

## Il processo di dissoluzione e precipitazione dei carbonati

I travertini sono rocce di origine chimica, ovvero la loro formazione avviene per precipitazione del carbonato di Calcio a partire da una soluzione acquosa sovrassatura. Per questo motivo il controllo dei parametri fisici, chimici e chimico fisici delle acque assume una importanza rilevante nella gestione dei siti a travertini.

La presenza di ioni disciolti nelle acque dipende principalmente da processi di dissoluzione delle rocce attraversate dalle acque sorgive prima della loro emersione. Solo una parte minore del carico chimico dipende dagli apporti diretti delle precipitazioni, causati per lo più dall'inquinamento atmosferico. Uno studio effettuato da Guzzi (2003) nell'area del Triangolo Lariano (CO), ad una cinquantina di chilometri dall'area metropolitana di Milano, evidenzia apporti di nitrati dalle precipitazioni fino a 14 mg/l.

Il processo chimico che porta alla dissoluzione di carbonati prende il nome di fenomeno carsico ed è assai complesso. L'assorbimento di anidride carbonica nell'acqua piovana e di infiltrazione la rende più aggressiva nei confronti della roccia carbonatica. L'assorbimento viene controllato dalla Legge di Henri: maggiore è la pressione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera in contatto con l'acqua, maggiore è l'assorbimento di CO<sub>2</sub> nell'acqua stessa. Il processo è inoltre controllato dalla temperatura. Nei casi reali, il passaggio di CO<sub>2</sub> dall'aria all'acqua avviene principalmente durante l'attraversamento dei suoli che ricoprono le rocce carbonatiche: questo perché all'interno dei suoli la pressione di CO<sub>2</sub> è anche 10 volte maggiore rispetto all'atmosfera.

Una volta in contatto con la roccia, l'aggressività dell'acqua viene neutralizzata tramite la dissoluzione dei carbonati. Questo processo è controllato da:

- Temperatura: a parità di altre condizioni una maggior temperatura dell'acqua determina minore dissoluzione.
- Cinetica di reazione: il processo di dissoluzione è endotermico, ovvero richiede apporto di energia; se l'acqua è fredda, il processo ha luogo lentamente, al punto che in condizioni di climi freddi le acque riemergono ancora sottosature, ovvero senza avere completato la reazione di dissoluzione.

- Presenza di altri ioni: la presenza in soluzione, o nella roccia, di altri ioni (tipicamente Magnesio e solfati) condiziona fortemente la dissoluzione, in genere favorendola.

È inoltre importante il fatto che il sistema sia aperto o chiuso: se il sistema è aperto può avere luogo ulteriore dissoluzione per apporto di CO<sub>2</sub> dalla rizosfera; se è chiuso, la quantità di dissoluzione, quindi di mineralizzazione dell'acqua, è controllata dalla quantità di CO<sub>2</sub> nei suoli attraversati durante l'infiltrazione.

In genere il sistema è chiuso: costituiscono parziale eccezione le cavità carsiche presenti nelle rocce carbonatiche, laddove l'acqua può perdere parte della CO<sub>2</sub>, assorbita nei suoli; la reazione cambia verso ed ha luogo la deposizione del carbonato in eccesso rispetto al nuovo equilibrio con l'atmosfera, portando alla formazione degli speleotemi, quali per esempio stalattiti e stalagmiti.

Quando l'acqua sovrassatura ritorna in superficie attraverso la sorgente, si degasa, cioè perde l'anidride carbonica in eccesso assorbita nei suoli. Il processo avviene in genere in vicinanza della sorgente ed è favorito dalla presenza di saltelli, rapide, cascate, in corrispondenza dei quali lo strappaggio è più efficace. Quando la CO<sub>2</sub> ritorna in atmosfera, il carbonato di calcio precipita: è questo il processo di travertinizzazione. Un tempo veniva attribuito alla vegetazione un ruolo importante nella sottrazione di CO<sub>2</sub> dall'acqua, che verrebbe utilizzata dalla fotosintesi. Studi più recenti hanno invece evidenziato che la funzione della vegetazione macrofita è quella principalmente di prestarsi quale impalcatura per la deposizione del carbonato di Calcio e quindi per la formazione dei travertini. I feltri algali, diffusi nei corsi d'acqua permanenti, permettono inoltre di trattenere le molecole di carbonato di calcio appena precipitate, favorendo così la formazione del travertino.

Come nel caso della dissoluzione, il processo di deposizione è condizionato dalla temperatura, dalla cinetica di reazione (vedi l'importanza della degassazione in corrispondenza delle cascate) e dalla presenza di altri ioni. Spesso nelle acque sorgive gli ioni presenti non sono solo quelli del sistema naturale carbonato-calcico, ma anche quelli legati all'attività biologica ed all'inquinamento: nitrati, cloruri, ammoniaca, ecc. Questi ioni in genere inibiscono la formazione dei travertini.

## Monitoraggio delle sorgenti pietrificanti

Il monitoraggio delle condizioni fisiche e chimiche dell'habitat sorgenti pietrificanti riguarda principalmente la matrice "acqua". I parametri di interesse sono i seguenti:

### **Parametri fisici**

- Portata
- Temperatura
- Torbidità
- Solidi in sospensione

### **Parametri chimici e chimico fisici**

- Conducibilità elettrica specifica
- pH
- Durezza
- Calcio
- Magnesio
- Sodio
- Potassio
- Carbonati (Alcalinità)
- Solfati
- Cloruri
- Nitrati
- Ammoniaca

Le finalità dei monitoraggi dell'habitat "Sorgenti pietrificanti" sono le seguenti:

- descrizione del contesto idrochimico in cui avviene la deposizione di travertini e lo sviluppo della vegetazione ad essi associata;

- descrizione della variabilità nel tempo e nello spazio dei parametri più significativi;
- individuazione di eventuali segnali di compromissione idrochimica e conseguente identificazione delle criticità;
- valutazione degli effetti temporanei e permanenti sull'idrochimica degli eventuali interventi diretti sull'habitat o indiretti sul bacino di alimentazione delle sorgenti.

Il significato dei singoli parametri viene riassunto nella tabella seguente:

<i>Parametri</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>Significato</i>
Portata	l/s	Identifica i regimi idrici dei corpi idrici che presentano ammassi travertinici
Temperatura	°C	Identifica il ruolo della temperatura nella deposizione
Torbidità, solidi in sospensione		Questi parametri indicano il grado di torbidità delle acque, in genere sfavorevole allo sviluppo dei travertini
Conducibilità elettrica specifica	μSic/cm	La conducibilità elettrica specifica è direttamente proporzionale alla mineralizzazione delle acque e viene utilizzata in quanto di più immediata determinazione
pH	unità pH	Definisce il grado di acidità delle acque
Ca, Mg, Na, K	mg/l	Si tratta dei cationi più significativi presenti nelle acque carsiche. Calcio e Magnesio derivano dai processi di dissoluzione del carbonato di Calcio. Il rapporto Ca/Mg può essere indice dei tempi di residenza delle acque nel sottosuolo in quanto il carbonato di Calcio (dalla cui dissoluzione proviene parte del Ca) è più rapidamente solubile del

		carbonato doppio di Calcio e Magnesio (da cui proviene il Mg). Na e K sono conservativi, in quanto non coinvolti in processi di dissoluzione sotterranea
Alcalinità	moli	Rappresenta i bicarbonati disciolti provenienti dalla dissoluzione dei carbonati
Nitrati, Cloruri, Solfati	mg/l	Assieme al bicarbonato, sono i principali anioni presenti nelle acque carsiche. I nitrati provengono dall'azoto atmosferico, dalla lisciviazione dei suoli e degli accumuli organici e sono indice di pressione antropica sull'acquifero. I Cloruri provengono principalmente dalle precipitazioni (aerosol marini) e dalla lisciviazione di strade su cui si utilizzano sali in funzione antigeliva. I solfati provengono principalmente dalla dissoluzione dei carbonati con componente gessosa ed in minore quantità dalla lisciviazione della pirite presente nei calcari; possono inoltre essere di origine antropica
Ferro	µg/l	La solubilità del Ferro dipende principalmente dallo stato ossidativo ( $Fe^{2+}$ è solubile in acqua, $Fe^{3+}$ è insolubile) del sistema acquifero; di conseguenza, la presenza e la concentrazione del Ferro nelle acque è indicatrice di condizioni riducenti

A titolo di esempio viene qui di seguito riportata una tabella con i risultati delle analisi chimiche effettuate su campioni d'acqua prelevati nel settore a sorgenti pietrificanti del S.I.C. Monti Legnone e Chiusarella nel Parco Campo dei Fiori (VA).

DATA	COLORE	ODORE	SAPORE	MAT. IN SOSP.	TORBIDITA'	PH	COND. EL. SPEC.	RESID. FISSO	OSSIDAB.	ALCALINITA'
	mg/lPtCo	Tass. Dil	Tass. Dil	mg/l	NTU	pH	µSie/cm	mg/l	mg/l O2	meq/l
21/2/02	0	0	0	0	0.1	7.8	402	301	0.4	5.3
8/3/02	0	0	0	1	0.1	7.9	425	319	0.32	5.3
27/3/02	0	0	0	0	0.1	7.8	403	302	0.32	5.2
22/4/02	0	0	0	0	0.1	7.4	473	355	0.32	5.4
3/6/02	0	0	0	0	1.4	7.8	463	347	0.32	5.54
17/6/02	0	0	0	0	0.1	7.9	483	362	0.32	5.3
22/7/02	0	0	0	0	0.3	7.8	482	361	0	5.82
23/8/02	0	0	0	0	0.8	7.9	466	349	0.32	5.3
24/9/02	0	0	0	0	0.1	7.4	480	360	0.32	5.4
31/10/02	0	0	0	0	0.2	7.8	452	339	0.32	5.3
6/12/02	-	0	0	-	0.5	7.1	466	-	0.32	5.4
19/12/02	0	0	0	0.1	0.4	7.7	467	-	0.32	5.4

DATA	SOLFATI	NITRATI	NITRITI	AMMONIACA	CLORURI	FOSFATI	DUREZZA	CALCIO	MAGNESIO	SODIO	POTASSIO	CROMO VI	FERRO	STRONZIO
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	°F	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l
21/2/02	3.9	6.8	0.01	0	1	0	27.8	57	33	3.3	0.6	0	4	24
8/3/02	4.3	6.7	0	0	1.2	0	28	56.3	33.9	1.7	0.6	0	4	23
27/3/02	4.3	6.8	0	0	1.1	0	27.7	55.8	33.6	1.2	0.6	0	4	26
22/4/02	4.1	6.4	0	0	1.1	0	29.3	58.2	35.8	2	0.5	0	4	30
3/6/02	4.4	6.9	0	0	1.1	0	27.7	56.3	33.1	1.6	0.5	0	4	29
17/6/02	4.4	7.1	0	0	1.2	0	27.9	56.6	33.5	1.6	0.4	0	8	10
22/7/02	4.7	7.8	0	0	1.4	0	29.1	61.1	33.5	1.4	0.45	0	22	18
23/8/02	4.1	7.1	0	0	1.2	0	28.2	57.3	33.7	1.5	0.3	0	55	27
24/9/02	3.9	6.9	0	0	1.2	0	27.7	58.8	31.7	1.4	0.4	0	10	22
31/10/02	4	7.1	0	0	1.2	0	27.9	56.1	33.8	1.7	0.7	0	29	26
6/12/02	4.3	7.5	-	0	1.4	0	29.1	56.6	36.2	1.3	0.5	-	10	26
19/12/02	4.1	7.3	0	0	1.3	0	29.1	58.5	35.2	1.1	0.4	0	4	30

## Frequenza delle misure

I parametri sopra indicati sono soggetti a variazioni nel tempo. Tali variazioni sono determinate principalmente dalle precipitazioni ed in minore misura dalla temperatura dell'aria e da eventi specifici (concimazioni, spargimento di sali in funzione antigeliva, attivazione di scarichi, siccità prolungate, frequentazione delle zone umide da parte di animali, ecc.).

Le precipitazioni inducono l'infiltrazione di acque fresche nel sistema acquifero determinando differenti processi:

*sostituzione*: parte delle acque di neoinfiltrazione fuoriescono rapidamente dalle sorgenti, in genere producendo una diminuzione della temperatura e della mineralizzazione

*miscelazione*: parte delle acque di neoinfiltrazione si miscelano con le acque risiedenti nell'acquifero: il processo determina condizioni di disequilibrio, che inducono ulteriore corrosione della roccia e quindi incremento della mineralizzazione delle acque

*pistonaggio*: le acque di neoinfiltrazione spingono le acque risiedenti da tempo nell'acquifero (in genere più mineralizzate) ad uscire dalle sorgenti: ne consegue un aumento di mineralizzazione, accompagnato da analogo incremento della temperatura delle acque.

Questi processi possono svilupparsi ed integrarsi all'interno del singolo evento di piena, per cui sono difficilmente distinguibili tra loro.

I grafici che mettono a confronto i valori dei parametri chimici con il tempo prendono il nome di chemiogrammi (Fig. 16). Essi vengono realizzati mediante diagrammi cartesiani, con il tempo nell'asse delle ascisse; per evidenziare gli effetti delle precipitazioni, è consigliabile utilizzare un doppio asse delle ordinate, indicando per punti le concentrazioni e tramite barre (Fig. 22) le precipitazioni.

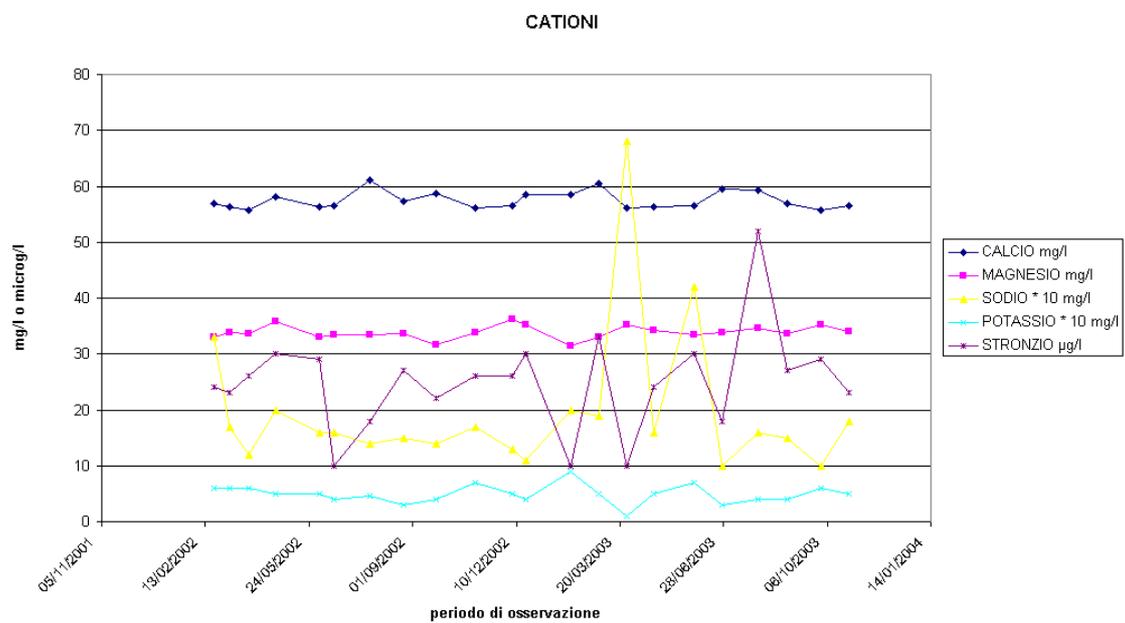
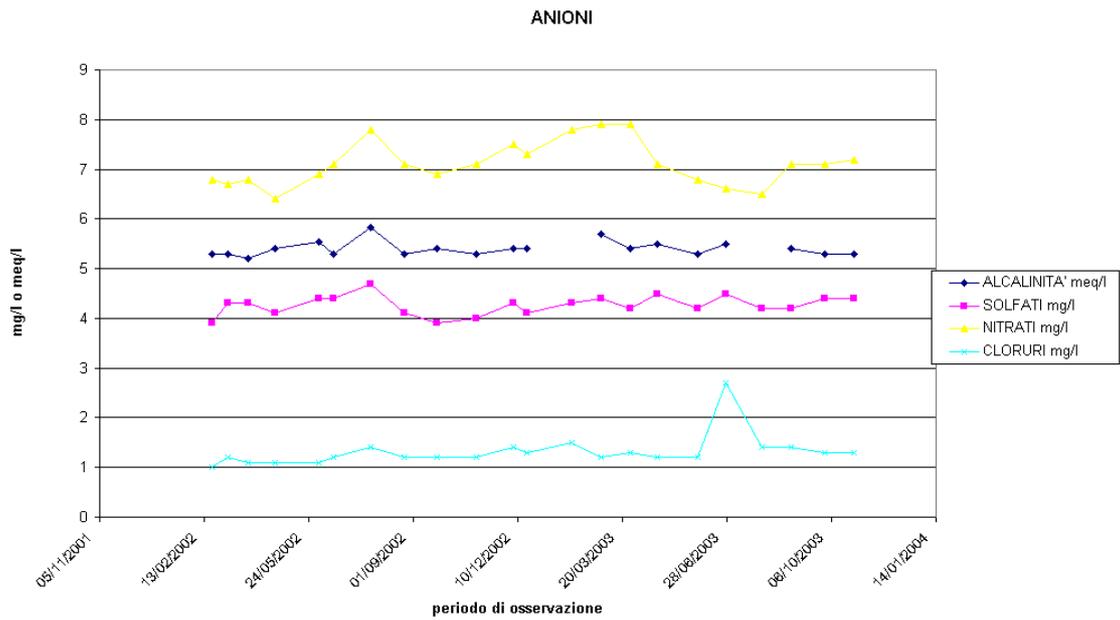


Fig. 16 - Due esempi di chemiogrammi

Numerosi studi di dettaglio evidenziano come le variazioni dei parametri nel tempo in conseguenza delle precipitazioni possono essere molto marcate e repentine. In genere più il sistema idrogeologico è stabile, ovvero in grado di omogeneizzare il segnale chimico, minori sono le variazioni nel tempo; viceversa, forti variazioni sono indice di afflusso di sistemi poco tamponati. La maggiore stabilità è in genere favorevole per lo sviluppo dei travertini, mentre le variazioni dei caratteri chimici delle acque possono indurre fasi di stasi nella crescita o addirittura di smantellamento degli ammassi travertinici.

La frequenza delle misure è un elemento molto importante del monitoraggio: misure poco frequenti non consentono di cogliere le variazioni dei caratteri chimici, né di inquadrare i valori ottenuti nell'ambito delle naturali oscillazioni. Sono perciò da privilegiare le misure frequenti, possibilmente in continuo: esse tuttavia richiedono un considerevole disponibilità di risorse. Per tale motivo è consigliabile differenziare i monitoraggi, individuando parametri indice di più facile rilevabilità per misure più frequenti e utilizzando frequenze minori per i parametri meno significativi, meno variabili o di maggior costo analitico. È inoltre consigliabile individuare dei bacini campione, su cui accentrare le indagini, in modo da potere interpretare anche i dati, più radi, provenienti dagli altri sistemi monitorati.

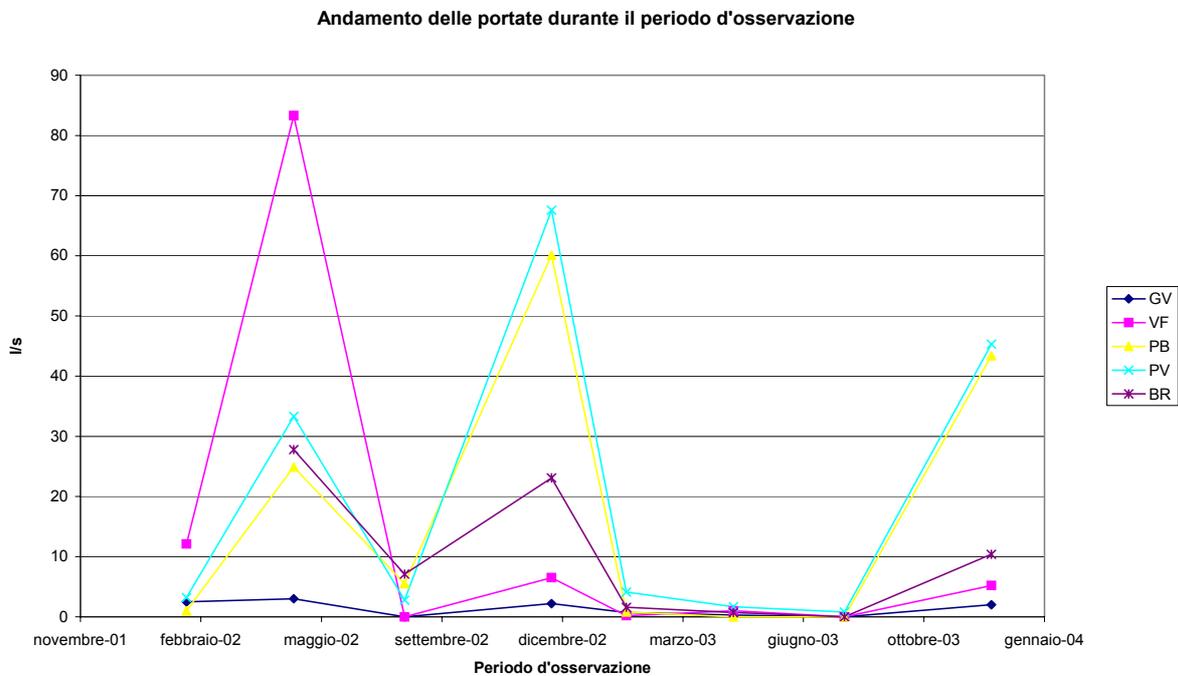
I parametri più facilmente determinabili, anche in continuo, e contemporaneamente più significativi sono la portata, la temperatura e la conducibilità elettrica specifica. Gli altri parametri sono determinabili principalmente in laboratorio e richiedono quindi campionamenti in sito (parzialmente eliminabili con campionatori automatici) ed analisi di laboratorio.

A titolo indicativo, si ritiene che la stagionalità dei cicli idrochimici, la capacità di omogeneizzazione idrochimica dei sistemi idrogeologici, la potenzialità di travertinizzazione e l'eventuale compromissione qualitativa delle acque sorgive possano essere messi in evidenza con campionamenti ed analisi a frequenza mensile, purché integrati da dati di precipitazione e possibilmente da misure in continuo dei parametri più significativi.

## Metodologie di misura

### Portata

La portata è uno dei parametri più significativi, sia per interpretare le variazioni degli altri parametri sia perché forti variazioni inducono stasi nei processi di precipitazione del carbonato (per esempio, durante magre, quando i corpi idrici possono andare in secca) o addirittura erosione degli ammassi di travertino (piene).



**Fig. 17 – Grafico con portate in ordinata e mesi in ascissa**

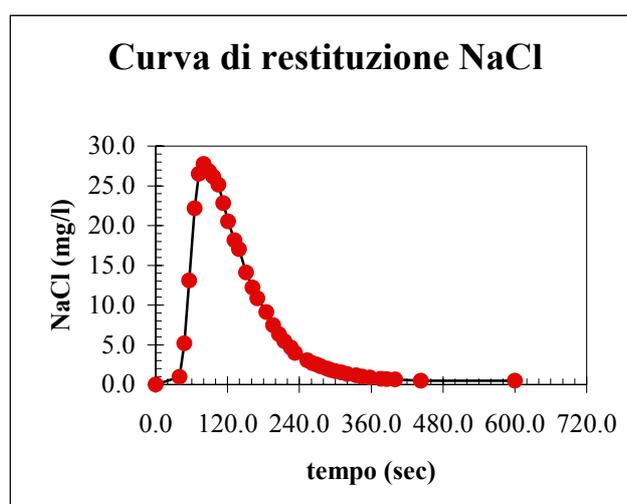
Il metodo migliore per misurare le portate è quello di attrezzare un punto di misura, consistente in una sezione a forma geometrica (stramazzo) con a monte una vasca di calma. Gli stramazzi maggiormente usati sono realizzati in metallo ed hanno luci rettangolari (tipo Bazin) o trapezoidale (tipo Cipolletti) questi ultimi sono migliori per misurare basse portate. La portata viene determinata in base all'altezza della lama d'acqua in corrispondenza dello stramazzo, utilizzando formule diverse in funzione del

tipo di stramazzo. La misura delle portate può avvenire in continuo mediante misuratori e registratori di livello. Sono presenti sul mercato idrografi tradizionali e digitali. I primi, che misurano direttamente le variazioni di altezza della lama d'acqua mediante un galleggiante collegato con un pennino che traccia su carta trascinata su rullo le variazioni. I sistemi digitali si basano invece su trasduttori di pressione, le cui misurazioni vengono registrate in memorie digitali (data logger). Questo secondo tipo è meno costoso e più versatile; necessita tuttavia la disponibilità di un secondo trasduttore, da lasciare in atmosfera, finalizzato alla misura delle variazioni barometriche, necessarie per la postcorrezione dei dati ottenuti dal trasduttore in acqua.

Per ovviare alla difficoltà di realizzazione di stramazzi e di posizionamento di idrometrografi, è possibile procedere con misure dirette delle portate. I metodi consigliati sono quello del contenitore tarato e quello dei tracciamenti salini.

Il primo metodo consiste nel misurare i tempi di riempimento di contenitori tarati, a capacità note. Per la misura del tempo si utilizzano cronometri, per le misure secchi graduati. È opportuno ripetere le misure più volte e calcolare la media.

Il metodo dei tracciamenti salini consiste nell'immissione di una quantità nota di cloruro di Sodio e nella misura, poco più a valle, del passaggio dell'onda salina. Tale misura viene effettuata con conducimetro e cronometro. L'interpolazione della curva di restituzione del tracciante permette il calcolo delle portate. Questo sistema è applicabile per portate comprese tra 0.1 e 200 l/s.



*Fig. 18 - curva di restituzione del cloruro di Sodio – tracciamento per la misura della portata*

### ***Conducibilità elettrica specifica e temperatura***

Le misure relative a questi due parametri possono essere effettuate mediante strumenti portatili, ampiamente diffusi sul mercato: si ottengono quindi informazioni importanti con costi assai limitati. È opportuno che le misure vengano effettuate lasciando i sensori in acqua sufficientemente a lungo da ottenere la stabilizzazione dei valori misurati; questa precauzione è tanto più importante, quanto maggiore è la differenza di temperatura tra lo strumento a riposo e l'acqua.

Poiché la conducibilità elettrica specifica varia in funzione della temperatura, i dati ottenuti vanno corretti per riferirsi ad una temperatura standard (18 o 25 °C). Alcuni strumenti eseguono automaticamente questa correzione, ma anche in questi casi è opportuno verificare l'adeguatezza dell'algoritmo di correzione.

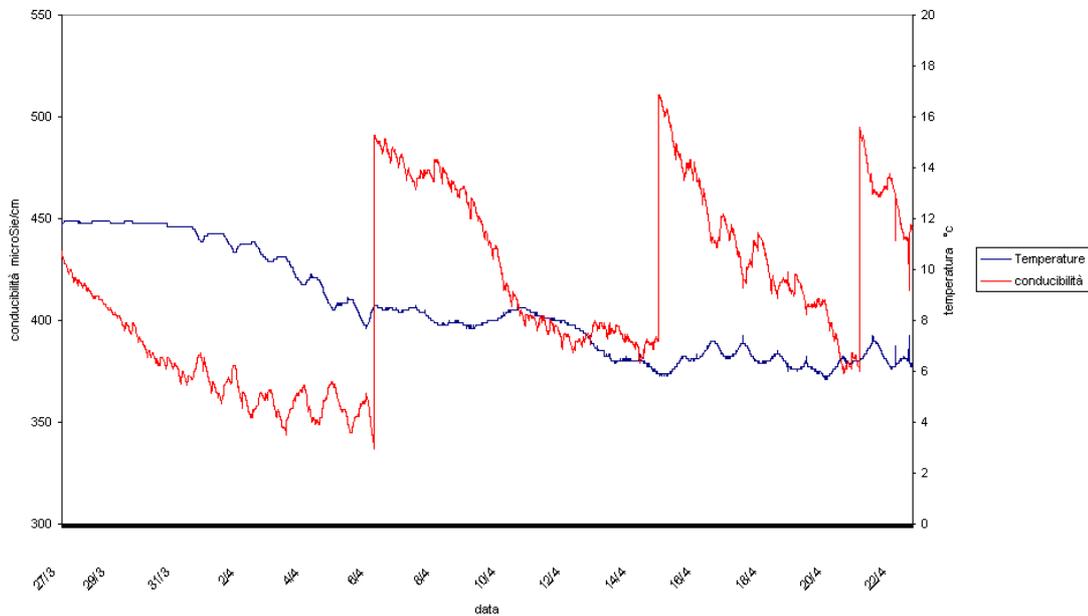
I conducimetri portatili possono essere abbinati a data logger (Fig. 19) : i tracciati che si ottengono sono una formidabile fonte di informazione, in quanto permettono di seguire nel dettaglio le variazioni delle mineralizzazioni e quindi i processi di travertinizzazione.



*Fig. 19 - Diver (a sinistra) e conducimetro con logger (a destra)*

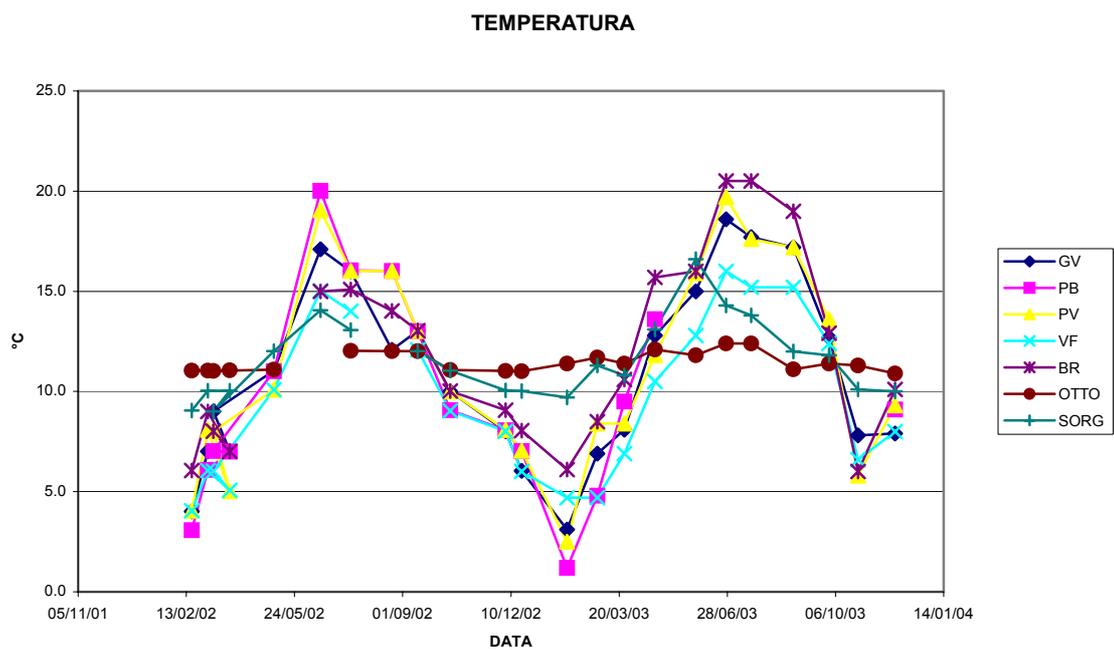
Nel diagramma riportato qui di seguito viene raffigurato un tracciato rilevato da un data logger presso una sorgente in Valganna (VA). Il diagramma evidenzia i cicli

quotidiani di variazione dei parametri, nonché le impennate dei valori di conducibilità elettrica specifica conseguenti a precipitazioni.



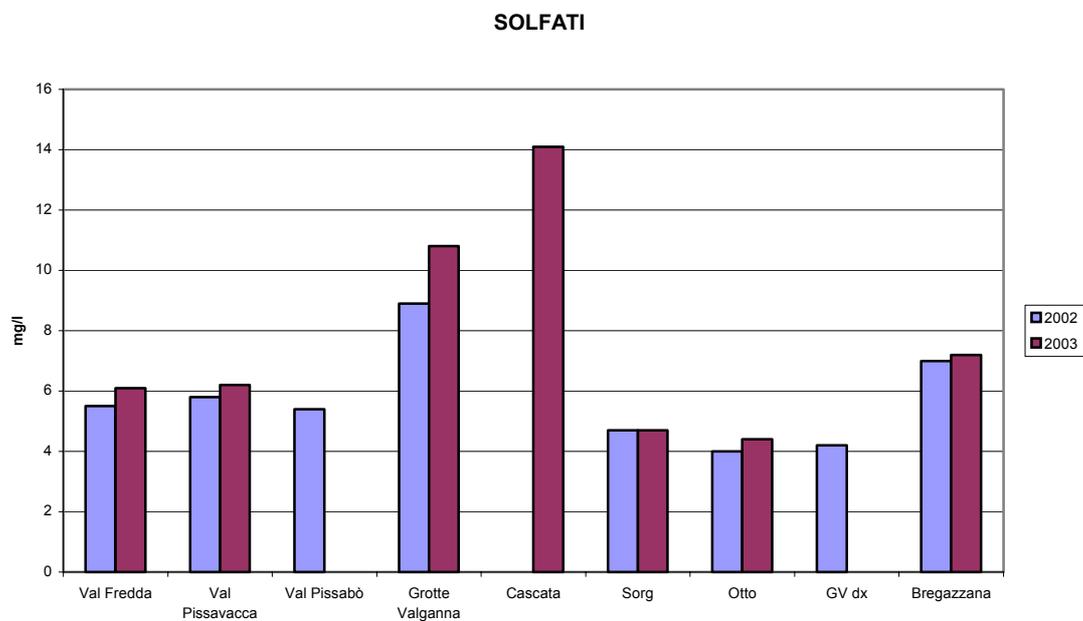
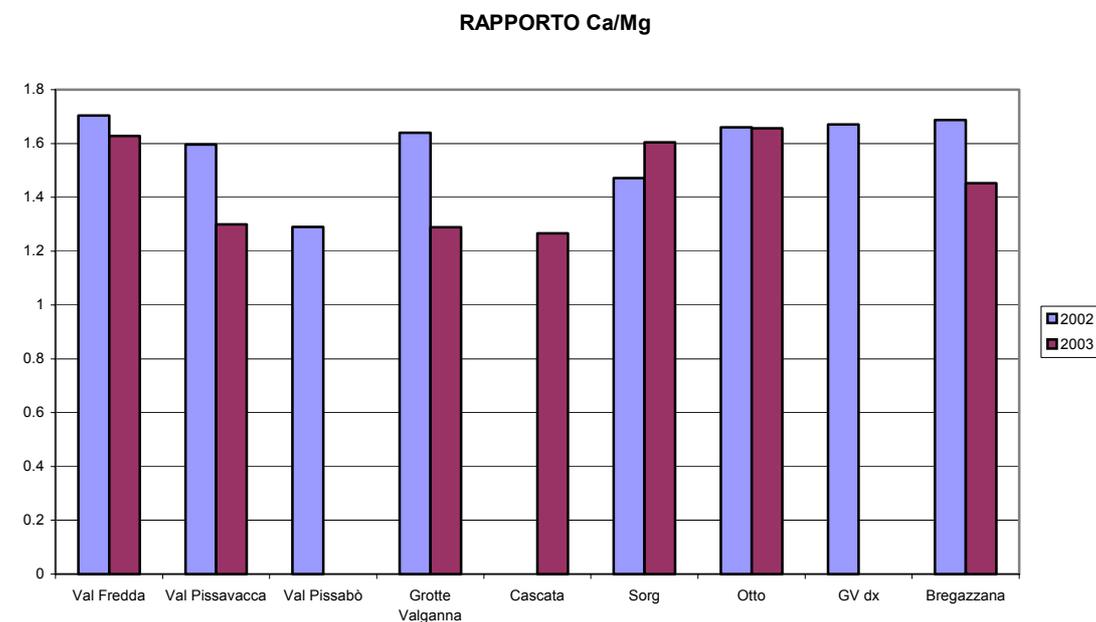
**Fig. 20 – Variazione della conducibilità nel tempo**

Un altro esempio è rappresentato dai diagrammi ricavati dal monitoraggio della Sorgente del Ponte Romano nel Parco di Montevicchia: anche in questo caso sono evidenti i cicli quotidiani e le variazioni, soprattutto di conducibilità elettrica specifica, indotti dalle precipitazioni, la cui rappresentazione è ottenuta per mezzo di istogrammi.

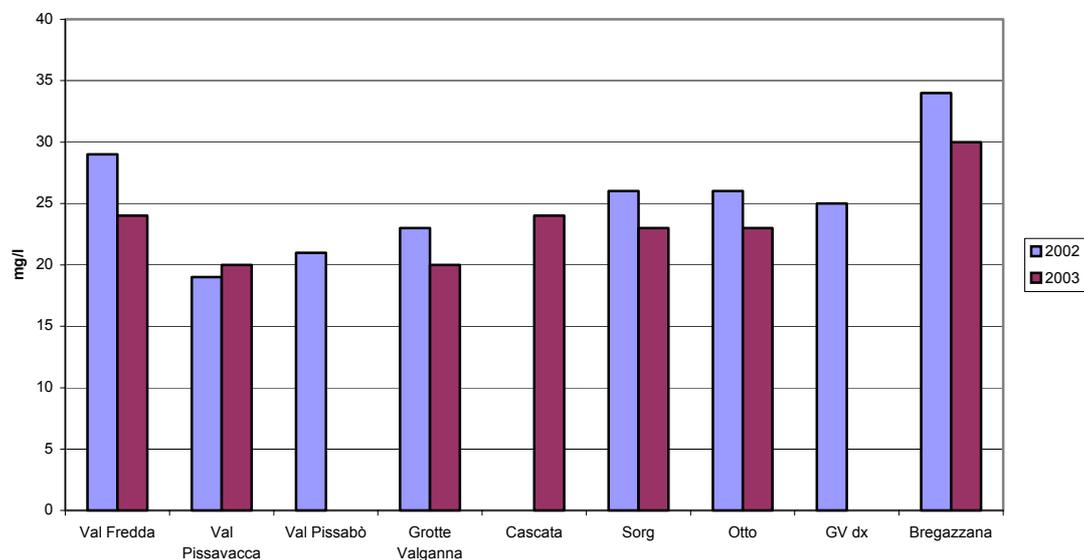


*Fig. 21 – Variazione della temperatura nel tempo*

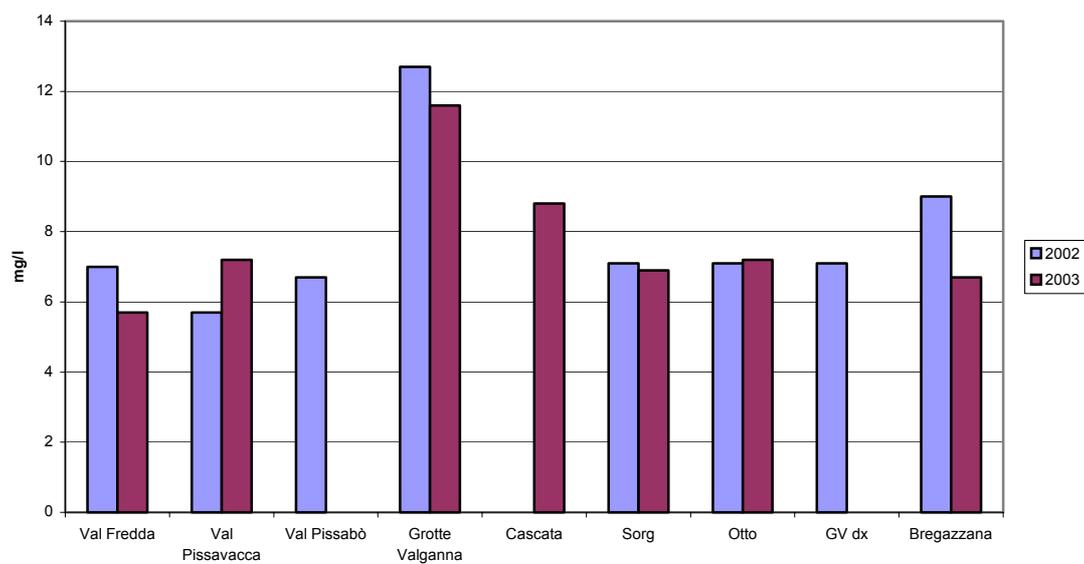
Fig. 22 – Istogrammi della concentrazione degli elementi chimici



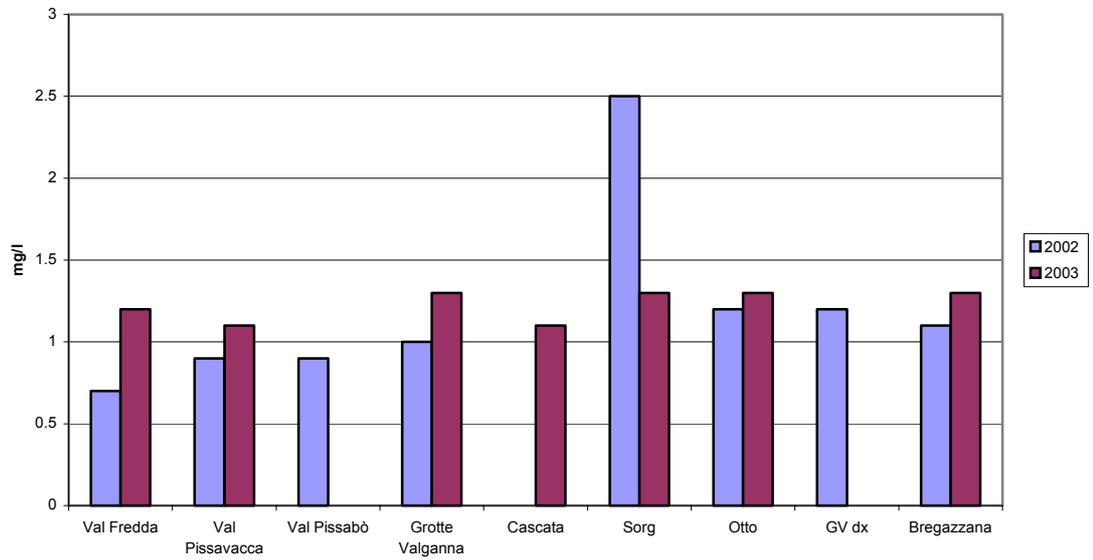
STRONZIO



NITRATI



CLORURI



Sr/Ca

