



UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



UNIVERSITA' DELLA CALABRIA

Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra

Scuola di Dottorato

"ARCHIMEDE" in Scienze, Comunicazione e Tecnologie

Indirizzo

Scienze della Terra

Con il contributo di POR Calabria FSE 2007-2013

CICLO

XXVII

TITOLO TESI

Caratterizzazione idrogeochimica, isotopica e geologica delle aree termali della Calabria Settentrionale

Settore Scientifico Disciplinare: GEO/08

Direttore: Ch.mo Prof. Pietro Pantano

Supervisore: Ch.mo Dott. Carmine Apollaro

Co-tutors: Ch.mo Dott. Francesco Muto

Ch.mo Dott. Luigi Marini

Ch.ma Prof.ssa Rosanna De Rosa

Ch.ma Dott.ssa Elissavet Dotsika

Dottorando: Dott. Giovanni Vespasiano

Indice

1. Introduzione	1
2. Inquadramento Geologico della Calabria Settentrionale	3
3. Metodologie utilizzate	8
4. I valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ per le acque sorgive fredde della Calabria Settentrionale	12
4.1 Stato dell'arte	12
4.2. Assetto geomorfologico e meteorologico della Calabria Settentrionale.	14
4.3. Strategia di campionamento ed elaborazione-interpretazione dei dati chimici ed isotopici	18
4.4 Risultati e discussioni	23
4.4.1 Caratteristiche chimiche degli acquiferi superficiali	23
4.4.2 Caratteristiche isotopiche degli acquiferi superficiali	26
4.4.3 Relazione fra isotopi stabili e quota altimetrica	30
4.5. Conclusioni	34
5. Aree termali della Calabria settentrionale	35
5.1 Guardia Piemontese	35
5.1.1 Inquadramento geologico e idrogeologico locale	35
5.1.2 Caratteristiche delle Terme Luigiane	40
5.1.3 Campionamento ed analisi di laboratorio	42
5.1.4 Parametri Fisico - Chimici	43
5.1.5 Classificazione delle acque	46
5.1.6 Diagrammi fra cloruro ed altri costituenti disciolti	48
5.1.7 Geotermometri e Geobarometri	50
5.1.8 Valori di $\delta^{34}\text{S}$ dell'acqua e dei gessi triassici e messiniani locali	53
5.1.9 Valori di $\delta^{18}\text{O}$, δD dell'acqua	57
5.1.10 Discussioni e Conclusioni	58
5.2 Spezzano Albanese	61
5.2.1 Inquadramento Geologico ed idrogeologico locale	61
5.2.2 Caratteristiche delle Terme di Spezzano Albanese	65
5.2.3 Indagini effettuate e parametri Fisico - Chimici	66
5.2.4 Classificazione delle acque	69
5.2.5 Diagrammi fra cloruro ed altri costituenti disciolti	71

5.2.6	Calcoli di speciazione e considerazioni geotermometriche	75
5.2.7	Valori di $\delta^{34}S$ dell'acqua	79
5.2.8	Valori di $\delta^{18}O$ e δD dell'acqua.....	81
5.2.9	Discussioni e Conclusioni	83
5.3	Grotta delle Ninfe (Cerchiara di Calabria)	86
5.3.1	Inquadramento geologico locale	86
5.3.2	Caratteristiche delle Terme di Cerchiara di Calabria	90
5.3.3	Parametri fisico - chimici	91
5.3.4	Classificazione delle acque	95
5.3.5	Diagrammi fra cloruro ed altri costituenti disciolti	100
5.3.6	Calcoli di speciazione e considerazioni geotermometriche	102
5.3.7	Valori di $\delta^{34}S$ dell'acqua.....	104
5.3.8	Valori di $\delta^{18}O$ e δ^2H dell'acqua	105
5.3.9	Discussioni e Conclusioni	106
5.4	Terme di Caronte (Sambiase)	108
5.4.1	Inquadramento geologico e idrogeologico locale	108
5.4.2	Caratteristiche delle Terme di Caronte (Sambiase).....	111
5.4.3	Parametri fisico - chimici	112
5.4.4	Classificazione delle acque	116
5.4.5	Diagrammi fra cloruro ed altri costituenti disciolti	120
5.4.6	Calcoli di speciazione e considerazioni geotermometriche	124
5.4.7	Valori di $\delta^{34}S$ dell'acqua.....	127
5.4.8	Valori di $\delta^{18}O$ e δD dell'acqua.....	128
5.4.9	Discussioni e Conclusioni	131
5.5	Terme di Cotronei (Ponte Coniglio), Bruciarello e Bagni di Repole	133
5.5.1	Inquadramento geologico e idrogeologico locale	133
5.5.2	Caratteristiche delle Terme di Cotronei (Ponte Coniglio), Bruciarello e Bagni di Repole	135
5.5.3	Parametri fisico - chimici	138
5.5.4	Classificazione delle acque	142
5.5.5	Diagrammi fra cloruro ed altri costituenti disciolti	143
5.5.6	Calcoli di speciazione e considerazioni geotermometriche	150
5.5.7	Valori di $\delta^{34}S$ dell'acqua.....	153
5.5.8	Valori di $\delta^{18}O$ e δD dell'acqua.....	155

5.5.9 <i>Discussioni e conclusioni</i>	156
5.6 Cassano allo Ionio	159
6. Il tempo medio di residenza delle acque termali della Calabria settentrionale	160
6.1. Tecniche di datazione utilizzabili	160
6.2. Datazione delle acque sotterranee con ⁴He: generalità	160
6.3. Tentativo di datazione delle acque termali della Calabria settentrionale con ⁴He	166
7. Sintesi dell'informazione disponibile sulle acque termali della Calabria settentrionale, relazioni fra le principali caratteristiche dei sistemi geotermici e sviluppi futuri	169
7.1. Sintesi delle informazioni geologiche, idrogeologiche e geochemiche acquisite in questo studio	169
7.2. Relazioni fra le principali caratteristiche dei sistemi geotermici della Calabria settentrionale	173
7.2.1. <i>Tempo medio di residenza e temperatura di serbatoio</i>	173
7.2.2. <i>Tempo medio di residenza e volume di acqua presente nei serbatoio geotermico</i>	175
7.2.3. <i>Implicazioni pratiche</i>	176
7.3. Sviluppi futuri	177
7.3.1. <i>Usi dell'energia geotermica</i>	178
Bibliografia	182

"La presente tesi è cofinanziata con il sostegno della Commissione Europea, Fondo Sociale Europeo e della Regione Calabria. L'autore è il solo responsabile di questa tesi e la Commissione Europea e la Regione Calabria declinano ogni responsabilità sull'uso che potrà essere fatto delle informazioni in essa contenute"

1. Introduzione

Il seguente lavoro di tesi intende approfondire la conoscenza dei sistemi termali a bassa entalpia della Calabria settentrionale. La caratterizzazione geochimica di questi sistemi, inserita nel contesto geologico-idrogeologico locale, consente di comprenderne le principali caratteristiche, quali lo sviluppo dell'intero circuito idrico (zone di ricarica, serbatoio, zone di risalita), la temperatura del serbatoio, la chimica dei fluidi ed il loro potere incrostante, fornendo strumenti indispensabili ai fini della salvaguardia e dello sfruttamento di queste risorse geotermiche.

Con questo termine, si intende l'energia termica terrestre fruibile a costi competitivi mediante l'utilizzo di opportune metodologie per l'estrazione dei fluidi ed il loro sfruttamento a fini sia diretti sia di produzione energetica (Muffler e Cataldi, 1978; Fridleifsson e Freeston, 1994).

Nonostante le risorse geotermiche della Calabria settentrionale abbiano temperature relativamente basse (come ampiamente discusso in questa tesi), esse possono essere sfruttate non solo direttamente (ad esempio per riscaldamento di locali, coltivazione in serra, pompe di calore, usi balneo-terapici, essiccamento di prodotti agricoli, acquacultura, ecc.), ma anche per produzione di energia elettrica, mediante centrali a ciclo binario (Di Pippo, 2008). In questo tipo di centrali elettriche, il fluido di lavoro, opportunamente scelto per la sue proprietà termodinamiche, opera a ciclo chiuso: riceve calore dal fluido geotermico, evapora, si espande in turbina, condensa e viene restituito all'evaporatore mediante una pompa di alimentazione. Gli impianti binari sono il tipo più diffuso di impianto geotermico, con 162 unità in funzione nel maggio 2007. Essi generano 373 MW in 17 paesi del mondo. Essi costituiscono il 32% di tutte le unità geotermiche in funzione, anche se generano solo il 4% della potenza totale. Ciò è dovuto al fatto che la potenza media per unità è piccola, solo 2.3 MW/unità, nonostante esistano anche unità a ciclo binario avanzato della potenza di 7-10 MW.

Le caratteristiche geochimiche e isotopiche delle acque termali della Calabria sono state in passato già oggetto di diversi studi (Bencini e Ciracò, 1982; Gurrieri et al. 1984; Duchi et al. 1991; Calcara e Quattrocchi, 1993; Italiano et al. 2010). Nel dettaglio: (i) Bencini e Ciracò (1982) focalizzarono il loro studio sulle caratteristiche chimiche delle emergenze termali presenti nella provincia di Catanzaro, (ii) Gurrieri et al. (1984) fornirono dati chimici ed isotopici ($\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dell' H_2O) relativi ad alcune sorgenti termali, includendo anche i gas disciolti; (iii) Duchi et al. (1991) studiarono le caratteristiche chimiche delle emergenze termali della Calabria settentrionale, riportando le composizioni chimiche delle fasi gassose disciolte per i siti di Spezzano Albanese, Villapiana, Bruciarello e Repole; (iv) lo studio di Calcara e Quattrocchi (1993) venne incentrato

sulle caratteristiche chimiche delle emergenze termali della Valle Crati e della Piana di Sibari nella Calabria del Nord, includendo anche l'analisi di alcuni gas disciolti; (v) infine il lavoro a scala regionale di [Italiano et al. \(2010\)](#) ha fornito un ampio database, comprendente sia dati chimici sia dati isotopici ($\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dell' H_2O ; $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 e rapporto $^3\text{He}/^4\text{He}$) per le emergenze termali dell'intera regione.

Tutti i lavori sopra citati sono stati basati su un approccio di tipo "regionale". In questo lavoro di tesi si è voluto adottare, invece, un approccio di tipo "locale", volto alla ricostruzione del modello concettuale geochimico e geologico-idrogeologico, nel modo più dettagliato possibile, di ciascuna delle aree in esame. Inoltre, per la prima volta, sono stati utilizzati anche gli isotopi dello zolfo, mediante l'analisi dei valori di $\delta^{34}\text{S}$ dei solfati e dei solfuri disciolti. Gli isotopi dello zolfo si sono dimostrati strumenti efficaci per la ricostruzione del modello geochimico dei siti termali di interesse, proprio per la presenza, pressoché ubiquitaria nel settore settentrionale Calabrese, di due sequenze evaporitiche, una di età Triassica e l'altra di età Miocenica, caratterizzate da differente impronta isotopica dello zolfo.

Oltre allo studio dei sistemi termali della Calabria settentrionale, sono state anche campionate ed analizzate, sia chimicamente sia isotopicamente, per i valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dell' H_2O , un gran numero di sorgenti fredde omogeneamente distribuite in Calabria Settentrionale, per cercare di colmare la lacuna di conoscenza su questo argomento, la cui importanza è cruciale per la ricostruzione del modello concettuale geochimico e geologico-idrogeologico dei circuiti termali di interesse. Per comprendere la portata di questa lacuna conoscitiva, basti pensare che gli unici dati isotopici di riferimento disponibili per l'intera Calabria sono costituiti da 29 campioni di acqua di pioggia raccolti presso la stazione di Cosenza ed analizzati per i valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dell' H_2O da [Longinelli e Selmo \(2003\)](#).

I valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ prodotti in questo lavoro di tesi per 141 sorgenti fredde, pur non risolvendo in modo esaustivo questa importante problematica, hanno consentito di ricostruire sia la retta meteorica locale (LMWL) sia le relazioni lineari esistente fra quota altimetrica e composizione isotopica. Queste ultime relazioni, anche se migliorabili attraverso indagini future, rappresentano strumenti affidabili per stabilire la localizzazione delle zone di ricarica dei circuiti termali di interesse.

Inoltre, esse rappresentano un utile supporto per gli studi mirati alla salvaguardia di tutte le risorse idriche sotterranee della Calabria settentrionale, permettendo di risalire alle loro aree di ricarica, in modo da definire le zone da sottoporre a vincolo per la loro salvaguardia. Infine, la LMWL e le relazioni lineari fra quota e composizione isotopica potrebbero essere utilizzate anche per tracciare

la provenienza dei prodotti agricoli, come i vini, le cui caratteristiche isotopiche sono strettamente correlate con quelle delle acque meteoriche locali (e.g., [West et al., 2007](#)).

E' doveroso ricordare che le analisi e l'elaborazione dei dati isotopici sono stati portati avanti in collaborazione con il National Center for Scientific Research "Demokritos" di Atene, il Biodiversität und Klima Forschungszentrum (BiK-F) di Francoforte e la Goethe-Universität di Francoforte.

Le acque termali calabresi rappresentano importanti risorse geotermiche di bassa entalpia (vedi [Zarlenga, 2011](#)), oggi utilizzate essenzialmente per scopi balneo-terapici, per le quali si prevede un aumento dello sfruttamento rispetto alla situazione attuale ([D'Amore, 1983](#); [Zarlenga, 2011](#)). Siamo certi che i risultati conseguiti in questo lavoro possano fornire un significativo contributo in questo senso e possano trovare utilizzo per altre finalità, come sopra accennato.

2. Inquadramento Geologico della Calabria Settentrionale

L'Arco Calabro Peloritano (ACP), nell'area del Mediterraneo centro-occidentale, rappresenta il segmento orogenico che raccorda l'Appennino meridionale, allungato in senso NO-SE, con le Maghrebidi siciliane, disposte da Est a Ovest. Con i suoi terreni cristallini e metamorfici, al di sopra dei terreni sedimentari dell'Appennino meridionale e della Sicilia, l'ACP costituisce da lungo tempo una delle questioni più affascinanti nello studio del Mediterraneo Centrale.

Tradizionalmente, si ritiene che esso sia compreso tra due lineamenti: la linea di Sanginetto a Nord e la linea di Taormina a Sud. Questi due lineamenti, trascorrenti sinistro e destro rispettivamente, hanno esplicitato la loro attività fino al Tortoniano superiore ([Amodio-Morelli et al., 1976](#)).

La struttura attuale dell'Orogene Calabro-Peloritano è il prodotto di due diversi stadi evolutivi. Il primo evento, attribuibile all'orogenesi Alpina (Eocene-Oligocene) ([Borsi and Dubois, 1968](#); [Pezzino et al., 1990, 1992](#); [Platt and Compagnoni, 1990](#)), caratterizzato da metamorfismo di pressione relativamente alta, 0.98-1.2GPa ([Ortolano et al., 2005](#)), deriva da uno stadio di ispessimento crostale associato alla collisione tra il promontorio Adria e la placca Europea. Il secondo stadio (Tardo Oligocene-Presente) dipende dalla migrazione verso Sud-Est della microplacca calabra e dal *roll-back* dello *slab* di crosta oceanica del dominio Ionico come conseguenza dell'apertura del bacino Tirrenico ([Dewey et al., 1989](#); [Gueguen et al., 1998](#); [Rosenbaum et al., 2002](#)).

Le teorie degli anni settanta descrivono l'ACP come un edificio tettonico a falde di ricoprimento che si è formato e strutturato durante le fasi pre-mioceniche dell'orogenesi alpina. Le relative falde,

derivanti dalla deformazione di un'area oceanica e di un margine continentale, sono sovrascorse nel Neogene sul margine continentale, prima della costruzione della catena appenninica (Amodio-Morelli et al., 1976).

L'ACP è costituito da due settori, quello settentrionale e quello meridionale, messi a contatto da un allineamento tettonico orientato all'incirca in direzione ENE-WSW che da Capo Vaticano, sulla costa tirrenica, si estende fino a Soverato, sulla costa ionica (Bonardi et al. 1980, 1982; Tortorici, 1982; Boccaletti et al. 1984; Tansi et al. 2007).

Il settore nord include due catene montuose: la Catena Costiera, che si estende per circa 70 km sulla costa occidentale, ed il massiccio della Sila, nella sua porzione centrale (Figure 1 e 2) che risultano separati dalla Valle Crati (Cello et al. 1982; Tortorici et al. 1995). Il settore nord, inoltre, è caratterizzato dalla sovrapposizione di una serie di unità cristalline, derivanti dalla deformazione dei domini continentale ed oceanico, con polarità europea e messi in posto a partire dal Cretaceo Superiore. Nell'insieme, queste unità vengono a sovrapporsi sulle falde dei domini appenninici più interni a partire dall'Oligocene, con polarità africana.

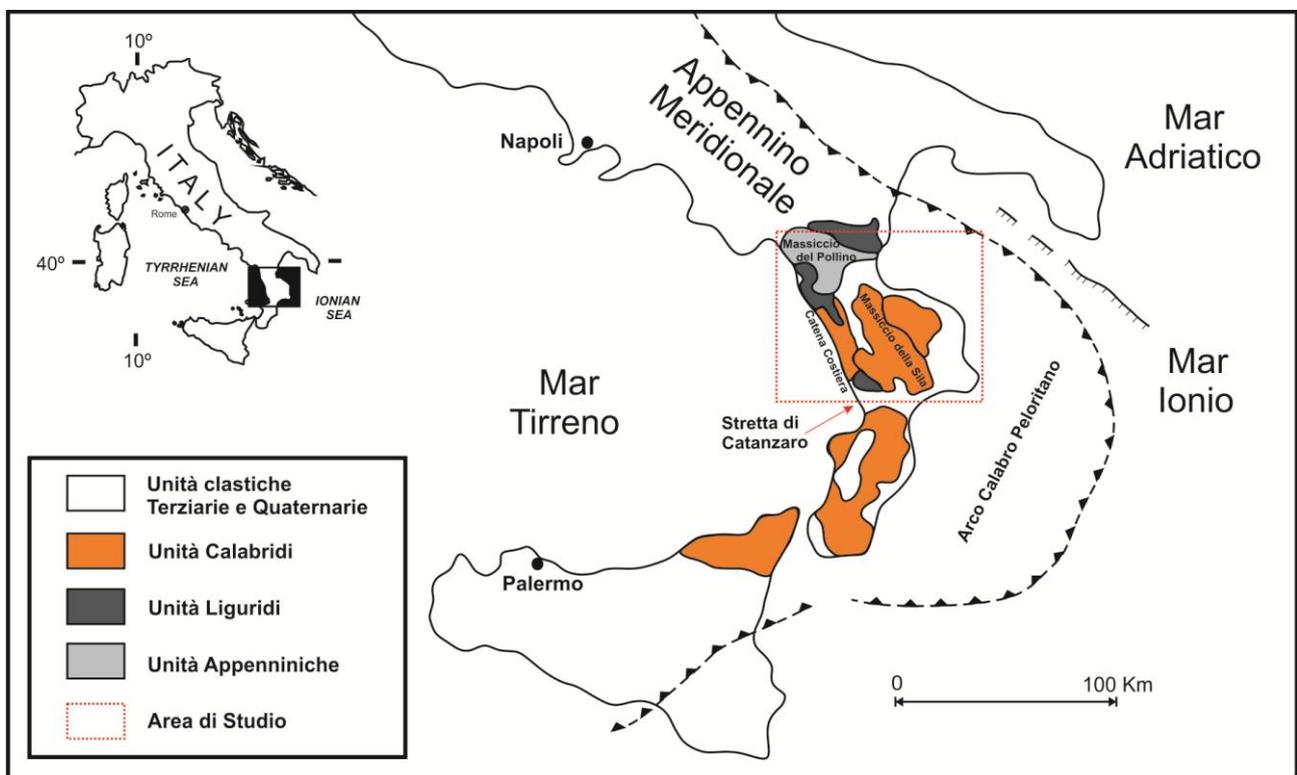


Figura 1 - Quadro geologico schematico dell'area di studio e delle regioni limitrofe (modificato da Critelli e Le Pera 1998; Critelli et al. 2013).

Il settore meridionale è invece caratterizzato da una serie di unità cristalline che sopportano coperture sedimentarie di età Meso-Cenozoica, che si sovrappongono nell'Oligocene con polarità

meridionale. Questo settore rappresenterebbe il dominio più interno della catena siciliano-maghrebide e sarebbe stato interessato prevalentemente da fenomeni di taglio durante le fasi eo-alpine. (Tortorici, 1982).

I due settori si differenziano sotto diversi aspetti: per l'assetto tettonico-stratigrafico delle unità che li compongono, per le caratteristiche strutturali e per la diversa evoluzione tettonica (Scandone, 1979). Le dissomiglianze principali fra i due settori possono essere riassunte in una serie di punti, di seguito indicati, considerando come riferimento le caratteristiche del settore meridionale e contrapponendole a quelle del settore Settentrionale (Tortorici 1982):

- mancanza di Unità Ofiolitiche;
- mancanza di metamorfismo alpino nelle unità cristalline;
- mancanza delle Unità Appenniniche Carbonatiche sottostanti alle unità cristalline;
- età delle principali deformazioni che interessano le unità cristalline compresa tra l'Eocene superiore e l'Aquitano; nel settore settentrionale l'età delle principali deformazioni delle unità cristalline è prevalentemente del Cretaceo superiore.

Le aree termali di interesse ricadono nel settore Settentrionale dell'Arco Calabro (Figura 1). Tale settore è caratterizzato da tre principali elementi strutturali, derivanti da differenti domini Paleogeografici (vedi Ogniben, 1969; Amodio Morelli et al., 1976; Scandone, 1982; Piluso et al., 2000 per ulteriori dettagli):

- le Unità Appenniniche, corrispondenti ad una piattaforma continentale costituita da rocce del basamento cristallino (Paleozoico), interessate da metamorfismo di basso grado, con copertura carbonatica del Mesozoico (Ietto e Barillaro, 1993; Iannace et al., 1995; Perrone, 1996). Questo complesso è ben esposto nel massiccio del Pollino, presso gli alti del Cozzo Pellegrino e di Montea e in diverse finestre tettoniche della Catena Costiera. Il complesso comprende Unità tettono-stratigrafiche denominate, dal basso verso l'alto: l'Unità Pollino-Ciagola (dal Trias al Miocene inferiore), consistente in calcari e dolomie e l'Unità Lungro-Verbicaro (dal Trias al Miocene), comprendente meta-peliti, dolomie, successioni evaporitiche, calcari e selce (Iannace et al., 2005a; Iannace et al., 2005b; Iannace et al., 2007);
- l'Unità Ofiolitica Intermedia, che rappresenta i resti della Tetide Giurassica che separava le placche Africana ed Europea. L'Unità è costituita da rocce ofiolitiche con una sovraimpronta metamorfica di alta pressione e bassa temperatura, in cui le associazioni metabasiti e meta-ultramafiti stanno alla base di una copertura meta-sedimentaria complessa, che include sedimenti pelagici, ossia radiolariti e calcari a Calpionelle del Tortoniano-Neocomiano (Lanzafame e Zuffa, 1976; Spadea et al. 1976) e sedimenti di tipo flyschoidi costituiti dall'alternanza di metapeliti,

metacalcari e metareniti di età incerta. L'età del metamorfismo è Alpina ([Liberi et al. 2006](#)). Questo secondo complesso affiora diffusamente lungo la Catena Costiera e, in minor misura, nel settore Nord dell'area di studio. La posizione strutturale del complesso risulta intermedia fra il Complesso Calabride e il Complesso Appenninico dai quali è separato da sovrascorrimenti regionali ([Amodio Morelli et al. 1976](#); [Bloise et al. 2012, 2014](#); [Vespasiano et al. 2012b](#));

- il Complesso Calabride, costituito da rocce di basamento cristallino con impronta metamorfica Ercinica intruse da magmatismo tardo-Ercinico, su cui è stata depositata una copertura sedimentaria Mesozoica. In letteratura, il Complesso Calabride è stato suddiviso in diverse unità tettono-metamorfiche. Tuttavia, di recente, la falda Calabride è stata interpretata come una sezione litosferica continentale Ercinica quasi continua ([Graessner e Schenk, 2001](#); [Piluso e Morten, 2004](#)). La Falda Calabride sarebbe, quindi, un frammento di litosfera continentale, la cui posizione paleogeografica pre-Alpina rappresenta ancora materia di dibattito nella comunità scientifica. Il complesso è affiorante sia nel massiccio della Sila che nella Catena Costiera. Esso è stato suddiviso in tre principali unità tettono-metamorfiche paleozoiche: (i) l'Unità di Bagni, composta da metapeliti, matareniti e metabasiti; (ii) l'Unità di Castagna, comprendente paragneiss e micascisti; (iii) l'estesa Unità della Sila, la più alta unità tettonica dell'Arco Calabro Settentrionale, rappresentata da rocce metamorfiche e plutoniche e da una copertura mesozoica ([Buccianti et al., 2009](#); [Scarciglia et al., 2008](#); [Critelli et al., 2013](#); [Guagliardi et al., 2013](#); [Perri et al., 2014](#)).

L'origine delle unità tettono-stratigrafiche Appenniniche e le relazioni tra di esse sono ancora materia di dibattito. Queste unità tettono-stratigrafiche, avendo caratteristiche di acquifero, potrebbero ospitare i sistemi termali a bassa entalpia della Calabria Settentrionale.

Diversi autori (specialmente in passato) distinsero tre unità carbonatiche mesozoiche, chiamate (dalla base al tetto) Unità del Pollino, Unità di San Donato ed Unità di Verbicaro ([Amodio et al., 1976](#); [Cello et al., 1981](#)). In alcune aree (come ad esempio nei pressi di Guardia Piemontese) ritroviamo nomenclature differenti. Un esempio in merito è l'Unità di Cetraro che, secondo gli autori sopra citati risulterebbe appartenere all'Unità di San Donato.

Recentemente alcuni autori hanno ricostruito l'assetto stratigrafico delle differenti unità carbonatiche e la loro evoluzione tettonica ([Iannace et al., 2005a,b, 2007](#)), distinguendo tre unità tettono-stratigrafiche: (i) l'unità basale, denominata Pollino-Ciagola e costituita da una successione di dolomie, calcari, peliti e quarzoareniti di età comprese fra il Mesozoico ed il Miocene; (ii) l'unità intermedia chiamata Cetraro e (iii) l'unità superiore definita Lungro-Verbicaro ([Iannace et al., 2007](#)).

Da un punto di vista strutturale, [Van Dijk et al. \(2000\)](#) sono stati tra i primi a fornire un chiaro schema delle zone di taglio a scala regionale della Calabria Settentrionale basandosi su dati sismici e sondaggi. Secondo questi autori, l'intero sistema risulterebbe costituito da zone di faglia cristalli transpressive oblique del Miocene medio-Pleistocene medio, immergenti verso NE e caratterizzate da movimenti inversi sinistri, lungo i quali si è verificata l'estrusione delle unità profonde dell'Arco Calabro insieme alle sottostanti rocce carbonatiche mesozoiche. Queste ultime sono esposte in affioramenti che, in letteratura, sono tradizionalmente considerati "finestre tettoniche" della catena appenninica ([Amodio-Morelli et al, 1976](#); [Tortorici, 1982](#)).

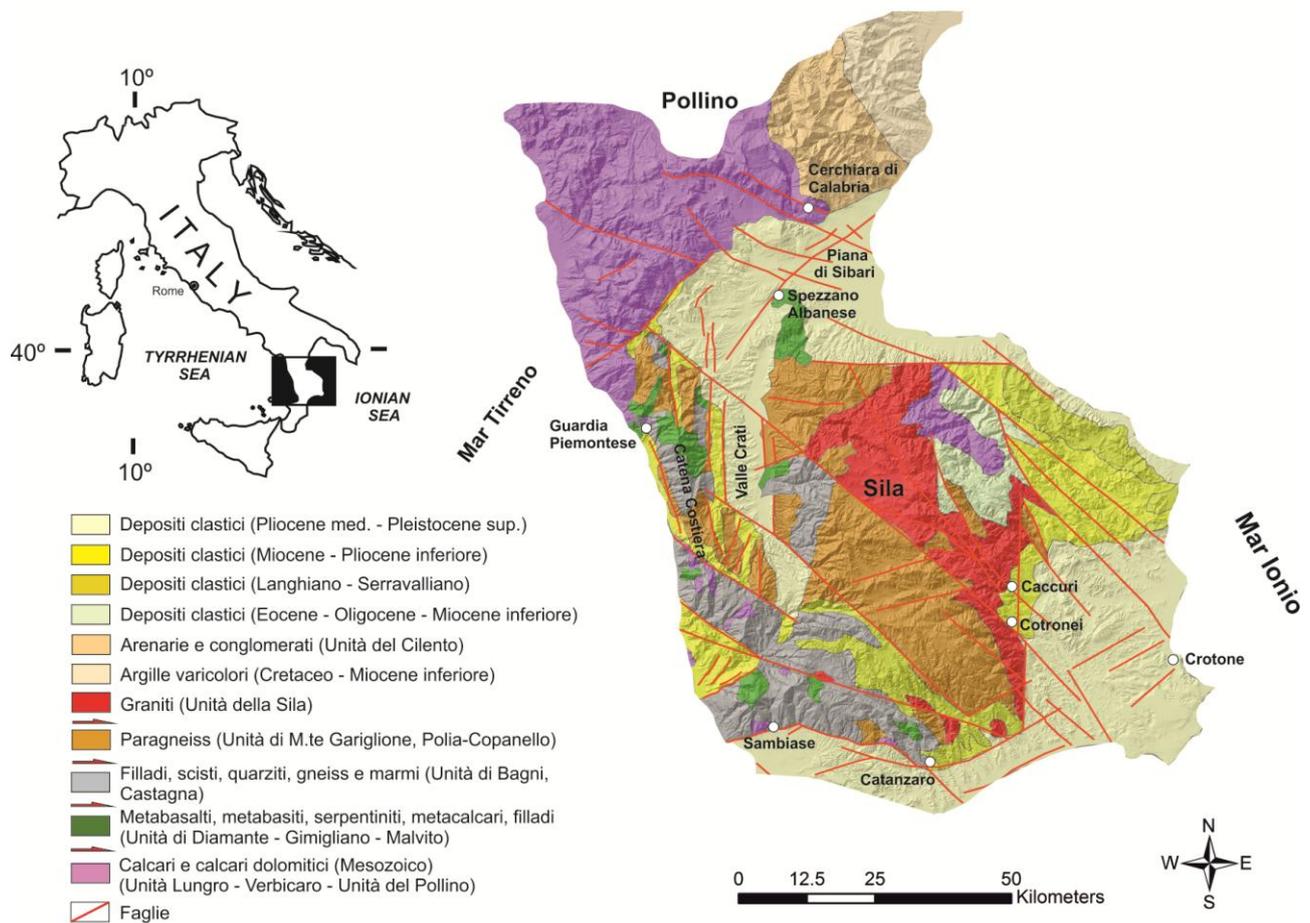


Figura 2 - Carta geologico-strutturale della Calabria Settentrionale in cui sono indicate le aree di interesse (Modificata da [Van Dijk et al. 2000](#)).

Secondo [Ghisetti \(1979\)](#), durante il tardo Pliocene-Quaternario inferiore, l'Arco Calabro è stato sezionato da un sistema di faglie normali longitudinali e trasversali. I due sistemi di faglie hanno causato la frammentazione dell'arco in alti strutturali, provocando l'apertura di importanti bacini sedimentari continentali e marini, sia longitudinali (bacino del Crati, del Mesima, di Crotona-Capo

Spartivento, di Paola e Gioia Tauro) sia trasversali (fossa del basso Crati-Sibari, fossa di Catanzaro, fossa di Siderno) (Tortorici 1981; Fabbriatore et al., 2014; Muto and Perri, 2002).

Questo assetto strutturale influisce ovviamente sulla circolazione idrica a scala regionale. In particolare, possiamo distinguere: (i) un complesso idrogeologico carbonatico, che tende ad ospitare corpi idrici relativamente profondi; (ii) un complesso ofiolitico caratterizzato da sistemi poco profondi multi-falda; (iii) un acquifero cristallino-metamorfico, nel massiccio della Sila e in Catena Costiera, che ospita corpi idrici superficiali e profondi e (iv) acquiferi, confinati e non, presenti nei riempimenti dei bacini sedimentari (Valle del Crati, Stretta di Catanzaro, Bacino di Crotona e margine Ionico).

Fin qui è stato brevemente descritto l'assetto geologico-strutturale dell'ACP in modo decisamente generale; ulteriori approfondimenti sono presentati nei capitoli dedicati ai siti termali di interesse.

3. Metodologie utilizzate

I primi mesi di lavoro sono stati caratterizzati da un'intensa fase di ricerca bibliografica e lettura critica, passaggio fondamentale ai fini di un'ideale ricostruzione dello stato dell'arte. Sono stati successivamente effettuati, nell'ordine, il rilevamento geologico-strutturale, il campionamento geochimico, le analisi di laboratorio e la elaborazione e sintesi dei dati prodotti, assieme a quelli tratti dalla letteratura pertinente.

Il rilevamento geologico-strutturale all'interno delle aree di studio ha avuto come obiettivi la mappatura delle unità tettono-stratigrafiche affioranti e delle principali strutture tettoniche in modo da ottenere elementi utili per delineare i percorsi idrici sotterranei. Il lavoro si è basato su studi cartografici precedenti (sono stati utilizzati allo scopo gli elaborati cartografici dell'ISPRA e dell'Istituto Geografico Militare tra cui carte topografiche 1:10000 e carte geologiche a scala 1:25000 e 1:50000) e successive indagini di campagna, prevalentemente nei pressi delle emergenze termali, mediante le quali si è cercato di integrare, quando possibile, i dati di letteratura. Sempre a scala dell'affioramento si è provveduto, dove osservabili, a misurare le giaciture delle superfici di faglia.

Il lavoro ha portato alla realizzazione di carte geologiche per i bacini idrografici di interesse e di sezioni geologiche di dettaglio, sulle quali si è poi cercato di ricostruire l'andamento dei flussi idrici a differenti profondità, anche in base alle indicazioni fornite dai dati geochimici.

Le indagini geochimiche hanno occupato prevalentemente la prima metà del periodo di dottorato. Una volta definito il bacino idrografico, sono state campionate sia le acque termali sia un cospicuo

numero di sorgenti e pozzi freddi ricadenti all'interno del bacino di interesse. Le sorgenti e i pozzi freddi sono risultati molto utili sia per l'individuazione di possibili fenomeni di miscela sia per tracciare le possibili acque di ricarica dei circuiti termali esaminati, nonostante le aree di ricarica di tali circuiti possano essere localizzate al di fuori del bacino idrografico considerato.

Per ogni singolo campione, dopo aver letto le coordinate geografiche in prossimità dell'emergenza (mediante GPS Garmin EtreX a 12 canali), sono stati misurati in campagna, attraverso l'utilizzo di sonde multi-parametriche (Hanna HI-9828), i parametri intrinsecamente instabili o comunque utili per le successive analisi di laboratorio: temperatura, pH, Eh, TDS, ossigeno disciolto, alcalinità totale e solfuri totali disciolti. L'ossigeno disciolto è stato calibrato in funzione della saturazione con l'ossigeno atmosferico, per la calibrazione del pH-metro sono stati utilizzati due soluzioni tampone con valore nominale di pH pari a 4.01 e 7.01 a 25 °C, mentre per la calibrazione del mV-metro per le misurazioni di Eh è stata sfruttata la soluzione di ZoBell (Nordstrom, 1977). L'alcalinità è stata determinata attraverso titolazione acidimetrica, utilizzando HCl 0.05N come agente titolante e il metilarancio come indicatore. A tal fine è stato utilizzato un apposito microdosimetro che consente di operare su piccoli volumi d'acqua (tipicamente 0.5 - 1 mL). Infine, i solfuri totali disciolti sono stati misurati mediante il metodo colorimetrico del blu di metilene.

Per le analisi di laboratorio sono state prelevate differenti aliquote, tutte preventivamente filtrate in situ attraverso una membrana con diametro dei pori di 0.4 µm per rimuovere solidi e colloidali sospesi, sebbene la dimensione dei pori non esclude il passaggio di alcune particelle colloidali attraverso il filtro (e.g., Kennedy and Zellweger, 1974; Laxen and Chandler, 1982).

Le aliquote prelevate per la determinazione degli anioni sono state conservate senza ulteriore trattamento, mentre le aliquote per la determinazione di silice, cationi e tracce sono state acidificate per prevenire sia l'adsorbimento dei metalli sulle pareti del contenitore sia fenomeni di precipitazione. A tal fine, all'acqua precedentemente filtrata è stata aggiunta una piccola quantità di acido nitrico ultrapuro (1 mL di HNO₃ in 100 mL di acqua). Tutti i campioni sono stati conservati in bottiglie di polietilene, preventivamente lavate in HNO₃ diluito e sciacquate con acqua demineralizzata Milli-Q.

Per ogni giornata di campionamento è stato preparato sul campo un "bianco" utilizzando acqua demineralizzata seguendo la medesima procedura seguita per le aliquote di acqua. Tutti i campioni sono stati conservati a basse temperature (4 °C) e al buio fino alle successive analisi di laboratorio.

Per tutte le sorgenti campionate sono state prelevate aliquote per la determinazione dei valori di δ³⁴S sia dei solfati che dei solfuri disciolti, e dei valori di δ²H e δ¹⁸O dell'acqua. Per ridurre il frazionamento degli isotopi dello zolfo è stato seguito il seguente approccio. Direttamente in

campagna sono stati prelevati due aliquote di campione, del volume di 1 L ciascuna: un'aliquota è stata trattata con $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ e agitata per favorire la precipitazione del solfuro come CdS, mentre la seconda aliquota è stata inizialmente acidificata con l'aggiunta di HCl puro per stabilizzare i carbonati, e trattata successivamente con BaCl_2 per favorire la precipitazione dei solfati come BaSO_4 . I solidi così ottenuti sono stati separati dalla soluzione acquosa per filtrazione, in laboratorio, lavati ripetutamente con acqua demineralizzata ed essiccati in stufa a bassa temperatura.

Per misurare i valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ sono stati prelevati 50 ml di campione tal quale da ogni punto d'acqua e conservati in contenitori sigillati, con tappo a vite. Per evitare evaporazione del campione è stato posto del nastro adesivo intorno al tappo.

In laboratorio, le concentrazioni di F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} sono state determinate attraverso HPLC (DIONEX DX 120). Durante lo stesso giorno di campionamento la SiO_2 disciolta è stata misurata tramite spettrofotometria VIS a seguito di reazione con molibdato di ammonio in ambiente acido (e previa aggiunta di acido ossalico per eliminare l'interferenza di As e P), per formare un complesso silico-molibdico di colore giallo, la cui assorbanza è stata letta a 410 nm (Nollet e De Gelder, 2007). Come passo preliminare è stata iniettata aria nei campioni ricchi in solfuri per eliminarne l'interferenza.

La determinazione degli elementi in tracce è stata effettuata tramite spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) utilizzando uno spettrometro di massa al plasma Perkin Elmer/SCIEX modello ELAN DRCE presso i laboratori del Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra dell'UNICAL.

La qualità dei dati per i componenti maggiori è stata valutata attraverso il bilancio di carica. E' stata accettata una deviazione tra la somma delle concentrazioni dei cationi e quella degli anioni, entrambi espresse in unità equivalenti, di $\pm 5\%$ rispetto alla somma totale delle cariche. La qualità dei dati per gli elementi in tracce è stata controllata utilizzando la soluzione standard NIST1643e. Sono state accettate deviazioni massime del 5% rispetto alle concentrazioni certificate.

La determinazione dei valori di $\delta^{34}\text{S}$, sia dei solfati che dei solfuri disciolti, e dei valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ di tutte le sorgenti campionate è stata effettuata presso laboratori esteri, in particolare presso il National Center for Scientific Research "Demokritos" di Atene "Stable Isotope Unit" mediante uno spettrometro di massa Finnigan DELTA V plus (Thermo Electron Corporation, Bremen, Germany) e presso il Biodiversity and Climate Research Center di Francoforte mediante un Cavity Ring Down Laser System (LGR - LWIA - 24d liquid isotope water analyzer).

I campioni per le analisi effettuate tramite il Finnigan DELTA V plus sono stati preparati seguendo la metodologia proposta [Epstein e Mayeda \(1953\)](#) per l'ossigeno, [Coleman et al. \(1982\)](#) per il deuterio e [Rafter \(1957\)](#) per lo zolfo. La precisione di misura (1r), basata sull'analisi ripetuta di standard interni, è risultata essere di ± 1 ‰ per il valore $\delta^2\text{H}$, $\pm 0,05$ ‰ per il valore $\delta^{18}\text{O}$, e $\pm 0,2$ ‰ per il valore $\delta^{34}\text{S}$.

Per la Cavity Ring Down Laser System, 1 ml di campione è stato analizzato tal quale. I valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ sono stati corretti in base a standard di laboratorio interni calibrati sul V-SMOW. La precisione analitica è risultata superiore a 0,6 ‰ e 0,2 ‰ (entrambi 2σ) per $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, rispettivamente.

I dati geochimici sono stati poi interpretati attraverso l'utilizzo di consolidate procedure e tecniche come: classificazione delle acque attraverso l'uso di diagrammi triangolari dei principali cationi e anioni, entrambi preparati partendo dalle concentrazioni in unità equivalenti (e.g., [Zaporozec, 1972](#) ed opere citate); elaborazione di diagrammi binari cloruro vs. altro componente chimico; diagrammi di SIT (Salinità Ionica Totale, [Tonani et al. 1998](#)); tecniche geotermobarometriche.

Per ottenere ulteriori informazioni sul chimismo delle acque sono stati effettuati calcoli di speciazione-saturazione mediante il software EQ3, versione 8.0 ([Wolery and Jarek, 2003](#)) per tutte le acque campionate. Inoltre, è stato simulato il riscaldamento dei campioni termali fino alle temperature di equilibrio (stimate mediante i geotermometri delle acque e presumibilmente presenti nell'acquifero profondo) per valutare quali fasi minerali approssimano la condizione di equilibrio.

I dati degli isotopi stabili dell'acqua sono stati interpretati utilizzando i diagrammi binari $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$, quota vs. $\delta^2\text{H}$, quota vs. $\delta^{18}\text{O}$ e le mappe di distribuzione di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, temperatura dell'aria, precipitazione ed evapotraspirazione. Queste ultime sono state elaborate tramite software GIS, adottando opportuni semivariogrammi per descrivere la dipendenza spaziale delle variabili di interesse e utilizzando l'ordinary Kriging come metodo di interpolazione.

I valori di $\delta^{34}\text{S}$ sono stati interpretati modellizzando i fenomeni di riduzione batterica del solfato e di miscela.

L'obiettivo finale è stato quello di elaborare un modello concettuale geotermico dei siti di interesse basato non solo sull'interpretazione dei dati geochimici, ma anche sulla sintesi delle evidenze geologiche ed idrogeologiche.

4. I valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ per le acque sorgive fredde della Calabria Settentrionale

4.1 Stato dell'arte

Come detto in precedenza, la corretta interpretazione dei valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ per i siti termali investigati non può prescindere da una preventiva ricostruzione sia della retta meteorica locale sia delle relazioni lineari fra valori isotopici e quota, per valutare l'origine delle acque termali e le quote medie di ricarica degli acquiferi di interesse.

Pertanto, la caratterizzazione geochimica delle emergenze termali è stata accompagnata da un'intensa fase di campionamento (141 punti) di sorgenti legate ad acquiferi superficiali arealmente poco sviluppati. In pratica sono state individuate sorgenti caratterizzate da aree di ricarica altimetricamente prossime alle aree di emergenza (vedi approccio "SSA" [Vespasiano et al. 2014](#)) situate in Calabria settentrionale.

Dagli anni 60, la IAEA (The International Atomic Energy Agency) e la WMO (World Meteorological Organization) campionano e analizzano campioni di pioggia raccolti, con cadenza mensile, presso più di mille stazioni meteorologiche localizzate in oltre 125 paesi, per il progetto GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation).

Inizialmente lo sforzo era diretto al monitoraggio degli effetti legati agli esperimenti termonucleari e quindi è stata analizzata l'attività del trizio. Dagli anni settanta in poi, l'interesse è cambiato e il GNIP divenne, essenzialmente, un network per lo studio degli isotopi stabili dell'ossigeno e dell'idrogeno per scopi idrologici. Il database GNIP-IAEA-WMO (IAEA / WMO, 2013) è accessibile attraverso il Sistema Water Isotope per l'analisi dei dati, la visualizzazione e il recupero elettronico (WISER).

Nonostante l'elevata mole di dati isotopici relativi alle precipitazioni raccolti nel database, spesso queste informazioni risultano non sufficienti ai fini dell'individuazione delle relazioni fra quota e isotopi stabili a scala locale. Ad esempio, in Italia, le acque di pioggia sono state oggetto di un'indagine approfondita comprendente 77 differenti stazioni distribuite in tutto il paese, comprese le due maggiori isole, Sicilia e Sardegna ([Longinelli e Selmo 2003](#)). Tuttavia vi è una sola stazione in Calabria, presso Cosenza, nelle vicinanze dell'Università della Calabria. Per colmare questa mancanza di conoscenza, occorrerebbe posizionare un numero sufficiente di stazioni meteorologiche a differenti quote, nell'area di studio, per acquisire dati isotopici in un lasso di tempo sufficientemente lungo (e.g., [Longinelli e Selmo 2003](#); [Paternoster et al., 2008](#)). I lunghi periodi (da 5 a 10 anni) sono necessari per ridurre l'enorme variabilità dei valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ delle precipitazioni.

Per ridurre i tempi dell'indagine isotopica, spesso viene adottato un approccio alternativo, definito "Small Springs Approach" (SSA), che si basa sul campionamento e l'analisi di sorgenti fredde caratterizzate sia da bacini ristretti che da piccole differenze di quota fra le aree di infiltrazione e le aree di emergenza (e.g., [Mussi et al., 1998](#) e opere citate). L'individuazione e selezione delle sorgenti con queste particolari caratteristiche risulta di fondamentale importanza ai fini dello SSA. Inoltre, è importante verificare l'immatunità delle acque sotterranee campionate, considerando la loro natura chimica e lo stato di saturazione con la calcite.

Poiché le acque sotterranee sono caratterizzate da variazioni stagionali piccole o trascurabili, certamente inferiori alle precipitazioni, lo SSA rappresenta una tecnica ragionevole, che permette di definire le relazioni fra quota e valori isotopici in un tempo decisamente inferiore (un anno o anche meno) rispetto allo studio delle acque di pioggia.

Lo SSA non è una tecnica recente, ma risulta una metodologia consolidata in letteratura (e.g. [Stahl et al. 1974](#) e [Gonfiantini et al. 1976](#)). [Stahl et al. \(1974\)](#) ottennero, ad esempio, un gradiente isotopico di $-0,16 \text{ ‰} / 100 \text{ m}$ per le acque sotterranee della Valle dello Sperkhios (Grecia), la cui origine locale venne stabilita sulla base di dati geologici, idrogeologici e topografici. [Gonfiantini et al. \(1976\)](#) individuarono una correlazione diretta fra i valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ e le quote dei punti di campionamento delle acque sotterranee della Gran Canaria caratterizzate da un contenuto in $^3\text{H} \geq 5$ TU, il quale permise di stimare ricariche locali. Si ottennero così, due differenti gradienti di $\delta^{18}\text{O}$, $-0,13 \text{ ‰} / 100 \text{ m}$ per il settore settentrionale dell'isola e $-0,24 \text{ ‰} / 100 \text{ m}$ per quello meridionale. Queste differenze furono attribuite alla parziale evaporazione delle precipitazioni sul versante meridionale. Indagini simili sono state eseguite anche da [Panichi et al. \(1974\)](#), [Fancelli e Nuti \(1975\)](#), [Nuti et al. \(1977\)](#), [D'Amore et al. \(1979\)](#), [Panichi et al. \(1979\)](#), [Cabo e Noto \(1982\)](#), [Celati et al. \(1991\)](#), [Conversini e Tazioli \(1993\)](#), [Mussi et al. \(1998\)](#), e [Pastorelli et al. \(1999\)](#) per citarne alcuni.

Tali relazioni sono di fondamentale importanza, oltre che per lo scopo sopra citato (studio delle risorse geotermali), anche per la gestione e salvaguardia degli acquiferi locali (e.g., [Apollaro et al., 2007a, 2009a,b](#)). Inoltre, le relazioni lineari ottenute potrebbero essere utilizzate per tracciare la provenienza di prodotti agricoli, come i vini, le cui caratteristiche isotopiche sono strettamente correlate con quelle delle acque meteoriche locali (e.g., [West et al., 2007](#)). Sebbene lo studio presenti un'estensione locale, la Calabria settentrionale rappresenta un caso di interesse generale grazie alle sue peculiari caratteristiche geomorfologiche (*vedi sezione successiva*), il che la rende un luogo idoneo per l'investigazione isotopica attraverso la tecnica rapida ed efficace dello Small

Springs Approach. Crediamo che le lezioni apprese da questo lavoro potranno essere esportate anche in altre aree con caratteristiche simili.

4.2. Assetto geomorfologico e meteorologico della Calabria Settentrionale.

La Calabria rappresenta la parte estrema meridionale dell'estesa penisola Italiana. La regione, in particolare, mostra una larghezza dai 60 ai 100 km, separando il Mar Tirreno a Ovest dal Mar Ionio a Est (Figura 3). A causa della provenienza da ovest dei venti dominanti, il Mar Tirreno è la principale area di formazione e di provenienza delle masse d'aria e quindi delle precipitazioni locali. La Calabria settentrionale è caratterizzata da 4 rilievi principali (Figura 3a e 3b):

- (i) Il massiccio del Pollino (situato a nord dell'area di studio), con quote medie di circa 1800-2000 m s.l.m. e quota massima di 2267 metri del Monte Serra Dolcedorme.
- (ii) Il massiccio del Cozzo Pellegrino (1987 m s.l.m.) e il gruppo di Montea (1785 m s.l.m.) situati fra il massiccio del Pollino e la Catena Costiera.
- (iii) La stretta Catena Costiera, che si estende da nord a sud per circa 70-75 km parallelamente alla costa tirrenica. La Catena Costiera ha quote medie di circa 1000 m s.l.m. e raggiunge il valore massimo di 1541 m s.l.m. al Monte Cocuzzo nel suo settore meridionale.

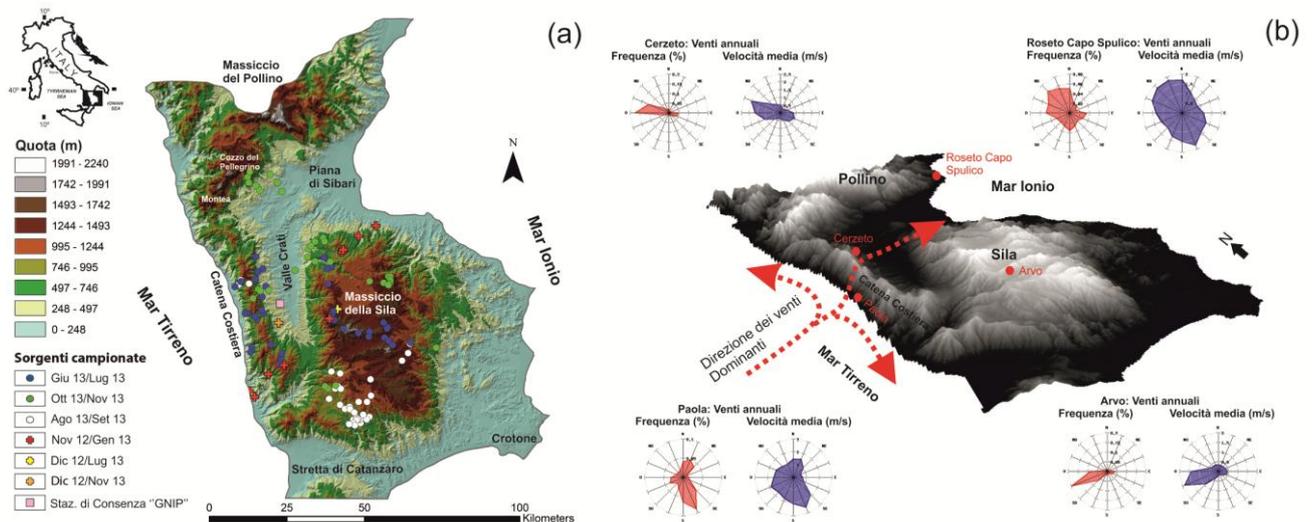


Figura 3 - (a) Modello digitale di elevazione (DEM, dall'inglese Digital Elevation Model) del settore settentrionale della Calabria dove sono state riportate le sorgenti campionate e (b) mappa ottenuta dall'elaborazione del DEM che mostra le direzioni di provenienza dei principali venti attraverso i dati di 4 stazioni meteorologiche (dati Arpacal-CFM).

- (iv) Il massiccio della Sila, la più estesa catena montuosa dell'intero ACP settentrionale, con quote medie di circa 1200 m s.l.m. e picco massimo di 1928 m s.l.m. al Monte Botte Donato.

Questi rilievi sono divisi, gli uni dagli altri, dalla Valle Crati/Piana di Sibari, che mostra quote medie di circa 250 m s.l.m. lungo il suo asse. Le altre piane sono rappresentate dalla stretta di Catanzaro a sud e dal bacino di Crotona a Est.

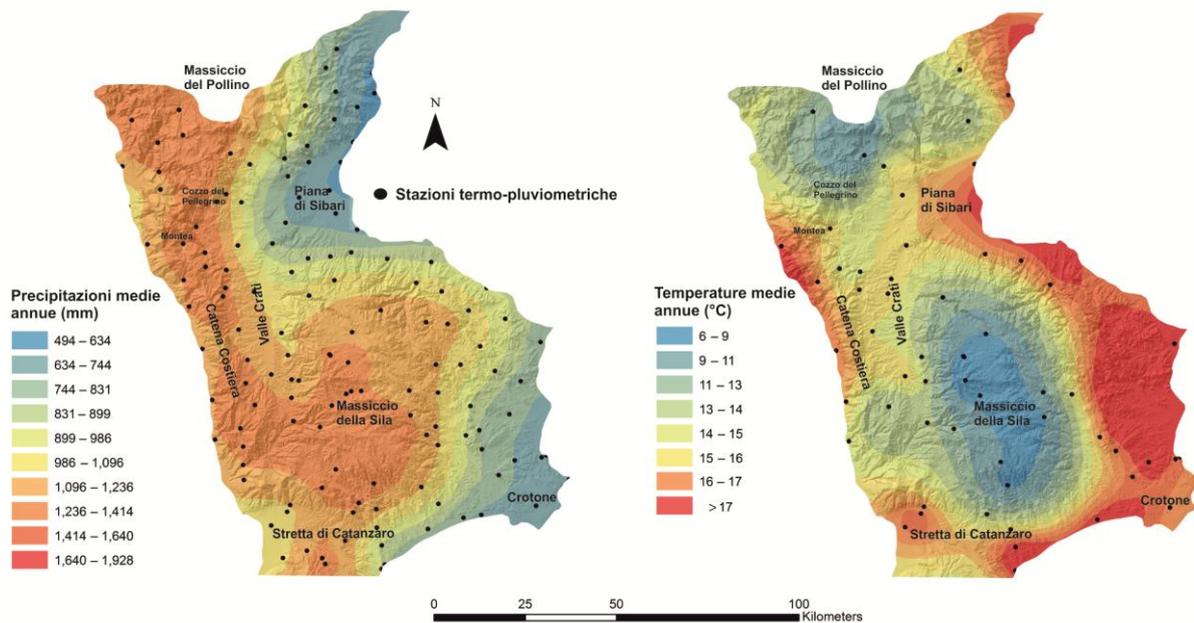


Figura 4 - Mappe di distribuzione delle (a) precipitazioni medie annue e (b) temperature medie annue della Calabria settentrionale (dati Arpacal-CFM). I cerchi identificano le stazioni meteorologiche considerate. Le mappe sono state ottenute utilizzando idonei semivariogrammi, per descrivere la dipendenza spaziale delle precipitazioni e delle temperature medie annue, e l'Ordinary Kriging come metodo di interpolazione.

Il complesso assetto geomorfologico sopra descritto controlla localmente il trasporto e il movimento delle masse d'aria e, di conseguenza, la distribuzione delle precipitazioni e delle temperature medie che caratterizzano la regione. I venti dominanti, come detto in precedenza, provengono essenzialmente da Ovest e dominano l'intero settore settentrionale della Calabria (dati Arpacal-CFM; Figura 3b). Le masse d'aria tirreniche, durante il loro movimento verso est, incontrano, nel settore occidentale della regione, una prima barriera orografica rappresentata dalla Catena Costiera e dal sistema Cozzo Pellegrino - altopiano di Montea. Queste catene montuose tendono a ridistribuire le masse d'aria verso Nord, Sud e in parte al di sopra della catena verso l'entroterra. Inoltre, la barriera orografica blocca considerevoli frazioni di masse d'aria inducendo così precipitazioni lungo l'intera area. Pertanto, il settore occidentale è caratterizzato da precipitazioni medie annue di circa 1200-1600 mm/a, in forte contrasto con quelle del settore orientale, con medie che vanno dai 500 ai 900 mm/a (Figura 4).

Il massiccio della Sila presenta elevate precipitazioni medie annue, analogamente al versante Ovest della Catena Costiera. Nella Sila, le precipitazioni sono evidentemente controllate dalle quote elevate e dalle temperature medie annue decisamente basse (Figura 4). In effetti, le più basse temperature medie annuali (6-9 °C) vengono registrate nei massicci del Pollino, Sila e Cozzo del Pellegrino - Montea, dove le temperature medie sono prossime allo zero nel periodo invernale e vicine ai 13 °C nel periodo estivo (Figura 4). Diversamente, notiamo temperature medie annue decisamente alte nelle aree costiere, con valori medi di circa 17-18 °C. Anche le variazioni stagionali sono molto pronunciate nelle aree costiere, con medie annue di circa 12°C nel periodo invernale e prossime a 27°C in estate.

Analizzando nel complesso i dati relativi alle diverse stazioni termo pluviometriche si osserva una buona correlazione quota - temperatura come evidenziato nel diagramma di figura 5.

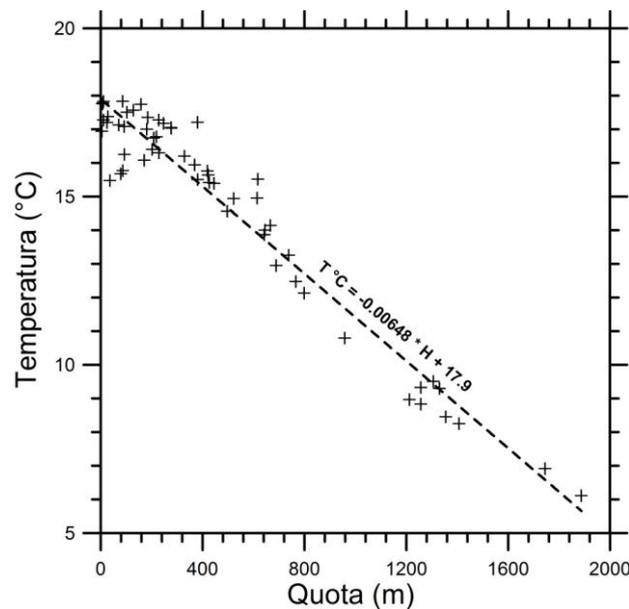


Figura 5 - Diagramma di correlazione temperatura vs. quota dove sono riportate le temperature medie annue delle stazioni meteorologiche della Calabria Settentrionale (croci nere, dati [Arpacal- CFM](#)).

In figura si osserva come i valori relativi alle stazioni meteorologiche della Calabria Settentrionale definiscono la seguente linea di regressione (temperatura T in °C, quota H in m slm):

$$T = -0.00648 \cdot H + 17.9 \quad (1)$$

molto vicina al gradiente termico medio della troposfera di -0.0064 °C/m.

In genere, nelle regioni semiaride o aride ([Clark e Fritz 1997](#)), gli effetti evaporativi, prima e durante la ricarica, possono portare a variazioni della composizione isotopica delle acque meteoriche e delle acque legate a circuiti poco profondi, spingendola verso valori più alti di δ . Inoltre, la traspirazione delle acque sotterranee, attraverso l'attività delle piante, può risultare un

importante processo evaporativo (Hoefs, 2009). Pertanto è stata calcolata l'evapotraspirazione mediante l'equazione di Turc modificata (Turc 1954, 1961; Santoro, 1970):

$$E = \frac{P}{\sqrt{0.9 + \frac{P^2}{(300 + 25 \cdot T + 0.05 \cdot T^3)^2}}} \quad (2)$$

I valori ottenuti sono riportati nella mappa di **Figura 6**. Nell'equazione (2) P è la precipitazione media annua (mm/a) e T è la temperatura media annua (°C). I più alti valori di evapotraspirazione (700-800 mm/a) sono riscontrati nella Catena Costiera e nella Piana di Sibari nel settore nord-est, mentre i più bassi valori (450-550 mm/a) sono individuati nel massiccio della Sila.

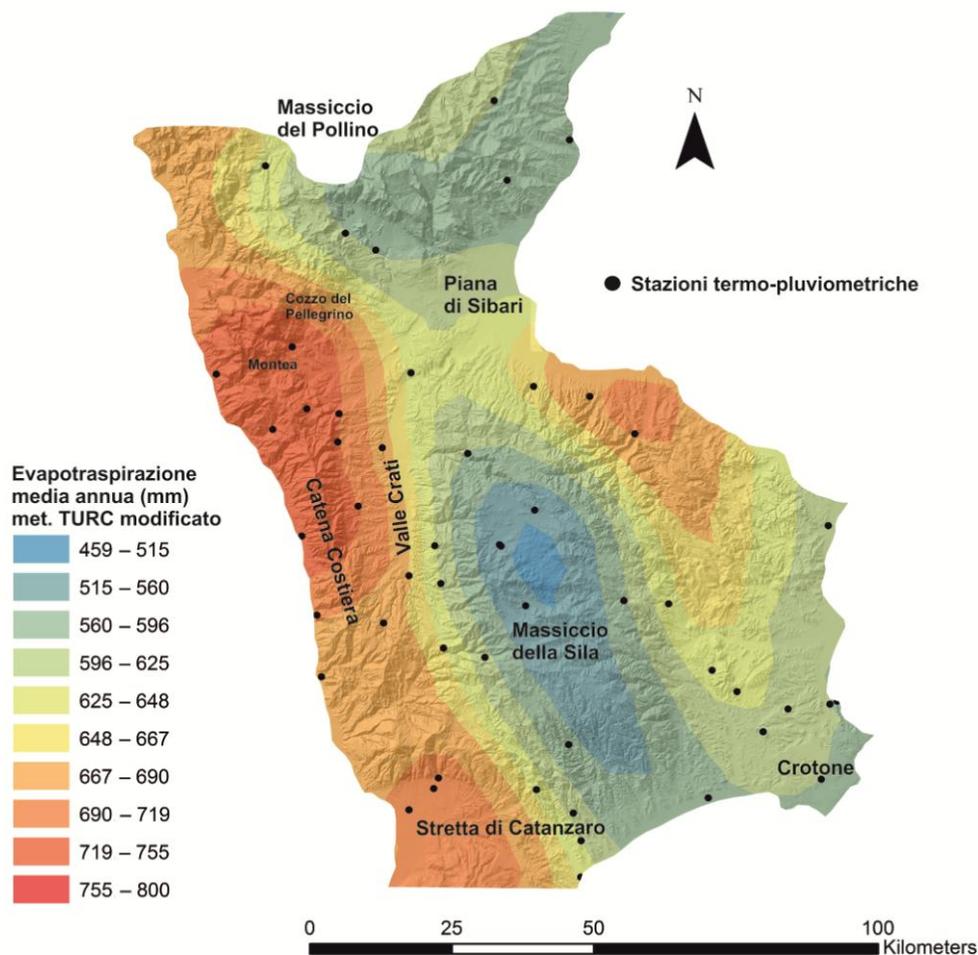


Figura 6 - Mappa di distribuzione dell'evapotraspirazione media annuale (dati Arpacal-FM). La metodologia di mappatura è la stessa utilizzata per le mappe delle figure precedenti.

4.3. Strategia di campionamento ed elaborazione-interpretazione dei dati chimici ed isotopici

Il campionamento ha riguardato essenzialmente il Massiccio della Sila, la Catena Costiera e le aree adiacenti. Purtroppo, a causa delle caratteristiche geologiche e idrogeologiche del Cozzo Pellegrino - alto di Montea, non è stato possibile acquisire un adeguato numero di campioni per applicare lo SSA in quest'area, dominata da spesse unità carbonatiche che ospitano acquiferi di estensione regionale con limitati punti di emergenza e portate molto elevate (e.g., [Fabbrocino and Perrone, 2009](#); [Apollaro et al., 2012](#)).

Per la caratterizzazione isotopica della Calabria settentrionale, sono state campionate 141 sorgenti durante differenti campagne che si sono protratte da Novembre 2012 a Novembre 2013. I campioni sono stati scelti in modo da ricoprire un ampio intervallo di quota da 114 a 1729 m s.l.m.. Dieci sorgenti sono state campionate più volte, in diversi mesi, per poter valutare le variazioni nel tempo dei rapporti isotopici $^2\text{H}/^1\text{H}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Di queste dieci sorgenti, cinque sono state campionate due volte, altre quattro tre volte ed una quattro volte. Per la localizzazione ed elaborazione dei dati è stato sfruttato l'ASTER Global Digital Elevation Model (version 1) con una risoluzione spaziale di circa 40 m ([Figura 3](#)).

Per le tecniche di campionamento in situ e le analisi di laboratorio, si rimanda al capitolo 3. I risultati delle analisi chimiche e isotopiche sono riportati nelle tabelle [1a](#), [1b](#), [1c](#) e [2](#) insieme ai valori di eccesso di deuterio, calcolati mediante la relazione: $d = \delta^2\text{H} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$ ([Dansgaard, 1964](#)).

ID	Posizione	X UTM	Y UTM	Data	Quota m	pH	Eh mV	EC µS/cm	T (°C)	Salinità p.s.u.	TDS ppm	DO %sat	DO ppm	Ca ppm	Mg ppm	K ppm	Na ppm	Sr ppm	NH ₄ ppm	Li ppm	Cl ppm	SO ₄ ppm	HCO ₃ ppm	F ppm	NO ₃ ppm	Tipo Chimico
AL1	CC	596045	4395779	ott-13	510	6.56	64.6	726	14.4	0.36	509	70	6.46	96.88	32.60	0.68	10.26	0.00	0.15	0.00	12.43	13.66	425.59	0.21	8.88	Ca-HCO3
AL2	CC	595633	4396124	ott-13	473	6.53	37.5	723	15.1	0.36	506	67	6.30	92.76	36.81	0.58	10.19	0.00	0.00	0.00	13.14	16.50	379.83	0.22	9.73	Ca-HCO3
AL3	CC	593045	4398913	ott-13	1036	7.38	17.9	432	9.9	0.21	303	71	7.23	50.08	25.45	0.50	4.30	0.00	0.00	0.00	7.83	13.09	241.02	0.08	2.46	Ca-HCO3
AL4	CC	593423	4397089	ott-13	817	6.40	1.0	470	13.7	0.23	329	64	6.13	48.66	27.68	2.59	6.86	0.00	0.10	0.00	13.49	15.78	253.22	0.33	7.35	Ca-HCO3
AL5	CC	593687	4400549	ott-13	1231	6.80	5.2	318	8.5	0.15	222	70	7.00	58.77	2.67	0.80	4.50	0.80	0.05	0.00	7.89	3.89	158.64	0.14	6.98	Ca-HCO3
AL6	CC	600331	4399740	ott-13	580	7.73	-8.0	690	9.0	0.34	483	65	7.25	83.52	34.70	0.62	20.58	0.00	0.25	0.00	25.90	24.91	399.66	0.72	5.87	Ca-HCO3
AL7	CC	602587	4397064	ott-13	283	6.71	9.0	756	14.9	0.37	529	63	6.21	100.47	28.68	5.47	18.81	0.00	0.00	0.00	27.77	22.85	401.19	0.27	21.60	Ca-HCO3
AL8	CC	604047	4394188	ott-13	114	6.49	170.0	863	18.4	0.43	603	54	4.87	103.63	33.12	3.90	26.36	0.00	0.00	0.00	65.63	27.84	358.47	0.43	61.53	Ca-HCO3
AL9	CC	596961	4394561	ott-13	385	7.29	16.2	828	14.0	0.41	580	68	6.72	93.86	44.81	9.17	17.80	0.00	0.00	0.00	28.87	79.62	413.39	0.33	13.24	Ca-HCO3
MU1	CC	599831	4362336	ott-13	550	7.48	52.9	665	15.4	0.33	466	72	6.80	53.66	12.47	50.91	32.67	1.00	0.00	0.00	28.90	63.79	241.02	0.61	43.07	Na-HCO3
MU2	CC	596435	4362575	ott-13	597	5.22	5.6	72	10.0	0.03	51	54	5.60	2.24	1.35	0.17	7.53	0.00	0.00	0.00	10.28	5.60	10.68	0.11	1.12	Na-Cl
MU3	CC	594727	4359727	ott-13	930	6.99	9.0	204	9.3	0.10	143	62	6.50	20.93	9.03	1.07	5.74	0.00	0.00	0.00	9.33	11.56	83.90	0.08	3.75	Ca-HCO3
MU4	CC	597071	4362113	ott-13	503	6.63	-5.5	159	12.2	0.08	111	68	6.93	13.32	4.55	0.31	10.81	0.00	0.00	0.00	15.05	4.41	59.49	0.00	0.00	Ca-HCO3
S1 Sila	SI	619467	4352654	lug-13	1490	6.81	-10.0	107	10.4	0.05	75	75	7.00	5.67	1.97	1.03	7.50	0.00	0.00	0.00	6.57	5.28	28.98	0.15	0.00	Na-HCO3
S17CC	CC	604066	4341875	giu-13	763	7.42	35.9	496	13.3	0.24	347	56	5.46	67.32	20.38	1.98	9.74	0.00	0.00	0.00	11.14	8.92	302.03	0.21	0.89	Ca-HCO3
S18CC	CC	603937	4339864	giu-13	836	6.08	1.8	143	10.3	0.07	100	60	6.20	13.15	3.02	0.46	9.02	0.00	0.00	0.00	16.71	5.99	44.24	0.08	0.28	Ca-HCO3
S19CC	CC	603360	4338494	giu-13	1050	5.80	-2.9	96	11.3	0.04	67	50	4.90	10.12	2.19	0.22	4.73	0.00	0.00	0.00	5.81	6.58	38.14	0.06	0.74	Ca-HCO3
S1900	CC	595684	4373128	giu-13	850	8.30	56.0	305	14.0	0.15	214	82	8.15	39.37	7.08	0.75	10.71	0.00	0.00	0.00	11.94	8.32	161.70	0.15	0.28	Ca-HCO3
S1CC	CC	597739	4360176	giu-13	500	5.90	18.0	278	14.7	0.13	194	60	6.00	12.36	9.99	2.07	21.58	0.00	0.00	0.00	24.69	7.51	19.83	0.18	82.35	Na-Cl
S2 Sila	SI	619469	4352660	lug-13	1480	6.41	-32.0	76	8.6	0.04	53	76	7.60	3.76	1.38	0.98	6.98	0.00	0.00	0.00	6.39	3.86	21.36	0.22	0.00	Na-HCO3
S20CC	CC	594334	4344032	lug-13	823	7.16	9.3	457	13.3	0.22	320	37	3.80	50.15	26.87	0.68	6.39	0.00	0.00	0.00	8.82	25.09	263.90	0.48	2.70	Ca-HCO3
S2000	CC	598915	4363573	lug-13	750	7.13	43.3	145	13.4	0.07	100	110	11.00	12.58	2.33	0.60	6.61	0.00	0.00	0.00	8.77	4.34	51.86	0.08	2.75	Ca-HCO3
S21CC	CC	593998	4342309	lug-13	805	7.45	9.0	688	15.2	0.34	481	65	6.20	87.41	14.63	3.82	26.30	0.00	0.00	0.00	25.23	76.16	233.39	0.17	80.68	Ca-HCO3
S2100	CC	590834	4365178	lug-13	818	6.50	37.0	109	11.4	0.05	77	71	7.20	6.17	2.59	0.56	7.32	0.00	0.00	0.00	8.89	3.53	36.61	0.10	3.03	Na-HCO3
S22CC	CC	600495	4344786	lug-13	950	6.59	-8.0	109	11.4	0.05	76	50	5.00	8.19	2.83	0.46	9.54	0.00	0.04	0.00	6.09	5.93	44.24	0.23	0.37	Na-HCO3
S23CC	CC	598076	4354941	lug-13	650	6.76	-17.4	282	16.1	n.d.	154	113	10.38	17.93	12.49	4.31	17.39	0.00	0.24	0.00	17.83	17.44	108.31	0.15	8.75	Mg-HCO3
S24CC	CC	597488	4355915	lug-13	1010	6.60	-16.8	153	15.7	0.07	107	77	7.20	9.09	5.14	1.87	11.83	0.00	0.00	0.00	11.91	5.42	59.49	0.16	0.90	Na-HCO3
S25CC	CC	595934	4352983	lug-13	960	6.89	-20.0	144	16.7	0.07	101	69	6.04	9.84	3.97	1.01	11.24	0.00	0.00	0.00	10.61	7.69	42.71	0.11	2.82	Na-HCO3
S26CC	CC	595471	4353908	lug-13	949	7.37	-25.2	95	11.0	0.04	66	70	6.92	4.70	3.26	0.82	8.59	0.00	0.00	0.00	7.37	6.61	27.46	0.13	0.47	Na-HCO3
S27CC	CC	592903	4355023	lug-13	796	6.48	-23.2	132	12.5	0.06	93	75	7.21	6.01	2.69	0.97	14.01	0.00	0.00	0.00	17.44	4.71	25.93	0.16	5.85	Na-Cl
S28CC	CC	592219	4354893	lug-13	633	6.55	-20.5	233	14.3	0.11	163	67	6.28	12.26	7.44	1.42	19.98	0.00	0.00	0.00	28.13	5.87	61.02	0.14	9.43	Na-HCO3
S29CC	CC	588919	4363572	lug-13	910	6.93	-33.6	98	13.8	0.05	68	95	9.40	8.72	1.99	0.55	6.53	0.00	0.00	0.00	7.67	3.87	33.56	0.08	1.89	Ca-HCO3
S2CC	CC	596439	4362563	lug-13	790	5.66	13.0	63	12.1	0.03	44	51	5.00	2.38	1.40	0.32	6.96	0.00	0.17	0.00	7.98	4.10	12.20	0.00	0.31	Na-Cl
S3 Sila	SI	620192	4354523	lug-13	1612	5.91	-36.8	99	5.6	0.05	69	91	9.46	5.40	1.59	0.96	8.14	0.00	0.00	0.00	16.33	3.32	12.20	0.11	0.50	Na-Cl
S30cc	CC	590035	4364140	set-13	704	6.30	-24.0	126	14.2	0.06	88	70	6.76	4.55	3.37	0.38	11.50	0.00	0.00	0.00	12.16	13.33	24.41	0.12	5.04	Na-HCO3
S31CC	CC	590823	4365170	set-13	821	6.54	-26.0	95	11.2	0.04	66	65	6.60	5.99	2.59	0.61	7.44	0.00	0.00	0.00	8.31	3.27	25.93	0.00	3.20	Na-HCO3
S32CC	CC	590767	4365618	set-13	917	6.45	-35.2	75	10.6	0.03	52	67	6.60	3.60	1.66	0.87	7.28	0.00	0.00	0.00	9.31	2.95	13.73	0.00	3.18	Na-Cl
S33CC	CC	593458	4364476	set-13	1176	7.13	-22.0	124	12.3	0.06	86	59	5.40	16.05	1.40	1.11	5.30	0.00	0.07	0.00	6.79	7.46	38.14	0.07	2.45	Ca-HCO3
S4 Sila	SI	620694	4355575	lug-13	1575	6.24	-53.0	65	6.7	0.03	45	83	8.43	4.35	1.68	1.42	5.24	0.00	0.00	0.00	3.83	4.74	24.41	0.26	0.53	Na-HCO3
S5CC	SI	596299	4368372	lug-13	420	6.41	28.0	321	14.1	0.15	224	71	7.00	14.02	13.41	1.78	8.99	0.00	0.15	0.00	8.17	23.05	91.53	0.03	0.25	Mg-HCO3
S6CC	SI	595506	4365994	lug-13	690	6.41	6.6	110	12.9	0.05	76	50	5.50	5.54	4.36	0.90	10.47	0.00	0.00	0.00	8.82	2.23	44.24	0.16	0.70	Na-HCO3
S7CC	SI	597897	4369256	lug-13	370	6.91	21.0	798	15.7	0.39	559	57	5.40	109.13	26.39	15.11	24.64	2.35	0.00	0.00	16.72	142.90	314.24	0.50	27.44	Ca-HCO3
Sila 10	SI	617592	4372924	lug-13	910	6.23	76.0	393	14.5	0.19	275	73	6.90	24.10	20.91	1.51	18.25	0.00	0.00	0.00	20.32	90.72	80.85	0.45	0.51	Mg-SO4
Sila 11	SI	619986	4369944	lug-13	712	8.03	66.0	298	15.0	0.14	208	79	7.50	27.79	11.69	3.97	15.59	0.00	0.00	0.00	13.96	14.69	117.46	0.48	1.59	Ca-HCO3
Sila 12	SI	619957	4369845	lug-13	838	7.27	55.7	228	12.2	0.11	160	63	6.37	18.87	8.89	1.87	11.87	0.00	0.00	0.00	10.84	9.17	96.10	0.42	4.37	Ca-HCO3
Sila 13	SI	618650	4369360	lug-13	872	6.54	60.8	290	13.0	0.14	203	36	3.53	21.76	12.45	1.85	19.11	0.00	0.00	0.00	14.09	9.06	125.08	0.30	5.75	Ca-HCO3
Sila 14	SI	619050	4364387	lug-13	1190	6.01	40.7	95	10.6	0.04	67	73	6.95	5.19	1.97	1.00	9.52	0.00	0.00	0.00	6.03	5.31	33.56	0.13	0.22	Na-HCO3

Tabella 1a - Coordinate, parametri chimico-fisici e concentrazioni dei principali costituenti chimici delle sorgenti campionate. Le sigle SI e CC si riferiscono a SILA e Catena Costiera rispettivamente.

ID	Posizione	X	Y	Data	Quota	pH	Eh	EC	T	Salinità	TDS	DO	DO	Ca	Mg	K	Na	Sr	NH ₄	Li	Cl	SO ₄	HCO ₃	F	NO ₃	Tipo
		UTM	UTM		m		mV	µS/cm	(°C)	p.s.u.	ppm	%sat	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	Chimico
Sila 15	SI	619009	4364395	lug-13	1197	6.61	43.4	96	8.7	0.04	67	71	8.00	5.09	2.18	1.06	9.76	0.00	0.00	0.00	7.34	5.13	33.56	0.24	0.29	Na-HCO3
Sila 16	SI	632326	4348943	lug-13	1570	5.77	59.0	64	9.7	0.03	45	49	4.61	5.22	0.70	1.13	5.64	0.00	0.00	0.00	4.30	1.81	24.41	0.07	0.35	Na-HCO3
Sila 17	SI	632031	4347374	lug-13	1528	5.70	50.4	73	8.9	0.03	51	54	5.24	5.67	1.00	0.73	6.55	0.00	0.00	0.00	5.50	2.61	25.93	0.24	0.00	Na-HCO3
Sila 18	SI	628688	4348474	lug-13	1683	5.82	50.0	74	10.0	0.03	52	54	5.08	5.56	1.84	0.97	5.48	0.00	0.00	0.00	4.63	2.33	32.03	0.00	0.20	Ca-HCO3
Sila 19	SI	628672	4348518	lug-13	1711	6.00	48.2	74	7.4	0.03	52	52	5.20	5.56	1.84	1.24	5.49	0.00	0.00	0.00	4.79	2.34	25.93	0.13	0.30	Ca-HCO3
Sila 20	SI	623913	4349937	lug-13	1671	5.76	45.0	33	6.7	0.01	23	76	7.66	1.18	0.65	0.60	3.06	0.00	0.00	0.00	4.11	1.90	13.73	0.00	0.16	Na-HCO3
Sila 21	SI	620980	4352720	lug-13	1729	5.64	44.5	38	5.9	0.02	27	77	7.90	2.02	0.65	0.83	3.62	0.00	0.10	0.00	3.65	1.65	16.78	0.08	0.00	Na-HCO3
Sila 22	SI	636794	4351914	lug-13	1356	6.42	56.9	182	9.2	0.09	127	41	4.04	17.85	7.05	0.83	10.00	0.00	0.00	0.01	6.38	3.46	85.42	0.34	0.00	Ca-HCO3
Sila 23	SI	638248	4350340	lug-13	1325	6.55	44.1	129	10.5	0.06	90	62	6.58	11.20	5.54	1.28	6.12	0.00	0.00	0.00	5.88	4.12	59.49	0.21	0.00	Ca-HCO3
Sila 24	SI	637954	4350073	lug-13	1290	7.00	49.4	169	8.1	0.08	118	51	5.13	16.77	6.63	2.46	6.82	0.00	0.12	0.00	7.75	3.75	79.32	0.22	0.00	Ca-HCO3
Sila 25	SI	637080	4347068	lug-13	1239	7.35	60.2	195	10.0	0.09	137	58	5.70	22.63	6.35	1.49	8.23	0.00	0.00	0.00	7.47	4.76	94.58	0.11	0.82	Ca-HCO3
Sila 26	SI	638443	4346004	lug-13	1199	9.20	51.4	136	9.0	0.06	96	76	7.70	14.02	4.03	1.26	7.86	0.00	0.00	0.00	6.70	2.53	64.07	0.23	0.00	Ca-HCO3
Sila 27	SI	639696	4344678	lug-13	1382	8.34	54.1	154	7.7	0.07	107	93	9.55	18.34	5.14	1.34	5.93	0.00	0.00	0.00	5.04	4.12	79.32	0.16	2.14	Ca-HCO3
Sila 28	SI	645510	4345428	lug-13	1145	5.96	76.0	104	21.4	0.05	73	70	5.00	6.22	0.87	0.88	9.86	0.00	0.00	0.00	6.42	3.62	36.61	0.09	1.04	Na-HCO3
Sila 29	SI	645329	4345084	ago-13	1042	6.27	40.0	93	11.3	0.04	65	40	4.00	6.50	1.02	0.84	9.58	0.00	0.00	0.00	6.15	3.63	27.46	0.21	1.07	Na-HCO3
Sila 30	SI	644695	4342077	ago-13	1342	6.33	23.5	107	9.4	0.05	74	37	3.50	9.73	1.77	1.25	8.38	0.00	0.14	0.00	6.88	4.15	42.71	0.13	0.23	Ca-HCO3
Sila 31	SI	642758	4339607	ago-13	1271	7.04	41.0	97	9.7	0.05	68	64	6.05	9.40	2.80	0.86	6.27	0.21	0.06	0.00	4.77	2.24	39.66	0.00	1.19	Ca-HCO3
Sila 32	SI	632571	4333572	ago-13	1393	6.75	36.0	132	7.9	0.06	92	34	3.35	12.49	4.59	1.80	6.64	0.00	0.15	0.00	6.03	4.40	54.92	0.00	1.33	Ca-HCO3
Sila 33	SI	622804	4335493	ago-13	824	5.66	22.6	74	11.1	0.03	52	51	5.05	3.09	2.44	1.17	6.69	0.00	0.19	0.00	8.40	3.39	24.41	0.05	3.66	Na-HCO3
Sila 34	SI	619973	4336094	ago-13	705	5.80	18.7	71	11.6	0.03	50	57	5.73	2.22	1.72	1.42	7.67	0.00	0.13	0.00	10.15	3.75	12.20	0.00	0.50	Na-Cl
Sila 35	SI	621255	4330590	set-13	872	5.72	53.7	127	12.1	0.06	89	64	6.30	5.23	2.48	1.76	12.44	0.00	0.00	0.02	11.65	4.81	35.08	0.21	1.21	Na-HCO3
Sila 36	SI	622026	4331380	set-13	900	5.74	39.2	74	11.4	0.03	51	60	5.90	2.03	2.08	0.94	7.26	0.00	0.00	0.00	8.75	3.05	22.88	0.00	1.05	Na-HCO3
Sila 37	SI	622758	4325354	set-13	700	5.81	33.1	96	18.2	0.04	67	67	5.88	3.37	2.18	1.29	9.55	0.00	0.00	0.00	12.11	3.25	25.93	0.17	2.72	Na-HCO3
Sila 38	SI	624356	4324030	set-13	718	6.11	50.6	192	13.6	0.09	135	63	6.00	12.91	4.41	2.70	15.71	0.00	0.00	0.00	11.21	21.78	50.34	0.25	15.33	Na-HCO3
Sila 39	SI	629363	4319459	set-13	711	6.46	52.7	225	14.2	0.11	158	42	3.93	11.91	11.09	1.87	18.25	0.00	0.00	0.02	13.56	7.84	99.15	0.45	0.46	Mg-HCO3
Sila 40	SI	629172	4320657	set-13	615	7.54	58.1	432	12.4	0.21	302	71	7.10	57.62	14.87	1.86	12.18	0.00	0.00	0.00	16.11	33.11	192.20	0.23	10.65	Ca-HCO3
Sila 41	SI	632209	4321438	set-13	700	7.69	53.8	337	15.2	0.16	236	70	6.49	42.88	7.77	2.36	17.56	0.62	0.23	0.01	13.30	22.51	155.59	0.39	1.06	Ca-HCO3
Sila 42	SI	631319	4320648	set-13	836	7.13	60.2	400	13.6	0.19	280	29	2.76	55.25	12.92	1.36	14.20	0.00	0.00	0.01	10.73	17.03	208.98	0.32	4.04	Ca-HCO3
Sila 43	SI	630225	4322164	set-13	834	5.84	45.1	116	14.1	0.05	82	42	3.89	4.67	1.18	1.29	13.90	0.00	0.00	0.00	10.10	5.44	28.98	0.19	1.13	Na-HCO3
Sila 44	SI	632748	4328317	set-13	800	7.75	59.0	255	11.2	0.12	179	41	3.94	29.30	10.85	1.51	8.82	0.00	0.00	0.00	8.59	8.96	138.81	0.08	0.44	Ca-HCO3
Sila 45	SI	631462	4326297	set-13	763	6.64	46.3	101	11.1	0.05	71	69	6.67	5.51	1.41	1.79	11.59	0.00	0.00	0.01	9.32	3.36	35.08	0.12	0.27	Na-HCO3
Sila 46	SI	628774	4326296	set-13	1054	5.68	48.7	100	12.6	0.05	70	48	4.60	5.41	1.55	1.26	10.99	0.00	0.00	0.00	9.68	4.47	28.98	0.12	2.49	Na-HCO3
Sila 47	SI	625834	4324688	set-13	956	5.93	48.2	124	14.4	0.06	87	59	5.43	6.88	2.32	1.50	13.35	0.00	0.00	0.00	8.37	7.43	38.14	0.10	4.67	Na-HCO3
Sila 48	SI	626040	4323940	set-13	949	6.21	56.4	235	13.2	0.11	164	64	6.09	18.16	5.06	4.42	17.91	0.28	0.00	0.00	18.11	15.18	59.49	0.08	18.56	Ca-HCO3
Sila 49	SI	627370	4322866	set-13	945	5.92	40.8	71	12.7	0.03	50	68	6.51	2.58	1.23	1.22	7.84	0.00	0.15	0.00	9.57	3.08	13.73	0.07	0.00	Na-Cl
Sila 50	SI	627063	4320558	set-13	830	7.07	55.0	218	12.8	0.10	153	74	7.24	18.95	7.14	1.96	15.07	0.00	0.00	0.04	12.66	8.01	105.25	0.23	0.00	Ca-HCO3
Sila 51	SI	628154	4321114	set-13	840	6.57	58.7	214	13.8	0.10	150	67	6.34	20.38	6.40	1.52	13.36	0.00	0.00	0.00	12.25	10.65	100.68	0.18	0.29	Ca-HCO3
Sila 52	SI	628552	4320691	set-13	800	6.67	61.3	300	12.7	0.14	210	53	5.14	32.51	12.03	1.83	11.67	0.00	0.00	0.00	12.06	22.45	125.08	0.28	1.30	Ca-HCO3
Sila 53	SI	628084	4320407	set-13	750	6.28	47.3	137	13.4	0.06	96	67	6.45	6.99	2.95	1.89	15.83	0.00	0.00	0.02	12.52	9.71	33.56	0.26	2.29	Na-HCO3
Sila 54	SI	627084	4319380	set-13	700	6.53	48.0	118	14.7	0.06	83	76	7.20	3.78	2.69	1.47	9.05	0.00	0.17	0.00	10.27	10.08	16.78	0.07	3.25	Na-Cl
Sila 55	SI	627486	4318702	set-13	750	5.47	35.0	161	14.7	0.08	112	67	6.31	7.40	5.08	1.69	12.73	0.00	0.00	0.00	11.57	20.24	35.08	0.21	8.76	Na-HCO3
Sila 56	SI	625674	4319082	set-13	840	5.47	40.0	130	14.8	0.06	91	61	5.60	10.86	2.75	1.58	8.52	0.00	0.00	0.00	8.73	8.64	53.39	0.24	0.00	Ca-HCO3
Sila 57	SI	619248	4327307	set-13	860	5.23	60.3	1100	13.5	0.05	770	57	5.30	60.97	17.49	2.65	114.55	0.51	0.00	0.00	313.91	9.28	68.64	0.00	3.13	Na-Cl
Sila 58	SI	623003	4330561	set-13	836	4.99	30.6	99	12.3	0.05	69	51	4.95	4.30	1.98	2.27	7.60	0.00	0.20	0.00	10.17	5.53	21.36	0.10	6.35	Na-HCO3
Sila 59	SI	621331	4331614	ott-13	800	5.57	24.0	67	12.0	0.03	47	60	5.60	1.99	1.34	0.90	7.25	0.00	0.00	0.00	10.27	2.72	18.31	0.05	0.20	Na-HCO3
Sila 60	SI	618864	4330635	ott-13	790	5.50	39.0	98	13.5	0.05	69	34	3.40	6.99	1.96	1.38	7.48	0.00	0.12	0.00	9.73	3.54	27.46	0.12	1.21	Na-HCO3
Sila 61	SI	617938	4331368	ott-13	900	5.27	33.0	82	12.0	0.04	57	76	7.50	2.00	1.70	0.95	7.97	0.00	0.00	0.00	11.91	4.37	13.73	0.10	2.51	Na-Cl

Tabella 1b - Coordinate, parametri chimico-fisici e concentrazioni dei principali costituenti chimici delle sorgenti campionate. Le sigle SI e CC si riferiscono a SILA e Catena Costiera rispettivamente.

ID	Posizione	X UTM	Y UTM	Data	Quota m	pH	Eh mV	EC µS/cm	T (°C)	Salinità p.s.u.	TDS ppm	DO %sat	DO ppm	Ca ppm	Mg ppm	K ppm	Na ppm	Sr ppm	NH ₄ ppm	Li ppm	Cl ppm	SO ₄ ppm	HCO ₃ ppm	F ppm	NO ₃ ppm	Tipo Chimico
Sila 62	SI	619632	4371541	ott-13	902	7.63	63.5	244	15.5	0.12	171	70	6.39	29.38	5.16	1.00	9.64	0.00	0.00	0.00	10.45	5.33	119.59	0.47	2.30	Ca-HCO3
Sila 65	SI	638339	4366804	ott-13	1399	7.42	61.4	298	10.8	0.14	208	76	7.32	34.78	7.60	1.65	9.59	0.00	0.00	0.01	24.18	13.06	120.20	0.19	0.23	Ca-HCO3
Sila 66	SI	638960	4366680	ott-13	1335	7.81	52.5	280	13.7	0.13	196	63	5.96	35.80	6.41	1.59	8.86	0.00	0.00	0.01	12.20	18.83	118.37	0.18	0.52	Ca-HCO3
Sila 83	SI	614740	4377977	ott-13	581	6.57	21.8	410	11.4	0.20	284	55	5.57	30.93	12.72	3.98	31.43	0.00	0.00	0.00	31.00	23.25	146.44	0.20	0.17	Ca-HCO3
Sila 9	SI	608261	4368796	ott-13	320	5.88	66.6	457	22.2	0.22	320	80	7.00	19.84	9.29	2.14	47.06	0.41	0.00	0.00	69.56	35.42	62.54	0.22	10.45	Na-Cl
Sila63	SI	632286	4365228	ott-13	1226	6.90	59.4	179	13.8	0.08	125	71	6.34	14.65	5.56	0.75	10.19	0.00	0.00	0.02	9.28	4.14	86.64	0.67	0.63	Ca-HCO3
Sila64	SI	636792	4364750	ott-13	1550	6.63	32.4	63	15.1	0.03	43	65	5.47	2.26	1.04	0.69	4.95	0.00	0.00	0.00	4.63	1.78	15.63	0.13	1.41	Na-HCO3
Sila67	SI	638844	4365988	ott-13	1348	7.78	45.9	192	14.8	0.09	135	67	6.05	22.59	4.31	0.89	7.20	0.00	0.00	0.01	7.87	13.52	75.66	0.95	0.00	Ca-HCO3
Sila68	SI	639002	4365511	ott-13	1340	7.71	54.7	260	11.4	0.12	182	52	5.08	36.46	5.37	1.00	7.40	0.00	0.00	0.02	6.68	9.19	134.24	0.61	1.09	Ca-HCO3
Sila69	SI	638876	4364625	ott-13	1440	7.85	50.6	205	12.2	0.10	143	63	5.93	23.42	6.55	0.64	5.25	0.00	0.00	0.00	5.31	19.38	93.97	0.15	0.16	Ca-HCO3
Sila70	SI	638504	4364272	ott-13	1298	7.32	53.2	221	9.6	0.11	154	67	6.53	23.94	4.90	0.73	8.75	0.00	0.00	0.02	19.93	3.81	89.08	0.16	0.62	Ca-HCO3
Sila71	SI	638467	4363921	ott-13	1434	6.22	45.7	141	10.7	0.07	99	60	5.61	8.28	2.43	0.91	12.38	0.00	0.00	0.01	21.68	3.08	36.61	0.16	0.38	Na-Cl
Sila72	SI	638261	4364039	ott-13	1490	6.25	31.8	55	12.0	0.02	38	67	6.01	2.30	0.78	0.69	5.84	0.00	0.00	0.00	4.26	3.36	17.08	0.08	0.00	Na-HCO3
Sila73	SI	653733	4343807	ott-13	616	7.31	75.2	427	17.7	0.21	298	59	5.30	71.05	6.68	0.85	6.34	1.21	0.00	0.00	6.64	7.28	262.98	0.32	1.24	Ca-HCO3
Sila79	SI	614734	4371669	ott-13	650	7.80	50.0	558	16.5	0.27	391	60	6.00	33.22	25.62	4.14	33.62	0.00	0.00	0.00	38.21	41.31	228.81	0.64	4.94	Mg-HCO3
Sila80	SI	612269	4373019	ott-13	454	7.97	18.3	347	9.9	0.17	243	62	6.64	17.36	11.78	0.64	34.50	0.30	0.00	0.00	30.60	24.08	85.42	0.60	16.03	Na-HCO3
Sila81	SI	612609	4375745	ott-13	512	6.81	25.0	628	14.9	0.31	442	41	4.07	28.61	34.92	2.74	51.67	0.00	0.00	0.00	43.81	41.02	262.37	0.42	4.99	Mg-HCO3
Sila82	SI	613401	4376694	ott-13	686	6.80	16.2	381	14.2	0.18	267	52	5.08	16.04	16.03	1.83	36.21	0.00	0.00	0.00	29.24	32.73	131.19	0.67	6.73	Na-HCO3
Sila84	SI	617352	4379235	ott-13	820	7.90	12.1	243	11.1	0.12	171	62	6.28	12.37	13.17	1.30	15.60	0.00	0.22	0.00	19.63	5.79	88.47	0.11	0.00	Mg-HCO3
Sila85	SI	617822	4378084	ott-13	879	7.40	16.0	213	10.7	0.10	149	54	5.00	11.47	10.33	0.58	14.97	0.00	0.00	0.00	12.27	9.48	96.10	0.50	1.94	Mg-HCO3
S1 LMWL	CC	593535	4329798	dic-12	140	7.02	0.9	971	18.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	108.12	10.88	3.01	38.73	78.28	0.00	0.00	39.67	103.43	393.86	0.64	12.64	Ca-HCO3
S1 LMWL	CC	593535	4329798	gen-13	140	7.02	0.9	971	18.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	108.12	10.88	3.01	38.73	78.28	0.00	0.00	39.67	103.43	393.86	0.64	12.64	Ca-HCO3
S1 LMWL	CC	593535	4329798	nov-12	140	7.02	0.9	971	18.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	108.12	10.88	3.01	38.73	78.28	0.00	0.00	39.67	103.43	393.86	0.64	12.64	Ca-HCO3
S2 LMWL	CC	595249	4327886	dic-12	310	7.47	1.0	617	18.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	50.84	33.83	1.97	32.11	0.00	0.00	0.00	36.29	22.35	294.41	0.30	3.00	Mg-HCO3
S2 LMWL	CC	595249	4327886	gen-13	310	7.47	1.0	617	18.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	50.84	33.83	1.97	32.11	0.00	0.00	0.00	36.29	22.35	294.41	0.30	3.00	Mg-HCO3
S2 LMWL	CC	595249	4327886	nov-12	310	7.47	1.0	617	18.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	50.84	33.83	1.97	32.11	0.00	0.00	0.00	36.29	22.35	294.41	0.30	3.00	Mg-HCO3
S3 LMWL	CC	599737	4335247	dic-12	553	7.50	168.0	458	13.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	61.22	16.36	0.71	12.84	0.00	0.00	0.00	13.52	11.55	236.50	0.16	1.09	Ca-HCO3
S3 LMWL	CC	599737	4335247	gen-13	553	7.50	168.0	458	13.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	61.22	16.36	0.71	12.84	0.00	0.00	0.00	13.52	11.55	236.50	0.16	1.09	Ca-HCO3
S3 LMWL	CC	599737	4335247	nov-12	553	7.50	168.0	458	13.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	61.22	16.36	0.71	12.84	0.00	0.00	0.00	13.52	11.55	236.50	0.16	1.09	Ca-HCO3
S4 LMWL	CC	604794	4338154	dic-12	1077	5.85	30.0	73	8.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.22	1.12	0.96	5.78	0.00	0.00	0.00	8.18	2.80	10.68	0.00	3.67	Na-Cl
S4 LMWL	CC	604794	4338154	gen-13	1077	5.85	30.0	73	8.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.22	1.12	0.96	5.78	0.00	0.00	0.00	8.18	2.80	10.68	0.00	3.67	Na-Cl
S4 LMWL	CC	604794	4338154	nov-12	1077	5.85	30.0	73	8.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.22	1.12	0.96	5.78	0.00	0.00	0.00	8.18	2.80	10.68	0.00	3.67	Na-Cl
S5 LMWL	SI	623386	4374611	dic-12	980	6.80	29.0	243	11.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14.04	9.17	1.39	16.15	0.00	0.00	0.00	18.87	8.03	80.85	0.27	4.06	Mg-HCO3
S5 LMWL	SI	623386	4374611	nov-12	980	6.80	29.0	243	11.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14.04	9.17	1.39	16.15	0.00	0.00	0.00	18.87	8.03	80.85	0.27	4.06	Mg-HCO3
S6 LMWL	SI	623811	4375416	dic-12	1030	6.05	18.1	242	12.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15.69	7.95	1.62	18.56	0.26	0.24	0.00	20.46	8.95	86.95	0.14	17.71	Na-HCO3
S6 LMWL	SI	623811	4375416	nov-12	1030	6.05	18.1	242	12.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15.69	7.95	1.62	18.56	0.26	0.24	0.00	20.46	8.95	86.95	0.14	17.71	Na-HCO3
S7 LMWL	SI	628694	4379854	dic-12	700	7.19	31.0	582	13.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	49.10	26.75	3.40	33.37	0.00	0.00	0.00	32.93	21.31	282.20	0.77	0.23	Ca-HCO3
S7 LMWL	SI	628694	4379854	nov-12	700	7.19	31.0	582	13.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	49.10	26.75	3.40	33.37	0.00	0.00	0.00	32.93	21.31	282.20	0.77	0.23	Ca-HCO3
S8 LMWL	SI	634327	4383191	dic-12	395	7.19	31.0	582	13.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17.21	13.37	1.31	25.11	0.00	0.00	0.03	27.75	21.48	111.36	1.78	0.00	Na-HCO3
S8 LMWL	SI	634327	4383191	nov-12	395	7.19	31.0	582	13.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17.21	13.37	1.31	25.11	0.00	0.00	0.03	27.75	21.48	111.36	1.78	0.00	Na-HCO3
S9 LMWL	SI	619407	4353202	dic-12	1300	6.41	-32.0	76	8.6	0.04	53	76	7.60	3.76	1.38	0.98	6.98	0.00	0.00	0.00	6.39	3.86	21.36	0.22	0.00	Na-HCO3
S10 LMWL	SI	621961	4356224	dic-12	1366	6.25	-49.5	75	11.5	0.04	53	74	6.79	5.03	1.34	0.71	6.97	0.00	0.00	0.00	6.64	3.65	24.41	0.27	0.11	Na-HCO3
S10 LMWL	SI	621955	4356238	lug-13	1400	6.25	-49.5	75	11.5	0.04	53	74	6.79	5.03	1.34	0.71	6.97	0.00	0.00	0.00	6.64	3.65	24.41	0.27	0.11	Na-HCO3
S11 LMWL	CC	603048	4351767	dic-12	500	7.62	57.6	871	14.5	0.43	609	53	5.06	106.23	16.69	27.80	27.62	1.44	0.00	0.00	32.93	60.53	395.00	0.42	22.60	Ca-HCO3
S11 LMWL	CC	603045	4351803	gen-13	501	7.62	57.6	871	14.5	0.43	609	53	5.06	106.23	16.69	27.80	27.62	1.44	0.00	0.00	32.93	60.53	395.00	0.42	22.60	Ca-HCO3
S11 LMWL	CC	603045	4351803	giu-13	501	7.62	57.6	871	14.5	0.43	609	53	5.06	106.23	16.69	27.80	27.62	1.44	0.00	0.00	32.93	60.53	395.00	0.42	22.60	Ca-HCO3
S11 LMWL	CC	603045	4351803	nov-13	501	7.62	57.6	871	14.5	0.43	609	53	5.06	105.90	15.50	26.40	25.40	1.30	0.00	0.00	31.80	59.55	395.00	0.37	21.62	Ca-HCO3

Tabella 1c - Coordinate, parametri chimico-fisici e concentrazioni dei principali costituenti chimici delle sorgenti campionate. Le sigle SI e CC si riferiscono a SILA e Catena

Costiera rispettivamente.

ID	X	Y	Data	Quota	$\delta^2\text{H}$ (vs VSMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ (vs VSMOW)	d-excess	ID	X	Y	Data	Quota	$\delta^2\text{H}$ (vs VSMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ (vs VSMOW)	d-excess	ID	X	Y	Data	Quota	$\delta^2\text{H}$ (vs VSMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ (vs VSMOW)	d-excess
	UTM	UTM		m	‰	‰	‰		UTM	UTM		m	‰	‰	‰		UTM	UTM		m	‰	‰	‰
AL1	596045	4395779	ott-13	510	-38.21	-7.32	20.34	Sila 15	619009	4364395	lug-13	1197	-47.20	-8.45	20.36	Sila 62	619632	4371541	ott-13	902	-52.02	-9.04	20.34
AL2	595633	4396124	ott-13	473	-39.36	-6.90	15.82	Sila 16	632326	4348493	lug-13	1570	-55.23	-9.30	19.20	Sila 65	638339	4366804	ott-13	1399	-51.30	-9.32	23.23
AL3	593045	4398913	ott-13	1036	-47.60	-8.55	20.82	Sila 17	620311	4347374	lug-13	1528	-54.38	-9.19	19.17	Sila 66	638960	4366680	ott-13	1335	-52.05	-8.98	19.75
AL4	593423	4397089	ott-13	817	-45.15	-7.89	17.93	Sila 18	628688	4348474	lug-13	1683	-52.37	-9.06	20.08	Sila 83	614740	4377977	ott-13	581	-44.71	-7.70	16.90
AL5	593687	4400549	ott-13	1231	-49.45	-8.63	19.58	Sila 19	628672	4348518	lug-13	1711	-52.32	-9.03	19.92	Sila 9	608261	4368796	ott-13	320	-34.90	-6.60	17.88
AL6	600331	4399740	ott-13	580	-42.17	-7.25	15.82	Sila 20	623913	4349937	lug-13	1671	-49.37	-8.60	19.42	Sila 63	632286	4365228	ott-13	1226	-55.81	-9.25	18.22
AL7	602587	4397064	ott-13	283	-38.87	-6.55	13.54	Sila 21	620980	4352720	lug-13	1729	-51.90	-9.12	21.09	Sila 64	636792	4364750	ott-13	1550	-54.10	-9.03	18.11
AL8	604047	4394188	ott-13	114	-37.58	-6.33	13.07	Sila 22	636794	4351914	lug-13	1356	-56.91	-9.12	16.07	Sila 67	638844	4365988	ott-13	1348	-52.19	-8.92	19.16
AL9	596961	4394561	ott-13	385	-39.03	-6.80	15.40	Sila 23	638248	4350340	lug-13	1325	-55.56	-8.87	15.40	Sila 68	639002	4365511	ott-13	1340	-55.63	-9.07	16.91
MU1	599831	4362336	ott-13	550	-42.28	-8.09	22.45	Sila 24	637954	4350073	lug-13	1290	-51.67	-9.05	20.77	Sila 69	638876	4364625	ott-13	1440	-53.64	-9.18	19.80
MU2	596435	4362575	ott-13	597	-44.38	-8.05	20.01	Sila 25	637080	4347068	lug-13	1239	-52.14	-8.53	16.07	Sila 70	638504	4364272	ott-13	1298	-54.57	-9.27	19.63
MU3	594727	4359727	ott-13	930	-41.99	-8.42	25.36	Sila 26	638443	4346004	lug-13	1199	-51.76	-9.30	22.62	Sila 71	638467	4363921	ott-13	1434	-50.03	-9.68	27.40
MU4	597071	4362113	ott-13	503	-42.03	-7.44	17.46	Sila 27	639696	4344678	lug-13	1382	-53.87	-9.30	20.54	Sila 72	638261	4364039	ott-13	1490	-55.25	-8.97	16.52
S1 Sila	619467	4352654	lug-13	1490	-47.89	-8.61	21.00	Sila 28	645510	4345428	lug-13	1145	-48.06	-8.39	19.03	Sila 73	653733	4343807	ott-13	616	-30.84	-6.93	24.61
S17CC	604066	4341875	giu-13	763	-43.71	-7.69	17.81	Sila 29	645329	4345084	ago-13	1042	-44.66	-8.30	21.73	Sila 79	614734	4371669	ott-13	650	-39.73	-7.55	20.66
S18CC	603937	4339864	giu-13	836	-46.80	-7.97	16.96	Sila 30	644695	4342077	ago-13	1342	-46.86	-8.02	17.32	Sila 80	612269	4373019	ott-13	454	-35.92	-7.01	20.17
S19CC	603360	4338494	giu-13	1050	-47.15	-8.50	20.83	Sila 31	642758	4339607	ago-13	1271	-51.16	-8.44	16.39	Sila 81	612609	4375745	ott-13	512	-36.47	-7.19	21.04
S19OO	595684	4373128	giu-13	850	-39.96	-7.79	22.37	Sila 32	632571	4333572	ago-13	1393	-44.60	-8.86	26.31	Sila 82	613401	4376694	ott-13	686	-39.68	-7.62	21.25
S1CC	597739	4360176	giu-13	500	-41.01	-7.05	15.36	Sila 33	622804	4335493	ago-13	824	-42.26	-7.73	19.55	Sila 84	617352	4379235	ott-13	820	-42.99	-8.09	21.75
S2 Sila	619469	4352660	lug-13	1480	-48.18	-8.71	21.51	Sila 34	619973	4336094	ago-13	705	-43.85	-7.12	13.15	Sila 85	617822	4378084	ott-13	879	-42.22	-8.07	22.36
S20CC	594334	4344032	lug-13	823	-41.97	-8.01	22.08	Sila 35	621255	4330590	set-13	872	-41.98	-7.48	17.82	S1 LMWL	593535	4329798	dic-12	140	-33.39	-5.92	13.96
S20OO	598915	4363573	lug-13	750	-38.79	-8.20	26.80	Sila 36	620226	4331380	set-13	900	-43.36	-7.35	15.46	S1 LMWL	593535	4329798	gen-13	140	-31.95	-6.14	17.18
S21CC	593998	4342309	lug-13	805	-37.49	-7.57	23.08	Sila 37	622758	4325354	set-13	700	-38.91	-6.71	14.80	S1 LMWL	593535	4329798	nov-12	140	-31.75	-5.87	15.19
S21OO	590834	4365178	lug-13	818	-40.73	-7.59	20.00	Sila 38	624356	4324030	set-13	718	-40.83	-7.39	18.29	S2 LMWL	595249	4327886	dic-12	310	-34.33	-6.19	15.20
S22CC	600495	4344786	lug-13	950	-43.05	-7.99	20.91	Sila 39	629363	4319459	set-13	711	-37.94	-6.99	18.01	S2 LMWL	595249	4327886	gen-13	310	-34.28	-5.92	13.10
S23CC	598076	4354941	lug-13	650	-39.35	-8.10	25.45	Sila 40	629172	4320657	set-13	615	-36.85	-7.34	21.89	S2 LMWL	595249	4327886	nov-12	310	-34.37	-6.03	13.89
S24CC	597488	4355915	lug-13	1010	-40.35	-8.16	24.96	Sila 41	632209	4321438	set-13	700	-38.55	-7.05	17.83	S3 LMWL	599737	4335247	dic-12	553	-37.58	-6.85	17.21
S25CC	595934	4352983	lug-13	960	-38.43	-7.36	20.41	Sila 42	631319	4320648	set-13	836	-36.98	-7.15	20.20	S3 LMWL	599737	4335247	gen-13	553	-39.18	-7.02	17.01
S26CC	595471	4353908	lug-13	949	-39.75	-7.58	20.91	Sila 43	630225	4322164	set-13	834	-38.16	-6.73	15.68	S3 LMWL	599737	4335247	nov-12	553	-38.41	-7.11	18.49
S27CC	592903	4355023	lug-13	796	-37.65	-7.57	22.95	Sila 44	632748	4328317	set-13	800	-43.20	-7.84	19.54	S4 LMWL	604794	4338154	dic-12	1077	-42.35	-7.83	20.31
S28CC	592219	4354893	lug-13	633	-37.90	-7.37	21.06	Sila 45	631462	4326297	set-13	763	-39.97	-6.77	14.23	S4 LMWL	604794	4338154	gen-13	1077	-42.29	-7.72	19.51
S29CC	588919	4363572	lug-13	910	-40.06	-7.99	23.88	Sila 46	628774	4326296	set-13	1054	-39.08	-7.04	17.24	S4 LMWL	604794	4338154	nov-12	1077	-43.45	-7.82	19.10
S2CC	596439	4362563	lug-13	790	-43.55	-7.95	20.05	Sila 47	625804	4324688	set-13	956	-40.35	-7.60	20.47	S5 LMWL	623386	4374611	dic-12	980	-47.17	-8.23	18.69
S3 Sila	620192	4354523	lug-13	1612	-49.61	-8.81	20.89	Sila 48	626040	4323940	set-13	949	-41.33	-7.52	18.81	S5 LMWL	623386	4374611	nov-12	980	-47.42	-8.28	18.80
S30cc	590035	4364140	set-13	704	-39.02	-7.50	20.99	Sila 49	627370	4322866	set-13	945	-37.43	-7.02	18.69	S6 LMWL	623811	4375416	dic-12	1030	-50.38	-8.32	16.16
S31CC	590823	4365170	set-13	821	-41.86	-8.08	22.75	Sila 50	627063	4320558	set-13	830	-39.39	-7.49	20.54	S6 LMWL	623811	4375416	nov-12	1030	-49.96	-8.61	18.95
S32CC	590767	4365618	set-13	917	-41.06	-8.05	23.36	Sila 51	628154	4321114	set-13	840	-41.41	-7.09	15.32	S7 LMWL	628694	4379854	dic-12	700	-45.13	-7.49	14.78
S33CC	593458	4364476	set-13	1176	-39.47	-8.29	26.86	Sila 52	628552	4320691	set-13	800	-39.87	-7.51	20.20	S7 LMWL	628694	4379854	nov-12	700	-45.39	-7.66	15.85
S4 Sila	620694	4355575	lug-13	1575	-52.57	-9.12	20.36	Sila 53	628084	4320407	set-13	750	-39.86	-7.34	18.87	S8 LMWL	634327	4383191	dic-12	395	-39.27	-6.90	15.90
S5CC	596299	4368372	lug-13	420	-41.98	-7.33	16.67	Sila 54	627084	4319380	set-13	700	-36.82	-6.65	16.36	S8 LMWL	634327	4383191	nov-12	395	-39.81	-7.10	17.02
S6CC	595506	4365994	lug-13	690	-41.71	-7.81	20.79	Sila 55	627486	4318702	set-13	750	-39.09	-7.56	21.41	S9 LMWL	619407	4353202	dic-12	1300	-44.84	-8.05	19.60
S7CC	597897	4369256	lug-13	370	-38.07	-6.71	15.59	Sila 56	625674	4319082	set-13	840	-40.32	-7.20	17.32	S10 LMWL	621955	4356238	dic-12	1400	-47.89	-8.39	19.24
Sila 10	617592	4372924	lug-13	910	-44.10	-8.17	21.25	Sila 57	619248	4327307	set-13	860	-41.08	-7.56	19.41	S10 LMWL	621961	4356224	lug-13	1400	-50.43	-8.78	19.83
Sila 11	619986	4369944	lug-13	712	-46.37	-7.55	14.04	Sila 58	623003	4330561	set-13	836	-40.39	-7.15	16.83	S11 LMWL	603048	4351767	dic-12	500	-38.40	-6.84	16.34
Sila 12	619957	4369845	lug-13	838	-45.26	-8.38	21.80	Sila 59	621331	4331614	ott-13	800	-42.66	-7.05	13.70	S11 LMWL	603045	4351803	gen-13	501	-37.64	-6.88	17.38
Sila 13	618650	4369360	lug-13	872	-44.15	-8.32	22.43	Sila 60	618864	4330635	ott-13	790	-38.91	-7.49	21.00	S11 LMWL	603045	4351803	giu-13	501	-39.32	-6.98	16.56
Sila 14	619050	4364387	lug-13	1190	-48.19	-8.67	21.17	Sila 61	617938	4331368	ott-13	900	-40.41	-7.53	19.80	S11 LMWL	603045	4351803	nov-13	501	-39.14	-7.07	21.41

Tabella 2 - Caratteristiche isotopiche delle sorgenti campionate.

4.4 Risultati e discussioni

4.4.1 Caratteristiche chimiche degli acquiferi superficiali

I parametri chimico-fisici delle sorgenti fredde campionate hanno evidenziato ampi intervalli di variazione, con temperature comprese fra 5.6 e 22.2 °C, Conducibilità elettrica (EC) da 33 a 1100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH da 4.99 a 9.20 e valori di Eh compresi fra -55 a 170 mV. Questi intervalli, decisamente ampi, sono da imputare alle considerevoli variazioni di quota e di condizioni meteorologiche, nonché alle differenti caratteristiche litologiche e idrogeologiche degli acquiferi di interesse. I diagrammi triangolari dei maggiori anioni e cationi (Figura 7) e il diagramma di salinità (Figura 8) evidenziano la presenza di 4 principali famiglie geochimiche: Na-Cl, Na-HCO₃, Ca-HCO₃, Mg-HCO₃ e un solo campione a composizione Mg-SO₄.

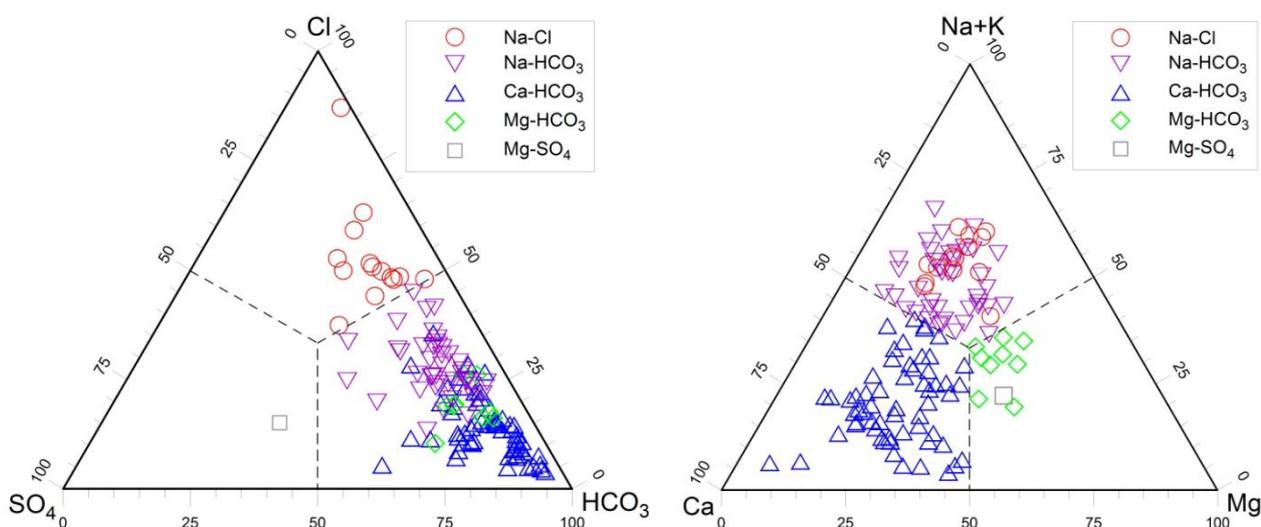


Figura 7 - Diagrammi triangolari dei (a) principali anioni e (b) cationi, entrambi preparati partendo dalle concentrazioni in unità equivalenti delle emergenze relative all'area di studio.

Le acque a composizione Na-Cl presentano una salinità molto bassa, generalmente da 1.1 a 2.5 meq/kg, fatta eccezione per tre campioni con valori di SIT di 4.9, 7.8 e 19.8 meq/kg. Escludendo questi ultimi, le acque Na-Cl (rappresentate da 16 campioni) sono rappresentative della componente marino-atmosferica a causa del modesto decorso dei processi di interazione acqua-roccia.

La presenza di questo particolare tipo chimico non è raro in aree prossime al mare, dove le componenti atmosferiche di origine marina dominano la composizione chimica delle acque di pioggia, le quali sono acque marine estremamente diluite (Appelo and Postma, 1996). I tre campioni caratterizzati da alta SIT, molto probabilmente sono affetti da contaminazione antropica.

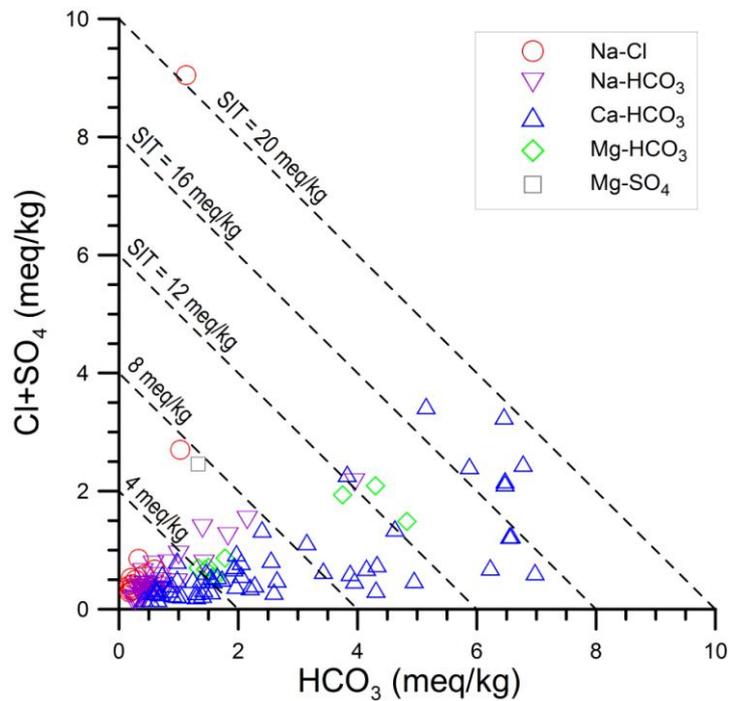


Figura 8 - Diagramma di correlazione HCO_3 vs. $\text{SO}_4 + \text{Cl}$ per gli acquiferi poco profondi dell'area di studio. Le linee di iso-salinità sono indicate per riferimento.

Le acque a composizione Na-HCO_3 presentano, come le precedenti, una bassa salinità con valori che vanno da 0.6 a 7.5 meq/kg. L'unica eccezione riguarda un singolo campione che mostra valori di SIT di 13.3 meq/kg. Questa famiglia geochimica (comprendente 46 campioni) ha caratteristiche intermedie fra le acque a composizione Na-Cl e quelle a composizione Ca-HCO_3 , riflettendo quindi uno stadio evolutivo intermedio.

La famiglia a Ca-HCO_3 (che comprende 66 campioni) è caratterizzata da salinità intermedie con valori che vanno da 1.3 a 19.8 meq/kg. Queste acque risultano più evolute rispetto alle precedenti a causa di un maggior decorso della interazione acqua-roccia. In particolar modo, la prevalenza degli ioni Ca^{2+} e HCO_3^- riflettono la dissoluzione della calcite governata dalla conversione della CO_2 a ione HCO_3^- (Garrels, 1968). Infatti la calcite è una fase solida ubiquitaria con cinetica di dissoluzione molto più rapida rispetto alle fasi silicatiche, in condizioni di lontananza dall'equilibrio (e.g., Marini, 2006).

Le 12 acque a composizione Mg-HCO_3 presentano salinità da basse ad intermedie, con valori che vanno da 4.3 a 13.1 meq/kg, che sono sostanzialmente confrontabili con quelli delle alle acque Ca-HCO_3 . La prevalenza dello ione Mg è dovuta all'interazione con rocce ultramafiche, principalmente serpentiniti, e/o gneiss ricchi in biotite (e.g., Apollaro et al., 2011, 2013a,b).

Infine, per quanto riguarda le acque a composizione Mg-SO₄, esse sono rappresentate da un solo campione, con salinità di 7.6 meq/kg. La prevalenza dello ione SO₄ fra gli anioni e i suoi alti contenuti nel campione, circa 91 mg/kg, sono probabilmente riconducibili alla dissoluzione ossidativa della pirite. Avendo il campione pH prossimo alla neutralità, 6.23, l'acidità prodotta dalla dissoluzione della pirite (Appelo and Postma, 1996) è neutralizzata dalla successiva interazione acqua-roccia, molto probabilmente con rocce ultramafiche come indicato dalla prevalenza dello Mg²⁺ fra i cationi.

Riassumendo, la progressiva interazione acqua-roccia determina la seguente evoluzione geochimica della soluzione acquosa: Na-Cl → Na-HCO₃ → Ca-HCO₃ o Mg-HCO₃, con un conseguente aumento della SIT e di HCO₃, con l'unica eccezione del campione a composizione Mg-SO₄.

Ulteriori informazioni sul grado di evoluzione delle acque esaminate sono date dall'indice di saturazione con la calcite, che è correlato positivamente con la SIT (Figura 9).

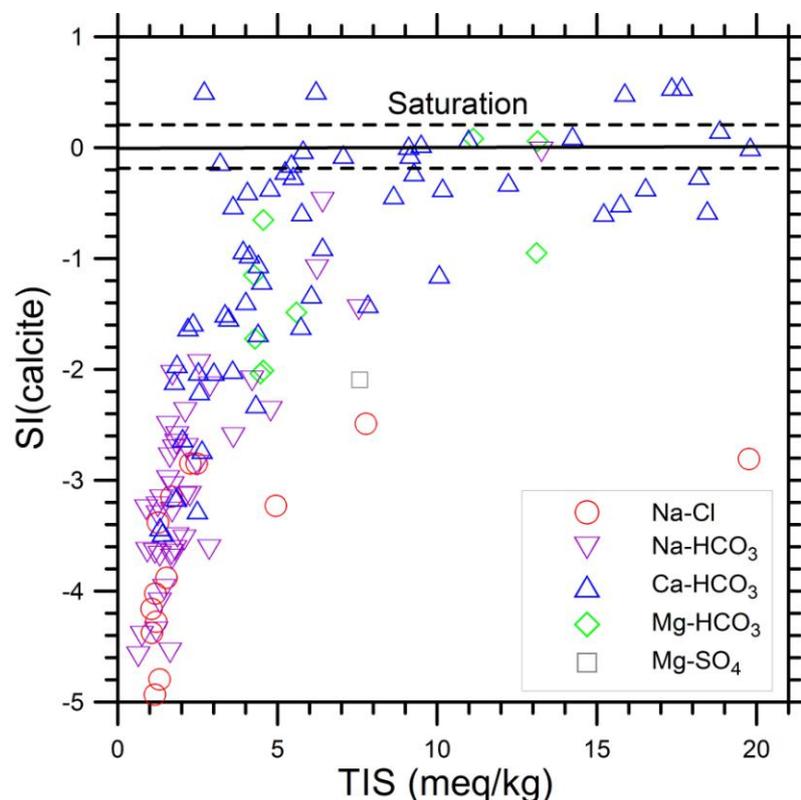


Figura 9 - Diagramma di correlazione fra l'indice di saturazione con la Calcite e la SIT per gli acquiferi poco profondi dell'area di studio. La condizione di saturazione (equilibrio) è indicata con una tolleranza di ± 0.2 unità a causa di incertezze di diversa natura.

Coerentemente con i dati forniti dalla classificazione geochimica delle acque, tutti i campioni a composizione Na-Cl e Na-HCO₃ (a parte uno) risultano fortemente sottosaturi con la calcite, mentre 17 campioni a composizione Ca-HCO₃ e 4 a composizione Mg-HCO₃ risultano saturi o sovrassaturi. Nonostante il distinto grado evolutivo, indicato sia dal diverso tipo chimico sia dal differente indice di saturazione con la calcite, tutte le acque considerate sono immature e riconducibili a circuiti poco profondi e di limitata estensione.

4.4.2 Caratteristiche isotopiche degli acquiferi superficiali

Le sorgenti campionate hanno evidenziato valori di $\delta^{18}\text{O}$ compresi fra -9.67 e -5.87‰ e valori di $\delta^2\text{H}$ compresi fra -56.9 e -30.8‰ (Tabella 2). I valori isotopici sono relativamente bassi nelle aree interne della regione, coincidenti con l'altopiano della Sila, mentre composizioni arricchite in isotopi pesanti dell'ossigeno e dell'idrogeno sono state riscontrate nelle aree depresse, come la Valle del Crati e la Piana di Sibari (Figura 10).

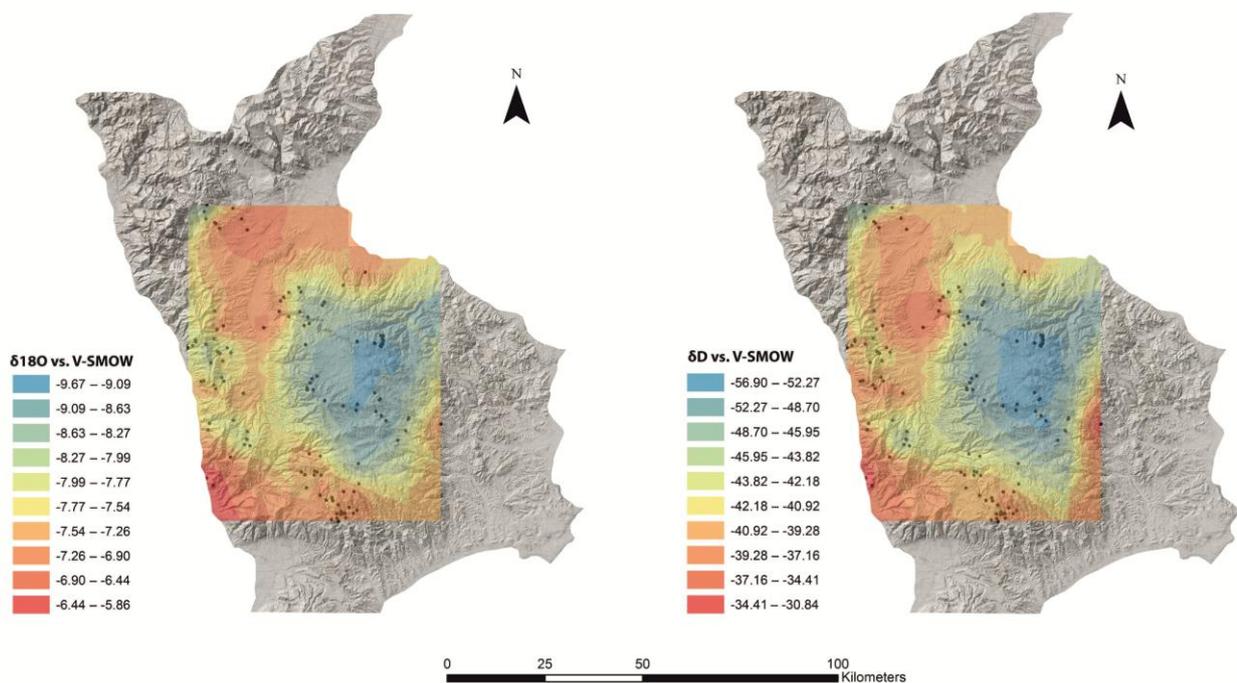


Figura 10 - Mappe di distribuzione dei (a) valori di $\delta^{18}\text{O}$ (b) e valori di $\delta^2\text{H}$ per gli acquiferi poco profondi dell'area di studio

Nella Catena Costiera sono stati osservati valori isotopici significativamente maggiori di quelli della Sila, per i seguenti motivi: (i) La Catena Costiera è la prima barriera orografica incontrata dal vapore atmosferico di provenienza occidentale, mentre la Sila è la seconda (vedi capitolo 4.2); le

piogge in Catena Costiera sono quindi rappresentative dei primi vapori condensati, arricchiti in isotopi pesanti rispetto ai vapori residuali, che condensano successivamente in Sila (ii) Le quote in Catena Costiera sono decisamente inferiori e le temperature nettamente superiori rispetto a quelle della Sila. Un discorso analogo vale molto probabilmente anche per l'area di Cozzo Pellegrino - Montea, ma non può essere verificato a causa del limitato numero di sorgenti ivi campionate. Per le dieci sorgenti ricampionate è stato osservato un intervallo di variazione compreso fra lo 0.05 e 0.30 ‰ per il $\delta^{18}\text{O}$ (con una media di 0.21 ‰) e fra lo 0.1 e 1.7 ‰ per il $\delta^2\text{H}$ (con una media di 0.8 ‰). Le variazioni medie temporali isotopiche sono in linea con la precisione analitica dello strumento e per questo possono essere considerate ininfluenti. Inoltre, risultano decisamente inferiori rispetto alle oscillazioni stagionali osservate tipicamente nelle acque piovane. Ad esempio, è stata registrata un'escursione vicina al 6 ‰ per i valori di $\delta^{18}\text{O}$ presso la stazione pluviometrica di Cosenza nel periodo 1997-2000 (Longinelli e Selmo, 2003).

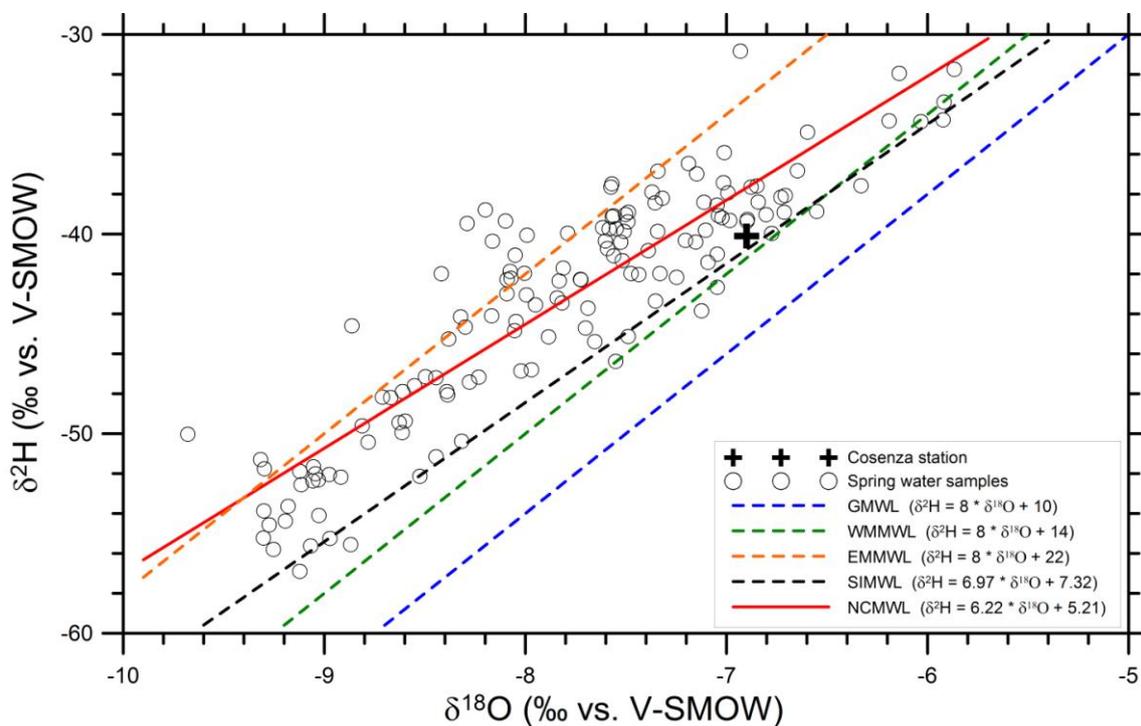


Figura 11 - Diagramma di correlazione fra valori di $\delta^2\text{H}$ e valori di $\delta^{18}\text{O}$ per le 141 sorgenti campionate nel nord della Calabria, che definiscono la retta meteorica locale (NCMWL). Sono riportate anche per comparazione la retta meteorica globale, GMWL (Craig, 1961), le rette meteoriche del Mediterraneo Orientale, EMMWL (Gat and Carmi, 1970), ed Occidentale, WMMWL (Celle-Jeanton et al., 2001), la retta meteorica dell'Italia Meridionale, SIMWL (Longinelli and Selmo, 2003) e la media ponderata dei valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dei campioni di pioggia campionati presso la stazione GNIP-IAEA-WMO di Cosenza (Longinelli e Selmo, 2003).

Nel diagramma di correlazione $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$ (Figura 11), tutte le sorgenti campionate sono collocate fra 3.1 e 17.4 unità ‰ al di sopra della retta meteorica globale (indicata con l'acronimo GMWL, derivante dal nome in inglese), la quale, con pendenza di 8 ed eccesso di deuterio di 10‰, rappresenta il riferimento mondiale (Craig, 1961). Quindi, tutte le sorgenti campionate presentano eccessi di deuterio compresi fra 13.1 e 27.4‰, distribuiti intorno ad un valore medio di 19.2‰ e ad una mediana di 19.5‰, con una deviazione standard $\sigma = 3.0\%$. Coerentemente con questi valori di eccesso di deuterio, molti campioni (114 su 141) si posizionano fra la retta meteorica del Mediterraneo Occidentale (WMMWL), con pendenza di 8 ed eccesso di deuterio di 14‰ (Celle-jeanton et al., 2001), e la retta meteorica del Mediterraneo Orientale (EMMWL) con pendenza di 8 ed eccesso di deuterio di 22‰ (Gat and Carmi, 1970; Rindsberger et al., 1983). Tuttavia, sette campioni sono collocati al di sotto della WMMWL e venti campioni al di sopra della EMMWL. Queste due rette meteoriche presentano un eccesso di deuterio decisamente superiore alla GMWL a causa della provenienza di parte del vapore atmosferico dal bacino chiuso del Mediterraneo (Gat and Carmi, 1970). Questi effetti sono riscontrabili anche per le acque meteoriche dell'area in esame. Molte sorgenti campionate sono posizionate al di sopra della retta meteorica ottenuta da Longinelli e Selmo (2003) per le precipitazioni medie mensili raccolte nel sud dell'Italia ($R^2 = 0.953$), che definiscono la retta meteorica dell'Italia Meridionale (SIMWL):

$$\delta^2\text{H} = 6.97 \cdot \delta^{18}\text{O} + 7.32, \quad (3)$$

Come atteso, la stazione GNIP-IAEA-WMO di Cosenza è collocata vicino alla SIMWL, con valori medi ponderati per $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ di -40.1 e -6.90‰, rispettivamente.

Considerando tutte le sorgenti campionate in questo lavoro si è ottenuta la seguente equazione di regressione lineare ($N = 141$; $R^2 = 0.806$):

$$\delta^2\text{H} = 6.22 \cdot \delta^{18}\text{O} + 5.21. \quad (4)$$

L'equazione (4) può essere assunta come rappresentativa delle acque meteoriche locali ossia della retta meteorica della Calabria Settentrionale (NCMWL).

In Figura 12, i campioni raccolti nella Catena Costiera, nei massicci del Cozzo Pellegrino e Montea e nelle adiacenti aree a quote inferiori sono stati considerati come parte di un solo gruppo e rappresentati separatamente dai campioni raccolti nell'altopiano della Sila ed aree limitrofe.

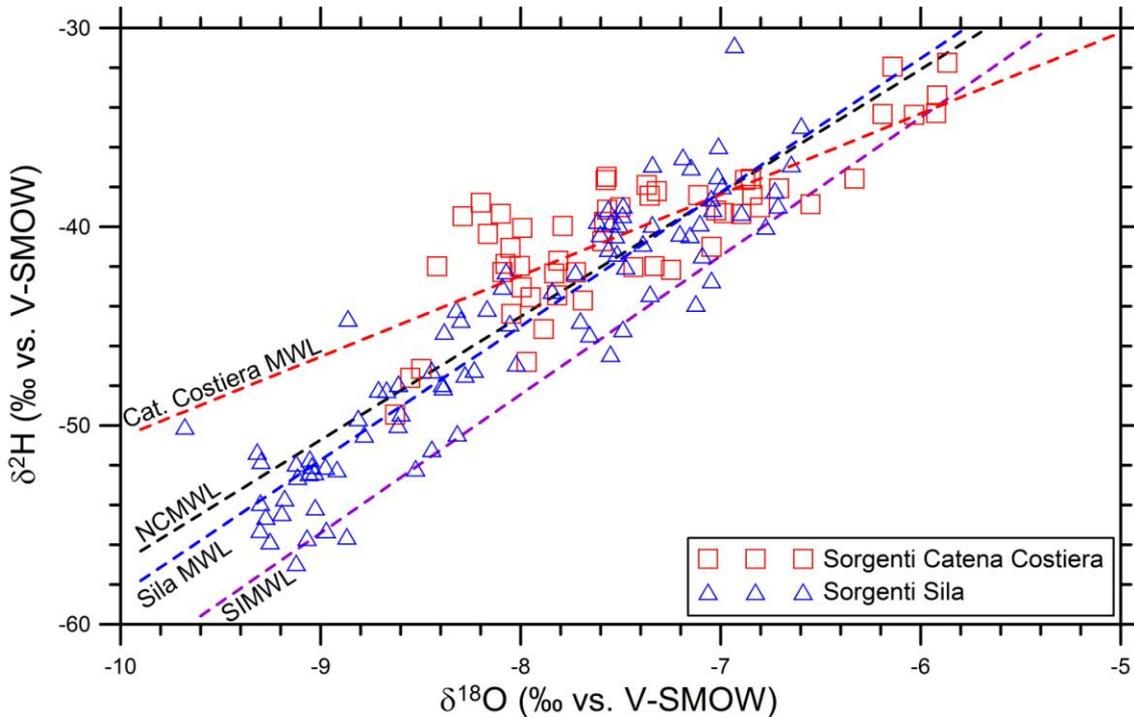


Figura 12 - Diagramma di correlazione fra valori di $\delta^2\text{H}$ e valori di $\delta^{18}\text{O}$ per le 87 sorgenti raccolte nel massiccio della Sila, comprese le aree adiacenti, e le 54 sorgenti raccolte nella Catena Costiera ed aree adiacenti. In questo modo, sono state definite le rette meteoriche della Sila (Sila MWL) e della Catena Costiera (Coastal Chain MWL). Per comparazione sono riportate anche la retta meteorica della Calabria Settentrionale (NCMWL, ottenuta in questo lavoro) e la retta meteorica dell'Italia Meridionale (SIMWL, da Longinelli e Selmo, 2003).

Sono state così ricavate le rette meteoriche della Sila ($N = 87$; $R^2 = 0.845$):

$$\delta^2\text{H} = 6.74 \cdot \delta^{18}\text{O} + 8.91, \quad (5)$$

e della Catena Costiera ($N = 54$; $R^2 = 0.662$):

$$\delta^2\text{H} = 4.08 \cdot \delta^{18}\text{O} - 9.84. \quad (6)$$

L'equazione (6) presenta un'intercetta negativa ed una pendenza decisamente più bassa di quella dell'equazione (5). La bassa pendenza suggerisce che i campioni prelevati in Catena Costiera sono fortemente affetti da fenomeni evaporativi verificatisi sia sulle gocce di pioggia durante la caduta verso il suolo sia sulle acque ristagnanti sul suolo prima dell'infiltrazione. Gli effetti evaporativi sono molto meno importanti per i campioni della Sila come indicato dalla pendenza dell'equazione (5). La diversa influenza dell'evaporazione sui due gruppi di campioni di acqua è in accordo con la differente evapotraspirazione media annua calcolata per la Sila e per la Catena Costiera, come discusso nella sezione 4.2.

Nonostante le considerevoli differenze fra le due rette meteoriche, i due gruppi di sorgenti hanno valori simili di eccesso di deuterio: 19.3 ± 3.6 (1σ) ‰ per la Catena Costiera e 19.1 ± 2.7 ‰ per

l'altopiano della Sila. In base a questa similarità dei valori di eccesso di deuterio per i due gruppi di acque ne consegue che: (i) i differenti effetti evaporativi che interessano le acque delle due aree non ha alcuna influenza apprezzabile sui valori di eccesso di deuterio; (ii) non avviene alcuna aggiunta significativa di umidità derivante da processi di re-evaporazione al vapore acqueo nelle aree di studio, in quanto questo processo comporterebbe un aumento del valore di eccesso di deuterio. Di conseguenza, i valori di eccesso di deuterio decisamente simili delle due aree possono essere considerati come una solida evidenza a favore della presenza di un'unica sorgente di vapore acqueo per entrambi i gruppi di acque meteoriche. Questa sorgente di vapore acqueo è evidentemente situata ad Occidente della penisola Calabrese, come indicato dalla provenienza dominante da Ovest delle masse d'aria e delle nuvole (vedi sezione 4.2). E' interessante notare come il valore di eccesso di deuterio prossimo a 19‰ è intermedio fra il valore del Mediterraneo Orientale di 22‰ (Gat and Carmi, 1970; Rindsberger et al., 1983) ed il valore del Mediterraneo Occidentale di 13.7‰ (Celle-jeanton et al., 2001), coerentemente con la posizione geografica dell'area di studio.

4.4.3 Relazione fra isotopi stabili e quota altimetrica

Le relazioni fra quota altimetrica e valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ per le sorgenti campionate sono state investigate tenendo conto del differente grado evolutivo, come indicato dalla loro composizione chimica (Figura 13). La dispersione dei valori è significativa per tutti e quattro i gruppi, specialmente per i campioni a composizione Na-Cl, come indicato dal valore relativamente basso del quadrato del coefficiente di regressione: 0.758 per tutto il dataset (N = 141), 0.840 per le acque Ca-HCO₃ (N = 66), 0.800 per le acque Mg-HCO₃ (N = 12), 0.710 per le acque Na-HCO₃ (N = 46) e 0.618 per le acque Na-Cl (N = 16). I gradienti verticali del ¹⁸O per le acque meno evolute, appartenenti alle facies Na-Cl (-0.189 ‰/100 m) e Na-HCO₃ (-0.176 ‰/100 m), sono leggermente inferiori di quelli per le acque più evolute, riconducibili ai tipi chimici Ca-HCO₃ (-0.221 ‰/100 m) e Mg-HCO₃ (-0.310 ‰/ 100 m). Tuttavia l'ultimo valore risulta meno affidabile rispetto ai precedenti dato il limitato numero di campioni da cui è rappresentato e il limitato intervallo di quota in cui si distribuiscono.

Lasciando quindi da parte il gruppo delle acque a composizione Mg-HCO₃, le differenze fra i gradienti isotopici verticali per i restanti 3 gruppi sono relativamente piccole e non giustificano una distinzione basata sul differente grado di evoluzione delle sorgenti considerate.

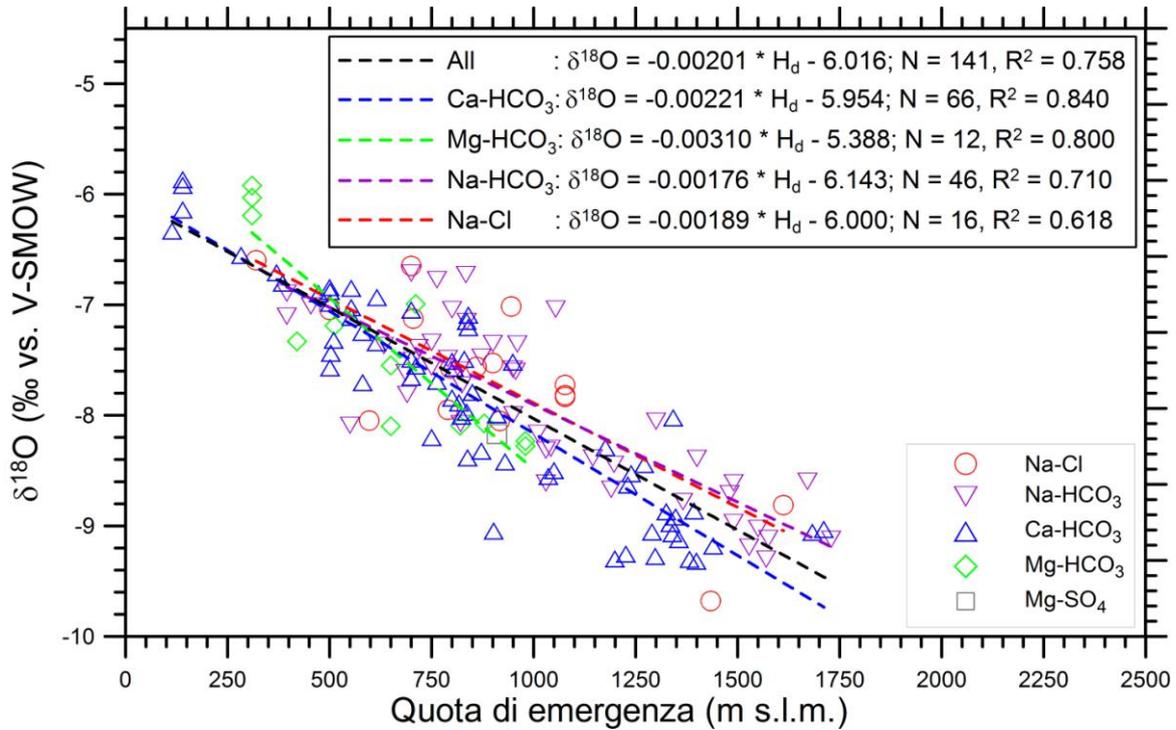


Figura 13 - Diagramma di correlazione fra valore di $\delta^{18}\text{O}$ e quota di emergenza delle sorgenti esaminate, distinte in base alla composizione chimica. L'equazione lineare di regressione per ogni facies chimica è riportata nel grafico.

Separando le acque campionate in base alle due aree principali di campionamento, si ottengono le seguenti relazioni lineari fra valori isotopici e quote di emergenza (H_d in metri):

Catena Costiera (N = 54):

$$\delta^{18}\text{O} = -0.00222 \cdot H_d - 5.943 \quad (R^2=0.752) \quad (7)$$

$$\delta^2\text{H} = -0.00895 \cdot H_d - 34.12 \quad (R^2=0.488) \quad (8)$$

Massiccio della Sila (N = 87):

$$\delta^{18}\text{O} = -0.00205 \cdot H_d - 5.943 \quad (R^2=0.717) \quad (9)$$

$$\delta^2\text{H} = -0.01450 \cdot H_d - 30.41 \quad (R^2=0.670). \quad (10)$$

Le due equazioni $\delta^{18}\text{O}$ - H_d (7) e (9) hanno la stessa intercetta e pendenza confrontabile. Lo stesso valore di $\delta^{18}\text{O}$ a livello del mare indica che i vapori atmosferici provengono dalla stessa area sorgente, verosimilmente situata ad ovest della penisola calabrese (vedi sopra).

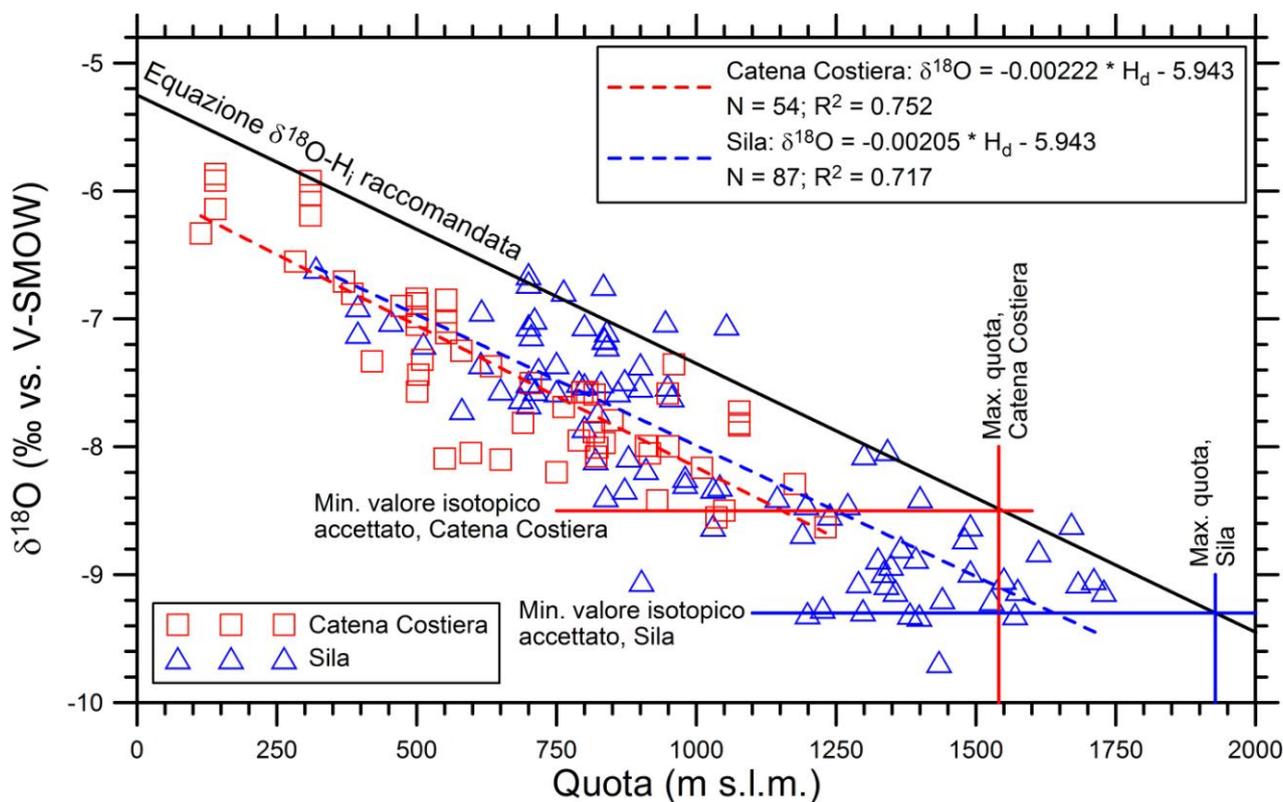


Figura 14 - Diagramma di correlazione $\delta^{18}\text{O}$ vs. quota per le sorgenti delle due principali aree campionate, la Sila e la Catena Costiera.

Poiché le differenze osservabili nel diagramma di correlazione $\delta^{18}\text{O}$ -quota fra i campioni della Catena Costiera e quelli della Sila sono uguali alle variazioni di $\delta^{18}\text{O}$ nel tempo osservate per le sorgenti analizzate più volte (variazioni di $\delta^{18}\text{O}$ da 0.05 a 0.30‰), non vi è alcun motivo per adottare due differenti relazioni fra valori isotopici e quota per la Catena Costiera e per la Sila. È più ragionevole proporre un unico gradiente isotopico verticale di -0.210 ‰/100 m (intermedio fra le equazioni 7 e 9) per il settore Nord della Calabria, che include sia la Sila che la Catena Costiera. Avendo tenuto conto, in precedenza, della quota di emergenza H_d (e non della quota di infiltrazione H_i) l'intercetta della relazione $\delta^{18}\text{O}$ - H_i deve essere opportunamente modificata considerando i seguenti vincoli:

- (a) $H_i > H_d$ con $H_i - H_d$ differenti fra una sorgente e un'altra;
- (b) H_i non può essere più alto della massima quota topografica locale, che è 1541 m s.l.m. in Catena Costiera e 1928 m s.l.m. per l'altopiano della Sila (vedi sezione 4.2 per ulteriori dettagli).

Per rispettare questi due i vincoli, è stata adottata la seguente procedura:

- (1) per entrambe le aree studiate è stato tracciato un limite verticale corrispondente alla massima quota dei rilievi locali in **Figura 14** e (2) un limite orizzontale definito dal valore minimo accettato di $\delta^{18}\text{O}$, che è debolmente superiore al valore minimo misurato; (3) la relazione ricercata $\delta^{18}\text{O}$ - H_i è

definita dal punto di intersezione (uno per la Sila e uno per la Catena Costiera) delle linee corrispondenti a questi due limiti, a condizione che essa abbia una pendenza di -0.210 ‰/100 m.

Si è proceduto per tentativi, ed i passi (2) e (3) sono stati ripetuti fino a che un numero soddisfacente di campioni si sono venuti a trovare al di sotto della linea a pendenza -0.210 ‰/100 m e al di sopra della linea orizzontale tracciata attraverso il minimo valore isotopico accettato. Sfortunatamente è risultato impossibile ritrovare tutti i campioni al di sotto della relazione $\delta^{18}\text{O}-H_i$ e al di sopra del minimo valore isotopico misurato accettato, a causa delle variazioni isotopiche nel tempo, di errori analitici e altre ragioni. Le variazioni isotopiche nel tempo potrebbero essere legate, per una stessa sorgente, alla presenza di differenti aree di ricarica, situate a quote distinte, che contribuiscono in modo variabile nel tempo alla sua alimentazione. Questa situazione è tipica delle sorgenti carsiche, ma può verificarsi anche in assetti geologico-idrogeologici differenti.

In base alle approssimazioni sopra descritte, la relazione $\delta^{18}\text{O}-H_i$ (H_i in m) preferibile è:

$$\delta^{18}\text{O} = -0.00210 \cdot H_i - 5.25. \quad (11)$$

Lo stesso approccio è stato applicato ai valori di $\delta^2\text{H}$, adottando un gradiente di 1.45‰/100 m sia per il massiccio della Sila che per la Catena Costiera, ed ottenendo le seguenti equazioni $\delta^2\text{H}-H_i$ (H_i in m):

$$\delta^2\text{H} = -0.0145 \cdot H_i - 26. \quad (12)$$

per il massiccio della Sila e

$$\delta^2\text{H} = -0.0145 \cdot H_i - 21 \quad (13)$$

per la Catena Costiera.

Il gradiente isotopico verticale di -0.21 ‰/100 m per il ^{18}O è molto vicino al valore medio di -0.2‰/100 m proposto da [Longinelli e Selmo \(2003\)](#) per le acque di pioggia campionate in nove differenti aree d'Italia.

Esso risulta, inoltre, in accordo con i gradienti isotopici verticali derivati in base ai valori di $\delta^{18}\text{O}$: (i) misurati per le precipitazioni caratterizzanti differenti aree italiane, con valori che vanno da -0.10 a -0.34‰/100m ([Zuppi et al. 1974](#); [Hauser et al. 1980](#); [Bortolami et al. 1979](#); [Anzà et al., 1989](#); [Conversini and Tazioli 1993](#); [D'Amelio et al., 1994](#); [Paternoster et al., 2008](#)), (ii) misurati per sorgenti effimere italiane, utilizzando l'approccio SSA, con valori fra -0.11 e -0.35‰/100m ([Panichi et al., 1974](#); [Fancelli and Nuti 1975](#); [Nuti et al., 1977](#); [D'Amore et al., 1979](#); [Panichi et al., 1979](#); [Caboi and Noto 1982](#); [Celati et al. 1991](#); [Conversini and Tazioli 1993](#); [Mussi et al., 1998](#)); (iii) acque fluviali di altre zone del Mediterraneo, fra -0.26 a -0.29 ‰/100m ([Poage and Chamberlain 2001](#); [Schemmel et al. 2013](#)).

Analogamente, il gradiente isotopico verticale per il valore di $\delta^2\text{H}$ di $-1.46 \text{‰}/100 \text{ m}$ è prossimo a quello medio di $-1.4 \text{‰}/100 \text{ m}$ ($R^2=0.5$) calcolato in base ai dati di [Longinelli e Selmo \(2003\)](#) per le precipitazioni del sud Italia.

4.5. Conclusioni

Quanto sopra riportato è il primo tentativo per vincolare le relazioni esistenti fra valori isotopici ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) e quota per le acque meteoriche della Calabria settentrionale, applicando l'approccio SSA ad un dataset di 141 sorgenti, opportunamente distribuite nella Catena Costiera e nel massiccio della Sila. Dopo un'analisi preliminare delle caratteristiche chimiche ed isotopiche delle sorgenti, sono state analizzate le relazioni esistenti fra valori isotopici ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) e quote di emergenza, mediante un'opportuna procedura che tiene conto delle incertezze sui dati prodotti, ricavando i seguenti gradienti isotopici verticali: $\Delta(\delta^{18}\text{O}) = -0.21 \text{‰}/100 \text{ m}$ e $\Delta(\delta^2\text{H}) = -1.45\text{‰}/100 \text{ m}$. Le incertezze attese legate alle variazioni temporali dei valori isotopici sono $<346 \text{ m}$ per la relazione che implica il $\delta^{18}\text{O}$ e $<115 \text{ m}$ per la relazione che coinvolge il $\delta^2\text{H}$. Nonostante la complessità topografica ed idrogeologica a piccola scala, la Catena Costiera e il massiccio della Sila mostrano robuste relazioni isotopo/quota; inoltre, i dati isotopici raccolti sono coerenti con la provenienza occidentale (tirrenica) delle masse d'aria, che induce precipitazioni orografiche prevalenti sul lato sopravvento della Catena Costiera. Le relazioni ottenute sono di fondamentale importanza non solo per lo studio delle emergenze termali della Calabria settentrionale, come vedremo nei prossimi capitoli, ma anche per altre applicazioni, come già sottolineato nella sezione 4.1.

5. Aree termali della Calabria settentrionale

5.1 Guardia Piemontese

5.1.1 Inquadramento geologico e idrogeologico locale

Da un punto di vista geologico, le Terme di Guardia Piemontese ricadono nel settore Nord dell'Arco Calabro Peloritano, in particolar modo nella porzione Nord della Catena Costiera, dove è ben esposta la sovrapposizione delle unità cristalline al di sopra di quelle appenniniche (ACP, vedi capitolo 2) (Figura 1).

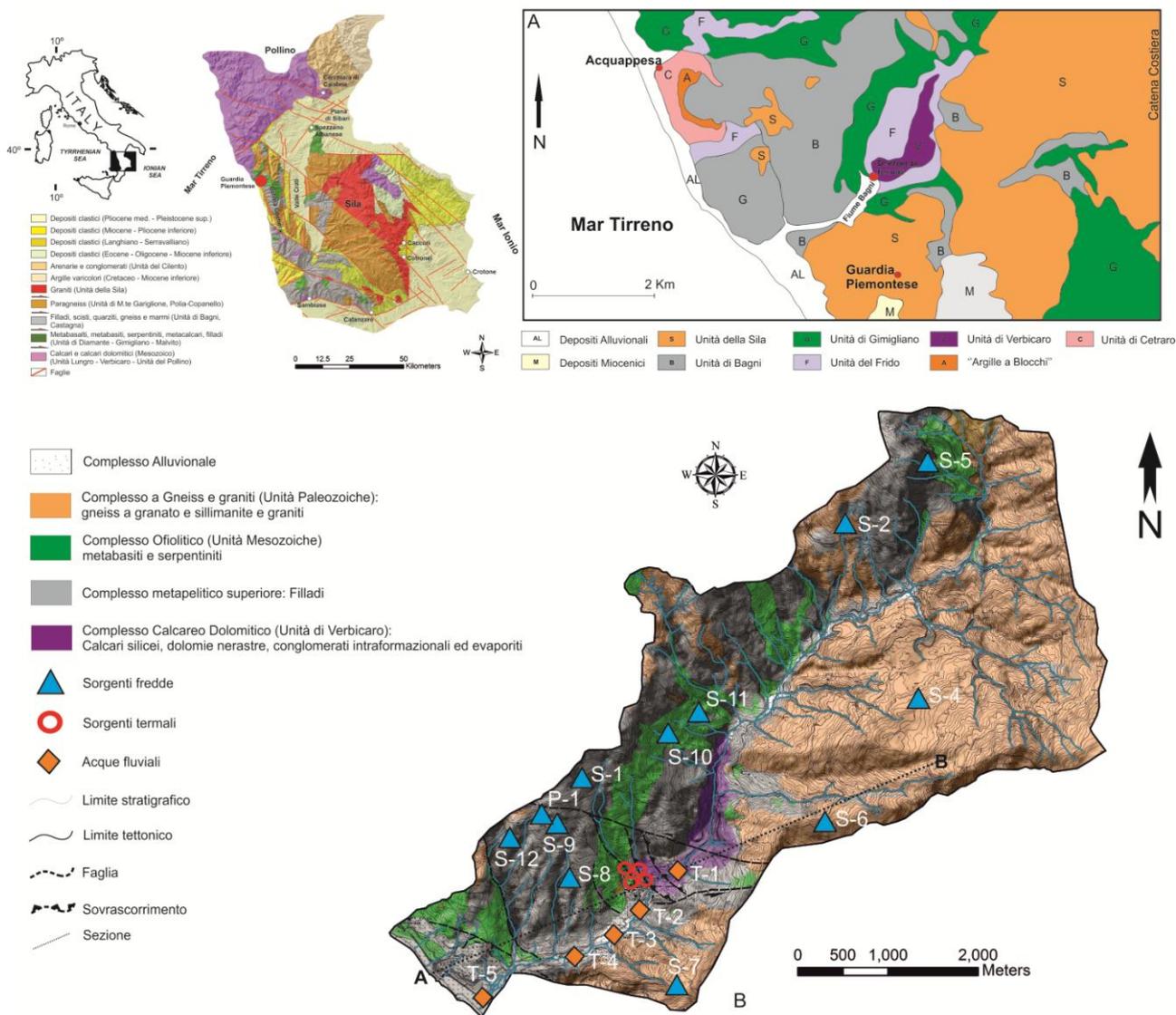


Figura 15 - Mappa dei complessi idrogeologici principali con la localizzazione delle sorgenti campionate (Modificata da Dietrich et al. 1976). La sezione A-B è riportata in Figura 17. La carta geologica semplificata dell'area di Guardia Piemontese/Acquappesa è mostrata in alto a destra.

L'area di studio, nello specifico, ricade all'interno del bacino del Fiume Bagni, dove l'unità appenninica di Verbicaro ([Dietrich, 1976](#); [Amodio et al. 1976](#)) affiora nella finestra tettonica di Guardia Piemontese, dove la sottostante Unità di Cetraro si approssima alla superficie ([Figura 15](#)) ([Vespasiano et al. 2012a](#)).

L'Unità di Cetraro è costituita da filladi calcaree con intercalazioni di quarziti e calcari, dolomie ed evaporiti Triassiche ed è ben esposta vicino ai centri di Cetraro e Acquappesa. La formazione carbonatico-evaporitica triassica conosciuta come Anidriti di Burano ([Martinis and Pieri, 1964](#)), presumibilmente simile all'Unità di Cetraro, è stata incontrata a varie profondità dai pozzi Agip Burano 1, Fossombrone 1, Perugia 2, Antrodoco 1 e Foresta Umbra 1, situati in diverse aree del territorio italiano. Questi pozzi hanno mostrato che, in profondità, le Anidriti di Burano sono costituite da gesso e anidrite prevalenti, accompagnate da halite, in quantità minori. Quindi, è lecito ipotizzare che le evaporiti di Cetraro, in profondità, abbiano una composizione mineralogica simile a quella delle Anidriti di Burano. Le condizioni di P-T stimate per l'Unità di Cetraro indicano una facies a scisti verdi con un'evoluzione polifasica ([Rossetti et al. 2004](#); [Iannace et al. 2007](#))



Figura 16 - Unità tettoniche e litologiche del settore Nord-Ovest della Calabria (modificato da [Iannace et al. 2005a,b, 2007](#)).

L'Unità di Verbicaro consiste prevalentemente di calcari dolomitici e dolomie di età che vanno dal Triassico inferiore fino al Miocene (Iannace et al. 2007), ma che include anche evaporiti Triassiche (Figure 16 e 17 D-F). Le due unità appenniniche sono separate dalle così dette “Argille a blocchi” (Figure 15A e 18) consistenti in scisti grigi che incorporano blocchi metamorfici e carbonatici dell'Unità di Cetraro (Dietrich, 1976).

Le unità cristalline presenti all'interno del bacino del Fiume Bagni, che si sovrappongono alle unità appenniniche, sono (dal basso verso l'alto): l'Unità del Frido, formata da scisti neri e intercalazioni di quarziti; l'Unità di Gimigliano, che comprende metabasiti con strutture a pillow, serpentiniti, marne e, nella sua parte sommitale, scisti seguiti da un'alternanza di filladi (Amodio et al. 1976; Dietrich, 1976; Apollaro et al. 2007a, 2011; Vespasiano et al. 2012b); l'Unità di Bagni, composta da filladi, calcari e dolomie; l'Unità della Sila, formata da anfiboliti e gneiss granatiferi (Amodio et al., 1976; Dietrich, 1976; Scarciglia et al. 2008; Buccianti et al. 2009; Apollaro et al. 2009; Guagliardi et al. 2013). Le rocce ignee e metamorfiche sono ricoperte da depositi Miocenici che comprendono conglomerati, areniti, argille e calcari siltosi con evaporiti messiniane (Dietrich, 1976).

I principali complessi idrogeologici dell'area di studio includono le rocce metamorfiche e sedimentarie al di sopra dei principali sovrascorrimenti (Figura 18) e i carbonati mesozoici al di sotto di essi. I complessi idrogeologici superficiali comprendono depositi alluvionali, gneiss e graniti, rocce ofiolitiche e metapeliti (Figure 15 e 18). Sono caratterizzati dalla presenza di acquiferi sospesi da cui scaturiscono generalmente sorgenti fredde effimere. I complessi profondi affiorano nella finestra tettonica di Guardia Piemontese. Il più profondo è costituito da una successione carbonatica Mesozoica ospitante il principale acquifero dell'area di studio, che si sviluppa specialmente dove si riscontra un aumento di permeabilità legata ai sistemi di faglie, fratture e fenomeni carsici, come generalmente osservato in siti con caratteristiche idrogeologiche e geologiche simili a quelle dell'area in oggetto (Freeze and Cherry, 1979; Quattrocchi et al. 2000).



Figura 17 - Affioramenti dell'area di studio: (A) L'Unità di Cetraro vicino al paese di Acquappesa. La linea tratteggiata marca il contatto fra le filladi (alla base) e le dolomie, calcari e intercalazioni di gesso (nella parte alta). (B) Particolare della figura A, in cui è mostrata l'alternanza degli strati di gesso e di carbonati. (C) Vista generale della finestra tettonica di Guardia Piemontese. (D) Calcari ben stratificati dell'Unità di Verbicaro, tagliati da una faglia ad alto angolo, indicata dalla linea rossa (bacino del Fiume Bagni). (E) Calcari dell'Unità di Verbicaro tagliati da una faglia N-S (linea rossa). (F) Calcari selciferi in strati sottili dell'Unità di Verbicaro affioranti in prossimità delle emergenze termali. E' evidente la verticalizzazione degli strati. (G) Faglia a basso angolo N160 (linea rossa) nella zona delle emergenze termali. (H) Particolare della figura G dove è evidenziata la fascia cataclastica.

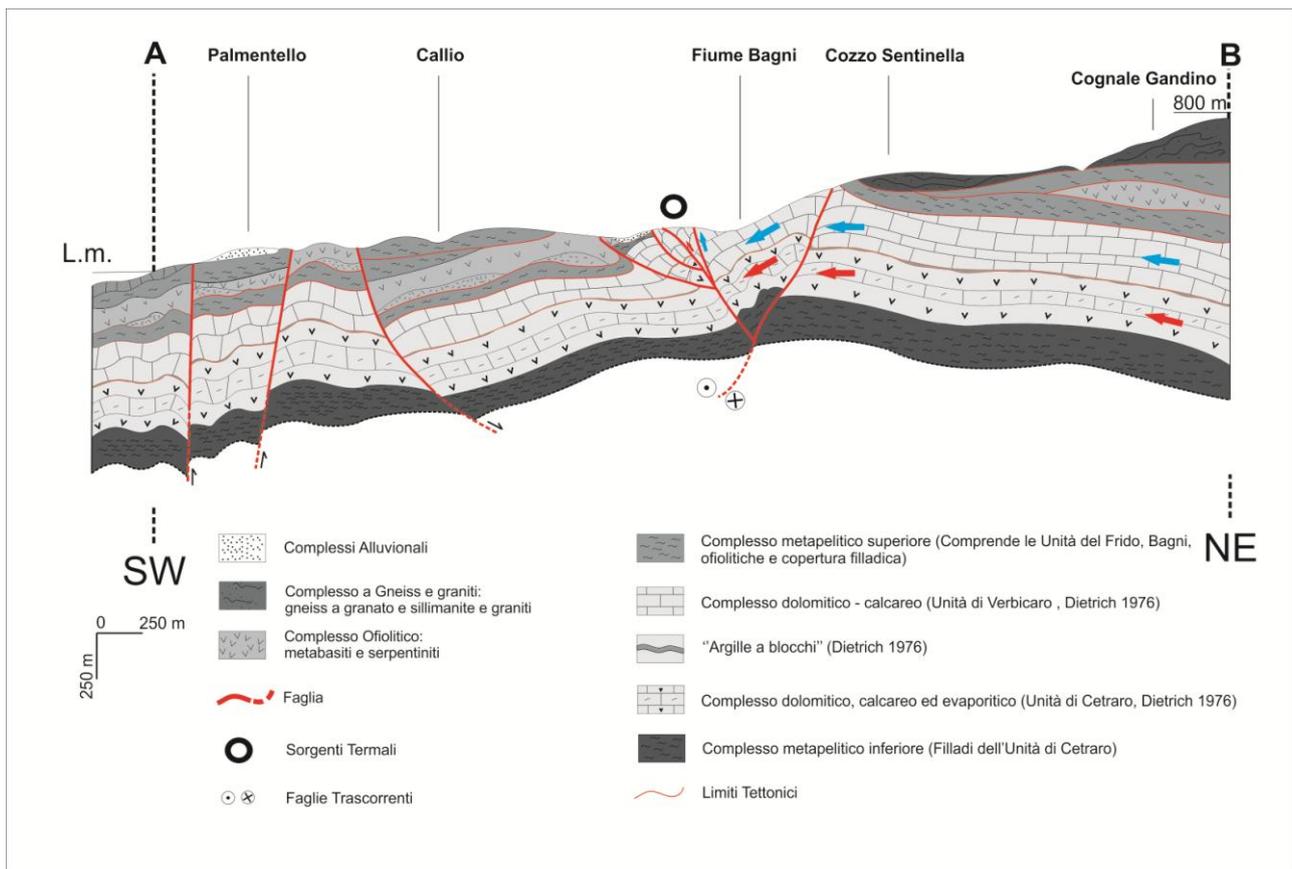


Figura 18 - Sezione geologica-idrogeologica schematica passante per la finestra tettonica di Guardia Piemontese. In essa sono evidenziati i due circuiti termali freddo e caldo. La localizzazione della sezione è riportata in Figura 14.

In base alle caratteristiche geologiche ed idrogeologiche del sito termale è lecito ipotizzare che le acque calde e fredde delle Terme Luigiane di Guardia Piemontese provengano da due sistemi separati: uno freddo e relativamente poco profondo che si sviluppa all'interno dell'Unità di Verbicario ed uno profondo e caldo ospitato nell'Unità di Cetraro. L'Unità delle Argille a Blocchi funge da *aquitard*, separando i due acquiferi (Figura 18). Le faglie e le fratture localmente presenti nell'area, probabilmente, controllano la circolazione e la risalita delle acque in esame, ovvero l'infiltrazione delle acque meteoriche e la loro risalita presso lo stabilimento termale, come già riconosciuto in studi precedenti (e.g., Gurrieri et al. 1984; Italiano et al. 2010).

In particolare, nell'area immediatamente prossima alle emergenze, ritroviamo faglie sia ad alto che a basso angolo accompagnate da zone cataclastiche relativamente ampie. Le faglie principali hanno direzione NW-SE come uno dei sistemi regionali del settore nord della Calabria (Van Dijk et al. 2000; Tansi et al. 2007). I sistemi a basso angolo, ad andamento N-S prevalente, mostrano geometria e cinematiche tipiche dei sovrascorrimenti, ricollegati cinematicamente ai sistemi strike-slip NW-SE (Figura 19).

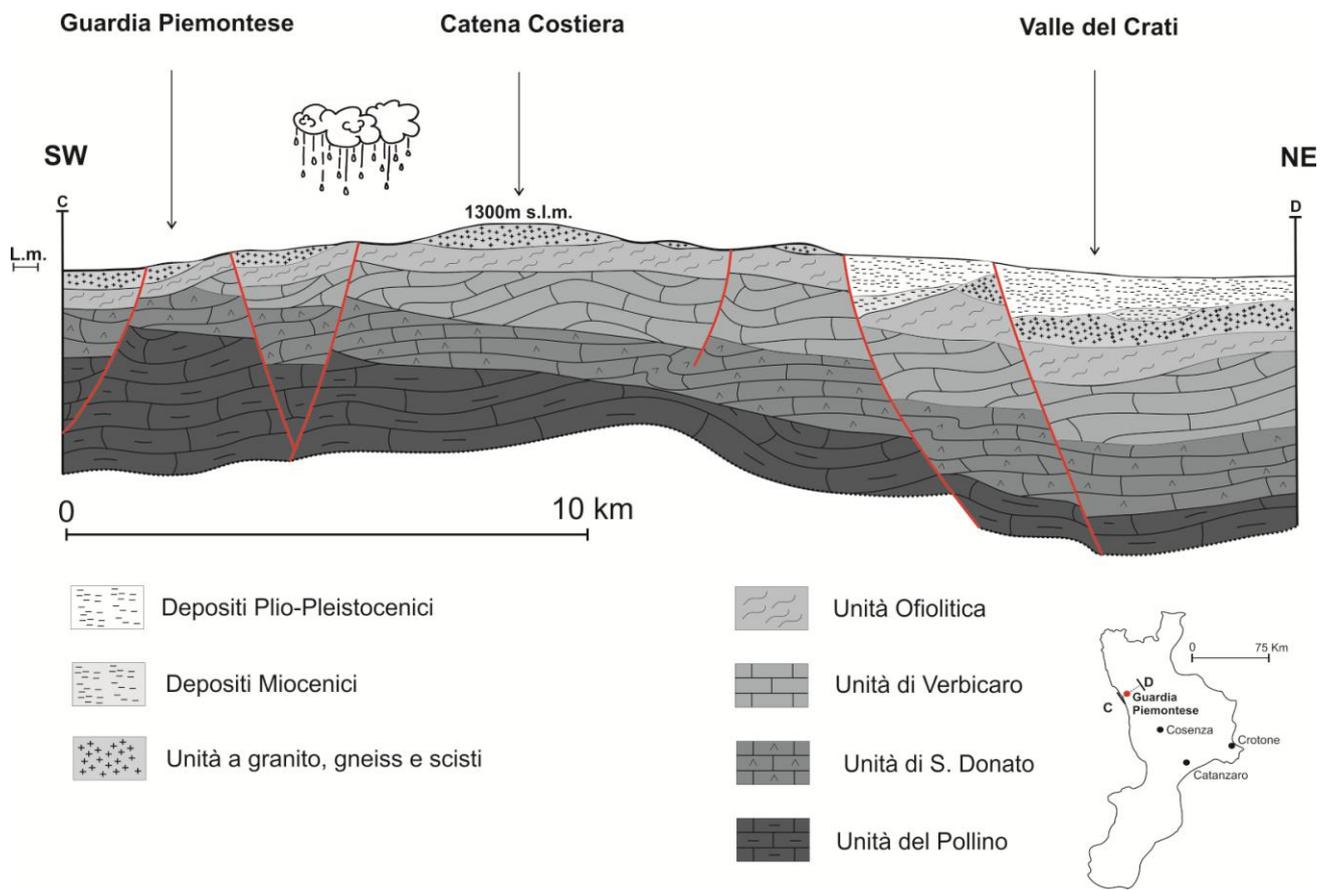


Figura 19 - Sezione geologica crostale con orientazione NE-SW ottenuta attraverso l'utilizzo di dati sismici. La sezione mostra l'assetto strutturale generale della Catena Costiera e della Valle Crati. In particolare, la sezione evidenzia i rapporti esistenti fra l'Unità del Pollino (presente nella parte più profonda), l'Unità di San Donato (che comprende l'Unità di Cetraro e che occupa una posizione intermedia) e la sovrastante Unità di Verbicaro. Le tre unità carbonatiche sono sormontate da unità cristallino-metamorfiche e l'intera successione è ricoperta da depositi Neogenici-Quaternari. Sono mostrati inoltre i principali sistemi di faglia (modificato da [Cello et al. 1981](#)).

I sovrascorrimenti sono associati a pieghe locali dei calcari stratificati e anticlinali con vergenza occidentale, confermando la risalita e localmente l'estrusione delle unità carbonatiche profonde. Le fasce cataclastiche probabilmente agiscono da limite di permeabilità locale ([Figura 17 G e H](#)), separando i flussi profondi, caldi e freddi, in prossimità dell'emergenza, sebbene una minima miscelazione potrebbe avvenire vicino la superficie a causa della presenza di fratture interconnesse.

5.1.2 Caratteristiche delle Terme Luigiane

Nello stabilimento Termale di Guardia Piemontese sono presenti 4 sorgenti: tre calde ed una fredda. Le tre emergenze calde hanno temperatura all'emergenza di 40.9 ± 3.3 °C e sono chiamate "Sorgente Calda", "Caronte" e "Minosse" ([Figura 20](#)). La sorgente fredda (chiamata Sorgente

Fredda), invece, ha temperatura decisamente più bassa, intorno ai 21.7 °C, ma sempre relativamente superiore alle temperature medie delle sorgenti fredde localizzate nell'area di Guardia Piemontese ($14,6 \pm 1,5$ °C). Le portate sono dell'ordine dei 100 L/s per la Sorgente Fredda, emergenza proveniente dall'acquifero relativamente poco profondo dell'Unità di Verbicaro (vedi paragrafo precedente), e circa 5 L/s complessivamente per le sorgenti Calda, Caronte e Minosse alimentate dall'acquifero profondo dell'Unità di Cetraro (vedi paragrafo precedente).



Figura 20 - (a) (b) sorgente Minosse (c) sorgente Caronte. In entrambe si notano i precipitati di calcite e zolfo, che formano una sottile pellicola all'interfaccia acqua-aria.

Le acque calde e fredde all'emergenza vengono prima canalizzate e convogliate in vasche aperte all'atmosfera, per poi essere trasferite presso i centri di San Francesco e Terme Nuove. I tempi di residenza nelle vasche sono relativamente piccoli, ma sufficienti per far sì che avvenga: assorbimento di O_2 atmosferico e conseguente ossidazione di parte del solfuro disciolto a zolfo; perdita di CO_2 e conseguente precipitazione di calcite. La testimonianza di questi processi è data dalla presenza di precipitati di calcite e zolfo, che formano una sottile pellicola all'interfaccia acqua-aria, in tutte le vasche (Figura 20).

I gas disciolti (Gurrieri et al. 1984; Italiano et al. 2010), provenienti per lo più dalle sorgenti Fredda e Calda, sono costituiti essenzialmente da N_2 , accompagnato da CH_4 , CO_2 and H_2S , in ordine decrescente di importanza, con percentuali in volume di $69.5 \pm 12.1 N_2$, $16.8 \pm 6.8 CH_4$, $10.1 \pm 5.5 CO_2$, e $3.4 \pm 2.8 H_2S$ per la sorgente Calda e valori di $90.9 \pm 3.5 N_2$, $4.7 \pm 1.3 CH_4$, $2.5 \pm 1.3 CO_2$, e $0.9 \pm 0.4 H_2S$ per la sorgente Fredda. In media, la percentuale in volume di O_2 è di circa 0.04 ± 0.10 nella sorgente Calda e 1.0 ± 1.5 nella sorgente Fredda. È evidente il maggior contenuto di gas atmosferici nella seconda rispetto alla prima. L'acquisizione di tali gas è responsabile dell'ossidazione dell'acido solfidrico, ad opera dell'ossigeno atmosferico; ciò comporta anche un aumento dello N_2 ed un impoverimento in CH_4 e CO_2 , come già sottolineato da Gurrieri et al. (1984)

e Italiano et al. (2010). Pertanto, l'acqua che fuoriesce dalla falda superficiale ospitata nell'Unità di Verbicaro deve venire a contatto con l'atmosfera a monte del punto di emergenza.

5.1.3 Campionamento ed analisi di laboratorio

Il campionamento delle sorgenti di interesse è stato portato avanti nel periodo luglio 2011 - giugno 2012. Durante la campagna geochimica sono state campionate 16 sorgenti, un pozzo poco profondo e 5 acque fluviali del Fiume Bagni, prelevate in punti differenti, ossia 1 campione a monte delle emergenze termali e 4 a valle. La localizzazione dei punti di campionamento è riportata in **Figura 15**. Le sole Terme Luigiane sono state poi ri-campionate nel maggio 2013. Durante questa seconda fase è stata notata la presenza di un piccolo scarico, che riversa un piccolo flusso d'acqua termale, proveniente dalla sorgente Calda, in una vasca di monte della sorgente Fredda. Per questo motivo, nel maggio del 2013, sono stati prelevati nuovi campioni, sia a monte che a valle dello scarico. Si sottolinea che i campioni raccolti precedentemente non sono rappresentativi della sorgente Fredda, ma di una miscela costituita prevalentemente dalla sorgente Fredda (70% circa) e subordinatamente dalla Calda (30% circa).

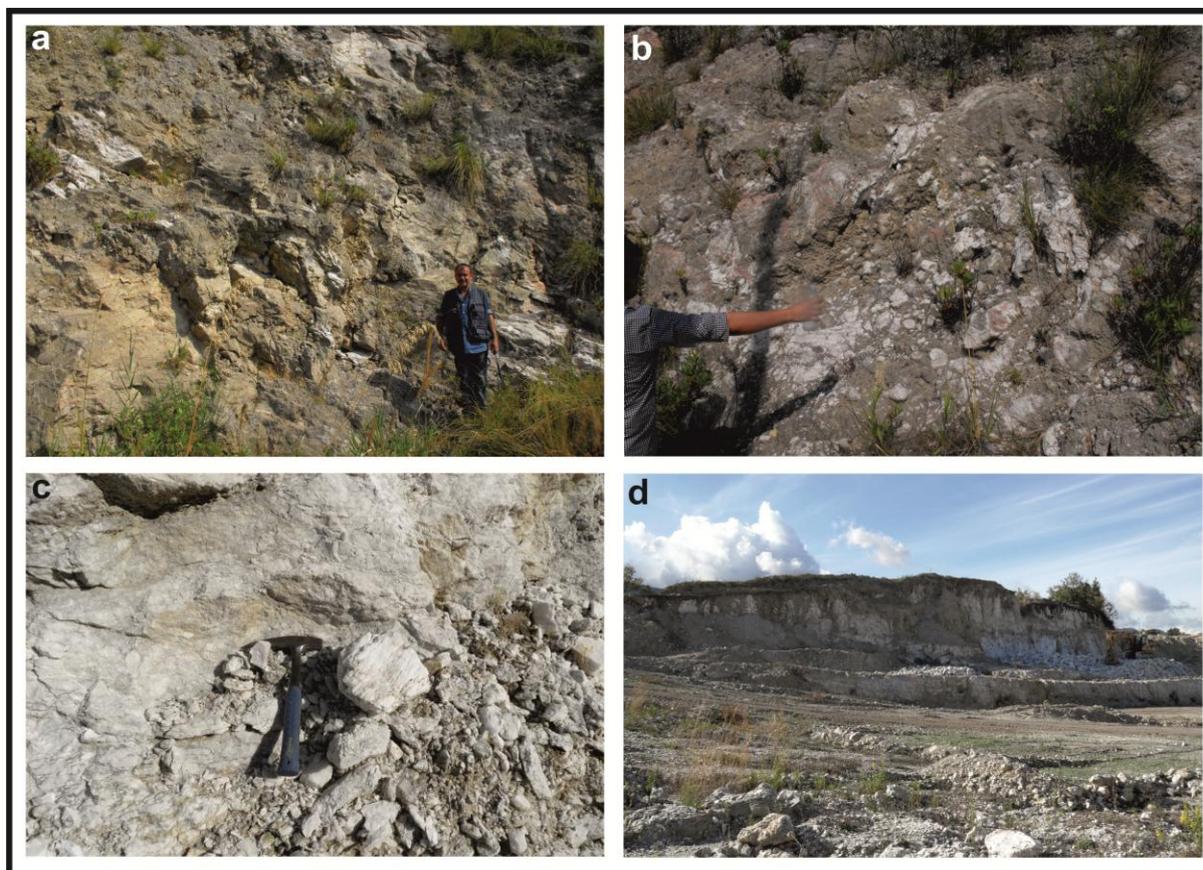


Figura 21 - Dettaglio delle aree di campionamento delle rocce evaporitiche. Nelle foto (a) e (b) sono mostrati i gessi Mesozoici affioranti presso Acquappesa (settore centro-nord della Catena Costiera, versante ovest), mentre nelle foto (c) e (d) è rappresentata la cava di Lattarico (CS) dove sono stati campionati i gessi Messiniani.

Per confronto, sono stati prelevati ed analizzati per il valore di $\delta^{34}\text{S}$ alcuni campioni di gesso, sia dalle Unità evaporitiche Mesozoiche, sia dalle Unità evaporitiche Mioceniche, presso Acquappesa e Lattarico rispettivamente (Figura 21).

5.1.4 Parametri Fisico - Chimici

Durante la campagna geochimica del maggio 2013 sono state misurate temperature medie di $37,8 \pm 1,2$ °C per le tre sorgenti calde (Calda, Caronte e Minosse) e di $20,3 \pm 2,7$ °C per la Fredda. Entrambi i valori sono significativamente superiori rispetto a quelli degli acquiferi sospesi superficiali che alimentano le sorgenti fredde locali che hanno temperature medie di $14,6 \pm 1,5$ °C (come già evidenziato nel paragrafo 5.1.2). Queste ultime, a loro volta, sono molto vicine alle temperature medie annue del bacino idrico del Fiume Bagni ($17,0 \pm 5,6$ °C). I valori di pH delle sorgenti calde ($6,52 \pm 0,04$) sono significativamente minori (considerando l'intervallo di variazione) di quelli della sorgente Fredda ($6,89 \pm 0,05$), mentre i valori di Eh (-339 ± 44 mV) sono confrontabili (-263 ± 78 mV). I parametri chimico-fisici, le concentrazioni dei costituenti disciolti maggiori, minori ed in tracce ed i valori isotopici sono riportati in Tabella 3 e 4.

È interessante osservare la posizione dei punti d'acqua campionati nel diagramma di correlazione temperatura vs. quota (Figura 22), in cui sono riportate, per confronto, le stazioni meteorologiche della Calabria Settentrionale.

ID	Tipologia	X	Y	Data	Temperatura	Eh	pH	Li	Na	K	Mg	Ca	HCO ₃	F ⁻	SO ₄	Cl	H ₂ S	SiO ₂
		<i>utm</i>	<i>utm</i>		°C	<i>mV</i>		<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>
Calda	T	585597	4370560	10/11/2011	38.2	-398	6.53	1.4	1543.9	72.7	52.6	280.8	495.8	4.0	1564.0	1539.9	4.8	39.3
Calda	T	585597	4370560	02/12/2011	38.1	-378	6.54	1.3	1559.7	72.1	48.2	256.4	486.6	3.9	1434.7	1612.8	73.1	40.8
Calda	T	585597	4370560	29/06/2012	39.3	-340	6.49	n.d.	1283.6	79.8	51.5	366.3	450.0	4.3	1236.6	1534.2	12.0	43.8
Calda	T	585597	4370560	14/05/2013	36.26	-309	6.56	1.1	883.0	27.6	60.1	294.4	405.8	2.6	1201.3	1256.1	47.8	32.4
Caronte	T	585597	4370560	02/12/2011	36	-378	6.58	1.1	1463.0	83.5	58.9	269.4	523.2	3.6	1337.3	1646.8	66.4	37.6
Caronte	T	585597	4370560	29/06/2012	39.2	-318	6.49	n.d.	1275.6	75.0	46.1	355.7	469.8	4.2	1178.5	1512.4	21.3	37.3
Caronte	T	585597	4370560	14/05/2013	36.56	-266	6.52	1.1	880.1	17.3	49.2	271.4	411.9	2.7	1201.5	1267.2	39.9	32.1
Minosse	T	585597	4370560	02/12/2011	38.6	-384	6.56	1.1	1517.0	90.7	64.1	279.8	543.1	3.2	1377.2	1657.4	53.1	41.8
Minosse	T	585597	4370560	29/06/2012	38.8	-324	6.46	n.d.	1290.0	79.5	49.7	360.7	451.5	4.3	1205.5	1524.1	17.3	36.9
Minosse	T	585597	4370560	14/05/2013	37.15	-295	6.48	1.1	885.5	17.5	49.0	270.0	408.8	2.6	1219.7	1277.2	39.9	31.5
Fredda	T	585597	4370560	10/11/2011	22.8	-347	6.83	0.4	508.7	26.8	31.1	135.9	285.3	1.7	570.4	518.6	2.7	17.1
Fredda	T	585597	4370560	02/12/2011	22.3	-335	6.86	0.6	520.8	28.7	32.1	139.6	341.7	1.5	600.3	539.5	23.9	21.2
Fredda	T	585597	4370560	29/06/2012	21.5	-245	6.9	n.d.	329.9	18.7	23.2	146.2	236.4	1.4	366.1	372.5	3.2	15.1
Fredda	T	585597	4370560	14/05/2013	17.07	-227	6.93	0.2	130.7	2.8	18.0	76.1	155.6	0.7	235.7	174.0	7.3	13.1
Fredda	T	585597	4370560	14/05/2013	17.78	-160	6.94	0.2	162.7	5.5	21.9	90.4	204.4	0.8	245.6	220.5	8.0	13.5
T1	F	585665	4370499	12/10/2011	13.3	48	8.41	n.d.	13.7	0.8	8.2	35.9	148.0	n.d.	38.7	14.6	n.d.	14.8
T2	F	585630	4370390	12/10/2011	25.7	-280	7.35	0.6	766.1	40.0	37.6	173.8	337.1	n.d.	859.3	811.2	n.d.	17.8
T3	F	585541	4370264	12/10/2011	21.7	-214	8.05	0.3	439.9	24.8	25.8	117.8	239.5	n.d.	472.9	442.6	n.d.	19.0
T4	F	585346	4369995	24/10/2011	23.4	-225	8.02	0.4	599.0	32.2	33.3	153.3	245.6	n.d.	544.6	674.2	n.d.	30.3
T5	F	583771	4369151	24/10/2011	22.1	89	8.13	0.4	605.8	31.7	35.1	160.6	293.4	n.d.	685.7	659.4	n.d.	26.0
S1	S	584631	4371830	07/10/2011	16	84	7.98	n.d.	17.1	0.7	4.5	7.1	56.4	n.d.	16.0	18.9	n.d.	17.0
S2	S	587653	4375426	07/10/2011	11.7	151	8.27	n.d.	12.2	0.5	3.5	5.5	61.0	n.d.	5.6	11.3	n.d.	12.5
S3	S	585601	4370548	07/10/2011	15.6	187	7.99	n.d.	15.9	0.8	17.8	66.4	215.1	n.d.	103.7	17.5	n.d.	13.8
S4	S	588690	4372737	07/10/2011	13.3	200	7.65	n.d.	14.3	0.8	7.2	11.3	61.0	n.d.	27.2	11.9	n.d.	20.3
S5	S	588723	4375478	24/10/2011	12.8	160	7.56	n.d.	7.6	0.3	1.7	39.8	157.1	n.d.	8.6	9.1	n.d.	8.0
S6	S	587729	4371378	09/10/2011	13.7	122	6.84	n.d.	14.0	0.5	4.4	6.9	79.3	n.d.	3.6	10.1	n.d.	24.0
S7	S	585975	4369245	09/10/2011	14.1	208	7.39	n.d.	22.3	2.4	29.5	36.5	219.7	n.d.	35.1	17.1	n.d.	16.0
S8	S	584711	4370763	09/10/2011	14.5	190	7.82	n.d.	21.7	0.8	9.5	51.7	184.6	n.d.	17.9	32.0	n.d.	13.8
S9	S	584124	4371369	09/10/2011	15.9	184	8.41	n.d.	7.8	0.4	1.0	34.9	119.0	n.d.	6.6	8.5	n.d.	5.3
S10	S	586004	4372223	12/10/2011	15.4	28	7.81	n.d.	16.1	0.6	7.9	55.8	180.0	n.d.	44.2	13.0	n.d.	15.0
S11	S	586355	4372493	12/10/2011	16.2	124	7.86	n.d.	14.9	0.7	8.7	70.0	187.6	n.d.	70.5	13.3	n.d.	30.3
S12	S	583670	4371300	24/10/2011	15.9	107	7.74	n.d.	19.7	0.8	27.1	56.3	228.8	n.d.	22.9	27.0	n.d.	21.8
P1	P	584129	4371349	24/10/2011	14.8	134	7.73	n.d.	18.0	0.7	17.0	46.2	201.4	n.d.	28.3	26.9	n.d.	16.5

Tabella 3 - Coordinate, parametri chimico-fisici e concentrazioni dei componenti chimici maggiori e minori delle acque calde e fredde dell'area di Guardia Piemontese. HCO₃ indica l'alcalinità in mg HCO₃/L, mentre l'H₂S il solfuro totale come mg H₂S/L. Le sigle T, F, S e P si riferiscono a Terme, Fiume, Sorgente e Pozzo rispettivamente.

ID	Tipologia	X	Y	Data	Temperatura	Li	Be	B	Al	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Se	Rb	Mo	U	Pb	Bi	As	Cd	Ba	Fe	$\delta^{18}\text{O}$	δD	$\delta^{34}\text{S}$ solfuri	$\delta^{34}\text{S}$ solfati
		utm	utm		°C	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	% vs. V-SMOW	% vs. V-CDT	
Calda	T	585597	4370560	02/12/2011	38.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-9.6	-59.6	-2.9	+20
Calda	T	585597	4370560	29/06/2012	39.3	1091.29	0.24	4593.75	12.87	1.48	5.82	18.08	0.33	6.52	8.17	3.39	9573.61	22.84	124.56	<D.L.	1.44	<D.L.	<D.L.	39.36	<D.L.	32.64	6.96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Caronte	T	585597	4370560	02/12/2011	36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-7.5	-47.6	-3.3	+21
Caronte	T	585597	4370560	29/06/2012	39.2	1081.05	0.30	4442.44	12.45	1.53	6.47	17.26	0.33	6.56	7.46	4.66	9321.08	20.85	117.99	<D.L.	1.37	<D.L.	<D.L.	40.38	<D.L.	33.09	1.67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Minosse	T	585597	4370560	02/12/2011	38.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-7.5	-46.8	-2.7	+21
Minosse	T	585597	4370560	29/06/2012	38.8	1143.11	0.25	4727.15	22.31	1.47	6.18	17.21	0.35	6.92	8.70	23.51	9927.92	24.40	132.67	<D.L.	1.57	<D.L.	<D.L.	35.67	<D.L.	33.68	14.52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fredda	T	585597	4370560	02/12/2011	22.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-7.3	-45.3	-2.9	+19
Fredda	T	585597	4370560	29/06/2012	21.5	303.15	0.03	1203.55	32.44	0.02	<D.L.	10.60	0.15	2.15	1.25	<D.L.	2561.90	5.74	31.34	<D.L.	1.86	<D.L.	<D.L.	29.54	0.00	24.30	51.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T1	F	585665	4370499	12/10/2011	13.3	0.40	<D.L.	15.89	3.97	0.51	<D.L.	1.70	0.06	1.05	0.51	3.00	135.83	0.51	1.17	0.60	0.17	<D.L.	<D.L.	0.22	0.00	14.92	12.50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S1	S	584631	4371830	07/10/2011	16	1.39	0.02	11.96	19.68	0.32	0.97	28.02	0.11	1.15	4.86	7.06	56.52	0.30	1.28	0.32	0.01	0.34	0.03	0.34	0.02	6.18	102.63	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S3	S	585601	4370548	07/10/2011	15.6	1.85	<D.L.	22.88	4.01	0.74	0.96	0.36	0.07	1.55	0.61	2.98	458.96	0.86	1.05	6.95	2.44	0.04	<D.L.	5.97	0.04	22.21	6.72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S4	S	588690	4372737	07/10/2011	13.3	0.78	<D.L.	14.93	<D.L.	0.40	0.94	0.30	0.02	1.17	0.35	2.86	77.36	0.61	0.11	1.45	0.02	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.04	8.18	5.52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S6	S	587729	4371378	09/10/2011	13.7	0.34	0.03	10.58	<D.L.	0.35	0.99	0.38	0.02	0.84	0.78	3.95	85.45	0.51	0.26	0.35	0.00	0.06	0.01	<D.L.	0.02	9.69	6.14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S11	S	586355	4372493	12/10/2011	16.2	0.73	<D.L.	26.16	<D.L.	4.77	0.02	0.15	0.08	1.24	0.78	1.93	205.11	0.74	0.64	2.09	0.17	<D.L.	<D.L.	0.16	<D.L.	1.07	3.58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella 4 - Coordinate, temperatura, concentrazioni degli elementi in tracce e caratteristiche isotopiche di alcune fra le acque oggetto di studio. Le sigle T, F e S si riferiscono a Terme, Fiume e Sorgente rispettivamente.

Nel grafico tutte le sorgenti superficiali si posizionano lungo della retta definita dalla equazione (1), avendo differenze fra temperature di emergenza e temperature attese per la quota, ΔT , compresi fra 0.1 e 1.9°C. Le sorgenti termali hanno invece temperature di emergenza da 5 (sorgente Fredda) a 22°C (Sorgenti calde) superiori a quelle attese per la quota poiché provengono da circuiti idrici profondi.

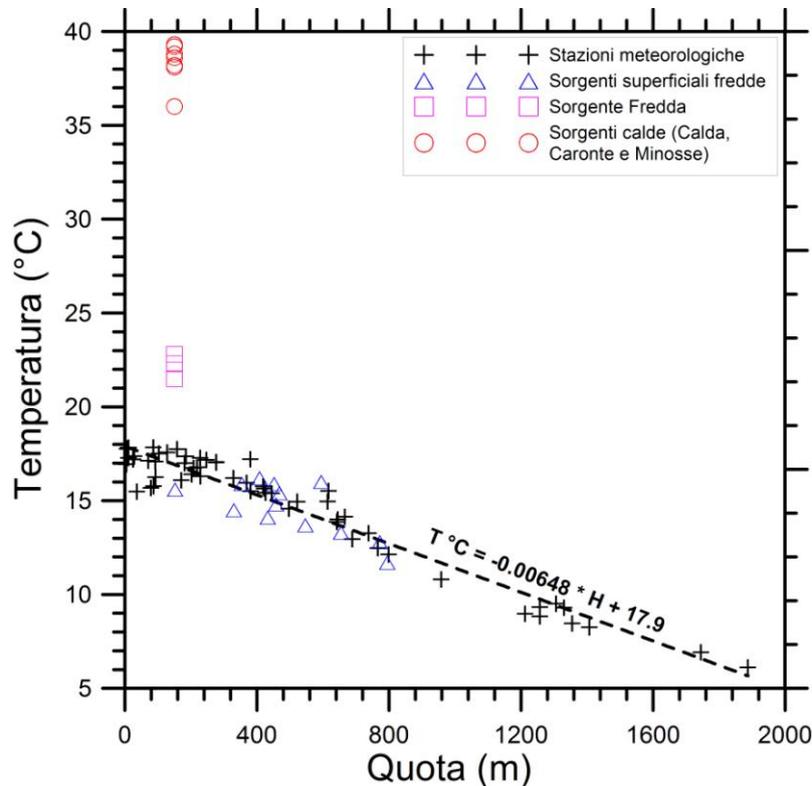


Figura 22 - Diagramma di correlazione temperatura vs. quota per le acque termali e fredde della zona di Guardia Piemontese. Per confronto vengono mostrate le temperature medie annue delle stazioni meteorologiche della Calabria Settentrionale (cricche nere, dati [Arpacal-CFM](#)).

5.1.5 Classificazione delle acque

Le caratteristiche chimiche delle sorgenti in esame sono state inizialmente esaminate attraverso i diagrammi triangolari dei principali cationi e anioni (**Figura 23**), preparati partendo dalle concentrazioni in unità equivalenti (e.g., [Zaporozec, 1972](#)) ed il diagramma di correlazione SO_4 vs. $\text{HCO}_3 + \text{Cl}$ (**Figura 24**) nel quale sono state tracciate alcune linee di iso-salinità ionica totale (SIT) come riferimento. Questi diagrammi evidenziano quanto segue:

(a) Le tre sorgenti calde (Calda, Caronte and Minosse) hanno composizione Na-Cl- SO_4 , con il sodio decisamente prevalente sul K (il rapporto Na/K è di 28.5 ± 5.0 in unità equivalenti). Le sorgenti calde mostrano, inoltre, una SIT decisamente alta, con valori di 154 ± 21 meq/L e TDS di 5008 ± 584 mg/L. Pertanto, seguendo la classificazione di [Freeze and Cherry \(1979\)](#), possono

essere classificate come acque salmastre. Queste caratteristiche chimiche sono legate probabilmente ad interazione acqua-roccia prolungata di acque meteoriche con i livelli profondi dell'Unità di Cetraro, comprendenti sia litotipi carbonatici (ad esempio calcari e dolomie) che litotipi evaporitici (gesso, anidriti e tracce di halite).

(b) La sorgente Fredda appartiene alla stessa famiglia geochemica delle tre emergenze calde (anche il rapporto Na/K è simile, con valori di 31.7 ± 5.3), ma presenta un SIT decisamente più basso (46 ± 20 meq/L). La bassa salinità è coerente con la provenienza delle acque, o della maggior parte di esse, dall'acquifero poco profondo ospitato all'interno dell'Unità di Verbicaro, mentre la composizione Na-Cl-SO₄ potrebbe essere legata a limitata contaminazione del circuito freddo da parte di acque del sottostante acquifero caldo, a monte dell'emergenza, probabilmente in prossimità di essa. Questa ipotesi è in linea con le osservazioni di terreno, schematizzate nella sezione di

Figura 18.

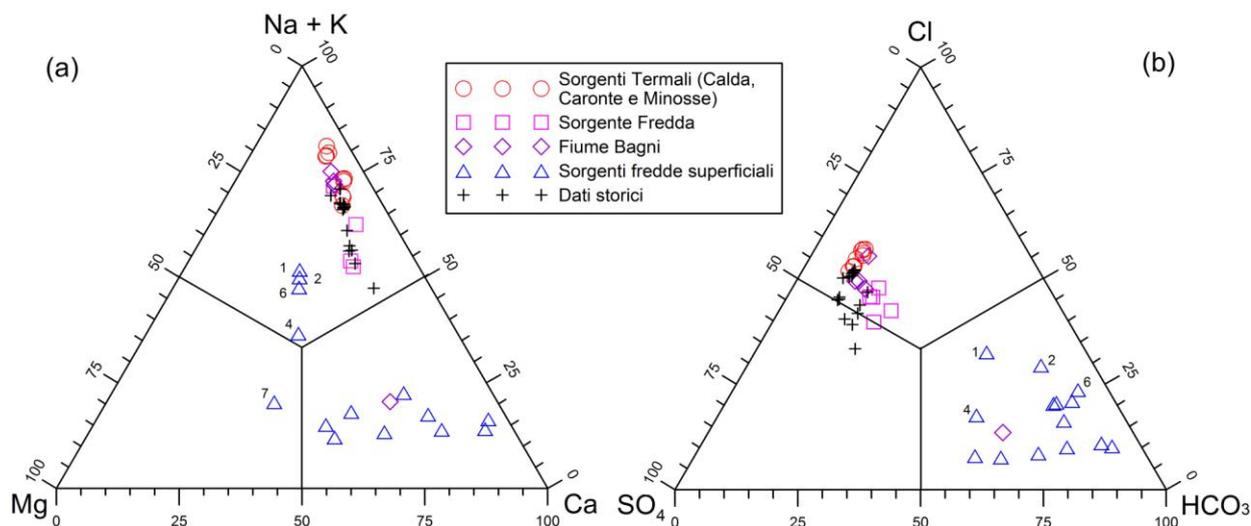


Figura 23 - Diagrammi triangolari dei principali (a) cationi e (b) anioni, entrambi preparati partendo dalle concentrazioni in unità equivalenti, per le acque campionate nel bacino del Fiume Bagni.

(c) Le acque del Fiume Bagni, a valle delle emergenze termali, presentano le stesse composizioni delle sorgenti calde e della sorgente Fredda, con SIT intermedi fra le due tipologie di acque (74 ± 16 meq/L).

(d) Molte sorgenti fredde superficiali mostrano composizioni da Ca-HCO₃ a Ca-Mg-HCO₃ e SIT di 8.7 ± 2.5 meq/L, fatta eccezione per i campioni S-1, S-2, S-4, ed S-6, i quali hanno composizione Na-HCO₃ e SIT di 2.9 ± 0.7 meq/L e il singolo campione S-7 con composizione Mg-Ca-HCO₃ e SIT di 10.2 meq/L.

Le caratteristiche chimiche di molte sorgenti fredde superficiali sono evidentemente controllate dalla dissoluzione di calcite e dolomite, entrambe presenti nell'Unità di Verbicaro, e da interazione

con metabasiti, filladi carbonatiche e subordinatamente con i depositi miocenici (conglomerati, sabbie, argille e calcari). Situazioni differenti riguardano invece: (1) i campioni S-1, S-2, S-4 ed S-6, fortemente immaturi, le cui caratteristiche chimiche sono tipiche delle acque di pioggia leggermente evolute, e (2) il campione S-7 il quale mostra una composizione Mg–Ca–HCO₃ legata probabilmente ad interazione con la biotite presente negli gneiss (Apollaro et al. 2013a, 2013b)

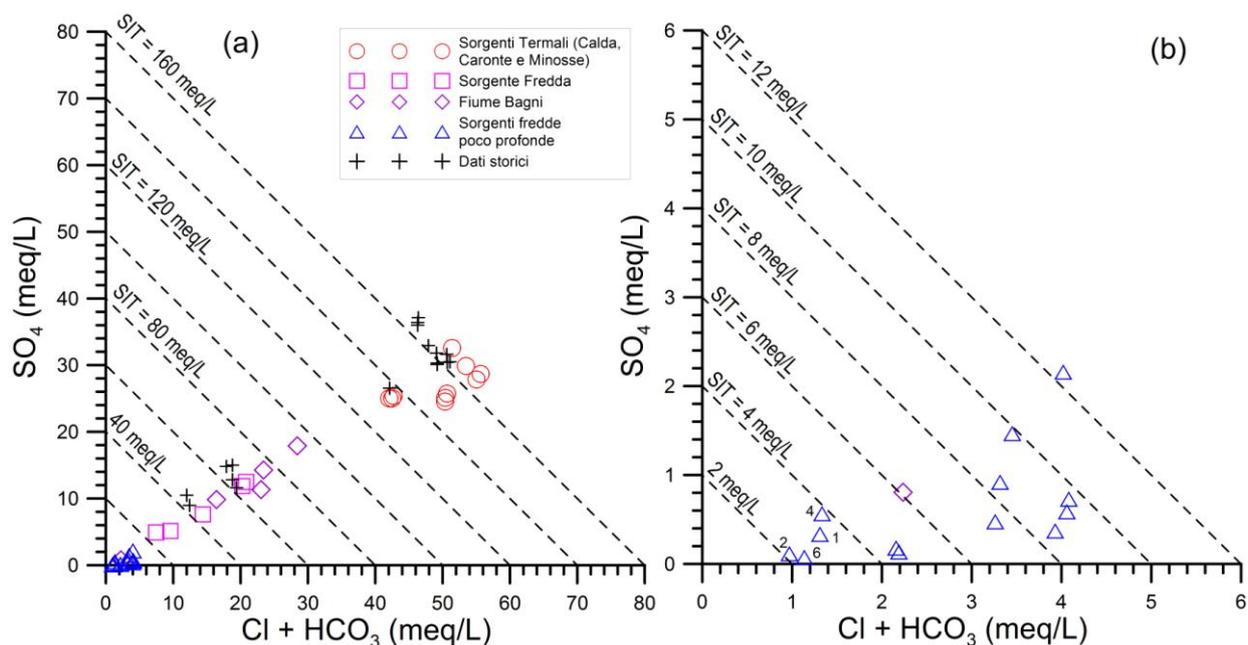


Figura 24 - Diagramma di correlazione del SO₄ vs. HCO₃ + Cl per gli intervalli di (a) alta salinità e (b) bassa salinità, in cui sono riportati i campioni d'acqua raccolti nel bacino del Fiume Bagni. Come riferimento, sono state tracciate le linee di iso-salinità.

5.1.6 Diagrammi fra cloruro ed altri costituenti disciolti

I diagrammi di correlazione fra cloruro ed altri costituenti disciolti sono strumenti efficaci per individuare possibili fenomeni di miscela ed altri processi che avvengono durante la risalita delle acque termali, come la riduzione batterica del solfato e la precipitazione della calcite.

Nei diagrammi Cl vs. Na e Cl vs. K (Figura 25, diagrammi a e b di sinistra), le differenze fra i dati storici e quelli di nuova acquisizione sono trascurabili ed i dati disponibili, nel loro insieme, individuano la linea di miscela fra le acque termali delle Terme Luigiane e le acque fredde, di falda e di fiume, con assenza di differenze significative nei rapporti Na/Cl e K/Cl fra le diverse emergenze termali. In altre parole, la miscela è il solo processo riconoscibile nei due diagrammi. Al contrario, nei grafici Cl vs. SO₄ e Cl vs. HCO₃ (Figura 25, diagrammi a e b di centro), si osserva una maggiore dispersione dei dati e la linea di miscela fra le acque termali delle Terme Luigiane e le acque fredde, di falda e di fiume, è meno definita, in entrambi i diagrammi, a causa delle

considerevoli variazioni dei rapporti di SO_4/Cl e HCO_3/Cl . In particolare, questi rapporti sono maggiori per la Sorgente Fredda rispetto alle tre sorgenti calde. Una possibile spiegazione, per entrambi i rapporti, può essere individuata nel processo di riduzione batterica del solfato, schematizzabile mediante la reazione seguente:



nella quale la materia organica in decomposizione è rappresentata come CH_2O (e.g., Berner and Berner, 1996; Stumm and Morgan, 1996).

Le variazioni nel rapporto HCO_3/Cl sono probabilmente controllate anche da precipitazione della calcite, favorita dall'incremento di HCO_3 dovuto alla reazione (14).

Le acque calde delle emergenze Calda, Minosse e Caronte potrebbero essere soggette a precipitazione di calcite a temperature leggermente superiori a quelle presenti all'emergenza, dato che in superficie presentano condizioni prossime alla saturazione. Al contrario, la precipitazione di calcite non avviene alla Sorgente Fredda, fortemente sottosaturata.

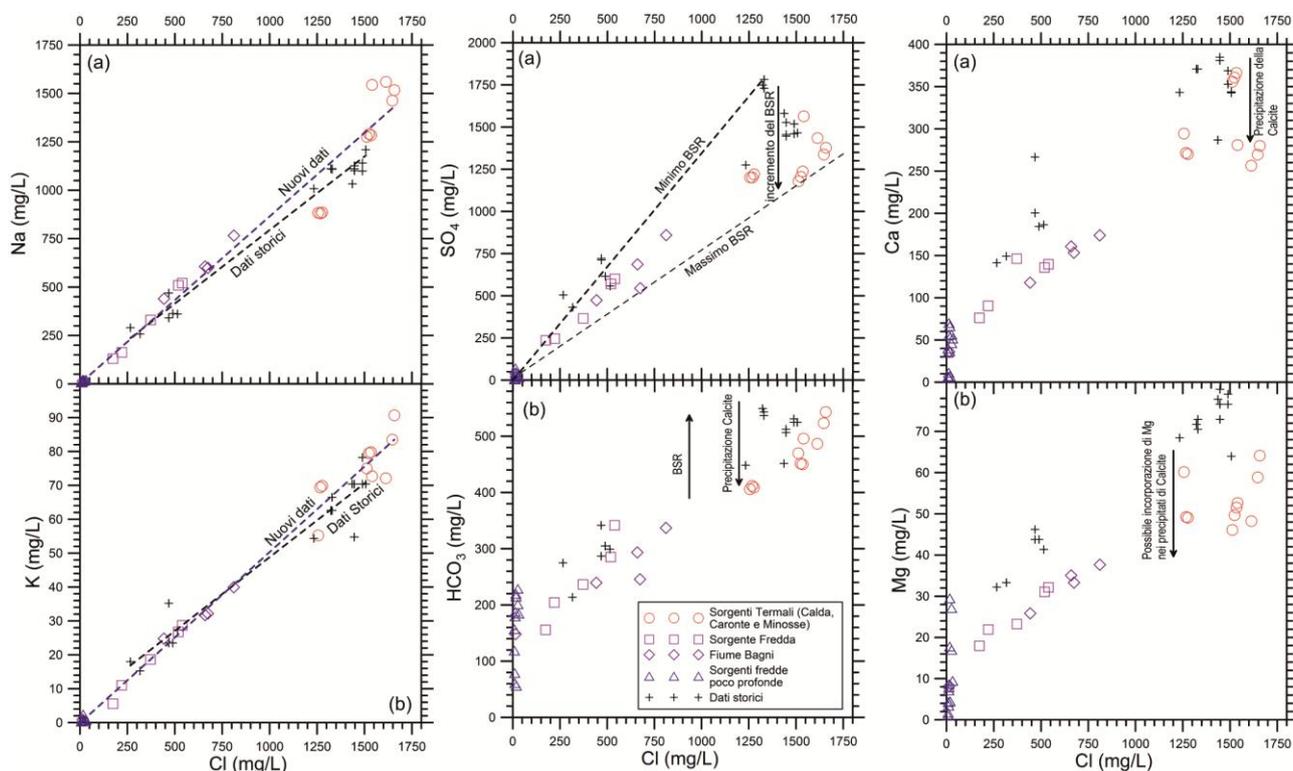


Figura 25 - Diagrammi di correlazione Na vs. Cl, K vs. Cl, SO_4 vs. Cl, HCO_3 vs. Cl, Ca vs. Cl e Mg vs. Cl per i campioni d'acqua raccolti nel bacino del Fiume Bagni. Sono rappresentati gli effetti legati alla riduzione batterica del solfato e alla conseguente precipitazione di calcite con inglobamento del Mg nel suo reticolo cristallino.

Il verificarsi di precipitazione di calcite ed il conseguente inglobamento del Mg nel suo reticolo cristallino è suggerito anche dai diagrammi Cl vs Ca e Cl vs Mg (Figura 25, diagrammi a e b di

destra), in quanto i rapporti Ca/Cl e Mg/Cl delle sorgenti calde (Calda, Caronte e Minosse) sono inferiori a quelli della Sorgente Fredda. Inoltre, le linee di miscelazione non sono facilmente distinguibili a causa di una significativa dispersione dei punti. Non è chiaro se le differenze tra i nostri dati e quelli storici siano dovute al differente decorso di questi due processi o a ragioni analitiche.

5.1.7 Geotermometri e Geobarometri

Al contrario dei sistemi geotermici di temperatura medio-bassa del centro Italia, che si trovano all'interno di unità carbonatico-evaporitiche non affette da metamorfismo, le acque termali di Guardia Piemontese provengono da unità carbonatico-evaporitiche affette da un metamorfismo di basso grado che, molto probabilmente, ha causato una variazione dello stato di ordine/disordine della dolomite. Per questa ragione, si è deciso di ricalibrare i geotermometri e geobarometri proposti da [Chiodini et al. \(1995\)](#) in modo da ottenere funzioni specifiche per le emergenze termali oggetto di studio.

In primo luogo, la solubilità del calcedonio ([Fournier 1973](#)) (che probabilmente controlla la concentrazione della SiO₂ disciolta) indica una temperatura di equilibrio di 60.6 ± 3.0 °C per le emergenze calde non affette da diluizione. In seguito, sono stati effettuati calcoli di speciazione-saturazione sulle acque calde di Guardia Piemontese rappresentative dell'*endmember* termale, simulando il loro riscaldamento progressivo fino a 60°C e mantenendole in equilibrio con la calcite a P_{CO2} di 1 bar. Questo valore è stato ottenuto attraverso l'indicatore di P_{CO2} (HCO₃)²/SO₄ elaborato da [Chiodini et al. \(1995\)](#) e adottato in prima approssimazione. Infine, assumendo che le acque di interesse siano in equilibrio con una dolomite (che nel seguito definiremo "dolomite locale"), caratterizzata da un certo grado di ordine/disordine, al momento ignoto, è stato determinato il log K di 2.13 per la sua reazione di dissoluzione:



in base ai risultati dei calcoli di speciazione/saturazione;

Questo valore di log K corrisponde ad una energia libera di Gibbs di formazione standard ΔG_f° , di -517915,9 cal/mol a 60°C e 1 bar per la dolomite locale. Da questo valore di ΔG_f° e da quelli relativi alla dolomite ordinata (-519134,8 cal/mol) ed alla dolomite disordinata (-517124,2 cal/mol) alle stesse condizioni di temperatura e pressione, si evince che la dolomite locale può essere trattata come una soluzione solida ideale composta dal 22% di dolomite ordinata e dal 78% di dolomite disordinata, facendo riferimento alla nota relazione (e.g., [Anderson and Crerar, 1993](#)):

$$\Delta G_{f,ld}^\circ = X_{\text{ord}} \cdot \Delta G_{f,\text{ord}}^\circ + X_{\text{dis}} \cdot \Delta G_{f,\text{dis}}^\circ + RT(X_{\text{ord}} \cdot \ln X_{\text{ord}} + X_{\text{dis}} \cdot \ln X_{\text{dis}}) \quad (16)$$

dove X_i rappresenta la frazione molare del componente i e i pedici ld , dis e ord indicano, rispettivamente, la dolomite locale, la dolomite disordinata e la dolomite ordinata. Adottando questa composizione, può essere facilmente calcolato il ΔG_f° e il $\log K$ della reazione di dissoluzione della dolomite locale ai valori di T e P richiesti dal software package EQ3/6, nel cui database termodinamico (Wolery and Jove-Colon, 2007) sono stati inseriti i risultati ottenuti. In seguito, è stata calcolata la composizione della soluzione acquosa in equilibrio con calcedonio, calcite, dolomite locale, anidrite e fluorite a differenti temperature (25, 40, 60, 80, e 100 °C), differenti valori di P_{CO_2} (0.1, 0.3, 1, 3, e 10 bar) ed a concentrazioni fissate di Cl, K, Li, Na, e HS (che sono stati trattati come componenti mobili) nelle acque calde, utilizzando il codice EQ3 versione 8.0 (Wolery and Jarek, 2003). Come atteso, i rapporti Ca/Mg e SO_4/F^2 dipendono solo dalla temperatura (Figura 26) permettendo di ottenere le seguenti funzioni geotermometriche (concentrazioni in mg/kg):

$$T(K) = \frac{896.8}{3.408 - \log\left(\frac{Ca}{Mg}\right)} - 273.15 \quad (17)$$

$$T(K) = \frac{1700.4}{\log\left(\frac{SO_4}{F^2}\right) + 3.171} - 273.15 \quad (18)$$

che sono specifiche per le acque di interesse.

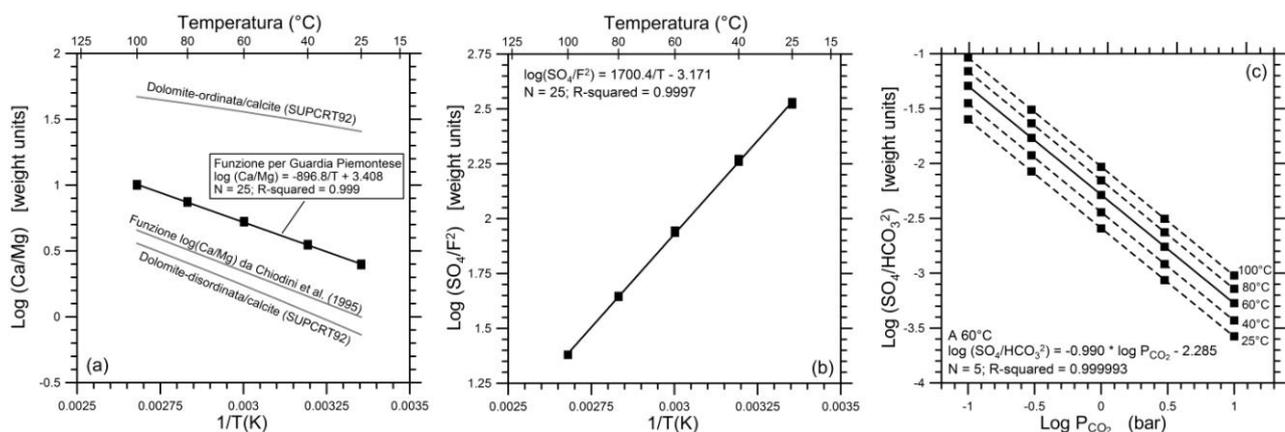


Figura 26 - (a) Diagrammi $\log(Ca/Mg)$ vs. temperatura, (b) $\log(SO_4/F^2)$ ratio vs. temperature, e (c) $\log(SO_4/[HCO_3]_2)$ vs. P_{CO_2} , per una soluzione acquosa in equilibrio con calcedonio, calcite, dolomite locale, anidrite e fluorite e concentrazioni medie di Cl, K, Li, Na, e HS costanti definite dai valori medi delle acque termali di Guardia Piemontese. Nella figura (a) è anche rappresentata la funzione geotermometrica Ca/Mg di Chiodini et al. (1995) nonché i rapporti Ca/Mg vincolati dalla coesistenza di dolomite-calcite ordinata e dolomite-calcite disordinata a temperature variabili.

Al contrario, il rapporto $\text{SO}_4/(\text{HCO}_3)^2$ è funzione sia della temperatura che della P_{CO_2} (Figura 26), ma alla temperatura fissata di 60 °C (temperatura media di equilibrio delle acque termali definita dalla solubilità del calcedonio) esso è funzione solamente della P_{CO_2} , come espresso dalla relazione (concentrazioni in mg/kg; P_{CO_2} in bar):

$$\log P_{\text{CO}_2} = -1.01 \cdot \log \left(\frac{\text{SO}_4}{\text{HCO}_3^2} \right) - 2.308 \quad (19)$$

I valori del quadrato del coefficiente di regressione per le equazioni di regressione lineare sono riportati in Figura 26.

Le nuove funzioni geotermometriche sono state utilizzate insieme alla solubilità del calcedonio per ricostruire la linea di equilibrio nei diagrammi di correlazione SiO_2 vs. $\log (\text{Ca}/\text{Mg})$ e SiO_2 vs. $\log (\text{SO}_4/\text{F}^2)$, nei quali sono riportati anche i dati analitici delle emergenze calde e fredde di Guardia Piemontese (Figura 27).

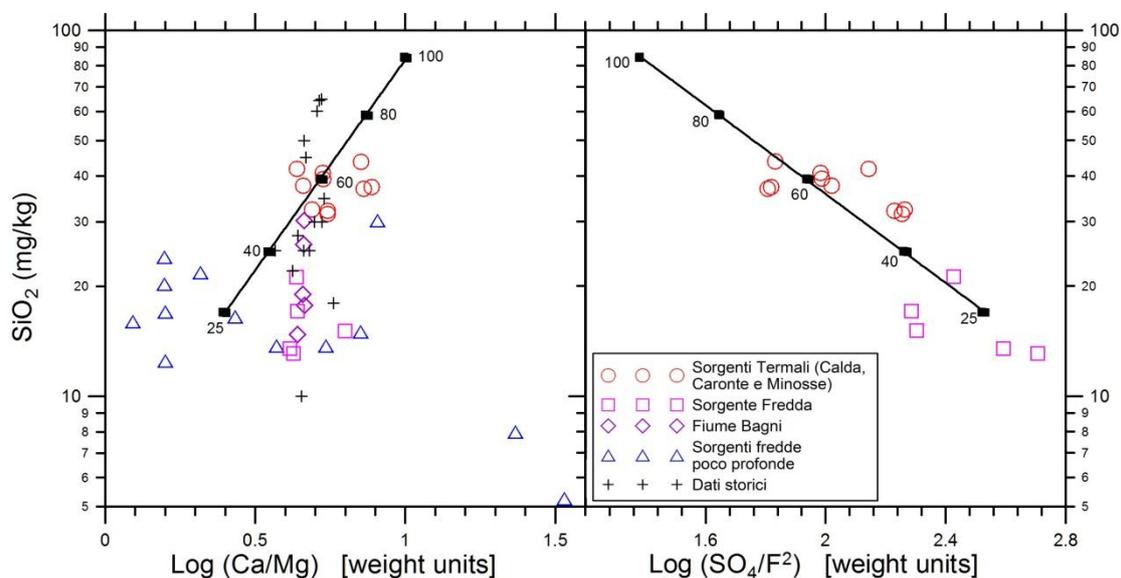


Figura 27 - Diagrammi di correlazione SiO_2 vs. $\log (\text{Ca}/\text{Mg})$ e SiO_2 vs. $\log (\text{SO}_4/\text{F}^2)$ in cui sono rappresentate le linee di equilibrio vincolate dalla solubilità del calcedonio e dai geotermometri Ca-Mg and SO_4 -F ottenuti in questo lavoro. Sui grafici sono riportati anche i campioni d'acqua raccolti nel bacino del Fiume Bagni, comprendenti le sorgenti calde e fredda delle terme Luigiane.

In particolare, focalizzando l'attenzione sulle emergenze termali Calda, Caronte e Minosse, che non sono influenzate da diluizione, si possono trarre le seguenti osservazioni: (i) i dati di questo studio indicano temperature Ca-Mg di $66.6 \pm 13^\circ\text{C}$ e temperature SO_4 -F di $59.6 \pm 8.2^\circ\text{C}$, che sono in buon accordo con le temperature ottenute in base alla solubilità del calcedonio ($60.6 \pm 3.0^\circ\text{C}$); (ii) i dati

storici (Gurrieri et al., 1984; Duchi et al., 1991; Calcara and Quattrocchi, 1993; Italiano et al., 2010) permettono di ottenere temperature Ca-Mg di 57.1 ± 5.4 °C e temperature di 62.2 ± 18.1 °C in base alla solubilità del calcedonio, che non si discostano significativamente da quelle ottenute dai nostri dati, sebbene la temperatura indicata dalla silice acquosa abbia una considerevole variabilità. I dati storici non consentono di calcolare le temperature SO₄-F a causa dell'assenza di dati relativi allo F. Infine l'equazione (19) fornisce una P_{CO2} di 0.9 ± 0.1 bar per le emergenze calde non affette da diluizione, assumendo che la riduzione batterica e la conseguente precipitazione di calcite non modificano significativamente il rapporto SO₄/(HCO₃)².

5.1.8 Valori di $\delta^{34}\text{S}$ dell'acqua e dei gessi triassici e messiniani locali

Prima di interpretare i dati isotopici del solfato e del solfuro disciolti nelle acque termali considerate, è utile esaminare i valori di $\delta^{34}\text{S}$ delle evaporiti triassiche e messiniane.

Per i depositi evaporitici italiani del Trias Superiore sono riportati valori di $\delta^{34}\text{S}$ di $+14.5 \pm 0.7$ (1 σ) ‰ (Marini et al. 1994) e di $+15.1 \pm 0.2$ ‰; (Boschetti et al. 2011a,b). Per i gessi mesozoici affioranti presso Acquappesa, le analisi effettuate in questo studio hanno fornito valori di $\delta^{34}\text{S}$ di 15.54 ± 0.16 ‰, in buon accordo con i dati di letteratura.

Le evaporiti marine messiniane (anidriti e gessi) hanno valori di $\delta^{34}\text{S}$ di $+21.8$ ‰ (Nielsen et al. 1991; Boschetti et al. 2011a,b), mentre il campione raccolto in questo studio presso Lattarico ha un valore di $\delta^{34}\text{S}$ di $+23.12$ ‰, che non si discosta significativamente dai dati di letteratura.

In accordo con quanto detto precedentemente, è necessario considerare l'influenza della riduzione batterica del solfato per la corretta interpretazione dei dati isotopici dello zolfo, per valutare l'origine del solfato disciolto nelle acque termali di Guardia Piemontese. L'effetto della riduzione batterica del solfato sui valori del $\delta^{34}\text{S}$ del solfato disciolto è descritta dalla seguente equazione (Valley, 1986; Marini et al., 2011):

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6),f} = \delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6),i} + 1000 \cdot (F^{\alpha-1} - 1) \quad (20)$$

assumendo separazione del solfuro a sistema aperto, sia per degassamento che per precipitazione di solfuri solidi (e.g., pirite). Nell'equazione (20), i pedici f e i si riferiscono agli stati finale ed iniziale, rispettivamente, F è la frazione di solfato rimasta nel sistema e α è il fattore di frazionamento H₂S-SO₄²⁻, che è stato stimato in base ai valori di $\delta^{34}\text{S}$ analitici del solfato e del solfuro disciolti, $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ e $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(-2)}$, con la metodologia discussa di seguito. Tralasciando il possibile frazionamento fra il solfato acquoso ed i solfati solidi, come suggerito da Ohmoto e Goldhaber (1997), il valore iniziale del $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ è vincolato ad una delle due possibili fonti di SO₄ presenti nel bacino del Fiume Bagni e nelle aree vicine, ossia le evaporiti di origine marina del Trias superiore e quelle di età Messiniana

(vedi sopra). Per stimare il fattore di frazionamento $\text{H}_2\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$, si deve tener presente che le tre sorgenti calde (Calda, Caronte e Minosse) presentano valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ comparabili fra loro (+20.8‰, +21.0‰, e +21.0‰, rispettivamente), mentre la sorgente Fredda ha un valore leggermente più basso (+19.0‰; **Tabella 4**). I valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(-2)}$ sono rispettivamente -2.9‰, -3.3‰, -2.7‰, e -2.9‰ per le sorgenti Calda, Caronte, Minosse e Fredda. I calcoli di speciazione indicano che l' H_2S è la specie principale del solfuro disciolto (con una frazione molare di 0.55-0.60), seguito dallo HS^- (0.40-0.45), mentre lo S^{2-} è totalmente insignificante, con frazioni molari dell'ordine di 10^{-7} . Tenendo conto della speciazione del solfuro disciolto e dei fattori di frazionamento di equilibrio alla temperatura di emergenza per $\text{HS}^- - \text{H}_2\text{S}_{(\text{g},\text{aq})}$ (ϵ da -1.22‰ a -1.29‰) e $\text{S}^{2-} - \text{H}_2\text{S}_{(\text{g},\text{aq})}$ (ϵ da -7.34‰ a -7.80‰; [Marini et al., 2011](#) e opere citate), i valori di $\delta^{34}\text{S}$ dell' H_2S sono -2.4‰, -2.8‰, -2.2‰, e -2.2‰ per le sorgenti Calda, Caronte, Minosse e Fredda, rispettivamente. Conseguentemente, i valori di $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)-\text{S}(-2)}$ (si ricorda che i valori di $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)-\text{S}(-2)}$ sono definiti dalla relazione $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)-\text{S}(-2)} = \delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)} - \delta^{34}\text{S}_{\text{S}(-2)}$) sono +23.2‰, +23.8‰, e +23.2‰ per le sorgenti Calda, Caronte e Minosse, rispettivamente, e +21.2‰ per la sorgente Fredda. Questi valori di $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)-\text{S}(-2)}$ sono decisamente più bassi dei corrispondenti fattori di frazionamento di equilibrio, che sono compresi fra +67.1‰ e +74.6‰, secondo [Ohmoto e Lasaga \(1982\)](#), o fra +60.1‰ e +66.3‰, secondo [Ohmoto e Rye \(1979\)](#), alla temperatura di emergenza. Tuttavia, i valori di $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)-\text{S}(-2)}$ calcolati per le Terme Luigiane rientrano nell'intervallo tipico dei fattori di frazionamento cinetico per riduzione batterica del solfato, che variano fra +15 ‰ e +60 ‰ a 25 °C ([Ohmoto e Goldhaber, 1997](#)). Ciò suggerisce che nel sistema considerato si verifica frazionamento cinetico, invece che frazionamento all'equilibrio, fra solfato e solfuro disciolti. Pertanto, è stato considerato il fattore di frazionamento cinetico medio di +23.4‰ e il corrispondente valore di α (0.9769) è stato inserito nell'equazione (20), insieme al valore iniziale di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ di una delle due possibili fonti di solfato, ossia +15.54‰ per il Triassico superiore e +21.8‰ per il Messiniano. In altri termini, sono stati effettuati due calcoli: uno assumendo che il solfato provenga dai depositi Triassici e un altro ipotizzando un'origine Messiniana. Utilizzando l'equazione (20), il valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ è stato calcolato per valori decrescenti di F , corrispondenti a diversi gradi di riduzione batterica del solfato. La corrispondente concentrazione di SO_4 , per ogni grado di avanzamento del processo di riduzione batterica del solfato, è stata semplicemente ottenuta moltiplicando F per la concentrazione iniziale di SO_4 . Poiché la concentrazione iniziale di SO_4 è sconosciuta, si è proceduto per approssimazioni successive, ossia variandola di volta in volta con l'obiettivo di riprodurre le concentrazioni analitiche di SO_4 e i valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ per le sorgenti di interesse. Ipotizzando che il solfato derivi da gessi ed anidriti del Trias Superiore, le concentrazioni analitiche e i valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ delle sorgenti Calda, Caronte e Minosse

sono stati riprodotti adottando una concentrazione iniziale di SO_4 di 1820 mg/l (Figura 28). Al contrario, assumendo che il solfato derivi da evaporiti del Messiniano, non è stato possibile riprodurre le concentrazioni analitiche e i valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ delle tre sorgenti termali, poiché questi ultimi sono di poco inferiori al valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ iniziale e la riduzione batterica del solfato causa un aumento graduale del valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ che devia progressivamente dai dati analitici delle sorgenti Calda, Caronte e Minosse. Conseguentemente, è lecito concludere che il solfato disciolto nelle tre sorgenti calde deriva da dissoluzione delle anidriti e dei gessi presenti nella Unità Triassica di Cetraro, in ottimo accordo con le evidenze geologiche. Sono anche evidenti gli importanti effetti esercitati dalla riduzione batterica del solfato sui valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ e sulle concentrazioni di SO_4 di queste acque termali, come atteso considerando le temperature relativamente elevate che caratterizzano l'acquifero di interesse.

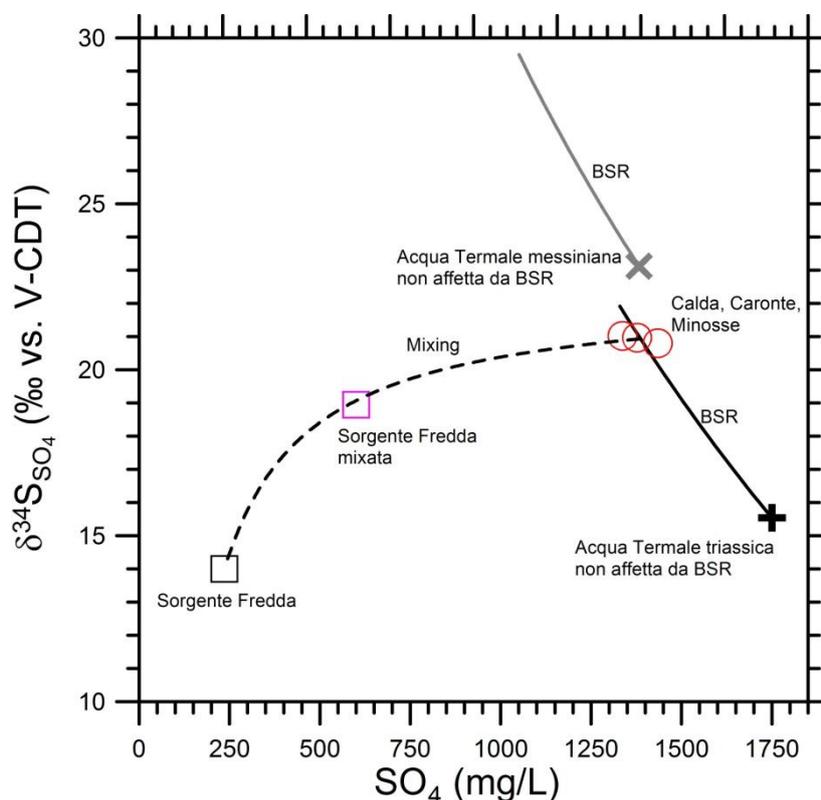


Figura 28 - Diagramma di correlazione del valore di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato disciolto e concentrazione di SO_4 per le Terme Luigiane in cui sono riportati sia i dati analitici e i trend di miscela fra sorgenti calde e fredda. Il diagramma mostra anche l'effetto teorico della riduzione batterica del solfato per un'acqua termale contenente solfati disciolti provenienti da depositi evaporitici del Trias superiore con una concentrazione iniziale di 1820 mg/l di SO_4 (valore scelto per riprodurre la concentrazione media di SO_4 delle sorgenti calde) e un'acqua termale contenente solfati disciolti derivanti da depositi evaporitici Messiniani con una concentrazione iniziale di 1383 mg/l di SO_4 (concentrazione media di SO_4 delle sorgenti calde).

Consideriamo ora il campione della sorgente Fredda, che è in realtà caratterizzato da una piccola aggiunta di acqua della sorgente Calda e che chiameremo pertanto sorgente Fredda miscelata. Poiché il valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ è noto per la Sorgente Calda (+20.8‰) e per la sorgente Fredda miscelata (+19.0‰), ma non lo è per la sorgente Fredda vera e propria, il valore di quest'ultima è stato calcolato mediante queste due equazioni:

$$C_{\text{S}(+6),\text{M}} = C_{\text{S}(+6),\text{C}} \cdot x + C_{\text{S}(+6),\text{F}} \cdot (1 - x) \quad (21)$$

e (Faure, 1986):

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6),\text{M}} = \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6),\text{C}} \cdot C_{\text{S}(+6),\text{C}} \cdot x + \delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6),\text{F}} \cdot C_{\text{S}(+6),\text{F}} \cdot (1 - x)}{C_{\text{S}(+6),\text{M}}} \quad (22)$$

dove i pedici M, C e F identificano la miscela binaria, la sorgente Calda e la sorgente Fredda, rispettivamente, mentre x è la frazione della sorgente Calda nella Fredda miscelata. Come primo passo, il valore di x è stato calcolato mediante l'equazione (21) adottando i valori per $C_{\text{S}(+6),\text{M}}$, $C_{\text{S}(+6),\text{C}}$ e $C_{\text{S}(+6),\text{F}}$ di 600 mg/L, 1435 mg/L, e 236 mg/L rispettivamente:

$$x = \frac{C_{\text{S}(+6),\text{M}} - C_{\text{S}(+6),\text{F}}}{C_{\text{S}(+6),\text{C}} - C_{\text{S}(+6),\text{F}}} = \frac{600 - 236}{1435 - 236},$$

ottenendo $x = 0.30$. In seguito, il valore di x è stato inserito nell'equazione (22), che è stata risolta rispetto al valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ della sorgente Fredda:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6),\text{F}} = \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6),\text{M}} \cdot C_{\text{S}(+6),\text{M}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6),\text{C}} \cdot C_{\text{S}(+6),\text{C}} \cdot x}{C_{\text{S}(+6),\text{F}} \cdot (1 - x)} = \frac{19.0 \cdot 600 - 20.8 \cdot 1435 \cdot 0.30}{236 \cdot 0.70}$$

che è risultato pari a +14.0‰. Considerando questo valore, le due equazioni (21) e (22) sono state poi utilizzate per tracciare la linea di miscela in **Figura 28**. Basandosi sul valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ di +14.0‰ della sorgente Fredda e considerando gli errori analitici sui valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ e sulle concentrazioni di SO_4 delle sorgenti, così come le incertezze sulla definizione dell'*endmember* Triassico (vedi sopra), si può concludere che il solfato disciolto nella sorgente Fredda o proviene dalla dissoluzione di evaporiti Triassiche appartenenti all'unità di Verbicaro (in accordo con le evidenze geologiche) o è dovuto all'ingresso di piccole quantità di acqua calda nel circuito freddo a monte del punto di emergenza o è imputabile ad entrambe le cause. La riduzione batterica del solfato svolge un ruolo minore sui valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ e sulle concentrazioni di SO_4 della sorgente Fredda, come atteso in base alle temperature più basse che caratterizzano il circuito idrico e/o al limitato apporto di acqua calda entro tale circuito. Da ultimo, ma non per questo meno importante, vorremmo sottolineare che l'efficacia dell'approccio metodologico utilizzato qui per identificare gli effetti della riduzione batterica del solfato e quantificare i processi di miscela sui valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$,

con l'obiettivo finale di individuare le fonti del solfato disciolto, è stata già dimostrata in precedenti studi (per esempio, [Marini et al, 2000](#); [Pastorelli et al, 2001](#); [Apollaro et al, 2012](#)).

5.1.9 Valori di $\delta^{18}\text{O}$, δD dell'acqua

Le composizioni isotopiche delle emergenze fredde e calde di Guardia Piemontese sono state misurate da [Gurrieri et al. \(1984\)](#) e [Italiano et al. \(2010\)](#) i cui dati sono riportati nel diagramma $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$ ([Figura 29](#)) insieme ai valori misurati in questo studio. Nel diagramma sono riportate anche le tre rette meteoriche definite in questo studio per la Sila, la Catena Costiera e la Calabria settentrionale in base allo SSA (vedi capitolo 4.4.2 e [Vespasiano et al. 2014](#)).

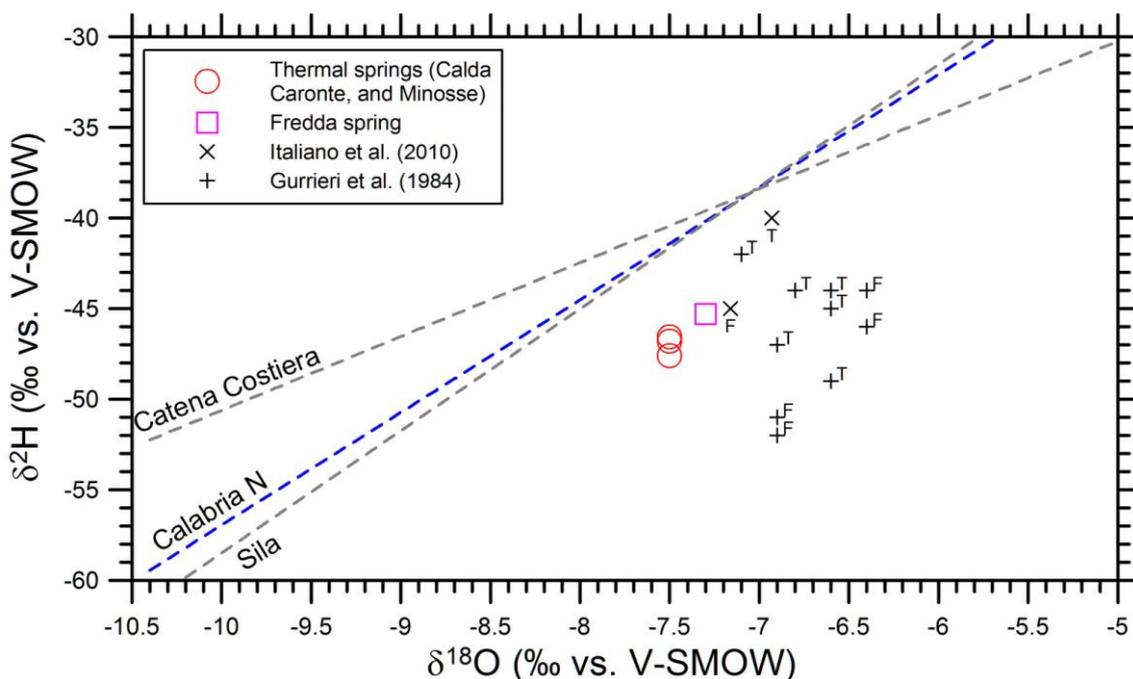


Figura 29 - Diagramma di correlazione tra valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ per le sorgenti delle terme Luigiane in cui sono riportati sia i dati acquisiti durante questo lavoro sia i dati storici (T = sorgente termale; F = sorgente fredda) sia le rette meteoriche definite in questo studio per la Sila, la Catena Costiera e la Calabria settentrionale.

I campioni delle Terme Luigiane di [Gurrieri et al. \(1984\)](#), si distribuiscono in ampi intervalli di valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, ossia da -7.1‰ a -6.4‰ e da -52‰ a -42‰ , rispettivamente, difficilmente riconciliabili con quelli prodotti in questo lavoro.

I valori di [Italiano et al. \(2010\)](#) per l'emergenza Fredda sono molto simili a quelli di questo studio, mentre le emergenze calde sono decisamente arricchite in isotopi pesanti rispetto alle tre sorgenti calde analizzate in questo studio, che sono pressoché sovrapposte nel diagramma. Poiché è difficile spiegare queste differenze, ci limiteremo ad osservare che, in base ai dati prodotti in questo studio,

sia le tre sorgenti termali sia la Sorgente Fredda sono situate a destra delle rette meteoriche. Le tre sorgenti termali hanno uno *shift* di ^{18}O di circa 1 unità ‰ rispetto alle rette meteoriche della Calabria settentrionale e della Sila e di circa 1.6 unità ‰, rispetto alla retta meteorica della Catena Costiera. La Sorgente Fredda ha, invece, uno *shift* di ^{18}O di circa 0.8 unità ‰ rispetto alle rette meteoriche della Calabria settentrionale e della Sila e di circa 1.4 unità ‰, rispetto alla retta meteorica della Catena Costiera. Conseguentemente, è lecito ipotizzare che i circuiti caldi e freddi vengano alimentati da precipitazioni locali e che si arricchiscano in ^{18}O per scambio isotopico acqua-roccia, nonostante l'influenza degli effetti evaporativi non possa essere totalmente esclusa.

La presenza dello *shift* in ^{18}O , indipendentemente dalle cause che lo determinano, preclude l'uso dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ per valutare la quota media di infiltrazione delle acque meteoriche che alimentano i circuiti delle Terme Luigiane. A tal fine può essere utilizzata unicamente la relazione fra quota e valori di $\delta^2\text{H}$, ossia l'equazione (13) derivata nel paragrafo 4.4.3.

Essa consente di stimare altitudini medie di ricarica di 1420-1490 m slm per il circuito idrico che alimenta le sorgenti Calda, Caronte e Minosse e di 1330 m slm per il circuito idrico che rifornisce la Sorgente Fredda. Considerando che si tratta di quote medie, questi valori sembrerebbero poco compatibili con una ricarica locale, proveniente dalle zone della Catena Costiera immediatamente ad est di Guardia Piemontese. Essi sarebbero invece coerenti con zone di ricarica più lontane, come il massiccio del Cozzo Pellegrino-Montea o l'altopiano della Sila.

Il condizionale è d'obbligo, per lo meno per il circuito idrico che alimenta le sorgenti calde, in quanto il valore di $\delta^2\text{H}$ di Italiano et al. (2010) indica un'altitudine media di ricarica di 966 m slm, che appare compatibile con una ricarica locale. Il valore di $\delta^2\text{H}$ di Italiano et al. (2010) per la Sorgente Fredda fornisce invece un'altitudine media di ricarica di 1310 m slm. In conclusione, a causa della considerevole variabilità dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ per le acque delle Terme Luigiane, ulteriori dati sono necessari per comprenderne le cause ed utilizzarli per stime altimetriche affidabili.

5.1.10 Discussioni e Conclusioni

Gli elementi strutturali, stratigrafici ed idrogeologici che controllano l'origine e la circolazione dei sistemi freddi e caldi presenti nell'area di Guardia Piemontese sono discussi in questo capitolo con lo scopo di ricostruire il modello concettuale di questo sito termale.

Data l'assenza di un corpo magmatico come possibile fonte di calore, le acque del circuito profondo di Guardia Piemontese, acquisiscono calore dalle rocce per trasferimento conduttivo durante la loro circolazione ad una profondità massima di circa 1.5 km, assumendo un gradiente geotermico normale di circa 33°C per km.

I due circuiti idrogeologici, includendo anche i percorsi di risalita verso le zone di emergenza, si sviluppano principalmente in due ben distinte unità geologiche, entrambe di tipo carbonatico-evaporitico ed attribuibili al Trias superiore denominate: (i) Unità di Verbicaro, che ospita il circuito freddo e relativamente prossimo alla superficie e (ii) l'Unità di Cetraro, che ospita il sistema caldo e relativamente profondo. I due sistemi sono probabilmente separati, per lo meno in parte, dalla Unità delle Argille a Blocchi, con caratteristiche di *aquitard*, mentre il sistema di piani di sovrascorrimento e le relative zone cataclastiche a bassa permeabilità separano i due circuiti in prossimità dell'emergenza.

Come mostrato in [figura 18](#), l'acquifero profondo caldo risulta confinato alla base da filladi impermeabili, mentre l'acquifero più superficiale risulta ricoperto dai complessi ofiolitico e granitico-gneissico. Questi due complessi sono generalmente caratterizzati da una bassa permeabilità, che tende ad aumentare in prossimità di faglie e fratture, assicurando così la ricarica di entrambi i circuiti nelle aree di infiltrazione ([Figura 19](#)). Le acque calde e fredde emergono nella finestra tettonica di Guardia Piemontese, dove l'Unità di Verbicaro affiora e l'Unità di Cetraro si avvicina alla superficie. Perciò, sia la finestra tettonica, che i sistemi di faglia ad alto e basso angolo controllano l'ultimo tratto dei circuiti idrici e la scarica delle acque alla superficie.

La geochimica delle acque ci ha permesso di ottenere ulteriori informazioni sugli acquiferi d'interesse. L'interazione di queste acque con le rocce carbonatiche-evaporitiche (principalmente gessi, anidriti e in minor misura halite) spiega le composizioni Na-Cl-SO₄ delle tre emergenze calde a maggior salinità. Questa deduzione è confermata dai valori di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato disciolto, che sono comparabili con quelli delle evaporiti del Trias superiore tenuto conto dei possibili effetti dovuti alla riduzione batterica del solfato. Anche l'emergenza Fredda è caratterizzata da valori isotopici riconducibili al Trias superiore e da chimismo Na-Cl-SO₄, ma con una salinità decisamente inferiore.

L'ultimo dato suggerisce che la sorgente Fredda rappresenta la scarica di un acquifero poco profondo ospitato nei carbonati dell'Unità di Verbicaro, mentre i dati chimici e gli isotopi dello zolfo potrebbero indicare o piccole contaminazioni da parte dell'acquifero caldo profondo o interazione con le evaporiti della Verbicaro o entrambe le ipotesi.

Come atteso, il decorso della riduzione batterica del solfato è modesto o nullo per la sorgente Fredda e decisamente significativo per le tre sorgenti calde, coerentemente con le differenti temperature dei due circuiti, come indicato dalle temperature di emergenza e dai risultati geotermometrici. Infatti, la solubilità del calcedonio indica una temperatura dell'acquifero profondo di 60.6 ± 3.0 °C per le tre emergenze calde e una temperatura all'equilibrio virtualmente coincidente

con i valori all'emergenza per la sorgente Fredda non affetta da miscela con la sorgente Calda. Per inciso, la temperatura indicata dalla silice di $60,6 \pm 3,0$ °C per le sorgenti calde ad alta salinità è in accordo con la temperatura Ca-Mg di $66,6 \pm 13,0$ °C e con la temperatura SO₄-F di $59,6 \pm 8,2$ °C, che sono state ottenute mediante le funzioni geotermometriche calibrate per le Terme Luigiane.

Un altro importante punto è la similitudine dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ prodotti in questo studio per le tre emergenze calde che, a loro volta, differiscono in misura limitata dai valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ per la sorgente Fredda. Questi dati sono coerenti con l'origine meteorica di queste acque, che mostrano un certo *shift* in ^{18}O , attribuibile allo scambio isotopico acqua-roccia, nonostante l'influenza degli effetti evaporativi non possa essere totalmente esclusa. A causa della presenza dello *shift* in ^{18}O , i valori di $\delta^{18}\text{O}$ non possono essere utilizzati per valutare la quota media di ricarica, che può essere stimata unicamente mediante la relazione fra quota e valori di $\delta^2\text{H}$ ottenuta in questo studio. Tale relazione indica altitudini medie di ricarica di 1420-1490 m slm per il circuito idrico che alimenta le sorgenti Calda, Caronte e Minosse e di 1330 m slm per il circuito idrico che rifornisce la Sorgente Fredda. Data la notevole variabilità dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ per le acque delle Terme Luigiane, ulteriori dati sono però necessari per comprenderne le cause e per ottenere stime altimetriche affidabili mediante i valori di $\delta^2\text{H}$.

Assumendo un gradiente geotermico di 33°C/km (e.g., [Mongelli et al., 1989](#); [Cataldi et al., 1995](#); [Stein, 1995](#)), una temperatura di 60°C per il serbatoio termale profondo, una temperatura media dell'aria di 10°C nell'area di ricarica, si può ipotizzare che le acque di interesse discendano ad una profondità massima di circa 1.5 km al di sotto della principale area di ricarica, dove l'acquifero di interesse è localizzato. Dopo una circolazione prolungata ed un'intensa interazione acqua roccia all'interno dell'acquifero di interesse, le acque raggiungono l'equilibrio termo-chimico con le rocce carbonatico-evaporitiche dell'Unità di Cetraro per poi risalire, in tempi decisamente brevi, subendo un limitato raffreddamento, coerentemente con le temperature all'emergenza di circa $40^\circ\text{C} \pm 3.3$ °C. Ulteriori indicazioni sono fornite dalle portate, che sono dell'ordine di 100 L/s per la sorgente Fredda, che rappresenta la discarica del circuito più superficiale, e di 5L/s per le sorgenti calde, alimentate dal circuito profondo. Questi dati, insieme all'assetto geologico-idrogeologico e alle differenti temperature dei due acquiferi, suggeriscono che quello più superficiale si comporta come un circuito a pistone caratterizzato da portate considerevoli, mentre quello profondo si comporta come un sistema ben miscelato con basse portate all'emergenza. Ciò implica una netta separazione fra i due circuiti idrici in profondità.

5.2 Spezzano Albanese

5.2.1 Inquadramento Geologico ed idrogeologico locale

Le Terme di Spezzano Albanese ricadono nella porzione medio terminale della Valle del Crati (vedi capitolo 2), che costituisce il bacino sedimentario di origine tettonica più esteso dell'intero ACP. Lungo la valle, si sono depositati, fin dal Miocene superiore, formazioni marine detritiche.

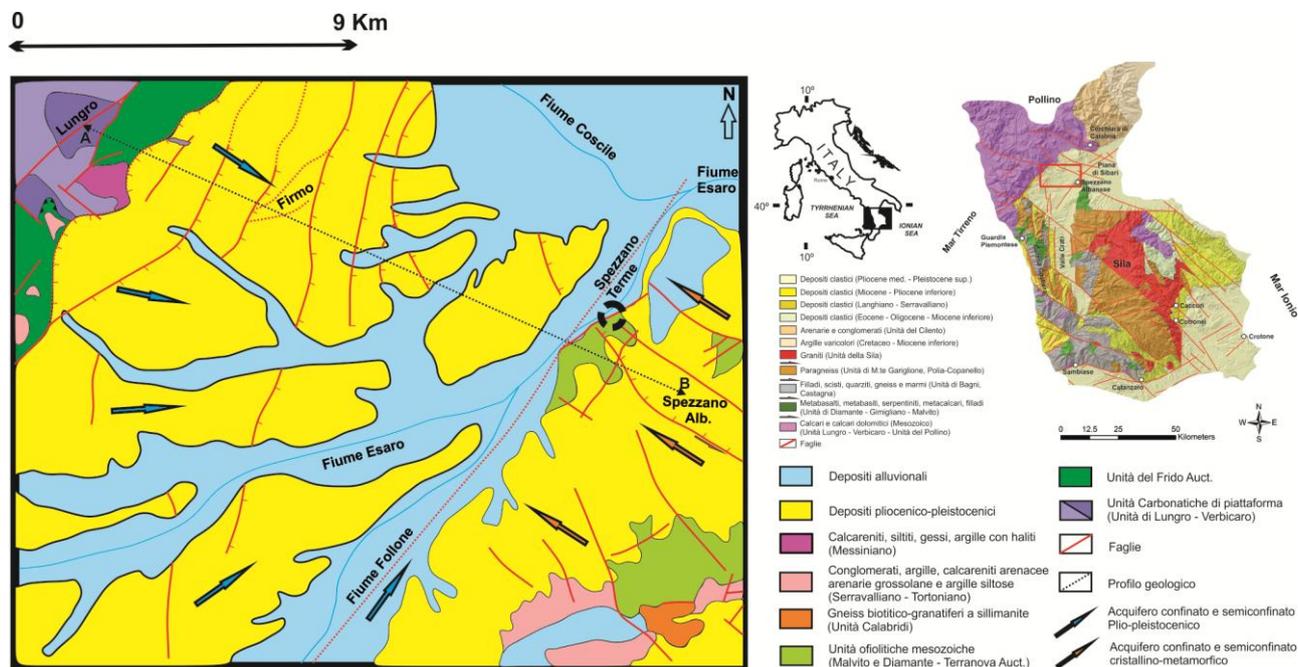


Figura 30 - Schema geologico - strutturale semplificato dell'area di Spezzano Albanese/Lungro (Modificata da [Letto et al. 2011](#)). Un dettaglio del settore Est della carta, oggetto di studio, è riportato in [figura 31](#) mentre la sezione A-B in [figura 32](#).

La sedimentazione marina termina nel Pleistocene inferiore, almeno per quel che riguarda la porzione alta del bacino, mentre prosegue anche nel Pleistocene medio nella parte medio bassa della valle ([Carobene et al. 1989](#)).

Le emergenze termali ricadono lungo le pendici nord-occidentali del colle Mataruffo, a valle del paese di Spezzano Albanese (350 m s.l.m.) fra i 50 e i 60 metri sul livello mare, in corrispondenza di una faglia appartenente al sistema dell'Alto Crati ([Cortese 1895](#)). In particolare, le emergenze si ritrovano al contatto fra i depositi Pleistocenici del bacino del Fiume Esaro e le Unità cretacee affioranti ([Figura 30](#)).

In prossimità delle emergenze termali (a Sud-Ovest dello stabilimento) affiora una delle unità più basse dell'edificio Alpino: l'Unità del Frido (Litofacies di Lungro) ([Amodio Morelli et al. 1976](#)). La successione, affetta da blando metamorfismo, è costituita da: alternanza di argilloscisti,

quarzoareniti, calcareniti e calcari cristallini. [Vezzani \(1968\)](#) attribuisce alla successione un'età Cretacica inferiore, mentre essa sarebbe attribuibile al Cretaceo superiore secondo [Amodio Morelli \(1976\)](#). Al di sopra di questa si ritrovano le Unità di Diamante-Terranova e di Malvito. La prima (o Unità Ofiolitica inferiore) è costituita, prevalentemente, da metabasiti, serpentiniti e da una copertura sedimentaria formata da calcescisti, calcari cristallini e filladi ([Figura 33](#)) ([Spadea et al. 1980](#); [Morten 1993](#)) di età Cretacica inferiore ([Lanzafame e Zuffa 1976](#)).

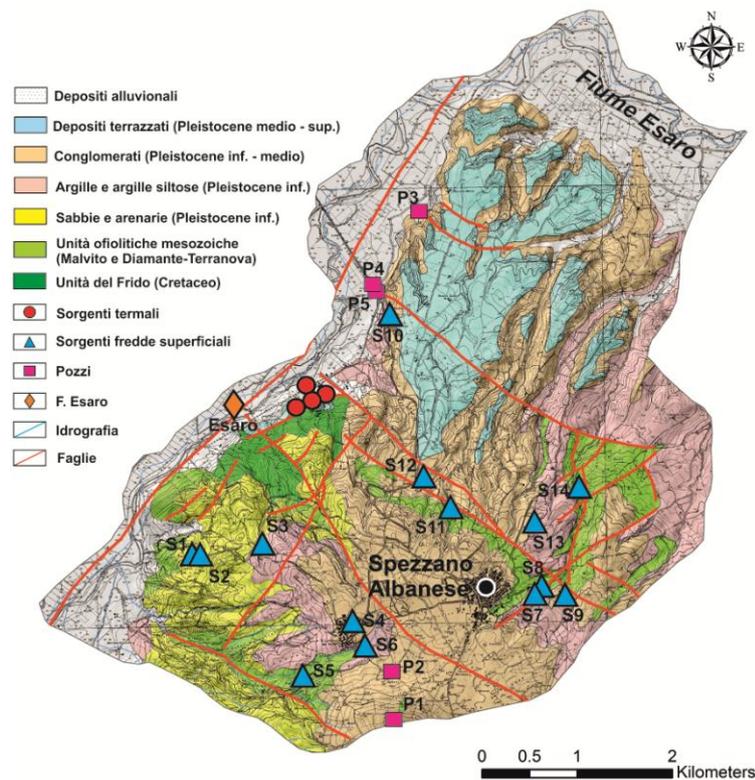


Figura 31 - Carta geologica di dettaglio con localizzazione delle sorgenti campionate (Modificata da [Letto e Letto 2011](#)).

L'Unità di Malvito (o Unità Ofiolitica superiore) comprende un "basamento" costituito da metabasalti frequentemente porfirici, con strutture a pillow, localmente ben preservate. La sua copertura sedimentaria è costituita da peliti, calcescisti, radiolariti e calcari a calpionelle ([Figura 33](#)) ([Lanzafame e Zuffa 1976](#); [Spadea et al. 1980](#); [Piluso et al. 2000](#); [Dietrich et al. 1976](#)) del Tortoniano-Neocomaniano ([Lanzafame e Zuffa 1976](#)). La successione è affetta da metamorfismo di basso grado ([Amodio Morelli et al., 1976](#)). Al di sopra delle Unità Ofiolitiche, nella porzione più a sud dell'area di interesse, nei pressi del Lago di Tarsia, affiorano unità appartenenti al Complesso Calabride, ovvero frammenti dell'Unità di Polia Copanello ([Novarese 1931](#)) costituita esclusivamente da gneiss biotitico-granatiferi a sillimanite con rari ammassi di anfibolite.

L'edificio alpino è ricoperto da depositi terrigeno-carbonatici trasgressivi del Tortoniano che evolvono a depositi di tipo detritico-evaporitico (Messiniano) (Perrone et al. 1973; Perri 1997) con al tetto argille siltoso-marnose del Pliocene medio.

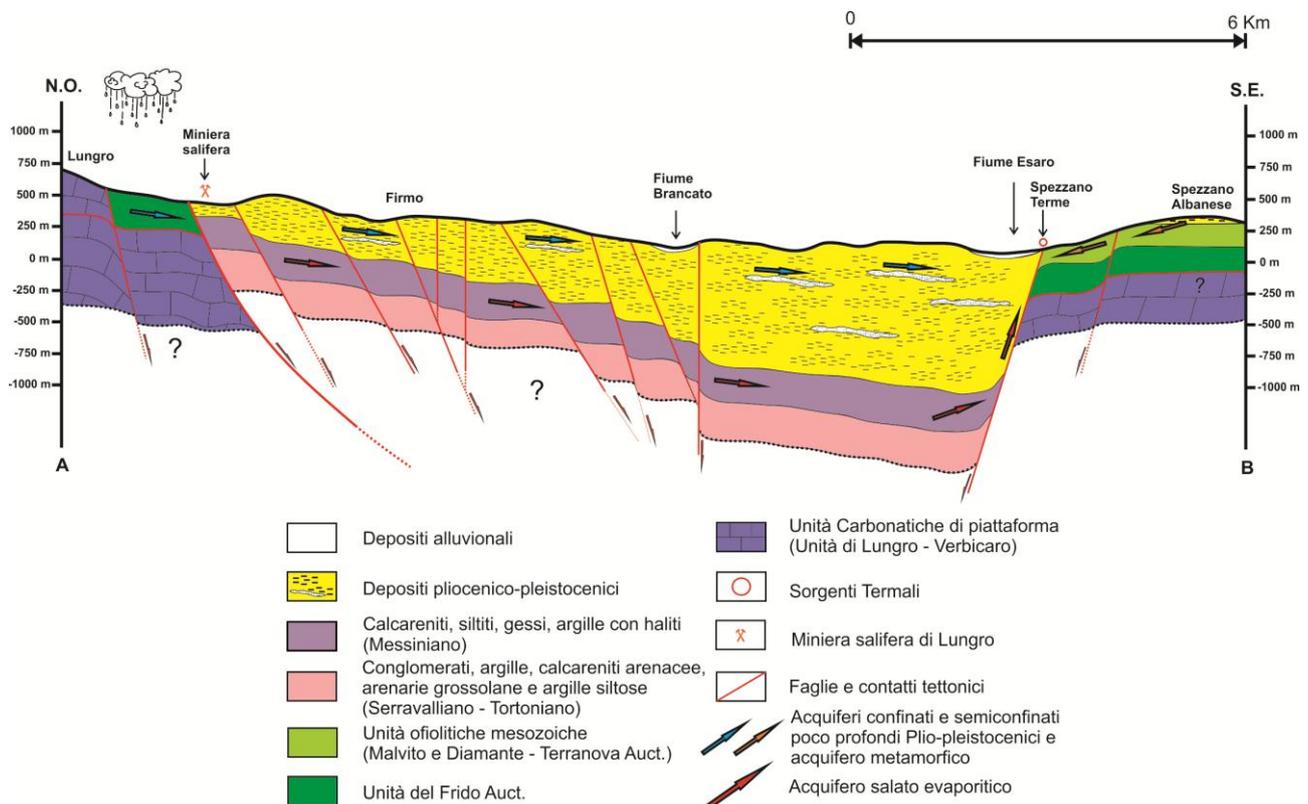


Figura 32 - Sezione geologica-idrogeologica schematica passante per la valle dell'Esaro (ispirata da Cello et al. 1981 e Spina et al. 2010). In sezione sono riportate le linee di flusso relative ai principali acquiferi (termale e freddi superficiali). La localizzazione della sezione è riportata in figura 30.

Nel bacino del Fiume Esaro, sulla cui sponda destra ritroviamo lo stabilimento termale, affiorano i depositi della successione sedimentaria marina e transizionale del Pleistocene, sia diffusamente sulla sponda sinistra del fiume che sulla sua sponda destra dove ricoprono le unità cristallino-metamorfiche sottostanti. Sotto la successione pleistocenica si ritrovano in discordanza le argille del Pliocene inferiore e sotto ancora i depositi del Miocene che comprendono conglomerati (Tortoniano inferiore), argille e argille siltose (Tortoniano inferiore-medio), calcareniti arenacee, argille e marne (Tortoniano-Messiniano), siltiti con mineralizzazioni a manganese (Messiniano), gesso-areniti e argille con spessi livelli di salgemma (Messiniano).

Ulteriori informazioni sulla potenza e sulle caratteristiche intrinseche dei depositi caratterizzanti l'alta Valle del Crati sono state acquisite dall'elaborazione dei dati del progetto VidEPI (Visibilità Dati Esplorazione Petrolifera in Italia) e dai lavori di Spina et al. (2010) e Cello et al. (1981) in modo da ricostruire, con maggior dettaglio, il quadro di insieme.

Le strutture tettoniche dell'area comprendono sia estesi sistemi immergenti verso Est sia sistemi antitetici, entrambi dislocati da faglie ad alto angolo (Van Dijk et al., 2000). I sistemi NE-SO ricoprono il ruolo di via preferenziale di risalita dei circuiti profondi e, nei pressi del sito termale, mettono in contatto le Unità Ofiolitiche con le successioni Cenozoiche.



Figura 33 - (A) Calcari a Calpionella. Si ritrovano nella parte superiore dell'Unità Ofiolitica di Diamante-Terranova. La sequenza risulta debolmente metamorfica e costituita da calcari caratterizzati da sporadiche liste e noduli di selce e calcareniti con fauna a Calpionelle. (B) Filladi e Scisti Filladici dell'Unità Ofiolitica di Diamante-Terranova. (C e D) Depositi sabbioso-ghiaiosi gjaioso-sabbiosi dei sistemi deltizi (Delta Gilbert), del Pleistocene inf. - Medio.

Infine, da un punto di vista idrogeologico, nell'area sono presenti tre sistemi principali:

(i) Uno meta-ofiolitico, che si estende dall'alto relativo su cui sorge il paese di Spezzano Albanese verso la valle dell'Esaro. Le acque di questo acquifero, dopo un'iniziale interazione con le coperture Plioceniche-Pleistoceniche, fluiscono principalmente all'interno delle metabasiti delle Unità Ofiolitiche.

(ii) Un acquifero freddo superficiale con verso opposto rispetto al precedente, che si estende inizialmente lungo le pendici della Catena Costiera per poi continuare a valle nei depositi Plio-Pleistocenici della Valle del Crati.

(iii) Un sistema profondo relativamente caldo, con le medesime caratteristiche del precedente, ospitato nei depositi evaporitici Miocenici come mostrato in [Figura 32](#).

5.2.2 Caratteristiche delle Terme di Spezzano Albanese

Lo stabilimento termale di Spezzano Albanese ricade nel territorio del comune omonimo (Paese fondato nel XVI secolo da profughi albanesi che fuggivano alle persecuzioni turche), in provincia di Cosenza, a circa 10 km in linea d'aria dal litorale ionico. Notizie sicure sull'utilizzazione di queste acque minerali risalgono al 1842. Le sorgenti attualmente utilizzate a scopo terapeutico sono tre: Acqua delle Grazie, Pozzo Thurio e Acqua della Mensa. Fino a qualche anno fa era presente una quarta sorgente (Acqua del Principe), ormai del tutto prosciugata. Ai fini della caratterizzazione si è ritenuto opportuno campionare, in aggiunta ai tre punti d'acqua sopra menzionati, anche un pozzo artesiano (Pozzo Terme), ad uso privato, ubicato a circa 100 metri di distanza dallo stabilimento termale in direzione del Fiume Esaro. La decisione è motivata dal fatto che il Pozzo Terme ha salinità più alte degli altri punti d'acqua termali. Il Pozzo Terme ha una profondità di circa 100 metri, portate superiori ai 50 l/s e pressione a bocca pozzo di circa 0.4-0.5 bar-g. Anche il Pozzo Thurio, situato all'interno dello stabilimento, ha profondità intorno ai 100 m, ma la sua portata non è conosciuta. A differenza dei due pozzi artesiani sopra citati, l'Acqua delle Grazie e l'Acqua della Mensa vengono a giorno spontaneamente ([figura 34](#)), ma le loro portate risultano decisamente esigue, al di sotto del litro al secondo.

Dal punto di vista terapeutico, le acque termali di Spezzano Albanese sono idonee per due differenti trattamenti: l'Acqua delle Grazie ([figura 34](#)) è indicata per il trattamento delle patologie dell'apparato digerente, mentre le acque provenienti dal Pozzo Thurio possiedono caratteristiche antinfiammatorie e sono particolarmente adatte per la cura delle vie respiratorie, data anche la più alta concentrazione in solfati e solfuri. Le acque del Pozzo Thurio inoltre sono usate per produrre fanghi termali utilizzati per cure artro-reumatiche e dermatologiche.



Figura 34 - (a) (b) (c) emergenza Fonte delle Grazie. Le portate risultano decisamente esigue rispetto al Pozzo Thurio. Nelle figure (a) e (b) si notano i precipitati di calcite.

All'emergenza le acque vengono prima canalizzate e convogliate in cisterne di raccolta per poi essere utilizzate. I tempi di residenza, anche in questo caso, sono relativamente bassi, ma lunghi a sufficienza per far sì che avvenga una perdita di CO_2 e conseguente precipitazione di calcite. Tutto ciò è testimoniato dalla presenza di precipitati in prossimità delle emergenze.

I gas disciolti (Gurrieri et al. 1984; Italiano et al. 2010) sono costituiti principalmente da CH_4 seguito da N_2 , CO_2 , O_2 e H_2S , con percentuali in volume di 59.05 ± 7.9 per il CH_4 , 23.36 ± 7.03 per N_2 , 0.30 ± 0.08 per la CO_2 , 0.30 ± 0.14 per l' O_2 e 0.03 ± 0.02 per H_2S . L'elevata percentuale di CH_4 è probabilmente dovuta a decomposizione dell'abbondante materia organica presente nei depositi recenti della Valle del Crati.

5.2.3 Indagini effettuate e parametri Fisico - Chimici

Le manifestazioni delle Terme di Spezzano sono state campionate tre volte, nei mesi di Giugno, Luglio e Settembre 2012. I campionamenti sono stati ripetuti per individuare possibili variazioni composizionali. Inoltre, sono state campionate 14 sorgenti fredde legate ad acquiferi superficiali (per individuare possibili fenomeni di miscelazione), le acque del Fiume Esaro e 5 pozzi poco profondi posti in prossimità dello stabilimento (Figura 31).

Le indagini hanno evidenziato:

(i) Temperature medie di 22.32 ± 2.28 °C per le sorgenti termali e di 19.26 ± 1 °C per le sorgenti fredde. Questi ultimi valori sono significativamente maggiori della temperatura atmosferica media annua locale (circa 16 °C), in quanto i prelievi sono stati effettuati nella stagione estiva. I pozzi poco profondi prossimi allo stabilimento hanno evidenziato temperature leggermente più elevate (20.34 ± 1.4) delle sorgenti fredde, mentre il fiume Esaro aveva una temperatura di 24.4 °C al momento del prelievo.

Sul diagramma di correlazione temperatura vs. quota (Figura 35) tutte le sorgenti superficiali si posizionano al di sopra della retta, avendo differenze fra temperature di emergenza e temperature

attese per la quota, ΔT , compresi fra 0.2 e 4.7°C. Questi elevati ΔT sono probabilmente da imputare al campionamento estivo ed implicano che i circuiti idrici che alimentano le sorgenti fredde siano così prossimi alla superficie da risentire delle variazioni termiche stagionali. Le sorgenti termali hanno invece temperature di emergenza da 2.3 a 9.1°C superiori a quelle attese per la quota poiché provengono da circuiti idrici profondi. I valori risultano comunque inferiori a quelli misurati per Guardia Piemontese.

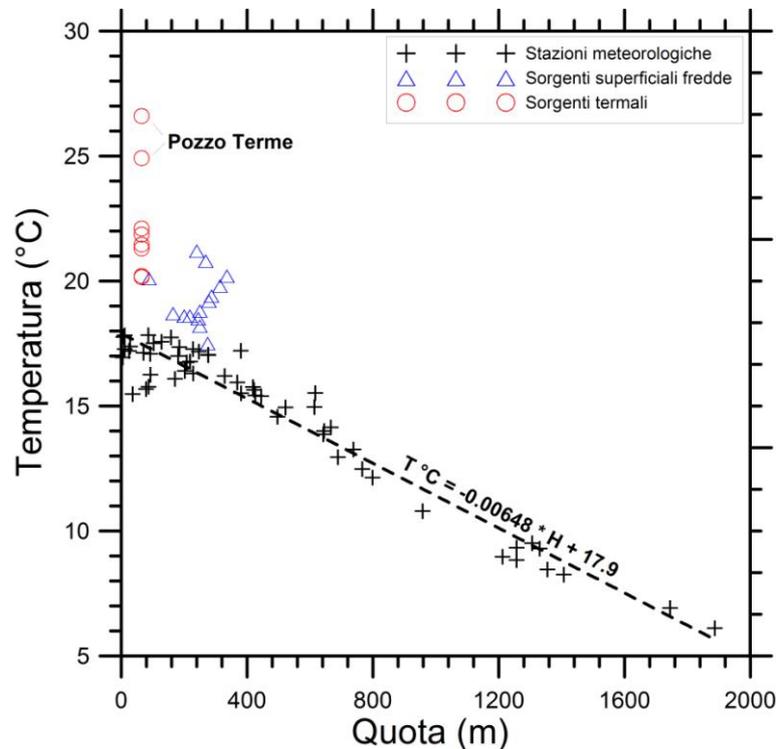


Figura 35 - Diagramma di correlazione temperatura vs. quota per le acque termali e fredde della zona di Spezzano di Calabria. Per confronto vengono mostrate le temperature medie annue delle stazioni meteorologiche della Calabria Settentrionale (cruce nere, dati [Arpacal- CFM](#)).

(ii) I valori di pH delle sorgenti termali (7.31 ± 0.18) sono confrontabili (considerando l'intervallo di variazione) con quelli delle sorgenti superficiali (7.25 ± 0.3), sono lievemente maggiori di quelli dei pozzi poco profondi (7.00 ± 0.07), e sono nettamente inferiori al pH del Fiume Esaro, 8.36.

(iii) Sono stati misurati valori di Eh decisamente negativi per le emergenze termali, come atteso (fatta eccezione per l'Acqua della Mensa, la quale risente dell'influenza dei circuiti superficiali, come testimoniato dalle basse salinità) e decisamente positivi per le sorgenti fredde (246 ± 37 mV), per le acque del fiume Esaro (240 mV) e per i pozzi poco profondi (224 ± 32 mV).

I parametri chimico-fisici, le concentrazioni degli elementi maggiori, minori ed in tracce e i valori isotopici sono riportati nelle [Tabelle 5 e 6](#).

ID	Tipologia	X	Y	Data	Temperatura	Eh	Ph	Na	K	Mg	Ca	HCO ₃	F ⁻	SO ₄	Cl	H ₂ S	SiO ₂	δ ¹⁸ O	δD	δ ³⁴ S solfuri	δ ³⁴ S solfati
		utm	utm		°C	mV	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	% vs. V-SMOW	% vs. V-CDT
S1	S	609494	4392293	22/06/2012	18.7	261	6.94	42.6	5.4	33.9	119.9	437.2	0.1	57.3	96.6	n.d.	15.1	-7.4	-38.2	n.d.	n.d.
S2	S	609517	4392282	22/06/2012	21.2	194	7.97	47.8	4.8	33.5	105.1	364.6	0.1	61.3	96.7	n.d.	14.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S3	S	610205	4392393	22/06/2012	18.2	224	6.99	27.9	0.1	10.8	113.8	329.5	0.2	32.5	29.3	n.d.	10.8	-7.4	-38.1	n.d.	n.d.
S4	S	611151	4391571	22/06/2012	20.2	201	7.71	5.3	0.5	19.4	47.8	212.0	0.1	7.0	8.1	n.d.	3.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S5	S	610640	4390994	22/06/2012	19.4	260	7.18	41.6	2.7	39.8	138.4	465.3	0.1	78.8	55.3	n.d.	14.4	-7.6	-39.1	n.d.	n.d.
S6	S	611286	4391318	22/06/2012	19.8	284	7.18	28.4	19.1	12.2	74.6	271.5	0.2	45.1	30.4	n.d.	30.4	-8.2	-46.0	n.d.	n.d.
S7	S	613135	4391936	22/06/2012	20.8	230	7.1	59.3	3.3	38.6	145.2	369.2	0.1	108.1	137.5	n.d.	10.0	-7.4	-37.9	n.d.	n.d.
S8	S	613067	4391870	22/06/2012	19.2	268	6.98	60.4	1.8	36.4	141.5	398.1	0.2	102.5	132.9	n.d.	11.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S9	S	613375	4391854	22/06/2012	17.5	250	6.94	30.7	1.4	14.7	104.4	328.0	0.3	50.1	56.4	n.d.	10.8	-7.1	-37.6	n.d.	n.d.
S10	S	611547	4394820	24/06/2012	20.1	187	7.24	41.6	1.2	75.3	78.8	419.5	0.6	96.7	29.9	n.d.	27.5	-7.0	-36.9	n.d.	n.d.
S11	S	612178	4392782	24/06/2012	18.8	302	7.27	31.9	0.3	11.3	188.7	314.2	0.4	26.2	53.5	n.d.	16.8	-7.1	-38.4	n.d.	n.d.
S12	S	611904	4393106	24/06/2012	18.6	260	7.2	36.3	2.4	19.5	131.2	401.2	0.1	44.3	48.8	n.d.	12.0	-7.7	-39.8	n.d.	n.d.
S13	S	613062	4392628	24/06/2012	18.5	297	7.24	54.7	1.5	35.2	116.5	375.3	0.4	85.0	50.7	n.d.	18.0	-7.1	-37.5	n.d.	n.d.
S14	S	613524	4393001	24/06/2012	18.6	230	7.51	55.4	2.7	36.3	121.1	401.2	0.1	63.0	96.2	n.d.	12.8	-7.3	-38.9	n.d.	n.d.
Esaro1	F	609908	4393903	24/06/2012	24.4	240	8.36	16.4	1.3	26.0	75.9	231.9	0.2	72.6	26.4	n.d.	7.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P1	P	611596	4390562	26/06/2012	18.9	195	6.98	38.7	1.4	43.5	123.9	450.0	0.0	38.3	54.2	n.d.	15.3	-7.8	-40.1	n.d.	n.d.
P2	P	611564	4391082	26/06/2012	21	250	7.12	40.0	1.6	36.8	118.6	431.7	0.0	35.2	66.3	n.d.	15.0	-8.0	-40.7	n.d.	n.d.
P3	P	611856	4395951	26/06/2012	22.5	185	7.05	74.0	1.6	55.3	116.2	358.5	0.1	128.6	138.3	n.d.	23.3	-7.2	-37.6	n.d.	n.d.
P4	P	611365	4395170	26/06/2012	19.5	235	6.96	120.1	14.4	63.2	152.3	469.8	0.2	170.5	310.6	n.d.	14.8	-7.3	-37.9	n.d.	n.d.
P5	P	611396	4395108	26/06/2012	19.8	255	6.97	124.3	14.2	87.8	173.0	520.2	0.2	221.3	309.0	n.d.	15.0	-7.3	-38.3	n.d.	n.d.
Pozzo Turio	T	610883	4394192	04/06/2012	22.1	-250.5	7.23	360.7	31.2	30.5	73.9	372.2	0.2	74.5	728.6	4.8	19.3	-7.9	-39.6	-34.34	22.09
Pozzo Turio	T	610883	4394192	25/09/2012	21.86	-104	7.23	346.4	11.9	39.2	88.3	486.6	0.6	88.3	541.7	4.3	18.4	-7.8	-39.0	-40.10	17.54
Fonte Grazie	T	610750	4394071	04/06/2012	21.3	-213.5	7.45	2220.0	26.0	42.2	37.9	379.8	1.3	8.9	3766.9	1.1	20.3	-7.0	-37.5	10.20	12.03
Fonte Grazie	T	610750	4394071	25/09/2012	21.46	-90	7.52	2064.3	38.7	72.7	101.4	535.4	n.d.	8.9	3932.1	0.7	16.4	-7.1	-38.5	9.06	5.59
Pozzo Terme	T	610913	4394283	03/07/2012	26.6	15	7.57	3043.8	10.0	66.4	92.7	343.2	n.d.	2.8	5501.7	0.1	18.2	-7.1	-37.2	n.d.	n.d.
Pozzo Terme	T	610913	4394283	21/09/2012	24.92	37.7	7.31	2759.1	55.8	98.6	135.5	367.6	1.1	2.8	5476.6	0.1	17.8	-7.0	-36.8	n.d.	n.d.
Fonte Mensa	T	610800	4393955	03/07/2012	20.2	282.2	7.05	145.9	6.4	28.2	95.2	504.9	0.2	87.9	139.1	0.1	16.2	-7.7	-39.4	n.d.	n.d.
Fonte Mensa	T	610800	4393955	25/09/2012	20.16	34.5	7.15	138.0	5.4	27.0	88.3	469.8	0.3	80.3	109.0	n.d.	16.1	-7.7	-39.1	n.d.	n.d.
S. Lungro	S	n.d.	n.d.	n.d.	14.4	183	7.48	5940.58	64.17	70.02	217.18	592.00	n.d.	651.4	9446.27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella 5 - Coordinate, parametri chimico-fisici, concentrazioni degli elementi maggiori, minori ed in tracce e valori isotopici delle acque calde e fredde dell'area di Spezzano Albanese. Le sigle T, P, F e S si riferiscono a Terme, Pozzo, Fiume e Sorgente rispettivamente.

ID	Tipologia	X	Y	Data	Li	Be	B	Al	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Se	Rb	Mo	U	Pb	Bi	As	Cd	Ba	Fe
		utm	utm		ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
S3	S	610205	4392393	22/06/2012	5.5	0.0	30.6	4.0	0.1	0.1	0.2	0.1	2.9	1.5	5.1	341.3	1.0	0.2	0.7	1.8	0.0	<D.L.	0.2	0.7	44.9	11.1
S5	S	610640	4390994	22/06/2012	13.0	<D.L.	29.9	<D.L.	0.4	0.0	0.3	0.1	2.2	0.1	0.8	607.4	3.4	0.2	0.2	0.5	<D.L.	<D.L.	0.2	<D.L.	12.0	2.1
S6	S	611286	4391318	22/06/2012	3.4	<D.L.	48.6	<D.L.	0.5	0.8	<D.L.	0.1	1.6	<D.L.	1.7	374.3	1.2	0.3	0.7	0.6	<D.L.	<D.L.	0.5	<D.L.	50.1	0.5
S8	S	613067	4391870	22/06/2012	15.5	<D.L.	59.1	2.9	0.1	0.1	0.1	0.1	3.0	1.4	4.1	851.5	3.4	0.5	0.4	2.1	0.0	<D.L.	0.3	0.0	27.8	<D.L.
S12	S	611904	4393106	24/06/2012	6.1	<D.L.	57.0	<D.L.	0.2	0.0	0.2	0.1	2.6	0.2	2.4	380.7	1.3	0.4	0.1	0.7	<D.L.	<D.L.	0.2	<D.L.	58.2	2.4
S14	S	613524	4393001	24/06/2012	12.2	<D.L.	63.5	<D.L.	0.4	0.0	0.0	0.1	1.9	0.4	1.9	717.6	1.9	0.8	0.3	1.7	<D.L.	<D.L.	0.2	<D.L.	64.9	<D.L.
Pozzo Turio	T	610883	4394192	25/09/2012	38.3	<D.L.	711.6	4.3	<D.L.	<D.L.	39.0	0.1	2.6	3.4	12.5	1902.9	6.1	4.1	0.3	0.1	<D.L.	<D.L.	1.3	<D.L.	368.2	9.0
Fonte Grazie	T	610750	4394071	25/09/2012	97.7	0.1	3200.6	39.8	1.5	8.1	29.9	0.3	3.1	22.8	67.1	5203.4	36.7	12.5	0.9	<D.L.	0.1	<D.L.	6.9	0.9	1448.1	90.5
Pozzo Terme	T	610913	4394283	21/09/2012	129.4	0.1	4370.1	18.4	1.4	9.9	55.5	0.4	4.4	33.6	77.0	7739.3	56.8	17.5	2.3	<D.L.	0.3	<D.L.	11.5	0.1	2057.6	265.7
Fonte Mensa	T	610800	4393955	25/09/2012	14.0	<D.L.	381.7	3.6	0.2	<D.L.	0.8	0.1	2.1	1.3	10.6	856.1	2.0	0.3	2.3	0.7	0.0	<D.L.	0.4	0.1	34.0	0.2

Tabella 6 - Coordinate e concentrazioni degli elementi in tracce di alcune fra le acque oggetto di studio. Le sigle T e S si riferiscono a Terme e Sorgente rispettivamente.

5.2.4 Classificazione delle acque

I diagrammi triangolari dei principali cationi e anioni (Figura 36) ed i diagrammi di correlazione Na + K vs. Mg + Ca (Figura 37), nel quale sono state tracciate le linee di iso-salinità ionica totale (SIT) per riferimento, consentono di trarre le osservazioni e deduzioni sotto riportate. Da notare che gli anioni sono stati esclusi dai diagrammi di salinità di Figura 37 a causa delle concentrazioni molto variabili di solfato disciolto, argomento che verrà approfondito nel seguito.

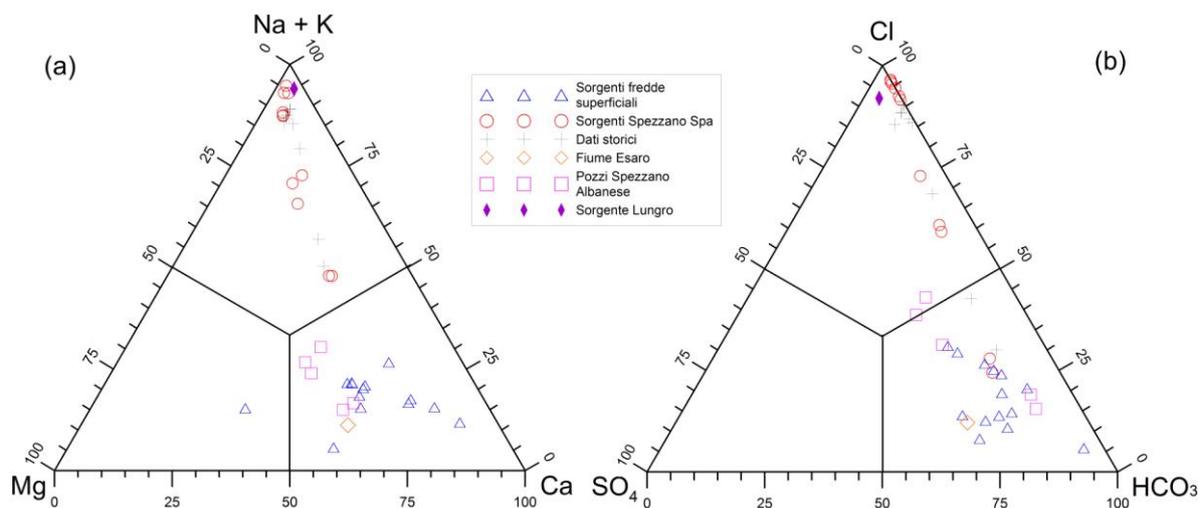


Figura 36 - Diagrammi triangolari dei principali (a) cationi e (b) anioni, entrambi preparati partendo dalle concentrazioni in unità equivalenti, per le acque campionate presso le terme di Spezzano Albanese ed aree adiacenti.

(i) Fra le quattro acque termali, l'Acqua delle Grazie, il Pozzo Thurio ed il Pozzo Terme hanno composizione¹ Na-Cl mentre l'Acqua della Mensa ha composizione¹ Na-Ca-HCO₃. La presenza di una componente Ca-HCO₃ nell'Acqua della Mensa indica l'intensa miscelazione con le acque superficiali fredde. La prevalenza del Na fra i cationi testimonia invece l'interazione con le evaporiti, riconoscibile anche nell'Acqua della Mensa.

(ii) Le acque termali presentano valori di salinità ionica totale (SIT) molto variabili, comprese fra i 25 meq/L dell'Acqua della Mensa ed i 300 meq/l del Pozzo Terme, mentre il TDS varia fra 850 e 9700 mg/l. Seguendo l'approccio di Freeze and Cherry (1979), le acque termali di elevato TDS di Spezzano sono quindi classificabili come salmastre. Questi alti valori di SIT e TDS sono legati probabilmente all'interazione fra acque meteoriche e rocce evaporitiche.

¹Nonostante sul vertice superiore del diagramma triangolare il sodio sia rappresentato assieme al potassio, è lecito parlare di composizioni Na-Cl e Na-Ca-HCO₃ poiché il rapporto Na/K varia da 19 a 400 in unità equivalenti.

(iii) Nonostante i diagrammi triangolari (e gli altri diagrammi classificativi, ad esempio i diagrammi quadrati di Langelier-Ludwig) e i grafici di salinità (ad esempio il diagramma di correlazione Na + K vs. Mg + Ca) non siano particolarmente adatti per identificare i fenomeni di miscela, in quanto implicano costituenti non-conservativi, è comunque ben evidente, sia in **Figura 36** sia in **Figura 37**, una linea di miscela comprendenti le acque termali e alcune acque fredde. L'endmember termale è molto probabilmente rappresentato dal Pozzo Terme.

(iv) Nelle **figure 36 e 37** è riportata anche una sorgente fredda superficiale derivata dall'interazione fra acque meteoriche e porzioni delle successioni evaporitiche mioceniche (contenenti halite) affioranti nell'area di Lungro (sponda sinistra della valle dell'Esaro). E' possibile che questa sorgente, denominata Sorgente Salata di Lungro, sia rappresentativa di una situazione locale totalmente avulsa dal circuito termale di Spezzano Albanese.

(vi) L'acqua del fiume Esaro, a valle delle emergenze termali, ha composizione e SIT confrontabile con quelle delle sorgenti fredde superficiali e dei pozzi poco profondi presenti in prossimità dello stabilimento. In particolare, i valori di SIT sono 12.7 meq/L per il fiume Esaro, 19 ± 5 meq/L per le sorgenti superficiali e 30 ± 10 meq/L per i pozzi poco profondi. Solo i campioni P4 e P5 evidenziano composizioni Ca-Cl-HCO₃ e le salinità più elevate molto probabilmente a causa di una lieve miscelazione con i circuiti profondi, data la loro vicinanza all'area di emergenza delle acque termali.

(vii) Tutte le sorgenti fredde superficiali presentano composizioni Ca - HCO₃ fatta eccezione per una a composizione Mg - HCO₃ (sorgente S10).

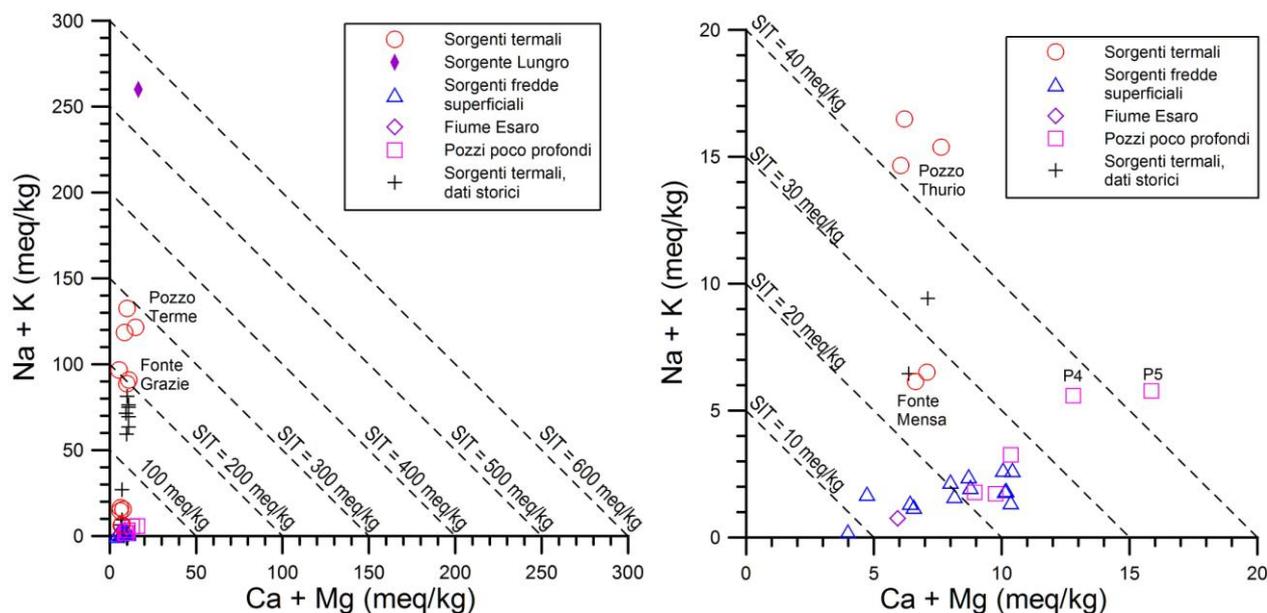


Figura 37 - Diagramma di correlazione Na + K vs. Ca + Mg per gli intervalli di alta salinità (a sinistra) e bassa salinità (a destra), in cui sono riportati i campioni delle terme di Spezzano Albanese ed aree adiacenti. Come riferimento, sono state tracciate le linee di iso-salinità.

Dalle precedenti osservazioni si deduce come la chimica delle sorgenti termali (Acqua delle Grazie, Pozzo Thurio, Pozzo Terme e Acqua della Mensa) risulti essere evidentemente controllata dall'interazione fra acque meteoriche e successioni evaporitiche contenenti halite. Le sorgenti superficiali fredde alimentate dall'acquifero meta-ofiolitico hanno caratteristiche chimiche differenti che rispecchiano interazione fra acque meteoriche e metabasiti, filladi carbonatiche e, subordinatamente, con i depositi Plio-Pleistocenici (conglomerati, sabbie, argille e calcari). La sola sorgente S10, di composizione Mg-HCO₃, probabilmente è originata per interazione fra acque meteoriche e serpentiniti delle Unità ofiolitiche.

I dati storici (da [Gurrieri et al., 1984](#); [Duchi et al., 1991](#); [Calcara and Quattrocchi 1993](#); [Italiano et al., 2010](#)) risultano coerenti con i dati di nuova acquisizione.

5.2.5 Diagrammi fra cloruro ed altri costituenti disciolti

I diagrammi di correlazione fra cloruro ed altri costituenti disciolti in scala lineare sono utili, come già accennato, per l'individuazione sia di fenomeni di miscela fra le acque esaminate sia di processi, come la precipitazione di fasi minerali o la riduzione batterica del solfato, che possono aver luogo durante la risalita delle acque termali.

(i) Nei diagrammi di correlazione fra componenti chimici con comportamento conservativo (mobile), ossia Cl vs. B, Cl vs. Br e Cl vs. Li ([Figura 38](#)) i campioni delle acque termali di Spezzano sono distribuiti lungo un linea rappresentativa del fenomeno di miscela fra il Pozzo Terme, rappresentativo dell'endmember termale ricco di Cl, B, Br e Li, e le acque fredde superficiali, povere di Cl, B, Br e Li. Purtroppo, B, Br e Li non sono stati analizzati nella Sorgente Salata di Lungro, che non è quindi rappresentata in [Figura 38](#).

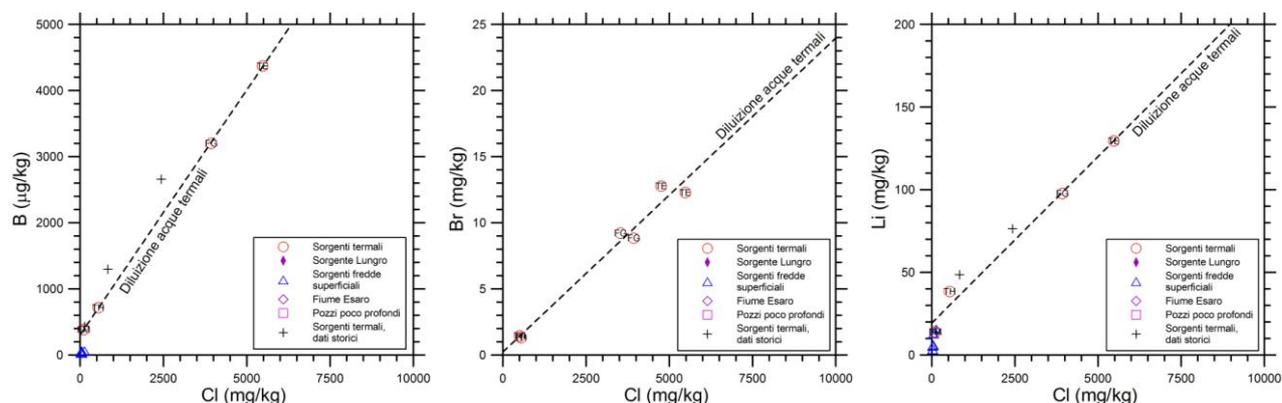


Figura 38 - Diagrammi di correlazione Cl vs. B, Cl vs. Br e Cl vs. Li per le acque dell'area di Spezzano Albanese.

(ii) Nei diagrammi di correlazione Cl vs. Na e Cl vs. K (Figura 39), la distribuzione di punti è molto simile a quella dei grafici di Figura 38. In, particolare, nel diagramma Na vs. Cl le acque termali definiscono una linea di miscela (diluizione), passante per l'origine, con pendenza 0.548 (concentrazioni in mg/kg), corrispondente ad un rapporto molare Na/Cl di 0.845. Questo valore è significativamente minore del rapporto molare Na/Cl di 0.970 della Sorgente Salata di Lungro, che è evidentemente fissato dalla dissoluzione di halite. Nelle acque termali di Spezzano, invece, il Cl non è bilanciato solamente dal Na, ma anche da altri componenti chimici, indicando che esse non sono originate per semplice dissoluzione di halite ma da processi di interazione acqua-roccia più complessi, che implicano sia la dissoluzione di altre fasi solide primarie sia la precipitazione di fasi solide secondarie. Il diagramma Cl vs. Na mostra anche che la Fonte delle Grazie presenta concentrazioni di Cl e Na più elevate di quelle delle analisi degli autori precedenti.

Nel diagramma Cl vs. K la Sorgente Salata di Lungro si posiziona al di sotto della linea di miscela delle acque termali di Spezzano, in accordo con processi di interazione acqua-roccia differenti (vedi sopra). La maggior parte dei dati pregressi è situata in prossimità della linea di diluizione delle acque termali, definita in base ai dati raccolti in questo studio.

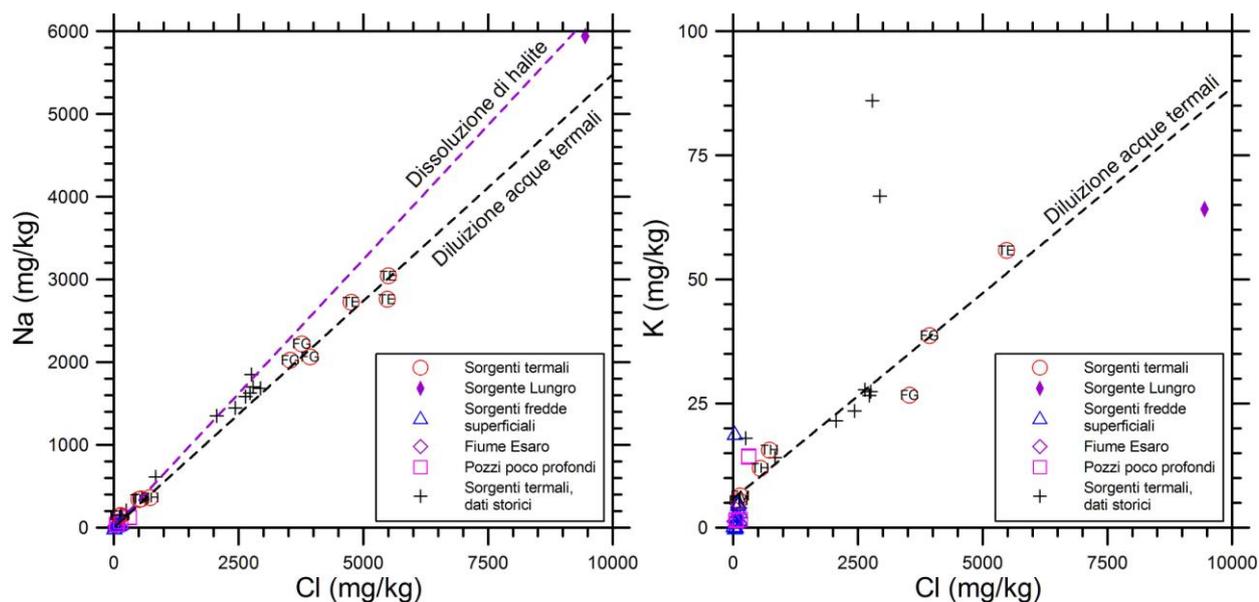


Figura 39 - Diagrammi di correlazione Cl vs. Na e Cl vs. K per le acque dell'area di Spezzano Albanese.

(iii) La distribuzione dei campioni nei diagrammi di correlazione Cl vs. Ca, Cl vs. Mg e Cl vs. HCO₃ (Figura 40) è differente da quella osservata nei diagrammi precedente. Ciò è in parte dovuto

al fatto che sia le acque fredde di circolazione superficiale (sorgenti e pozzi poco profondi) sia quelle del Fiume Esaro hanno concentrazioni di Ca, Mg e HCO_3 molto variabili e confrontabili, nell'insieme (ossia considerando gli intervalli di variazione), con quelle delle acque termali di Spezzano. Queste considerazioni potrebbero spiegare la dispersione crescente dei campioni di acque termali (sia quelli di questo lavoro sia quelli degli studi precedenti) al diminuire della concentrazione di Cl, fatto che rende riconoscibile, in questi diagrammi, una zona di miscela fra acque termali ed acque fredde piuttosto che una linea di diluizione delle acque termali. Inoltre, in questi grafici, tre campioni di acque termali, due del Pozzo Terme ed uno della Fonte delle Grazie, sono situati al di sotto della zona di miscela fra acque termali ed acque fredde, verosimilmente a causa di precipitazione di calcite e inglobamento di Mg nel reticolo cristallino di questa fase solida. Il verificarsi di questo processo è testimoniato dalla presenza di precipitati di calcite in prossimità dell'emergenza (vedi sezione 5.2.2). In linea con questa evidenza, le acque del sistema termale di Spezzano sono sovrassature in calcite, come indicato dai calcoli di speciazione-saturazione effettuati mediante il software EQ3, versione 8.0 (Wolery and Jarek, 2003; vedi sezione 5.2.6).

I diagrammi di Figura 40 mostrano anche che l'*endmember* termale, rappresentato dal campione del Pozzo Terme più ricco di Ca e Mg, non può essere originato per semplice miscelazione fra la Sorgente Salata di Lungro e le acque fredde campionate, in linea con le precedenti considerazioni. In particolare, nel diagramma Cl vs. Mg, l'*endmember* termale mostra una concentrazione di Mg molto maggiore di quella della Sorgente Salata di Lungro, possibilmente ascrivibile ad interazione con serpentiniti e metabasiti delle Unità Ofiolitiche. Questo processo può essere responsabile anche delle alte concentrazioni di Mg di alcune acque fredde povere di cloruro.

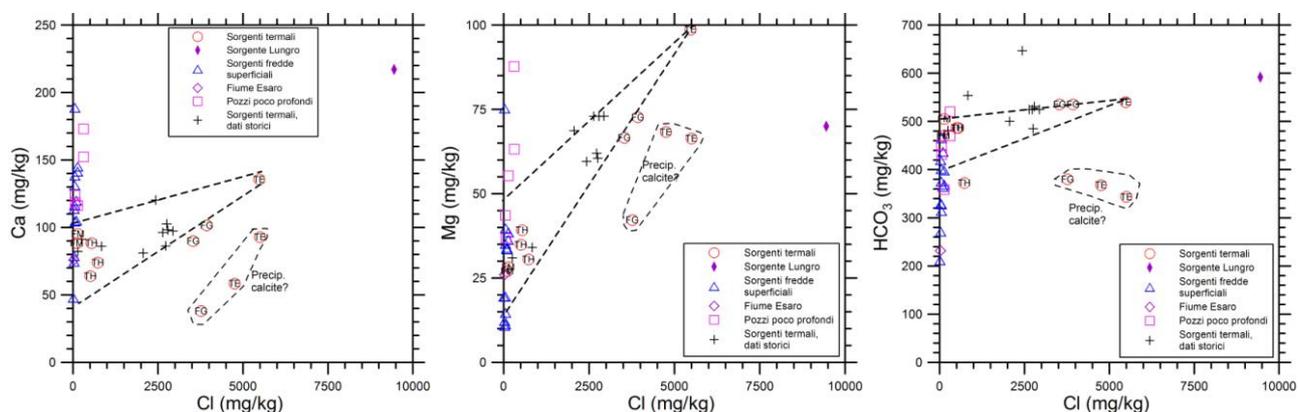


Figura 40 - Diagrammi di correlazione Cl vs. Ca, Cl vs. Mg e Cl vs. HCO_3 per le acque dell'area di Spezzano Albanese.

(iv) Nel diagramma Cl vs. SO_4 (Figura 38) si osserva un graduale aumento in solfato al crescere della concentrazione di cloruro disciolto per le acque fredde di circolazione superficiale (sorgenti e

pozzi poco profondi) e Fiume Esaro. Le acque termali mostrano invece una correlazione negativa fra le due variabili, ossia una diminuzione del contenuto di solfato all'aumentare della concentrazione di cloruro. Inoltre, differenti acque fredde sembrano essere implicate nel processo di miscela delle acque termali, una ricca di SO₄ al Pozzo Thurio e all'Acqua della Mensa, l'altra povera di SO₄ alla Fonte delle Grazie, essenzialmente in base ai dati di questo lavoro. I bassi valori di solfato dell'endmember termale potrebbero essere attribuiti a riduzione batterica del solfato, processo favorito dall'elevato quantitativo di materia organica nei sedimenti terziari. I valori isotopici dello zolfo ($\delta^{34}\text{S}$ 19.8±3‰) forniscono una differente chiave di lettura. Infatti, essi sono in accordo con quelli delle evaporiti mioceniche non evidenziando così effetti di riduzione batterica del solfato (vedi sezione 5.2.7).

Per cercare di comprendere i processi che controllano il contenuto di solfato delle acque termali, è utile considerare il diagramma di correlazione Cl vs. Ba (Figura 41), nel quale si osserva che la linea di diluizione delle acque termali è ben definita e che vi è una correlazione positiva fra le due variabili considerate. Vi è pertanto una correlazione inversa fra solfato e bario, che potrebbe essere dovuta a saturazione con la barite, argomento che verrà approfondito nella prossima sezione. Inoltre, va notato che la Sorgente Salata Lungro, non riportata nel diagramma Cl vs SO₄ per ragioni grafiche, presenta un'elevata concentrazione di solfato 651 mg/kg che, nuovamente, la differenzia considerevolmente dall'endmember termale di Spezzano.

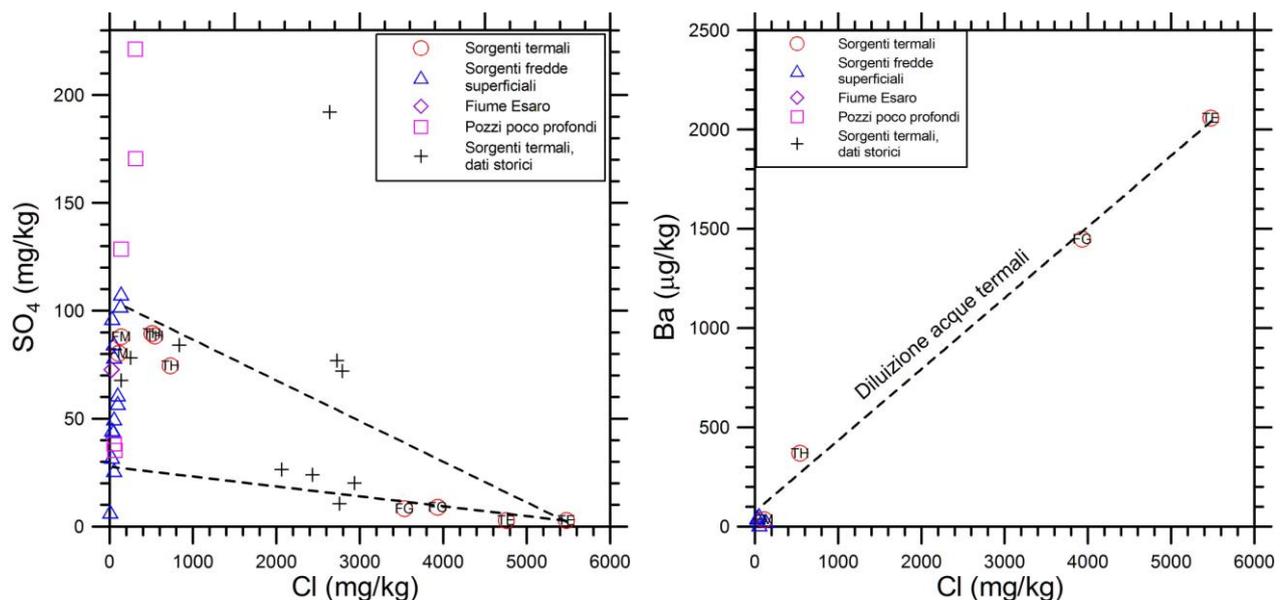


Figura 41 - Diagrammi di correlazione Cl vs. SO₄ e Cl vs. Ba per le acque dell'area di Spezzano Albanese.

Infine è interessante considerare il diagramma di correlazione cloruro vs. entalpia (Figura 42). Esso mostra che l'acqua del Pozzo Thurio ha origine per diluizione iso-entalpica (ossia senza scambi di

calore) dell'acqua del Pozzo Terme (focalizzando l'attenzione sul campione di maggior temperatura ed accettando che l'altra misura di temperatura sia stata effettuata quando il pozzo non era ancora stabilizzato), mentre le due sorgenti Acqua della Mensa e Fonte delle Grazie subiscono una considerevole perdita di calore per conduzione, in accordo con le loro basse portate.

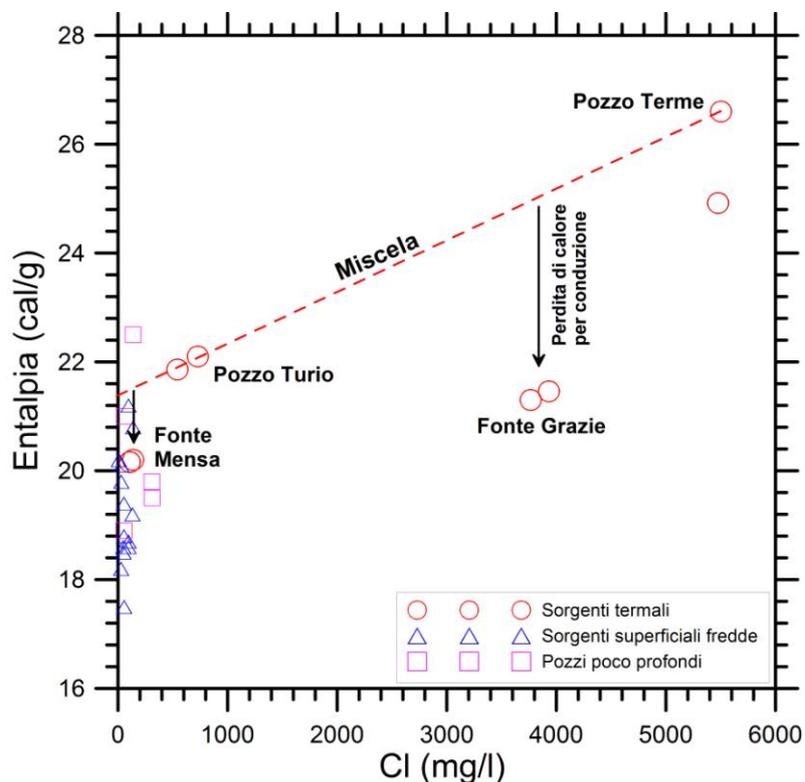


Figura 42 - Diagramma di correlazione Cl vs. entalpia per le acque dell'area di Spezzano Albanese.

5.2.6 Calcoli di speciazione e considerazioni geotermometriche

Al fine di migliorare la comprensione dei processi caratterizzanti il sistema Termale di Spezzano Albanese e poter valutare l'applicabilità delle principali funzioni geotermometriche, sono stati effettuati calcoli di speciazione-saturazione mediante il software EQ3, versione 8.0 (Wolery and Jarek, 2003) adottando la versione più recente del database termodinamico data0.ymp.R5 (Wolery and Jove-Colon, 2007). I risultati salienti sono riassunti in **Tabella 7**.

I calcoli hanno messo in evidenza condizioni:

- (i) prossime alla saturazione in barite per la Fonte delle Grazie e l'Acqua della Mensa;
- (ii) di sovrassaturazione per il Pozzo Thurio;
- (iii) di sottosaturazione per il Pozzo Terme, che è caratterizzato dalla concentrazione massima di Ba (2.06 mg/kg) e dalla concentrazione minima di SO₄ (2.77 mg/kg) fra le acque termali; a causa della

esistenza di questa condizione, è molto probabile che il Pozzo Terme sia effettivamente rappresentativo dell'*endmember* termale.

Considerato che le acque fredde di circolazione superficiale che si miscelano con le acque termali in risalita a Spezzano hanno contenuti di SO₄ compresi fra 25 e 100 mg/kg, è molto probabile che le condizioni di sovrassaturazione in barite vengano raggiunte a seguito di miscela fra l'*endmember* termale e le acque fredde di circolazione superficiale. Ammettendo che le condizioni di sovrassaturazione in barite possano essere tollerate per tempi brevi, è probabile che:

(a) il Pozzo Thurio sia rappresentativo di una miscela appena prodotta che, non avendo avuto tempo di precipitare barite, è ancora sovrassatura rispetto a questa fase solida; ciò è in accordo con l'alta portata di questo pozzo artesiano;

(b) la Fonte delle Grazie e l'Acqua della Mensa siano rappresentative di miscele generate da un certo periodo di tempo che, avendo avuto il tempo di precipitare barite, hanno ormai raggiunto la condizione di saturazione nei confronti di questo minerale; ciò è in accordo con le basse portate di queste sorgenti.

ID	Anhydrite	Barite	Calcite	Chalcedony	Cristobalite	Dolomite-dis	Dolomite-ord	Dolomite-gp	Fluorite	Gypsum	Quartz	Witherite	log(P _{CO2})	Ba
	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K		μg/l
P. Terme	-3.8569	-0.5378	0.0705	0.0061	-0.1913	-0.1446	1.4004	0.4245	-1.7295	-3.6844	0.3879	-2.1917	-1.89	2057.64
F. Grazie	-3.4053	-0.0191	0.3255	0.0063	-0.1925	0.3173	1.8875	0.8920	-1.6155	-3.1977	0.3872	-1.9313	-1.94	1448.09
P. Thurio	-2.0735	0.7731	0.1885	0.0693	-0.1293	-0.1635	1.4038	0.4106	-2.0573	-1.8674	0.4504	-2.6008	-1.62	368.21
A. Mensa	-2.0189	-0.1558	0.1370	0.0318	-0.1674	-0.4462	1.1337	0.1306	-2.5068	-1.7957	0.4120	-3.6665	-1.55	34.00
S. 8	-1.7535	-0.1558	0.0744	-0.1100	-0.3095	-0.6607	0.9264	-0.0823	-2.6767	-1.5207	0.2696	-4.0121	-1.46	27.77
S. 14	-2.0070	0.0401	0.5467	-0.0513	-0.2511	0.3465	1.9381	0.9259	-3.2030	-1.7683	0.3278	-3.1011	-1.99	64.91

Tabella 7 – Risultati dei calcoli di speciazione-saturazione delle acque termali e di due campioni freddi superficiali ricadenti nell'area di Spezzano Albanese.

Le due sorgenti fredde S8 ed S14 sono anch'esse molto prossime alla condizione di saturazione in barite. Ciò è probabilmente dovuto sia alle concentrazioni relativamente elevate di solfato di queste acque (102 e 63 mg/kg, rispettivamente) sia alla abbondanza di bario nelle rocce con cui esse vengono in contatto, quali metabasiti e argilloscisti, che sono caratterizzati da concentrazioni medie di Ba di 330 e 580 mg/kg, mentre le rocce carbonatiche e le arenarie hanno contenuti medi di Ba dell'ordine di una o alcune decine di mg/kg (dati da [Turekian e Wedepohl, 1961](#)).

La variazione delle concentrazioni di solfato e bario disciolto nel corso del processo di miscela fra il Pozzo Terme, rappresentativo dell'*endmember* termale, e la sorgente S8, rappresentativa dell'*endmember* freddo più ricco di solfato, è mostrata graficamente nel diagramma log-log di correlazione di [figura 43](#), in cui è evidente la relazione inversa fra le concentrazioni del solfato e del bario disciolti. Sul grafico sono state tracciate le linee di miscelazione calcolate mediante il codice EQ6 sia consentendo la precipitazione di barite sia inibendo questo processo. Il Pozzo Thurio, che è

sovrasaturato rispetto alla barite, ricade in prossimità della curva ottenuta inibendo la precipitazione (come atteso) mentre la Fonte delle Grazie e l'Acqua della Mensa sono posizionate dove le due curve teoriche sono sovrapposte. Anche la Sorgente Salata di Lungro, la cui concentrazione di Ba è stata calcolata imponendo la saturazione in barite, è rappresentata in **Figura 43**. A causa di questo vincolo, la concentrazione di Ba deve essere considerata come un valore massimo possibile. Tuttavia, è evidente anche in questo diagramma, che la Sorgente Salata di Lungro è totalmente avulsa dal sistema termale di Spezzano.

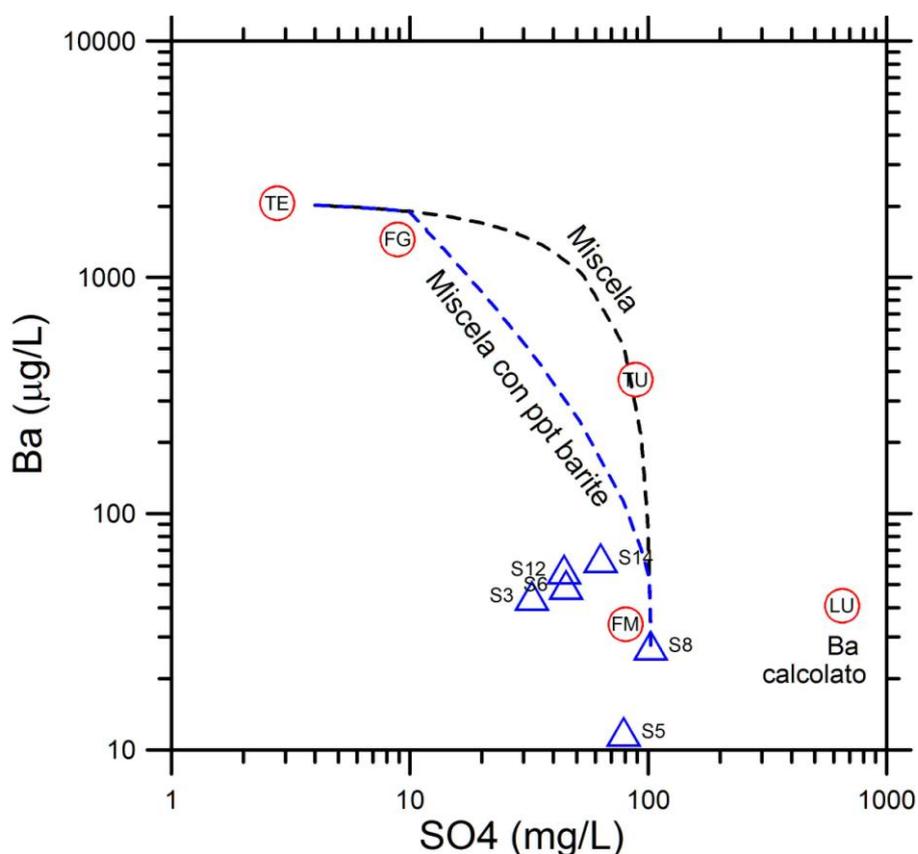


Figura 43 - Diagramma log-log di correlazione Ba vs. SO₄ per le acque dell'area di Spezzano Albanese. Sul grafico sono riportate le due linee di miscela calcolate consentendo (linea blu) e impedendo (linea nera) la precipitazione della barite.

I calcoli di speciazione e saturazione sono utili anche nel valutare la applicabilità delle funzioni geotermometriche. Poiché il Pozzo Terme, rappresentativo dell'*endmember* termale, è fortemente sottosaturato rispetto alle fasi che controllano il geotermometro SO₄-F, ossia anidrite (SI = -3.857) e fluorite (SI = -1.730), questa funzione non può essere utilizzata. Analogamente, poiché quest'acqua mostra differenti gradi di sovrasaturazione-sottosaturazione rispetto alle fasi idrotermali che controllano il geotermometro K-Mg, ossia calcedonio (SI = +0.006), K-feldspato (SI = +2.442), K-

mica (SI = +7.040) e Clinocloro-14 Å (SI = -1.697), anche l'utilizzabilità di questa funzione è dubbia, poiché la soluzione acquosa non soddisfa la condizione di equilibrio globale, requisito richiesto per l'applicazione. Va puntualizzato che i valori degli indici di saturazione cambiano certamente a seguito di riscaldamento della soluzione acquosa ma, a causa della bassa temperatura attesa per questo acquifero termale, non si attendono variazioni significative.

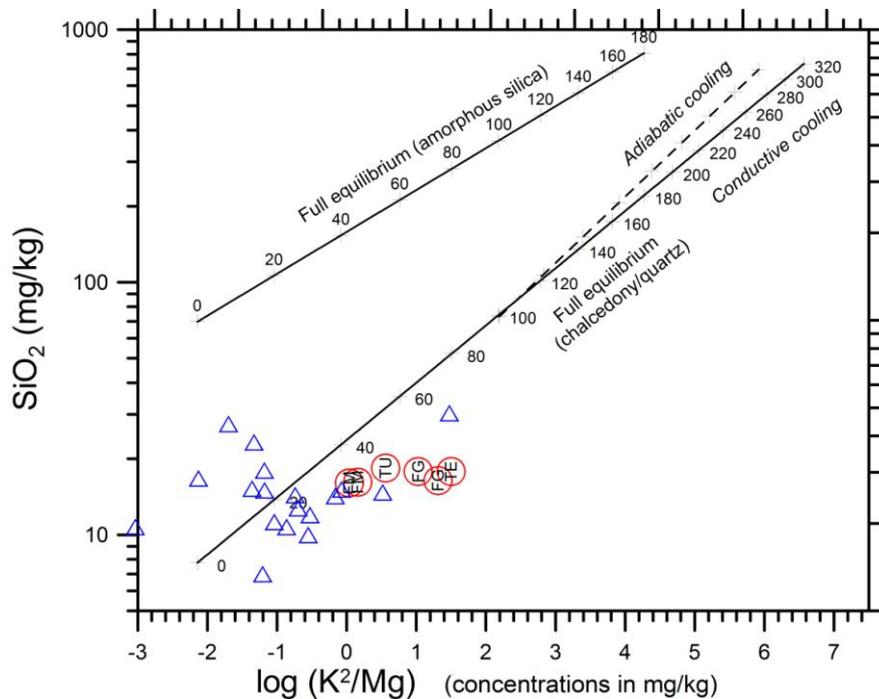


Figura 44 - Diagramma di correlazione SiO₂ vs. log (K²/Mg) in cui sono rappresentate due linee di equilibrio globale (da Giggenbach et al., 1994). Quella inferiore è vincolata dal geotermometro K²/Mg e dalla solubilità del calcedonio (a basse temperature) o del quarzo (ad alte temperature), mentre quella superiore è vincolata dal geotermometro K²/Mg e dalla solubilità della silice amorfa. Gli effetti di ebollizione (separazione di vapore) sono mostrati solamente per la linea inferiore. Sul grafico sono riportati anche i campioni d'acqua raccolti nell'area di Spezzano Albanese, utilizzando gli stessi simboli dei diagrammi precedenti.

Come atteso in base alle precedenti considerazioni, nel diagramma log K²/Mg vs. SiO₂ (Figura 44) si osserva una condizione di disequilibrio tra i due sistemi geotermometrici considerati (calcedonio/quarzo e K²/Mg) con il massimo disequilibrio per il campione del Pozzo Terme.

In base alla precedente discussione, è evidente che solo la solubilità del calcedonio può essere utilizzata a fini geotermometrici ottenendo una temperatura di equilibrio di 27°C o di 30 °C a seconda che venga utilizzata la funzione di Fournier (1973) oppure quella di Giggenbach et al. (1994).

5.2.7 Valori di $\delta^{34}\text{S}$ dell'acqua

E' stato possibile prelevare campioni per l'analisi isotopica di solfuri e solfati solamente per il Pozzo Thurio e per la Fonte delle Grazie, due volte per entrambi i siti, dati i bassissimi contenuti delle due specie dello zolfo per il Pozzo Terme e la bassissima concentrazione di solfuro per l'Acqua della Mensa.

I due campioni del Pozzo Thurio hanno:

- valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ di +22.09‰ e +17.54‰ e contenuti di solfato disciolto di 74.5 e 88.3 mg/L.

- valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(-2)}$ di -34.34‰ e -40.10‰ e contenuti di solfuro disciolto di 4.5 e 3.9 mg S/L.

I due campioni della Fonte delle Grazie hanno invece:

- valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ di +12.03‰, +5.59‰ e contenuti di solfato disciolto di 8.87 e 8.88 mg/L.

- valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(-2)}$ di +10.20‰, e +9.06‰ e contenuti di solfuro disciolto di circa 1 mg S/L per entrambi.

Ipotizzando che il solfato disciolto venga acquisito per lisciviazione delle evaporiti Messiniane e venga poi estesamente ridotto a solfuro, i valori isotopici attesi dovrebbero essere molto maggiori di quelli osservati, come indicato nel diagramma di **Figura 45** dalla linea rossa tratteggiata con la scritta "Solfato, RBS". Le concentrazioni di solfato e solfuro disciolti e i valori isotopici attesi per riduzione batterica del solfato Messiniano sono stati calcolati assumendo che il fattore di frazionamento sia vincolato dai valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ e di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(-2)}$ analitici, ossia che il $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)\text{-S}(-2)}$ sia di $+56.21 \pm 0.85$ ‰ per il Pozzo Thurio e di -1.82 ± 3.75 ‰ per la Fonte delle Grazie. Tali valori sono stati calcolati tenendo conto della speciazione di solfato e solfuro, come descritto nel paragrafo 5.1.8. Da notare che il valore di $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)\text{-S}(-2)}$ per il Pozzo Thurio è coerente con i fattori di frazionamento cinetici tipici della riduzione batterica del solfato, compresi fra +15 ‰ e +60 ‰ a 25 °C ([Ohmoto e Goldhaber, 1997](#)), mentre il valore di $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)\text{-S}(-2)}$ per la Fonte delle Grazie appare troppo basso e non sembra essere coerente con questo processo. L'effetto della riduzione batterica del solfato sui valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ è descritta dalla equazione (20), assumendo separazione del solfuro a sistema aperto, mentre i corrispondenti valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(-2)}$ sono stati calcolati mediante la relazione seguente ([Ohmoto e Goldhaber, 1997](#)):

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(-2),f} = \delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6),f} + 1000 \cdot (\alpha - 1). \quad (23)$$

Se da un lato è praticamente certo che il processo di riduzione batterica del solfato abbia luogo, essendo necessario per spiegare il solfuro disciolto presente in questi campioni, d'altro lato è evidente che il decorso di questo processo deve essere necessariamente limitato, come suggerito dai

dati isotopici del solfato disciolto, che non si discostano significativamente dal valore atteso per la sorgente Messiniana ipotizzata.

Per spiegare le basse concentrazioni di solfato dei campioni in esame, e delle acque di Spezzano Albanese in genere, termali e non, è stata invocata saturazione in barite, condizione molto frequente, piuttosto che la riduzione batterica del solfato disciolto (vedi sezione 5.2.6). Ciò non esclude che quest'ultimo processo abbia luogo, ma il suo decorso è però limitato, come indicato dal fatto che i contenuti di solfuro sono inferiori a quelli di solfato di circa un ordine di grandezza. Da notare che il frazionamento isotopico atteso per precipitazione di barite è probabilmente piccolo o trascurabile (Marini et al., 2011 e opere citate).

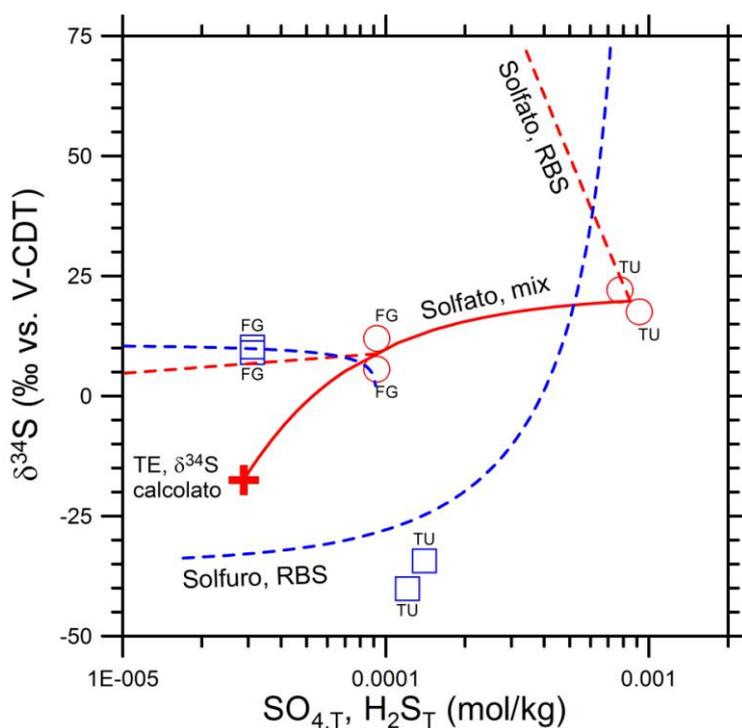


Figura 45 - Diagramma di correlazione del valore di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato e del solfuro disciolto e concentrazione di SO_4 (mol/kg) per le Terme di Spezzano Albanese in cui sono riportati i dati analitici ed i trend attesi sia per riduzione batterica del solfato (RBS) messiniano sia per miscela fra Pozzo Thurio (codice TU) e Fonte delle Grazie (codice FG). Questa linea di miscela è stata estrapolata per stimare il valore di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato del Pozzo Terme (codice TE) essendo nota la sua concentrazione di solfato.

Alla luce di queste considerazioni, torniamo ad esaminare il diagramma di correlazione di **Figura 45**, nel quale i valori di $\delta^{34}\text{S}$ di solfato e solfuro sono contrastati con le concentrazioni di entrambe le specie dello zolfo. Assumendo che i valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ e le concentrazioni di SO_4 disciolto del Pozzo Thurio (codice TU) e della Fonte delle Grazie (codice FG) siano vincolati da un processo di miscela ed essendo nota la concentrazione di SO_4 del Pozzo Terme (codice TE) è possibile stimare, mediante le equazioni (21) e (22), il suo valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ che risulta pari a -17.5% . Questo valore

decisamente negativo è indicativo dell'origine del solfato per dissoluzione ossidativa della pirite e/o altri solfuri.

In sintesi, i dati isotopici di zolfo e solfato disciolti e le concentrazioni delle due specie dello zolfo suggeriscono la presenza di due sorgenti di solfato, ossia:

- (i) il gesso e l'anidrite delle evaporiti Messiniane e
- (ii) la pirite e/o altri solfuri verosimilmente presenti nei livelli argillosi e marnosi della sequenza miocenica.

5.2.8 Valori di $\delta^{18}\text{O}$ e δD dell'acqua

Le composizioni isotopiche delle emergenze precedentemente misurate da Gurrieri et al. (1984) sono riportate sul diagramma $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$ (Figura 46) insieme ai valori isotopici misurati in questo studio. Sul diagramma sono riportate anche la retta meteorica della Calabria Settentrionale (NCMWL) e quella della Catena Costiera (CCMWL), nonché altre due rette meteoriche con pendenza 8 ed eccesso di deuterio di 18‰ e 23‰ rispettivamente.

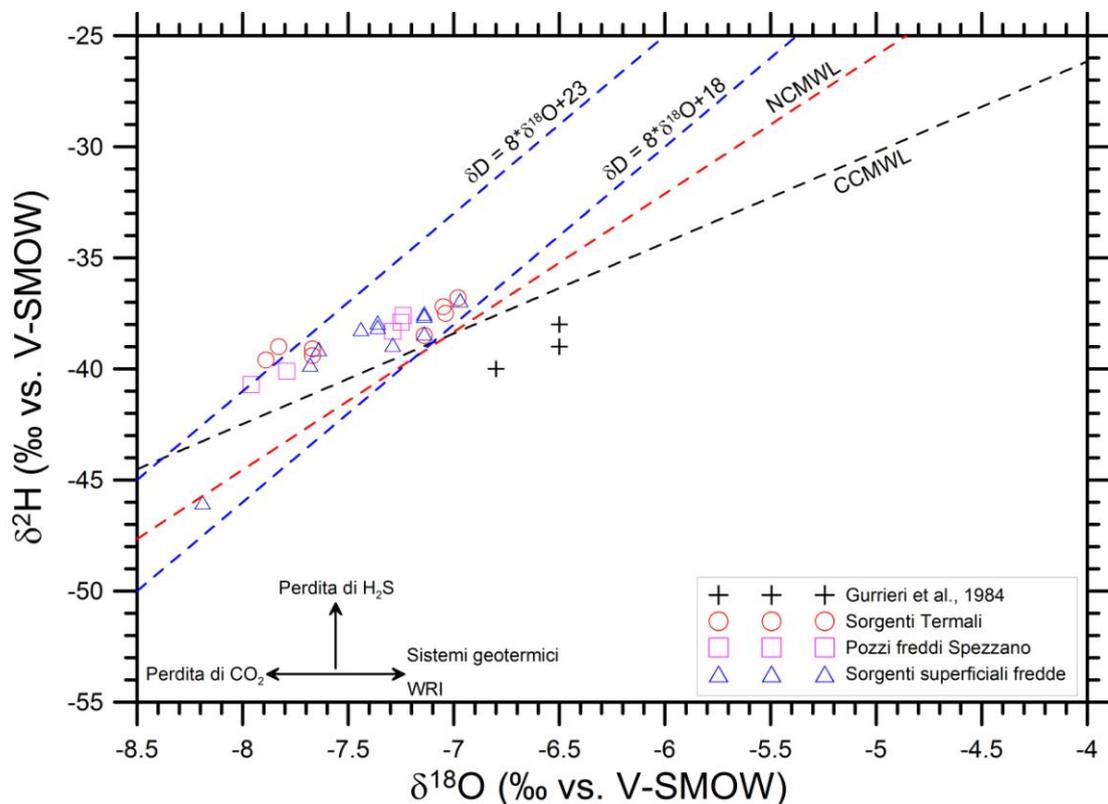


Figura 46 - Diagramma di correlazione tra i valori $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ per i campioni d'acqua raccolti nell'area di Spezzano Albanese. Sul diagramma sono riportate anche la retta meteorica della Calabria Settentrionale (NCMWL) e quella della Catena Costiera (CCMWL), nonché altre due rette meteoriche con pendenza 8 ed eccesso di deuterio di 18‰ e 23‰ rispettivamente.

I campioni raccolti nell'area di Spezzano Albanese, provenienti sia dal circuito termale che da circolazioni superficiali, si distribuiscono lungo un allineamento che è posizionato poco al di sopra della retta meteorica della Catena Costiera ed è compreso tra le due rette meteoriche caratterizzate da pendenza 8 e differente eccesso di deuterio.

Questa distribuzione di punti è spiegabile ammettendo o diversi contributi di vapori di provenienza in parte atlantica e in parte tirrenica oppure effetti di rievaporazione. Per tutti i campioni d'acqua raccolti nell'area di Spezzano Albanese è comunque evidente l'origine meteorica.

È utile esaminare anche i diagrammi di correlazione $\delta^{18}\text{O}$ vs. cloruro e $\delta^2\text{H}$ vs. cloruro a causa dei fenomeni di miscelamento che interessano le acque del circuito termale (Figura 47). In questi grafici, le acque termali si distribuiscono lungo una linea di miscela, come atteso in base sia al comportamento conservativo degli isotopi stabili dell'acqua sia a quanto osservato nei diagrammi di correlazione fra cloruro ed altri costituenti disciolti (vedi sezione 5.2.5). In particolare, l'*endmember* termale è rappresentato dal Pozzo Terme, con valore di $\delta^{18}\text{O}$ di $-7.02 \pm 0.07\text{‰}$ e valore di $\delta^2\text{H}$ di $-37 \pm 0.40 \text{‰}$, mentre l'*endmember* freddo è caratterizzato da valore di $\delta^{18}\text{O}$ di -7.80‰ e valore di $\delta^2\text{H}$ di -39.5‰ .

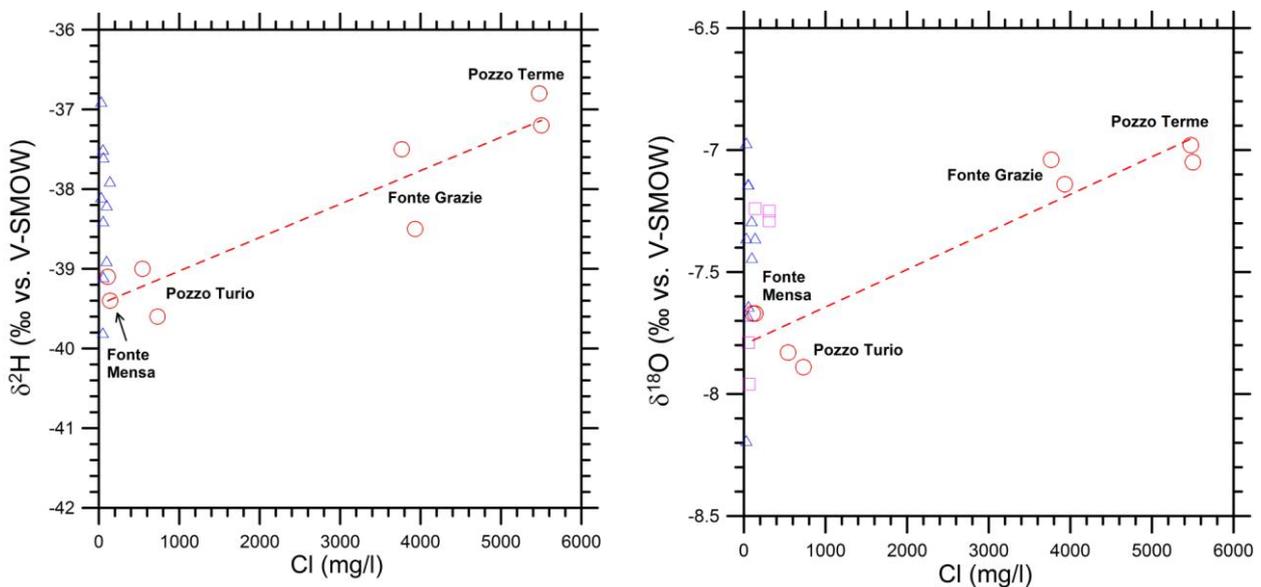


Figura 47 - Diagramma di correlazione $\delta^{18}\text{O}$ vs. cloruro e $\delta^2\text{H}$ vs. cloruro isotopo vs. cloruro per le acque raccolte nell'area di Spezzano Albanese.

Considerando le funzioni quota/isotopi ottenute in questo studio vengono stimate quote medie di infiltrazione di:

(i) 824-857 m s.l.m. in base ai valori di $\delta^{18}\text{O}$ e di 745-772 m s.l.m. in base ai valori di $\delta^2\text{H}$ per il Pozzo Terme, ossia per l'*endmember* termale;

(ii) 931 m s.l.m. in base ai valori di $\delta^{18}\text{O}$ e di 1214 m s.l.m. in base ai valori di $\delta^2\text{H}$ per l'*endmember* freddo.

La differenza fra le quote fornite dai due isotopi è di 79-85 m per il Pozzo Terme e di 283 m per l'*endmember* freddo. Questa differenza è limitata per i campioni del Pozzo Terme, in quanto essi sono situati in prossimità della retta meteorica della Calabria settentrionale, mentre è maggiore per l'*endmember* freddo, poiché esso si posiziona significativamente al di sopra della NCMWL.

Le quote stimate per l'*endmember* termale sono compatibili con una ricarica proveniente dal versante occidentale della valle dell'Esaro dove le successioni evaporitiche si avvicinano alla superficie. Le quote stimate per l'*endmember* freddo sono da considerare con una certa cautela a causa della considerevole differenza fra le stime fornite dai due isotopi.

5.2.9 Discussioni e Conclusioni

Il circuito idrico termale di Spezzano Albanese si sviluppa essenzialmente entro i livelli permeabili della successione evaporitica di età messiniana comprendenti siltiti con mineralizzazioni a manganese e gesso-areniti, anche se non è escluso che interessi anche i sottostanti sedimenti permeabili del Tortoniano-Messiniano. I sistemi di faglia regionali ad andamento NE-SW molto probabilmente fungono da via preferenziale di risalita in corrispondenza del sito termale di Spezzano Albanese, determinando un locale aumento della permeabilità verticale.

Come mostrato in [Figura 32](#), l'acquifero profondo risulta confinato alla base dalle argille ed argille siltose tortoniane ed al tetto dalle argille salifere messiniane; sia le prime che le seconde sono caratterizzate da una bassa permeabilità. Inoltre il tamponamento svolto dalle unità cristallino-metamorfiche immediatamente a monte dell'area di emergenza favorisce la risalita verso la superficie delle acque termali.

Le acque termali di Spezzano Albanese mostrano una marcata variazione composizionale da Na-Cl a Na-Ca-HCO₃ accompagnata da una corrispondente diminuzione sia di salinità sia della maggior parte dei costituenti disciolti (fra cui Cl, Br, B, Li, Na, K, Mg, Ca, Ba). L'unica eccezione è rappresentata dal solfato che diminuisce al crescere del Cl. Queste variazioni sono dovute a miscela fra il Pozzo Terme, rappresentativo dell'*endmember* termale ricco di Cl (e componenti correlati), e le acque fredde superficiali, povere di Cl.

La correlazione negativa fra Ba e SO₄ è verosimilmente dovuta a precipitazione di barite a seguito di miscela fra l'*endmember* termale e le acque fredde di circolazione superficiale. Accettando che la condizione di sovrassaturazione in barite possa essere tollerata per tempi brevi, è probabile che:

(a) il Pozzo Thurio (sovrasaturo in barite) sia una miscela appena formata, che non ha avuto tempo di precipitare barite, in accordo con l'alta portata;

(b) la Fonte delle Grazie e l'Acqua della Mensa (sature in barite) siano miscele prodotte da un certo tempo che hanno avuto tempo di precipitare barite ed equilibrarsi con essa, in accordo con le basse portate.

L'*endmember* termale non si origina per semplice dissoluzione di halite presente nei sedimenti evaporitici Messiniani ma attraverso processi di interazione acqua-roccia più complessi, che implicano sia la dissoluzione di altre fasi solide primarie dei depositi Messiniani sia la precipitazione di fasi solide secondarie.

Nei pressi di Lungro, sul versante NW della valle del Fiume Esaro, è presente la Sorgente Salata, che ha composizione Na-Cl, con rapporto Na/Cl prossimo a quello atteso per dissoluzione di halite e salinità e contenuto di Cl superiore a quelli dell'*endmember* termale di Spezzano Albanese. È probabile che essa sia rappresentativa di una situazione locale e sia totalmente avulsa dal circuito termale di Spezzano Albanese.

I valori di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato e solfuro disciolti e le concentrazioni di queste due specie dello zolfo sono coerenti con la presenza di due sorgenti di solfato, ossia: (i) il gesso e l'anidrite delle evaporiti messiniane e (ii) la pirite e/o altri solfuri verosimilmente presenti nei livelli argillosi e marnosi della sequenza miocenica. La presenza di queste due differenti sorgenti del solfato è coerente con l'esistenza di un sistema multi-falda miocenico.

Il Pozzo Terme, rappresentativo dell'*endmember* termale, è fortemente sottosaturo rispetto alle fasi che controllano il geotermometro $\text{SO}_4\text{-F}$, ossia anidrite e fluorite, rendendo inutilizzabile questa funzione. Analogamente, poiché quest'acqua mostra differenti gradi di sovrasaturazione - sottosaturazione rispetto alle fasi idrotermali che controllano il geotermometro $\text{K}^2\text{-Mg}$ (calcedonio/quarzo, K-feldspato, K-mica e Clorite), anche l'uso di questa funzione non è possibile. Pertanto, è stata utilizzata a fini geotermometrici solo la solubilità del calcedonio ottenendo una temperatura di equilibrio di 27-30 °C, lievemente superiore a quelle misurate, 25 e 27°C.

I valori di $\delta^{18}\text{O}$ e δD delle acque raccolte nell'area di Spezzano Albanese, provenienti sia dal circuito termale che da circolazioni superficiali, si distribuiscono lungo un allineamento che è posizionato al di sopra della retta meteorica della Catena Costiera e risultano compresi tra due rette meteoriche caratterizzate da pendenza 8 ed eccesso di deuterio di 18‰ e 23‰. Questa distribuzione di punti è spiegabile ammettendo o diversi contributi di vapori di provenienza in parte atlantica e in parte tirrenica oppure effetti di rievaporazione. Risulta comunque evidente un'origine meteorica.

Mediante le funzioni quota/isotopi ottenute in questo studio vengono stimate quote medie di infiltrazione di 824-857 m s.l.m. in base ai valori di $\delta^{18}\text{O}$ e di 745-772 m s.l.m. in base ai valori di $\delta^2\text{H}$ per il Pozzo Terme, ossia per l'*endmember* termale. La differenza fra le quote fornite dai due isotopi è di soli 79-85 m, in quanto i campioni del Pozzo Terme sono situati in prossimità della retta meteorica della Calabria settentrionale.

Queste quote sono compatibili con una ricarica proveniente dal versante occidentale della valle dell'Esaro dove le successioni evaporitiche si avvicinano alla superficie.

In conclusione, assumendo un gradiente geotermico di $\cong 20^\circ\text{C}/\text{km}$, una temperatura per il serbatoio termale profondo di $\cong 30^\circ\text{C}$ e una temperatura media atmosferica di 13°C nell'area di ricarica, si può ipotizzare che le acque meteoriche di ricarica discendano ad una profondità massima di circa 1 km al di sotto della principale area di emergenza, dove l'acquifero termale di interesse è localizzato. A seguito dell'interazione con le rocce dell'acquifero, le acque di origine meteorica si equilibrano termicamente con esse, mentre la condizione di equilibrio chimico viene raggiunta solamente per il sistema $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Le acque termali risalgono poi, in tempi decisamente brevi, subendo un limitato raffreddamento, coerentemente con temperature all'emergenza molto prossime a quelle indicate dalla solubilità del calcedonio per l'*endmember* termale (Pozzo Terme).

5.3 Grotta delle Ninfe (Cerchiara di Calabria)

5.3.1 Inquadramento geologico locale

L'area oggetto di studio ricade nel territorio di Cerchiara di Calabria, dove le propaggini sud-orientali dell'Appennino meridionale vengono a contatto con il dominio cristallino dell'Arco Calabro.

L'unità tettonica più profonda è quella del Pollino, costituita da successioni carbonatiche Mesozoico - Terziarie di piattaforma (Amodio Morelli et al. 1976).

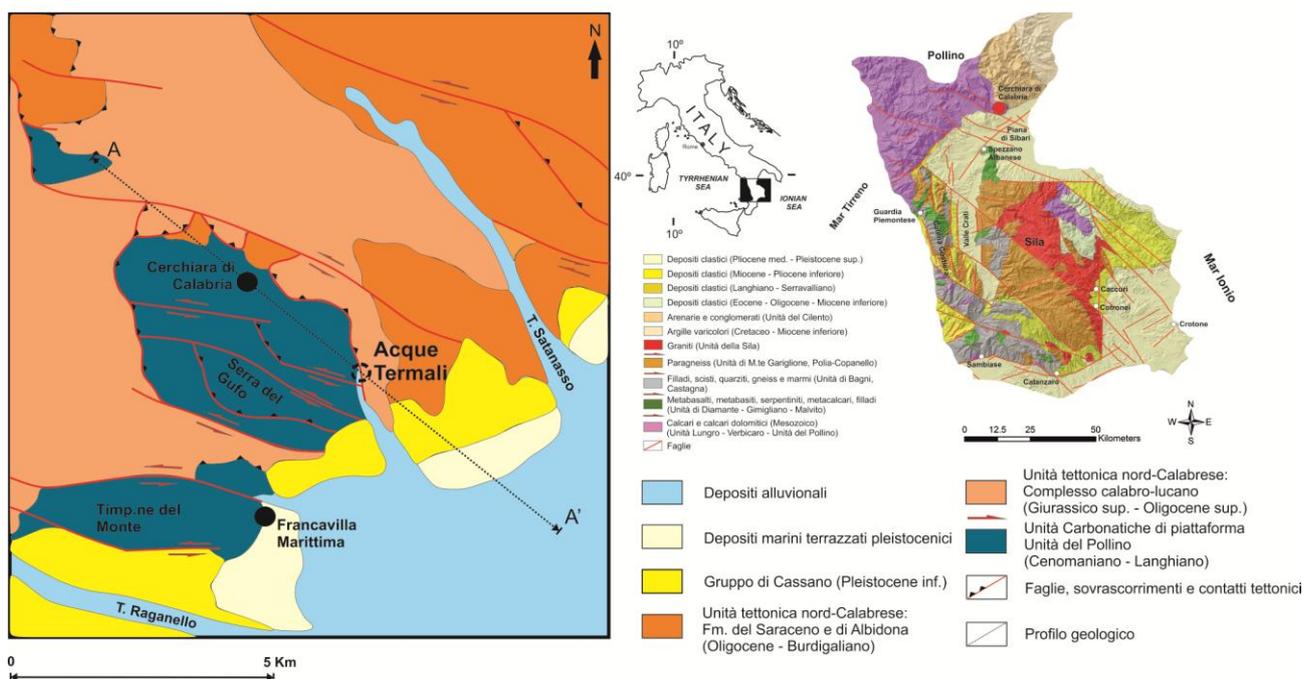


Figura 48 - Schema geologico - strutturale semplificato dell'area di Cerchiara di Calabria (modificato da Monaco e Tortorici 2008). La sezione A-A' è riportata in figura 50.

Il Mesozoico dell'Unità del Pollino è rappresentato da una sequenza di calcilutiti e calcareniti contenenti intercalazioni di calcari dolomitici grigiastri. I calcari Cretacei passano, spesso in continuità stratigrafica, ad una sequenza ben stratificata, spessa fino a 60 metri, di biocalcareniti e calcilutiti che prende il nome di Formazione di Trentinara (Selli 1962). Essa affiora in modo discontinuo a causa di una lacuna erosiva. I sedimenti carbonatici Mesozoico-Paleogenici sono ricoperti in discordanza dai terreni della trasgressione Miocenica (Selli 1957; Figura 48). Nell'area in esame, la sequenza basale della trasgressione Miocenica è rappresentata dalla Formazione di Cerchiara (Selli 1962), costituita da marne siltose e calcareniti (Burdigaliano). In continuità sulle calcareniti Burdigaliane o in appoggio trasgressivo sulle successioni Cretaceo-Paleogeniche si

ritrovano i sedimenti terrigeni della formazione del Bifurto (Selli 1957) costituita da argille siltoso - marnose e marne giallastre (Figura 49).

Al di sopra delle Unità Appenniniche sono presenti Unità tettoniche di origine oceanica strutturate durante le fasi di subduzione Oligo-Miocenica e accavallatesi sul margine continentale Adriatico durante la successiva fase collisionale. I terreni dell'Unità Nord-Calabrese (che corrispondono al complesso Liguride di Ogniben 1969) costituiscono le propaggini più meridionali delle falde ofiolitifere e differiscono da quelle affioranti in Calabria centro-settentrionale, per età, posizione strutturale e storia metamorfica (Cello et al. 1996). Come suggerito da Selli (1962) vengono qui denominate Unità Nord-Calabresi proprio per distinguerle dalle successioni ofiolitifere sia della Calabria centro-settentrionale sia dell'Appennino settentrionale. Nelle Unità Nord-Calabresi si riconoscono successioni sedimentarie e terreni metamorfici d'età compresa fra il Giurassico superiore e l'Oligocene superiore (Marcucci et al. 1987; Bonardi et al. 1993; Critelli e Monaco 1993), contenenti blocchi di crosta oceanica e continentale, ricoperte da successioni torbiditiche attribuite all'Oligocene superiore-Miocene medio (Bonardi et al. 1985; 1988; Monaco 1993a e 1993b; Monaco e Tortorici 1995; Di Staso e Giardino 2002). Le differenti unità litologiche sono ben descritte nel lavoro generale di Ogniben (1969), in cui vengono definite come Complesso Liguride. Si tratta di una successione, di età compresa fra il Giurassico e l'Eocene medio, formata, dal basso verso l'alto: (i) da ofioliti con le relative coperture sedimentarie (Giurassico Superiore), (ii) dalle formazioni del Frido-Crete Nere (Neocomiano-Albiano), le quali comprendono sia terreni epimetamorfici che sedimentari, e (iii) dalle successioni torbiditiche della Formazione del Saraceno (Albiano-Daniano) e del Flysh di Albidona (Eocene inferiore-medio). La continuità stratigrafica tra i terreni metamorfici dell'Unità del Frido e le sovrastanti sequenze sedimentarie è stata messa in discussione da diversi autori (Scandone, 1972; Bousquet, 1973; D'Argenio et al. 1973; Lanzafame et al. 1978) i quali segnalano la presenza di un contatto tettonico tra i due gruppi di terreni. In particolare, il Complesso Liguride viene suddiviso, da questi autori, in una falda inferiore, denominata del Flysh metamorfico, che comprende tutti i terreni epimetamorfici, e in una falda superiore, detta del Flysh Calabro-Lucano e del Cilento costituita dai rimanenti termini sedimentari del Complesso Liguride. La falda inferiore è stata successivamente rinominata Unità del Frido, mentre la falda superiore è stata poi definita Unità del Cilento da Amodio Morelli et al. (1976).

Nell'area di interesse affiorano solo i terreni appartenenti all'Unità del Cilento, che sono inseriti nella sotto-unità del Complesso Calabro-Lucano dal progetto CARG. Le successioni della sotto-unità del Complesso Calabro-Lucano possono essere suddivise in due gruppi principali: uno basale, qui denominato Complesso Calabro-Lucano, costituito da terreni ofiolitiferi non metamorfici,

mostranti condizioni di tettonizzazione tipiche dei melange tettonici (Monaco e Tortorici 2008), il secondo gruppo comprendente le coperture sinorogeniche delle formazioni del Saraceno e di Albidona. Al di sotto di queste unità, ritroviamo l'Unità tettonica Sicilide (Complesso Sicilide di Ogniben 1969) interpretata come la porzione esterna di un cuneo di accrezione Cretaceo-Paleogenico legato alla subduzione dell'oceano Neotetideo al di sotto del margine Calabride. Questa unità non affiora nell'area di Cerchiara.

Le sotto-unità del Complesso Calabro-Lucano sono ricoperte in discordanza dai depositi Pleistocenici dei gruppi di Cassano e Trebisacce che affiorano lungo la costa Ionica.

Da un punto di vista strutturale, le diverse unità tettoniche affioranti nell'Appennino Calabro-Lucano sono e/o sono state interessate da sistemi che hanno registrato l'intera storia deformativa legata alla convergenza Africa-Europa che, a partire dal Cretaceo superiore, ha portato alla costruzione della catena appenninica (Monaco e Tortorici 2008). Questa presenta una geometria a duplex, con un thrust di tetto che delimita le falde alloctone d'origine Neotetidea (Unità Sicilide e Nord-Calabrese) in ricoprimento su una serie di unità del paleo-margine Apulo distaccate tramite un thrust di letto dal relativo basamento (Monaco e Tortorici 2008).

Monaco e Tortorici (1994) hanno distinto quattro stadi principali durante i quali sono stati generati altrettanti insiemi di strutture.

Il più antico di questi comprende le strutture formatesi in seguito alla chiusura dell'oceano Tetideo e caratterizza la deformazione Oligocenica dei terreni Liguridi, fino a comprendere il sovrascorrimento dell'Unità del Frido sull'Unità del Flysch Calabro-Lucano.

Il secondo gruppo si riferisce a strutture contrazionali più recenti (pieghe e sovrascorrimenti), formatesi tra il Miocene medio ed il Pleistocene. Questo evento deformativo ha portato l'intero Complesso Liguride ad accavallarsi sulle successioni carbonatiche.

Il terzo stadio è legato alla deformazione fragile del Pleistocene inferiore-medio, che vede lo sviluppo di faglie trascorrenti sinistre orientate ONO-ESE che interessano sia le successioni carbonatiche dell'unità del Pollino, sia i terreni alloctoni sovrastanti che i sedimenti Plio-Quaternari (Russo e Schiattarella, 1992; Catalano et al. 1993; Schiattarella, 1996; 1998). Queste strutture sono costituite da vari segmenti che nel loro insieme, formano fasce trascorrenti che interessano l'intero Appennino meridionale.

L'ultimo stadio deformativo è rappresentato da una tettonica distensiva, caratterizzata da direzione di massima estensione NE-SW (Schiattarella, 1996; 1998), che riattiva le preesistenti faglie trascorrenti. Questa deformazione estensionale si sviluppa probabilmente a partire dal Pleistocene

medio e continua presumibilmente fino ad oggi, controllando le attuali caratteristiche sismotettoniche dell'Appennino meridionale.

Poiché le emergenze in esame risultano localizzate nell'area di affioramento dell'Unità del Pollino, sono state esaminate in dettaglio le strutture che caratterizzano le successioni carbonatiche di questa unità e che fungono da via preferenziale di risalita delle acque termali (Figure 48 e 49).

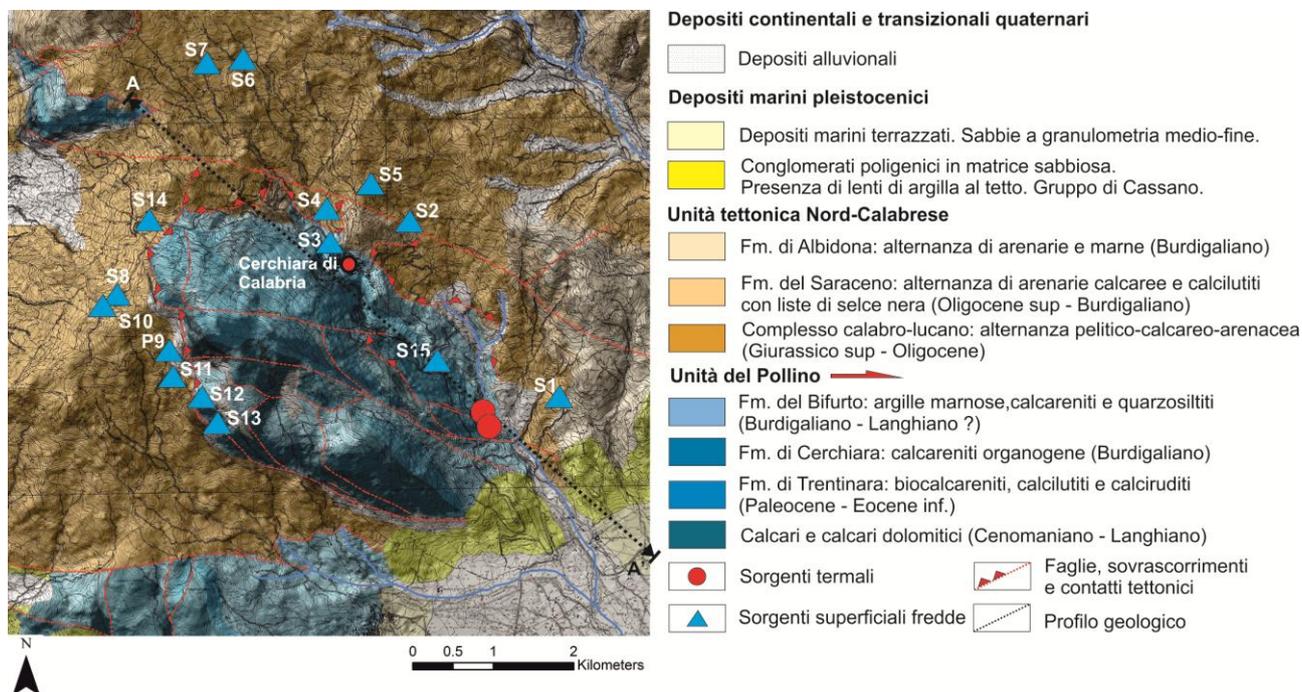


Figura 49 - Carta geologica di dettaglio del bacino idrografico in cui ricade lo stabilimento termale di Cerchiara di Calabria; viene mostrata la localizzazione delle sorgenti campionate (modificata da Monaco e Tortorici 2008).

Le strutture che interessano le successioni carbonatiche si estendono lungo tutto il versante nord-orientale del massiccio del Pollino (Monaco 1993; Monaco e Tansi 1992) e sono rappresentate da una serie di faglie trascorrenti sinistre *en èchelon* con sovrapposizione destra. L'interfaccia fra i singoli segmenti individua aree di compressione (Woodcock e Fisher 1986) all'interno delle quali si ha estrusione di cunei dell'unità carbonatica dalla copertura alloctona (Pietra S. Angelo, M.te Sellaro e Timpone del Monte). Essi risultano bordati a SSO da faglie sub verticali orientate ONO-ESE, con i piani che mostrano striature suborizzontali ben preservate, indicative di componenti di movimento sinistro (Monaco e Tortorici 2008).

Dal punto di vista idrogeologico, le successioni carbonatiche basali costituiscono il complesso principale dell'area, ospitante gli acquiferi multi-falda caldi e non, tra cui quello termale profondo di interesse. Le emergenze legate all'Unità del Pollino sono poche, ma caratterizzate da portate

elevate. Le unità geometricamente sovrapposte all'Unità del Pollino rappresentano i complessi idrogeologici freddi superficiali che mostrano caratteristiche differenti, data anche la complessità e l'eterogeneità dell'area di interesse.

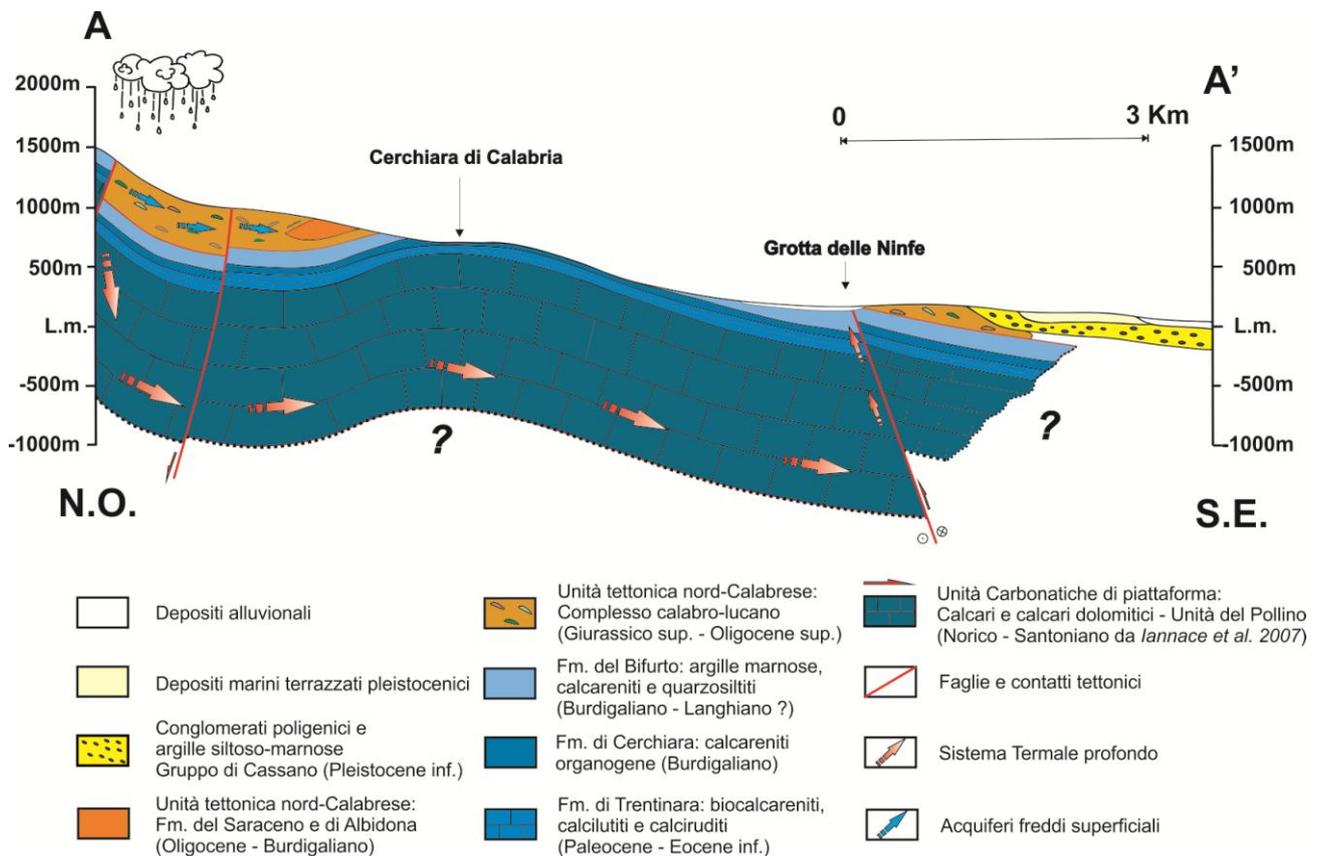


Figura 50 - Sezione geologica schematica orientata NO-SE in modo da dare risalto alle principali strutture presenti nell'area di Cerchiara di Calabria (modificata da Monaco e Tortorici 2008). Sono evidenziati gli acquiferi principali, sia quello termale profondo sia quelli freddi superficiali. La localizzazione della sezione è riportata in Figura 48 e 49.

5.3.2 Caratteristiche delle Terme di Cerchiara di Calabria

Secondo alcune leggende, la Grotta delle Ninfe avrebbe custodito l'alcova di Calipso. Altre raccontano invece che la grotta era la dimora delle Ninfe Lusiadi che custodivano gelosamente il segreto della bellezza eterna legato all'utilizzo delle acque sulfuree che fuoriescono da questa sorgente termale.

Nella Grotta delle Ninfe si formano fanghi rinomati sin dai tempi degli antichi Sibariti per le loro proprietà terapeutiche. Le patologie trattate comprendono la cura della pelle, del fegato e dell'apparato locomotore.

La struttura termale di Cerchiara risulta essere ubicata in prossimità della Grotta delle Ninfe, entro la quale vi sono le emergenze di acque sulfuree (Figura 51); qui vengono prelevate sia le acque che i

fanghi per i trattamenti sopra menzionati. Circa 100 metri a valle dello stabilimento è presente una seconda cavità carsica (Grotta Scura), la quale, molto probabilmente, rappresenta lo scolo naturale della Grotta delle Ninfe posta più a monte. Data la presenza di una singola emergenza nella Grotta delle Ninfe, è stata campionata anche l'acqua della Grotta Scura per valutare i processi che interessano le acque termali a contatto con l'atmosfera.



Figura 51 - (a) (b) (c) Grotta delle Ninfe. Le acque termali fuoriescono alla base della gola con portate dell'ordine dei 100 L/s. La grotta è impostata su un sistema di faglia con direzione NNO-SSE.

Le portate risultano decisamente elevate, dell'ordine dei 100 l/s. Diffusi sono i precipitati e le mineralizzazioni di calcite e zolfo che tendono a riempire e ricoprire le fratture e la volta della grotta. Per quel che riguarda i gas, [Italiano et al. \(2010\)](#) hanno evidenziato una predominanza di N_2 seguito da CO_2 , CH_4 , O_2 e He con percentuali in volume medie di 94.72 per lo N_2 , 3.82 per la CO_2 , 1.27 per il CH_4 , 0.19 per l' O_2 e 0.01 per l'He in riferimento a tutte le sorgenti.

5.3.3 Parametri fisico - chimici

Oltre alle due sorgenti calde (Grotta delle Ninfe e Grotta Scura), sono state campionate ed analizzate anche 15 sorgenti fredde superficiali situate nell'intorno dello stabilimento termale ([Figura 49](#)). Il campionamento si è svolto nei mesi di Giugno e Luglio 2012.

Le caratteristiche chimico-fisiche delle acque determinate in situ evidenziano quanto segue:

(i) Le temperature all'emergenza sono di 29.5 °C per la Grotta delle Ninfe e 29.2°C per la Grotta Scura. Le sorgenti superficiali hanno temperature decisamente inferiori, con media di 15.8 ± 2 °C. È interessante osservare la posizione dei punti d'acqua campionati nel diagramma di correlazione

temperatura vs. quota (Figura 52), in cui sono riportate, per confronto, le stazioni meteorologiche della Calabria Settentrionale, che definiscono la linea di regressione (1), la cui pendenza, come detto, è molto vicina al gradiente termico medio della troposfera di $-0.0064 \text{ } ^\circ\text{C/m}$. Nel grafico di Figura 52 tutte le sorgenti superficiali si posizionano significativamente al di sopra della retta definita dalla equazione (1), avendo differenze fra temperature di emergenza e temperature attese per la quota, ΔT , compresi fra 2.3 e 7.3°C (con qualche dubbio sulla S15, che ha un ΔT di 1.2°C solamente). Questi elevati ΔT sono verosimilmente dovuti al fatto che il campionamento è stato effettuato nel periodo estivo ed implicano che i circuiti idrici che alimentano le sorgenti fredde siano così prossimi alla superficie da risentire delle variazioni termiche stagionali. Le due sorgenti termali della Grotta delle Ninfe e della Grotta Scura hanno invece temperature di emergenza da 12.8 a 13.2°C superiori a quelle attese per la quota poiché provengono da circuiti idrici profondi.

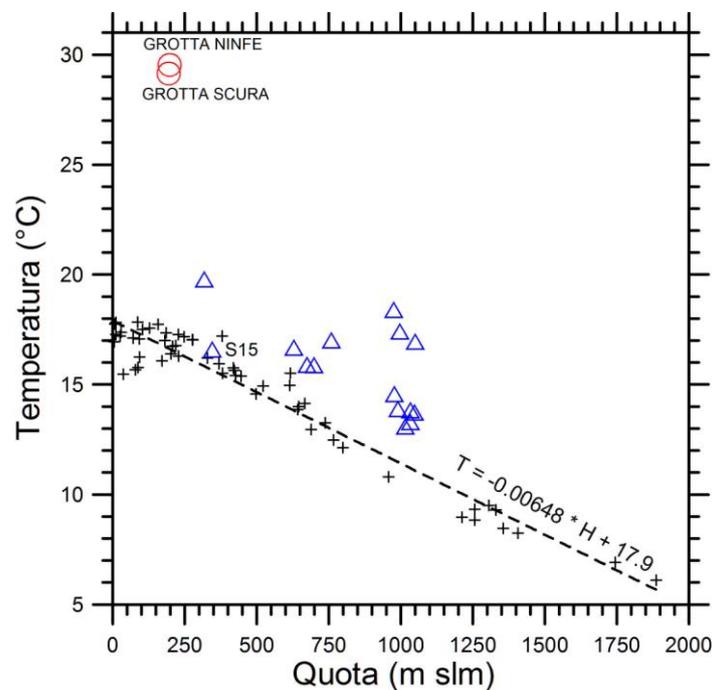


Figura 52 - Diagramma di correlazione temperatura vs. quota per le sorgenti termali (circoli rossi) e fredde (triangoli blu) della zona di Cerchiara di Calabria. Per confronto vengono mostrate le temperature medie annue delle stazioni meteorologiche della Calabria Settentrionale (croci nere, dati [Arpacal-CFM](#)).

(ii) I valori di pH sono di 7.01 e 7.21 per le due sorgenti calde (Grotta delle Ninfe e Grotta Scura, rispettivamente) e di 7.42 ± 0.38 per le acque superficiali fredde.

(iii) Il valore di Eh è debolmente negativo, -69 mV , per la Grotta delle Ninfe e debolmente positivo, $+45 \text{ mV}$, per la Grotta Scura. In questo secondo caso l'interazione con l'atmosfera e l'acquisizione

di ossigeno atmosferico influisce sul valore misurato. Le emergenze fredde mostrano valori di Eh positivi ($+66 \pm 7$ mV);

(iv) I valori di TDS (942 e 952 ppm) e conducibilità elettrica (1346 e 1359 $\mu\text{S}/\text{cm}$) per la Grotta delle Ninfe e per la Grotta Scura, rispettivamente, sono decisamente modesti rispetto agli altri sistemi termali della Calabria Settentrionale. Questi valori non sono molto maggiori di quelli dei sistemi superficiali, i quali hanno TDS medio di 428 ± 207 ppm e conducibilità media di 613 ± 296 $\mu\text{S}/\text{cm}$. I parametri chimico-fisici, le concentrazioni degli elementi maggiori, minori ed in tracce ed i valori isotopici sono riportati in **Tabella 8 e 9**.

ID	Tipologia	X	Y	Data	Temp	Eh	pH	EC	Salinità	TDS	DO	DO	Na	K	Mg	Ca	HCO ₃	F ⁻	SO ₄	Cl	H ₂ S	SiO ₂	δ ¹⁸ O	δD	δ ³⁴ S solfuri	δ ³⁴ S solfati
		utm	utm		°C	mV		μS/cm	p.s.u.	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	% vs. V-SMOW		% vs. V-CDT	
S1	S	621059	4411351	20/07/2012	19.8	72.5	7.25	1131	0.56	790.0	53.0	4.7	77.6	6.4	65.5	97.2	607.1	0.24	77.5	57.0	n.d.	10.1	-7.12	-37.7	n.d.	n.d.
S2	S	619162	4413599	20/07/2012	16.69	77.3	7.18	1129	0.56	789.0	57.0	5.2	73.0	4.6	42.3	137.5	518.6	0.06	197.8	33.0	n.d.	3.6	-7.88	-40.1	n.d.	n.d.
S3	S	618197	4413318	20/07/2012	15.9	72	7.19	779	0.38	545.0	48.0	4.4	16.3	1.6	16.5	128.9	437.8	0.08	51.1	26.4	n.d.	5.9	-8.07	-39.7	n.d.	n.d.
S4	S	618107	4413705	20/07/2012	15.89	73	7.18	974	0.48	682.0	24.4	2.2	55.5	4.2	37.7	120.1	430.2	0.07	162.0	45.5	n.d.	5.0	-8.22	-45.5	n.d.	n.d.
S5	S	618687	4414032	20/07/2012	17.02	73.2	6.86	931	0.46	652.0	16.1	1.4	22.1	1.0	22.8	163.8	529.3	0.04	64.8	31.0	n.d.	4.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S6	S	617076	4415595	20/07/2012	17.42	75	8.04	543	0.26	379.0	48.0	4.0	12.7	1.4	10.8	89.5	309.7	0.06	45.7	7.8	n.d.	3.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S7	S	616638	4415603	20/07/2012	16.96	63	7.42	510	0.25	357.0	23.0	2.0	12.3	1.6	12.9	79.5	274.6	0.05	54.5	7.3	n.d.	1.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S8	S	615484	4412670	20/07/2012	13.83	60	7.04	321	0.15	225.0	52.0	4.8	8.7	0.9	6.0	45.5	167.8	0.08	19.9	9.2	n.d.	1.4	-9.07	-50.4	n.d.	n.d.
P9	P	616136	4411910	19/07/2012	13.3	68	7.02	492	0.24	340.0	n.d.	n.d.	8.2	0.8	4.2	86.2	285.3	0.14	11.9	9.4	n.d.	1.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S10	S	615326	4412491	20/07/2012	13.73	60.8	7.35	480	0.23	336.0	44.0	4.0	11.5	1.2	7.3	81.7	280.7	0.07	12.1	19.5	n.d.	3.7	-8.09	-40.7	n.d.	n.d.
S11	S	616191	4411657	20/07/2012	13.9	61.3	7.58	348	0.17	244.0	57.0	5.2	6.5	0.6	3.9	58.9	201.4	0.05	9.2	11.3	n.d.	1.1	-8.64	-45.6	n.d.	n.d.
S12	S	616575	4411406	20/07/2012	13.1	56.3	7.52	403	0.19	282.0	40.6	3.7	6.2	0.5	3.6	72.5	250.2	0.02	9.3	6.3	n.d.	1.2	-8.74	-48.7	n.d.	n.d.
S13	S	616785	4411053	20/07/2012	14.57	61.2	7.73	322	0.15	225.0	62.0	5.6	5.7	0.3	1.0	55.5	192.2	0.04	5.8	5.5	n.d.	0.8	-8.22	-45.8	n.d.	n.d.
S14	S	615938	4413628	20/07/2012	18.4	60	8.06	532	0.26	373.0	57.0	4.7	21.4	1.2	19.3	74.3	300.5	0.10	43.1	11.9	n.d.	6.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S15	S	619518	4411824	20/07/2012	16.6	68	7.91	303	0.14	212.0	72.0	6.7	3.3	0.7	14.1	40.9	195.3	0.04	3.8	6.0	n.d.	0.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
GROTTA NINFE	T	620051	4411042	25/07/2012	29.54	-69	7.01	1346	0.67	942.0	0.2	0.0	139.2	6.6	29.5	105.3	279.2	2.07	160.7	222.3	2.7	24.0	n.d.	n.d.	3.33	16.45
GROTTA SCURA	T	620018	4411146	25/07/2012	29.15	45	7.21	1359	0.67	952.0	15.3	1.2	138.9	6.4	29.7	106.4	244.1	2.08	185.4	224.4	0.1	19.2	-9.16	-51	n.d.	n.d.

Tabella 8 - Coordinate, parametri chimico-fisici, concentrazioni degli elementi maggiori, minori ed in tracce e valori isotopici delle acque calde e fredde dell'area di Cerchiara di Calabria. Le sigle T, P e S si riferiscono a Terme, Pozzo e Sorgente rispettivamente.

ID	Tipologia	X	Y	Data	Li	Be	B	Al	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Se	Rb	Mo	U	Pb	Bi	As	Cd	Ba	Fe
		utm	utm		ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
S1	S	621059	4411351	20/07/2012	65.89	<D.I.	85.34	3.69	0.16	0.06	0.17	0.11	2.24	1.02	2.04	1084.30	4.29	1.89	0.34	1.63	<D.I.	<D.I.	0.36	<D.I.	51.34	6.62
S2	S	619162	4413599	20/07/2012	41.22	0.02	146.57	<D.L.	0.03	0.01	2.13	0.16	2.86	0.84	2.55	1671.09	1.25	1.97	0.44	0.35	<D.I.	<D.I.	0.17	<D.I.	29.73	1.58
S7	S	616638	4415603	20/07/2012	4.17	<D.I.	26.82	<D.L.	0.02	<D.I.	5.01	0.10	1.72	0.51	<D.I.	406.75	1.46	0.49	0.66	0.21	<D.I.	<D.I.	<D.L.	<D.I.	17.20	11.03
S12	S	616575	4411406	20/07/2012	0.51	<D.I.	13.40	<D.L.	0.51	0.10	0.01	0.09	1.38	0.16	<D.I.	134.15	0.45	0.13	0.17	0.43	<D.I.	<D.I.	0.08	<D.I.	8.55	3.80
S14	S	615938	4413628	20/07/2012	5.52	<D.I.	45.33	3.97	0.11	0.00	0.29	0.08	1.34	0.17	<D.I.	557.47	2.81	0.30	0.26	0.17	<D.I.	<D.I.	0.14	<D.I.	25.63	4.90
S15	S	619518	4411824	20/07/2012	0.43	<D.I.	7.06	6.42	0.67	0.19	0.16	0.06	0.84	3.70	4.29	452.28	0.48	0.61	1.58	1.00	0.21	<D.I.	0.53	<D.I.	13.42	10.50
GROTTA NINFE	T	620051	4411042	25/07/2012	122.76	<D.I.	706.45	16.49	<D.I.	<D.I.	10.67	0.13	2.45	0.95	4.61	2263.85	4.40	7.10	0.23	2.59	0.03	<D.I.	3.09	<D.L.	76.10	43.41
GROTTA SCURA	T	620018	4411146	25/07/2012	121.19	<D.I.	657.53	15.41	<D.I.	<D.I.	13.82	0.14	1.93	1.18	4.88	2209.76	4.11	6.73	11.34	2.53	<D.I.	<D.I.	8.77	<D.L.	74.46	50.77

Tabella 9 - Coordinate e concentrazioni degli elementi in tracce di alcune fra le acque oggetto di studio. Le sigle T e S si riferiscono a Terme e Sorgente rispettivamente.

5.3.4 Classificazione delle acque

Per la classificazione chimica delle acque sono stati utilizzati i consueti diagrammi triangolari dei principali cationi ed anioni ed il diagramma di correlazione Cl vs. $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$, in cui il cloruro è stato rappresentato come anione separato poiché fra acque termali ed acque fredde vi è una marcata differenza nel contenuto di questo componente chimico. Questi grafici hanno evidenziato quanto segue.

(i) Le acque termali hanno composizione clorurato-bicarbonato-solfato sodico-calcica, ossia $\text{Na}(\text{Ca})\text{-Cl}(\text{HCO}_3\text{-SO}_4)$. Il cloro e il sodio risultano i componenti predominanti di queste soluzioni acquose, anche se il calcio fra i cationi e il bicarbonato ed il solfato fra gli anioni sono presenti in concentrazioni relativamente elevate, come mostrato nei diagrammi di **Figura 53** e indicato dai rapporti $(\text{Na}+\text{K})/\text{Ca}$ di 1.21 ± 0.01 , Cl/SO_4 di 1.76 ± 0.017 e Cl/HCO_3 di 1.48 ± 0.15 in unità equivalenti.

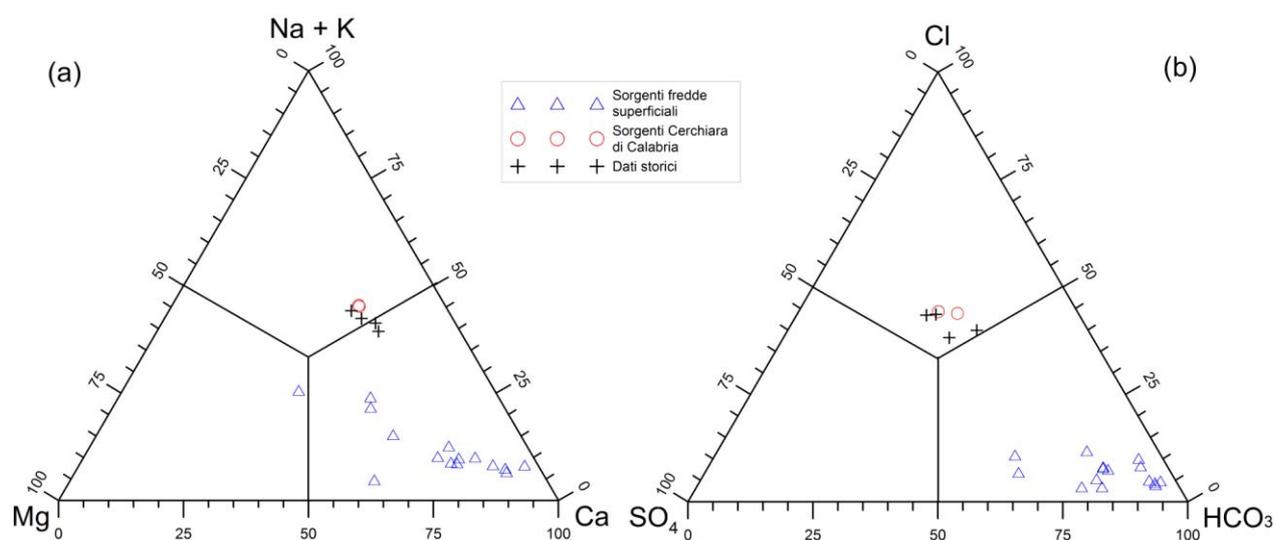


Figura 53 - Diagrammi triangolari dei principali cationi (a) e anioni (b), entrambi preparati partendo dalle concentrazioni in unità equivalenti, per le sorgenti termali e fredde della zona di Cerchiara di Calabria.

(ii) Le sorgenti fredde superficiali mostrano tutte composizioni Ca-HCO_3 verosimilmente derivanti da interazione fra acque meteoriche e rocce calcaree appartenenti al Complesso Calabro-Lucano e subordinatamente alla Formazione del Saraceno. Le rocce calcaree di queste unità sono prevalentemente costituite da calcite, il cui rate di dissoluzione, decisamente più elevato rispetto alle altre fasi presenti (Apollaro et al. 2011), spiegherebbe l'origine di questa famiglia geochemica. La sola eccezione è costituita dal campione S1 con composizione $\text{Mg}(\text{Ca})\text{-HCO}_3$, probabilmente causata dall'interazione con le serpentiniti presenti nel complesso Calabro-Lucano.

(iii) Le sorgenti termali mostrano una salinità (SIT) decisamente modesta rispetto agli altri sistemi termali della Calabria Settentrionale (in accordo con quanto osservato per TDS e conducibilità elettrica nel paragrafo precedente); infatti, i campioni disponibili si attestano fra le iso-linee di 24 e 30 meq/l, tranne un campione, di [Duchi et al. \(1991\)](#), che si trova al di sotto dell'isolinea di 24 meq/l ([Figura 54](#)).

(iv) Le sorgenti superficiali sono caratterizzate da SIT variabile e si distribuiscono in due gruppi nel diagramma di [Figura 54](#). La maggior parte si attestano fra le iso-linee di 6 e 12 meq/l e solo cinque si trovano al di sopra dell'iso-linea dei 18 meq/l, con valori di SIT confrontabili con quelli delle sorgenti termali. Fra le sorgenti fredde a più alta salinità si ritrovano due campioni (S2 e S4) decisamente arricchiti in solfato, con concentrazioni confrontabili con quelli delle emergenze termali.

(v) Come mostrato dal diagramma di salinità Cl vs. $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$, non sono riconoscibili fenomeni di miscela fra le acque termali e gli acquiferi freddi superficiali, in base ai due campioni prelevati in questo studio. In effetti, la Grotta delle Ninfe rappresenta il luogo di emergenza del circuito termale, mentre la Grotta Scura è collegata ad essa da un canale ipogeo, lungo il quale avvengono scambi gassosi fra acqua termale ed atmosfera, ma non apporti di acque fredde superficiali. Peraltro, in base ai dati storici, è possibile identificare i fenomeni di miscela (diluizione) anzidetti.

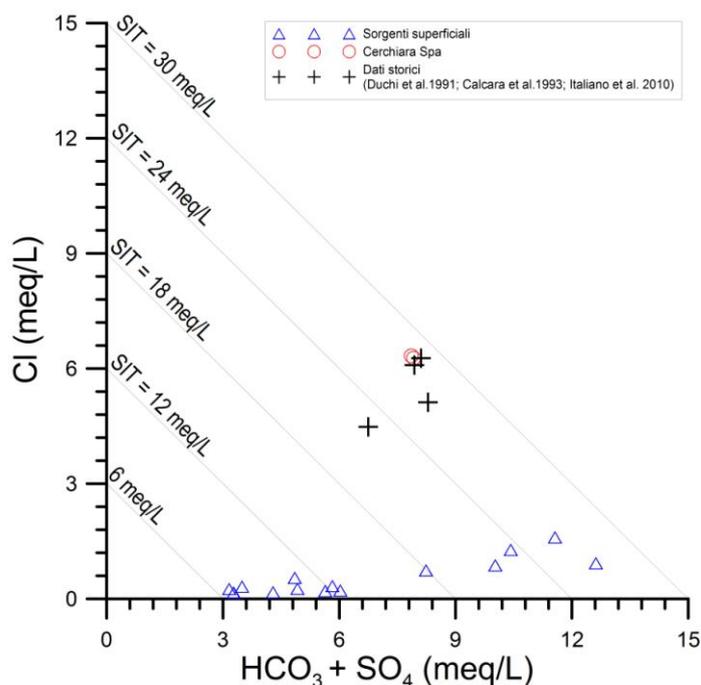


Figura 54 - Diagramma di correlazione SO_4 vs. $\text{HCO}_3 + \text{Cl}$ per le sorgenti termali e fredde della zona di Cerchiara di Calabria. Come riferimento, sono state tracciate alcune linee di iso-salinità.

Una questione aperta è la provenienza del cloruro e del solfato presenti nelle acque termali, peraltro in concentrazioni relativamente modeste di 222-224 mg/L e 161-186 mg/L, rispettivamente, poiché non sono note rocce evaporitiche nell'Unità del Pollino in base alle evidenze disponibili. Nel tentativo di comprendere l'origine della salinità dei campioni termali è utile considerare il Brine Differentiation Plot (Hounslow, 1995) che consente di distinguere le diverse tipologie di acque salate che si incontrano in natura (Figura 55). Nel diagramma vengono confrontati i rapporti molari $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})$ e $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{SO}_4)$ che variano nell'intervallo 0 - 1. Considerato che la dissoluzione dell'halite



corrisponde a rapporto molare $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})$ di 0.5 e che la dissoluzione di gesso e/o anidrite



corrisponde a rapporto molare $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{SO}_4)$ di 0.5, l'area centrale del diagramma è il luogo vincolato da dissoluzione sia di halite sia di gesso e/o anidrite, ossia di evaporiti.

L'acqua di mare è invece caratterizzata da rapporti molari $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})$ e $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{SO}_4)$ differenti.

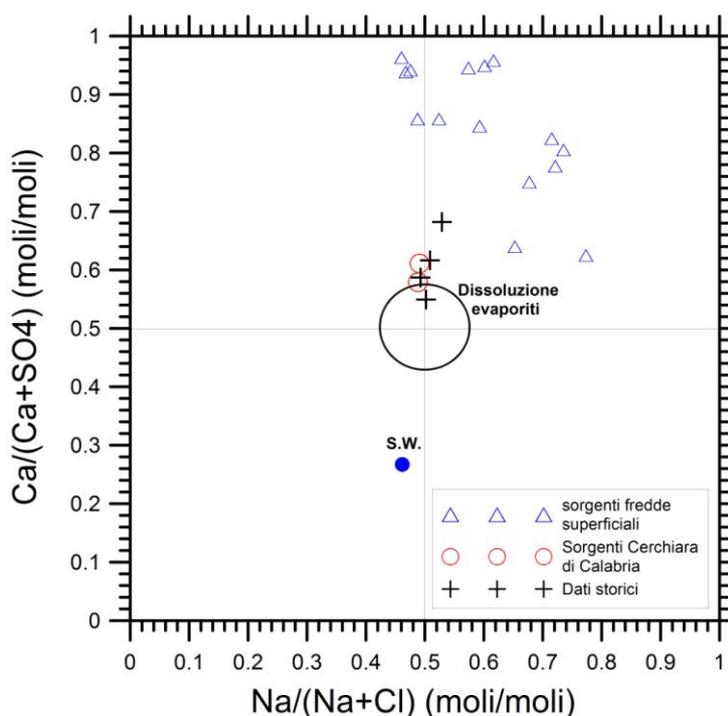


Figura 55 - Diagramma di Hounslow o “Brine Differentiation Plot” per le sorgenti termali e fredde della zona di Cerchiara di Calabria. I rapporti $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})$ e $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{SO}_4)$ sono espressi in unità molari e variano tra 0 e 1.

Le acque termali di Cerchiara campionate in questo studio e due dei dati storici (da Italiano et al. 2010) sono congruenti con la dissoluzione di depositi evaporitici, mentre gli altri tre (da Duchi et al. 1991; Calcara and Quattrocchi, 1993; Italiano et al. 2010) hanno rapporto $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{SO}_4)$ maggiore a causa di dissoluzione di calcite o miscela con acque $\text{Ca}-\text{HCO}_3$.

Per una migliore comprensione di questi processi è stato inizialmente preparato il diagramma di correlazione $\text{Ca} + \text{Mg}$ vs. $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ in cui le concentrazioni sono espresse in meq/L (Figura 56). Il diagramma permette di verificare che la somma delle concentrazioni di Ca e Mg è bilanciata quasi perfettamente dalla somma delle concentrazioni di HCO_3 e SO_4 , per tutte le acque in esame. Si tratta di una deduzione attesa poiché le acque di interesse interagiscono o con rocce carbonatico-evaporitiche (le acque termali) o con rocce carbonatiche (le acque fredde).

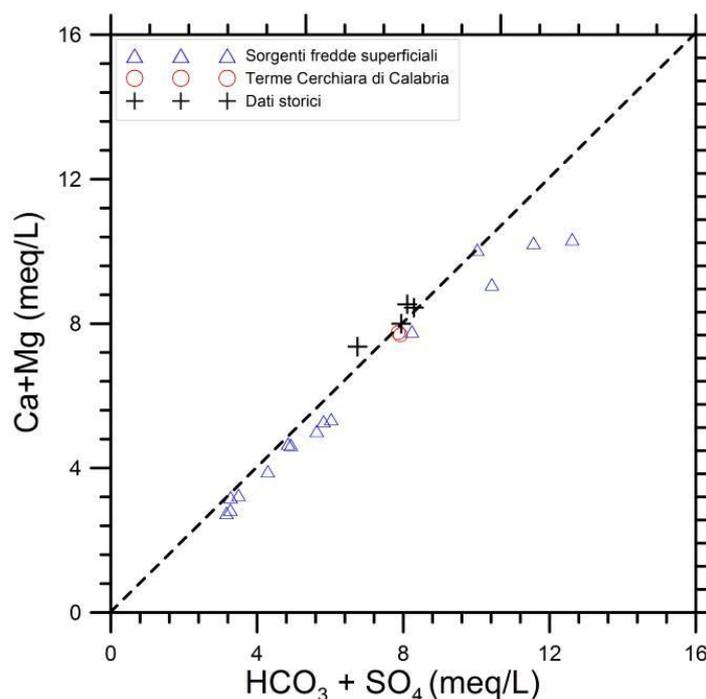


Figura 56 - Diagramma di correlazione del $\text{Ca} + \text{Mg}$ vs. $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ per le acque termali e fredde della zona di Cerchiara di Calabria.

Questo ci consente di prendere in esame il diagramma di correlazione fra il rapporto $\text{HCO}_3/(\text{HCO}_3+\text{SO}_4)$ ed il rapporto $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$, entrambi calcolati a partire dalle concentrazioni in unità equivalenti, di Figura 57 (modificato da Pastorelli et al. 1999). Su questo diagramma, sono rappresentate le composizioni attese per dissoluzione di calcite, dolomite, magnesite ed anidrite (e/o gesso) oltre a quelle determinate per i punti d'acqua di interesse. Fra questi ultimi:

(i) le acque fredde mostrano composizioni coerenti in primo luogo con la dissoluzione di calcite, come espresso dalla reazione seguente:



Sono anche riconoscibili contributi di Mg, probabilmente imputabili a dissoluzione di minerali delle serpentiniti (fra i quali non è esclusa la magnesite), soprattutto nel caso del campione S1 (vedi sopra), e contributi di SO_4 , verosimilmente attribuibili, alla dissoluzione ossidativa della pirite, schematizzabile mediante la reazione:



Questa reazione comporta produzione di acido solforico, ma i valori di pH non si discostano significativamente dalla condizione di neutralità, probabilmente a causa della rapida dissoluzione di calcite che tampona il pH di queste soluzioni acquose. Un'altra possibile fonte del solfato disciolto potrebbe essere rappresentata dall'ossidazione di H_2S gassoso di provenienza profonda che risalirebbe lungo faglie e fratture.

(ii) le acque termali si posizionano in prossimità della linea congiungente il punto dell'anidrite (e/o gesso) e quello della dolomite, indicando che le loro composizioni sono compatibili con la dissoluzione di queste due fasi minerali, come espresso rispettivamente dalle reazioni (25) e:



Peraltro non si esclude che abbia luogo precipitazione di calcite, che allontanerebbe alcuni punti dal vertice di questo minerale, spostandoli al di sotto della linea congiungente il punto di anidrite-gesso e quello della dolomite.

In base a quanto discusso in questa sezione, è possibile che rocce evaporitiche siano presenti nell'Unità del Pollino, anche se questa deduzione deve essere considerata come un risultato preliminare, da confermare mediante altri dati.

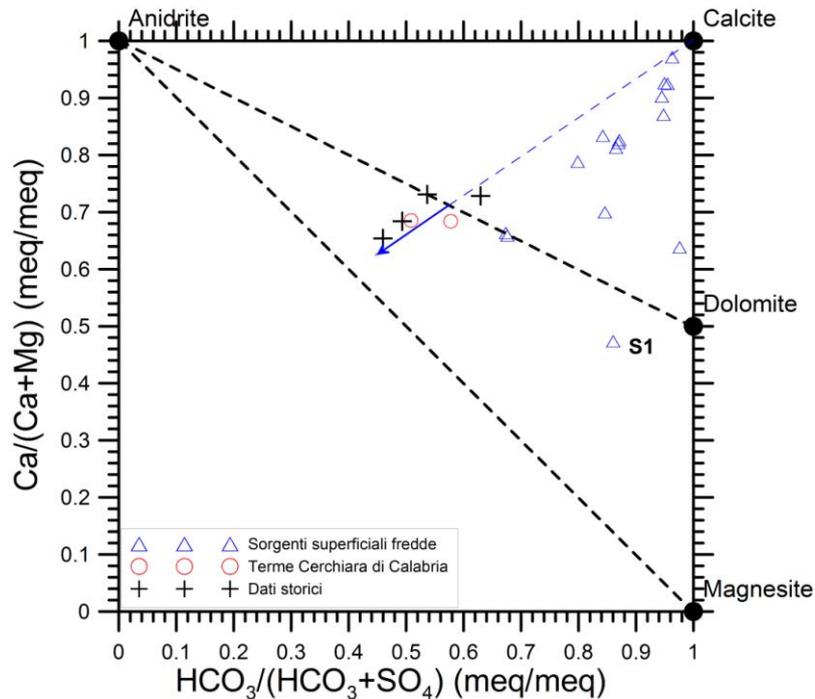
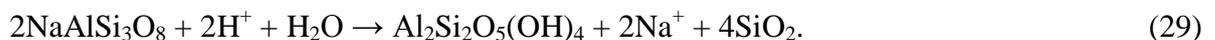


Figura 57 - Diagramma di correlazione fra il rapporto $\text{HCO}_3/(\text{HCO}_3+\text{SO}_4)$ ed il rapporto $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$, entrambi calcolati a partire dalle concentrazioni in unità equivalenti, per le acque termali e fredde della zona di Cerchiara di Calabria (modificato da Pastorelli et al., 1999). La freccia in blu indica il trend causato dalla precipitazione della calcite.

5.3.5 Diagrammi fra cloruro ed altri costituenti disciolti

Come detto nelle sezioni precedenti, i due campioni prelevati in questo studio non consentono di identificare fenomeni di miscela fra le acque termali e gli acquiferi freddi superficiali, mentre tali fenomeni sono riconoscibili prendendo in considerazione i dati storici (Duchi et al. 1991; Calcara and Quattrocchi, 1993; Italiano et al. 2010). In questa sezione vengono esaminati i diagrammi fra cloruro ed altri componenti chimici per ricostruire i processi che avvengono durante la risalita delle acque termali. Implicitamente, si assume che le caratteristiche delle emergenze non si mantengono stabili nel tempo, particolarmente nel lungo periodo.

Nel diagramma Cl vs. Na (Figura 58, a) è mostrata la linea di miscela fra acque termali e acque fredde locali. Le prime hanno rapporto Na/Cl vincolato dalla dissoluzione della halite (come osservato in Figura 55) mentre le tre sorgenti fredde S1, S2 ed S4 (verosimilmente rappresentative dell'endmember freddo) hanno rapporti Na/Cl più alti, potenzialmente imputabili alla dissoluzione incongruente di fasi minerali sodiche, come l'albite, accompagnata da formazione di fasi secondarie poco solubili, come la caolinite, e la acquisizione di Na^+ da parte della soluzione acquosa:



Le restanti sorgenti fredde hanno rapporti Na/Cl prossimi a quelli dell'acqua di mare diluita, coerentemente con il loro basso grado evolutivo e la derivazione marina-atmosferica di questi due componenti chimici. La linea di miscela fra acque termali e acque fredde locali, vincolata sia dai campioni raccolti in questo studio sia dai dati storici, è descritta dalla seguente equazione di regressione lineare (concentrazioni in mg/kg):

$$\text{Na} = 0.3788 \cdot \text{Cl} + 55.52 \quad (\text{N} = 8; \text{R}^2 = 0.993). \quad (30)$$

Considerando i diagrammi di correlazione Cl vs. K (Figura 58, b), Cl vs. Mg (Figura 58, c), Cl vs. Ca (Figura 58, d), Cl vs. SiO₂ (Figura 58, e) e Cl vs. SO₄ (Figura 58, f) e facendo riferimento sia ai campioni di acque termali raccolti in questo studio e durante le indagini precedenti sia alla sorgente fredda S1 (ove possibile), sono state ottenute le seguenti equazioni di regressione lineare per gli altri componenti chimici di interesse:

$$\text{K} = 0.01259 \cdot \text{Cl} + 3.885 \quad (\text{N} = 8; \text{R}^2 = 0.776). \quad (31)$$

$$\text{Mg} = 0.1076 \cdot \text{Cl} + 7.556 \quad (\text{N} = 7; \text{R}^2 = 0.775). \quad (32)$$

$$\text{Ca} = 0.06368 \cdot \text{Cl} + 97.18 \quad (\text{N} = 8; \text{R}^2 = 0.202). \quad (33)$$

$$\text{SiO}_2 = 0.06796 \cdot \text{Cl} + 6.823 \quad (\text{N} = 4; \text{R}^2 = 0.853). \quad (34)$$

$$\text{SO}_4 = 0.7112 \cdot \text{Cl} + 28.34 \quad (\text{N} = 8; \text{R}^2 = 0.790). \quad (35)$$

Da notare che il basso valore del quadrato del coefficiente di determinazione per la coppia Ca-Cl non inficia l'interpretazione proposta, essendo dovuto al fatto che la linea di regressione è pressoché orizzontale. Il diagramma di correlazione HCO₃ vs. Cl (non mostrato) è molto simile al grafico Cl vs. Ca.

La marcata diminuzione della concentrazione di SiO₂ disciolta lungo il percorso dalla Grotta delle Ninfe alla Grotta Scura è difficilmente imputabile a precipitazione di calcedonio a seguito di raffreddamento, a causa della estrema lentezza di questo processo. Non è escluso che questa diminuzione di silice disciolta possa essere dovuta alla presenza di microorganismi acquatici.

La dispersione dei dati riconoscibile nel diagramma di correlazione Cl vs. SO₄ è probabilmente imputabile ad effetti di riduzione batterica del solfato.

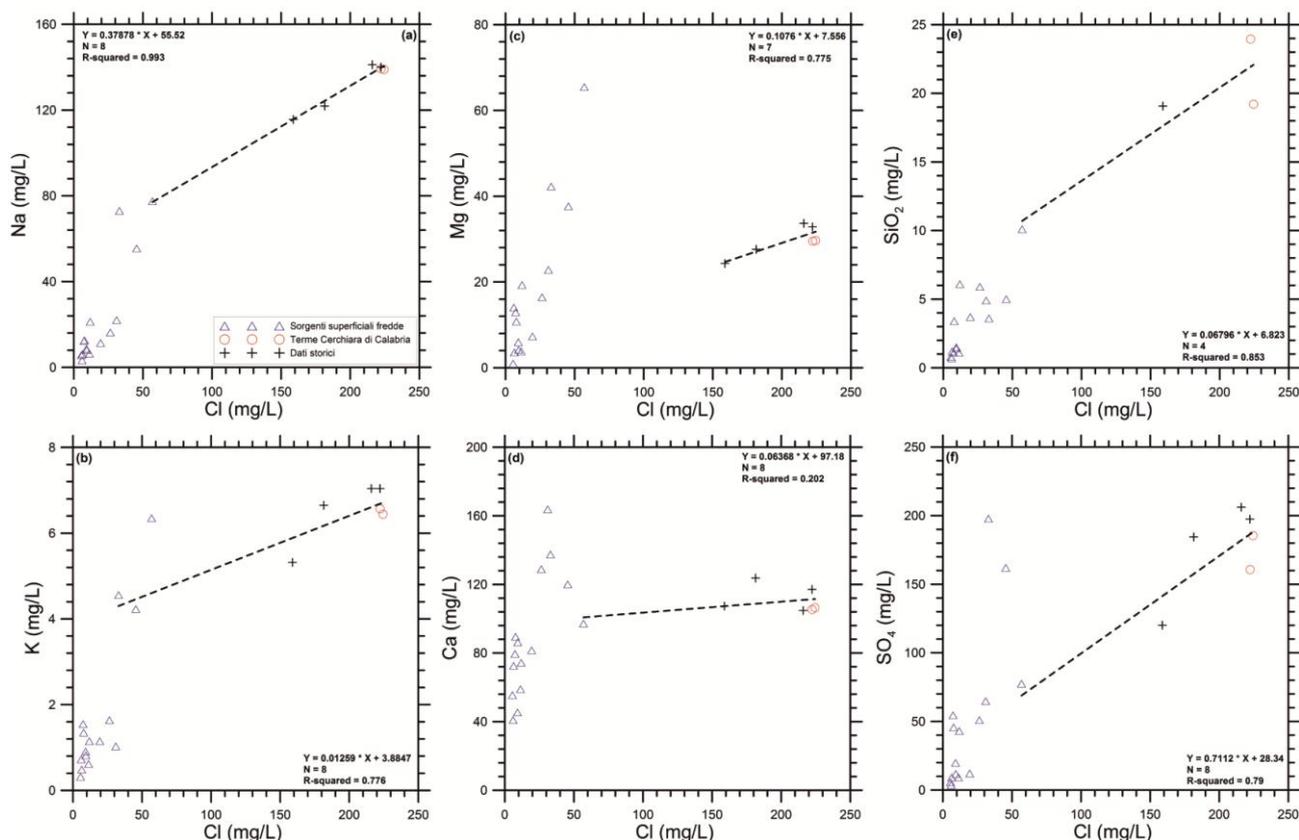


Figura 58 - Diagrammi di correlazione del Na vs. Cl, K vs. Cl, Mg vs. Cl, Ca vs. Cl, SiO₂ vs. Cl e SO₄ vs. Cl per le acque termali e fredde della zona di Cerchiara di Calabria.

5.3.6 Calcoli di speciazione e considerazioni geotermometriche

I calcoli di speciazione-saturazione sono stati effettuati solo per la Grotta delle Ninfe in quanto sorgente principale rappresentativa del sistema profondo (Tabella 10). Alla temperatura di emergenza, questa soluzione acquosa è sottosatura rispetto ad anidrite e fluorite, le fasi che controllano il geotermometro SO₄-F, il cui utilizzo è pertanto sconsigliabile. Al contrario, il leggero stato di sovrasaturazione nei confronti del calcedonio permette di usare la solubilità di questo minerale della silice per stimare la temperatura di equilibrio. Questo geotermometro fornisce temperature di equilibrio di circa 40°C.

ID	Albite	Anhydrite	Barite	Calcite	Chalcedony	Cristobalite	Dolomite-dis	Dolomite-ord	Dolomite-gp	Fluorite	Gypsum	Quartz	Witherite	log(P _{CO2})
	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	
Gr. Ninfe	0.62827	-1.58881	0.30962	-0.03699	0.09672	-0.09905	-0.72295	0.7892	-0.16104	-0.91048	-1.45733	0.47759	-3.63959	-1.57967

Tabella 10 – Risultati principali dei calcoli di speciazione-saturazione per la Grotta delle Ninfe di Cerchiara di Calabria.

I geotermometri Ca-Mg e K-Mg forniscono temperature confrontabili a quelle del calcedonio, con valori di 41 °C e 45 °C rispettivamente. Se il valore fornito dal geotermometro Ca/Mg risulta

plausibile dato lo stato di saturazione rispetto alla calcite ed alla dolomite-GP (di Guardia Piemontese), la temperatura calcolata mediante il geotermometro K-Mg appare difficilmente spiegabile, considerato che:

(i) la soluzione acquosa è fortemente sottosatura rispetto al clinocloro-14Å (SI = -4.41), nettamente sovrassatura rispetto al K-feldspato (SI = +1.92) e soprattutto alla muscovite (SI = +6.64), oltre ad essere prossima alla saturazione con il calcedonio (vedi sopra); in sintesi, non è rispettata la condizione di equilibrio globale rispetto alle fasi che controllano il geotermometro K-Mg (Giggenbach, 1988);

(ii) il magnesio disciolto non può essere vincolato dall'equilibrio con due differenti fasi solide (dolomite-GP e clinocloro-14Å), perché verrebbe violata la regola delle fasi.

Quindi, la coincidenza fra la temperatura K-Mg con quelle indicate dalla solubilità del calcedonio e dal geotermometro Ca-Mg è probabilmente fortuita. I dati storici confermano le temperature di equilibrio calcolate in base ai dati ottenuti in questo studio per la Grotta delle Ninfe (Figura 59).

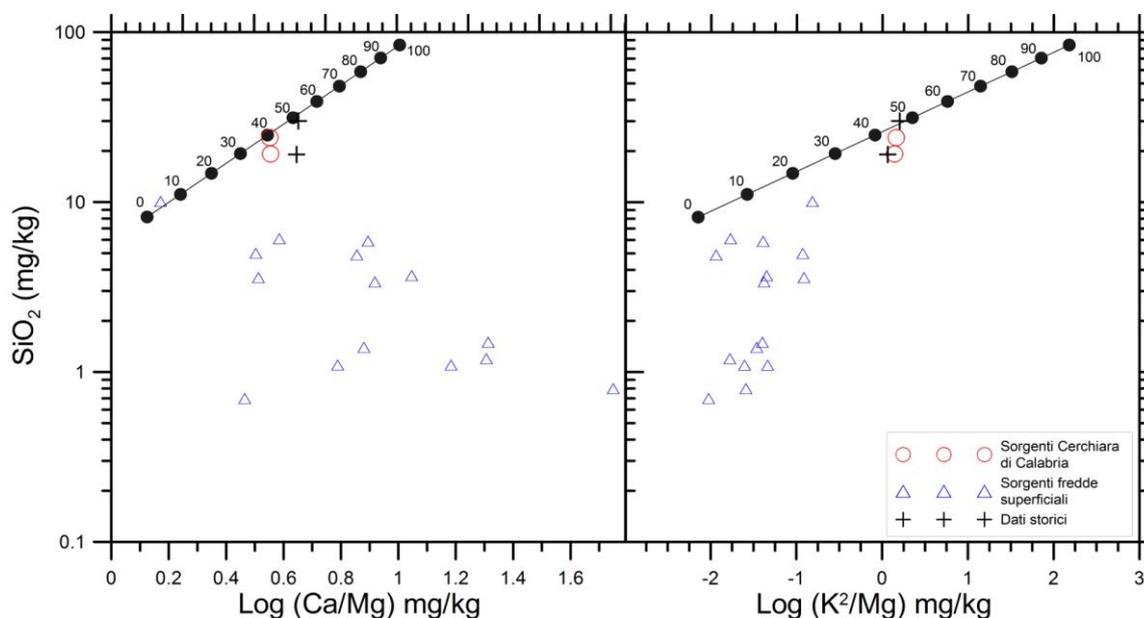


Figura 59 - Diagrammi di correlazione SiO_2 vs. $\log (\text{Ca/Mg})$ e SiO_2 vs. $\log (\text{K}^2/\text{Mg})$ mostrandoti le linee di equilibrio vincolate dalla solubilità del calcedonio e dai geotermometri Ca-Mg e K-Mg. Sui grafici sono stati riportati i dati delle acque termali e fredde dell'area di Cerchiara di Calabria.

Infine, il geobarometro $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ ha fornito valori di P_{CO_2} di 2.53 bar per la Grotta delle Ninfe, assumendo che la riduzione batterica e la precipitazione di calcite non abbiano influenzato il rapporto $\text{SO}_4/\text{HCO}_3^2$.

5.3.7 Valori di $\delta^{34}\text{S}$ dell'acqua

L'acqua termale della Grotta delle Ninfe ha un valore di $\delta^{34}\text{S}$ di +16.45‰, ossia lievemente arricchito nell'isotopo pesante rispetto ai valori delle evaporiti marine del Trias superiore, sia quelle affioranti presso Acquappesa, $+15.54 \pm 0.16$ (1 σ) ‰, sia quelle di letteratura, $+14.5 \pm 0.7$ ‰ (Marini et al., 1994) e $+15.1 \pm 0.2$ ‰ (Boschetti et al., 2011a,b). Questo modesto arricchimento in ^{34}S è probabilmente dovuto a riduzione parziale del solfato disciolto, come confermato sia dall'odore di H_2S presente nei pressi dell'emergenza, sia dalle concentrazioni misurabili di solfuro disciolto, soprattutto nell'acqua della Grotta delle Ninfe.

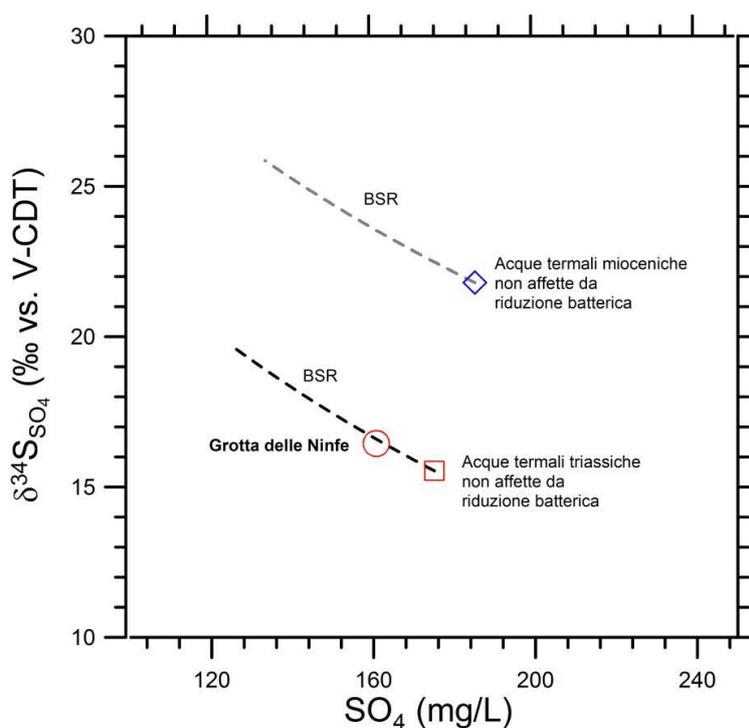


Figura 60 - Diagramma di correlazione del valore di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato disciolto vs. la concentrazione dello SO_4 in cui vengono mostrati i dati analitici per la Grotta delle Ninfe delle terme di Cerchiara di Calabria. Il diagramma mostra anche l'effetto teorico della riduzione batterica del solfato per un'acqua termale contenente solfati disciolti provenienti da depositi del Trias superiore con una concentrazione iniziale di 175 mg/l di SO_4 (valore scelto per rappresentare la media di SO_4 delle sorgenti termali) e un'acqua termale contenente solfati disciolti provenienti da depositi Messiniani con una concentrazione iniziale di 185 mg/l di SO_4 (concentrazione di SO_4 della Grotta Scura).

Per la corretta interpretazione dei dati isotopici dello zolfo è necessario considerare l'influenza della riduzione batterica del solfato (BSR). L'effetto di questo processo sui valori del $\delta^{34}\text{S}$ del solfato disciolto è descritto dalla relazione (20), assumendo separazione del solfuro a sistema aperto, sia per degassamento che per precipitazione di solfuri solidi (e.g., pirite) (Valley, 1986; Marini et al., 2011).

In base ai dati isotopici del solfato e del solfuro ed alla speciazione del solfuro disciolto è stato calcolato un fattore di frazionamento cinetico medio di +12.39‰. Il corrispondente valore di α (0.9877) è stato inserito nell'equazione (20), insieme al valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ di una delle due possibili fonti di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$, ossia +15.54 ‰ per il Triassico superiore e +21.8‰ per il Messiniano. Il valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ è stato poi calcolato per valori progressivamente decrescenti della frazione di solfato rimasto, F, corrispondenti a diversi gradi di riduzione batterica del solfato stesso. La corrispondente concentrazione di SO_4 , per ogni grado di avanzamento del processo di BSR, è stata semplicemente ottenuta moltiplicando F per la concentrazione iniziale di SO_4 .

Ipotizzando che la sorgente di solfato sia del Trias Superiore, le concentrazioni analitiche ed i valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ della Grotta delle Ninfe sono stati riprodotti adottando una concentrazione iniziale di SO_4 di 175 mg/l (Figura 60).

Al contrario, accettando l'ipotesi Messiniana, non è possibile spiegare le concentrazioni analitiche ed i valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$, in quanto il dato analitico è inferiore al valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ di questa sorgente di oltre 5 unità ‰ e, come precedentemente specificato, il processo di BSR causa un incremento progressivo del $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$.

Quindi, si può concludere che il solfato disciolto nell'acqua della Grotta delle Ninfe è il risultato della dissoluzione delle anidriti e dei gessi presenti nell'Unità Triassica del Pollino, anche se non vi sono evidenze geologiche a supporto di questa deduzione basata sugli isotopi dello zolfo. E' possibile che:

- (i) anidriti e gessi siano presenti solamente all'interno delle successioni ospitanti l'acquifero termale, verosimilmente situato a profondità considerevoli (vedi sezione 5.3.9);
- (ii) questi minerali a solfato non siano distribuiti omogeneamente a causa delle caratteristiche e modalità deposizionali delle successioni evaporitiche, decisamente eterogenee all'interno dei bacini deposizionali (Testa et al. 1999; Lugli et al. 2008)

5.3.8 Valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ dell'acqua

La composizione isotopica di un'emergenza termale di Cerchiara (non è noto se si tratti della Grotta delle Ninfe o della Grotta Scura) è stata precedentemente misurata da Italiano et al. (2010), i cui dati sono stati riportati nel diagramma $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$ (Figura 61) insieme ai valori misurati in questo studio.

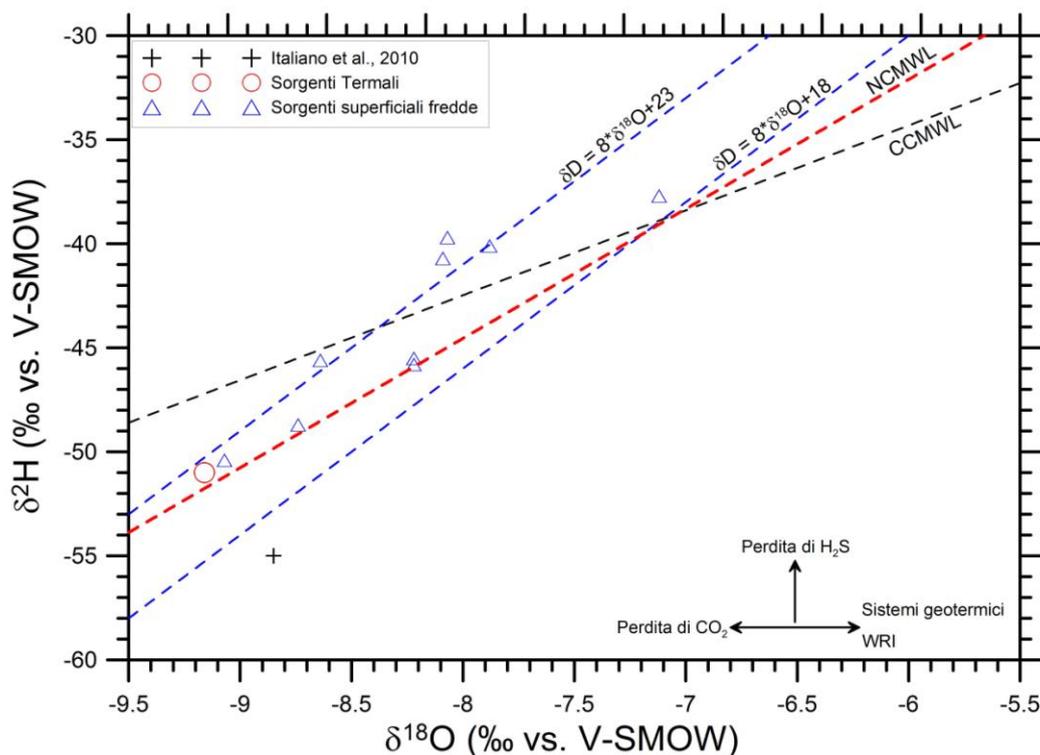


Figura 61 - Diagramma di correlazione tra i valori di $\delta^{18}\text{O}$ ed i valori di $\delta^2\text{H}$ delle acque termali e fredde dell'area di Cerchiara di Calabria. Sul diagramma sono riportate la retta meteorica della Calabria Settentrionale (NCMWL) e quella della Catena Costiera (CCMWL), nonché altre 2 rette meteoriche con pendenza 8 ed eccesso di deuterio di 18‰ e 23‰.

Tutti i campioni raccolti nell'area di Cerchiara durante questo studio, sia termali che superficiali freddi, si distribuiscono lungo la retta meteorica della Calabria Settentrionale o al di sopra di essa. Questo *shift* verso l'alto, che interessa 4 campioni, è probabilmente imputabile ad effetti di rievaporazione. Per tutti i campioni è comunque evidente l'origine meteorica.

Il campione di acqua termale raccolto in questo studio dalla Grotta Scura è impoverito in ^2H e ^{18}O rispetto alle sorgenti fredde superficiali, molto probabilmente a causa dell'effetto altitudine. Dal momento che il campione di acqua termale ricade in prossimità della retta meteorica della Calabria Settentrionale, è prevedibile che le stime altimetriche ottenute mediante lo ^{18}O siano molto prossime a quelle fornite dal ^2H . In effetti l'utilizzo delle funzioni (11), (12) e (13) porta a stimare quote medie di infiltrazione di 1862 m s.l.m. e 1724 m s.l.m., rispettivamente, per l'acqua termale della Grotta Scura, con una differenza di soli 138 m. Questi valori sono compatibili con le quote medie del Massiccio del Pollino (1800 - 2000 metri slm).

5.3.9 Discussioni e Conclusioni

L'interazione con le rocce carbonatico-evaporitiche (principalmente calcari e calcari dolomitici e in minor misura gessi, anidriti e haliti) dell'Unità del Pollino spiega le composizioni clorurato-

bicarbonato-solfato sodico-calciche, Na(Ca)-Cl(HCO₃-SO₄) delle acque termali di Cerchiara, che emergono alla Grotta delle Ninfe. La interazione con evaporiti del Trias superiore è indicata dal valore di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato disciolto (+16.45 ‰), dell'acqua termale, che è moderatamente maggiore di quello della sorgente triassica di solfato (da +14.5 a +15.5 ‰) a causa della riduzione batterica del solfato, che peraltro ha un decorso relativamente contenuto.

Le sorgenti fredde superficiali mostrano, invece, composizioni Ca-HCO₃ derivanti da interazione fra acque meteoriche e rocce calcaree appartenenti al complesso Calabro-Lucano e subordinatamente alla Formazione del Saraceno, con la sola eccezione del campione S1 a composizione Mg(Ca)-HCO₃, probabilmente a causa dell'interazione con le serpentiniti presenti nel complesso Calabro-Lucano.

La solubilità del calcedonio fornisce temperature di equilibrio di circa 40 °C, per l'acqua termale di Cerchiara, in accordo con le temperature Ca-Mg e K-Mg di 41 °C e 45 °C rispettivamente. Il valore indicato dal geotermometro Ca-Mg è plausibile dato lo stato di saturazione in calcite e dolomite-GP. Invece, la coincidenza fra la temperatura K-Mg e quelle indicate dalla solubilità del calcedonio e dal geotermometro Ca-Mg è probabilmente fortuita, come suggerito dagli indici di saturazione rispetto alle fasi che controllano il geotermometro K-Mg e dal vincolo della regola delle fasi.

I valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ sono coerenti con l'origine meteorica di tutte le acque campionate. In particolare, per l'acqua termale di Cerchiara, gli isotopi stabili dell'acqua indicano quote medie di infiltrazione di 1720-1860 m s.l.m. circa, compatibili con le quote medie del Massiccio del Pollino, dove molto probabilmente si infila l'acqua meteorica che ricarica il sistema termale di Cerchiara.

Assumendo un gradiente geotermico di 33°C/km (e.g., [Mongelli et al., 1989](#); [Cataldi et al., 1995](#); [Stein, 1995](#)), una temperatura di $\cong 45^\circ\text{C}$ per il serbatoio termale profondo, una temperatura media dell'aria di 6°C nell'area di ricarica (Massiccio del Pollino), si può ipotizzare che le acque meteoriche discendano ad una profondità massima di circa 1.4 km, dove entrano nel serbatoio termale, rappresentato dalle rocce carbonatico-evaporitiche dell'Unità del Pollino. Attraverso la prolungata interazione con le rocce dell'acquifero, le acque acquisiscono calore per trasferimento conduttivo e raggiungono l'equilibrio termo-chimico con le rocce stesse. Localmente, le acque termali risalgono poi verso la superficie in tempi brevi, muovendosi rapidamente lungo faglie e fratture, che si comportano da vie preferenziali di risalita. In questo modo, le acque termali subiscono un raffreddamento abbastanza limitato, coerentemente con le temperature all'emergenza di circa 30°C.

5.4 Terme di Caronte (Sambiase)

5.4.1 Inquadramento geologico e idrogeologico locale

Come mostrato nella carta geologica di [Figura 62](#) e nella sezione geologica di [Figura 63](#), le Terme di Caronte (Sambiase) sono situate in prossimità del bordo settentrionale dell'estesa depressione tettonica denominata “Graben di Catanzaro” ([Gullà et al. 2005](#); [Van Dijk et al., 2000](#)). Il Graben di Catanzaro o Stretta di Catanzaro deve la sua origine ad un sistema ben sviluppato di faglie sub-verticali con direzione prevalente ONO-ESE che evidenziano cinematismi per lo più normali, con componenti trascorrenti sinistri che talora diventano predominanti ([Gullà et al. 2005](#)). Il Graben di Catanzaro è riempito da depositi Miocenico-Quaternari ed è interposto tra due horst costituiti da unità cristallino-metamorfiche Paleozoiche appartenenti all'Arco Calabro - Peloritano ([Amodio-Morelli et al. 1976](#)) che rappresentano, rispettivamente, le propaggini più meridionali del sistema Catena Costiera - Altopiano Silano e quelle più settentrionali del Massiccio delle Serre. Lungo il bordo settentrionale del Graben di Catanzaro, la faglia Gizzeria-Nicastro-Pianopoli-Marcellinara rappresenta l'elemento tettonico più rilevante a scala regionale poiché mette in contatto i litotipi cristallino-metamorfici Paleozoici del sistema Catena Costiera – Sila con i depositi Miocenico-Quaternari di riempimento della depressione tettonica. Le faglie che strutturano il bordo meridionale del Graben di Catanzaro sono meno evidenti e sono riconducibili alle direttrici “Jacurso-Copanello” e “Maida-Case San Fantino” ([Gullà et al. 2005](#)), che segnano il limite tra i litotipi cristallini appartenenti al Massiccio delle Serre ed i depositi sedimentari Miocenico-Quaternari che colmano il graben ([Gullà et al. 2005](#)).

Le acque termali sulfuree emergono dove la faglia Gizzeria-Nicastro-Pianopoli-Marcellinara interseca una faglia con direzione prossima a Nord - Sud, lungo la quale si è impostato il torrente Bagni ([Antronico et al. 2001](#)). Le sorgenti ricadono ai margini di una finestra tettonica che determina l'affioramento delle unità carbonatiche dell'Appennino Meridionale ([Bencini e Ciracò 1982](#)).

La seguente sequenza stratigrafica caratterizza l'area di interesse, dal basso verso l'alto ([Amodio Morelli et al. 1976](#); [Rizzo et al., 2012](#)):

(i) Filladi, calcari e dolomie mesozoiche scure, con intercalazione di gessi. Questi litotipi appartengono all'Unità appenninica di Verbicaro e sono riconducibili al Trias superiore ([Iannace et al. 2005a,b, 2007](#)).

(ii) Unità del Frido costituita da rocce metamorfiche da medio a basso grado di origine oceanica ed età cretacea, ossia argilloscisti e filladi grigie, composte da clorite, sericite e quarzo, con frequenti intercalazioni quarzitiche ed occasionali intercalazioni di calcari cristallini.

(iii) Unità di Gimigliano - Monte Reventino che comprende metabasiti con strutture a pillow, serpentiniti, marne e, nella sua parte sommitale, scisti seguiti da un'alternanza di filladi.

(iv) Sequenza Miocenico-Quaternaria di riempimento del Graben di Catanzaro, i cui termini più alti sono rappresentati dai depositi terrazzati Pleistocenici comprendenti conglomerati e sabbie bruno-rossastre di origine continentale, con clasti di rocce cristallino-metamorfiche (Gullà et al. 2005).

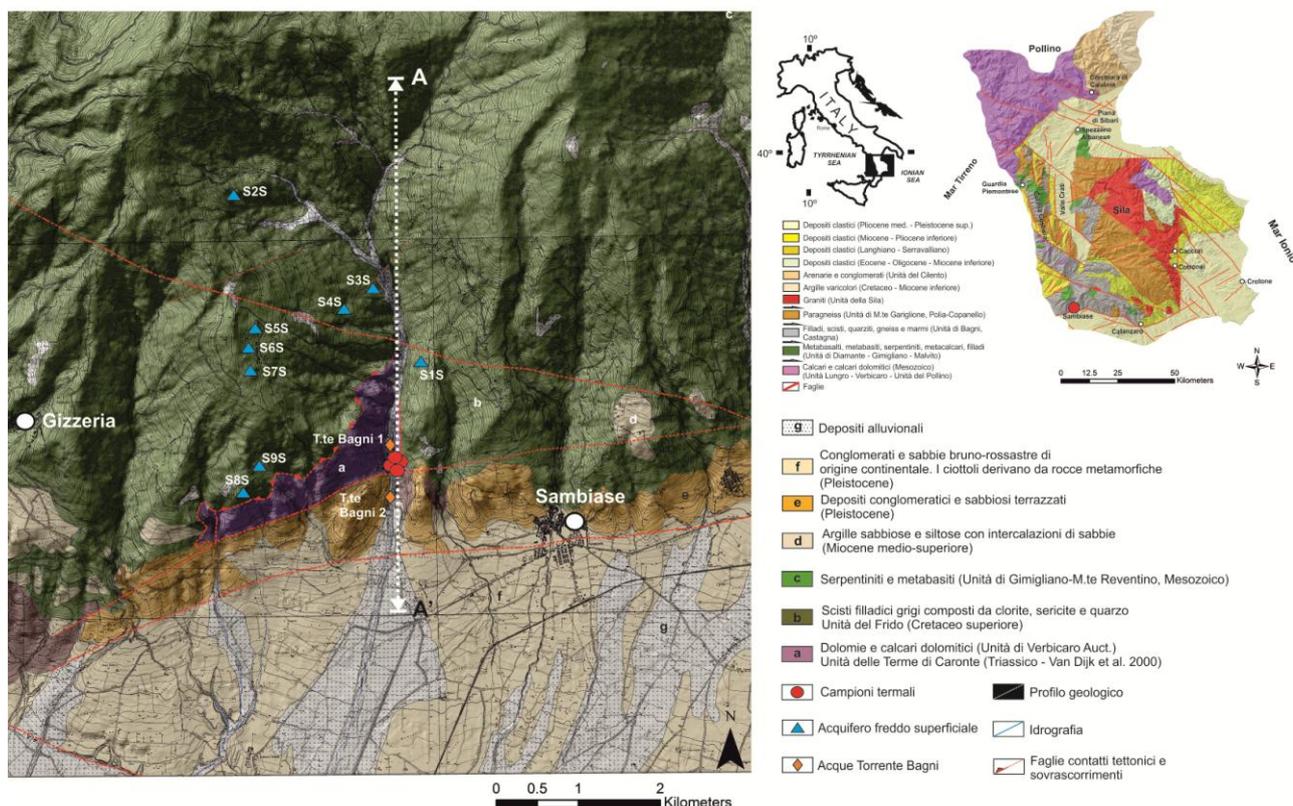


Figura 62 - Carta geologica di dettaglio dell'area di Sambiasse in cui ricade lo stabilimento delle Terme di Caronte; viene mostrata la localizzazione delle sorgenti campionate in questo studio (modificata da Burton 1971 e Gullà et al. 2005).

Al di sotto di questi depositi Pleistocenici, in prossimità della stretta di Catanzaro, si ritrovano i depositi Tortoniano-Pliocenici, comprendenti sia i depositi continentali medio-supra-pliocenici di riempimento del graben, sia i depositi marini del Miocene superiore-Pliocene inferiore (Di Nocera et al. 1974).

Seguendo la distinzione proposta da Gullà et al. (2005), su base puramente litologica, si individuano:

i) Depositi prevalentemente argillosi rappresentati da argille siltose infra-Plioceniche con intercalazioni sabbiose, siltose e marnose e argille sabbiose e siltose alto-Mioceniche di colore prevalentemente grigio con lenti di gesso.

ii) Depositi prevalentemente sabbiosi ed arenacei comprendenti sabbie bruno a grana da media a fine del Pliocene medio-superiore e arenarie a cemento calcareo e sabbie alto-Mioceniche con occasionali sottili orizzonti di gesso e di calcare;

iii) Depositi prevalentemente conglomeratici comprendenti conglomerati ben consolidati e cementati (Pliocene medio-superiore), con clasti di rocce ignee e metamorfiche, alternati ad orizzonti sabbiosi, e conglomerati alto-Miocenici rossi e bruni, con clasti di rocce cristalline e calcaree immersi in una matrice sabbiosa grossolana e localmente argillosa; nelle porzioni sommitali sono presenti blocchi di gesso di dimensioni rilevanti.

Al di sotto di questa sequenza Tortoniano-Pliocenica si ritrovano le rocce evaporitiche alto-Mioceniche, rappresentate da gessi macrocristallini massicci intercalati da sottilissimi livelli di sabbie fini e da calcari evaporitici vacuolari di colore biancastro (Gullà et al. 2005).

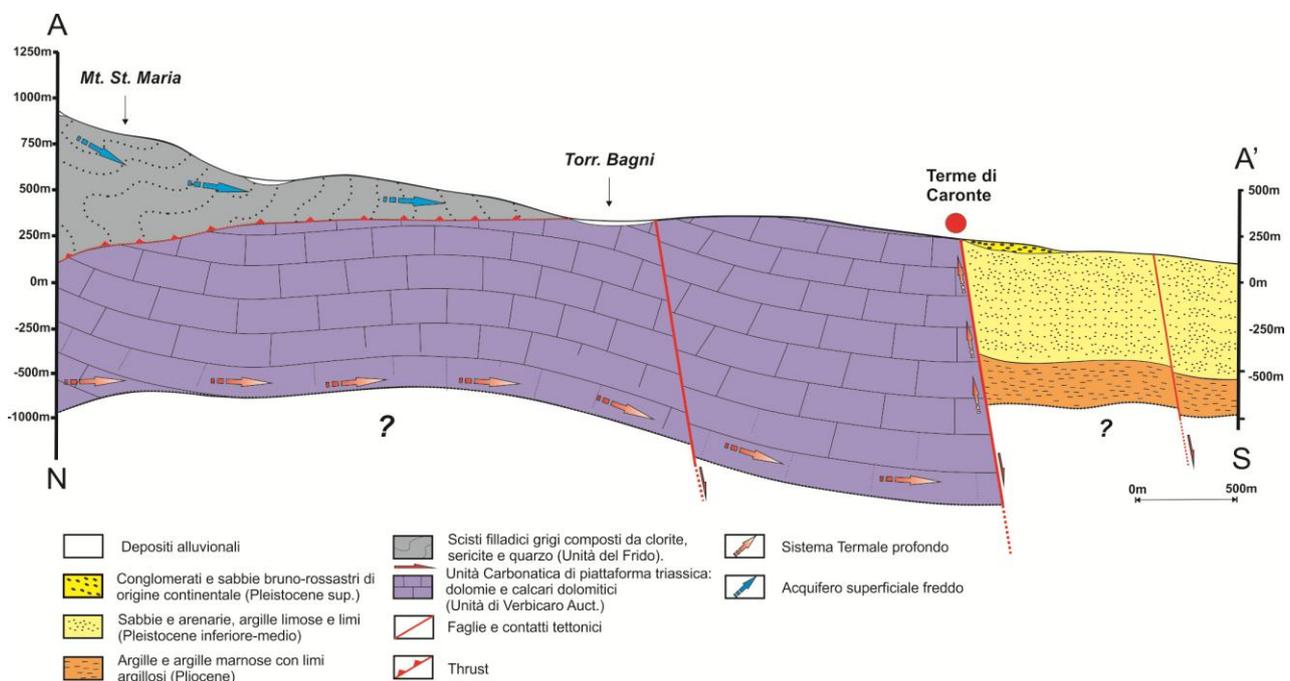


Figura 63 - Sezione geologica schematica orientata N - S. La localizzazione della sezione è riportata in **Figura 62**.

Dal punto di vista idrogeologico, nell'area dell'horst settentrionale, si possono individuare due sistemi differenti: un sistema profondo carbonatico (Unità di Verbicaro), che, alla stregua di Guardia Piemontese, si ipotizza ospitare l'acquifero termale principale di Caronte e un sistema superficiale freddo impostato nelle Unità metamorfiche soprastanti (Unità del Frido e Gimigliano -

Monte Reventino). L'area di interesse è caratterizzata anche da una serie di sistemi effimeri superficiali, impostati nelle coperture più recenti, caratterizzati da portate esigue e variazioni stagionali considerevoli di portata (Figura 63).

5.4.2 Caratteristiche delle Terme di Caronte (Sambiase)

"Non ferus ille Caron, non saeva Acherontis imago; hic calidae limphae, grata hic medicamina morbis" (Non troverai qui Caronte crudele, né lo spettro spaventoso di Acheronte; ma calde sorgive e dolci rimedi ai tuoi mali). Così nei due esametri dettati dal professor G. Casale, viene smitizzata l'antica credenza popolare che vedeva nel fumoso sgorgare delle acque, una diabolica presenza, da cui discende il nome di Caronte dato alla sorgente più calda e più copiosa. Numerose sono le testimonianze che attestano la notorietà delle fonti termali di Caronte. L'uso terapeutico ci riporta ai tempi omerici come confermato sia da alcuni versi del poeta Licofrone sia dal ritrovamento di monete dell'antica città di Terina (355-420 a.C.). Altre testimonianze successive sono riconducibili al 1056, quando Roberto il Guiscardo, vi si accampò con le sue truppe per ritemparsi dalle fatiche di una battaglia.

L'attuale stabilimento delle Terme Caronte dista circa 2 km da Sambiase, quartiere di Lamezia Terme (provincia di Catanzaro) e 7 km dal litorale tirrenico ed è posto sul fianco sinistro orografico del torrente Bagni (Figura 62) dove le emergenze vengono a giorno ad una quota di circa 240 m sul livello mare alle pendici dei monti Muzzari e S. Elia.

Fino a metà del secolo scorso, le sorgenti attive erano nove, captate rispettivamente sia sulla destra che sulla sinistra orografica del Torrente Bagni. Oggi il numero si è drasticamente ridotto a tre, due calde, denominate Caronte 1 e Caronte 2 e la sorgente S. Elia che ha temperature decisamente inferiori. Quest'ultima viene intercettata sulla destra orografica del torrente e convogliata nello stabilimento sulla sponda opposta. In aggiunta alle tre sopra menzionate, è presente una quarta emergenza, esterna e di libero utilizzo, che viene a giorno lungo l'alveo del Torrente Bagni da qui in poi definita Sorgente Fiume Caronte. Le portate risultano elevate con valori che vanno dai 12 l/s per la sorgente Caronte 1, ai 50 l/s per la sorgente Caronte 2 e 30 l/s per la Sorgente S. Elia. La portata della Sorgente Fiume Caronte non è stata misurata ma è valutabile nell'ordine dei 20 l/s.

In riferimento ai trattamenti, la sorgente S. Elia è indicata per le cure idropiniche per i disturbi gastrici ed intestinali mentre le acque sulfuree di Caronte risultano particolarmente indicate per dermatiti e cure delle vie respiratorie. Le acque oltre agli scopi terapeutici vengono utilizzate per la macerazione e maturazione di fanghi preparati mescolando il sedimento delle acque sulfuree con argille di cava.

I gas caratterizzanti le emergenze principali, sono stati campionati e analizzati rispettivamente da [Federici \(1971\)](#), [Gurrieri et al. \(1984\)](#) e [Italiano et al. \(2010\)](#) che hanno riscontrato una predominanza di N₂, in linea con i sistemi già trattati di Guardia Piemontese e Cerchiara di Calabria, seguito da O₂, CO₂, CH₄, H₂S ed He con percentuali in volume medie di 77.09 ± 15.74 per il N₂, 7.77 ± 10.21 per l'O₂, 0.94 ± 0.76 per la CO₂, 0.36 ± 0.31 per il CH₄, 0.17 ± 0.02 per H₂S e 0.04 ± 0.04 per l'He in riferimento a tutte le sorgenti. I valori alti dell'ossigeno risultano poco realistici data la natura profonda dell'acquifero.

5.4.3 Parametri fisico - chimici

Nell'ambito di questo studio sono stati prelevati campioni dai seguenti punti:

- le 4 sorgenti termali Caronte 1, Caronte 2, S. Elia e Fiume Caronte, nel novembre 2012;
- il Torrente Bagni, a monte ed a valle dello stabilimento, nel maggio 2013 e nel gennaio 2014, per un totale di quattro campioni;
- nove sorgenti fredde, nel maggio 2013, sei delle quali sono state campionate una seconda volta, nel gennaio 2014, per la caratterizzazione isotopica e la valutazione di possibili variazioni temporali (vedi capitolo 4).

Le caratteristiche fisico-chimiche delle acque determinate in situ hanno evidenziato quanto segue:

i) Temperature confrontabili, oscillanti attorno al valore medio di $37.3 \pm 1.2(1\sigma)$ °C, per le tre emergenze termali calde (Caronte1, Caronte2 e Fiume Caronte), e temperature che si attestano su valori decisamente più bassi (21.9 °C) per la sorgente S. Elia. La minore temperatura di quest'ultima sorgente è probabilmente dovuta a miscela con acque fredde (diluizione). Le sorgenti superficiali hanno temperature decisamente inferiori che oscillano attorno al valore medio di 13.2 ± 1.5 °C nel maggio 2013 e 12.7 ± 1.1 °C nel gennaio 2014.

Analogamente a quanto discusso nella sezione 5.3.3, è interessante osservare la posizione dei punti d'acqua campionati nel diagramma di correlazione temperatura vs. quota ([Figura 64](#)).

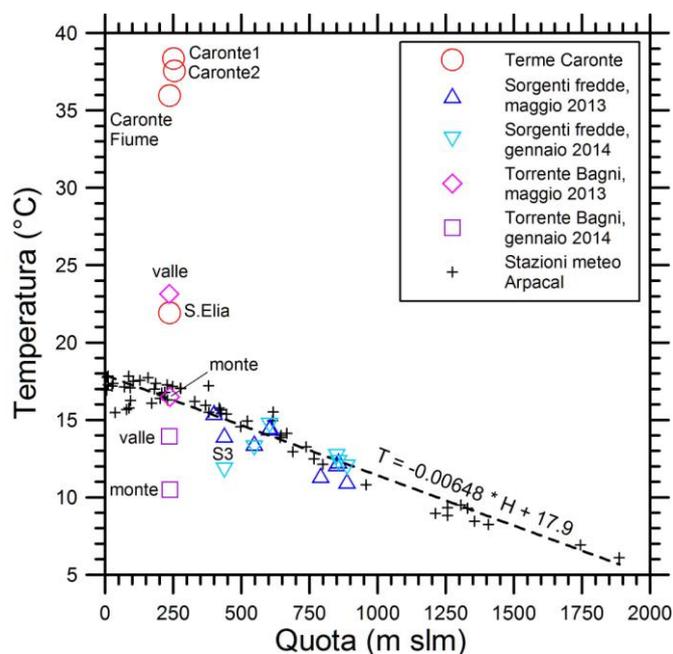


Figura 64- Diagramma di correlazione temperatura vs. quota per le sorgenti termali e fredde della zona di Sambiasse e per il Torrente Bagni, a monte e a valle dello stabilimento Terme di Caronte. Per confronto vengono mostrate le temperature medie annue delle stazioni meteorologiche della Calabria Settentrionale (dati [Arpacal- CFM](#)).

Nel grafico tutte le sorgenti fredde si posizionano in prossimità della retta della troposfera, con scostamenti dalla temperatura media dell'aria per la loro quota (ΔT) generalmente compresi fra -1.4 e +0.7 °C, tranne la sorgente S3, campione del gennaio 2014, per cui $\Delta T = -3.3$ °C. Inoltre, le sorgenti fredde non presentano significative variazioni di temperatura fra gennaio e maggio (da 0.9 a 0.1 °C), a parte la sorgente S3, con una differenza di 2.2°C. L'esistenza di equilibrio termico con la troposfera (o la vicinanza a questa condizione) suggerisce che i circuiti idrici siano prossimi alla superficie terrestre, pur non risentendo degli effetti di raffreddamento invernale e di riscaldamento estivo, con l'unica eccezione della sorgente S3.

Le sorgenti termali di Caronte1, Caronte2 e Fiume Caronte hanno invece temperature di emergenza da 19.6 a 22.1 °C superiori a quelle attese per la quota poiché provengono da circuiti idrici profondi.

Infine, i campioni fluviali, a monte e a valle dello stabilimento, evidenziano differenze di temperatura di 6.7 °C nel maggio 2013 e di soli 3.4 °C nel gennaio 2014. Accettando che le sorgenti termali abbiano temperature e portate costanti o quasi, questa variazione nella differenza di temperatura valle-monte è verosimilmente dovuta ad un considerevole cambio nella portata del Torrente Bagni. In base ad un semplice bilancio entalpico, si può valutare un aumento di portata di quasi 4 volte, da 170 a 640 L/s, fra maggio 2013 e gennaio 2014.

ii) Anche i valori di pH risultano sostanzialmente differenti fra le tre emergenze calde e la Sorgente S. Elia. Le prime tre mostrano valori di pH compresi fra 6.61 e 6.83, con una media di 6.69 ± 0.12 , mentre la sorgente S. Elia ha pH significativamente maggiore, 7.22, a causa della diluizione. Le emergenze superficiali presentano valori di pH generalmente variabili tra 5.72 e 7.08, attorno al valore medio di 6.37 ± 0.47 ; da queste considerazioni è escluso la sorgente S3, i cui valori di pH erano 7.88 e 8.57, nel maggio 2013 e nel gennaio 2014, rispettivamente; ciò suggerisce, in accordo con la considerevole variazione termica stagionale (vedi sopra), che si tratti di un'acqua in comunicazione con l'atmosfera, piuttosto che di un'acqua sotterranea vera e propria.

Le acque del Torrente Bagni hanno pH decisamente alti, soprattutto i campioni raccolti a monte dello stabilimento termale (8.00 in maggio e 8.37 in gennaio), tipicamente controllati dagli scambi gassosi con l'atmosfera; i campioni raccolti a valle hanno pH minori (7.58 nel maggio 2013 e 8.13 nel gennaio 2014), in quanto risentono dell'apporto di acque termali.

iii) I valori di Eh misurati all'emergenza per le tre sorgenti calde Caronte1, Caronte2 e Fiume Caronte variano fra -136 e -231 mV, con media di -179 ± 48 mV, mentre la Sorgente S. Elia, data la diluizione, ha valore debolmente positivo, + 33 mV. Anche per le sorgenti fredde si registrano valori che non si scostano significativamente da zero, compresi fra -6.2 e +42 mV con prevalenza di Eh lievemente positivi e media di 13 ± 12 mV. Si riscontrano invece valori negativi per le acque del Torrente Bagni, sia a monte (-198 e -105 mV nel maggio 2013 e nel gennaio 2014, rispettivamente) che a valle dello stabilimento (-257 e -368 mV nel maggio 2013 e nel gennaio 2014, rispettivamente). Ciò suggerisce che avviene ingresso di acque termali nel torrente anche a monte dello stabilimento, anche se con portate verosimilmente limitate.

iv) I valori di TDS e conducibilità elettrica (EC) sono confrontabili per le tre sorgenti calde, con TDS medio di 1872 ± 82 ppm e EC di 2.68 ± 0.12 mS/cm, mentre sono stati misurati valori decisamente inferiori per la Sorgente S. Elia, ossia TDS di 794 ppm e EC di 1.134 mS/cm. Le sorgenti fredde hanno TDS di 163 ± 160 ppm e EC di 0.28 ± 0.28 mS/cm, ossia valori relativamente bassi ma molto variabili. Per le acque del Torrente Bagni sono evidenti i diversi gradi di miscelazione con le acque termali fra la parte a monte e a valle dello stabilimento. I valori di TDS sono 563 ± 98 ppm e 705 ± 245 ppm e la conducibilità 0.81 ± 0.14 e 1.01 ± 0.35 mS/cm, rispettivamente.

I parametri chimico-fisici, le concentrazioni dei principali cationi e anioni, degli elementi minori ed in tracce ed i valori isotopici sono riportati in [Tabella 11 e 12](#).

ID	Tipologia	X	Y	Data	Temp	Eh	pH	EC	Salinità	TDS	DO	DO	Na	K	Mg	Ca	HCO ₃	F ⁻	SO ₄	Cl	H ₂ S	SiO ₂
		utm	utm		°C	mV		mS/cm	p.p.u.	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
S1 CARONTE	T	609136	4314715	30/11/2012	37.55	-231	6.61	2.75	1.39	1925	22.1	1.42	137.9	10.8	107.0	325.4	262.4	3.2	1417.4	120.2	4.8	31.5
S2 CARONTE	T	609078	4314787	30/11/2012	38.36	-169	6.83	2.736	1.38	1915	27.7	1.76	137.2	9.9	106.5	329.3	284.1	2.8	1434.5	119.4	3.7	31.0
S.ELIA	T	609091	4314651	30/11/2012	21.91	33	7.22	1.134	0.56	794	59.1	5.01	42.4	3.6	44.3	129.7	213.6	1.4	415.9	39.8	n.d.	10.8
FIUME CARONTE	T	609050	4314722	30/11/2012	35.97	-136	6.62	2.54	1.28	1778	15.7	1.04	125.5	9.8	99.1	304.2	247.1	2.9	1314.7	108.1	3.7	29.0
S1S	S	609335	4316121	20/05/2013	15.5	12	5.79	0.261	0.12	182	53	5.03	19.1	1.4	5.5	20.1	73.2	0.2	26.7	24.6	n.d.	12.7
S2S	S	607198	4318166	20/05/2013	11.42	22.5	7.08	0.959	0.48	671	36	3.49	9.8	1.3	26.9	174.6	385.9	0.1	272.7	11.0	n.d.	6.7
S3S	S	608859	4317143	20/05/2013	14.03	11.8	7.88	0.175	0.08	122	80	8	10.4	0.7	3.9	17.7	51.9	0.1	21.8	13.6	n.d.	5.9
S4S	S	608566	4316866	20/05/2013	13.51	-0.3	6.24	0.103	0.05	72	74.5	7.2	10.1	1.6	2.5	4.0	19.8	0.1	4.9	12.1	n.d.	4.8
S5S	S	607484	4316535	20/05/2013	12.19	0.2	6.05	0.125	0.06	87	63	6.17	9.7	2.7	2.2	7.1	27.5	0.1	8.9	10.9	n.d.	5.1
S6S	S	607395	4316296	20/05/2013	12.37	1.4	5.72	0.108	0.05	75	65	6.3	9.2	2.3	2.3	5.4	18.3	0.1	8.9	10.4	n.d.	4.8
S7S	S	607271	4316132	20/05/2013	11.06	11	5.84	0.083	0.04	59	74	7.3	7.5	1.0	1.9	4.4	18.3	n.d.	9.0	8.6	n.d.	4.5
S8S	S	607275	4314639	20/05/2013	14.5	23	6.86	0.262	0.13	184	82	7.8	17.3	6.1	5.8	22.1	77.8	0.3	16.5	28.4	n.d.	8.4
S9S	S	607389	4314761	20/05/2013	14.58	32.1	7.01	0.378	0.18	265	75.1	7.14	21.7	2.5	10.0	40.2	137.3	0.4	29.6	28.3	n.d.	7.6
S3S N	S	608859	4317143	17/01/2014	11.75	41.8	8.57	0.253	0.12	177	81.6	8.44	11.5	0.8	5.0	26.2	79.3	0.2	27.4	14.9	n.d.	7.0
S4S N	S	608566	4316866	17/01/2014	13.19	-0.6	6.62	0.117	0.05	82	67.4	6.64	10.0	1.5	2.5	4.3	19.8	0.1	4.2	9.9	n.d.	6.9
S5S N	S	607484	4316535	17/01/2014	12.61	16.3	6.27	0.145	0.07	101	61.3	5.9	10.2	2.7	2.8	9.4	22.9	0.1	11.0	10.7	n.d.	6.2
S6S N	S	607395	4316296	17/01/2014	12.22	17.8	6.17	0.122	0.06	85	61.6	5.97	9.5	2.3	2.5	6.0	16.8	0.1	10.0	10.2	n.d.	7.5
S7S N	S	607271	4316132	17/01/2014	11.93	-6.2	6.42	0.9	0.04	63	63.1	6.14	7.5	0.9	1.7	4.5	15.3	0.1	9.3	8.3	n.d.	7.4
S8S N	S	607275	4314639	17/01/2014	14.65	14.4	6.79	0.322	0.16	226	68.5	6.48	20.4	6.8	6.8	27.3	77.8	0.2	18.7	30.9	n.d.	10.7
Torrente monte	F	609046	4314733	20/05/2013	16.48	-198	8.00	0.68	0.33	475	89	8.48	22.6	1.7	19.5	91.7	170.8	0.5	223.4	25.3	n.d.	5.2
Torrente valle	F	609060	4314693	20/05/2013	23.15	-257	7.58	1.255	0.62	880	78	6.5	55.2	3.6	44.7	160.4	192.2	1.3	589.0	52.4	n.d.	12.1
Torrente monte	F	609046	4314733	17/01/2014	10.49	-105	8.37	0.48	0.23	336	93.9	10.18	11.4	1.1	11.9	71.9	166.3	0.2	99.9	13.7	n.d.	3.8
Torrente valle	F	609060	4314693	17/01/2014	13.93	-368	8.13	0.757	0.37	530	89.1	8.97	26.6	1.8	23.4	104.0	173.9	0.6	260.9	26.4	n.d.	8.1

Tabella 11 - Coordinate, parametri chimico-fisici e concentrazioni dei componenti chimici maggiori e minori delle acque calde e fredde dell'area di Sambiasse. Le sigle T, F e S si riferiscono a Terme, Fiume e Sorgente rispettivamente.

ID	Tipologia	X	Y	Data	Temp	Li	Be	B	Al	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Se	Rb	Mo	U	Pb	Bi	As	Cd	Ba	Fe	δ ¹⁸ O	δD	δ ³⁴ S solfuri	δ ³⁴ S solfati	
		utm	utm		°C	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	% vs. V-SMOW	% vs. V-CDT			
S1 CARONTE	T	609136	4314715	30/11/2012	37.55	140.5	0.2	824.7	4.9	1.9	6.5	9.1	0.4	7.6	<D.L.	4.5	5487.2	4.0	14.7	0.5	0.0	0.1	<D.L.	9.1	<D.L.	16.6	12.6	-7.9	-40.1	-18.20	23.82	
S2 CARONTE	T	609078	4314787	30/11/2012	38.36	136.3	0.1	823.5	11.1	2.0	7.1	14.2	0.4	7.3	<D.L.	2.2	5116.8	3.3	13.8	1.9	0.0	0.1	<D.L.	16.2	<D.L.	23.8	34.1	-7.9	-39.7	-16.50	23.08	
S.ELIA	T	609091	4314651	30/11/2012	21.91	40.4	0.0	235.8	2.0	<D.L.	2.3	0.1	2.5	<D.L.	9.9	1675.4	1.1	4.6	0.4	0.9	0.0	<D.L.	13.3	<D.L.	17.3	25.0	-7.4	-38.2	n.d.	17.86		
FIUME CARONTE	T	609050	4314722	30/11/2012	35.97	128.3	<D.L.	789.4	3.8	<D.L.	<D.L.	11.3	0.4	7.3	<D.L.	<D.L.	5480.0	2.9	15.0	0.5	0.1	<D.L.	<D.L.	15.0	<D.L.	16.2	23.5	-7.9	-40.6	-18.35	22.97	
S1S	S	609335	4316121	20/05/2013	15.5	3.0	<D.L.	12.3	<D.L.	0.4	1.5	0.1	1.1	0.5	3.8	118.9	0.7	0.6	0.1	0.0	0.0	<D.L.	1.7	0.0	4.1	7.9	-7.2	-38.0	n.d.	n.d.		
S2S	S	607198	4318166	20/05/2013	11.42	9.4	<D.L.	14.4	<D.L.	0.4	1.4	26.4	0.2	4.0	0.4	2.6	1026.6	0.5	0.5	0.2	0.5	0.0	<D.L.	0.1	0.1	18.6	26.6	-8.3	-46.2	n.d.	-8.15	
S3S	S	608859	4317143	20/05/2013	14.03	1.3	<D.L.	13.7	<D.L.	0.3	0.9	0.3	0.0	0.9	0.6	3.2	81.8	0.7	0.2	0.2	0.0	0.1	<D.L.	0.2	0.3	6.0	8.3	-7.8	-39.5	n.d.	n.d.	
S4S	S	608566	4316866	20/05/2013	13.51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
S5S	S	607484	4316535	20/05/2013	12.19	0.6	0.0	15.2	<D.L.	0.3	1.0	0.2	0.0	0.5	0.4	2.1	50.3	0.7	1.5	0.0	0.0	0.0	<D.L.	<D.L.	0.1	6.3	6.1	-8.0	-41.0	n.d.	n.d.	
S6S	S	607395	4316296	20/05/2013	12.37	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S7S	S	607271	4316132	20/05/2013	11.06	0.3	0.0	13.2	3.3	0.3	1.0	0.4	0.4	<D.L.	2.4	28.2	0.6	0.8	0.1	0.0	0.0	<D.L.	<D.L.	0.0	0.0	4.6	4.4	-8.1	-44.0	n.d.	n.d.	
S8S	S	607275	4314639	20/05/2013	14.5	2.2	<D.L.	26.5	4.1	0.3	1.1	0.2	0.0	0.6	0.4	1.7	115.9	0.8	0.6	0.1	0.0	0.0	<D.L.	0.2	0.0	4.7	10.3	-7.6	-39.2	n.d.	n.d.	

Tabella 12 - Coordinate, temperatura, concentrazioni degli elementi in tracce e caratteristiche isotopiche di alcune fra le acque oggetto di studio. Le sigle T e S si riferiscono a Terme e Sorgente rispettivamente.

5.4.4 Classificazione delle acque

Dall'esame dei diagrammi triangolari dei principali costituenti cationici e anionici (Figura 65) e dei grafici di correlazione SO_4 vs. $\text{HCO}_3 + \text{Cl}$, per le alte e basse salinità (Figura 66) sono scaturite le seguenti considerazioni:

i) Le quattro sorgenti termali hanno composizione Ca - SO_4 con concentrazioni apprezzabili di Mg e Na. I dati di questo studio sono in accordo con quelli di Federici (1971), Gurrieri et al. (1984), Duchi et al. (1991), Italiano et al. (2010) e Pizzino et al., (2012).

ii) Sui diagrammi triangolari è evidente una linea di miscelazione fra le sorgenti termali e le acque del Torrente Bagni che da composizioni Ca - $\text{HCO}_3(\text{SO}_4)$ o Ca - $\text{SO}_4(\text{HCO}_3)$, a monte dello stabilimento, evolvono verso composizioni Ca - SO_4 , a valle delle terme.

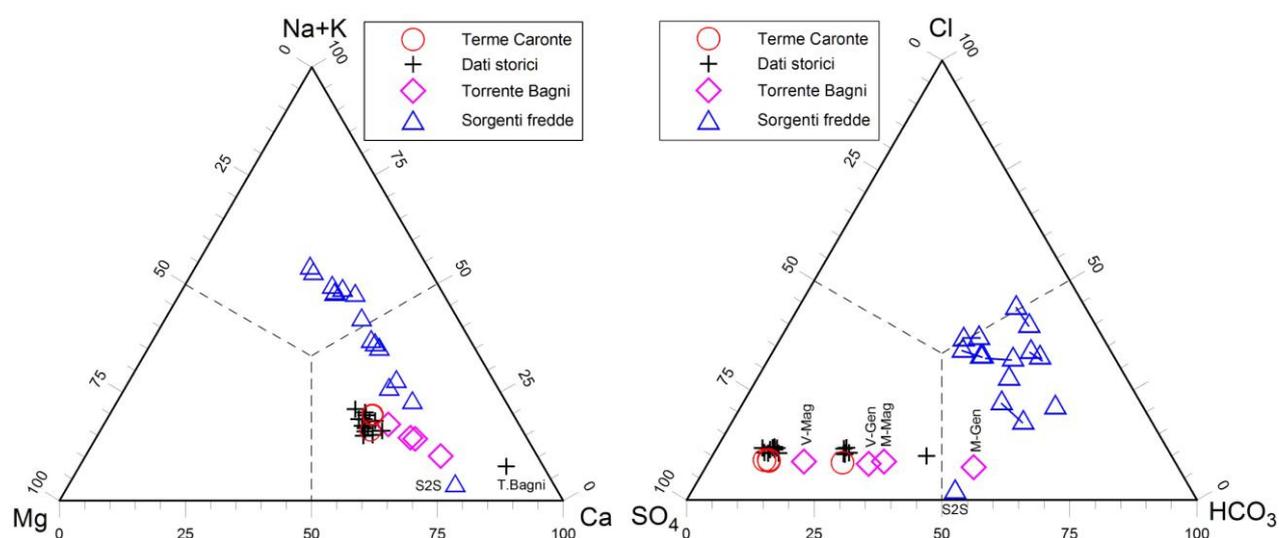


Figura 65 - Diagrammi triangolari dei principali cationi e anioni, entrambi preparati partendo dalle concentrazioni in unità equivalenti, per le sorgenti termali e fredde della zona di Sambiase e per il Torrente Bagni, a monte e a valle dello stabilimento Terme di Caronte.

ii) Le sorgenti fredde superficiali evolvono da composizione Na- HCO_3 -Cl di bassa salinità, che riflette la componente marina-atmosferica tipica delle acque di pioggia delle regioni costiere, a composizione Ca- HCO_3 di salinità maggiore, legate a dissoluzione di calcite, fase ubiquitaria. Alcuni campioni sono arricchiti in solfato, che ha origine per dissoluzione ossidativa della pirite presente nelle filladi dell'Unità del Frido e/o ossidazione di H_2S proveniente, attraverso fratture, dal sistema profondo. È invece da escludere l'interazione diretta fra acque dei circuiti superficiali ed evaporiti, sia quelle Triassiche dell'Unità di Verbicaro sia quelle dei depositi Neogenici localizzati più a valle.

(iii) Le 3 sorgenti termali più calde (Caronte1, Caronte2 e Caronte Fiume) mostrano salinità ionica totale (SIT) decisamente alta, di 65-70 meq/L circa, mentre la sorgente S. Elia ha valori di SIT inferiori, prossimi a 25 meq/L. Anche nel diagramma di **Figura 66** (a sinistra) si osserva un'ottima corrispondenza fra i dati di nuova acquisizione ed i valori dei lavori precedenti di **Federici (1971)**, **Gurrieri et al. (1984)**, **Duchi et al. (1991)** e **Italiano et al. (2010)**.

(iv) Le acque del torrente Bagni definiscono una linea di miscelazione (diluizione) molto evidente nel diagramma di **Figura 66** (a sinistra).

(v) Le sorgenti fredde hanno SIT variabile fra 1.5 e 7.8 meq/L, con una media di 3.3 ± 2.0 meq/L (**Figura 66**, a destra). Nel complesso si tratta di valori decisamente bassi. Fra le sorgenti fredde, il campione S2S si differenzia nettamente avendo una salinità di 24 meq/L (confrontabile con quella della sorgente S. Elia, vedi sopra) ed essendo arricchito in bicarbonato, solfato e calcio rispetto alle altre sorgenti fredde.

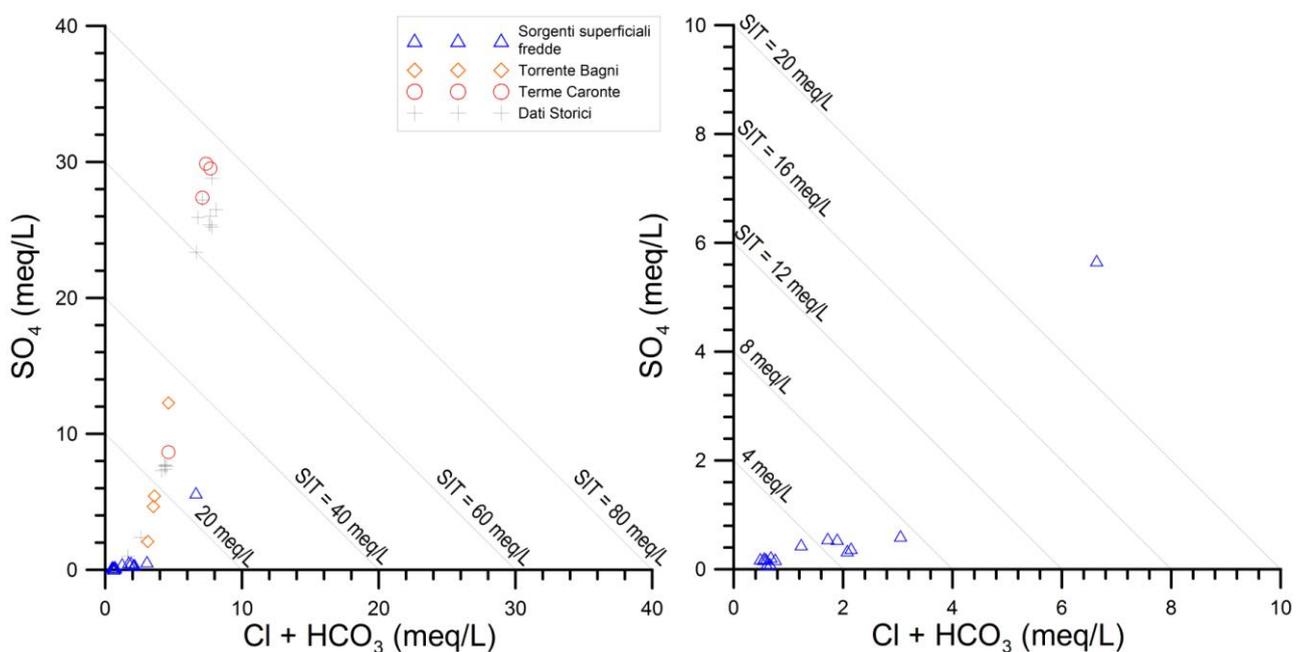


Figura 66 - Diagramma di correlazione del SO_4 vs. $HCO_3 + Cl$ per le sorgenti termali e fredde della zona di Sambiase e per il Torrente Bagni, a monte e a valle dello stabilimento Terme di Caronte. Il grafico di sinistra si riferisce a salinità relativamente alte, mentre quello di destra è relativo alle bassa salinità, come indicato dalle linee di iso-salinità.

Nonostante la salinità confrontabile, i rapporti fra le concentrazioni dei principali costituenti disciolti nella sorgente S.Elia e nella sorgente S2S sono molto differenti: 0.74 per il Ca, 1.6 per lo Mg, 4.3 per lo Na, 2.9 per il K, 0.55 per lo HCO_3 , 1.5 per lo SO_4 e 3.6 per il Cl. È quindi difficile ipotizzare una relazione fra queste due acque.

Come nel caso della Grotta delle Ninfe (vedi *sezione 5.3.4*), anche per le Terme di Caronte si è cercato di investigare l'origine della salinità attraverso il Brine Differentiation Plot (Hounslow, 1995; *Figura 67*). Mentre il rapporto $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{SO}_4)$ è compatibile con la dissoluzione di gesso e/o anidrite se si ammette precipitazione di calcite, il rapporto $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})$ è lievemente superiore rispetto a quello atteso per dissoluzione di halite. Ciò indica che si è un piccolo eccesso di Na derivante verosimilmente da dissoluzione di silicati (ad esempio albite, paragonite o altre fasi sodiche).

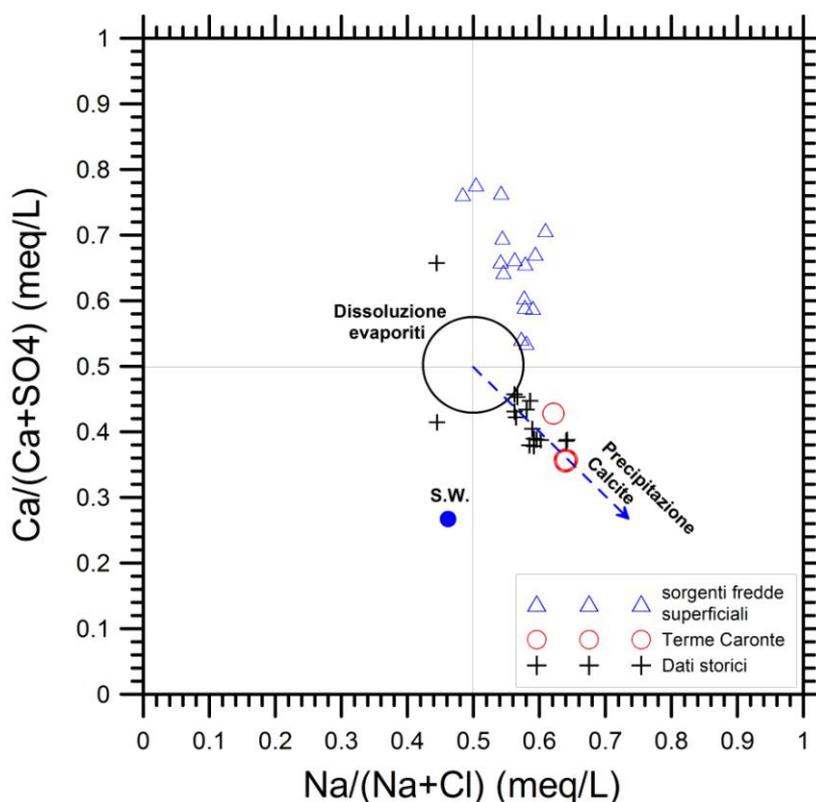


Figura 67 - Diagramma di Hounslow o “Brine Differentiation Plot” per le sorgenti termali e fredde della zona di Sambiasse-Terme di Caronte. I rapporti $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})$ e $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{SO}_4)$ sono espressi in unità molarie e variano tra 0 e 1.

Per una migliore comprensione dei processi di interazione acqua-roccia è utile esaminare, anzitutto, il diagramma di correlazione $\text{Ca} + \text{Mg}$ vs. $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ (*Figura 68*) nel quale si osserva un bilanciamento parziale fra la somma delle concentrazioni di Ca e Mg e la somma delle concentrazioni di HCO_3 e SO_4 per le acque in esame ad elevata salinità. L'eccesso di $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ è evidentemente bilanciato dall'eccesso di Na rilevato in base al diagramma precedente. Ciò non esclude che il processo prevalente sia l'interazione con rocce carbonatico-evaporitiche o con rocce carbonatiche (nel caso delle emergenze fredde).

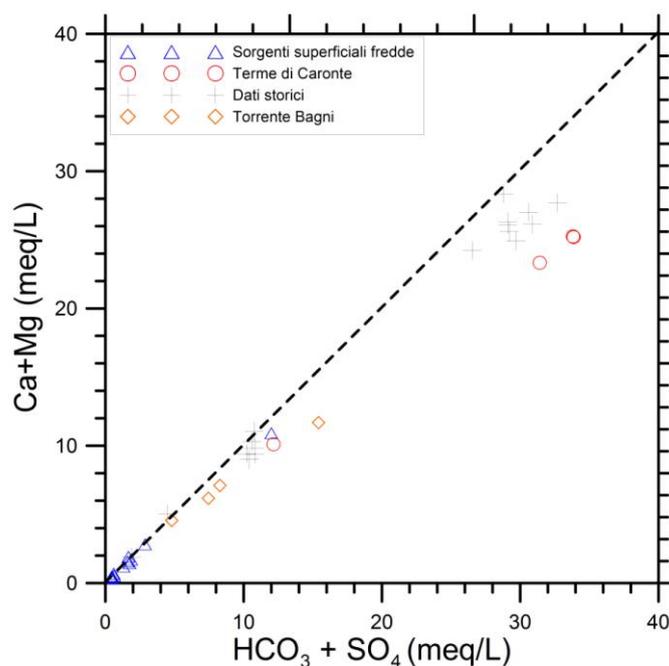


Figura 68 - Diagramma di correlazione del Ca + Mg vs. $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ per le acque termali e fredde della zona di Sambiase. Le concentrazioni sono espresse in meq/L.

Nonostante il bilanciamento fra $\text{Ca} + \text{Mg}$ e $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ sia solo parziale, è comunque lecito esaminare il diagramma di correlazione fra il rapporto $\text{HCO}_3/(\text{HCO}_3+\text{SO}_4)$ ed il rapporto $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ di **Figura 69** (modificato da Pastorelli et al., 1999). Nel diagramma si osservano composizioni, per le sorgenti fredde, coerenti in primo luogo con la dissoluzione di calcite, come indicato dalla linea evolutiva diretta verso il punto rappresentativo della calcite (freccia arancio). Tuttavia, sono pure riconoscibili: (i) contributi di Mg imputabili a dissoluzione di minerali delle serpentiniti (fra i quali non si esclude la magnesite) e (ii) contributi di SO_4 , attribuibili alla dissoluzione ossidativa della pirite o all'ossidazione di H_2S gassoso di provenienza profonda.

Le acque termali, invece, si posizionano a sinistra delle linee anidrite-dolomite e anidrite-magnesite, indicando che le loro composizioni sono compatibili con la dissoluzione di queste fasi minerali, molto probabilmente anidrite (o gesso) e dolomite, accompagnata da precipitazione di calcite. Visto lo stato di saturazione - sovrasaturazione in calcite (vedi sezione 5.4.6) è molto probabile che abbia luogo precipitazione di questa fase. Questo processo comporta un allontanamento dei punti dal vertice della calcite, ed il loro spostamento al di sotto delle linee anidrite-dolomite e anidrite-magnesite, come indicato dalla freccia blu.

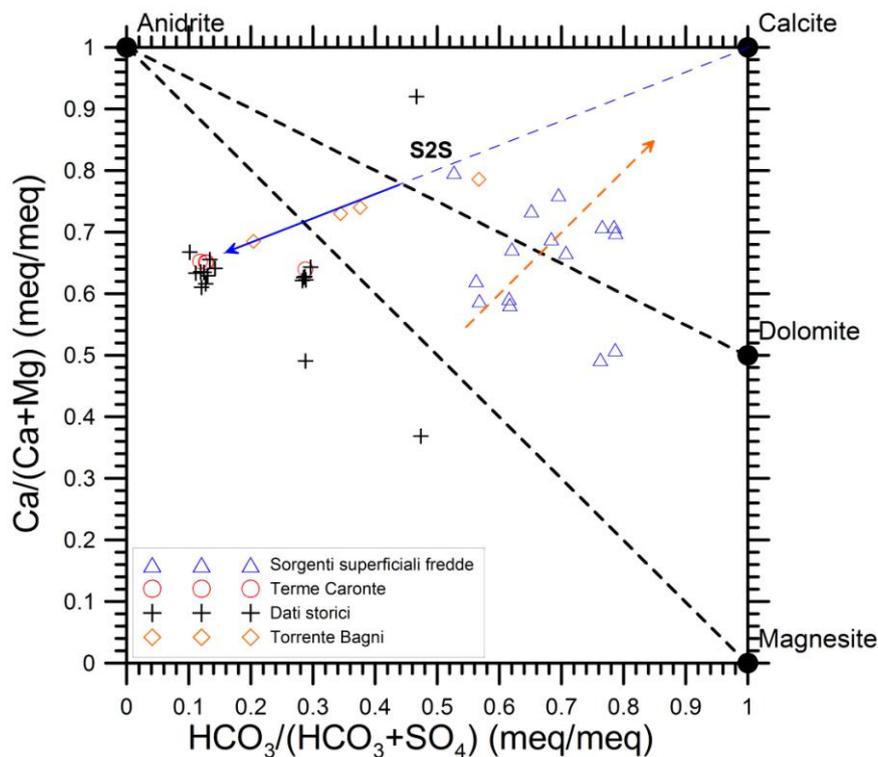


Figura 69 - Diagramma di correlazione fra il rapporto $\text{HCO}_3/(\text{HCO}_3+\text{SO}_4)$ ed il rapporto $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$, entrambi calcolati a partire dalle concentrazioni in unità equivalenti, per le acque termali e fredde della zona di Sambiasse (modificato da Pastorelli et al., 1999). La freccia blu indica l'effetto della precipitazione di calcite sulla composizione delle acque termali, mentre la freccia arancio indica l'effetto della dissoluzione di questa fase sulla composizione del gruppo di sorgenti fredde vicino alla freccia stessa.

5.4.5 Diagrammi fra cloruro ed altri costituenti disciolti

In questa sezione vengono esaminati i diagrammi di correlazione fra soluti di interesse (Na, K, Mg, Ca, HCO_3 , SO_4 , F, SiO_2) e cloruro, che è stato scelto come costituente chimico di riferimento a causa del suo comportamento conservativo (mobile). Su ciascuno di questi diagrammi (Figura 70-73) sono state ricostruite due linee di miscela:

- (i) una è vincolata dai campioni delle sorgenti termali Caronte 1, Caronte 2, Caronte Fiume e S.Elia, che hanno concentrazioni di cloruro comprese fra 120 e 40 mg/L, ed è stata denominata "Linea miscela Terme Caronte" sui grafici;
- (ii) l'altra è definita dai quattro campioni prelevati dal Torrente Bagni, che hanno contenuti di cloruro nell'intervallo 14-52 mg/L, ed è stata chiamata "Linea miscela T. Bagni" sui diagrammi.

L'estrapolazione di queste linee di miscela, al di fuori dell'intervallo dei valori che le vincolano, comporta incertezze, soprattutto per la seconda linea di miscela. Tuttavia, l'analisi di queste linee e delle differenze fra di esse, tenendo in considerazione per lo meno l'errore analitico, è utile per

caratterizzare i processi che avvengono a seguito dei due fenomeni di miscela (diluizione) delle acque termali.

In alcuni diagrammi di correlazione, come cloruro vs. solfato (Figura 72, a destra), cloruro vs. sodio² (Figura 70, a sinistra) e cloruro vs. calcio (Figura 71, a destra), le due linee di miscela sono sovrapposte o quasi, all'ispezione visiva. In altri, come cloruro vs. magnesio (Figura 71, a sinistra), cloruro vs. bicarbonato (Figura 72, a sinistra) e cloruro vs. fluoruro (Figura 73, a sinistra), le due linee di miscela convergono all'aumentare della concentrazione di cloruro, ossia al crescere del contributo dell'*endmember* termale, e divergono al diminuire del contenuto di cloruro. In altri ancora, come cloruro vs. potassio (Figura 70, a destra) e cloruro vs. silice (Figura 73, a destra), le due linee di miscela hanno un andamento opposto, in quanto convergono al diminuire della concentrazione di cloruro, mentre divergono con l'aumento della concentrazione di cloruro, ossia al crescere della frazione dell'*endmember* termale nella miscela.

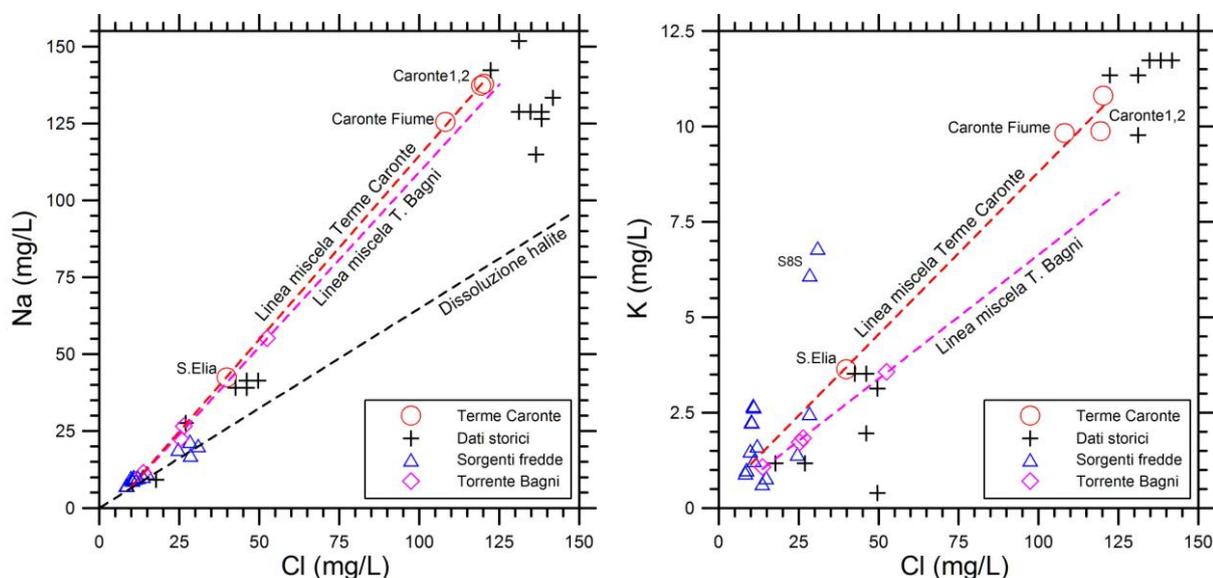


Figura 70 - Diagramma di correlazione cloruro vs. sodio (a sinistra) e cloruro vs. potassio (a destra) per le acque termali e fredde della zona di Sambiase.

² Per inciso, nel grafico cloruro vs. sodio (Figura 70, a sinistra) le acque termali risultano arricchite in Na rispetto alla retta di dissoluzione dell'halite, in linea con la presenza di un eccesso di sodio derivante da dissoluzione di silicati, a cui si è già fatto cenno precedentemente.

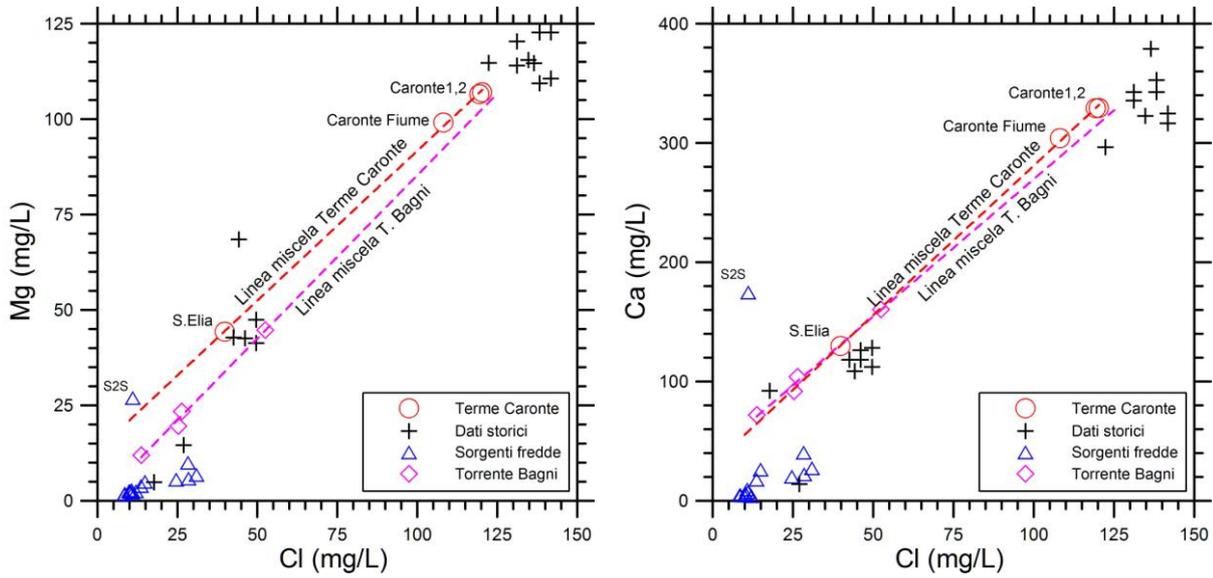


Figura 71 - Diagramma di correlazione cloruro vs. magnesio (a sinistra) e cloruro vs. calcio (a destra) per le acque termali e fredde della zona di Sambiase.

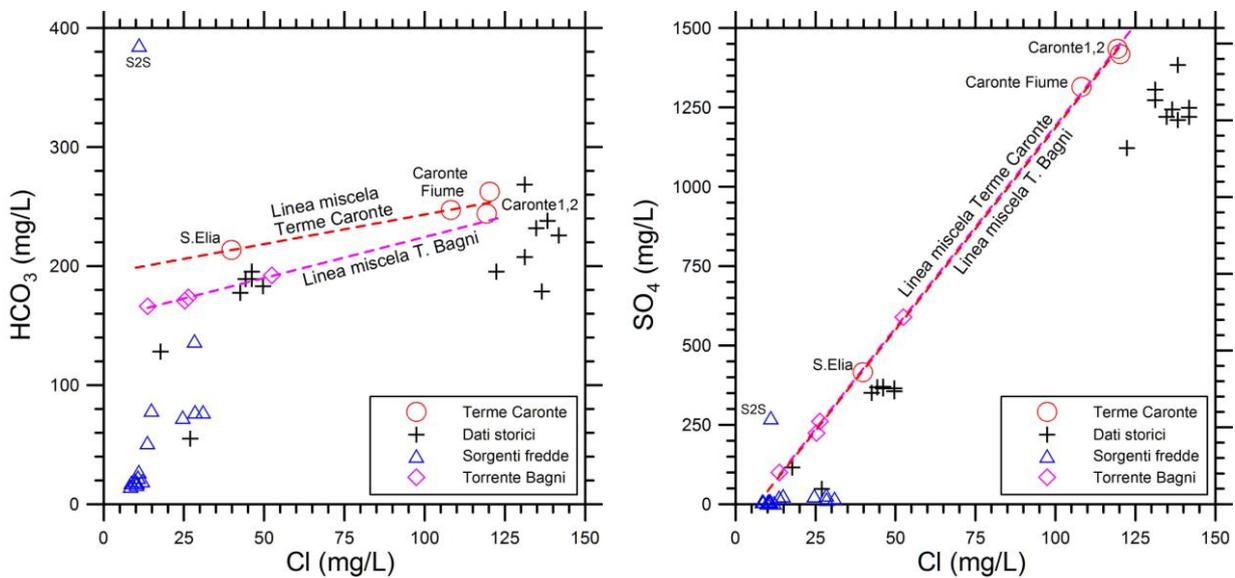


Figura 72 - Diagramma di correlazione cloruro vs. bicarbonato (a sinistra) e cloruro vs. solfato (a destra) per le acque termali e fredde della zona di Sambiase.

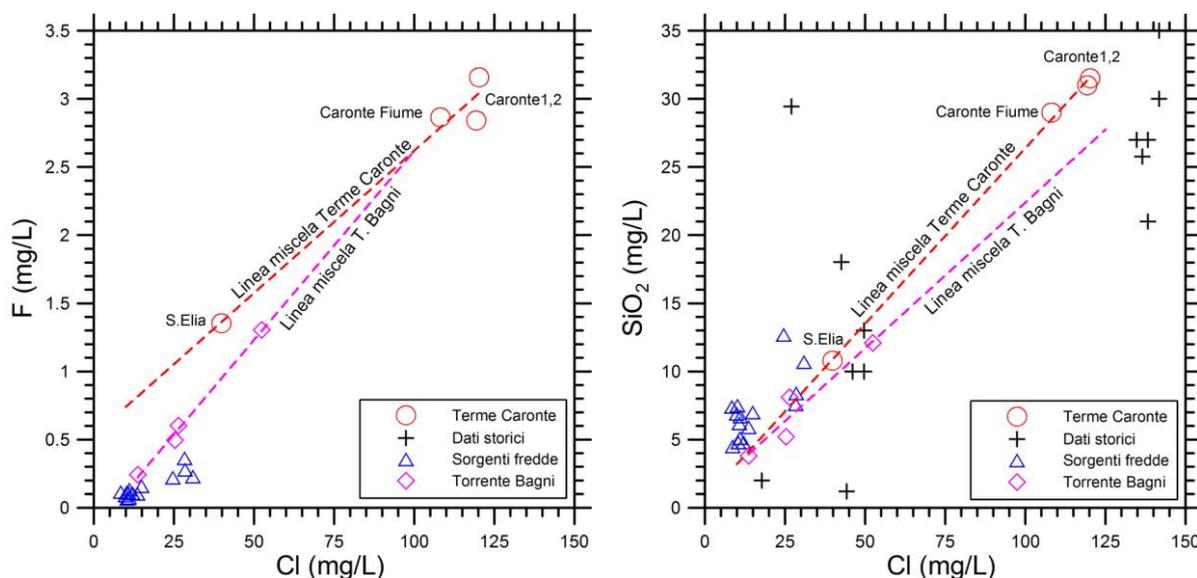


Figura 73 - Diagramma di correlazione cloruro vs. fluoruro (a sinistra) e cloruro vs. silice (a destra) per le acque termali e fredde della zona di Sambiasse.

Poiché l'ispezione visiva può essere fuorviante, sono state calcolate le rette di regressione corrispondenti ad entrambe le linee di miscela. In ciascuna di esse è stata inserita alternativamente la concentrazione di cloruro dell'*endmember* termale, 119.8 mg/L, e quella delle acque di diluizione, 10 mg/L. Le differenze fra le concentrazioni calcolate mediante le due linee di miscela, per ciascun componente chimico di interesse, sono state poi confrontate con l'errore analitico atteso sia per l'*endmember* termale sia per le acque di diluizione. I risultati sono riportati in **Tabella 13**, in cui sono evidenziati in grassetto le differenze superiori all'errore analitico di un ordine di grandezza che, pertanto, sono ritenute significative. L'esame della **Tabella 13** mostra che:

- (i) per il contenuto di cloruro dell'*endmember* termale, le due linee di miscela mostrano differenze significative solamente per il potassio; ciò suggerisce che l'acqua termale che entra nel Torrente Bagni è influenzata o da precipitazione di una fase solida contenente K (per esempio un minerale del gruppo delle argille) e/o da adsorbimento di K sul particolato sospeso;
- (ii) per il contenuto di cloruro delle acque di diluizione, le due linee di miscela mostrano differenze significative e positive per Mg, K, HCO₃ e F e differenze significative e negative per SO₄; quindi l'acqua di falda implicata nella linea di miscela delle Terme Caronte è più ricca di Mg, K, HCO₃ e F e più povera SO₄ dell'acqua del Torrente Bagni.

Tabella 13. Differenze (delta) fra le linee di miscela Torrente Bagni e Terme Caronte per le concentrazioni di Cl dell'endmember termale, 119.8 mg/L, e delle acque di diluizione, 10 mg/L.

Endmember Termale	Cl	Linea T.Bagni	Linea Terme C.	Delta	Errore analitico
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Ca	119.8	315.3	330.6	15.3	6.6
Mg	119.8	102.2	107.2	5.0	2.1
Na	119.8	131.6	138.1	6.5	2.8
K	119.8	7.9	10.5	2.6	0.2
HCO ₃	119.8	238.1	253.2	15.1	12.7
SO ₄	119.8	1444.5	1437.0	-7.5	28.7
SiO ₂	119.8	26.6	31.5	4.9	1.9
F	119.8	3.2	3.0	-0.13	0.15

Acqua di diluizione	Cl	Linea T. Bagni	Linea Terme C.	Delta	Errore analitico
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Ca	10	62.2	55.4	-6.8	1.2
Mg	10	8.2	21.0	12.8	0.4
Na	10	6.84	6.97	0.13	0.14
K	10	0.79	1.15	0.36	0.02
HCO ₃	10	162.4	198.6	36.2	9.9
SO ₄	10	45.7	40.8	-4.9	0.9
SiO ₂	10	3.14	3.20	0.05	0.19
F	10	0.12	0.74	0.62	0.04

Nei diagrammi di correlazione di questa sezione sono riportati, se disponibili, anche i dati storici, che mostrano in genere una certa dispersione, probabilmente a causa delle diverse tecniche analitiche adottate dagli autori differenti, pur non escludendo possibili variazioni stagionali e l'influenza della precipitazione di fasi solide. Per esempio, la precipitazione di calcite, fenomeno possibile in base allo stato di saturazione/sovrassaturazione rispetto a questa fase (vedi sezione seguente), può influenzare non solo Ca e HCO₃, ma anche Mg e F che possono essere inglobati nel reticolo di questa fase solida e/o adsorbiti sulla sua superficie.

Gli effetti del processo di riduzione batterica del solfato potrebbero spiegare la dispersione osservata nei diagrammi SO₄ vs. Cl e HCO₃ vs. Cl.

5.4.6 Calcoli di speciazione e considerazioni geotermometriche

I risultati dei calcoli di speciazione-saturazione (Tabella 14) evidenziano condizioni prossime alla saturazione in calcite e calcedonio per le acque termali all'emergenza. La probabile precipitazione di calcite durante le risalite delle acque termali sconsiglia l'uso del geotermometro Ca/Mg che, in effetti, fornisce temperature basse (34 ± 0.16 °C), decisamente inferiori rispetto a quelle indicate

dalla solubilità del calcedonio 48.8 ± 1.9 °C o 53 ± 2 °C in base alle funzioni di [Fournier \(1973\)](#) o [Giggenbach et al. \(1994\)](#), rispettivamente ([Figura 75](#)).

ID	Anhydrite	Barite	Calcite	Chalcedony	Cristobalite	Dolomite-dis	Dolomite-ord	Dolomite-gp	Fluorite	Gypsum	Quartz	Witherite	log(P _{CO2})
	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	Log Q/K	
Caronte 1	-0.4090	0.2283	-0.0876	0.1224	-0.0706	-0.6932	0.7644	-0.1433	-0.3875	-0.3540	0.4967	-4.8177	-1.19
Caronte 2	-0.3962	0.3782	0.1095	0.1124	-0.0803	-0.2923	1.1599	0.2564	-0.4681	-0.3489	0.4857	-4.4703	-1.44
S. Elia	-1.2022	0.1987	0.0007	-0.1612	-0.3597	-0.6634	0.9035	-0.0894	-1.1700	-0.9962	0.2199	-4.2333	-1.95
F. Caronte	-0.4472	0.2016	-0.1171	0.0882	-0.1046	-0.7458	0.7091	-0.1965	-0.4749	-0.3961	0.4620	-4.8288	-1.22

Tabella 14 - Calcoli di specazione-saturazione per le acque delle Terme Caronte di Sambiasse.

Nonostante le acque termali siano in sottosaturazione rispetto alle fasi che governano il geotermometro SO₄-F (anidrite e fluorite), questa funzione fornisce temperature di equilibrio di circa 44 ± 2.8 °C in linea con la solubilità del calcedonio ([Figura 74](#)). Questo accordo è probabilmente dovuto al fatto che i valori degli indici di saturazione rispetto ad anidrite e fluorite sono molto simili, anche se differenti da 0.

Anche la temperatura indicata dal geotermometro K-Mg (42 ± 0.8 °C) è in accordo con quella calcolata in base alla solubilità del calcedonio ([Figura 75](#)), nonostante la soluzione acquosa sia ben lontana dalla condizione di equilibrio globale rispetto alle fasi che governano questo geotermometro (calcedonio o quarzo, K-feldspato, K-mica e clorite), per lo meno all'emergenza. Ad esempio, gli indici di saturazione rispetto a calcedonio, clinocloro-14Å, K-feldspato e K-mica del campione Caronte 1 sono -5.685, +0.122, +0.906 e +4.456, rispettivamente.

Nel corso della risalita verso la superficie, non è escluso che avvengano variazioni di concentrazioni dei costituenti di interesse geotermometrico, come SiO₂, K, Mg, Ca, SO₄ e F. Le principali cause sono la dissoluzione/precipitazione di fasi solide e la miscelazione con acque superficiali fredde ([Marini et al. 2006](#)). Nel caso in esame, l'influenza di questi processi sembra nulla o limitata come suggerito dalla concordanza o quasi fra le differenti funzioni geotermometriche.

La solubilità del calcedonio è comunque la funzione più attendibile e più idonea per i sistemi a bassa entalpia.

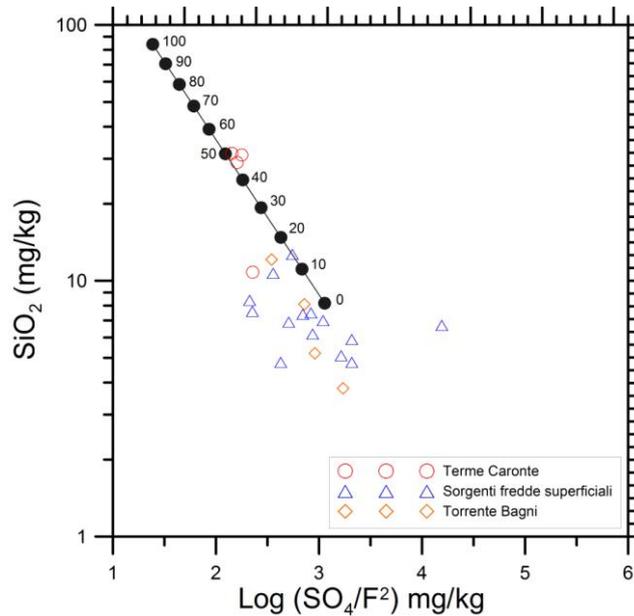


Figura 74 - Diagramma di correlazione SiO_2 vs. $\log(\text{SO}_4/\text{F}^2)$ mostrandoti la linea di equilibrio vincolata dalla solubilità del calcedonio e dal geotermometro $\text{SO}_4\text{-F}$. Nel grafico sono riportate le acque termali e fredde presenti nell'area di Sambiase.

I dati storici, nonostante l'elevata variabilità, confermano le temperature individuate. Infine il geobarometro $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ fornisce valori di P_{CO_2} di 0.2 ± 0.019 bar. Probabilmente questi bassi valori sono riconducibili ad un sistema relativamente chiuso in cui gran parte della CO_2 viene consumata durante i processi di interazione acqua roccia.

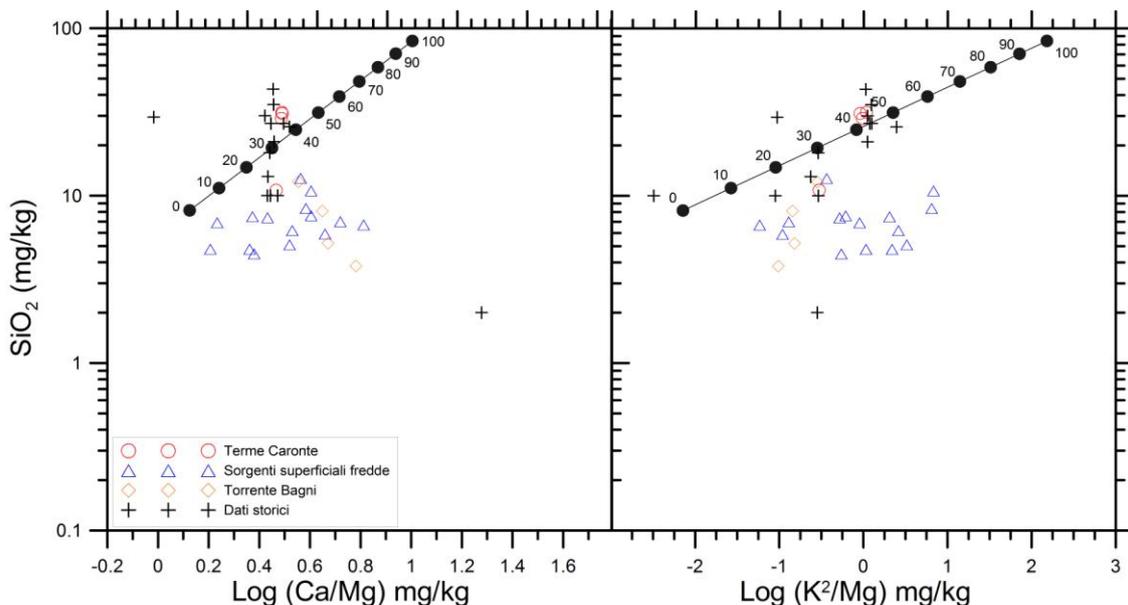


Figura 75 - Diagrammi di correlazione SiO_2 vs. $\log(\text{Ca/Mg})$ e SiO_2 vs. $\log(\text{K}^2/\text{Mg})$ mostrandoti le linee di equilibrio basate sulla solubilità del calcedonio e sui geotermometri Ca/Mg e K^2/Mg . Nei grafici sono riportate le acque termali e fredde presenti nell'area di Sambiase.

5.4.7 Valori di $\delta^{34}\text{S}$ dell'acqua

I valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ dell'acqua delle tre emergenze calde Caronte 1, Caronte 2 e Fiume Caronte, +23.82‰, +23.08‰ e +22.92‰, rispettivamente, sono confrontabili fra loro. Un valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ decisamente inferiore, +17.86‰, è stato determinato invece per la Sorgente S. Elia.

I valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(-2)}$ sono risultati di -18.20‰, -16.50‰ e -18.35‰ rispettivamente per le sorgenti Caronte 1, Caronte 2 e Fiume Caronte, mentre le basse concentrazioni di H_2S della sorgente S. Elia non hanno consentito il prelievo di un quantitativo di solfuro sufficiente per l'analisi isotopica.

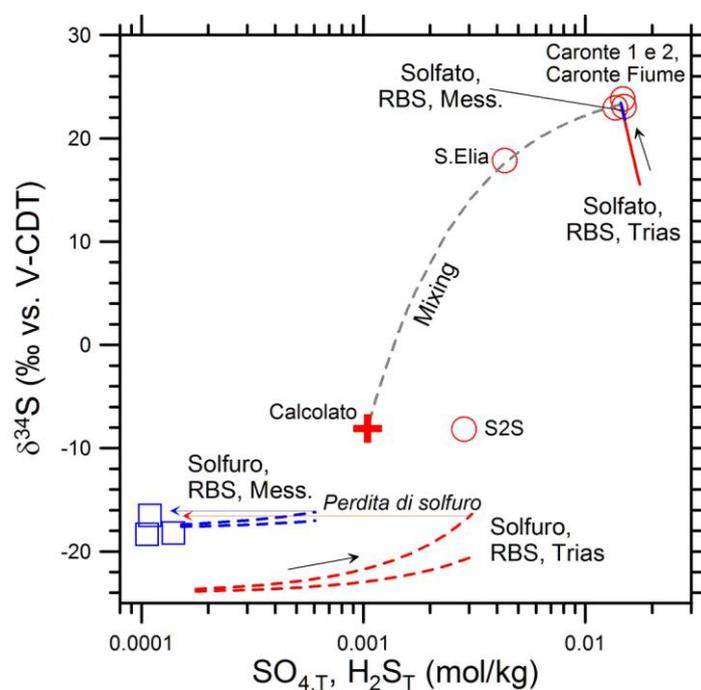


Figura 76 - Diagramma di correlazione fra valore di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato e del solfuro disciolto e concentrazione di queste specie chimiche per le Terme di Caronte. Il diagramma mostra anche l'effetto teorico della riduzione batterica del solfato e della corrispondente produzione di solfuro per un'acqua termale contenente solfati disciolti provenienti da depositi evaporitici messiniani e triassici. E' rappresentata anche la linea di miscela fra le differenti acque delle Terme di Caronte.

Nel diagramma di correlazione di **Figura 76**, i valori di $\delta^{34}\text{S}$ di solfato e solfuro sono contrastati con le concentrazioni delle rispettive specie dello zolfo. Assumendo che il valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ e la concentrazione di SO_4 disciolto della sorgente S. Elia siano vincolati da un processo di miscela fra l'*endmember* termale, rappresentato dalle tre emergenze calde (Caronte 1, Caronte 2 e Fiume Caronte), ed un'acqua di falda fredda locale (vedi sezione 5.4.5), è stato possibile ricostruire la linea di miscela di interesse. Assumendo che il valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ dell'*endmember* freddo sia uguale a quello della sorgente S2S, -8.15‰, la sua concentrazione di solfato risulta essere di circa 100 mg/L

circa. Il valore di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ negativo della sorgente S2S, e presumibilmente dell'*endmember* freddo, è indicativo dell'origine del solfato per dissoluzione ossidativa della pirite e/o altri solfuri.

In **Figura 76** sono riportate, inoltre, le concentrazioni di solfato e solfuro disciolti e i valori isotopici attesi per riduzione batterica del solfato, derivante dalle due sorgenti presenti nell'area di interesse, ossia quella del Triassico Superiore ($\delta^{34}\text{S} = +15.54 \text{ ‰}$) e quella del Messiniano ($\delta^{34}\text{S} = +21.8 \text{ ‰}$). La concentrazione iniziale di solfato è stata ipotizzata di 1690 mg/L e 1450 mg/L, rispettivamente, per riprodurre i valori osservati. Nel calcolo è stato considerato un fattore di frazionamento $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)\text{-S}(-2)}$ di $+40.40 \pm 1.34$, che è stato ottenuto in base ai valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ e di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(-2)}$ analitici delle tre sorgenti calde, tenendo conto della speciazione di solfato e solfuro, come descritto nel paragrafo 5.1.8. A causa della mancanza di dati relativi ai solfuri disciolti non è stato possibile calcolare il $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)\text{-S}(-2)}$ per la sorgente S.Elia.

I valori di $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)\text{-S}(-2)}$ per le tre sorgenti calde risultano coerenti con i fattori di frazionamento cinetici tipici della riduzione batterica del solfato, compresi fra +15 ‰ e +60 ‰ a 25 °C ([Ohmoto e Goldhaber, 1997](#)).

L'effetto della riduzione batterica del solfato sui valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ è descritto dall'equazione (20), assumendo separazione del solfuro a sistema aperto, mentre i corrispondenti valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(-2)}$ sono stati calcolati mediante la relazione (23).

Il confronto fra risultati teorici e dati analitici non consente di definire l'origine del solfato e dei solfuri disciolti, ossia se essi derivano dal solfato del Triassico superiore oppure del Messiniano. Peraltro è evidente che il decorso del processo di riduzione batterica del solfato sarebbe maggiore nel primo caso e limitato nel secondo caso, con frazioni di solfato rimasto nel sistema di 0.825 e 0.96, rispettivamente.

5.4.8 Valori di $\delta^{18}\text{O}$ e δD dell'acqua

I dati isotopici di [Gurrieri et al. \(1984\)](#) per le Terme di Caronte si distribuiscono in ampi intervalli di valori. In particolare:

- per le sorgenti Caronte 1 e Caronte 2, i valori di $\delta^2\text{H}$ sono compresi fra -39 e -46‰ e i valori di $\delta^{18}\text{O}$ variano fra -7.3 e -7.6 ‰;
- per la sorgente S.Elia, i valori di $\delta^2\text{H}$ sono compresi fra -39 e -49‰ e i valori di $\delta^{18}\text{O}$ variano fra -6.8 e -7.4 ‰;
- per il Torrente Bagni sono riportati un valore di $\delta^2\text{H}$ di -50‰ ed un valore di $\delta^{18}\text{O}$ di -7.1 ‰.

Sia i dati isotopici di [Gurrieri et al. \(1984\)](#) sia quelli prodotti in questo studio sono riportati assieme alle corrispondenti concentrazioni di cloruro sui diagrammi di correlazione di **Figura 77**, dal cui

esame si osserva che numerosi valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ di [Gurrieri et al. \(1984\)](#) sono in marcato contrasto non solo con i dati isotopici prodotti in questo studio, ma anche con altri valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ degli stessi autori. Per questi dati di dubbia qualità, circoscritti da linee rosse tratteggiate ed indicati con un punto di domanda rosso nei due diagrammi di [Figura 77](#), valgono le seguenti considerazioni:

- il campione del Torrente Bagni (cloruro 18 mg/L) è isotopicamente leggero in termini di ^2H , in accordo con i dati di questo studio, mentre è isotopicamente pesante in termini di ^{18}O ;
- uno dei campioni della sorgente S.Elia, con concentrazione di cloruro prossima a 50 mg/L ha valore di $\delta^2\text{H}$ troppo basso e valore di $\delta^{18}\text{O}$ troppo alto in confronto agli altri campioni dello stesso punto d'acqua;
- un campione della sorgente Caronte 1 e un campione della sorgente Caronte 2 hanno valori di $\delta^2\text{H}$ troppo bassi rispetto agli altri campioni degli stessi punti d'acqua;
- tutti i campioni delle sorgenti Caronte 1 e Caronte 2 hanno valori di $\delta^{18}\text{O}$ in contrasto con quelli prodotti in questo studio; in questo caso, potrebbero essere affetti da errori analitici i dati di questo studio che, peraltro, definiscono perfettamente la linea di miscela delle Terme Caronte; al contrario, i dati di [Gurrieri et al. \(1984\)](#) mostrano una certa dispersione.

Di conseguenza, i dati di [Gurrieri et al. \(1984\)](#) non saranno oggetto di ulteriore discussione nel seguito.

Inoltre, va notato che, nei due diagrammi di [Figura 77](#), le linee di miscela del Torrente Bagni e delle Terme Caronte, individuate in base ai dati di questo studio, si intersecano per una concentrazione di cloruro di circa 60-68 mg/L, in apparente conflitto con quanto osservato nei diagrammi fra cloruro ed altri costituenti disciolti (vedi sezione 5.4.5). Ciò è dovuto al forte contrasto fra i valori isotopici delle acque di falda e del Torrente Bagni, mentre le corrispondenti differenze nelle concentrazione di cloruro ed altri costituenti disciolti sono molto più contenute. E' quindi evidente, grazie ai dati isotopici, che il Torrente Bagni raccoglie un'acqua termale precedentemente diluita per miscela con acque di falda, con una frazione di *endmember* termale prossima a 0.45-0.53, come indicato da semplici bilanci di massa.

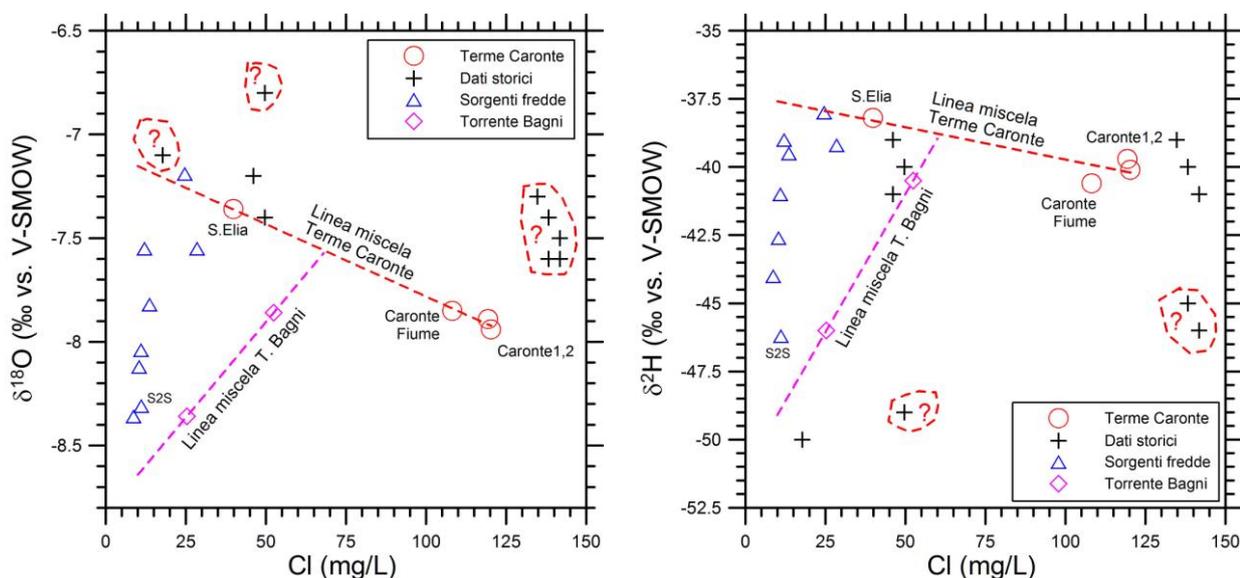


Figura 77 - Diagramma di correlazione cloruro vs. $\delta^{18}\text{O}$ (a sinistra) e cloruro vs. $\delta^2\text{H}$ (a destra) per le acque termali e fredde della zona di Sambiasse, in cui sono riportati sia i dati prodotti in questo studio sia quelli di Gurrieri et al. (1984). I dati di dubbia qualità sono circoscritti da linee rosse tratteggiate ed indicati con un punto di domanda rosso.

Nel diagramma di correlazione tra i valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ (Figura 78), in cui sono riportati solamente i dati di nuova acquisizione e non quelli di Gurrieri et al. (1984), per le ragioni anzidette, tutte le sorgenti fredde tranne la S2S si posizionano lungo la retta meteorica della Catena Costiera (coerentemente con l'ubicazione del sito) o al di sopra di essa. In questo diagramma, la linea di miscela delle Terme di Caronte ha pendenza 3.5, mentre quella del Torrente Bagni ha pendenza 11.0; la loro intersezione è più prossima all'endmember termale, rispetto a quanto osservato nel diagrammi isotopo-cloruro, ma è probabilmente condizionata dall'incertezza sul dato di deuterio della sorgente Caronte Fiume. Anche in questo diagramma è ben evidente il forte contrasto fra i valori isotopici delle acque di falda isotopicamente pesanti che si miscelano con l'endmember termale e le acque isotopicamente leggere del Torrente Bagni.

In particolare, le due sorgenti Caronte 1 e Caronte 2, quelle più rappresentative dell'endmember termale, sono situate ben al di sopra della retta meteorica della Catena Costiera. Se, da un lato, non vi è dubbio sulla provenienza meteorica delle acque delle terme di Caronte, d'altro lato la loro posizione nel diagramma di Figura 78 determina risultati discrepanti fra le quote di infiltrazione ottenute dai valori di $\delta^2\text{H}$ e di $\delta^{18}\text{O}$. Le due equazioni $\delta^2\text{H} = -0.0145 \cdot H_i - 26$ e $\delta^{18}\text{O} = -0.00210 \cdot H_i - 5.25$ forniscono quote di 975 m s.l.m. e 1250 m s.l.m. rispettivamente con una differenza di circa 280 m s.l.m. Nonostante questa discrepanza, i valori ottenuti sono in linea con le quote medie dei rilievi del settore a Nord dello stabilimento termale.

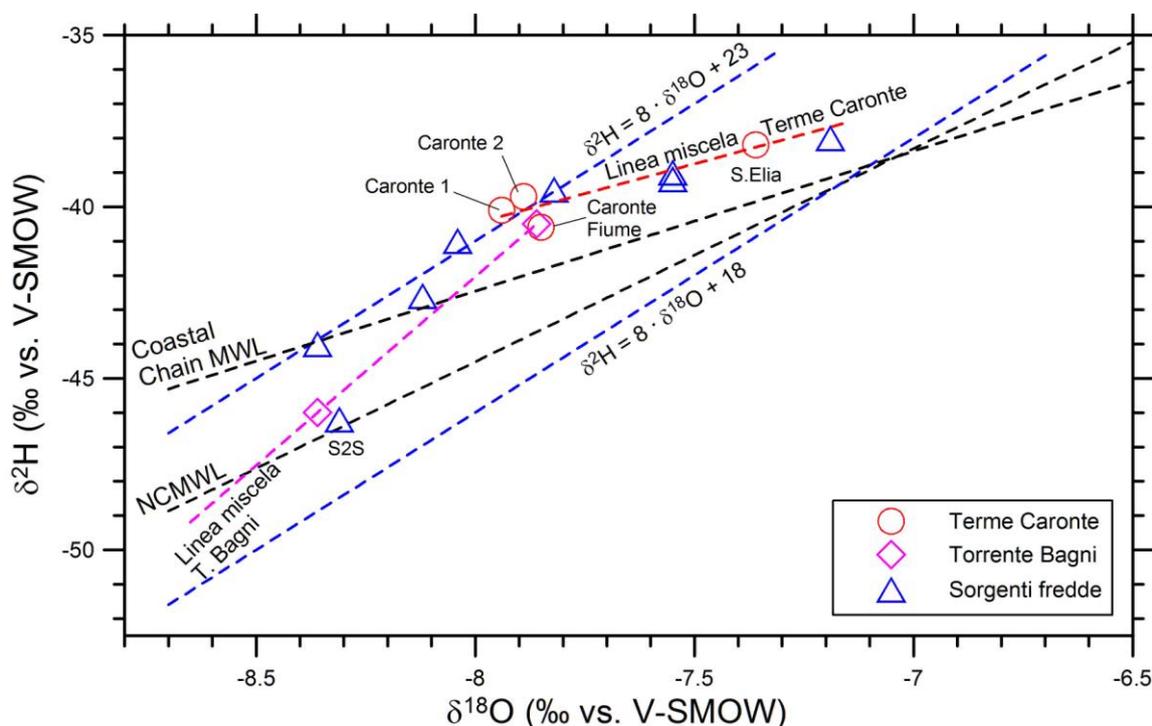


Figura 78 - Diagramma di correlazione tra i valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ per le acque termali e fredde della zona di Sambiasse (dati prodotti in questo studio). Sul diagramma sono riportate la retta meteorica della Calabria Settentrionale e quella della Catena Costiera, altre 2 rette meteoriche con pendenza 8 ed eccesso di deuterio di 18‰ e 23‰ rispettivamente e le linee di miscela delle Terme di Caronte e del Torrente Bagni.

5.4.9 Discussioni e Conclusioni

I dati geologici ed idrogeologici permettono di individuare l'Unità di Verbicaro auct. (ossia la successione carbonatico-evaporitica, affiorante in finestra tettonica nei pressi della zona di emergenza) come acquifero termale principale dell'area in, dove le acque acquisiscono calore dalle rocce per trasferimento conduttivo durante la loro circolazione profonda e prolungata. L'acquifero termale è limitato, a letto, dalle filladi che costituiscono il basamento dell'unità carbonatico-evaporitica ed hanno comportamento da acquicludo. In prossimità dello stabilimento, le acque termali risalgono rapidamente verso la superficie, sfruttando le faglie normali di direzione NE-SO come vie preferenziali di risalita (Figure 62-63), subendo un raffreddamento limitato e mantenendo quasi del tutto inalterate le loro caratteristiche chimiche.

Da un punto di vista geochimico, l'interazione con le rocce carbonatico-evaporitiche spiega la composizione Ca-SO_4 delle acque delle Terme Caronte, fra le quali le sorgenti Caronte 1 e Caronte 2 sono rappresentative dell'*endmember* termale, la sorgente Caronte Fiume è debolmente influenzata da miscelazione, con una frazione di acqua termale di 0.89, mentre la sorgente S.Elìa è fortemente affetta da diluizione, con una frazione di acqua termale di 0.27. Il Brine Differentiation

Plot e i diagrammi $\text{Ca} + \text{Mg}$ vs. $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ e $\text{HCO}_3/(\text{HCO}_3+\text{SO}_4)$ vs. $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ confermano congruente che: (i) l'*endmember* termale si origina per dissoluzione di gesso e/o anidrite e dolomite, accompagnata da precipitazione di calcite (ii) il Na presente nell'*endmember* termale deriva sia da dissoluzione di halite sia da dissoluzione di silicati.

I calcoli di speciazione-saturazione evidenziano condizioni prossime alla saturazione in calcite e calcedonio, condizioni di sottosaturazione rispetto alle fasi che governano il geotermometro $\text{SO}_4\text{-F}$, cioè anidrite e fluorite, e stati di saturazione differenti rispetto alle fasi che governano il geotermometro K-Mg (calcedonio, K-feldspato, K-mica e clinocloro 14Å). Ciononostante, i geotermometri $\text{SO}_4\text{-F}$ e K-Mg forniscono temperature prossime a quella indicata dalla solubilità del calcedonio, 45 °C circa, che è quella più rappresentativa dell'acquifero termale

I valori del $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ suggeriscono un'origine meteorica locale per le acque termali esaminate, con una quota di infiltrazione compresa fra i 975 m s.l.m. e i 1250 m s.l.m. in base ai valori del $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, rispettivamente. Questi dati confermano che l'area di ricarica coincide con i rilievi a monte (ossia a N) dello stabilimento termale (Sila Piccola).

I valori di $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)\text{-S}(-2)}$ per le tre sorgenti calde sono coerenti con i fattori di frazionamento cinetici tipicamente controllati dalla riduzione batterica del solfato. Purtroppo, non è stato possibile discriminare l'origine del solfato disciolto, ossia se è riconducibile al Messiniano o al Trias superiore.

Peraltro, l'ubicazione dell'area di ricarica, indicata dai valori del $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, assieme a considerazioni geologiche ed idrogeologiche, hanno consentito di individuare nel Trias superiore (Unità di Verbicaro) l'acquifero principale e quindi la fonte di solfato del sistema termale profondo. Inoltre, risulterebbe difficilmente spiegabile l'ipotesi alternativa, secondo cui l'acqua meteorica si infiltra a circa 1100 m s.l.m., raggiunge l'estesa Stretta di Catanzaro, interagisce con i depositi evaporitici miocenici profondi e infine risale a quote di 240 m s.l.m. per emergere in prossimità della finestra tettonica dove affiora l'Unità di Verbicaro.

Infine, assumendo un gradiente geotermico di circa 30 °C/km, una temperatura per il serbatoio termale profondo di 45 °C e una temperatura media atmosferica di 17°C, si può ipotizzare che le acque di interesse discendano ad una profondità massima di circa 900 m al di sotto della principale area di emergenza, dove l'acquifero di interesse è localizzato, raggiungendo l'equilibrio termochimico con le rocce ospitanti per poi risalire rapidamente, subendo un raffreddamento limitato e mantenendo una temperatura di circa 38 °C all'emergenza.

5.5 Terme di Cotronei (Ponte Coniglio), Bruciarelo e Bagni di Repole

5.5.1 Inquadramento geologico e idrogeologico locale

I sistemi termali di Cotronei (Ponte Coniglio), Bruciarelo e Bagni di Repole sono situati lungo il margine occidentale del bacino sedimentario Crotonese (Figura 79) composto da terreni di età compresa fra il Miocene medio e l'Olocene, trasgressivi sul basamento cristallino Silano (Bencini e Ciracò 1982). Il bacino, situato sul versante ionico dell'Arco Calabro Peloritano, è stato generalmente interpretato come un bacino di avansarco posizionato nella porzione interna del cuneo di accrezione calabrese (Bonardi et al. 2001; Zecchin et al. 2004). Esso è delimitato lateralmente da due sistemi di faglie trascorrenti sinistre con direzione NW-SE, denominate Rossano-San Nicola a nord-est e Petilia-Sosti a sud-ovest (Figura 79). I sistemi in questione si sviluppano fra il Serravalliano e il Tortonianiano (Van Dijk, 1991). La storia deposizionale del bacino di Crotona è caratterizzata da regimi tettonici estensionali dominanti, periodicamente interrotti da brevi fasi compressive e transpressive durante il Messiniano medio, il Pliocene inferiore e il Pliocene medio (Van Dijk, 1991; Massari et al. 2002; Zecchin et al. 2004). La successione stratigrafica caratteristica, dal Serravalliano al Pleistocene medio, consiste principalmente di: (i) argille e marne depositate in contesti differenti, da piattaforma fino ad ambienti lagunari e (ii) da sabbie di delta e conglomerati di spiaggia sommersa (Roda, 1964; Massari et al. 2002; Zecchin et al. 2003, 2004; Mellere et al. 2005; Zecchin, 2005; Zecchin et al. 2006).

Lungo il margine occidentale del bacino Crotonese si individuano le seguenti unità (Selli 1954; Roda 1964; Bencini e Ciracò 1982), dal basso verso l'alto:

- (i) basamento Paleozoico formato da rocce cristalline acide, prevalentemente graniti;
- (ii) depositi continentali, per lo più conglomerati e arenarie di età Miocenica;
- (iii) sequenza trasgressiva del Miocene medio, composta da conglomerati poligenici alla base che evolvono verso arenarie e poi verso argille salifere al tetto; queste ultime contengono intercalazioni di argille bituminose alloctone corrispondenti alle "Argille Tripolacee";
- (iv) complesso evaporitico del Miocene superiore - Pliocene inferiore composto da argille salifere e gessifere, banchi di gessi e lenti di salgemma, argille scure bituminose contenenti concrezioni di pirite e resti carboniosi;
- (v) argille ed arenarie di ambiente deposizionale marino e di ambiente continentale di età che va dal Pliocene medio all'Olocene.

Lo spessore dei sedimenti che costituiscono il bacino Crotonese tende ad assottigliarsi man mano che ci si avvicina al massiccio della Sila. Al di sotto delle emergenze termali si ritrova il basamento

a profondità che vanno dalle decine di metri (come nel caso delle Terme di Ponte Coniglio) fino a diverse centinaia di metri (Bencini e Ciracò 1982).

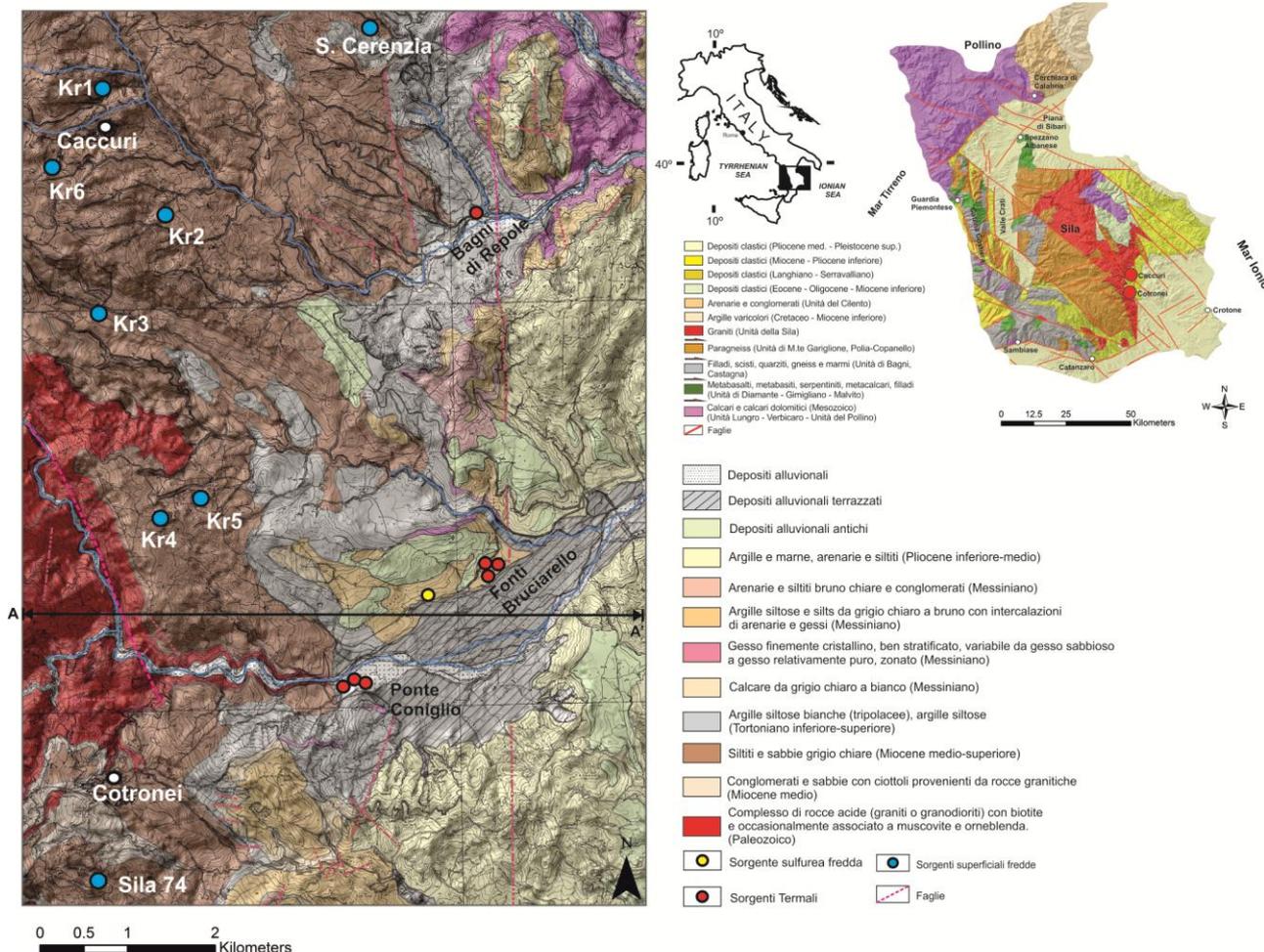


Figura 79 - Carta geologica di dettaglio dell'area delle emergenze termali di Ponte Coniglio, Bruciarello e Bagni di Repole (modificata da Burton 1971).

Da un punto di vista strutturale, oltre ai sopracitati sistemi bordieri trascorrenti sinistri, ad andamento NW-SE, sono presenti anche sistemi trascorrenti destri ad andamento N-S e sistemi di faglie normali NE-SW. Questi ultimi caratterizzano le aree delle emergenze termali e svolgono un ruolo dominante sul controllo dei circuiti termali profondi (Figura 79).

Per la caratterizzazione idro-geologica dell'area, informazioni importanti sono state tratte dalle relazioni tecniche redatte per la realizzazione dello stabilimento termale di Cotronei. In particolare i dati di pozzo hanno permesso l'individuazione dei seguenti tre complessi idrogeologici principali (dal basso verso l'alto), che si comportano come componenti separati di un sistema multifalda:

- i) un complesso basale comprendente il basamento cristallino e parte della successione miocenica inferiore, costituita dai conglomerati basali, arenarie e siltiti a cemento calcareo del Miocene medio-superiore; le argille Tortoniane separano il complesso basale dagli acquiferi soprastanti;
- ii) un complesso evaporitico costituito dai depositi Messiniani ed isolato dalle argille Tortoniane (a letto) e le argille del Miocene superiore (a tetto);
- iii) un complesso sedimentario comprendente arenarie a cemento calcareo e siltiti del Miocene superiore - Piacenziano.

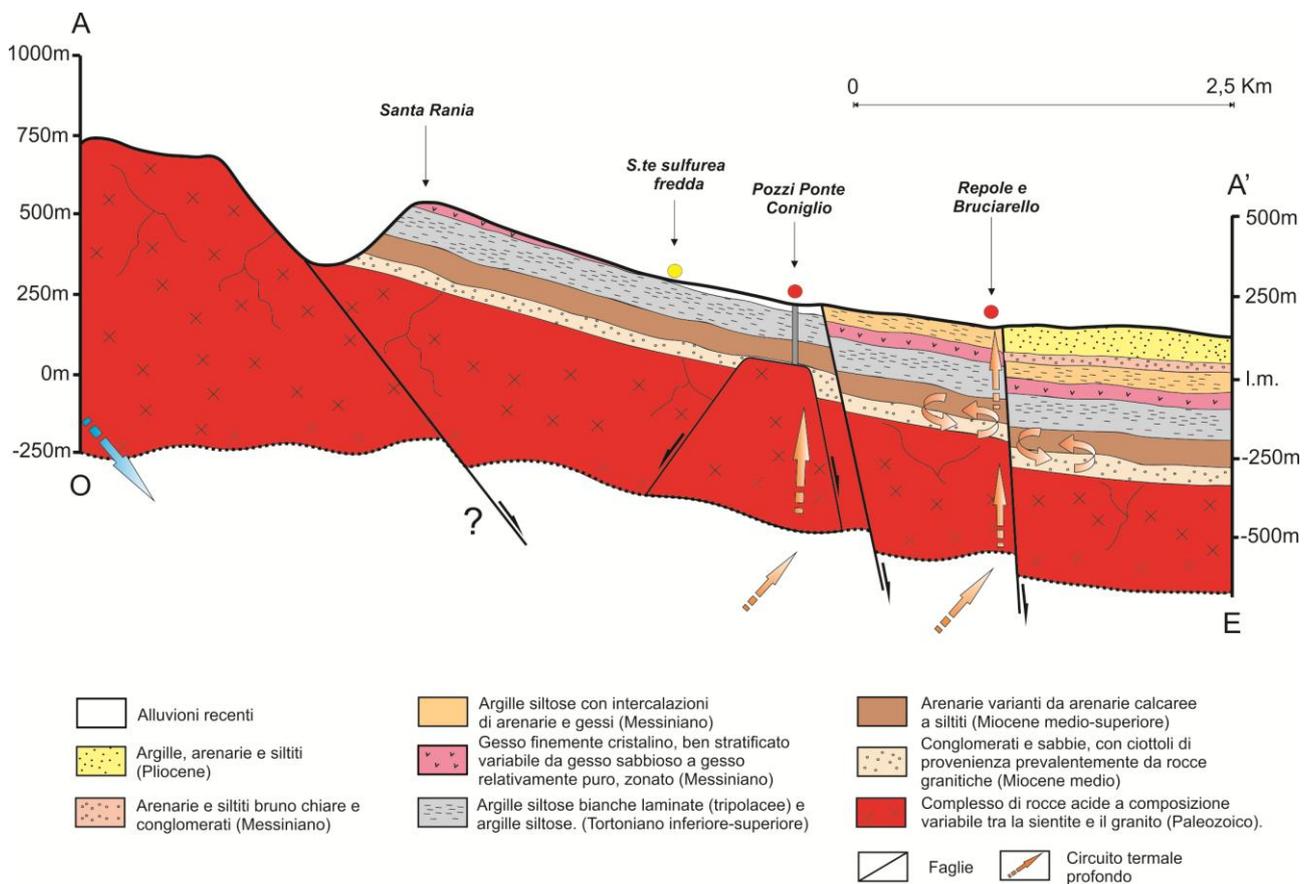


Figura 80 - Sezione geologica schematica orientata O - E. La localizzazione della sezione è riportata in **Figura 79**.

5.5.2 Caratteristiche delle Terme di Cotronei (Ponte Coniglio), Bruciarello e Bagni di Repole

Il settore Nord occidentale del bacino sedimentario di Crotona, nella porzione a valle dei comuni di Cotronei e Caccuri, è caratterizzato da un'intensa attività idrotermale, con la presenza di tre emergenze separate e comprese entro un segmento lungo circa 5 km ed orientato N-S. Questi tre sistemi termali, nonostante siano accomunati dal contesto geo-litologico, presentano caratteristiche chimico-fisiche differenti. Le composizioni chimiche sono riconducibili all'interazione con depositi

evaporitici, che affiorano in modo ubiquitario lungo l'area, ma differiscono da sito a sito (vedi paragrafi seguenti):

i) I Bagni di Repole sono ubicati nel settore più settentrionale dell'area di interesse (Figura 79) a circa 150 m s.l.m. e 25 km dalla linea di costa. Attualmente, nei pressi della sorgente ipotermale (Figura 81), è presente uno stabilimento termale che offre trattamenti terapeutici, dalle saune alla fangoterapia. La portata delle acque termali è di circa 2 L/s.



Figura 81 – Sorgente ipotermale dei Bagni di Repole. L'acqua termale emerge in prossimità dei massi.

ii) Le manifestazioni termali di Bruciarello comprendono una sorgente vera e propria, detta Fonte Bruciarello, con portata di circa 0.5 L/s, e alcune pozze circostanti, senza deflusso, le principali delle quali sono denominate Pozza Bruciarello 1 e Pozza Bruciarello 2 (Figura 82). Le acque termali e i fanghi (ottenuti dalle argille Mioceniche affioranti) sono stati sfruttati, in passato, per la cura dell'artrite e delle malattie del fegato. Il Barone Barracco, allora proprietario dei terreni, rifornì i laghetti (pozze) - in Comune di Caccuri - di "baracchini con vasche per i bagni", ma vi sono testimonianze di sfruttamento anche precedenti (Mulè 1969). Attualmente, le manifestazioni termali di Bruciarello sono in uno stato di profondo abbandono.



Figura 82 – Manifestazioni termali di Bruciarello.

iii) Le Terme di Cotronei (Ponte Coniglio) sono localizzate in riva destra del fiume Neto, nei pressi di Ponte Coniglio, al confine con i territori del Comune di Caccuri ed a quote comprese tra 140 e 170 metri s.l.m. (Figura 83). Da diversi decenni l'area è stata al centro di progetti per lo sfruttamento della risorsa. Dopo la chiusura di un ultimo stabilimento alla fine degli anni '80, la zona versa in uno stato di degrado e di abbandono. Le terme di Cotronei sono alimentate mediante pozzi artesiani, denominati Pozzo Candida, Pozzo Bianca e Pozzo 1, con portate di pochi l/s. Questi pozzi, con profondità di 80-100 metri, captano l'acquifero del substrato cristallino sopra menzionato. Come già accennato nel precedente paragrafo, i lavori svolti per la realizzazione dello stabilimento termale di Ponte Coniglio (Terme di Cotronei) hanno consentito di acquisire informazioni sulle caratteristiche degli acquiferi locali. La seguente stratigrafia è stata riconosciuta nei pressi dello stabilimento (dall'alto verso il basso):

- (i) un primo strato alluvionale con spessore variabile da 1 a 19 metri di profondità composto essenzialmente da ghiaie e sabbie,
- (ii) un livello intermedio, caratterizzato da bassa resistività, composto da argille e marne (Tortoniano) con spessori variabili dai 10 ai 100 metri che funge da copertura dell'acquifero caldo sottostante,
- (iii) un livello di arenarie e marne (Miocene medio) di pochi metri di spessore e subito sotto il substrato cristallino a profondità variabili fra i 40 e i 100 metri.

L'acqua termale è stata intercettata al contatto fra arenarie/marne e substrato cristallino. Poiché le acque termali hanno temperature di 30-32 °C, evidentemente esse risalgono verso la superficie lungo fratture/faglie.



Figura 83 – Pozzo Bianca e Pozzo Candida delle Terme di Cotronei (Ponte Coniglio).

Per quanto riguarda i gas, [Italiano et al. \(2010\)](#) hanno evidenziato composizioni confrontabili fra i tre siti termali. In particolare, lo N₂ è il costituente gassoso prevalente, con percentuali in volume

che vanno dallo 88% al 98%, seguito dalla CO₂ e dal CH₄, che sono presenti in percentuali confrontabili fra loro e, nella maggior parte dei casi, con valori inferiori allo 1%.

5.5.3 Parametri fisico - chimici

Per la caratterizzazione geochimica sono state campionate sette manifestazioni termali, ossia:

- (i) i tre pozzi delle Terme di Cotronei (Pozzo Bianca, Pozzo Candida e Pozzo 1), che sono stati campionati due volte per individuare possibili variazioni stagionali;
- (2) la Fonte Bruciarello (anch'essa campionata due volte), la Pozza Bruciarello 1 e la Pozza Bruciarello 2 delle Terme di Bruciarello;
- (3) la sorgente ipotermale dei Bagni di Repole, che è stata campionata una sola volta.

Inoltre, è stata campionata una sorgente sulfurea fredda ubicata fra Cotronei e Bruciarello (Figura 79), verosimilmente rappresentativa dell'acquifero freddo ospitato entro le evaporiti del Messiniano. Infine, sono state campionate dodici sorgenti di basso TDS legate ad acquiferi freddi poco profondi, di cui sei sono situate nei pressi dei siti termali ed altre sei sono poste a quote superiori nel settore occidentale dell'area esaminata. La localizzazione delle sorgenti campionate è mostrata nella mappa di Figura 84.

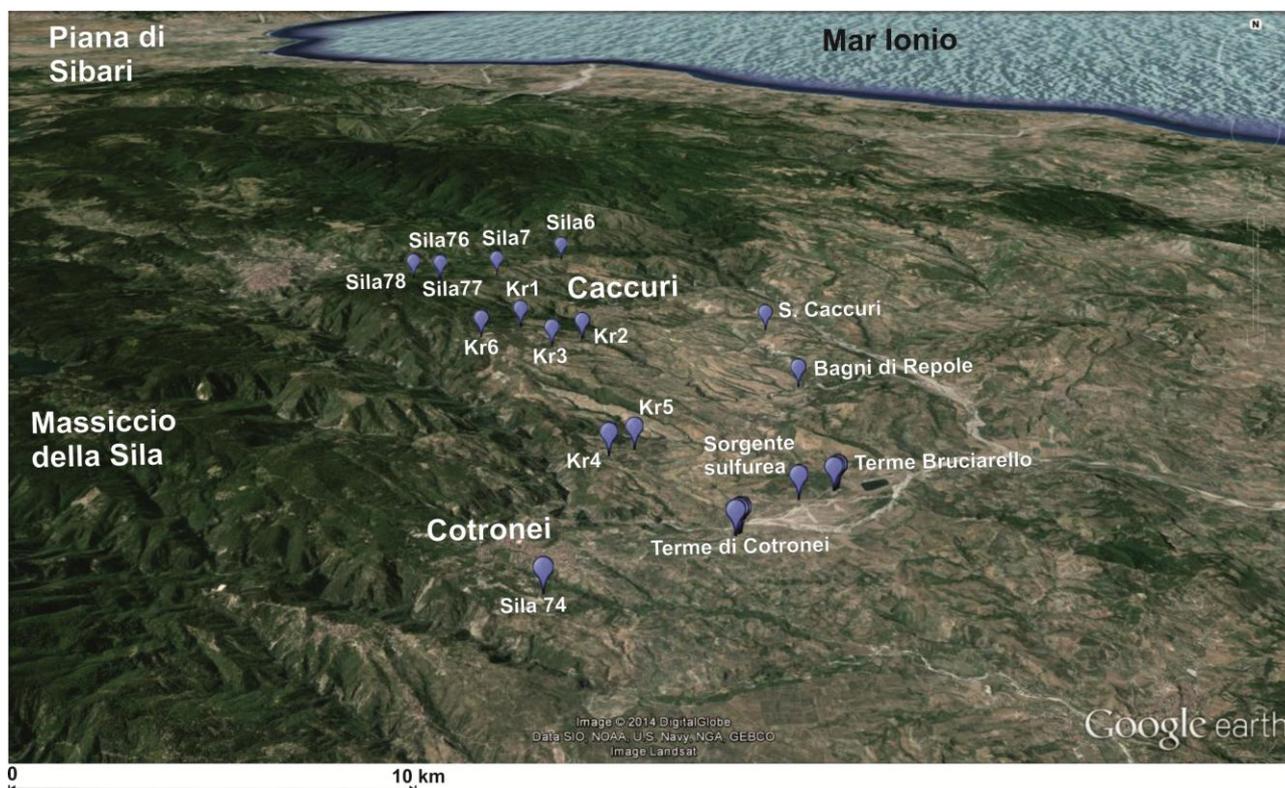


Figura 84 - Ubicazione delle sorgenti campionate nell'area oggetto di studio.

Le sorgenti superficiali hanno temperature comprese fra 11.4 e 20.0°C, oscillanti attorno al valore medio di 14.1 ± 2.4 (1σ) °C. Come già discusso nelle sezioni 5.3.3 e 5.4.3, è utile esaminare la posizione dei punti d'acqua campionati nel grafico di correlazione fra temperatura ed altitudine (Figura 85), in cui vengono riportate, per confronto, le stazioni meteorologiche della Calabria Settentrionale.

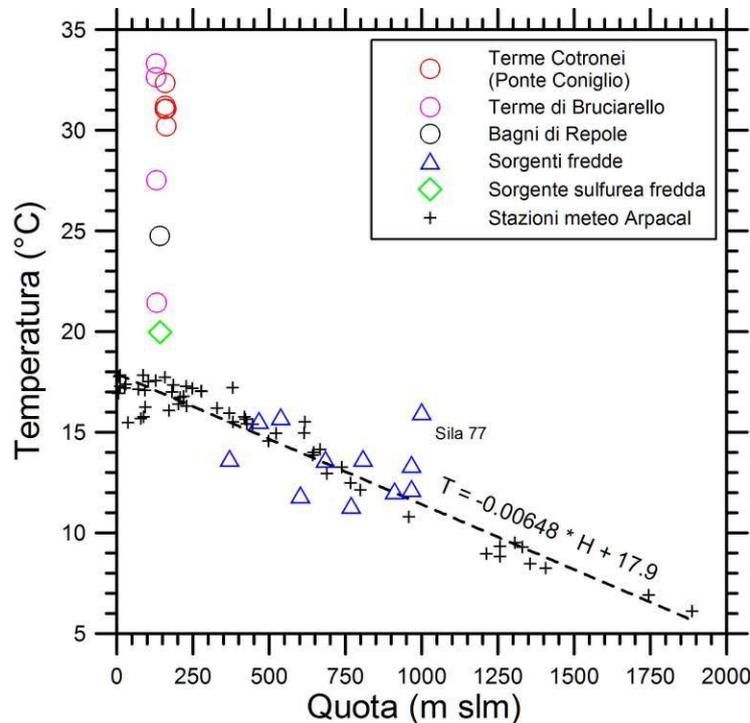


Figura 85 - Diagramma di correlazione temperatura vs. quota per le sorgenti termali e fredde della zona di Cotronei-Bruciarello-Repole. Per confronto vengono mostrate le temperature medie annue delle stazioni meteorologiche della Calabria Settentrionale (dati Arpacal- CFM).

Nel grafico di figura 85 tutte le sorgenti fredde si posizionano in prossimità della retta della troposfera, con scostamenti dalla temperatura media dell'aria per la loro quota (ΔT) generalmente compresi fra -2.1 e +1.8 °C, tranne la sorgente fredda Sila 77 e la sorgente sulfurea fredda SSC1, che hanno ΔT di 4.6 e 3.0 °C, rispettivamente. L'esistenza di equilibrio termico con la troposfera (o la vicinanza a questa condizione) per la maggior parte delle sorgenti fredde suggerisce che i circuiti idrici che le alimentano siano prossimi alla superficie terrestre, pur non risentendo di effetti di raffreddamento e di riscaldamento, con le uniche eccezioni della sorgente fredda Sila 77 e della sorgente sulfurea fredda SSC1.

Le sorgenti termali hanno invece temperature di emergenza superiori a quelle attese per la quota poiché provengono da circuiti idrici profondi. In particolare, sono state registrate temperature di 24.8°C per i Bagni di Repole, 31.2 ± 0.7 °C per le Terme di Cotronei e 33.0 ± 0.5 °C per la Fonte

Bruciarello, mentre la Pozza Bruciarello 1 e la Pozza Bruciarello 2 mostrano temperature inferiori (27.5 e 21.4°C, rispettivamente), poiché l'acqua di queste manifestazioni tende a riequilibrarsi, almeno in parte, con l'ambiente esterno.

Le acque termali hanno valori di pH relativamente elevati, 7.76 per i Bagni di Repole, 8.25 ± 0.29 per le Terme di Cotronei e 7.82 ± 0.26 per le Terme di Bruciarello; ciò suggerisce che questi sistemi idrici sono chiusi o parzialmente chiusi rispetto alla CO₂. Le sorgenti superficiali fredde mostrano valori più bassi di pH (6.84 ± 0.55); in particolare la sorgente sulfurea fredda ha pH di 6.72.

Le acque termali hanno valori negativi del potenziale di ossido-riduzione (Eh), -58 mV per Repole, -135 ± 91 mV per Cotronei e -108 ± 145 mV per la Fonte Bruciarello. Eh negativi sono stati registrati anche per la sorgente sulfurea fredda (-221 mV) mentre le altre sorgenti fredde hanno evidenziato valori generalmente positivi, oscillanti attorno alla media di 64 ± 115 mV.

Nonostante la vicinanza spaziale dei tre siti termali, le acque sono hanno TDS differenti, 2900 ppm per i Bagni di Repole, 2494 ± 152 ppm per le Terme di Cotronei e 5617 ± 496 ppm per le Terme di Bruciarello. TDS alti sono stati riscontrati anche per l'emergenza sulfurea fredda (2919) mentre le sorgenti fredde hanno valori decisamente più bassi, di 215 ± 74 ppm.

I parametri chimico-fisici, le concentrazioni dei principali cationi e anioni, degli elementi minori ed in tracce ed i valori isotopici sono riportati in [Tabella 15 e 16](#).

ID	Tipologia	X	Y	Data	Temp	Eh	pH	EC	Salinità	TDS	DO	DO	Na	K	Mg	Ca	HCO ₃	F ⁻	SO ₄	Cl	H ₂ S	SiO ₂	δ ¹⁸ O	δD	δ ³⁴ S solfuri	δ ³⁴ S solfati
		utm	utm		°C	mV	mS/cm	p.s.u.	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	% vs. V-SMOW	‰ vs. V-CDT	‰ vs. V-CDT
(COTRONEI) P.BIANCA	T	656601	4337113	05/10/2012	32.36	-180	8.58	3.25	1.67	2270	10.20	0.73	426.4	7.6	3.3	197.5	68.6	7.7	116.6	1049.9	3.2	20.1	-9.49	-50.2	-2.81	37.49
(COTRONEI) P.CANDIDA	T	656552	4337056	05/10/2012	31.07	-41	8.48	3.68	1.91	2575	12.00	0.90	481.6	8.9	5.5	227.2	73.2	6.2	118.8	1218.8	3.2	20.8	-9.25	-49.8	-2.73	38.99
(COTRONEI)P.1	T	656637	4337155	05/10/2012	31.05	-24	8.45	3.76	1.95	2625	13.20	0.96	465.5	8.2	7.1	244.2	76.3	6.6	123.4	1235.1	3.2	25.5	-9.04	-50.9	-3.45	38.00
(COTRONEI) P.BIANCA	T	656601	4337113	23/03/2013	31.22	-264	7.86	3.34	1.73	2336	15.00	1.08	415.2	4.1	2.3	197.6	25.9	7.4	105.7	923.8	3.7	14.9	-9.06	-50.3	-2.68	38.36
(COTRONEI) P.CANDIDA	T	656552	4337056	23/03/2013	30.21	-178	8.05	3.63	1.90	2545	12.30	0.93	466.3	0.8	1.4	214.7	27.5	5.9	112.6	1094.5	3.7	13.0	-9.07	-50	-2.50	39.45
(COTRONEI)P.2	T	656637	4337155	23/03/2013	31.05	-124	8.07	3.74	1.93	2615	3.20	0.27	459.4	9.2	7.1	249.5	22.9	7.5	111.6	1119.1	3.2	13.2	-8.85	-49.2	-3.13	39.30
F.BRUCIARELLO	T	658294	4338606	05/10/2012	32.64	-6	7.96	7.55	4.11	5284	19.00	1.30	1220.5	19.6	14.5	486.6	45.8	3.9	1960.3	1686.4	0.6	13.5	-8.97	-50	1.60	22.67
F.BRUCIARELLO	T	658294	4338606	06/10/2012	33.32	-211	7.94	7.52	4.09	5265	8.20	0.57	1206.1	5.7	13.4	507.6	38.1	3.6	2013.7	1720.9	1.1	14.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P.BRUCIARELLO	T	658248	4338545	05/10/2012	27.52	55	7.95	8.57	4.75	5595	60.20	4.69	1402.4	22.6	18.0	579.4	51.9	3.7	1954.8	2223.6	0.1	19.0	-8.26	-46.1	n.d.	23.03
P.BRUCIARELLOZ	T	658215	4338524	09/11/2012	21.43	44	7.44	9.04	5.07	6326	35.60	3.02	1406.8	22.4	24.2	576.8	58.0	3.4	1895.0	2235.2	0.1	22.0	-8.28	-45	n.d.	22.61
REPOLE	T	658031	4342575	09/11/2012	24.75	-58	7.76	4.15	2.19	2900	14.00	1.13	785.9	10.5	22.3	60.4	102.2	9.1	1051.2	668.9	1.1	27.5	-9.45	-52.1	-4.78	23.01
KR1	S	653164	4343189	20/12/2013	13.67	57	6.50	0.43	0.21	303	54.40	5.31	7.2	0.9	4.2	72.4	202.9	0.3	15.6	12.6	n.d.	9.4	-7.08	-37.4	n.d.	n.d.
KR2	S	652424	4344101	20/12/2013	11.38	26	6.40	0.17	0.08	121	55.80	5.65	6.4	0.5	1.5	24.3	82.4	0.1	3.4	6.7	n.d.	13.7	-7.64	-39.4	n.d.	n.d.
KR3	S	651718	4343437	20/12/2013	13.72	15	6.50	0.21	0.10	146	59.30	5.72	7.7	1.1	3.3	27.6	96.1	0.4	8.2	11.6	n.d.	9.7	-7.44	-37.5	n.d.	n.d.
KR4	S	654529	4339051	20/12/2013	15.60	11	5.80	0.15	0.07	103	61.90	6.09	9.9	2.3	1.9	11.2	13.7	0.2	10.2	9.2	n.d.	17.6	-7.38	-38.3	n.d.	n.d.
KR5	S	654940	4339452	20/12/2013	13.72	9	7.34	0.49	0.24	340	69.30	7.08	19.6	1.4	10.8	66.3	193.7	0.4	30.1	23.0	n.d.	14.5	-7.07	-37.9	n.d.	n.d.
KR6	S	653715	4343814	20/12/2013	11.89	-9	7.36	0.37	0.18	259	68.10	6.89	6.3	0.9	5.3	65.5	198.3	0.3	7.0	8.1	n.d.	8.7	-7.12	-36.8	n.d.	n.d.
Sila 6	S	652826	4348663	05/10/2012	10.9	418	7.08	0.23	0.13	185	93.00	7.89	13.8	1.6	13.3	12.1	70.4	0.2	20.8	11.4	n.d.	n.d.	-7.19	-38.2	n.d.	n.d.
Sila 7	S	651494	4347082	06/10/2012	12.10	0	6.12	0.91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8.1	1.1	1.6	2.1	6.8	0.1	3.2	11.2	n.d.	n.d.	-8.06	-40.7	n.d.	n.d.
Sila74	S	653888	4334960	05/10/2012	15.78	59	7.13	0.335	0.16	234	29.4	2.76	12.1	0.5	4.2	48.1	167.8	0.9	9.1	12.4	n.d.	n.d.	-6.97	-36.5	n.d.	n.d.
Sila76	S	650312	4346498	09/11/2012	13.41	62	7.06	0.339	0.16	237	68.5	6.21	9.6	1.5	13.8	36.9	173.9	0.5	19.6	7.9	n.d.	n.d.	-7.65	-38.7	n.d.	n.d.
Sila77	S	649723	4346428	05/10/2012	16.03	60	7.26	0.279	0.13	196	50.5	4.5	9.4	1.9	12.0	32.3	146.4	0.0	25.7	7.3	n.d.	n.d.	-8.15	-40	n.d.	n.d.
Sila78	S	650279	4346515	06/10/2012	12.22	59	7.5	0.337	0.16	236	37.2	3.6	9.4	1.3	13.8	36.8	173.9	0.5	19.7	7.9	n.d.	n.d.	-8.34	-44	n.d.	n.d.
SSC1	S	657614	4338207	01/10/2014	19.97	-221	6.72	4.163	2.22	2919	7.5	0.65	206.0	5.6	187.8	604.4	400.8	3.3	2576.8	213.6	n.d.	69.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella 15 - Coordinate, parametri chimico-fisici, concentrazioni degli elementi maggiori, minori ed in tracce e valori isotopici delle acque calde e fredde dell'area di Cotronei e Caccuri. Le sigle T e S si riferiscono a Terme e Sorgente rispettivamente.

ID	Tipologia	X	Y	Data	Li	Be	B	Al	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Se	Rb	Mo	U	Pb	Bi	As	Cd	Ba	Fe
		utm	utm		ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
(COTRONEI) P.BIANCA	T	656601	4337113	05/10/2012	90.7	0.1	1094.8	13.6	1.6	6.4	18.2	0.2	4.9	3.6	10.4	2616.9	16.4	15.8	0.5	<D.I.	0.2	<D.I.	3.0	<D.L.	97.5	7.4
(COTRONEI) P.CANDIDA	T	656552	4337056	05/10/2012	96.2	0.1	1175.7	8.9	1.5	6.5	20.4	0.3	5.1	3.7	5.6	2937.9	17.8	15.2	0.3	<D.I.	0.0	<D.I.	3.5	<D.L.	85.5	3.1
(COTRONEI)P.1	T	656637	4337155	05/10/2012	111.0	0.2	1043.7	10.0	1.5	6.9	29.6	0.3	5.9	3.8	9.1	3297.6	19.3	18.6	0.3	<D.I.	0.1	<D.I.	3.6	<D.L.	186.8	5.0
F.BRUCIARELLO	T	658294	4338606	05/10/2012	159.1	0.1	2652.7	15.4	1.3	6.0	94.7	0.5	9.7	11.4	3.2	5545.1	23.9	21.3	0.3	<D.I.	0.1	<D.I.	5.1	<D.I.	24.3	34.5
P.BRUCIARELLO	T	658248	4338545	05/10/2012	187.4	0.1	2797.2	12.4	1.7	6.0	98.0	0.7	11.8	12.7	3.8	6789.2	28.4	25.0	1.0	0.0	0.1	<D.I.	6.2	0.1	32.0	9.1
P.BRUCIARELLOZ	T	658215	4338524	09/11/2012	193.5	0.1	2715.1	7.1	1.9	5.9	162.0	0.6	9.9	10.4	2.6	7357.5	31.0	24.2	<D.I.	0.1	1.3	<D.I.	5.8	0.5	28.8	14.8
REPOLE	T	658031	4342575	09/11/2012	71.1	0.2	2381.4	9.2	1.8	6.7	8.6	0.1	0.5	4.0	<D.I.	1158.6	10.0	7.5	2.1	<D.I.	0.0	<D.I.	2.1	<D.I.	9.5	4.4

Tabella 16 - Coordinate e concentrazioni degli elementi in tracce di alcune fra le acque oggetto di studio. La sigla T si riferisce a Terme.

5.5.4 Classificazione delle acque

I diagrammi triangolari dei principali costituenti anionici e cationici (Figura 86) mostrano che:

- (i) I sistemi termali hanno composizione chimica differente: Na(Ca)-Cl a Ponte Coniglio, Na(Ca)-Cl(SO₄) a Bruciarello, Na-SO₄(Cl) a Repole e Na-SO₄ a Cerenzia; i contenuti relativi di Mg e HCO₃ sono subordinati nelle acque termali. Nelle acque termali, inoltre, il Na risulta predominante rispetto al K con rapporti Na/K che vanno da 85 a 325, in unità equivalenti. I dati prodotti in questo studio per le manifestazioni termali sono coerenti con quelli di Duchi et al. (1991) e Italiano et al. (2010).
- ii) La sorgente sulfurea fredda ha composizione Ca-SO₄, determinata da interazione con i gessi miocenici, mentre le altre sorgenti fredde superficiali hanno, nella quasi totalità, composizioni Ca-HCO₃, fatta eccezione per i campioni S7 Sila (di composizione Na-Cl legata all'impronta meteorica), KR4 (di composizione Ca(Na)-Cl(HCO₃,SO₄), anch'essa di derivazione marina-atmosferica) ed S6 Sila (di composizione Mg-HCO₃, probabilmente attribuibile a dissoluzione di dolomite accompagnata da precipitazione di calcite, vista l'assenza di rocce ofiolitiche nell'area di interesse).

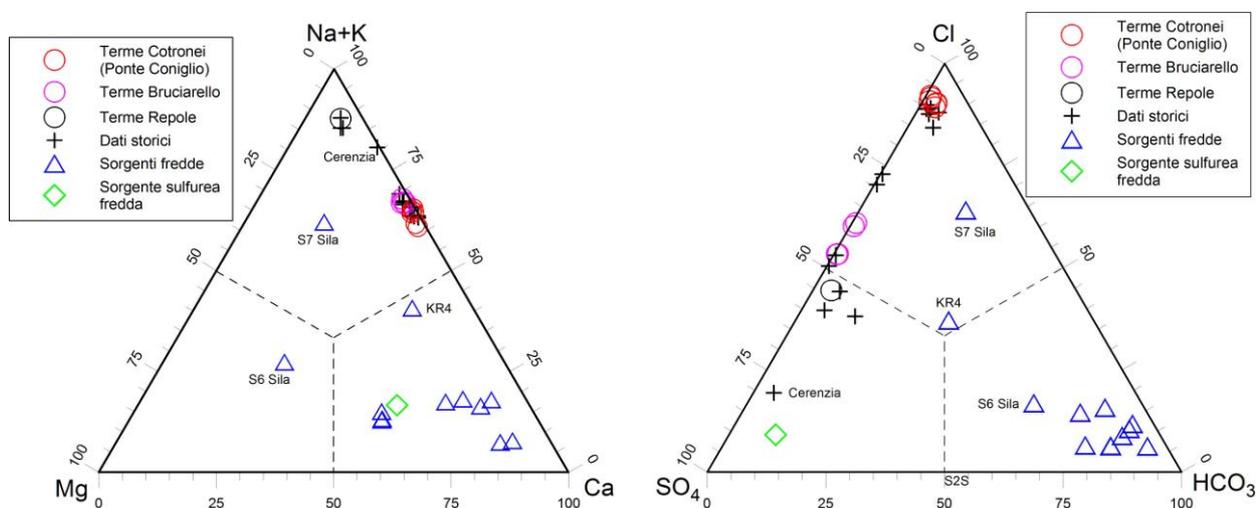


Figura 86 - Diagrammi triangolari dei principali cationi e anioni, entrambi preparati partendo dalle concentrazioni in unità equivalenti, per le acque termali e fredde della zona di Cotronei-Bruciarello-Repole.

Nel diagramma di correlazione Cl + HCO₃ vs. SO₄ per le alte concentrazioni (Figura 87, a sinistra) sono evidenti gli alti valori di SIT relativi alla Fonte Bruciarello (170-171 meq/L) ed alle Pozze di questo sito (197-198 meq/L), il cui aumento di concentrazione rispetto alle Fonte è dovuto ad effetti evaporativi. Gli altri sistemi termali hanno SIT più basse, 83 meq/L a Repole, 58-73 meq/L a Ponte Coniglio e 24 meq/L a Cerenzia.

Tenuto conto che (i) le acque delle Terme di Cotronei (Ponte Coniglio) provengono direttamente dai graniti senza interagire con le successioni mioceniche e (ii) la concentrazione di HCO_3 è molto minore delle concentrazioni di SO_4 e Cl in tutte le acque termali, è ragionevole ritenere che:

(a) le acque delle Terme di Cotronei (Ponte Coniglio) sono influenzate da diluizione; l'endmember termale ha molto probabilmente una concentrazione di Cl prossima a 1700 mg/L, confrontabile con quella delle Terme di Bruciarello;

(b) l'arricchimento in SO_4 delle Terme di Bruciarello, rispetto a Cotronei (Ponte Coniglio), è dovuto ad interazione con i depositi evaporitici miocenici;

(c) le acque termali di Repole e Cerenzia sono prodotte per diluizione della Fonte Bruciarello.

La sorgente sulfurea fredda si trova in una posizione intermedia, avendo SIT di 122 meq/L, mentre le altre sorgenti fredde hanno salinità molto minori, comprese fra 1.3 e 10.3 meq/L (Figura 87, a destra).

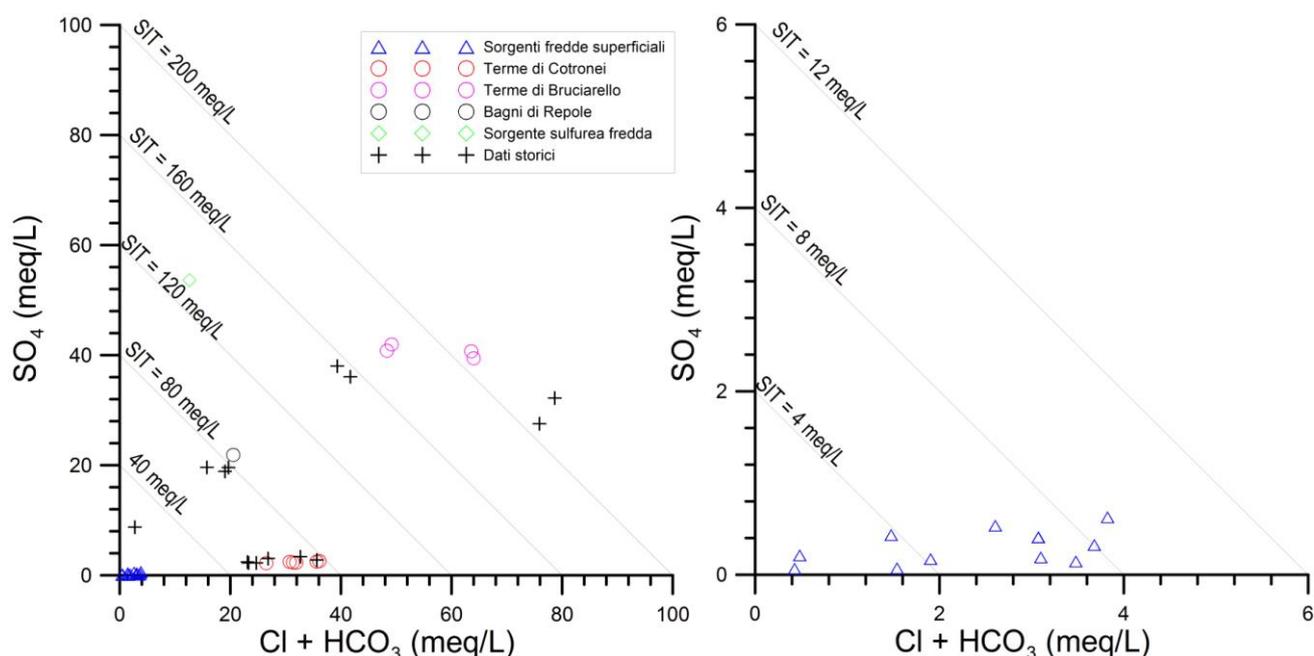


Figura 87 - Diagramma di correlazione del SO_4 vs. $\text{HCO}_3 + \text{Cl}$ per le acque termali e fredde della zona di Cotronei-Bruciarello-Repole, per gli intervalli di alta salinità (a sinistra) e bassa salinità (a destra). Per riferimento, sono state tracciate alcune linee di iso-salinità.

5.5.5 Diagrammi fra cloruro ed altri costituenti disciolti

Per valutare le relazioni intercorrenti fra le acque termali dei tre siti è utile analizzare inizialmente i diagrammi di correlazione fra cloruro, scelto come riferimento a causa del suo comportamento conservativo (mobile), ed altri costituenti chimici (B e Li) ed isotopici (valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ dell'acqua), pure caratterizzati da comportamento conservativo.

Nei diagrammi di correlazione fra cloruro e valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ (Figura 88) le acque dei tre siti termali si distribuiscono lungo un unico allineamento fra l'*endmember* termale comune, con concentrazione di Cl di circa 1700 mg/L (valore della Fonte Bruciarello, fatto che peraltro non implica che quest'ultima sia pienamente rappresentativa dell'*endmember* termale), ed un'acqua di diluizione con basso contenuto di Cl ed isotopicamente leggera, di probabile provenienza dalla Sila. Le acque delle pozze di Bruciarello sono arricchite in Cl ed isotopi pesanti a causa di effetti evaporativi.

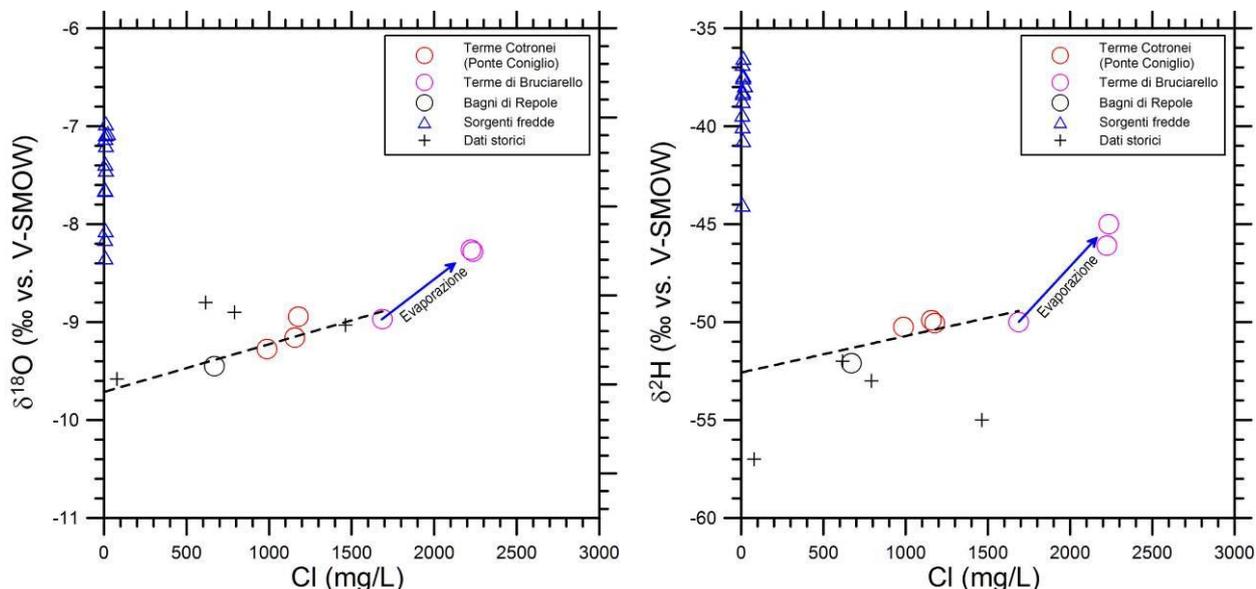


Figura 88 - Diagrammi di correlazione del Cl vs. $\delta^{18}\text{O}$ (a sinistra) e del Cl vs. $\delta^2\text{H}$ (a destra) per le acque termali e fredde della zona di Cotronei-Bruciarello-Repole. La linea tratteggiata si riferisce ai processi di miscelezioni (diluizione) fra i tre sistemi termali.

Il diagramma di correlazione fra Cl e Li (Figura 89, a sinistra) mostra che, sia facendo riferimento ai dati prodotti in questo studio sia prendendo in esame quelli di Bencini e Ciracò (1982), le acque dei tre siti termali considerati hanno lo stesso rapporto Li/Cl, nei limiti delle incertezze analitiche. Quindi è lecito ritenere che il rapporto Li/Cl sia acquisito dalle acque termali nel corso della interazione con i graniti e non venga poi modificato durante la successiva dissoluzione di evaporiti, processo che avviene nei circuiti idrici che si scaricano a Bruciarello e a Repole, ma non a Ponte Coniglio (Cotronei).

Al contrario, i tre siti termali sono caratterizzati da rapporto B/Cl differenti, con un aumento passando da Ponte Coniglio (Cotronei) a Bruciarello a Repole (Figura 89, a destra). È probabile che il rapporto B/Cl di Ponte Coniglio (Cotronei) sia dovuto ad interazione con le rocce del basamento cristallino e che i valori maggiori di Bruciarello e Repole siano ascrivibili ad interazione con i sedimenti evaporitici Miocenici.

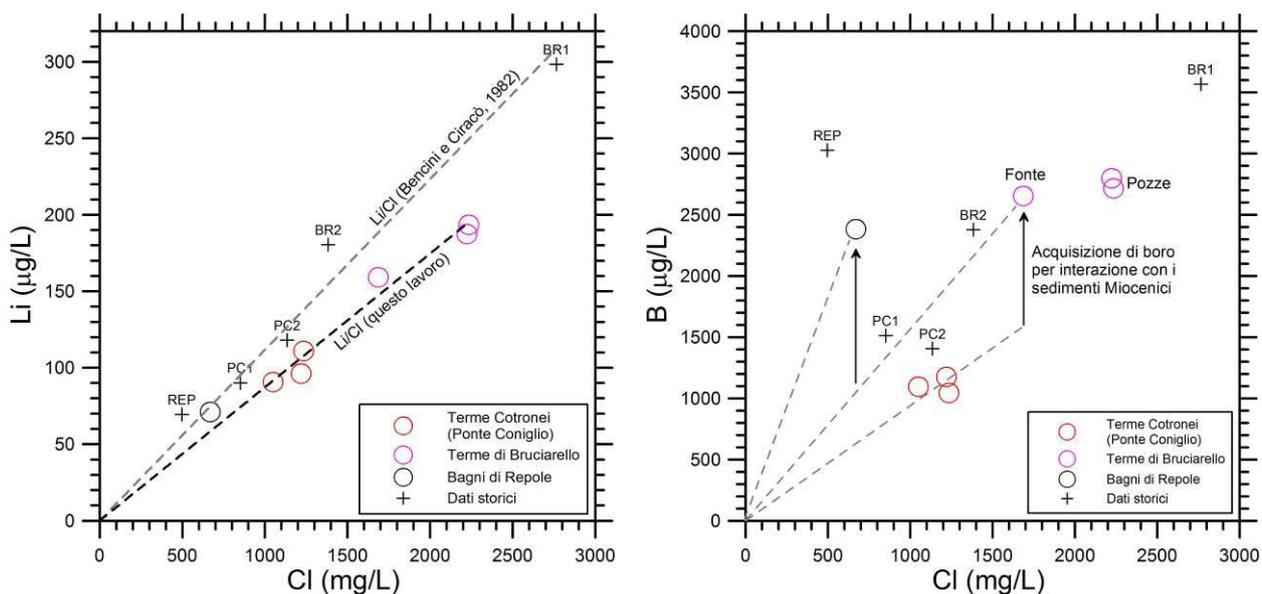


Figura 89 - Diagrammi di correlazione del Cl vs. Li (a sinistra) e del Cl vs. B (a destra) per le acque termali e fredde della zona di Cotronei-Bruciarello-Repole.

Alla luce della precedente analisi dei costituenti mobili, passiamo a considerare i diagrammi di correlazione fra Cl ed i principali costituenti disciolti, ossia SO_4 , Na e Ca, dai quali si è cercato di dedurre i processi di acquisizione e perdita di sostanze disciolte che avvengono nei tre siti termali.

Cominciamo a considerare il diagramma di correlazione Cl vs. SO_4 (Figura 90, a sinistra). È possibile (ipotesi 1) che le acque termali di Ponte Coniglio (Cotronei), con contenuti di Cl di 924-1235 mg/L, siano prodotte per diluizione dell'*endmember* termale comune, proveniente dai graniti (vedi paragrafo precedente), con concentrazione di Cl di circa 1700 mg/L (valore della Fonte Bruciarello); in alternativa, è possibile (ipotesi 2) che l'*endmember* termale abbia una concentrazione di Cl di circa 1235 mg/L e che abbia luogo acquisizione di cloruro per dissoluzione di halite contenuta nei depositi miocenici (linea rossa) fino a raggiungere una concentrazione di Cl di 1700 mg/L, sia a Bruciarello sia a Repole. La quantità di halite disciolta nella ipotesi 2 è di 13.8 meq/L.

L'aumento di concentrazione di SO_4 disciolto dell'*endmember* termale, a seguito di dissoluzione di anidrite/gesso, è valutabile in 38.4 o 38.8 meq/L (ipotesi 1 o 2, rispettivamente) a Bruciarello e in 52.7 o 53.1 meq/L a Repole (ipotesi 1 o 2, rispettivamente). Nel diagramma sono anche mostrati gli effetti di evaporazione e di perdita di solfato che hanno luogo nelle pozze di Bruciarello.

Processi del tutto analoghi sono riconoscibili nel diagramma di correlazione Cl vs. Na (Figura 90, a destra). La quantità di Na acquisita dall'*endmember* termale è di 27.9 o 19.4 meq/L (ipotesi 1 o 2, rispettivamente) a Bruciarello e di 62.1 o 53.5 meq/L a Repole (ipotesi 1 o 2, rispettivamente).

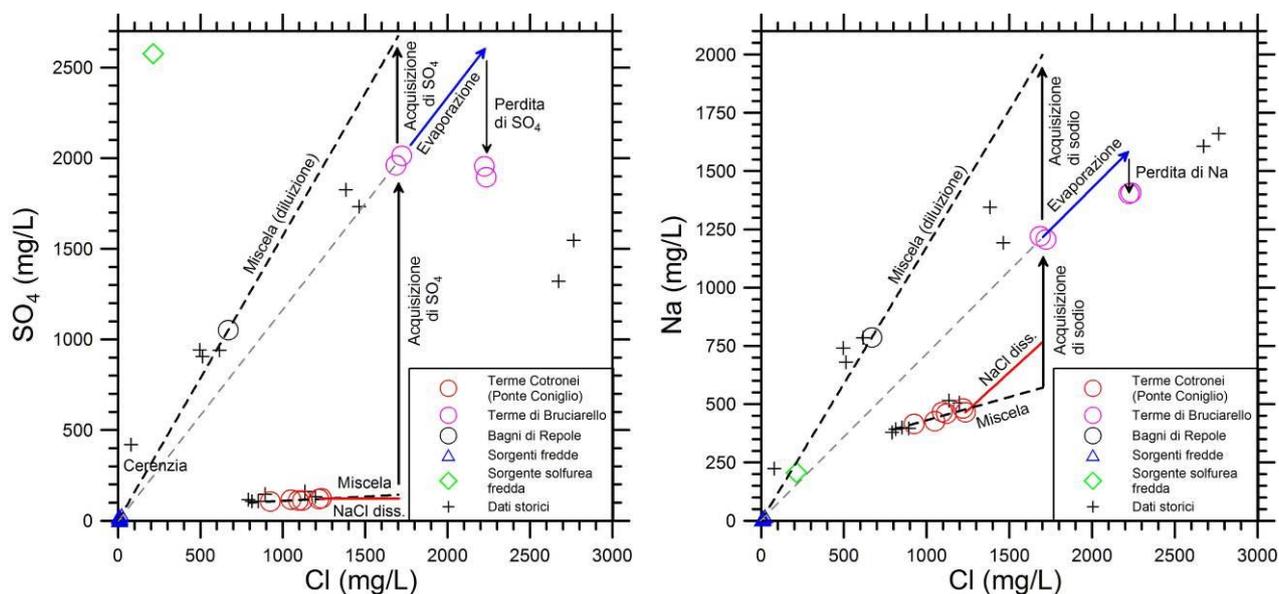


Figura 90 - Diagrammi di correlazione del Cl vs. SO_4 (a sinistra) e del Cl vs. Na (a destra) per le acque termali e fredde della zona di Cotronei-Bruciarello-Repole.

Anche nel diagramma di correlazione Cl vs. Ca (Figura 91, a sinistra) sono riconoscibili gli stessi processi per Bruciarello, che consentono di valutare la quantità di Ca acquisita dall'*endmember* termale, 9.4 o 12.6 meq/L (ipotesi 1 o 2, rispettivamente). Nello stesso diagramma si osserva che a Repole domina la precipitazione di calcite, con una perdita di Ca di -7.8 o -4.5 meq/L (ipotesi 1 o 2, rispettivamente).

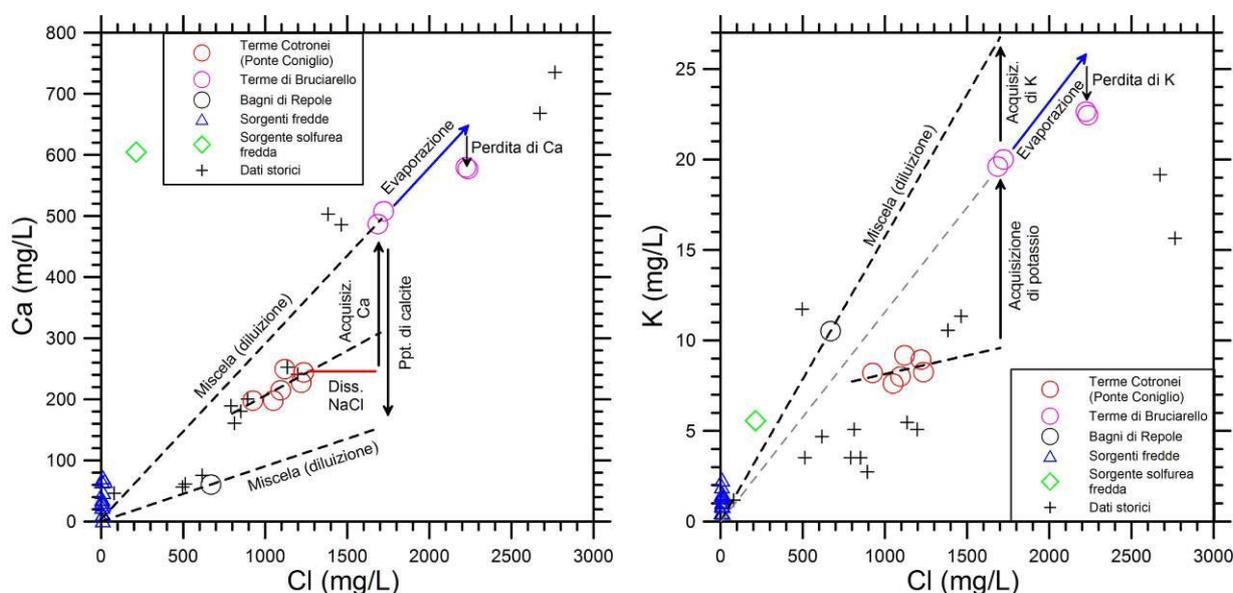


Figura 91 - Diagrammi di correlazione del Cl vs. Ca (a sinistra) e del Cl vs. K (a destra) per le acque termali e fredde della zona di Cotronei-Bruciarello-Repole.

Nell'ipotesi 1, per Bruciarello, la somma di Na e Ca acquisiti, 37.3 meq/L, bilancia in modo soddisfacente il solfato acquisito, 38.4 meq/L, con una deviazione percentuale del 2.8%. Nell'ipotesi 2, per Bruciarello, la somma di Na e Ca acquisiti, 32.0 meq/L, è significativamente minore della quantità di solfato acquisito, 38.8 meq/L, con una deviazione percentuale di 19.2%.

Nell'ipotesi 1, per Repole, la somma algebrica di Na acquisito e Ca perso, 54.3 meq/L, bilancia in modo soddisfacente il solfato acquisito, 52.7 meq/L, con una deviazione percentuale del 3.1%. Nell'ipotesi 2, per Repole, la somma algebrica di Na acquisito e Ca perso, 49.0 meq/L, è significativamente minore della quantità di solfato acquisito, 53.1 meq/L, con una deviazione percentuale dell'8.0%.

In base a questi risultati, l'ipotesi 1, ossia la presenza di un *endmember* termale comune, proveniente dai graniti, con concentrazione di Cl di circa 1700 mg/L, appare più probabile dell'ipotesi 2 (acquisizione di cloruro per dissoluzione di halite contenuta nei depositi miocenici). Gli scambi di massa irreversibili che hanno luogo quando l'acqua dei graniti si infiltra nei depositi evaporitici miocenici, calcolati per le due ipotesi 1 e 2, sono riassunti in **Tabella 17**.

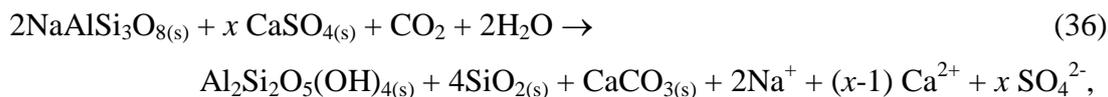
Tabella 17. Scambi di massa irreversibili che avvengono quando l'acqua dei graniti si infiltra nei depositi evaporitici miocenici, calcolati per le due ipotesi 1 e 2 (vedi testo)

Ipotesi 1					Ipotesi 2			
ET-->Bru	ΔSO_4	ΔNa	ΔCa	$\Delta\text{Ca}+\Delta\text{Na}$	ΔSO_4	ΔNa	ΔCa	$\Delta\text{Ca}+\Delta\text{Na}$
mg/L	1844	643	188		1864	445	253	
meq/L	38.4	27.9	9.4	37.3	38.8	19.4	12.6	32.0
			% dev	2.8			% dev	19.2

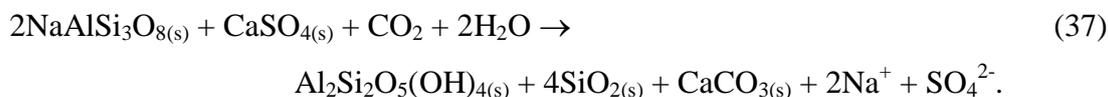
ET-->Rep	ΔSO_4	ΔNa	ΔCa	$\Delta\text{Ca}+\Delta\text{Na}$	ΔSO_4	ΔNa	ΔCa	$\Delta\text{Ca}+\Delta\text{Na}$
mg/L	2529	1427	-155		2549	1230	-90	
meq/L	52.7	62.1	-7.8	54.3	53.1	53.5	-4.5	49.0
			% dev	-3.1			% dev	8.0

Accettando l'ipotesi 1, la logica conseguenza è che nell'acquifero miocenico non avviene dissoluzione di halite. Il processo dominante che interessa l'*endmember* termale, sia a Bruciarello che a Repole, quando esso si infiltra entro i depositi evaporitici miocenici, è invece la dissoluzione di anidrite (o gesso) ed Al-silicati di sodio (es. albite) accompagnata da precipitazione di calcite e minerali delle argille (es. caolinite), analogamente a quanto suggerito da altri autori (per es. [Mariner](#)

et al., 1993; Capaccioni et al., 2014) per l'origine delle acque Na-SO₄ in contesti geologici simili a quelli delle aree di interesse. Il processo è schematicamente indicato dalla reazione seguente:



che per $x = 1$ si riduce a:



Nella reazione (36) il Ca liberato dalla anidrite in dissoluzione in parte viene sequestrato nella calcite in precipitazione ed in parte rimane in soluzione, mentre nella reazione (37) tutto il Ca rilasciato dalla anidrite in dissoluzione viene inglobato nella calcite in precipitazione.

Da notare inoltre che, in base ai diagrammi Cl vs. SO₄ (Figura 90, a sinistra) e Cl vs. Ca (Figura 91, a sinistra), la sorgente solfurea fredda, caratterizzata da alte concentrazioni di SO₄ e Ca disciolti, non sembra essere implicata nei processi di miscela che interessano le acque termali.

Nel diagramma di correlazione Cl vs. K (Figura 91, a destra), la distribuzione di punti è molto simile a quella osservata nei grafici Cl vs. SO₄ e Cl vs. Na. Ciò suggerisce che il K sia derivato, analogamente allo Na, per dissoluzione Al-silicati di potassio (es. K-feldspato) presenti nei depositi evaporitici miocenici, ossia attraverso reazioni del tutto analoghe alla (36) ed alla (37). Peraltro, le quantità di potassio acquisite dalle acque termali attraverso questi processi sono molto inferiori a quelle di Na e SO₄.

La distribuzione di punti è invece molto differente nel diagramma di correlazione Cl vs. Mg (Figura 92, a sinistra), in cui prevalgono, molto probabilmente, gli effetti di miscela (diluizione) e di re-equilibratura a seguito di diminuzione di temperatura. Quest'ultimo processo causa l'acquisizione di Mg, in accordo con le maggiori temperature di equilibrio attese per Cotronei-Ponte Coniglio rispetto a Repole e Bruciarello.

Analogamente, i processi di miscela (diluizione) e di re-equilibratura a seguito di raffreddamento controllano, molto probabilmente, anche la concentrazione di silice delle acque termali. In effetti, la concentrazione di SiO₂ dell'*endmember* termale, 33.5 mg/L, stimata in base alla linea di miscela di Cotronei-Ponte Coniglio, per un contenuto di Cl di 1700 mg/L, è maggiore di quelle della sorgente di Repole, 27.5 mg/L, e di Bruciarello Fonte 13.5-14.5 mg/L (Figura 92, a destra).

In entrambi i grafici di Figura 92 non è rappresentata la sorgente solfurea fredda, essendo caratterizzata da elevate concentrazioni sia di Mg, 188 mg/L, e SiO₂, 69.5 mg/L. Quest'ultima è verosimilmente controllata dall'interazione con diatomiti, piuttosto che dall'equilibrio con il calcedonio.

Consideriamo infine i diagrammi di correlazione fra cloruro e due componenti anionici, il fluoruro (Figura 93, a sinistra) ed il bicarbonato (Figura 93, a destra), di possibile interesse come geotermometro e come indicatore di P_{CO_2} , rispettivamente. In entrambi i diagrammi si nota, per le acque termali, una correlazione negativa fra Cl e ciascuno dei due componenti anionici. Poiché il calcio è correlato positivamente con il cloruro (vedi sopra), sia il fluoruro sia il bicarbonato sono quindi correlati negativamente con il calcio; ciò suggerisce un possibile controllo dettato dalla saturazione rispetto alla fluorite ed alla calcite. Questa possibilità verrà esaminata nel prossimo paragrafo.

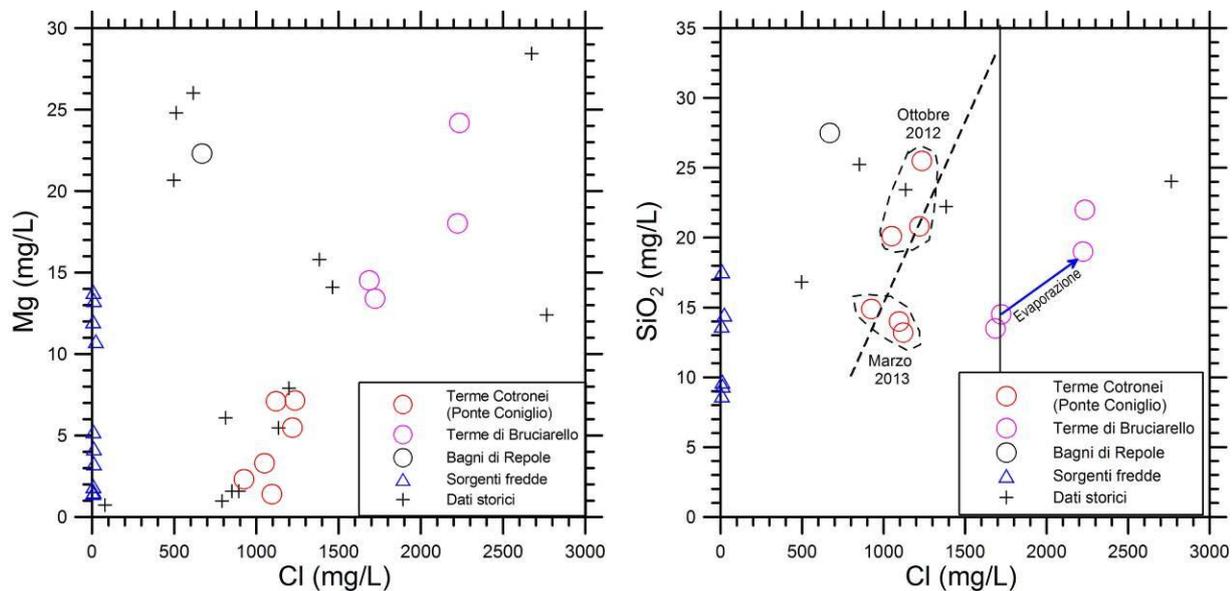


Figura 92 - Diagrammi di correlazione del Cl vs. Mg (a sinistra) e del Cl vs. SiO_2 (a destra) per le acque termali e fredde della zona di Cotronei-Bruciarello-Repole.

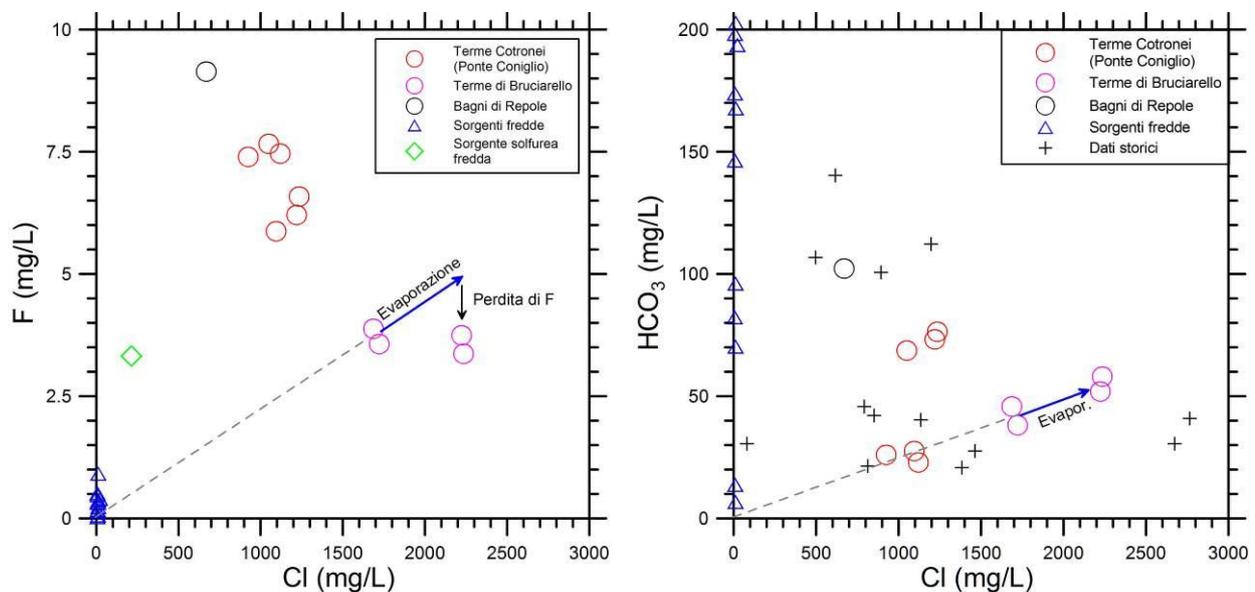


Figura 93 - Diagrammi di correlazione del Cl vs. F (a sinistra) e del Cl vs. HCO_3 (a destra) per le acque termali e fredde della zona di Cotronei-Bruciarello-Repole.

5.5.6 Calcoli di speciazione e considerazioni geotermometriche

I calcoli di speciazione-saturazione effettuati con il codice EQ3 hanno evidenziato differenti stati di saturazione nei confronti delle fasi solide che controllano i geotermometri di interesse (Tabella 18). La maggior parte delle acque termali di Ponte Coniglio-Cotronei sono sottosature rispetto al calcedonio, la cui solubilità indica quindi temperature inferiori a quelle di emergenza. Peraltro, la solubilità del calcedonio indica temperature di $55 \pm 2^\circ\text{C}$ (relazioni di Fournier, 1973 e Giggenbach et al., 1994) per l'endmember termale, la cui concentrazione di SiO_2 è di 33.5 mg/L (vedi paragrafo precedente).

Anche la Fonte di Bruciarello è sottosatura rispetto al calcedonio mentre l'acqua dei Bagni di Repole è sovrassatura rispetto a questo minerale della silice. Conseguentemente, si possono stimare temperature di serbatoio di $46 \pm 2^\circ\text{C}$ per Bagni di Repole, in base alla solubilità del calcedonio, e di $51 \pm 2^\circ\text{C}$ per la Fonte di Bruciarello, utilizzando la solubilità del quarzo.

Per le due fasi solide che controllano il geotermometro $\text{SO}_4\text{-F}$, anidrite e fluorite, si osservano stati di saturazione fortemente contrastanti per i tre pozzi di Ponte Coniglio-Cotronei (indicati con le sigle PB, PC e P1) e per i Bagni di Repole, mentre la Fonte di Bruciarello risulta lievemente sottosatura rispetto ad entrambi i minerali. Ciò suggerisce di considerare poco attendibili i risultati del geotermometro $\text{SO}_4\text{-F}$ per i tre pozzi di Ponte Coniglio-Cotronei e per i Bagni di Repole, mentre sono da considerare attendibili i due valori di temperatura $\text{SO}_4\text{-F}$ per la Fonte di Bruciarello, 43 e 49°C . In effetti, queste due temperature sono prossime a quelle stimate in base alla silice.

Tabella 18. Risultati dei calcoli di speciazione-saturazione per le acque termali di Cotronei (Ponte Coniglio), Bruciarello e Bagni di Repole.

Punto	PB	PC	P1	PB	PC	P1	FBR	FBR	Rep
Data	10-12	10-12	10-12	3-13	3-13	3-13	5-10-12	6-10-12	11-12
T ($^\circ\text{C}$)	32.4	31.1	31.1	31.2	30.2	31.1	32.6	33.3	24.8
pH	8.58	8.48	8.45	7.86	8.05	8.07	7.96	7.94	7.76
Anhydrite	-1.565	-1.547	-1.508	-1.596	-1.575	-1.527	-0.335	-0.305	-1.332
Barite	0.092	0.023	0.370	0.083	-	0.054	0.403	-	0.097
Calcite	1.052	1.022	1.036	-0.007	0.198	0.200	0.448	0.372	-0.249
Celestite	-2.265	-2.450	-2.393	-2.507	-2.085	-2.435	-1.341	-1.469	-1.979
Chalcedony	-0.103	-0.059	0.036	-0.145	-0.172	-0.209	-0.226	-0.200	0.194
Dolomite-GP	0.825	0.913	1.022	-1.462	-1.318	-0.663	-0.154	-0.352	-0.534
Fluorite	0.391	0.254	0.330	0.390	0.209	0.465	-0.110	-0.176	-0.049
Gypsum	-1.461	-1.430	-1.391	-1.481	-1.450	-1.411	-0.235	-0.211	-1.154
Quartz	0.276	0.321	0.416	0.235	0.208	0.171	0.153	0.178	0.576
Strontianite	1.117	0.888	0.920	-0.149	0.461	0.062	0.206	-0.030	-0.103

Situazione analoga si riscontra per il geotermometro Ca/Mg, che non è applicabile alle acque termali di Ponte Coniglio-Cotronei, poiché provengono direttamente dall'acquifero primario, situato nel basamento cristallino. Esso fornisce infatti temperature troppo elevate sia per le Terme di Cotronei, $286 \pm 100^\circ\text{C}$, sia per le Terme di Bruciarello, $197 \pm 20^\circ\text{C}$, e temperature troppo basse per le Terme di Repole, 28°C .

Il geotermometro K-Mg fornisce temperature maggiori di quelle stimate con i geotermometri della silice, ossia $73 \pm 7^\circ\text{C}$ per le Terme di Cotronei, $78 \pm 1^\circ\text{C}$ per la Fonte di Bruciarello e 58°C per le Terme di Repole.

Questa situazione di disequilibrio, ben evidente nel diagramma di correlazione $\log \text{SiO}_2$ vs. $\log (\text{K}^2/\text{Mg})$ di **Figura 94**, è meno marcata per Bagni di Repole e per i campioni di Ponte Coniglio-Cotronei più ricchi di Cl, che indicano temperature di equilibrio globale silice/K-Mg di circa 45 e 55°C , rispettivamente, come riconosciuto più sopra.

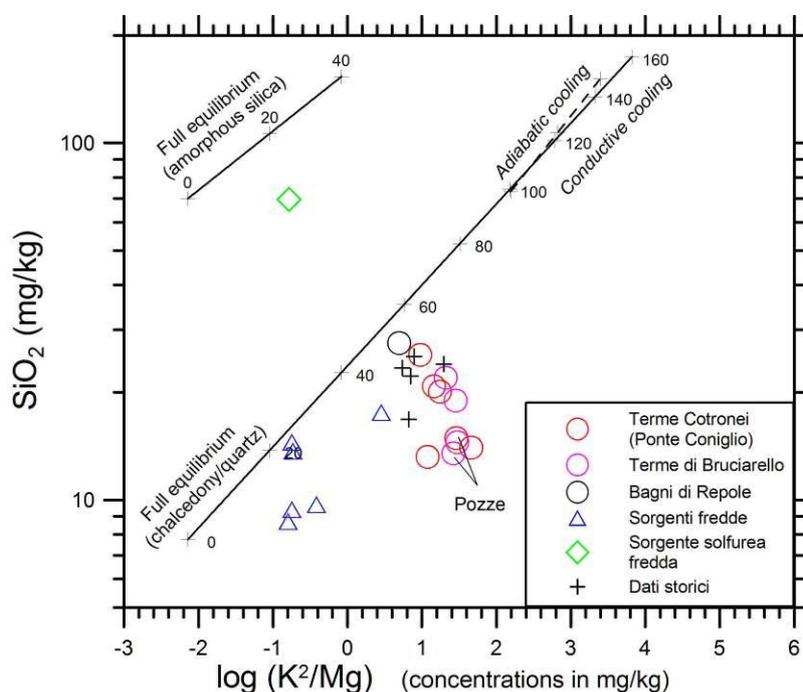


Figura 94 - Diagramma di correlazione $\log \text{SiO}_2$ vs. $\log (\text{K}^2/\text{Mg})$ (da [Giggenbach et al., 1994](#)) per le acque termali e fredde della zona di Cotronei-Bruciarello-Repole. Le due linee di equilibrio globale sono vincolate dal geotermometro K^2/Mg e dalla solubilità di calcedonio/quarzo (linea inferiore) e silice amorfa (linea superiore).

Poiché le acque termali di Ponte Coniglio – Cotronei provengono direttamente dai graniti senza interagire con i soprastanti depositi evaporitici miocenici, è utile considerare le indicazioni fornite dal geotermometro Na-K, anche attraverso il diagramma di correlazione $\log \text{SiO}_2$ vs. $\log (\text{Na}/\text{K})$ di **Figura 95**, sul quale sono rappresentate due linee di equilibrio globale, vincolate rispettivamente:

- (i) dal geotermometro Na-K di Fournier (1979) e dalla solubilità del quarzo di Fournier (1973);
- (ii) dal geotermometro Na-K di Giggenbach (1988) e dalla solubilità di quarzo/calcedonio di Giggenbach et al. (1994).

Entrambe sono rappresentative della condizione di equilibrio fra soluzione acquosa ed albite, K-feldspato, quarzo (o calcedonio), presumibilmente presenti come minerali di alterazione idrotermale (secondari) nell'acquifero ospitato nelle rocce cristalline.

Oltre ai dati analitici prodotti in questo studio e disponibili nella letteratura pertinente, nel grafico è rappresentata anche la composizione dell'*endmember* termale che verosimilmente origina, per diluizione, le acque termali di Ponte Coniglio - Cotronei. Solamente queste acque e l'*endmember* termale devono essere prese in considerazione, in quanto le acque termali di Bruciarello e Repole acquisiscono Na e K per dissoluzione incongrua di Al-silicati contenuti nei depositi evaporitici miocenici (vedi sopra) e, pertanto, non sono rappresentative del serbatoio ospitato nei graniti.

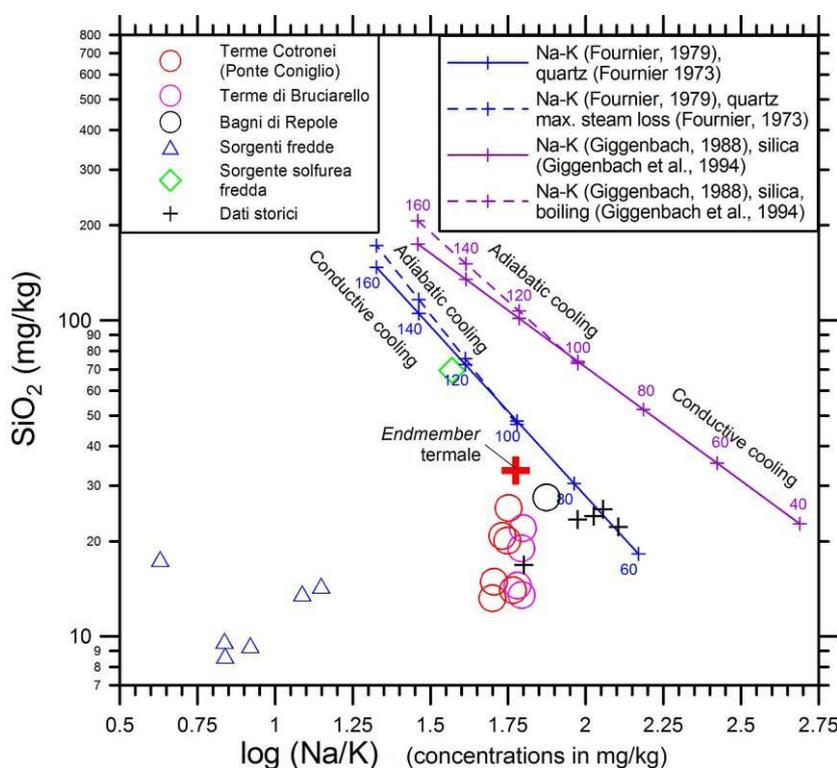


Figura 95 - Diagramma di correlazione $\log \text{SiO}_2$ vs. $\log (\text{Na}/\text{K})$ per le acque termali e fredde della zona di Cotronei-Bruciarello-Repole. Le due linee di equilibrio globale sono entrambe vincolate dalla solubilità di calcedonio/quarzo e dal geotermometro Na/K (vedi legenda).

Il diagramma mostra che il geotermometro della SiO_2 e il geotermometro Na-K sono in disequilibrio e che questo disequilibrio si riduce al diminuire della concentrazione di cloruro ed è minimo per l'*endmember* termale, ma comunque considerevole, soprattutto facendo riferimento alla

linea di equilibrio globale vincolata dal geotermometro Na-K di [Giggenbach \(1988\)](#) e dalla solubilità di quarzo/calcedonio di [Giggenbach et al. \(1994\)](#).

Questo disequilibrio è dovuto al fatto che il geotermometro della silice si ri-equilibra rapidamente a seguito di raffreddamento, mentre il geotermometro Na-K si riaggiusta molto più lentamente e tende a memorizzare le temperature presenti a maggiori profondità. La temperatura Na-K, poco influenzata dalla miscela con acque fredde, si attesta su valori di 100°C (geotermometro di [Fournier, 1979](#)) - 120°C (geotermometro di [Giggenbach, 1988](#)). È ragionevole ipotizzare che queste temperature siano presenti, quindi, nelle porzioni profonde o relativamente profonde del serbatoio ospitato nelle rocce cristalline.

5.5.7 Valori di $\delta^{34}\text{S}$ dell'acqua

Le due emergenze termali di Bruciarello e Repole hanno valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(6+)}$ di $+22.77\% \pm 0.23\%$ e $+23.01\%$, confrontabili fra di loro e debolmente maggiori di quelli dei gessi messiniani ($+21.8\%$). Le Terme di Cotronei mostrano valori più elevati (arricchiti nell'isotopo pesante) di $+38.60\% \pm 0.78\%$. I differenti valori isotopici sono il risultato di diversi processi di frazionamento isotopico in atto, fra i quali quello principale è molto probabilmente la riduzione batterica del solfato (BSR) a solfuro. In effetti, il solfuro è presente nei tre siti termali in esame, con valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(2-)}$ di $-2.88\% \pm 0.3\%$ a Cotronei, di -4.78% a Repole e di $+1.60\%$ a Bruciarello.

A partire dai dati analitici, è stato stimato il fattore di frazionamento fra H_2S e SO_4^{2-} , tenendo conto della speciazione del solfuro e dei frazionamenti all'equilibrio alla temperatura di emergenza per le coppie $\text{HS}^- - \text{H}_2\text{S}$ (g, aq) (ϵ da -1.24% a -1.29%) e $\text{S}^{2-} - \text{H}_2\text{S}$ (g, aq) (ϵ da -7.51% a -7.83% ; [Marini et al., 2011](#)). I valori di $\delta^{34}\text{S}$ dell' H_2S sono risultati -1.68% , -3.66% e $+2.66\%$ per le acque termali di Cotronei, Repole e Bruciarello rispettivamente. Conseguentemente, i valori di $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)-\text{S}(-2)}$ sono risultati $+41.2\%$, $+27.95\%$, e $+21.14\%$, in accordo con i frazionamenti cinetici tipicamente osservati nella BSR, suggerendo che questo processo avviene nei sistemi termali considerati.

Nel diagramma di correlazione di [Figura 96](#), i valori di $\delta^{34}\text{S}$ di solfato e solfuro sono contrastati con le concentrazioni di entrambe le specie dello zolfo. Sono riportate, inoltre, le concentrazioni di solfato e solfuro disciolti ed i valori isotopici attesi per riduzione batterica del solfato, calcolati tramite le equazioni (20) e (23), tenendo conto dei valori di $\Delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)-\text{S}(-2)}$ sopra citati ed assumendo separazione del solfuro a sistema aperto. Le curve teoriche sono state ottenute partendo sia dall'*endmember* messiniano sia da quello del Trias superiore. Partendo dal $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(+6)}$ delle evaporiti Messiniane, il decorso del processo di BSR è estremamente limitato e non rappresentabile nel

grafico per Bruciarello e Repole, mentre è decisamente maggiore per le Terme di Cotronei, soprattutto nel caso della sorgente triassico superiore.

Data l'assenza, in affioramento nell'area di interesse, di successioni evaporitiche riferibili al Triassico Superiore, è probabile che i depositi Messiniani siano la sola sorgente del solfato disciolto non solo per i sistemi termali di Bruciarello e Repole, ma anche per le Terme di Cotronei. In quest'ultimo sito è possibile che il solfato disciolto sia acquisito dalle acque meteoriche di ricarica, nel corso della loro discesa verso l'acquifero termale.

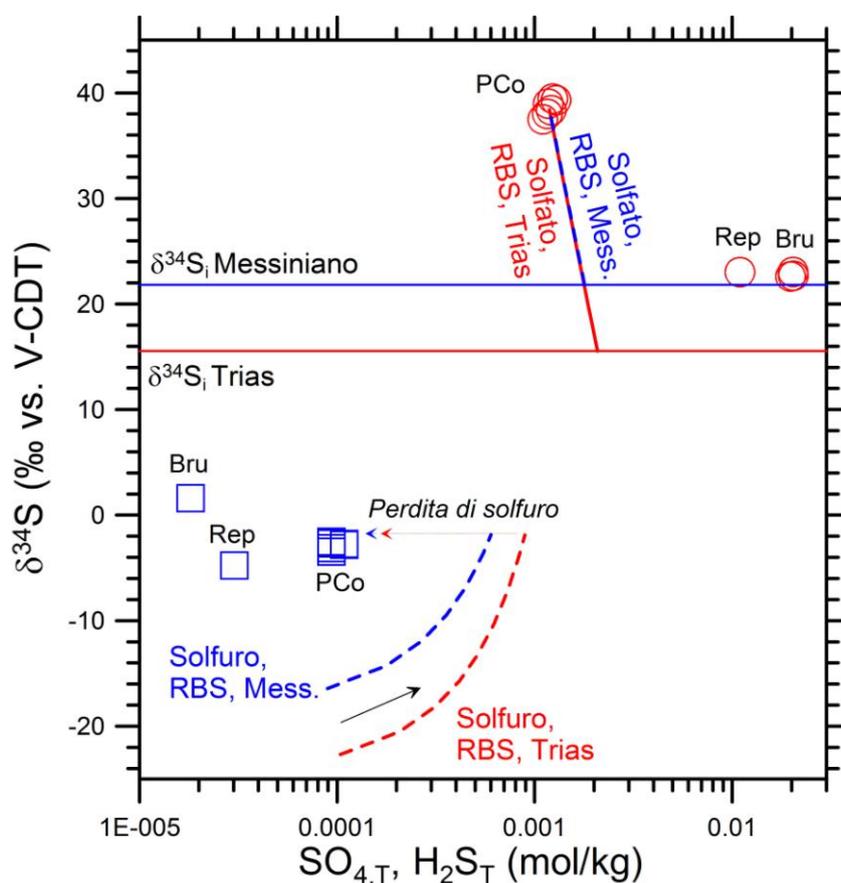


Figura 96 - Diagramma di correlazione fra valore di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato e del solfuro disciolto e concentrazione di di queste specie chimiche per le acque termali di Cotronei-Ponte Coniglio (PCo), Bruciarello (Bru) e Bagni di Repole (Rep). Il diagramma mostra anche l'effetto teorico della riduzione batterica del solfato e della corrispondente produzione di solfuro per un'acqua termale contenente solfati disciolti provenienti da depositi evaporitici messiniani e del Triassico Superiore.

5.5.8 Valori di $\delta^{18}\text{O}$ e δD dell'acqua

Il diagramma di correlazione fra valori di $\delta^{18}\text{O}$ e valori di $\delta^2\text{H}$ (Figura 97) mostra che i campioni di Cotronei-Ponte Coniglio, Bruciarello e Repole di Italiano et al. (2010) divergono significativamente da quelli prodotti in questo studio e pertanto non saranno oggetto di discussione.

Il grafico di Figura 97 mostra anche che i campioni di Cotronei-Ponte Coniglio, Fonte Bruciarello e Repole di questo studio sono posizionati in prossimità della retta meteorica della Calabria settentrionale (NCMWL), confermando la loro origine meteorica. Anche i due campioni delle Pozze di Bruciarello sono situati nei pressi di questa retta, nonostante siano caratterizzati da valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ sensibilmente più elevati a causa di evaporazione alla superficie.

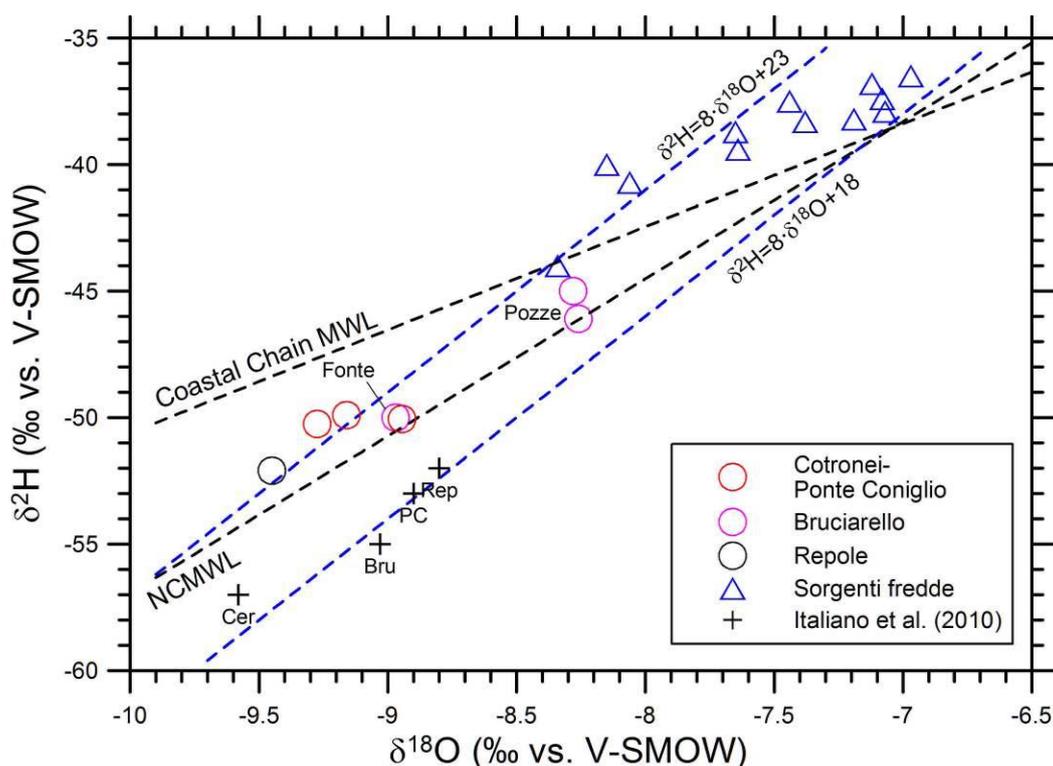


Figura 97 - Diagramma di correlazione tra i valori di $\delta^{18}\text{O}$ ed i valori di $\delta^2\text{H}$ per le acque termali e fredde della zona di Cotronei-Bruciarello-Repole. Nel diagramma sono riportate la retta meteorica della Calabria Settentrionale e quella della Catena Costiera, nonché altre 2 rette meteoriche con pendenza 8 ed eccesso di deuterio di 18‰ e 23‰ rispettivamente.

La maggior parte delle sorgenti fredde, invece, si trova al di sopra o in prossimità della retta meteorica della Catena Costiera, anche se alcune sono situate dove questa retta converge con la NCMWL. Inoltre, esse sono per lo più comprese fra le due rette meteoriche che hanno la stessa pendenza della retta globale ed intercetta (ossia eccesso di deuterio) di +18 e +23. E' possibile, quindi, che le acque meteoriche scaricate dalle sorgenti fredde siano affette da fenomeni evaporativi

prima della infiltrazione nei circuiti sotterranei e/o che il vapore acqueo atmosferico delle piogge pertinenti provenga almeno in parte dal Mediterraneo.

Inoltre, le acque sorgive fredde sono isotopicamente più pesanti delle acque termali di Cotronei-Ponte Coniglio, Bruciarello e Repole, nonostante le prime emergano a quote di 370-1000 m slm, mentre le seconde si scaricano ad altitudini inferiori, comprese fra 129 e 162 m slm.

In merito alle quote di infiltrazione delle acque termali, i valori impoveriti in isotopi pesanti suggeriscono che le quote delle aree di infiltrazione (ricarica) siano decisamente elevate. Le funzioni quota vs. $\delta^2\text{H}$ (equazione 12) e quota vs. $\delta^{18}\text{O}$ (equazione 11) forniscono valori di 1660 - 1846 m s.l.m. per le Terme di Cotronei, di 1655 - 1771 m s.l.m. per le Terme di Bruciarello e di 1800 - 2000 m s.l.m. per i Bagni di Repole. Questi ultimi, decisamente elevati, sono probabilmente dovuti ad effetti di diluizione, come indicato dalle caratteristiche chimiche di queste acque (vedi sopra).

Data la posizione dei sistemi termali nel settore orientale dell'Arco Calabro Settentrionale e data la provenienza dei venti principali da ovest, le acque possono aver subito processi evaporativi secondari che possono aver portato ad un impoverimento dei valori isotopici, come discusso nel capitolo 4 ed accennato poco sopra. Le altitudini di infiltrazione stimate sono comunque concordi con le quote dell'altopiano della Sila, situato ad ovest delle emergenze termali.

5.5.9 Discussioni e conclusioni

Sia le caratteristiche geologiche ed idrogeologiche dell'area di interesse sia i dati idro-geochimici delle acque termali di Ponte Coniglio, Bruciarello e Bagni di Repole suggeriscono la presenza di un sistema geotermico primario profondo, ospitato all'interno del basamento cristallino, e di sistemi secondari più superficiali sviluppati entro i depositi sedimentari miocenici. Come mostrato schematicamente in **Figura 80**, gli acquiferi secondari sono confinati, probabilmente, al letto dai graniti ed altre rocce del basamento cristallino non fratturate ed al tetto dalle argille bituminose tripolacee tortoniane; sia le prime che le seconde sono caratterizzate da una bassa permeabilità. Tuttavia, la permeabilità delle rocce del basamento cristallino aumenta localmente lungo le zone di frattura/faglia, che rappresentano via di risalita delle acque termali provenienti dal sistema geotermico primario. Ad est, le unità Plio-pleistoceniche impermeabili o scarsamente permeabili costituiscono una barriera idraulica che favorisce la risalita verso la superficie delle acque termali.

Le acque termali mostrano marcate variazioni composizionali, Na(Ca)-Cl a Ponte Coniglio-Cotronei, Na(Ca)-Cl(SO₄) a Bruciarello, Na-SO₄(Cl) a Repole e Na-SO₄ a Cerenza, accompagnate da variazioni di salinità.

Dal momento che le acque delle Terme di Cotronei sono le uniche ad essere captate direttamente nel basamento cristallino, è lecito supporre che esse siano rappresentative del serbatoio geotermico primario profondo, mentre l'interazione di queste acque con le successioni evaporitiche mioceniche, che ospitano serbatoi geotermici secondari a Bruciarello e Repole, determina le variazioni di composizione e salinità a cui si è fatto cenno.

In base ai costituenti conservativi, sia chimici (Cl e Li) sia isotopici (valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ dell'acqua) è stato possibile individuare l'*endmember* termale di Cotronei-Ponte Coniglio che ha concentrazione di Cl di circa 1700 mg/L ed è il capostipite da cui derivano anche le acque termali di Bruciarello e Repole.

In entrambi i siti, l'*endmember* termale si infiltra entro i depositi evaporitici miocenici e subisce importanti cambi composizionali causati da dissoluzione di anidrite (o gesso) ed Al-silicati di sodio (es. albite) accompagnata da precipitazione di calcite e minerali delle argille (es. caolinite). Gli scambi di massa irreversibili dovuti a questi processi sono stati quantificati (vedi [Tabella 17](#)).

I calcoli di speciazione-saturazione hanno evidenziato differenti stati di saturazione nei confronti delle fasi minerali che controllano i geotermometri di interesse. I geotermometri della silice indicano temperature di $55 \pm 2^\circ\text{C}$ per l'*endmember* termale di Cotronei-Ponte Coniglio, $46 \pm 2^\circ\text{C}$ per Bagni di Repole e $51 \pm 2^\circ\text{C}$ per Bruciarello. Queste temperature sarebbero presenti nei serbatoi secondari degli ultimi due siti e nella parte sommitale del serbatoio primario ospitato nelle rocce cristalline.

Il geotermometro Na-K indica invece temperature di $100 - 120^\circ\text{C}$ che sarebbero presenti nelle porzioni profonde o relativamente profonde del serbatoio ospitato nelle rocce cristalline.

Per Bruciarello e Repole, i valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(6+)}$ sono confrontabili ($+23.01\%$ e $+22.77\% \pm 0.23\%$) e concordanti con quelli dei gessi messiniani ($+21.8\%$ in media). Le acque delle Terme di Cotronei hanno invece valori di $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}(6+)}$ più elevati, $+38.60\% \pm 0.78\%$, a causa dell'effetto di riduzione batterica del solfato, anch'esso derivante, molto probabilmente, da dissoluzione di gesso e/o anidrite messiniani. È possibile che il solfato disciolto sia acquisito dalle acque meteoriche nel corso della loro discesa verso l'acquifero termale.

I valori del $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ evidenziano l'origine meteorica per tutti i sistemi termali, con quote di infiltrazione di 1650 – 1850 m s.l.m. circa, compatibili con l'altopiano della Sila situato alcuni chilometri ad ovest delle zone di emergenza

Assumendo un gradiente geotermico di circa $33^\circ\text{C}/\text{km}$, una temperatura per il serbatoio termale profondo compresa fra i 55 ed i 110°C e una temperatura media atmosferica di 6°C nell'area di ricarica (altopiano della Sila), si può ipotizzare che le acque meteoriche discendano a profondità

comprese fra 1500 e 3100 m, dove l'acquifero termale di interesse è localizzato. Questi dati confermerebbero la localizzazione del serbatoio geotermico primario entro il basamento cristallino.

5.6 Cassano allo Ionio

Per completezza è stata riportata di seguito una breve descrizione del sistema termale di Cassano allo Ionio (Terme Sibarite). Il sistema in questione è stato studiato nel dettaglio da [Apollaro et al. 2012](#). Data la completezza del lavoro, di seguito saranno fornite solo le informazioni essenziali. Per ulteriori approfondimenti si rimanda al lavoro sopra citato.

Le Terme di Cassano allo Ionio ricadono nell'esteso bacino di Cassano (Cosenza - Piana di Sibari) dove, Unità Carbonatiche mesozoiche (Unità del Pollino) affiorano in finestra tettonica, ricoperte da depositi sedimentari Plio-Pleistocenici.

Le terme Sibarite e le acque termominerali individuate in prossimità dello stabilimento hanno evidenziato: composizioni da Ca-SO₄ a Ca-SO₄-HCO₃, valori di pH circa neutri da 6.9 a 7.6, temperature di emergenza da 16 a 25.5 °C, potenziale redox variabile (da -0.23 a 0.2 V) e valori di TDS compresi fra 20 e 35 meq/l. Le portate totali risultano di circa 130 l/s.

La solubilità del calcedonio e il geotermometro K-Mg hanno fornito temperature di equilibrio prossime ai 33°C. I valori di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato disciolto risultano vincolati dalla miscelazione delle acque termominerali con le acque superficiali fredde, entrambe interagenti con le rocce carbonatico-evaporitiche del Trias superiore, nonché dalla riduzione batterica del solfato. Alla luce delle evidenze geologiche ed idrogeologiche dell'area, le caratteristiche geochemiche hanno suggerito che il circuito termale si sviluppa interamente all'interno delle sequenze sedimentarie riconducibili al Trias superiore, senza alcuna interazione con le evaporiti messiniane, la cui presenza, al di sotto delle Unità Triassiche risulta possibile.

I valori del $\delta^{18}\text{O}$ ([Gurrieri et al. 1984](#)) hanno permesso di individuare l'area di ricarica in prossimità del massiccio del Pollino ad altitudini medie di 950-1090 m s.l.m.

Assumendo un gradiente geotermico di circa 33°C/km, una temperatura per il serbatoio termale profondo di circa 33 °C e una temperatura media atmosferica di 11°C nell'area di ricarica (Massiccio del Pollino), si può ipotizzare che le acque meteoriche discendano a profondità massima di 600 m, dove l'acquifero termale di interesse è localizzato.

L'interazione con l'acquifero profondo permette ai fluidi di acquisire calore e raggiungere l'equilibrio termo-dinamico alle temperature suggerite dai geotermometri. Una volta riscaldate, le acque termominerali giungono in superficie in tempi relativamente brevi lungo sistemi di faglie sub-verticali e fratture, preservando le loro caratteristiche fisico-chimiche.

6. Il tempo medio di residenza delle acque termali della Calabria settentrionale

Come sottolineato da [Clark e Fritz, \(1997\)](#), l'uso del termine "età" per le acque sotterranee è ingannevole per due ragioni:

(1) solo il tritio è parte della molecola d'acqua e può quindi essere usato per stabilirne l'età, mentre tutti gli altri metodi di datazione (vedi sotto) implicano costituenti disciolti la cui concentrazione nella soluzione acquosa è controllata da numerosi processi fisico-chimici e biologici;

(2) la miscela idrodinamica e la convergenza di differenti flussi idrici possono coinvolgere una varietà di acque di origine ed età differenti; solo in alcuni casi (ad esempio gli acquiferi artesiani regionali) i gradienti di età vengono preservati lungo il flusso idrico.

Conseguentemente, a rigore, non si dovrebbe parlare di età delle acque sotterranee, ma di tempo medio di residenza nel circuito sotterraneo. Tuttavia, poiché questo termine improprio è ormai radicato nella letteratura scientifica, esso verrà impiegato anche in questa tesi.

6.1. Tecniche di datazione utilizzabili

Per valutare il tempo medio di residenza delle acque sotterranee "vecchie", che sono caratterizzate da assenza di tritio e cloro-fluoro carburi, viene generalmente utilizzato il metodo del radio-carbonio ([Clark e Fritz, 1997](#) ed opere citate), nonostante le notevoli incertezze dovute a differenti cause, quali:

(i) acquisizione di specie carbonatiche per dissoluzione di calcite e dolomite,

(ii) aggiunta di CO₂ geogenica di origine profonda,

(iii) aggiunta di specie carbonatiche disciolte prodotte per riduzione batterica del solfato e per metanogenesi,

(iv) perdita di ¹⁴C per diffusione.

Altre tecniche impiegate, meno frequentemente, per datare le acque sotterranee "vecchie" o "molto vecchie" sono basate sui radioisotopi ³²Si, ³⁶Cl, ³⁹Ar, ⁴⁰Ar, ⁸¹Kr, ¹²⁹I, ²²²Rn, ²²⁶Ra, sul disequilibrio ²³⁴U/²³⁸U, e sull'accumulo di ⁴He radiogenico (e.g., [Clark e Fritz, 1997](#); [Kazemi et al., 2006](#)).

Quest'ultimo può essere tentativamente usato per stabilire il tempo di residenza delle acque termali della Calabria settentrionale utilizzando i dati di [Italiano et al. \(2010\)](#), come discusso nel seguito.

6.2. Datazione delle acque sotterranee con ⁴He: generalità

L'elio radiogenico è prodotto principalmente per decadimento di ²³⁸U, ²³⁵U e ²³²Th che emettono particelle α, ciascuna delle quali si unisce con 2 elettroni trasformandosi in un atomo di ⁴He. Poco dopo la scoperta della radioattività di U e Th, l'accumulo dello He radiogenico nei minerali venne

proposto come strumento per stabilirne l'età da Ernest Rutherford ([Hurley, 1954](#)). Il metodo di datazione U-He di fasi solide è basato sull'ipotesi che i minerali contenenti U e Th trattengono tutto l'elio prodotto al loro interno. Tuttavia, il confronto fra le età U-He con quelle fornite da altre tecniche ha mostrato che le età U-He spesso sottostimano le età "vere" dei campioni a causa di ritenzione incompleta dell'elio.

A partire da questa evidenza, nel 1936 Savchenko (in [Spiridonov et al., 1983](#)) propose l'accumulo dell'elio come strumento di datazione delle acque sotterranee (vedi anche [Davis e DeWeist, 1966](#); [Marine, 1979](#); [Andrews e Lee, 1979](#)). Questo strumento si basa sull'ipotesi che l'He prodotto all'interno dei minerali viene trasferito all'acqua sotterranea e, conseguentemente, la concentrazione di He disciolto nell'acqua cresce all'aumentare del tempo di contatto acqua-roccia. Se il flusso di He può essere quantificato e se le sorgenti di ^4He esterne all'acquifero sono trascurabili, la concentrazione di ^4He disciolto dovrebbe essere proporzionale al tempo di residenza dell'acqua sotterranea. Partendo da queste ipotesi, nel seguito vengono ricavate le equazioni necessarie.

Il decadimento dello ^{238}U origina la serie dell'uranio, che include lo ^{234}U come figlio intermedio e termina con il ^{206}Pb stabile dopo l'emissione di 8 particelle α e 6 particelle β^- , come schematizzato dalla reazione:



dove $Q = 47.4$ MeV/atomo ([Wetherill, 1966](#)). L'isotopo ^{238}U ha una costante di decadimento $\lambda_{238} = 1.55125 \times 10^{-10}$ anni $^{-1}$ ([Steiger e Jäger, 1977](#)) e costituisce il 99.2743% dell'U naturale.

Il decadimento dello ^{235}U genera la serie dell'attinio, che termina con il ^{207}Pb stabile dopo l'emissione di 7 particelle α e 4 particelle β^- , come indicato dalla reazione:



dove $Q = 45.2$ MeV/atomo ([Wetherill, 1966](#)). L'isotopo ^{235}U ha una costante di decadimento $\lambda_{235} = 9.8485 \times 10^{-10}$ anni $^{-1}$ ([Steiger e Jäger, 1977](#)) e rappresenta lo 0.7200% dell'U naturale.

Il decadimento del ^{232}Th risulta nell'emissione di 6 particelle α e 4 particelle β^- , portando alla formazione di ^{208}Pb stabile come espresso dalla reazione:



dove $Q = 39.8$ MeV/atomo ([Wetherill, 1966](#)). L'isotopo ^{232}Th ha una costante di decadimento $\lambda_{232} = 4.9475 \times 10^{-11}$ anni $^{-1}$ ([Steiger e Jäger, 1977](#)) ed è virtualmente l'unico costituente del Th naturale, con un'abbondanza del 100.00%.

Poiché i tempi di dimezzamento³ di ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th sono molto maggiori di quelli dei rispettivi figli, le loro serie di decadimento soddisfano il requisito per il raggiungimento dell'equilibrio secolare. Quando viene raggiunta questa condizione, i figli intermedi decadono con la stessa velocità dei capostipiti. Quindi è possibile fare riferimento alle reazioni (38), (39) e (40), per calcolare le moli di ^4He prodotte per decadimento dello ^{238}U , dello ^{235}U e del ^{232}Th contenuti in 1 kg di roccia, ottenendo le seguenti relazioni:

$$[^4\text{He}_{238}] = 8 \cdot [\text{U}] \cdot f_{238} \cdot (1 - e^{-\lambda_{238}t}) \quad (41)$$

$$[^4\text{He}_{235}] = 7 \cdot [\text{U}] \cdot f_{235} \cdot (1 - e^{-\lambda_{235}t}) \quad (42)$$

$$[^4\text{He}_{232}] = 6 \cdot [\text{Th}] \cdot f_{232} \cdot (1 - e^{-\lambda_{232}t}) \quad (43)$$

dove 8, 7 e 6 indicano il numero di particelle α emesse per ogni atomo di ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th che decade, $[\text{U}]$ e $[\text{Th}]$ sono le concentrazioni di uranio totale e torio totale nella roccia, in moli/kg, f_{238} , f_{235} e f_{232} rappresentano l'abbondanza frazionaria di ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th rispettivamente, λ_{238} , λ_{235} e λ_{232} identificano la costante di decadimento dell'isotopo indicato, in anni^{-1} , e t è il tempo.

Le moli totali di He attese in 1 kg di acqua sono calcolate mediante la relazione:

$$[^4\text{He}]_{\text{W}} = \frac{[^4\text{He}_{238}] + [^4\text{He}_{235}] + [^4\text{He}_{232}]}{(W/R)} + [^4\text{He}]_{\text{ASW}} \quad (44)$$

dove:

- $[^4\text{He}]_{\text{ASW}}$ è la concentrazione molale di ^4He nell'acqua di ricarica (l'acronimo ASW deriva dal termine Air-Saturated Water), che è stata considerata 2.10×10^{-9} moli/kg, in base alla P_{He} atmosferica media di 5.24×10^{-6} bar ed alla temperatura di 10°C ($K_{\text{H,He}} = 4.01 \times 10^{-4}$ moli/kg \times bar⁻¹).

- (W/R) indica il rapporto massico acqua/roccia, che è definito dalla seguente relazione:

$$(W/R) = \frac{\rho_{\text{W}} \cdot \theta}{\rho_{\text{R}} \cdot (1 - \theta)} \quad (45)$$

dove ρ_{R} e ρ_{W} sono le densità della roccia e dell'acqua, rispettivamente, e θ è la porosità dell'acquifero. Sostituendo la (8) nella (7) e introducendo la concentrazione di He in eccesso, definita come segue: $[^4\text{He}]_{\text{EXC}} = [^4\text{He}]_{\text{W}} - [^4\text{He}]_{\text{ASW}}$, si ottiene:

$$[^4\text{He}]_{\text{EXC}} = \frac{\rho_{\text{R}} \cdot (1 - \theta)}{\rho_{\text{W}} \cdot \theta} \cdot ([^4\text{He}_{238}] + [^4\text{He}_{235}] + [^4\text{He}_{232}]) \quad (46)$$

³ Il tempo di dimezzamento $t_{1/2}$ è correlato inversamente alla costante di decadimento come espresso dalla relazione:
 $t_{1/2} = \ln 2 / \lambda$

Riportando la concentrazione di He in eccesso in funzione del tempo si ottiene la relazione necessaria per il calcolo del tempo di residenza dell'acqua nell'acquifero.

Seguendo [Kazemi et al. \(2006\)](#), il tempo di residenza dell'acqua nell'acquifero è dato dal rapporto fra la concentrazione di He ed il tasso di accumulo di elio nell'acqua di falda:

$$t = \frac{{}^4\text{He}}{J_{\text{He}}} \quad (47)$$

Il tasso di accumulo di elio nell'acqua di falda viene calcolato mediante la seguente relazione:

$$J_{\text{He}} = \frac{P_R}{\rho_W} \cdot (C_U \cdot P_U + C_{\text{Th}} \cdot P_{\text{Th}}) \cdot \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right) \quad (48)$$

dove C_U e C_{Th} sono le concentrazioni di U e Th nella roccia (in mg/kg) mentre P_U e P_{Th} sono i tassi di produzione di He per decadimento dell'U e del Th, per i quali [Kazemi et al. \(2006\)](#) forniscono i seguenti valori $P_U = 1.19 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{STP } \mu\text{g}_U^{-1} \text{ a}^{-1}$ e $P_{\text{Th}} = 2.88 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{STP } \mu\text{g}_{\text{Th}}^{-1} \text{ a}^{-1}$.

Ovviamente, le relazioni (41)-(46) ricavate in questo lavoro sono totalmente equivalenti a quelle proposte da [Kazemi et al. \(2006\)](#).

Il problema non sta in queste equazioni ma nel loro utilizzo. In effetti, tre differenti approcci sono stati seguiti per interpretare le concentrazioni di ${}^4\text{He}$ misurate nelle acque sotterranee, come discusso nel seguito (vedi [Castro et al., 2000](#)).

Approccio 1 – Tutto lo ${}^4\text{He}$ radiogenico contenuto nell'acqua è derivato da produzione in situ, ossia dalle rocce dell'acquifero. Ciò determina la presenza di acque molto vecchie e pressoché immobili e talora di sistemi che sono rimasti chiusi dal momento della sedimentazione. In questo scenario, il tempo medio di residenza dell'acqua richiesto per spiegare la concentrazione di ${}^4\text{He}$ radiogenico disciolto generalmente varia da milioni a centinaia di milioni di anni (e.g., [Mazor, 1972](#); [Marty et al., 1988](#); [Tolstikhin et al., 1996](#); [Pinti et al., 1997](#)).

Approccio 2 – Secondo altri autori (ad esempio [Torgersen e Clarke, 1985](#), [Torgersen e Ivey, 1985](#), [Stute et al. 1992](#) e [Castro et al., 1998a,b](#)) la circolazione dell'acqua è più rapida di quanto stimato in base all'approccio 1, fatto che implica l'esistenza di un flusso verticale di ${}^4\text{He}$ da una o più sorgenti esterne, fra le quali la crosta profonda è probabilmente quella più importante. La produzione in-situ fornirebbe invece un contributo subordinato.

Approccio 3 – Più recentemente, [Solomon et al. \(1996\)](#) hanno proposto un differente approccio interpretativo per gli acquiferi poco profondi in cui l'acqua circola velocemente, assumendo che tutto lo ${}^4\text{He}$ in eccesso (non-atmosferico) risulta da produzione in situ nella roccia. Questo He è rilasciato dalle rocce all'acqua per *weathering*. [Solomon et al. \(1996\)](#) hanno stimato che il tasso di rilascio dello ${}^4\text{He}$ dalle rocce all'acqua è circa 100 volte maggiore di quello supportato da

decadimento di U e Th. Si tratterebbe di ^4He radiogenico “vecchio”, ossia precedentemente accumulato nella roccia in periodi di tempo superiori al miliardo di anni. Questo terzo approccio interpretativo richiede sia la presenza di rocce estremamente vecchie nell’acquifero di interesse, sia che esso si comporti come un sistema chiuso, ossia la assenza di un flusso verticale di ^4He da una o più sorgenti esterne.

A causa della complessità dell’argomento, i dati di elio sono stati interpretati, da alcuni autori (ad esempio [Torgersen e Ivey, 1985](#)) utilizzando dei modelli di flusso e trasporto. Tuttavia, questi modelli implicano parametri che non sono noti; ciò determina ulteriori incertezze e complicazioni nella interpretazione dei dati di elio, invece di renderla più affidabile e più semplice. Ad esempio, facciamo riferimento alla semplice equazione di advezione-dispersione ([Castro et al., 2000](#)):

$$v_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + D_T \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = J_{\text{He}} \quad (49)$$

dove:

- v_x è la velocità dell’acqua nei pori in direzione orizzontale,
- x e z sono le distanze orizzontale e verticale, rispettivamente,
- C è la concentrazione di ^4He ,
- J_{He} è il tasso di accumulo di elio nell’acqua di falda dovuto alla produzione in situ (vedi equazione 11),
- D_T è il coefficiente di dispersione idrodinamica che, a sua volta, viene calcolato mediante la relazione seguente ([Freeze e Cherry, 1979](#)):

$$D_T = \alpha_T \cdot v_x + D^* \quad (50)$$

in cui:

- α_T è la dispersività trasversale, ossia verticale, in quanto viene considerato trascurabile il trasporto dispersivo longitudinale,
- D^* è il coefficiente di diffusione molecolare nel mezzo poroso.

Dato che le incertezze su v_x , α_T e D^* sono considerevoli, anche le concentrazioni di He calcolate risultano notevolmente incerte.

In base alla precedente discussione, è stato scelto un approccio empirico per la datazione delle acque sotterranee mediante lo ^4He . Questo approccio è stato sviluppato attraverso il confronto fra le età stimate utilizzando il radio-carbonio con le concentrazioni di He radiogenico in eccesso, sia per l’acquifero Bunter Sandstone, Nottinghamshire, Inghilterra ([Andrews e Lee, 1979](#)) sia per gli acquiferi Carrizo, Texas, Ojo Alamo e Nacimiento, New Mexico e Auob Sandstone, Namibia ([Castro et al., 2000](#)), vedi [Figura 98](#). L’acquifero dello Auob Sandstone è stato scelto come

riferimento, in quanto le sue concentrazioni di $[^4\text{He}]_{\text{EXC}}$ sono confrontabili con quelle delle acque termali della Calabria settentrionale. Quindi, sono state calcolate le curve tempo- $[^4\text{He}]_{\text{EXC}}$ per basalti, carbonati e graniti, mediante le equazioni (41)-(46), per un rapporto W/R di 0.001, in modo da riprodurre in prima approssimazione i dati dell'acquifero Auob Sandstone.

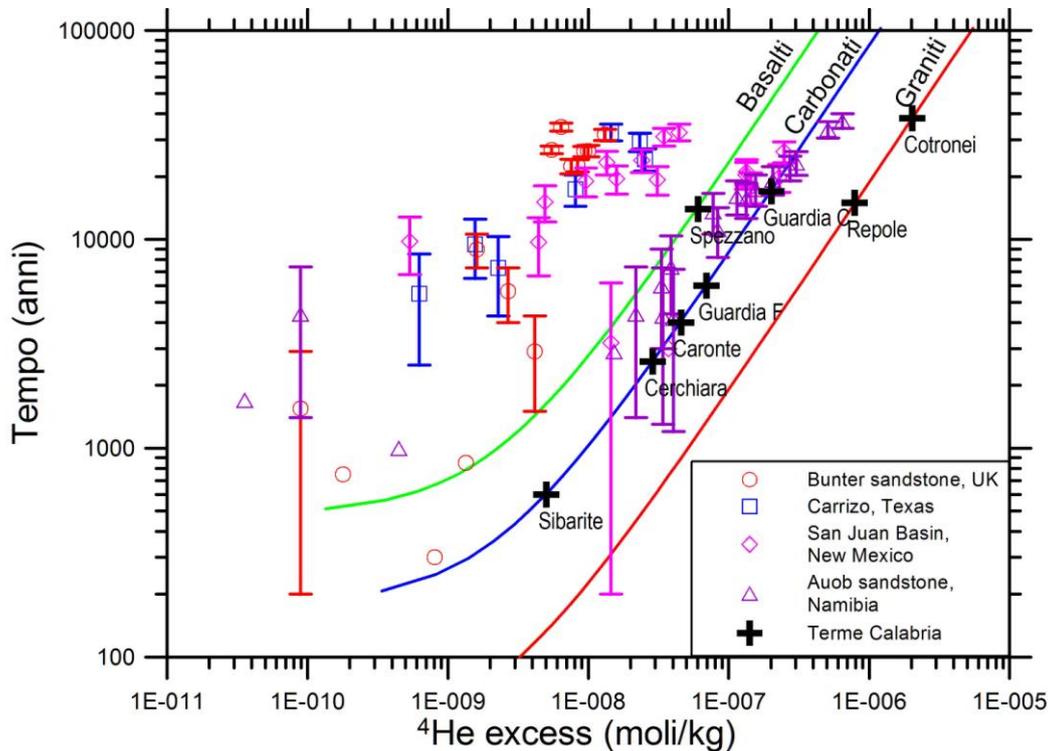


Figura 98 - Confronto fra età stimate mediante il radio-carbonio e concentrazioni di He radiogenico in eccesso sia per l'acquifero Bunter Sandstone, Nottinghamshire, Inghilterra (Andrews e Lee, 1979) sia per gli acquiferi Carrizo, Texas, Ojo Alamo e Nacimiento, New Mexico e Auob Sandstone, Namibia (Castro et al., 2000). Sono mostrate anche le curve tempo di residenza- $[^4\text{He}]_{\text{EXC}}$ per basalti, carbonati e graniti, sulle quali sono stati posizionati i dati di $[^4\text{He}]_{\text{EXC}}$ per le acque termali della Calabria Settentrionale (da Italiano et al., 2010).

Ciò equivale ad assumere che lo He radiogenico in eccesso contenuto in 1 kg di acqua sia prodotto per decadimento dell'U e del Th contenuti in 1000 kg di rocce, le cui concentrazioni di U e Th sono uguali alle concentrazioni medie di questi due elementi riportate da Faure (1986), Tabella 18.1, ossia:

- [U] = 1.9 ppm e [Th] = 1.2 ppm per le rocce carbonatiche,
- [U] = 4.8 ppm e [Th] = 21.5 ppm per le rocce granitiche,
- [U] = 0.43 ppm e [Th] = 1.6 ppm per i basalti.

In tal modo sono state ottenute le seguenti funzioni lineari fra tempo di residenza, t in anni, e concentrazione di ^4He in eccesso, $[^4\text{He}]_{\text{EXC}}$ in mol/kg:

$$t = 8.500 \times 10^{+10} \times [^4\text{He}]_{\text{EXC}} + 178 \quad \text{per le rocce carbonatiche} \quad (51)$$

$$t = 1.874 \times 10^{+10} \times [{}^4\text{He}]_{\text{EXC}} + 39.3 \quad \text{per le rocce granitiche} \quad (52)$$

$$t = 2.292 \times 10^{+11} \times [{}^4\text{He}]_{\text{EXC}} + 481 \quad \text{per i basalti} \quad (53)$$

6.3. Tentativo di datazione delle acque termali della Calabria settentrionale con ${}^4\text{He}$

Come già accennato più sopra, [Italiano et al. \(2010\)](#), hanno determinato le concentrazioni dei gas disciolti, fra cui lo He, per le acque termali della intera Regione Calabria. Purtroppo, le concentrazioni dei gas disciolti inizialmente ottenute in cm^3 STP/L non sono state presentate da [Italiano et al. \(2010\)](#), che hanno invece riportato le concentrazioni ricalcolate in percentuali in volume, “*to make the analyses of the dissolved gases an homogeneous data set*” [sic].

Per ovviare a questa ingiustificabile perdita di informazione, in questo lavoro, le concentrazioni di He sono state riferite nuovamente all’unità di massa del solvente acquoso. Prima è stata calcolata la pressione parziale di He, P_{He} , mediante la legge di Dalton:

$$P_{\text{He}} = \frac{X_{\text{He}}}{X_{\text{CO}_2}} \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (54)$$

in cui:

- X_{He} e X_{CO_2} sono le frazioni molari di He e CO_2 , rispettivamente, ottenute dividendo per 100 le percentuali in volume riportate nella Tabella 4 di [Italiano et al. \(2010\)](#).
- P_{CO_2} è la pressione parziale di CO_2 , ottenuta mediante calcoli di speciazione-saturazione a partire dai dati analitici delle acque termali di interesse elencati nella Tabella 2 di [Italiano et al. \(2010\)](#).

Poi è stata calcolata la molalità dell’He disciolto mediante la relazione:

$$m_{\text{He}} = K_{\text{H,He}} \cdot P_{\text{He}} \quad (55)$$

dove $K_{\text{H,He}}$ rappresenta la costante di Henry dello He, estratta dal database termodinamico del *software package* EQ3/6 ([Wolery and Jarek, 2003](#); [Wolery and Jove-Colon 2007](#)). La dipendenza di $K_{\text{H,He}}$ dalla temperatura è espressa dalla seguente equazione polinomiale (T in $^{\circ}\text{C}$):

$$\log K_{\text{H,He}} = -1.785 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 5.529 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 2.895 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.3737 \quad (56)$$

valida fra 0 e 100°C . Dalla molalità dell’He disciolto calcolata mediante la (55) è stata sottratta la molalità della ASW, che è stata considerata 2.10×10^{-9} moli/kg (vedi sopra), in modo da ottenere la $[{}^4\text{He}]_{\text{EXC}}$. Quest’ultima è stata inserita nelle equazioni (51) o (52) o (53), a seconda della litologia dell’acquifero termale, ottenendo il tempo medio di residenza calcolato, t_C . Ove possibile è stata calcolata la mediana dei t_C ed essa è stata scelta come tempo medio di residenza adottato, t_A . Nel caso di Caronte (Sambiase), per cui si osserva un forte contrasto fra i due valori di t_C , è stato considerato più attendibile ed adottato il t_C minore, anche se non vi è nessuna ragione particolare

per preferirlo al t_C maggiore. I dati di partenza ed i risultati, inclusi i tempi medi di residenza adottati, t_A , sono elencati in **Tabella 19**.

Tabella 19 - Concentrazioni di He e CO₂ delle acque termali della Calabria settentrionale (dati da [Italiano et al., 2010](#)), tempi medi di residenza calcolati, t_C , mediante le equazioni (51) o (52) o (53), a seconda della litologia dell'acquifero termale, e tempi medi di residenza adottati, t_A . R indica la litologia dell'acquifero: C = rocce carbonatico-evaporitiche, G = graniti, B = basalti.

Sito	He	CO ₂	P _{CO2}	P _{He}	log K _{H,He}	m _{He}	m _{He,EXC}	R	t _C	t _A
	vol%	vol%	bar	bar		mol/kg	mol/kg		anni	anni
Caronte	1.42E-02	2.32	2.02E-02	1.24E-04	-3.4133	4.78E-08	4.57E-08	C	4062	4000
Caronte	7.93E-02	1.4	8.86E-02	5.02E-03	-3.4131	1.94E-06	1.94E-06	C	(164707)	
Cerchiara	8.84E-03	3.83	2.73E-02	6.31E-05	-3.4152	2.42E-08	2.21E-08	C	2061	2600
Cerchiara	1.06E-02	3.82	3.51E-02	9.73E-05	-3.4156	3.74E-08	3.53E-08	C	3177	
Guardia C	5.28E-02	13.86	2.27E-01	8.67E-04	-3.4124	3.35E-07	3.33E-07	C	28493	17000
Guardia C	2.82E-02	29.57	1.90E-01	1.82E-04	-3.4096	7.07E-08	6.86E-08	C	6010	
Guardia F	1.21E-02	2.78	4.22E-02	1.84E-04	-3.4106	7.14E-08	6.93E-08	C	6068	6000
Sibarite	5.59E-03	3.25	1.07E-02	1.85E-05	-3.4143	7.12E-09	5.02E-09	C	605	600
Sibarite	3.90E-04	3.29	2.00E-02	2.37E-06	-3.4134	9.17E-10	(-1.18E-09)	C	-	
Cotronei	1.65E-01	0.01	5.52E-04	9.10E-03	-3.4152	3.50E-06	3.50E-06	G	65601	38000
Cotronei	2.92E-01	0.08	3.92E-04	1.43E-03	-3.4156	5.49E-07	5.47E-07	G	10289	
Cotronei	1.46E-01	0.02	1.41E-04	1.03E-03	-3.4146	3.96E-07	3.94E-07	G	7431	
Cotronei	2.85E-01	0.02	9.91E-04	1.41E-02	-3.4145	5.43E-06	5.43E-06	G	101867	
Repole	5.68E-02	0.07	1.94E-03	1.57E-03	-3.4140	6.07E-07	6.05E-07	G	11381	15000
Repole	6.93E-02	0.07	2.56E-03	2.53E-03	-3.4140	9.75E-07	9.73E-07	G	18282	
Spezzano	6.13E-03	0.31	8.16E-03	1.61E-04	-3.4131	6.23E-08	6.02E-08	B	14285	14000

Le età calcolate sono affette da considerevoli incertezze, sia insite nella calibrazione del metodo, sia dovute a possibili processi interferenti, ossia:

- (i) diffusione di elio nell'acquifero di interesse dagli strati adiacenti ([Andrews et al., 1982](#));
- (ii) miscela dell'acqua termale con acque "giovani", povere di He, di circolazione poco profonda;
- (iii) risalita di gas profondi contenenti He lungo faglie e fratture ([Clark e Fritz, 1997](#)); questo fenomeno è atteso in aree sismicamente attive, come la Calabria, ma sembra coinvolgere unicamente gas crostali e atmosferici come indicato dai valori del rapporto isotopico ³He/⁴He e del rapporto He/Ne misurati da [Italiano et al. \(2010\)](#), che escludono contributi significativi di elio (e verosimilmente di altri gas) di provenienza mantellica.

Le incertezze insite nella calibrazione del metodo non riguardano il tempo medio di residenza “relativo” (ossia quello di un qualunque sistema rispetto ad un altro opportunamente scelto come riferimento) che è vincolato dalla misura dell’elio radiogenico in eccesso.

7. Sintesi dell'informazione disponibile sulle acque termali della Calabria settentrionale, relazioni fra le principali caratteristiche dei sistemi geotermici e sviluppi futuri

7.1. Sintesi delle informazioni geologiche, idrogeologiche e geochemiche acquisite in questo studio

Il lavoro di ricerca svolto in questa tesi di dottorato ha raggiunto i due obiettivi seguenti.

(1) Da un lato, ha prodotto una considerevole mole di dati chimici ed isotopici (valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ dell'acqua, valore di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato e del solfuro disciolto) sui serbatoi geotermici della Calabria settentrionale, e li ha interpretati nel contesto geologico-idrogeologico locale, ricostruendo il modello concettuale dei sistemi termali investigati.

(2) Dall'altro, sono state ricostruite, per la prima volta, le relazioni esistenti fra valori isotopici (valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ dell'acqua) e quota per le acque meteoriche locali. In questo modo è stata colmata una enorme lacuna conoscitiva. Per comprenderne la portata, basti pensare che gli unici dati isotopici di riferimento disponibili per l'intera Calabria erano costituiti (prima di questa tesi di dottorato) da 29 campioni di acqua di pioggia raccolti presso la stazione di Cosenza ed analizzati per i valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dell' H_2O da [Longinelli e Selmo \(2003\)](#). In questo lavoro di tesi di dottorato sono state ottenute sia le rette meteoriche locali della Calabria settentrionale, della Catena Costiera e della Sila sia le seguenti relazioni isotopi-quota (H , in metri):

$$\delta^{18}\text{O} = -0.00210 \cdot H - 5.25 \quad (\text{per la Catena Costiera e la Sila}) \quad (11)$$

$$\delta^2\text{H} = -0.0145 \cdot H - 26 \quad (\text{per la Sila}) \quad (12)$$

$$\delta^2\text{H} = -0.0145 \cdot H - 21 \quad (\text{per la Catena Costiera}). \quad (13)$$

Queste relazioni sono risultate fondamentali per la caratterizzazione dei sistemi termali. In particolar modo hanno fornito informazioni sull'origine delle acque esaminate (meteorica per tutti i sistemi), sulle quote di infiltrazione e, conseguentemente, sulla localizzazione delle aree di ricarica.

Queste, in aggiunta ai rapporti isotopici dello zolfo, alle funzioni geotermometriche e alle classiche tecniche di prospezione geochemica, hanno permesso di caratterizzare al meglio le aree di interesse e fornire dati sui processi in atto, tra cui la precipitazione di fasi minerali ed i fenomeni di riduzione batterica del solfato.

Attraverso l'approccio idro-geochemico ed isotopico è stato accertato che le unità carbonatiche o carbonatico-evaporitiche mesozoiche (Unità del Pollino e Unità di Lungro-Verbicaro) ospitano i principali serbatoi geotermici della Calabria settentrionale ([Tabella 20](#)), coerentemente con quanto appurato per la Sicilia da [Montanari et al. \(2014\)](#).

Come ampiamente discusso, le manifestazioni superficiali di questi serbatoi geotermici si ritrovano nelle aree di Guardia Piemontese, Cassano allo Ionio, Cerchiara di Calabria e Sambiasse, dove le successioni mesozoiche approssimano la superficie e i sistemi di faglie e fratture favoriscono la risalita delle acque termali in tempi relativamente brevi; di conseguenza, queste acque mantengono pressoché invariate le caratteristiche chimiche di serbatoio e subiscono diminuzioni di temperatura contenute.

Oltre all'acquifero mesozoico, i dati geologici, idrogeologici, idro-geochimici ed isotopici (valore di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato disciolto) hanno permesso di individuare serbatoi termali anche nelle successioni evaporitiche mioceniche. Le terme di Spezzano Albanese e i sistemi di Bruciarello e Repole forniscono chiare evidenze al riguardo. In particolare, nell'area di Caccuri-Cotronei, i livelli permeabili delle successioni sedimentarie mioceniche ospitano serbatoi secondari che sono in connessione idraulica con uno o più serbatoi primari ospitati nei sottostanti graniti.

Tabella 20 – Caratteristiche salienti dei sistemi geotermici della Calabria settentrionale: SIT è la salinità ionica totale, t è il tempo medio di residenza dell'acqua nel serbatoio geotermico, Q è la portata totale delle acque termali scaricate, V è il volume di acqua presente nel serbatoio geotermico.

Sito	Litologia serbatoio	Composizione acqua termale	SIT	T out	T serb	Prof.	t	Q	V
			meq/L	°C	°C	m	anni	L/s	km ³
Guardia P. Calde	Carbonati-evap. Mesozoico	Na-Cl-SO ₄	125-175	36-39	60	1500	17000	6	3.2
Guardia P. Fredda	Carbonati-evap. Mesozoico	Na-Cl-SO ₄	25-30	17-18	25	450	6000	95	18.0
Sambiasse-Caronte	Carbonati-evap. Mesozoico	Ca-SO ₄	65-70	36-38	50	1000	4000	112	14.1
Cerchiara	Carbonati-evap. Mesozoico	Na(Ca)-Cl(HCO ₃ -SO ₄)	24-30	29-30	45	1400	2600	100	8.2
Cassano allo Ionio-Sibarite	Carbonati-evap. Mesozoico	Ca-SO ₄ Ca-SO ₄ (HCO ₃)	20-35	22-26	33	600	600	130	2.5
Ponte Coniglio	Graniti	Na(Ca)-Cl	60-75	30-32	55-110	1500-3100	38000	3.5	4.2
Bruciarello	Graniti-Evaporiti Miocene	Na(Ca)-Cl(SO ₄)	170-200	28-33	51	1400	-	-	-
Repole	Graniti-Evaporiti Miocene	Na-SO ₄ (Cl)	85	25	46	1200	15000	2	0.95
Spezzano Albanese	Evaporiti Miocene	Na-Cl	≤ 300	25-27	30	850	14000	50	22.1

In aggiunta alle evidenze presentate e discusse nelle sezioni precedenti, un'ulteriore conferma sui litotipi che ospitano i sistemi geotermici di interesse è fornita da due costituenti disciolti conservativi (mobili), il boro ed il litio, che sono riportati nel diagramma di correlazione di **Figura 99**. Sul diagramma sono stati tracciati, per confronto, anche i rapporti B/Li rappresentativi delle

principali litologie di interesse (dati da Harder 1959, Stewart 1963, Kushnir, 1980, Sonnenfeld 1985)

I rapporti B/Li dei singoli sistemi sono generalmente coerenti con i rapporti B/Li delle litologie dell'acquifero di appartenenza. Nel dettaglio: Guardia Piemontese, Sambiasse, Cerchiara e Cassano allo Ionio si dispongono esattamente sulle rette vincolate dalla dissoluzione dell'halite e dei carbonati, mentre le acque provenienti dagli acquiferi miocenici, Spezzano e Cotronei/Caccuri, si distribuiscono rispettivamente sulla retta delle serpentiniti e delle anidriti, come atteso in base al contesto geologico-idrogeologico delle due aree termali. Solamente l'emergenza di Repole occupa una posizione inattesa, lungo la retta delle serpentiniti, probabilmente a causa di caratteri anomali locali (arricchimento in B?) nella successione sedimentaria.

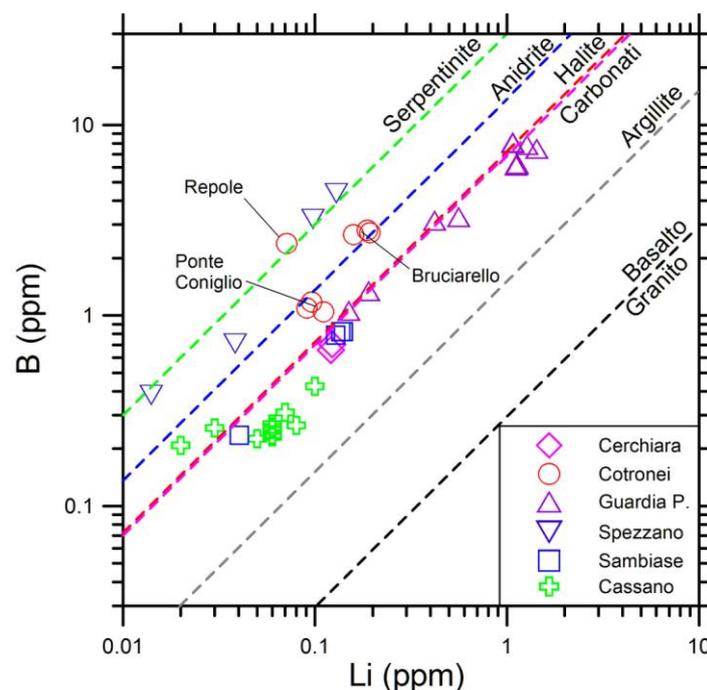


Figura 99 - Diagramma di correlazione B vs. Li. Sono riportati i rapporti relativi ai sistemi termali oggetto di studio. Sul diagramma sono stati tracciati anche i rapporti B/Li rappresentativi delle principali litologie di interesse (dati da Stewart 1963, Harder 1959, Sonnenfeld 1985 e Kushnir, 1980).

Sotto l'aspetto chimico, i sistemi termali calabresi hanno mostrato considerevoli differenze di composizione e salinità, principalmente a causa della interazione con differenti litotipi (Tabella 20). L'interazione con le rocce delle successioni carbonatico-evaporitiche mesozoiche conferisce alle acque composizioni da Na-Cl-SO₄ a Ca-SO₄ a Ca-SO₄(HCO₃) a seconda del differente contributo della dissoluzione di halite [NaCl] oppure gesso [CaSO₄·2H₂O] e anidrite [CaSO₄] oppure calcite [CaCO₃] e dolomite [CaMg(CO₃)₂], nonché della differente P_{CO2} di serbatoio. E' comunque ben evidente il ruolo predominante dei minerali evaporitici e carbonatici sulla chimica dei fluidi.

L'interazione con le rocce del basamento cristallino determina invece una composizione Na(Ca)-Cl, come osservato nei pozzi di Ponte Coniglio, che attingono l'acqua direttamente dai graniti. L'interazione di quest'acqua con le rocce evaporitiche mioceniche comporta una evoluzione chimica verso le facies Na(Ca)-Cl(SO₄) a Bruciarello e Na-SO₄(Cl) ai Bagni di Repole. Composizioni prettamente Na-Cl contraddistinguono invece le acque ipo-termali di Spezzano Albanese, ospitate entro le evaporiti del Miocene.

L'analisi dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ e di $\delta^2\text{H}$ dell'H₂O ha fornito informazioni importanti in merito all'origine meteorica locale per tutti i sistemi esaminati, alle quote di infiltrazione e conseguentemente all'ubicazione delle aree di ricarica, individuate nelle catene adiacenti alle aree di emergenza, ossia:

- la Catena Costiera per Guardia, Spezzano Albanese e Sambiasi
- il Massiccio del Pollino per Cassano allo Ionio e Cerchiara di Calabria
- l'altopiano della Sila per i sistemi del Crotonese.

Gli isotopi dello zolfo si sono dimostrati strumenti efficaci per la ricostruzione del modello geochimico dei siti termali di interesse, proprio per la presenza, pressoché ubiquitaria nel settore settentrionale Calabrese, di due sequenze evaporitiche, una di età Triassico-superiore e l'altra di età Messiniana, caratterizzate da una differente impronta isotopica. Inoltre, i valori di $\delta^{34}\text{S}$ del solfato e del solfuro disciolti hanno permesso di valutare, per tutti i sistemi esaminati, l'importanza del processo di riduzione batterica del solfato, mediante il confronto fra valori analitici e valori teorici attesi.

I calcoli di speciazione - saturazione sono stati utilizzati, fra l'altro, per la valutare l'applicabilità delle principali funzioni geotermometriche. Queste ultime hanno fornito valori di serbatoio, compresi fra 60 °C (Guardia Piemontese) e 33 °C (Cassano allo Ionio dal lavoro di [Apollaro et al. 2012](#)) per i sistemi ospitati entro rocce carbonatico-evaporitiche mesozoiche, fra i quali Cerchiara e Sambiasi mostrano temperature intermedie di circa 45 e 50 °C, rispettivamente ([Tabella 20](#)).

Le temperature di serbatoio per i sistemi ospitati entro i sedimenti miocenici sono ~30 °C per Spezzano Albanese ~45 °C per Repole e ~50 °C per Bruciarello. Le temperature di serbatoio per il sistema di Ponte Coniglio, che si sviluppa all'interno del basamento cristallino variano fra un valore minimo di ~55 °C ed un valore massimo di ~110 °C.

Date le temperature sopra citate ed adottando il gradiente geotermico medio terrestre ⁴, 33°C/km, (e.g., Mongelli et al., 1989; Cataldi et al., 1995; Stein, 1995) la profondità del serbatoio geotermico, nelle aree esaminate, è generalmente compresa fra 0.6 e 1.5 km. La sola eccezione riguarda il sistema di Ponte Coniglio, le cui parti più profonde si estenderebbero a profondità di 3.1 km (Tabella 20).

7.2. Relazioni fra le principali caratteristiche dei sistemi geotermici della Calabria settentrionale

7.2.1. Tempo medio di residenza e temperatura di serbatoio

Tenuto conto delle possibili incertezze sul tempo medio di residenza dell'acqua nel serbatoio geotermico (vedi sezione 6), è utile confrontare questo parametro con la temperatura di serbatoio indicata dalle funzioni geotermometriche (Figura 100).

⁴ Data l'esigua numero di dati relativi al gradiente geotermico nella regione Calabria, è stato adottato il gradiente geotermico medio terrestre di 33°C/km con la consapevolezza di incorrere in possibili errori sulle profondità dei circuiti termale. La scelta è scaturita da un'approfondita analisi dei pochi dati storici disponibili relativi alla Regione Calabria (dati ENI, AGIP, <http://geothopica.igg.cnr.it>), i quali sono talora in disaccordo con i dati acquisiti recentemente nell'ambito del progetto Vigor. Un esempio è il gradiente geotermico per la piana di Lamezia Terme, dove il valore di circa 40°C/km (precedentemente valutato in base a dati ENI-AGIP) è in contrasto con la temperatura di 27 °C incontrata a 900 m di profondità in un pozzo perforato nel corso del progetto Vigor. Peraltro, questa misura termometrica indica che il gradiente geotermico non è molto distante dal valore medio terrestre adottato in questa sede.

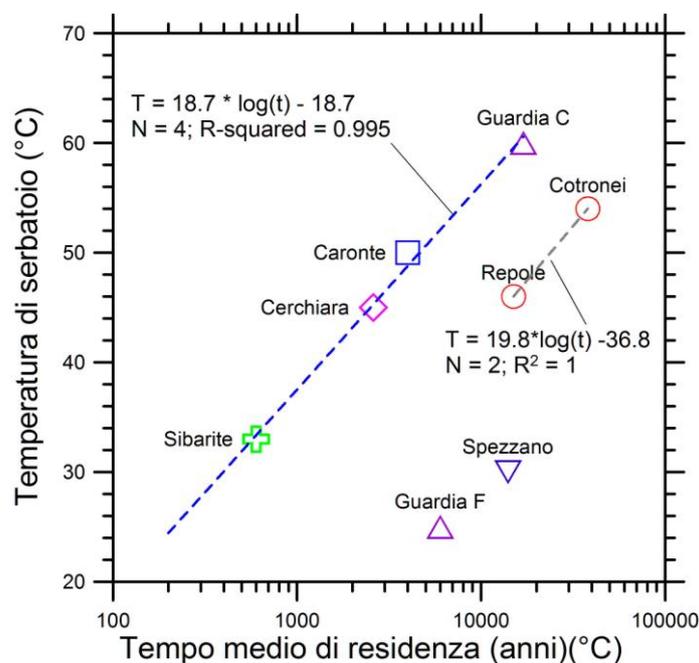


Figura 100. Diagramma di correlazione fra tempo medio di residenza dell'acqua e temperatura di serbatoio per gli acquiferi termali della Calabria settentrionale. Per il sistema di Ponte Coniglio viene riportata la temperatura di serbatoio minima.

In questo diagramma, si osserva quanto segue:

(a) I sistemi termali ospitati entro acquiferi carbonatico-evaporitici, ossia Sibarite-Cassano, Cerchiara, Caronte-Sambiase e Luigiane-Guardia Piemontese (circuitto caldo) si distribuiscono lungo un unico allineamento indicando un aumento progressivo della temperatura di serbatoio al crescere del tempo medio di residenza, come espresso dalla seguente relazione:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 18.7 \cdot \log t - 18.7 \quad (57)$$

(b) I sistemi termali di Cotronei-Ponte Coniglio (considerando la sua temperatura di serbatoio minima) e di Repole presentano temperature di serbatoio minori, a parità di tempo medio di residenza, rispetto ai sistemi termali ospitati entro acquiferi carbonatico-evaporitici. Questo fatto è delineato dalla seguente equazione:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 19.8 \cdot \log t - 36.8, \quad (58)$$

che, essendo vincolata da soli due punti, è molto incerta.

(c) Il sistema termale di Spezzano ed il circuito freddo di Luigiane-Guardia Piemontese hanno temperature ancora minori, a parità di tempo medio di residenza. Questi due sistemi, peraltro, non possono essere riferiti ad un unico tipo, in quanto hanno caratteristiche geologiche-idrogeologiche totalmente differenti.

Nonostante le considerevole incertezze ed i pochi dati a disposizione, il confronto delle relazioni (57) e (58), ossia dei due differenti tipi di sistemi termali di cui ai punti (a) e (b) precedenti,

suggerisce che il tempo necessario per raggiungere una certa temperatura di serbatoio è molto maggiore nei sistemi termali crotonesi che nei sistemi termali carbonatico-evaporitici. Per esempio, Cerchiara e Repole hanno praticamente la stessa temperatura di serbatoio, 45-46°C, ma tempi medi di residenza molto diversi, 2600 e 15,000 anni, rispettivamente. Accettando queste differenze, da confermare mediante ulteriori dati, si può per il momento ipotizzare che il trasferimento di calore roccia-acqua sembra essere più efficiente nei sistemi termali carbonatico-evaporitici che nei sistemi termali crotonesi.

7.2.2. Tempo medio di residenza e volume di acqua presente nei serbatoio geotermico

Assumendo che i sistemi geotermici della Calabria settentrionale siano a stato stazionario, ossia che il flusso di acqua che entra nel serbatoio sia uguale a quello che esce (F , km³/anno), il tempo medio di residenza dell'acqua (t , anni) può essere utilizzato per calcolare il volume di acqua presente all'interno del serbatoio geotermico (V_o , km³), mediante la semplice relazione:

$$V_o = t \cdot F. \quad (59)$$

La portata totale delle acque termali scaricate dal serbatoio, Q , viene qui considerata rappresentativa del flusso d'acqua costante F che attraversa il sistema. Quindi, nell'uso della equazione (59), le incertezze su Q si sommano alle possibili incertezze sul tempo medio di residenza dell'acqua (vedi sezione 6); inoltre, non è detto che i sistemi geotermici considerati siano a stato stazionario.

Nonostante queste notevoli incertezze, è utile considerare le relazioni esistenti fra le tre grandezze implicate nella equazione (59) attraverso il diagramma di correlazione di [Figura 101](#).

Il diagramma mostra che i sistemi carbonatico-evaporitici di Sibarite-Cassano, Cerchiara, Caronte-Sambiase e Luigiane-Guardia Piemontese (circuiti freddi) si distribuiscono lungo un unico allineamento, avendo tutti portate prossime a 100 L/s. Anche il sistema di Spezzano Albanese si trova non lontano da questo allineamento, avendo una portata di 50 L/s. Per tutti questi serbatoi, a tempi medi di residenza dell'acqua maggiori corrispondono volumi maggiori, nell'ordine Sibarite-Cassano (2.5 km³) < Cerchiara < Caronte-Sambiase < Luigiane-Guardia Piemontese (circuiti freddi) < Spezzano Albanese (22.1 km³).

I restanti tre sistemi, Repole, Luigiane-Guardia Piemontese (circuiti caldi) e Ponte Coniglio-Cotronei hanno portate basse, comprese fra 2 e 6 L/s. Anche in questo caso, tempi medi di residenza dell'acqua maggiori determinano volumi maggiori, nell'ordine Repole (0.95 km³) < Luigiane-Guardia Piemontese (circuiti caldi) < Ponte Coniglio-Cotronei (4.2 km³).

La presenza del sistema di Luigiane-Guardia Piemontese (circuito caldo) in questo secondo gruppo, per certi versi inattesa in base alle caratteristiche geologiche-idrogeologiche, potrebbe essere dovuta al fatto che il sistema freddo intercetta la maggior parte della ricarica meteorica.

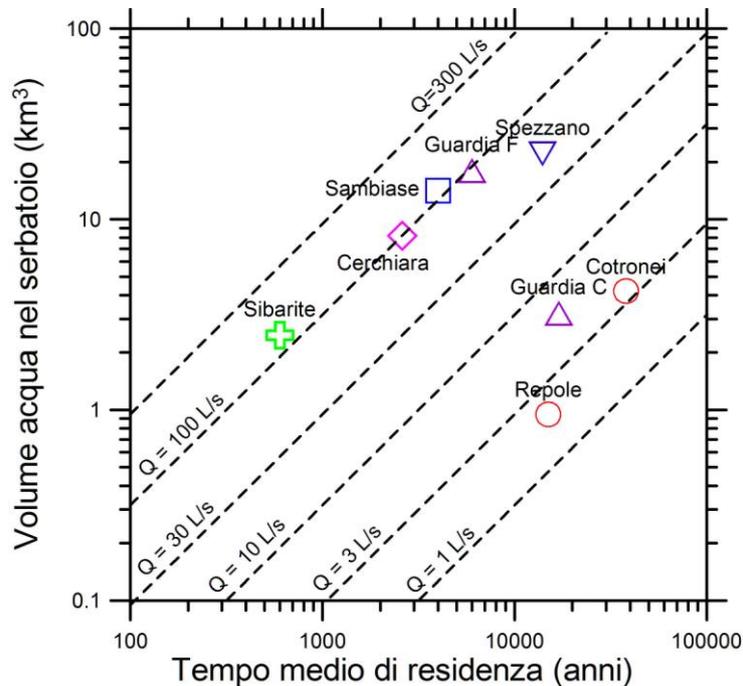


Figura 101. Diagramma di correlazione fra tempo medio di residenza dell'acqua nei serbatoi geotermici della Calabria settentrionale e volume d'acqua immagazzinata.

7.2.3. Implicazioni pratiche

Nonostante la complessità dei sistemi naturali in generale e nello specifico dei sistemi geotermici di bassa entalpia esaminati, le considerazioni dei precedenti paragrafi sono di importanza fondamentale per comprenderne il comportamento e pianificarne l'utilizzo. In particolare, l'ipotesi dello stato stazionario consente di valutare il volume iniziale di acqua immagazzinata, V_o , conoscendo il flusso idrico F che attraversa il sistema in condizioni naturali non perturbate (equazione 59).

Ammettendo di adottare una portata di estrazione $Q_{out} > F$ per un certo intervallo di tempo Δt , il volume di acqua immagazzinato in serbatoio, V , varierà come espresso dalla relazione seguente:

$$V = V_o + Q_{in} \cdot \Delta t - Q_{out} \cdot \Delta t \quad (60)$$

dove il flusso di ricarica, Q_{in} , potrà essere considerato uguale ad F .

Ad esempio, ipotizzando di adottare una portata di estrazione Q_{out} di 1000 L/s alle Terme Sibarite di Cassano allo Ionio per un periodo di 20 anni, la relazione (60) consente di calcolare una riduzione

del volume di acqua immagazzinato in serbatoio dal valore iniziale di 2.434 km³ a 2.187 km³ (-10%) dopo 10 anni, a 1.912 km³ (-21%) dopo 20 anni.

Non è altrettanto semplice valutare le variazioni di temperatura indotte dallo sfruttamento.

Si tratta ovviamente di considerazioni preliminari, da rivedere alla luce di dati certi sul tempo di residenza delle acque termali di interesse nei circuiti sotterranei. Per il momento si è voluto mostrare che l'età delle acque termali non è un dato di interesse meramente accademico ma consente di trarre utili implicazioni pratiche sui sistemi di interesse.

7.3. Sviluppi futuri

Come già detto, un risultato importante scaturito da questo lavoro di tesi di dottorato è l'individuazione nelle unità carbonatico-evaporitiche mesozoiche (Unità del Pollino e Unità di Lungro-Verbicaro) come principale reservoir geotermico potenziale della Calabria Settentrionale, coerentemente con quanto riconosciuto per la Sicilia da [Montanari et al. \(2014\)](#).

Questo risultato rappresenta uno strumento di valutazione delle risorse geotermiche e di pianificazione delle esplorazioni geotermiche, se utilizzato assieme ad indicatori di permeabilità (e.g., pressione parziale di CO₂ nelle acque poco profonde, flussi di CO₂ dal suolo), analogamente a quanto proposto da [Marini et al. \(1993\)](#) e [Doveri et al. \(2010\)](#).

Dato che sui costi delle prospezioni geotermiche incide fortemente la profondità dei pozzi e considerato che i serbatoi geotermici della Calabria settentrionale sono relativamente profondi ([Tabella 20](#)), è fondamentale localizzare i pozzi nelle zone di risalita dei fluidi geotermici per ridurre i costi.

Altri risultati di grande interesse sono scaturiti dallo studio isotopico della Calabria settentrionale. Infatti, la retta meteorica locale e le relazioni fra i valori isotopici ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) e le quote per le acque della Calabria Settentrionale risultano basilari non solo per la caratterizzazione dei sistemi geotermici, ma anche per tutta una serie di altre applicazioni come studi mirati alla salvaguardia di tutte le risorse idriche regionali, in quanto permettono di risalire alle aree di ricarica e definire così zone da sottoporre a vincolo per la loro salvaguardia.

La "Local Meteoric Water Line" e le relazioni lineari fra quota e composizione isotopica potrebbero essere utilizzate anche per tracciare la provenienza dei prodotti agricoli, come i vini, le cui caratteristiche isotopiche sono strettamente correlate con quelle delle acque meteoriche locali (e.g., [West et al., 2007](#)). Le indagini isotopiche sui vini sono argomento il cui interesse è in continua crescita e ultimamente risultano oggetto di discussioni a livello Europeo. Oltre ai vini, approcci ampiamente testati sono quelli relativi ai succhi di frutta e alla frutta in generale. Le analisi

isotopiche permettono di individuare, con risultati ottimali, provenienze differenti da quelle dichiarate.

Dal lavoro di tesi sono scaturiti però, anche dati negativi come lo stato di profondo abbandono in cui riversano i principali sistemi termali esaminati (fatta eccezione per pochi siti). Le acque calde, sia se sfruttate o no, vengono direttamente riversate nei sistemi fluviali adiacenti che, oltre ad un impatto negativo sull'ecosistema (ad esempio, l'aumento di temperatura di una massa d'acqua di soli 2°- 3°C può danneggiare l'ecosistema esistente. Inoltre, i fluidi geotermici, come detto nei capitoli precedenti, contengono *gas*, come anidride carbonica (CO₂), idrogeno solforato (H₂S), ammoniaca (NH₃), metano (CH₄), e piccole quantità di altri gas, ed anche *sostanze in soluzione*, alcune delle quali, come il boro (B), l'arsenico (As) ed il mercurio (Hg), sono causa di inquinamento, se sono dispersi nell'ambiente.

7.3.1. Usi dell'energia geotermica

Generalmente, l'energia geotermica viene sfruttata secondo due modalità fondamentali: per produzione di energia elettrica e per un utilizzo diretto del calore geotermico (vedi diagramma di Lindal in [figura 102](#)).

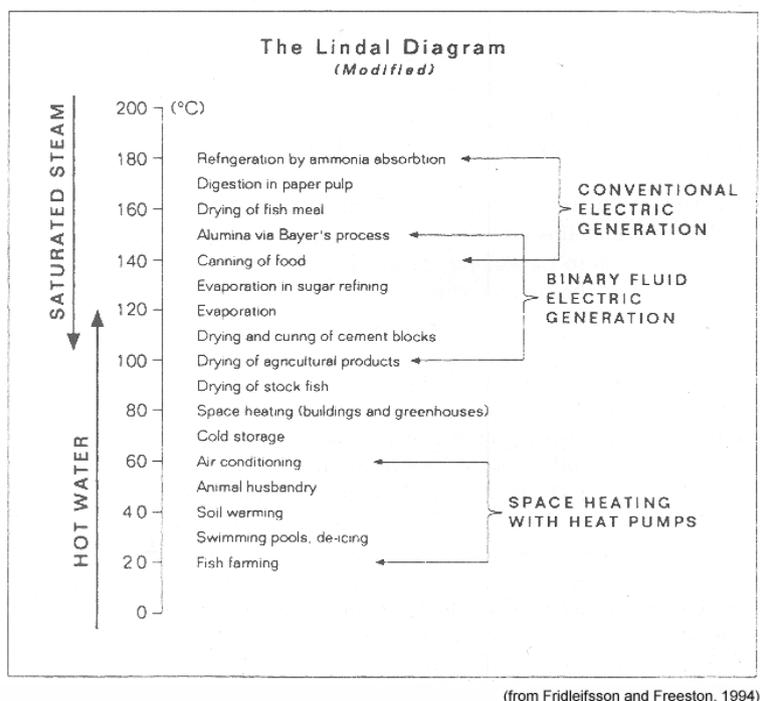


Figura 102 - diagramma di Lindal modificato.

I limiti definiti nel diagramma di [figura 102](#) servono solo come linee guida.

Convenzionalmente la produzione di energia elettrica è limitata a fluidi con temperature minime di circa 150 °C ma, fluidi a temperature anche considerevolmente inferiori (ad esempio quelle

caratterizzanti i sistemi calabresi) possono essere sfruttati sia per usi diretti, variabili in funzione delle temperature raggiunte, che tramite impianti a ciclo binario per produzione di energia (Di Pippo, 2008). Il diagramma di Lindal mette in evidenza due aspetti importanti dell'utilizzazione delle risorse geotermiche (Gudmundsson, 1988): (a) con progetti a cascata o combinati è possibile estendere lo sfruttamento delle risorse e (b) la temperatura dei fluidi costituisce il principale fattore limitante la possibile utilizzazione.

Tra gli usi diretti dei sistemi a bassa entalpia si ricordano: l'acquicoltura (al massimo 38 °C), la serricoltura (38 - 80 °C), il teleriscaldamento (80 - 100 °C), le pompe di calore, usi balneo-terapici e molti altri (figura 102). L'uso non elettrico più diffuso nel mondo (come potenza installata) è rappresentato dalle pompe di calore (34,80%), seguito da balneologia (26,20%), riscaldamento di ambienti (21,62%), serre (8,22%), acquicoltura (3,93%) e impieghi industriali diversi (3,13%) (Lund e Freeston, 2001).

Economie apprezzabili possono essere realizzate con l'adozione di sistemi integrati, che permettono un più alto fattore di utilizzo (per esempio, l'accoppiamento di riscaldamento e refrigerazione di ambienti), o sistemi a cascata, dove gli impianti sono allacciati in serie, e ciascun impianto sfrutta il calore residuo nell'acqua scaricata dal precedente (per esempio, generazione di elettricità + riscaldamento di serre + allevamento di animali).

Tutto questo in riferimento agli usi diretti ma, i sistemi considerati potrebbero essere sfruttati anche per produzione di energia elettrica, mediante centrali a ciclo binario (Di Pippo, 2008).

Generalmente nelle attuali centrali geotermoelettriche si sfrutta la pressione esercitata dal vapore contenuto negli acquiferi geotermici per muovere una turbina accoppiata ad un generatore. Questi acquiferi sono detti "a vapore dominante". L'energia di questo fenomeno naturale è enorme e se incanalata può alimentare direttamente una turbina a vapore e produrre una quantità notevole di energia. Di questo tipo sono le centrali di Larderello in Toscana. La centrale più grande è "The Geysers", che si trova circa 140 km a Nord di San Francisco in California (Usa) con una potenza totale di 750 MW. Invece un serbatoio (o acquifero) che produce acqua calda è detto "ad acqua dominante" ed è impiegato per alimentare centrali a flash o a separazione. L'acqua, la cui temperatura varia da circa 180 a 370 °C in media, arriva in superficie tramite pozzi e, poiché passa rapidamente dalla pressione di serbatoio a quella dell'atmosfera, si separa (flash) in una parte di vapore, che è mandato in centrale, e una parte di liquido che è reiniettato in serbatoio. La maggior parte dei campi geotermici del mondo, tra i quali anche quelli di Travale e dell'Amiata, appartengono a questa tipologia.

Per serbatoi che producono acqua a temperature moderate la tecnologia del ciclo binario è la più redditizia.

In questi sistemi il fluido geotermico viene utilizzato per vaporizzare, attraverso uno scambiatore di calore, un secondo fluido (*working fluid*: freon, isobutano, ammoniaca, ecc), di solito organico, con una bassa temperatura di ebollizione ed un'elevata pressione di vapore a bassa temperatura rispetto al vapore acqueo. Il fluido secondario lavora in un ciclo Rankine convenzionale, si espande in turbina e viene quindi condensato e riavviato allo scambiatore in un circuito chiuso, senza scambi con l'esterno (né i fluidi di lavoro, né i fluidi geotermici vengono a contatto con l'esterno.) Il fluido geotermico, dopo aver attraversato lo scambiatore, torna al pozzo di reiniezione per essere ripompato in serbatoio.

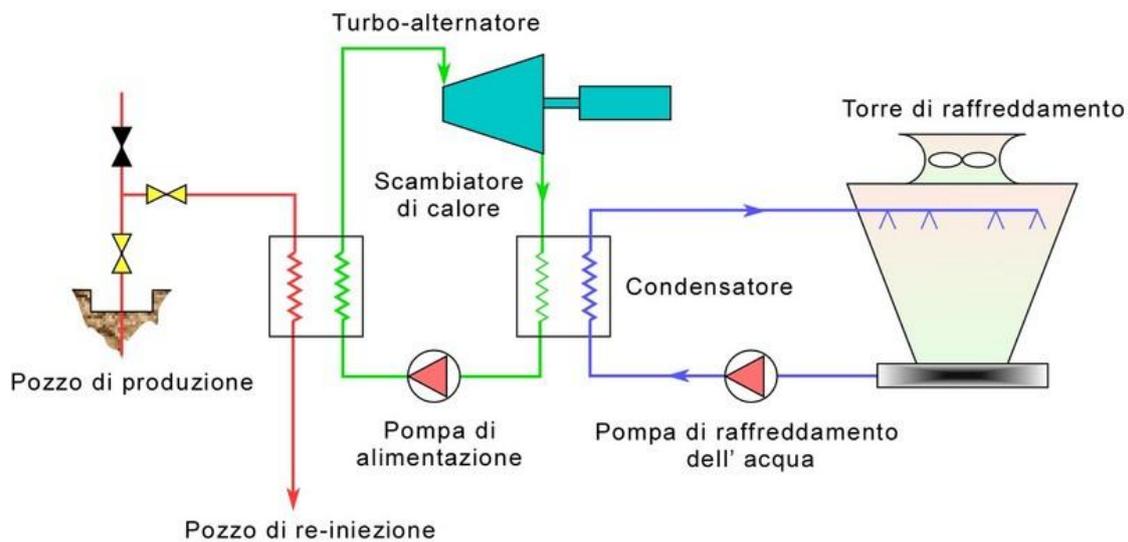


Figura 103 - Rappresentazione schematica di un impianto a ciclo binario per generazione di elettricità. In rosso il circuito del fluido geotermico, in verde il circuito del fluido secondario, in blu il circuito di raffreddamento (da Mary H. Dickson e Mario Fanelli 2004 *Istituto di Geoscienze e Georisorse, CNR, Pisa, Italy*).

Per la miglior coltivazione degli acquiferi e per il minor impatto ambientale è preferibile il sistema che preveda la reiniezione dei liquidi nell'acquifero una volta sfruttato il loro potere calorifico. Essendo un sistema a circuito chiuso, il ciclo binario è anche il più ecologico in quanto eventuali inquinanti contenuti nel fluido geotermico non vengono dispersi nell'ambiente esterno.

Scegliendo opportunamente il fluido secondario, è possibile costruire impianti binari, che sfruttano fluidi geotermici con temperature comprese tra 80° e 170°C. Il limite superiore è imposto dalla stabilità termica dei fluidi organici di lavoro, il limite inferiore da fattori tecnico-economici: sotto

questa temperatura, gli scambiatori di calore dovrebbero avere una dimensione talmente grande da rendere il progetto non economico.

Gli impianti binari sono il tipo più diffuso di impianto geotermico, con 162 unità in funzione (dati maggio 2007). Essi generano 373 MW in 17 paesi del mondo e costituiscono il 32% di tutte le unità geotermiche in funzione, anche se generano solo il 4% della potenza totale. Ciò è dovuto al fatto che la potenza media per unità è piccola, solo 2.3 MW/unità, nonostante esistano anche unità a ciclo binario avanzato della potenza di 7-10 MW. Per comprendere la dimensione del dato, si pensi che una centrale geotermica a vapore diretto mostra una potenza media per unità di circa 55 MW.

Per livello di produzione geotermoelettrica l'Italia è oggi il quarto Paese del mondo con gli impianti di Larderello (il solo a vapore dominante), di Travale e del Monte Amiata in Toscana.

Lo standard di vita di molte comunità può essere apprezzabilmente migliorato, mettendo a loro disposizione una fonte di energia locale. Molte attività, apparentemente banali, ma molto importanti, possono essere agevolate dalla disponibilità di energia elettrica, come il pompaggio di acqua d'irrigazione, la refrigerazione di commestibili per la conservazione e tante altre applicazioni.

Bibliografia

Amodio Morelli L., Bonardi G., Colonna V., Dietrich D., Giunta G., Ippolito F., Liguori V., Lorenzoni S., Paglionico A., Perrone V., Piccarreta G., Russo M., Scandone P., Zanettin Lorenzoni E. & Zuppetta A. (1976) - L'arco Calabro-Peloritano nell'Orogene Appenninico-Maghrebide. *Mem. Soc. Geol. It.*, 17, 1-60.

Anderson, G.M., Crerar, D.A. (1993) - *Thermodynamics in Geochemistry. The Equilibrium Model.* Oxford University Press, Oxford, 588pp.

Andrews J.N., Lee D.J. (1979) - Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends. *J. Hydrol.*, 41, 233-252.

Andrews J.N., Giles I.S., Kay R.L.F., Lee D.J., Osmond J.K., Cowart J.B., Fritz P., Barker J.F., Gale J. (1982) - Radioelements, radiogenic helium and age relationships for groundwaters from the granites at Stripa, Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1533-1543.

Anzà S., Dongarrà G., Giammanco S., Gottini V., Hauser S., Valenza M. (1989) - *Geochimica dei fluidi dell'Etna. Le acque sotterranee.* *Miner. Petrogr. Acta*, 32, 231-251.

Antronico L., Sorriso-Valvo M., Tansi C., Gullà G. (2001) - Carta litologico-strutturale e dei movimenti in massa della Stretta di Catanzaro (Scala 1:50000). Consiglio Nazionale delle Ricerche - Gruppo Nazionale per la Difesa dalle Catastrofi Idrogeologiche, LINEA 2 - Previsione e Prevenzione di Eventi Franosi a Grande Rischio, Unità Operativa 2.56 (Pubblicazione n. 2119), S.EL.CA. - Firenze.

Apollaro C., Marini L., De Rosa R. (2007a) - Use of reaction path modeling to predict the chemistry of stream water and groundwater: a case study from the Fiume Grande valley (Calabria, Italy). *Environ. Geol.*, 51, 1133–1145.

Apollaro, C., Marini, L., De Rosa, R., Settembrino, P., Scarciglia, F., Vecchio, G., (2007b) - Geochemical features of rocks, stream sediments, and soils of the Fiume Grande Valley (Calabria, Italy). *Environ. Geol.* 52, 719–729.

Apollaro C., Accornero M., Bloise A., Biddau R., De Rosa R., Marini L., Muto F., Polemio M. (2009a) - Hydrogeochemical characteristics of a stratified aquifer and groundwater quality degradation (Sila Massif, Italy). *Joint IAHS & IAH International Convention, Hyderabad*, 6-12.

Apollaro, C., Accornero, M., Marini, L., Barca, D., De Rosa, R., (2009b) - The impact of dolomite and plagioclase weathering on the chemistry of shallow groundwaters circulating in a granodiorite-dominated catchment of the Sila Massif (Calabria, Southern Italy). *Appl. Geochem.* 24, 957–979.

Apollaro C., Marini L., Critelli T., Barca D., Bloise A., De Rosa R., Liberi F., Miriello D. (2011) - Investigation of rock-to-water release and fate of major, minor, and trace elements in the metabasalt-serpentinite shallow aquifer of Mt. Reventino (CZ, Italy) by reaction path modelling. *Applied Geochemistry*, 26, 1722–1740.

Apollaro C., Dotsika E., Marini L., Barca D., Bloise A., De Rosa R., Doveri M., Lelli M., Muto F. (2012) - Chemical and isotopic characterization of the thermo mineral water of Terme Sibarite springs (Northern Calabria, Italy). *Geochem. J.*, 46, 117-129.

Apollaro, C., Marini, L., Critelli, T., De Rosa, R., Bloise, A., Miriello, D., Catalano, M., Armano, V., (2013a) - Modeling of the impact of dolomite and biotite dissolution on vermiculite composition in a gneissic shallow aquifer of the Sila Massif (Calabria, Italy). *Appl. Geochem.* 35, 297–311.

Apollaro, C., Marini, L., Critelli, T., De Rosa, R., (2013b) - The standard thermodynamic properties of vermiculites and prediction of their occurrence during water–rock interaction. *Appl. Geochem.* 35, 264–278.

Appelo C.A.J., Postma D. (1996) - *Geochemistry, Groundwater and Pollution.* Balkema, Rotterdam.

ARPACAL - Centro Funzionale Multi - rischi Calabria. <http://www.cfd.calabria.it/>

- Bencini, A., Ciracò, G., (1982) - Caratteristiche geochimiche di alcune acque termali della provincia di Catanzaro. *Rendiconti SIMP* 38, 1189–1195.
- Berner, E.K., Berner, R.A., (1996) - *The Global Environment: Water, Air and Geochemical Cycles*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, N.J., 376 pp.
- Bloise, A., Belluso, E., Critelli, T., Catalano, M., Apollaro, C., Miriello, D. & Barrese, E. (2012) - Amphibole asbestos and other fibrous minerals in the meta-basalt of the Gimigliano-Mount Reventino Unit (Calabria, South-Italy). *Rend. Online Soc. Geol. It.* 21 (2), 847-848.
- Bloise, A., Critelli, T., Catalano, M., Apollaro, C., Miriello, D., Croce, A., Barrese, E., Liberi, F., Piluso, E., Rinaudo, C. & Belluso, E. (2014) - Asbestos and other fibrous minerals contained in the serpentinites of the Gimigliano-Mount Reventino unit (Calabria, S-Italy). *Environmental Earth Sciences* 1-14.
- Boccaletti, M., Nicolich, R., Tortorici, L. (1984) - The Calabrian Arc and the Ionian Sea in the dynamic evolution of the Central Mediterranean. *Mar. Geol.* 55, 219–245.
- Bonardi G., Giunta G., Perrone V., Russo M., Zuppetta A., Ciampo G. (1980) - Osservazioni sull'evoluzione dell'Arco Calabro-peloritano nel Miocene inferiore: la formazione di Stilo-Capo d'Orlando. *Boll. Soc. Geol. It.*, 99, 365-393.
- Bonardi G., Cello G., Perrone V., Tortorici L., Turco E., Zuppetta A. (1982) - The evolution of the northern sector of the Calabria–Peloritani Arc in a semiquantitative palynospastic restoration. *Boll. Soc. Geol. It.* 101, 259–274.
- Bonardi G., Ciampo G. & Perrone V. (1985) - La Formazione di Albidona nell'Appennino calabro-lucano. *Boll. Soc. Geol. It.*, 104: 539-549.
- Bonardi G., Amore F.O., Ciampo G., Miconnet P & Perrone V. (1988) - Il Complesso Liguride Auct.: stato delle conoscenze e problemi aperti sulla sua evoluzione pre-appenninica ed i suoi rapporti con l'Arco Calabro. *Mem Soc Geol It.*, 41: 17-35.
- Bonardi G., De Capoa P., Fioretti B. & Perrone V. (1993) - L'age des métacalcaires de l'Unité du Frido (région calabro-lucanienne, Italie) et ses implications éodynamiques. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 317: 955-962.
- Bonardi, G., Cavazza, W., Perrone, V., Rossi, S., (2001) - Calabria-Peloritani terrane and northern Ionian Sea. In: Vai, G.B., Martini, I.P. (Eds.), *Anatomy of an Orogen: The Apennines and Adjacent Mediterranean Basins*. Kluwer Academic Publishers, Bodmin, pp. 287-306.
- Borsi, S., & Dubois, R. (1968) - Donnée geo-chronologiques sur l'histoire hercynienne et alpine de la Calabre centrale. *C.R. Hebdomadaires Sci. Acad. Sci., Serie D Sciences Naturelles* 266, 72-75.
- Bortolami G.C., Ricci B., Susella G.F., Zuppi G.M. (1979) - Isotope hydrology of the Val Corsaglia, Maritime Alps, Piedmont, Italy. In: *Isotope Hydrology 1978*, IAEA Vienna, 1, 327-348.
- Boschetti, T., Cortecchi, G., Toscani, L., Iacumin, P., (2011a) - Sulfur and oxygen isotope compositions of Upper Triassic sulfates from Northern Apennines (Italy): palaeogeographic and hydrogeochemical implications. *Geol. Acta* 9, 129–147.
- Boschetti, T., Toscani, L., Shouakar-Stash, O., Iacumin, P., Venturelli, G., Mucchino, C., Frappe, S.K. (2011b) - Salt waters of the Northern Apennine Foredeep Basin (Italy): origin and evolution. *Aquat. Geochem.* 17, 71–108.
- Bousquet J.C. & Gueremy P. (1968) - Quelques phénomènes de néotectonique dans l'Apennin calabro-lucanien et leurs conséquences morphologiques. I - Bassin du Mercure et haute vallée du Sinni. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dynam.*, 10, 225-238.
- Bousquet J. C. (1973) – La Tectonique récente de l'Apennin Calabro-Lucanien dans son cadre géologique et géophysique. *Geologia Romana*, 12, 1-104.

- Buccianti, A., Apollaro, C., Bloise, A., De Rosa, R., Falcone, G., Scarciglia, F., Tallarico, A., Vecchio, G., (2009) - Natural radioactivity levels (K, Th, U and Rn) in the Cecita Lake area (Sila Massif, Calabria, Southern Italy): an attempt to discover correlations with soil features on a statistical base. *Geoderma* 152, 145–156.
- Burton, A.N., (1971) - Carta Geologica della Calabria alla scala di 1:25.000 Relazione generale Cassa per il Mezzogiorno. 1972. IGM Firenze, Rome, 120 pp.
- Caboi R., Noto P. (1982) - Dati isotopici sulle acque termali e fredde dell'area campidanese. In: Ricerche geotermiche in Sardegna con particolare riferimento al graben del Campidano, C.N.R.-PFE- RF, 10, Pisa, 124-132.
- Calcara, M., Quattrocchi, F., (1993) - Sulla scelta di siti idonei al monitoraggio geochimico ai fini della sorveglianza sismica della Calabria Settentrionale: Valle Crati/Piana di Sibari. Atti convegno nazionale GNGTS.
- Capaccioni B., Tassi F., Renzulli A., Vaselli O., Menichetti M., Inguaggiato S. (2014) - Geochemistry of thermal fluids in NW Honduras: New perspectives for exploitation of geothermal areas in the southern Sula graben. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 280, 50-52.
- Carobene L., Mengani M. E. And Oliviero M. (1989) - Superfici terrazzate pleistoceniche nella media valle del Fiume Crati (Calabria), *Il Quaternario*, 2 (1), 15-39.
- Castro M.C., Jambon A., de Marsily G., Schlosser P. (1998a) - Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris Basin: 1. Measurements and discussion of their origin and mechanisms of vertical transport in the basin. *Water Resources Research*, 34, 2443-2466.
- Castro M.C., Goblet P., Ledoux E., Violette S., de Marsily G. (1998b) - Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris Basin: 2. Calibration of a groundwater flow model using noble gas isotope data. *Water Resources Research*, 34, 2467-2483.
- Castro M.C., Stute M., Schlosser P. (2000) - Comparison of 4He ages and 14C ages in simple aquifer systems: implications for groundwater flow and chronologies. *Appl. Geochem.*, 15, 1137-1167.
- Casmez (1967) - Carta geologica della Calabria. Poligrafica e cartevalori, Ercolano – Napoli
- Catalano S., Monaco C., Tortorici L. & Tansi C. (1993) - Pleistocene strike-slip tectonics in the Lucanian Apennine (Southern Italy). *Tectonics*, 12, 656-665.
- Cataldi, R., Mongelli, F., Squarci, P., Taffi, L., Zito, G., Calore, C. (1995) - Geothermal ranking of Italian territory. *Geothermics* 24, 115–129.
- Celati R., Grassi S., D'Amore F., Marcolin, L. (1991) - The low temperature hydrothermal system of Campiglia, Tuscany (Italy): A geochemical approach. *Geothermics*, 20, 67-81.
- Celle-Jeanton H., Travi Y., Blavoux B. (2001) - Isotopic typology of the precipitation in the Western Mediterranean region at three different time scales. *Geophys. Res. Lett.*, 28, 1215-1218.
- Cello, G., Tortorici, L., Turco, E., Guerra, I. (1981) - Profili profondi in Calabria settentrionale. *Boll. Soc. Geol. It.* 100, 423–431.
- Cello G., Guerre I., Tortorici L., Turco E. (1982) - Geometry of the neotectonic stress field in Southern Italy: geological and seismological evidence. *Journ. of Struct. Geol.*, 4 (4), 385-393.
- Cello G., Invernizzi C. & Mazzoli S. (1996) - Structural signature of tectonic processes in the Calabrian Arc, southern Italy: evidence from the oceanic-derived Diamante-Terranova unit. *Tectonics*, 15 (1): 187-200.

- Chiodini, G., Frondini, F., Marini, L. (1995) - Theoretical geothermometers and PCO₂ indicators for aqueous solutions coming from hydrothermal systems of medium-low temperature hosted in carbonate-evaporite rocks. Application to the thermal springs of the Etruscan Swell, Italy. *Appl. Geochem.* 10, 337–346.
- Clark I., Fritz P. (1997) - *Environmental isotopes in hydrogeology*. Lewis publishers. New York.
- Coleman, M.L., Shepard, T.J., Durham, J.J., Rouse, J.E., Moore, G.R. (1982) - Reduction of water with Zinc for hydrogen analysis. *Analytical Chemistry* 54, 993–995.
- Conversini P., Tazioli G.S. (1993) - Indagini idrogeologiche nella media e alta valle del fiume Menotre, Umbria orientale. *Atti Tic. Sc. Terra*, 36, 153-164.
- Cortese E. (1895) - Descrizione geologica della Calabria. *Mem. descr. Carta Geol. d'Italia*. 9: 310 p., 24 fig., 10 tav.
- Craig H. (1961) - Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
- Critelli C. & Monaco C. (1993) - Depositi vulcanoclastici nell'Unità del Flysch calabro-lucano (Complesso Liguride, Appennino Meridionale). *Boll. Soc. Geol. It.*, 112: 121-132.
- Critelli S., and Le Pera E., (1998) - Post-Oligocene sediment-dispersal systems and unroofing history of the Calabrian microplate, Italy. *International Geology Review*, v. 40, no. 7, p. 609-637.
- Critelli S., Muto F., Tripodi V., Perri F. (2013) - Link between thrust tectonics and sedimentation processes of stratigraphic sequences from the southern Apennines foreland basin system, Italy. *Rend. Online. Soc. Geol. It.*, 25, pp. 21-42
- D'Amelio L., Flora O., Longinelli A. (1994) - Environmental isotope data: oxygen isotope concentration in precipitation in N-E Italy (Friuli-Venezia Giulia). *Miner. Petrogr. Acta*, 37, 113-124.
- D'Amore F., Panichi C., Squarci P., Bertrami R., Ceccarelli A. (1979) - Studio idrogeologico e geochimico dei sistemi termali della zona Latera-Canino (Lazio settentrionale). In: *Atti 1° seminario informativo Energia Geotermica: prospettive aperte dalle ricerche CNR, PFE-CNR, Roma*, 470-481.
- D'Amore, G. (1983) - Il termalismo della Calabria nell'assetto del territorio. *Atti Acc. Peloritana dei Pericolanti* 61, 283–291.
- D'argenio B., Pescatore T. & Scandone P. (1973) - Schema geologico dell'Appennino Meridionale. *Accademia Nazionale dei Lincei*, 183: 49-72.
- Dansgaard (1964) - Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16: 436–468.
- Davis S.N., DeWiest R.J.M. (1966) - *Hydrogeology*. Wiley, New York, 463 pp.
- Dewey, J.F., Helman, M.L., Turco, E., Hutton, D.H.W. And Knott, S.D. (1989) - Kinematics of the western Mediterranean. In: M.P. Coward, D. Dietrich and R.G. Park (Editors): *Alpine Tectonics*. Geological Society London Special Publications 45, 265-283.
- Di Pippo, R. (2008) - *Geothermal Power Plants: Principles, Applications, Case Studies and Environmental Impact*. Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2nd ed. New York, USA.
- Di Staso A. & Giardino S. (2002) - New integrate biostratigraphic data about the Saraceno formation (North-Calabrian Unit; Southern Apennines). *Boll. Soc. Geol. It.*, Vol. Spec. n. 1: 517-526.
- Di Nocera S., Ortolani F., Russo M., Torre M. (1974) - Successioni sedimentarie e limite Miocene-Pliocene nella Calabria settentrionale. *Boll. Soc. Geol. It.*, 98, 559-587.

- Dietrich, D. (1976) - La geologia della Catena Costiera Calabra tra Cetraro e Guardia Piemontese. Mem. Soc. Geol. It. 17, 61–121.
- Doveri M., Lelli M., Marini L., Raco B. (2010) - Revision, calibration, and application of the volume method to evaluate the geothermal potential of some recent volcanic areas of Latium, Italy. *Geothermics*, 39, 260-269.
- Duchi, V., Bencini, A., Cortese, G., Minissale, A., (1991) - Caratteristiche geochemiche dei fluidi della Calabria centro settentrionale e loro potenzialità geotermiche. *Boll. Soc. Geol. It.* 110, 273–280.
- Epstein, S., Mayeda, T. (1953) - Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 213–224.
- Fabbricatore, D., Robustelli, G., Muto, F. (2014) - Facies analysis and depositional architecture of shelf-type deltas in the Crati Basin (Calabrian Arc, south Italy). *Italian Journal of Geosciences*. 133 (1), pp. 131-148.
- Fabbrocino S., Perrone F. (2009) - Groundwater flow in the Montea-Carpinosa hydrogeological unit. *Italian Journal of Engineering Geology and Environment*, 1, 97-116.
- Fancelli R., Nuti S. (1975) - Studio sulle acque termali e minerali della parte orientale della provincia di Siena. *Boll. Soc. Geol. It.*, 94, 135-155.
- Faure G. (1986) - Principles of isotope geology. Wiley, New York, 589 pp.
- Federici C. (1971) - Lamezia Terme e le "Terme Caronte" di Sambiase (Catanzaro). *Le acque salutari della Calabria* - Vol. 2. 45-78.
- Fournier, R. O. (1973) - Silica in thermal waters: laboratory and field investigations. *Proc. Int. Symp. Hydrogeochemistry and Biogeochemistry*, 122–139, Tokyo.
- Fournier, R.O. (1979) - A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geothermal Resources Council Transactions* 3, 221–224.
- Freeze R.A. Cherry J. (1979) - Groundwater. Prentice-Hall Englewood Cliffs, New Jersey, 604 pp.
- Fridleifsson, I. B. and D. Freeston, (1994) - Geothermal Energy Research and Development. *Geothermics*, Vol. 23, pp. 175-214.
- Garrels R. M. (1968) - Genesis of some ground waters from igneous rocks In *Researches in Geochemistry* (ed. P. H. Abelson), Vol. 2, pp. 406–420. Wiley.
- Gasparini C., Iannaccone G., Scandone P. and Scarpa R. (1982) - Seismotectonics of the Calabrian arc. *Tectonophysics*, 84: 267-286.
- Gat J.R., Carmi I. (1970) - Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. *J. Geophys. Res.*, 75, 3039-3048.
- Ghisetti F. (1979) - Relazioni tra strutture e fasi trascorrenti e distensive lungo i sistemi Messina-Fiumefreddo, Tindari-Letojanni e Alia-Malvagna (Sicilia nord-orientale): uno studio microtettonico. *Geologica Romana*, 18, 23-58.
- Giggenbach, W. F. (1988) - Geothermal solute equilibria. Derivation of Na–K–Mg–Ca geoindicators. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2749–2765.
- Giggenbach, W. F., Sheppard, D. S., Robinson, B. W., Stewart, M. K. and Lyon, G. L. (1994) - Geochemical structure and position of the Waiotapu geothermal field, New Zealand. *Geothermics* 23, 599–644.

- Gonfiantini R., Gallo G., Payne B.R., Taylor C.B. (1976) - Environmental isotopes and hydrochemistry in groundwater of Gran Canaria. In: Interpretation of environmental isotope and hydrochemical data in groundwater hydrology. IAEA, Vienna, 159-170.
- Graessner T., Schenk, V. (2001) - An exposed Hercynian deep continental crustal section in the Sila massif of northern Calabria: mineral chemistry, petrology and a P-T path of granulite facies metapelitic migmatites and metabasites. *J. Petrol.*, 42, 931-61.
- Guagliardi, I., Apollaro, C., Scarciglia, F., De Rosa, R., (2013) - Influence of particle-size on geochemical distribution of stream sediments in the Lese river catchment, southern Italy [Influence de la dimension des particules sur la distribution géochimique des sédiments fluviaux dans le bassin du fleuve Lese, sud de l'Italie]. *Biotechnol., Agron. Soc. Environ* 17 (1), 43–55.
- Gueguen, E., Doglioni, C. And Fernandez, M. (1998) - On the post-25 Ma geodynamic evolution of the western Mediterranean. *Tectonophysics* 298, 259–269.
- Gullà, G., Antronico, L., Sorriso-Valvo, M., Tansi, C. (1995) - Proposta metodologica per la valutazione di Indicatori di Pericolo e rischio da frana a scala intermedia l'area della Stretta di Catanzaro (Clabria, Italy). *Geologica Romana* (38), pp. 97-121
- Gurrieri, S., Hauser, S., Valenza, M., (1984) - Indagine preliminare su alcune sorgenti termali della Calabria per una futura sorveglianza geochimica dell'attività sismica. *Miner. Petrog. Acta* 28, 101–122.
- Harder, H. (1959) - Beitrag zur Geochemie des Bors. Teil I. Bor in Mineralen und magmatischen Gesteinen. Teil II. Bor in Sedimenten. *Nachr. Akod. wiss II. Math-phys.Kl. Gdtingen. Teil I*, 5, 67 -122, *Teil II*, 6, 123-193.
- Hauser S., Dongarrà G., Favara R., Longinelli A. (1980) - Composizione isotopica delle piogge in Sicilia. Riferimenti di base per studi idrogeologici e relazioni con altre aree mediterranee. *Rendiconti Soc. It. Miner. Petrol.*, 36, 671-680.
- Hoefs J. (2009) - *Stable Isotope Geochemistry*. Sixth Edition. Springer, Berlin, 285 pp.
- Hounslow, A. W. (1995) - *Water quality data: analysis and interpretation*. Boca Raton etc.: CRC Lewis.
- Hurley P.M. (1954) - The helium age method and the distribution and migration of helium in rocks. In: H. Faul (Editor), *Nuclear Geology*. Wiley, New York, 301-328.
- IAEA/WMO (2013) - *Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database*. Accessible at: <http://www.iaea.org/water>.
- Iannace A., Boni M. & Zamparelli V. (1995) - The middle-Upper Triassic of the San Donato Unit Auc. (northern Calabria): Stratigraphy, paleogeography and tectonic implications. *Rivista Italiana Paleontologia Stratigrafia* 101, 301–24.
- Iannace, A., Garcia Tortosa, F.J., Vitale, S., (2005a) - The Triassic metasedimentary successions across the boundary between Southern Apennines and Calabria–Peloritani Arc (Northern Calabria, Italy). *Geol. J.* 40, 155–171.
- Iannace, A., Bonardi, G., D'Errico, M., Mazzoli, S., Perrone, V., Vitale, S., (2005b) - Structural setting and tectonic evolution of the Apennine Units of northern Calabria. *Compt. Rend. Geosci.* 337, 1541–1550.
- Iannace, A., Vitale, S., D'Errico, M., Mazzoli, S., Di Staso, A., Macaione, E., Messina, A., Reddy, S.M., Somma, R., Zamparelli, V., Zattin, M., Bonardi, G., (2007) - The carbonate tectonic units of northern Calabria (Italy): a record of Apulian palaeomargin evolution and Miocene convergence, continental crust subduction and exhumation of HP–LT rocks. *J. Geol. Soc.* 164, 1165–1186.
- Itto A. & Barilaro A. M. (1993) - L'unità di San Donato quale margine deformato cretacoico- paleogenico del bacino di Lagonegro (Appennino meridionale-Arco-Calabro). *Bollettino della Società Geologica Italiana* 111, 193–215.

- Jetto A. & Jetto F. (2011) - Note illustrative della Carta Geologica d'Italia. Foglio 543, Cassano allo Ionio. ISPRA 1-106.
- Italiano F., Bonfanti P., Pizzino L., Quattrocchi F. (2010) - Geochemistry of fluids discharged over the seismic area of the Southern Apennines (Calabria region, Southern Italy): Implications for fluid-fault relationships. *Appl. Geochem.*, 25, 540–554.
- Kazemi G.A., Lehr J.H., Perrochet P. (2006) - *Groundwater age*. Wiley, Inc., Hoboken, New Jersey, 325 pp.
- Kennedy, V.C., Zellweger, G.W. (1974) - Filter pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn, and Ti in water. *Water Resour. Res.* 10, 785–790.
- Kushnir, J. (1980) - The coprecipitation of strontium, magnesium, sodium, potassium, and chloride ions with gypsum: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1471–1482.
- Lanzafame G. & Zuffa G. G. (1976) - *Geologia e Petrografia del Foglio Bisignano (Bacino del Crati, Calabria)*. *Geologica Romana* XV, 223–70.
- Lanzafame G., Spadea P. & Tortorici L. (1978) - Provenienza ed evoluzione dei Flysch cretaceo-eocenici della regione calabro-lucana. II: relazioni tra ofioliti e Flysch calabrolucano. *Ofioliti*, 3: 189-210.
- Laxen, D.P.H., Chandler, I.M. (1982) - Comparison of filtration techniques for size distribution in freshwater. *Anal. Chem.* 54, 1350–1355.
- Liberi, F., Morten, L., Piluso, E. (2006) - Geodynamic significance of ophiolite within the Calabrian Arc. *Island Arc*. 15, 26-43.
- Longinelli A., Selmo E. (2003) - Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *J. Hydrol.*, 270, 75–88.
- Lugli, S., Manzi, V., Roveri, M. (2008) - New facies interpretation of the Messinian evaporites in the Mediterranean. In: Briand, F. (Ed.), *The Messinian Salinity Crisis from Mega-deposits to Microbiology-A Consensus Report*. : CIESM Workshop Monographs, 33. Monaco, pp. 67–72.
- Lund J.W., Freeston D.H. and Boyd T.L. (2005) - *Direct application of geothermal energy: 2005 worldwide review*. Geothermics, Elsevier Science, Oxford, pp. 691-727.
- Marine I.W. (1979) - The use of naturally occurring helium to estimate groundwater velocities for studies of geologic storage of radioactive waste. *Water Resources Research*, 15, 1130-1136.
- Mariner R.H., Presser T.S., Evans W.C. (1993) - Geothermometry and water-rock interaction in selected thermal systems in the Cascade Range and Modoc Plateau, Western United States. *Geothermics*, 22, 1-15.
- Marini L., Franceschini F., Ghigliotti M., Guidi M., Merla A. (1993) - *Valutazione del Potenziale Geotermico Nazionale – Aggiornamento 1994. Rapporto ENEA-Geotermica Italiana per il Ministero dell'Industria del Commercio e dell'Artigianato*, 194 pp. Vedi sito web del Ministero dello Sviluppo Economico della Repubblica Italiana
- http://unmig.sviluppoeconomico.gov.it/deposito/geotermia/inventario/r_2_italia.pdf
- Marini, L., Paiotti, A., Principe, C., Ferrara, G., Cioni, R. (1994) - Isotopic ratio and concentration of sulphur in the undersaturated alkaline magmas of Vulture volcano (Italy). *Bull. Volcanol.* 56, 487–492.
- Marini, L., Bonaria, V., Guidi, M., Hunziker, J.C., Ottonello, G., Vetuschi Zuccolini, M. (2000) - Fluid geochemistry of the Acqui Terme-Visone geothermal area (Piemonte, Italy). *Appl. Geochem.* 15, 917–935.

- Marini L. (2006) - Geological Sequestration of Carbon Dioxide - Thermodynamics, Kinetics, and Reaction Path Modeling. *Developments in Geochemistry*, 11, 317 pp.
- Marini, L., Moretti, R., Accornero, M. (2011) - Sulfur isotopes in magmatic-hydrothermal systems, melts, and magmas. In: Webster, J., Behrens, H. (Eds.), *Sulfur in Magmas and Melts: Its Importance for Natural and Technical Processes*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 73, 423–492.
- Marcucci M., Conti M. & Spadea P. (1987) - Radiolarian association in cherts from Timpa delle Murgie (Lucanian Apennine, Italy). *Ofioliti*, 12: 411-414.
- Martinis, B., Pieri, M. (1964) - Alcune notizie sulla formazione evaporitica del Triassico Superiore nell'Italia centrale e meridionale. *Mem. Soc. Geol. It.* 4, 649–678.
- Marty B., Criaud A., Fouillac C. (1988) - Low enthalpy geothermal fluids from the Paris sedimentary basin. 1. Characteristics and origin of gases. *Geothermics*, 17, 619-633.
- Massari, F., Rio, D., Sgavetti, M., Prosser, G., D'alessandro, A., Asioli, A., Capraro, L., Fornaciari, E., Tateo, F. (2002) - Interplay between tectonics and glacio-eustasy: Pleistocene succession of the Crotona basin, Calabria (southern Italy). *Geological Society of America Bulletin* 114, 1183–1209.
- Mazor E. (1972) - Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from noble gases dissolved in groundwaters; Jordan Rift Valley, Israel. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 1321-1336.
- Monaco C., Tansi C., Tortorici L., De Francesco A. M. & Morten L. (1991) - Analisi geologico-strutturale dell'Unità del Frido al confine Calabro-Lucano (Appennino Meridionale). *Mem. Soc. Geol. It.*, 47, 341-353.
- Monaco C. (1993a) - Le Unità Liguridi nel Confine calabro-lucano (Appennino meridionale): revisione dei dati esistenti, nuovi dati ed interpretazione. *Boll. Soc. Geol. It.*, 112: 751-769.
- Monaco C. (1993b) - Pleistocene strike-slip tectonics in the Pollino Mountain Range (Southern Italy). *Annales Tectonicae*, 7: 100-112.
- Monaco C. & Tortorici L. (1994) - Evoluzione geologico-strutturale dell'Appennino calabro-lucano. In: F. Ghisetti, C. Monaco, L. Tortorici & L. Mezzani (eds), *Strutture ed evoluzione del settore del Pollino (Appennino calabro-lucano)*. Guida all'escursione, 8-50.
- Monaco C. & Tortorici (1995) - Tectonic role of ophiolite-bearing terranes in the development of the Southern Apennines orogenic belt. *Terra Nova*, 7, 153-160.
- Monaco & Tortorici (2008) - Note illustrative della Carta Geologica d'Italia a scala 1:50.000 del foglio 535, Trebisacce. APAT Servizio Geologico d'Italia pp. 1-104.
- Mongelli, F., Zito, G., Ciaranfi, N., Pieri, P., (1989) - Interpretation of heat flow density of the Apennine chain, Italy. *Tectonophysics* 164, 267–280.
- Morten L. (1993) - Ultramafic rocks in the eastern Alps. In Morten, L. (ed.): *Italian Eclogites and Related Rocks/Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Roma, XIII*: 111.119.
- Muffler, L. J. P., and Cataldi, R., (1978) - Methods for regional assessment of geothermal resources. *Geothermics Vol. 7*, pp. 53-89.
- Mulè C. (1969) - *Le acque minerali in Provincia di Catanzaro (seconda ed.)*
- Mussi M., Leone G., Nardi I. (1998) - Isotopic geochemistry of natural waters from the Alpi Apuane-Garfagnana area, Northern Tuscany, Italy. *Miner. Petrogr. Acta*, 41, 163-178.

- Muto F., Perri E. (2002) - Evoluzione tettono-sedimentaria del bacino di Amantea, Calabria occidentale. *Boll. Soc. Geol. It.*, 121, 391-409.
- Nielsen, H., Pilot, J., Grinenko, L.N., Grinenko, V.A., Lein, A.Yu., Smith, J.W., Pankina, R.G., (1991) - Lithospheric sources of sulphur. In: Krouse, H.R., Grinenko, V.A. (Eds.), *Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment - SCOPE*, 43. Wiley, Chichester, pp. 5–132.
- Nollet, L.M.L., De Gelder, L.S.P. (2007) - *Handbook of Water Analysis*. CRC Press, 944pp.
- Nordstrom, D.K. (1977) - Thermochemical redox equilibria of ZoBell's solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1835–1841.
- Nuti S., Fancelli R., Dettori B., Passino A.M., D'Amore F. (1977) - Il termalismo della provincia di Sassari. Possibile modello del circuito idrotermale di Casteldoria. *Boll. Soc. Geol. It.*, 96, 491-504.
- Ogniben L. (1969) - Schema introduttivo alla geologia del Confine Calabro-lucano. *Mem. Soc. Geol. It.*, 8, 453-763.
- Ohmoto, H., Rye, R.O. (1979) - Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, second ed. Wiley, New York, pp. 509–567.
- Ohmoto, H., Lasaga, A.C. (1982) - Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1727–1745.
- Ohmoto, H., Goldhaber, M.B. (1997) - Sulfur and carbon isotopes. In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Wiley, New York, pp. 17–611.
- Ortolano, G., Cirrincione, R. And Pezzino, A. (2005) - P-T evolution of Alpine metamorphism in the southern Aspromonte Massif (Calabria-Italy). *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 85, 31-56.
- Panichi C., Celati R., Noto P., Squarci P., Taffi L., Tongiorgi E. (1974) - Oxygen and hydrogen isotope studies of the Larderello (Italy) geothermal system. In: *Proceedings of a Symposium on Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, International Atomic Energy Agency (Vienna, 11-15 March 1974), 2, pp. 3-28.
- Panichi C., D'Amore F., Fancelli R., Noto P., Nuti S. (1979) - Interpretazione del rilevamento geochimico delle acque e delle manifestazioni gassose della provincia di Siena. In: *Atti 1° seminario informativo Energia Geotermica: prospettive aperte dalle ricerche CNR, PFE-CNR*, Roma, 450-469.
- Pastorelli S., Marini L., Hunziker J.C. (1999) - Water chemistry and isotope composition of the Acquarossa thermal system, Ticino, Switzerland. *Geothermics*, 28, 75-93.
- Pastorelli, S., Marini, L., Hunziker, J.C. (2001) - Chemistry, isotope values (dD, d¹⁸O, d³⁴S_{SO4}) and temperatures of the water inflows in two Gotthard tunnels, Swiss Alps. *Appl. Geochem.* 16, 633–649.
- Paternoster M., Liotta M., Favara R. (2008) - Stable isotope ratios in meteoric recharge and groundwater at Mt. Vulture volcano, southern Italy. *J. Hydrol.*, 348, 87–97.
- Perri E., Schiattarella M. (1997) - Evoluzione tettonica quaternaria del bacino di Morano Calabro (Catena del Pollino, Calabria settentrionale). *Boll. Soc. Geol. It.*, 116, 3-15.
- Perri F., Scarciglia F., Apollaro C., Marini L. (2014) - Characterization of granitoid profiles in the Sila Massif (Calabria, southern Italy) and reconstruction of weathering processes by mineralogy, chemistry, and reaction path modeling. *J. Soils Sediments*, in press. DOI 10.1007/s11368-014-0856-x
- Perrone V., Torre M., Zuppetta A. (1973) - Il Miocene della Catena Costiera calabra. 1° contributo. zona Diamante-Bonifati-Sant'Agata D'Esaro (Cosenza). *Riv. It. PaL Str.*, 79, 11, 157-205.

- Perrone, V. (1996) - Une nouvelle hypothèse sur la position paléogéographique et l'évolution tectonique des Unités de Verbicaro et de San Donato (région Calabro-Lucanienne; Italie): implications sur le limite Alpes-Appennines en Calabre. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 332, 877-884.
- Pezzino, A., Pannucci, S., Puglisi, G., Atzori, P., Ioppolo, S. And Lo Giudice, A. (1990) - Geometry and metamorphic environment of the contact between the Aspromonte-Peloritani Unit (Upper Unit) and Madonna dei Polsi Unit (Lower Unit) in the central Aspromonte area (Calabria). *Boll. Soc. Geol. It.* 109, 455-469.
- Pezzino, A., Puglisi, G., Pannucci, S. And Ioppolo, S. (1992) - Due unità cristalline a grado metamorfico diverso in Aspromonte centrale. Geometria dei loro rapporti, ambientazione metamorfica del loro contatto e caratteri petrografici delle metamorfiti. *Boll. Soc. Geol. It.* 111, 69-80.
- Pizzino L., Sciarra A., Garone A., Nazzari M., Cinti D., Galli G. And Quattrocchi F. (2012) - Fluid geochemistry in the lamezia terme area (calabria, southern italy) and geothermometric evaluation of the caronte thermal system. *NGGTS 2012*
- Platt, J.P. And Compagnoni, R. (1990) - Alpine ductile deformation and metamorphism in a Calabrian basement nappe (Aspromonte, south Italy). *Ecl. Geol. Helv.* 83, 41-58.
- Piluso E., Cirrincione R., Morten L. (2000) - Ophiolites of the Calabrian Peloritan Arc and their relationships with the crystalline basement (Catena Costiera and Sila Piccola, Calabria, Southern Italy). *Ofioliti*, 25, 117-140.
- Piluso E., Morten L. (2004) - Hercynian high temperature granulites and migmatites from the Catena Costiera, northern Calabria, southern Italy. *Periodico di Mineralogia*, 73, 159-72.
- Pinti D.L., Marty B., Andrews J.N. (1997) - Atmosphere-derived noble gas evidence for the preservation of ancient waters in sedimentary basins. *Geology*, 25, 111-114.
- Poage M.A., Chamberlain C.P. (2001) - Empirical relationships between elevation and the stable isotope composition of precipitation and surface waters: considerations for studies of paleoelevation change. *Am. J. Sci.*, 301, 1-15.
- Poage M.A., Chamberlain C. P. (2002) - Stable isotopic evidence for a Pre-Middle Miocene rain shadow in the western Basin and Range: Implications for the paleotopography of the Sierra Nevada. *Tectonics*, 21, 1-10
- Quattrocchi, F., Pik, R., Pizzino, L., Guerra, M., Scarlato, P., Angelone, M., Barbieri, M., Conti, A., Marty, B., Sacchi, E., Zuppi, G.M., Lombardi, S. (2000) - Geochemical changes at the Bagni di Triponzo thermal spring during the Umbria-Marche 1997-1998 seismic sequence. *J. Seismolog.* 4, 567-587.
- Rafter, T.A. (1957) - Sulphur isotopic variations in nature: the preparation of sulphur dioxide for mass spectrometer examination. *New Zealand Journal of Science and Technology* B38, 849-857.
- Rindsberger M., Magaritz M., Carmi I., Gilad D. (1983) - The relation between air mass trajectories and the water isotope composition of rain in the Mediterranean Sea area. *Geophys. Res. Lett.*, 10, 43-46.
- Rizzo E., Iovine G., Muto F., Pizzino L., Caputi A., Romano G., Balasco M., Giampaolo V., Petruzzo A., Votta M., Terranova O., Greco R., Iaquina P., Soleri S., Quattrocchi, F. Mele G., Manzella A.; Multidisciplinary studies of the Terme Caronte geothermal area (Lamezia Terme, Calabria, Italy). *NGGTS 2012*.
- Roda, C. (1964) - Distribuzione e facies dei sedimenti Neogenici nel Bacino Crotonese. *Geologica Romana* 3, 319-366.
- Rosenbaum, G., Lister, G.S. And Duboz, C. (2002) - Relative motions of Africa, Iberia and Europe during Alpine orogeny. *Tectonophysics* 359, 117-129.
- Rossetti, F., Goffé, B., Monié, P., Faccenna, C., Vignaroli, G. (2004) - Alpine orogenic P-T-t deformation history of the Catena Costiera area and surrounding regions (Calabrian Arc, southern Italy): the nappe edifice of Northern Calabria

revised with insights on the Tyrrhenian–Apennine system formation. *Tectonics* 23, TC6011. <http://dx.doi.org/10.1029/2003TC001560>.

Russo F., Schiattarella M. (1992) - Osservazioni preliminari sull'evoluzione morfostrutturale del bacino di Castrovillari (Calabria settentrionale). *Studi Geol. Camerti*, vol. spec. 1992/1, 271-278.

Santoro M., (1970) - Sulla applicabilità della formula di Turc per il calcolo dell'evapotraspirazione effettiva in Sicilia. *Atti I Conv. Intern. Acque Sott., I.A.H., Palermo*.

Scandone P. (1972) - Studi di geologia lucana: Carta dei terreni della serie calcareo-silicomarnosa e note illustrative. *Boll. Soc. Naturalistica in Napoli*, 81: 255-300.

Scandone P. (1982) - Structure and evolution of the Calabrian Arc. *Earth Evolution Sciences*, 3, 172-180.

Scarciglia, F., De Rosa, R., Vecchio, G., Apollaro, C., Robustelli, G., Terrasi, F., (2008) - Volcanic soil formation in Calabria (southern Italy): the Cecita Lake geosol in the late Quaternary geomorphological evolution of the Sila uplands. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 177, 101–117.

Schemmel F., Mikes T., Rojay B., Mulch A. (2013) - The impact of topography on isotopes in precipitation across the Central Anatolian Plateau (Turkey). *Am. J. Sci.*, 313, 61-80

Schiattarella M. (1996) - Tettonica della catena del Pollino (Confine calabro-lucano). *Mem. Soc. Geol. It.*, 51, 543-566.

Schiattarella M. (1998) - Quaternary tectonics of the Pollino ridge, Calabria-Lucania boundary, Southern Italy. In Holdsworth R. E., Strachan R. A., Dewey J. F. (eds), *Continental Transpressional and Transtensional Tectonics*. Geological Society, London, Spec. Publ., 135, 341-354.

Selli R. (1957) - Sulla trasgressione del Miocene nell'Italia meridionale. *Giorn. Geol.*, s. 2, 26, 1-54.

Selli R. (1962) - Il Paleogene nel quadro della geologia dell'Italia centro meridionale. *Mem. Soc. Geol. IT.*, 3, 737-789.

Solomon D.K., Hunt A., Poreda R.J. (1996) - Sources of radiogenic helium-4 in shallow aquifers: Implications for dating young groundwater. *Water Resources Research*, 32, 1805-1813.

Sonnenfeld, P. (1985) - Models of upper Miocene evaporite genesis in the Mediterranean region, in Stanley, D.J., and Wezel, F.C., eds., *Geological Evolution of the Mediterranean Basin*: Springer-Verlag, New York, p. 323-346.

Spadea P., Tortorici L. & Lanzafame G. (1976) - Serie ofiolitifere nell'area fra tarsia e spezzano albanese (calabria): stratigrafia, petrografia, rapporti strutturali. *Memorie della società geologica italiana* 17, 135–74.

Spadea P., Tortorici L. And Lanzafame G. (1980) - Ophiolite map of northern Calabria and Lucanian Apennine (Italy). Selca, Firenze.

Spina, V., E. Tondi, and S. Mazzoli (2011) - Complex basin development in a wrench-dominated back-arc area: Tectonic evolution of the Crati basin, Calabria, Italy, *J. Geodyn.* 51, 90–109.

Spiridonov A.I., Sultankhodzhayev A.N., Beder B.A., Taneyev A.N., Tyminskiy V.G. (1983) - Some problems in the computation of the age of groundwaters. *Soviet Hydrology*, 3, 265-267.

Stahl W., Aust H., Dounas, A. (1974) - Origin of artesian and thermal waters determined by oxygen, hydrogen and carbon isotope analyses of water samples from the Sperkhios Valley, Greece. In: *Isotope techniques in groundwater hydrology 1*, IAEA, Vienna, 331-353.

Steiger R.H., Jäger E. (1977) - Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 36, 359-362.

- Stein, C.A. (1995) - Heat flow of the Earth. In: Ahrens, T.J. (Ed.), *Global Earth Physics – A Handbook of Physical Constants*. AGU Reference Shelf 1, American Geophysical Union, Washington DC, 144–158.
- Stewart, F. H. (1963) - Marine evaporites, in Fleischer, Michael, ed., *Data of geochemistry*. 6th ed. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 440-Y.
- Stumm, W., Morgan, J.J., (1996) - *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibrium and Rates in Natural Waters*, third ed. Wiley, New York, 1022 pp.
- Stute M., Sonntag C., Deak J., Schlosser P. (1992) - Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Plain: Flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2051-2067.
- Tansi C., Muto F., Critelli S., Iovine G. (2007) - Neogene-Quaternary strike-slip tectonics in the central Calabrian Arc (southern Italy). *J. Geodyn.*, 43, 393–414.
- Testa G., Lugli S. (1999) - Gypsum–anhydrite transformations in Messinian evaporites of central Tuscany (Italy). *Sedimentary Geology* 130 (2000) 249–268
- Tolstikhin I., Lehmann B.E., Loosli H.H., Gautschi A. (1996) - Helium and argon isotopes in rocks, minerals, and related ground waters: A case study in northern Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1497-1514.
- Tonani F., Nagao K., Moore J., Natale G. And Sperry T. (1998) - Water and gas geochemistry of the cove-fort sulphurdale geothermal system. *proceedings, twenty-third workshop on geothermal reservoir engineering*.
- Torgersen T., Clarke W.B. (1985) - Helium accumulation in groundwater. I: An evaluation of sources and the continental flux of crustal 4He in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1211-1218.
- Torgersen T., Ivey G.N. (1985) - Helium accumulation in groundwater. II: A model for the accumulation of the crustal 4He degassing flux. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 2445-2452.
- Tortorici L. (1981) - Analisi delle deformazioni fragili dei sedimenti postorogeni della Calabria settentrionale. *Boll. Soc. Geol. It.*, 100, 291-308.
- Tortorici L. (1982) - Lineamenti geologico-strutturali dell'Arco Calabro. *Rend. Soc. It. Mineral. Petrol.*, 38, 927-940.
- Tortorici, L., Monaco, C., Tansi, C., Cocina, O. (1995) - Recent and active tectonics in the Calabrian Arc (southern Italy). *Tectonophysics* 243, 37–55.
- Turc L., (1954) - Le bilan d'eau des sols. Relation entre la précipitation, l'évaporation et l'écoulement. *Ann. Agron.* 5, 491 – 569.
- Turc L., (1961) - Estimation of irrigation water requirements, potential evapotranspiration: A simple climatic formula evolved up to date. *Ann. Agron.* 12, 13-14.
- Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H. (1961) - Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America, Bulletin* 72: 175-192.
- Valley, J.W. (1986) - Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In: Valley, J., Taylor, H.P. Jr., O'Neil, J.R. (Eds.), *Stable Isotopes in High Temperatures Geological Processes*. *Reviews in Mineralogy* 16, pp. 445–489.
- Van Dijk, J.P. (1991) - Basin dynamics and sequence stratigraphy in the Calabrian Arc (Central Mediterranean): records and pathways of the Croton Basin. *Geologie en Mijnbouw* 70, 187–201.
- Van Dijk, J.P., Bello, M., Brancaleoni, G.P., Cantarella, G., Costa, V., Frixia, A., Golfetto, F., Merlini, S., Riva, M., Torricelli, S., Toscano, C., Zerilli, A. (2000) - A regional structural model for the northern sector of the Calabrian Arc (southern Italy). *Tectonophysics* 324, 267–320.

- Vespasiano, G., Muto, F., Apollaro, C., De Rosa, R., (2012a) - Preliminary hydrogeochemical and geological characterization of the thermal aquifer in the Guardia Piemontese area (Calabria, south Italy). *Rend. Online Soc. Geol. It.* 21, 841–842.
- Vespasiano, G., Apollaro, C., Muto, F., De Rosa, R., (2012b) - Geochemical and hydrogeological characterization of the metamorphic-serpentinic multiaquifer of the Scala catchment, Amantea (Calabria, South Italy). *Rend. Online Soc. Geol. It.* 21, 879–880.
- Vespasiano G., Apollaro C., Muto F., Dotsika E., De Rosa R., Marini L. (2014) - Chemical and isotopic characteristics of the warm and cold waters of the Luigiane Spa near Guardia Piemontese (Calabria, Italy) in a complex faulted geological framework. *Applied Geochemistry*, 41, 73-88.
- Vezzani L. (1968) - La Formazione del Frido (Neocomiano-Aptiano) tra il Pollino ed il Sinni (Lucania). *Geologica Romana*, 8, 129-176.
- Vezzani L.(1969) - Studio stratigrafico della Formazione delle Crete Nere (Aptiano- Albiano) al confine Calabro-Lucano. *Atti della Accademia Gioenia di Scienze Naturali*, 20, 189-221.
- West J.B., Ehleringer J.R., Cerling T.E. (2007) - Geography and vintage predicted by a novel GIS model of wine $\delta^{18}\text{O}$. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 7075-7083.
- Wetherill G. (1966) - Radioactive decay constants and energies. *Geol. Soc. Amer. Memoirs*, 97, 513-520.
- Wolery, T.W., Jarek, R.L. (2003) - Software User's Manual. EQ3/6, Version 8.0. Sandia National Laboratories – U.S. Dept. of Energy Report.
- Wolery, T.J., Jove-Colon, C.F. (2007) - Qualification of Thermodynamic Data for Geochemical Modeling of Mineral-Water Interactions in Dilute Systems. Sandia National Laboratories Report ANL-WIS-GS-000003 REV 01.
- Woodcock N.H. & Fisher M. (1986) - Strike-slip duplexes. *J. Struct. Geol.*, 8: 725-735.
- Zaporozec, A. (1972) - Graphical interpretation of water-quality data. *Ground Water* 10, 32–43.
- Zarlenga, F., (2011) - Le possibilità di utilizzo della risorsa geotermica a bassa e media entalpia per la sostenibilità della produzione energetica. *Energia, Ambiente e Innovazione* 3, 31–40.
- Zecchin, M., Massari, F., Mellere, D., Prosser, G. (2003) - Architectural styles of prograding wedges in a tectonically active setting, Crotona Basin, Southern Italy. *Journal of the Geological Society of London* 160, 863–880.
- Zecchin, M., Massari, F., Mellere, D., Prosser, G. (2004) - Anatomy and evolution of a Mediterranean-type fault bounded basin: the Lower Pliocene of the northern Crotona Basin (Southern Italy). *Basin Research* 16, 117-143.
- Zecchin, M. (2005) - Relationships between fault-controlled subsidence and preservation of shallow-marine small-scale cycles: example from the lower Pliocene of the Crotona Basin (southern Italy). *Journal of Sedimentary Research* 75, 300–312.
- Zecchin, M., Mellere, D., Roda, C. (2006) - Sequence stratigraphy and architectural variability in growth fault-bounded basin fills: a review of Plio-Pleistocene stratal units of the Crotona Basin, southern Italy. *Journal of the Geological Society of London* 163, 471–486.
- Zuppi G.M., Fontes J.Ch., Létolle R. (1974) - Isotopes du milieu et circulations d'eaux sulfurées dans le Latium. In: *Isotope Technique in Groundwater Hydrology*, IAEA, Vienna, 1, 341-361.