

APPENDICE 2

DETERMINAZIONI ISOTOPICHE

Le analisi isotopiche sono usate generalmente per determinare provenienza, origine, zona di alimentazione ed età delle acque sotterranee e/o superficiali.

Sono state eseguite due campagne di analisi isotopiche una prima campagna, campionata in data 14/07/04 è stata relativa ai seguenti campioni:

N. CAMPIONI	PROVENIENZA
1	Pozzo Serpieri quota 405 m s.l.m.
2	Pozzo Serpieri quota 379 m s.l.m.
3	Fornello 3
4	Galleria Boccheggiano (fuori carta località Perolla)
5	Vene di Ciciano
6	Rampa di Ribudelli

La seconda campagna eseguita in data 02/11/04 che ha ripetuto le analisi sugli stessi punti di campionamento oltre a tre nuovi punti di campionamento secondo la seguente tabella

- 1 - Pozzo Serpieri a quota 405 m s.l.m.
- 2 - Pozzo Serpieri a quota 379 m s.l.m.
- 3 - Fornello 3 a quota 298 m s.l.m.
- 4 - Galleria di scolo di Boccheggiano (fuori carta località Perolla)
- 5 - Vene di Ciciano (n. 50 Tav. 1)
- 6 - Rampa di Ribudelli
- 7 - Pozzo Gabellino (pozzo n. 100 Tav. 6)
- 8 - Fonteverde - Ballarino (sorgente S.104 Tav. 6)
- 9- Sondaggio minerario "Artesiano" (Pozzo n. 10 Tav. 6)

Le determinazioni del primo gruppo di campioni sono state eseguite dall'Ing. A Tazioli presso l'Università di Ancona per quanto riguarda il trizio delle molecole dell'acqua, mentre l'ossigeno 18, il deuterio delle molecole dell'acqua, l'ossigeno 18 e lo zolfo 34 dei solfati, sono state determinati dal Dr. L. Eichinger presso Schweitenkirchen in Germania.

Considerato il limitato campo di variazione dei parametri riscontrato, si è ritenuto necessaria la massima precisione possibile per le successive determinazioni.

Per la caratterizzazione dei campioni del secondo campionamento le analisi sono state effettuate, per quanto riguarda gli isotopi della molecola dell'acqua, dall'Istituto di Geoscienze e Georisorse (laboratorio chimico-isotopico diretto dall'Ing. Mario Mussi) del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Pisa, per gli isotopi dello zolfo e dell'ossigeno dei solfati, dal Dipartimento di Scienze Geologiche dell'Università del Nevada, Reno, USA, diretto dal Prof. Simon Poulson che dispone delle necessarie attrezzature.

Le acque in questione sono state analizzate per la composizione isotopica dell'idrogeno ($\delta^2\text{H}$) e dell'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$), il contenuto in tritio (^3H) e la composizione isotopica dello zolfo ($\delta^{34}\text{S}$) e dell'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$) del solfato in soluzione. Il numero di identificazione, la provenienza dei campioni ed i risultati analitici sono riportati in Tabella 1.

TABELLA 1

Numero Campione	Campione	$\delta^{34}\text{S-SO}_4 = \text{‰}$ VCDT		$\delta^{18}\text{O-SO}_4 = \text{‰}$ VSMOW		$\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O} \text{ ‰}$ VSMOW		$\delta^2\text{H-H}_2\text{O} \text{ ‰}$ VSMOW		3H (UT)	
		14/07/04	02/11/04	14/07/04	02/11/04	14/07/04	02/11/04	14/07/04	02/11/04	14/07/04	02/11/04
1	P. Serpieri 405 m slm	6,4	5,7	-0,3	-2,6	-6,83	-6,54	-40,4	-40,9	5,8	5,0±0,7
2	P. Serpieri 379 m slm	6,3	5,7	-0,2	-1,9	-6,90	-6,88	-43,6	-41,9	4,5	4,1±0,6
3	Fornello 3 298 m slm	7,0	6,3	1,4	-0,9	-6,89	-6,81	-42,4	-41,5	4,1	5,3±0,7
4	Galleria Boccheggiano	13,4	14,5	8,6	9,6	-6,97	-6,85	-42,9	-42,5	4,8	5,7±0,7
5	Vene di Ciciano	15,4	14,6	9,3	10,6	-7,22	-7,11	-43,6	-41,7	4,8	5,2±0,7
6	Rampa Ribudelli	6,4	5,4	0,5	-2,4	-6,92	-7,02	-40,9	-43,7	5,1	5,7±0,7
7	Pozzo Gabellino	n.r.	11,3	n.r.	5,7	n.r.	-6,32	n.r.	-38,4	n.r.	4,7±0,6
8	Fonteverde Ballarino	n.r.	10,0	n.r.	4,0	n.r.	-6,77	n.r.	-41,0	n.r.	5,0±0,7
9	Sond.min. Artesiano	n.r.	29,6	n.r.	14,2	n.r.	-7,18	n.r.	-43,8	n.r.	0,0±0,5

Composizione isotopica $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ delle acque

In generale i dati di composizione isotopica delle acque sotterranee possono essere utilizzati per evidenziarne la natura e la provenienza (quota della ricarica meteorica) e per tracciare eventuali processi (evaporazione, mescolamenti e interazione con le rocce) da esse subiti nel corso della loro permanenza nel sottosuolo. A tale scopo, i risultati analitici devono poter essere confrontati con la retta $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ delle precipitazioni meteoriche locali. Nel caso della Toscana meridionale e dell'area particolare in questione non sono disponibili rette attendibili di questo tipo e quindi l'interpretazione dei dati presenta una qualche difficoltà.

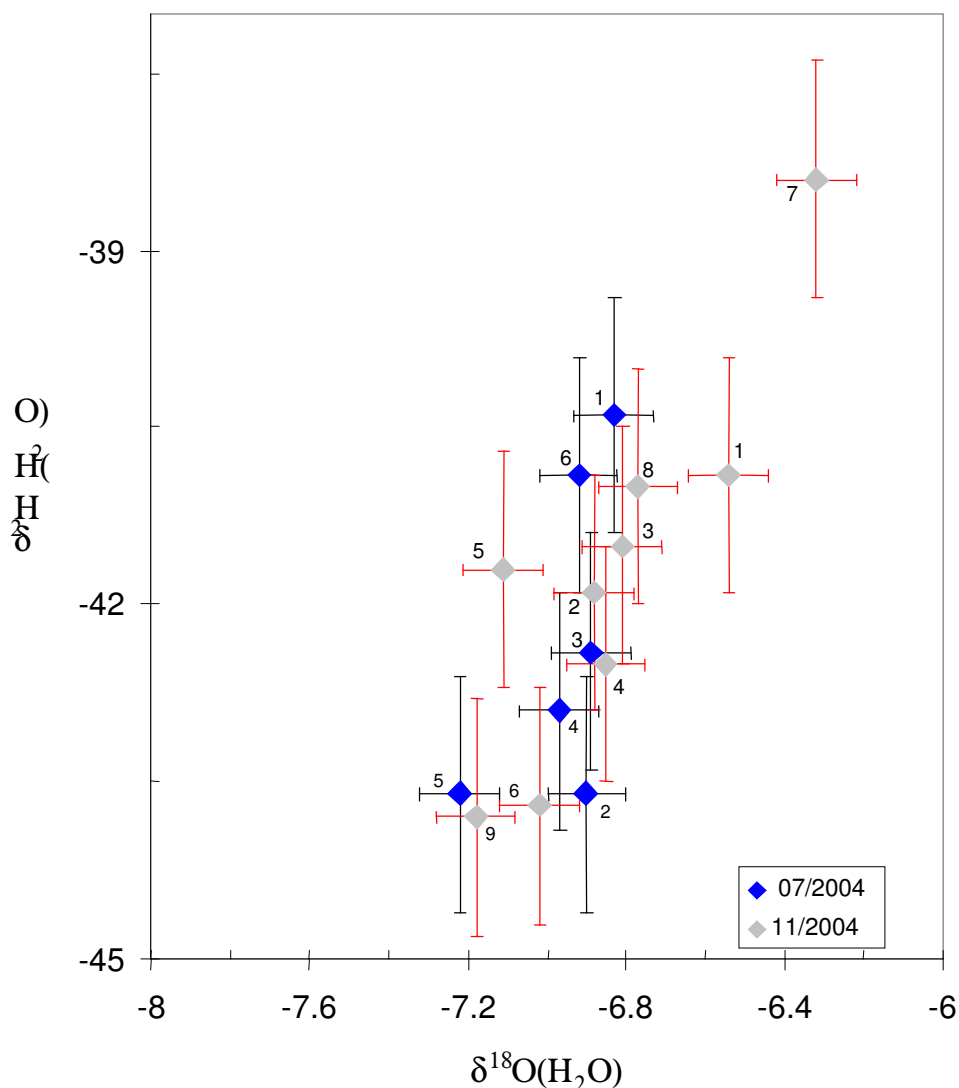


Fig.1. Dati di composizione isotopica delle acque relative ai due campionamenti, e barre delle incertezze analitiche. Per la numerazione dei campioni, vedere Tabella 1.

Complessivamente, i valori di composizione isotopica delle acque studiate risultano piuttosto uniformi e compresi fra -43.8 e -38.4‰ per l'idrogeno e -7.2 e -6.3‰ per l'ossigeno, con differenze assai ridotte fra i due campionamenti considerate le incertezze analitiche entro $\pm 1\%$ (isotopi dell'idrogeno) e $\pm 0.1\%$ (isotopi dell'ossigeno). Disgregando i dati dei due campionamenti, si nota come le differenze di composizione isotopica osservate fra campioni di una stessa serie siano in buona parte scarsamente significative e rientrano nelle incertezze analitiche (Fig.1).

La distribuzione nel diagramma di Fig. 2 di tutti i risultati ottenuti consente di tracciare per le acque meteoriche locali una retta isotopica caratterizzata da una pendenza di 8.4 e da un'intercetta

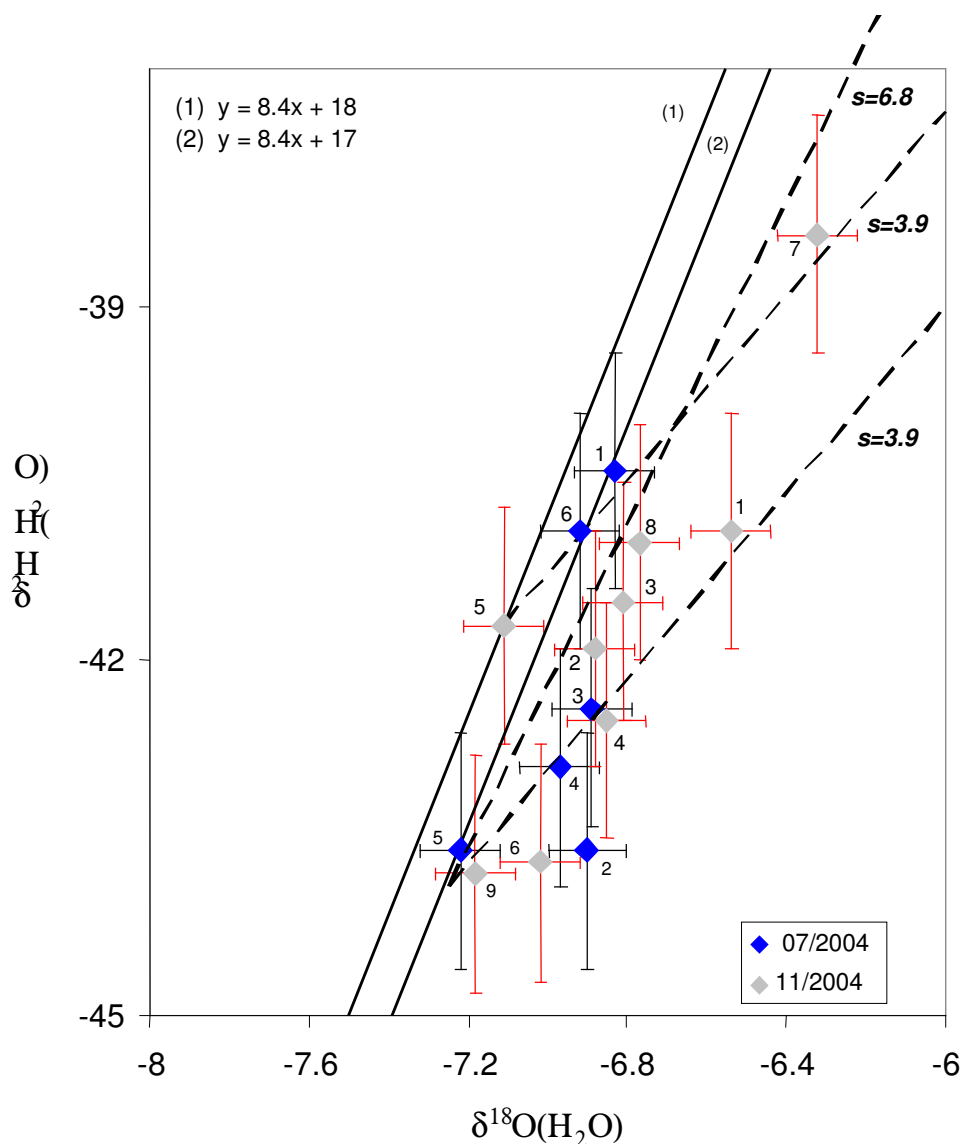


Fig. 2. Relazione fra composizione isotopica dell'idrogeno e dell'ossigeno nelle acque studiate, confrontate con possibili rette meteoriche (1) e (2) e con effetti isotopici dovuti ad evaporazione in condizioni di umidità variabili (ricarica meteorica comune), e alternativamente ad umidità costante ma con ricariche meteoriche distinte. 1 = Pozzo Serpieri (-32m), 2 = Pozzo Serpieri (-62m), 3 = Fornello3, 4 = Galleria Boccheggiano, 5 = Vene di Ciciano, 6 = Rampa Ribudelli, 7 = Pozzo Gabellino, 8 = Fonteverde Ballerino, 9 = Sondaggio Minerario (artesiano). Sono visualizzate anche le incertezze analitiche relative ai due parametri. Per la numerazione dei campioni, vedere la Tabella 1.

compresa fra 17 e 18‰. Rispetto a questa retta, alcune acque (Vene di Ciciano 07 e 11/2004, Rampa Ribudelli 11/2004, Pozzo Serpieri -36 m 07/2004, Sondaggio Minerario 11/2004) si connotano come meteoriche franche, mentre le altre si dispongono a destra della retta meteorica suggerendo modificazioni isotopiche, nel caso si assuma che tutte le acque analizzate siano di origine meteorica. Le modificazioni isotopiche possono essere imputate a processi di evaporazione, di mescolamento e di scambio isotopico con le rocce. L'evaporazione

comporta arricchimenti negli isotopi pesanti ^2H e ^{18}O delle acque residue, con andamenti teorici (Gonfiantini, 1986) caratterizzati da pendenze $\Delta^2\text{H}/\Delta^{18}\text{O}$ variabile fra 3.9 (umidità ambientale 0%) e 6.8 (umidità ambientale 95%). Nel caso delle acque in questione, esse possono essere collocate fra rette di evaporazione con uguale pendenza $s = 3.9$ e ricariche meteoriche isotopicamente distinte (Vene di Ciciano 11/2004 e una ricarica indefinita con $\delta^2\text{H} = -46\%$ e $\delta^{18}\text{O} = -7.5\%$), oppure in uno spazio delimitato da rette con pendenze comprese fra 3.9 e 6.8 e ricarica comune con $\delta^2\text{H} = -46\%$ e $\delta^{18}\text{O} = -7.5\%$. Pertanto, i valori di composizione isotopica osservati potrebbero essere spiegati semplicemente con effetti isotopici, per altro molto limitati, determinati da evaporazione nel sottosuolo delle acque meteoriche di ricarica. Se questa interpretazione può essere pacificamente accettata per acque con temperature di 35-40°C (Fornello 3 e Rampa Ribudelli), negli altri casi potrebbe essere prospettato un modello genetico più articolato, il quale preveda mescolamenti fra acque meteoriche evaporate (e calde) e acque meteoriche superficiali (e fredde). Infine, variazioni isotopiche (in particolare dell'ossigeno) per interazione con le rocce sembrerebbero da escludersi data la bassa termalità delle acque, a meno di ipotizzare un'origine profonda delle stesse o una componente geotermica importante.

Per quanto riguarda la stima della quota di ricarica meteorica, non esiste per l'area in questione una retta altimetrica specifica in termini di gradiente isotopico dell'ossigeno ($\Delta^{18}\text{O}/100\text{‰m}$). Tentativamente, potrebbe essere utilizzato un gradiente di -0.344% e un valore medio di $\delta^{18}\text{O}$ delle precipitazioni uguale -5.44% a livello mare per il bacino tirrenico (Zuppi et al., 1974). Applicando questi valori si ottengono, per le acque di pozzi e sorgenti che ben si adattano alla retta delle acque meteoriche, quote di ricarica di 404 m (Pozzo Serpieri -32 m), 485-517 m (Vene di Ciciano), 430 m (Rampa Ribudelli) e 506 m (Sondaggio Minerario). La quota della presunta ricarica con $\delta^{18}\text{O} = -7.5\%$ dovrebbe aggirarsi attorno ai 600 m.

Contenuti in tritio delle acque

Il tritio (^3H) è l'isotopo radioattivo dell'elemento idrogeno, e decade in elio-3 (^3He) con un tempo di dimezzamento di 12.43 anni. Pertanto, viene utilizzato in idrologia per datare (in modo relativo) le acque.

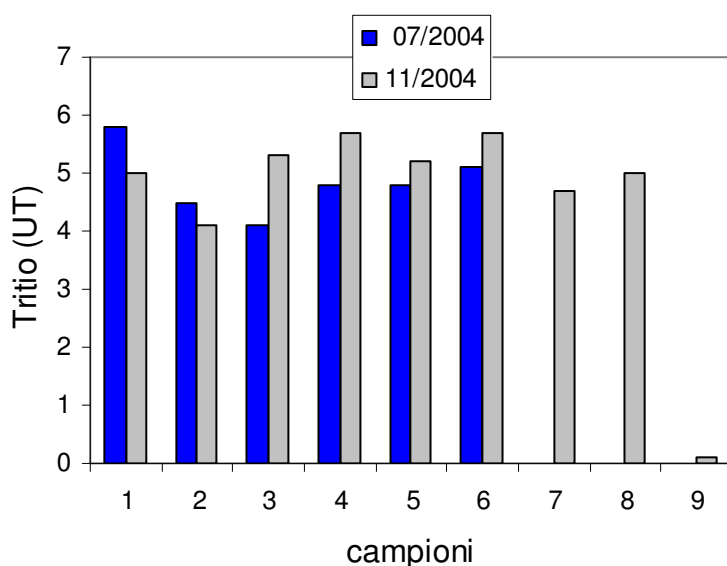


Fig. 3. Contenuti in tritio e confronto fra i dati relativi ai due campionamenti. La numerazione dei campioni segue quella riportata in Tabella 1. Vedere Tabella 1 per la corrispondenza fra numerazione e campioni.acque sotterranee.

Il contenuto in ^3H nelle acque studiate (Fig. 3) risulta piuttosto uniforme data l'incertezza analitica compresa fra 0.5 e 0.7 UT (Unità Tritio = 1 atomo di tritio/ 10^{18} atomi di idrogeno), con valori

compresi fra 4.1 e 5.7 UT. A questi valori corrispondono età moderne delle acque sotterranee, con tempi di residenza compresi approssimativamente fra 5 e 10 anni (Clark e Fritz, 1997). Solo nel caso del Sondaggio Minerario (pozzo artesiano), con un contenuto in tritio minore a 1 UT, la componente sub-moderna (pre-1952) risulta sostanziale se non esclusiva. Il pozzo pesca verosimilmente in una falda alimentata da un circuito idrologico più profondo o molto più lento ed in ogni caso diverso da tutti gli altri.

Le variazioni temporali nei quattro mesi intercorsi fra i due campionamenti sono mostrate in Fig. 4. Esse risultano poco significative, considerata l'incertezza analitica.

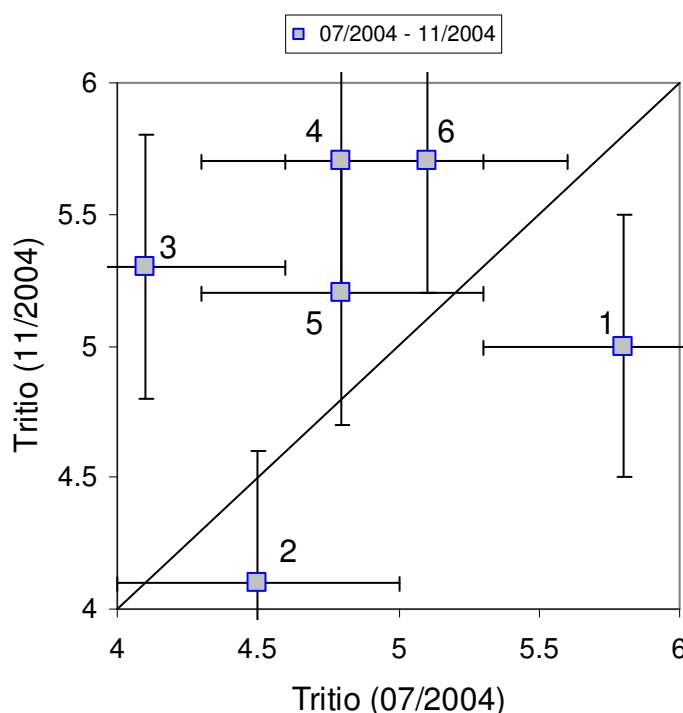


Fig. 4. Variazioni del contenuto in tritio nelle acque campionate sia nel Luglio 2004 sia nel Novembre 2004. I dati sono riportati con l'errore analitico e confrontati con la retta 1:1. Per la numerazione dei campioni, vedere Tabella 1.

Composizione isotopica dello zolfo e dell'ossigeno del solfato in soluzione

I valori di composizione isotopica del solfato in soluzione nelle acque sotterranee (Grassi e Cortecchi, 2005) possono utilmente concorrere alla ricostruzione dei circuiti idrogeologici, connotando sia l'origine del solfato sia eventuali processi capaci di modificare i caratteri isotopici originari. Da sottolineare come lo strumento isotopico risulti efficace anche per discriminare fra apporti di solfato naturali e antropogenici nelle acque superficiali e nelle precipitazioni meteoriche (Panettiere et al., 2000; Cortecchi et al., 2002).

A parte alcune differenze significative nei valori di composizione isotopica, in particolare dell'ossigeno, i campioni relativi ai due campionamenti oggetto di questa relazione si accordano in modo molto soddisfacente nel diagramma $\delta^{34}\text{S}$ - $\delta^{18}\text{O}$ di Fig. 5.

I valori di composizione isotopica possono essere suddivisi in quattro gruppi:

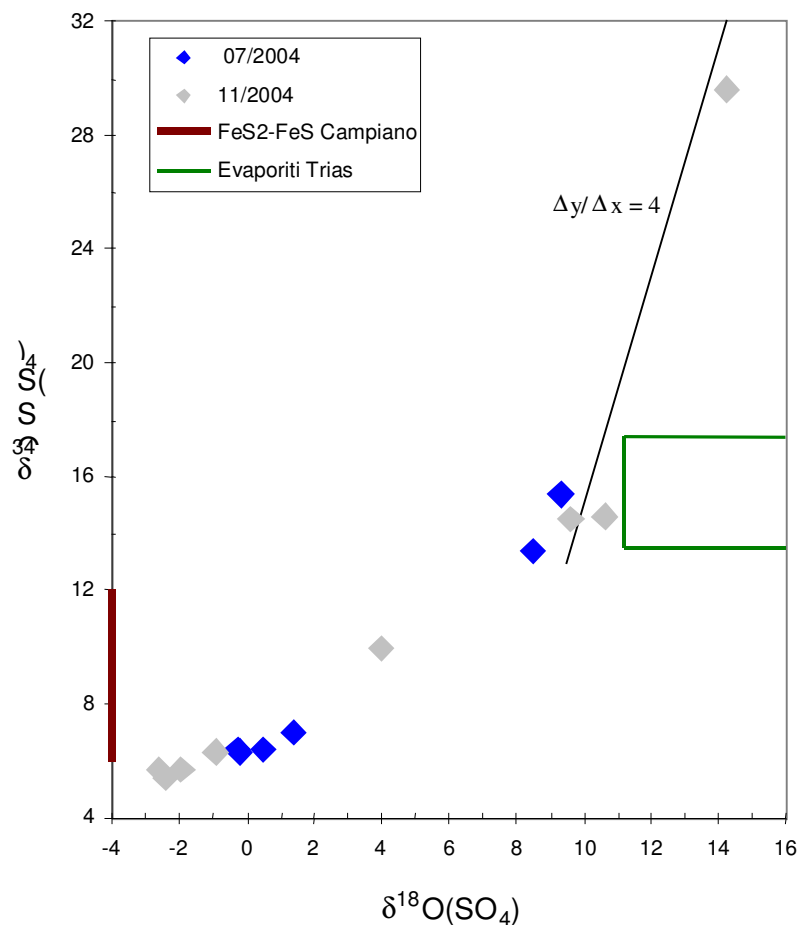


Fig. 5. Relazione fra composizione isotopica dello zolfo e dell'ossigeno del solfato disciolto nelle acque studiate. I dati sono confrontati con quelli relativi a pirite e pirrotine della miniera di Campiano e ad evaporiti italiane del Trias Superiore. I campioni possono essere identificati sulla base dei valori di composizione isotopica riportati in Tabella 1.

1. Valori di $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ compresi fra 5.4 e 7.0‰ e fra -2.6 a 1.4‰ (Pozzo Serpieri -36m, Pozzo Serpieri -62m, Fornello 3, Rampa Ribudelli). Il solfato deriva da ossidazione di pirite (FeS_2) e pirrotina (FeS) con valori di $\delta^{34}\text{S}$ compresi fra +5 e +12‰ (miniera di Campiano; Cortecchi et al., 1983), in accordo anche con i bassi valori di $\delta^{18}\text{O}$ che denotano l'incorporazione nel solfato di atomi di ossigeno forniti dall'acqua, e con i bassi valori di pH e le elevate concentrazioni di solfato e ferro in soluzione.

2. Valori di $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ compresi fra 13.4 e 15.4‰ e fra 8.5 e 10.6‰ (Vene di Ciciano, Galleria Boccheggiano). Essi si accordano con un'origine prevalentemente sedimentaria del solfato, per dissoluzione di evaporiti del Trias Superiore ($\delta^{34}\text{S} = 13.5 - 17.4\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = 11.2 - 18.1\text{‰}$; Cortecchi et al., 1981). L'interpretazione è corroborata dal rapporto molare Ca/SO_4 in soluzione prossimo all'unità. La non perfetta concordanza con il campo dei valori disponibili per le evaporiti triassiche suggerisce un qualche contributo, anche se nettamente subordinato, di solfato secondario da ossidazione di Fe-solfuri.

3. Valori di $\delta^{34}\text{S} = 10\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = 4.0\text{‰}$ (Fontanaverde Ballerino), imputabili possibilmente ad un mescolamento fra solfato supergenico e solfato di natura evaporitica.

4. Valori di $\delta^{34}\text{S} = 29.6\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = 14.2\text{‰}$ (Sondaggio Minerario), interpretabili come il risultato di un'azione batterica solfato-riducente in ambiente circa anossico a carico di solfato evaporitico in un acquifero confinato, con conseguente arricchimento in isotopi pesanti ^{34}S e ^{18}O del solfato residuo lungo un trend evolutivo caratterizzato da una pendenza $\Delta^{34}\text{S}/\Delta^{18}\text{O}$ uguale a 4 (Mizutani e Rafter, 1969). Il rapporto equivalente Ca/SO_4 nelle acque è infatti sensibilmente minore all'unità e pari a 0.25.

In Fig. 6, i valori di $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ sono rapportati ai valori di $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, e confrontati con un modello che tiene conto degli effetti isotopici sul solfato connessi all'ossidazione (Biologica o abiologica) di pirite in ambiente acquoso (van Everdingen e Krouse, 1985).

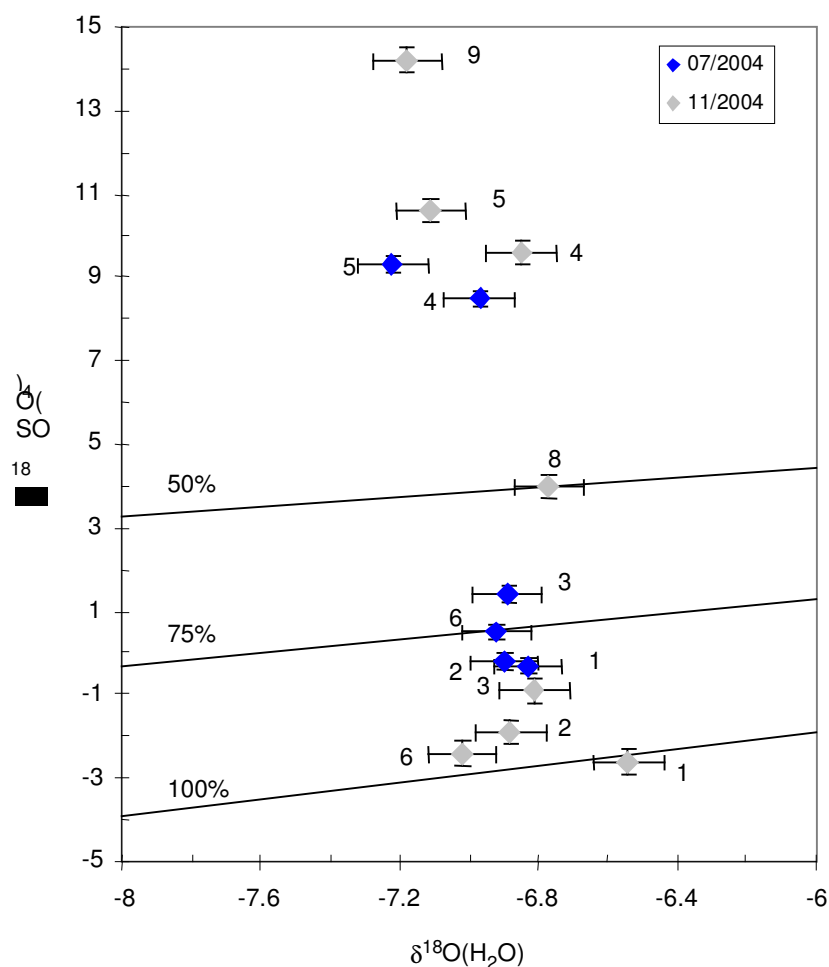
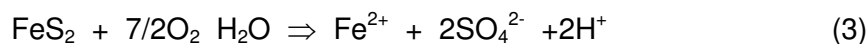
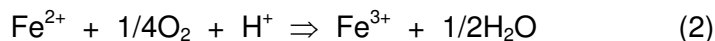
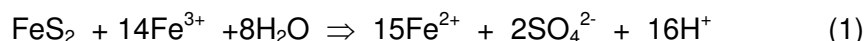


Fig. 6. Relazione fra composizione isotopica dell'ossigeno del solfato e dell'acqua. Sono riportate le barre di incertezza analitiche dei due parametri. Le percentuali si riferiscono al contributo di atomi di ossigeno da parte dell'acqua nel solfato supergenico rispetto al contributo da parte dell'ossigeno molecolare disciolto. Il modello prende in considerazione i soli campioni con $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4) \leq 4\text{‰}$. Per la numerazione dei campioni, vedere Tabella 1.

Considerando che l'ossidazione di pirite è una reazione complessa del tipo (Taylor et al., 1984):



si evince che i solfati supergenici con valori di $\delta^{18}\text{O}$ fra -2.6 a 1.4‰ si sono formati a spese esclusivamente o prevalentemente dell'acqua ambientale per il tramite delle reazioni (1) e (3). Ed ancora il solfato disciolto nella Fonteverde potrebbe essere supergenico (invece che il risultato di un processo di mescolamento), ed essersi formato per ossidazione di pirite, incorporando equamente atomi di ossigeno dall'acqua e dall'ossigeno molecolare in soluzione. Infine, le discrepanze nei valori di $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ osservate nel tempo per i campioni 1, 2, 3 e 6 possono essere interpretate in termini di variazioni delle condizioni redox delle acque, con ambienti più ossidanti nel Luglio 2004 e più riducenti nel Novembre 2004. Questa evoluzione comporta un peso crescente delle reazione (1) rispetto alla (3), a cui potrebbe corrispondere un rinnovo più lento delle acque nel sottosuolo.

Considerazioni finali

- La prima osservazione da fare è che tutte le acque analizzate sono acque di pioggia "giovani" piovute nell'ultimo decennio, ad eccezione del "sondaggio minerario" nel quale c'è acqua con età isotopica ante 1952.
- La seconda osservazione è che i due campioni n. 5 e 4, corrispondenti alle Vene di Ciciano presenti nel Carbonatico a valle del sito e della galleria di Boccheggiano - che drena le aree del Carbonatico a monte del sito, hanno i caratteri degli isotopi dello zolfo e dell'ossigeno dei solfati, secondo i dati di letteratura, caratteristici delle acque della Formazione del Cavernoso che è la Formazione che costituisce il carbonatico sia della zona a valle, che della zona a monte del sito.
- La terza osservazione è che le acque del sistema minerario ex Merse-Campiano ovvero quelle dell'acquifero s.l. della faglia di Boccheggiano (campione n. 1 e 2 del Pozzo Serpieri; n. 3 del Fornello 3 e n. 6 Rampa di Ribudelli) presentano caratteri simili fra di loro e differenziati dagli altri; in particolare risulta che il solfato deriva dalle ossidazioni dei solfuri presenti nelle mineralizzazioni della faglia.

In sintesi si mette in evidenza la presenza di 4 sistemi acquiferi diversi e separati.

1) l'acquifero della faglia

2) gli acquiferi del carbonatico di monte e del carbonatico di valle

3) l'acquifero del sondaggio minerario, molto differenziato rispetto ai precedenti e fisicamente a questi interposto.

Unica eccezione è la sorgente di Fonteverde che evidentemente corrisponde ad un acquifero locale.

Riferimenti bibliografici

Clark I. e Fritz P., 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publ., Boca Raton, pp.328.

Cortecci G., Klemm D.D., Lattanzi P., Tanelli G. e Wagner J., 1983. A sulfur isotope study on pyrite deposits of southern Tuscany, Italy. Mineral. Deposita 18, 285-297.

Cortecci G., Reyes E., Berti G. e Casati P., 1981. Sulfur and oxygen isotopes in Italian marine sulfates of Permian and Triassic ages. Chem. Geol. 34, 65-79.

Cortecci G., Dinelli E., Bencini A. e Adorni-Braccesi A. e La Ruffa G., 2002. natural and anthropogenic SO₄ sources in the Arno River catchment, northern Tuscany, Italy; a chemical and isotopic reconnaissance. Appl. Geochem. 17, 79-92.

Gonfiantini R., 1986. Environmental isotopes in lake studies. In: P. Fritz & J.Ch. Fontes (Eds) Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, vol. 2, The Terrestrial Environment, B. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 113-168.

Grassi S. e Cortecci G., 2005. Hydrogeology and geochemistry of the multilayered confined aquifer of the Pisa plain (Tuscany-central Italy). Appl. Geochem. 20, 41-54.

Mizutani Y. and Rafter T.A., 1969. Oxygen isotopic composition of sulphates: part 4. Bacterial fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphate and in the oxidation of sulphur. New Zealand J Sci. 12, 60-67.

Panettiere P., Cortecci G., Dinelli E., Bencini A. e Guidi M., 2000. Chemistry and sulfur isotopic composition of precipitation at Bologna, Italy. Appl. Geochem. 15, 1455-1467.

Taylor B.E., Wheeler M.C. e Nordstrom D.K., 1984. Isotope composition of sulphate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation. Nature (London) 308, 538-541.

van Everdingen R.O. e Kroues H.R., 1985. Isotope composition of sulphates generated by bacterial and abiological oxidation. Nature (London) 315, 395-396.

Zuppi G.M., Fontes J.Ch. e Letolle R., 1974. Isotopes du milieu et circulations d'eaux sulfurées dans le Latium. In: Proc. Symp. Vienna on Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1974, IAEA, Vienna, 341.