DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA
UNIVERSITÀ DI PISA

Corso di Laurea Triennale in Scienze Geologiche

Analisi geochimica delle acque sotterranee della grotta del Tanone (Torano, comune di Carrara, MS): un ulteriore contributo alla conoscenza del bacino idrogeologico apuano

Candidato Marco Munda

Relatore Prof. Giovanni Zanchetta
Correlatore Prof. Riccardo Petrini

ANNO ACCADEMICO 2016-2017

INDICE

INTRODUZIONE.....*pag.04*

CAPITOLO 1. INQUADRAMENTO AREA DI STUDIO

INQUADRAMENTO GEOGRAFICO.....*pag.06*

INQUADRAMENTO GEOLOGICO.....*pag.07*

Storia evolutiva dell'Appennino Settentrionale..... *pag.07*

Successione stratigrafica..... *pag.11*

Assetto strutturale delle Alpi Apuane.....*pag.16*

INQUADRAMENTO GEOMORFOLOGICO.....*pag.19*

CAPITOLO 2. IL CARSISMO APUANO

ASSETTO IDROGEOLOGICO DELLE ALPI APUANE.....*pag.20*

IL CARSISMO.....*pag.24*

Dissoluzione e fattori in gioco.....*pag.33*

Speleogenesi e caratteristiche.....*pag.27*

CONFIGURAZIONE DELLE GROTTE DELLE ALPI APUANE..*pag.30*

LA GROTTA DEL TANONE.....*pag.32*

CAPITOLO 3. METODI E STRUMENTI DI CAMPIONAMENTO.....*pag.35*

MISURE IN SITU.....*pag.36*

Misura del pH.....*pag.36*

Misura della conducibilità elettrica.....*pag.38*

Misura dell'ossigeno molecolare (O_2) disciolto in acqua....*pag.41*

Misura dell'alcalinità.....*pag.43*

MISURE IN LABORATORIO.....*pag.45*

Cromatografia a scambio ionico di ioni maggiori.....pag.46

CAPITOLO 4. PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DATI

PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DATI..... pag.48

CAPITOLO 5. CONCLUSIONI.....*pag.63*

BIBLIOGRAFIA.....*pag.65*

INTRODUZIONE

Le Alpi Apuane ospitano una delle più importanti riserve d'acqua della Toscana settentrionale. La tutela e il monitoraggio di questa risorsa sono di rilevante interesse per le attività socio-economiche della zona.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di dare un contributo alla conoscenza delle acque di grotta delle cavità carsiche apuane, tuttora poco conosciute (Piccini et al., 2008), e dei processi di interazione acqua roccia.

Abbiamo preso a questo proposito come oggetto di studio le acque sotterranee della grotta del Tanone, detta anche grotta di Torano o Tana dei Tufi, situata nel comune di Carrara, nella frazione montanara del paese di Torano (Fig.1).

L'importanza di questo tipo di cavità naturali è riconosciuto a livello locale: infatti all'interno del bacino idrico di Torano abbiamo il maggior contributo risorgivo del comune di Carrara (ben 4 sorgenti), che ne assicura la stabilità idrica sia ad uso idropotabile sia ad uso industriale (Piccini, 2007).

I lavori che si sono occupati di questa zona, per quanto concerne gli studi geochimici di acque sotterranee, hanno avuto come scopo quello di correlare l'attività estrattiva del marmo con la qualità delle acque che ne venivano interessate (Mantelli et al., 2003), altri quello di ricreare un quadro idrogeologico preciso e definito del bacino idrico di Carrara attraverso studi idrologici effettuati tramite tracciamento di acque filtranti (Piccini, 2007).

Il nostro invece è stato quello di studiare le acque prima che arrivino alla sorgente, nel percorso di infiltrazione dopo la prima interazione con il suolo e la roccia.

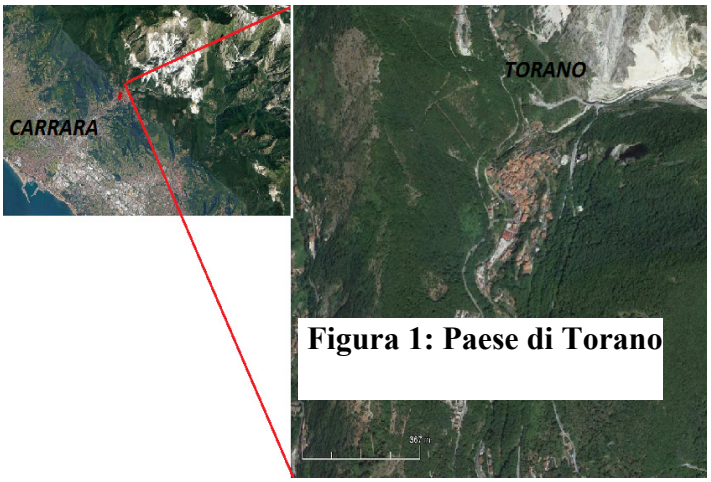

Figura 1: Paese di Torano

Questo tipo di studio è stato ben sviluppato, assieme a studi paleoclimatici, per il sistema carsico del M. Corchia (Mantelli et al., 2003; Piccini et al., 2008; Doveri et al., 2013), per i sistemi ipogei del versante garfagnino (Piccini, 2007) e per la valle del fiume Frigido (Piccini, 1997; Forti et al,. 1995).

Un approccio più simile a quello che è lo scopo di questo lavoro, ovvero cercare di caratterizzare la geochimica delle acque dell'intero complesso apuano attraverso lo studio peculiare di grotte di importanza minore, è stato effettuato sulla Buca della Renella nella valle del fiume Frigido (Tardelli et al,. 2016).

Alla conclusione di questo lavoro di tesi, confrontando i nostri dati con quelli di questi lavori scientifici, aggiungeremo un altro piccolo tassello al quadro geochimico-dinamico delle acque circolanti all'interno della catena delle Alpi Apuane.

CAPITOLO 1. INQUADRAMENTO AREA DI STUDIO

INQUADRAMENTO GEOGRAFICO

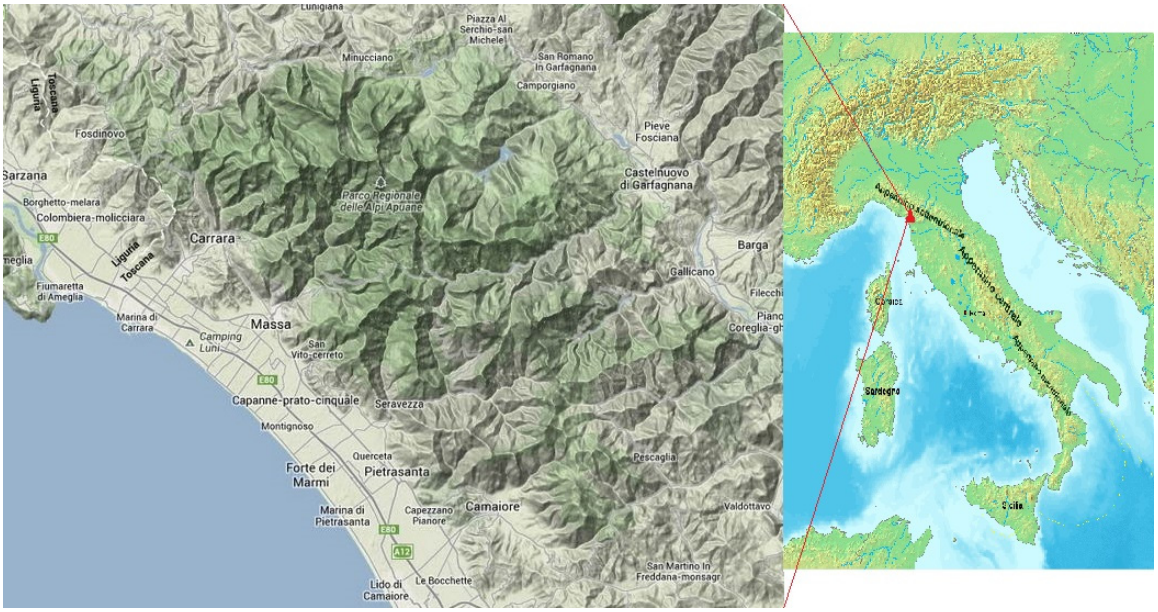

Figura 2: Posizione geografica delle Alpi Apuane

L'area oggetto di studio è localizzata nelle Alpi Apuane (fig. 2), un gruppo montuoso della Toscana nord-occidentale, appartenenti, geograficamente e geologicamente, alla catena dell'Appennino Settentrionale.

Le Alpi Apuane si estendono per circa 50 km in lunghezza e 20 km in larghezza, da Nord-Ovest a Sud-Est, e sono delimitate da confini naturali come il Fiume Serchio a Est, la linea della costa versiliese a Ovest, la foce del Fiume Magra a Nord e la foce del Fiume Serchio a Sud.

La vetta più alta è il M. Pisanino (1947 m), che si discosta dallo spartiacque principale della catena, che va dal M. Pizzo d'Uccello al M. Vallimona.

Una serie di creste secondarie arricchiscono il paesaggio, formando diversi bacini idrografici di notevole importanza locale: il Torrente Carrione, il Torrente Frigido,il Torrente Vezza e il Fosso di Camaiore a Ovest; a Est il paesaggio meno scosceso permette la presenza di lunghe linee displuviali, tributarie del fiume Serchio: da Nord a Sud sono il Torrente di Gramolazzo, il Torrente Edron, la Turrite Secca, la Turrite di Gallicano e il Torrente Pedogna (Piccini, 2005).

La vicinanza al mare di questa catena crea condizioni climatiche uniche, infatti la catena agisce da barriera per le perturbazioni trasportate dai venti marittimi occidentali, causando precipitazioni di circa 2500 mm medi annui (Rapetti e Vittorini, 1994); inoltre il versante occidentale rivolto verso il mare è caratterizzato da precipitazioni medie annue maggiori rispetto a quello orientale (Piccini e Pranzini, 1989).

INQUADRAMENTO GEOLOGICO

Storia evolutiva dell'Appennino Settentrionale

L'Appennino Settentrionale è un *thrust- fold belt* formatosi in età Terziaria, come conseguenza del reciproco movimento della placca Africana e di quella Europea, in particolare è legata alla cinematica tra la placca Iberia a Ovest, solidale con l'Europa, e la placca Adria, microplacca della Tetide, a Est. E' caratterizzato da un impilamento secondo un *thrust* Est vergente delle unità oceaniche del bacino Ligure-piemontese su quelle continentali della placca Adria (Molli ,2008)(Fig.4).

La presenza dell' Oceano Ligure-piemontese è testimoniata dalle numerose sequenze ofiolitiche inglobate nella catena e suggerisce un regime estensivo della zona fino al Cretaceo inferiore. Dal Cretaceo superiore, con l'apertura del bacino dell'Oceano Atlantico si innesca il movimento verso Est della placca Africana. Come conseguenza l'Oceano Ligure-piemontese arresta la sua espansione, iniziando la sua fase di chiusura che terminerà nell'Eocene superiore con

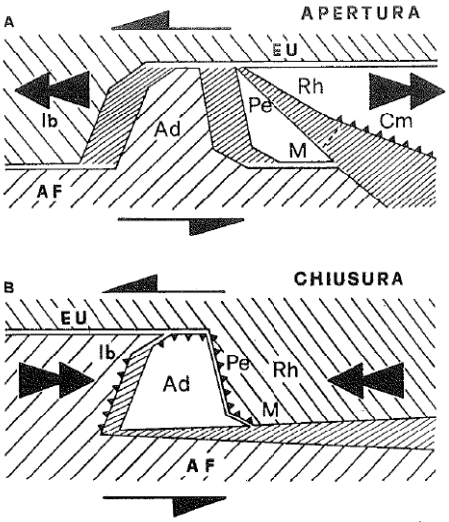

Figura 3: schema tettonico semplificato dell'assetto dell'area nel Mesozoico (da Dewey et al., 1989)

l'inizio della collisione tra placca Iberia e placca Adria (Fig.3).

Nell'Eocene superiore si arriva alla sutura del bacino Ligure-piemontese, finisce quindi la fase di convergenza e inizia quella collisionale (Carmignani et al.,1978).

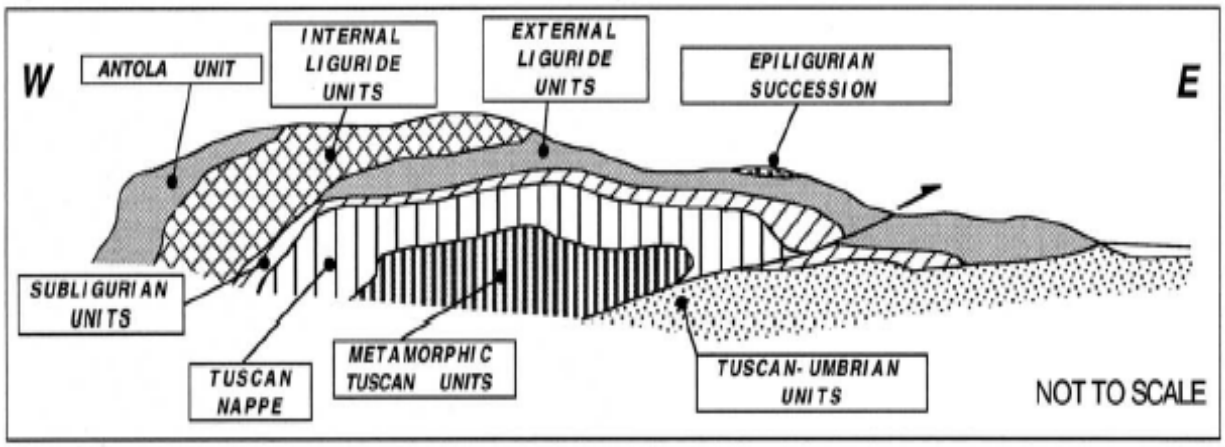

Figura 4: sezione schematica dell'impilamento delle unità tettoniche dell'Appennino Settentrionale (da Marroni et al., 2001)

A seconda della posizione paleogeografica in cui si trovavano (Fig.5), le unità dell'Appennino Settentrionale si dividono in:

- Unità Liguri Interne (IL): derivano dal dominio oceanico e sono dunque caratterizzate da sequenze ofiolitche giurassiche e relativa copertura sedimentarie
- Unità Liguri Esterne (EL): rappresentative della transizione oceano-continente, caratterizzate da succesioni cretaciche- eoceniche
- Unità Subliguri (SL): rappresentative della parte più esterna del margine continentale (Adria)
- Unità Toscane (TU): (metamorfiche e non metamorfiche) composte da un Basamento Varisico e una successione paleozoica-miocenica, rappresentative del settore interno del margine continentale

- più internamente troviamo le Unità Umbro-Romagnole rappresentative della parte più interna del margine continentale

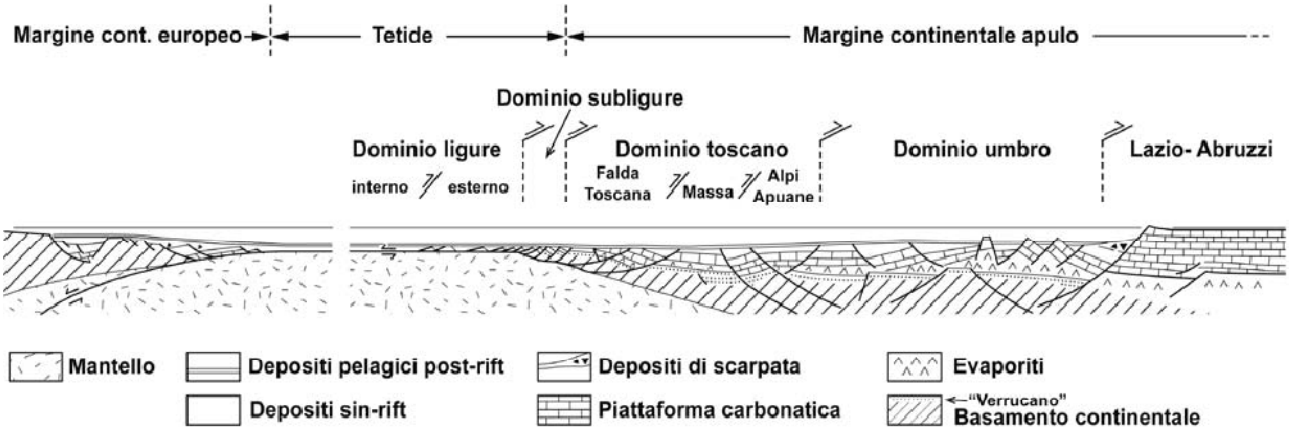

Figura 5: : Ricostruzione al Giurassico superiore del margine continentale apulo, dell'area oceanica della Tetide e del margine continentale europeo. Le frecce indicano i sovrascorrimenti tra le unità tettoniche principali dell'Appennino settentrionale; sud ovest e nord est sono riferiti alle coordinate attuali (da Marroni e Pandolfi 2007)

Queste unità tettoniche si impilano durante la convergenza della placca Adria e di quella europea; attraverso piani di scorrimento, le diverse unità si impilano con una vergenza verso Est. Succede dunque che le unità più esterne, unità IL e EL, vanno a costituire le unità strutturalmente superiori; mentre le unità rappresentative del margine vengono coperte da queste, unità strutturalmente inferiori (Fig.4).

E' all'interno di questo quadro geodinamico che l'Unità delle Alpi Apuane, l'Unità di Massa e quella delle Panie, facenti parte delle Unità Toscane metamorfiche si diversificano dalle Unità Toscane non metamorfiche.

Dalla successione stratigrafica (Fig. 6) di Falda Toscana e Unità delle Alpi Apuane si nota come queste unità siano formate da formazioni provenienti da ambienti deposizionali simili, e quindi da sedimenti di uguale natura.

L'evoluzione della storia strutturale e metamorfica dei due domini toscani si ha durante l'impilamento delle unità tettoniche: mentre la Falda sovrascorre sull'unità sottostante, come succede per le unità del dominio oceanico, il gruppo delle unità metamorfiche rimane "incollato" al substrato, rimanendo bloccato all'interno della catena montuosa in sviluppo.

Molti studiosi, nonostante sia tutt'oggi motivo di dibattito, ritengono che la principale causa di questo comportamento sia da imputare alle formazioni presenti alla base delle due successioni stratigrafiche toscane. Al contatto con il basamento la Falda Toscana è costituita da uno strato di evaporiti e calcari, che alla fine del movimento tettonico si presenta come una breccia tettonica. La formazione è quella del Calcare Cavernoso (CCA) e si ritiene che la sua componente evaporitica abbia favorito il movimento agendo da "lubrificante" durante l'impilamento tettonico della Falda (Carmignani et al.,1993 ; Hodgkings e Stewart, 1993).

Tuttavia, l'ambiente sedimentario in cui si consolidano i depositi delle Unità delle Apuane è leggermente diverso. Alla base della successione troviamo calcari a componente dolomitica, che prendono il nome di Grezzoni (GR).

A differenza del CCA, avendo proprietà lito-reologiche differenti, i Grezzoni impediscono il sovrascorrimento dell'unità delle Apuane, causandone il seppellimento e l'inglobamento nel profondo della catena, da qui vi sarà uno sviluppo tettono-metamorfico tale da renderle tanto diverse dalla Falda Toscana (Carmignani et al.,1978) .

Nel Miocene, in conseguenza dell'arretramento fessurale dello *slab,* ha inizio una fase estensionale. Essa è responsabile dell'apertura del bacino Ligure-provenzale prima, del Mar Tirreno dopo, e dell'esumazione del *metamorphic core complex* delle Alpi Apuane attraverso una deformazione sia duttile che fragile (Carmignani et al., 2010), che modella il nucleo apuano in un duomo di scistosità secondo faglie bordiere di direzione appenninica e antiappeninica (Elter e Sandrelli, 1994).

Successione stratigrafica

La finestra tettonica delle Alpi Apuane rappresenta i livelli strutturali più profondi della successione appenninica, livelli che possiamo ritrovare nelle porzioni più interne dell'Appennino settentrionale, e viene definito come Complesso metamorfico delle Alpi Apuane (*metamorphic core complex*).

Oltre alla Falda Toscana, che delimita al tetto l'intero *core complex*, in quanto unità strutturalmente superiore, si distinguono due unità tettono-metamorfiche sovrapposte: l'Autoctono (Unità delle Apuane), geometricamente inferiore, e l'unità di Massa.

Quest'ultima affiora solamente nella parte occidentale della finestra tettonica e presenta un grado metamorfico più elevato rispetto alle Unità delle Apuane (Molli et al., 2000).

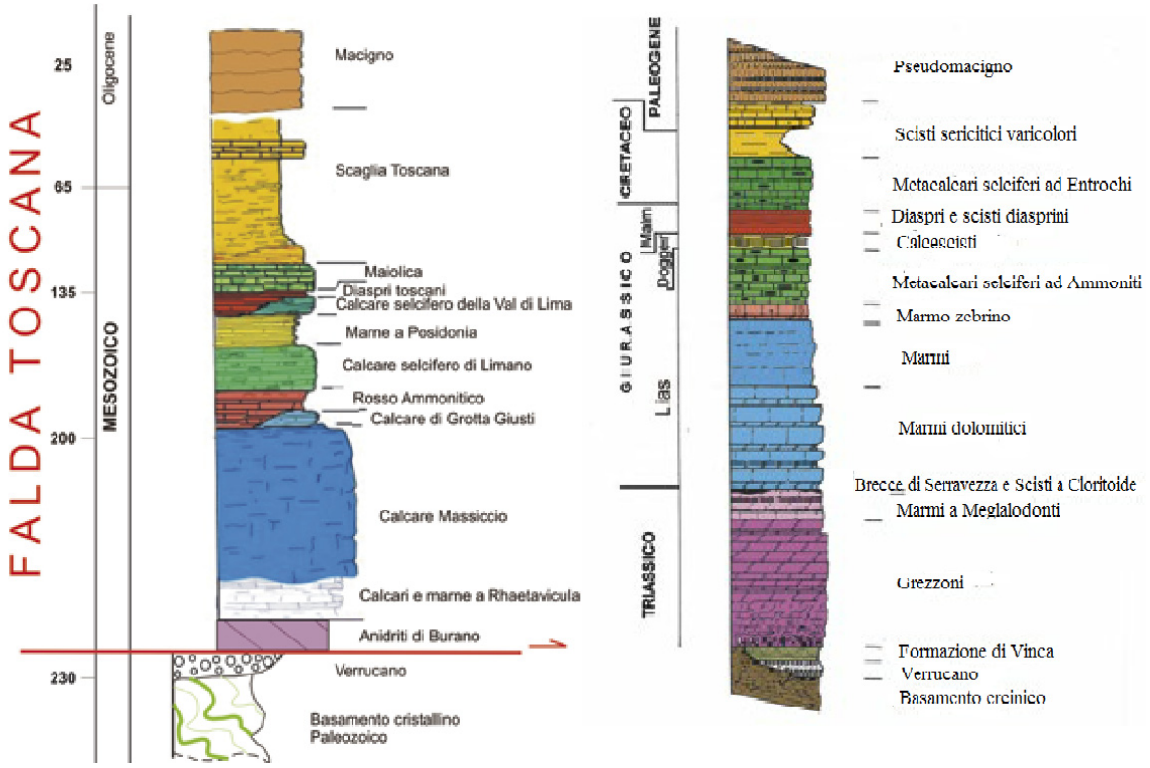

Figura 6: successione stratigrafica dell' Unità della Falda Toscana e dell'Unità delle Apuane (da Pandeli, 2017)

Il Dominio Toscano è cosi rappresentato dall'Autoctono e dalla Falda Toscana (Fig.6).

Falda Toscana

La Falda Toscana è una successione che va dal Trias all'Oligocene inferiore, che poggia su un basamento ercinico in discordanza angolare.

Questa Unità è coinvolta nell'impilamento Appenninico. Il movimento tettonico nel quale è coinvolto non genera un metamorfismo degno di nota, tuttavia sono presenti pieghe isoclinali e faglie anche con notevole rigetto dovute a una discreta deformazione duttile e fragile.

La successione, nella nostra zona d'interesse, è pressoché costituita, dal basso verso l'alto, in questo modo:

- Formazione del Verrucano (Trias Superiore) - A contatto in discordanza, con il basamento ercinico, costituito da conglomerati a ciottoli di quarzo derivanti dal basamento ercinico di età cambriana. La loro deposizione è datata al Trias Superiore e, testimoniata da ciottoli e conglomerati, di origine fluviale.

  La parte sommitale di questa formazione prende il nome di formazione di Vinca (VIN), (Carnico Superiore) ed ha una rilevanza minore se confrontata alle altre formazioni. Questa formazione è a contatto sedimentario con le anageniti della formazione del Verrucano e rocce dolomitiche del Cretaceo. Si passa da ambiente fluviale a marino.
- Calcare Cavernoso (CCA),(Norico) - Calcari dolomitici intercalati a gessi, in cui è frequente l'aspetto a "cellette" dovuto alla dissoluzione delle dolomie e l'idratazione delle anidridi in fase diagenetica. Si presenta come una roccia molto brecciata, brecce tettoniche risalenti all'impilamento Appenninico.
- Calcare a Rhaetavicula contorta (RET),(Retico) - Calcari e dolomie grigio scure in strati decimetrici con intercalazioni di marne giallastre.

Ambiente deposizionale lagunare con mare poco profondo e circolazione limitata riducente.

- Calcare Massiccio (MAS),(Hettangiano) - Calcari massivi o debolmente stratificati, di colore grigio chiaro. Anch'esso di origine lagunare, ma sia aperta che chiusa, con una circolazione favorevole allo sviluppo di biocostruttori.
- Rosso Ammonitico (RSA),(Sinemuriano) - Calcilutiti marnose, stratificate o nodulari, di colore da rosso-rosato a grigio-avana. Le sue caratteristiche litologiche e paleontologiche suggeriscono un ambiente deposizionale di alto fondo, cioè abbiamo un ulteriore inabissamento della piattaforma carbonatica.
- Calcare Selcifero di Limano o semplicemente Calcare Selcifero Inferiore (LIM),(Lias medio- superiore) - Calcari grigio chiari, ben stratificati, con liste e noduli di selce di colore grigio chiaro e sottili livelli marnosi.
- Calcari e Marne a Posidonia (POD),(Pliensbachiano-Bathoniano) - Marne e calcari marnosi grigio-verdi. La forte componente pelitica e l'abbondanza di bioclasti pelagici indicano un ulteriore abbassamento della piattaforma, al di sotto della zona di compensazione dell' Aragonite (ACD).
- Calcare selcifero della Val di Lima o semplicemente Calcare Selcifero Superiore (SVL),(Bathoniano-Titoniano) - Calcareniti da grossolane a fini e calcilutiti silicee grigie con abbondanti liste e noduli di selce. I caratteri sedimentologici sono riferibili a risedimentazione di eventi torbiditici di conoide marina.
- Diaspri (DSD),(Titoniano) - Radioraliti rosse, grigie, verdi, violacee intensamente fratturate riferibile a una sedimentazione di bacino profondo, al di sotto della zona di compensazione dei carbonati (CCD)

- Calcare Maiolica (MAI),(Titoniano superiore-Aptiano Inferiore) - Calcari fini di colore da bianco ad avana in strati di spessore variabile da pochi cm a qualche decimetro , di ambiente pelagico profondo, ma al di sopra della CCD.
- Scaglia Toscana (STO),(Aptiano-Oligocene superiore)- Vi è una grande variabilità di litologie da argilliti a radiolariti, con intercalazioni di marne e di liste silicee; tuttavia l'ambiente di sedimentazione di scarpata è l'interpretazione unanime sulla sua origine
- Macigno (MAC)(Oligocene superiore-Miocene Inferiore) - Torbiditi quarzo-feldspatiche di avanfossa, spesso non riconoscibile in affioramento per le numerose coltri di detrito, che per natura stessa del Macigno, sono comuni.

Unità delle Apuane

La successione dell'autoctono è, anch'essa, costituita da un basamento paleozoico sul quale poggia in discordanza una successione metasedimentaria mesozoica; il basamento è correlabile a quello dell'Unità di Massa in quanto ha subito un metamorfismo e una deformazione in facies scisti verdi.

Per la copertura, invece, osserviamo una paragenesi metamorfica tipica di zone a clorite e biotite della facies scisti verdi: Temperature tra i 350°C e i 450°C e pressioni tra i 0,4 GPa e i 0,6 GPa, quindi di grado metamorfico minore rispetto alla sovrastante Unità di Massa (temperature tra i 420°C e i 500°C e pressioni tra gli 0,6 e gli 0,8 GPa) (Franceschelli et al.,1996).

Per quanto riguarda la copertura mesozoica troviamo depositi che vanno da quelli tipici di ambiente costiero a quelli di piattaforma fino ad arrivare a depositi di ambiente pelagico; infatti tutta la successione, sebbene metamorfosata, è da ritenersi quasi del tutto identica a quella della Falda Toscana, unica differenza sostanziale e fondamentale è il livello riferibile al

Trias superiore che determina il diverso comportamento reologico durante la fase collisionale.

La successione stratigrafica, che varia in spessore a seconda della locazione geografica, è, nella nostra zona d'interesse, così composta (dal basso verso l'alto):

- la Formazione del Verrucano è anche per questa successione rappresenta il livello base in contatto angolare con il basamento ercinico
- Al di sopra entriamo nel Norico e troviamo la Formazione dei Grezzoni (GRE) costituita da dolomie di piattaforma carbonatica tardo-Triassica, di cui fanno parte i metacalcari micritici e marne di Colonnata ("nero di Colonnata") che seguono subito al di sopra.
- Le formazioni dei Marmi dolomitici, dei Marmi s.l. (AUN) e del marmo zebrino (Hettangiano), corrispondenti nella Falda al calcare massiccio (MAS) e al rosso ammonitico (RSA) derivano da bacini in condizioni simili ai corrispettivi della Falda Toscana
- Seguono Metacalcari con selci (CLF) corrispondenti a LIM, POD da cui derivano calcescisti e diaspri
- la Formazione degli Scisti sericitici (SSR) corrispondente alla Scaglia Toscana è rappresentativa di una sedimentazione di tipo bacinale (Aptiano-Oligocene Inferiore)
- al tetto della successione troviamo la Formazione dello Pseudomacigno corrispondente alla formazione non metamorfica del Macigno

L'evoluzione dell'Appennino Settentrionale, e delle Alpi Apuane, è associata a deformazioni fragili e quindi a faglie normali che inducono a grosse variazioni di spessori delle successioni a seconda della localizzazione paleogeografica all' interno del bacino; quindi è comune trovare successioni

ridotte o condensate nelle quali possono mancare uno o più membri della successione.

Assetto strutturale delle Alpi Apuane

La complessa storia evolutiva delle Alpi Apuane è testimoniata dalle articolate strutture sia duttili che fragili, ben riconoscibili al livello della micro e della macro scala. Strutture che ci raccontano come in momenti diversi il *core complex* sia stato sottoposto a diversi gradi di stress e come queste rocce si siano comportate in risposta a questi.

Le Alpi Apuane sono definite come un "duomo di scistosità", in quanto è caratterizzato da una foliazione che immerge nel senso di immersione delle faglie bordiere. Quest'importante caratteristica è riscontrabile in tutto il *core complex* apuano ed è imputabile alle varie deformazioni plastiche subite.

Gli effetti della fase compressiva e poi di quella distensiva (Fig. 8) hanno portato alla formazione di due classi di geometrie di deformazione: fase D1 e D2.

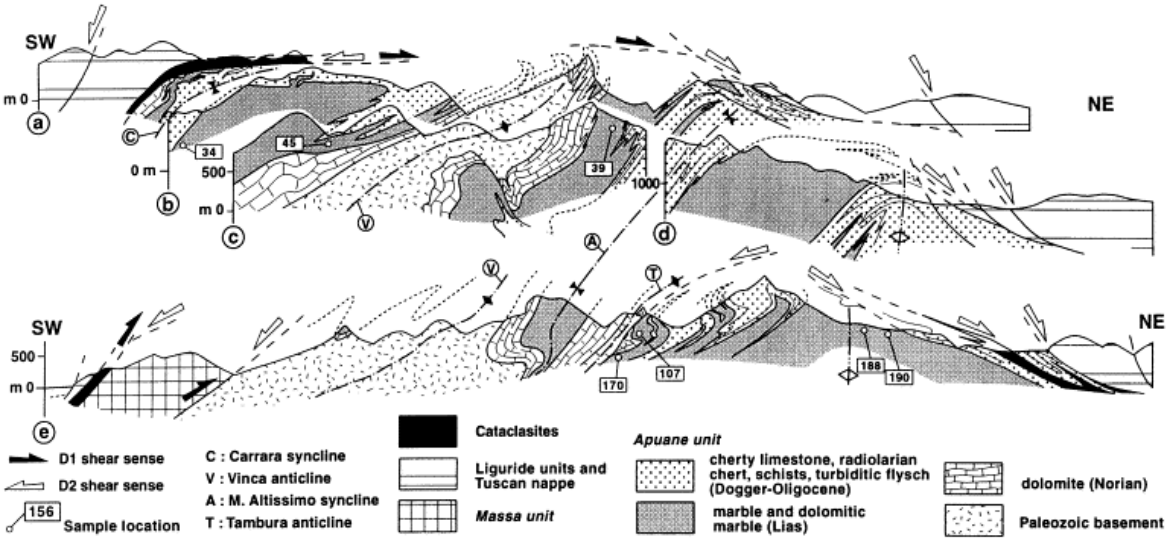

Figura7: sezione schematica delle principali strutture plicative delle Alpi Apuane (da Molli et al., 2000).

Fase D1

La fase D1 è associata all'impilamento delle unità tettoniche più superficiali non metamorfiche (Unità Liguri s.l. e Falda Toscana) ed è accompagnata da *undethrusting*; queste deformazioni sono testimoniate da una foliazione metamorfica principale S1, evidente nella maggior parte delle rocce del *core 7 comlplex* apuano.

Questa anisotropia rappresenta il piano assiale di pieghe isoclinali non cilindriche (*sheat fold*) presente a ogni tipo di scala, dalla millimetrica alla plurichilometrica, associata a questa troviamo una lineazione di estensione L1 interpretabile come la direzione principale di trasporto delle unità tettoniche durante l'impilamento.

Le principali strutture plicative osservabili nell' "Autoctono" sono, da Ovest a Est: la Sinclinale di Carrara, l'Anticlinale di Vinca-Forno, la Sinclinale di Orto di Donna - M. Altissimo - M. Corchia e l'anticlinale di M.Tambura (Fig.7).

Il nucleo delle principali antiforme-anticlinali è costituito dal basamento paleozoico, mentre quello delle sinclinali è rappresentato dai termini più giovani della successione mesozoica.

L'interpretazione generale di questa deformazione, assieme ai dati cinematici e la distribuzione dello strain, racconta di un primo piegamento principale (D1a) associato allo sviluppo di pieghe isoclinali suborizzontale di dimensioni chilometriche; segue poi un accavallamento ed un iniziale esumazione (*antiformal stack* fase, (D1b) in cui si ha l'amplificazione delle precedenti strutture D1, con sviluppo di zone di taglio "*top-to-the-NE*"

Fase D2

L'evento deformativo D2 è caratterizzato dallo sviluppo di pieghe da aperte a chiuse, non cilindriche, associate ad un paino assiale suborizzontale; queste pieghe sono legate all'attività delle faglie bordiere del complesso

metamorfico, dovute allo stato di stress estensivo al di sotto del quale la catena è sottoposta.

L'esumazione della catena dovuta a questi eventi, porta anche a una deformazione fragile del *core complex* con sviluppo di faglie dirette e listriche, sia a basso che ad alto angolo.

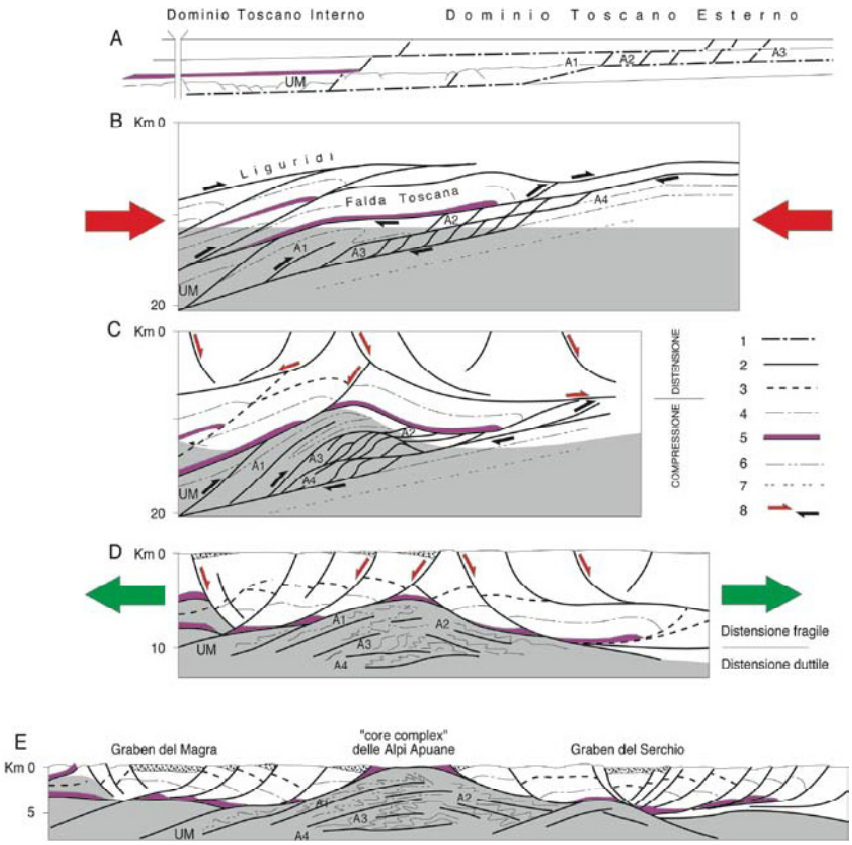

Figura 8: sezione schematica rappresentativa degli eventi deformativi in fase collisionale (D1) e post-collisionale (D2) responsabili delle principali strutture plicative Apuane (da Molli et al., 2000).

INQUADRAMENTO GEOMORFOLOGICO

La morfologia della catena si presenta con forme aspre e scoscese con pendii ripidi, creste aguzze e pareti verticali alte fino a 800 m; il tutto è messo in risalto dalla scarsa vegetazione boschiva presente sulle litologie calcare che vanno a contrastare quella boschiva che si sviluppa sui versanti più dolci delle rocce scistose del basamento e di quelle argilloso-arenaceo della copertura terziaria (Ferrarini, 1966).

Questa configurazione morfologica è il risultato di un veloce *uplift* tettonico, seguito da un'importante erosione sia fluviale sia,quando le condizioni climatiche ne hanno consentito l'azione, glaciale che ne hanno accentuato l'aspetto alpestre e che tanto le differenzia dalla geomorfologia tipica dell'Appennino Settentrionale (Braschi et al, 1987).

Le diversi fasi glaciali che si sono susseguite dall' esumazione della catena ad oggi hanno lavorato in maniera diversa sui due versanti principali. Il versante marittimo, con il suo alto gradiente altimetrico e l'esposizione verso Sud-Ovest, ha ospitato piccoli circhi glaciali e piccole lingue (circo glaciale del M. Spallone, avvallamento tra M. Sagro e Campo Cecina); mentre i ghiacciai più importanti si sono sviluppati sul versante Nord-Est con fronti glaciali che arrivavano al di sotto dei 600m (Federici, 1981).

Le morfologie carsiche invece accompagnano e a volte eclissano le altre di natura glaciale e fluviale; se ne parlerà più approfonditamente nel prossimo paragrafo.

Oltre a questi fattori, di notevole importanza è l'assetto strutturale, che porta a rovesciamenti e a giaciture quasi mai sub-orizzontali; questo aspetto è ben visibile confrontando le aspre morfologie del versante sud- occidentale con quelle più dolci del versante garfagnino, infatti nel primo sono dominanti le litologie calcaree mentre nel secondo quelle silico-calastiche

La morfologia della zona non dipende solo da fattori naturali come litologia, assetto strutturale e alterazione chimico-fisica; infatti l'azione antropica ha un forte impatto sull'intero complesso.

La natura calcarea e la particolare evoluzione tettono-metamorfica, infatti, fanno si che le Alpi Apuane ospitino uno dei più grandi giacimenti di marmo del mondo.

L'attività estrattiva risale a tempi antichissimi, ne esiste documentazione sin dall'epoca etrusca (Bruschi et al., 1984), e con l'avvento delle nuove tecnologie e tecniche estrattive, ha raggiunto negli ultimi 50 anni ritmi talmente elevati da compromettere l'ecosistema e l'ambiente montano delle Alpi Apuane stesse.

Il maggior impatto sulla morfologia di queste montagne, oltre che la vera e propria rimozione di roccia in situ, è dato dall'ingente quantità di materiale di scarto dovuto all' attività estrattiva: i ravaneti, che riversati lungo i versanti adiacenti alla cava costituiscono un elemento tipico del paesaggio delle Alpi Apuane .

Seppur di notevole valore commerciale, in quanto trovano impiego nel mercato dell' industria chimica, cartaria, edilizia e dei dentifrici, essi rappresentano una delle principali fonti di dissesto idrogeologico dell' area. Negli ultimi anni infatti sono stati interessati da fenomeni di frana del tipo *debris flow*, in quanto sedimento sciolto con matrice fangosa e ciottoli di medie dimensioni duranti le forti piogge rappresentano una seria minaccia per i paesi montani limitrofi e per la città di Carrara in cui confluiscono tutti i piccoli impluvi del bacino marmifero (Torrente Carrione) (Carmignani et al., 2007).

CAPITOLO 2. IL CARSISMO DELLE ALPI APUANE

ASSETTO IDROGEOLOGICO DELLE ALPI APUANE

Nelle Alpi Apuane gli acquiferi carbonatici alimentano oltre 80 sorgenti con valori di portata che vanno da 10 a 1600 L/s con temperature comprese tra gli 8 e i 15 °C (Tab.1).

	Name	Municipality	Elevation m a.sl.	Qav L/s	Qmin L/s	Qmax L/s	Qmin/ Qmax	rock type	Use
1	Equi springs	Fivizzano	257	500	50	15000	0.001	metamorphic	free
2	Lucido springs	Fivizzano	260	230	55	600	0.250	metamorphic	free
3	Tenerano	Fivizzano	490	20	5	50	0.100	non-metamorphic	captured
4	Carbonera	Carrara	255	80	20	150	0.167	metamorphic	captured
5	Gorgoglio	Carrara	170	40	15	170	0.088	metamorphic	captured
6	Tana dei Tufi	Carrara	160	75	3	100	0.040	non-metamorphic	captured
7	Torano spring group	Carrara	185	95	30	110	0.273	metamorphic	captured
8	Ratto springs	Carrara	155	180	140	300	0.348	metamorphic	free
9	Martana springs	Carrara	200	90	72	170	0.424	metamorphic	free
10	Cartaro	Massa	205	400	135	800	0.204	metamorphic	captured
11	Polla di Forno	Massa	230	1600	135	8000	0.019	metamorphic	free
12	Renara	Massa	230	200	30	2300	0.091	metamorphic	free
13	Polla di Altagnana	Massa	305	60	13	180	0.072	metamorphic	free
14	Porta springs	Montignoso	10	110	70	170	0.059	non-metamorphic	free
15	Polla dell'Altissimo	Seravezza	575	60	5	100	0.063	metamorphic	captured
16	Polla del Giardino	Seravezza	400	30	5	80	0.063	metamorphic	captured
17	Pollaccia	Stazzema	545	880	40	6000	0.012	metamorphic	free
18	Fontanacce	Stazzema	176	120	60	500	0.140	metamorphic	free
19	Botronchio	Stazzema	800	50	7	100	0.070	metamorphic	free
20	Mulini di S'Anna	Pietrasanta	330	50	15	150	0.100	metamorphic	captured
21	Grotta all'Onda	Camaiore	635	70	40	260	0.267	metamorphic	captured
22	Tecchiarella	Minucciano	950	30	5	50	0.100	non-metamorphic	captured
23	Fracassata	Minucciano	775	30	15	40	0.375	non-metamorphic	captured
24	Aiarone	Vagli Sotto	575	200	60	350	0.114	metamorphic	free
25	Fontanaccio	Molazzana	430	30	6	400	0.015	metamorphic	free
26	Chiesaccia	Vergemoli	600	150	65	300	0.217	metamorphic	free
27	Tana che Urla	Vergemoli	600	30	1	1500	0.001	metamorphic	free
28	Buca del Tinello	Vergemoli	540	20	2	200	0.010	metamorphic	free
29	Battiferro	Vergemoli	525	40	10	200	0.050	non-metamorphic	free
30	Polla dei Gangheri	Vergemoli	260	300	200	800	0.250	non-metamorphic	captured

Tabella 1: principali sorgenti apuane e loro caratteristiche (da Menichini et al., 2016)

Nonostante l'alto gradiente topografico delle valli, l'infiltrazione raggiunge il 45% delle precipitazioni, valore compatibile con quello riscontrato nei massicci carbonatici circum-mediterranei (Pranzini, 1991).

Attraverso il percolamento gravitativo, l'acqua si accumula sotto l'epicarso, seguendo le geometrie dell'acquifero; solo localmente il basamento paleozoico impermeabile guida i flussi idrici lungo il contatto, più spesso abbiamo invece una diminuzione della permeabilità verticale che fa da soglia idrogeologica. Caratteristica di certo peculiare di questi acquiferi è l'alto grado di fessurazione e la fitta interconnessione tra i diversi acquiferi (Piccini, 2002).

Possiamo identificare due principali complessi idrogeologici caratterizzati da alta permeabilità e fenomeni carsici: il primo composto dalle unità metamorfiche (marmi, metadolomie, diaspri) che rappresenta il più importante della zona, delimitato dal basamento paleozoico sul fondo, e da rocce a bassa permeabilità al tetto. Il secondo invece è rappresentato dalle brecce tettoniche, termine intermedio tra le unità metamorfiche toscane e quelle non metamorfiche della Falda Toscana, rappresentate dall' unità del Calcare Cavernoso (CCA) (Baldacci et al., 1993)(Fig.9).

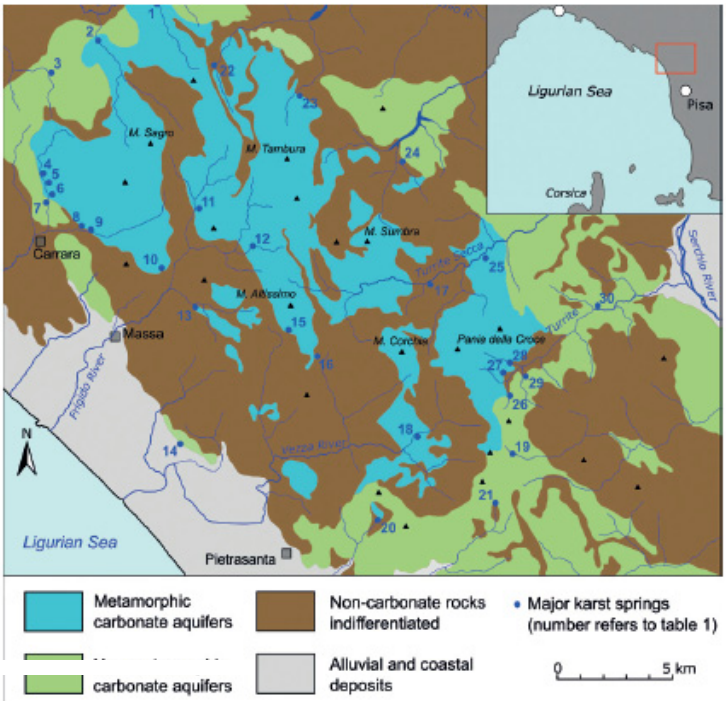

Figura 9: Carta idrogeologica schematica delle Alpi Apuane (da Menichini et al,. 2016)

Questi due complessi non sempre sono separati e localmente presentano scambi idrici occasionali (per esempio piene).

Fra gli acquiferi minori troviamo i depositi morenici e detritici, localmente molto estesi (lato NE della catena) , in condizioni di giacenza su rocce impermeabili.

Le manifestazioni sorgentizie, come detto, sono molte e si concentrano sul lato SW, rivolto verso il mar Ligure (Masini, 1960). Altra differenza nelle venute a giorno delle acque sta nella locazione altimetrica di queste nei due versanti principali (quello marittimo e quello garfagnino). Infatti le sorgenti del versante marittimo sono localizzate tra un'altezza di 200 e 270 m s.l.m., mentre quelle del versante interno tra i 540 e i 600 m s.l.m (Fig.10).Questa differenza è la conseguenza dell'evoluzione morfo-tettonica recente della regione (Piccini e Pranzini, 1989), infatti i bacini marittimi hanno subito una profonda incisione durante l'*uplift* Quaternario della catena, che ha causato l'emersione delle soglie di bassa permeabilità, invece nei bacini interni queste soglie sono determinate dall'evoluzione tettonica del fiume Serchio (Piccini,2011).

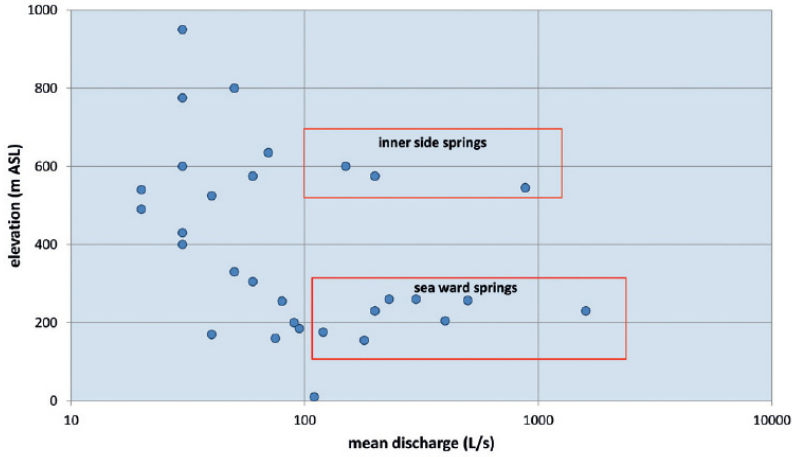

Figura 10: Distribuzione altimetrica delle principali sorgenti apuane in relazione alla Tab. 1. In ascissa è rappresentata l'entità della portata (L/s),mentre in ordinate l'altezza della venuta a giorno(m) (da Menichini et al., 2016)

IL CARSISMO

Il carsismo è il fenomeno di alterazione chimica tipico delle rocce molto solubili, come le rocce carbonatiche ed evaporitiche. Affinché si manifesti è necessaria la presenza di acqua in forma liquida, di conseguenza è un fenomeno ben sviluppato nelle zone temperate, tropicali ecc... attuali o passate, caratterizzate dalla presenza di precipitazioni elevate e dalla presenza di organismi nel suolo.

Con questo termine non viene considerata solo la dissoluzione della roccia, ma anche la reazione inversa nella quale il $CaCO_3$ presente nelle acque supera il limite di saturazione, con conseguente precipitazione di carbonato di calcio.

La presenza di questo fenomeno non esclude la concomitanza di altri, quali quello fluviale e glaciale ad esempio (proprio il caso delle Alpi Apuane), si parla dunque di morfologia carsica nel momento in cui i processi di dissoluzione saranno dominanti rispetto agli altri.

La circolazione di queste acque all'interno della roccia, e quindi la dissoluzione, è favorita dalla presenza di condizioni strutturali e tessiturali adatte come l'esistenza di discontinuità (fratture, diaclasi, stratificazione ecc..) o dalla presenza di una discreta permeabilità della roccia.

Il ruolo della CO_2

Dal punto di vista quantitativo, studi sperimentali dimostrano come in 1 L di acqua pura ad una temperatura di 25°C, si sciolgano 12 mg di calcite (di poco superiore ai 10 mg di silice in rocce silicatiche) quantità che difficilmente spiega l'effettivo ammontare della dissoluzione in natura delle rocce carbonatiche.

Un progressivo aumento della CO_2 in soluzione aumenta di molto questi valori (400 mg/L di calcite), mentre da certi valori in poi ($pCO_2 > 0,1$ bar) per le rocce silicatiche resta costante (De Waele e Piccini, 2008).

E' evidente, perciò, che la presenza di specie chimiche differenti nelle acque naturali, fra tutte l'anidride carbonica (CO_2) influenzino l'aggressività chimica delle acque.

A sua volta la presenza di CO_2 dipende dalla pressione parziale della CO_2 nell'atmosfera, più questa sarà alta e più anidride carbonica si scioglierà in acqua.

Tuttavia la principale fonte di CO_2 proviene dai suoli: la respirazione cellulare degli organismi viventi cede CO_2 al suolo, arricchendolo. L'acqua, attraversando il suolo, prende in carico questa specie, acidificandosi.

Il processo di dissoluzione può essere riassunto nella seguente equazione:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

La reazione è reversibile, se va da sinistra a destra avremo dissoluzione, mentre da destra a sinistra avremo precipitazione di $CaCO_3$. Questa equazione di reazione non è altro che l'unione di 6 reazioni che avvengono contemporaneamente:

- dissoluzione dell'anidride carbonica CO_2 (gas) $\leftrightarrow$ CO_2 (aq)
- formazione di acido carbonico CO_2 (aq) + $H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$
- a cui segue la doppia dissociazione dell'acido $H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$ e $HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$
- dissociazione dell'acqua $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$
- dissoluzione del carbonato di calcio $CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$

In un sistema aperto la CO_2 che viene consumata nella reazione che rilascia H^+ può sempre essere reintrodotta nel sistema attraverso l'interfaccia aria-acqua fino al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico (es. lago sotterraneo su calcare a contatto con l'aria) . In un sistema chiuso (quale una vena d'acqua in una frattura) la quantità di CO_2 potenzialmente dissolubile è

molto inferiore di quella del sistema aperto, in quanto non c'è ricarica di CO_2 che viene esaurita (Fig.11).

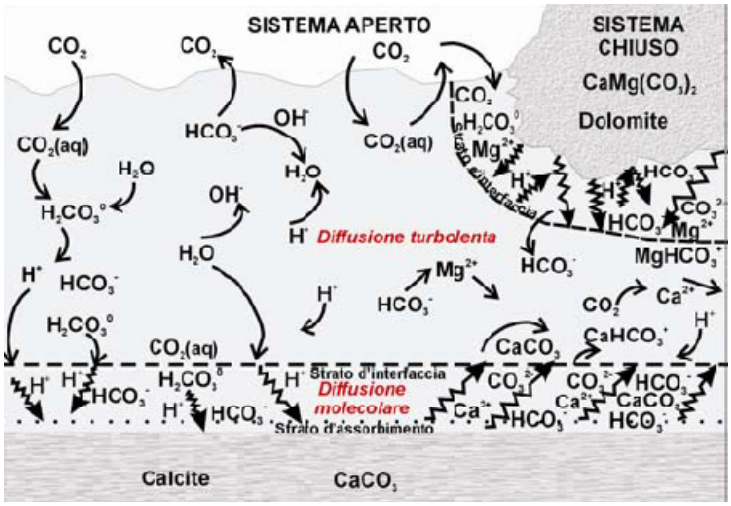

Figura 11: Reazione di dissoluzione del carbonato di calcio in sistemi chiusi ed aperti: sistema aperto roccia acqua-aria (sopra), sistema chiuso acqua-aria (mezzo) e sistema chiuso roccia-acqua (sotto) (da De Waele e Piccini, 2008)

Oltre alla pressione parziale dell'anidride carbonica, e quindi alla quantità di CO_2 che si può dissolvere in acqua, l'aggressività delle acque dipende più o meno da altri fattori:

- Temperatura: la CO_2 è più solubile in acqua con l'abbassarsi della temperatura, ne segue che si dissolverà più CO_2 e quindi più $CaCO_3$
- Pressione: la solubilità della CO_2 aumenta con valori maggiori di pressione idrostatica, processo rilevante nelle prime centinaia di metri dell'acquifero
- Altri acidi: dall'equazione di dissoluzione è facile intuire che un apporto di ioni H^+ provenienti da altri acidi in soluzione, oltre a quello carbonico, aumenta il potere dissolutivo della soluzione. Questi acidi possono essere prodotti dal metabolismo di organismi viventi o dall'ossidazione di alcuni minerali (soprattutto solfuri) presenti nel sistema

- Miscelazione: si ha quando abbiamo due soluzione sature in $CaCO_3$ ad una certa temperatura che interagiscono, la nuova soluzione sarà, alla solita temperatura, sottosatura in $CaCO_3$ e quindi si ha un rinnovamento l'aggressività dell'acqua.

Speleogenesi

La formazione di un sistema carsico è strettamente dipende principalmente da fattori idrogeologici, tra i quali i più importanti sono la quantità di precipitazione e l'infiltrazione efficace in funzione del tempo e dello spazio (Palmer e Audra, 2004).

A seconda della provenienza delle acque i processi speleogenetici cambiano, distinguendo le grotte in due categorie:

- quelle epigeniche in cui l'acqua proviene dalla superficie e di norma è governata dalla gravità, la cui aggressività è il risultato dei processi superficiali che subisce durante l'infiltrazione
- quelle ipogeniche in cui l'acqua deriva da fonti profonde, la cui aggressività dipende dalle specie chimiche che sono rimaste in soluzione . Queste grotte non sono influenzate dai processi superficiali, e se lo sono, lo sono in piccola misura (Fig.12).

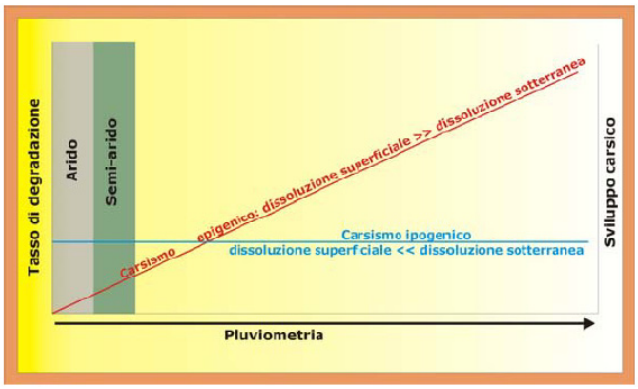

Figura 12: differenza tra grotte epigeniche (influenzate dalla pluviometria), e le grotte ipogeniche che si sviluppano anche in aree dove non piove quasi mai (modificato da Auler e Smart, 2003).

La maggior parte dei sistemi carsici epigenici si forma per erosione meccanica e dissoluzione chimica da parte delle acque epigeniche che si muovono per gravità dai punti d'infiltrazione verso i punti di recapito (risorgive).

La formazione di queste cavità si sviluppa in tre stadi (Fig.13):

- formazione di protocondotti
- configurazione di una rete di drenaggio preferenziale
- allargamento dei protocondotti

Con l'instaurarsi di un gradiente idraulico l'acqua comincia a muoversi lungo le discontinuità presenti nella roccia, collegando i punti di entrata con quelli di uscita. E' un processo che avviene in condizioni di pieno carico dei condotti (saturi), in cui il principale processo genetico è la dissoluzione chimica. Questa fase, che dura all'incirca fino a che i condotti non hanno spessore maggiore di 5 mm è caratterizzata da un flusso laminare delle acque.

Di questi condotti solo alcuni saranno favoriti e si svilupperanno, infatti, si creano le condizioni per instaurare un regime di flusso turbolento, anche temporaneo, in cui si innescano i processi di erosione meccanica per opera delle particelle prese in carico dall'acqua (White, 1988) (Fig.14).

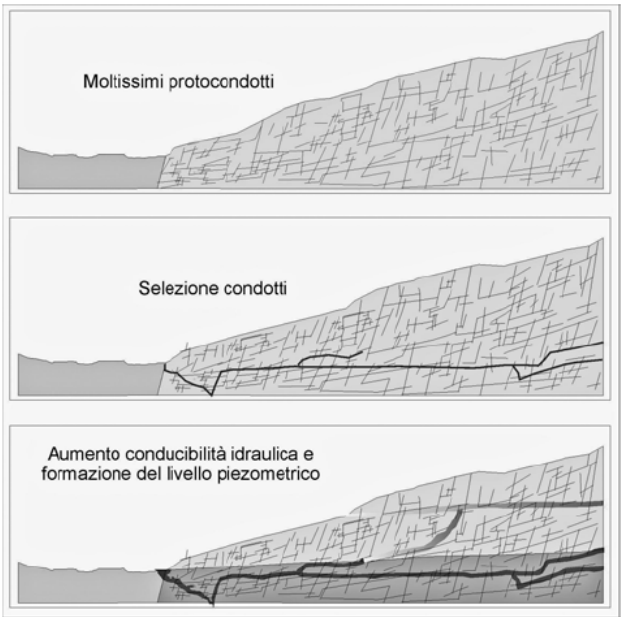

Figura 13: evoluzione di un sistema carsico da un acquifero fratturato al raggiungimento del livello di base (superficie piezometrica) (da White, 1988)

Al di sotto dell'epicarso, si riconoscono zone tipiche caratterizzate da flussi idrici in condizioni idrodinamiche differenti.

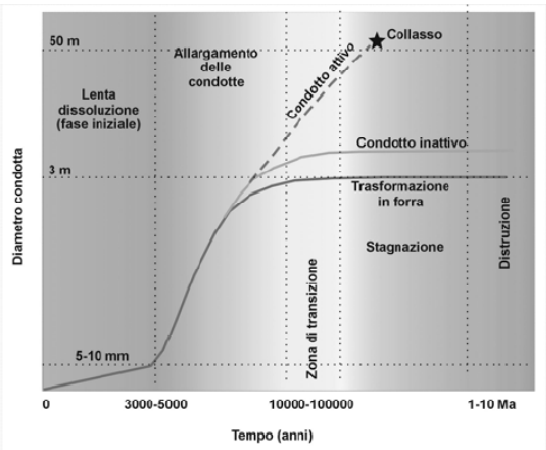

Figura 14: diagramma sviluppo condotti, in ascissa il tempo impiegato, in ordinate le dimensioni della sezione (da White, 1988)

Subito al di sotto della superficie si sviluppa la zona vadosa (o a scorrimento a pelo libero), caratterizzata da condotti ad andamento verticale (pozzi) che fanno da congiunzione tra le acque che si infiltrano dall'epicarso alle zone più profonde; l'erosione meccanica è particolarmente efficace in questa zona,soprattutto nella parte inferiore a contatto con la zona epifreatica. Nelle zone più profonde, in condizioni di variazioni del gradiente idraulico o di variazioni della permeabilità verticale della roccia, si formano forre sotterranee. Esse dipendono sostanzialmente dalla giacitura delle discontinuità principali su cui si sviluppano (stratificazione, faglie, fratture).

La zona epifreatica (o di oscillazione piezometrica) è soggetta sia a scorrimento a pelo libero sia a pieno carico, in funzione dell'oscillazione del livello piezometrico. In generale sono più comuni le forme di pieno carico, tipiche della zona freatica, che sono indice di bassa maturità. Se invece si raggiungono condizioni di maturità avremo morfologie tipiche dello scorrimento a pelo libero (forre e canyon).

La zona freatica, per ultimo, è caratterizzata dalla costante presenza di acqua ed è quindi soggetta a pressione idrostatiche elevate che ne condizionano la forma dei condotti. Essi infatti hanno una forma regolare, da ellittica a circolare, e sono particolarmente legate all'andamento delle discontinuità e al carico litostatico che agisce su queste. Non di rado ci troviamo in situazioni in

cui le gallerie sono anastomizzate e formano un intricato reticolo di condotti, legati fra loro da bypass.

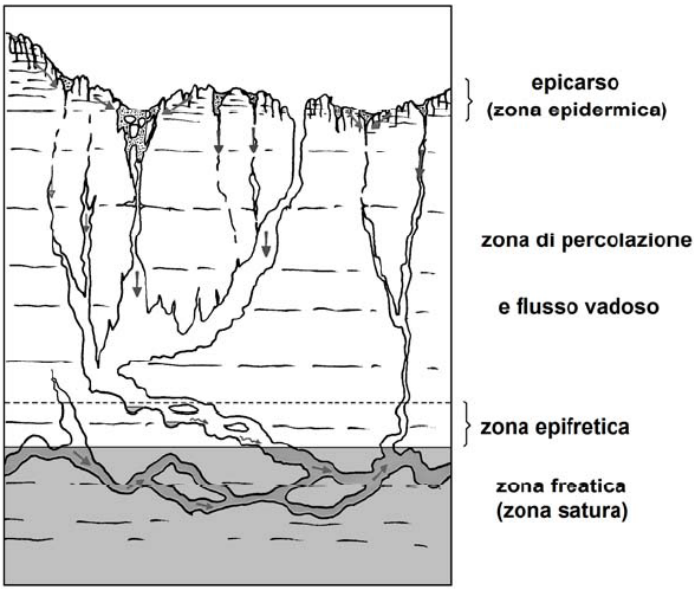

Figura 15 : sezione di un sistema carsico in cui è visibile la distinzione delle 3 principali zone: epidermica, epifreatica, freatica (De Waele e Piccini, 2008)

CONFIGURAZIONE DEI SISTEMI CARSICI DELLE ALPI APUANE

La maggior parte delle grotte conosciute delle Alpi Apuane è situata nelle unità carbonatiche dei marmi e dei Grezzoni del nucleo metamorfico, concentrate nelle parti sommitali della catena.

La distribuzione altimetrica degli ingressi di queste grotte mostra delle analogie con quella delle sorgenti carsiche. Infatti è stata influenzata dagli eventi morfo-tettonici e dalle condizioni paleo-climatiche che si sono manifestati dall'esumazione della catena ai giorni d'oggi.

Inoltre, sono state stimate le densità di ingressi per km² dell'area: il risultato mostra come al di sopra dei 1000 m, ovvero dove sono presenti maggiormente

litologie carbonatiche, si raggiungono i picchi massimi di densità 25 ingressi/km²; mentre al di sotto dei 1000 m è in genere inferiore all'unità (Tab.1). Questa distribuzione, oltre che alla maggiore presenza relativa di rocce carsificabili, è coerente con la naturale strutturazione di sistemi carsici,nei quali sono presenti molti punti di ingresso e poche vie di uscita verso il livello di base (Piccini, 2005).

Le fasce altimetriche in cui è presente la maggior parte degli ingressi di grotte corrispondono a quelle dove l'azione erosiva dei ghiacciai si è fatta più sentire. I ghiacciai hanno portato a luce grotte che non avrebbero mai comunicato con l'esterno, non escludendo comunque che questi ghiacciai abbiano avuto un ruolo attivo nelle formazione stessa del carsismo profondo (Piccini, 1990).

E' tuttavia fondamentale ricordare che il motivo più importante di questa differenza di distribuzione è da imputare alla notevole complessità strutturale della catena che porta le unità metamorfiche carbonatiche ad affiorare maggiormente e precedentemente rispetto ai corrispettivi termini non metamorfici.

La struttura di queste grotte è a sua volta complessa, in quanto si sono sviluppate in condizioni idrogeologiche mutevoli, soprattutto variazioni progressive del livello di base verso le quote inferiori (Piccini, 2005). Grotte come il Complesso Carsico del M. Corchia sono dette polifasiche in quanto mostrano più livelli in cui coesistono morfologie freatiche e vadose (ringiovanimento).

Grotte , invece, dall'andamento prevalentemente orizzontale o verticale sono da ritenersi recenti e formatesi in condizioni climatiche poco diverse dalle attuali.

Le prime si trovano ai margini delle strutture carbonatiche in corrispondenza di solchi vallivi, nelle zone di recapito delle acque, tuttora con funzione di cavità-sorgente nella maggior parte dei casi. Le seconde si rinvengono lungo

l'asse della catena e mantengono il loro ruolo idrogeologico di via di trasferimento delle acque da quote più alte e quote più basse. (Piccini, 2005).

Sulla base della distribuzione altimetrica dei condotti sviluppatisi in ambiente freatico ed epifreatico si distinguono tre generazioni di grotte che si sviluppano in prossimità dei paleo-livelli di base, con l'eccezione del Complesso del M. Corchia che ne mostra quattro (Piccini, 1997).
La prima di queste generazioni di grotte è coeva al sollevamento e denudamento della catena del Pliocene Inferiore (Perilli et al., 2004). Nel Pliocene Medio invece abbiamo un periodo di relativa stabilità idrogeologica in cui si forma il principale livello di cavità freatiche intorno ai 750-1000 m, in questa fase il livello più basso di gallerie paleo-freatiche si trova tra i 500 e i 600 m e molte di queste sono ancora parzialmente attive, interessate dall'oscillazione del livello piezometrico
Limitatamente al settore marino, invece, un'ulteriore incisone delle soglie di impermeabilità, dovuta alla maggiore erosione delle valli, ha portato a ingenti catture per via sotterranea da parte dei bacini costieri. Tra questi il più importante è quello del Bacino del Frigido, dove circa il 30% delle acque proviene da bacini idrici attigui (Piccini e Pranzini, 1989) con la conseguente migrazione del livello di base intorno ai 250 m. Questo approfondimento delle valli a perciò portato alla manifestazione di segmenti della terza generazione come cavità relitte tronche (Piccini,1994).

LA GROTTA DEL TANONE

La grotte del Tanone ,o Tana dei Tufi, o Tanone di Torano (numero catastale T/MS 179) è una piccola cavità sita nei pressi del paese di Torano nel comune di Carrara. Si trova sulla destra orogenica del Fosso Torano, un affluente del Torrente Carrione ad un altezza di 182 m s.l.m. (Fig.17).

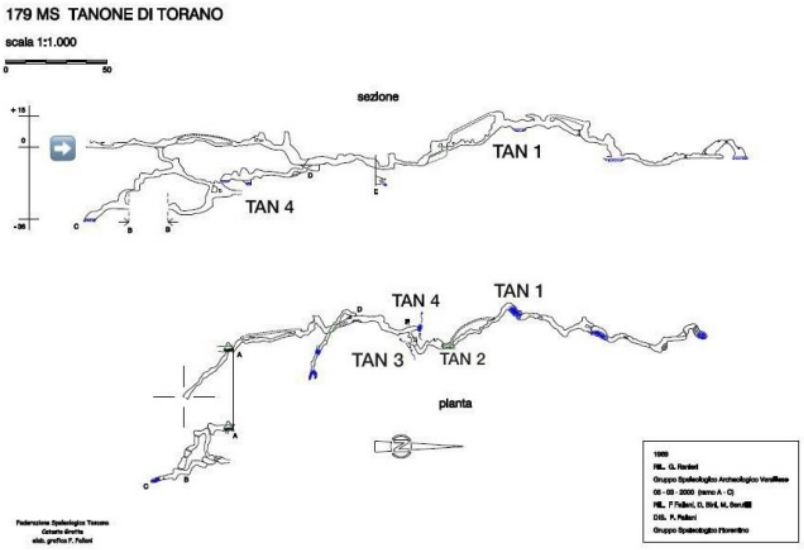

Figura 16: sezione e pianta della grotta del Tanone di Torano.

Ha una lunghezza di circa 700 m e un dislivello totale di 51 m (dislivello negativo -36 m, dislivello positivo +15 m). Si sviluppa interamente nella Formazione del Calcare Cavernoso lungo la dorsale N-S del M. D'Arma (289 m) (Fig.17).

Figura 17: carta geologica della zona, in overlay la pianta della grotta del Tanone di Torano

Questa cavità ha uno sviluppo orizzontale ed è collegata alla genesi delle cavità della terza generazione in quanto è portata a giorno dall'incisione della valle del Fosso Torano.

Per una buona prima parte della sua lunghezza non presenta evidenza di acque circolanti all'interno della roccia, o meglio manifesta speleotemi relitti che adesso non sono più attivi.

L'acqua, prima di arrivare ai veri e propri punti di campionamento, si manifesta sulle pareti della grotta, nei micro anfratti delle pareti, come acqua di condensa dovuta all'umidità presente nella grotta.

Le acque che invece si presentano in ruscellamento o in laghi, fluiscono al di fuori della grotta e sono captate ad uso idropotabile da una lunga galleria artificiale nota come Sorgente del Pizzutello, in cui confluiscono anche le altre acque del gruppo delle sorgenti di Torano provenienti dalla parte superiore del bacino idrogeologico (Piccini, 2007).

CAPITOLO 3. METODI E STRUMENTI DI CAMPIONAMENTO

Per questo lavoro di tesi abbiamo eseguito 2 campionamenti di acqua di grotta, in diverse zone della grotta e in un intervallo di 4 mesi (30 Novembre 2016 - 27 Marzo 2017).

Queste sono state analizzate sia in situ, con l'utilizzo di un multimetro 4
6 (Fig. 19), e in laboratorio con l'utilizzo del Cromatografo a ioni maggiori e dell' ICP-MS.

Quando valutiamo la composizione chimico-fisica delle acqua di un sito di interesse ambientale (sia essa superficiale, sotterranea, di sorgente ecc..) i parametri chimico-fisici devono essere misurati sul luogo di campionamento, poiché sono labili e possono variare durante il trasporto dal punto di prelievo al laboratorio.

Per l'analisi delle specie chimiche effettuata in laboratorio mediante tecniche strumentali sofisticate, invece, il campione deve essere "stabilizzato" in modo che le specie da analizzare rimangano inalterate in soluzione fino al momento della misura. Per questo, subito dopo il prelievo, aggiungiamo 2 gocce di acido nitrico concentrato (HNO_3) al campione, in tal modo si mantengono stabili un gran numero di metalli.

In ogni caso i campioni prelevati devono essere conservati al riparo della luce e in frigorifero e analizzati nel più breve tempo possibile.

MISURE IN SITU

Oltre la portata (laddove sarà possibile misurarla) e la temperatura, devono essere misurati il pH, la conducibilità elettrica (EC), l'ossigeno disciolto, il potenziale di ossido-riduzione (Eh) e l'alcalinità.

Tutti questi parametri sono stati misurati attraverso il *Tester TDS Satema* (Fig18).

Figura 18: multimetro *Tester TDS Satema*

Misura del pH

Definizione

Il pH e definito come il logaritmo negativo dell'attività degli ioni idrogeno (H^+) $pH = -\log a H^+$

Principio del metodo e sistema di misura

La determinazione del pH e basata sulla misura della differenza di potenziale che si instaura tra due elettrodi, un elettrodo sensibile all'attività degli ioni idrogeno (elettrodo a vetro) e un elettrodo di riferimento costruito in modo tale da mantenere costante il suo potenziale. I due elettrodi sono combinati in un unico assemblaggio detto elettrodo a vetro combinato.

La parte "attiva" dell'elettrodo a vetro e costituita da una sottile membrana di vetro che ha la proprietà di scambiare ioni H^+ con le soluzione in cui si trova

immersa. Questa sensibilità agli ioni H^+ viene appunto sfruttata per misurare il pH delle soluzioni. Il potenziale dell'elettrodo a vetro varierà secondo l'attività degli ioni idrogeno della soluzione test, quindi il voltaggio totale sarà funzione dell'attività di H^+ nella soluzione.

Nella pratica non essendo possibile la misura assoluta dell'attività dello ione H^+, si effettua una misura di tipo relativo. A questo scopo la misura del pH viene condotta confrontando il0 potenziale misurato ai capi del sistema (elettrodo a vetro combinato) immerso nella soluzione incognita con il potenziale misurato quando lo stesso sistema e immerso in una soluzione standard (il cui valore di pH e noto). In conclusione ogni misura di pH deve essere preceduta da una operazione di taratura

con soluzioni standard a pH noto. Per la maggior parte delle applicazioni e sufficiente il ricorso a soluzioni tampone di pH noto e costante reperibili in commercio.

Procedura di Misura

Tarare il sistema di misura facendo uso di una soluzione tampone avente pH = 7 e pH = 4. Dopo aver tarato la strumentazione effettuare la misura del campione in esame. Mantenere il campione ed i tamponi sotto lieve agitazione. La misura del pH e influenzata dalla temperatura in quanto questa modifica gli equilibri ionici in soluzione che sono in relazione con tale parametro.

E' pertanto necessario riferire il pH alla temperatura alla quale e stato misurato (alcuni pHmetri hanno la possibilità di effettuare una correzione automatica per la temperatura). Per eliminare gli effetti dovuti alle variazioni di temperatura al momento della misura le soluzioni di taratura dovrebbero avere la stessa temperatura del campione in esame (±2 °C).

Informazioni aggiuntive

La misura di pH è tanto più accurata quanto più gli elettrodi rispondono correttamente e quando le condizioni delle soluzioni standard sono ottimali. Per questo motivo particolare attenzione va posta nella manutenzione e conservazione degli elettrodi e nel mantenere le proprietà delle soluzioni tampone inalterate. Gli elettrodi devono essere immersi puliti ed avvinati per evitare fenomeni di contaminazione e di diluizione; gli standard vanno conservati ben chiusi per evitare l'evaporazione.

L'elettrodo a vetro consente una misura precisa e rapida dell'attività degli ioni idrogeno di una soluzione nelle condizioni più diverse e trova quindi applicazione generalizzata in ambiti differenti (sistemi biologici, processi industriali, inquinamento ambientale ecc..).

E' comunque importante ricordare che le acque naturali non sono soluzioni tamponate, ma luogo di reazioni chimiche complesse che difficilmente raggiungono l'equilibrio termodinamico. Per questo motivo la misura di pH, apparentemente semplice, in alcuni casi può risultare difficile. In particolare, si può verificare che raggiunto velocemente un certo valore di pH si osservi una lenta deriva. In questo caso e importante valutare correttamente il momento in cui viene raggiunta la stabilità.

Misura della conducibilità elettrica

Definizione

Si definisce conducibilità elettrica (C) di una soluzione il reciproco della sua resistenza (espressa in ohm)

$$C = 1/R$$

Pertanto da misure di resistenza di una soluzione ionica e possibile risalire alla conducibilità elettrica della soluzione. L'unita di misura della conducibilità elettrica e il Siemens (S) (S = ohm -1).

In base alla seconda legge di Ohm la resistenza R di un conduttore metallico e quindi anche di una soluzione elettrolitica, dipende dalla sua geometria ovvero dalla lunghezza l e dalla sezione s:

$$R = \rho l/s$$

dove r viene denominata resistenza specifica della soluzione ed è la resistenza di una celletta contenente un elettrolita di lunghezza e sezione unitarie. Se l = 1 cm e s = 1cm^2 , allora r si riferisce alla resistività specifica di un volume di forma cubica pari a 1 cm^3 di soluzione elettrolitica.

Dato che C dipende dalla geometria della cella utilizzata per eseguire le misure, ovvero dal volume della soluzione, si può considerare al suo posto la conducibilità elettrica specifica (χ), che e definita

come il reciproco della resistenza specifica, cioè della resistenza offerta da un volume di soluzione pari a 1 cm^3 al passaggio di corrente:

$$\chi = l/Rs$$

In questo modo e possibile confrontare la conducibilità di vari elettroliti riferendosi sempre allo stesso volume di soluzione. L'unita di misura della "conducibilità elettrica specifica" e il Siemens per centimetro (S/cm). Nel caso della nostra esperienza verrà utilizzato un sottomultiplo, il mS/cm o il µS/cm.

La misura viene realizzata mediante una cella conduttimetrica in cui due elettrodi posti a distanza l e aventi sezione s sono immersi nella soluzione. Il rapporto l/s che dipende dalla geometria della cella e denominato costante di cella. Nella pratica la forma, il materiale e le dimensioni degli elettrodi sono molto diversi da modello a modello e dipendono dal tipo di soluzione di cui si deve misurare la conducibilità specifica.

<u>Principio del metodo</u>

Se si applica una differenza di potenziale elettrico fra due elettrodi immersi in una soluzione ionica, si verifica una migrazione risultante di ioni in direzione degli elettrodi tale che la soluzione viene attraversata da una corrente elettrica.

L’entità di tale corrente e strettamente legata alla conducibilità elettrica della soluzione ovvero all’attitudine di un elettrolita a trasportare una corrente elettrica.

Per determinare sperimentalmente la conducibilità specifica di una soluzione, si fa passare una corrente elettrica in una cella conduttometrica la cui geometria e nota. In particolare la determinazione della conducibilità elettrica specifica viene eseguita misurando la resistenza elettrica specifica della soluzione mediante un ponte di Kohlrausch.

Il valore di χ e ottenuto misurando la conducibilità elettrica di 1 cm^3 di soluzione misurata, ad una determinata temperatura, fra due elettrodi a facce piane parallele aventi la superficie di 1 cm^2 posti alla distanza di 1 cm. Per la difficoltà di realizzare una cella perfetta di tali dimensioni si realizzano celle che poi vengono tarate con una soluzione di KCl di cui si conosca esattamente il valore di χ.

Confrontando il valore trovato per la cella da tarare con quello di riferimento si determina la costante della cella con esattezza. A questo scopo si utilizzano soluzioni di riferimento di KCl, i cui valori di conducibilità elettrica specifica sono noti.

Il valore della conducibilità specifica dipende dalla temperatura. Per poter confrontare dati di conducibilità misurati a differenti temperature e quindi necessario riportare ogni dato ad una temperatura di riferimento comune. Le temperature di riferimento solitamente utilizzate sono 20°C o 25°C. La maggior parte dei conduttimetri corregge automaticamente la misura utilizzando delle funzioni di correzione per la temperatura e mostra direttamente il dato di conducibilità specifica alla temperatura di riferimento.

Generalità

L'acqua ad elevata purezza ha una conducibilità elettrica bassa. In presenza di sostanze ionizzate si verifica un aumento della conducibilità elettrica proporzionale alla loro concentrazione. Infatti la conducibilità e strettamente

correlata con la concentrazione degli ioni in soluzione. La misura della conducibilità elettrica di un'acqua, pertanto, permette di ottenere informazioni circa il suo grado di mineralizzazione e può essere utilizzata per il controllo di qualità delle acque oltre che per definirne la tipologia, provenienza e il livello di inquinamento. La conducibilità specifica dell'acqua e utilizzata sia nella gestione degli acquedotti che nelle indagini idrogeologiche. Questa misura ha il vantaggio di poter essere eseguita attraverso registrazione continua in quanto la calibrazione della sonda del conduttimetro, a differenza di altri strumenti, e relativamente stabile con dati affidabili per tempi sufficientemente lunghi, senza dover ricorrere a frequenti tarature strumentali.

Procedura di misura

Lavare accuratamente la cella conduttimetrica con acqua milli-Q; misurare il valore della conducibilità della soluzione standard di taratura (147 o 1413 µS/cm a 25°C) a seconda del *range* di conducibilità del campione incognito. Le soluzioni standard sono riconosciute automaticamente dallo strumento. Lavare accuratamente la cella conduttimetrica con acqua milli-Q ed effettuare poi la misura sul campione. Lo strumento ha un sensore di temperatura che applica automaticamente la funzione di compensazione della temperatura e propone sul display la misura riferita a 25°C

Misura dell'ossigeno molecolare (O_2) disciolto nell'acqua

Come gli animali che vivono sulla terra, le specie che vivono in acqua hanno bisogno di ossigeno molecolare per respirare. L'Ossigeno disciolto (OD) può essere disciolto in acqua attraverso la diffusione dall'atmosfera, durante la fotosintesi operata dalle piante acquatiche, o mediante aerazione. L'aerazione si verifica quando l'acqua viene miscelata con aria; tale miscelazione avviene ad esempio nelle onde e nelle cascate.

I gas sono generalmente meno solubili dei liquidi e la loro concentrazione in soluzione dipende da numerosi fattori. Fattori che influenzano la

concentrazione di OD includono la temperatura dell'acqua, la pressione atmosferica e il contenuto di sali (salinità) dell'acqua.

Definizione

L'ossigeno molecolare presente nell'acqua può essere misurato in mg/l, ovvero in concentrazione di O_2 disciolto in acqua, oppure espresso in percentuale di saturazione di ossigeno (SAT O_2%).

Questo valore e ottenuto facendo il rapporto percentuale fra l'ossigeno determinato sperimentalmente (O2 misurato) e il valore di ossigeno calcolato che sta fisicamente in equilibro con l'atmosfera alla temperatura e pressione dell'acqua esaminata (O_2 teorico):

$$SAT\ O_2\% = (O_2\ \text{misurato} / O_2\ \text{teorico}) \times 100$$

Principio del metodo e sistema di misura

Il sistema di misura e composto da una sonda di tipo elettrochimico. Il sistema consiste in una cella con due elettrodi, catodo e anodo, immersi in un elettrolita e separati dal campione per mezzo di una speciale membrana permeabile all'ossigeno. Applicando una tensione agli elettrodi l'ossigeno presente in soluzione si riduce al catodo generando un flusso di corrente con intensità proporzionale alla quantità di ossigeno contenuta nel campione. La corrente viene rilevata dallo strumento e convertita in concentrazione di ossigeno disciolto espressa come mg/l o come saturazione percentuale.

Lo strumento effettua correzioni che sono automatiche per la temperatura e la pressione atmosferica, mentre non vi sono correzioni automatiche per la salinità.

Procedura di Misura

La quantità di ossigeno disciolto nell'acqua può cambiare rapidamente dopo che il campione è stato raccolto. E' quindi importante fare la misura subito dopo il campionamento. Il sensore per l'OD utilizza l'ossigeno della soluzione misurata, per questo motivo è importante tenere il campione in adeguato

movimento. In assenza di questo movimento la lettura diminuisce progressivamente.

D'altro lato se l'agitazione è eccessiva il campione assorbirà O2 atmosferico e i valori ottenuti risulteranno più elevati. La sonda deve essere calibrata prima dell'uso facendo attenzione a non staccare la sonda in modo da mantenere la calibrazione tra una misura e l'altra. La calibrazione si effettua in aria satura di umidità premendo il tasto cal.

Misura dell'alcalinità

Definizione

L'alcalinità di un'acqua rappresenta la sua capacità di neutralizzare gli acidi (cioè di reagire con ioni H^+) ed è data dalla somma di tutte le basi titolabili da un acido.

Con buona approssimazione l'alcalinità totale può essere calcolata come somma di ioni bicarbonato $(HCO_3)^-$carbonato $(CO_3)^{2-}$ e ossidrile $(OH)^-$.

E' comunque possibile che anche altre specie basiche eventualmente presenti, come borati, fosfati, silicati, ammoniaca, reagendo con H^+, contribuiscano ad aumentare l'alcalinità.

L'alcalinità di un'acqua avente un pH inferiore a 8,5 è dovuta principalmente al contenuto di bicarbonati $(HCO_3)^-$, mentre a pH superiori dipende dal contenuto di bicarbonati e carbonati $(CO_3)^{2-}$. Se il pH e sufficientemente elevato anche dal contenuto di idrossidi $(OH)^-$.

Principio del metodo e sistema di misura

Nel *range* di pH dei nostri campioni, laddove le soluzioni non sono acide, l'alcalinità è dovuta solo agli anioni bicarbonato.

L'alcalinità viene determinata mediante una titolazione volumetrica dove gli ioni $HCO3^-$ (in grado di accettare protoni) vengono neutralizzati dall'aggiunta di acido cloridrico diluito (HCl 0.1M) mediante un microdosimetro. Le

aggiunte di titolante vengono dosate fino al raggiungimento del punto di equivalenza, evidenziato dal viraggio dell'indicatore metilarancio (dal giallo/arancio al rosso).

La reazione di neutralizzazione coinvolta e:

$$HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow CO_2\ (g) + H_2O$$

Procedura di misura

Si trasferisce 1 ml di campione nella provetta di vetro e si aggiungono 2 gocce di indicatore metilarancio (il campione si colora di arancione). Si fa titolare per mezzo di una microsiringa con HCl 0,1 M fino al viraggio dell'indicatore metilarancio, che diventa color rosa. Si annota, dunque, il volume di titolante consumato al punto di equivalenza (p.e.), (nota: 1 unita della scala di misura del microdosimetro corrisponde a 100 µl) e si esprime il risultato in mg/l di HCO_3^-.

V (volume di HCl al p.e. in µl) = unita lette sul dosimetro × 100

moli $HCO3^-$ in 1 ml iniziale di campione = M × V × 10-6

moli HCO_3^- in 1 l di campione = M × V × 10-6× 103 = M × V × 10-3

HCO_3^- (mg/l) = M × V × 10-3× PM × 103 = M × V × 61 = 0.1 × 61 × 100 × unita lette sul dosimetro = 610× unità lette sul dosimetro dove M è la molarità dell'acido cloridrico e PM è il peso molecolare di $HCO3^-$.

Generalità

L'alcalinità determinata da carbonati e bicarbonati non è pericolosa per la salute umana e quindi la legislazione italiana sulle acque potabili non fissa un particolare valore guida ed un valore massimo ammissibile per questo parametro.

L'acido debole che più comunemente si trova in acqua e l'acido carbonico (H_2CO_3) che si forma quando la CO_2 atmosferica, o proveniente da sottosuolo, o dalla decomposizione aerobica delle sostanze organiche, si scioglie in acqua.

Si hanno le seguente reazioni:

1. CO_2 (gas) ↔ CO_2 (aq)
2. CO_2 (aq) + H_2O ↔ H_2CO_3 (aq)
3. H_2CO_3 (aq) ↔ H^+ + HCO_3^-
4. HCO_3^- ↔ H^+ + CO_3^{2-}

è da notare che gli equilibri 3 e 4 tendono a spostarsi a destra al diminuire della concentrazione degli ioni idrogeno e quindi la concentrazione di ioni bicarbonato e carbonato, a parità di tutte le altre condizioni, cresce all'aumentare del pH.

Un'acqua naturale può avere pH basico nel caso in cui in essa si siano disciolti sali che danno idrolisi basica, ad esempio bicarbonato di calcio oppure

bicarbonato di sodio, oppure sostanze basiche come l'ammoniaca.

MISURE IN LABORATORIO

Le misure in laboratorio sono state effettuate nel solito periodo (aprile 2017) e nella sequenza cronologica dei campioni, quindi prima su quelli di Novembre 2016 poi su quelli di Marzo 2017.

Lo strumento maggiormente utilizzato è stato il cromatografo a scambio ionico di ioni maggiori in dotazione al laboratorio di geochimica delle acque del Dipartimento di Scienze della Terra di Pisa. Inoltre sono state effettuate misurazioni mediante ICP-MS per la quantificazione degli elementi metallici presenti nei campioni.

La stima degli anioni HCO_3^-, per la loro labilità, è stata eseguita nella medesima giornata di campionamento attraverso la misurazione dell'alcalinità con titolazione di metilarancio.

Cromatografia a scambio ionico di ioni maggiori

E' stata eseguita secondo il metodo APAT-IRSA 4020 (con cromatografo ionico Dionex Mod. ICS 900) (Fig.19), che prevede l'analisi simultanea di diverse specie anioniche e successivamente, cambiando l'eluente delle specie cationiche.

Per le acque campionate sono stati presi in considerazione anioni come Cl^-, F^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, e cationi come Na^+,K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}.

Il metodo si basa sulla separazione lungo la colonna di scambio anionico (o cationico) delle diverse specie in funzione della loro affinità per la fase stazionaria. Ogni specie ha un tempo di ritenzione tipico che viene confrontato con il tempo di ritenzione della stessa specie in una soluzione di riferimento. Il segnale viene trasformato in concentrazione confrontando l'area del picco relativo all'analita con la curva di taratura dello stesso costruita mediante una serie di soluzioni di riferimento a diverse concentrazioni.

L'analisi deve seguire diverse tappe, senza tralasciare le fasi preliminari di preparazione delle condizioni strumentali per la misura (volume d'iniezione, composizione dell'eluente, conducibilità di fondo, pressione del sistema) e di verifica della funzionalità strumentale: tale operazione richiede l'iniezione di una soluzione di riferimento e di un campione d'acqua ad elevata purezza per controllare la presenza di eventuali interferenti. In seguito viene costruita la curva di taratura utilizzando tre soluzioni di riferimento a concentrazione nota compresa nel campo di indagine analitico. Le soluzioni di riferimento vengono introdotte mediante una siringa di plastica, risciacquata ad ogni iniezione con acqua deionizzata e avvinata due volte
con la soluzione di riferimento stessa.

L'aliquota di campione viene inserita seguendo la stessa procedura adottata per le soluzioni di riferimento. La fase mobile (o eluente) fluisce insieme al campione nella pre-colonna che ha due importanti funzioni: aumenta il tempo

di ritenzione del campione nella colonna del 20 % e costituisce una sorta di filtro per le eventuali impurità presenti nel campione. L'eluente arriva poi nella colonna (Dionex AS9) dove avviene la separazione dei diversi componenti contenuti nel campione. All'interno della colonna è presente la fase stazionaria, rappresentata da un substrato microporoso. L'eluente con gli analiti separati passa poi attraverso il soppressore, che ha la funzione di abbassare la conducibilità di fondo dell'eluente per mettere in evidenza il segnale delle specie anioniche rivelato poi da un conduttimetro. Gli analiti vengono determinati: i risultati sono acquisiti da un personal computer e visualizzati in un cromatogramma.

L'identificazione qualitativa delle specie viene effettuata tramite il confronto dei picchi con i tempi di ritenzione delle soluzioni di riferimento, mentre il riconoscimento quantitativo avviene tramite il calcolo dell'area del picco e il confronto con la curva di taratura.

Nel caso il campione oltrepassi il limite di concentrazione della curva di taratura si deve operare una diluizione del campione e tenerne conto nel calcolo finale della concentrazione.

Figura 19: ICS 900

CAPITOLO 4. PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DATI

PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DATI

In questo capitolo verranno presentati i dati raccolti dalle misurazione in situ e quelle eseguite in laboratorio. Verranno introdotti dati provenienti da diversi lavori scientifici sull'argomento e sulle zone limitrofe alla nostra area di studio.

Infine, attraverso sovrapposizione grafiche, i nostri dati verranno confrontati con i dati già esistenti, cercando di arrivare, nel prossimo capitolo (capitolo 5), ad una caratterizzazione della geochimica della acque di questa grotta, utile per la ricostruzione di un quadro generale della zona.

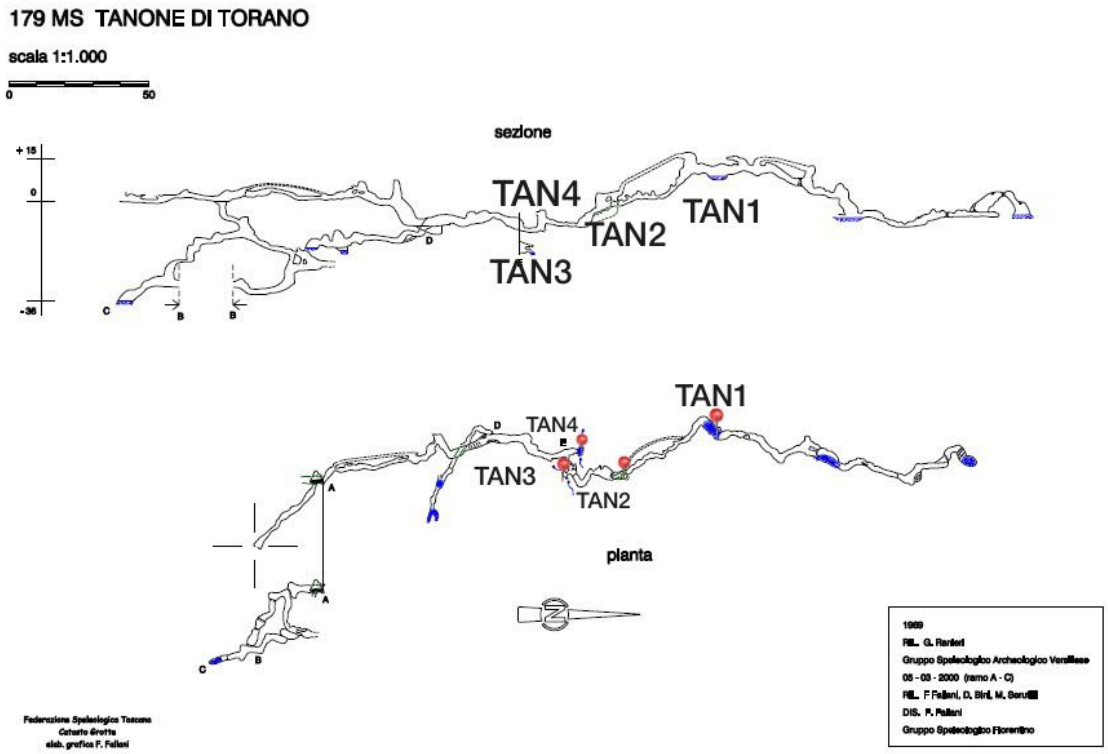

Figura 20: sezione e pianta della grotta del Tanone TAN1, TAN2, TAN3 e TAN4 rappresentano i punti di campionamento

I campionamenti eseguiti sono mostrati in (Fig. 20) e sono stati presi in 2 date differenti a distanza di qualche mese : il primo il 30 Novembre 2016 e il secondo il 27 Marzo 2017.

Ogni campionamento riflette una situazione idrodinamica differente:

- TAN1 è stato preso dalle acque di un laghetto sotterraneo, il cui livello è pressoché costante durante l'anno, fatta eccezione per gli eventi eccezionali di piena o di siccità, che fanno variare di poco l'altezza della tavola d'acqua (Fig. 21).

Figura 21: Lago principale: l'altezza della tavola d'acqua nella foto è almeno 40 cm minore rispetto alle condizioni di campionamento

- TAN2 rappresenta le acque di una piccola pozza di stillicidio, poco distante dal laghetto di TAN1 e situata a valle di questo (Fig. 22)

Figura 22: Acqua di stillicidio (è ben visibile come la zona adesso sia totalmente asciutta)

- TAN 3 rappresentano acque di scorrimento con una discreta energia, passanti e campionabili da una frattura della roccia che le fa apparire e poi scomparire (Fig. 23).

Figura 23: insenatura nella quale era possibile osservare un discreta energia di deflusso (anch'essa talvolta asciutta)

-TAN 4 è anch'esso un piccolo lago, molto più piccolo di TAN1, ma a differenza di questo, presenta un evidente flusso idrico di piccola entità (Fig. 24).

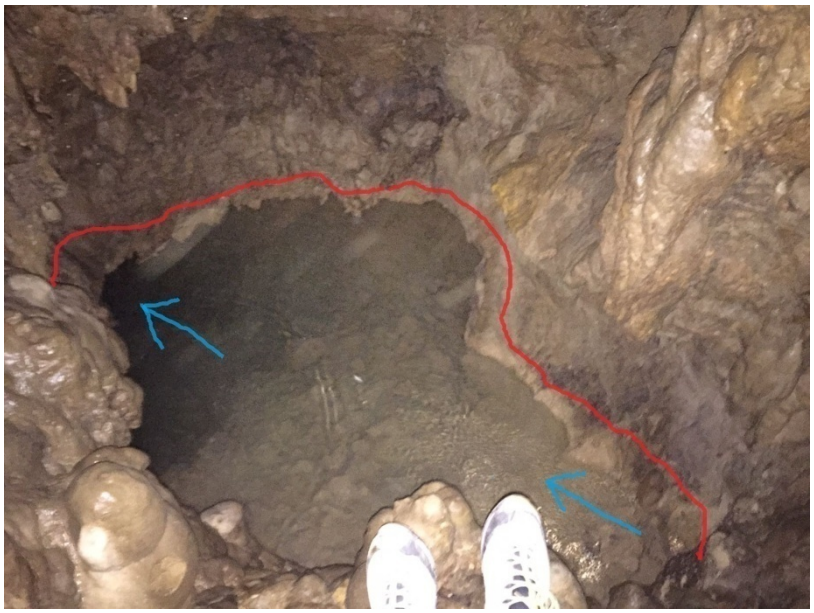

Figura 24: lago nascosto, la linea rossa indica il livello della superficie dell'acqua al momento dei campionamenti

CAMPIONI	mg/L									
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	HCO_3^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
Tan1_30.11.16	4,21	0,17	13,23	46,90	0	6,59	214,00	1,31	3,92	0
Tan3_30.11.16	4,27	0,55	8,15	49,04	0	6,78	165,00	2,46	25,52	0
Tan4_30.11.16	4,19	1,99	8,25	49,46	0	7,61	159,00	2,55	25,49	0
Tan1_27.03.17	4,16	0,18	12,45	55,13	0	7,23	228,00	0,85	4,20	0
Tan2_27.03.17	5,89	0,44	10,32	40,16	0	8,06	167,00	1,23	7,97	0
Tan4_27.03.17	4,66	0,61	7,69	46,38	0	7,22	142,00	2,39	25,58	0

Tabella 2: mg/L degli ioni maggiori misurati per ciascun campionamento

CAMPIONI	meq/L									
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	HCO_3^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
Tan1_30.11.16	0,18	0,00	1,09	2,35	0,00	0,19	3,51	0,02	0,08	0,00
Tan3_30.11.16	0,19	0,01	0,67	2,45	0,00	0,19	2,70	0,04	0,53	0,00
Tan4_30.11.16	0,18	0,05	0,68	2,47	0,00	0,21	2,61	0,04	0,53	0,00
					0,00					0,00
Tan1_27.03.17	0,18	0,00	1,02	2,76	0,00	0,20	3,74	0,01	0,09	0,00
Tan2_27.03.17	0,26	0,01	0,85	2,01	0,00	0,23	2,74	0,02	0,17	0,00
Tan4_27.03.17	0,20	0,02	0,63	2,32	0,00	0,20	2,33	0,04	0,53	0,00

Tabella 3: mg/L degli ioni maggiori misurati per ciascun campionamento

Dopo aver analizzato tutti i campioni raccolti e prima di procedere alla caratterizzazione chimica delle acque e alle successive fasi interpretative, è stato necessario verificare la qualità dei dati analitici ottenuti.

Questo controllo deve essere sempre eseguito, anche se nella fase analitica sono stati utilizzati tutti i mezzi atti a eliminare o a ridurre eventuali interferenze fra i vari composti presenti in soluzione. A tal fine è stato verificato il bilanciamento dei costituenti ionici principali, sulla base del principio di elettroneutralità delle soluzioni acquose. Dovendo essere soddisfatta questa condizione, la somma degli equivalenti dei costituenti cationici deve essere uguale, entro limiti analitici di riproducibilità del metodo, alla somma delle equivalenti dei costituenti anionici in meq/L. Tuttavia, sia a causa di errori commessi dall'operatore durante le fasi di campionamento e di analisi sia a causa di errori strumentali, è sempre presente uno sbilanciamento ionico il cui valore percentuale viene calcolato tramite la seguente equazione di chiusura analisi:

$$\text{Bilanciamento } \% = \frac{(\sum \text{cationi} - \sum \text{anioni})}{(\sum \text{cationi} + \sum \text{anioni})} \text{x } 100$$

Generalmente si considerano accettabili quelle analisi che presentano valori di sbilanciamento compresi entro ±5% (Clesceri et al., 1998)(Tab.4). Tuttavia, è opportuno ricordare che il bilanciamento tra i cationi e gli anioni è una condizione necessaria ma non sufficiente a provare l'attendibilità di un'analisi chimica; infatti, quando un catione e un anione prevalgono nettamente sopra agli altri, il bilanciamento ionico dipende essenzialmente dalla qualità delle determinazioni di queste due specie chimiche.

	Σ CATIONI	Σ ANIONI	DELTA $(\Sigma^{+}-\Sigma^{-})/(\Sigma^{+}+\Sigma^{-})*100$
Tan1_30.11.16	3,62	3,80	-2,37
Tan3_30.11.16	3,32	3,47	-2,14
Tan4_30.11.16	3,38	3,39	-0,13
Tan1_27.03.17	3,97	4,04	-0,96
Tan2_27.03.17	3,12	3,15	-0,43
Tan4_27.03.17	3,17	3,10	1,07

Tabella 4: Sommatoria Cationi e Anioni e Bilanciamento % (Δ<5%)

Il chimismo degli ioni maggiori, rappresentato nel diagramma di Piper (Fig. 25), indica che le acque campionate appartengono alla facies calcio-bicarbonatica.

Questo parametro ci suggerisce processi di scambio tra le acque meteoriche che si infiltrano nelle litologie che caratterizzano la zona e le litologie stesse.

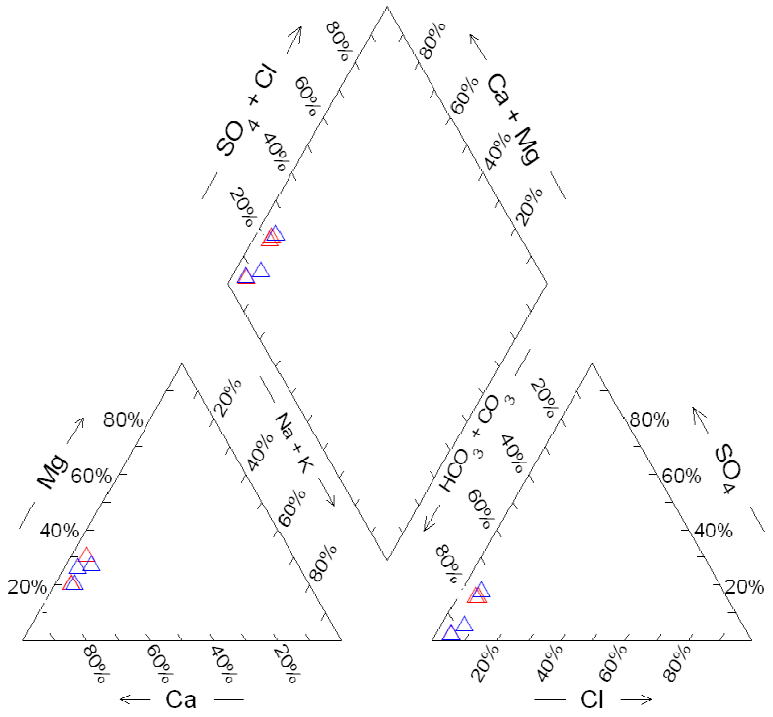

Figura 25: Diagramma di Piper derivante dall'analisi delle acque campionate

Le foto delle stazioni di campionamento (Fig. da 22 a 25) sono state scattate il 18 Novembre 2017 e, come si può notare dalle note in didascalia, le condizioni idrodinamiche sono le medesime presenti durante i campionamenti di Novembre 2016 e Marzo 2017.

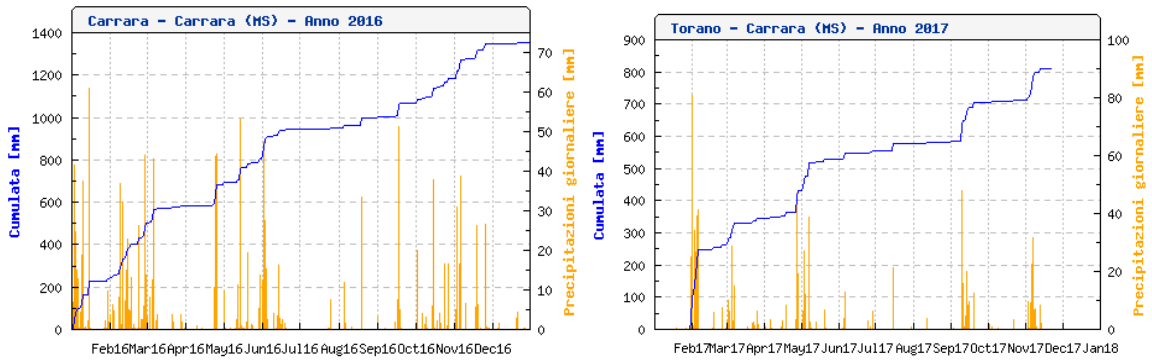

Figura 26 e 27: Tabelle cumulative delle precipitazioni 2016/17 della zona. La stazione pluviometrica di Torano è stata istallata nel 2017, quindi è stato necessario fare riferimento alla vicina stazione pluviometrica di Carrara per l'anno 2016.

Dai grafici relativi alle precipitazioni (Fig. 26 e 27) possiamo affermare che le condizioni meteorologiche dell'area nelle due date di campionamento sono molto simili, in quanto sono preceduti sempre, entro i 7 giorni, da discrete precipitazioni meteoriche.

Nell'ultimo sopralluogo, in cui sono state scattate le foto dei punti di campionamento si nota un evidente cambiamento dei livelli delle tavole d'acqua (TAN 4 ne risente meno di tutti), in alcuni casi addirittura asciutte.

Osservando i dati pluviometrici (Novembre 2017) notiamo che le quantità di acque meteoriche subito antecedenti al sopralluogo sono pressoché simili a quelle degli altri campionamenti. Allargando però la visuale sui dati relativi ai mesi precedenti a Novembre 2017, vediamo che le precipitazioni sono state molto scarse, soprattutto durante l'estate.

Unendo queste due osservazioni, si potrebbe dire che le stazioni in cui le acque hanno subito una visibile variazione del livello idrico, siano

influenzate da una circolazione sotterranea che prende acqua da un sistema più esteso, che risente delle variazioni degli apporti d'acqua sul lungo periodo e non su quello breve.

DATA (gg/mm/aa)	T aria (°C)	T H_2O (°C)	pH	EC (µs/cm	O_2 (sat %)	O_2 (mg/L)
30/11/2016	nd	12,3	8,1	145	nd	9,5
30/11/2016	14.6	11,7	8,1	125	nd	9,4
30/11/2016	nd	11,4	7,3	183	nd	9,2
30/11/2016	nd	11,3	7,2	164	nd	9,4
27/03/2017	14,2	12,3	7,8	250	97	10,1
27/03/2017	13,8	11,7	7,4	200	100	10,4
27/03/2017	nd	nd	nd	nd	nd	nd
27/03/2017	14,1	11,1	7,3	194	100	10,8

Tabella 5: raccolta dei parametri presi sul posto tramite *Tester TDS* in cui vengono riportati temperatura aria , temperatura acqua , pH , conducibilità elettrica e ossigeno disciolto per ciascun campionamento

Dagli equilibri nel sistema dei carbonati sappiamo che un'acqua in equilibrio con calcite e CO_2 atmosferica, in un sistema aperto come potrebbe essere un laghetto sotterraneo, a quella temperatura (12,3°C), avrebbe un pH di 8,2 (simile a TAN 1 perciò).

Inoltre sappiamo che un'acqua con valori di pH tra 7,2 e 7,4 suggerisce l'interazione delle acque con una componente relativamente arricchita in CO_2 rispetto all'atmosfera. Una sorgente di CO_2 con questa caratteristica è tipicamente rappresentata dalla CO_2 presente nel suolo; si può quindi ipotizzare un processo di interazione delle acque meteoriche con il suolo della zona di alterazione superficiale delle litologie carbonatiche (epicarso) durante l'infiltrazione. Quest'ulteriore osservazione è coerente con l'ipotesi di una circolazione sotterranea che però è differenziata nei vari punti della grotta.

Si potrebbe dire che le acque di TAN 4, ovvero il laghetto nascosto che mostra un lievissimo abbassamento del livello idrico, siano quelle che sono in minore misura influenzate da una circolazione ipogea più vasta. Ipotesi altresì

confermata dai valori di pH (Tab.5) coerenti con un alimentazione proveniente dall'epicarso soprastante, condizionata dall'interazione con il suolo.

Dall'altra parte le acque di TAN 1 sarebbero alimentate da una circolazione sotterranea proveniente dal bacino idrogeologico metamorfico stante sopra il bacino di Torano, come in riferimento a Doveri et al. 2013.

Per TAN 3 le considerazioni sono meno dimostrabili, infatti i valori di pH (Tab.5) suggerirebbero un'alimentazione da acque piovane, ma a differenza di TAN 4 si presenta completamente asciutto nell'ultimo sopralluogo.

Dovrebbe aver perciò un comportamento idrodinamico simile a TAN 4. Di conseguenza le ipotesi sono:

- o le acque di TAN 3 sono alimentate dal fiume, che si trova alla solita altezza e che da racconti dei "toranesi" durante le piene entra nella roccia dall'antro in Figura 28
- o TAN 3 risente di un'ulteriore via di alimentazione che viene da un'altra sorgente di alimentazione rispetto a TAN 1, poiché i dati geochimici indicano una marcata diversità nelle caratteristiche delle due acque (in primis il pH).

Fig. 28 : cavità presente sul margine roccioso destro del fiume, in cui le acque durante gli eventi di piena entrerebbero all'interno della roccia (testimonianza dei "toranesi") TAN 3 si trova all'incirca alla solita altezza all'interno della grotta

TAN 2, invece, mostra le medesime caratteristiche di TAN 1. Si presenta come un'acqua di stillicidio e si trova al di sotto del lago TAN 1. La correlazione viene da sé, infatti possiamo ipotizzare che siano le stesse acque del lago a infiltrarsi e "gocciolare" in corrispondenza della stazione.

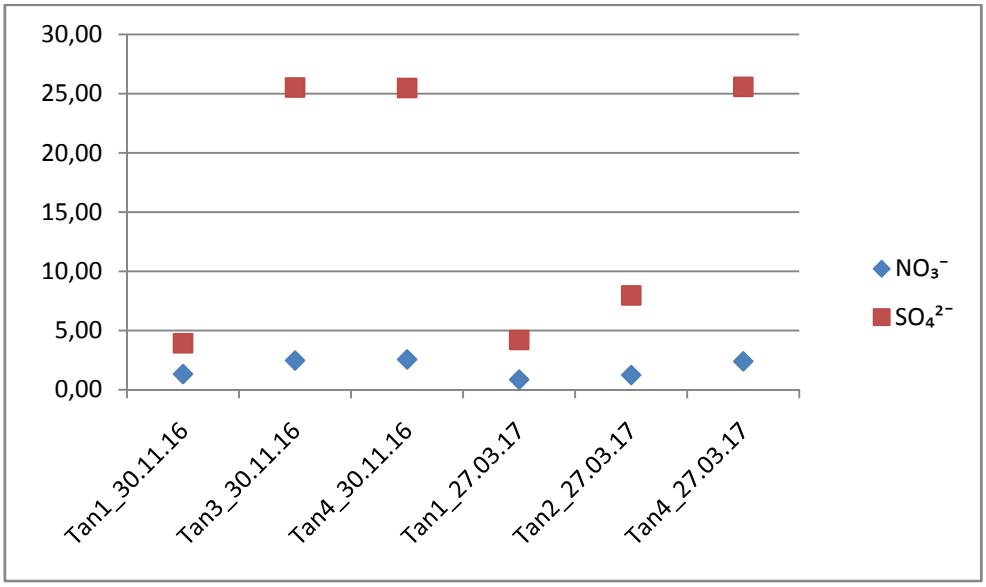

Figura 29: diagramma andamento valori di NO_3^- e di SO_4^{2-}

Dalla Fig. 29 si possono notare i vari andamenti dei valori delle concentrazioni delle specie NO_3^- e SO_4^{2-}. Per i primi non si nota un'apprezzabile differenza tra le varie stazioni di campionamento.

Diversamente per i valori di SO_4^{2-}, infatti, vediamo come in corrispondenza di TAN 3 e TAN 4 si presenti il massimo tra le concentrazioni misurate (25 mg/L).

Avvalorando la nostra ipotesi, possiamo dire che queste acque probabilmente hanno interagito con le litologie appartenenti al Calcare Cavernoso. Infatti questa componente solfatica può essere attribuita principalmente al Calcare Cavernoso.

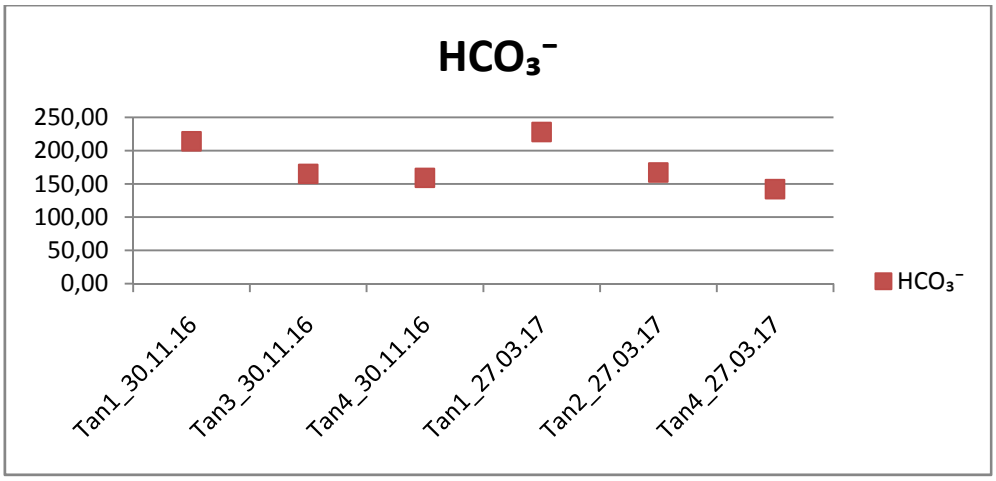

Figura 30: diagramma valori di HCO_3^-

I valori in figura 30 riportano le concentrazioni di HCO_3^- per le stazioni di campionamento. E' da notare che in entrambe le date di campionamento i valori più alti si abbiano per la stazione TAN 1.

La quiete che hanno queste acque portano a pensare che in quel punto si sia instaurato il maggior equilibrio tra acqua aria e roccia.

I valori inferiori di concentrazione corrispondono ai campioni TAN 3 e TAN 4, con i maggiori contenuti di ione solfato. Questo in accordo con il ruolo dei gessi nella interazione acqua-carbonati. E' comunque da notare che anche il campione TAN 2 ha concentrazioni di ione bicarbonato relativamente più basse, non accompagnate dalle maggiori concentrazioni di solfato. Questo suggerisce ulteriori fenomeni, quali ad esempio precipitazione di calcite associata a variazioni di pH. L'insieme di queste osservazioni conferma la complessità dei fenomeni che riguardano le acque campionate.

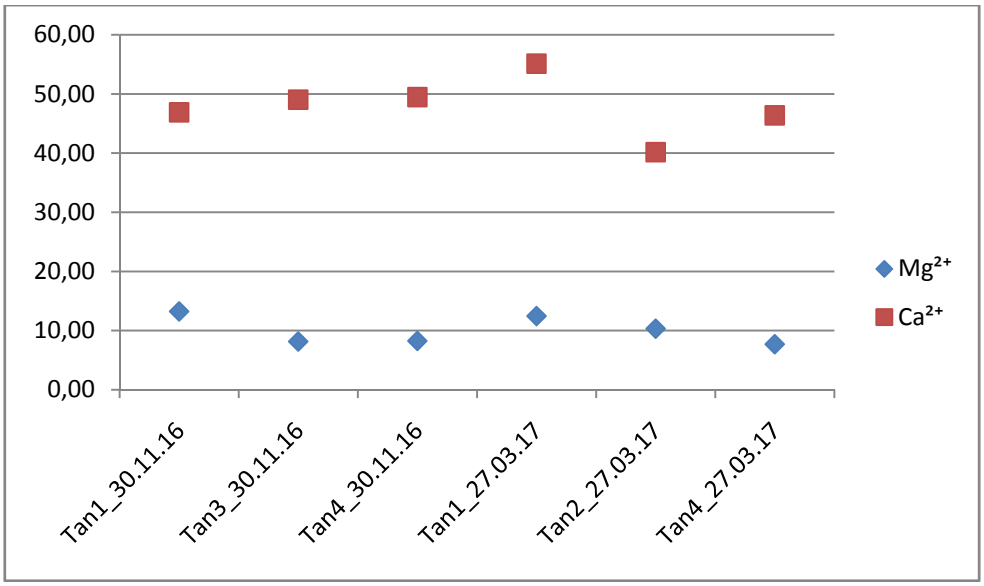

Figura 31: diagramma valori Mg^{2+} e Ca^{2+}

Per queste due specie non si notano particolari significativi che facciano pensare a un comportamento diverso delle acque delle varie stazioni.

Alcuni campioni mostrano un rapporto stechiometrico Na^{+}/Cl^{-} prossimo a 1 (Tab. 6), questo fa supporre che i due ioni non siano di origine diagenetica, bensì derivino dalla dissoluzione dei sali depositati dall' aerosol marino presente nell'atmosfera, disciolti durante l'infiltrazione delle precipitazioni ed entrati nel sistema delle acque sotterranee.

	Rapporto stechiometrico Na:Cl=1:1				
	Na^+	mol Na^+	Cl^-	mol Cl^-	Na/Cl
Tan1_30.11.16	4,21	0,183	6,59	0,186	0,99
Tan3_30.11.16	4,27	0,186	6,78	0,191	0,97
Tan4_30.11.16	4,19	0,182	7,61	0,215	0,85
Tan1_27.03.17	4,16	0,181	7,23	0,204	0,89
Tan2_27.03.17	5,89	0,256	8,06	0,227	1,13
Tan4_27.03.17	4,66	0,203	7,22	0,204	1,00

Tabella 6: Rapporto stechiometrico Na/Cl

Diversi studi hanno dimostrato che la concentrazione di aerosol marino aumenta passando dal mare aperto a costa (Petelski, 2000), a causa della intensa emissione di aerosol dalla zona dei frangenti, e poi decresce rapidamente con la distanza dal mare (Ambler and Bain, 1955).

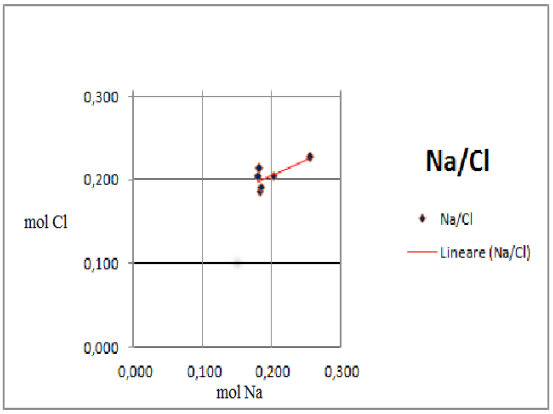

Figura 33: diagramma rapporto molare Na/Cl

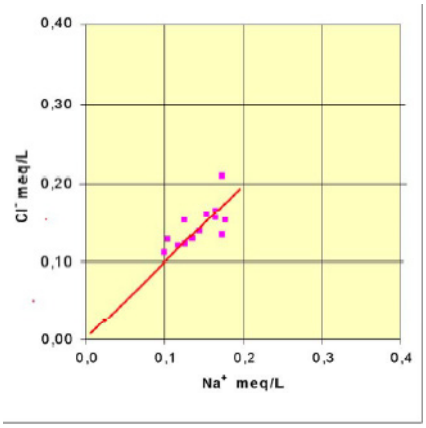

Figura 34: stechiometria aerosol Alpi Apuane (da Piccini, 2007)

Dalla figura si nota che la curva di tendenza (in rosso) segue il rapporto 1:1 tipico dell'aerosol marino, riscontrato in altre analisi sulle Alpi Apuane (Piccini, 2007) (Fig.34)..

Le variazioni delle altezze degli specchi d'acqua della grotta del Tanone introducono un argomento molto sensibile per questa zona. Infatti in un contesto in cui le risorse idriche rischiano di degradarsi per azioni antropiche, soprattutto in pianura, questi acquiferi montani acquistano un importanza strategica non indifferente.

Studi isotopici sul bacino di Torano hanno provato a chiarire la situazione idrogeologica della zona (Doveri et al., 2013).

Ne è derivato il fatto che le 4 sorgenti di Torano, tra cui quella del Tanone, risentano in maniera diversa degli apporti idrici meteorici. Non solo, infatti sono state individuate due diversi sistemi di alimentazione per le sorgenti del gruppo di Torano.

Tutte le 4 sorgenti mostrano le stesse caratteristiche chimiche con facies bicarbonatica-calcica e conducibilità elettrica tra i 260 e i 280 mS (Doveri, 2004). Questo aspetto, unito alla simile struttura geologica, porta a pensare che vi sia un unico sistema di circolazione sotterranea che alimenta le diverse sorgenti.

Dai dati ottenuti si evince che Gorgoglio e Pizzutello hanno uguali valori isotopici (circa -7,2 e -43, rispettivamente per $\delta^{18}O$‰ e $\delta^{2}H$‰) e allo stesso tempo marcatamente diversi da quelli di Carbonera e Tana dei Tufi, a loro volta simili (circa -6,7 e -39, rispettivamente per $\delta^{18}O$‰ e $\delta^{2}H$‰)(Doveri et al., 2013). Quindi contrariamente a quanto ci si aspettava abbiamo due sistemi di circolazione, uno drenato dalla sorgente del Pizzutello e del Gorgolio ed una drenata dalla Tana dei Tufi e dalla sorgente Carbonera (Fig. 35).

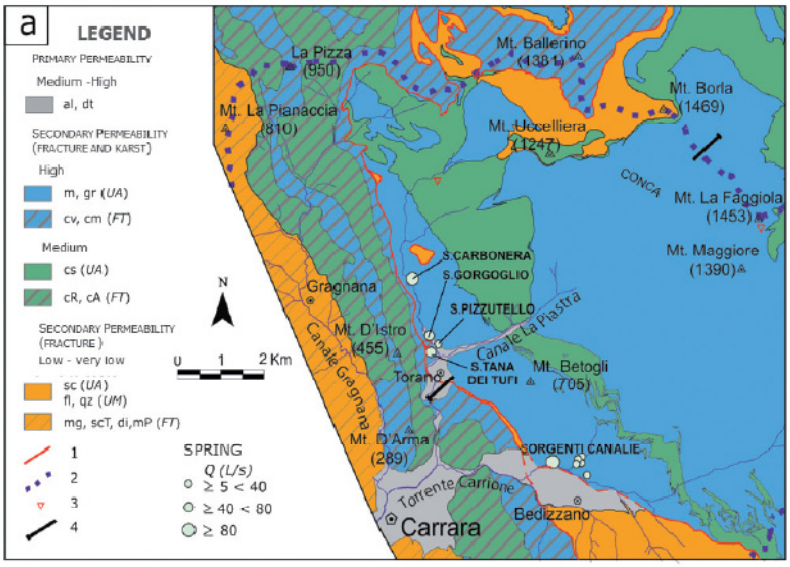

Figura 35 (da Doveri et al., 2013)

Non si registrano significative variazioni isotopiche in risposta a quelle delle piogge nelle diverse stagioni dell'anno, nonostante che i campionamenti siano avvenuti in diverse condizioni di regime con differenze di portata in sorgente anche superiori al 300%.

In definitiva queste acque possiedono una notevole stabilità idrica, dovuta a un alimentazione profonda che difficilmente può essere attaccata dalle variazioni stagionali, o annuali.

Di conseguenza l'abbassamento del livello idrico che tanto preoccupava è da imputare all'arida estate 2017, non sappiamo comunque se isotopicamente parlando si è manifestata una variazione del $\delta^{18}O$‰.

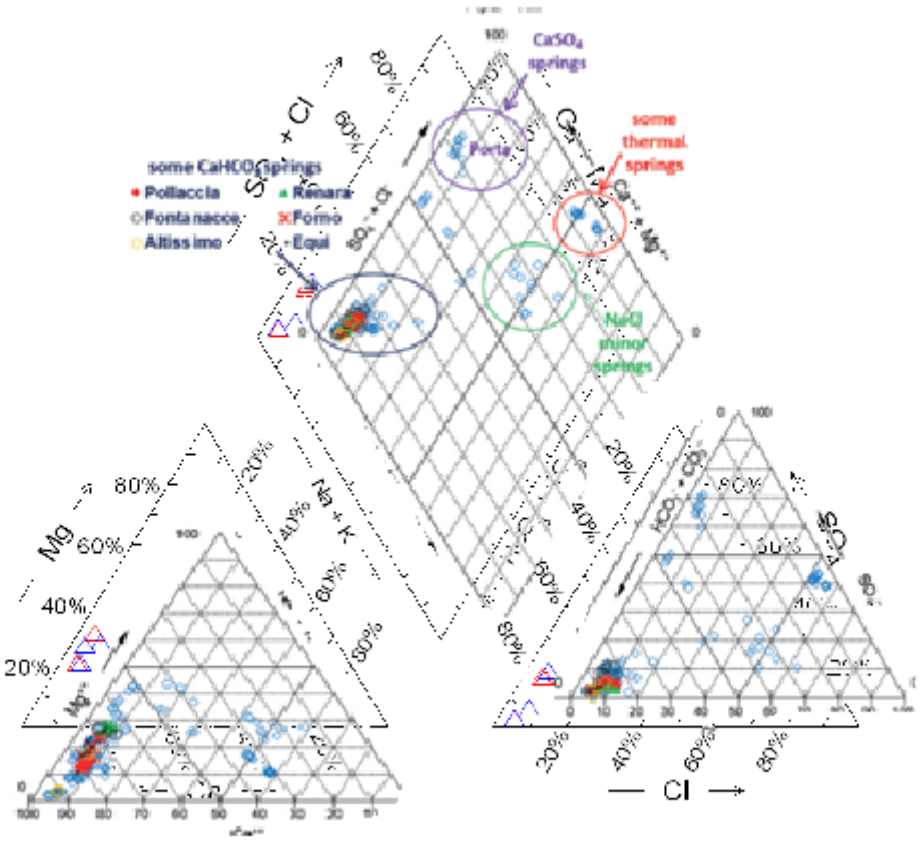

Figura 36: sovrapposizione diagramma Piper relativo alle acque della grotta del Tanone e diagramma di Piper di alcune sorgenti apuane (Doveri et al., 2016)

Come per la maggior pare delle sorgenti apuane i valori delle specie presenti in acqua ricade nella facies delle acqua bicarbonatico-calciche.

Solo per alcune situazioni geologiche particolari i valori si scostano dall'andamento predominante delle Alpi Apuane.

Valori così prossimi l'un l'altro sono il risultato di un'interazione di acqua con rocce della solita natura (carbonatiche) e potrebbe essere indice di una circolazione sotterranea comune a quasi tutte le sorgenti dei bacini marittimi.

CAPITOLO.5 CONCLUSIONI

La conoscenza delle caratteristiche geochimiche ed idrodinamiche dei sistemi carsici sorgentizi delle Alpi Apuane è di notevole interesse per le attività dei nuclei urbani della Toscana settentrionale. Tuttavia è un tema che non è stato completamente analizzato, visto la variabilità che queste acque mostrano, dovuta alla complessa struttura geologica della catena e alla difficile modellizzazione che ne deriva.

L'analisi fatta in questo lavoro ha portato alla caratterizzazione geochimica ed idrodinamica delle acque della grotta del Tanone.

Dai risultati possiamo ipotizzare che in questo sistema carsico circolino almeno due vie di alimentazione : una profonda , comune alla sorgente del Gorgolio e derivante dall'acquifero metamorfico apuano, l'altra proveniente direttamente dall'epicarso soprastante la grotta.

A favore di questa conclusione abbiamo i dati di pH relativi alle diverse stazioni di campionamento, i dati relativi alle specie disciolte nelle acque e infine la locazione spaziale di queste all'interno della grotta, che rende il quadro coerente dal punto di vista idrodinamico e geochimico.

I lavori sulla geochimica isotopica citati, invece, potrebbero essere sfruttati per un lavoro futuro, per capire meglio come durante gli eventi di piena queste acque si comportino in modo tale da limitare gli effetti distruttivi che hanno sul patrimonio urbanistico delle comunità apuane.

D'altro canto, possono essere di notevole utilità per il problema opposto: quello della siccità e dell'inquinamento. Di come queste riserve di acqua risentano delle mancate precipitazioni e se è possibile proteggerlo dai potenziali elementi nocivi per la salute rientrando nei limiti delle normative legali.

BIBLIOGRAFIA

Ambler H.R., Bain A.A.J. (1955). Corrosion of metals in the tropics. Journal of Applied Chemistry. 5, 437-467.

Barsanti P., Briganti G., Cappelletti A. e Marri P. (2009). Una Metodologia per valutare le concentrazioni degli aerosol marini primari nelle aree costiere (pp. 1-33). Technical report ENEA.

Braschi S., Del Freo P. & Trevisan L., (1987). Ricostruzione degli antichi ghiacciai sulle Alpi Apuane.
Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Serie A. 93, 203-219, fig. 10, tav.f.t. 1

Buhmann, D., & Dreybrodt, W. (1985). The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas: 2. Closed system. Chemical Geology, 53(1-2), 109-124.

Carmignani L., Conti P., Fantozzi P., Mancini S., Massa G., Molli G. & Vaselli L. (2007). I marmi delle Alpi Apuane. Geoitalia, 21, 19-30.

Carmignani Luigi et al.,(2010). "Lineamenti geologici delle Alpi Apuane." Acta apuana

Carmignani L., Giglia G., & Kligfield R. (1978). Structural evolution of the Apuane Alps: an example of continental margin deformation in the Northern Apennines, Italy. The Journal of Geology, 86(4), 487-504.

Clesceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D., 1998 - Standard methods for the examination of water and wastewater - 20th Edition, American Public Health Association, Washington, D.C.

De Waele J. & Piccini L., (2008). Speleogenesi e morfologia dei sistemi carsici in rocce carbonatiche. Atti del, 45, 23-74.

Dewey J. F., Helman M. L., Knott S. D., Turco E., & Hutton D. H. W. (1989). Kinematics of the western Mediterranean. Geological Society, London, Special Publications, 45(1), 265-283.

Doveri M., Menichini M., & Cerrina Feroni A. (2013). Stable water isotopes as fundamental tool in karst aquifer studies: some results from isotopic applications in the Apuan Alps carbonatic complexes (NW Tuscany). IJEGE, 1, 33-50.

Elter F.M. & Sandrelli F., (1994). La fase post-nappe nella Toscana meridionale: nuova interpretazione sull'evoluzione dell'Appennino settentrionale. Atti Tic. Sc. Terra, 37, 173-193.

Franceschelli M. & Memmi I., (1999). Zoning of chloritoid from kyanite-facies metapsammites, Alpi Apuane, Italy. Mineralogical Magazine

Ferrarini E., (1966). Studi sulla vegetazione di altitudine delle Alpi Apuane. *Webbia*, *21*(2), 521-600.

Giorgi R., Carmignani L. & Meccheri M., PROGETTO CARG

Lastennet R., & Mudry J. (1997). Role of karstification and rainfall in the behavior of a heterogeneous karst system. Environmental Geology, 32(2), 114-123.

Mantelli F., Luchetti G., Montigiani A., Lotti L. & De Sio F., (2003). Lo stato delle acque dell'Antro del Corchia in relazione alla vulnerabilità degli acquiferi carsici. Atti del Convegno "Le risorse idriche sotterranee delle Alpi Apuane: conoscenze attuali e prospettive di utilizzo". Forno, Massa, 105-117

Marroni M., & Pandolfi L. (2007). The architecture of an incipient oceanic basin: a tentative reconstruction of the Jurassic Liguria-Piemonte basin along the Northern Apennines–Alpine Corsica transect. International Journal of Earth Sciences, 96(6), 1059-1078.

Marroni M., Molli G., Ottria G., & Pandolfi L. (2001). Tectono-sedimentary evolution of the External Liguride units (Northern Apennines, Italy): insights in the pre-collisional history of a fossil ocean-continent transition zone. Geodinamica Acta, 14(5), 307-320.

Menichini M., Doveri M., & Piccini L. (2016). Hydrogeological and geochemical overview of the karst aquifers in the Apuan Alps (Northwestern Tuscany, Italy).

Molli G., Conti P., Giorgetti G., Meccheri M., & Oesterlin N. (2000). Microfabric study on the deformational and thermal history of the Alpi Apuane marbles (Carrara marbles), Italy. Journal of structural Geology, 22(11), 1809-1825.

Pandeli Enrico. (2017). La pianura di Firenza-Prato-Pistoia nel quadro dell'evoluzione geologica dell'Appennino Settentrionale.

Perilli Nicola, Puccinelli Alberto, Sarti Giovanni & D'Amato Avanzi G. (2004). Lithostratigraphy of the Plio-Pleistocene continental deposits of the Barga and Castelnuovo Garfagnana (Tuscany, Italy) tectonic depressions. The Regione Toscana project of geological mapping. Regione Toscana, Firenze, 121-132.

Petelski T. (2000). Sea salt emission from the coastal zone. Oceanologia, 42 (4)..

Piccini L., (2007). Le sorgenti carsiche delle Alpi Apuane.

Piccini L., & Pranzini G., (1989). Idrogeologia e carsismo del bacino del Fiume Frigido (Alpi Apuane). *Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., Ser.*

Piccini L., (2005). Morfologia ed evoluzione dei sistemi carsici delle Alpi Apuane. Mem. Ist. Ital. Speleol., Mem. Ist. Ital. Speleol.

Rapetti F. E Vittorini S., (1994). Carta climatica della Toscana centro settentrionale. Pacini Editore, Pisa.

Tardelli A., (2016). Studio idrologico e idrochimico del sistema carsico Buca della Renella (Forno, Massa-Carrara): implicazioni paleoambientali.