

Regione Toscana

Accordo di Programma Quadro Ricerca e trasferimento tecnologico per il sistema produttivo

III Accordo integrativo



## Indagine geochemica ed isotopica delle sorgenti termo- ed oligo-minerali dell'area amiatina

*Pacco di lavoro:* Rapporto specifico sugli aspetti di geochemica dell'area amiatina

WP.2 – Acquisizione e analisi dati

Task 2.2 – Analisi dei dati - ADDENDUM

*A cura di:* DST – Dipartimento di Scienze della Terra – Università di Firenze

Gruppo di Geochemica

*Data compilazione:* 9 Giugno 2010

## **Indice**

<b>Premessa</b>	<b>3</b>
<b>1     Geochimica delle acque termali e fredde emergenti sul complesso vulcanico del Monte Amiata</b>	<b>4</b>
1.1 Indagine geochimica delle manifestazioni emergenti sul Mt. Amiata .....	6
1.1.1 Costituenti inorganici .....	6
1.1.2 Costituenti organici .....	24
1.1.3 Composizione dei gas disciolti.....	28
1.2 Indagine isotopica delle manifestazioni emergenti sul Mt. Amiata .....	32
<b>2     Considerazioni conclusive</b>	<b>38</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>40</b>

## Premessa

La presente relazione sintetizza i risultati geochimici relativi al lavoro effettuato nel periodo compreso tra gennaio 2009 e maggio 2010 dal Gruppo di Geochimica del Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze.

Come descritto nei report P2.1 e WP2, tale lavoro ha riguardato inizialmente la raccolta e l'analisi dei dati reperiti mediante ricerche bibliografiche, acquisiti presso vari enti o in maniera diretta. Successivamente, è stato effettuato uno studio geochimico di dettaglio sui dati prodotti *ex-novo* dal Gruppo di Ricerca del Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze, relativi ad alcune sorgenti emergenti nell'area vulcanica-geotermica del Monte Amiata, che verranno qui di seguito confrontati con i risultati presentati nelle relazioni dell'Università di Siena ([AA.VV., 2008](#)) e del Consorzio Lamma e CNR-IGG ([Consorzio Lamma & CNR-IGG, 2008](#)). E' da rilevare che lo studio dell'Università di Siena è relativo solo ad una parte degli specie in soluzione, mentre nel presente documento viene riportata un'indagine geochimica più di dettaglio, il confronto tra i due lavori è necessariamente vincolato ad un numero limitato di costituenti. Per quanto riguarda il report del Consorzio Lamma e CNR-IGG, esso racchiude dati già pubblicati e/o noti agli scriventi.

Di importanza sono i dati isotopici di ossigeno ed idrogeno nella molecola d'acqua e di  $\text{NH}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e As dei pozzi geotermici amiatini del primo e del secondo serbatoio messi gentilmente a disposizione da ENEL. Tali dati fanno parte integrante del presente documento.

Per la descrizione dettagliata delle fasi di acquisizione ed analisi dei dati e per i chiarimenti sulla realizzazione dei database di geochimica si rimanda al Report finale WP2 ed al suo Allegato.

## 1. Geochimica delle acque termo-minerali e fredde emergenti sul complesso vulcanico del Monte Amiata

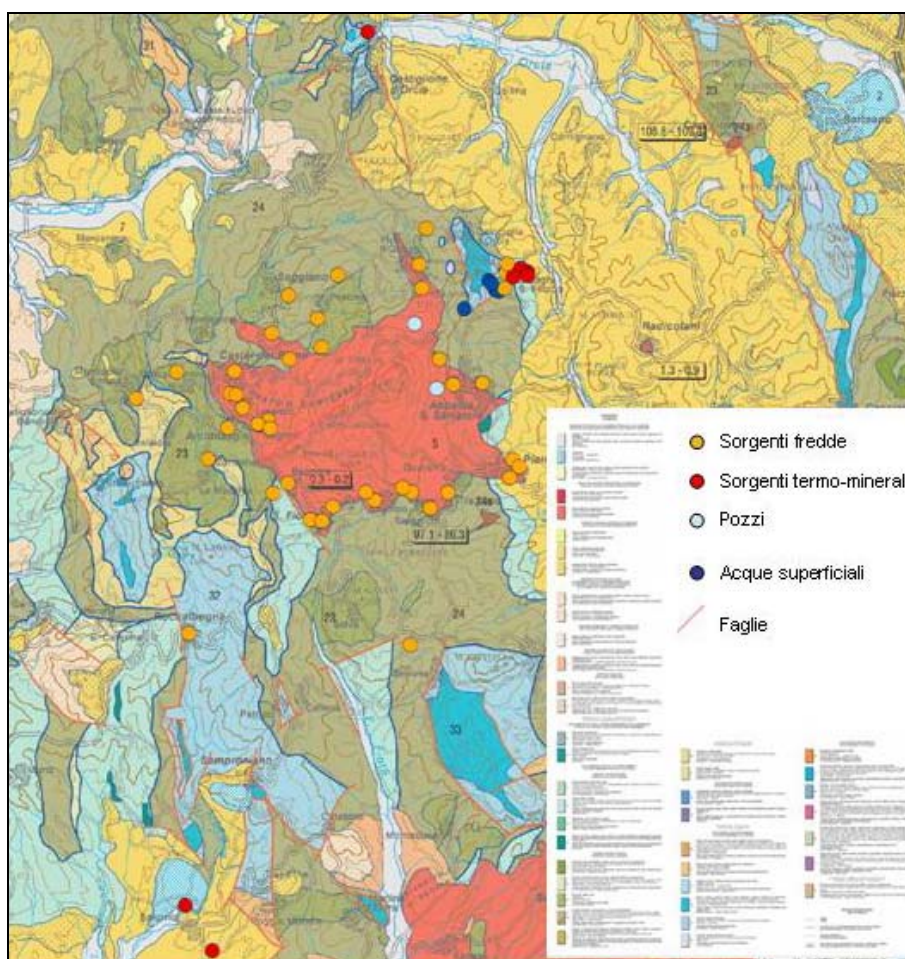
Sulla base di quanto riportato nel Report finale WP2, all'interno del Progetto MAC-GEO è stata svolta un'indagine geochimica di dettaglio che ha permesso l'acquisizione di dati originali su siti di emissioni fluide previo campionamento ed analisi su siti selezionati *ad hoc* nell'area amiatina. Lo studio si è rivolto principalmente alla definizione della composizione geochimica ed isotopica di sorgenti termo- ed oligo-minerali.

Nel periodo compreso tra gennaio-marzo 2009, sono state condotte varie missioni di campionamento che hanno portato al prelievo di 61 manifestazioni (tra sorgenti termo-minerali, sorgenti fredde, acque di pozzi ed acque superficiali) emergenti prevalentemente intorno al vulcano, e più propriamente, al contatto tra le vulcaniti e le rocce sedimentarie. Su tali campioni sono state svolte analisi geochimiche per la definizione delle caratteristiche composizionali delle specie disciolte inorganiche ed organiche (maggiori, minori ed in traccia). Sono state inoltre determinate le concentrazioni dei principali gas disciolti. Infine, per fornire ulteriori dati di interesse per definire la provenienza delle acque, sono state eseguite anche analisi isotopiche in fase liquida (O, H, C<sub>DIC</sub>) e gassosa (CO<sub>2</sub>).

L'utilizzo di un così ampio numero di parametri geochimici ha come scopo principale quello di verificare l'eventuale influenza dei fluidi profondi sui sistemi superficiali presenti nelle vulcaniti, a completamento delle informazioni già esistenti. Per i fluidi profondi, sono stati utilizzati i dati reperiti direttamente da ENEL per i pozzi geotermici amiatini (sia del primo che del secondo serbatoio), quelli disponibili nello studio dell'Università di Siena ([AA.VV., 2008](#)) e quelli pubblicati in [Minissale et al. \(1997\)](#). Inoltre, per confronto sono stati presi in considerazione i dati isotopi di ossigeno ed idrogeno del campo geotermico di Larderello di letteratura, e.g. [Panichi et al. \(1974\)](#), [Panichi & Gonfiantini \(1978\)](#), [D'Amore & Bolognesi \(1994\)](#).

In **Figura 1** sono riportati i siti campionati. La distribuzione di tali emergenze è preferenzialmente localizzata concentricamente all'apparato vulcanico (sorgenti fredde). Grazie alla collaborazione instaurata con la Comunità Montana ed il Comune di Abbadia San Salvatore è stato possibile prelevare le acque di drenaggio della miniera di Abbadia (Galleria Italia). Inoltre, sono state campionate anche sorgenti captate grazie al contributo dei geologi e

dei tecnici dell'Acquedotto del Fiora (Sorgente Ermicciolo, Sorgente Arbure, Galleria Bassa, Galleria Nuova). E' da sottolineare come la porzione NE dell'area di studio includa il sistema idrotermale di Bagni San Filippo ( $T \approx 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e le emissioni gassose di Pietrineri, mentre nella parte S-SW sono presenti le manifestazioni gassose di Selvena e Puzzole Zanca non associate però ad alcuna emergenza di acque calde. Indipendentemente dall'ubicazione le emanazioni gassose superficiali amiatine sono caratterizzate da  $\text{CO}_2$  con subordinate concentrazioni di  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$  (Minissale et al., 1997; Vaselli et al., 2006; Tassi et al., 2009). Infine, all'estremità sud-occidentale dell'area sono state raccolte ed analizzate le acque delle Terme di Saturnia e di Le Caldine, le quali presumibilmente rappresentano lo "scarico" distale del sistema geotermico amiatino (Minissale et al., 1997).



**Figura 1:** stralcio della Carta Geologica (Carta Geologica della Toscana a scala 1:250.000, Regione Toscana, 2004) per l'area esaminata ed ubicazione delle manifestazioni campionate sul Mt. Amiata.

## 1.1 Indagine geochimica delle manifestazioni emergenti sul Mt. Amiata

### 1.1.1 Costituenti inorganici

I campionamenti delle acque delle manifestazioni emergenti sul Mt. Amiata hanno previsto la misurazione in situ di temperatura, conducibilità elettrica e pH (**Tabella 1**).

Al fine di rendere più semplice la lettura dei diagrammi di seguito utilizzati, è stato ritenuto opportuno suddividere le acque studiate in: sorgenti fredde ( $T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), acque superficiali, pozzi e sorgenti termo-minerali ( $T > 20^{\circ}\text{C}$ ). Come prevedibile, le temperature delle acque superficiali e la maggior parte delle acque fredde risultano essere influenzate dalla temperatura esterna come evidenziato dai valori riportati in **Tabella 1**.

	T (°C)	pH	CND (mS/cm)	TDS (mg/L)
<b>Sorgenti fredde</b>	4.0 – 19.1	4.81 – 7.70	0.18 – 3.90	54 – 1366
<b>Acque superficiali</b>	0.8 – 4.0	6.16 – 7.75	0.60 – 3.61	361 – 779
<b>Acque di pozzi</b>	7.8	6.92 – 7.12	0.54 – 0.78	51 – 72
<b>Sorgenti termo-minerali</b>	22.0 – 50.0	6.01 – 7.05	2.54 – 12.95	1981 – 4339

**Tabella 1:** schema riassuntivo in cui sono riportati i valori di T (in °C), pH, conducibilità elettrica (CND in mS/cm) e TDS (Total Dissolved Solids in mg/L) per le manifestazioni campionate.

I valori di pH, di temperatura, di conducibilità elettrica e dei costituenti inorganici maggiori e minori sono riportati in **Tabella 2**.

Nello studio geochimico ambientale dell'Università di Siena sono stati prelevati 29 sorgenti, 4 pozzi e 11 campioni di acque fluviali, provenienti dal bacino idrografico del Fiume Fiora, dal Torrente Minestrone e dal Fosso Sereno, dal Torrente Senna e dal Fosso La Vena. Le sorgenti campionate presentano T comprese tra 6.6 e 15.6 °C, valori di pH variabili da 6.0 a 7.5 e misure di conducibilità tra 49 e 280 µS/cm. Dunque, tali valori possono essere considerati comparabili con quelli esaminati nella presente relazione.

Progetto MAC-GEO

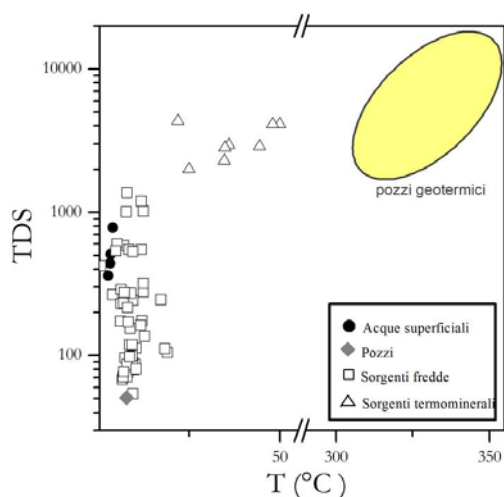
FID	NOME	T	pH	CND	TDS	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	(NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>
1	Belvedere	7.1	7.23	0.75	585.75	133.00	7.53	9.20	0.80	0.013	334.036	36.000	31.000	0.045	0.015	33.009
2	Campo la Villa	7.8	6.73	1.22	1009.05	246.20	1.10	7.93	2.38	0.052	535.092	205.354	9.340	0.326	0.015	0.005
3	Amiata Marmi (Bollere)	50.0	6.25	4.28	4089.54	787.00	198.80	29.80	11.33	1.288	1810.114	1231.801	13.343	2.874	0.010	0.015
4	Mammellone sorgente	5.4	5.30	0.88	600.22	113.63	21.57	7.18	5.11	2.821	20.496	420.000	6.834	0.249	0.016	0.009
5	Acquaforte	8.1	5.83	1.58	1365.74	299.60	14.90	11.55	2.77	1.391	851.316	171.000	11.728	0.078	0.015	0.009
6	Fosso Bianco 1	44.4	6.23	3.13	2868.19	523.50	153.00	29.45	9.97	1.172	1091.290	1036.701	15.818	2.798	0.021	0.015
7	Fosso Bianco 2 fredda	34.7	6.07	2.54	2282.73	404.20	124.50	24.85	8.12	0.232	819.230	880.988	16.374	2.472	0.010	0.015
8	Acquapassante Bagni	25.0	6.46	12.95	1980.98	376.50	85.90	26.35	6.71	0.219	803.736	650.107	23.876	2.291	0.015	3.041
9	Acquapassante solfurea	8.6	6.52	3.90	548.02	133.50	2.15	11.45	3.21	0.142	239.974	139.547	16.857	0.055	0.021	0.005
10	Acquapassante solfurea sup.	6.3	4.81	1.55	173.09	27.00	3.00	10.00	3.10	0.064		107.000	11.445	0.405	0.018	8.215
11	Fosso Fontanicchi	4.0	6.68	3.61	779.10	187.45	12.86	5.84	1.57	0.039	406.138	147.000	16.309	0.950	0.015	0.039
12	Rio Parete	3.5	7.39	2.40	506.64	122.26	2.48	3.48	1.11	0.026	306.220	63.881	5.609	0.125	0.005	0.015
13	Fosso Rondinaia	3.3	7.41	2.11	438.63	92.54	8.03	10.20	0.87	0.013	256.810	54.986	14.082	0.111	0.015	0.015
14	Lavinate	2.9	6.12	1.86	361.12	64.79	12.61	16.35	1.36	0.103	195.078	55.234	14.127	0.125	0.010	0.563
15	Galleria Italia (30gen09)	12.6	5.54	3.78	1021.05	212.25	30.95	14.25	11.44	4.766	137.738	595.180	9.866	1.168	0.005	0.478
16	Anna	4.0	6.84	1.09	266.35	59.46	1.89	8.45	2.21	0.026	110.898	64.108	18.166	0.207	0.010	0.005
17	Saragiolo	8.9	6.20	0.73	154.17	18.00	4.00	13.50	7.10	0.026	62.000	11.000	25.000	0.113	0.020	12.554
18	Fonte Mulini	12.8	6.20	0.40	135.14	16.00	4.00	11.00	6.70	0.026	60.512	15.219	10.610	0.147	0.010	9.706
19	Fonte di Borgo	12.5	6.30	1.19	278.02	43.10	4.64	19.70	9.18	0.052	114.680	27.734	34.024	0.307	0.015	23.733
20	Bagno degli Ebrei	10.6	6.58	0.59	112.93	12.32	3.38	10.05	5.95	0.039	42.700	17.235	9.659	0.138	0.005	10.492
21	Buca di Rocco	9.7	6.83	0.37	53.71	4.98	0.96	8.14	2.40	0.039	24.400	3.000	8.337	0.083	0.005	0.005
22	Fontanile (Fonte Ponte Lungo)	9.1	6.58	0.46	83.30	10.00	1.68	8.00	3.90	0.052	42.090	4.513	10.000	0.089	0.005	0.015
23	Bagnoli Sup.	19.1	6.50	0.64	104.26	12.00	3.20	10.45	4.01	0.116	41.480	24.579	7.011	0.519	0.003	0.005
24	Bagnoli Inf.	18.5	6.47	0.59	111.21	11.00	4.50	9.80	3.80	0.039	52.216	22.500	6.000	0.391	0.005	0.015
25	Acquabona	7.5	7.01	0.54	96.06	10.50	3.20	8.59	3.93	0.064	48.556	9.000	8.000	0.151	0.005	3.192
26	Ermicciolo	6.8	7.15	0.46	68.09	7.90	1.70	5.93	3.32	0.026	39.528	3.000	5.600	0.086	0.000	0.273
27	Pian dei Renai	7.8	7.12	0.78	71.87	8.00	3.40	6.35	1.80	0.039	33.550	12.617	5.176	0.105	0.005	0.015
28	Acqua Gialla	7.8	6.92	0.54	50.93	5.70	1.30	5.01	2.73	0.026	19.520	11.021	4.000	0.210	0.005	0.573
29	Peschiera	9.8	7.36	0.69	79.66	8.10	2.70	7.20	3.30	0.026	46.360	3.000	6.215	0.094	0.005	2.073
30	Fonte dell'Amore	8.3	7.14	1.19	171.70	29.00	5.70	8.38	1.80	0.052	97.234	18.000	8.000	0.045	0.005	2.571
31	Fonte Spilli	8.7	7.20	0.92	118.30	13.00	3.10	12.90	7.08	0.026	47.580	14.500	16.000	0.133	0.005	3.973
32	Fattoria il Giardino	11.9	6.90	0.91	547.15	79.23	24.20	19.85	1.24	0.026	376.858	17.579	23.886	0.179	0.015	3.315
33	Arbure	8.1	7.52	0.18	71.27	7.90	1.60	6.10	5.30	0.013	37.210	3.000	8.116	0.109	0.005	1.363

FID	NOME	T	pH	CND	TDS	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	(NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>
34	Galeria Nuova (Galleria Alta)	10.4	7.50	0.18	86.63	8.10	1.80	7.00	11.00	0.013	43.310	3.000	10.350	0.257	0.010	0.979
35	Galleria Bassa	9.4	7.19	0.37	118.11	15.00	3.70	9.20	2.33	0.030	57.950	9.000	16.957	0.247	0.010	2.776
36	Ente	9.6	7.52	0.27	88.47	9.10	2.80	7.74	2.70	0.013	46.970	5.100	6.459	0.176	0.005	6.628
37	Burlana	8.1	7.70	0.28	86.97	9.00	3.00	7.52	3.00	0.026	46.970	9.000	7.051	0.055	0.005	0.651
38	Crognolo	10.5	6.34	0.22	80.64	8.10	2.60	7.02	3.20	0.026	45.262	6.103	6.900	0.222	0.050	0.509
39	Fonte Murata	9.5	6.68	0.34	99.59	12.00	3.20	8.40	3.80	0.013	56.120	6.358	7.600	0.177	0.005	1.337
40	Capovelli 2	7.0	6.70	0.26	70.62	8.00	1.60	6.60	3.50	0.013	38.430	5.239	6.184	0.129	0.005	0.311
41	Monistaldo	7.2	6.75	0.32	77.16	8.00	2.60	7.10	3.10	0.026	43.310	5.800	6.100	0.184	0.005	0.387
42	Triaco	12.1	6.78	0.49	174.98	24.00	5.10	10.20	5.50	0.013	96.319	18.000	8.700	0.225	0.005	6.208
43	Madonna dell'Incoronata	9.6	6.89	0.98	240.79	37.00	10.50	8.20	0.90	0.064	157.990	9.000	12.206	0.065	0.005	4.372
44	Innocenti	6.5	7.21	1.13	289.53	49.00	12.70	9.20	0.40	0.039	185.806	16.203	15.493	0.109	0.005	0.015
45	Bagno Vignoni	22.0	7.05	11.79	4339.44	780.00	241.00	96.00	23.00	0.683	1008.330	2097.000	78.000	3.935	0.060	3.843
46	Fonte Vecchia	6.4	6.54	0.38	228.59	25.80	7.00	22.40	10.13	0.026	64.477	28.159	32.110	0.149	0.060	37.612
47	Tre Fonti	4.9	7.39	0.68	539.20	67.00	40.00	15.00	1.70	0.039	364.231	36.000	14.000	0.255	0.036	0.403
48	Galleria Italia (18feb09)	12.0	6.57	1.42	1185.56	222.00	37.00	14.35	36.80	8.243	135.542	696.680	25.903	0.490	0.015	0.384
49	Fontanile Fioravanti	8.8	6.70	0.20	98.32	10.20	2.90	13.55	4.32	0.013	25.620	13.973	27.071	0.077	0.015	0.015
50	Bagni S.Filippo	48.0	6.29	3.82	4117.60	738.00	207.00	32.00	10.70	2.447	1573.000	1512.000	31.000	2.769	0.010	0.115
51	Fosso Carpineto	0.8	7.75	0.60	422.36	88.20	8.60	12.50	0.66	0.026	254.309	37.433	19.385	0.121	0.010	0.075
52	Buca del Convento	11.8	6.71	0.30	162.91	21.00	4.40	16.60	6.60	0.052	52.460	21.000	26.000	0.318	0.010	13.721
53	Bagnore Fonte	17.4	5.80	0.40	243.47	27.50	8.25	21.20	15.50	0.039	34.160	102.000	21.000	0.316	0.010	12.884
54	Sorgente Saracio	7.2	7.11	0.48	231.52	44.60	7.00	5.70	0.40	0.013	146.583	6.000	13.000	0.128	0.011	7.611
55	Saturnia Terme	36.0	6.01	3.75	2933.98	522.00	126.00	78.50	9.40	25.631	678.076	1412.140	69.047	1.826	0.119	0.140
56	Le Caldine	35.0	6.15	5.41	2810.59	523.00	114.00	80.00	10.10	23.055	596.702	1382.340	71.202	2.031	0.111	0.492
57	Zancona	12.6	7.10	1.09	316.34	45.10	14.90	10.10	1.86	0.064	215.330	9.830	12.899	0.096	0.028	5.891
58	Fontanile Roccalbegna	9.1	7.36	1.13	271.53	59.60	3.40	6.10	0.52	0.039	180.610	9.195	9.287	0.062	0.014	2.306
59	Poggiomontone	7.4	7.34	0.91	274.30	56.50	6.00	5.85	0.58	0.052	181.831	6.848	8.613	0.056	0.014	7.520
60	Sorgente del Santuario	9.6	7.00	1.88	528.43	105.20	12.90	12.50	0.54	0.064	332.328	40.310	23.079	0.157	0.014	0.280
61	Fontana I Pozzoni	8.2	7.27	0.90	214.57	29.00	2.80	21.05	6.74	0.245	79.322	24.000	25.000	0.228	0.018	25.286

**Tabella 2:** composizione chimica delle manifestazioni campionate sul Mt. Amiata. T (°C), conducibilità elettrica (CND) in mS/cm, elementi maggiori ed elementi minori espressi in mg/L e TDS (Total Dissolved Solids) in mg/L.



Dal confronto tra le temperature di emergenza ed i valori di TDS (Total Dissolved Solids: sommatoria in mg/L dei soluti disciolti) (**Figura 2**) risulta che le sorgenti fredde, i pozzi e le acque superficiali hanno valori di TDS fino a circa 1500 mg/L e non viene riscontrata alcuna relazione con la T. Al contrario, le acque calde, oltre a presentare valori di TDS anche superiori a 4000 mg/L, risultano correlate positivamente con la temperatura. Per confronto sono riportati i dati di alcuni pozzi geotermici toscani ([Minissale et al., 1997](#)) che, oltre a presentare temperature decisamente più elevate (sino a  $T \geq 300$  °C), raggiungono TDS superiori a 10000 mg/L.



**Figura 2:** Diagramma T (°C) - TDS (Total Dissolved Solids in mg/L) per le manifestazioni campionate, confrontate con i pozzi geotermici (dati di pozzi geotermici da [Minissale et al. 1997](#)).

In **Figura 3** è riportato il classico diagramma quadrato di Langelier-Ludwig ([Langelier & Ludwig, 1942](#)) che permette di suddividere le acque campionate in tre gruppi principali:

**A:** acque superficiali e sorgenti fredde a composizione Ca-HCO<sub>3</sub>, con valori di TDS compresi fra 170 e 1365 mg/L (**Tabella 2**) e rapporti (Na+K)/(Ca+Mg) inferiori a 1 e rapporti (HCO<sub>3</sub>/Cl+SO<sub>4</sub>) compresi tra 1.8 - 7.7, relative alle acque che circolano nelle formazioni carbonatiche Mesozoiche ([Frondini et al., 2009](#));

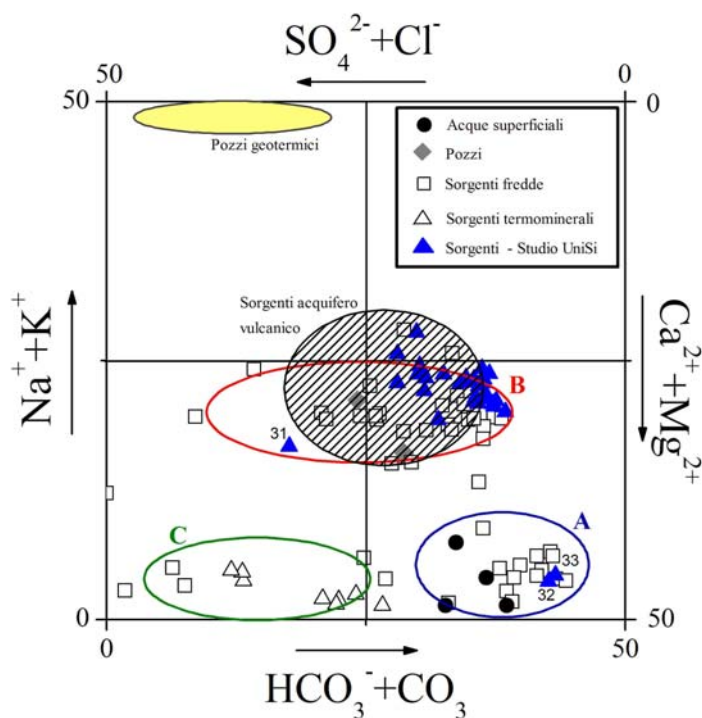
**B:** pozzi e sorgenti fredde con bassi valori di TDS (< 280 mg/L), con composizione intermedia fra i quadranti Ca(Mg)-HCO<sub>3</sub>/Ca(Mg)-SO<sub>4</sub>(Cl)/Na(K)-HCO<sub>3</sub> e rapporti (Na+K)/(Ca+Mg) inferiori a 1 e rapporti (HCO<sub>3</sub>/Cl+SO<sub>4</sub>) compresi tra 0.7 - 4.8. Queste manifestazioni ricadono parzialmente nel campo grigio di **Figura 3**, relativo alle acque classificate da [Frondini et al.](#)

(2009) come acque derivanti da interazione delle precipitazioni meteoriche con le rocce vulcaniche;

**C:** acque termo-minerali e sorgenti fredde con valori di TDS sino a 4340 mg/L e composizioni Ca-SO<sub>4</sub> e rapporti (Na+K)/(Ca+Mg) e (HCO<sub>3</sub>/Cl+SO<sub>4</sub>) inferiori a 1, relative a circolazioni più profonde ed a processi di interazione con le formazioni anidritiche (Minissale et al., 1997).

In questo quadro classificativo è individuabile anche un quarto gruppo (**D**) relativo ai fluidi dei pozzi geotermici che si collocano nel quadrante relativo alle acque Na-Cl.

Inoltre, tale diagramma evidenzia come i campioni di acqua di falda riportati nello “*Studio geostrutturale, idrogeologico e geochemico ambientale dell’area amiatina*” compilato dall’Università di Siena (AA.VV., 2008) si collochino nello stesso campo composizionale delle sorgenti analizzate per la presente relazione. In particolare, la maggior parte delle acque si colloca tra i quadranti a composizione bicarbonato-calcica e quello a composizione bicarbonato-sodica/potassica/magnesiaca, mentre tre campioni si discostano da questo trend: il campione Pietralunga Alta (31) ubicato nel campo delle acque solfato-calciche ed i campioni Galleria VIII (32) e Galleria XI (33) caratterizzati da composizioni prevalentemente bicarbonato-calciche.



**Figura 3:** Diagramma di Langelier-Ludwig (1942) per le manifestazioni campionate sul Mt. Amiata, confrontate con i pozzi geotermici (dati di pozzi geotermici da Minissale et al. 1997) e con i dati delle sorgenti emergenti sulle vulcaniti derivanti dall’interazione acqua-roccia (Frondini et al., 2009, AA.VV., 2008).

In **Tabella 3** le manifestazioni analizzate sono suddivise in base alle facies composizionali relative al digramma di **Figura 3**. Come si evince dall'analisi di tale tabella, le acque campionate si raggruppano in tre classi: **i)** le acque bicarbonato-calciche rappresentano la maggior parte delle manifestazioni indagate (67.2% del totale dei siti), comprendendo le acque superficiali, pozzo Pian dei Renai ed un numero elevato di sorgenti fredde; **ii)** le acque solfato-calciche caratterizzano le sorgenti termo-minerali, alcune sorgenti fredde, pozzo Acqua Gialla (29.5%); **iii)** acque bicarbonato-sodiche/potassiche/magnesiache (3.3%) contraddistinguono due sorgenti: Buca di Rocco e Galleria Nuova. Nessuna manifestazione sembra presentare una composizione clorurato-sodica, anche se la sorgente Fontanile Fioravanti si colloca al limite tra il quadrante  $\text{Ca-SO}_4$  e  $\text{Na-Cl}$ .

COMPOSIZIONE ACQUE	%	MANIFESTAZIONI
Acque solfato-calciche	29.5	Mammellone Sorgente, Saturnia Terme, Le Caldine, Bagno Vignoni, Bagni S. Filippo, Fosso Bianco 1, Fosso Bianco 2, Acquapassante Bagni, Galleria Italia, Anna, Fontanile Fioravanti, Acquapassante solfurea sup., Bagnore Fonte, Fonte Vecchia, Buca del Convento, Acqua Gialla, Bagnoli sup.
Acque clorurato-sodiche	0	Nessuna acqua ricade in questo quadrante
Acque bicarbonato-sodiche/potassiche/magnesiache	3.3	Buca di Rocco, Galleria Nuova
Acque bicarbonato-calciche	67.2	Fonte Spilli, Bagno degli Ebrei, Saragiolo, Fonte di Borgo, Galleria Bassa, Pian dei Renai, Fosso Fontanicchi, Rio Parete, Fosso Rondinaia, Lavinata, Arbure, Capovelli 2, Fontanile, Burlana, Bagnoli inf., Fonte dell'Amore, Fattoria il Giardino, Madonna dell'Incoronata, Fontanile Roccalbegna, Poggiomontone, Tre Fonti, Sorgente del Santuario, Belvedere, Acquaforte, Fosso Carpineto, Triaco, Acquapassante solfurea, Amiata Marmi, Campo la Villa, Fonte Mulini, Acquabona, Fonte Murata, Peschiera, Crognolo, Ermicciolo, Fontana i Pozzoni, Ente, Innocenti, Monistaldo, Sorgente Saracio, Zanca

**Tabella 3:** Facies composizionali, relative al diagramma di [Langelier-Ludwig \(1942\)](#), espresse in % per le manifestazioni campionate sul Mt. Amiata.

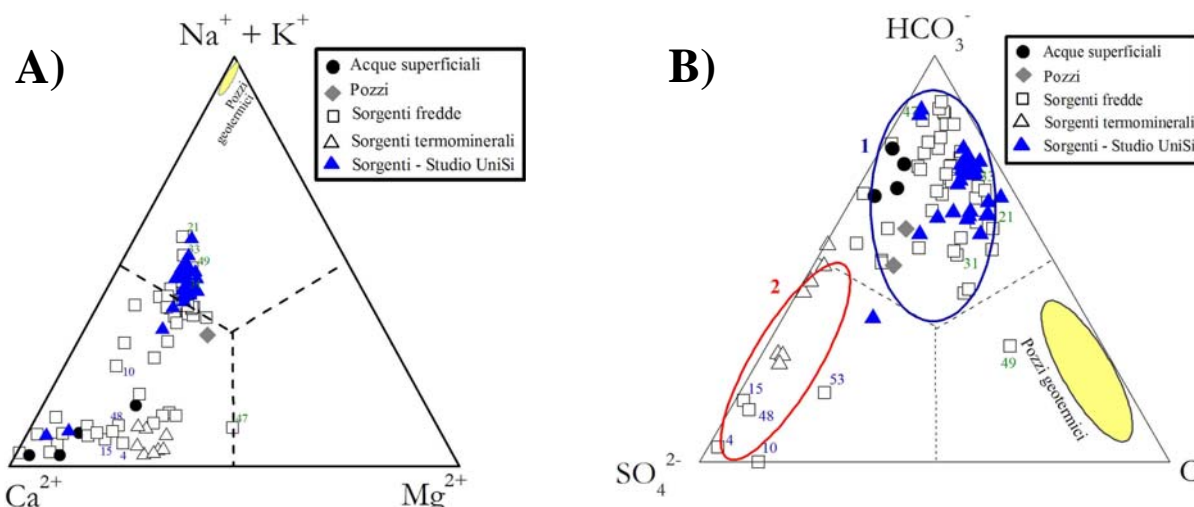
Dal momento che il diagramma quadrato (**Figura 3**) considera coppie ioniche, non permettendo di distinguere i soluti principali, in **Figura 4** sono riportati, rispettivamente, i diagrammi triangolari per gli anioni (**Figura 4B**) e per i cationi (**Figura 4A**) per le

manifestazioni campionate sul Mt. Amiata, confrontate con le sorgenti studiate da AA.VV. (2008).

Il diagramma triangolare degli anioni principali (**Figura 4B**), in accordo con i risultati presentati nel report del CNR ([Consorzio Lamma & CNR-IGG, 2008](#)) e con quelli dello studio di AA.VV. (2008), riportati nei due diagrammi triangolari, mostra che lo ione  $\text{HCO}_3^-$  è l'anione prevalente in tutti i campioni relativi alle acque superficiali, alle acque dei pozzi ed alla maggior parte delle sorgenti fredde (vedi nel grafico: punto 1). Confrontando questo diagramma con quello dei cationi (**Figura 4A**) si nota che le manifestazioni a composizione bicarbonatica si possono distinguere in: *i*) acque bicarbonato-calciche (acque superficiali, acque dei pozzi, la maggior parte delle sorgenti fredde), *ii*) acque bicarbonato-sodiche (21: Buca di Rocco; 33: Arbure; 31: Fonte Spilli). Per quanto riguarda le acque di falda analizzate nello studio dell'Università di Siena ([AA.VV., 2008](#)), esse sono classificabili come acque bicarbonato-alcalino-terrose, con eccezione di tre campioni: Galleria VIII e Galleria XI mostrano una maggiore componente sodica, mentre Pietralunga Alta ha come anione dominante lo ione solfato. In generale, le acque a  $\text{HCO}_3^-$  prevalente si originano tipicamente per interazione acqua-roccia, accompagnata da conversione di  $\text{CO}_2$  in  $\text{HCO}_3^-$ . Si tratta delle composizioni chimiche tipiche delle acque fluviali e di quelle di falda. Inoltre dall'esame dei diagrammi rappresentati nelle **Figure 4A** e **4B**, viene evidenziato che le sorgenti termominerali e poche sorgenti fredde sono caratterizzate da composizioni solfato-calciche.

Dunque, per quanto riguarda i cationi principali, il  $\text{Ca}^{2+}$  è il costituente cationico dominante nelle manifestazioni campionate. Infatti, solo una porzione inferiore di campioni di acqua ricadono nel campo ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) ed una sola sorgente fredda mostra composizioni leggermente magnesiache (punto 47: Tre Fonti).

Dal confronto tra i due diagrammi si nota, inoltre, che la sorgente Fontanile Fioravanti (punto 49) presenta una composizione Na-Cl, con valori nettamente inferiori a quelli relativi ai fluidi dei pozzi geotermici.



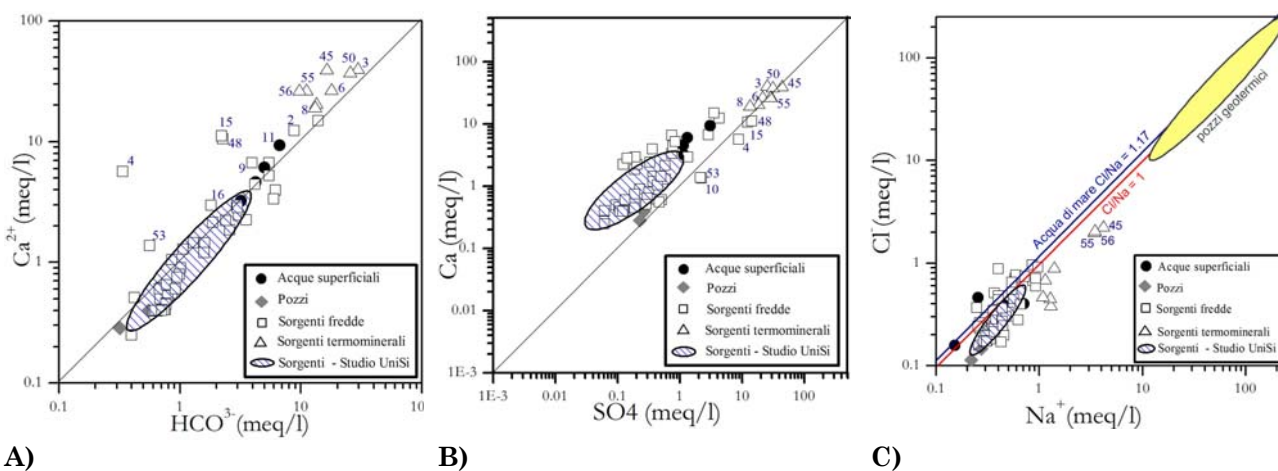
**Figura 4:** diagrammi triangolari dei cationi (A) e degli anioni (B) per le manifestazioni emergenti sul Mt. Amiata, in confronto ai fluidi geotermici (dati di pozzi geotermici da [Minissale et al. 1997](#)) e alle sorgenti dello studio di [AA.VV. \(2008\)](#).

Le relazioni stechiometriche fra i vari soluti risultano importanti per definire la loro origine. A titolo di esempio vengono riportati, per le acque campionate e per le manifestazioni relative allo studio di Siena ([AA.VV., 2008](#)), i diagrammi per le seguenti coppie cationiche ed anioniche: Ca-HCO<sub>3</sub>, Ca-SO<sub>4</sub> e Na-Cl (in meq/L) (**Figure 5A, 5B e 5C**), il cui rapporto stechiometrico implica processi di dissoluzione congruente a carico, rispettivamente, di calcite, gesso/anidrite e halite.

Dal diagramma di **Figura 5A** risulta che le acque, ubicate sulla retta determinata dal rapporto  $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^- = 1$ , sono caratterizzate da composizioni bicarbonato-calciche. I punti collocati al di sotto di tale retta presentano un eccesso di HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, che può essere causato da una leggera conversione di CO<sub>2</sub> in HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Le acque che ricadono nell'area sopra la retta (sorgenti termo-minerali ed una parte delle sorgenti fredde), hanno un eccesso di Ca<sup>2+</sup>, attribuibile ad una composizione prevalentemente solfato-calcica; infatti nel diagramma di **Figura 5B** si trovano sulla retta  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-} = 1$ .

Nel diagramma binario logaritmico Cl<sup>-</sup> – Na<sup>+</sup> (in meq/L) di **Figura 5C** è possibile osservare come la maggior parte dei campioni, in accordo con le manifestazioni analizzate dal gruppo dell'Università di Siena, presenti un rapporto Cl/Na inferiore rispetto a quello dell'acqua di mare (Cl/Na = 1.17) ed a quello stechiometrico (Cl/Na = 1). I valori di Cl e Na variano, rispettivamente, da 0.113 a 2.200 meq/L e da 0.151 a 4.176 meq/L, con i valori più elevati relativi alle sorgenti termo-minerali di Bagno Vignoni, Saturnia Terme e Le Caldine (punti 45,

55, 56, rispettivamente) che, come accennato in precedenza probabilmente rappresentano lo “scarico” distale del sistema geotermico amiatino, mostrando valori decisamente inferiori rispetto a quelli misurati nei pozzi geotermici ( $Cl = 16.502 - 244.287$ ;  $Na = 23.140 - 202.698$ ). Questo porta a ritenere che il sistema superficiale sia isolato idraulicamente dal sistema profondo geotermico.



**Figura 5:** Diagrammi relativi alle manifestazioni emergenti sul Mt. Amiata: **5A)**  $Ca-HCO_3$ ; **5B)**  $Ca-SO_4$ ; **5C)**  $Cl-Na$ , in confronto alla composizione dei fluidi geotermici (dati di pozzi geotermici da [Minissale et al. 1997](#)) ed alle sorgenti dello studio di [AA.VV. \(2008\)](#).

In **Tabella 4** sono riportate le composizioni chimiche degli elementi in tracce (espressi in  $\mu g/L$ ) per le acque campionate sul Mt. Amiata. L'elevato numero di determinazioni effettuate è stato condotto con il fine di definire e caratterizzare al meglio le manifestazioni esaminate e per selezionare gli elementi che potessero discriminare la componente profonda e quella superficiale.

Le concentrazioni di Be, Pb, Sb, Se, Tl, Cr, Cd sono sempre inferiori o poco al di sopra dei limiti di rilevabilità sia per le sorgenti fredde sia per le sorgenti termo-minerali. Valori mediamente più elevati di Cr e Cd sono relativi ad alcune sorgenti fredde e possono essere attribuiti ad una possibile leggera contaminazione dovuta alle tubature all'interno delle quali tali acque scorrono superficialmente fino alla loro emergenza.

Fra gli elementi in traccia analizzati,  $Al_{(tot.)}$  e Fe presentano le concentrazioni più elevate (fino a  $16500 \mu g/L$  e  $34000 \mu g/L$ , rispettivamente), relative alle sorgenti termo-minerali e, generalmente, ad acque caratterizzate da  $pH < 5$ . Tali arricchimenti sono imputabili ad una

più elevata mobilità dei suddetti elementi per pH acidi. L'origine di tali elementi è principalmente controllata da processi di dissoluzione delle rocce da parte di fluidi relativamente acidi grazie all'ossidazione/dissoluzione di  $H_2S$  (Minissale et al., 1997). Anche il Mn, avendo un comportamento simile a quello del Fe, presenta valori più elevati (fino a 5955  $\mu g/L$ ) nelle sorgenti termo-minerali e nelle acque a pH più acido.

Il Cesio ha una marcata dipendenza con la temperatura tant'è che esso mostra concentrazioni variabili da 0.01 a 50.5  $\mu g/L$ , con i valori più alti riscontrati nelle sorgenti termo-minerali.

Le concentrazioni di P (34 - 1295  $\mu g/L$ ) risultano maggiori nelle manifestazioni in cui si ha contaminazione antropica o in quelle sorgenti ubicate nelle vulcaniti amiatine, dove le abbondanze di P possono essere controllate dall'equilibrio di apatite.

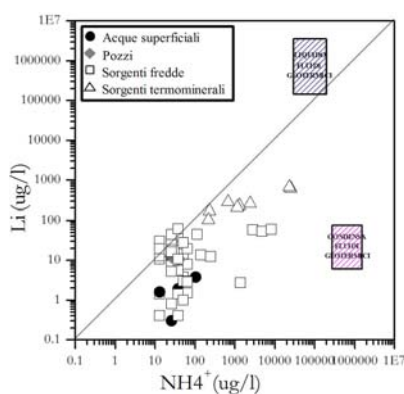
Boro e  $NH_4$  presentano un ampio intervallo composizionale (rispettivamente, 12 - 20188  $\mu g/L$ , 0.01-25.63 mg/L) sia nelle sorgenti termo-minerali che in quelle fredde superficiali (**Figura 7**), con valori più elevati nelle sorgenti termo-minerali e fredde a prevalente composizione solfato-calcica, mentre valori inferiori si riscontrano nelle manifestazioni superficiali a composizione bicarbonato-calcica (fino a 170  $\mu g/L$  per il B e fino a 1.4 mg/L per  $NH_4$ ).

Il Litio è caratterizzato da concentrazioni relativamente basse (**Figura 6**) nelle sorgenti fredde, nelle acque superficiali e nelle acque dei pozzi a composizione  $Ca-HCO_3$  (0.3 – 41.70  $\mu g/L$ ), mentre tende ad assumere concentrazioni più elevate nelle manifestazioni termo-minerali e fredde a composizione  $Ca-SO_4$  (fino a 661.4  $\mu g/L$ ). Dunque, le sorgenti termo-minerali e fredde, a composizione  $Ca-SO_4$ , relative ai serbatoi idrotermali, ubicate nei settori nord-orientale e meridionale dell'edificio vulcanico dell'Amiata, sono caratterizzate da alte concentrazioni anomale di B, Li,  $NH_4$ , As e  $HS^-$  (valori di  $HS^-$  fino a 11.1 mg/L), a dimostrare un'origine più profonda, mentre le sorgenti fredde e le acque superficiali, a composizione bicarbonato-calcica, presentano generalmente valori più bassi ( $HS^-$  = 0.25 – 2.95 mg/L, **Figura 8**), testimoniando un'origine superficiale (**Figg. 6, 8 e 11**). Ciò è confermato anche dai campioni delle acque della falda amiatina analizzati nello studio di Siena. Infatti, tali acque presentano concentrazioni di B tra 20 e 89  $\mu g/L$ , mentre i valori di As si distribuiscono in un intervallo compreso fra 2.3 e 27  $\mu g/L$ , con 6 campioni su 33 al di sopra del limite di concentrazione massima ammissibile (C.M.A.), o numero di parametro, secondo la normativa europea per le acque potabili (10  $\mu g/L$ ). Le anomalie di tali acque (Galleria XI, Ente, Bagnoli, Monistaldo, Corniolo, Pozzo Acqua Gialla) sono da riferirsi sia alle mineralizzazioni a Hg e Sb

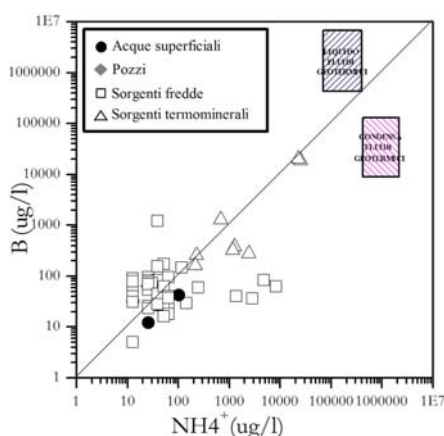


dell'area mineraria di Abbadia S. Salvatore (Galleria XI, Pozzo Acqua Gialla), sia alla presenza dei giacimenti di terre bolari.

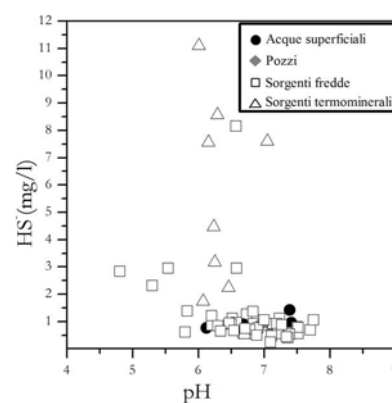
Nelle **Figure 6 e 7** sono riportati, oltre alle manifestazioni campionate, alcuni pozzi geotermici amiatini, inclusi all'interno della relazione dell'Università di Siena. Tali fluidi geotermici, campionati a boccapozzo dei pozzi in produzione, sono stati analizzati, separatamente, come fase vapore (condensa) e come liquido trascinato. Dai diagrammi sottostanti, risulta evidente che non vi è traccia della possibile influenza dei fluidi profondi geotermici con le acque di falda.



**Figura 6:** Diagramma  $\text{NH}_4$  - Li per le manifestazioni campionate confrontate con i pozzi geotermici (AA.VV., 2008).



**Figura 7:** Diagramma  $\text{NH}_4$  - B per le sorgenti campionate, confrontate con i pozzi geotermici (AA.VV., 2008).



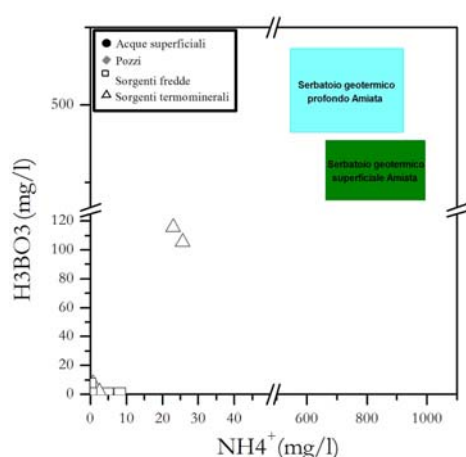
**Figura 8:** Diagramma pH -  $\text{HS}^-$  (mg/l) per le manifestazioni campionate.

Il diagramma di **Figura 9** mette in relazione le concentrazioni di  $\text{NH}_4$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  delle manifestazioni campionate con i pozzi geotermici amiatini relativi al primo e al secondo serbatoio (dati di ENEL). Per una più facile lettura del diagramma binario, i valori delle sorgenti, espressi in mg/L, sono stati moltiplicati per un fattore pari a 35. Le acque superficiali mostrano valori relativamente bassi di  $\text{NH}_4$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ad eccezione di due manifestazioni termali (Saturnia Terme e Le Caldine) che rappresentano lo scarico distale del sistema profondo amiatino. Mentre i campi di variazione composizionale relativi alla fase vapore del serbatoio superficiale (campo verde) ed a quella del serbatoio profondo (campo azzurro) sono caratterizzati da valori di  $\text{NH}_4$  fino a 1000 mg/L e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  minori di 400 mg/L, per il primo



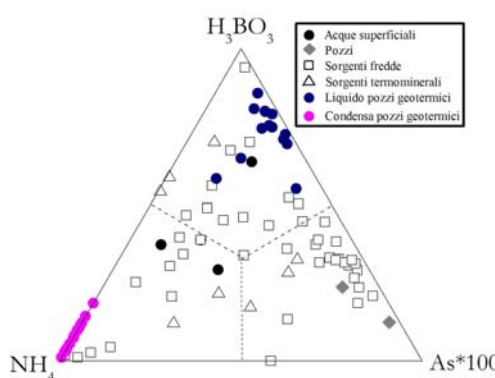
serbatoio, e valori di  $\text{NH}_4$  fra 600 e 900 mg/L e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  intorno a 700 mg/L, per il secondo serbatoio.

Nel diagramma triangolare di **Figura 10** sono riportate le manifestazioni campionate, confrontate con le acque sotterranee ed i pozzi geotermici (fase vapore) dello studio dell'Università di Siena. Come si evince dal grafico, la fase vapore è dominata *in primis* da  $\text{NH}_4$ , con valori fino a 1722 mg/L, seguito da  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , con valori di fino a 643 mg/L.



**Figura 9:** Diagramma  $\text{NH}_4 - \text{H}_3\text{BO}_3$  per le sorgenti campionate, confrontate con i pozzi geotermici amiatini relativi al primo ed al secondo serbatoio (dati dei pozzi da ENEL).

**Nota:** i valori delle manifestazioni superficiali amiatine sono moltiplicate per un fattore pari a 35.

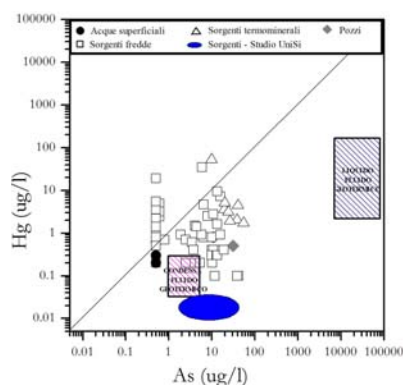


**Figura 10:** Diagramma triangolare  $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NH}_4 - \text{As}$  per le sorgenti campionate, confrontate con i pozzi geotermici amiatini (dati dei pozzi da AA.VV., 2008).

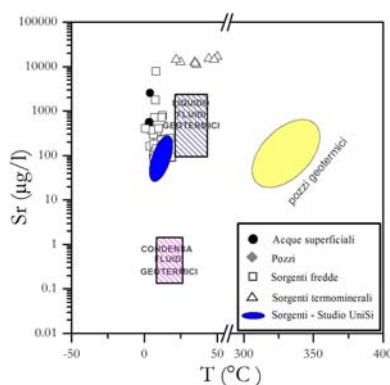
In **Figura 11** viene riportato il diagramma binario, in scala logaritmica, Hg e As (in  $\mu\text{g/L}$ ) nel quale non si osserva un significativa correlazione fra i due parametri considerati. E' tuttavia da rilevare come le acque superficiali e le sorgenti fredde, relative al presente lavoro e prossime alle zone mineralizzate dell'Amiata, abbiano concentrazioni di Hg anche superiori a 10  $\mu\text{g/L}$  a cui corrispondono valori di As <1  $\mu\text{g/L}$ . Le acque termali risultano generalmente arricchite nei due elementi con concentrazioni che talvolta si avvicinano ai 100  $\mu\text{g/L}$  per Hg o superano di poco i 10  $\mu\text{g/L}$  per As. E' da osservare come le condense dei fluidi geotermici siano decisamente impoverite, anche di 4 ordini di grandezza, rispetto alla relativa fase liquida.

Il diagramma di **Figura 12** mette in relazione le concentrazioni di Sr nelle acque delle manifestazioni campionate con la loro temperatura di emergenza, mostrando una correlazione positiva con l'aumento di T, in accordo con i dati dalle acque di falda campionate da AA.VV. (2008). Le sorgenti termo-minerali ed alcune sorgenti fredde, caratterizzate da composizioni Ca-SO<sub>4</sub>, presentano valori di Sr fino a 16550 µg/L, in quanto tale elemento tende a sostituire isomorfogenamente il Ca andando quindi ad arricchirsi nelle acque aventi composizioni prevalentemente solfato-calciche. Nel diagramma sono riportati anche i campi di variazione composizionale per la fase vapore e per la fase liquida dei fluidi geotermici amiatini (AA.VV., 2008).

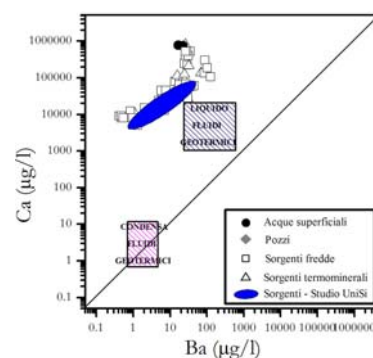
Il Bario, che ha un comportamento geochimico simile a quello dello Sr, presenta valori compresi tra 0.4 e 124 µg/L (**Figura 13**) e valori anomali caratterizzano anche i campioni delle acque di falda presentati nello studio di Siena. Generalmente il Ba ha concentrazioni più elevate nelle sorgenti superficiali fredde (fino a 124 µg/L) rispetto a quelle termo-minerali e fredde di origine più profonda (fino a 35 µg/L). Ciò può essere spiegato attraverso la precipitazione della barite nelle formazioni Mesozoiche, dovuta ad una elevata concentrazione di ioni SO<sub>4</sub> nelle acque termo-minerali, causata dalla dissoluzione di anidrite (Minissale et al., 1997).



**Figura 11:** Diagramma As - Hg (in µg/L) per le manifestazioni campionate sul Mt. Amiata, confrontate con le sorgenti ed i pozzi geotermici dello studio di AA.VV. (2008).



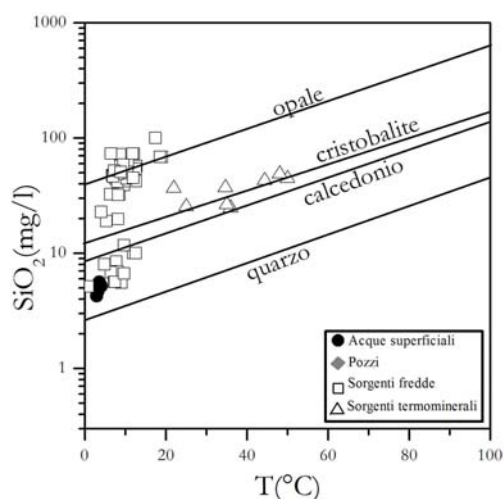
**Figura 12:** Diagramma T (°C) - Sr (µg/L) per le manifestazioni campionate, confrontate con le sorgenti ed i pozzi geotermici dello studio di AA.VV. (2008), e con i pozzi geotermici di Larderello (Minissale et al., 1997).



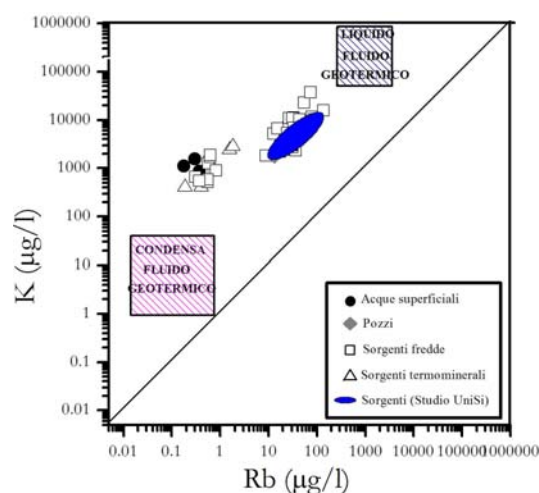
**Figura 13:** Diagramma Ba - Ca (in µg/L) per le manifestazioni campionate, confrontate con le sorgenti ed i pozzi geotermici dello studio di AA.VV. (2008).

Le concentrazioni di  $\text{SiO}_2$  variano nelle sorgenti fredde superficiali, a composizione bicarbonatica, da 4.3 a 73 mg/L, mentre nelle sorgenti di origine più profonda solfatiche la silice presenta valori da 19 a 100 mg/L (**Figura 14**). Come si evince dal diagramma di **Figura 14**, le sorgenti termo-minerali ricadono lungo la curva di solubilità del calcedonio a temperature variabili da 20 a 50 °C. Secondo [Duchi et al. \(1987a, 1992\)](#) le concentrazioni di  $\text{SiO}_2$  relative alle sorgenti emergenti sul Mt. Amiata implicano una lunga circolazione sotterranea delle acque investigate.

Il Rubidio presenta valori variabili da 0.18 a 138.5  $\mu\text{g/L}$ , con i valori più elevati di pertinenza delle sorgenti termo-minerali e fredde a composizione prevalentemente solfato-calcica. La stretta affinità geochimica del Rubidio con il Potassio può essere osservata nel diagramma di **Figura 15**, in cui l'intervallo composizionale delle sorgenti campionate ricade nel campo delle acque di falda dello studio dell'Università di Siena. E' da notare altresì che i minerali che ospitano Potassio (e quindi, Rubidio) tendono ad essere più facilmente solubilizzabili in presenza di temperature elevate, da cui ne consegue la loro maggior quantità in acque a più elevata temperatura, infatti la fase liquida dei fluidi geotermici amiatini mostra concentrazioni maggiori di tale elemento (**Figura 15**).



**Figura 14:** Diagramma T (°C) –  $\text{SiO}_2$  ([Fournier, 1973](#)) per le manifestazioni campionate.



**Figura 15:** Diagramma Rb - K (espresso in  $\mu\text{g/L}$ ) per le manifestazioni campionate, confrontate con le sorgenti ed i pozzi geotermici dello studio di [AA.VV. \(2008\)](#).

Progetto MAC-GEO

FID	NOME	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Hg	Li	Mn	Mo	Ni
1	Belvedere	3	0.60	44.00	84.39	<0.05	0.10	0.27	<0.5	0.01	1.80	212.00	4.90	1.40	0.55	0.20	1.30
2	Campo la Villa	3	1.90	28.00	24.80	0.07	0.17	0.46	0.70	0.06	3.00	301.00	0.90	3.70	1.51	0.10	8.70
3	Amiata Marmi (Bollere)	193	38.80	373.00	26.31	0.97	<0.5	1.24	<5	7.91	7.20	749.00	2.00	228.00	233.15	<1	<2
4	Mammellone sorgente	16492	0.50	36.00	15.76	3.22	0.11	2.89	13.90	0.14	2.80	12289.00	0.50	57.10	5955.60	0.10	7.00
5	Acquaforte	43	7.90	40.00	86.96	0.10	0.10	0.67	0.50	0.19	2.20	1179.00	2.50	2.70	277.52	0.20	8.60
6	Fosso Bianco 1	39	55.20	317.00	34.68	<0.5	<0.5	0.62	<5	5.29	8.00	<100	1.70	208.70	111.13	<1	<2
7	Fosso Bianco 2 fredda	<10	26.10	253.00	30.79	<0.5	<0.5	0.41	<5	3.36	6.40	<100	1.90	169.80	<0.5	<1	<2
8	Acquapassante Bagni	5	19.30	161.00	26.01	0.27	<0.05	0.45	0.80	2.28	4.20	<10	3.50	103.00	1.52	0.10	1.60
9	Acquapassante solfurea	1544	0.50	29.00	69.33	0.47	0.07	13.17	0.60	2.11	2.20	80.00	0.20	13.50	563.56	<0.1	24.70
10	Acquapassante solfurea sup.	11865	0.50	26.00	30.76	1.35	1.09	16.90	1.90	2.45	7.70	19.00	0.50	8.00	57.78	0.10	69.50
11	Fosso Fontanicchi	3	0.50	27.00	100.97	<0.05	0.06	0.27	<0.5	0.01	2.00	<10	0.60	1.90	0.43	0.10	<0.2
12	Rio Parete	16	0.50	12.00	24.92	<0.05	0.07	0.19	<0.5	<0.01	1.50	116.00	0.30	0.30	1.12	0.10	<0.2
13	Fosso Rondinaia	34	0.50	32.00	22.61	<0.05	0.15	0.22	0.50	0.02	2.70	168.00	0.30	1.60	5.10	0.20	0.40
14	Lavinate	16	0.50	42.00	17.94	<0.05	0.33	0.44	<0.5	0.02	2.60	168.00	0.20	3.80	68.21	0.40	1.30
15	Galleria Italia (30gen09)	712	15.60	82.00	32.44	1.80	0.50	22.53	<0.5	11.89	4.30	26079.00	7.10	52.30	768.39	0.50	70.00
16	Anna	56	0.60	26.00	33.86	0.09	0.81	6.69	0.60	1.90	2.70	104.00	2.40	8.60	104.48	0.10	17.80
17	Saragiolo	5	4.00	80.00	5.29	0.73	0.23	0.05	<0.5	12.28	1.00	11.00	1.50	29.30	0.72	0.10	<0.2
18	Fonte Mulini	7	14.10	95.00	4.93	0.12	1.94	0.12	<0.5	8.59	1.30	23.00	0.40	19.80	0.74	0.30	0.30
19	Fonte di Borgo	7	9.80	170.00	20.66	0.12	0.56	0.15	<0.5	8.08	2.70	32.00	0.40	15.40	0.64	0.60	2.40
20	Bagno degli Ebrei	6	10.30	83.00	5.54	0.10	0.24	0.04	<0.5	8.35	2.00	<10	0.20	21.10	0.51	0.30	0.20
21	Buca di Rocco	21	3.60	45.00	1.30	0.11	0.13	0.03	<0.5	2.78	0.80	10.00	0.20	5.60	0.34	<0.1	0.20
22	Fontanile (Fonte Ponte Lungo)	8	2.50	50.00	3.54	0.51	0.32	0.03	<0.5	5.42	1.50	13.00	0.20	14.10	0.69	0.10	0.20
23	Bagnoli Sup.	157	41.20	149.00	4.80	0.51	0.91	1.26	<0.5	20.81	0.70	1297.00	0.10	44.60	62.68	7.20	3.00
24	Bagnoli Inf.	72	38.10	156.00	4.32	0.39	0.10	1.43	<0.5	20.33	0.40	798.00	0.10	41.70	59.90	7.10	4.00
25	Acquabona	4	11.70	95.00	1.10	0.08	2.42	0.02	<0.5	9.22	0.90	<10	0.10	19.00	0.77	0.40	<0.2
26	Ermicciolo	5	5.30	58.00	0.98	0.06	0.72	0.05	<0.5	5.15	1.10	47.00	0.20	13.00	1.83	0.40	0.30
27	Pian dei Renai	3	10.80	49.00	1.63	<0.05	0.78	1.07	<0.5	3.97	0.70	1318.00	0.80	10.70	68.55	3.30	1.90
28	Acqua Gialla	18	30.80	64.00	1.26	0.07	0.38	0.13	<0.5	4.28	0.50	95.00	0.50	12.60	5.91	1.00	0.90
29	Peschiera	7	9.90	74.00	0.97	0.10	2.15	0.03	<0.5	6.18	4.80	<10	0.80	14.60	0.64	0.30	<0.2
30	Fonte dell'Amore	10	0.80	24.00	7.67	0.09	<0.05	0.07	<0.5	0.96	0.90	<10	0.70	3.00	0.37	0.10	<0.2
31	Fonte Spilli	6	6.30	60.00	7.05	1.17	0.25	0.06	<0.5	11.14	0.80	<10	0.80	28.30	3.72	0.10	<0.2
32	Fattoria il Giardino	3	0.60	54.00	13.56	<0.05	1.58	0.18	0.50	0.09	3.10	12.00	3.20	5.20	0.71	0.10	0.30
33	Arbure	2	5.80	48.00	0.61	<0.05	0.27	<0.02	<0.5	4.08	0.60	<10	0.90	10.50	0.22	0.20	<0.2
34	Galeria Nuova (Galleria Alta)	2	10.70	68.00	0.60	0.09	6.93	0.02	<0.5	5.88	0.60	<10	0.40	13.60	0.23	0.20	0.20
35	Galleria Bassa	4	9.80	72.00	2.03	0.10	1.39	0.02	<0.5	6.62	1.10	<10	0.30	17.80	0.44	0.20	0.30
36	Ente	3	13.10	89.00	0.48	<0.05	0.45	<0.02	<0.5	9.24	3.40	<10	0.30	19.20	0.18	0.30	<0.2
37	Burlana	2	13.30	80.00	0.42	<0.05	16.33	<0.02	<0.5	8.11	7.60	<10	0.30	18.20	0.46	0.30	<0.2

Progetto MAC-GEO

FID	NOME	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Hg	Li	Mn	Mo	Ni
38	Crognolo	3	13.20	70.00	0.47	<0.05	0.69	<0.02	<0.5	5.18	0.70	<10	1.60	15.80	0.19	0.60	0.20
39	Fonte Murata	6	6.00	73.00	0.84	0.09	0.65	<0.02	<0.5	5.15	1.20	<10	34.70	17.50	0.21	0.20	<0.2
40	Capovelli 2	6	6.40	65.00	1.50	<0.05	0.30	<0.02	<0.5	5.48	0.90	<10	4.70	12.80	0.19	0.10	<0.2
41	Monistaldo	2	13.30	74.00	0.53	<0.05	1.50	<0.02	<0.5	6.14	0.60	<10	9.50	16.20	0.30	0.60	0.20
42	Triaco	28	10.80	78.00	4.96	2.58	1.66	1.37	<0.5	11.48	2.30	<10	2.80	29.70	124.75	0.40	4.60
43	Madonna dell'Incoronata	4	0.50	18.00	6.12	<0.05	0.63	0.04	0.50	0.05	1.00	<10	19.00	1.50	0.44	<0.1	<0.2
44	Innocenti	6	0.50	27.00	16.83	<0.05	0.27	0.07	<0.5	<0.01	1.20	25.00	3.50	0.40	1.61	0.10	0.30
45	Bagno Vignoni	17	9.90	1283.00	16.75	0.69	0.81	0.84	<5	18.73	10.70	320.00	51.20	278.40	25.98	<1	<2
46	Fonte Vecchia	4	4.40	70.00	14.75	0.63	0.16	0.06	<0.5	11.44	6.50	10.00	1.40	43.60	0.86	0.10	<0.2
47	Tre Fonti	2	0.50	44.00	26.79	<0.05	0.09	0.08	<0.5	0.07	1.60	43.00	1.20	10.70	0.16	0.10	0.60
48	Galleria Italia (18feb09)	166	15.60	63.00	29.68	0.53	0.27	23.53	<0.5	11.94	2.60	34027.00	0.90	59.90	740.33	0.50	76.10
49	Fontanile Fioravanti	3	2.50	31.00	2.05	0.34	0.06	0.03	<0.5	5.13	0.80	<10	0.70	19.20	0.63	<0.1	<0.2
50	Bagni S.Filippo	96	40.90	277.00	22.81	0.52	<0.5	0.45	<5	7.27	6.50	<100	4.40	256.80	182.69	<1	<2
51	Fosso Carpineto	3	0.50	23.00	17.76	<0.05	0.91	0.12	<0.5	0.01	1.10	111.00	0.80	0.80	0.37	0.10	0.60
52	Buca del Convento	4	3.40	62.00	11.86	0.59	0.36	0.04	<0.5	7.07	1.00	<10	0.60	27.70	2.66	<0.1	<0.2
53	Bagnore Fonte	4	3.70	1204.00	30.27	0.41	0.10	0.07	<0.5	24.64	0.70	<10	0.40	61.40	4.20	0.10	6.70
54	Sorgente Saracio	2	0.50	5.00	5.77	<0.05	0.50	0.03	<0.5	0.07	0.70	<10	2.20	0.40	0.22	<0.1	<0.2
55	Saturnia Terme	14	20.20	18443.00	26.04	<0.5	<0.5	0.37	<5	46.79	6.60	<100	5.00	604.70	21.66	<1	<2
56	Le Caldine	22	24.10	20188.00	28.81	<0.5	<0.5	0.61	<5	50.49	6.80	746.00	3.10	661.40	45.83	<1	<2
57	Zancona	7	0.50	40.00	7.77	<0.05	0.19	0.04	0.60	0.02	1.10	<10	5.40	3.00	0.43	0.10	<0.2
58	Fontanile Roccalbegna	3	0.50	28.00	44.54	<0.05	0.34	0.07	0.50	0.05	2.20	14.00	1.40	1.40	0.32	0.10	0.30
59	Poggiomontone	2	0.50	16.00	37.54	<0.05	<0.05	0.06	0.70	0.02	1.90	38.00	0.50	1.00	0.14	0.10	<0.2
60	Sorgente del Santuario	2	0.50	37.00	124.33	<0.05	<0.05	0.10	<0.5	0.01	0.60	<10	0.50	2.90	0.16	0.20	<0.2
61	Fontana I Pozzoni	19	18.90	60.00	14.61	<0.05	0.21	0.12	0.50	3.74	9.90	<10	0.40	12.20	1.57	0.60	0.50

Progetto MAC-GEO

FID	NOME	P	Pb	Rb	Sb	Sc	Se	As	Sr	Tl	U	V	W	Zn	HS-	SiO <sub>2</sub>
1	Belvedere	57.00	0.80	0.44	<0.05	2.00	1.10	0.001	721.41	0.01	0.11	0.30	<0.02	4.00	1.11	7.08
2	Campo la Villa	54.00	4.00	1.58	<0.05	3.00	0.80	0.002	1774.79	<0.01	0.15	0.20	<0.02	5.20	1.26	8.39
3	Amiata Marmi (Bollore)	265.00	<1	32.89	<0.5	14.00	<5	0.039	16549.60	<0.1	0.56	<2	<0.2	6.30	3.16	44.46
4	Mammellone sorgente	45.00	0.50	12.86	<0.05	8.00	0.50	0.001	394.58	0.01	0.02	6.80	0.04	11.10	2.31	18.94
5	Acquaforte	52.00	0.30	1.87	0.08	3.00	0.50	0.008	7869.19	<0.01	0.42	1.10	<0.02	4.40	1.38	6.96
6	Fosso Bianco 1	253.00	<1	29.68	<0.5	13.00	<5	0.055	15012.49	<0.1	0.29	<2	<0.2	6.80	4.46	42.99
7	Fosso Bianco 2 fredda	268.00	1.00	24.05	<0.5	11.00	<5	0.026	12435.04	<0.1	0.25	<2	<0.2	5.60	1.74	37.05
8	Acquapassante Bagni	46.00	0.20	15.27	<0.05	8.00	0.70	0.019	12574.58	<0.01	0.30	0.80	<0.02	2.40	2.23	25.32
9	Acquapassante solfurea	38.00	0.30	26.95	<0.05	9.00	<0.5	0.001	289.26	0.66	0.05	0.90	<0.02	40.70	1.11	32.28
10	Acquapassante solfurea sup.	52.00	1.70	22.63	0.15	9.00	<0.5	0.001	103.69	1.86	0.32	0.90	0.02	102.80	2.84	32.52
11	Fosso Fontanicchi	50.00	0.10	0.30	<0.05	2.00	<0.5	0.001	2570.17	<0.01	0.62	0.20	<0.02	1.30	0.89	5.18
12	Rio Parete	56.00	0.20	0.18	0.06	2.00	<0.5	0.001	560.00	<0.01	0.56	<0.2	<0.02	2.30	1.43	5.63
13	Fosso Rondinaia	49.00	1.20	0.37	0.13	2.00	<0.5	0.001	564.73	<0.01	0.19	0.30	0.02	8.20	0.96	4.70
14	Lavinate	64.00	0.60	0.61	<0.05	1.00	0.60	0.001	490.00	<0.01	0.06	0.20	<0.02	3.30	0.77	4.27
15	Galleria Italia (30gen09)	49.00	0.60	79.76	<0.05	14.00	0.70	0.016	791.88	0.03	0.09	0.60	0.73	219.70	2.95	41.93
16	Anna	62.00	0.90	17.50	0.16	7.00	<0.5	0.001	163.38	0.71	0.40	0.50	0.05	43.00	0.92	22.79
17	Saragiolo	59.00	0.30	70.49	0.14	18.00	0.80	0.004	211.53	0.39	1.48	1.00	0.21	8.20	0.86	58.11
18	Fonte Mulini	139.00	0.30	56.34	0.27	17.00	0.60	0.014	128.35	0.15	0.86	2.00	0.23	5.00	1.21	56.79
19	Fonte di Borgo	218.00	0.60	54.89	0.33	16.00	0.70	0.010	232.12	0.18	4.34	1.90	0.21	7.20	0.85	53.77
20	Bagno degli Ebrei	72.00	0.40	55.03	0.19	18.00	0.60	0.010	109.76	0.09	0.52	1.80	0.27	7.60	0.96	59.71
21	Buca di Rocco	43.00	0.20	20.94	0.10	12.00	<0.5	0.004	45.78	0.10	0.24	0.60	0.25	2.50	1.36	39.10
22	Fontanile (Fonte Ponte Lungo)	63.00	0.60	33.71	0.08	15.00	0.50	0.003	94.71	0.13	0.41	0.60	0.19	4.20	2.95	48.89
23	Bagnoli Sup.	61.00	0.40	40.85	0.19	20.00	<0.5	0.041	88.37	0.01	0.41	<0.2	1.21	9.50	0.89	68.37
24	Bagnoli Inf.	45.00	0.20	40.18	0.15	19.00	<0.5	0.038	92.68	0.02	0.21	<0.2	1.28	11.30	0.94	67.98
25	Acquabona	53.00	0.30	38.49	0.22	14.00	<0.5	0.012	82.29	<0.01	0.76	3.80	0.88	4.70	0.87	52.01
26	Ermicciolo	66.00	0.30	31.16	0.14	14.00	<0.5	0.005	85.51	0.02	0.29	1.00	0.18	3.20	0.73	47.71
27	Pian dei Renai	57.00	0.30	13.11	0.10	13.00	<0.5	0.011	68.04	<0.01	0.05	<0.2	0.18	18.80	0.81	44.95
28	Acqua Gialla	78.00	0.20	24.01	0.28	12.00	<0.5	0.031	40.22	0.04	0.10	2.70	0.79	5.80	0.84	41.26
29	Peschiera	51.00	0.30	28.10	0.19	12.00	<0.5	0.010	87.50	0.01	0.94	2.00	0.64	3.90	0.59	42.25
30	Fonte dell'Amore	35.00	0.20	8.80	0.06	6.00	<0.5	0.001	124.82	0.04	0.62	0.40	0.02	1.50	0.91	19.63
31	Fonte Spilli	57.00	0.40	67.09	0.12	21.00	0.50	0.006	168.07	0.36	1.36	1.00	0.27	2.10	nd	71.93
32	Fattoria il Giardino	51.00	0.50	0.58	<0.05	3.00	0.80	0.001	220.03	0.01	0.92	0.20	18.17	24.20	0.77	10.01
33	Arbure	56.00	0.30	24.21	0.12	13.00	<0.5	0.006	63.50	0.02	0.26	1.10	0.19	19.70	0.55	41.36
34	Galeria Nuova (Galleria Alta)	52.00	0.20	26.47	0.23	14.00	<0.5	0.011	71.07	0.01	0.65	2.30	14.56	11.50	0.81	44.20
35	Galleria Bassa	63.00	0.30	36.62	0.20	11.00	0.50	0.010	89.05	0.04	1.19	2.10	9.11	12.10	0.91	52.14
36	Ente	52.00	0.30	31.73	0.30	10.00	<0.5	0.013	58.05	0.01	1.02	3.70	2.47	5.50	0.78	49.38

FID	NOME	P	Pb	Rb	Sb	Sc	Se	As	Sr	Tl	U	V	W	Zn	HS-	SiO <sub>2</sub>
37	Burlana	50.00	0.30	30.45	0.27	9.00	<0.5	0.013	53.85	0.01	0.89	3.50	3.76	4.50	0.69	48.76
38	Crognolo	70.00	0.20	28.98	0.25	9.00	<0.5	0.013	55.92	0.01	0.30	3.60	0.29	7.00	0.65	50.91
39	Fonte Murata	71.00	0.20	35.28	0.09	12.00	<0.5	0.006	76.80	0.01	0.38	1.00	0.09	4.90	0.58	58.45
40	Capovelli 2	43.00	0.20	32.08	0.16	9.00	<0.5	0.006	49.95	0.08	1.03	1.10	1.67	2.90	0.61	46.24
41	Monistaldo	70.00	0.20	29.55	0.25	10.00	<0.5	0.013	55.46	0.01	0.34	3.60	0.50	3.20	0.55	51.95
42	Triaco	62.00	0.30	50.72	0.24	15.00	0.60	0.011	134.89	0.09	0.86	3.80	0.10	7.90	0.71	73.18
43	Madonna dell'Incoronata	47.00	0.20	0.83	<0.05	3.00	0.50	0.001	63.41	<0.01	0.16	0.30	<0.02	3.80	0.49	11.65
44	Innocenti	46.00	0.40	0.19	0.06	2.00	0.50	0.001	179.22	<0.01	0.26	0.30	<0.02	3.70	0.56	6.84
45	Bagno Vignoni	203.00	3.70	54.57	<0.5	10.00	<5	0.010	14310.11	<0.1	<0.2	<2	<0.2	94.20	7.59	36.29
46	Fonte Vecchia	1087.00	0.30	85.72	0.08	18.00	1.00	0.004	295.20	0.18	1.32	2.30	0.40	70.70	0.66	72.79
47	Tre Fonti	38.00	0.20	0.63	<0.05	2.00	<0.5	0.001	378.45	<0.01	0.34	<0.02	<0.02	10.50	0.54	8.05
48	Galleria Italia (18feb09)	34.00	0.10	75.12	<0.05	11.00	0.60	0.016	722.17	0.02	0.07	0.30	2.13	195.30	8.15	45.17
49	Fontanile Fioravanti	42.00	0.10	34.42	0.07	12.00	0.50	0.003	99.09	0.20	0.33	0.90	0.19	9.20	0.56	50.92
50	Bagni S.Filippo	254.00	<1	31.57	<0.5	12.00	<5	0.041	14166.87	<0.1	0.42	2.20	<0.2	5.50	8.56	48.79
51	Fosso Carpineto	42.00	0.10	0.31	<0.05	1.00	<0.5	0.001	403.99	<0.01	0.17	0.20	2.08	1.80	1.05	5.14
52	Buca del Convento	49.00	0.10	56.81	0.11	17.00	0.60	0.003	165.51	0.25	0.85	1.60	0.10	8.50	0.75	72.59
53	Bagnore Fonte	117.00	0.10	138.51	<0.05	20.00	0.60	0.004	248.42	0.85	0.45	1.30	<0.02	20.20	0.61	100.47
54	Sorgente Saracio	36.00	0.10	0.41	<0.05	1.00	<0.5	0.001	62.73	0.01	<0.2	0.30	0.02	3.00	0.47	5.59
55	Saturnia Terme	<200	<1	40.75	<0.5	<10	<5	0.020	11050.80	<0.1	<0.2	<2	0.35	<5	11.10	24.76
56	Le Caldine	249.00	<1	44.19	<0.5	<10	<5	0.024	11719.11	<0.1	<0.2	<2	0.28	5.30	7.56	26.31
57	Zancona	42.00	0.10	0.62	<0.05	3.00	0.70	0.001	93.95	<0.01	0.37	0.30	<0.02	2.40	0.25	9.99
58	Fontanile Roccalbegna	46.00	0.40	0.55	<0.05	1.00	<0.5	0.001	128.23	<0.01	0.10	0.50	<0.02	3.60	0.39	5.58
59	Poggiomontone	45.00	0.10	0.56	<0.05	1.00	<0.5	0.001	121.48	<0.01	0.16	0.50	<0.02	3.40	0.44	5.61
60	Sorgente del Santuario	37.00	0.50	0.37	<0.05	2.00	0.80	0.001	401.18	<0.01	0.20	0.30	<0.02	2.10	1.05	6.69
61	Fontana I Pozzoni	1294.00	0.20	33.77	0.79	8.00	<0.5	0.019	141.78	0.04	0.55	6.20	0.34	25.20	0.88	31.98

**Tabella 4:** composizione chimica degli elementi in tracce espressi in µg/L, HS<sup>-</sup>, SiO<sub>2</sub> espressi in mg/L delle manifestazioni campionate sul Mt. Amiata.

### 1.1.2 Costituenti organici

Per Composti Organici Volatili (COV) vengono intese quelle specie chimiche organiche volatili costituite principalmente da carbonio ed idrogeno, ad esclusione del metano. Nonostante le basse concentrazioni, si è sviluppato un interesse geochimico ed ambientale per tali composti a causa dell'elevato impatto che questi hanno sull'atmosfera, oltre che per gli effetti nocivi sulla salute umana e per la scarsa conoscenza del loro ciclo geochimico. Tuttavia, i COV sono raramente oggetto di indagini circa i loro processi formativi e/o le loro caratteristiche chimico-fisiche. L'origine dei COV nei fluidi naturali è da imputare sia a fattori biogenici (degradazione guidata dai batteri delle sostanze organiche; processi termo-catalitici a temperature medio-alte che coinvolgono composti organici preesistenti e/o composti inorganici; Capaccioni et al., 2004; Munch & Eichelberger, 1992; Monhnke & Buijten, 1993; Tassi et al., 2007), sia a fonti antropiche (Kuran & Sojak, 1996).

I Composti Organici Volatili sono spesso considerati contaminanti sia degli acquiferi sia dell'atmosfera, poiché essi sono estremamente volatili. Inoltre, proprio a causa della loro caratteristica ad essere mobili, i COV difficilmente si trovano sulla superficie dell'acqua (soprattutto nei laghi, Nikolaou et al., 2002), ma sono più comuni negli acquiferi (Golfnopoulos et al., 2001).

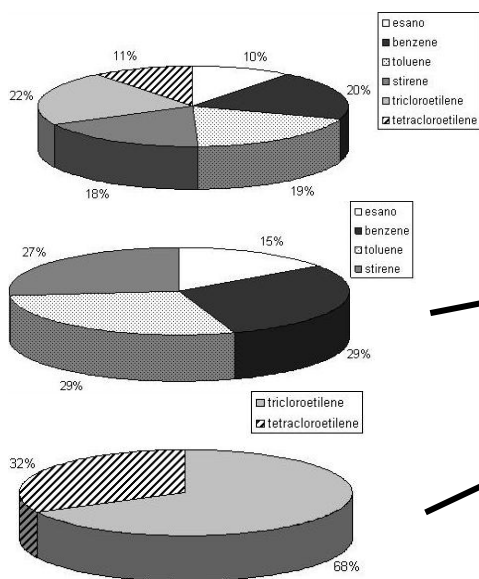
Per quanto riguarda gli acquiferi superficiali in aree urbane e rurali, i composti organici sono indubbiamente e comunemente riferiti ad attività industriali ed agricole, così come a rifiuti domestici. Infatti, essi derivano da numerosi prodotti, quali: benzina, colle, vernici, solventi nei processi industriali, erbicidi, fertilizzanti (Nikolaou et al., 2002). Mentre la presenza di COV in acquiferi profondi e serbatoi idrotermali è generalmente influenzata dal contributo dei fluidi vulcanici e geotermici (e.g. composti aromatici; Tassi et al., 2007).

Dalle analisi effettuate è possibile rilevare che le manifestazioni campionate presentano sempre basse concentrazioni di composti organici che insistono sulle seguenti specie (**Tabella 5**): esano, benzene, toluene, stirene, tricloroetilene e tetracloroetilene.

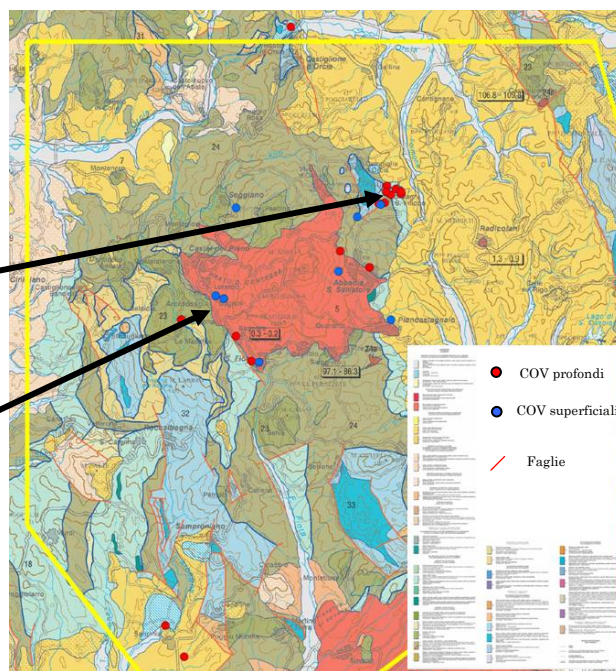
Dai diagrammi a torta di **Figura 16** è possibile osservare che i composti organici più frequenti sono benzene (tra gli aromatici) e tricloroetilene (triellina). In particolare, si osserva che esano, benzene, toluene, stirene hanno concentrazioni comprese fra 0.02 – 0.30 µg/L (o ppb), con benzene ed toluene come composti aromatici dominanti (29 %, **Figura 16**) e caratterizzano le manifestazioni di origine profonda. Infatti, concentrazioni relativamente più elevate di tali composti si ritrovano nelle acque delle sorgenti termo-minerali (Amiata Marmi, Fosso Bianco



1, Acquapassante Bagni, Bagni S. Filippo, Saturnia Terme, Le Caldine) ed in alcune sorgenti fredde a composizione prevalentemente solfato-calcica (Campo la Villa, Mammellone Sorgente, Acquaforte, Fosso Rondinaia, Galleria Italia). Mentre tricloroetilene e tetracloroetilene mostrano concentrazioni comprese tra 0.01 – 0.25 µg/L, con il tricloroetilene dominante (68%, **Figura 16**) e sono presenti nelle acque delle manifestazioni di origine più superficiale (Fosso Fontanicchi, Lavinata, Bagno degli Ebrei, Bagnoli Sup., Acqua Gialla, Peschiera, Fattoria il Giardino, Ente, Bagno Vignoni, Fosso Carpineto, Zancona) (**Figura 16**). Questa differenziazione può essere spiegata in quanto gli aromatici sono tra i composti organici più stabili in ambiente idrotermale. D'altro lato la presenza di trieline è distintiva di una contaminazione di derivazione antropica e quindi, più superficiale. In **Figura 17** è riportata l'ubicazione delle manifestazioni campionate, distinte, quest'ultime, in base alle modalità e profondità di circolazione dei fluidi. In questa rappresentazione schematica, sono tuttavia evidenziabili due anomalie: **a)** Bagno Vignoni, di origine profonda, con concentrazioni rilevabili, seppur decisamente basse, di tetracloroetilene (0.06 µg/L) e tricloroetilene (0.21 µg/L) e **b)** Bagno degli Ebrei, di chiara natura superficiale (rapporto Benzene/Toluene < 1), in cui sono state riscontrate concentrazioni di benzene pari a 0.05 µg/L. Nel primo caso ciò può essere spiegato con la presenza anche di una componente antropica, imputabile alla peculiare tipologia dell'emissione. Nel caso di Bagno degli Ebrei il ritrovamento di benzene è giustificabile con una probabile contaminazione superficiale da idrocarburi che ha in parte modificato la reale composizione chimica di tale sorgente.

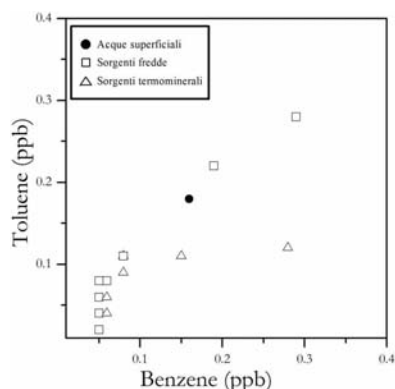


**Figura 16:** Diagrammi a torta per evidenziare i tipi di specie organiche presenti nei campioni studiati.



**Figura 17:** carta geologica dell'area esaminata ed ubicazione delle manifestazioni suddivise in base all'origine di provenienza dei fluidi.

Dall'osservazione dei diagrammi a torta (**Figura 16**) e del diagramma di **Figura 18** si denota che, in generale, i Composti Organici Volatili nelle acque amiatine mostrano concentrazioni spesso prossime ai limiti di rilevabilità. I composti aromatici e l'esano si rinvenivano in acque a composizione Ca-SO<sub>4</sub>, caratterizzati da un rapporto Benzene/Toluene  $\approx 1$ ; mentre le trieline (tricloroetilene e tetracloroetilene) sono maggiormente rappresentate nelle acque superficiali e di falda, a composizione Ca-HCO<sub>3</sub>, vicine a centri urbani ed aree adibite all'agricoltura.



**Figura 18:** Diagramma benzene–toluene (in  $\mu\text{m/L}$  o ppb) relativo ai campioni studiati.

FID	NOME	esano	benzene	toluene	stirene	tricloroetilene	tetracloroetilene
1	Belvedere						
2	Campo la Villa		0.06	0.08	0.05		
3	Amiata Marmi (Bollere)	0.06	0.08	0.11	0.13		
4	Mammellone sorgente		0.05	0.04			
5	Acquaforte	0.09	0.29	0.28	0.14		
6	Fosso Bianco 1	0.03	0.08	0.09	0.12		0.03
7	Fosso Bianco 2 fredda	0.03	0.15	0.11	0.15		
8	Acquapassante Bagni	0.02	0.06	0.06	0.05		
9	Acquapassante solfurea		0.05	0.06			
10	Acquapassante solfurea sup.						
11	Fosso Fontanicchi						0.06
12	Rio Parete						
13	Fosso Rondinaia	0.08	0.16	0.18	0.12		
14	Lavinate					0.26	0.15
15	Galleria Italia (30gen09)	0.03	0.08	0.11	0.05		
16	Anna						
17	Saragiolo						
18	Fonte Mulini						
19	Fonte di Borgo						
20	Bagno delgi Ebrei		0.05	0.08		0.11	0.18
21	Buca di Rocco						
22	Fontanile (Fonte Ponte Lungo)						
23	Bagnoli Sup.					0.07	0.02
24	Bagnoli Inf.						
25	Acquabona						
26	Ermicciolo						
27	Pian dei Renai						
28	Acqua Gialla					0.08	0.02
29	Peschiera	0.05				0.11	0.02
30	Fonte dell'Amore						
31	Fonte Spilli						
32	Fattoria il Giardino						0.02
33	Arbure						
34	Galeria Nuova (Galleria Alta)		0.05	0.02			
35	Galleria Bassa						
36	Ente					0.04	0.02
37	Burlana						
38	Crognolo						
39	Fonte Murata						
40	Capovelli 2						
41	Monistaldo						
42	Triaco						
43	Madonna dell'Incoronata						
44	Innocenti						
45	Bagno Vignoni				0.05	0.21	0.06
46	Fonte Vecchia						
47	Tre Fonti						
48	Galleria Italia (18feb09)	0.11	0.19	0.22	0.15		
49	Fontanile Fioravanti						
50	Bagni S.Filippo	0.03	0.06	0.04	0.05		
51	Fosso Carpineto						0.04
52	Buca del Convento						
53	Bagnore Fonte		0.05				
54	Sorgente Saracio						
55	Saturnia Terme	0.11	0.28	0.12	0.15		
56	Le Caldine	0.03	0.06	0.06	0.04		
57	Zancona				0.11	0.06	

FID	NOME	esano	benzene	toluene	stirene	tricloroetilene	tetracloroetilene
58	Fontanile Roccalbegna						
59	Poggiomontone						
60	Sorgente del Santuario						
61	Fontana I Pozzoni						

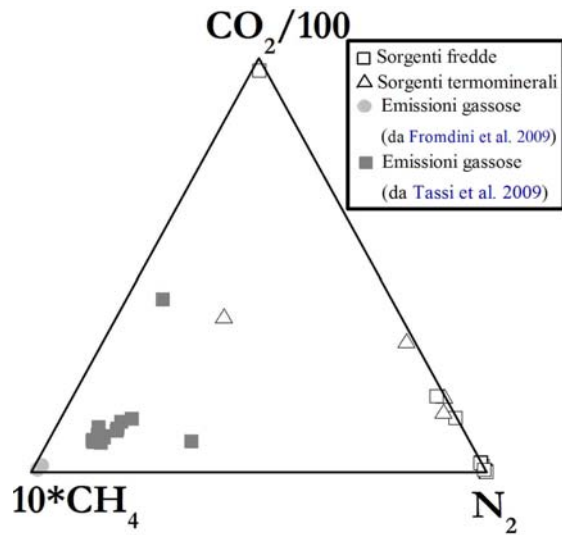
**Tabella 5:** costituenti organici (COV, espressi in  $\mu\text{g/L}$ ) delle manifestazioni campionate sul Mt. Amiata.

### 1.1.3 Composizione dei gas disciolti nelle acque emergenti sul Mt. Amiata

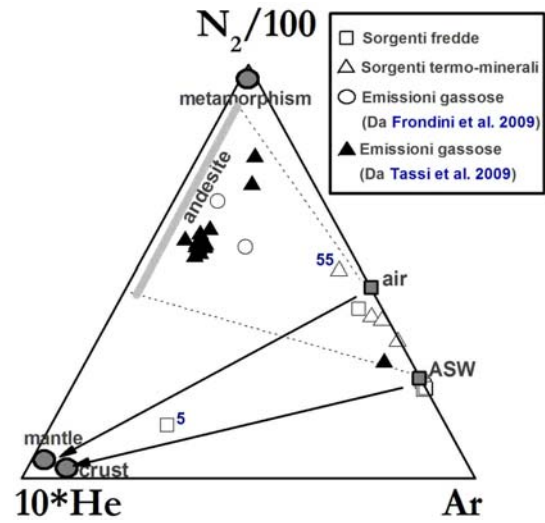
In **Tabella 6** sono riportate le analisi dei gas disciolti nelle acque delle manifestazioni emergenti sul Mt. Amiata. I principali componenti dei gas disciolti sono  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e subordinatamente  $\text{CH}_4$ . In **Figura 19** è riportato il diagramma  $\text{CO}_2/100 - \text{N}_2 - \text{CH}_4 \cdot 10$  per i gas analizzati nel presente studio e quelli liberi disponibili in bibliografia. Dai risultati è possibile osservare che le concentrazioni maggiori di  $\text{CO}_2$  si ritrovano nelle sorgenti termo-minerali e in alcune sorgenti fredde caratterizzate da interazioni con una fase gassosa di origine profonda, mentre le sorgenti di natura superficiale sono prevalentemente caratterizzate da  $\text{N}_2$ , a testimoniare, per queste ultime, la presenza importante di una componente atmosferica. E' da rilevare l'ubiquitaria presenza, con concentrazioni sino a  $0.0232 \text{ mmol/L}$  (Saturnia Terme), di  $\text{CH}_4$  la cui origine è ancora argomento di discussione non essendo disponibile un sufficiente numero di dati isotopici per questo composto.

A parte i composti gassosi con la presenza di carbonio, l'azoto è da imputarsi ad un'origine atmosferica. Questo è corroborato anche dai rapporti relativi tra  $\text{N}_2$ , Ar e He dei gas disciolti, rappresentati in **Figura 20**. Le manifestazioni di origine superficiale (sorgenti fredde) ricadono infatti nel settore sotteso dall'aria disciolta in acqua (ASW) e dall'aria (AIR), eccezion fatta per il campione Acquaforse (punto 5). Anche per i gas disciolti nelle sorgenti termo-minerali possono essere valide le considerazioni precedentemente esposte per le acque fredde. Infatti, anch'esse si posizionano fra ASW e AIR suggerendo un'origine atmosferica delle tre specie. Anche in questo caso è presente un'eccezione che si riferisce al campione Saturnia Terme (punto 55), che ha un rapporto  $\text{N}_2/\text{Ar}$  superiore a quello dell'AIR (83) e dell'ASW (38). Per tale campione, è possibile invocare una sorgente crostale dell'azoto che si va ad assommare a quella prevalente di natura atmosferica. E' da sottolineare come i campioni relativi alle emissioni gassose libere della zona amiatina (Fronzini et al., 2009; Tassi et al., 2009) vadano a disporsi in prossimità del campo definito come "andesiti" e cioè rocce magmatiche contaminate da processi crustali per poi dislocarsi verso il vertice dell'azoto,

definibile come zona termo-metamorfica (Minissale et al., 1997), marcando una ben più consistente componente crostale nei gas dell'area rispetto a quanto riscontrato nei gas disciolti.



**Figura 19:** Diagramma ternario  $\text{N}_2$  -  $\text{CO}_2$  -  $\text{CH}_4$  relativo ai gas disciolti nei campioni studiati confrontati con i gas liberi delle manifestazioni gassose del Mt. Amiata espressi in  $\mu\text{mol/mol}$  (Frondini et al., 2009; Tassi et al., 2009).



**Figura 20:** Diagramma ternario  $\text{Ar}$  -  $\text{N}_2$  -  $\text{He}$  (Giggenbach et al., 1983) per i gas disciolti nei campioni esaminati, confrontati con le emissioni gassose dell'area amiatina espressi in  $\mu\text{mol/mol}$  (Frondini et al., 2009; Tassi et al., 2009).

FID	NOME	CO <sub>2</sub> libera	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	He	H <sub>2</sub>
1	Belvedere								
2	Campo la Villa		4.10	0.43	0.0098	0.0002	0.1692		
3	Amiata Marmi (Bollere)		19.46	0.65	0.0068	0.0032	0.0007	0.0004	0.0001
4	Mammellone sorgente								
5	Acquaforte		28.63	0.01	0.0001	0.0012	0.0022	0.0003	0.0002
6	Fosso Bianco 1		9.25	0.67	0.0074	0.0006	0.0014	0.0002	
7	Fosso Bianco 2 fredda	10.43							
8	Acquapassante Bagni	5.65							
9	Acquapassante solfurea		5.55	0.38	0.0035	0.0014	0.0181	0.0003	0.0001
10	Acquapassante solfurea sup.	2.01							
11	Fosso Fontanicchi								
12	Rio Parete								
13	Fosso Rondinaia	10.09							
14	Lavinate	2.16							
15	Galleria Italia (30gen09)	6.48							
16	Anna								
17	Saragiolo	1.09	0.61	0.63	0.0159		0.2784		
18	Fonte Mulini								
19	Fonte di Borgo	0.64							
20	Bagno degli Ebrei	3.92							
21	Buca di Rocco		0.06	1.06	0.0259		0.2969		
22	Fontanile (Fonte Ponte Lungo)			1.07	0.0264		0.3475		
23	Bagnoli Sup.								
24	Bagnoli Inf.	2.71	1.55	1.04	0.0250		0.3870		
25	Acquabona	2.44							
26	Ermicciolo			1.58	0.0395		0.4905		
27	Pian dei Renai	0.54							
28	Acqua Gialla	0.33							
29	Peschiera			1.58	0.0383		0.3579		
30	Fonte dell'Amore			0.53	0.0131		0.1173		
31	Fonte Spilli		0.06	0.53	0.0131		0.2394		
32	Fattoria il Giardino	0.18							
33	Arbure	0.44							
34	Galeria Nuova (Galleria Alta)								
35	Galleria Bassa	0.01							
36	Ente			0.99	0.0233		0.4676		
37	Burlana	0.05		1.04	0.0248		0.4797		
38	Crognolo	0.72							
39	Fonte Murata	0.19							
40	Capovelli 2								
41	Monistaldo	0.79							
42	Triaco								
43	Madonna dell'Incoronata								
44	Innocenti	0.05							
45	Bagno Vignoni								
46	Fonte Vecchia								
47	Tre Fonti	0.94							
48	Galleria Italia (18feb09)	5.75	3.11	9.42	0.2382	0.0015	2.1013	0.0002	0.0004
49	Fontanile Fioravanti								
50	Bagni S.Filippo	8.18							
51	Fosso Carpineto								
52	Buca del Convento			1.16	0.0273		0.5068		
53	Bagnore Fonte	3.19		0.61	0.0148		0.2941		
54	Sorgente Saracio	0.57							
55	Saturnia Terme	9.14	8.04	0.08	0.0005	0.0231	0.0004	0.0001	0.0001
56	Le Caldine	5.64	5.51	0.51	0.0071	0.0025	0.0040	0.0001	0.0001
57	Zancona		0.07	0.81	0.0199		0.3079		

FID	NOME	CO <sub>2</sub> libera	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	He	H <sub>2</sub>
58	Fontanile Roccalbegna			0.72	0.0173	0.0001	0.2105		
59	Poggiomontone			0.60	0.0152		0.1565		
60	Sorgente del Santuario	0.88	0.65	0.47	0.0121	0.0002	0.0788	0.0001	
61	Fontana I Pozzoni	1.19	0.76	1.98	0.0497	0.0006	0.0536	0.0001	0.0002

**Tabella 6:** composizione dei gas disciolti (espressi in mmol/mol) delle manifestazioni campionate sul Mt. Amiata.

## 1.2 Indagine isotopica delle manifestazioni emergenti sul Mt. Amiata

L'indagine isotopica sulle acque sotterranee rappresenta un importante strumento per definire le potenziali aree di ricarica e per gli eventuali processi di mescolamento fra falde di varia natura e quindi, nel caso specifico dell'Amiata, i rapporti fra il sistema profondo e quello superficiale. All'interno del presente progetto sono state pertanto condotte le analisi isotopiche (O, H, C<sub>DIC</sub>) su tutti i campioni di acqua raccolti nell'area amiatina, i cui risultati sono riportati in **Tabella 7**.

I dati isotopici di ossigeno ed idrogeno delle sorgenti termo-minerali e fredde esaminate in questo lavoro sono stati anche confrontati con quelli relativi ai pozzi geotermici del campo di Larderello che risultano essere, a nostra conoscenza, gli unici disponibili in bibliografia per i serbatoi geotermici toscani. A questo set di dati sono stati aggiunti quelli gentilmente messi a disposizione da ENEL, riferiti agli isotopi di ossigeno ed idrogeno nella molecola d'acqua dei pozzi geotermici del primo e secondo serbatoio.

I valori isotopici dell'ossigeno e dell'idrogeno della molecola d'acqua (espressi con la classica notazione  $\delta$  che si riferisce al rapporto fra la differenza dei rapporti isotopici del campione studiato meno quello dello standard internazionale di riferimento – nel caso specifico lo SMOW, i.e. *standard mean oceanic water* – diviso quello dello standard di riferimento, moltiplicato per mille) dell'area amiatina sono stati diagrammati in **Figura 21**. Nel diagramma sono riportate, rispettivamente, la *Global Meteoric Water Line* (GMWL:  $\delta D = 8 * \delta^{18}O + 10$ , [Craig, 1961](#)) e la *Mediterranean Meteoric Water Line* (MMWL:  $\delta D = 8 * \delta^{18}O + 20$ , [Gatt et al., 2003](#)).

Le acque investigate mostrano valori che variano per  $\delta^2H$ , da -60.28 a -31.42 ‰ (V-SMOW) e, per  $\delta^{18}O$ , tra -9.82 a -4.89 ‰ (V-SMOW) (**Fig. 21**). I campioni relativi al campo geotermico di Larderello, così come quelli relativi ai pozzi geotermici dei serbatoi superficiale e profondo dell'Amiata, presentano valori di  $\delta^{18}O$  *shiftati* verso destra rispetto alle due rette (per Larderello  $\delta^{18}O = -4.8 \div -1.9$  ‰ V-SMOW, [Ferrara et al., 1965](#), **Fig. 21**) ma valori di  $\delta^2H$  simili alla composizione delle precipitazioni locali. La presenza dello  $^{18}O$ -shift è tipica di ambienti geotermici in quanto si instaura un equilibrio fra la fase liquida e la roccia ospite la quale, in termini isotopici, è caratterizzata da una ripartizione preferenziale dell'isotopo pesante rispetto a quello della fase liquida. Questa reazione di scambio isotopico, che avviene alle

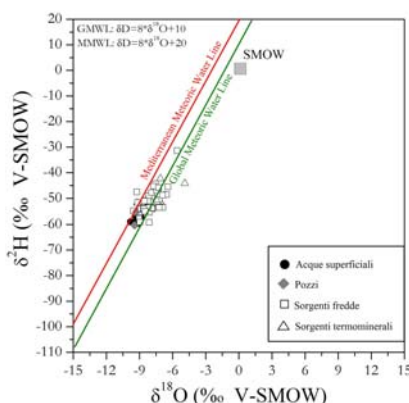


temperature del serbatoio geotermico, comporta un arricchimento dell'isotopo pesante nella fase acquosa a carico solo dell'ossigeno. Gli isotopi dell'idrogeno non vengono coinvolti in questo processo in quanto i serbatoi geotermici sono generalmente esenti da una componente mineralogica idrata in grado di scambiare isotopicamente con la fase liquida.

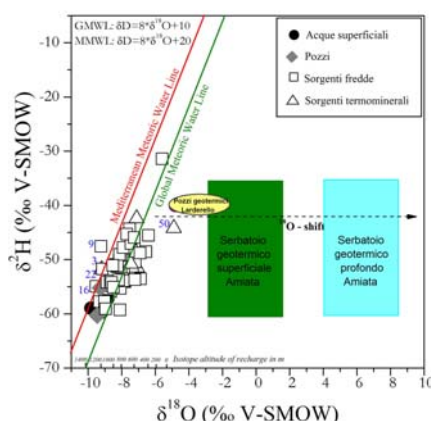
Nel diagramma di **Figura 21** è possibile osservare come le acque analizzate siano riconducibili ad acque meteoriche, essendo comprese tra la GMWL e la MMWL, senza evidenziare spostamenti verso quelli che sono i “campi” isotopici di pertinenza dei fluidi profondi dell'Amiata. L'unica eccezione è rappresentata dall'acqua termale di Bagni San Filippo, la quale denota una leggera deviazione verso valori di  $\delta^{18}\text{O}$  più pesanti (**Fig. 21**). Alcune manifestazioni, oltre alla già citata sorgente di Bagni S. Filippo, si discostano leggermente dall'intervallo compositivo: i punti 9 (Acquapassante Solfurea), 16 (Anna), 3 (Amiata Marmi), 22 (Fontanile) ricadono nel campo a sinistra della MMWL ( $\delta^{18}\text{O}$  = da -9.15 a -9.52 ‰ vs. SMOW,  $\delta^2\text{H}$  = da -47.55 a -54.94 ‰ vs. SMOW).

Dunque, l'influenza, su base isotopica, dei fluidi profondi verso quelli superficiali sembra essere assente o trascurabile. Simili conclusioni, derivate in base ad altri parametri geochemici, sono state ottenute da [Minissale et al. \(1997\)](#) e [Froncini et al. \(2009\)](#), i quali evidenziano come la copertura impermeabile delle Liguridi rappresenti un isolante fra il sistema profondo e quello superficiale.

Con lo scopo di verificare la quota di ricarica degli acquiferi superficiali, i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  sono confrontati con la quota di emergenza delle manifestazioni campionate. La **Figura 22** mostra che la quota di ricarica dell'area è compresa tra 200 - 1200 m s.l.m. e coincide con le zone in cui affiorano le formazioni carbonatiche-evaporitiche. I valori di  $\delta^{18}\text{O}$  più negativi coincidono con le aree di ricarica ubicate a quote più alte, dove il frazionamento isotopico è maggiore. Infatti, per la differente pressione di vapore tra le molecole di acqua ( $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  e  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) la prima pioggia formata da acqua di oceano è in genere arricchita delle molecole pesanti, ma nelle successive evaporazioni si ha il frazionamento con le molecole pesanti che restano preferenzialmente allo stato liquido e le molecole leggere che passano più facilmente allo stato vapore. Per evaporazioni successive così si ha un progressivo impoverimento (nel vapore) della frazione pesante. Per questo le piogge continentali e, a maggior ragione, quelle a quote più elevate hanno un impoverimento dell'isotopo  $^{18}\text{O}$ .



**Figura 21:** Diagramma  $\delta^{18}\text{O}$  vs.  $\delta^2\text{H}$  relativo alle manifestazioni campionate sul Monte Amiata, confrontate con i dati di ENEL relativi ai pozzi geotermici amiatini.

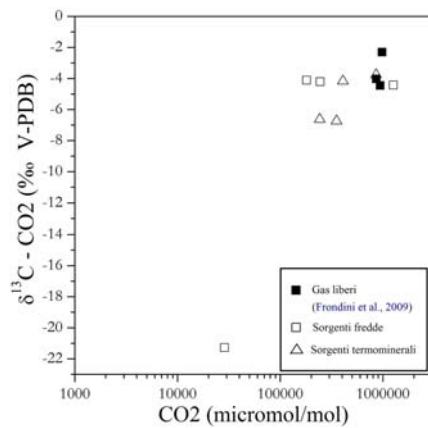


**Figura 22:** Diagramma quota –  $\delta^{18}\text{O}$  per le manifestazioni campionate sul Monte Amiata.

In **Figura 23** è riportato il diagramma binario  $\delta^{13}\text{C} - \text{CO}_2$  (‰ V-PBD) vs.  $\text{CO}_2$  (in  $\mu\text{mol/mol}$ ) per i gas disciolti nelle acque campionate sul Monte Amiata, in confronto ai gas liberi collocati nella stessa area reperiti in bibliografia (da [Froncini et al., 2009](#)). I gas disciolti indagati si riferiscono alle sorgenti termominerali (Saturnia Terme, Le Caldine, Amiata Marmi, Fosso Bianco 1) ed alle sorgenti fredde (Galleria Italia, Acquapassante solfurea, Acquaforte, Campo la Villa) a composizione solfato-calcica ed alla sorgente fredda con composizione bicarbonato-calcica di Sorgente del Santuario. I dati delle emissioni gassose utilizzati per confronto, disponibili in letteratura sono Puzzele Zancona, Selvena, Bagni S. Filippo.

Nel diagramma di **Figura 23** i gas disciolti mostrano composizioni di  $\text{CO}_2$  variabili da 28621.4 - 1259556 ( $\mu\text{mol/mol}$ ) e di  $\delta^{13}\text{C} - \text{CO}_2$  compresi da -6.73 a -3.77 ‰ (V-PBD), con la Sorgente del Santuario che mostra i valori più bassi (-21.27‰ V-PBD), suggerendo un'origine della  $\text{CO}_2$  ben diversificata da quella delle sorgenti termominerali e riconducibile a  $\text{CO}_2$  biogenica. L'intervallo di variazione del  $\delta^{13}\text{C} - \text{CO}_2$  indica che l'origine delle emissioni di  $\text{CO}_2$  può essere attribuita ad un degassamento mantellico e/o a processi termo-metamorfici nelle formazioni carbonatiche mesozoiche ([Marini & Chiodini, 1994](#); [Rollinson, 1992](#)). Tuttavia, un'origine della  $\text{CO}_2$  come prevalentemente derivata da reazioni termo-metamorfiche sembra essere supportata dai valori (reperiti in bibliografia) del rapporto  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (come  $R/R_A = [^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{(campione)}} / ^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{(aria)}}]$ ). I valori di  $R/R_A$  dei campioni di gas libero raccolti sul Monte Amiata ([Minissale et al., 1997a](#); [Froncini et al., 2009](#)) sono decisamente inferiori rispetto a quelli tipici che caratterizzano il mantello ( $8 \pm 1 R/R_A$ ) e presentano un intervallo compreso

tra  $0.2 < R/R_A < 0.72$  (Chiodini et al., 2007). Questi valori riflettono un'origine decisamente crustale a cui localmente si aggiunge una contaminazione mantellica come avviene per le manifestazioni localizzate nel settore sud-occidentale del Monte Amiata. Questa situazione riflette quella tipica dell'Italia centrale in cui la componente profonda (di degassamento magmatico) è diluita da processi guidati dai fluidi crustali (Martelli et al. 2004).



**Figura 23:** Diagramma  $\text{CO}_2$  (in  $\mu\text{mol/mol}$ ) vs.  $\delta^{13}\text{C} - \text{CO}_2$  (‰ V-PDB) relativo ai gas disciolti nelle acque campionate sul Monte Amiata, in confronto con i gas liberi (dati dei gas liberi da Frondini et al., 2009).

FID	NOME	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C} - \text{CO}_2$	T	Quota	TDS
		‰ (V-SMOW)	‰ (V-PDB)	‰ (V-SMOW)	‰ (V-PDB)	(°C)	(m)	
1	Belvedere	-54.105	-12.624	-7.804		7.1	784	585.7529
2	Campo la Villa	-52.252	1.080	-8.153	-4.11	7.8	611	1009.051
3	Amiata Marmi (Bollere)	-51.797	-9.200	-9.200	-3.77	50.0	598	4089.538
4	Mammellone sorgente	-31.423	-5.574	-5.585		5.4	611	600.2228
5	Acquaforte	-55.933	-0.923	-8.656	-4.42	8.1	577	1365.736
6	Fosso Bianco 1	-51.449	3.456	-7.091	-4.16	44.4	523	2868.192
7	Fosso Bianco 2 fredda	-52.293	1.847	-8.595		34.7	487	2282.733
8	Acquapassante Bagni	-50.168	2.617	-8.197		25.0	488	1980.976
9	Acquapassante solfurea	-47.558	-2.084	-9.230	-4.2	8.6	1066	548.0218
10	Acquapassante solfurea sup.	-54.690	-16.874	-8.165		6.3	1095	173.0874
11	Fosso Fontanicchi	-58.991	-1.223	-9.828		4.0	669	779.0983
12	Rio Parete	-57.230	-3.841	-8.832		3.5	653	506.6359
13	Fosso Rondinaia	-55.211	-5.009	-8.992		3.3	627	438.6255
14	Lavinate	-59.688	-1.809	-9.171		2.9	657	361.1166
15	Galleria Italia (30gen09)	-55.408	-6.160	-8.877	-7.71	12.6	779	1021.045
16	Anna	-54.944	-7.667	-9.527		4.0	925	266.3539
17	Saragiolo	-50.909	-14.167	-8.367		8.9	934	154.1728
18	Fonte Mulini	-52.804	-16.536	-8.276		12.8	691	135.1398
19	Fonte di Borgo	-51.770	-13.964	-7.352		12.5	731	278.015
20	Bagno degli Ebrei	-51.255	-16.688	-7.352		10.6	734	112.928
21	Buca di Rocco	-54.854	-16.504	-8.585		9.7	850	53.71064
22	Fontanile (Fonte Ponte Lungo)	-51.727	-15.938	-9.155		9.1	907	83.29552
23	Bagnoli Sup.	-55.328	-15.494	-8.075		19.1	685	104.2629
24	Bagnoli Inf.	-51.972	-16.044	-8.458		18.5	680	111.2056
25	Acquabona	-51.329	-16.725	-8.287		7.5	735	96.0584
26	Ermicciolo	-57.755	-15.201	-9.329		6.8	990	68.09276
27	Pian dei Renai	-60.288	-16.892	-9.448		7.8	1170	71.86664
28	Acqua Gialla	-55.225	-15.117	-9.269		7.8	990	50.93476
29	Peschiera	-54.162	-14.811	-8.870		9.8	647	79.66276
30	Fonte dell'Amore	-52.535	-9.691	-7.930		8.3	733	171.6965
31	Fonte Spilli	-50.163	-12.603	-8.140		8.7	820	118.2968
32	Fattoria il Giardino	-53.947	-9.928	-7.868		11.9	540	547.1472
33	Arbure	-53.950	-11.132	-8.661		8.1	750	71.26588
34	Galeria Nuova (Galleria Alta)	-51.476	-9.822	-7.881		10.4	668	86.62888
35	Galleria Bassa	-51.428	-11.782	-8.034		9.4	634	118.11
36	Ente	-49.067	-9.326	-8.124		9.6	715	88.47088
37	Burlana	-50.117	-11.000	-7.351		8.1	602	86.96776
38	Crognolo	-53.777	-12.390	-8.178		10.5	645	80.64176
39	Fonte Murata	-54.198	-11.092	-8.598		9.5	611	99.58988
40	Capovelli 2	-57.730	-10.756	-9.018		7.0	811	70.62088
41	Monistaldo	-55.111	-13.834	-8.483		7.2	654	77.16176
42	Triaco	-50.465	-13.071	-7.192		12.1	634	174.9799
43	Madonna dell'Incoronata	-47.774	-12.157	-7.899		9.6	627	240.7924
44	Innocenti	-59.272	-9.907	-8.099		6.5	759	289.5296
45	Bagno Vignoni	-50.762	-12.584	-7.460		22.0	314	4339.441
46	Fonte Vecchia	-59.080	-14.877	-8.953		6.4	850	228.5861
47	Tre Fonti	-51.199	-7.439	-8.249		4.9	750	539.2036
48	Galleria Italia (18feb09)	-51.092	-4.127	-8.527		12.0	751	1185.557
49	Fontanile Fioravanti	-44.349	-10.449	-7.530		8.8	924	98.3161
50	Bagni S.Filippo	-44.203	-2.312	-4.894		48.0	530	4117.601
51	Fosso Carpineto	-53.565	-7.920	-6.880		0.8	907	422.3643
52	Buca del Convento	-46.891	-12.276	-7.252		11.8	773	162.9105
53	Bagnore Fonte	-47.042	-9.691	-7.442		17.4	770	243.4686
54	Sorgente Saracio	-48.548	-11.098	-6.544		7.2	840	231.5159
55	Saturnia Terme	-42.400	-1.762	-7.116	-6.73	36.0	169	2933.979
56	Le Caldine	-48.706	-1.063	-7.157	-6.63	35.0	200	2810.593

FID	NOME	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C} - \text{CO}_2$	T	Quota	TDS
		‰ (V-SMOW)	‰ (V-PDB)	‰ (V-SMOW)	‰ (V-PDB)	(°C)	(m)	
57	Zancona	-45.309	-9.284	-7.689		12.6	704	316.344
58	Fontanile Roccalbegna	-48.815	-7.848	-6.895		9.1	515	271.5252
59	Poggiomontone	-45.942	-9.749	-7.244		7.4	699	274.301
60	Sorgente del Santuario	-53.703	-12.117	-7.218	-21.27	9.6	651	528.4268
61	Fontana I Pozzoni	-45.530	-9.369	-6.405		8.2	611	214.5688

**Tabella 7:** composizione isotopica delle manifestazioni campionate sul Mt. Amiata.

## 2. Considerazioni conclusive

A seguito alle analisi geochimiche (inorganiche ed organiche) ed isotopiche sulla fasi acquose e gassose condotte all'interno del presente progetto sulle principali sorgenti fredde e termo-minerali emergenti sul e nei dintorni del Monte Amiata, è possibile evincere che:

- il sistema idrotermale di Bagni San Filippo è caratterizzato dall'assenza di una copertura impermeabile che fa sì che questo sia direttamente connesso con la superficie. Le acque che lo caratterizzano sono di origine meteorica e vanno ad alimentare un circuito profondo di origine che comporta l'interazione con rocce anidritiche triassiche. Queste conferiscono alle sorgenti dell'area una tipica composizione  $\text{Ca-SO}_4$  a cui se ne aggiunge una associata al serbatoio carbonatico che le ospita. A questo processo di interazione acqua-roccia va a sovrapporsi quello di una fase gassosa a  $\text{CO}_2$  prevalente, la cui origine è da attribuirsi a reazioni termo-metamorfiche e che trova la sua massima espressione nelle manifestazioni gassose in prossimità di Pietrineri. Un contributo più profondo (mantellico) sembra possa essere considerato poco più che trascurabile a causa dei rapporti isotopici dell'elio che denotano un tipico contributo crustale. Inoltre, le sorgenti termo-minerali e fredde relative ai serbatoi idrotermali sono ubicate nei settori nord-orientale (zona di Bagni S. Filippo) e meridionale (e.g. Selvena) dell'edificio vulcanico del Monte Amiata, e la loro localizzazione risulta essere controllata dalla tettonica locale e regionale, in quanto queste zone sono ubicati importanti sistemi di faglie (NNO-SSO e N-S) dai quali possono risalire i fluidi più profondi;
- le sorgenti fredde, distribuite su tutta l'area studiata, prevalentemente in modo concentrico rispetto all'apparato vulcanico, risultano prodotte da processi di interazione acqua-roccia riconducibile ad una circolazione superficiale dentro le vulcaniti fratturate e le formazioni sedimentarie circostanti, anche triassiche, come evidenziato dalle composizioni  $\text{Ca-HCO}_3$  e intermedie fra  $\text{Ca(Mg)-SO}_4$  e  $\text{Ca-HCO}_3$ . Le composizioni intermedie fra  $\text{Ca-HCO}_3$  e  $\text{Na-HCO}_3$  e  $\text{Ca(Mg)-SO}_4$  e  $\text{Na-HCO}_3$  denotano, in certi casi, anche la presenza di una fase gassosa a  $\text{CO}_2$  prevalente.

L'utilizzo dei numerosi traccianti geochimici (inorganici, organici ed isotopici) utilizzati nella presente indagine suggerisce che il contributo dei fluidi profondi sia riconoscibile nelle acque termominerali del sistema idrotermale di Bagni San Filippo e in quelle aree in cui la risalita dei gas è favorita, mentre il sistema idrico sotterraneo superficiale non risulterebbe "contaminato" da quello geotermico profondo. I due sistemi sono infatti separati dalle Unità Liguri, le quali, essendo a bassa permeabilità, agiscono da barriera tra il sistema superficiale e quello profondo. Dunque la connessione idraulica tra gli acquiferi superficiale e profondo risulta essere trascurabile se non addirittura assente. Questo aspetto è corroborato dalla composizione isotopica delle acque analizzate che non denotano alcuna influenza da parte dei serbatoi geotermali amiatini. Simili conclusioni, derivate in base ad altri parametri geochimici sono, state ottenute da [Minissale et al. \(1997\)](#) e [Froncini et al. \(2009\)](#) i quali evidenziano come la cappa impermeabile delle Liguridi funga da isolante fra il sistema profondo e quello superficiale.

Lo sviluppo possibile ed auspicabile di queste osservazioni potrebbe essere quello di selezionare dei siti di riferimento sui quali svolgere un'attività di monitoraggio geochimico ed isotopico. Tali siti dovrebbero essere concordati con le autorità locali e regionali e scelti in base agli studi pregressi. Dovrebbero tenere conto del raggio di influenza dell'estrazione della risorsa geotermica da parte di ENEL, della tipologia di emergenza (pozzi e sorgenti) e delle caratteristiche geochimiche ed isotopiche di base. In linea di principio, potrebbero essere individuati 10 siti "campione" su cui svolgere a livello tri- o quadrimestrale indagini geochimiche complete con particolare riferimento a  $\text{NH}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , As,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ , TDIC (Total Dissolved Inorganic Carbon) ed  $\delta^{13}\text{C}$ , e gas disciolti (con inclusione degli isotopi dell'elio, in quanto estremamente sensibili a variazioni indotte da processi di mescolamento). Quest'indagine, da concordare necessariamente con ENEL, dovrebbe riguardare anche alcuni (ad esempio, 4) pozzi geotermici relativi al serbatoio profondi (2 pozzi) e a quello più superficiale (2 pozzi), analizzati su base semestrale o annuale. Questo potrebbe permettere di avere dei valori di fondo della componente "superficiale" e di quella "geotermica" da cui evincere (calcolare) eventuali processi di mescolamento. Infine, il monitoraggio di natura periodica potrebbe essere poi seguito da un monitoraggio in continuo per determinati parametri geochimici su di un numero ristretto di siti.

## **Bibliografia**

- AA. VV., 2008. Studio geostrutturale, idrogeologico e geochimico ambientale dell'area amiatina. Università di Siena Relazione tecnico-scientifica, 380 pp.
- Capaccioni B., Taran Y., Tassi F., Vaselli O., Mangani G., Macias J.L., 2004: Source conditions and degradation processes of light hydrocarbons in volcanic gases: an example from El Chichon volcano (Chiapas State, Mexico). *Chemical Geology* 206: 81 - 96.
- Chiodini G., Baldini A., Barberi F., Carapezza M.L., Cardellini C., Frondini F., Granieri D., Ranaldi M., 2007: Carbon dioxide degassing at Latera caldera (Italy): Evidence of geothermal reservoir and evaluation of its potential energy. *J. Geophys. Res.*, 112, B12204. 10.1029/2006JB004896.
- Consorzio Lamma, CNR-IGG, 2009. Caratterizzazione geologica, idrogeologica e idrogeochimica dei Corpi Idrici Sotterranei Significativi della Regione Toscana (CISS) 99MM020 "Acquifero dell'Amiata". Report Regione Toscana, p. 44.
- Craig H., Isotopic Variations in Meteoric Waters. 1961: *Science*, 133 - 3465: 1702 - 1703.
- Duchi V., Minissale A., Paolieri M., Prati F., Valori A., 1992: Chemical relationship between discharging fluids in the Siena-Radicofani graben and the deep fluids produced by the geothermal fields of Mt. Amiata, Torre Alfina, and Latera (central Italy). *Geochemistry*, 21: 401 - 413.
- Duchi V., Minissale A., Prati F., 1987a: Chemical composition of thermal springs, cold springs, stream, and gas vents in the Mt. Amiata geothermal region (Tuscany, Italy). *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 31: 321 - 332.
- Ferrara G. C., Gonfiantini R., Panichi C., 1965: La composizione isotopica del vapore di alcuni soffioni di Larderello e dell'acqua di alcune sorgenti e mofete della Toscana. *Atti Società Toscana Scienze Naturali - Seria A*, LXXII: 2 - 21.



- Frondini F., Caliro S., Cardellini C., Chiodini G., Morgantini N., 2009: Carbon dioxide degassing and thermal energy release in the Monte Amiata volcanic-geothermal area (Italy). *Applied Geochemistry*, 24, 5: 860 - 875.
- Fournier R. O., 1973: Silica in thermal waters: Laboratory and field investigations. *Proc. Int. Symp. On Hydrogeochem. Biogeochem.*, Tokyo, 122 - 139.
- Gatt J.; Klein B.; Kushnir Y.; Roether W.; Wernli H.; Yam R.; Shemesh A., 2003: Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air-sea interaction pattern. *Tellus B*, 55: 953 - 965.
- Giggenbach W. F., Gonfiantini R., Jangi B. L., Truesdell A. H., 1983: Isotopic and chemical composition of Parbaty Valley geothermal discharges, NW-Himalaya. *Geothermics*, 12: 199 - 222.
- Golfinopoulos S.K., Lekkas T.D., Nikolau A.D., 2001: Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water. *Chemosphere* 45: 275 - 284.
- D'Amore F., Bolognesi L., 1974. Isotopic evidence for a magmatic contribution to fluids of the geothermal systems of larderello, Italy, and the Geysers, California. *Geothermics* 23, 121-32
- Langelier W., Ludwing H., 1942: Graphical methods for indicating the mineral character of natural waters. *J. Am. Water Assoc.*, 34: 335 - 352.
- Kuran P., Sojak L., 1996: Environmental analysis of volatile organic compounds in water and sediment by gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 773: 119 - 141.
- Marini L., Chiodini G., 1994: The role of the carbon dioxide in the carbonate-evaporite geothermal systems of Tuscany and Latium (Italy). *Acta Volcanol.*, 5:94 - 104.

- Martelli M.P., Nuccio M., Stuart F.M., Burgess R., Ellam R.M., Italiano F., 2004: Helium-strontium isotope constraints on mantle evolution beneath the Roman comagmatic province, Italy. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 224, 295 - 308.
- Minissale A., Magro G., Vaselli O., Verrucchi C., Perticone I., 1997: Geochemistry of water and gas discharges from the Mt. Amiata silicic complex and surrounding areas (central Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 79: 223 -251.
- Minissale A., Evans W.C., Magro G., Vaselli O., 1997: Multiple source components in gas manifestations from north-central Italy. *Chem. Geol.*, 142: 175 - 192.
- Monhnke M., Buijten J., 1993: Trace analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water. *Chromatographia* 3 (7): 51 - 56.
- Munch J.W., Eichelberger J.W., 1992: Evaluation of 48 compounds for possible inclusion in United-States EPA method 524.2, revision 3.0 - expansion of the method analyte list to a total of 83 compounds. *Journal of Chromatographic Science*, 30: 471.
- Nikolaou A.D., Golfinopoulos S.K., Kostopoulou M.N., Kolokyta G.A., Lekkas T.D., 2002: Determination of volatile organic compounds in surface waters and treated wastewater in Greece. *Water Research* 36: 2883 - 2890.
- Panichi C., Celati R., Noto P., Squarci P., Taffi L., Tongiorgi, E., 1974. Oxygen and hydrogen isotopes studies of the Larderello (Italy) geothermal system. In: *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1974*, International Atomic Energy Agency, Vienna 1974, IAEA-SM-182/27, Vol. 2, pp. 4–28. IAEA, Vienna.
- Panichi C. Gonfiantini R., 1978. *Environmental Isotopes In Geothermal Studies*". *Geothermics*, 6-3/4,143-161.
- Regione Toscana, 2004: Carta Geologica della Toscana a scala 1:250.000. 32° Congresso Geologico Internazionale (Firenze, Agosto 2004).

- Rollinson H., 1992: Using geochemical data. p. 352. London, UK: Longman.
- Tassi F., Vaselli O., Cuccioli A., Buccianti A., Nisi B., Lognoli E., Montegrossi G., 2009: A geochemical multi-methodological approach in hazard assessment of CO<sub>2</sub>-rich gas emissions at Mt. Amiata Volcano (Tuscany, Central Italy). *Water Air Soil Pollut: Focus* 9: 117 - 127.
- Tassi F., Vaselli O., Capaccioni G., Montegrossi F., Barahona F., Caprai A., 2007: Scrubbing process and chemical equilibria controlling the composition of light hydrocarbons in natural gas discharge: an example from the geothermal fields of El Salvador. *Geochemistry, Geophysics, Geosystem* 8. doi: 10.1029/2006GC001487.
- Vaselli O., Cuccioli F., Buccianti A., Nisi B., Lognoli E., Lombardi L., Moretti S., Capannesi L., Ramaldi E., Tassi F., Montegrossi G., Capaccioni B., Minissale A., 2006. Le emanazioni gassose nel Comune di Castiglione d'Orcia. Relazione finale della Convenzione tra il Dipartimento della Protezione Civile della Regione Toscana e il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze, Luglio 2006, p. 120.