

Geochimica delle acque di circolazione nel Complesso Carsico del Monte Corchia

¹Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana (ARPAT) – Dipartimento provinciale di Firenze

²Dipartimento di Scienze della Terra - Università degli studi di Firenze

³Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana (ARPAT) – Dipartimento provinciale di Massa

Atti del Convegno: *Le grotte raccontano: un milione d'anni di storia naturale
conservato nei sistemi carsici delle Alpi Apuane*. Castelnuovo Garfagnana (Lu) 11-12 dicembre 2004
----- Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia, serie II, vol. XVIII, pg. 177-189, Bologna 2005 -----

RIASSUNTO

Il presente lavoro rappresenta una sintesi delle conoscenze sulle acque del Complesso Carsico del Monte Corchia (Alpi Apuane) acquisite nel corso di sette anni di controlli effettuati, per la maggior parte, nel settore della grotta destinato a fruizione turistica. Sono state campionate anche acque in settori differenti della grotta, con l'intento di ricavare un quadro più completo ed esaustivo del chimismo delle acque ed in particolare dei cambiamenti che queste subiscono nell'attraversare il sistema carsico nel suo complesso. I dati raccolti indicano che i processi di mineralizzazione delle acque avvengono prevalentemente sulla superficie esterna della montagna, dove le acque di pioggia si arricchiscono rapidamente in calcio, magnesio e idrogenocarbonato. Le acque dei laghetti interni presentano generalmente una mineralizzazione più elevata e, per alcuni di questi, un maggiore contenuto in magnesio in relazione al maggior tempo di contatto con le rocce di natura dolomitica che interessano alcuni settori del sistema. I dati fino ad oggi disponibili sembrano indicare un arricchimento delle acque in solidi disciolti molto modesto lungo il percorso dalla superficie alla sorgente, confermando che, almeno allo stato attuale, la speleogenesi è ridotta e coinvolge probabilmente altri fenomeni oltre alla dissoluzione semplice.

Parole chiave: geochimica delle acque, idrogeologia, speleogenesi, Alpi Apuane, Monte Corchia

ABSTRACT

This paper reports the preliminary results concerning the study of waters flowing through the M. Corchia Karst Complex (Alpi Apuane), performed during the last 7 years, mainly in the part utilized for tourism. Waters coming from different parts of the cave have been also analysed, in order to get a more exhaustive overview of chemical features of waters and, particularly, of the changing that affects waters passing through the karst system. Analyses indicate that dissolution is particularly active on slopes surface, where rainwaters are rapidly enriched by calcium, magnesium and hydrogencarbonate ions. Inside the cave, the waters of ponds and small lakes are generally more mineralised, and often they have a higher concentration of magnesium, due to a longer time of contact with dolomitic rocks that characterized some parts of the karst system. Presently collected data seem to indicate only a slight enrichment of dissolved load along the path from surface to the spring. This circumstance demonstrates that speleogenesis is presently low and that dissolution is not the only process responsible of cave formation.

Key words: water geochemistry, hydrogeology, speleogenesis, Apuan Alps, Monte Corchia

INTRODUZIONE

Il Complesso Carsico del Monte Corchia, nelle Alpi Apuane, è un sistema molto conosciuto e studiato da decenni (Casoli, 1973; Forti, 1981; Carrieri G. 1985; Piccini 1991).

Dal maggio del 1997 sono iniziate le operazioni per il monitoraggio *ante operam*, relativo prevalentemente alla meteorologia ipogea, del settore del Complesso interessato dal progetto di fruizione turistica. Lo studio delle acque, discusso in questo lavoro, è parte integrante di quel progetto (Montigiani et al., 1998).

Il monitoraggio è stato eseguito da un gruppo di lavoro dell'ARPAT, in collaborazione con il Comitato Scientifico della F.S.T. (*Federazione Speleologica Toscana*) e con la partecipazione di vari speleologi. L'attività di monitoraggio, in accordo con i vari enti interessati (ARPAT, Comune di Stazzema, Parco Alpi Apuane, F.S.T.), non si è limitata solo alla determinazione dei livelli di sostenibilità del sistema all'utilizzo per fini turistici, ma si è progressivamente ampliata abbracciando diverse caratteristiche ambientali del sistema carsico e numerosi temi che la singolarità dell'ambiente ipogeo pone.

Particolare interesse, fin dall'inizio delle operazioni di monitoraggio, è stato posto sulle acque, con ricerche condotte sia per comprendere le caratteristiche idrogeologiche del sistema sia per determinarne la potabilità (Mantelli et al., 2001; Mantelli et al., 2003).

CAMPIONAMENTO E TECNICHE D'ANALISI

Le procedure di campionamento e i metodi analitici sono quelli comunemente impiegati in relazione a differenti scopi: monitoraggio secondo quanto indicato nel D. lgs. 152/1999, controllo acque destinate al consumo umano (D. lgs. 31/2001) e controllo acque minerali naturali (D. M. 12 Novembre 1992, n° 542 e succ. modifiche).

Le analisi sono state effettuate presso i laboratori del dipartimento ARPAT di Firenze; tali laboratori sono accreditati SINAL (Sistema Nazionale per l'Accreditamento di Laboratori).

In sede di prelievo si è provveduto ad effettuare la misura della temperatura, talvolta del pH, del biossido di carbonio disciolto e della portata. Tecniche e metodi di analisi relativi alle acque dei sistemi carsici sono riportati dettagliatamente in un precedente lavoro (Mantelli et al., 2002).

COMPOSIZIONE DELLE PIOGGE

Dal luglio 1997 è in funzione un sistema di misura e di raccolta delle piogge sullo sperone sud-ovest (quota 1074 m), sovrastante la Buca del Serpente (destra orografica del Canale delle Volte); posizione: 44° 01' 27" nord; 10° 18' 05" est. Il sistema è costituito da un flacone di raccolta per il dosaggio dei macrocostituenti, e talvolta da un secondo flacone di raccolta per il dosaggio degli elementi in traccia (metalli pesanti ed altri elementi di natura non metallica), accoppiato ad un pluviometro per misurare la quantità di pioggia caduta (Figura 1). Il recupero del flacone di campionamento viene effettuato ogni tre mesi in corrispondenza della variazione stagionale.

La tecnica di campionamento non permette di cogliere le caratteristiche chimiche di ogni singolo evento piovoso: i campioni raccolti sono pertanto rappresentativi dell'insieme della qualità delle deposizioni meteoriche di ogni stagione. Rispetto alle consuete tecniche tradizionali di prelievo (*wet and dry*), il campione in *bulk*, come in questo caso, è piuttosto disturbato e non consente confronti con le caratteristiche di precipitazioni in aree differenti, infine l'aggiunta di cloroformio come stabilizzante delle forme di azoto nei flaconi di raccolta impedisce l'analisi della componente organica delle piogge.

Pur con queste limitazioni, tra cui quella di disporre al momento di una sola stazione di campionamento, i dati raccolti sono ugualmente da ritenersi di interesse e sono gli unici disponibili sul chimismo delle piogge in ingresso nel Complesso Carsico del Monte Corchia. Per maggiori dettagli sul sistema di campionamento delle piogge si rimanda al lavoro di Mantelli et al. (2000).

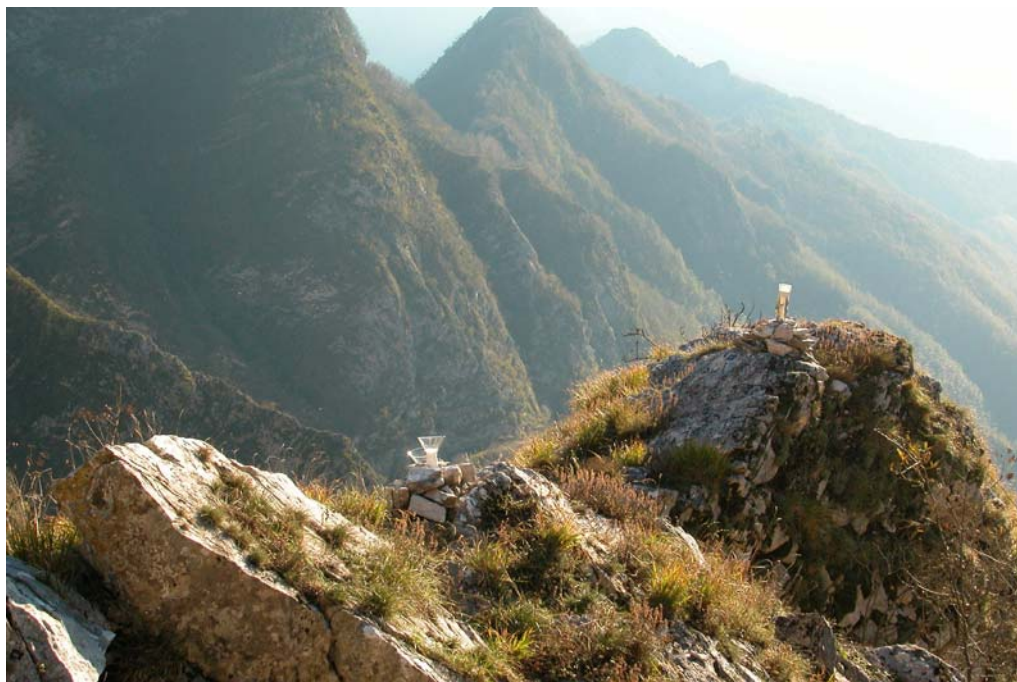


Fig. 1 – Postazione di campionamento delle piogge sul M. Corchia.

Sampling site of rain waters on M. Corchia.

In tabella 1 sono riportati i valori minimi, mediani e massimi degli ioni principali contenuti nelle piogge campionate da 1997 al 2004 nella postazione citata.

	Valori minimi	Valori mediani	Valori massimi
mg/L Cl	1,0	3,7	9,9
mg/L NO ₃	0,8	1,8	3,6
mg/L SO ₄	0,2	2,8	7,3
mg/L HCO ₃	-	6,4	38,0
mg/L Na	0,3	2,7	9,5
mg/L K	0,1	0,4	4,0
mg/L Ca	0,8	3,0	9,0
mg/L Mg	-	0,4	2,4

Tabella 1 - Valori minimi, mediani e massimi degli ioni principali contenuti nelle piogge campionate da 1997 al 2004 sullo sperone sud-ovest (quota 1074 m) del M. Corchia.

Minimum, median and maximum values of major ions in the rain water, sampled since 1997 to 2004, on the SW ridge (alt. 1074 m) of M. Corchia.

Nella figura 2 è invece possibile osservare il confronto del chimismo delle piogge che interessano il Complesso Carsico del Monte Corchia con le acque di scorrimento superficiale (tali acque sono state campionate in modo sporadico e in situazioni diverse nel corso di vari anni).

L'arricchimento principale delle piogge che avviene dal contatto con il terreno è soprattutto in calcio e idrogenocarbonato. Nel grafico si osserva inoltre che le concentrazioni di cloruri, sodio e potassio nelle acque di scorrimento superficiale sono simili ai valori che si riscontrano nelle piogge. Per i solfati si osserva, infine, che l'apporto da parte delle piogge è modesto. L'idrogenocarbonato in concentrazioni significative può arrivare nelle piogge solo in casi particolari, forse in seguito all'apporto di polveri sahariane, e comunque il suo contributo è irrilevante rispetto alla mineralizzazione delle acque che avviene sul terreno ed entro la montagna.

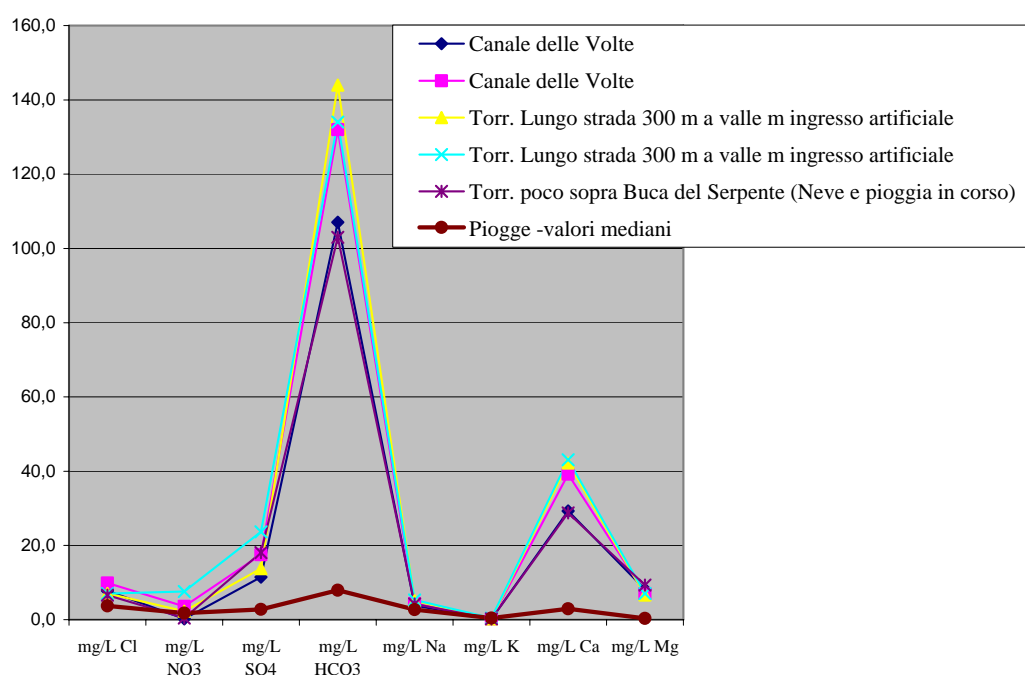


Fig. 2 – Il grafico mostra la rapida mineralizzazione delle acque di ruscellamento sulla superficie del monte, dovuta principalmente ad arricchimento in Ca e HCO_3 .

The graph shows the fast enrichment in Ca and HCO_3 of runoff waters on the mountain surface.

COMPOSIZIONE DELLE ACQUE CIRCOLANTI NEL COMPLESSO CARSICO

Dai dati sul chimismo delle piogge è possibile valutare il loro contributo ionico alla composizione delle acque di scorrimento superficiale e soprattutto delle acque ipogee.

La variazione del chimismo, rappresentata dalla conducibilità elettrica, delle acque correnti nel principale corso d'acqua ipogeo (Figura 4), (fiume Vidal, dati da vari controlli dal 1997 al 2004) è riportata nella figura 3. I campioni sono stati prelevati in diversi periodi temporali, cercando di coprire le differenti situazioni di portata del fiume (portate da 3 a 30 l/s). La conducibilità mostra variazioni modeste (da 197 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valore minimo, a 235 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valore massimo). Principalmente sono gli ioni idrogenocarbonato e calcio che cambiano concentrazione in funzione della portata e che determinano le variazioni di conducibilità.

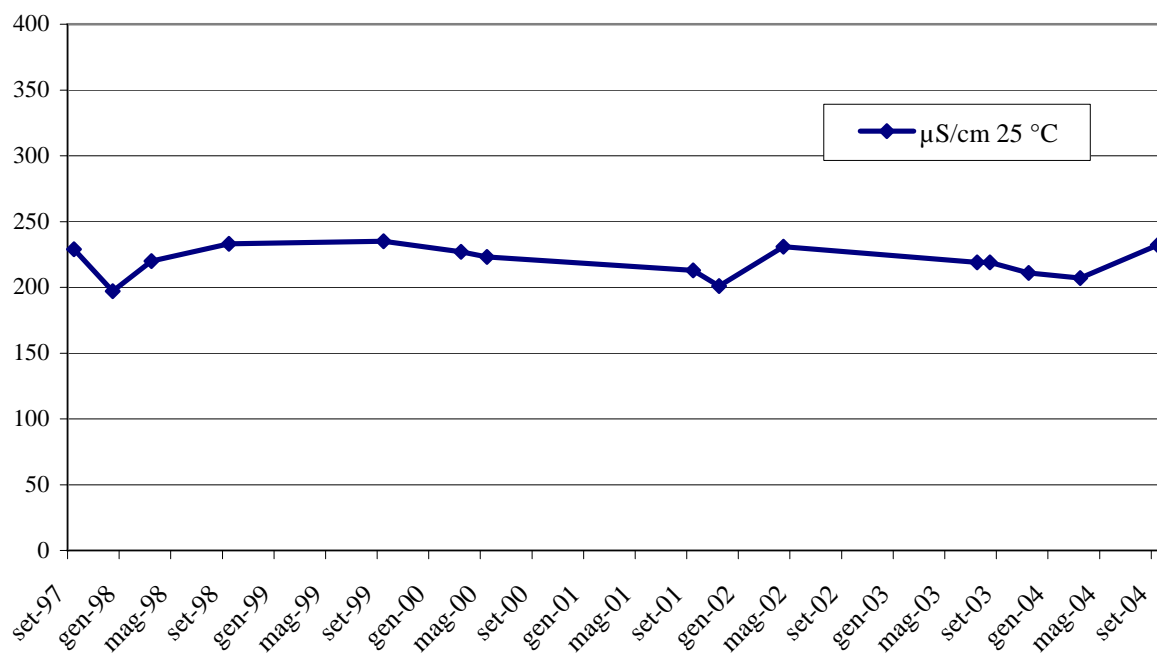


Fig. 3 - Conducibilità elettrica misurata dal 1997 al 2004 nelle acque del fiume Vidal; l'influenza maggiore su tale parametro è dovuta alle variazioni di Ca and HCO_3 .

Electric conductivity measured since 1997 to 2004 in the water of Vidal cave stream; most of the fluctuations are due to Ca and HCO_3 .



Fig. 4 – Un'immagine del fiume Vidal durante un periodo di magra.

The Vidal cave stream during a dry period.

Le acque circolanti entro il Complesso Carsico sono prevalentemente di tipologia bicarbonato – calcica; il diagramma di Langelier-Ludwig (figura 5) mette bene in evidenza la composizione di queste acque, che risulta però suddivisa in due raggruppamenti, molto ravvicinati, nel quadrante delle acque bicarbonato-alcalino-terrose, oltre ad un campione caratterizzato da un particolare arricchimento in solfati. Cloruri, sodio e potassio costituiscono i componenti minori e provengono per la quasi totalità dalle piogge; essi sono prevalentemente di origine marina, come dimostra la buona correlazione tra cloruri e sodio intorno al rapporto stechiometrico (figura 6).

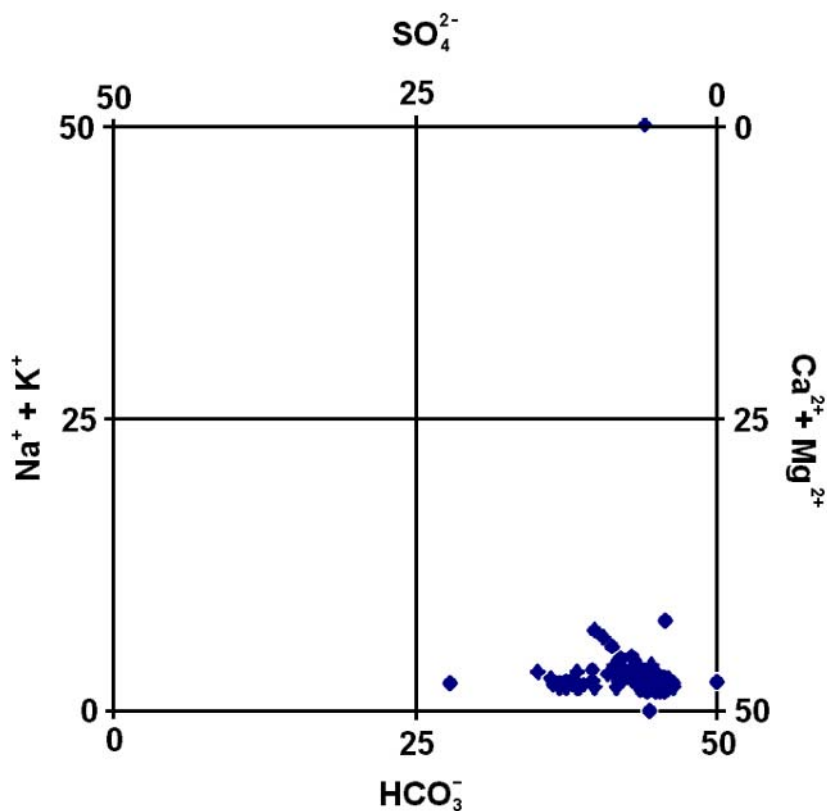


Fig. 5 - Diagramma di Langelier-Ludwig delle acque circolanti entro il sistema carsico del M. Corchia.

Langelier-Ludwig diagram of M. Corchia cave waters.

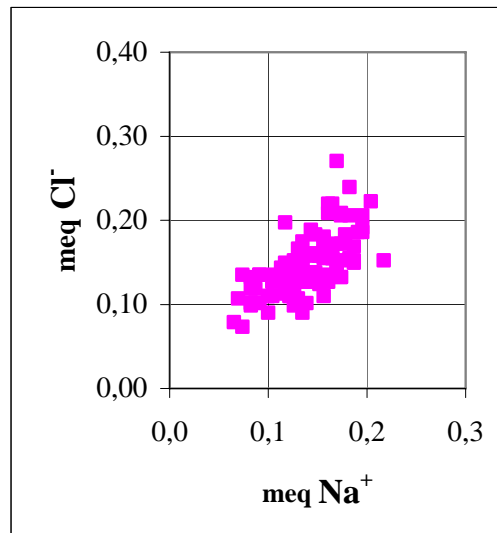


Fig. 6 – Correlazione Na/Cl nelle acque correnti e stagnanti.

Na/Cl correlation of running and stagnant waters.

All'interno del sistema carsico, ma anche in alcune zone superficiali della montagna, le acque circolanti possono incontrare filladi, calcescisti e porfiroidi. Queste rocce sono poco alterabili, nelle attuali condizioni climatiche, perciò l'apporto di sodio da parte di queste rocce è da ritenersi trascurabile.

Per quanto riguarda la correlazione calcio/magnesio nelle acque correnti e stagnanti del Complesso Carsico, si differenzia un piccolo gruppo di campioni per un più basso rapporto Ca/Mg: si tratta delle acque provenienti dalla Galleria delle Stalattiti, che filtrano attraverso le dolomie (Figura 7).

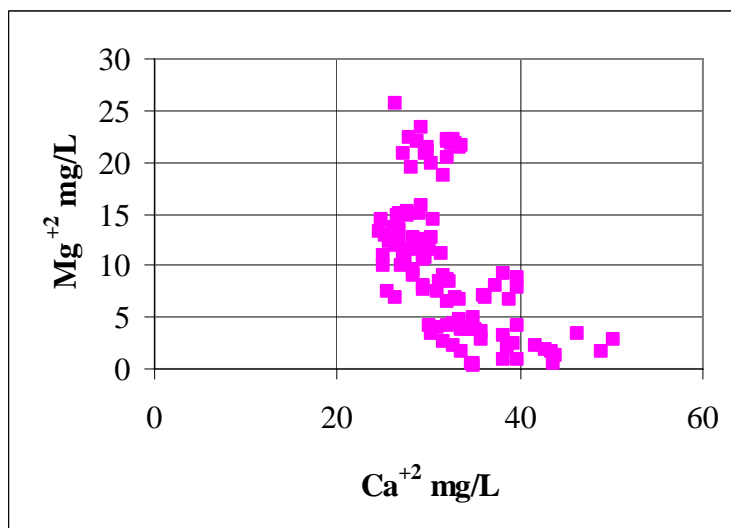


Fig. 7 – Correlazione Mg/Ca nelle acque correnti e stagnanti. Un piccolo gruppo di campioni, provenienti dalla Galleria delle Stalattiti, mostra un più basso rapporto Ca/Mg venendo a contatto con rocce dolomitiche.

Mg/Ca correlation of running and stagnant waters. A small group of samples, coming from the Galleria delle Stalattiti, shows a lower Ca/Mg ratio due to the percolation through dolomite rock.

I solfati costituiscono uno dei componenti minori delle acque, anche se in casi particolari la loro concentrazione può essere importante (ad es. nei laghetti della Galleria delle Stalattiti). Il contributo delle piogge in solfati costituisce generalmente 1/3 dell'apporto; il valore mediano si attesta su 2,8 mg/L, mentre i valori minimo e massimo sono rispettivamente 0,2 e 7,3 mg/L. Un contributo significativo alla concentrazioni di questo ione nelle acque del Complesso Carsico è prodotto dall'alterazione della pirite presente come minerale accessorio prevalentemente nelle dolomie, e in particolare nei livelli vicini al contatto con i marmi.

L'apporto dei nitrati con le piogge è basso: il valore mediano di concentrazione è 1,8 mg/L; anche il valore massimo non è elevato: 3,6 mg/L. Le acque correnti presentano valori che sono connessi con quelli che si riscontrano nelle piogge. Nelle acque dei laghetti si sono riscontrati nel corso del monitoraggio valori più elevati di quelli delle acque correnti. Per quanto riguarda il Laghetto del Venerdì, si presume che la concentrazione relativamente elevata del nitrato (valore mediano 5,2 mg/L) sia imputabile a fenomeni di nitrificazione di sostanze organiche azotate (rifiuti) rilasciate nei tempi passati nelle sue acque; la relativa spiaggia è stata, infatti, sede di campi base per molte spedizioni speleologiche nel corso degli anni '70.

Per quanto riguarda le concentrazioni di nitrato nei laghetti della Galleria Alta e della Galleria Bassa delle Stalattiti (valore massimo riscontrato: 8,2 mg/L, con un trend in diminuzione), non si può che ipotizzare una contaminazione dovuta alla presenza umana, non essendo presenti nelle rocce forme di azoto riconducibili a nitrato. L'acqua di alimentazione, costituita essenzialmente dallo stillicidio, presenta concentrazioni di nitrato molto basse o non rivelabili con la tecnica analitica impiegata: la maggior parte dei valori risulta < 0,5 mg/L.

Le acque correnti che circolano nelle zone destinato a fruizione turistica, delle quali sono state analizzati diversi campioni, presentano una composizione simile fra loro (figura 8).

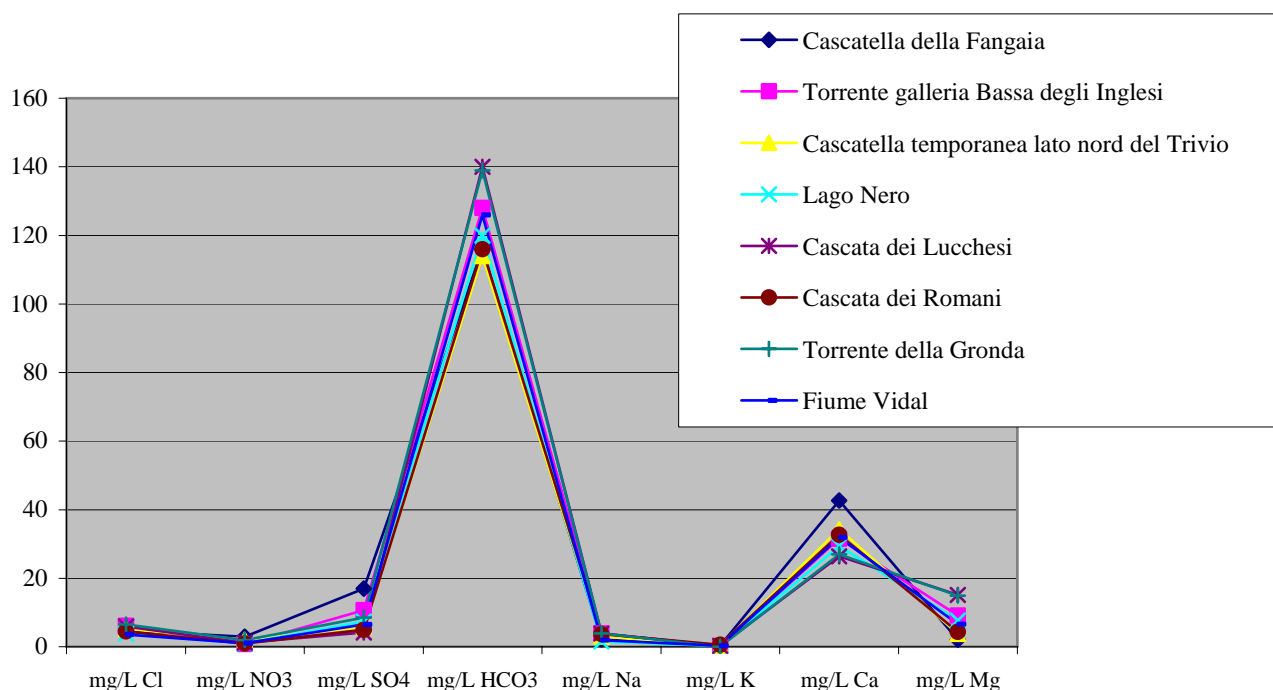


Fig. 8 - Valori mediani dei componenti principali delle acque correnti entro il sistema carsico (periodo 1997-2004).

Median values of major components of cave running waters (1997-2004).

Le acque stagnanti sono solitamente più mineralizzate. Le acque dei laghetti localizzati nella Galleria Alta delle Stalattiti presentano una mineralizzazione fra le più elevate tra quelle fino ad oggi riscontrate nel sistema carsico: il valore mediano della conducibilità è intorno a 320 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabella 2).

Denominazione		Laghetto del Venerdi	Lago Gall. Alta Stalattiti	Lago Gall. Bassa Stalattiti
Anidride carbonica	mg/L	0,9	1,4	0,9
Temperatura aria	°C	7,6	7,8	7,8
Temperatura acqua	°C	7,6	7,7	7,7
Conducibilità elettrica	$\mu\text{S}/\text{cm}$ 25 °C	273	323	320
Residuo fisso calcolato	mg/L	135	173	191
pH		8,1	8,3	8,3
Cloruro	mg/L Cl	6,6	5,6	6,1
Nitrato	mg/L NO_3	5,2	3,4	4,2
Solfato	mg/L SO_4	9,7	35,7	31,3
Idrogenocarbonato	mg/L HCO_3	147	154	153
Sodio	mg/L Na	4,3	4,2	4,2
Potassio	mg/L K	0,4	0,4	0,9
Calcio	mg/L Ca	28,5	29,1	30,7
Magnesio	mg/L Mg	15,5	23,8	21,1

Tabella 2 – Valori mediani dei principali ioni presenti nelle acque dei laghetti nella Gallerie del Venerdi e Galleria delle Stalattiti. In rosso sono evidenziate le peculiari caratteristiche delle acque Galleria delle Stalattiti.

Median values of major ions solved in the ponds of Galleria del Venerdi and Galleria delle Stalattiti. The peculiar features of Galleria delle Stalattiti waters are emphasized with red.

Significative differenze del contributo ionico sono imputate a concentrazioni più elevate in ione magnesio e solfato. Il contenuto degli ioni calcio e idrogenocarbonato non differisce in modo significativo dalle acque correnti. I laghetti localizzati nella Galleria Bassa e Galleria Alta delle Stalattiti presentano una mineralizzazione più elevata del laghetto del Venerdi. L'acqua del laghetto della Galleria Alta delle Stalattiti (Figura 11) presenta la stessa composizione dell'acqua di stillicidio raccolta sulla sommità della volta localizzata a est; questo confronto indica pertanto un contributo significativo da parte di quella fonte.

Le acque ipogee che contengono maggiori concentrazioni di magnesio e solfati sono principalmente quelle della zona che s'incunea sotto il basamento paleozoico (Figura 9).

Per quanto riguarda le acque provenienti da altre zone del Complesso Carsico, si osserva una similitudine di composizione con le acque dei principali collettori: fiume Vidal e torrente della Gronda. Le uniche differenze significative riguardano il contenuto in solfati di alcune acque provenienti da zone dove si hanno tipi litologici che contengono mineralizzazioni accessorie a pirite (Figura 10).



Fig. 9 – Il basamento paleozoico sovrastante le rocce carbonatiche nella zona del Passo dell'Alpino, M. Corchia, versante SE.

The Paleozoic basement overlaying carbonate rocks in the Passo dell'Alpino area, M. Corchia, slope SE.

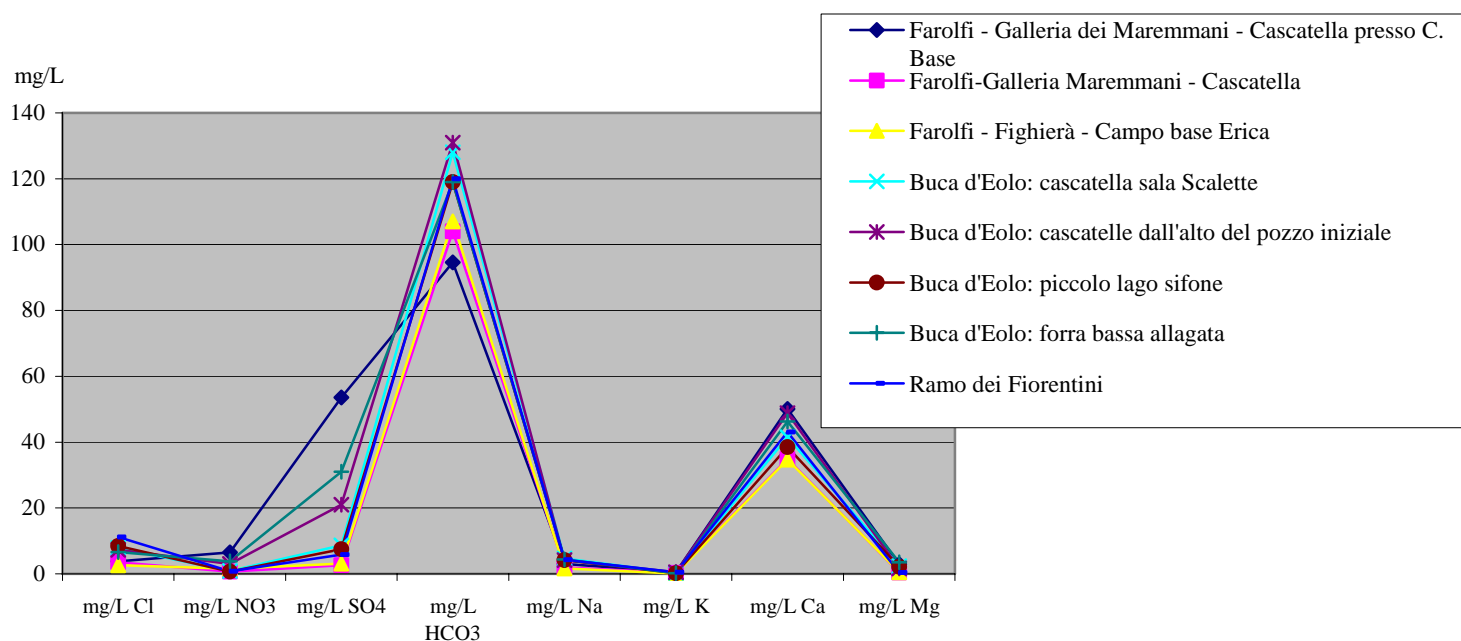


Fig. 10 – Concentrazioni dei componenti principali delle acque correnti e stagnanti, provenienti da differenti zone del sistema carsico.

Concentration of major components of running and stagnant waters, coming from different parts of the karst system.

MINERALIZZAZIONE E CAPACITÀ DISSOLUTIVA DELLE ACQUE IPOGEE

Le acque circolanti e quelle stagnanti presenti all'interno del Complesso Carsico hanno un basso contenuto di CO₂. I valori riportati in tabella 3 sono prossimi ai limiti di rivelabilità del metodo (APAT-IRSA CNR, *Met. 4010, Man. 29/03: 2003*). Il basso contenuto di biossido di carbonio determina una scarsa capacità di dissoluzione chimica di queste acque.

Misure del 17/11/2004 (Analisi sul posto)	mg/L CO ₂
Lago GALLERIA BASSA	0,9
Lago GALLERIA ALTA	1,6
Lago GALLERIA VENERDI	0,9
Torrente GRONDA	0,8
Risalita LUCCHESI	1,1
Cascata ROMANI	0,8

Tab. 3 – Valori della concentrazione di CO₂ libero disciolto nelle acque di grotta.

Free CO₂ concentrations in cave waters.

Per valutare lo stato delle acque in relazione alle loro caratteristiche aggressività-incrostazione è possibile utilizzare la seguente relazione:

$$\text{Indice di aggressività (I.A.)} = pH + \log_{10} (A \cdot H)$$

dove A = alcalinità totale espressa in mg/L di CaCO₃, e H = durezza calcica espressa in mg/L di CaCO₃.

Tale relazione, proposta dalla AWWA (*American Water Works Association*), viene impiegata per valutare l'aggressività dell'acqua entro un intervallo di temperatura tra 4,5 e 26,5 °C (Indice di Langelier modificato).

Questa espressione costituisce un'evidente semplificazione di quei fenomeni di dissoluzione-precipitazione che interessano le acque, e in cui giocano un ruolo importante altri fattori, come i gas disciolti, la temperatura, la tipologia e le concentrazioni dei sali disciolti.

Un'acqua risulta tanto più aggressiva quanto più basso è il valore dell'Indice. Attualmente si ritiene che un'acqua avente un I.A. > 12 possa considerarsi non aggressiva. Anche se vi sono altre e ben più complesse espressioni per il calcolo dell'aggressività delle acque, l'equazione proposta dalla AWWA ha il vantaggio di una rapida applicazione e di produrre risultati che in molti casi appaiono coerenti con quanto osservato.

Nella tabella 4 è riportato l'Indice di aggressività delle acque presenti in una zona del Complesso Carsico del Monte Corchia e di quelle della principale sorgente. I valori dell'I.A., che non sembrano influenzati dalle portate, indicano una scarsa capacità delle acque di arricchirsi ulteriormente in ioni. Le acque di pioggia, raggiunta una mineralizzazione simile a quella delle acque interne, sembrano quindi manifestare solo una residua capacità di sciogliere le rocce carbonatiche lungo il loro percorso verso il basso.

Denominazione	Portata in L/sec	Indice aggressività secondo AWWA
Laghetto Gall. Alta Stalattiti	-	12,0
Fiume Vidal	8,0	12,3
Fiume Vidal	30,0	12,5
Fiume Vidal	33,5	11,9
Laghetto del Venerdì	-	12,0
Laghetto del Venerdì	-	12,2
Sorgente di Cardoso	3,3	11,8
Sorgente di Cardoso	> 20	11,9
Sorgente di Cardoso	9,3	11,8
Sorgente di Cardoso	500	11,9
Sorgente di Cardoso	10	12,1

Tab. 4 – Indice di aggressività delle acque presenti in grotta e della sorgente.

Aggressivity index of cave and spring waters.

Nella figura 12 è riportato l'andamento della conducibilità elettrica delle acque correnti del Complesso Carsico del Monte Corchia con la profondità (dati relativi agli anni 1997 al 2004). La linea di tendenza individua un incremento di mineralizzazione con la profondità molto modesto.



Fig. 11 – Un laghetto della Galleria Bassa delle Stalattiti

A ponds in the Galleria delle Stalattiti.

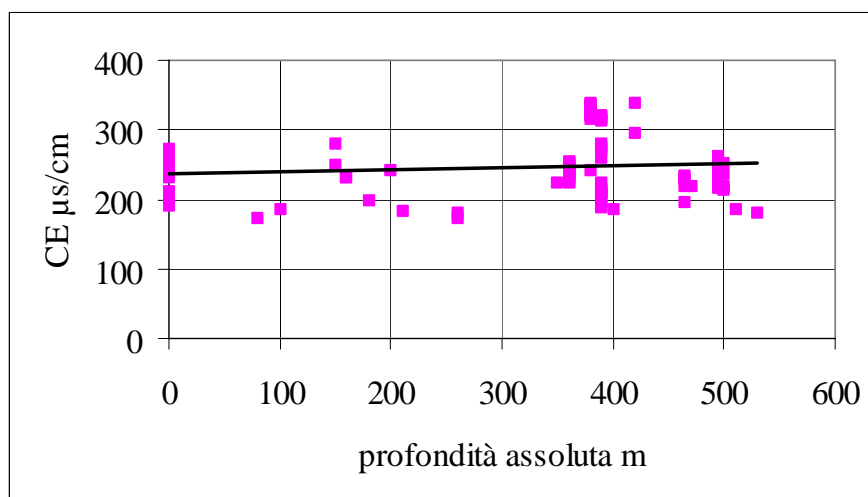


Fig. 12 – Variazione della conducibilità elettrica (CE) delle acque correnti, con la profondità dalla superficie topografica. La linea di tendenza individua un incremento di mineralizzazione molto modesto.

Electric conductivity (CE) vs depth from topographic surface. The trend line shows only a slight improvement of dissolved load.

Nella figura 13 è riportato l'andamento dei valori della conducibilità elettrica delle acque del fiume Vidal e della sorgente di Cardoso con confronti di campionamenti effettuati ciascuno nello stesso giorno (dati relativi al periodo 1997 al 2004). I risultati indicano che le acque correnti, durante il loro percorso fino alla emergenza, assumono modesti quantitativi di solidi.

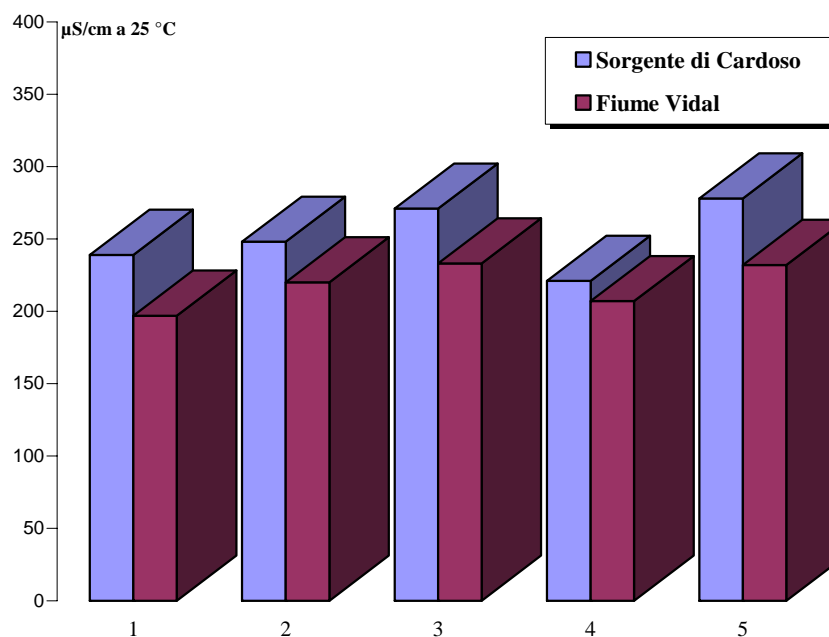


Fig. 13 – Conducibilità elettrica delle acque del fiume Vidal e della sorgente di Cardoso (anni 1997 al 2004).

Electric conductivity of Vidal cave stream and Cardoso spring (years 1997-2004).

Una conferma dello stesso andamento si ha confrontando le acque del torrente della Gronda con le stesse acque che fuoriescono dalla sorgente (Figura 14). L'incremento di mineralizzazione è variabile: da circa 1 mg/L fino al massimo di 20 mg/L.

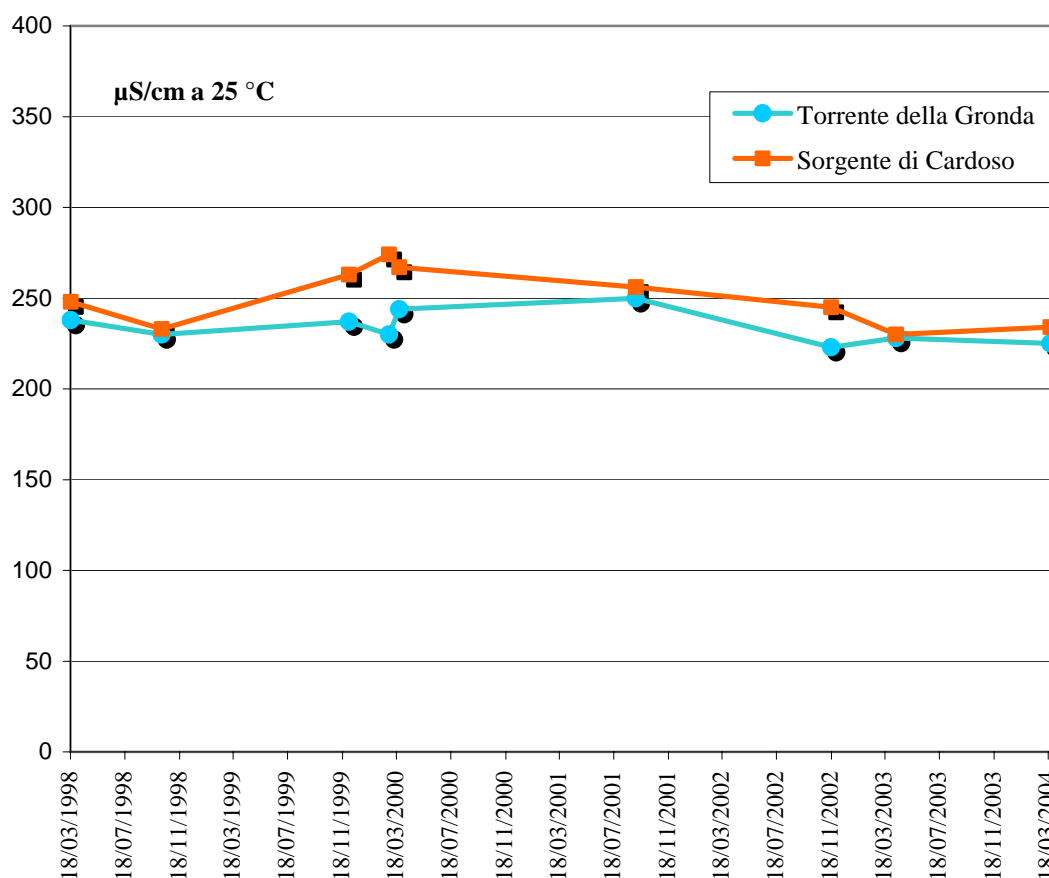


Fig. 14 – Conducibilità elettrica delle acque del torrente Gronda e della sorgente di Cardoso (anni 1998 al 2004).

Electric conductivity of Gronda cave stream and Cardoso spring (years 1998-2004).

Per la valutazione del possibile incremento del contenuto di solidi disciolti nelle acque durante l'attraversamento del sistema carsico, è importante considerare l'incertezza di misura applicata ai valori delle concentrazioni di anioni e cationi. Di solito si ritiene che l'intervallo di incertezza contenga il valore vero con una probabilità del 95 %. Su tale materia è possibile consultare una vasta letteratura (UNI CEI 9,1997; UNI EN ISO 4259:1997; Manuale UNICHIM 179/0, Edizione 1999; UNI CEI EN ISO/IEC 17025, 2000).

L'introduzione dell'incertezza di misura nei risultati analitici, oltre che nei confronti con valori limite di legge, può essere indispensabile quando ci sono piccole differenze fra serie di dati. Ci sono vari approcci nel calcolo dell'incertezza di misura (che non sempre danno risultati fra loro coerenti); è pertanto indispensabile stabilire quello più adeguato al contesto.

Ragionevolmente si può attribuire, nell'ambito delle misure applicate ai componenti principali, con tecniche analitiche di cromatografia ionica, un'incertezza del 5% (mediamente nell'intervallo di concentrazione considerato). Ad esempio, si dovrebbe scrivere cloruro $8,0 \pm 0,4$ mg/L; calcio $32,0 \pm 1,6$ mg/L. Per quanto riguarda la conducibilità elettrica, si può applicare un'incertezza del 3 % (da

dati sperimentali per valori da 200 a 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C); ad esempio, nel caso di una misura dell'acqua nel laghetto della Galleria Alta delle Stalattiti, si dovrebbe scrivere: $320 \pm 10 \mu\text{S}/\text{cm}$.

L'applicazione dell'incertezza di misura ai dati delle acque del Complesso Carsico del Monte Corchia consente di valutare in modo più critico le eventuali differenze fra le acque in ingresso e quelle in uscita per verificare le variazioni di mineralizzazione. Nella figura 15 è riportato un esempio dell'applicazione dell'incertezza di misura per un confronto fra il contenuto di solidi disciolti delle acque circolanti nel sistema e in uscita (Confronto acque Sorgente Cardoso - Torr. Gronda e relative incertezze di misura, dati del 17-11-2002). Le due acque, se confrontate senza tenere conto dell'incertezza di misura, presentano una differenza del contenuto di solidi disciolti e ciò porta ad ipotizzare un incremento di mineralizzazione con il progressivo spostamento delle acque nella parte bassa del Complesso Carsico. Se si inserisce l'incertezza di misura nei risultati analitici, le differenze di mineralizzazione delle acque possono essere estremamente contenute.

Resta comunque molto probabile che le differenze di mineralizzazione riportate nei grafici delle figure 13 e 14 possano essere mantenute pur accompagnate dai rispettivi intervalli di incertezza e che pertanto i due grafici siano validi nell'evidenziare un incremento di mineralizzazione delle acque nella loro discesa all'interno del Complesso Carsico del Monte Corchia.

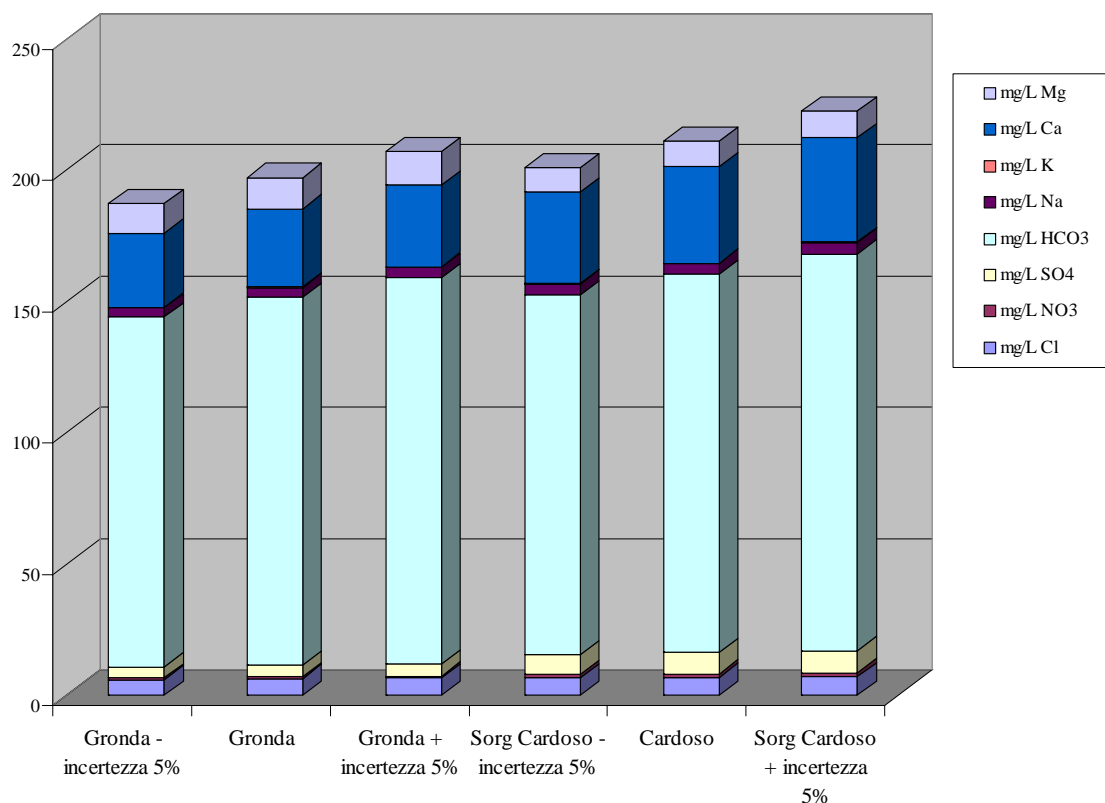


Fig. 15 - Contenuto di solidi disciolti delle acque del torrente Gronda e quelle della sorgente (campioni del 17/11/2002). Tenendo conto dell'incertezza di misura si riduce il significato delle differenze di mineralizzazione.

Solved load of Gronda cave stream and spring waters (sampling 17/11/2002). Taking in to account the error of analyses the significance of different values is reduced.

CONCLUSIONI

La mineralizzazione delle acque ipogee del Complesso Carsico del Monte Corchia si realizza essenzialmente in due diversi contesti. Le acque che si infiltrano nel sottosuolo, dopo l'arricchimento in calcio e idrogenocarbonato sulla superficie della montagna, subiscono, nella

maggior parte dei casi, un incremento molto modesto (talvolta irrilevante) di concentrazione di solidi disciolti durante il percorso fino alle sorgenti. Le acque stagnanti, con apporti esclusivamente da stillicidi, raggiungono invece una concentrazione di equilibrio, funzione della temperatura dell'acqua, del litotipo di contatto e del CO₂ atmosferico, che sembra mantenersi costante nel tempo.

L'origine dei principali ioni delle acque ipogee nel Complesso Carsico del Monte Corchia, può essere riassunta come segue.

Calcio, magnesio e idrogenocarbonato: prevalentemente da dissoluzione delle rocce carbonatiche, con il magnesio che proviene dalla dissoluzione delle dolomie (Grezzoni: dolomie metamorfosate e ricristallizzate).

Sodio e potassio: per la quasi totalità da aerosol marino; trascurabile la provenienza di questi metalli alcalini da alterazione di filladi e porfiroidi.

Solfato e cloruro: prevalentemente da aerosol marino in alcune acque; in quelle con tenori di solfato più elevati è probabile il contributo da alterazione della pirite presente come minerale accessorio.

Nitrato: prevalentemente da aerosol marino; talvolta può essere possibile il contatto delle acque all'esterno con deiezioni animali. Quando, occasionalmente si sono osservate concentrazioni superiori a 5 mg/L, sono ipotizzabili apporti antropici direttamente sul corpo idrico (Laghetti della Galleria delle Stalattiti).

L'Indice di aggressività utilizzato mostra che le acque sembrano collocarsi in una zona di confine fra capacità incrostanti (cioè capaci di depositare carbonato di calcio) e aggressive. Il contenuto di CO₂ libero disciolto nelle acque stagnanti e in quelle correnti è molto basso, tale da non mostrare significative capacità di dissoluzione della roccia.

Le acque circolanti in ambiente esterno e all'interno del sistema carsico presentano un'impronta di composizione bicarbonato-calcica con contenuti variabili di magnesio in funzione dei contatti con i litotipi presenti (Marmi e Grezzoni).

In sintesi, i processi di mineralizzazione delle acque che interessano il Complesso Carsico del Monte Corchia avvengono prevalentemente sulla superficie esterna della montagna. Le acque della Sorgente di Cardoso, principale risorgente del Complesso Carsico, presentano, infatti, una mineralizzazione appena più elevata delle acque che circolano nelle parti più elevate all'interno del Complesso Carsico. Talvolta gli incrementi sono dell'ordine dell'incertezza di misura associata alle concentrazioni degli ioni di interesse; pertanto può essere opportuno acquisire ulteriori dati.

Questa circostanza è in accordo con quanto rilevato in molti altri casi (Ford & Williams, 1989, Palmer 1991), dai quali risulta che la dissoluzione esterna e nell'epicarso contribuisce sino al 90% del carico in soluzione che le acque di un sistema carsico presentano alla sorgente.

Nel caso del Corchia, un arricchimento così modesto, durante il percorso ipogeo, si spiega soprattutto con il rapido transito delle acque attraverso il sistema. Fenomeni di dissoluzione all'interno del Complesso Carsico avvengono localmente anche in seguito alla circolazione dell'acqua formatasi dalla condensazione dell'umidità atmosferica trascinata all'interno.

BIBLIOGRAFIA

APAT-IRSA-CNR, 2003 - Manuali e linee guida "Metodi analitici per le acque", 29, Vol.1 e 2.

CARRIERI G. 1985 - Note sulla struttura geologica del M. Corchia e sue conseguenze sul fenomeno carsico. Boll. del G. S. Imperiese, 24, pp. 15-20.

CASOLI C., 1973 - Studi di idrogeologia carsica, I: considerazioni sulle diramazioni fossili presso quota - 270 m nell'Antro del Corchia (Alpi Apuane). Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., s. A, 80, pp. 282-303.

DECRETO MINISTERO SANITÀ 12 NOVEMBRE 1992, n° 542 – Regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali. G.U. n° 8 del 12/01/1993.

DECRETO LEGISLATIVO 11 MAGGIO 1999 N.152 - Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato da nitrati provenienti da fonti agricole. G.U. n. 177 del 30/07/1999.

DECRETO LEGISLATIVO 2 FEBBRAIO 2001, N. 31 - Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano. G.U. n.52 del 3/03/2001.

FORD D. C., WILLIAMS P.W., 1989 – Karst geomorphology and hydrology. London, England, Unwin Hyman, pp. 601.

FORTI P., 1981 - Le esplorazioni speleologiche quali strumento di definizione geoidrologica del Monte Corchia. Atti IV° Congresso della Federazione Speleologica Toscana, Fiesole, pp. 159-168.

ISO 5725, 1994 - Part 1-6 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.

MANTELLI F., A. MONTIGIANI, P. L. BIANUCCI, L. LOTTI, F. DE SIO, 2001 - Stato di qualità delle acque durante la fase ante-operam del settore dell'Antro del Corchia destinato a fruizione turistica. Atti VII° Congresso della Federazione Speleologica Toscana, Gavorrano, pp. 13-22.

MANTELLI F., A. RONCHI, C. MINOIA, 2000 – Campionamento delle piogge in aree montane. Boll. Chim. Igien. Vol. 51, pp. 81-88:

MANTELLI F., F. DE SIO, A. MONTIGIANI, 2002 – Impiego di tecniche analitiche tradizionali e avanzate per le analisi delle acque in sistemi carsici ipogei. Convegno “Il monitoraggio ambientale nelle grotte turistiche. Nuove esperienze e nuove proposte” l'Aquila. Le Grotte d'Italia. s. V. 3, pp. 45-60.

MANTELLI F., G. LUCHETTI, MONTIGIANI A., L. LOTTI, F. DE SIO, 2003 – Lo stato delle acque dell'Antro del Corchia in relazione alla vulnerabilità degli acquiferi carsici. Atti del Convegno “Le risorse idriche sotterranee delle Alpi Apuane: conoscenze attuali e prospettive di utilizzo”. Forno, Massa, pp. 105-117.

Manuale UNICHIM 179/0 (Edizione 1999) - Linee Guida per la validazione di metodi analitici nei laboratori chimici. Criteri generali.

MONTIGIANI A., L. LOTTI, P. L. BIANUCCI, F. MANTELLI, 1998 - Relazione di un anno di attività del gruppo operativo incaricato del monitoraggio dell'Antro del Corchia” - Rapporto ARPAT del 30 luglio 1998, pp. 83.

MONTIGIANI A. MANTELLI F., LOTTI L., 2001 – Monitoraggio di un geosito: sintesi sull'attività nel settore dell'Antro del Corchia destinato a fruizione scientifico – culturale. Atti del Convegno Studi per la candidatura delle Apuane a “Unesco-Geopark”. Marina di Carrara, (in pubblicazione).

Palmer A.N., 1991 – Origin and morphology of limestone caves. Geol. Soc. of America Bull., 103, pp. 1-21.

PICCINI L., 1991 - Ipotesi sulla evoluzione del Complesso Carsico del M. Corchia (Alpi Apuane). Atti del V° Congresso della Federazione Speleologica Toscana., Stazzema, pp. 59-82.

UNI CEI 9, 1997 - Guida all'espressione dell'incertezza di misura.

UNI EN ISO 4259, 1997 - Determinazione e applicazione dei dati di precisione in relazione ai metodi di prova.

Manuale UNICHIM 179/0, Edizione 1999.

UNI CEI EN ISO/IEC 17025 Norma Italiana, 2000 - Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura. Novembre 2000.