - formazione di Sillano

DOMINIO TOSCANO: *MAI* - maiolica, *DSD* – diaspri, *POD* – marne a posidonya, *LIM* - calcare selcifero di Limano, *MAS* - calcare massiccio, *RET* - calcare a rhaetavicula

Figura 3 – Geologia di dettaglio delle Terme di Montepulciano Sant'Albino - Carta Geologica Regionale 1:10.000 - Sezione 309100

Il pozzo 12, dopo pochi metri di travertino, ha attraversato infatti prima 100 m di terreni più antichi rappresentati dal calcare selcifero di età giurassica (calcarei grigi chiari, calcari marnosi rossi con liste e noduli di selce) e successivamente alcune centinaia di metri della formazione cretacea e paleocenica (scisti policromi, argilliti varicolori, calcari marnosi, calcari diasprini e calcareniti).

Anche il pozzo 1 presenta una stratigrafia simile: dopo circa 20 m di sedimenti pliocenici, viene attraversato il calcare selcifero fino agli scisti policromi.

Le formazioni in giacitura rovescia sono ben esposte lungo l'incisione del fosso Forcone a sud-ovest delle terme, oltre che dalla estesa placca del più antico calcare retico (RET) che sormonta il calcare massiccio (MAS) alla sommità del colle dei Cappuccini (sezione di figura 4).

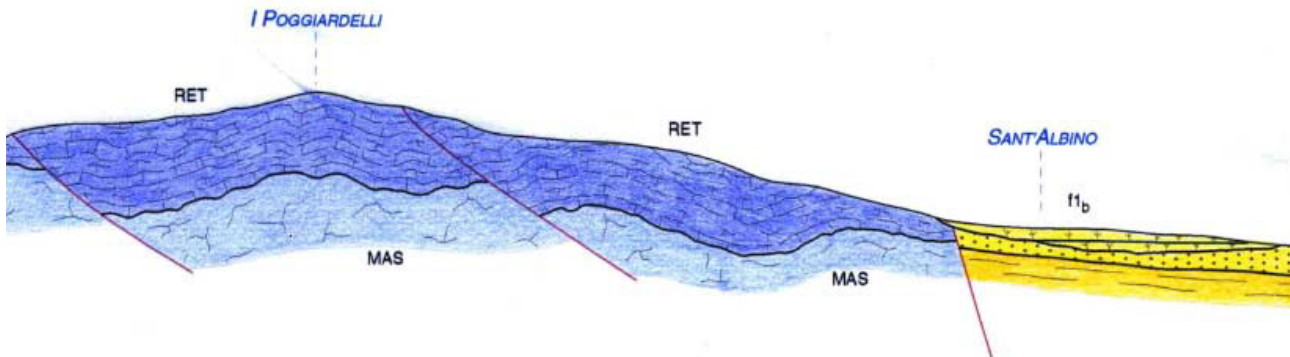


Figura 4 - Sezione geologica dai Poggiardelli a Sant'Albino, CARG 309100 (sigle di figura 3)

La composizione chimica dell'acqua delle terme di Montepulciano è caratterizzata da un elevato residuo fisso e da una facies chimica che la differenzia da molte acque termali di un'estesa area della Toscana meridionale; si tratta di un'acqua sulfurea bicarbonato sodica, che presenta comunque significative concentrazioni in cloruro, calcio e magnesio, pur mantenendo una tipologia chimica diversa da quelle solfato bicarbonato calciche. Trattasi inoltre di un'acqua termale di tipo freddo.

Nella figura 5 è riportato il profilo di composizione che evidenzia la particolare tipologia di questa acqua e la costanza di composizione attraverso serie di dati che attraversano circa un ventennio.

Nelle figure 6 e 7 sono riportate alcune immagini della struttura termale di Montepulciano.

Nella figura 8 sono in evidenza gli estesi depositi marini pliocenici e quaternari (7, *argille, argille siltoso-marnose*), terreni diffusi in larga parte nei dintorni delle Terme di Montepulciano.

Nella figura 9 è riportato il territorio a est delle terme di Montepulciano dove affiorano ancora i terreni della serie pliocenica fino alle dorsali mesozoiche a monte di Perugia.

Parametri	Unità di misura	10/12/1991	27/07/1999	06/12/1999	24/07/00	27/08/2012
Temperatura	°C	-	-	-	-	11,8
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	1650	-	-	-	639
Idrogeno solforato	H ₂ S mg/L	1,7	5,9	4,5	-	7,2
pH	unità pH	6,75	6,95	6,84	6,82	6,90
Conducibilità elettrica	μS/cm 25 °C	10900	11500	10390	10200	9960 a 20 °C
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	9447	9180	9558	9300	8040
Ammonio	mg/L NH ₄	5,0	<0,1	<0,1	<0,1	-
Nitrito	mg/L NO ₂	0,025	<0,002	<0,002	<0,002	-
Fluoruro	mg/L F	-	-	-	-	<0,3
Cloruro	mg/L Cl	557	436	516	434	436
Nitrato	mg/L NO ₃	4,3	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Solfato	mg/L SO ₄	1,8	6,0	6,5	4,5	6,6
Idrogeno carbonato	mg/L HCO ₃	9987	8900	8690	9160	8756
Sodio	mg/L Na	3140	3010	2914	2940	2730
Potassio	mg/L K	60,3	51,0	43,4	43,5	64,0
Calcio	mg/L Ca	373	202	201	280	278
Magnesio	mg/L Mg	300	259	222	236	226
Durezza totale	°F	198	158	140	168	-
Silice	mg/L SiO ₂	2,5	-	-	-	-

Tabella 1 – Serie analitiche relative ai macrocostituenti dell'acqua termale di Montepulciano.

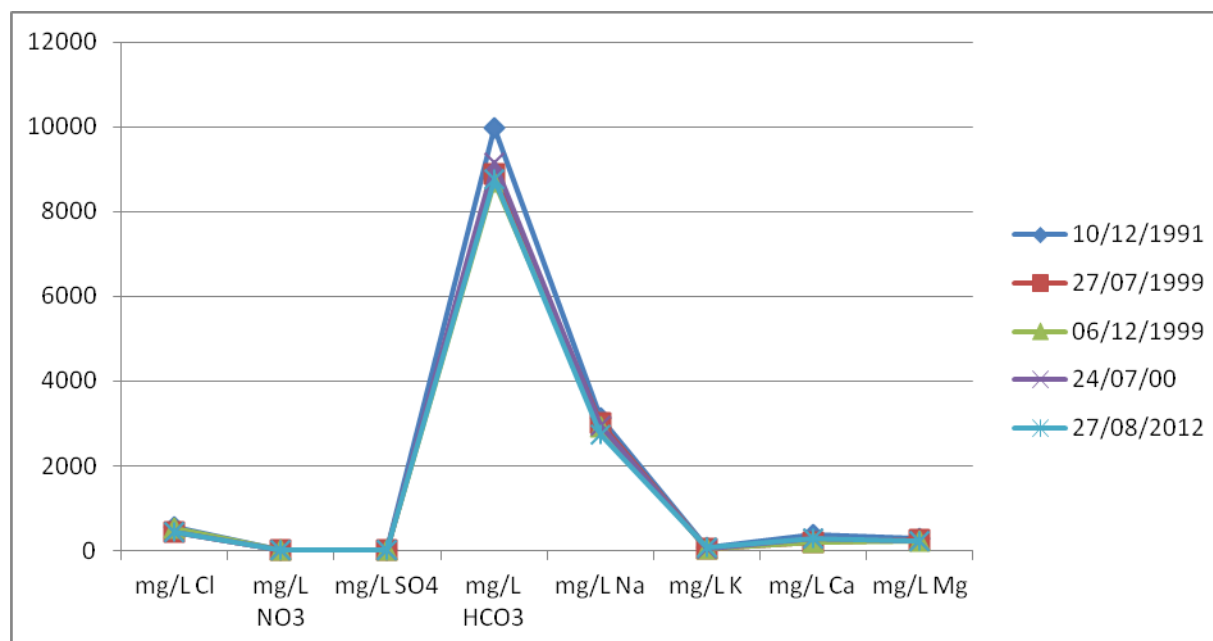


Figura 5 – Rappresentazione della composizione dell'acqua termale di Montepulciano con tipologia prevalentemente bicarbonato sodica



Figura 6 – Terme di Montepulciano. Grotta lunare con piscina salina



Figura 7 - Terme di Montepulciano. Percorso vascolare



Figura 8 – Gli estesi depositi marini pliocenici (argille, argille siltoso-marnose, conglomerati, arenarie, calcari organogeni), terreni diffusi in larga parte nei dintorni delle Terme di Montepulciano.



Figura 9 – L'immagine del territorio ad est delle terme di Montepulciano mostra gli affioramenti dei terreni della serie pliocenica fino alle dorsali mesozoiche a monte di Perugia.

TERME DI RAPOLANO (RAPOLANO TERME - SIENA)

Le terme di Rapolano sono localizzate 20 km a est di Siena sul versante senese della dorsale del Chianti che separa nella sua estremità meridionale i bacini di Siena e della Val di Chiana (figura 1). Nell'area di Rapolano sono localizzati generalmente due differenti acquiferi, uno superficiale costituito da rocce mediamente permeabili come sabbie, conglomerati e travertini che poggiano su substrato argilloso con circolazione d'acqua limitata e uno profondo, termale, localizzato nelle formazioni calcaree del Mesozoico appartenenti alla falda toscana.

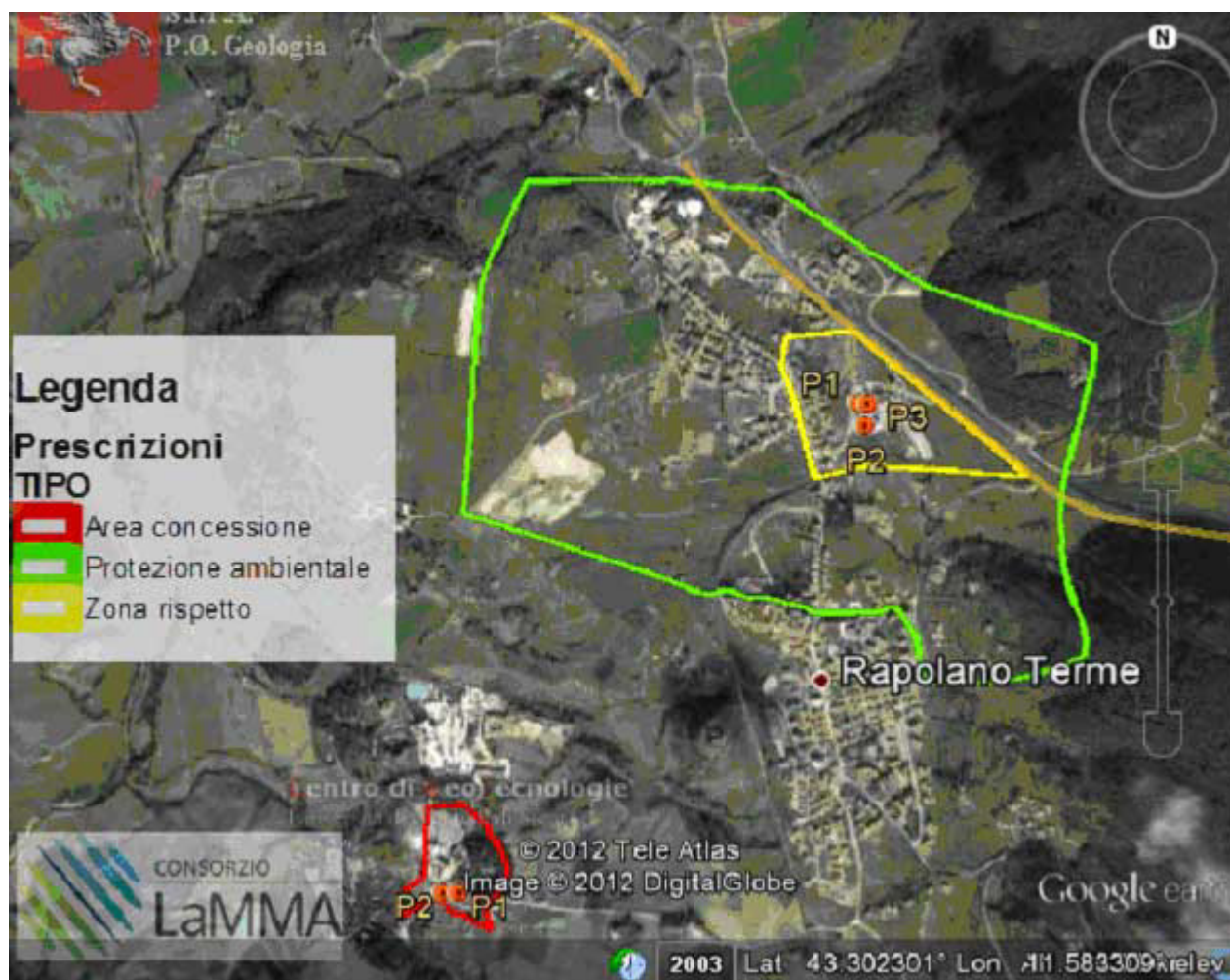
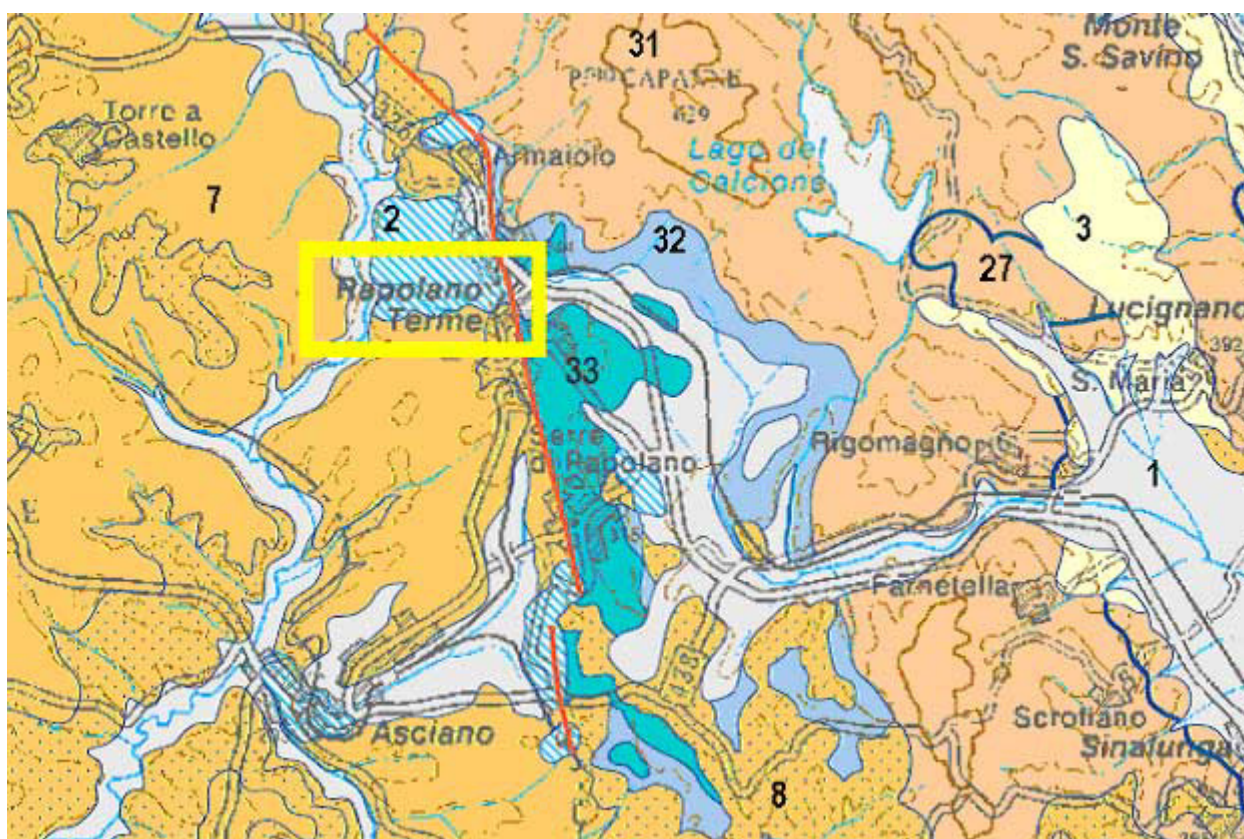


Figura 1 – Concessione Terme di Rapolano – Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali

L'area di alimentazione del vasto serbatoio sotterraneo dei carbonati mesozoici è riconducibile agli estesi affioramenti che si sviluppano nelle vicinanze di Rapolano, come visibile dalla carta di inquadramento geologico di figura 2, e proseguono sul margine orientale del graben di Radicofani fino al Monte Cetona. Le caratteristiche litologico strutturali di questi rilievi conducono ad un'elevata infiltrazione delle acque meteoriche. Studi isotopici hanno rivelato tempi di residenza di circa 50 anni prima della loro risalita in superficie tramite le faglie della zona di Rapolano.



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIO-QUATERNARI: **1** - sabbie e limi, **2** - travertini, **3** - conglomerati, arenarie, siltiti villafranchiane

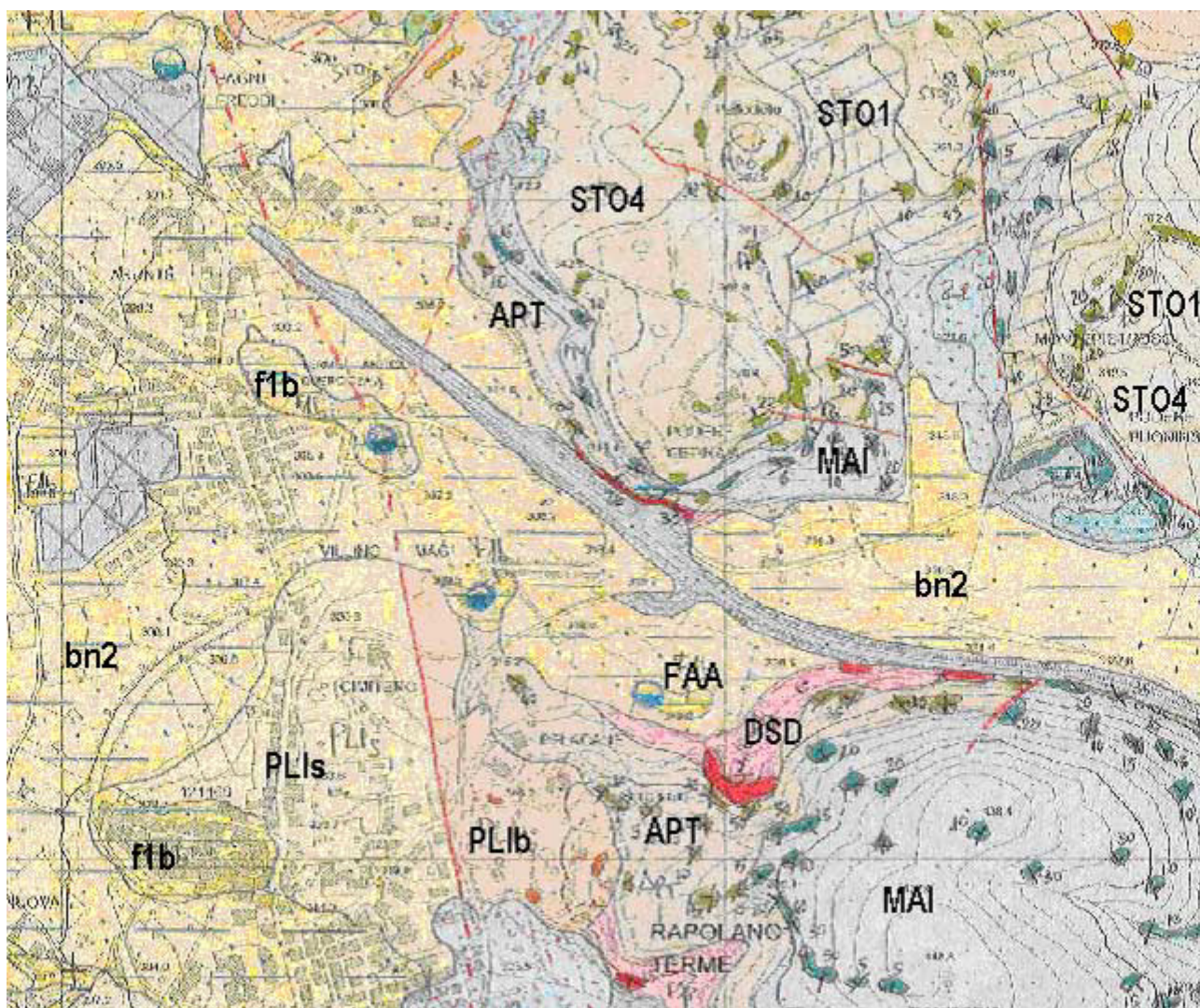
DEPOSITI MARINI PLIOCENICI E QUATERNARI: **7** - argille, argille siltoso-marnose, **8** - conglomerati, arenarie, calcari organogeni

DOMINIO SUBLIGURE: **27** - argilliti, calcari e siltiti

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **31** - flysh arenacei interni, arenarie, siltiti con olistostromi (macigno), **32** - argilliti e marne, calcilutiti silicee e calcareniti a nummuliti **33** - marne, argilliti, calcari nodulari, diaspri e calcari selciferi.

Figura 2 – Inquadramento Geologico Terme Rapolano - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

Nell'area di Rapolano la grande faglia bordiera pone in contatto le argille e le sabbie plioceniche della copertura impermeabile con le formazioni mesozoiche del serbatoio favorendo, per sbarramento, le manifestazioni idrotermali in questa area. La faglia di Rapolano ha un rigetto stimato in questa zona di circa 2000 metri, le emergenze termali che vi scaturiscono hanno prodotto numerosi depositi travertinici, alcuni dei quali oggetto di attività estrattiva, all'interno di un vasto terrazzo pleistocenico (figura 3).



Legenda:

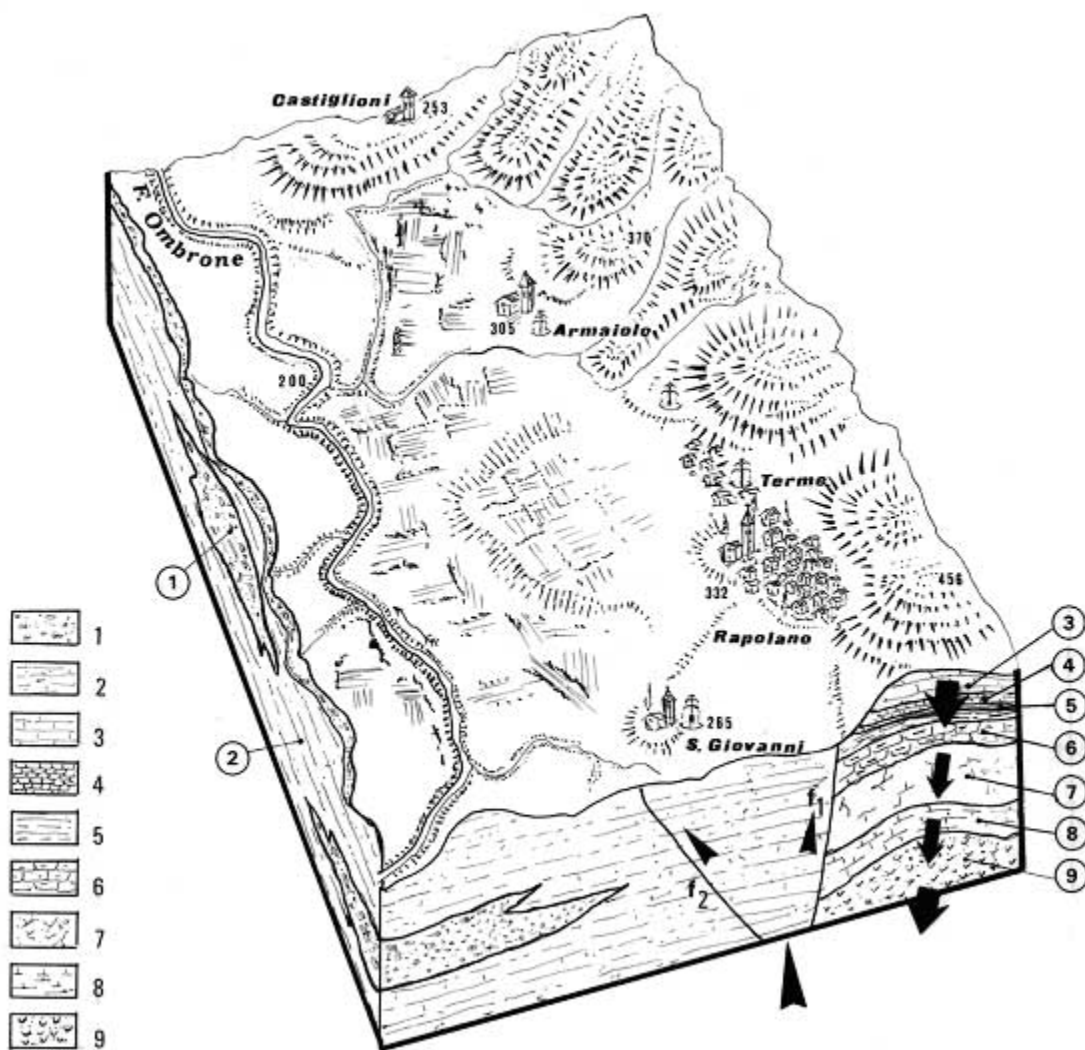
DEPOSITI PLEISTOCENICI: **f1b** – travertini e calcari continentali, **bn2** – depositi alluvionali terrazzati

DEPOSITI MARINI PLIOCENICI: **PLIs** – sabbie e arenarie gialle, **FAA** – argille e argille siltose grigio azzurre localmente fossilifere, **PLIb** – conglomerati marini poligenici

FALDA TOSCANA: **ST01** – scaglia toscana, argilliti di Brolio, **ST04** – scaglia toscana, calcareniti di Dudda, **MAI** – maiolica, **APT** – calcari ad aptici, **DSD** – diaspri

Figura 3 – Dettaglio Geologia Terme Rapolano - Carta Geologica Regionale 1:10.000 – Sezione 297120

Nello schema di figura 4, dove è esemplificato il processo di venuta a giorno delle acque termali, si evidenzia una comune origine anche per le vicine emergenze delle Terme di San Giovanni.



Legenda:

- 1: sabbie e conglomerati del pliocene;
- 2: argille del pliocene;
- 3: maiolica;
- 4: diaspri e calcari silicei ad aptici;
- 5: marne a *Posidonomya*;
- 6: calcare rosso ammonitico, calcare selcifero;
- 7: calcare massiccio;
- 8: calcari e marne a *Raethavicula contorta*;
- 9: formazione anidritica di Burano;
- 10: f₁ faglia di Rapolano Terme; f₂: faglia delle terme di San Giovanni

Figura 4 - Struttura geologica dell'area termale di Rapolano (Siena). Scala approssimativa 1: 25000.

Da *L'energia geotermica in provincia di Siena*, 1987. (Ridisegnato da G. Domini).

Terme Antica Querciolaia

Le terme Antica Querciolaia sono localizzate al margine settentrionale dell'abitato di Rapolano Terme.



Figura 5 – Un'immagine notturna delle terme Antica Querciolaia (Rapolano Terme, Siena)

L'analisi dei componenti principali dell'acqua della sorgente che alimenta il complesso termale Antica Querciolaia mostra una tipologia solfato bicarbonato calcico magnesiacca con presenza di anidride carbonica e idrogeno solforato.

Le serie analitiche riportate nelle tabelle 1 e 2 mostrano l'andamento nel tempo dei valori delle concentrazioni dei componenti principali per quanto riguarda la captazione del pozzo 1: si osserva una certa variabilità di composizione che comunque mantiene gli stessi rapporti ionici da come è possibile osservare nella figura 6. L'indisponibilità di un'adeguata frequenza di campionamenti non consente di individuare una possibile correlazione tra la variabilità riscontrata e l'andamento stagionale.

Nella tabella 3 sono riportati i metalli ed elementi di natura non metallica nei pozzi 1, 3 e 4 delle terme di Rapolano Antica Querciolaia. Al di là della necessità di un'ulteriore indagine analitica per queste sostanze, unico dato degno di interesse resta il boro, presente in concentrazioni significative.

Parametri	Unità di misura	17/11/1992	25/02/2004	01/09/2004	03/05/2005	17/11/2005	29/12/2005
Temperatura	°C	39,3	-	-	-	-	-
pH	unità pH	6,5	6,7	6,4	6,7	5,7	6,5
Conducibilità elettrica	µS/cm 20 °C	4420 a 25 °C	3956	4099	3938	4135	3750
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	3347	3556	3349	3339	3118	2801
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	2,5	-	-	-	-	-
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	1820	-	-	-	-	-
Ammonio	mg/L NH ₄	1,0	1,7	1,0	1,8	2,6	1,3
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fluoruro	mg/L F	2,2	1,1	1,6	1,0	1,8	1,7
Cloruro	mg/L Cl	190	234	216	209	206	171
Nitrato	mg/L NO ₃	<0,5	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Solfato	mg/L SO ₄	797	866	846	807	787	690
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	2308	2416	2098	2245	2452	2074
Sodio	mg/L Na	235	269	241	258	266	203
Potassio	mg/L K	32,9	31,6	31,6	40,0	30,8	28,9
Calcio	mg/L Ca	709	791	791	728	455	543
Magnesio	mg/L Mg	165	177	191	193	167	145

Tabella 1 - Serie analitiche relative ai componenti principali fino al 2005 del pozzo 1, terme di Rapolano Antica Querciolaia; sono riportati nella terza colonna i dati storici del 1992

Parametri	Unità di misura	20/11/2006	12/02/2008	08/04/2010	22/06/2010	30/12/2010	22/08/2011
Temperatura	°C	-	-	-	-	-	39,5
pH	unità pH	6,8	6,7	6,7	6,4	6,3	6,5
Conducibilità elettrica	µS/cm 20 °C	4224	4538	2801	3588	2520	3930
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	3387	3261	2235	2872	1956	3320
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	-	-	-	-	-	2,1
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	-	-	-	-	-	1200
Ammonio	mg/L NH ₄	1,1	1,0	0,5	0,7	1,0	1,8
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01
Fluoruro	mg/L F	2,3	2,2	1,8	1,9	1,9	2,3
Cloruro	mg/L Cl	215	204	130	173	105	202
Nitrato	mg/L NO ₃	<1,0	1,2	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Solfato	mg/L SO ₄	814	782	530	654	403	784
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	2379	2385	1647	2135	1501	2368
Sodio	mg/L Na	244	245	140	231	122	260
Potassio	mg/L K	33,1	26,7	16,0	26,0	15,2	29,5
Calcio	mg/L Ca	741	675	560	652	486	712
Magnesio	mg/L Mg	169	153	110	140	85,6	153

Tabella 2 - Serie analitiche relative ai componenti principali fino al 2011 del pozzo 1, terme di Rapolano Antica Querciolaia

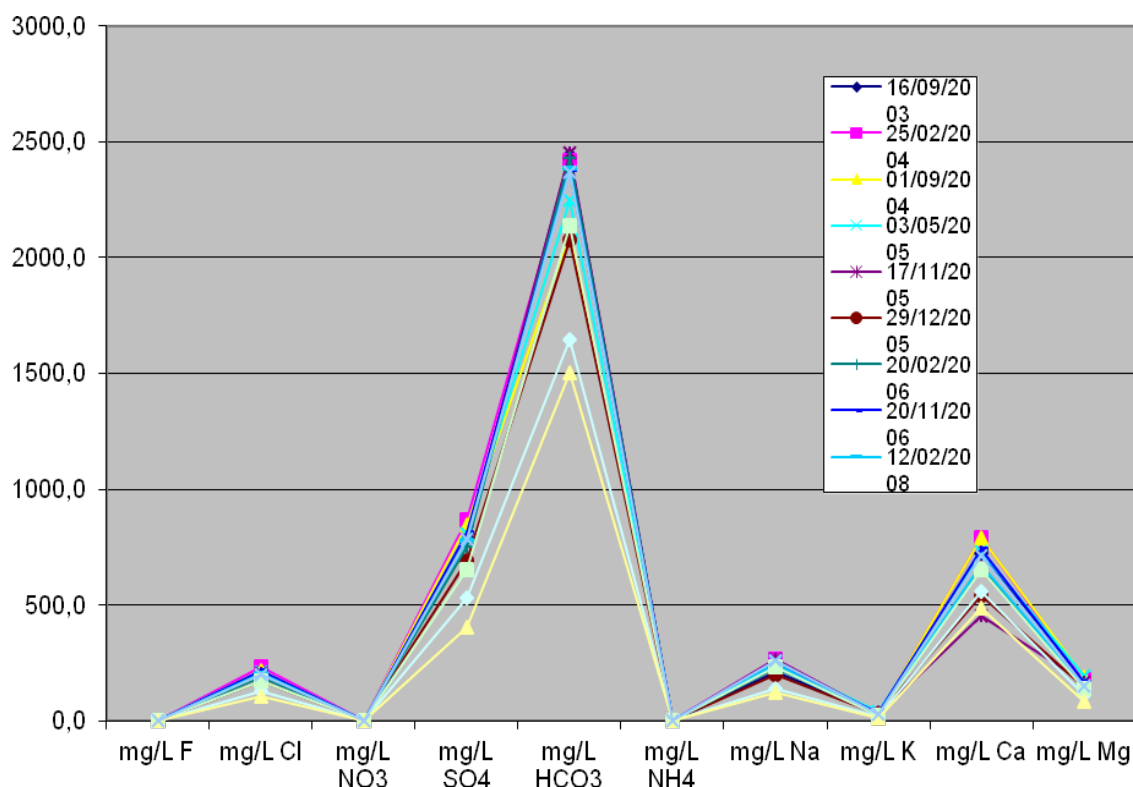


Figura 6 – Variazione nel tempo delle concentrazioni dei componenti principali delle acque delle terme Antica Querciolaia (pozzo 1)

Elementi	Unità di misura	Pozzo 1	Pozzo 1	Pozzo 3	Pozzo 4	Pozzo 4
Data prelievo		30/12/2010	22/08/2011	30/12/2010	30/12/2010	22/08/2011
Alluminio	µg/L Al	204	184	165	156	78,5
Antimonio	µg/L Sb	<2	<2	<2	<2	<2
Arsenico	µg/L As	1,7	<1	1,3	<1	<1
Bario	µg/L Ba	52	51	51	48	45
Boro	mg/L B	4,5	-	-	-	-
Cadmio	µg/L Cd	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cromo	µg/L Cr	<2	<2	<2	<2	<2
Ferro	µg/L Fe	61	74	42	13	17
Manganese	µg/L Mn	22	35	25	-	62
Nichel	µg/L Ni	<2	-	<2	<2	-
Piombo	µg/L Pb	2,1	1,9	2,4	2,8	1,0
Rame	µg/L Cu	<2	-	<2	<2	-
Selenio	µg/L Se	<2	<2	<2	<2	<2
Stronzio	µg/L Sr	86	950	113	-	680

Tabella 3 - Metalli ed elementi di natura non metallica nei pozzi 1, 3 e 4 delle terme di Rapolano Antica Querciolaia.

Parametri	Unità di misura	17/07/2007	23/07/2009	08/04/2010	22/06/2010	30/12/2010
Temperatura	°C	-	-	-	-	38,9
pH	unità pH	6,5	6,4	6,3	6,3	6,4
Conducibilità elettrica	μS/cm 20 °C	3481	3437	2953	3141	2860
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	2835	2956	2310	2469	2238
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	-	-	-	-	2,0
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	-	-	-	-	900
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,1	0,6	0,7	0,6	1,3
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,010
Fluoruro	mg/L F	2,2	2,3	2,0	1,1	2,2
Cloruro	mg/L Cl	180	175	130	144	125
Nitrato	mg/L NO ₃	<1	<1	<1	<1	<1
Solfato	mg/L SO ₄	653	651	510	544	482
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	2068	2044	1739	1831	1702
Sodio	mg/L Na	201	237	140	176	143
Potassio	mg/L K	25,6	28,1	24,3	17,4	18,4
Calcio	mg/L Ca	622	718	540	571	527
Magnesio	mg/L Mg	135	141	110	117	104

Tabella 4 - Serie analitica del pozzo 4, Terme di Rapolano Antica Querciolaia; componenti principali.

Terme di San Giovanni

Le terme di San Giovanni si trovano a pochi chilometri a sud-ovest dalla cittadina di Rapolano Terme. La composizione chimica dell'acqua indica una tipologia solfato bicarbonato calcico magnesiacca con una significativa presenza di cloruro (tabelle 5 e 6). Rispetto alle acque delle terme Antica Querciolaia, si osserva una maggiore stabilità di composizione, un simile tenore in idrogeno solforato e una mineralizzazione con lo stesso profilo ionico, comunque significativamente più elevata, tanto da arrivare, in certi momenti a valori di quasi 4900 mg/L di residuo fisso rispetto ai valori minimi di 2000-2200 mg/L talvolta osservati per il pozzo 1 e valori intorno 2200 mg/L per il pozzo 4.

Nelle figure 9 e 10 sono riportate immagini di importanti depositi carbonatici recenti (travertino), morfologie che dovrebbero essere degne di una maggiore tutela, localizzati a poche decine di metri dalla sorgente delle terme di San Giovanni.



Figura 9 – Depositi carbonatici recenti (travertino) lungo una linea di frattura nei pressi delle terme di San Giovanni (Rapolano Terme, Siena)



Figura 10 – Particolare del deposito di travertino lungo una linea di frattura nei pressi delle terme di San Giovanni (Rapolano Terme, Siena)

Parametri	Unità di misura	11/09/2002	08/10/2003	13/07/2004	06/04/2005	17/01/2006	07/11/2007
pH	unità pH	6,9	6,8	6,6	6,6	6,7	6,7
Conducibilità elettrica	µS/cm 25 °C	5615	5574	5564	5656	5526	5439
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	4883	4847	4839	4918	4805	4730
Ammonio	mg/L NH ₄	1,2	3,2	3,1	8,9	4,5	2,7
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fluoruro	mg/L F	2,9	2,7	2,1	1,9	2,6	1,8
Cloruro	mg/L Cl	348	342	338	342	297	338
Nitrato	mg/L NO ₃	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Solfato	mg/L SO ₄	1344	1336	1398	1360	1438	1307
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	3052	3068	3038	3062	2928	3032
Sodio	mg/L Na	410	420	390	476	430	420
Potassio	mg/L K	60	50	53	84	49	60
Calcio	mg/L Ca	963	942	913	855	899	879
Magnesio	mg/L Mg	245	237	243	285	239	221

Tabella 5 - Serie analitiche fino al 2007 della sorgente delle Terme di San Giovanni; componenti principali.

Parametri	Unità di misura	04/03/2008	18/02/2009	08/07/2009	07/04/2010	20/02/2011	22/08/2011
Temperatura	°C	-	-	-	-	-	38,7
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	-	-	-	-	-	360
pH	unità pH	6,7	6,6	6,7	6,6	6,7	6,8
Conducibilità elettrica	µS/cm 25 °C	5491	5600	5598	5587	5630	5476
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	4775	4870	4868	4858	4896	4762
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	-	-	-	-	-	2,1
Ammonio	mg/L NH ₄	2,7	2,6	1,6	1,7	3,2	3,4
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fluoruro	mg/L F	2,2	0,6	1,4	2,6	2,8	1,6
Cloruro	mg/L Cl	334	353	338	340	340	343
Nitrato	mg/L NO ₃	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Solfato	mg/L SO ₄	1326	1397	1323	1340	1344	1298
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	2928	3050	3056	3120	3124	2950
Sodio	mg/L Na	433	385	495	390	420	440
Potassio	mg/L K	53	52	50	49	48	50
Calcio	mg/L Ca	944	944	910	950	965	942
Magnesio	mg/L Mg	232	225	235	240	230	224

Tabella 6 - Serie analitiche fino al 2011 della sorgente delle Terme di San Giovanni; componenti principali.

Nella figura 11 è riportata la variazione nel tempo dei valori dei componenti principali delle acque delle terme di San Giovanni.

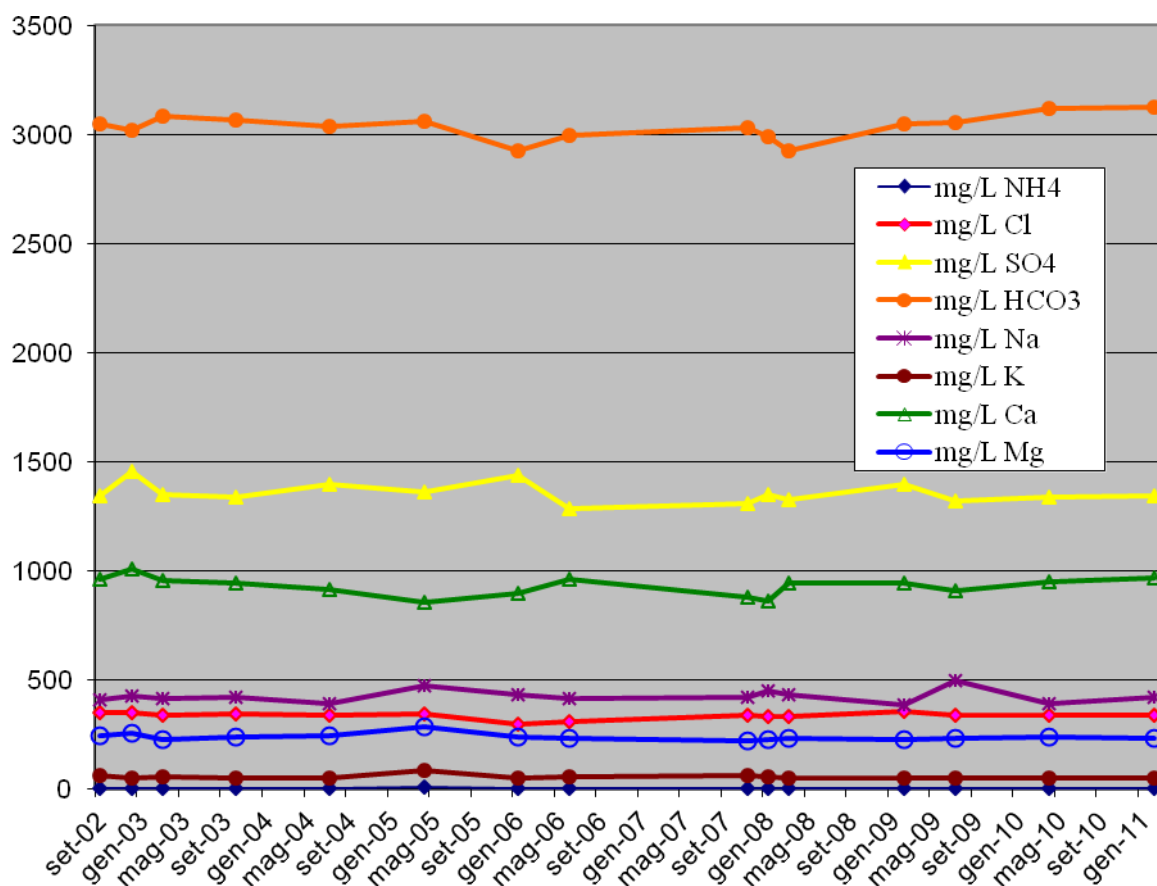


Figura 11 – Variazione nel tempo dei valori dei componenti principali delle acque delle terme di San Giovanni

Nella tabella 7 sono riportati metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua della sorgente termale San Giovanni.

Parametri	Unità di misura	22/08/2011
Alluminio	µg/L Al	341
Antimonio	µg/L Sb	<2
Arsenico	µg/L As	<1
Bario	µg/L Ba	50
Boro	mg/L B	-
Cadmio	µg/L Cd	<0,5
Cromo	µg/L Cr	<1
Ferro	µg/L Fe	125
Manganese	µg/L Mn	2590
Nichel	µg/L Ni	2,4
Piombo	µg/L Pb	1,2
Rame	µg/L Cu	-
Selenio	µg/L Se	5,9
Stronzio	µg/L Sr	1670

Tabella 7 - Metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua della sorgente termale San Giovanni.

Nella tabella 8 e nella figura 12 è riportato un confronto fra i valori medi dei componenti principali dell'acqua termale Antica Querciolaia e dell'acqua termale di San Giovanni; è evidente la corrispondenza ionica fra le due acque e il più elevato livello di concentrazione dei componenti principali dell'acqua termale di San Giovanni.

Nella figura 13 è infine riportata la sorgente dell'acqua termale di San Giovanni.

Parametri	Antica Querciolaia pozzo 1	Terme San Giovanni
mg/L Cl	173	340
mg/L SO ₄	654	1344
mg/L HCO ₃	2135	3124
mg/L Na	231	420
mg/L K	26	48
mg/L Ca	652	965
mg/L Mg	140	230

Tabella 8 - Confronto fra i valori medi di concentrazione dei componenti principali dell'acqua termale Antica Querciolaia con l'acqua termale di San Giovanni.

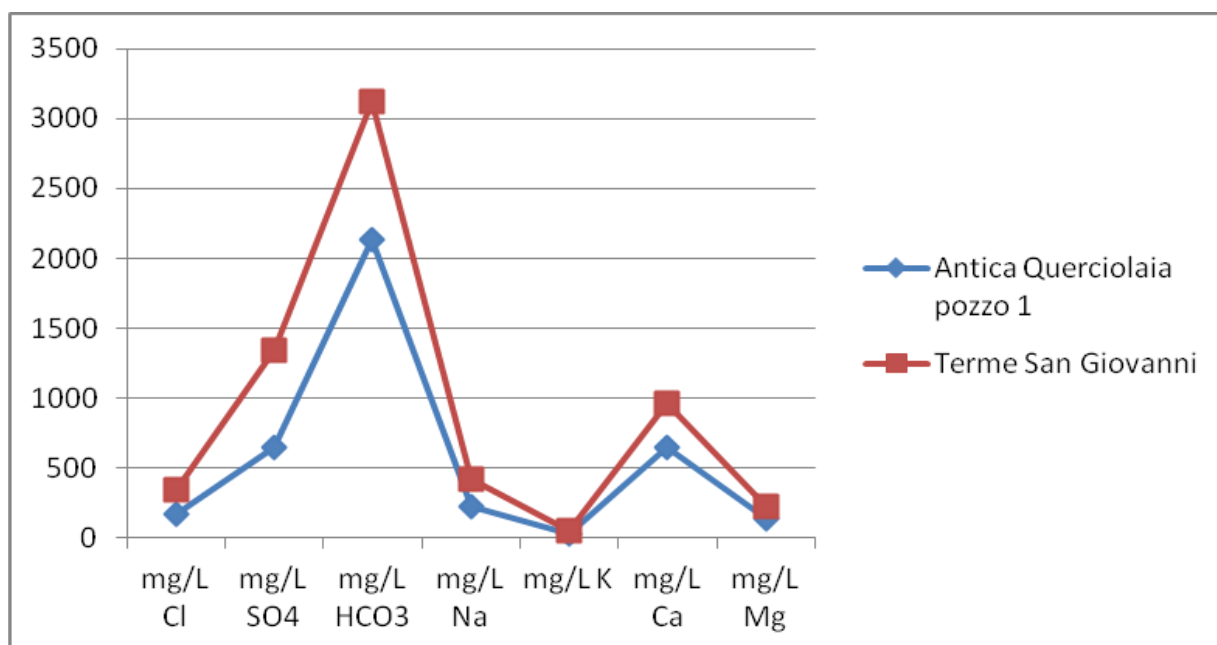


Figura 12 – Rappresentazione del confronto fra i valori medi di concentrazione dei componenti principali dell'acqua termale Antica Querciolaia con l'acqua termale di San Giovanni.



Figura 13 – Sorgente dell'acqua termale di San Giovanni (Rapolano Terme, Siena)

TERME DI VENTURINA (CAMPIGLIA MARITTIMA - LIVORNO)

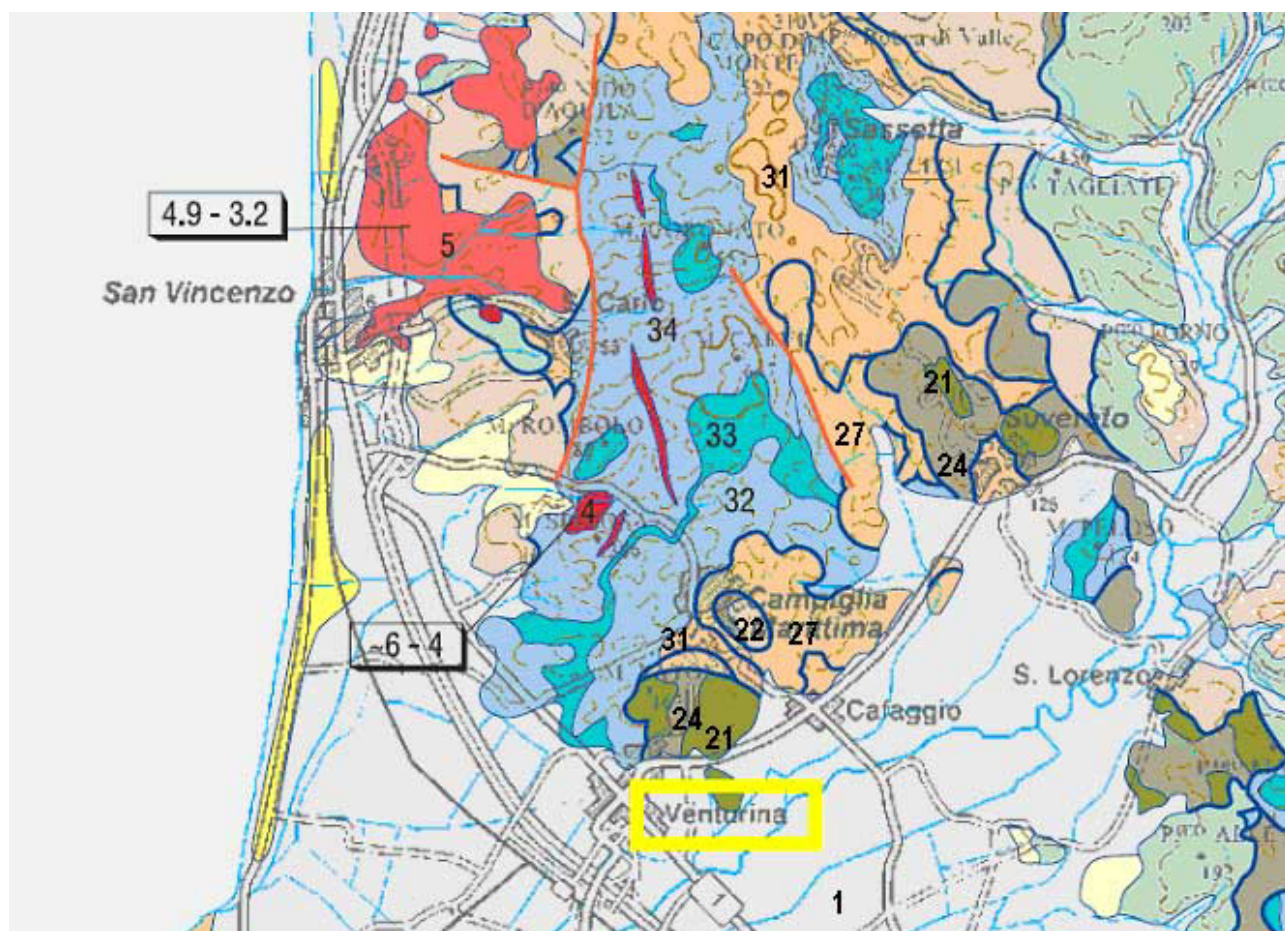
Le acque termali di Venturina, impiegate a scopo terapeutico fino dai tempi degli Etruschi, furono studiate fino dagli anni '50 dal prof. Camillo Porlezza dell'Università di Pisa. In questa zona termale ci sono due impianti termali: lo stabilimento Terme Valle del Sole in località Caldana e le terme del Calidario (figura 1).



Figura 1 – Concessione Terme di Venturina - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali

Le Terme Valle del Sole sono alimentate da due sorgenti denominate Cratere e Canneto che scaturiscono lungo le pendici sud-occidentali dei Monti di Campiglia ed appartengono al sistema di circolazione idrotermale che interessa una parte del bacino del fiume Cornia.

I calcari del mesozoico rappresentano il nucleo dei rilievi del campigliese e sono seguiti in successione da marne, diaspri, argilliti e infine da arenarie quarzoso-feldspatiche di età oligocenica (figura 2).



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIOQUATERNARI: **1** – sabbie, ciottolami e limi

ROCCE MAGMATICHE NEOGENICHE E QUATERNARIE: **5** – rocce effusive e depositi piroclastici

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **21** flysh terziari ad elmintoidi (calcari, marne e arenarie), **22** – flysh ad elmintoidi (calcari, marne, arenarie e peliti), **24** – argilliti, arenarie e conglomerati

DOMINIO SUBLIGURE: **27** – argilliti, calcari e siltiti

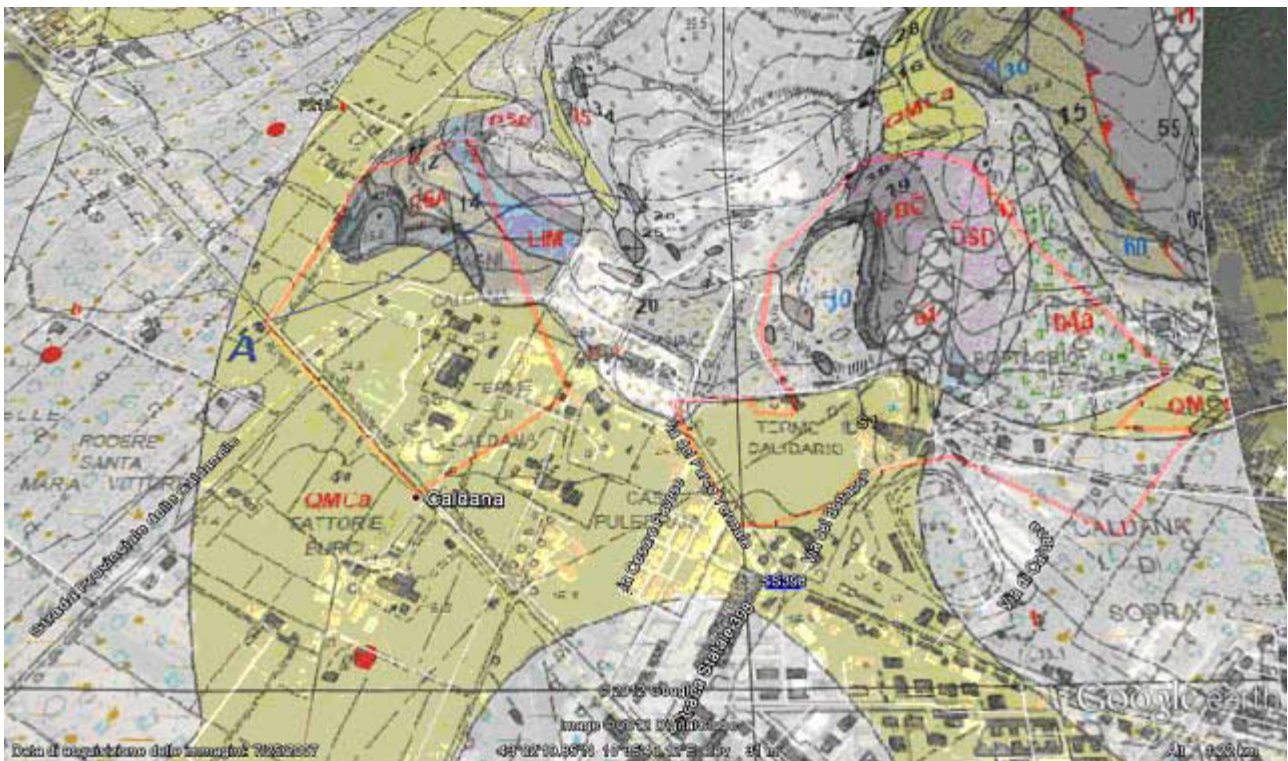
DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **31** – flysh arenacei interni, **32** – argilliti e marne, calcilutiti silicee e calcareniti, **33** – marne, argilliti, calcari nodulari, calcari selciferi, diaspri, calcilutiti e calcareniti, **34** – calcari e calcari dolomitici

Figura 2 – Inquadramento geologico delle Terme di Venturina – Carta Geologica della Toscana 1:250.000

Gli affioramenti di rocce calcaree e calcareo – dolomitiche, che in profondità sono in contatto con formazioni filladico – quarzitiche del basamento toscano, costituiscono le aree di infiltrazione e ricarica della falda idrotermale in quanto presentano una permeabilità molto alta dovuta alla presenza di fratture di origine tettonica e di dissoluzione carsica.

La carta geologica di dettaglio in scala 1:10.000 (figura 3) mostra le diverse giaciture delle formazioni calcaree che affiorano sui versanti retrostanti le due emergenze termali. Mentre nel colle di Caldana si apprezza una immersione verso NE, gli stessi strati sul versante del Calidario si rovesciano in verticale. Il profilo geologico esemplificativo della sezione 305160 (figura 4) ricostruisce la disposizione monoclinale con immersione nord-orientale della serie toscana con

l'accento di culminazione anticlinale in corrispondenza dell'area di cava, al di sopra i terreni sovrascorsi del dominio ligure sul monte Patoni.



Legenda:

DEPOSITI QUATERNARI: **a3** – detriti di falda, **b** – depositi alluvionali attuali e recenti, **b4a** – depositi da debris flow e modflow
 QUATERNARIO MARINO CONTINENTALE: **QMCA** – limi e sabbie rosse
 DOMINIO LIGURE UNITÀ DI S.FIORA: **MLL** – flysch di Monte Morello
 DOMINIO TOSCANO: **STO** – scisti policromi, **DSD** – diaspri, **PSD** – marne a posidonomya, **LIM** – calcare selcifero, **RSA** – roso ammonitici, **MAS** – calcare massiccio

Figura 3 – Geologia di dettaglio delle Terme di Venturina – Carta Geologica Regionale 1:10.000 – Sezione 305160

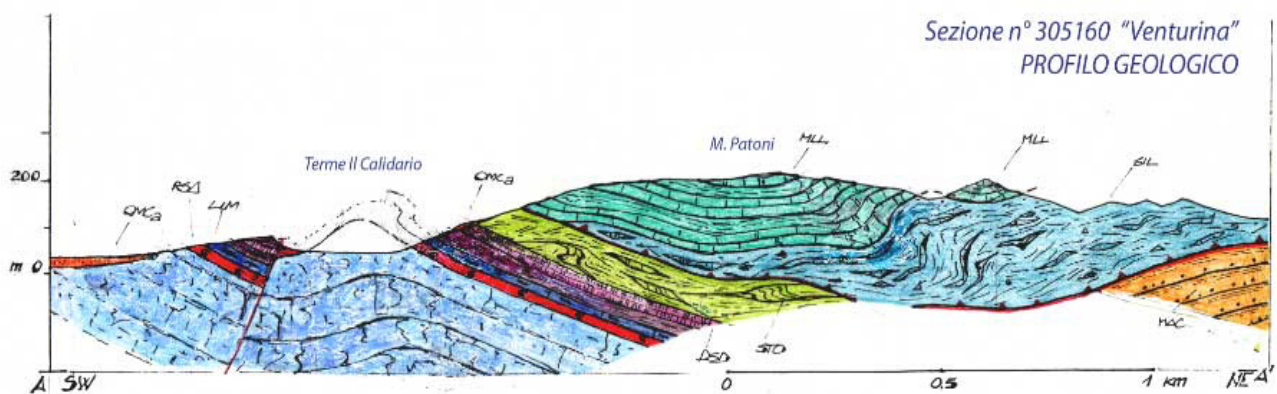


Figura 4 – Profilo geologico della sezione 305160 "Venturina"

Terme Valle del Sole

Nella tabella 1 sono riportate le analisi chimiche dell'acqua delle Terme Valle del Sole; al momento non si dispone di analisi più recenti. Le due differenti sorgenti presentano similitudine in relazione alla tipologia chimica, ma un'evidente diverso contenuto dei solidi disciolti.

Parametri	Unità di misura	Sorgente Cratere	Sorgente Cratere	Sorgente Canneto
Data prelievo		Nov 1981	Giugno 1991	Nov 1981
Portata	L/min	-	1100	-
Temperatura acqua	°C	43,1	45,0	32,1
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	35 ml/L*	34,0	40 ml/L*
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	assente	<0,05	assente
Conducibilità elettrica	µS/cm 25 °C	2421	2055 (20 °C)	1809
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	2442	2425	1614
pH	unità pH	6,9	6,7	6,8
Ammonio	mg/L NH ₄	assente	<0,5	assente
Nitrito	mg/L NO ₂	assente	<0,1	assente
Cloruro	mg/L Cl	63,8	46,1	53,2
Nitrato	mg/L NO ₃	assente	0,01	3,9
Solfato	mg/L SO ₄	1518	1552	889
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	201	195	256
Litio	mg/L Li	0,03	0,04	0,02
Sodio	mg/L Na	36,2	72,9	33,0
Potassio	mg/L K	5,6	10,6	4,3
Calcio	mg/L Ca	498	465	338
Magnesio	mg/L Mg	113	116	75,8
Stronzio	mg/L Sr	5,0	9,1	3,7
Manganese	mg/L Mn	0,60	0,4	assente
Ferro	mg/L Fe	tracce	0,4	assente
Rame	mg/L Cu	0,02	0,01	0,03
Nichel	mg/L Ni	assente	0,01	assente
Boro	mg/L B	0,11	-	0,10
Silice	mg/L SiO ₂	32,0	-	44,3 come H ₂ SiO ₃

*È utilizzata l'unità di misura ml/L così come riportato nei documenti originali

Tabella 1 – Analisi chimiche dell'acqua delle Terme Valle del Sole (Venturina, LI). Sono riportate le stesse espressioni dei risultati indicate sugli originali documenti analitici.

Terme del Calidario

Le terme del Calidario sono costituite da due sorgenti che si immettono in una grande piscina termale (figure 5, 6 e 7).

Nella tabella 2 sono riportati i dati relativi ai componenti principali dell'acqua delle terme del Calidario prelevate in due differenti anni.

Le acque presentano un chimismo di tipo solfato calcico. La serie dei metalli e degli elementi di natura non metallica non evidenzia concentrazioni significative di queste sostanze (tabella 3).



Figura 5 – Una delle sorgenti che alimenta la piscina termale del Calidario



Figura 6 – La grande piscina termale del Calidario (Venturina, LI)



Figura 7 – Ulteriore immagine della grande piscina termale del Calidario (Venturina, LI)

Parametri	Unità di misura	15/06/2004	27/08/2008	01/09/2010
Temperatura acqua	°C	-	36,2	36,0
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	0,96	<0,05	<0,05
Conducibilità elettrica	μS/cm 20 °C	2020 a 25 °C	1882	1792
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	1722	1827	1682
pH	unità pH	-	6,7	7,0
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,1	<0,1	<0,1
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,06	<0,05	<0,05
Fluoruro	mg/L F	1,3	1,5	1,6
Cloruro	mg/L Cl	39,0	42,0	40,3
Bromuro	mg/L Br	<0,1	0,08	-
Ioduro	mg/L I	<0,5	0,01	-
Nitrato	mg/L NO ₃	2,3	3,5	2,7
Solfato	mg/L SO ₄	1046	1150	1041
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	244	217	230
Litio	mg/L Li	<0,2	0,018	-
Sodio	mg/L Na	29,0	35,5	27,1
Potassio	mg/L K	4,7	6,7	4,2
Calcio	mg/L Ca	379	392	368
Magnesio	mg/L Mg	80,0	87,0	74,1
Stronzio	mg/L Sr	7,4	7,3	-
Boro	mg/L B	-	-	0,12
Silice	mg/L SiO ₂	-	-	1,7

Tabella 2 – Componenti principali delle acque delle Terme del Calidario (Venturina, LI)

Parametri	Unità di misura	15/6/2004	27/8/2008
Arsenico	µg/L As	4,3	4,5
Antimonio	µg/L Sb	<1	0,19
Bario	µg/L Ba	<10	10,7
Boro	µg/L B	160	99,7
Cadmio	µg/L Cd	<0,2	<0,05
Cobalto	µg/L Co	-	0,9
Cromo	µg/L Cr	<1	<0,5
Ferro	µg/L Fe	72	-
Manganese	µg/L Mn	22	0,8
Mercurio	µg/L Hg	<1	<0,1
Nichel	µg/L Ni	3,3	-
Piombo	µg/L Pb	<1	1,6
Rame	µg/L Cu	3,6	1,1
Selenio	mg/L Se	<1	<1
Vanadio	µg/L V	-	0,9

Tabella 3 – Metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua delle Terme del Calidario (Venturina, LI)

Per quanto riguarda la stabilità composizionale, i pochi dati disponibili nell'ultimo decennio relativi allo ione solfato, seppure non valutabili in termine di significatività statistica, sembrano indicare un trend in sensibile incremento (figura 8).

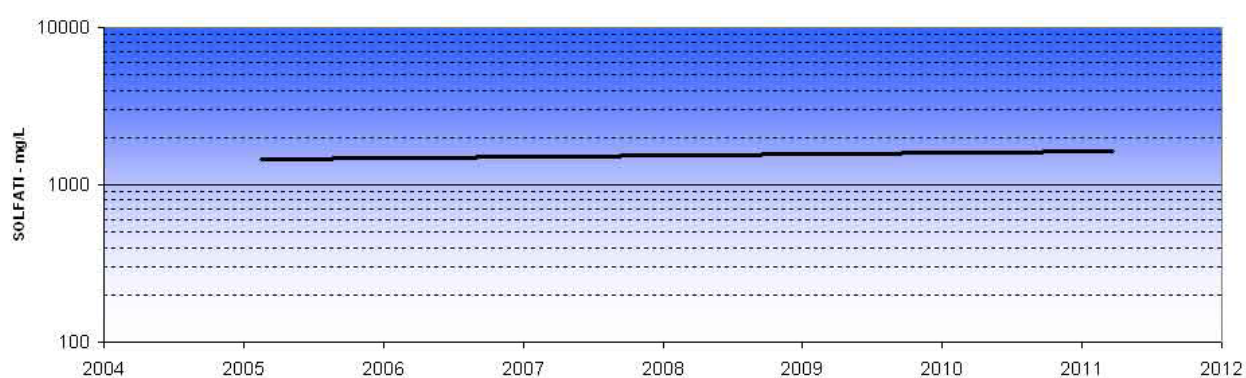


Figura 8 - Trend temporale ione solfato – Sorgente Cratere

Fonte Napoleone (MARCIANA, ISOLA D'ELBA - LIVORNO)

La sorgente è localizzata a quota 420 m s.l.m. nel bacino del Rio Valle Grande sul versante NE del monte Capanne nel comune di Marciana Marina, Isola d'Elba, provincia di Livorno (figure 1 e 2). L'importanza di questa acqua nel contesto termale toscano è dimostrata da quanto riportato nel trattato di Idroclimatologia Clinica di Mariano Messini (Messini, 1951) che la indica come acqua *indicata nella litiasi renale, nella diatesi urica, nella gotta; in talune forme catarrali gastrointestinali. È usata anche come acqua da tavola e come acqua potabile dalla popolazione locale.* La composizione chimica riportata in questo lavoro indica un'acqua con composizione poco diversa da quella che risulta da analisi recenti. Attualmente non viene impiegata per uso termale, ma come acqua minerale imbottigliata.

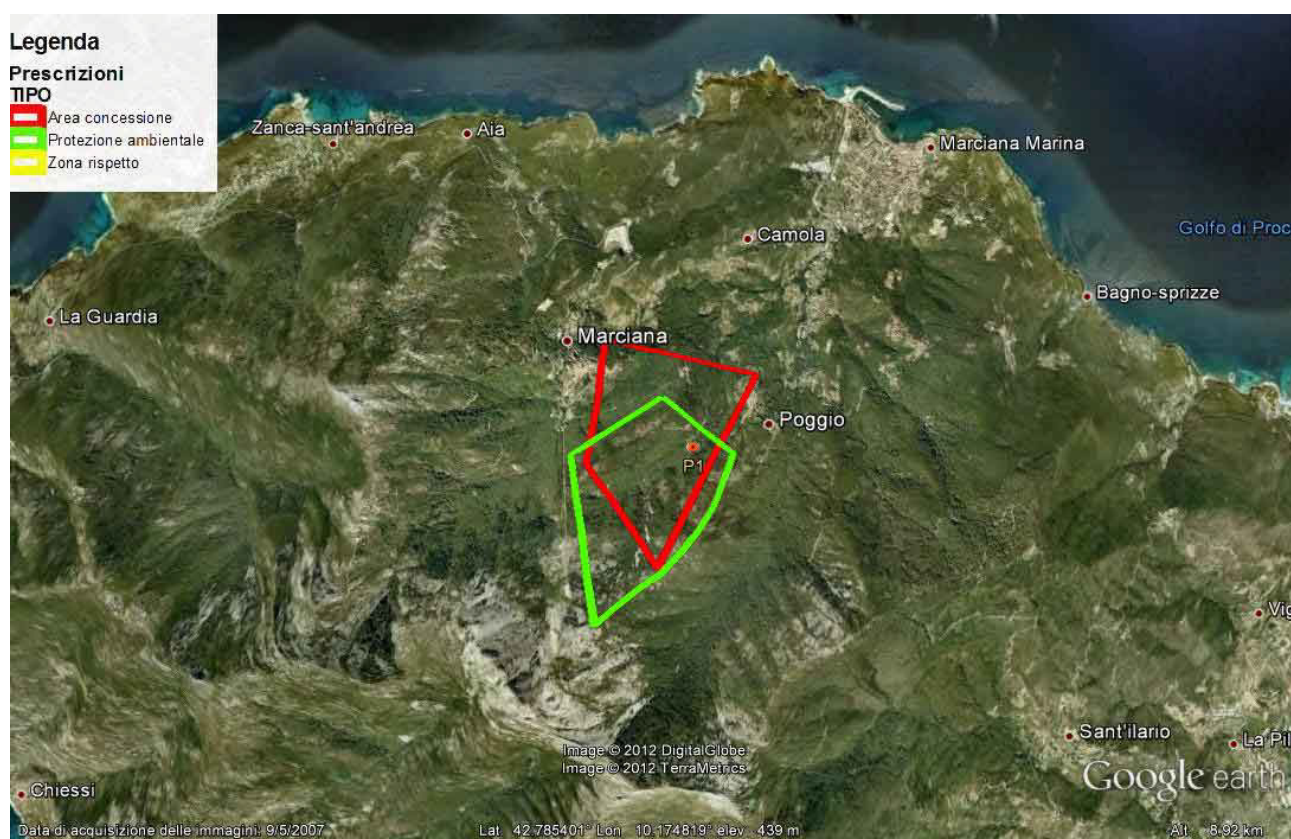


Figura 1 – Concessione Fonte Napoleone - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali

L'idrogeologia della Fonte Napoleone è connessa al litotipo dominante, la granodiorite appartenente al complesso intrusivo del monte Capanne (figura 3). La montagna, che presenta una forma circolare del diametro di circa 9 km, con un'altezza di 1019 metri, deriva da masse magmatiche prodotte dalla fusione parziale di materiali crostali avvenuta a circa 20 km di profondità durante le fasi della tettonica distensiva appenninica.

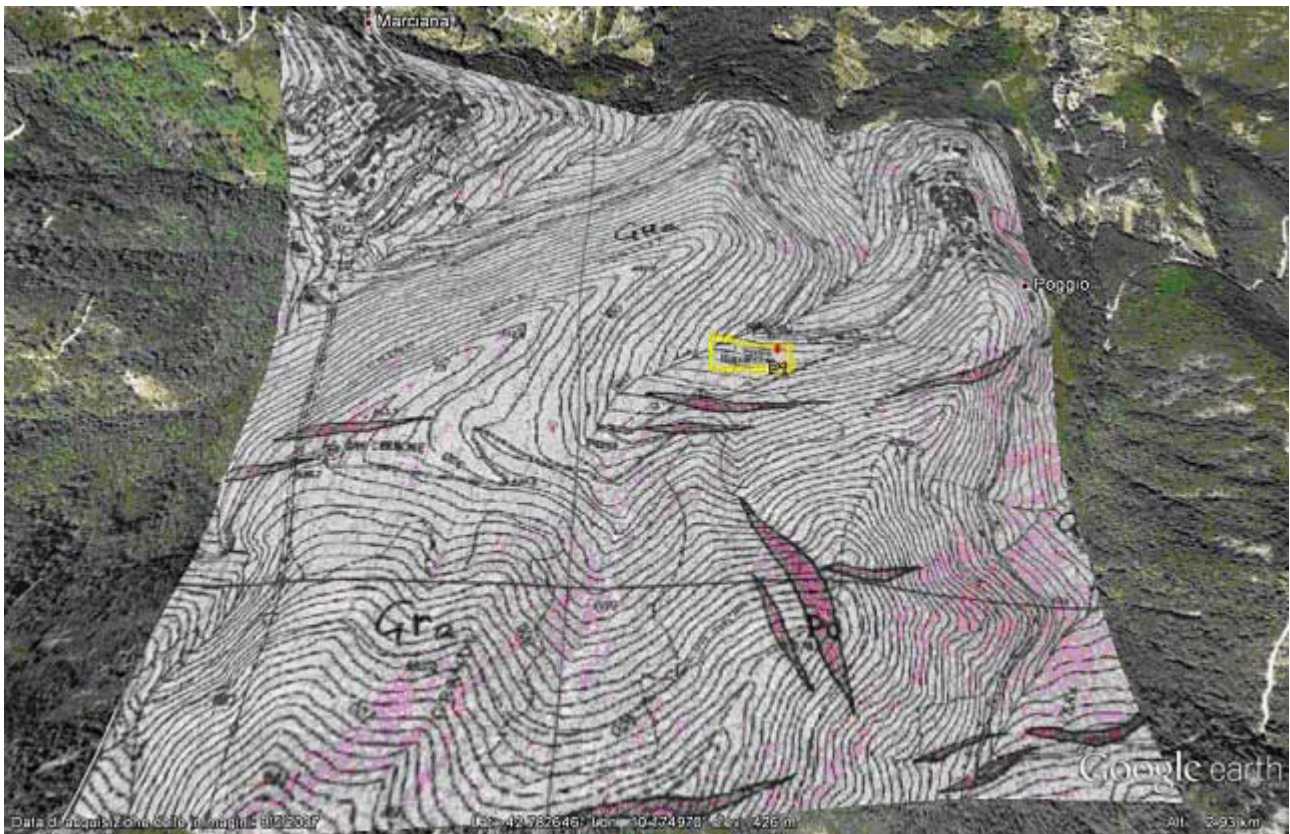
tagliano la massa granitica.

L'intrusione di monte Capanne, che avviene all'interno di rocce ofiolitiche e rocce appartenenti alla serie sedimentaria della Falda Ligure dell'Appennino settentrionale, risale a un'età compresa fra 6,8 e 6,2 milioni di anni.



Figura 3 – Il Monte Capanne dalla costa tirrenica di Marina di Bibbona (Livorno)

La carta geologica di dettaglio (figura 4) mostra l'esteso affioramento della granodiorite attraversata dai cortei filoniani porfirici che si intersecano, secondo le direzioni principali di OSO-ENE e NNO-SSE, nelle vicinanze della stessa Fonte Napoleone.



Legenda:

ROCCE MAGMATICHE: **Po** – porfido di Orano, **Gra** – granodiorite del Monte Capanne facies di San Francesco

Figura 4 – Geologia di dettaglio della Fonte Napoleone - Carta Geologica Regionale 1:10.000 - Sezione 328030

L'acqua della sorgente Fonte Napoleone proviene dalla circolazione in un esteso corpo detritico, la cui formazione può essere stata favorita dalle discontinuità nell'ammasso granodioritico, altrimenti massivo, indotte dal corteo di filoni. Il corpo detritico, formato da frammenti di granodiorite di differenti dimensioni, occupa l'impluvio denominato "Valle Grande" ed a questo si è sovrapposto un secondo deposito detritico originatosi dai crinali più elevati del gruppo del monte Capanne (figura 5). La scarsità di vegetazione su questo secondo deposito detritico indica una messa in posto più recente.



Figura 5 – Valle Grande dalle alture di Poggio. Nella parte centrale è visibile il corpo di frana che costituisce l’acquifero della Fonte Napoleone

Il modello di alimentazione della sorgente è riassumibile in una circolazione di acqua meteorica all’interno di questa estesa coltre detritica, caratterizzata da una permeabilità medio-alta.

Questo sistema raccoglie acque provenienti fin dalle propaggini più elevate del monte Capanne, da quote prossime a 900 m, e consente l’alimentazione di una sorgente perenne con una portata da 0,5 a 1 litro/sec a seconda del regime stagionale delle precipitazioni.

La sorgente è ubicata in una zona dove la morfologia dell’impluvio determina un restringimento e la venuta a giorno di acque che scorrono preferibilmente al contatto fra substrato roccioso compatto e copertura detritica.

Dal bilancio idrogeologico del bacino della sorgente è stata stimata la quantità teorica di acqua che circola in tale bacino. Di fronte alla potenzialità di 117.500 m³/anno, la sorgente Fonte Napoleone produce circa 23.000 m³/anno, captando quindi 1/5 della risorsa potenziale presente nel bacino idrografico.

La produttività è condizionata dalle precipitazioni che interessano il territorio elbano: i dati ricavati dal ventennio 1971-1992 indicano una piovosità media annua sul monte Capanne di 754 mm, mentre nella stazione meteorologica di Poggio, localizzata nell’area più prossima alla sorgente, la piovosità è appena più elevata: 859 mm/anno.

Rispetto all’entroterra toscano, trattasi di scarse precipitazioni: sulle Alpi Apuane annualmente si registrano precipitazioni di almeno 2000 mm, mentre sull’Appennino tosco-emiliano si registrano mediamente 1200 mm.

La composizione chimica dell’acqua Fonte di Napoleone riportata nel trattato di Idroclimatologia Clinica di Messina è poco diversa da quella attuale (tabella 1): il residuo fisso è un po’ più basso, e comunque mostra differenze limitate, salvo la temperatura che misurava 10,6 °C contro i 12,2 °C attuali.

È difficile effettuare confronti in questo senso in quanto è possibile associare un'incertezza di circa 1,0 °C alle misure attuali, ma resta sconosciuta quella associabile alla misura effettuata circa 55 anni fa¹⁶.

Parametri	Unità di misura	Data analisi: intorno al 1949
Temperatura acqua	°C	10,6
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	60,0
Cloruro	mg/L Cl	24,30
Nitrato	mg/L NO ₃	0,024
Solfato	mg/L SO ₄	3,6
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	11,48
Sodio	mg/L Na	15,0
Potassio	mg/L K	1,0
Calcio	mg/L Ca	2,9
Magnesio	mg/L Mg	1,56
Durezza totale	° F	1,36
Silice	mg/L SiO ₂	13,8
Boro	mg/L H ₃ BO ₃	0,02
Ferro	mg/L Fe	0,002

Tabella 1 - Analisi storica dell'acqua minerale naturale Fonte Napoleone riportata nel trattato di Idroclimatologia Clinica di Mariano Messini, 1951.

La composizione dell'acqua Fonte Napoleone è riconducibile al normale arricchimento dell'acqua piovana in sodio e cloruri conseguente all'interazione con l'aerosol marino e all'alterazione, molto debole, dei principali minerali costituenti la granodiorite del monte Capanne (figure 6 e 7) operata dall'azione dell'acqua piovana contenente anidride carbonica. I processi chimico – fisici entro l'acquifero della Fonte Napoleone sono quelli che avvengono in condizioni supergeniche (basse temperature, pressione non diversa da quella atmosferica ad un'altezza media di 600 m, circolazione di anidride carbonica e ossigeno). I minerali costituenti il granito, in tali condizioni sono poco alterabili e quindi è modesto il contributo ionico. Si ha comunque l'alterazione del plagioclasio, costituito da albite NaAlSi₃O₈ e anortite CaAl₂Si₂O₈, che mette in circolo piccole concentrazioni di sodio e calcio; il potassio viene liberato dall'alterazione dell'ortoclasio KAlSi₃O₈ secondo le reazioni che seguono:

¹⁶ Considerando il fatto che i vari studiosi di acque minerali si dedicavano con elevata scrupolosità alle varie misure, nella rilevazione del dato termometrico dell'acqua fonte Napoleone non si esclude l'impiego di termometri con incertezza almeno dello stesso ordine di quelli impiegati nelle misure attuali. Vecchi ed efficienti termometri a mercurio con divisione centesimale sono osservabili in vari musei della chimica.



Nelle tabelle 2, 3 e 4 sono riportate le analisi relative ai componenti principali dell'acqua minerale naturale Fonte Napoleone effettuate in passato e in anni recenti da vari laboratori pubblici di controllo. Al momento non è spiegabile l'aumento della componente cloruro sodica che ha iniziato a verificarsi dall'anno 2009 (tabella 4). Il chimismo delle piogge, pur caratterizzando la tipologia di questa acqua, non si ritiene essere causa di questo recente cambiamento. Dati relativi alle caratteristiche chimiche delle piogge sono riportati in tabella 5.



Figura 6 - Frammento di granodiorite del Monte Capanne con i cristalli scuri di mica in evidenza

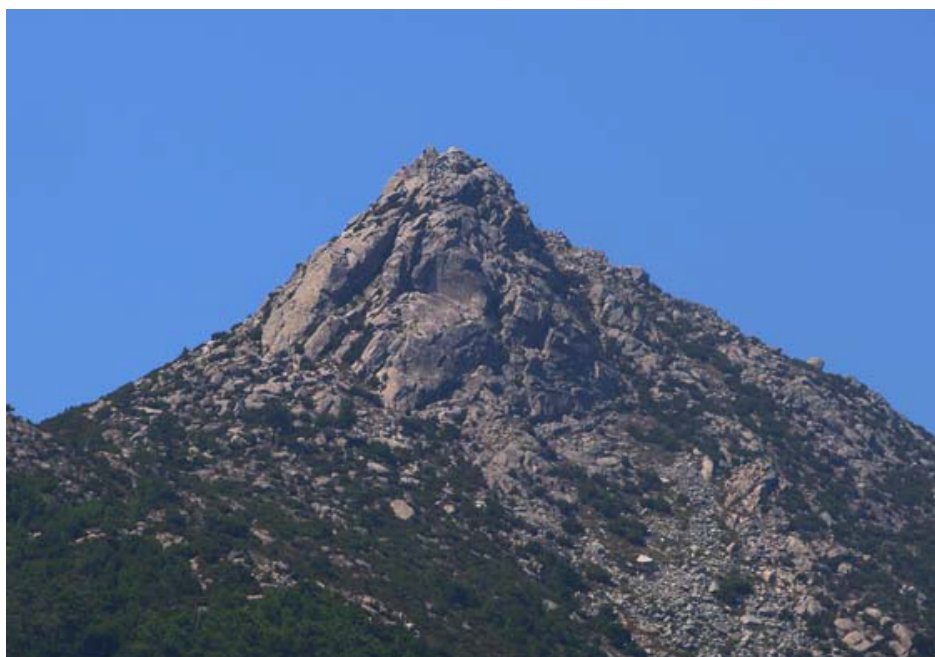


Figura 7 – Il monte Giovi, uno dei rilievi del monte Capanne; sono ben osservabili le caratteristiche morfologiche del granito

Parametri	Unità di misura	20/05/78	23/06/83	25/10/97	28/05/02
Temperatura acqua	°C	11,0	11,5	11,8	12,2
pH	unità pH	5,8	5,7	5,6	6,1
Conducibilità elettrica	µS/cm	93 (18 °C)	98 (18 °C)	115 (20 °C)	140 (25 °C)
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	65	72	71	81
Cloruro	mg/L Cl	22,3	27,3	25,0	27,8
Solfato	mg/L SO ₄	3,7	4,9	5,2	5,9
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	13,4	9,9	12,4	14,2
Sodio	mg/L Na	14,7	15,1	15,5	16,0
Potassio	mg/L K	1,0	1,0	0,8	0,9
Calcio	mg/L Ca	2,7	3,7	3,7	4,5
Magnesio	mg/L Mg	1,5	2,0	2,1	2,5
Silice	mg/L SiO ₂	-	12,9	12,2	10,8

Tabella 2 - Componenti principali dell'acqua minerale naturale Fonte Napoleone. (Da analisi effettuate in passato e in anni recenti)

Parametri	Unità di misura	19/04/2006	21/05/2007	26/05/2008
Temperatura	°C	12,3	12,2	12,0
pH	unità pH	5,7	5,5	5,7
Conducibilità elettrica	µS/cm 20 °C	118	130	116
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	82	72	73
Cloruro	mg/L Cl	26,2	25,9	27,1
Solfato	mg/L SO ₄	4,9	6,2	5,3
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	16	15,2	14,0
Sodio	mg/L Na	16,0	15,5	15,5
Potassio	mg/L K	0,7	0,9	0,7
Calcio	mg/L Ca	4,2	4,7	4,8
Magnesio	mg/L Mg	2,2	2,4	2,4
Silice	mg/L SiO ₂	11,8	10,3	10,4

Tabella 3 - Componenti principali dell'acqua minerale naturale Fonte Napoleone (Analisi effettuate in anni recenti. Rispettivamente: ammonio < 0,05 mg/L NH₄; nitrito < mg/L 0,002 NO₂, nitrato < mg/l 0,2 NO₃, fluoruro < 0,10 mg/L F; bromuro < 0,1 mg/L Br; ioduro <0,5 mg/L I)

Parametri	Unità di misura	7/10/2009	04/10/2010	23/05/2011*
Temperatura	°C	12,2	12,5	12,1
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	42,0	53,0	72,0
pH in sede di prelievo	unità pH	5,7	5,7	5,6
Conducibilità elettrica	µS/cm 20 °C	170	163	167
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	102	112	111
Cloruro	mg/L Cl	39,8	46,8	43,0
Solfato	mg/L SO ₄	3,9	6,3	5,0
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	19,0	17,5	20,8
Litio	mg/L Li	<0,01	<0,01	<0,01
Sodio	mg/L Na	22,2	26,3	23,7
Potassio	mg/L K	1,4	1,2	1,4
Calcio	mg/L Ca	6,4	6,4	7,4
Magnesio	mg/L Mg	3,1	2,9	2,9
Silice	mg/L SiO ₂	13,2	11,1	12,9

*Dati forniti per gentile concessione Università di Pavia

Tabella 4 - Componenti principali dell'acqua minerale naturale Fonte Napoleone. (Analisi effettuate in anni recenti. Rispettivamente: ammonio < 0,05 mg/L NH₄; nitrito < mg/L 0,002 NO₂, nitrato < mg/l 0,2 NO₃, fluoruro < 0,10 mg/L F; bromuro < 0,1 mg/L Br; ioduro <0,5 mg/L I);

Data deposizione prelevatore		01/12/07	20/03/08	16/02/09	16/11/09
Data ritiro prelevatore		20/03/08	26/05/08	26/05/09	10/01/10
Conducibilità elettrica	µS/cm 20 °C	40,0	18,5	48,0	22,0
pH	unità pH	7,3	6,9	7,0	5,4
Cloruro	mg/L Cl	7,3	1,1	3,1	4,5
Nitrato	mg/L NO ₃	1,9	1,3	2,0	1,2
Solfato	mg/L SO ₄	2,3	1,8	2,4	1,5
Sodio	mg/L Na	4,0	0,8	1,8	2,6
Potassio	mg/L K	0,2	0,7	0,8	0,2
Calcio	mg/L Ca	2,9	2,7	1,8	0,5
Magnesio	mg/L Mg	0,5	0,3	0,2	0,3

Tabella 5 - Analisi delle piogge campionate entro il bacino imbrifero dell'acqua minerale naturale Fonte Napoleone

In tabella 6 sono riportati alcuni esempi di composizione di acque sotterranee che provengono da differenti acquiferi granitici. Si osserva un basso grado di mineralizzazione di queste acque, generalmente con una componente cloruro-sodica più elevata laddove si ha un'influenza dell'aerosol

marino (campione 1, 2 e 4); le sorgenti capate in aree lontane dal mare mostrano una componente cloruro-sodica molto più bassa (3 e 5).

Parametri	Unità di misura	Madonna della Neve M. Limbara (Sardegna)	Usinavà (Sardegna orientale)	Monastero di Sera (Lhasa, Tibet)	Cala Maestra Isola di Montecristo (Toscana)	Musitinyi (Kisumu, Kenya)
Campione numero		1	2	3	4	5
Altitudine	m	1350	750	3880	30	1620
Data		02/04/04	05/04/04	29/08/04	25/05/03	21/01/10
pH	unità pH	5,4	6,9	8,2	6,5	5,2
Conduttività	µS/cm 25 °C	126	172	142	296	67
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	49	102	84	134	45
Nitriti	mg/L NO ₂	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,005
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,10	<0,10	0,12	<0,10	<0,05
Fluoruro	mg/L F	0,10	0,46	0,14	0,20	0,14
Cloruro	mg/L Cl	21,9	27,1	1,8	64,4	4,5
Nitrato	mg/L NO ₃	4,7	1,2	<0,2	0,3	12,8
Solfato	mg/L SO ₄	7,8	8,4	2,5	19,2	1,9
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	14,7	42,0	94,0	28,0	18,0
Sodio	mg/L Na	14,3	21,6	4,7	39,1	7,1
Potassio	mg/L K	0,5	1,1	0,9	2,3	2,0
Calcio	mg/L Ca	5,7	8,3	26,0	7,3	4,3
Magnesio	mg/L Mg	2,8	4,5	1,9	7,0	1,2
Durezza totale	°F	2,6	3,9	7,5	4,7	1,6
Silice	mg/L SiO ₂	2,2	9,6	-	-	2,3

Tabella 6 – Composizione di acque sotterranee provenienti da acquiferi costituiti da granito (I limiti di rivelabilità delle forme di azoto sono cambiati nel corso degli anni).

Nella tabella 7 sono riportati metalli ed elementi di natura non metallica determinati mediante spettrometria al plasma accoppiata a un rilevatore di massa (ICP-MS). Si riscontra una coerenza nei valori dei risultati su campioni prelevati a distanza di vari anni, si osservano inoltre bassi livelli di concentrazione di questi elementi in relazione a quanto previsto dal decreto 29 dicembre 2003, decreto di riferimento in quanto la Fonte Napoleone trattasi al momento di acqua minerale imbottigliata e solo potenzialmente di impiego termale. Sono infine riportati anche elementi non

previsti da detto decreto come Cobalto, Vanadio, Uranio e Zinco che contribuiscono comunque ad allargare la conoscenza del profilo di elementi in traccia di questa acqua.

Elemento	Anno 2006	Anno 2008	Anno 2011
Alluminio	29,2	26,1	-
Antimonio	<0,02	<0,02	<0,02
Arsenico	0,58	0,41	0,35
Bario	3,7	2,7	4,7
Bromo	135	80,2	152
Boro	10,5	-	12,6
Cadmio	0,02	0,01	0,03
Cobalto	0,02	<0,01	-
Cromo	0,06	<0,05	0,10
Ferro	6,3	<20	<20
Iodio	6,8	6,0	13,2
Litio	0,77	-	0,93
Manganese	1,1	0,7	1,4
Mercurio	0,07	<0,05	<0,05
Piombo	0,17	0,25	0,22
Nichel	0,12	1,1	2,5
Rame	3,1	5,0	-
Selenio	0,16	0,13	0,16
Stronzio	33,4	29,6	37,0
Vanadio	0,12	0,07	0,1
Uranio	0,05	-	0,28
Zinco	-	-	29,0

Tabella 7 – Metalli ed elementi di natura non metallica determinati mediante spettrometria al plasma accoppiata ad un rilevatore di massa (ICP-MS). Concentrazioni espresse in µg/L

I dati disponibili relativi all'ultimo decennio rivelano un recente deciso incremento del contenuto in ione cloruro (figura 8).

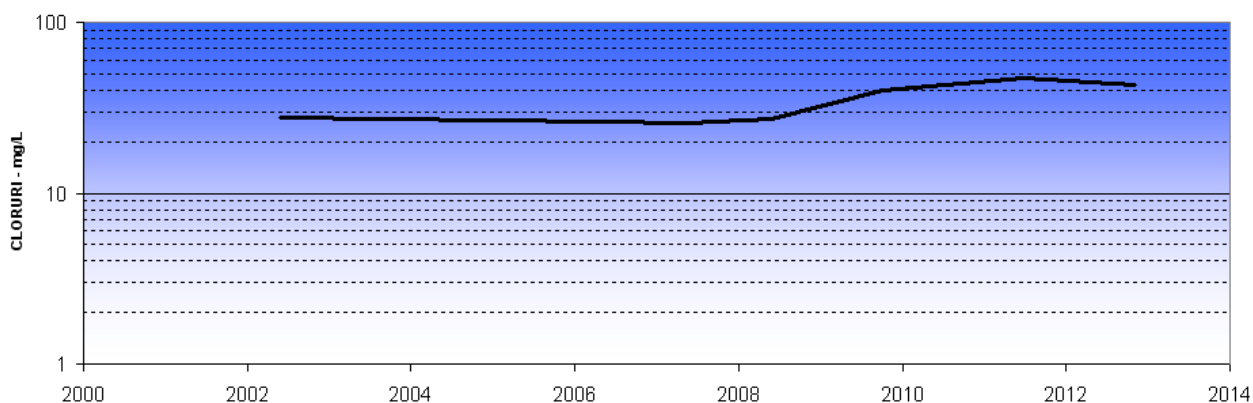


Figura 8 - Trend temporale ione cloruro nell'acqua minerale fonte Napoleone

La valutazione statistica dei dati conferma la tendenza all'incremento dello ione cloruro con $p = 0,034 < 0,05$. (figura 9).

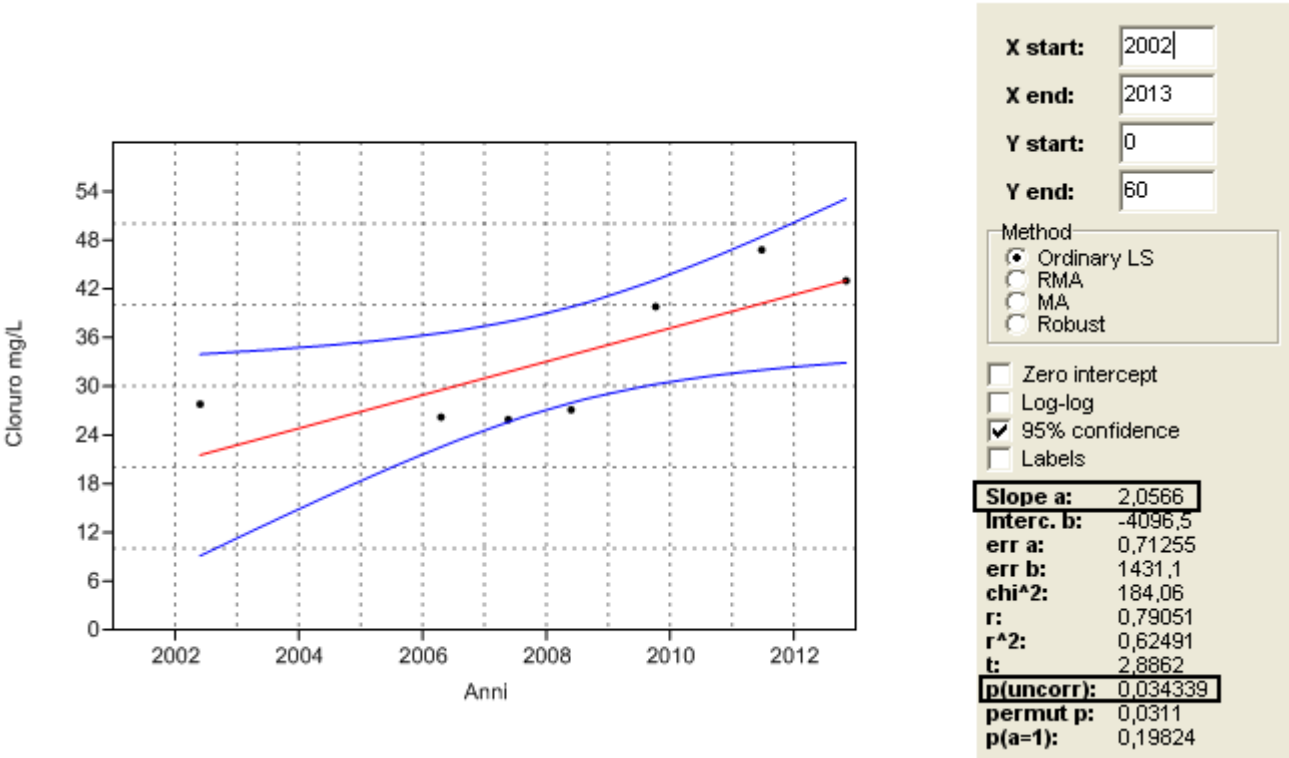


Figura 9 – Valutazioni statistiche trend temporale ione cloruro



Figura 10 – Un'etichetta dell'acqua minerale Fonte Napoleone attualmente utilizzata come acque minerale imbottigliata.

TERME DI PETRIOLO (PETRIOLO - SIENA)

Le Terme di Petriolo erano già conosciute fin dall'epoca romana, tanto da essere citate in un'orazione di Cicerone e in un epigramma di Marziale; inoltre, nella zona sono stati rinvenuti alcuni resti di epoca etrusca e romana, sia nel versante grossetano che in quello senese. Le prime notizie documentate dei Bagni di Petriolo risalgono al 1230. In epoca rinascimentale, e più precisamente all'inizio del Quattrocento, fu costruito il primo complesso termale in muratura, dinanzi alla sponda settentrionale del Farma, nel territorio comunale di Monticiano.

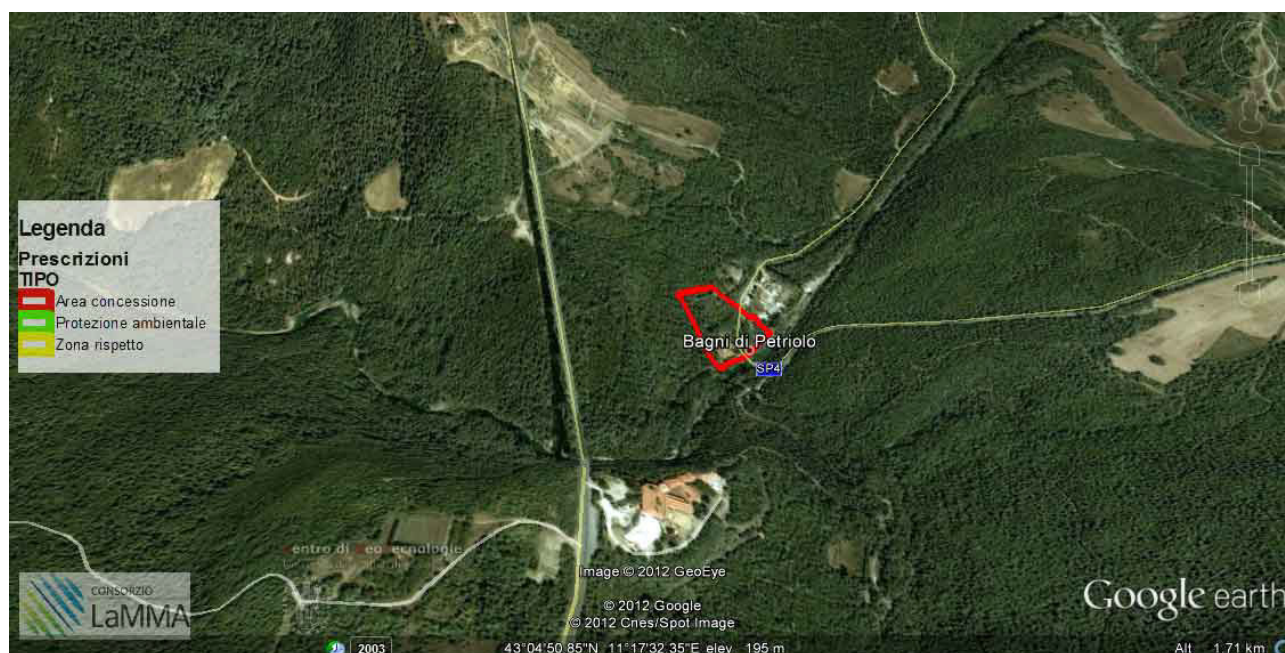
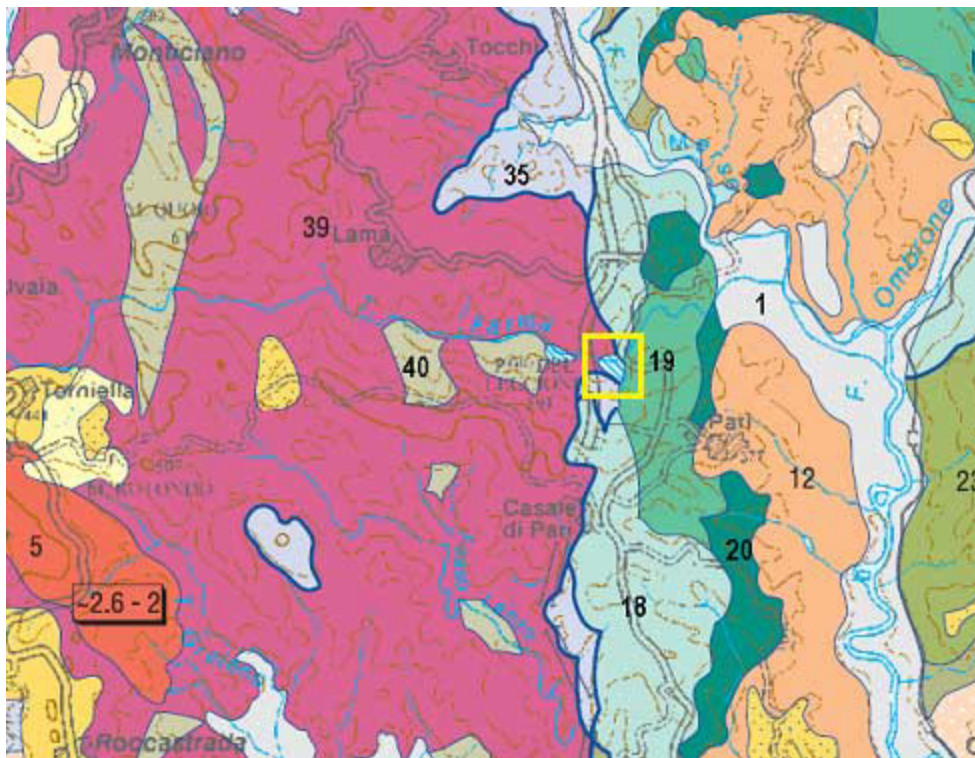


Figura 1 – Concessione Terme di Petriolo - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali

Le emergenze di Petriolo si collocano in corrispondenza del contatto tettonico tra l'unità (39) Gruppo triassico del Verrucano della Successione Metamorfica con l'unità (18) delle Argille a Palombini del Domino Ligure Esterno (figura 2). L'affioramento isolato di argille a Palombini direttamente a contatto con il gruppo triassico a SW di Petriolo rende conto con evidenza del fenomeno della “serie toscana ridotta” della Toscana meridionale: lungo superfici di contatto a basso angolo o suborizzontali si assiste a tratti all'intera elusione, si crede tettonica, dei terreni superiori della serie toscana. Le prime ipotesi sulla serie toscana ridotta facevano supporre una sorta di scivolamenti gravitativi verso NW delle unità più competenti calcaree mesozoiche sulle unità plastiche delle anidriti. La serie toscana si produce, infatti, in estesi accorciamenti con sviluppo di un'ampia piega coricata (Val di Lima, Cetona).



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIOCENICI E QUATERNARI: **1** – sabbie, ciottolami e limi

ROCCE MAGMATICHE NEOGENICHE E QUATERNARIE: **5** – rocce effusive e depositi piroclastici

DEPOSITI LACUSTRI DEL TUROLIANO INF.: **12** – conglomerati, arenarie, argille lignitifere

DOMINIO LIGURE INTERNO: **18** – flysh arenacei: arenarie e siltiti, **19** – radiolariti, marne, calcari e argilliti **20** – ofioliti: peridotiti, gabbri e basalti

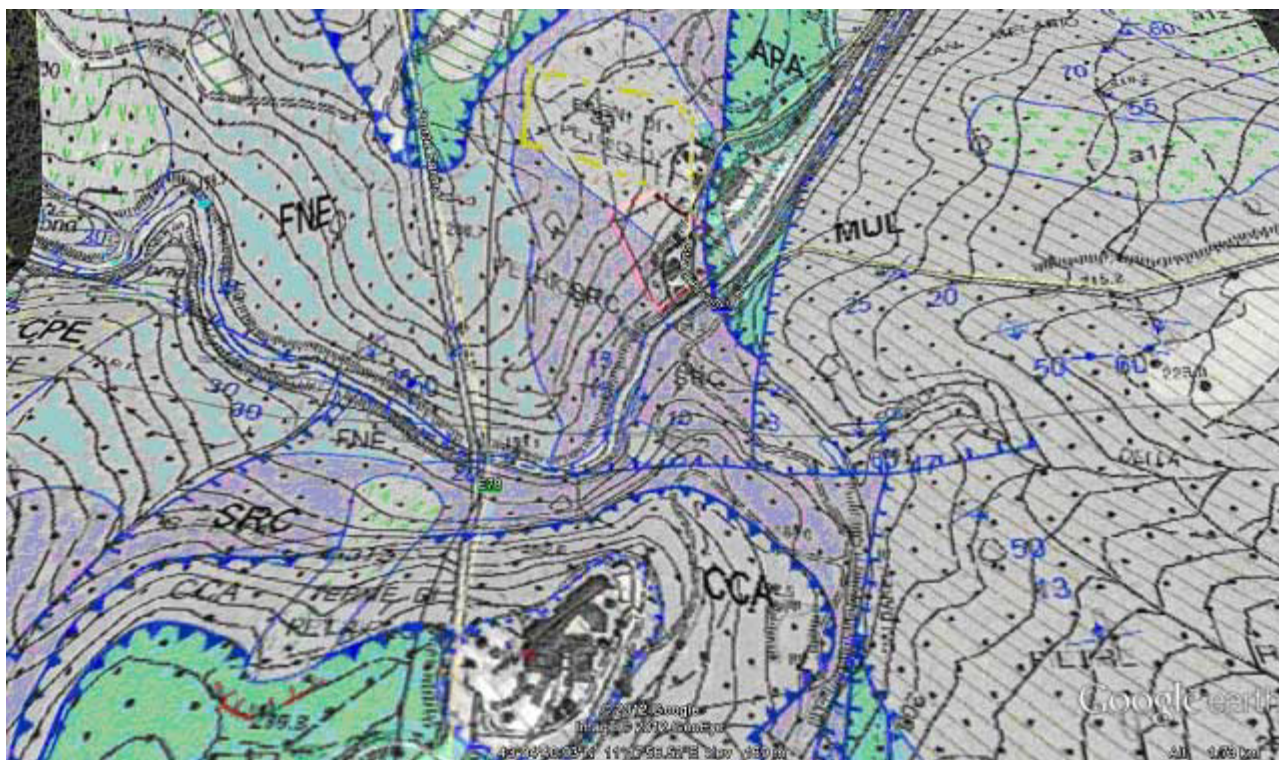
DOMINIO LIGURE ESTERNO: **23** – arenarie, siltiti, ruditi “Pietraforte”

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE METAMORFICA: **39** - Gruppo triassico, metaconglomerati, metarenarie, quarziti, filladi “Verrucano”, **40** – Gruppo tardo paleozoico: filladi, metarenarie, metacalcari “Farma”

Figura 2 – Inquadramento geologico delle Terme di Petriolo - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

Una diversa spiegazione ritiene che l’elusione dei terreni della serie mesozoica e conseguente riduzione di spessori crostali sia dovuta ad altro elemento egualmente caratteristico della Toscana meridionale corrispondente cioè al processo in atto di forte distensione crostale ed associato elevato flusso di calore. Il contatto tettonico a basso angolo sarebbe ora da interpretare come una faglia distensiva.

La carta geologica di dettaglio in scala 1:10.000 (figura 3) mostra la presenza di due sistemi (dislocazione direzione N-S ed E-O) che sollevano, rispetto alle formazioni di domino ligure affioranti ad est delle argille a palombini e marne (APA e MUL), le formazioni più profonde del dominio toscano metamorfico dal calcare cavernoso fino alle filladi del basamento (CCA, SRC, FNE, CPE).



Legenda:

DOMINIO LIGURE INTERNO: **APA** – argille a palombini, **MUL** – marne

DOMINIO TOSCANO FALDA TOSCANA: **CCA** - calcare cavernoso

DOMINIO TOSCANO UNITÀ TOSCANE METAMORFICHE: **SRC** – filladi quarzítico - muscovitiche grigio chiare, **FNE** - filladi muscovitiche e muscovitiche-quarzitiche grigio scure, **CPE** - siltiti scure e filladi con olistoliti carbonatici

Figura 3 – Geologia di dettaglio dei Bagni di Petriolo - Carta Geologica Regionale 1:10.000 - Sezione 307120

Le gole del Farma a monte di Petriolo costituiscono una singolarità geologica rappresentando i terreni più antichi dell'Appennino con età che raggiungono i 400 milioni di anni del periodo devoniano, oltre che determinare un paesaggio di elevato interesse naturalistico (figure 4 e 5).



Figura 4 – Le alture della valle del Farma a monte della sorgente termale di Petriolo

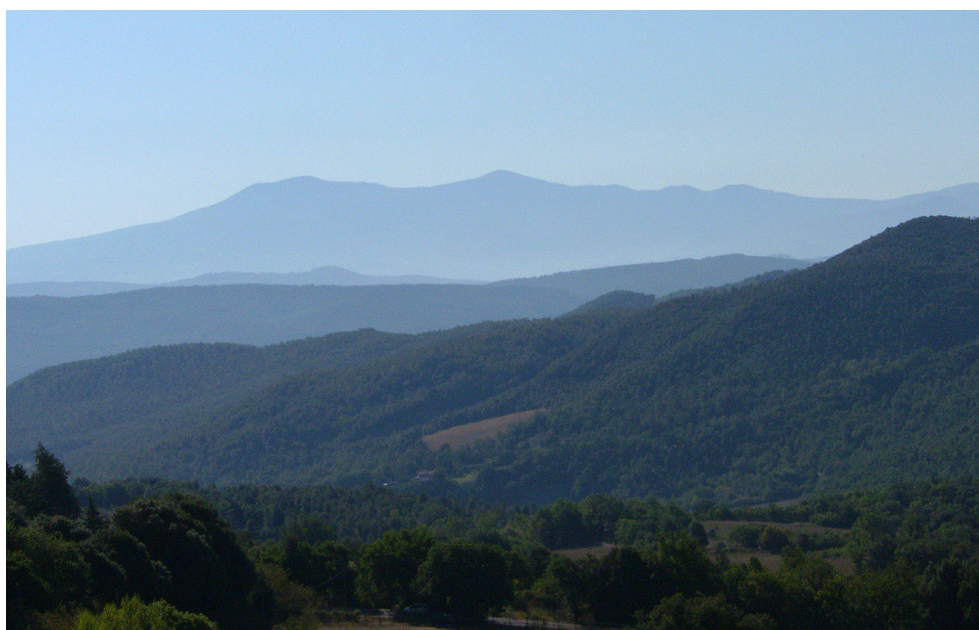


Figura 5 – Il grande profilo del monte Amiata domina la val di Farma a est delle terme di Petriolo.

Le profonde dislocazioni, soprattutto quelle più continue di direzione N-S sono le responsabili della venuta a giorno delle emergenze termali di Petriolo, sempre riconducibili ai processi di idratazione che avvengono in profondità all'interno della formazione calcareo - anidritica, presente anche in affioramento in lembi isolati alla sommità dei rilievi occidentali e possibilmente al di sotto delle formazioni liguri del blocco occidentale.

Le serie analitiche, con i primi dati del 2002, coerenti con le analisi storiche del 1992 (tabella 1),

indicano per questa acqua tipicamente solfato bicarbonato calcico magnesiacca una buona stabilità di composizione (tabelle 2 e 3 e figura 6).

Parametri	Unità di misura	03/11/1992
Temperatura aria	°C	18,5
Temperatura acqua	°C	43,5
Conducibilità elettrica	μS/cm 25 °C	4300
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	3518
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	977
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	21,2
pH	unità pH	6,4
Ammonio	mg/L NH ₄	0,1
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,01
Fluoruro	mg/L F	2,8
Cloruro	mg/L Cl	165
Nitrato	mg/L NO ₃	<0,5
Solfato	mg/L SO ₄	1458
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	1380
Litio	mg/L Li	1,3
Sodio	mg/L Na	129
Potassio	mg/L K	22,9
Calcio	mg/L Ca	777
Magnesio	mg/L Mg	151
Stronzio	mg/L Sr	12,2
Durezza totale	° F	257
Fosfati	mg/L P ₂ O ₅	<0,05
Silice	mg/L SiO ₂	22,5

Tabella 1 – Analisi storiche dell'acqua termale di Petriolo (Mantelli *et al.*, 1993)

Parametri	U. di misura	20/06/2002	23/07/2002	08/10/2003	04/05/2004	28/09/2004	24/05/2005
pH	unità pH	6,4	6,4	6,6	6,4	6,4	6,3
Conducibilità elettrica	μS/cm 25 °C	3870	3890	4390	4290	4060	3980
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	3350	3428	3490	3538	3466	3422
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	-	-	-	-	-	-
Ammonio	mg/L NH ₄	6,0	7,0	0,5	<0,1	0,3	2,5
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fluoruro	mg/L F	2,3	2,4	2,5	1,9	2,3	4,3
Cloruro	mg/L Cl	180	164	169	171	173	167
Nitrato	mg/L NO ₃	<1,0	<1,0	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Solfato	mg/L SO ₄	1544	1535	1583	1593	1542	1550
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	1207	1342	1281	1360	1299	1311
Sodio	mg/L Na	120	118,6	121	123	128	111
Potassio	mg/L K	17,4	17,4	16,9	16,1	17,9	13,7
Calcio	mg/L Ca	740	777	806	815	795	775
Magnesio	mg/L Mg	153	154	162	165	170	157

Tabella 2 – Alcune serie analitiche relative ai componenti principali dell'acqua termale di Petriolo

Parametri	U di misura	26/09/2006	19/09/2007	04/06/2008	02/10/2008	13/05/2009	22/08/2011
Temperatura acqua	°C	-	-	-	-	-	44,2
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	-	-	-	-	-	520
pH	unità pH	6,4	6,4	6,5	6,4	6,5	6,5
Conducibilità elettrica	µS/cm 25 °C	4340	4070	4080	4060	4120	4022
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	3519	3320	3461	3531	3612	3402
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	-	-	-	-	-	10,6
Ammonio	mg/L NH ₄	1,0	0,3	0,3	0,2	0,4	3,9
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fluoruro	mg/L F	1,7	1,3	2,1	0,8	2,4	2,6
Cloruro	mg/L Cl	166	152	170	167	168	163
Nitrato	mg/L NO ₃	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1
Solfato	mg/L SO ₄	1556	1449	1545	1531	1536	1534
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	1342	1348	1317	1294	1294	1306
Litio	mg/L Li	-	-	-	-	-	0,85
Sodio	mg/L Na	129	130	131	117	139	120
Potassio	mg/L K	19,7	16,6	16,8	17,0	19,0	16,5
Calcio	mg/L Ca	818	761	789	919	947	780
Magnesio	mg/L Mg	169	148	160	144	165	144

Tabella 3 – Alcune serie analitiche relative ai componenti principali dell'acqua termale di Petriolo

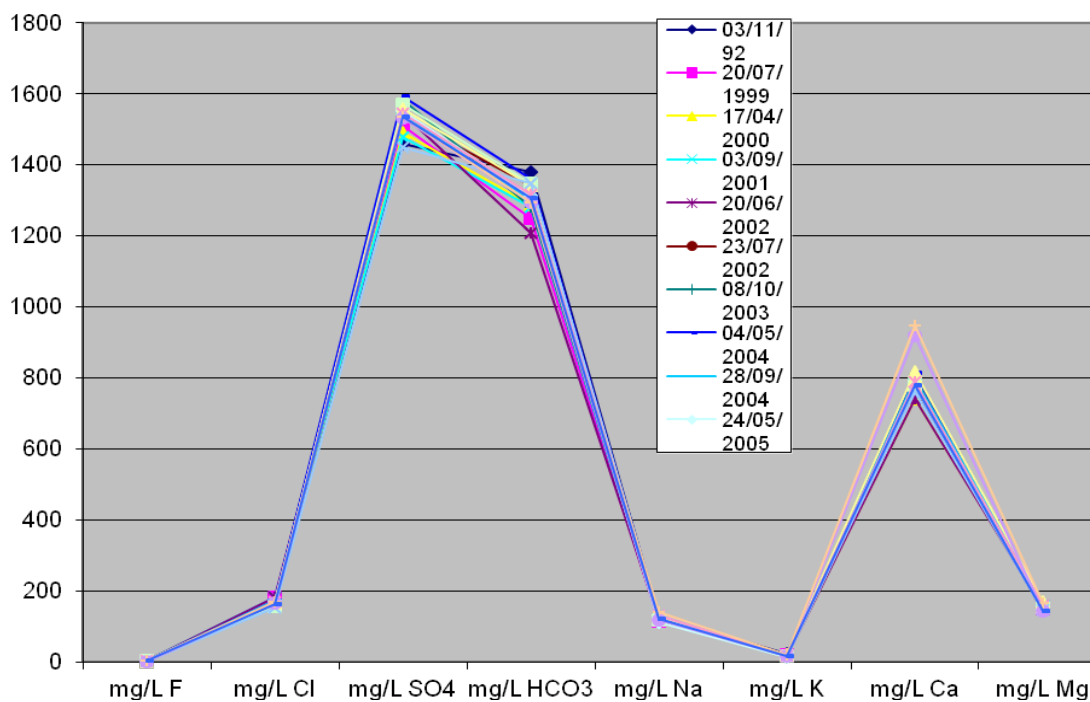


Figura 6 – Rappresentazione grafica dell'andamento delle concentrazioni dei componenti principali dell'acqua termale di Petriolo (dati dal 1992 al 2011).

Nella tabella 4 sono riportati i metalli ed elementi di natura non metallica dell'acqua termale di Petriolo. Fra queste sostanze si rilevano concentrazioni significative di manganese e boro; non è spiegabile la presenza di elevate concentrazioni di arsenico nei campionamenti del 1999 di fronte ad analisi successive che mostrano valori inferiori ai limiti di rivelabilità o comunque intorno a 1 µg/L. Gli altri elementi mostrano coerenza di risultati nelle serie analitiche ripetute nel corso degli anni.

Elementi	Simboli	03/11/1992	20/07/1999	13/10/1999	15/05/2001	09/10/2001	22/08/2011
Arsenico	µg/L As	1,8	47	83	<5	<4	1,0
Antimonio	µg/L Sb	0,28	-	-	-	-	<2
Bario	µg/L Ba	37,0	-	-	-	-	38,0
Boro	mg/L B	7,4	-	4,7	-	-	5,5
Ferro	µg/L Fe	40,0	45,0	31,0	43,6	24,5	-
Manganese	µg/L Mn	210	-	-	-	-	267
Cadmio	µg/L Cd	<0,1	<0,5	<0,5	-	<0,5	0,8
Cromo	µg/L Cr	<1	<1	<1	<1	<0,5	<2
Piombo	µg/L Pb	<1	<2	<2	<2	<2	2,3
Mercurio	µg/L Hg	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-
Nichel	µg/L Ni	-	-	-	-	-	<2
Rame	µg/L Cu	<2	-	-	-	-	-
Selenio	mg/L Se	-	6,1	-	-	-	<2
Stronzio	µg/L Sr	-	-	-	-	-	356

Tabella 4 – Metalli ed elementi di natura non metallica dell'acqua termale di Petriolo

Una lunga serie analitica che inizia dal 2002 indica per questa acqua tipicamente solfato calcica una buona stabilità di composizione.

I dati del contenuto in ione solfato nel periodo più recente mostrano concentrazioni stabili intorno a 1500 mg/L (figura 7).

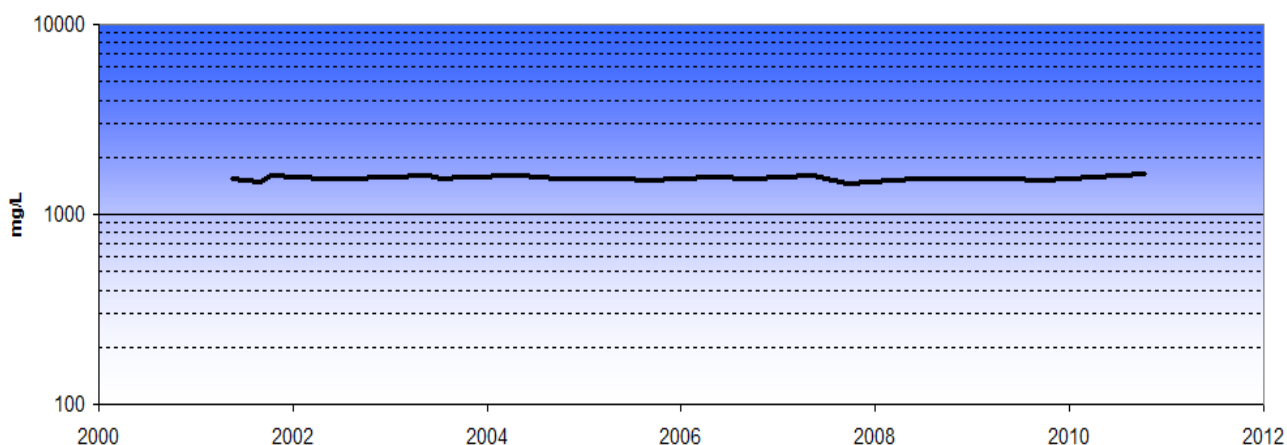


Figura 7 – Trend temporale dello ione solfato nelle terme di Petriolo

Nella figura 8 è riportata un'immagine dell'arrivo delle acque termali di Petriolo, in prossimità del ponte omonimo, nel fiume Farma; il luogo è abitualmente frequentato da bagnanti.



Figura 8 – Incontro fra le acque termali di Petriolo con le acque dolci del fiume Farma

AREA TERMALE DI CHIANCIANO (CHIANCIANO TERME – SIENA)

In quest'area termale sono compresi due sistemi termali: le terme di Chianciano e le terme di Sant'Elena (figura 1).

Terme di Chianciano

Le terme di Chianciano comprendono le seguenti acque: Santa, Fucoli, Sillene e Santissima.

Le acque termali di Chianciano tra le quali si include, poco più a nord la sorgente S. Elena, che comunque appartiene ad una differente concessione mineraria, emergono in corrispondenza delle faglie che hanno sollevato le formazioni carbonatiche mesozoiche della dorsale del Cetona all'interno del graben pliocenico di Siena - Radicofani.

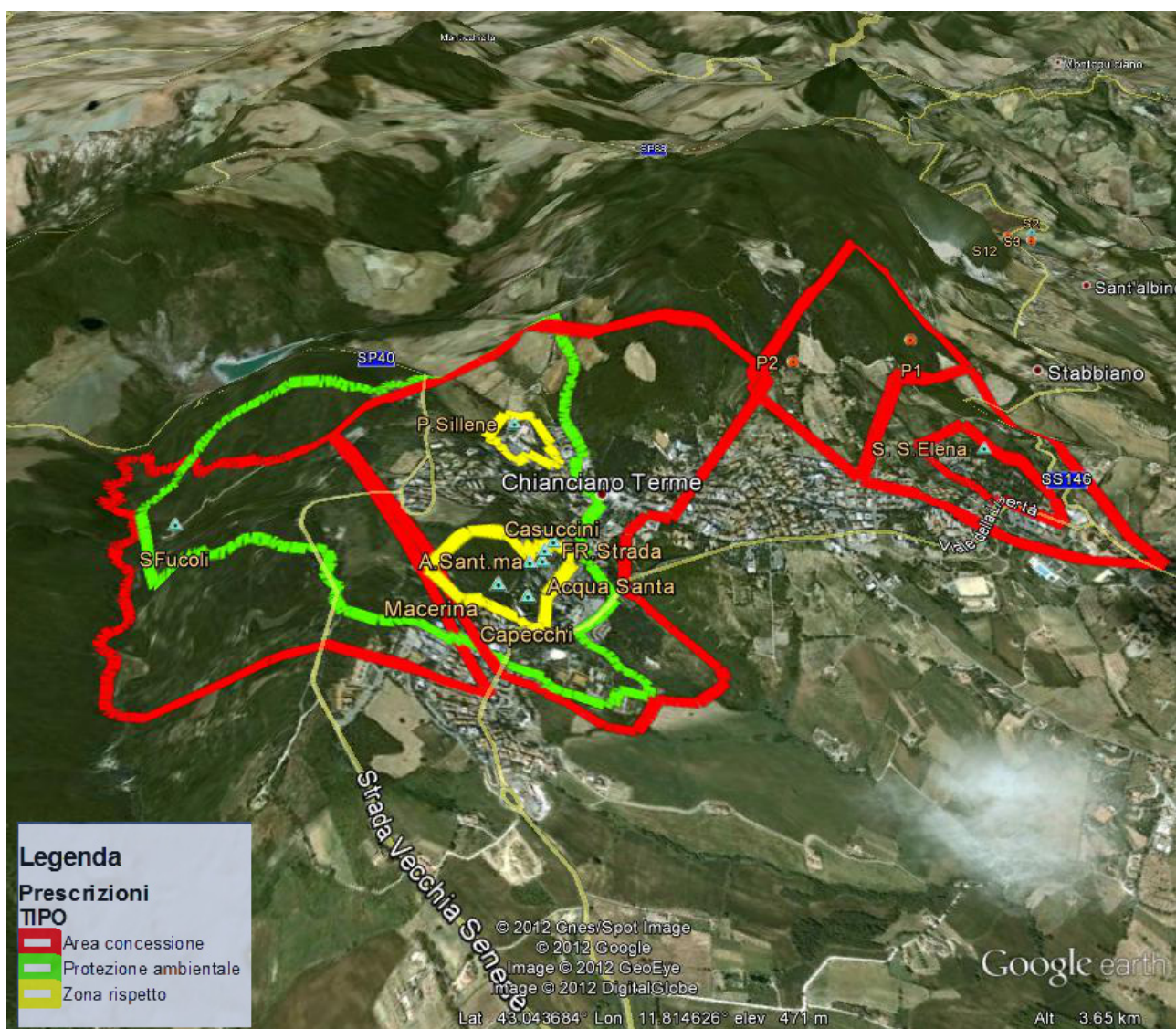
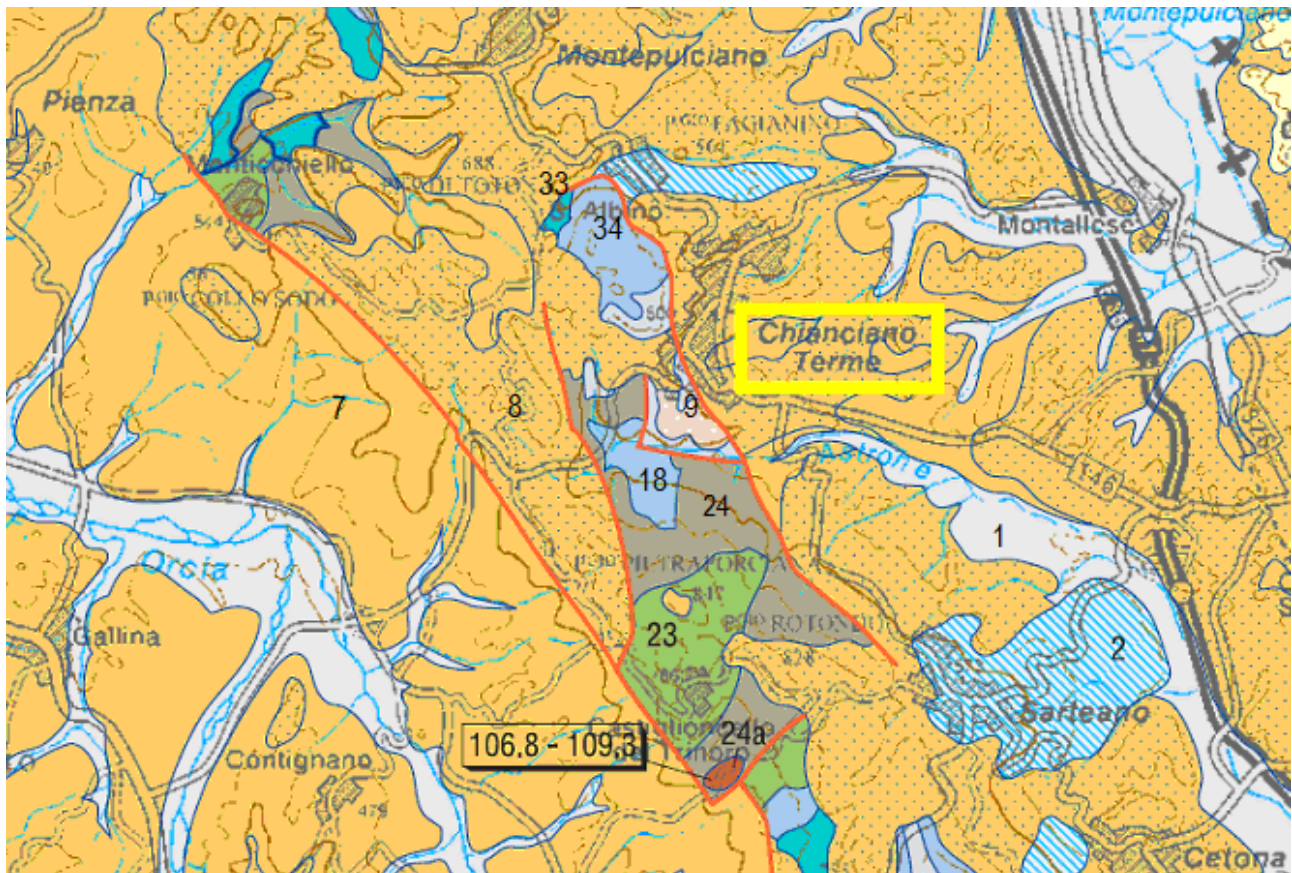


Figura 1 – Concessione Terme di Chianciano - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali

Le formazioni che caratterizzano questa zona sono quelle del dominio ligure (18 - argille a palombini, 23 - argilliti di Sillano, 24 - arenarie Pietraforte) e del dominio toscano (33 - marne e calcari selciferi, 34 - calcari massicci, 35 - calcari dolomitici e anidriti) (figura 2).



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIOCENICI E QUATERNARI: **1** – sabbie, ciottolami e limi, **2** – travertini, **7** – argille, argille siltoso marnose, **8** - conglomerati, arenarie, calcari organogeni **9** - argille, argille lignitifere, conglomerati e brecce del Messiniano;

DOMINIO LIGURE INTERNO: **18** – argilliti, siltiti e calcari

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **23** – arenarie, siltiti, ruditi Pietraforte, **24** - argilliti, arenarie conglomerati “Sillano”, **24a** – rocce subvulcaniche

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE METAMORFICA: **34** – calcari e calcari dolomitici, calcare Massiccio, **33** – marne, argilliti, calcari nodulari

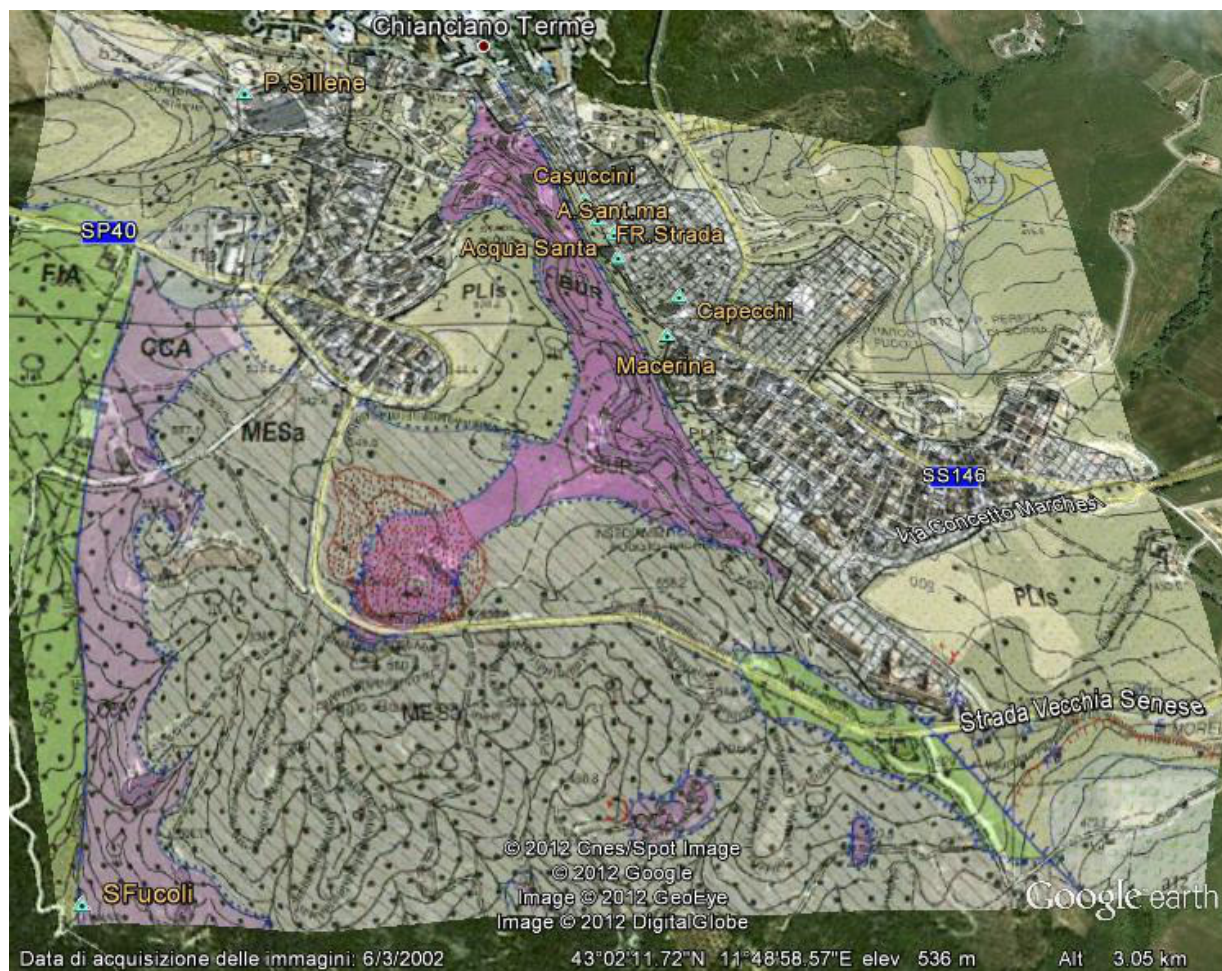
Figura 2 – Inquadramento geologico dell’area termale di Chianciano - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

Nella Carta Geologica di scala 1:10.000 (figura 3) si evidenzia l’alto strutturale di Poggio Bacherina, con alla sommità la grande dolina, delimitato sui versanti occidentale e orientale da faglie dirette.

La faglia occidentale porta in affioramento il calcare cavernoso CCA e le emergenze Sillene e Fucoli, mentre quella orientale le anidriti di burano BUR e le sorgenti Santa, Santissima ed altre minori. Alla sommità del ripido versante occidentale è presente la superficie trasgressiva pliocenica

e i depositi pliocenici **PLIs** visibilmente sollevati ed inclinati.

Un'ulteriore e più antica superficie trasgressiva rappresentata dalle breccie mioceniche **MESa** si sviluppa sulla restante parte del Poggio.



Legenda:

DEPOSITI PLIOCENICI: **PLIs** – sabbie e arenarie gialle;

DEPOSITI LACUSTRI E LAGUNARI POST EVAPORITICI MESSINIANI: **MESa** – breccie e conglomerati di calcare cavernoso;

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **FIA** - argilliti grigio bruno e calcilutiti;

DOMINIO TOSCANO FALDA TOSCANA: **CCA** - calcare cavernoso, **BUR** - alternanze di dolomie e anidriti, gessi

Figura 3 – Geologia di dettaglio delle Terme di Chianciano - Carta Geologica Regionale 1:10.000 - Sezione 309140

Le acque termali di Chianciano presentano una similitudine di composizione e una facies solfato bicarbonato calcico magnesiaca con tenori di solfato tra i più elevati (intorno a 1800 mg/L) nel panorama delle acque termali toscane (tabella 1).

Nella tabella 2 sono riportati i metalli e gli elementi di natura non metallica; fra questi si osserva la ricorrente presenza di arsenico e, ad eccezione della sorgente Sillene, del ferro. Le concentrazioni di queste sostanze rientrano nei limiti stabiliti dal D.M. 542, limiti che, a differenza delle acque di

impiego termale non imbottigliate, sono invece applicabili quando si tratti di un'acqua minerale naturale imbottigliata e reperibile in commercio.

Parametri	Unità di misura	Acqua Santa	Acqua Santa	Acqua Santa*	Acqua Santissima	Sillene
Data del prelievo		06/11/2002	15/10/2010	21/10/2011	15/10/2010	15/10/2010
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	866	-	657	-	-
Temperatura acqua	°C	33,9	33,3	33,3	24,4	37,8
pH	unità pH	6,3	6,1	6,1	6,3	6,4
Conducibilità elettrica	µS/cm 20 °C	3290 a 25 °C	3110	3486	3010	2810
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	3315	3235	3451	3095	2867
Ammonio	mg/L NH ₄	0,30	0,12	0,10	0,10	0,06
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,02	<0,002	<0,002	0,003	<0,002
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	<0,05	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05
Fluoruro	mg/L F	2,5	3,0	2,4	3,1	2,8
Cloruro	mg/L Cl	25,5	22,7	22,0	22,5	16,7
Bromuro	mg/L Br	0,1	0,1	<0,1	-	-
Ioduro	mg/L I	<0,5	<0,5	<0,1	-	-
Nitrato	mg/L NO ₃	<1,0	<1,0	0,2	<1,0	<1,0
Solfato	mg/L SO ₄	1820	1840	1849	1728	1642
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	848	842	862	842	720
Sodio	mg/L Na	27,7	26,6	28,0	26,2	20,3
Potassio	mg/L K	6,2	5,9	7,5	5,9	5,1
Calcio	mg/L Ca	717	719	805	708	642
Magnesio	mg/L Mg	185	183	219	173	166
Silice	mg/L SiO ₂	33,5	-	33,0	-	-

*Dati forniti per gentile concessione Terme di Chianciano spa.

Tabella 1 - Componenti principali delle acque delle terme di Chianciano (SI) -

Parametri	Unità di misura	Acqua Santa	Acqua Santa	Acqua* Santa	Acqua Santissima	Sillene
Data del prelievo		06/11/2002	15/10/2010	14/06/2010	15/10/2010	15/10/2010
Arsenico	µg/L As	8,7	5,8	7,0	13,2	5,9
Alluminio	µg/L Al	47,0	36,9	<100	41,5	14,1
Antimonio	µg/L Sb	<2	<2	0,6	<2	<2
Bario	µg/L Ba	46,0	24,3	20,0	15,0	17,5
Boro	µg/L B	210	230	200	220	200
Cadmio	µg/L Cd	<0,5	<0,5	<0,3	<0,5	<0,5
Cromo	µg/L Cr	<1	<1	<5	<1	<1
Ferro	µg/L Fe	1240	1038	500	2096	25,7
Manganese	µg/L Mn	50,0	63,2	40,0	68,7	29,6
Mercurio	µg/L Hg	<0,05	-	0,2	-	-
Nichel	µg/L Ni	<5	<2	3	<2	<2
Piombo	µg/L Pb	<1	<0,5	2	<0,5	<0,5
Rame	µg/L Cu	<2	<0,5	<10	<0,5	41
Selenio	µg/L Se	<2	<2	4	<2	<2

*Dati forniti per gentile concessione Terme di Chianciano spa.

Tabella 2 – Metalli ed elementi di natura non metallica in alcune acque delle terme di Chianciano. Le differenze dei limiti di rivelabilità per uno stesso elemento sono imputabili all'evoluzione delle tecniche analitiche.

L'acqua Santa è un'acqua termale che viene anche imbottigliata; nella figura 4 è riportata un'etichetta che si riferisce a questa acqua.



Figura 4 – Etichetta dell'acqua minerale Santa di Chianciano

Nell'area termale di Chianciano viene inoltre captata e utilizzata l'acqua Fucoli come acqua minerale imbottigliata. Trattasi di un'acqua con elevato residuo fisso con tipologia solfato bicarbonato calcico magnesiacca (tabella 3). La recente etichetta di questa acqua (figura 5) mostra una composizione simile a quella riportata in tabella 3. Le analisi recenti, rispetto a quelle del passato, mostrano un'evidente variabilità in relazione al contenuto in solfato e bicarbonato.

Parametri	Unità di misura	21/01/1994	06/11/2002	21/10/2011*
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	62	137	83
Temperatura acqua	°C	9,3	16,4	18,0
pH	unità pH	6,6	6,8	6,9
Conducibilità elettrica	µS/cm 25 °C	2660	2670	2810 (a 20 °C)
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	2540	2622	2721
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,1	<0,1	<0,5
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,05	<0,01	<0,002
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	<0,05	<0,05	<0,1
Fluoruro	mg/L F	1,9	1,7	1,4
Cloruro	mg/L Cl	23,7	23,5	24,0
Bromuro	mg/L Br	<0,1	<0,1	0,2
Ioduro	mg/L I	<0,5	<0,5	<0,1
Nitrato	mg/L NO ₃	<0,1	0,8	0,9
Solfato	mg/L SO ₄	1532	1580	1250
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	421	452	758
Litio	mg/L Li	<0,05	<0,05	0,02
Sodio	mg/L Na	18,8	19,3	24,0
Potassio	mg/L K	2,1	2,4	2,5
Calcio	mg/L Ca	645	656	614
Magnesio	mg/L Mg	74,1	88,9	69,0
Stronzio	mg/L Sr	11,5	10,5	10,4
Silice	mg/L SiO ₂	11,2	18,0	17,0

*dati forniti per gentile concessione Terme di Chianciano spa

Tabella 3 - Componenti principali dell'acqua minerale Fucoli (Chianciano Terme, SI);



Figura 5 – Recente etichetta dell’acqua minerale Fucoli

Nella tabella 4 sono riportati i metalli e gli elementi di natura non metallica nell’acqua di Fucoli; le differenze che si osservano nei limiti di rivelabilità sono imputabili all’evoluzione delle tecniche analitiche. Anche per questa acqua le concentrazioni di queste sostanze rientrano nei limiti stabiliti dal D.M. 542, applicabili anche in questo caso in quanto si tratta di un’acqua minerale naturale imbottigliata e reperibile in commercio.

Parametri	Unità di misura	21/01/1994	06/11/2002	21/10/2011*
Arsenico	µg/L As	-	<2	<1
Alluminio	µg/L Al	<10	46	<100
Antimonio	µg/L Sb	-	<3	<0,5
Bario	µg/L Ba	-	51	10
Boro	µg/L B	-	42	<100
Cadmio	µg/L Cd	<0,5	<0,5	<0,3
Cromo	µg/L Cr	<1	<1	<5
Ferro	µg/L Fe	20	10	<10
Manganese	µg/L Mn	14	4,8	<10
Mercurio	µg/L Hg	-	<0,05	<0,1
Nichel	µg/L Ni	6,0	<5	11
Piombo	µg/L Pb	<2	<1	<1
Rame	µg/L Cu	<10	<2	<10
Selenio	µg/L Se	<2	<2	5

*dati forniti per gentile concessione Terme di Chianciano spa

Tabella 4 - Metalli ed elementi di natura non metallica nell’acqua minerale Fucoli (Chianciano Terme, SI);

I dati più recenti, dal 2000 al 2011, con riferimento al tenore in ione solfato alla fonte Acqua Santa,

mostrano stabilità di composizione (figura 6).

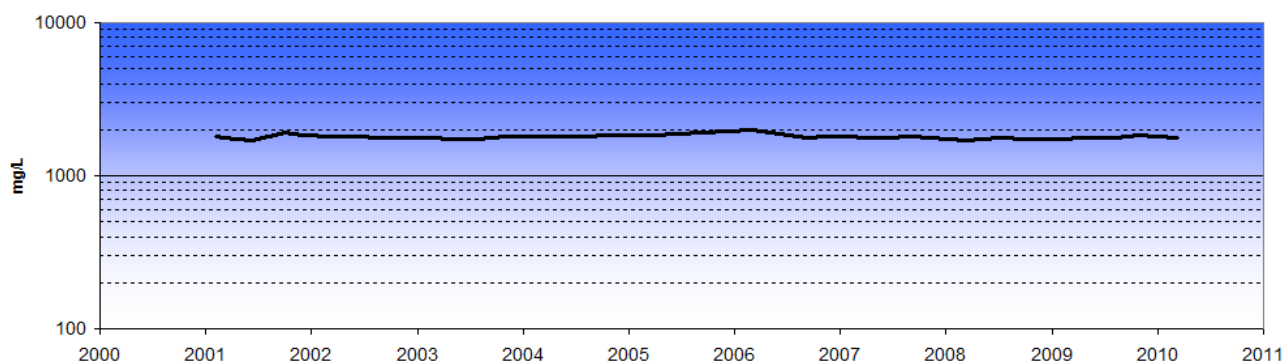


Figura 6 – Trend temporale ione solfato Acqua Santa

Nelle figure 7 e 8 sono riportate rispettivamente le immagini della sorgente Acqua Santa e il relativo parco termale.



Figura 7 – Sorgente dell'Acqua Santa a Chianciano Terme



Figura 8 – Parco termale dell'Acqua Santa a Chianciano Terme

Terme di Sant'Elena

Le terme di Sant'Elena, localizzate nel comune di Chianciano Terme, comprendono 2 captazioni: sorgente Sant'Elena e sorgente Marzia; queste acque, oltre all'impiego termale in stabilimento, vengono anche imbottigliate.

Nella figura 1 è riportato il dettaglio della Carta Geologica Regionale che mostra un contesto geologico caratteristico che vede la presenza dei rilievi con affioranti le formazioni mesozoiche carbonatiche e del calcare cavernoso e di importanti dislocazioni tettoniche.



Legenda:

DEPOSITI PLIOCENICI: **PLIs** – sabbie e arenarie gialle; DEPOSITI LACUSTRI E LAGUNARI POST EVAPORITICI MESSINIANI: **MESa** – breccie e conglomerati di calcare cavernoso; DOMINIO LIGURE ESTERNO: **FLA** - argilliti grigio bruno e calcilutiti; DOMINIO TOSCANO FALDA TOSCANA: **CCA** - calcare cavernoso, **BUR** - alternanze di dolomie e anidriti, gessi

Figura 1 – Geologia di dettaglio delle Terme di Sant'Elena - Carta Geologica Regionale 1:10.000 - Sezione 309140

Ciononostante, come esemplificato nella sezione di figura 2, la bassa mineralizzazione delle sorgenti di Sant'Elena e della stessa Fonte Marzia (acqua comunque a maggior contenuto di solidi disciolti rispetto alla Sant'Elena), depone per tempi di contatto acqua - roccia molto ridotti, con rapida infiltrazione nelle formazioni calcaree (RET, CCA) in parte carsificate del Poggio Alaggia, e successivo scorrimento alla base della sottile coltre sabbioso conglomeratica (PLIs) che ricopre le subaffioranti argille azzurre (FAA).

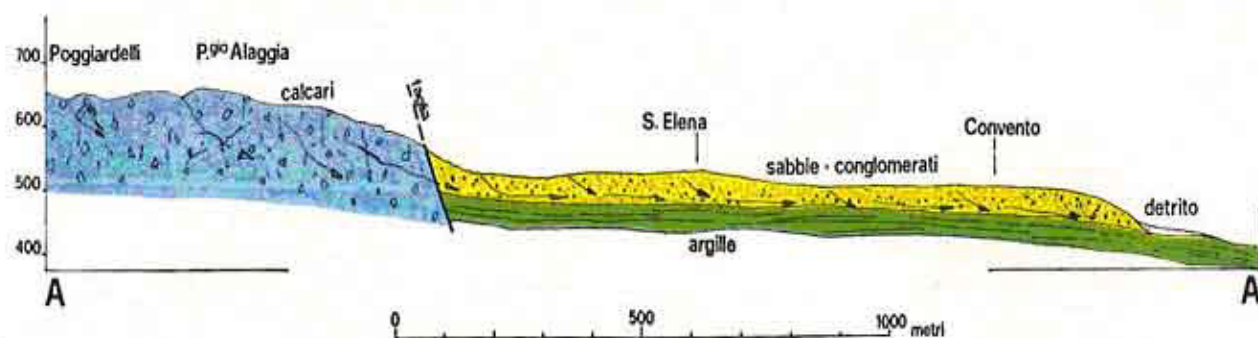


Figura 2 – Schema della circolazione delle Terme di Sant'Elena (Da: Di Paolo, 1983)

Nella figura 3 è riportata un'analisi degli anni '70 dell'acqua Sant'Elena; nella tabella 1 è riportata un'analisi della stessa acqua dell'inizio anni '90. Le due analisi mostrano una buona corrispondenza dei risultati analitici; si noti il residuo fisso di 451 mg/L dell'anno 1977 e il valore di 469 del 1990; questi valori sono inoltre coerenti con le analisi effettuate in anni recenti (tabelle 2 e 3).

L'acqua Sant'Elena presenta una tipologia bicarbonato calcica e una mineralizzazione che la colloca fra le acque oligominerali sulla base dell'articolo 12 (etichettatura) del decreto legislativo 8 ottobre 2011, n. 176 relativo alle acque minerali imbottigliate.

L'acqua minerale Marzia mostra una tipologia bicarbonato solfato calcico magnesiacca e una mineralizzazione più elevata dell'acqua Sant'Elena (intorno a 1300 mg/L di residuo fisso) tanto da collocarsi, sulla base dell'articolo 12 sopra citato, in prossimità delle acque ricche di sali minerali (tabelle 2 e 3). Una classificazione per le acque minerali con residuo fisso compreso fra 500 e 1500 mg/L non è stata tuttavia inserita in questa recente normativa.

L'acqua Marzia, in relazione alla mineralizzazione osservata, è certamente in relazione con circuiti idrogeologici più profondi dove si verifica un evidente incremento della componente solfata.

ANALISI CHIMICA E CHIMICO FISICA ESEGUITA
NELL'ISTITUTO DI CHIMICA GENERALE
ED INORGANICA DELL'UNIVERSITA' DI PAVIA

*Acqua della « Sorgente Sant'Elena »
sita in località Chianciano Terme (Siena).*

Acqua limpida, incolore, inodore di sapore gradevole.		
Residuo fisso a 180°C		g 0,4509
Ammoniaca, nitriti		assenti
Nitrati		presenti
Sostanze organiche (sec. Kübel)		g 0,0008
Alcalinità (cm ³ HCl 0,1N/l)		57,0
Durezza in gradi francesi		33,6
Temperatura dell'acqua alla sorgente		13,6°C
Densità	D ^{20°}	1,0007
Abbassamento crioscopico ΔT	4°	0,015
Conducibilità elettrica specifica	20°	653 uS.cm ⁻¹
pH		7,4
Gas disciolti in un litro di acqua riportati a 0°C e 760 mmHg di pressione		
Anidride carbonica	cm ³	8,2
Ossigeno	cm ³	7,0
Azoto e gas nobili	cm ³	14,4
Sostanze disciolte in un litro di acqua a 20°C		
Ione	g/l	meq/l
Sodio Na ⁺	0,0275	1,196
Potassio K ⁺	0,0012	0,031
Litio Li ⁺	0,000005	—
Calcio Ca ⁺⁺	0,1145	5,725
Magnesio Mg ⁺⁺	0,0120	0,987
Stronzio Sr ⁺⁺	0,0007	0,016
Ferro Fe ⁺⁺⁺	0,000007	—
Alluminio Al ⁺⁺⁺	0,000012	—
Cloridrico Cl ⁻	0,0319	0,899
Nitrico NO ₃ ⁻	0,02835	0,457
Solforico SO ₄ [—]	0,04197	0,874
Fluoridrico F ⁻	0,00032	0,017
Idrocarbonico HCO ₃ ⁻	0,3477	5,700
Silice SiO ₂	0,0191	—
Tracce di bario, boro e rame		
Classificazione secondo Marotta e Sica: acqua fredda, medio minerale, bicarbonato-alcalino-terrosa		
Pavia, 14 Dicembre 1977		

Figura 3 – Analisi degli anni '70 relativa ai componenti principali nell'acqua minerale Sorgente Sant'Elena (Di Paolo, 1983)

Componenti principali	Unità di misura	Data prelievo 14/05/1990	Metalli ed elementi non metallici	Unità di misura	Data prelievo 14/05/1990
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	32,0	Boro	mg/L B	<0,5
Temperatura aria	°C	17,0	Cadmio	µg/L Cd	<0,5
Temperatura acqua	°C	13,5	Cromo	µg/L Cr	<2
pH	unità pH	7,4	Ferro	µg/L Fe	<10
Conducibilità elettrica	µS/cm 25 °C	740	Litio	mg/L Li	<0,1
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	469	Manganese	µg/L Mn	<5
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,1	Piombo	µg/L Pb	<2
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,05	Rame	µg/L Cu	<10
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	<0,05	Stronzio	mg/L Sr	0,35
Fluoruro	mg/L F	0,28			
Cloruro	mg/L Cl	32,6			
Nitrato	mg/L NO ₃	28,8			
Solfato	mg/L SO ₄	42,0			
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	369			
Sodio	mg/L Na	24,3			
Potassio	mg/L K	0,89			
Calcio	mg/L Ca	126			
Magnesio	mg/L Mg	10,4			
Durezza totale	°F	35,8			
Silice	mg/L SiO ₂	18,0			

Tabella 1 – Dati storici relativi ai componenti principali, ai metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua minerale Sorgente Sant'Elena

Componenti principali	Unità di misura	*Sant'Elena	**Sant'Elena	*Fonte Marzia
		<i>Data prelievo 05/1997</i>	<i>Data prelievo 12/03/2012</i>	<i>Data prelievo 05/1997</i>
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	16,2	-	110
Temperatura acqua	°C	13,3	-	21,8
pH	unità pH	7,3	7,5	7,2
Conducibilità elettrica	µS/cm 20 °C	706 a 25 °C	685	1418
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	473	476	1160
Ammonio	mg/L NH ₄	assente	<0,1	assente
Nitrito	mg/L NO ₂	assente	<0,01	assente
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	-	<0,1	assente
Fluoruro	mg/L F	0,3	0,2	1,35
Cloruro	mg/L Cl	33,9	25,6	13,9
Nitrato	mg/L NO ₃	29,5	28,0	2,0
Solfato	mg/L SO ₄	45,0	65,6	542
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	366	365	616
Sodio	mg/L Na	24,8	27,5	11,2
Potassio	mg/L K	0,9	0,7	2,4
Calcio	mg/L Ca	124	121	290
Magnesio	mg/L Mg	13,6	15,2	81,5
Stronzio	mg/L Sr	0,4	-	4,6
Durezza totale	°F	36,5	35,2	98
Silice	mg/L SiO ₂	17,1	-	10,7

Tabella 2 – Dati storici e recenti relativi ai componenti principali nell'acqua minerale Sorgente Sant'Elena e Fonte Marzia (*Agostini *et al.*, 2001; ** Laboratorio Sanità Pubblica, Firenze). Le espressioni dei risultati sono quelle riportate nei documenti originali.

Componenti principali	Unità di misura	Sant'Elena	Fonte Marzia
		<i>Data prelievo 08/06/2011</i>	<i>Data prelievo 08/06/2011</i>
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	35	222
Temperatura acqua	°C	13,9	22,6
pH	unità pH	7,3	6,6
Conducibilità elettrica	μS/cm 20 °C	760	1702
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	465	1323
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,05	<0,05
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,002	<0,002
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	<0,1	<0,1
Fluoruro	mg/L F	0,3	1,0
Cloruro	mg/L Cl	21,5	15,0
Bromuro	mg/L Br	<0,05	<0,05
Ioduro	mg/L I	<0,1	<0,1
Nitrato	mg/L NO ₃	26	2,1
Solfato	mg/L SO ₄	56	512
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	365	597
Litio	mg/L Li	<0,01	0,02
Sodio	mg/L Na	20	11,7
Potassio	mg/L K	0,9	2,1
Calcio	mg/L Ca	121	292
Magnesio	mg/L Mg	13,9	86
Stronzio	mg/L Sr	0,4	5,4
Durezza totale	°F	40	131
Silice	mg/L SiO ₂	21	19,0

Tabella 3 – Dati attuali relativi ai componenti principali nelle acque minerali Sorgente Sant'Elena e Marzia (Gentile concessione direzione Terme Sant'Elena; analisi Università La Sapienza). Le espressioni dei risultati sono quelle riportate nei documenti originali.

Per quanto riguarda le concentrazioni dei metalli ed elementi di natura non metallica nelle due acque, in relazione ai valori limite del D.M. 542, si osservano valori molto più bassi dei rispettivi limiti (tabella 4).

Parametri	Unità di misura	Acqua Sant'Elena	Acqua Marzia
		<i>Data prelievo 08/06/2011</i>	<i>Data prelievo 08/06/2011</i>
Arsenico	µg/L As	<1	1
Alluminio	µg/L Al	<100	<100
Antimonio	µg/L Sb	<0,5	<0,5
Bario	µg/L Ba	50	30
Boro	µg/L B	<100	<100
Cadmio	µg/L Cd	<0,03	<0,03
Cromo	µg/L Cr	<5	<5
Ferro	µg/L Fe	<100	<100
Manganese	µg/L Mn	<10	<10
Mercurio	µg/L Hg	<0,1	<0,1
Nichel	µg/L Ni	<2	3
Piombo	µg/L Pb	<1	<1
Rame	µg/L Cu	<10	<10
Selenio	µg/L Se	1	1

Tabella 4 - Metalli ed elementi di natura non metallica nelle acque minerali sant'Elena e Marzia (Chianciano Terme, SI). (Gentile concessione direzione Terme Sant'Elena; analisi Università La Sapienza).

Nella figura 4 è riportata una recente etichetta dell'acqua minerale Sant'Elena



Figura 4 - Una recente etichetta dell'acqua minerale Sant'Elena

BAGNI DELLE GALLERAIE (RADICONOLI - SIENA)

Le terme di Bagni delle Galleraie, poste ad un'altitudine di m. 509, sono localizzate nei pressi delle sorgenti del fiume Cecina, ai confini con la provincia Grosseto. Le terme si trovano a 18 chilometri da Radicondoli, in provincia di Siena (figura 1)

Il territorio attorno a Bagni delle Galleraie presenta una geologia abbastanza complessa per la successione di numerose unità geologiche portate in affioramento da un sistema di faglie di direzione NW-SE che costituiscono il margine SO del Graben della Valdera (figura 2).

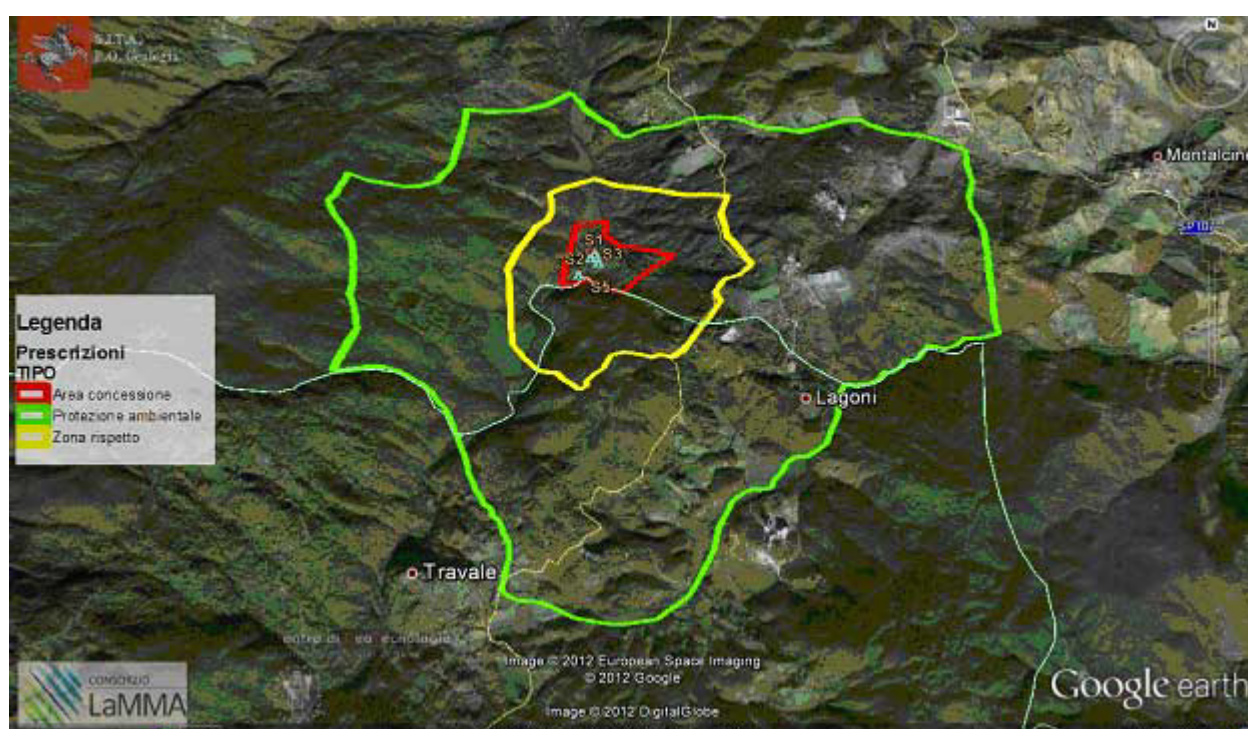
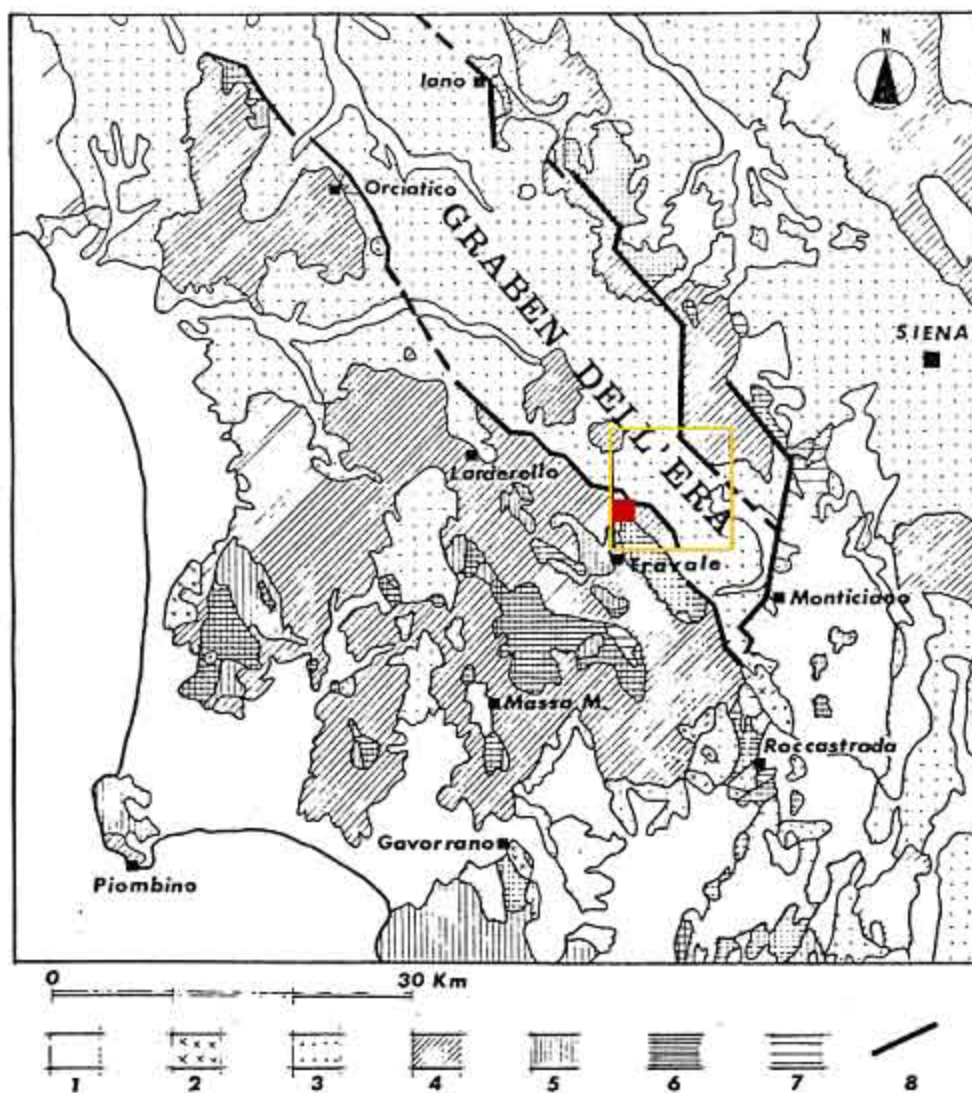


Figura 1 – Concessione Terme delle Galleraie - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali



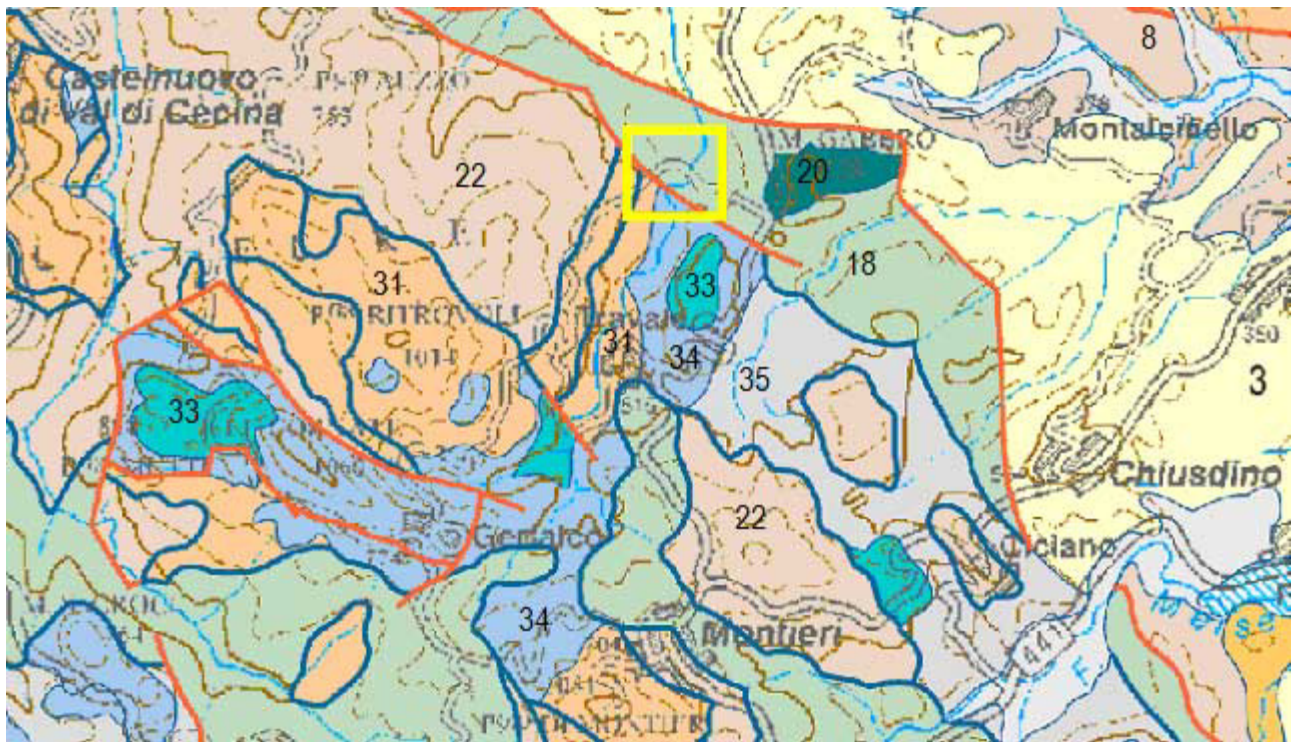
■ Località Le Galleraie

Legenda:

1 - Alluvioni e depositi costieri (Quaternario); 2 – Rocce vulcaniche, subvulcaniche e intrusive (Quaternario-Miocene); 3 - Depositi marini, lagunari e lacustri; prevalentemente argillosi (Quaternario-Miocene); 4 – Formazioni in facies di flysch (Eocene-Giurassico); 5 – Complesso terrigeno superiore: macigno e scaglia (Miocene-Cretaceo); 6 – Complesso prevalentemente carbonatico (Giurassico-Trias); 7 - Complesso terrigeno basale: filladi e quarziti (Trias – Carbonifero); 8 – Faglie principali perimetranti il “Graben dell’Era”

Figura 2 - Linee generali degli affioramenti litologici di una parte della Toscana meridionale. Si osserva la delimitazione del Graben dell'Era e la localizzazione dei Bagni delle Galleraie. (Da: Baldi A. M. e Bocci M., Indagine idrogeologica Terme delle “Galleraie”, relazione tecnica, 1987).

Le emergenza termali si collocano in corrispondenza di una faglia che solleva le formazioni calcaree della serie toscana del colle di Travale rispetto alle formazioni ofiolitifere del dominio ligure interno affioranti sul Monte Gabbro (figure 3 e 4).



Legenda:

DEPOSITI NEOGENICI E QUATERNARI: **3** - conglomerati, arenarie, siltiti di ambiente fluvio-lacustre; **8** - conglomerati, arenarie e calcari organogeni

DOMINIO LIGURE INTERNO: **18** - argilliti, siltiti e calcari, **20** ofioliti: peridotiti, gabbri e basalti

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **22** - flysch a elmintoidi

DOMINIO TOSCANO: **31** - flysch arenacei, **33** - marne, argilliti, calcari nodulari, calcari selciferi, **34** - calcari e calcari dolomitici, **35** - dolomie calcari dolomitici e anidriti

Figura 3 – Inquadramento geologico delle Terme Galleraie - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

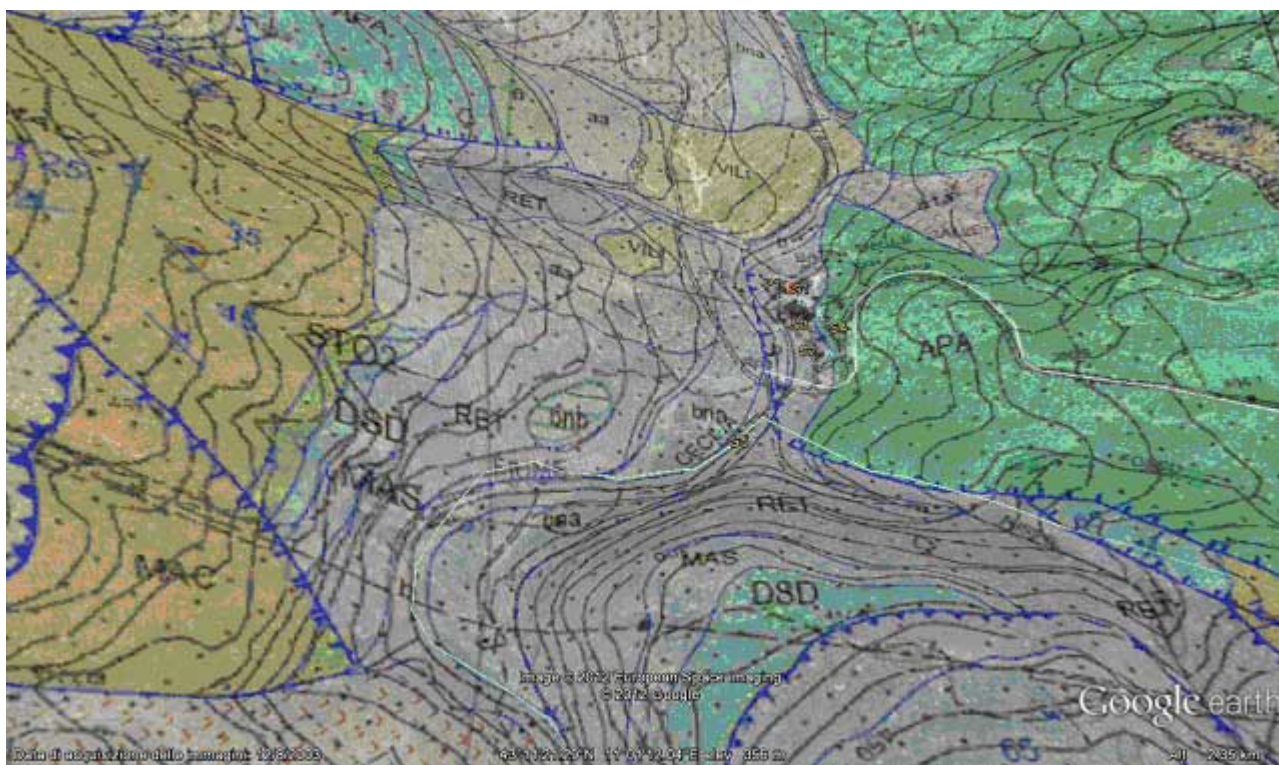


Figura 4 - Affioramento di ofioliti nell'area a est di Bagni delle Galleraie

Le aree di alimentazione delle emergenze delle Galleraie sono riconducibili ai nuclei carbonatici della serie toscana che affiorano nelle aree limitrofe come Le Cornate di Gerfalco, la loro

fratturazione consente una buona infiltrazione delle acque meteoriche che raggiungono gli acquiferi profondi.

Nel dettaglio in scala 1:10.000 (figura 5) si può osservare come le emergenze termali delle Gallerie scaturiscano dalle due faglie che delimitano un blocco fortemente ribassato dove affiorano terreni del dominio ligure interno dati dalla formazione APA delle argille a palombini. Sul ripido versante sinistro e nel tratto a monte del fiume Cecina affiorano invece le formazioni calcaree e silicee del dominio toscano (arenarie MAC, scaglia STO, diaspri DSA, calcari massicci MAS, calcari retici RET), più estesamente quella del calcare retico entro la quale il Cecina sviluppa un ampio meandro incassato. In corrispondenza delle emergenze termali è ben visibile un terrazzo villafranchiano travertinico VILt.



Legenda:

DEPOSITI QUATERNARI *a1a* – frana di scorrimento attiva, *aa* - depositi di versante; *b* – depositi alluvionali attuali, *bna* – depositi alluvionali recenti

DEPOSITI CONTINENTALI RUSCINIANI E VILLAFRANCHIANI: *VILt* - travertini

DOMINIO LIGURE INTERNO: *APA* – argille a palombini,

DOMINIO TOSCANO FALDA TOSCANA: *MAC* – macigno, *STO2* – scaglia toscana, *DSD* – diaspri, *MAS* – calcare massiccio, *RET* - calcare a rhaetavícula

Figura 5 – Geologia di dettaglio dei Bagni delle Gallerie - Carta Geologica Regionale 1:10.000 - Sezione 307010

L'area di Larderello - Travale (figura 6) rappresenta un'area caratterizzata da un alto valore del gradiente geotermico legato alla presenza in profondità di masse intrusive in via di raffreddamento. Confronti con dati storici relativi a misure di temperatura di queste acque (tabella 1) hanno rivelato

un progressivo abbassamento dei relativi valori (nella classifica delle acque minerali italiane del 1937 è indicata una sola sorgente con temperatura di 49 °C), forse per conseguenza dello sfruttamento delle risorse geotermiche nelle aree limitrofe.

Autori	Anno	Temperatura in °C
Tioli	1894	49
Oddone	-	50
Vinai	1916	49
Francalanci	1959	44
C.N.R.	1967	36
Univ. Siena	1985	31
Cons. Terme	-	31,5

Tabella 1 – Variazione del valore delle temperatura dell’acqua della Sorgente Interna, Bagni delle Galleraie. (Da: Baldi A. M. e Bocci M., Indagine idrogeologica Terme delle “Galleraie”, relazione tecnica, 1987. Espressione dei risultati come riportato nei lavori originali).



Figura 6 – L’area termale di Larderello – Travale dai rilievi collinari orientali.

Vari lavori all’inizio del ‘900 descrivono alcune sorgenti di tipo termale sulla riva destra e sinistra del fiume Cecina nella zona di Travale, con temperature fra i 38 e 49 °C. Nel lavoro di Cosci (Cosci, 1913) sono citate 3 sorgenti con temperature rispettivamente di 49 °C, 48,5 °C e 38 °C

assieme ad acque più fredde e ad una sorgente con acqua ferruginosa, con temperatura di circa 29 °C, probabilmente riferita all'acqua rossa delle Galleraie tuttora esistente. Negli anni '50, da lavori eseguiti dall'Università di Siena, si dispone di dati relativi a 5 sorgenti che indicano la tipologia di acque bicarbonato solfato calciche e ferruginoso arsenicali con differenti portate e temperature.

Nella *Classifica delle acque minerali italiane autorizzate a tutto il 31 dicembre 1937-XVI* è riportato "Terme Galleraie"; è indicata una sola sorgente con temperatura alla scaturigine di 49 °C, residuo fisso 4,21 g/L e 3,0 mg/L di idrogeno solforato.

Nel 1985 le acque dei bagni delle Galleraie sono state analizzate presso il Dipartimento di Chimica dell'università di Siena e classificate nel loro insieme come bicarbonato solfato calcico magnesiache (tabella 2).

Parametri	Unità di misura	Sorgente Interna	Bagni Rossi	San Francesco	Santa Chiara
Portata	L/sec	0,43	14	0,18	0,37
Idrogeno solforato	mg/L	tracce	tracce	tracce	tracce
Temperatura acqua	°C	31,2	28,8	25,7	24,0
Conducibilità elettrica	μS/cm 20 °C	2883	2632	2716	2716
Residuo fisso a 180 °C	g/L	2,917	2,653	2,706	2,746
pH	unità pH	5,4	5,8	5,7	6,2
Ammonio	mg/L NH ₄	tracce	assente	tracce	tracce
Nitrito	mg/L NO ₂	assente	assente	assente	tracce
Cloruro	g/L Cl	0,019	0,022	0,022	0,020
Solfato	g/L SO ₄	1,504	1,340	1,377	1,411
Bicarbonato	g/L HCO ₃	0,732	0,775	0,772	0,767
Ferro	g/L Fe	tracce	tracce	tracce	tracce
Calcio	g/L Ca	0,735	0,680	0,677	0,682
Magnesio	g/L Mg	0,090	0,087	0,096	0,096
Silice	g/L SiO ₂	0,031	0,024	0,027	0,029
Durezza totale	°F	221	206	209	210

Tabella 2 - Analisi delle acque dei Bagni delle Galleraie (Radicondoli, SI) effettuate presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Siena (prof. Arnaldo Cinquantini, 1985)

Nella tabella 3 sono riportate le analisi dei componenti principali dell'acqua termale di Bagni delle Galleraie effettuate da ARPAT. I dati di composizione non differiscono da quelli riportati in tabella 2. Nelle scarse serie analitiche riportate manca sempre la misura della temperatura, dell'anidride

carbonica, della silice e dell'idrogeno solforato; tuttavia per quest'ultimo parametro viene sempre riportata la dizione "odore di idrogeno solforato".

Parametri	Unità di misura	15/05/2001	28/08/2001	18/05/2004	30/08/2005	27/06/2006
Conducibilità elettrica	μS/cm	2430 a 20 °C	2490 a 20 °C	2730 a 25 °C	2730 a 25 °C	2660 a 25 °C
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	2648	2510	2832	2538	2554
pH	unità pH	7,3	6,7	6,5	6,5	6,5
Ammonio	mg/L NH ₄	0,5	1,8	1,4	1,9	1,2
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fluoruro	mg/L F	1,3	1,3	-	1,1	1,7
Cloruro	mg/L Cl	14,8	13,5	13,9	14,2	8,6
Nitrato	mg/L NO ₃	<1	<1	<0,5	<0,5	<0,5
Solfato	mg/L SO ₄	1531	1315	1598	1300	1435
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	733	752	764	721	756
Sodio	mg/L Na	11,3	8,5	9,7	4,4	8,8
Potassio	mg/L K	1,3	0,8	1,0	0,7	1,0
Calcio	mg/L Ca	616	695	726	734	628
Magnesio	mg/L Mg	79,5	80,2	85,9	108	74,5
Durezza totale	°F	187	207	200	228	188

Tabella 3 - Analisi dei componenti principali dell'acqua termale di Bagni delle Galleraie (Radicondoli, SI) effettuate da ARPAT

In relazione alle misure dei metalli e degli elementi di natura non metallica nelle acque di Bagni delle Galleriaie, si dispone solo delle serie analitiche riportate in tabella 4.

Elementi	Unità di misura	15/05/2001	28/08/2001
Arsenico	µg/L As	31,8	9,4
Cadmio	µg/L Cd	<0,5	<0,5
Cromo	µg/L Cr	<1	<0,5
Ferro	µg/L Fe	2580	1925
Mercurio	µg/L Hg	<0,5	<0,5
Piombo	µg/L Pb	<2	<2

Tabella 4 – Concentrazione dei metalli ed elementi di natura non metallica nelle acque di Bagni delle Galleriaie

Il chimismo solfato calcico è essenzialmente riconducibile al contatto delle acque con rocce carbonatiche e gessi appartenenti alla serie Toscana, la composizione si mantiene stabile, almeno nell'ultimo decennio con tenori di ione solfato nell'ordine dei 1400 mg/L (figura 7).

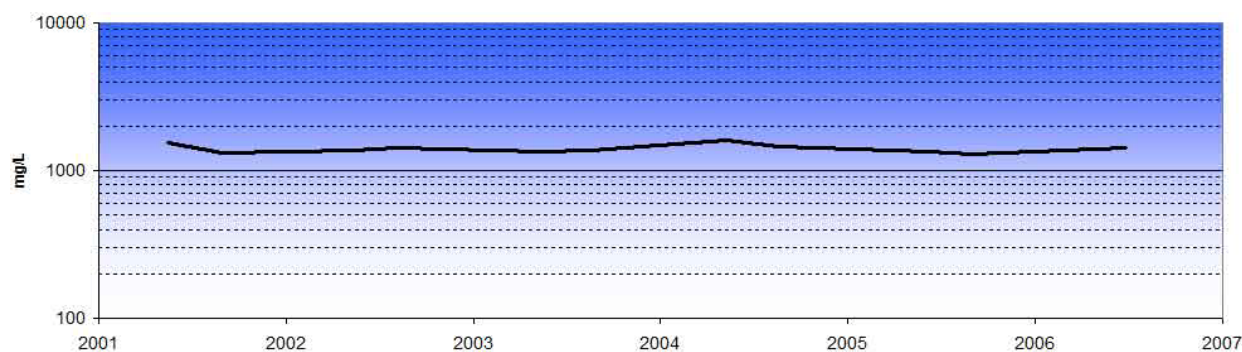


Figura 7 – Trend temporale ione solfato Bagni delle Galleriaie



Figura 8 – L'edificio che ospita la struttura termale di Bagni delle Galleriaie, chiuso da vari anni.

TERME DI SASSETTA (SASSETTA - LIVORNO)

Le terme di Sassetta sono localizzate in località Pian delle Vigne (Podere Cerreta) a valle dell'abitato di Sassetta; la zona risulta delimitata geograficamente a ovest dal versante Est del Monte Bufalaio (385 m slm), a sud dal prolungamento morfologico di Monte Ceci (398 m slm) che si sviluppa in direzione est-ovest, mentre a nord è delimitata dalla S.P. del Lodano (figure 1, 2 e 3).

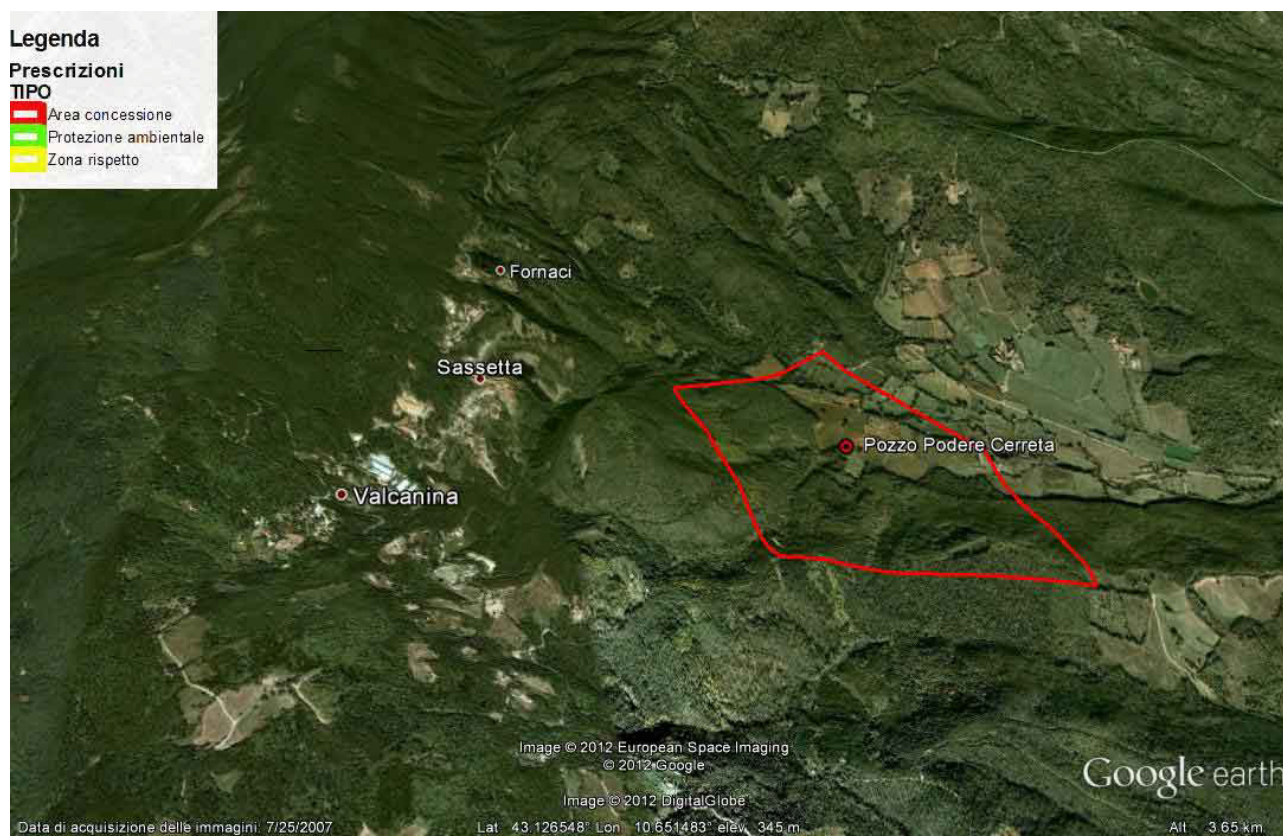


Figura 1 – Concessione proposta per le Terme di Sassetta (Sbrilli, 2011)

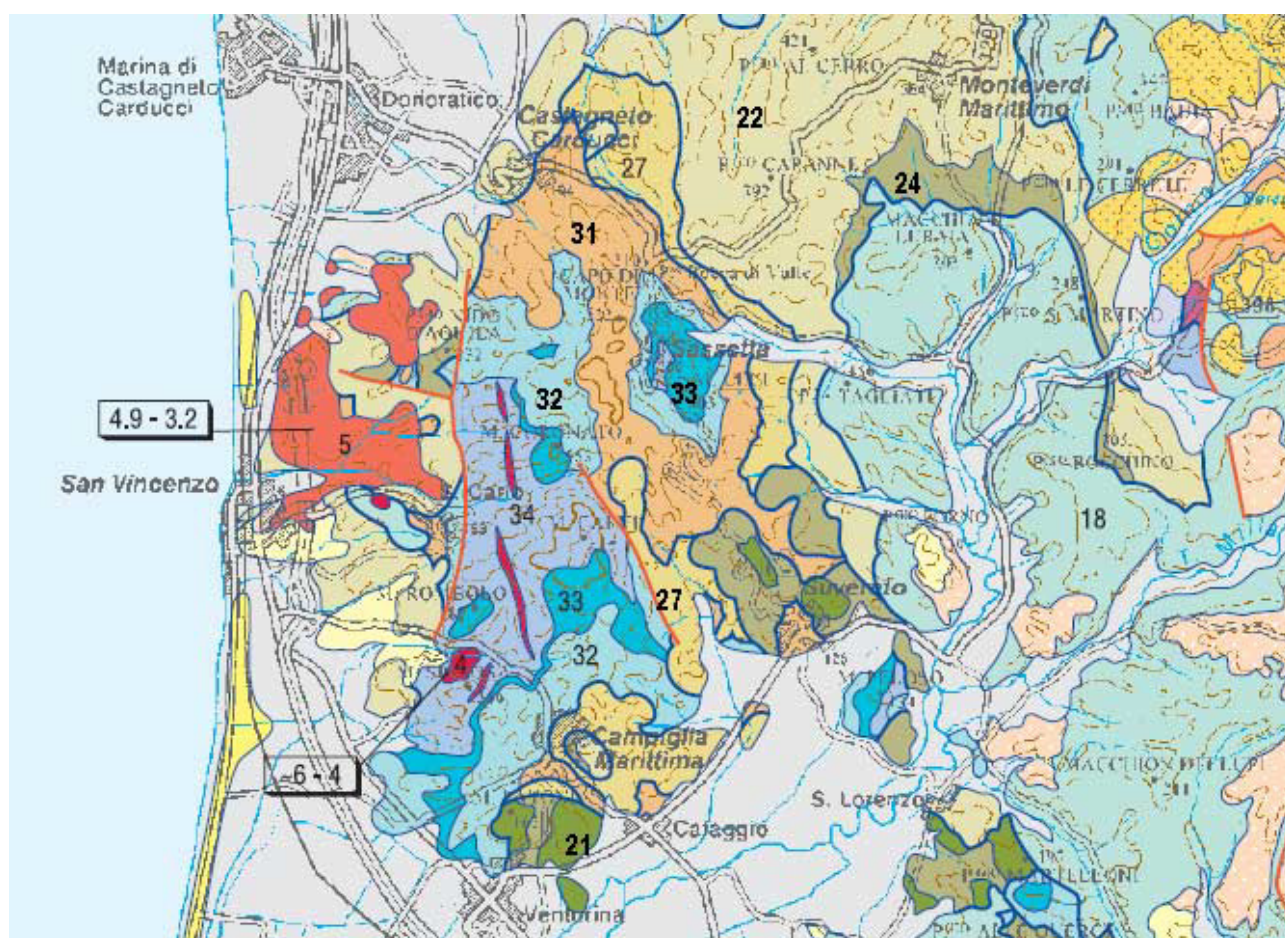


Figura 2 – L'area collinare a Est di Sassetta dove sono localizzate le terme in località Pian delle Vigne (Podere Cerreta).

Lo schema geologico di scala 1:250.000 (figura 4) ci mostra una culminazione anticlinale delle unità di Dominio Toscano nei dintorni di Sassetta con affioramento al nucleo della unità dei calcari mesozoici (33).



Figura 3 – Il borgo di Sassetta edificato su uno sperone di Rosso ammonitico



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIOQUATERNARI: **1** – sabbie, ciottolami e limi, **4** - rocce intrusive e subvulcaniche, **5** - rocce effusive e depositi piroclastici

DOMINIO LIGURE INTERNO **18** argilliti siltiti e calcari

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **21**-flysh terziari ad elmintoidi (M. Morello) **22** Flysh ad elmintoidi (Monteverdi), **24** argilliti arenarie (Sillano)

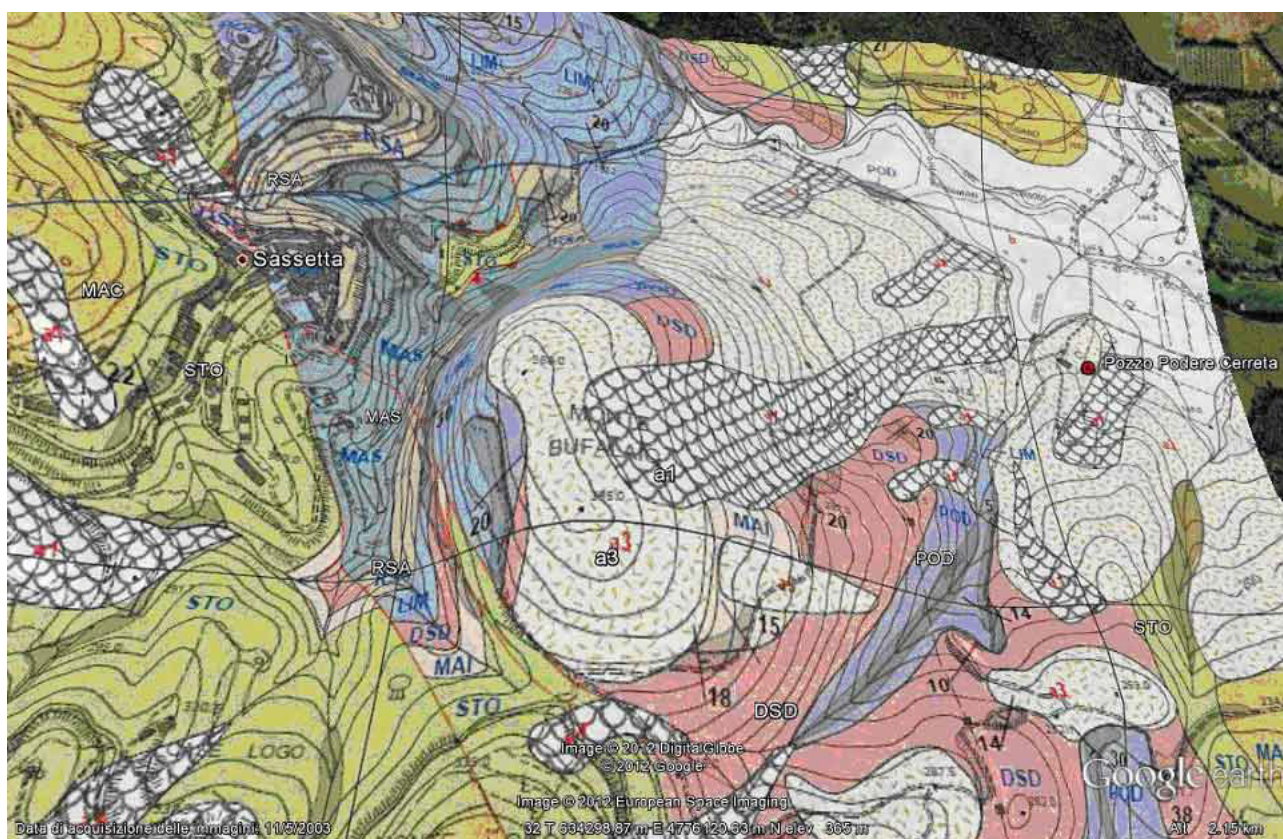
DOMINIO SUBLIGURE: **27** - Argilliti, calcari e siltiti

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **31** - flysh arenaci interni, **32** - argilliti e marne, calcilutiti silicee e calcareniti, **33** - marne, argilliti, calcari nodulari, calcari selciferi, diaspri, calcilutiti e calcareniti; **34** - calcari e calcari dolomitici

Figura 4 – Inquadramento geologico delle Terme di Sassetta - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

Nel dettaglio, la carta geologica di scala 1:10.000 (figura 5) descrive un'area intensamente tettonizzata dove affiorano tutti i termini della falda toscana fino al calcare massiccio che affiora al nucleo anticlinalico lungo l'incisione tra Sassetta ed il Monte Bufalaio.

I fianchi della piega originaria si possono riconoscere, con qualche difficoltà per le numerose dislocazioni, da un lato sul ripido versante occidentale del Monte Bufalaio con strati che immergono con decisione verso oriente, dall'altro sul versante di Sassetta dove la giacitura è prima suborizzontale o con debole immersione ancora orientale nei calcari per poi passare in alto, superata anche una faglia, ad immersioni occidentali nella scaglia e nel macigno.



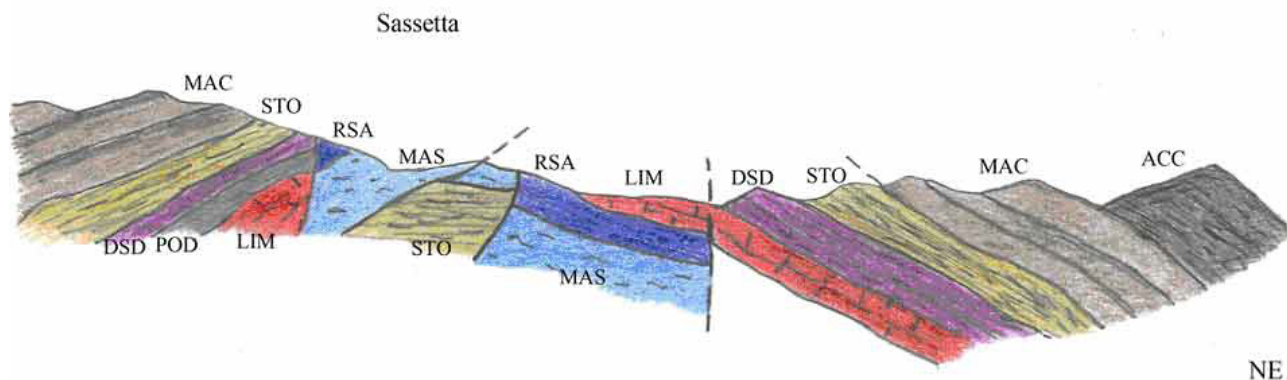
Legenda:

DEPOSITI OLOCENICI: **a1** - frane(GS), **a3** – coperture detritiche indifferenziate

DOMINIO TOSCANO: **MAC** - macigno, **MAI** – maiolica, **STO** – scaglia toscana, **DSD** - Diaspri, **POD** – marne a posidonia, **LIM** - calcare selcifero, **RSA** - rosso ammonitico, **MAS** - calcare massiccio

Figura 5 – Geologia di dettaglio delle Terme di Sassetta - Carta Geologica Regionale 1:10.000 - Sezione 305080 Sassetta

Da evidenziare i sovrascorrimenti, riportati dai rilievi e nella sezione di figura 6 della Carta Geologica Regionale 1:10.000 del calcare massiccio sulla formazione della scaglia, che affiora anche questa al fondo dell'incisione nel nucleo anticlinalico; questo fa presupporre, anche qui come in altre strutture anticlinaliche della falda toscana, l'esistenza di una possibile serie rovescia.



Legenda:

ACC: argille e calcari di Canetolo; **MAC:** macigno; **STO:** scaglia toscana; **DSD:** diaspri; **RSA:** rosso ammonitico; **MAS:** calcare massiccio; **LIM:** calcare selcifero; **POD:** marne a posidonia

Figura 6 – Sezione geologica nei dintorni di Sassetta - Carta Geologica Regionale 1:10.000 - Sezione 305080 Sassetta

Dal punto di vista idrogeologico si osserva nel complesso una prevalente giacitura verso i quadranti orientali, che può favorevolmente contribuire, secondo lo schema di figura 7 ripreso da Sbrilli (2011), all'alimentazione della captazione termale di Podere Cerreta.

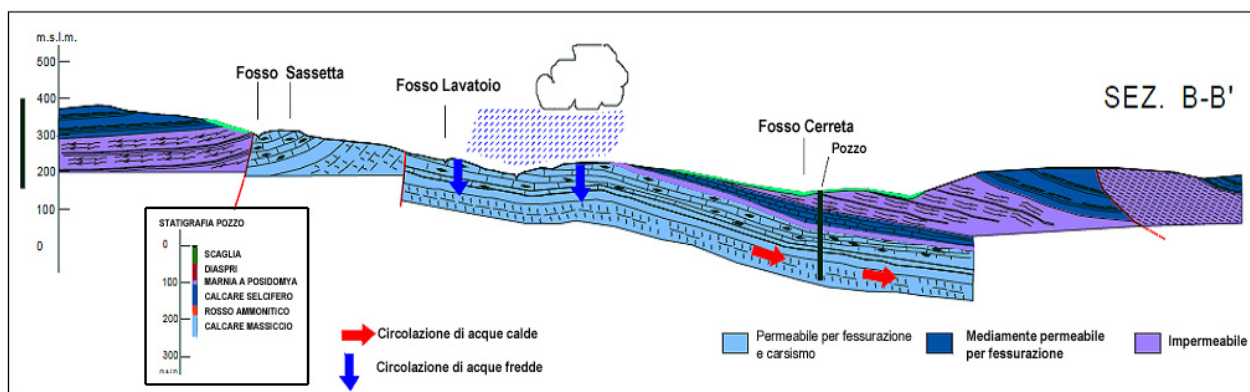


Figura 7 – Schema della circolazione idrica termale e di alimentazione (Sbrilli, 2011)

Le analisi dell'acqua termale di Sassetta, condotte nelle quattro stagioni di un anno, mostrano un'elevata stabilità di composizione (tabella 1). La composizione è tipicamente solfato calcica come è bene evidenziato nella figura 8 che mostra inoltre un'elevata sovrapposizione dei valori di concentrazione dei vari parametri nel corso della quattro stagioni.

Nella tabella 2 sono riportati i metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua delle terme di Sassetta; ad eccezione del ferro presente in concentrazione significativa e che può determinare anche fenomeni di precipitazione di questo metallo, le altre sostanze sono tutte in basse concentrazioni.

Parametri	Unità di misura	07/07/2008	20/10/2008	28/01/2009	23/04/2009
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	35	32	31	32
Temperatura acqua	°C	49,4	49,6	49,6	49,2
pH alla sorgente	unità pH	6,9	6,9	6,9	6,7
Conducibilità elettrica	μS/cm 20 °C	1630	1610	1622	1625
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	1540	1581	1570	1587
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fluoruro	mg/L F	1,5	1,5	1,6	1,5
Cloruro	mg/L Cl	31,0	33,6	32,2	33,0
Bromuro	mg/L Br	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Ioduro	mg/L I	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Nitrato	mg/L NO ₃	1,2	2,1	1,2	1,2
Solfato	mg/L SO ₄	942	984	982	988
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	171	171	169	171
Litio	mg/L Li	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Sodio	mg/L Na	26,1	27,2	26,3	27,8
Potassio	mg/L K	5,9	6,1	6,0	6,1
Calcio	mg/L Ca	340	353	344	357
Magnesio	mg/L Mg	57,5	58,0	54,3	60,0
Stronzio	mg/L Sr	6,50	6,14	6,08	6,26
Silice	mg/L SiO ₂	31,2	31,4	32,9	32,9

Tabella 1 – Componenti principali dell'acqua delle Terme di Sassetta (Livorno).

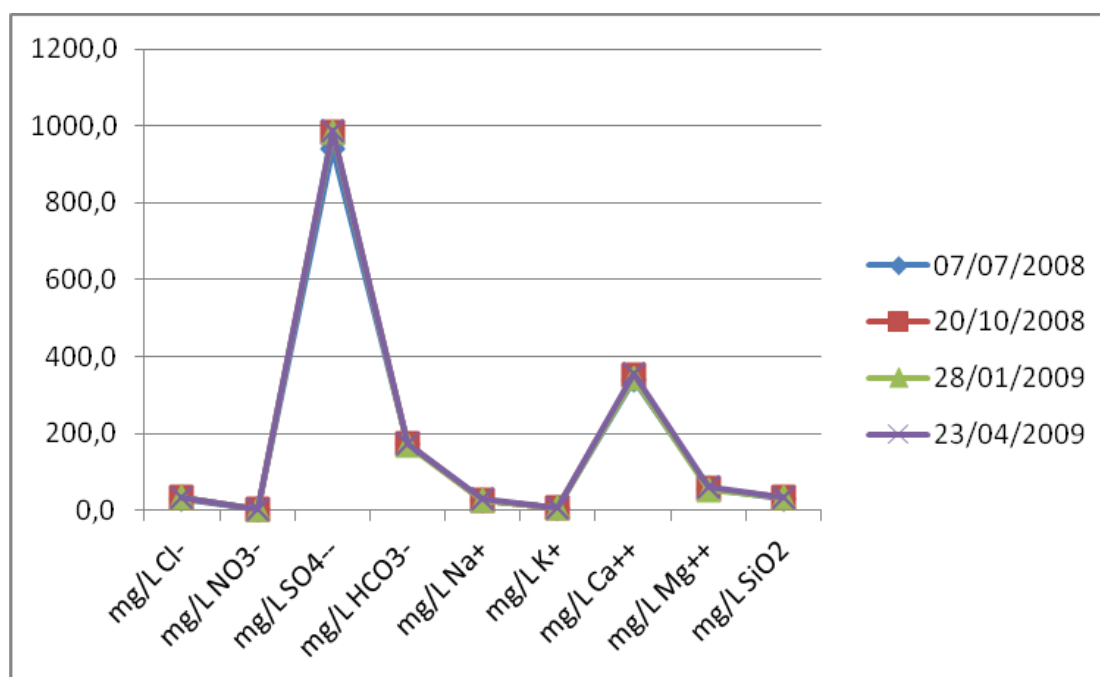


Figura 8 – Valori delle concentrazioni dei componenti principali nell'acqua termale di Sassetta (Livorno). Si osserva il profilo di composizione di un'acqua con tipologia solfato calcica.

Elementi	Unità di misura	07/07/2008	20/10/2008	28/01/2009	23/04/2009
Alluminio	µg/L Al	<25	<25	<25	<25
Antimonio	µg/L Sb	<1	<1	<1	<1
Arsenico	µg/L As	1,4	1,2	1,7	1,3
Bario	µg/L Ba	17,7	16,5	16,0	16,0
Boro	µg/L B	137	138	130	30
Cadmio	µg/L Cd	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cromo	µg/L Cr	<1	<1	<1	<1
Ferro	µg/L Fe	646	679	413	323
Manganese	µg/L Mn	<10	11	<10	12
Mercurio	µg/L Hg	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Nichel	µg/L Ni	1,3	1,0	1,9	<0,5
Piombo	µg/L Pb	<1	<1	<1	<1
Rame	µg/L Cu	2	<1	1	<1
Selenio	µg/L Se	<1	<1	1,7	1,5

Tabella 2 – Metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua delle terme di Sassetta.



Figura 8 – Un'immagine delle terme di Sassetta in località Podere Cerreta

TERME DI SAN FILIPPO (CASTIGLIONE D'ORCIA - SIENA)

Le terme di San Filippo (Frazione Bagni San Filippo - Castiglione d'Orcia, Siena) si trovano alle falde meridionali del monte Amiata (figura 1).

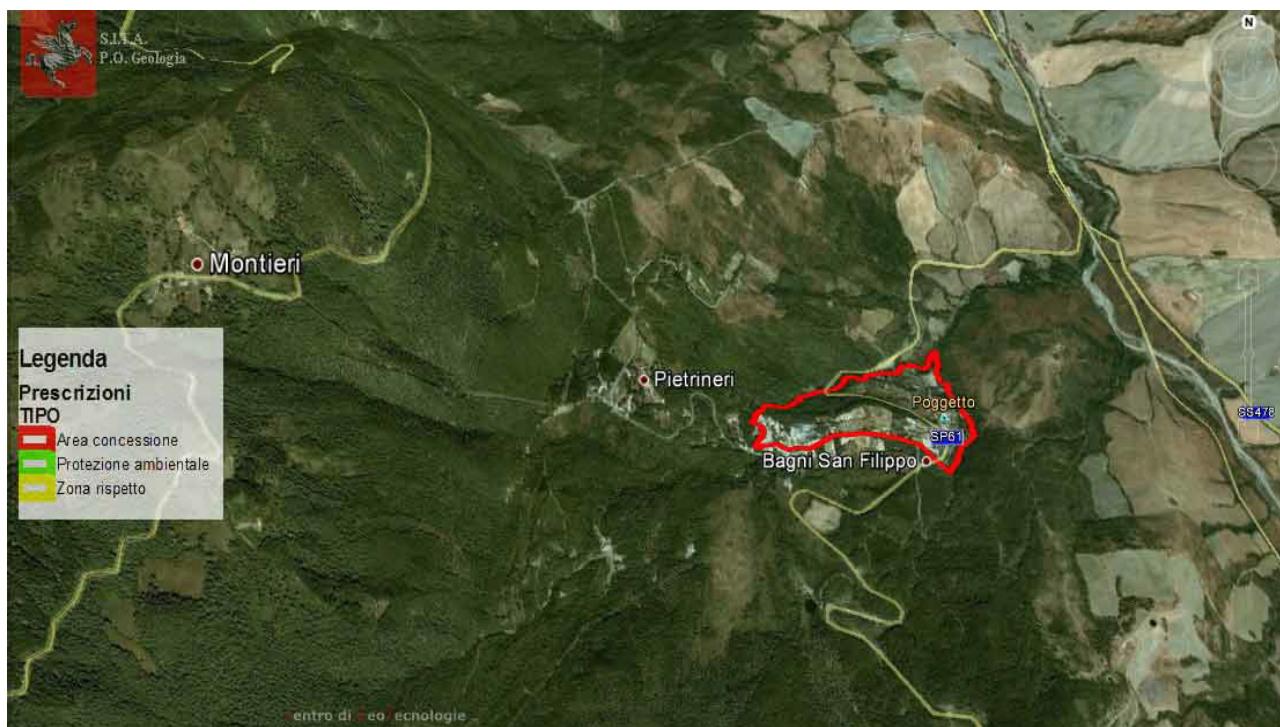
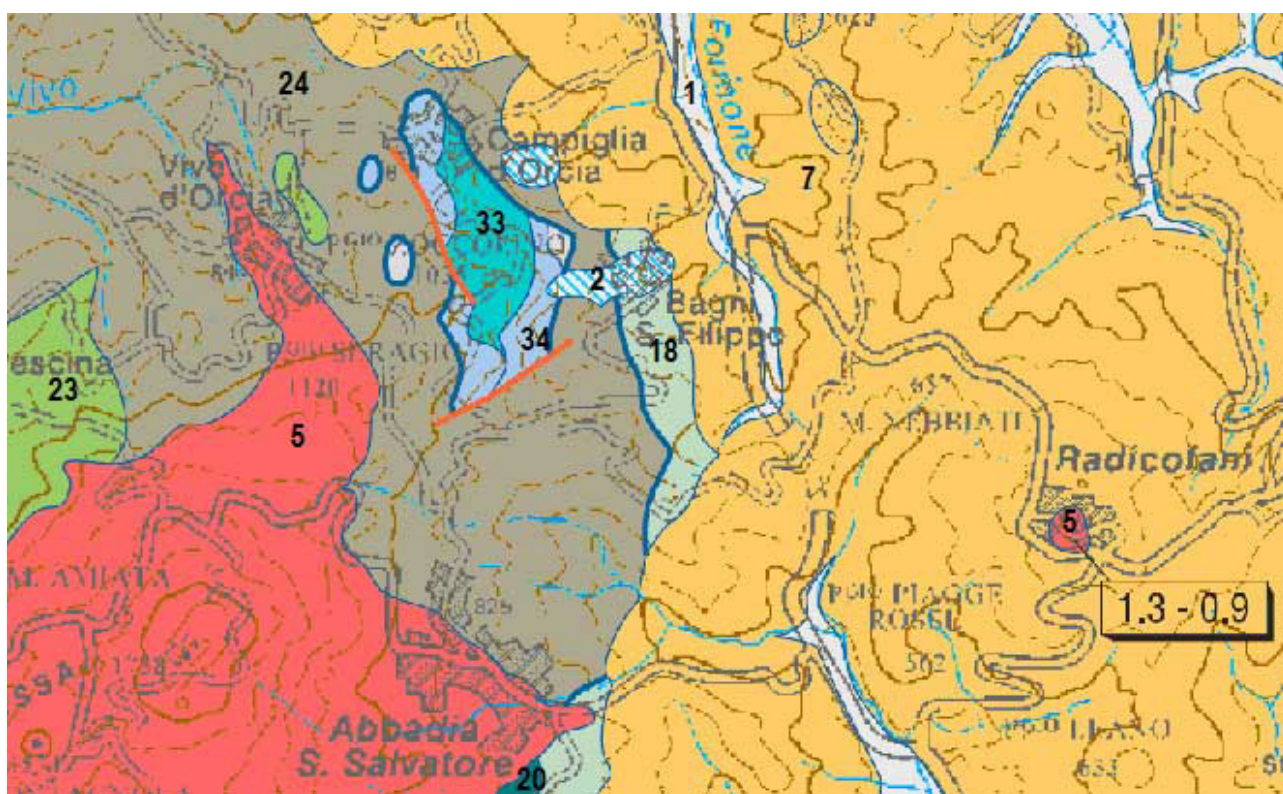


Figura 1 – Concessione Bagni San Filippo - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali

Il contesto idrogeologico dal quale scaturiscono le emergenze termali di Bagni San Filippo vede la presenza del nucleo mesozoico affiorante nel vicino monte Zoccolino e delle importanti faglie del margine occidentale del Graben di Siena - Radicofani (figura 2).

Le faglie bordiere occidentali del bacino responsabili delle venute magmatiche del monte Amiata e Radicofani, affondano nella copertura dei domini liguri esterni giungendo agli orizzonti carbonatici mesozoici. Il termalismo dell'area, pur dominato come in altre zone dagli equilibri termodinamici gesso - anidrite è influenzato qui da un gradiente geotermico particolarmente elevato dovuto alle recenti attività magmatiche.



Legenda:

DEPOSITI NEOGENICI E QUATERNARI: 1 - sabbie ciottolati e limi, 2 - travertini, 7 - argille, argille siltoso marnose

ROCCE MAGMATICHE NEOGENICHE E QUATERNARIE: 5 - rocce effusive e depositi piroclastici

DOMINIO LIGURE INTERNO: 18 - argilliti, siltiti e calcari, 20 ofioliti: peridotiti, gabbri e basalti

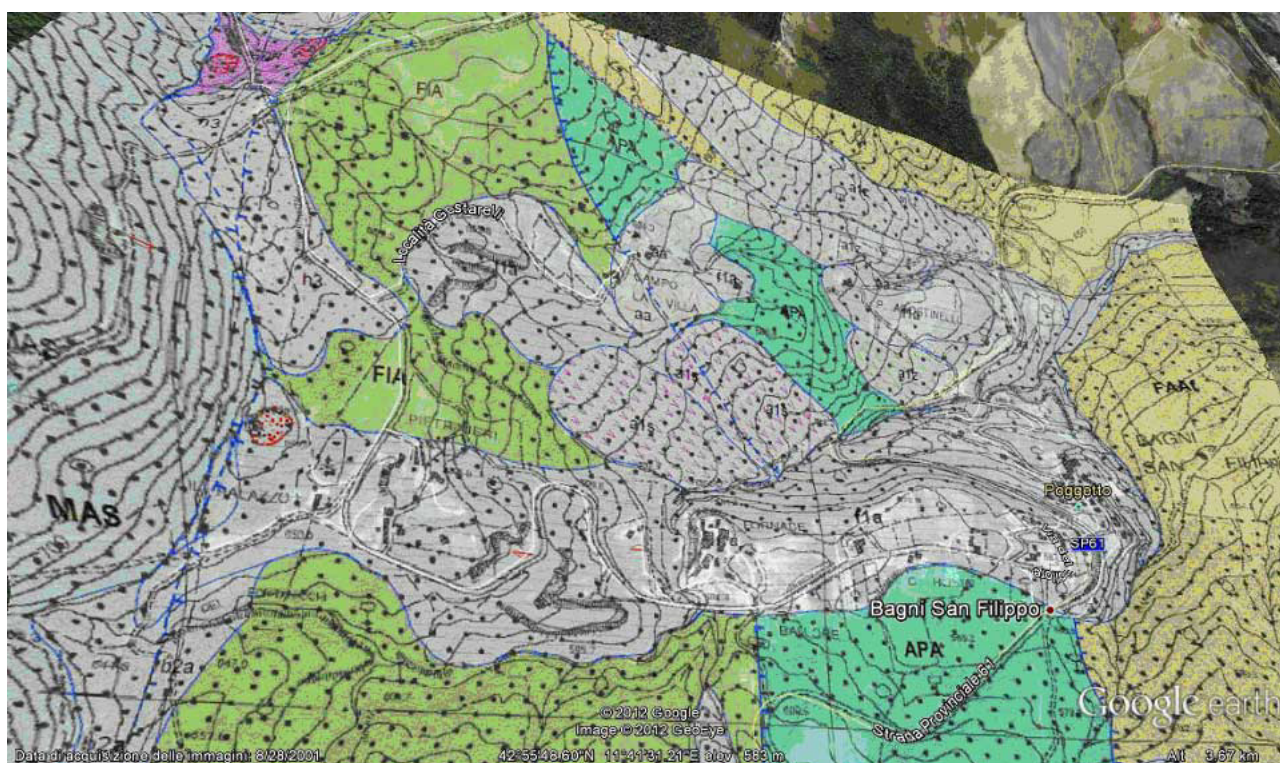
DOMINIO LIGURE ESTERNO: 23 - arenarie pietraforte; 24 - argilliti sillano

DOMINIO TOSCANO: 33 - marne, argilliti, calcari selciferi; 34 - calcare massiccio

Figura 2 – Inquadramento geologico delle Terme Bagni San Filippo - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

Il dettaglio della carta geologica regionale di scala 1:10.000 (figura 3) mostra una caratteristica lingua di travertino, in origine formatasi al fondo di una antica valle termale, che si sviluppa a partire dalla faglia che solleva e porta in contatto il calcare massiccio del dominio toscano (MAS) con le argilliti tipo Sillano del dominio ligure esterno (FIA), supera un altro gradino tettonico dato dalla faglia che pone in contatto, ribassandola, la formazione dell'unità tettonica superiore del dominio ligure interno delle Argille a Palombini (APA), per giungere al paese di Bagni San Filippo, dove si distende su una particolare formazione del bacino di sedimentazione pliocenico delle argille azzurre (FAAc) qui composta di soli olistrostromi (frane sottomarine) di materiale ligure.

Degni di nota, inoltre, l'affioramento di nord-ovest alla base del massiccio carbonatico di Poggio Zoccolino della formazione delle anidridi di Burano (BUR), rocce presenti certamente anche in profondità e responsabili della circolazione idrotermale e le doline di dissoluzione carsica (indicate con puntinato rosso) impostate sulle anidridi come sui travertini al contatto con il calcare massiccio.



Legenda:

DEPOSITI OLOCENICI: **f1a** – travertini e calcari continentali

DEPOSITI MARINI PLIOCENICI: **FAAf** – argille con calcari liguri

DOMINIO LIGURE INTERNO: **APA** – argille a palombini

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **FIA** – argilliti grigio bruno e calcilutiti,

DOMINIO TOSCANO FALDA TOSCANA: **MAS** – calcare massiccio, **BUR** – anidriti di Burano

Figura 3 – Geologia di dettaglio delle terme di Bagni San Filippo - Carta Geologica Regionale 1:10.000

Il chimismo delle acque termali di Bagni San Filippo è tipicamente bicarbonato solfato calcico magnesiacco come riflesso dell'interazione con le rocce anidritiche e calcaree del basamento mesozoico. I dati riportati in tabella 1 sono relativi, in parte, a dati storici; in linea generale non si osservano sostanziali cambiamenti rispetto alla composizione attuale, se non un minore tenore in idrogeno solforato. Nella tabella 2 sono riportate le analisi dei componenti principali delle emergenze termali di San Filippo e dintorni. Si osserva che l'acqua "madre" è farmata dalla miscela tra quella della sorgente principale e quella dell'altra emergenza fuori dall'abitato di Bagni San Filippo chiamata i Bollori, con composizione di quest'ultima più ricca in bicarbonato e calcio; le altre acque, come si osserva nella figura 6 in cui si riscontrano gli stessi profili di composizione, sono il prodotto di diluizione dell'acqua "madre".

Le acque delle sorgenti sono ricche in bicarbonato e anidride carbonica che in parte si perde al momento della venuta a giorno delle acque; con la diminuzione del contenuto di anidride carbonica nel sistema carbonato-bicarbonato si verifica lo spostamento dell'equilibrio verso la precipitazione di carbonato di calcio, analogamente a quanto avviene in altre aree termali con acque di simile tipologia chimica come Saturnia e Bagno Vignoni.

Si ha pertanto il noto fenomeno di deposizione di roccia carbonatica con fenomeni talvolta spettacolari come quello che si osserva poco sotto l'abitato di Bagni San Filippo, al margine orientale del Fosso Bianco (figura 4), spesso con deposizioni su resti vegetali che vengono ricoperti di concrezione nel volgere di breve tempo (figura 5).



Figura 4 – Imponenti deposizioni carbonatiche lungo il Fosso Bianco a Bagni San Filippo



Figura 5 – Incrostazioni recenti di carbonato di calcio su materiale vegetale (Fosso Bianco, Bagni San Filippo)

Parametri	Unità di misura	Istituto Igiene Università di Firenze	ARPAT Dip. di Siena
Data prelievo		17/01/1984	08/09/2004
Temperatura acqua	°C	49,5	-
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	398,80	-
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	18,20	tracce
Conducibilità elettrica	μS/cm 25 °C	3297	3700
Residuo fisso a 180 °C	g/L	3,4002	3,996
Ossidabilità sec Kubel	mg O ₂ /L	0,0063	-
pH	unità pH	6,22	6,7
Ammonio	mg/L NH ₄	2,00	1,0
Nitrito	mg/L NO ₂	0,020	<0,02
Fluoruro	mg/L F	-	1,7
Cloruro	mg/L Cl	19,43	14,8
Nitrato	mg/L NO ₃	Tracce	<0,5
Solfato	mg/L SO ₄	1302,50	1466
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	-	1659
Ione carbonico	mg/L CO ₃	940,40	-
Sodio	mg/L Na	51,50	28,6
Potassio	mg/L K	20,30	12,0
Calcio	mg/L Ca	851,70	732
Magnesio	mg/L Mg	169,20	219
Durezza totale	° F	276	273
Durezza permanente	° F	128	-
Silice	mg/L SiO ₂	51,02	-

Tabella 1 – Dati storici relativi al chimismo della principale sorgente delle terme di Bagni San Filippo. È stata mantenuta l'espressione dei risultati originale.

Parametri	Unità di misura	Sorgente principale di San Filippo	Sorgente i Bollori	Piscina termale	Sorgente sulfurea entro Fosso Bianco	Piccola sorgente 300 m a monte piscina entro Fosso Bianco	Fosso Bianco a valle piscina (acqua superficiale)
Data prelievo		25/05/2011	25/05/2011	02/04/2010	02/04/2010	02/04/2010	03/04/2010
Temperatura acqua	°C	48,6	46,5	45,8	44,4	36,4	21,5
Anidride Carbonica	mg/L CO ₂	360	320	-	-	-	-
Conducibilità elettrica	µS/cm 25 °C	3410	3580	2580	2780	2180	2060
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	3245	3376	2410	2660	2002	2123
pH in laboratorio	unità pH	6,7	6,7	7,1	6,7	6,4	7,5
Ammonio	mg/L NH ₄	2,27	2,32	2,70	2,00	<0,05	0,72
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,002	<0,002	<0,02	<0,02	<0,02	0,028
Fluoruro	mg/L F	2,9	3,4	1,4	2,8	2,4	1,7
Cloruro	mg/L Cl	15,7	15,9	16,7	17,1	19,4	20,2
Nitrato	mg/L NO ₃	<1	<1	<1	<1	<1	3,7
Solfato	mg/L SO ₄	1310	1280	1310	1229	925	1078
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	1770	2010	670	1160	854	854
Litio	mg/L Li	0,06	-	-	-	-	-
Sodio	mg/L Na	28,0	29,3	32,0	30,0	27,5	32,8
Potassio	mg/L K	9,9	10,8	10,3	10,5	8,4	10,1
Calcio	mg/L Ca	780	830	477	590	425	363
Magnesio	mg/L Mg	183	187	206	183	139	169
Stronzio	mg/L Sr	13,4	-	-	-	-	-
SiO ₂	mg/L SiO ₂	29,7	30,0	-	-	-	-

Tabella 2 - Recenti analisi chimiche delle acque termali delle terme di San Filippo e dintorni

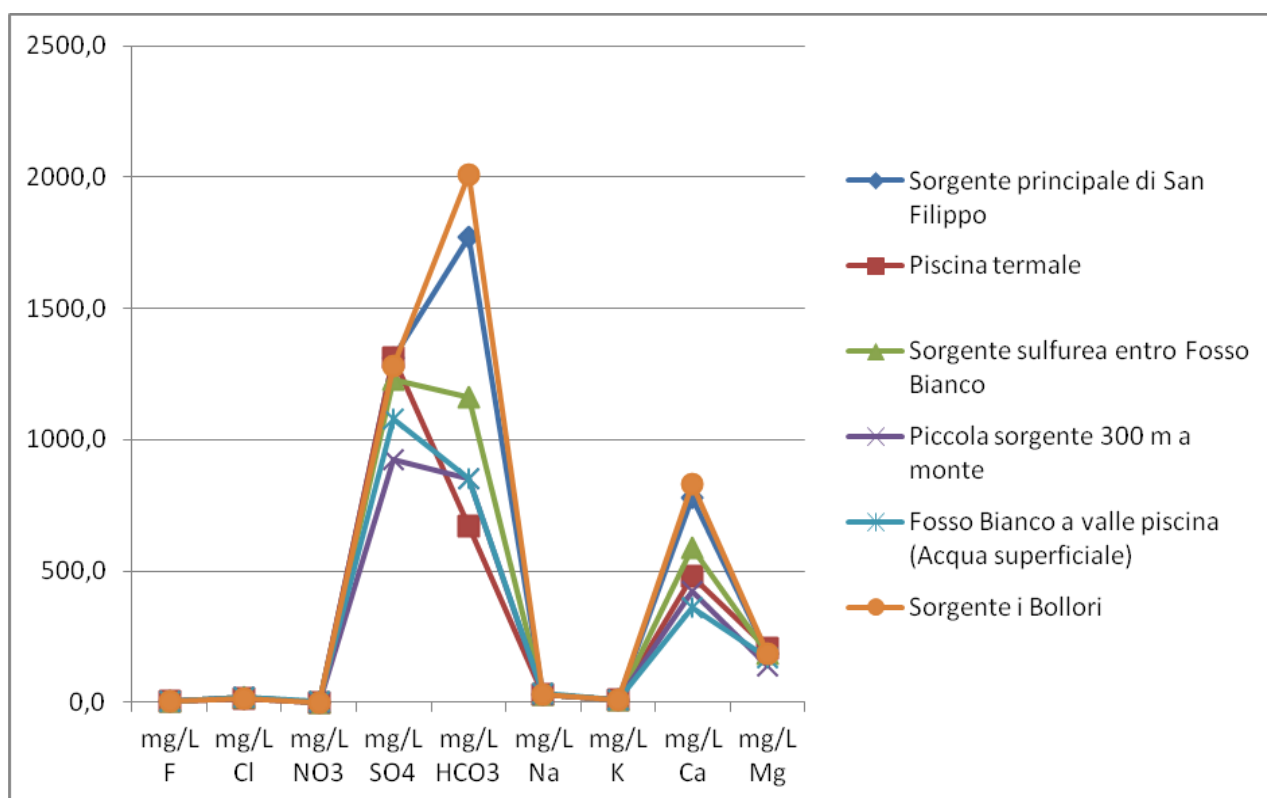


Figura 6 – Profilo di composizione delle acque termali di Bagni San Filippo e delle emergenze limitrofe.

Per quanto riguarda l'analisi degli elementi in traccia nell'acqua della sorgente principale (alimentazione della piscina termale) di Bagni San Filippo, in tabella 3 è riportato un confronto di valori ricavati da analisi effettuate in tempi diversi e con differenti tecniche analitiche. Si osservano come valori di una certa rilevanza quelli relativi ad arsenico e manganese.

L'arsenico è comunque presente anche nelle altre emergenze termali di Bagni San Filippo con valori da 20 a 40 $\mu\text{g/L}$, mentre nella sorgente principale questo dato è confermato da analisi di controllo effettuate negli anni 1999-2001 con valori da 35 a 50 $\mu\text{g/L}$. Si ricorda che per l'arsenico nelle acque di impiego termale non è previsto un valore limite.



Figura 7 -
Piscina termale di
Bagni San Filippo

Elementi	Unità di misura	28/03/2010	25/05/2011	
		Analisi in AAS-GF	Analisi in AAS-GF	Analisi in ICP-MS
Alluminio	µg/L Al	-	212	205
Antimonio	µg/L Sb	<2	<2	<0,1
Arsenico	µg/L As	61,5	79,1	61,0
Bario	µg/L Ba	32,7	-	19,2
Boro	µg/L B	-	-	298
Cadmio	µg/L Cd	<0,5	<0,5	<0,05
Cromo	µg/L Cr	<1	2,5	0,6
Ferro	µg/L Fe	30,0	27,4	144
Manganese	µg/L Mn	129	212	356
Mercurio	µg/L Hg	-	-	0,007
Nichel	µg/L Ni	-	<2	0,6
Piombo	µg/L Pb	0,9	<0,5	<0,1
Rame	µg/L Cu	-	<2	0,3
Selenio	µg/L Se	<2	-	0,1
Stronzio	mg/L Sr	-	13,4	14,0
Vanadio	µg/L V	-	-	3,0

Tabella 3 - Analisi degli elementi in traccia nell'acqua della sorgente di principale di Bagni San Filippo effettuate con differenti tecniche analitiche.



Figura 8 – L'emergenza termale dei Bollori, non lontano dall'abitato di Bagni San Filippo

La composizione delle acque di San Filippo, come espressa dall'indicatore caratteristico dello ione solfato, mostra una visibile stabilità negli ultimi 10 anni (figura 9). L'analisi statistica del trend risulta in un leggero decremento, non statisticamente significativo (p non correlazione = $0,384 > 0,05$) .

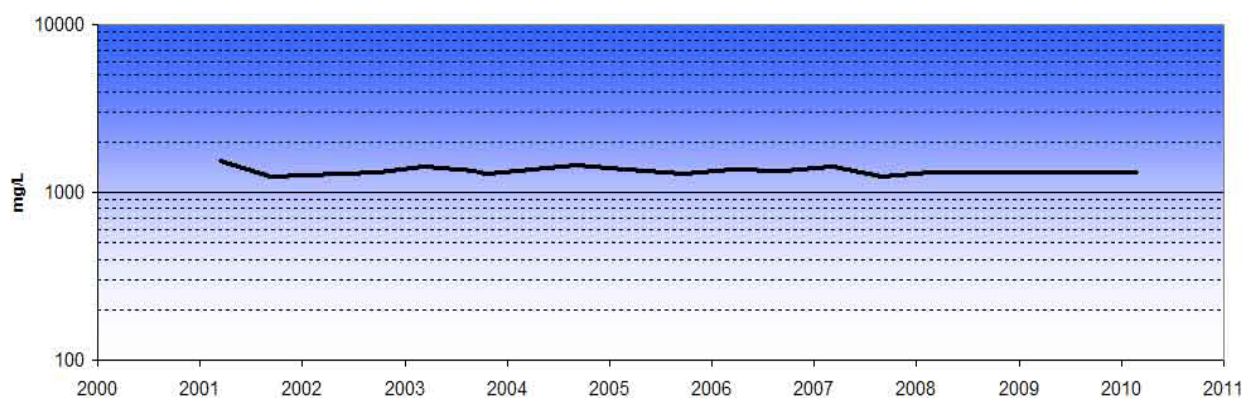


Figura 9 – Trend temporale ione solfato Bagni San Filippo

Figura 10 –Concrezioni
carbonatiche lungo
il Fosso Bianco



TERME DI SATURNIA (MANCIANO - GROSSETO)

La sorgente termale di Saturnia è localizzata nel territorio comunale di Manciano (GR) a sud-est dell'abitato di Saturnia (figura 1). L'acqua termale delle terme di Saturnia è caratterizzata da una sorgente naturale che presenta una elevata portata (da 450 a 560 litri/sec).

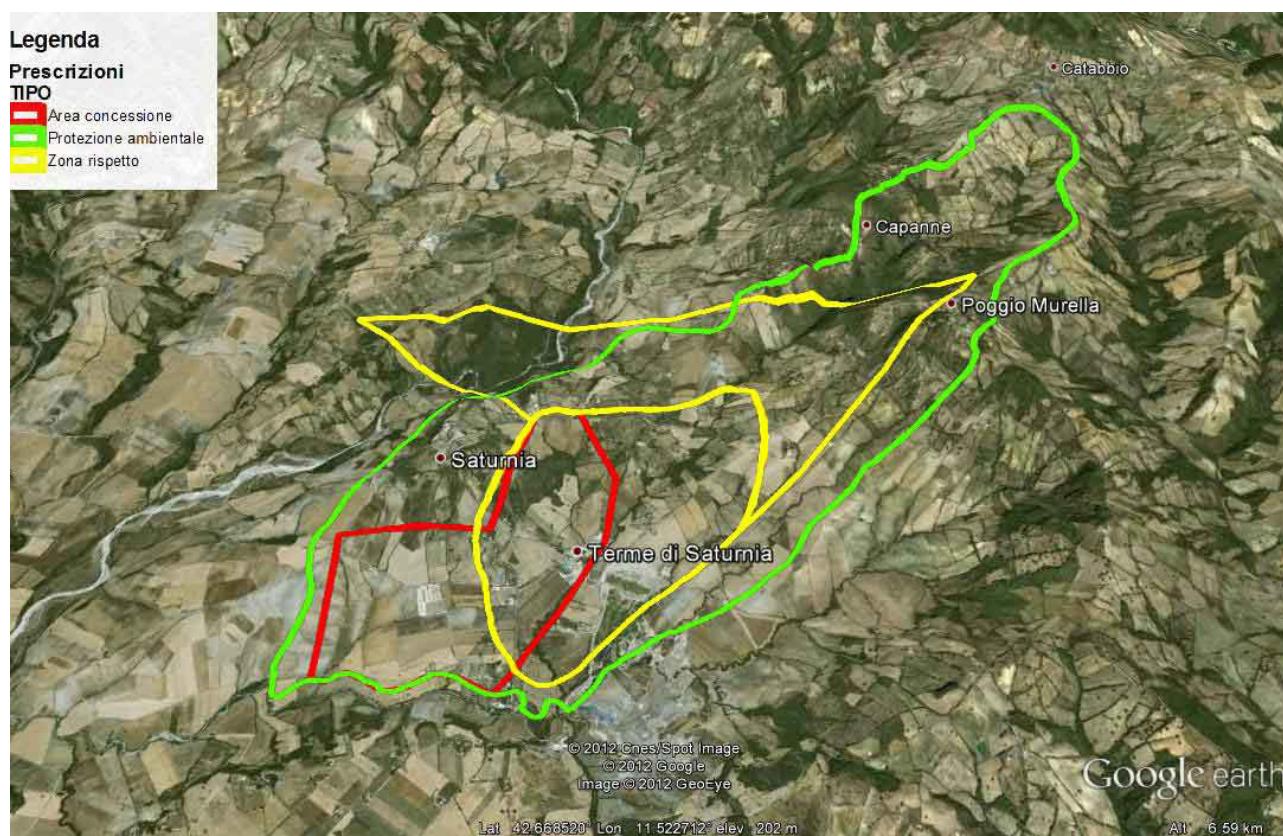
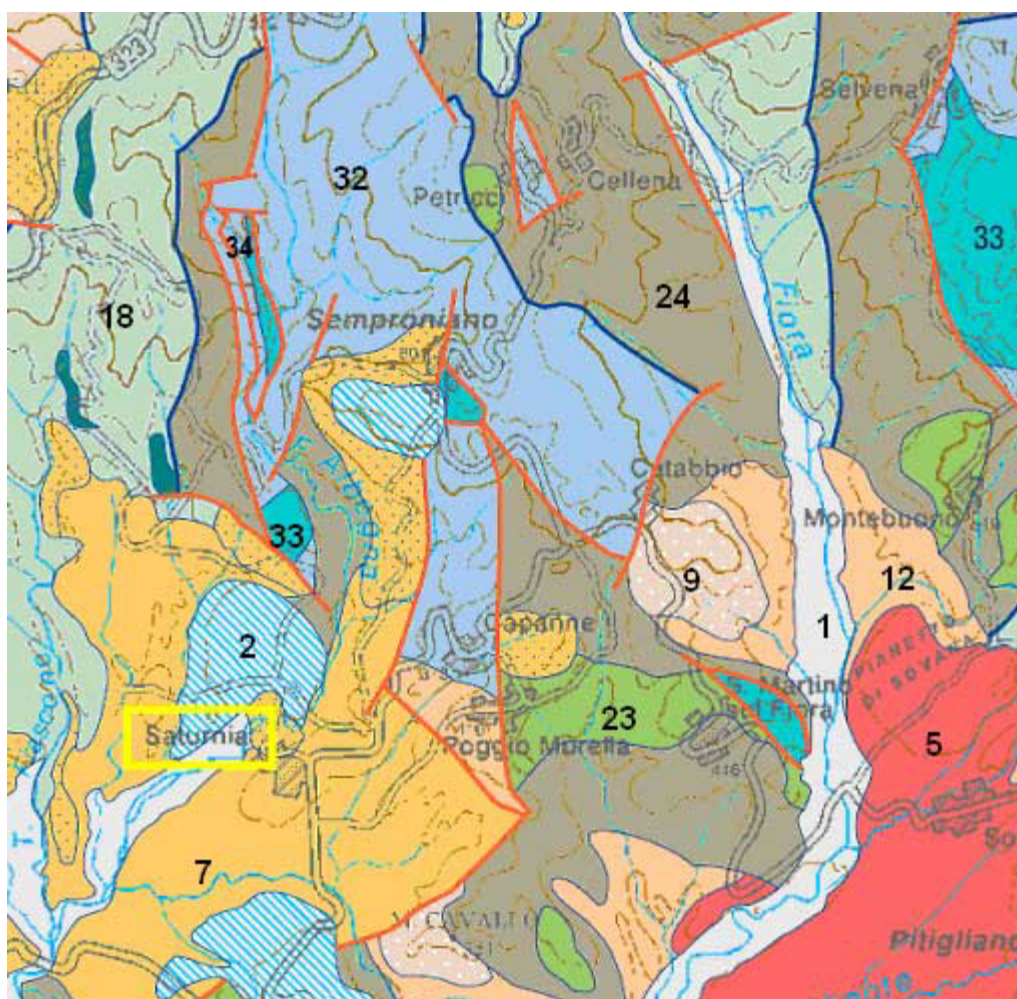


Figura 1 – Concessione Terme di Saturnia - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali

L'assetto geologico di questa area nell'alta valle dell'Albegna è caratterizzata da una serie di rilievi tettonici che portano in affioramento sia i calcari mesozoici che il macigno del dominio toscano, sia i terreni di copertura argillosi e flysciodi dei domini liguri. Completano il quadro gli spessi depositi argillosi pliocenici e i travertini, quest'ultimi con spessori fino a qualche decina di metri prodotti da deposizioni di acque termali nel Quaternario (figura 2).

L'acqua termale di Saturnia segue dunque un percorso sotterraneo da nord-est verso sud-ovest, dalle possibili zone di ricarica localizzate negli affioramenti carbonatici di Poggio il Sasso, Rocchette e San Martino sul Fiora.



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIOQUATERNARI: **1** – sabbie, ciottolami e limi, **2** - travertini

ROCCE MAGMATICHE NEOGENICHE E QUATERNARIE: **5** – rocce effusive e depositi piroclastici

DEPOSITI LACUSTRI E LAGUNARI POST EVAPORITICI MESSINIANI: **9** - argille e argille lignitifere

DEPOSITI LACUSTRI DEL TUROLIANO: **12** - conglomerato, arenarie, argille lignitifere

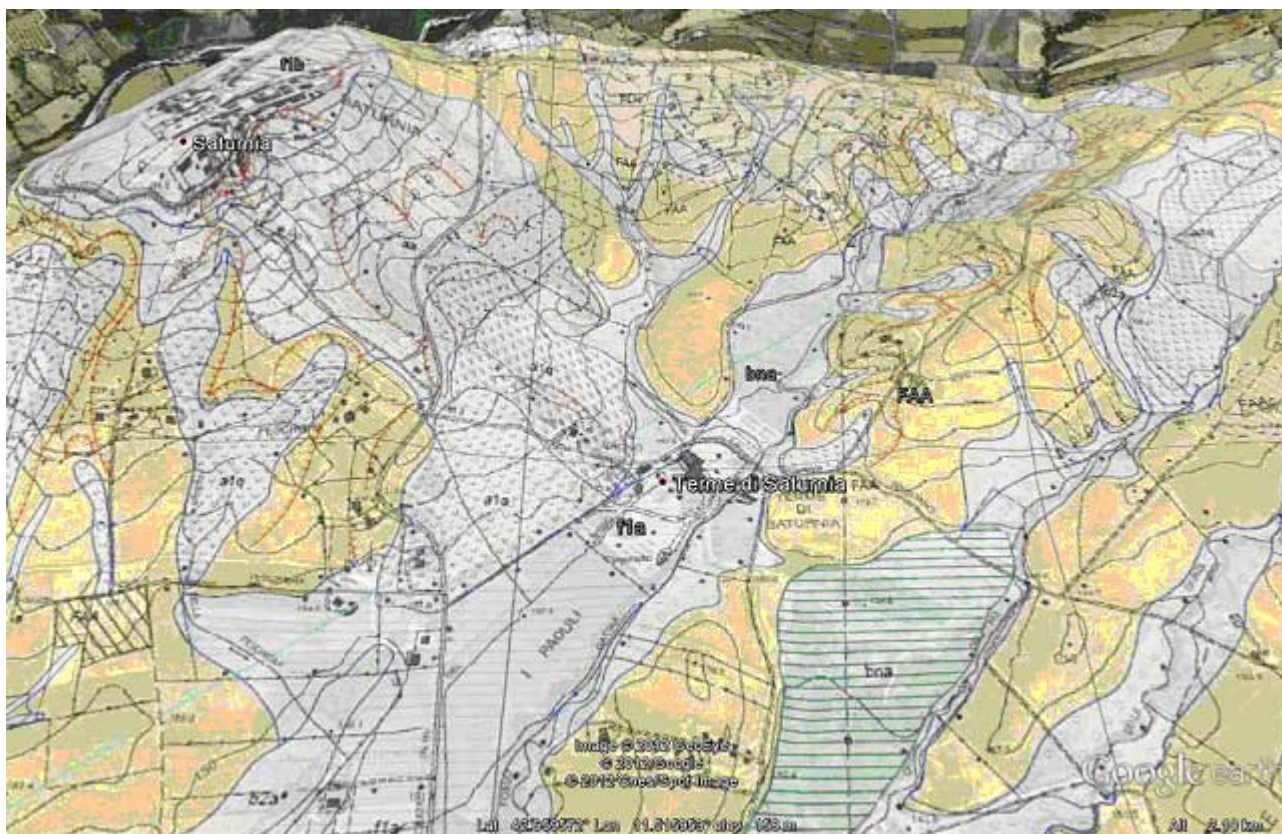
DOMINIO LIGURE ESTERNO: **23** arenarie, siltiti e ruditi Pietraforte; **24** argilliti, arenarie, conglomerati

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **32** - argilliti e marne, calcilutiti silicee e calcareniti, **33** – marne, argilliti, calcari nodulari, calcari selciferi, diaspri, calcilutiti e calcareniti, **34**- calcari e calcari dolomitici (calcare massiccio):

Figura 2 – Inquadramento geologico delle Terme di Venturina - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

L’acquifero principale delle terme di Saturnia è di tipo artesiano, per circolazione entro rocce carbonatiche molto fratturate, con una falda in pressione in cui la copertura argillosa pliocenica, con spessori fino a 50 m, costituisce l’elemento impermeabile.

La risalita dell’acqua termale avviene da una faglia sub-verticale nella valle di Gattaia dove ha sede il cratere occupato dalla piscina termale. L’azione della faglia, attiva in tempi relativamente recenti, è responsabile del dislivello naturale che produce le famose Cascate del Mulino lungo il torrente di acqua calda Gorello. Una carta geologica di dettaglio è riportata in figura 3.



Legenda:

DEPOSITI OLOCENICI: **bna** – depositi alluvionali terrazzati, **fla** – travertini e calcari continentali

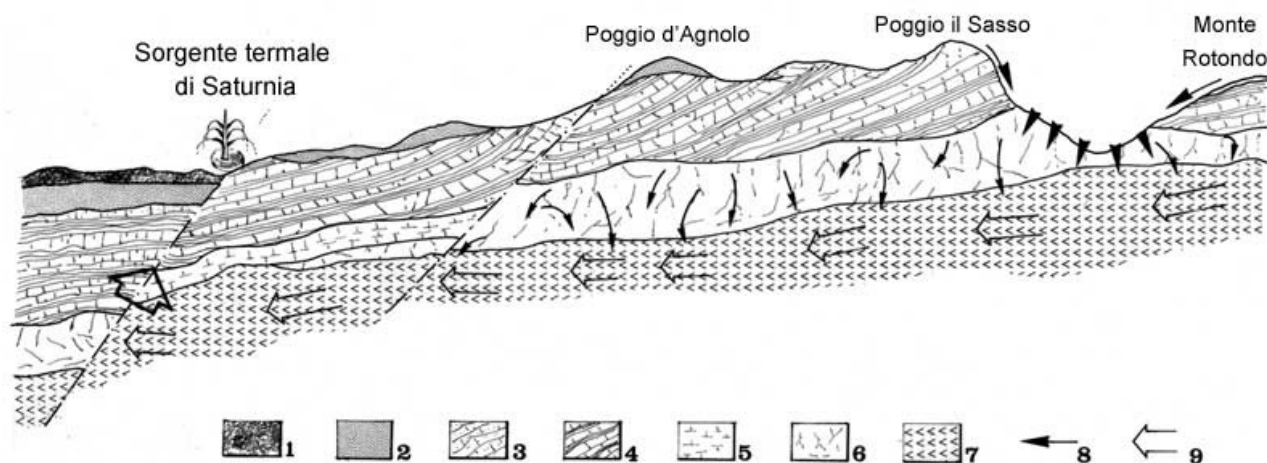
DEPOSITI PLEISTOCENICI: **flb** – travertini e calcari continentali

DEPOSITI MARINI PLIOCENICI: **FAA** – argille azzurre

Figura 3 – Geologia di dettaglio delle Terme di Saturnia - Carta Geologica Regionale 1:10.000 - Sezione 332110

La geologia di dettaglio rivela la presenza di due placche di travertino di età e quote diverse. I travertini antichi pleistocenici che costituiscono la sommità del colle di Saturnia furono depositi in origine su di un fondovalle come gli attuali travertini olocenici che si originano a valle delle cascate del Mulino.

Da sondaggi recentemente eseguiti durante la perforazione di un pozzo nei pressi del cratere termale, si è riscontrato che il tetto del sistema termale si localizza ad una profondità di circa 60 m (Chetoni, 2001). La tipologia delle rocce di contatto con l'acqua termale è riconducibile al calcare cavernoso del Trias e al calcare massiccio del Giurassico. Il calcare cavernoso e la formazione anidritica di profondità determinano il chimismo a solfato bicarbonato di questa sorgente (figura 4). L'esame isotopico effettuato su queste acque ha indicato che l'acqua permane nel sottosuolo circa 40 anni prima di riemergere nell'area termale. In relazione alla temperatura all'emergenza (37,5 °C) e alla temperatura nell'area di infiltrazione (circa 15 °C) si ipotizza un percorso fino ad una profondità di 700 metri.



Legenda:

1: travertini; 2: formazioni marine plioceniche; 3: calcari; 4: argille e calcari; 5: arenaria tipo macigno; 6: calcare massiccio; 7: calcare cavernoso e livelli anidritici; 8: acque di infiltrazione (fredde); 9: direzione flusso acque termali

Figura 4 - Ipotesi di sezione e schema di flusso della falda termale dell'area di Saturnia

La composizione chimica dell'acqua delle terme di Saturnia è di tipologia solfato bicarbonato calcico magnesiacca, sulfurea. Per quanto riguarda i macrocostituenti questa acqua è in parte simile ad altre acque termali del territorio meridionale della Toscana. In relazione alla presenza dell'idrogeno solforato, trattasi, secondo dati recenti, di un'acqua fra quelle a maggior contenuto di questo gas.

Nella tabella 1 è riportata l'analisi dell'acqua termale di Saturnia effettuata dal prof. Talenti dell'Università di Roma assieme ad analisi più recenti effettuate dai laboratori pubblici di controllo dell'area fiorentina. L'analisi del prof. Talenti risale al 1970 e nonostante sia stata effettuata con l'impiego di tecniche analitiche tradizionali, mostra una notevole coerenza con i valori riscontrati in più recenti analisi; questo confronto è possibile anche grazie alla bassissima variabilità di composizione dell'acqua termale di Saturnia come riportato di seguito. Nella tabelle 2 e 3 sono infatti riportate altre analisi di questa acqua (analisi effettuate presso laboratori pubblici di controllo dell'area fiorentina). Le denominazioni relative ai punti di prelievo indicate nella varie tabelle sono quelle riportate nei rispettivi rapporti di analisi; le serie analitiche dal 1970 al 2011 non evidenziano sostanziali variazioni di composizione. Al di là delle differenti captazioni, l'acqua emunta sembra appartenere allo stesso giacimento.

Parametri	Unità di misura	12/09/1970 (Prof. Talenti)	30/05/1990	14/12/2011
Temperatura acqua	°C	37,6	37,5	35,0
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	459	460	-
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	20,0	13,3	-
Durezza temporanea	°F	120,0	-	-
Durezza permanente	°F	73,0	-	-
Durezza totale	°F	192,6	194	202
Conducibilità elettrica	µS/cm	3450 (a 25 °C)	2910 (a 18 °C)	2730 (a 20 °C)
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	2755	2750	2930
pH (a 18 °C)	unità pH	6,3	6,3	6,4
Ammonio	mg/L NH ₄	25,0	24,0	23,1
Nitrito	mg/L NO ₂	assente	<0,05	<0,01
Cloruro	mg/L Cl	74,5	60,4	57,5
Nitrato	mg/L NO ₃	assente	<1	<0,5
Solfato	mg/L SO ₄	1510	1508	1510
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	659	667	637
Litio	mg/L Li	0,6	0,6	-
Sodio	mg/L Na	80,5	72,3	61,8
Potassio	mg/L K	10,1	13,2	7,1
Calcio	mg/L Ca	565	578	593
Magnesio	mg/L Mg	125	122	131
Stronzio	mg/L Sr	7,3	12,2	-
Silice	mg/L SiO ₂	28,0	27,7	-

Tabella 1 – Analisi dell'acqua termale di Saturnia effettuata dal prof. Talenti dell'Università di Roma confrontata con analisi più recenti.

Parametri	Unità di misura	Sorgente	Nuova captazione	Sorgente	Pozzo nuovo	Pozzo nuovo
		20/05/1992	22/09/1994	25/07/1996	16/12/1996	28/05/2001
Temperatura acqua	°C	37,4	37,1	37,0	36,0	36,0
Anidride carbonica	mg/L CO ₂	806	521	480	369	421
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	20,0	15,3	14,8	14,5	14,5
Conducibilità elettrica	µS/cm 25 °C	3330	3350	3180	2791 a 20 °C	2841 a 20 °C
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	2780	2794	2800	2954	2920
pH	unità pH	6,3	6,2	6,5	6,4	6,4
Ammonio	mg/L NH ₄	23,8	28,2	27,1	16,8	16,0
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,01	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05
Fluoruro	mg/L F	-	-	2,4	2,8	2,1
Cloruro	mg/L Cl	61,4	64,4	68,5	66,8	65,0
Bromuro	mg/L Br	-	0,18	0,18	0,20	0,10
Ioduro	mg/L I	-	0,15*	<0,5	<0,5	<0,5
Nitrato	mg/L NO ₃	<0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,5
Solfato	mg/L SO ₄	1534	1510	1520	1603	1530
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	654	650	652	641	653
Litio	mg/L Li	0,6	0,44	0,55	0,43	0,44
Sodio	mg/L Na	65,2	67,3	68,5	63,0	63,4
Potassio	mg/L K	8,2	8,4	8,4	9,2	9,2
Calcio	mg/L Ca	593	575	584	612	567
Magnesio	mg/L Mg	127	130	119	120	130
Stronzio	mg/L Sr	12,0	11,4	11,4	11,0	13,6
Silice	mg/L SiO ₂	26,8	21,0	20,5	21,8	22,4

Tabella 2 – Ulteriori analisi dell'acqua termale di Saturnia; * Analisi in ICP-MS

Parametri	Unità di misura	Pozzo 1	Cannella idroponica sorgente	Pozzo Saturnia 1	Cure interne cannella 2
		18/08/2010	14/12/2011	14/12/2011	14/12/2011
Temperatura acqua	°C	-	36,0	35,0	37,9
Conducibilità elettrica	μS/cm 20 °C	2770 a 20 °C	2700	2730	2760
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	2605	2784	2930	2708
pH	unità pH	6,5	6,4	6,4	6,4
Ammonio	mg/L NH ₄	24,0	26,6	23,1	20,0
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Fluoruro	mg/L F	2,3	1,6	1,8	1,7
Cloruro	mg/L Cl	58,0	65,2	57,5	57,6
Nitrato	mg/L NO ₃	<0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Solfato	mg/L SO ₄	1432	1450	1510	1500
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	640	637	637	642
Sodio	mg/L Na	62,0	75,1	61,8	62,6
Potassio	mg/L K	7,0	8,7	7,1	7,1
Calcio	mg/L Ca	544	573	593	609
Magnesio	mg/L Mg	130	122	131	130
Ferro	mg/L	-	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Tabella 3 - Recenti analisi dell'acqua termale di Saturnia

Nella figura 5 è riportato l'andamento delle concentrazioni dei componenti principali durante il periodo temporale 1970 - 2011 dell'acqua termale di Saturnia ricavato da 9 serie analitiche relative a differenti punti di captazione.

Come già osservato nelle tabelle 1 2 e 3 il grafico, oltre ad evidenziare la tipologia solfato bicarbonato calcico magnesiacca, mostra l'elevata stabilità di composizione di questa acqua.

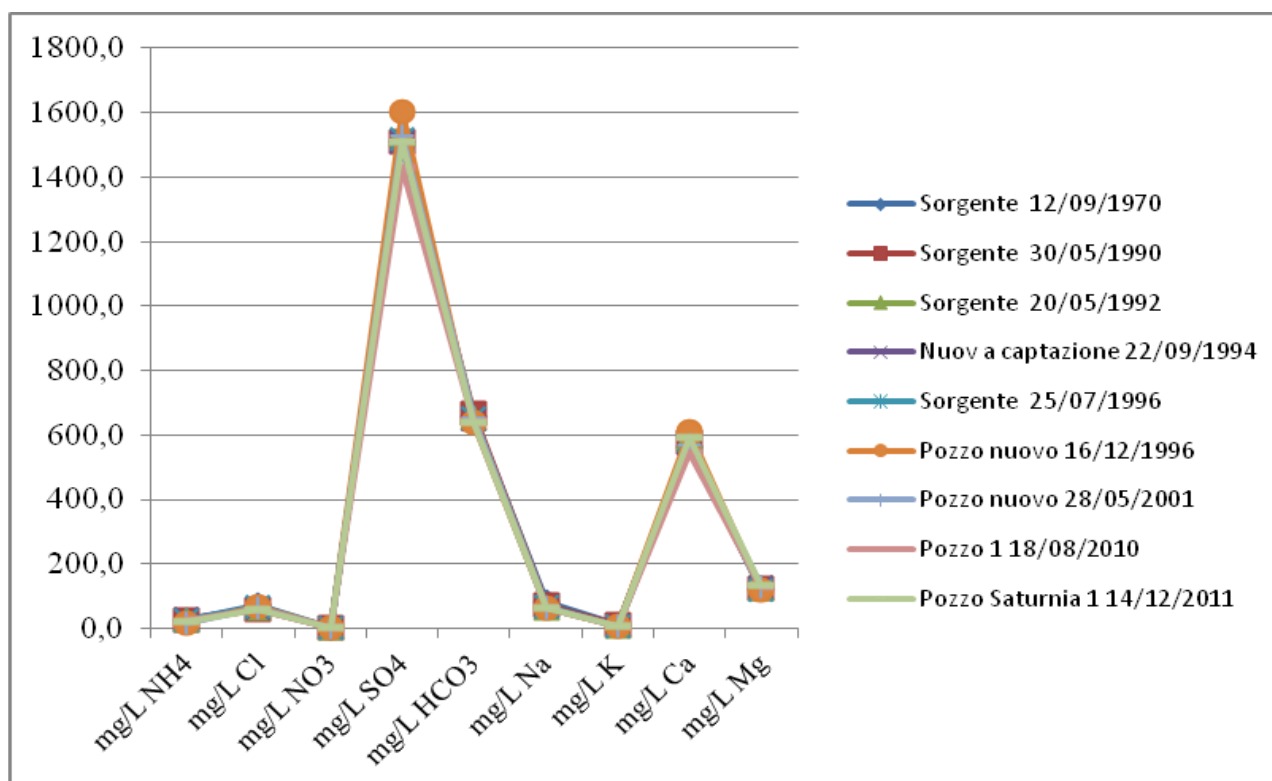


Figura 5 - Andamento dei valori di concentrazione dei componenti principali dell'acqua termale di Saturnia ricavato da 9 serie analitiche (periodo temporale 1970 -2011)

Nella tabella 4 è riportata l'analisi relativa ai metalli e agli elementi di natura non metallica.

Fra gli elementi degni di attenzione si riscontra il boro (con valori intorno a 18 mg/L) e l'arsenico, di cui è comunque opportuno disporre di ulteriori analisi data la discordanza dei risultati. I differenti limiti di rivelabilità sono connessi all'impiego di differenti tecniche analitiche, principalmente spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica AAS-GF e spettrometria al plasma accoppiata ad un rilevatore di massa ICP-MS.

Elementi	Unità di misura	Sorgente	Sorgente	Sorgente	Pozzo nuovo	Pozzo 1
		20/05/1992	22/09/1994	25/07/1996	16/12/1996	07/02/2007
Alluminio	µg/L Al	2,7	<10	<1	<10	-
Arsenico	µg/L As	10,8	9,7	25,0	<2	35,1
Antimonio	µg/L Sb	0,10	-	<0,1	-	-
Bario	µg/L Ba	26,4	22,0	22	-	69
Boro	mg/L B	27,0	18,3	20,3	18,4	-
Cadmio	µg/L Cd	<0,05	<1	<0,05	<1	<0,2
Cromo	µg/L Cr	-	<2	1,8	<1	-
Ferro	µg/L Fe	-	10	10	160	34
Manganese	µg/L Mn	20,5	31	20	21	-
Mercurio	µg/L Hg	-	<1	-	<1	<0,1
Nichel	µg/L Ni	-	-	26	-	-
Piombo	µg/L Pb	-	-	<1	<1	<1
Rame	µg/L Cu	0,9	<50	<1	<1	3,1
Selenio	µg/L Se	-	2	2	-	2,3
Vanadio	µg/L V	-	-	0,5	-	-

Tabella 4 - Metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua termale di Saturnia. I differenti limiti di rivelabilità sono connessi all'impiego di differenti tecniche analitiche.

I dati relativi al contenuto in solfati dell'ultimo decennio indicano una sostanziale stabilità composizionale (figura 6).

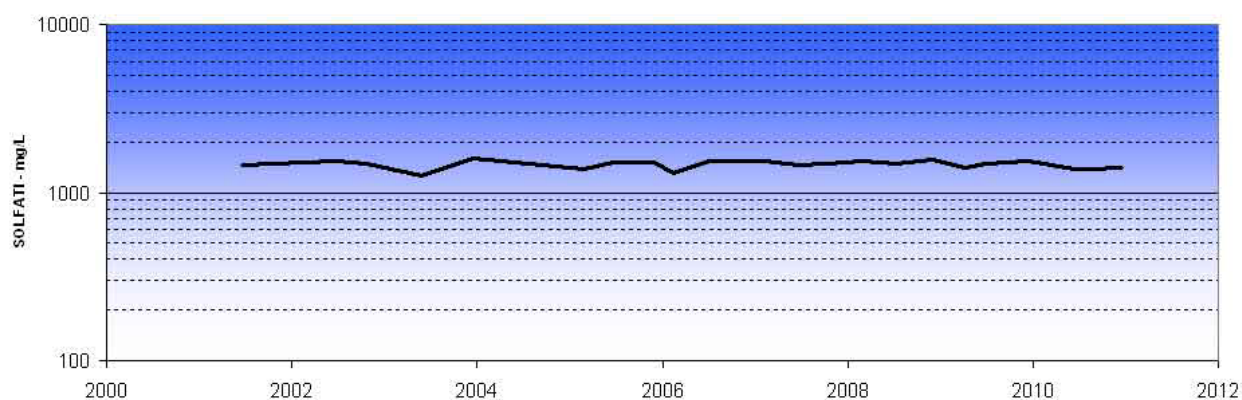


Figura 6 - Trend temporale ione solfato acqua termale di Saturnia – sorgente

TERME DI SAN CASCIANO DEI BAGNI (SAN CASCIANO DEI BAGNI - SIENA)

Le sorgenti termali di San Casciano dei Bagni sono distribuite in una fascia lunga 3 Km a sud del centro storico di San Casciano dei Bagni, nel Sud della provincia di Siena, alle pendici del monte Cetona e al confine da un lato con l'Umbria e dall'altro con il Lazio (figura 1)

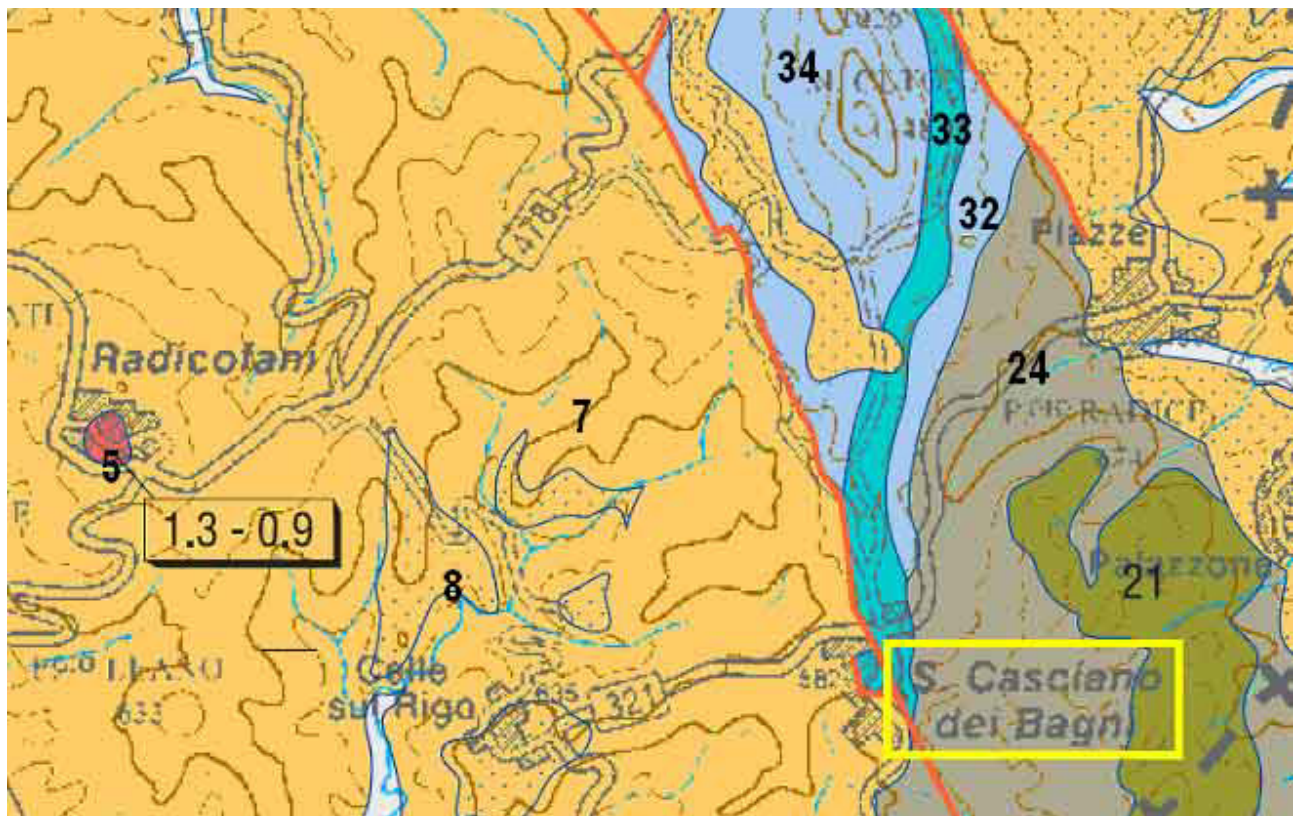


Figura 1 – Concessione Terme di Venturina - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali

Il territorio San Casciano dei Bagni è caratterizzato dalla presenza della dorsale del Monte Cetona (figura 2), rilievo costituito dal fianco Est di un'anticlinale coricata verso est che si prolunga verso sud dove, nella parte alta del torrente Elvella, è situata la zona termale.

L'ambiente geologico (figura 3) è caratterizzato da estesi affioramenti di terreni pliocenici (7, 8) formati da differenti litotipi (argille, sabbie e conglomerati) sia ad ovest (bacino di Radicofani) che a est (bacino della Val di Chiana) che con confinano il monte Cetona costituito da rocce carbonatiche giurassiche e triassiche.

Figura 2 – Il monte Cetona
visto da Nord - Nord-Est



Legenda:

ROCCE MAGMATICHE NEOGENICHE E QUATERNARIE: **5** - rocce effusive e depositi piroclastici
 DEPOSITI MARINI PLIOCENICI E QUATERNARI: **7** - argille, argille siltoso-marnose; **8** - conglomerati, calcari organogeni
 DOMINIO LIGURE ESTERNO: **21** - flysch ad elmintoidi, **24** argilliti arenarie, conglomerati
 DOMINIO SUBLIGURE: **27** - argilliti, calcari e siltiti
 DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **32** - argilliti e marne, calcilutiti silicee e calcareniti,
33 - marne, argilliti, calcari nodulari, calcari selciferi, diaspri, calcilutiti e calcareniti, **34** - calcari e calcari dolomitici

Figura 3 – Inquadramento geologico delle Terme di San Casciano dei Bagni - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

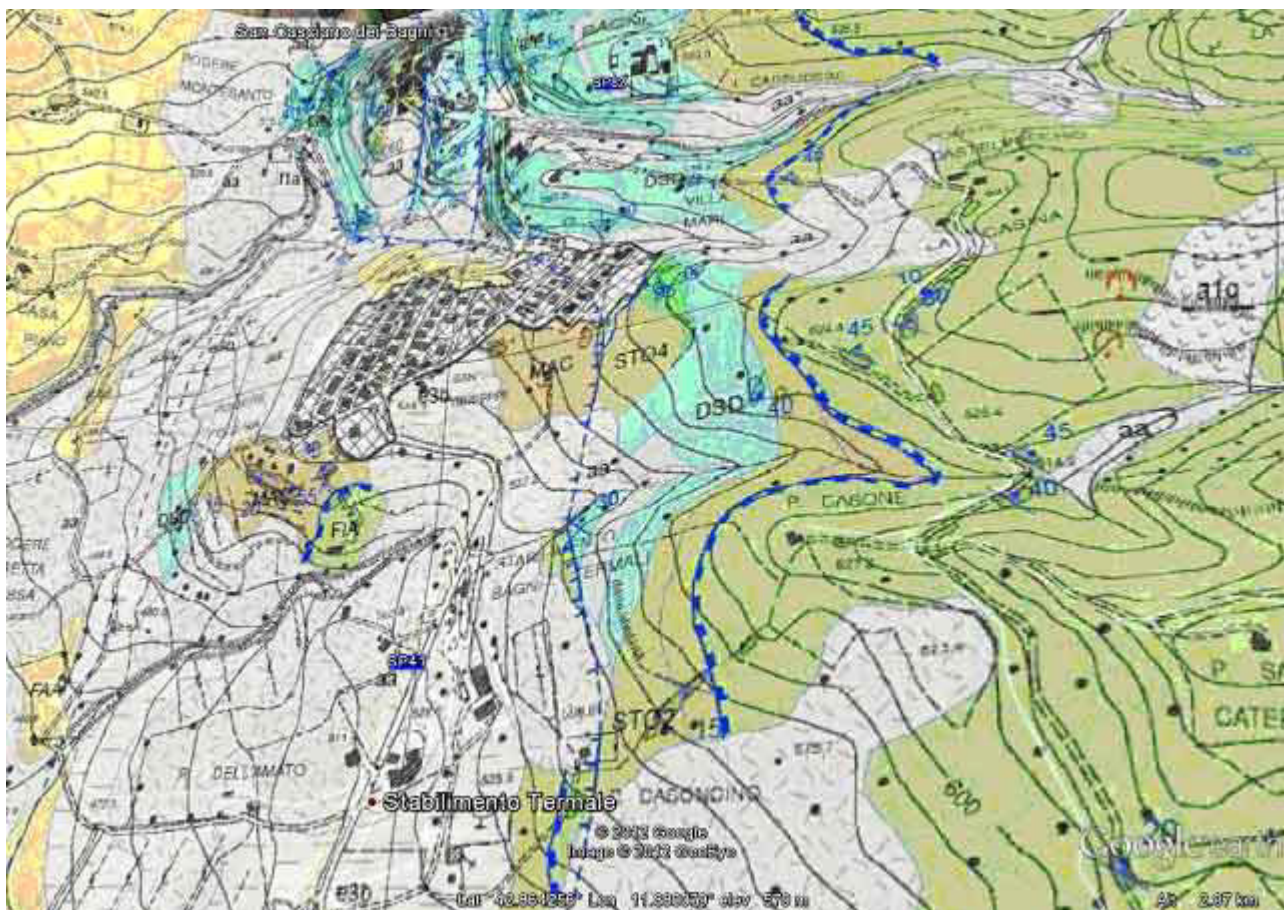
Dal punto di vista stratigrafico la successione sedimentaria è così riportata, dall'alto verso il basso (in modo semplificato):

1. Detriti, Travertini antichi, attuali e recenti, conglomerati poligenici fluvio-lacustri, depositi e coperture eluviali e colluviali (Olocene - Pleistocene).
2. Argille e argille sabbiose con lenti di puddinga e ciottoli sparsi; sabbie e sabbie argillose; sabbie con lenti di argilla e di puddinga (Pliocene)
3. Complesso litologico costituito da argille, argille siltose e marnose, intercalazioni calcaree e calcareo marnose. (Cretaceo, Paleogene e Oligo-Miocene).
4. Scisti argillosi varicolori, associati a: marne e calcari marnosi rosati, scisti argillosi grigi con calcari e calcareniti. Facies di flysch. (Cretaceo, Eocene e Oligo-Miocene).
5. Diaspri di vario colore (verdi, gialli e rossastri); (Malm, Giurassico).
6. Calcari e marne di vario colore (biancastre, rosate, giallognole) con *Posidonomya alpina* (Dogger, Giurassico). Calcari biancastre grigi a liste e noduli di selce con *Harpoceras* (m. Cetona, Lias sup.re, Giurassico). Calcari e calcari marnosi nodulari, solitamente rossastri, con *Pyloceras* e *Arietites* (m. Cetona, Lias inf.re - medio, Giurassico)
7. Calcari e calcari dolomitici grigi e nerastrì, stratificati; marne e marne calcaree alternate a strati argillosi (Triassico superiore).

Altri tipi litologici concorrono a complicare l'assetto dell'area: arenarie a cemento calcareo tipo "Pietraforte" di datazione incerta, sequenze torbiditiche arenaceo-pelitiche o calcarenitiche e argille del Cretaceo (Formazione di S. Fiora).

I terreni immediatamente attorno a San Casciano dei Bagni sono sommariamente distinguibili in due gruppi in relazione alla loro permeabilità:

- a) terreni con grande permeabilità: litotipi della serie toscana (DSD diaspri fratturati e calcari selciferi)
- b) terreni impermeabili: litotipi argillosi del Pliocene (FAA) e terreni appartenenti alla formazione di S. Fiora (FIA) (figura 4).



Legenda:

DEPOSITI OLOCENICI: **aa** – depositi di versante di falda, **fla** – travertini e calcare continentale

DEPOSITI MARINI PLIOCENICI: **FAA** - argille e argille siltose grigio azzurre

DOMINIO LIGURE ESTERNO: **FIA** – argilliti grigio bruno e calcilutiti

DOMINIO TOSCANO: **MAC** - macigno, **STO** – scisti policromi, **DSD** – diaspri

Figura 4 – Geologia di dettaglio delle Terme di San Casciano dei Bagni - Carta Geologica Regionale 1:10.000 - Sezione 321110

L'area di ricarica degli acquiferi profondi, da cui provengono le acque delle Terme di San Casciano dei Bagni, è collocabile nell'esteso affioramento del monte Cetona, costituito da differenti litotipi carbonatici, comunque dotati di elevata fessurazione. Il monte Cetona è costituito da una piega rovescia (i terreni più antichi sono in alto: la sommità del monte è infatti costituita da calcari triassici che sono alla base della serie toscana) con la quale l'Unità Toscana si è accavallata sull'Unità del Cervarola-Falterona. La formazione di questa anticlinale è ascrivibile al Miocene, per cui nel Pliocene già la struttura del Cetona si ergeva come isola nel mare tropicale di quel periodo.

Le formazioni di queste zone sono state interessate da fenomeni di fessurazione in periodi recenti (Messiniano e Pliocene inferiore) con formazione di blocchi relativamente rialzati e ribassati con numerose faglie che costituiscono le vie preferenziali di fuoriuscita delle acque termali. Le emergenze artesiane sono infatti localizzate lungo le principali linee di dislocazione, con fuoriuscita di acque anche in aree dove è presente la copertura pliocenica.

È ipotizzabile che l'acquifero sia costituito dalle formazioni carbonatiche della falda toscana, ricoperto in gran parte dalle formazioni impermeabili prevalentemente argillose del Pliocene: il chimismo delle acque indica infatti contatti con rocce carbonatiche e soprattutto con depositi di tipo evaporitico (calcari cavernosi con cellette di gesso o depositi di anidrite) che caratterizzano in modo evidente la tipologia di queste acque classificabili come solfato calcico magnesiache.

Le indagini isotopiche indicano un tempo di permanenza nel sottosuolo piuttosto lungo e una quota di precipitazioni intorno agli 800 m, compatibile pertanto con i rilievi del monte Cetona.

Le acque sono caratterizzate da elevate temperature (da 39 a 43 °C, circa) grazie ad un gradiente geotermico localmente elevato.

Il complesso termale è alimentato principalmente da tre captazioni:

- 1) La sorgente “Il Portico”, oggi sostituita da un pozzo, fuoriusciva in corrispondenza del pendio a monte dell'edificio mediceo, sede oggi del nuovo impianto termale.
- 2) La sorgente “Ficoncella” ubicata alle spalle dell'edificio mediceo con captazione di acque termali relativamente superficiale.
- 3) La sorgente presso la “Doccia della Testa”.

Questa area è caratterizzata dalla presenza di una delle faglie dirette che determina il ribassamento dei terreni appartenenti alle formazioni della falda Toscana. A breve distanza dalla sorgente presso la “Doccia della Testa” è stato perforato un pozzo (pozzo “Federico II”) che ha intercettato la fascia dei terreni fratturati in corrispondenza della faglia (diaspri e calcari a liste di selce).

Per quanto riguarda la composizione delle acque, nella tabella 1 è riportato il confronto fra le diverse captazioni delle acque delle Terme di San Casciano dei Bagni. Le acque presentano una tipologia solfato calcico magnesiacca; le varie captazioni mostrano una notevole similitudine di composizione, così come si osserva nel grafico di figura 5.

Nella tabella 2 sono riportate analisi di maggior dettaglio delle varie captazione dell'area termale di San Casciano dei Bagni, mentre nella tabella 3 sono riportati metalli ed elementi di natura non metallica. Quest'ultima tabella, seppure metta in evidenza una carenza di dati analitici, non mostra concentrazioni degne di attenzione per i vari elementi riportati.

Parametri	Unità di misura	Doccia di Testa	Bagno Grande	Sorgente Ficoncella	Sorgente il Portico	Pozzo Federico II
Data prelievo		1975	1975	11/11/92	11/11/92	30/09/2002
Fluoruro	mg/L F	-	-	2,4	2,2	2,3
Cloruro	mg/L Cl	98	92	108	109	105
Solfato	mg/L SO ₄	1327	1352	1238	1228	1234
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	281	223	302	299	311
Sodio	mg/L Na	65,0	61,0	69,1	68,9	65,0
Potassio	mg/L K	5,0	6,0	4,9	4,6	4,7
Calcio	mg/L Ca	420	416	446	440	427
Magnesio	mg/L Mg	133	130	103	103	104

Tabella 1 - Confronto fra le diverse captazioni di acqua delle Terme di San Casciano dei Bagni.

(Doccia di Testa e Bagno Grande: dati storici)

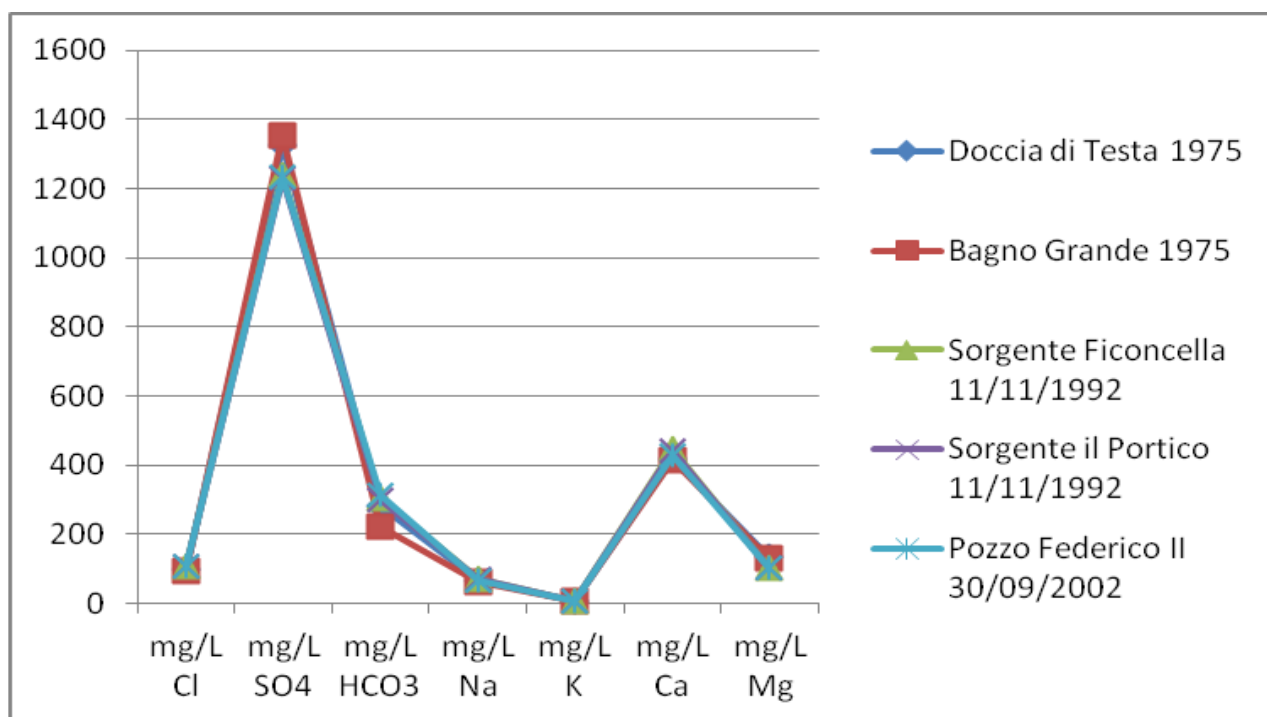


Figura 5 – Rappresentazione del contenuto ionico delle diverse captazioni dell'acqua delle Terme di San Casciano dei Bagni.

Parametri	Unità di misura	Sorgente Ficoncella	Sorgente il Portico	Pozzo Bianca Cappello	Pozzo Bianca Cappello-Fonteverde
Data prelievo		11/11/92	11/11/92	25/11/2004	10/10/2007
Temperatura acqua	°C	38,1	42,5	-	-
Conducibilità elettrica	μS/cm 25 °C	2490	2480	2510	2850
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	2145	2138	2044	2103
Idrogeno solforato	mg/L H ₂ S	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
pH	unità pH	6,9	6,7	6,8	6,9
Ammonio	mg/L NH ₄	<0,10	<0,10	0,12	<0,10
Nitrito	mg/L NO ₂	<0,01	<0,01	<0,02	<0,02
Fluoruro	mg/L F	2,4	2,2	1,8	2,4
Cloruro	mg/L Cl	108	109	101	111
Nitrato	mg/L NO ₃	<0,5	<0,5	<0,5	0,6
Solfato	mg/L SO ₄	1238	1228	1161	1208
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	302	299	335	330
Litio	mg/L Li	0,10	0,08	-	-
Sodio	mg/L Na	69,1	68,9	63,7	67,8
Potassio	mg/L K	4,9	4,6	4,2	5,8
Calcio	mg/L Ca	446	440	428	428
Magnesio	mg/L Mg	103	103	104	98
Stronzio	mg/L Sr	1,2	1,2	-	-
Silice	mg/L SiO ₂	20,3	24,1	-	-

Tabella 2 – Composizione delle acque termali di San Casciano dei Bagni.

Parametri	Unità di misura	Sorgente Ficoncella	Sorgente il Portico	Pozzo Bianca Cappello	Pozzo Federico II
		11/11/92	11/11/92	10/04/2001	22/07/1997
Alluminio	μg/L Al	<5	<5	-	<20
Arsenico	μg/L As	1,2	1,1	11	<1
Bario	μg/L Ba	40	-	-	-
Boro	mg/L B	0,35	0,08	-	-
Cadmio	μg/L Cd	<0,1	<0,1	<0,5	<0,1
Cromo	μg/L Cr	<1	<1	<1	<1
Ferro	μg/L Fe	76	70	120	80
Manganese	μg/L Mn	4	5	-	<5
Mercurio	μg/L Hg	-	-	-	<0,5
Piombo	μg/L Pb	<1	<1	<2	<1
Rame	μg/L Cu	<2	<2	-	4

Tabella 3 – Metalli ed elementi di natura non metallica nelle acque termali di San Casciano dei Bagni.

Le emergenze termali di San Casciano dei Bagni hanno mostrato nell'ultimo decennio una discreta stabilità composizionale nei confronti dello ione caratteristico solfato con debole trend negativo in decremento per meno di 1 mg/L anno (figura 6).

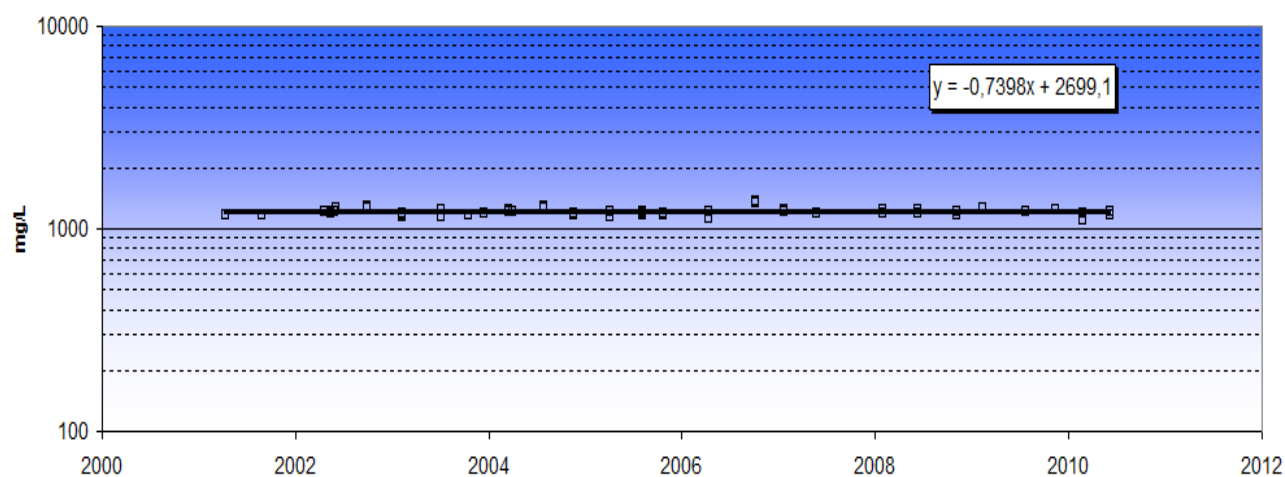


Figura 6 - Trend temporale dello ione solfato nelle Terme di San Casciano dei Bagni.

TERME DELLA VERSILIA (MONTIGNOSO - MASSA)

Le Terme della Versilia, conosciute anche come le terme di Undulna in quanto strutturate entro il complesso dell'Hotel Villa Undulna, sono localizzate in prossimità della costa al Cinquale di Montignoso, a circa 3 chilometri da Forte dei Marmi (figure 1 e 2).

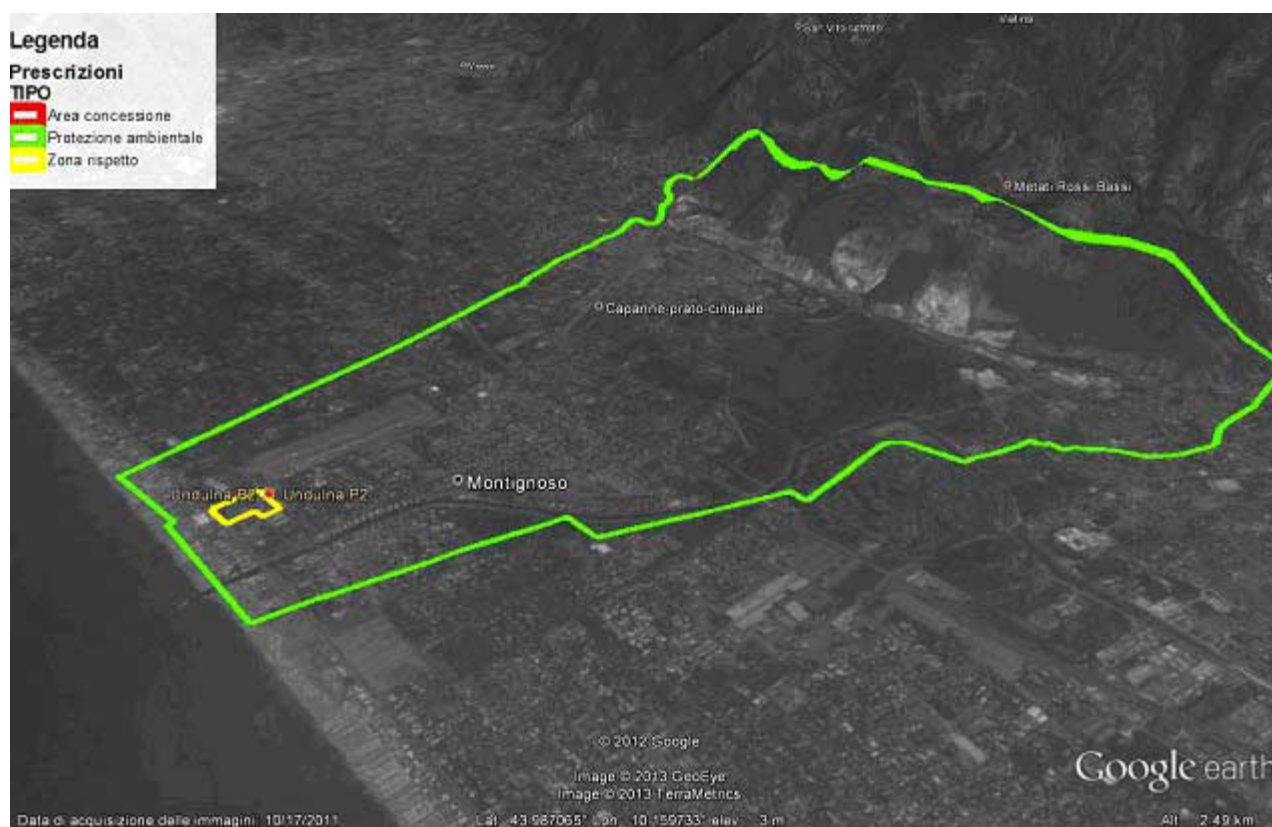
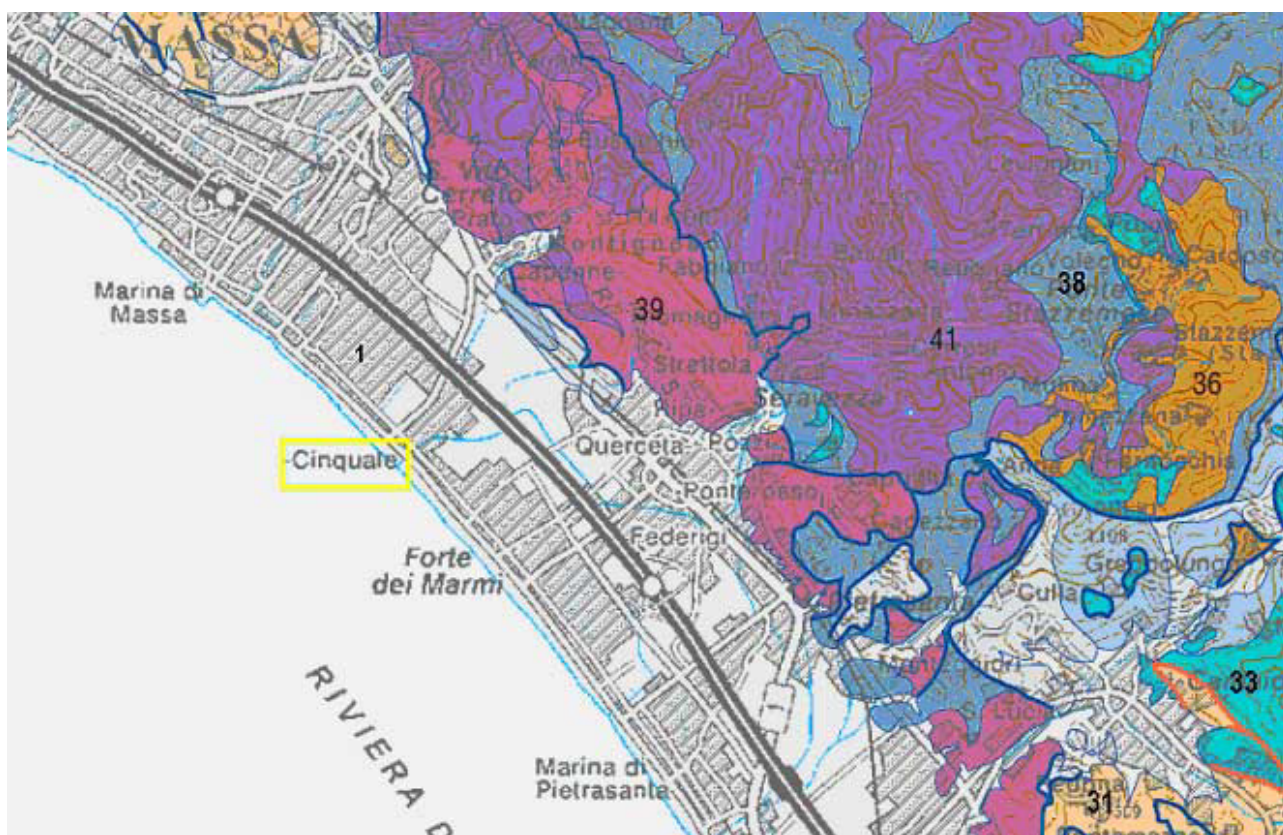


Figura 1 – Concessione Terme della Versilia - Banca Dati Regionale Acque Minerali e Termali

Il contesto geologico è caratterizzato dalla presenza della profonda depressione tettonica della Versilia, antistante i rilievi Apuani. In quest'area, faglie ad alto angolo portano in affioramento e sollevano a quote molto elevate le porzioni più profonde della catena appenninica da cui scendono corsi d'acqua torrentizi quali il Versilia o il Camaione con depositi grossolani ed apparati di conoide tra loro coalescenti.



Legenda:

DEPOSITI CONTINENTALI E COSTIERI PLIOCENICI E QUATERNARI: **1** - sabbie, ciottolami e limi

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE NON METAMORFICA: **31** - macigno, **33** - marne, argilliti, diaspri e calcari

DOMINIO TOSCANO SUCCESSIONE METAMORFICA: **36** - metarenarie feldspatiche, filliti, pseudomacigno, **38** - dolomie, marmi dolomitici e marmi, **39** - gruppo triassico, metaconglomerati, metarenarie, quarziti, **41** - basamento ercinico, filladi, quarziti, calcescisti

Figura 2 – Inquadramento geologico delle Terme della Versilia - Carta Geologica della Toscana 1:250.000

L'interazione tra acque salmastre marine e acque bicarbonato calciche - che si originano dall'infiltrazione e scorrimento nelle formazioni calcaree - su breve distanza e con afflussi molto importanti dai rilievi, sembra responsabile di un orizzonte caratteristico del sottosuolo versiliese, noto come "colaticcio", che corrisponde ad un conglomerato cementato dalla precipitazione dei carbonati in prossimità della linea di costa.

Nella perforazione del pozzo di captazione delle terme di Undulna (figura 3), il livello che è stato incontrato tra i 59 ed i 61 m dal piano campagna potrebbe essere responsabile, probabilmente per la sua impermeabilità, di una netta separazione dai circuiti più superficiali della profonda falda in ghiaie grossolane sabbiose da cui avviene l'emungimento e di conseguenza motivo del particolare chimismo presentato da queste acque.

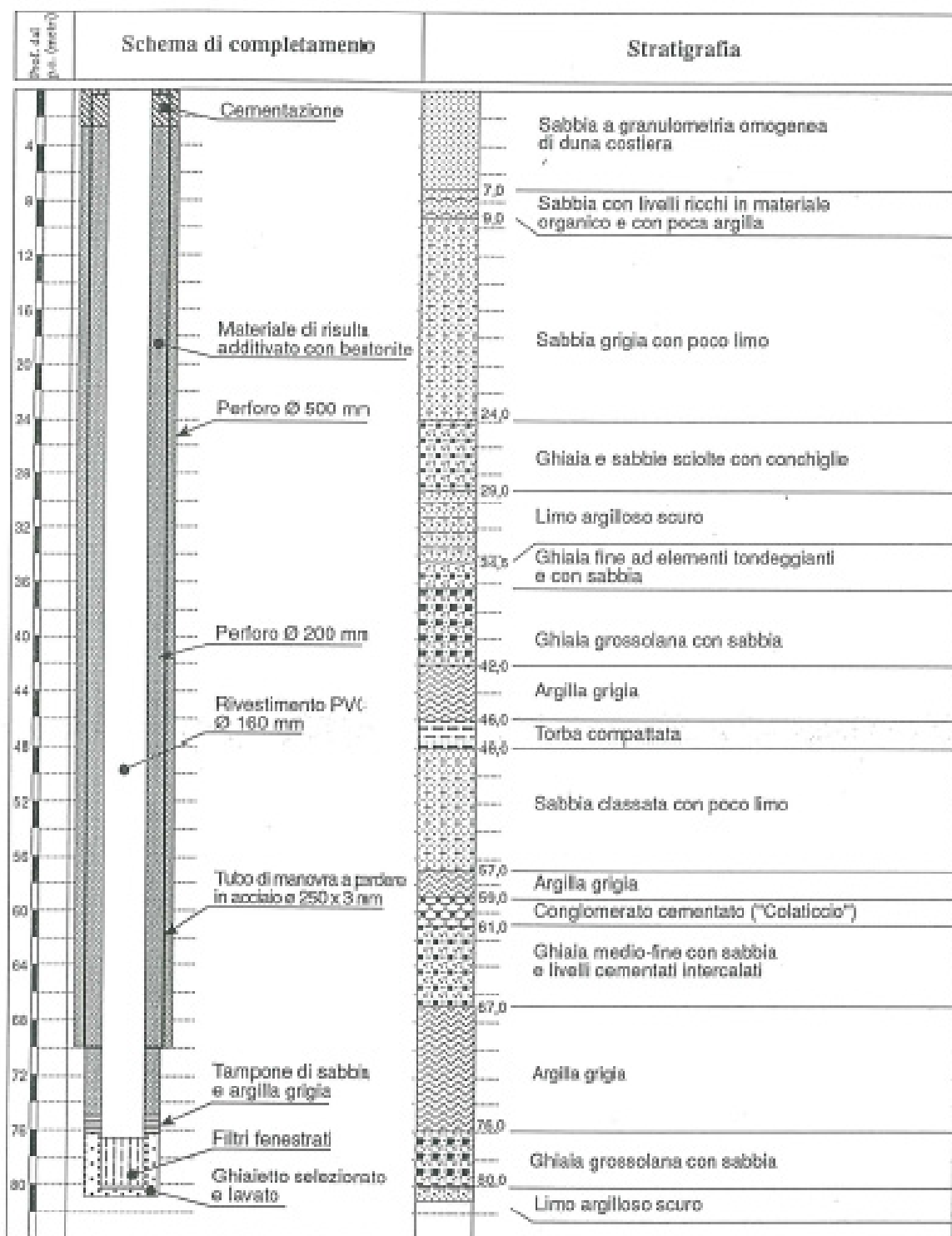


Figura 3 – Stratigrafia e schema costruttivo del Pozzo 2 dello stabilimento Undulna – Geoscience srl studio per la concessione mineraria dell'acqua Undulna (Banca dati acque minerali e termali della Toscana)

Nelle tabelle 1 e 2 sono riportate le analisi relative ai componenti principali e ai metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua termale prelevata dal pozzo che alimenta le terme di Undulna.

La tabella 1 mostra una composizione prevalentemente clorurato sodica con concentrazioni comunque elevate di solfato, potassio, calcio e magnesio; la figura 4 costituisce una

rappresentazione grafica sia della composizione di questa acqua, sia della sua stabilità, comunque in relazione al limitato periodo a cui le analisi si riferiscono.

Parametri	Unità di misura	15/10/2010	17/04/2012	11/09/2012	11/09/2012
Temperatura acqua	°C	-	17,3	17,7	17,7
Conducibilità elettrica	μS/cm a 20 °C	28800	29196	29704	29704
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	21600	19410	21020	21020
pH	unità pH	6,9	6,5	7,0	7,0
Ammonio	mg/L NH ₄	-	3,8	4,1	4,1
Fluoruro	mg/L F	-	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Cloruro	mg/L Cl	10500	11680	11380	11380
Nitrato	mg/L NO ₃	5,5	0,9	1,2	1,2
Solfato	mg/L SO ₄	1363	1370	1350	1350
Bicarbonato	mg/L HCO ₃	320	319	319	319
Sodio	mg/L Na	5664	6530	6300	6300
Potassio	mg/L K	182	190	178	178
Calcio	mg/L Ca	326	401	405	405
Magnesio	mg/L Mg	602	696	720	720
Durezza	°F	329	364	380	380

Tabella 1 – Composizione dell'acqua delle terme di Undulna.

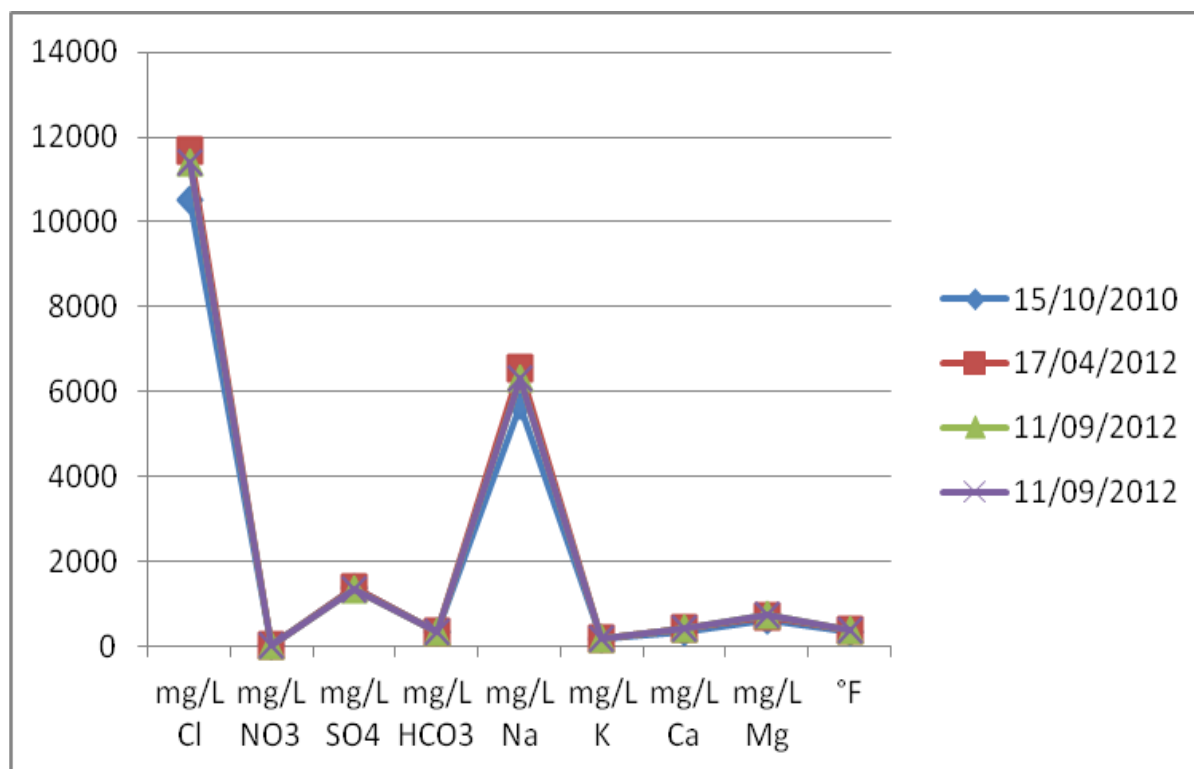


Figura 4 – Rappresentazione dei componenti principali dell'acqua delle Terme di Undulna.

Nella tabella 2 sono riportati i metalli e gli elementi di natura non metallica nell'acqua delle terme di Undulna: mentre boro e manganese sono presenti in concentrazioni significative, gli altri elementi sono in concentrazioni molto basse o non rivelabili.

Elementi	Unità di misura	15/10/2010	17/04/2012	11/09/2012
Alluminio	µg/L	<20	-	-
Arsenico	µg/L	2	<5	<5
Boro	mg/L	-	2,19	-
Cadmio	µg/L	-	<0,5	<0,5
Cromo	µg/L	-	<1	<1
Ferro	µg/L	14	<50	<50
Manganese	mg/L	-	0,49	0,65
Mercurio	µg/L	-	<0,5	-
Nichel	µg/L	2	<1	3
Piombo	µg/L	<1	<1	<1
Rame	mg/L	0,012	0,04	0,08

Tabella 2 – Metalli ed elementi di natura non metallica nell'acqua delle terme di Undulna.

BIBLIOGRAFIA

1. AA.VV. - *La Grotta Giusti di Monsummano*. A cura dei servizi scientifici dello stabilimento termale Grotta Giusti. Firenze, luglio 1977.
2. Agostini G., Di Russo P.P., Russo M. - *Terme di Toscana*. A cura Regione Toscana Giunta regionale, Centro Stampa Giunta regionale, p. 270, Firenze 2001.
3. Angeli B., Betti R., Fregoli A. - *Sorella acqua, Chianciano, le terme, la comunità* - Editori del Grifo, Montepulciano (SI), 1990.
4. Baldacci F. Raggi G., Tongiorgi M. - *Idrogeologia delle sorgenti oligominerali del monte Belvedere*. Dattiloscritto, E.V.A.M., Massa, 1980.
5. Baldi A. M., Bocci M. - *Indagine idrogeologica Terme delle "Galleriaie"*, relazione tecnica, 1987.
6. Balocchi E., Calà P. - *Il ruolo delle regioni nell'applicazione delle norme relative alle acque minerali naturali*. Bollettino Chimici Igienisti, Anno 56°, n. 1/2005, Società Editoriale Farmaceutica, Milano, ISSN 0393-2796, p. 5 - 8.
7. Bartolini C. - *Idrogeologia del Colle di Monsummano*. Istituto di Geologia, Firenze. Tecnoprint, p. 9, 1978.
8. Bartolini C. - *Sulle variazioni dei parametri fisici e chimici nelle acque termali di Monsummano*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Serie A, 87: 31-37, 1980.
9. Bencini A., Duchi V., Martini M. - *Geochemistry of thermal springs of Tuscany (Italy)*. Chem. Geol., 19: 229-252, 1977.
10. Bencini A., Duchi V., Rainero E. - *Indagine geochimica su alcune acque minerali della provincia di Firenze*. Rend. Soc. It. Min. e Petr., 35(2), pp. 667-675, 1979
11. Berbenni P., Forlani E. - *Studio idrogeologico chimico e chimico-fisico delle sorgenti delle "Terme di Firenze"*. Annali di Idrologia, Vol. IX, N.1, pp. 53-79, gennaio-dicembre 1971.
12. Berbenni P. - *La rappresentazione dell'analisi chimica e chimico-fisica di un'acqua minerale: significatività dei risultati*. Riv. Sc. Alim. Anno 19, n. 6, 1990.
13. Berioli M. E., Defrancesco F. - *Ipotesi sulle cause di variazione dell'acido solfidrico e dello ione idrosolfidrico nelle acque sulfuree; loro conservabilità*. Tabiano Terme, Atti del XXXIV Congresso dell'Associazione italiana di tecnica Idrotermale, 4-6 giugno 1993. Sulphur, anno III, n.1, p.89-95,1993.
14. Bicchierai A. - *Dei bagni di Montecatini*, trattato, Firenze MDCCLXXXVIII.

15. Boschetti T., Venturelli G., Toscani L., Barbieri M., Mucchino C. - *The Bagni di Lucca thermal waters (Tuscany, Italy): an example of Ca-SO₄ waters with high Na/Cl and low Ca/SO₄ ratios* - Journal of Hydrology 307, p. 270–293, 2005.
16. Bosellini, A., Mutti E., Ricci Lucchi F. - *Rocce e successioni sedimentarie*. Scienze della terra Utet, Torino, 1989.
17. Brandi G. P., Fritz P., Raggi G., Squarci P., Taffi E. & Trevisan L. - *Idrogeologia delle terme di Montecatini*. Ed. Terme di Montecatini, 39, p. 50, 1967.
18. Calà P., Mantelli F. – *Linee generali sui controlli chimici delle acque minerali naturali in seguito all'entrata in vigore del decreto ministeriale 29 dicembre 2003*. Imbottigliamento, 8, p. 76 - 79, ottobre 2004.
19. Calà P. - *Evoluzione della legislazione delle acque minerali*. Bollettino Chimici Igienisti, Anno 55°, n. 9-10/, Società Editoriale Farmaceutica, Milano, ISSN 0393-2796, p. 277 – 281, 2004.
20. Calà P., Mantelli F. - *Acque minerali e acque potabili: similitudini e differenze*. Industria delle bevande, Anno XXXVI, n. 207, Chiriotti Editori, Pinerolo (TO), ISSN 0390-0541, pp. 1 - 17, gennaio/febbraio 2007.
21. Calà P., Mantelli F., Carlini R., Borille C., Talini M., Vincenzi N. - *Trattamento delle acque termali nell'ambito della gestione della risorsa idrica*. Boll. Esp. Ambientali, anno 60, n. 1, p. 44-57, 2009.
22. Calà P., Mantelli F. - *Acque minerali e acque di sorgente. Le nuove regole*, Alimenti & Bevande, anno XIV, n. 3, marzo 2012.
23. Casalicchio G. - *I microelementi nell'ecosistema terrestre*. Pitagora editrice, Bologna 2000.
24. Cavazza S. - *Le acque sulfuree ed alcuni loro aspetti idrogeologici*. Clin. Term. 45. 209-225, 1992.
25. Celico P. - *Prospezioni idrogeologiche*. Vol. I, Liguori editore, Napoli, 1986.
26. Chetoni R. - *Terme di San Casciano Bagni - San Casciano dei Bagni (SI) – Inquadramento idrogeologico della zona termale*. Report non pubblicato, 1999.
27. Chetoni R. - *Aspetti geologici e considerazioni geologico- tecniche relative alla ricerca di acqua termale nell'ambito della concessione mineraria Saturnia - Pozzo Saturnia 1 - Relazione geologico - tecnica conclusiva*. Report non pubblicato, 2001.
28. Chetoni R. - *Indagine idrogeologica sul campo termale di Montecatini terme*. Relazione tecnica per conto della società Terme di Montecatini, p. 52, 2002.
29. Cipriani C., Malsani P. – *Ricerche sulle arenarie: IX) caratterizzazione e distribuzione geografica delle arenarie oligoceniche e mioceniche*. Mem. Soc. Geo. It., vol. IV, 1-36, 1963.

30. Collivignarelli C., Riganti V., Sorlini S. - *L'arsenico nelle acque destinate al consumo umano*. Dario Flaccovio editore, Palermo, 2011.
31. Coradossi N., Martini M. - *Contributo allo studio geochimico delle acque di Montecatini Terme*. Rend. Soc. Min. It., 75, XXI, 1965.
32. Cosci C. - *Cenni sul miglior uso dei laghi del Travalese e delle attigue acque termali delle Galleraie*. Atti dell' XI Congresso Nazionale di Idrologia, Climatologia e Terapia fisica. Napoli 1912. Unione Tipografica Cooperativa, Perugia 1913.
33. Dallan L., Raggi G., Squarci P., Taffi L., Trevisan L.- *Note illustrative della carta geologica d'Italia, foglio 112 Volterra*, Servizio Geologica d'Italia, Napoli, 1969
34. Dall'Aglio M. - *Geochimica ambientale e salute*. Aracne editrice, Roma, 2004.
35. Dall'Aglio M. - *Problemi emergenti di Geochimica Ambientale e Salute in Italia con particolare riferimento all'arsenico*. Quaderni di Geologia Applicata 3.1 vol 4 p. 4.85-4.95, Pitagora Editore Bologna, 1996.
36. De Stefani C. - *I dintorni di Monsummano e Montecatini in Val di Nievole*. Boll. Reg. Com. Geol. It., pp. 42-52, 1877.
37. Defrancesco F. - *Aqua Appunti introduttivi alla scienza, alla tecnica e alla difesa delle acque naturali*. Temi editrice, Trento, 1991.
38. Defrancesco F. - *Compatibilità di miscelazione di acque minerali naturali*. Riv. It. Sc. Alim., anno 23, n. 2 p. 281-283, 1994.
39. Desio A. - *Geologia applicata all'ingegneria*, Ulrico Hoepli editore, 3a edizione, Milano, 1973.
40. Di Paolo N.- *L'acqua S. Elena di Chianciano e medicina termale nefrologica*. Industrie grafiche V. Lischi & figli, Pisa, p. 1-94, 1983.
41. Duchi V., Paolieri M. - *Le acque sulfuree del Chianti*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., serie A, 96, 229-239, 1989.
42. Duchi V., Minissale A., Paolieri M., Prati F., Valori A. - *Chemical relationship between discharging fluids in the Siena-Radicofani graben and the deep fluids produced by the geothermal fields of Mt. Amiata, Torre Alfina and Latere (Central Italy)*. Geothermics 21, p. 401-413, 1992.
43. Duchi V., Fazzuoli M., Piccini L., Chiappini L. - *Idrogeologia e geochimica del sistema termale di Monsummano*. In "Il colle di Monsummano Alto: le pietre e le acque", aspetti geologico-ambientali, p. 65-78, Ed Pacini, 1998.
44. Fancelli R., Nuti S. - *Studio sulle acque termali e minerali della parte orientale della Provincia di Siena*. Bollettino della Società Geologica Italiana 94, p. 135-155, 1975.

45. Fazzuoli M., Maestrelli Manetti O. - *I nuclei mesozoici di Monsummano, Montecatini Terme e Marliana (prov. di Pistoia)*. Mem. Soc. Geol. It., 12: 39-79, 1973.
46. Forti P., Utili F. - *Le concrezioni della Grotta Giusti*. Speleo, 12, 17-25, 1984.
47. Graziosi B.- *Nuove opere di captazione dell'area in concessione delle Terme Valle del Sole*, 1991.
48. Isola E. - *Distribuzione e caratterizzazione mineralogica ambientale di siti con rocce contenenti amianto. Esempi nelle Ofioliti della Liguria orientale*. Tesi in mineralogia, 2006.
49. Longinelli A., Deganello S. - *Introduzione alla geochimica*. Scienze della Terra UTET, Torino 1999.
50. Lorenzani G. - *Applicazioni terapeutiche delle acque termali sulfuree di S. Filippo*. Siena, 1913.
51. Mandal B.K, Suzuki K.T. - *Arsenic around the world: a review*. Talanta; 58 p.201-35, 2002.
52. Mantelli F., Ronchi A., Gatti A., Minoia C. - *Impiego dell'ICP-MS nella caratterizzazione del profilo di elementi in traccia ed ultratraccia in campioni di acque termali sulfuree della Toscana centro-meridionale*. Atti del 34° Convegno Internazionale, Tabiano Terme, 4/6 giugno 1993, SULPHUR, anno III – n. 1, pp.36-49, 1993.
53. Mantelli F. - *Tecniche analitiche per le analisi chimiche delle acque termali. xvii jornada mundial de termalismo*. Pereira, Santa Rosa y Manizales, Colombia. 23, 24 e 25 aprile 2001. OMTH (Organizzazione Mondiale del Termalismo). Report non pubblicato, distribuito su cd ai partecipanti al corso, 2001.
54. Mantelli F., Spezia S., Ronchi A., Gatti A., Bettinelli M., Minoia C. - *Elementi in traccia nelle acque minerali naturali dell'Appennino toscano*. Atti del Convegno "Acque minerali naturali: aspetti normativi e analitici" - Firenze, 3 novembre 2003. Boll. Chim. Igien. Vol. 55, pag.283-292, 2004.
55. Mantelli F., Cavalieri S., Palmieri R. - *L'arsenico nelle acque in Toscana*. In "Presenza e diffusione dell'arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche italiane, nuovi strumenti di valutazione delle dinamiche di mobilitazione". I quaderni di Arpa. A cura di Scialoja M.G., ARPA Emilia Romagna, 2005.
56. Mantelli F., Masini M., Ronchi A., Gatti A., Minoia C. - *L'acqua Cassia delle Terme di Firenze*. Boll. Chim. Igien., vol. 56, p. 9-14, 2005.
57. Mantelli F., Fiorentino P.G., Bucci P., Orsini P., Ronchi A., Minoia C. - *Evoluzione delle conoscenze sulle caratteristiche chimiche e microbiologiche dell'acqua Salsa di Pillo (Gambassi Terme, Firenze)*. - Boll. Chim. Igien., Anno 57, n. 1, p. 17-26, 2006.

58. Mantelli F., Bucci P., Lecconi E., Lo Galbo F., Signorini R. – *Tecniche e metodi per le analisi chimiche delle acque minerali naturali in seguito all'evoluzione normativa*. Boll. Esp. Ambientali, anno 58, n. 4, p. 28-42, 2007.
59. Mantelli F., Calà P.G., Ronchi A. - *Le Terme di Montecatini. Dall'impiego terapeutico all'idrogeologia*. Boll. Esp. Ambientali, n. 3, pp. 32 - 44, 2012.
60. Martini I.P., Sagri M. - *Tectonosedimentary characteristics of late Miocene-Quaternary extensional basins of the Northern Apennines, Italy*. Earth Science Reviews, 34, 197-133. 1993.
61. Marotta D. - *Le acque minerali d'Italia*. Annali di chimica Applicata, vol. 33, fasc. 9-10, p. 231-262, Roma, 1943.
62. Marotta D., Sica C. – *Classificazione delle acque minerali italiane*, Giornale di Chimica industriale ed applicata, XI n° 6, p. 276, 1929.
63. Mazzetti G. - *Relazione sulle analisi microbiologica e chimica (di controllo) eseguite sull'acqua della sorgente "Pillo" (Comune di Gambassi - Firenze)* Istituto d'Igiene dell'Università di Firenze, 6 ottobre 1961.
64. Merciai G. – *Le acque termali di Caldana presso Campiglia Marittima – Cenno descrittivo*. Dalla tipografia del cav. F. Mariotti, in Pisa, 1904.
65. Messina B. – *Le acque minerali nella pratica medica* - Riv. Soc. It. Sc. Alim. anno 17, n. 5, 1988.
66. Messina B. – *Acque minerali, struttura e classificazione, nell'ottica della medicina termale*. Rivista Italiana d'Igiene 5-6, Vol. L, 1990.
67. Messini M. - *Trattato di Idroclimatologia Clinica* Cappelli Editore, Bologna, vol. I e II, 1951.
68. Minissale A., Evans C.E., Magro G., Vaselli O. - *Multiple source components in gas manifestations from north-central Italy*. Chemical Geology 142, 175-192, 1997.
69. Minissale A. - *Origin, transport and discharge of CO₂ from central Italy*. Earth Science Review 66, 89-141, 2004.
70. Ministero dell'Interno. Direzione Generale della Sanità Pubblica. – *Classifica delle acque minerali italiane autorizzate a tutto il 31 dicembre 1937-XVI*. Istituto Poligrafico dello Stato, Libreria, XVII, Roma, anno 1939.
71. Ministero dell'Interno. Direzione Generale della Sanità Pubblica. – *Classifica delle acque minerali italiane autorizzate a tutto il 31 dicembre 1939-XVIII*. Istituto Poligrafico dello Stato, Libreria, XVIII, Roma, anno 1940.
72. Neroni R. – *Indagine idrogeologica di supporto alla proposta di delimitazione della zona di*

- rispetto e di protezione ambientale relativa alla concessione per acqua minerale “Pillo” sita nel territorio comunale di Gambassi Terme. Relazione tecnica, Firenze, febbraio 1997.*
73. Nickson R.T., McArthur J.M., Ravenscroft P., Burgess W.G., Ahmed, K.M. - *Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal*. Appl. Geochem. 15, pp.403–413, 2000.
 74. Ottaviani M., Bonadonna L. - *Metodi analitici di riferimento per le acque destinate al consumo umano ai sensi del DL.vo 31/2001 – Metodi chimici*. Istituto Superiore di Sanità, Roma 2007.
 75. Perel'man A.I. - *Geochemical barriers: theory and practical applications*. Applied Geochemistry. Vol. I, p. 669-680, 1986.
 76. Piccini L. – *Geomorfologia del Colle di Monsummano*. In “Il Colle di Monsummano Alto: le pietre e le acque” (M. Fazzuoli cur.), Pacini Ed. Pisa, p. 47-62, 1998.
 77. Piccini L. – *Il carsismo di origine idrotermale del Colle di Monsummano*. Le Grotte d'Italia s. V. 1, p. 33-43, 2000.
 78. Piciocchi A., Utili F. - *La speleoterapia nella Grotta Giusti di Monsummano Terme: secondo contributo*. Tipolito Lumini, Firenze, p. 8, 1976.
 79. Porlezza C., Pirrone P. – *Nuove indagini chimiche e chimico-fisiche sull'acque “Uliveto” di Uliveto Terme (Pisa)*. Atti della società Toscana di Scienze Naturali , Memorie, Vol. LXI, Serie A. Industrie grafiche V. Lischi e Figli, Pisa, 1954.
 80. Porlezza C. - *Indagini chimiche sull'acqua minerale della fonte “Pillo” di Gambassi, Firenze*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Vol. LXVIII, 1961, serie A.
 81. Porlezza C., Tramontano Guerritore M. - *La Grotta Giusti di Monsummano*. Atti Chim. Appl., 28, p. 281-289, 1938.
 82. Roggi G., Trevisan L. - *Protezione idrogeologica del campo idrotermale di Montecatini: delimitazione di aree di rispetto*. Relazione tecnica per conto della società Terme di Montecatini, 1973.
 83. Sbrilli L. - *Concessione mineraria per acque termo-minerali “Terme di Sassetta – Studio di dettaglio del bacino idrogeologico*, 2011.
 84. Sergiampietri L. - *Relazione idrogeologica “Fonte Napoleone” Isola d'Elba*. Acqua e Terra Studio Associato di geologia, Pisa, novembre 2003.
 85. Targioni Tozzetti A. - *Relazione d'alcuni viaggi fatti in diverse parti della Toscana*. Vol. VIII, p. 72 e segg., Stamp. Imp., Firenze 1751.
 86. Targioni Tozzetti A. - *La Grotta di Monsummano. Osservazioni chimiche con cenni storici del Dr. T. Vivarelli*. Tipografia Galileiana, Firenze, 1854.

87. Tassinari P., Marchetti C. – *Relazione di analisi chimica dei signori Prof. P. Tassinari e C. Marchetti*. In “Le acque gassose acidule alcaline con litina dello stabilimento balneario G. Vannucchi alle antiche terme di S. Martino in Uliveto (Pisa)”. Tipografia Vannucchi, Pisa, 1874.
88. Tonini S. - *Equi e i suoi bagni radioattivi solforosi* - Fivizzano, 1907.
89. Trevisan L. - *Una nuova ipotesi sull'origine della termalità di alcune sorgenti della Toscana*. L'industria mineraria, 2, p. 41-42, 1951.
90. Trevisan L.- *La nuova sorgente Leopoldina di Montecatini Terme e le condizioni geologiche del sottosuolo*. Boll. Ingegneri Firenze, II, n. 8-9, Firenze, 1954.
91. Trevisan L., Dallan L., Nardi P.R., Raggi G., Squarci P., Taffi L.– *Note illustrative della carta Geologica d'Italia, foglio 104, Pisa*. Serv. Geo. d'It., Napoli, 1968.
92. Trevisan L., Dallan L., Federici P.R., Giglia G., Nardi R., Raggi G. – *Note illustrative della carta Geologica d'Italia, foglio 96, Massa*. Servizio Geologico d'Italia, Roma 1971.
93. Vinassa de Regny P. – *La sorgente acidulo alcalina litiosa di Uliveto - Studio idrogeologico*. Tipografia successori fratelli Nistri, Pisa, 1900.
94. Vinassa de Regny P. – *La sorgente acidulo alcalina litiosa di Uliveto - Studio idrogeologico*. Arti grafiche Belforte, Livorno, 1940 XVIII.
95. Zaccagna D. – *Sui terreni secondari di Monsummano in Val di Nievole*. Proc Verb Soc Tosc Sc Nat, a, 3, 1882.
96. Zalaffi M. – *Aspetti idrogeologici legati alla variabilità di composizione chimica di un'acqua minerale naturale*. Riv. Sc. Alim. Anno 21, n. 3, 1992.

Legislativa europea

1. Direttiva 80/777/CEE del Consiglio, del 15 luglio 1980, in materia di ravvicinamento della legislazione degli Stati Membri sull'utilizzazione e la commercializzazione delle acque minerali naturali (G.U. n. L 229 del 30/08/1980 pag. 0001 – 0010). Abrogato.
2. Direttiva 96/70/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 28 ottobre 1996 che modifica la direttiva 80/777/CEE del Consiglio in materia di ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri sull'utilizzazione e la commercializzazione delle acque minerali naturali (G. U. n. L 299 del 23/11/1996). Abrogato.
3. Decisione della Commissione del 12 agosto 2002 che attua la direttiva 96/23/CE relativa al rendimento dei metodi analitici e all'interpretazione dei risultati. (GUCE L: 221/8 del 17/8/2002).
4. Direttiva 2003/40/CE della Commissione del 16 maggio 2003 che determina l'elenco, i limiti di concentrazione e le indicazioni di etichettatura per i componenti delle acque minerali naturali, nonché le condizioni di utilizzazione dell'aria arricchita di ozono per il trattamento delle acque minerali naturali e delle acque sorgive (G.U. Unione Europea L. 126/34 del 22-5-2003).
5. Regolamento (CE) n. 852/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio del 29 aprile 2004 sull'igiene dei prodotti alimentari.
6. Regolamento (CE) n. 853/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio del 29 aprile 2004 relativo ai controlli ufficiali intesi a verificare la conformità alla normativa in materia di mangimi e di alimenti e alle norme sulla salute e sul benessere degli animali.
7. Regolamento (CE) n. 1935/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio del 27 ottobre 2004 riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari e che abroga le direttive 80/590/CEE e 89/109/CEE.
8. Regolamento (CE) n. 765/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio del 9 luglio 2008 che pone norme in materia di accreditamento e vigilanza del mercato per quanto riguarda la commercializzazione dei prodotti e che abroga il regolamento (CEE) n. 339/93
9. Direttiva 2009/54/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 18 giugno 2009 sull'utilizzazione e la commercializzazione delle acque minerali naturali

Legislativa nazionale

1. Legge 16/7/1916 n° 947 contenente disposizioni varie sulla sanità pubblica capo IV Acque minerali e stabilimenti termali e affini.
2. R.D. n. 1924 del 28 settembre 1919, Regolamento recante le disposizioni sulle acque minerali e degli stabilimenti termali idroterapici ed di cure fisiche ed affini.
3. D. M. 20 gennaio 1927, Istruzioni per la utilizzazione e il consumo delle acque minerali
4. Decreto del Capo del Governo 7 novembre 1939, n. 1858, Disposizioni concernenti le analisi delle acque minerali.
5. Decreto ministeriale 16 giugno 1941, Registri obbligatori per la direzione tecnica degli stabilimenti idrominerali.
6. Decreto ministeriale 21 marzo 1973, Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili, destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale.
7. Decreto del Presidente della Repubblica n. 777 del 23 agosto 1982, Attuazione della direttiva (CEE) n. 76/893 relativa ai materiali e agli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari.
8. Ministero della Sanità, circolare n° 17 del 13 settembre 1991, Analisi microbiologiche di acque minerali naturali.
9. Decreto legislativo 25 gennaio 1992, n. 105, Attuazione della direttiva 80/777/CEE relativa alla utilizzazione e alla commercializzazione delle acque minerali naturali (G.U. n° 39 del 17/02/1992).
10. Decreto Ministero della Sanità 12 novembre 1992, n. 542, Regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali (G.U. n° 8 del 12/01/1993).
11. Decreto Ministero della Sanità 13 gennaio 1993, Metodi di analisi per la valutazione delle caratteristiche microbiologiche e di composizione delle acque minerali naturali e modalità per i relativi prelevamenti dei campioni (G.U. n° 14 del 19/01/1993).
12. Ministero della Sanità, circolare n. 19 del 12 maggio 1993, Analisi chimiche e chimico fisiche di acque minerali naturali.
13. Decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 339, “Disciplina delle acque di sorgente e modificazioni al D.Lgs. 25 gennaio 1992, n. 105, concernente le acque minerali naturali, in attuazione della direttiva 96/70/CE” (G. U. 1° ottobre 1999, n. 231). Abrogato
14. Legge 24 ottobre 2000, n. 323, Riordino del settore termale (G. U. 8 novembre 2000, n. 261).
15. Decreto 2 febbraio 2001, n. 31, Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano (G.U. n° 52 del 03/03/2001).
16. D.M. 11 settembre 2003, Attuazione della direttiva 2003/40/CE della Commissione nella parte

relativa all'etichettatura delle acque minerali e delle acque di sorgente (G.U. 2 ottobre 2003, n. 229).

17. Decreto 29 dicembre 2003, Attuazione della direttiva n. 2003/40/CE della Commissione nella parte relativa ai criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali di cui al decreto ministeriale 12 novembre 1992, n. 542, e successive modificazioni, nonché alle condizioni di utilizzazione dei trattamenti delle acque minerali naturali e delle acque di sorgente - (G.U. n. 302 del 31/12/2003).
18. Decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, Norme in materia ambientale (G. U. n. 88 del 14-4-2006).

Legislativa della Regione Toscana

1. Legge regionale 27 luglio 2004 n. 38 "Norme per la disciplina della ricerca, della coltivazione e dell'utilizzazione delle acque minerali, di sorgente e termali". Boll uff. R. Toscana del 11.6.2008 n. 18 .
2. Direzione generale del diritto alla salute e delle politiche di solidarietà - Applicazione D.M. 29/12/2003 relativo alle acque minerali - Ricerca antiparassitari. Emanazione di linee guida. 4-7-2006.
3. Legge regionale 9 marzo 2006, 9 "Istituzione dell'elenco regionale dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di analisi di autocontrollo delle industrie alimentari"
4. Decreto del presidente della Giunta Regionale Regolamento 25 ottobre 2006, n. 49/R "Regolamento di attuazione della legge regionale 9 marzo 2006, n. 9 (Istituzione dell'elenco regionale dei laboratori che effettuano analisi nell'ambito delle procedure di autocontrollo delle industrie alimentari)".
5. Delibera della Giunta Regionale n. 932 del 17/11/2008 "Sistema integrato dei laboratori della Toscana. Approvazione dei criteri operativi per la realizzazione del Sistema integrato, in attuazione della delibera della G.R. 20/10/2008, n. 839"
6. Decreto del Presidente della Giunta Regionale, n. 11/R del 24/03/2009 "Regolamento di attuazione delle legge regionale 27 luglio 2004, n. 38 (Norme per la disciplina della ricerca, della coltivazione e dell'utilizzazione delle acque minerali, di sorgente e termali)". Boll uff. R. Toscana del 30.3.2009 n. 9.
7. Delibera della Giunta Regionale n. 26 del 18/01/2010 "Sistema integrato dei laboratori della Toscana. Approvazione del progetto definitivo del Sistema integrato elaborato dalla Cabina di regia regionale di cui al DPGR 47/2009. Nuovi compiti della Cabina di regia regionale e

modifica della composizione della stessa. Azioni di supporto al Sistema integrato”

8. Decreto del Presidente della Giunta Regionale n. 165 del 07/10/2011 “Cabina di regia regionale del sistema integrato dei laboratori della Toscana”
9. Delibera della Giunta Regionale n. 890 del 24/10/2011 “Linee guida per la gestione del sistema di allarme rapido per gli alimenti e i mangimi nella Regione Toscana e revoca della Delibera GRT n.405/2009”.
10. Decreto dirigenziale n. 6097 del 19/12/2012 “Sistema flussi dati Servizi di Prevenzione in Sanità Pubblica e Veterinaria. Aggiornamento ed implementazione D. D. 5205 del 21/11/2011”



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana
Via Nicola Porpora 22, 50144 Firenze – tel 055.32061, fax 0553206324
www.arpat.toscana.it - <https://twitter.com/arpatoscana>