

Introduzione

(I DATI, I GRAFICI E LE TABELLE SONO DI PROPRIETÀ DEL SITO WWW.RICCARDOVISELLI.IT - POSSONO ESSERE UTILIZZATI SOLO CITANDO LA SEGUENTE FONTE: RICCARDO VISELLI, BANCA DATI ACQUE MINERALI ITALIANE)

Il presente lavoro è frutto di anni di studio e ricerca sul chimismo delle acque sotterranee italiane. Sono state raccolte, controllate e catalogate migliaia di etichette di acque minerali provenienti da tutte le aree del Pianeta ed in questo lavoro saranno discussi ed analizzati i dati relativi ad alcune delle acque minerali oggi in commercio in Italia.

Nel tempo, e quando il reperimento di ulteriori dati lo renderà opportuno, verranno effettuati aggiornamenti e correzioni. Al fine di evitare pubblicità non verrà in alcun modo fatto riferimento al nome dell'acqua o dell'azienda che la commercializza: verrà solo indicata la regione in cui è ubicata la sorgente.

Lo scopo di questa Banca dati è di fornire una guida per una comprensione delle caratteristiche fisico – chimiche delle acque consumate ed altresì di realizzare un primo atlante analitico delle acque minerali italiane.

La fonte dei dati

I dati delle proprietà chimico – fisiche delle acque minerali considerate in questo studio sono stati desunti dalle etichette o dai siti ufficiali delle acque stesse.

Il campione studiato

Le acque di cui si tratterà in questo studio sono distribuite nelle Regioni italiane come da figura 1.

Figura 1 – Ubicazione delle 95 sorgenti oggetto del presente studio



Predominano le sorgenti ubicate in Lombardia mentre al momento nella banca dati non sono presenti acque della Valle d'Aosta, del Friuli – Venezia Giulia, del Molise e della Puglia.

I fattori che influenzano le caratteristiche delle acque minerali

Le caratteristiche fisico – chimiche delle acque sotterranee dipendono da diversi fattori, tra i quali i più importanti sicuramente sono la composizione della roccia serbatoio in cui circolano le acque, i fenomeni di interazione tra acqua e roccia, le condizioni idrodinamiche dell'acquifero, i tempi di residenza ed i fenomeni di mescolamento tra acque diverse.

A parità di tutte le condizioni sopra indicate, il contenuto in sali aumenterà proporzionalmente all'aumentare della temperatura delle rocce che fungono da serbatoio, con la porosità/fratturazione del serbatoio stesso, con la lunghezza dei circuiti e con la velocità delle reazioni di dissoluzione. Maggiore, invece, sarà la velocità delle acque sotterranee, minore sarà il tenore salino delle stesse.

Molto genericamente, il contenuto in ioni è basso quando la roccia serbatoio è un'arenaria, una sabbia o una roccia silicea in genere, mentre è molto più alto nelle rocce calcaree, gessose ed argilloso – marnose.

Valori medi dei principali parametri indicati nelle etichette delle acque minerali italiane

Temperatura alla sorgente	13,92°C
Conducibilità elettrica	590,20 µS/cm
pH	7,25
Durezza totale	32,94 °C
Residuo fisso a 180 °C	459,10 mg/l
Ca ⁺⁺	91,01 mg/l
Mg ⁺⁺	23,20 mg/l
Na ⁺	28,45 mg/l
K ⁺	5,72 mg/l
HCO ₃ ⁻	311,47 mg/l
Cl ⁻	23,81 mg/l
SO ₄ ⁻	94,75 mg/l
NO ₃ ⁻	6,63 mg/l
SiO ₂	17,19 mg/l
Formula ionica dominante	CO ₃ ⁻ SO ₄ ⁻ Cl ⁻ Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺ Na ⁺
Rapporto SO ₄ ⁻ / Cl ⁻	35,60
Rapporto Mg ⁺⁺ / Ca ⁺⁺	0,51
Rapporto Na ⁺ / Ca ⁺⁺	0,60
Rapporto Na ⁺ / Mg ⁺⁺	1,19
Rapporto K ⁺ / Na ⁺	0,20
Rapporto (Na ⁺ + K ⁺ + SO ₄ ⁻ + Cl ⁻) / (Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺ + HCO ₃ ⁻)	0,38
Rapporto Cl ⁻ / HCO ₃ ⁻	0,22
Rapporto (Na ⁺ + K ⁺) / Cl ⁻	2,52
Rapporto (Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺) / HCO ₃ ⁻	1,57
Rapporto (Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺) / (HCO ₃ ⁻ + SO ₄ ⁻)	0,95
Classificazione di Piper prevalente	Acque bicarbonato – alcalino terrose

Controllo correttezza delle analisi delle acque minerali

Le acque minerali naturali contengono una gran quantità di ioni, risultato del passaggio in soluzione dei composti lisciviabili che costituiscono la roccia serbatoio dell'acquifero che origina l'acqua minerale stessa. Per questa ragione, il contenuto in ioni carichi positivamente deve eguagliare, a livello elettrochimico, quello in ioni carichi negativamente.

L'equivalenza, come è ovvio, deve realizzarsi a livello di quantità che reagiscono tra di loro, cioè deve essere verificata considerando non il valore assoluto delle sostanze disciolte, ma il loro equivalente chimico.

Tale importantissima grandezza chimica è determinata dalla seguente formula:

$$[1] \text{ eq} = A_r / V$$

A_r = massa atomica

V = valenza

Ad esempio, lo ione calcio ha massa atomica pari a 40,08 ed è caratterizzato da 2 cariche positive, ha cioè valenza pari a 2. Il suo equivalente chimico da considerare nel computo dell'equilibrio chimico delle acque minerali è pertanto pari a 20,04 come riportato nella formula [2]

$$[2] \text{ eq (Ca)} = 40,08 / 2 = 20,04$$

Nella tabella 1 sono riportati i dati relativi a massa atomica, valenza ed equivalente chimico dei principali ioni, con relativo segno della carica, presenti nelle acque minerali italiane.

Tabella 1 - Massa atomica, valenza ed equivalente chimico dei principali ioni disciolti nelle acque minerali

Ioni	Ca ⁺⁺	K ⁺	Mg ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	CO ₃ ⁻⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻⁻
Massa atomica	40,08	39,10	24,32	23,00	35,46	60,02	61,02	96,06
Valenza ionica	2	1	2	1	1	2	1	2
Equivalente chimico	20,04	39,10	12,16	23,00	35,46	30,01	61,02	48,03

chimico

Per verificare se il risultato di una analisi chimica di un'acqua minerale è corretto occorre innanzitutto trasformare il contenuto in milligrammi per litro dei vari ioni in milliequivalenti per litro secondo la seguente relazione:

$$[3] r = C / \text{eq}$$

r = concentrazione in meq/l = quantità in reazione (reacting value)

C = concentrazione ione in mg/l

eq = equivalente chimico

Perché una analisi sia corretta, il bilancio ionico, a pH prossimo a 7, deve risultare neutro e questa condizione si verifica allorché la differenza tra le quantità di reazione tra anioni (ioni negativi) e cationi (ioni positivi) non supera il 2% della somma delle quantità di reazione degli ioni di uno stesso segno. In considerazione della loro predominanza, di norma questo controllo viene eseguito sugli ioni principali che sono calcio, magnesio, potassio e sodio (ioni positivi) e bicarbonato, cloruro, solfato e nitrato (ioni negativi).

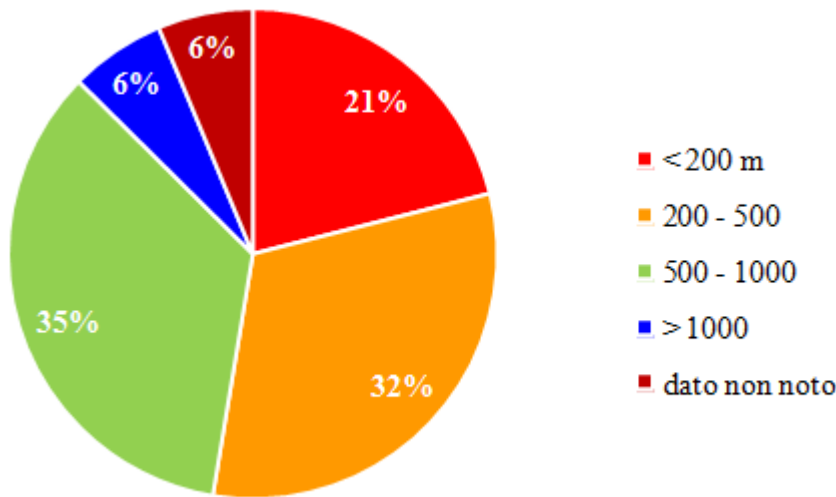
Qualora l'analisi non soddisfi le condizioni di neutralità, prima di asserire che è errata risulta opportuno verificare se l'errore non sia dovuto ad altri ioni non considerati nel calcolo e presenti in quantità significative: solo dopo questa ulteriore verifica l'analisi andrà scartata.

Il campione per il quale risulta verificato l'equilibrio ionico e sul quale verterà il presente lavoro ammonta a **95** acque minerali.

Quota delle sorgenti delle acque minerali italiane

Risalta come per il 41% delle acque presenti nella banca dati la quota della sorgente sia superiore ai 500 m e quindi sia ubicata in aree più lontane dall'influenza delle attività umane. Nel 21% delle acque la sorgente è, invece, ubicata praticamente in pianura.

Grafico 1 – Suddivisione delle sorgenti in funzione della quota sul livello del mare



Temperatura alla sorgente delle acque minerali italiane

La misura della temperatura delle acque minerali viene effettuata, ovviamente, al momento del prelievo del campione. La classificazione delle acque in funzione della temperatura che meglio si adatta alle nostre latitudini è quella proposta da Mouren nel 1910, sinteticamente descritta nella tabella 2.

Tabella 2 – Classificazione delle acque in funzione della temperatura (Mouren, 1910)

Temperatura (°C)	< 20	20 ÷ 35	35 ÷ 50	>50
classificazione	fredde	ipotermali	mesotermali	ipertermali

Rispetto al campione in studio, in 19 casi (20%) non viene indicato il valore della temperatura alla sorgente. Nelle restanti 76 acque i valori della temperatura sono compresi tra 5,70 °C e 45,40 °C con una media di 13,92 °C. Nel grafico 2 è riportata una suddivisione delle acque studiate in funzione della temperatura. La

maggior parte delle acque ricade nella categoria "fredde", mentre circa il 2% sono classificabili come "mesotermali".

Grafico 2 – Classificazione delle acque studiate in funzione della temperatura

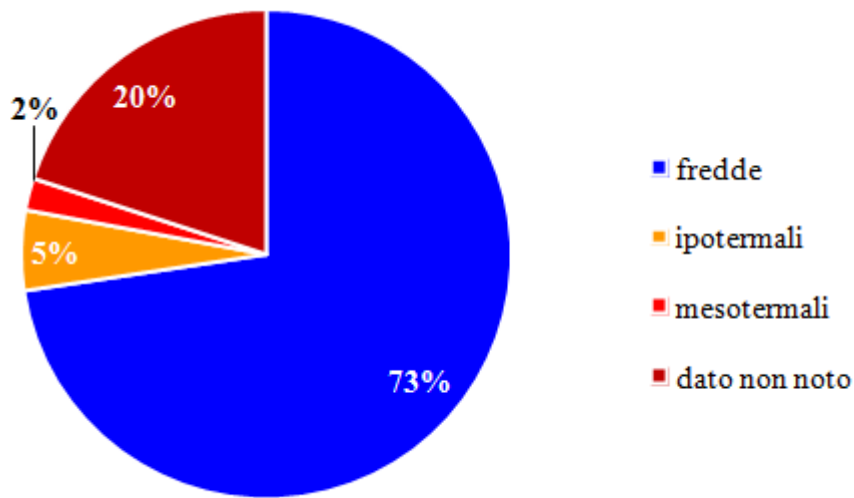
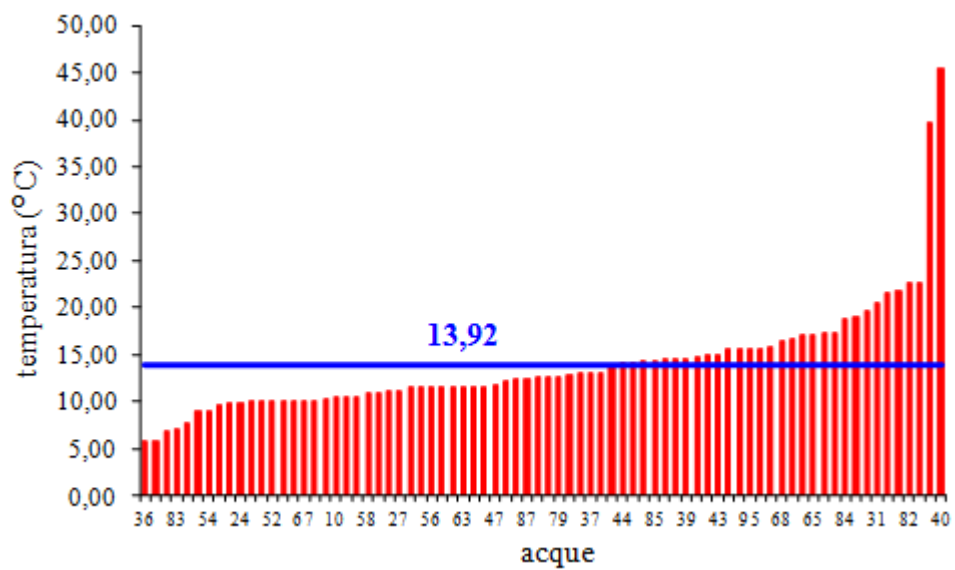


Grafico 3 – Temperatura di tutte le acque studiate (linea blu = media)



Conducibilità elettrica delle acque minerali italiane

La conducibilità elettrica di una soluzione esprime la capacità di condurre una corrente elettrica. Dipende dalla concentrazione delle specie ioniche presenti, dalla loro carica e dalla loro mobilità che a sua volta dipende dalla viscosità e dalla temperatura della soluzione; per questa ragione, è necessario sempre riferire il valore misurato alla temperatura di misura per poi poter calcolare il valore che verrebbe assunto dalla soluzione alla temperatura standard di 20 °C.

Misurata la conducibilità ad una data temperatura è possibile calcolare il valore a 20 °C mediante la seguente relazione, proposta da Rodier nel 1975:

$$[4] \quad d_{20} = d_t * c$$

d_{20} = conducibilità a 20 °C

d_t = conducibilità a t °C

c = coefficiente di correlazione

Con buona approssimazione la sua determinazione permette di avere una prima valutazione della quantità di sali disciolti in soluzione. Mediante una relazione proposta sempre dal Rodier nel 1975 è possibile fare una stima del Residuo Fisso dell'acque mediante la seguente formula

$$[5] \quad RF = a * d_{20}$$

RF = in mg/l

d_{20} = in mS/cm

a = coefficiente variabile in funzione della conducibilità

In funzione della conducibilità le acque possono essere classificate come riportato in tabella 3.

Tabella 3 - Classificazione acque studiate in base alla conducibilità

conducibilità a 20 °C (mS/cm)	< 260	260 ÷ 1.320	>1.320
classificazione	oligominerali	medio – minerali	minerali

Una classificazione di maggiore dettaglio è quella proposta invece nella tabella 4.

Tabella 4 - Relazione esistente tra mineralizzazione e conducibilità

mineralizzazione	conducibilità a 20 °C (mS/cm)
molto bassa	< 100
bassa	100 ÷ 200
poco accentuata	201 ÷ 333
media	334 ÷ 666
importante	667 ÷ 1.000
eccessiva	>1.000

In 8 (8%) dei 95 casi del campione non viene indicato il valore della conducibilità elettrica oppure non viene specificata la temperatura alla quale è stata effettuata la misura. Nei restanti casi i valori della conducibilità

sono compresi tra 24,35 mS/cm e 2.530,11 mS/cm con una media di 590,20 mS/cm. Nel grafico 4 è riportata una suddivisione delle acque studiate in funzione della conducibilità e nel grafico 5 una suddivisione in funzione della mineralizzazione. La maggioranza delle acque risulta medio - minerale e di conseguenza con una mineralizzazione stimata media.

Grafico 4 – Classificazione delle acque studiate in funzione della conducibilità

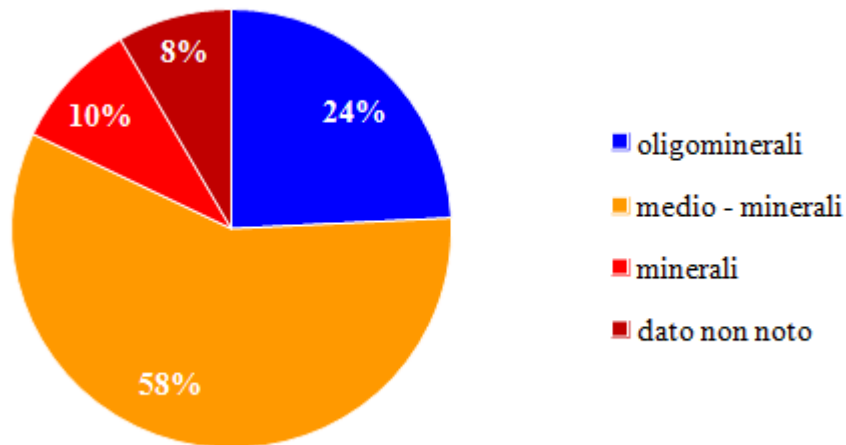


Grafico 5 – Classificazione delle acque studiate in funzione della mineralizzazione

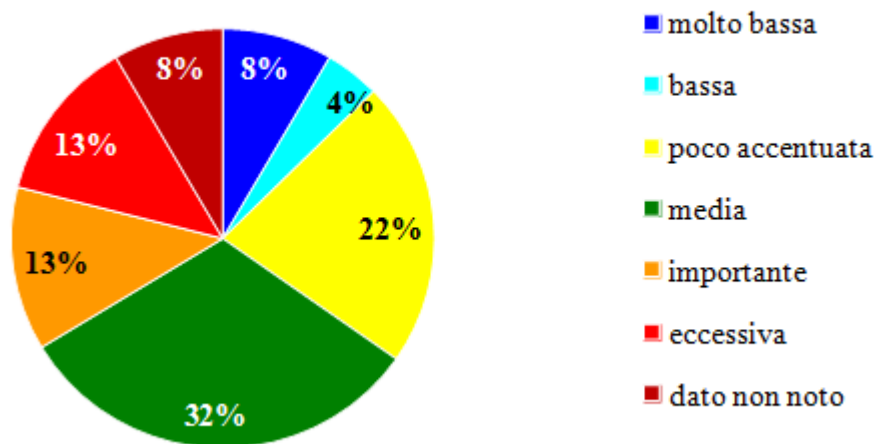
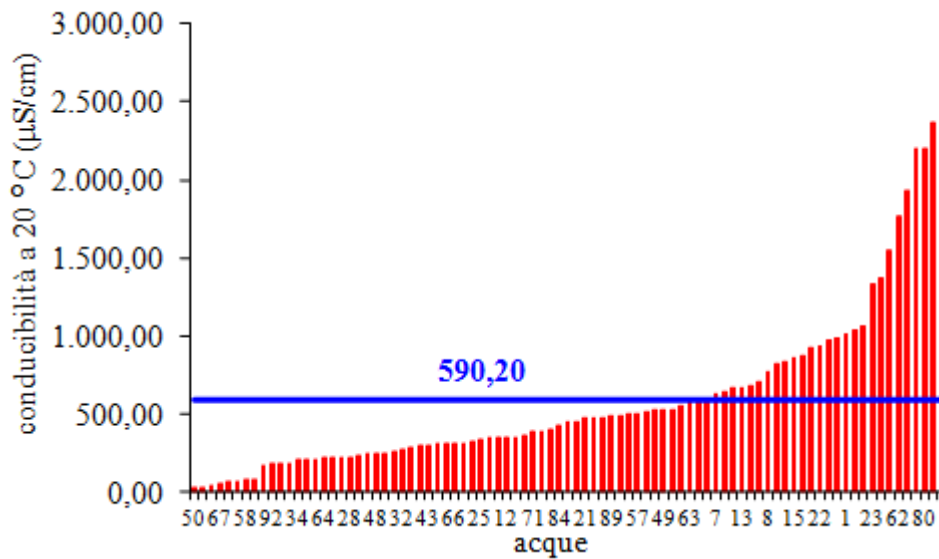
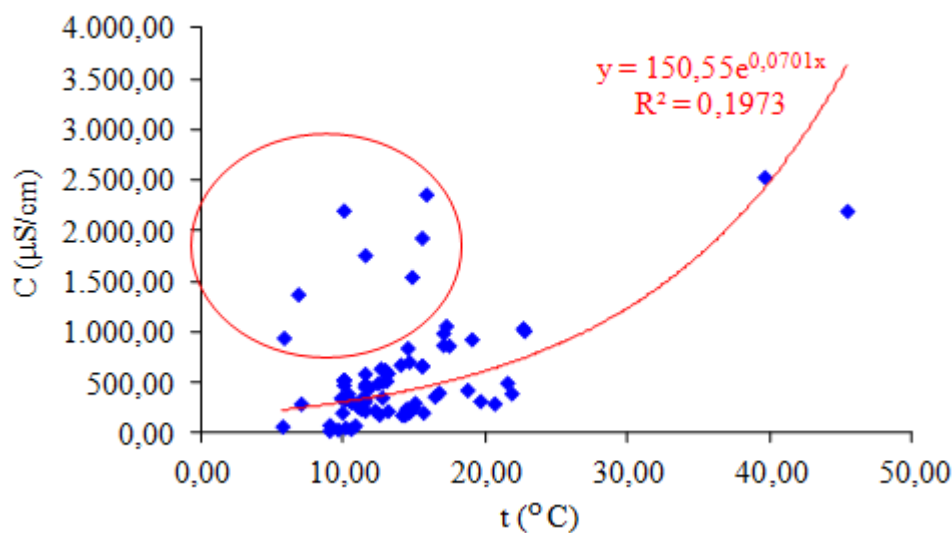


Grafico 6 – Conducibilità elettrica di tutte le acque studiate (linea blu = media)



Di interesse è il grafico della correlazione tra conducibilità e temperatura delle acque (*grafico 7*), realizzato considerando ovviamente solo i casi in cui sono indicati entrambi i parametri (73 acque su 95, pari al 77%), in cui si osserva una buona (coefficiente $R^2 = 0,2$) ed ovvia correlazione positiva. La formula di correlazione non è lineare, ma esponenziale ed è riportata nel grafico.

Grafico 7 – Correlazione temperatura/conducibilità

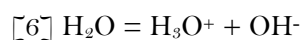


Si riscontrano però anomalie alla normale correlazione di tipo positivo per un gruppo di acque, identificate nel grafico 7 nell'ovale rosso. Trattasi di sette acque per le quali si registra, a parità di temperatura rispetto ad altre acque, una conducibilità molto alta (o, similmente, a parità di conducibilità la temperatura è troppo bassa): si tratta di acque aventi un elevato tenore del residuo fisso, in alcuni casi anche superiore a 2.000 mg/l.

pH delle acque minerali italiane

Il pH è il logaritmo in base 10, cambiato di segno, della concentrazione degli ioni idrogeno (H^+ , o più correttamente H_3O^+) in una soluzione ed esprime il suo grado di acidità.

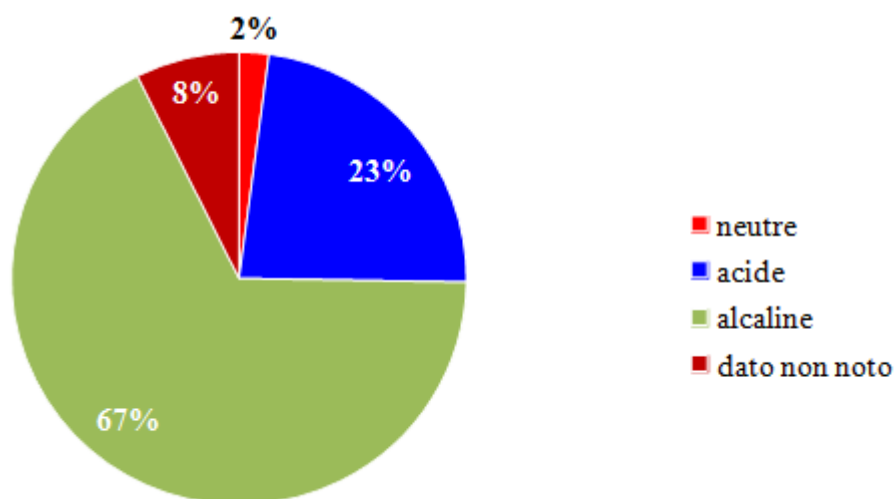
L'acqua pura, a temperatura ordinaria, presenta un pH pari a 7 in quanto la concentrazione degli ioni idrogeno è pari a quella degli ioni ossidrilici (OH^-) ed entrambe pari a 10^{-7} . Una piccolissima percentuale di molecole di acqua, infatti, si dissocia secondo la reazione:



Allorquando il pH risulta inferiore a 7 (indicando pertanto una predominanza degli ioni idrogeno) allora la soluzione assume carattere acido: solitamente, per quanto riguarda le acque minerali, questo si verifica in quelle circolanti in acquiferi silicei o comunque poveri in carbonati, che invece tendono a conferire un carattere basico alla soluzione.

I valori del pH sono indicati in 88 acque (93% del campione) e sono compresi tra 5,73 e 8,37 con una media di 7,25. Nel grafico 8 è riportata una suddivisione delle acque studiate in acide ed alcaline.

Grafico 8 – Classificazione in funzione del pH delle acque studiate



Interessante è il grafico della correlazione tra pH e temperatura delle acque (*grafico 9*), realizzato considerando ovviamente solo i casi in cui sono indicati entrambi i parametri (74 acque su 95, pari al 78%), in cui si osserva una certa (coefficiente $R^2 = 0,1$) ed ovvia correlazione negativa. La migliore interpolazione riscontrata è stata quella di tipo esponenziale e la relativa formula è riportata nel grafico.

Un aumento della temperatura, infatti, favorisce una maggiore dissoluzione di anidride carbonica e di conseguenza una diminuzione del pH, cioè un aumento dell'acidità dell'acqua stessa. Questa regola non viene rispettata da due acque evidenziate dall'ovale rosso.

In queste acque a parità di pH si registra una temperatura più alta del "normale": questo comportamento è spiegato dal fatto che si tratta di acque mesotermali.

Grafico 9 – Correlazione temperatura/pH

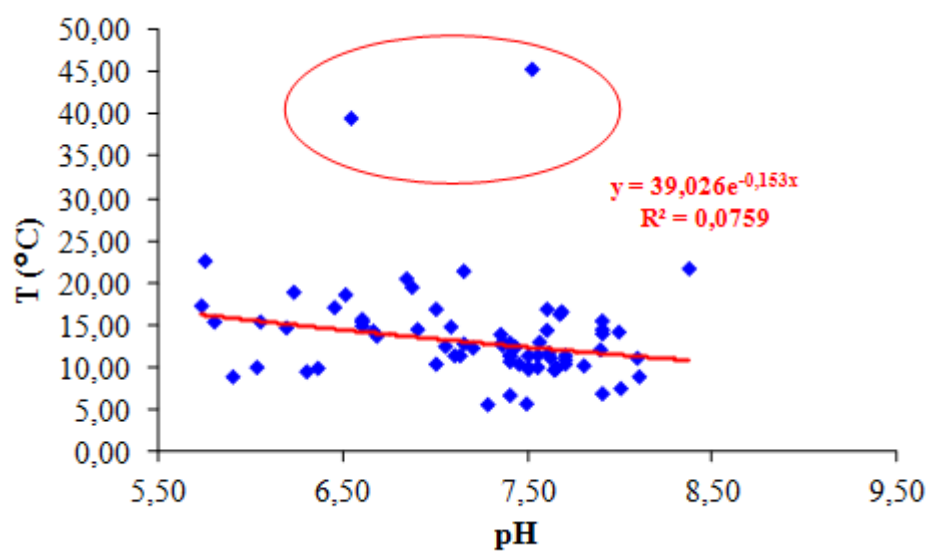
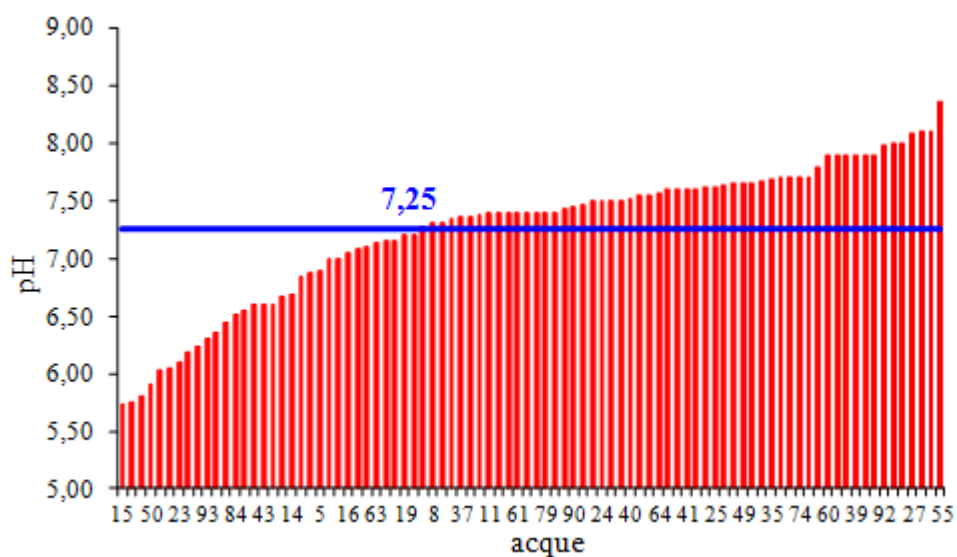


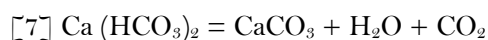
Grafico 10 – pH di tutte le acque studiate (linea blu = media)



Durezza totale delle acque minerali italiane

Per durezza di un'acqua si intende la quantità di elementi alcalino – terrosi presenti a temperatura normale, ma è praticamente riferita ai soli sali di calcio e magnesio. Nelle acque minerali i suddetti elementi sono presenti particolarmente come bicarbonati, carbonati, solfati, cloruri e nitrati.

La durezza di un'acqua si suddivide in due tipi: temporanea e permanente. La prima è dovuta ai soli bicarbonati e corrisponde ai sali che precipitano a seguito di ebollizione secondo la reazione



La durezza permanente, di contro, è relativa a tutti gli altri sali prima menzionati che non precipitano per ebollizione, ma possono essere eliminati solo tramite processi di addolcimento. Ne consegue che la durezza totale di un'acqua è data dalla seguente relazione:

$$[8] \text{DUREZZA TOTALE} = \text{TEMPORANEA} + \text{PERMANENTE}$$

Viene espressa in mg/l di CaCO_3 oppure in gradi francesi ($^\circ\text{F}$) e la relazione tra le due unità di misura è la seguente:

$$[9] 1^\circ\text{F} = (\text{mg/l CaCO}_3) / 10$$

Noto il tenore degli ioni alcalino – terrosi in soluzione, può essere valutata attraverso opportune formule, come quella proposta da Rodier (1975), dove i vari ioni sono espressi in mg/l, che viene utilizzata per calcolare il contenuto in mg/l di CaCO_3 equivalente:

$$[10] \text{mg/l CaCO}_3 = \text{Ca} * 2,497 + \text{Mg} * 4,116 + \text{Fe} * 1,792 + \text{Sr} * 1,142 + \text{Zn} * 1,531 + \text{Mn} * 1,822 + \text{Al} * 3,710$$

Desio, nel 1973, ha proposto la classificazione riportata nella tabella 5 che è quella usata in questa trattazione.

Tabella 5 - Classificazione acque in funzione della durezza (Desio, 1973)

durezza ($^\circ\text{F}$)	< 7	7 ÷ 14	15 ÷ 22	23 ÷ 32	33 ÷ 54	>54
classificazione	molto dolci	dolci	poco dure	mediamente dure	dure	molto dure

Solitamente, le acque circolanti in acquiferi calcarei, dolomitici ed evaporitici sono più dure di quelle ospitate in litologie con natura silicica; è bene inoltre precisare che, a parità di condizione al contorno, la durezza aumenta con i tempi di residenza delle acque nel sottosuolo.

Il valore della durezza totale è indicato solo in 39 dei 95 casi analizzati (41%) mentre nei restanti è stata valutata utilizzando la relazione di Rodier poco sopra richiamata, ed è compresa tra 1,00 $^\circ\text{F}$ e 180,51 $^\circ\text{F}$ con una media di 32,94 $^\circ\text{F}$. Nel grafico 11 è riportata una suddivisione delle acque studiate in funzione della durezza (Desio, 1973): le acque della banca dati si ripartiscono equamente in tutte le classi previste.

Grafico 11 – Suddivisione delle acque studiate in funzione della durezza

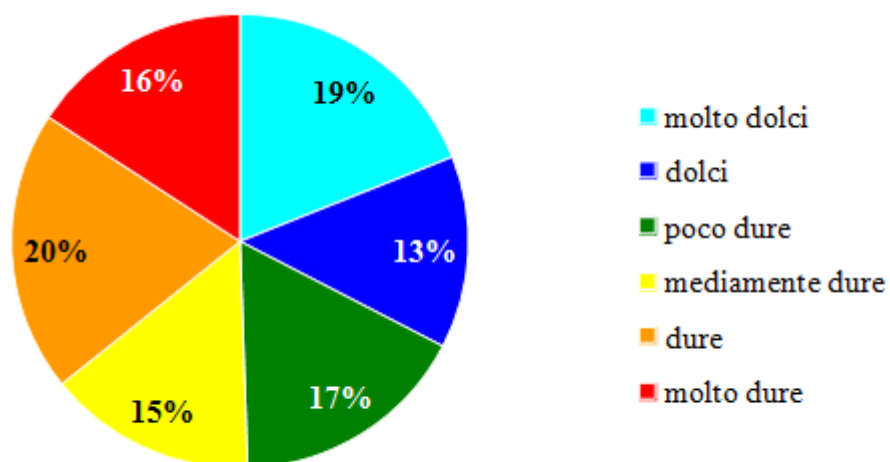
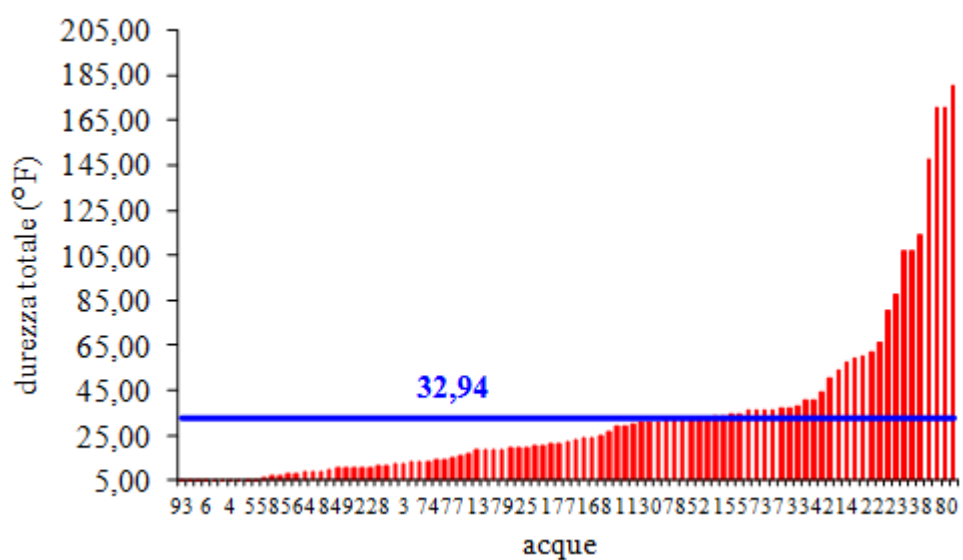


Grafico 12 – Durezza totale (°F) di tutte le acque studiate (linea blu = media)



Salinità totale delle acque minerali italiane

La salinità totale di un'acqua minerale viene espressa, a meno della presenza di torbidità e di sostanze organiche (da scongiurare in acque potabili), tramite il Residuo fisso o Residuo secco che rappresenta il peso dei composti solidi secchi ottenuti a partire da un chilogrammo di acqua fatta evaporare completamente.

Se la determinazione viene svolta a 180 °C, allora è eliminata anche l'acqua "intrappolata" all'interno dei reticoli cristallini delle sostanze depositate per cui la determinazione finale esprime effettivamente il solo contenuto solido. Il risultato finale è espresso in mg/l e dà una valutazione abbastanza precisa del tenore totale in sali di una data acqua.

Marotta e Sica nel 1933 proposero la classificazione riportata nella tabella 6, mentre nel D. Lgs. 176/2011 le acque sono classificate secondo le classi di cui alla tabella 7.

Tabella 6 - Classificazione di Marotta e Sica, 1933

RF 180 °C (mg/l)	< 200	200 ÷ 1.000	>1.000
classificazione	Oligominerali	medio - minerali	minerali

Tabella 7 - Classificazione secondo il D.lgs. 176/2011

RF 180 °C (mg/l)	< 50	50 ÷ 500	500 ÷ 1.500	>1.500
classificazione	minimamente mineralizzate	oligominerali	senza denominazione	alcunarie in sali minerali

Il valore del residuo fisso è indicato nella quasi totalità dei casi analizzati (93 su 95, 98%) ed è compreso tra 17,00 mg/l e 2.590,00 mg/l con una media di 459,10 mg/l. Vengono riportati tre grafici: una classificazione delle acque in funzione del residuo fisso (*Marotta e Sica, 1933*), la classificazione prevista dal D. Lgs. 176/2011 ed una panoramica del valore del residuo fisso a 180° C in tutte le acque della banca dati con indicazione della media aritmetica. I valori del residuo fisso a 180 °C sono compresi tra 17,00 mg/l e 2.590,00 mg/l con una media di 459,10 mg/l. La maggioranza delle acque risulta medio - minerale secondo la classificazione proposta da Marotta e Sica ed oligominerale secondo i dettami del D. Lgs. 176/2011.

Anche per il valore del residuo fisso valgono le stesse considerazioni fatte per la durezza totale.

Grafico 13 – Suddivisione delle acque studiate in funzione del residuo fisso a 180 °C

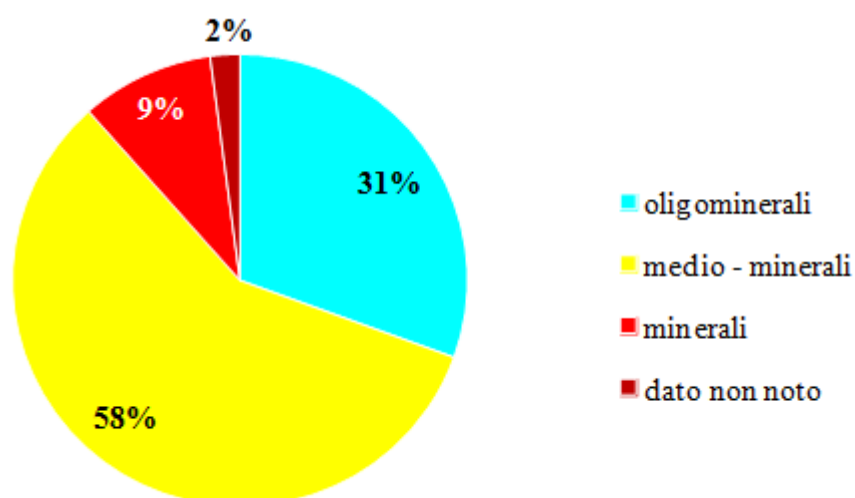


Grafico 14 – Classificazione delle acque in funzione del residuo fisso come da D.lgs. 176/2011

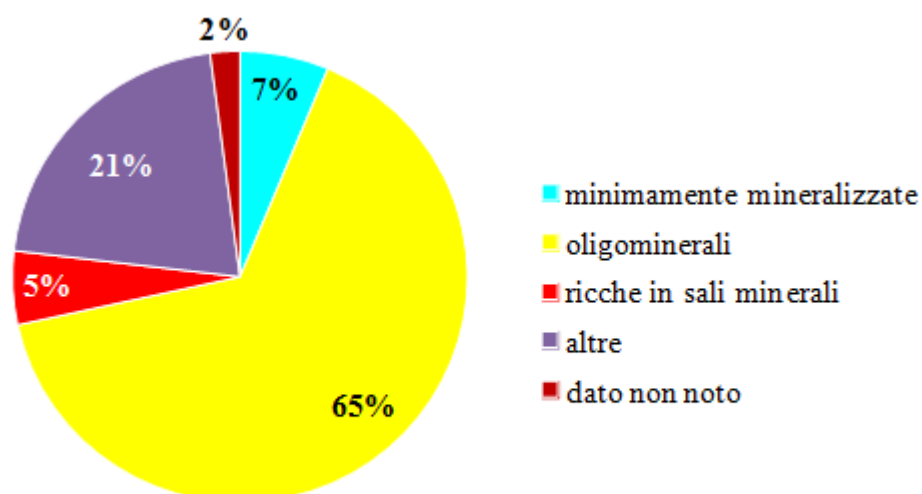
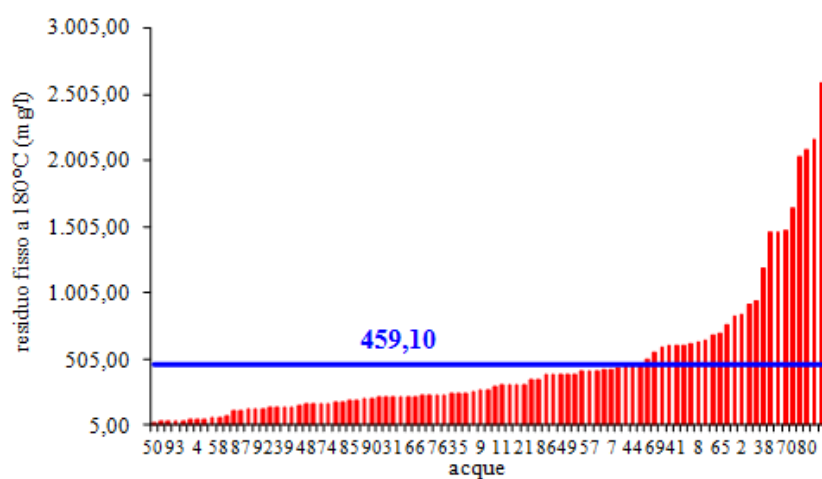


Grafico 15 – Residuo fisso a 180°C (mg/l) di tutte le acque studiate (linea blu = media)



Calcio

Il calcio, simbolo chimico Ca, è l'elemento più frequente nelle acque minerali italiane, stante la composizione delle rocce affioranti nel nostro territorio. Deriva infatti dalla dissoluzione di carbonati, quali quelli che costituiscono la dorsale alpina ed appenninica (sede di imponenti falde basali che alimentano importanti sorgenti) e dei solfati.

Nelle acque si presenta sotto forma di catione con due cariche positive.

Il contenuto in calcio è indicato nella totalità dei casi studiati ed i valori sono compresi tra 0,80 mg/l e 596,00 mg/l con una media di 91,01 mg/l. Vengono riportati due grafici: la suddivisione delle acque in funzione del contenuto in calcio secondo quanto stabilito nel D.lgs. 176/2011 (*che definisce le acque come calciche se questo valore supera i 150 mg/l*) ed una panoramica del tenore in calcio in tutte le acque della banca dati con indicazione della media aritmetica.

Grafico 16 - Classificazione del acque ex D.lgs. 176/2011 in funzione del tenore in calcio

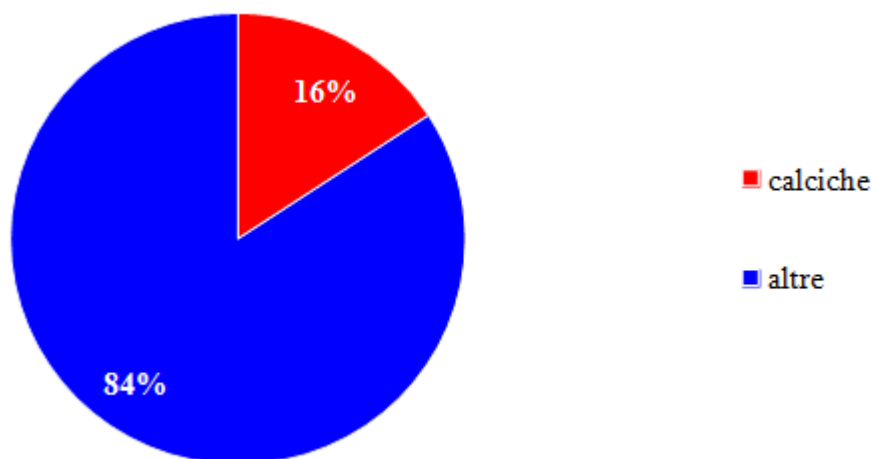
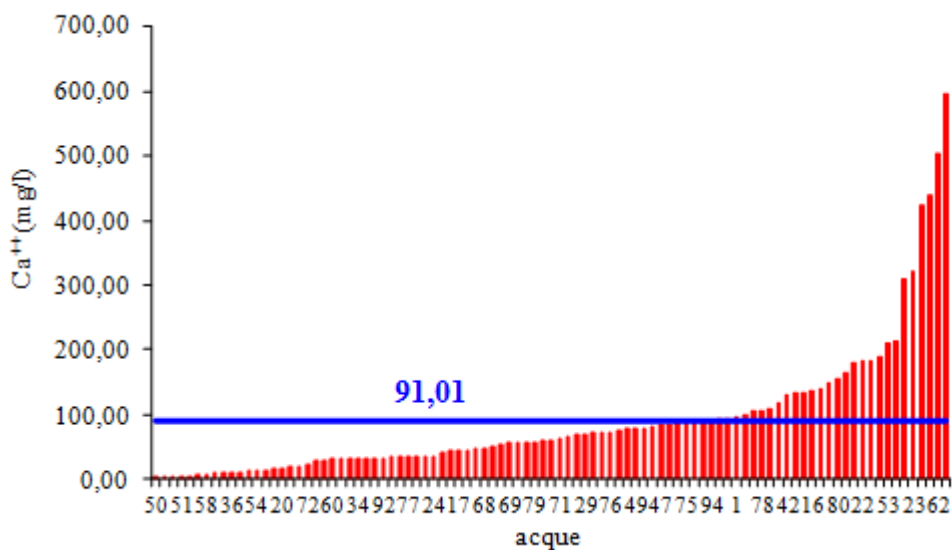


Grafico 17 – Tenore in calcio in tutte le acque studiate (linea blu = media)



Magnesio

Il magnesio, simbolo chimico Mg, è normalmente molto meno frequente del calcio. Deriva infatti dalla dissoluzione di carbonati e cloruri di magnesio che sono molto meno abbondanti dei carbonati di calcio nelle rocce italiane. Allorquando l'acquifero è interessato dalla presenza di solfati magnesiaci, abbondanti ad esempio nelle rocce gessifere, allora il tenore in questo catione diventa importante. Se il contenuto in magnesio è superiore a quello in calcio, probabilmente si è in presenza di un serbatoio di natura dolomitica[1]. Come il calcio, nelle acque si presenta sotto forma di catione con due cariche positive.

Anche il contenuto in magnesio è riportato nella totalità delle etichette ed i valori sono compresi tra 0,50 mg/l e 320,20 mg/l con una media di 23,20 mg/l. Vengono riportati due grafici: la suddivisione delle acque in funzione del contenuto in magnesio secondo quanto stabilito nel D. Lgs. 176/2011 (*che definisce le acque come magnesiache se questo ione supera i 50 mg/l*) ed una panoramica del tenore in magnesio in tutte le acque della banca dati con indicazione della media aritmetica.

Grafico 18 - Classificazione ex D.lgs. 176/2011 in funzione del tenore in magnesio

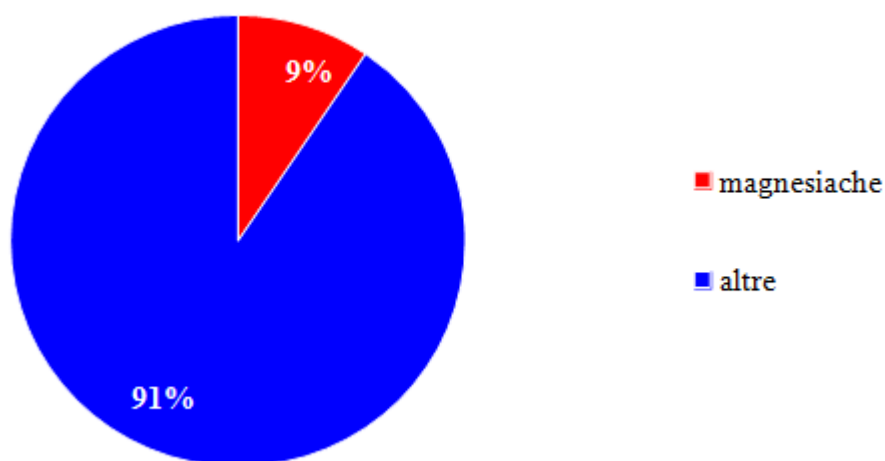
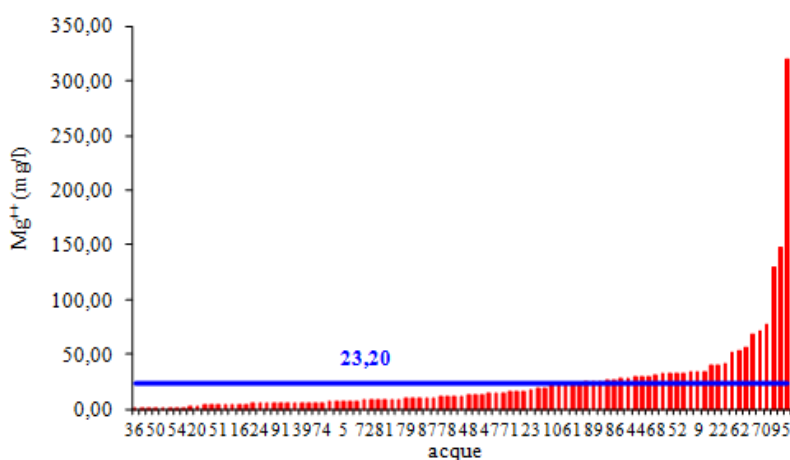


Grafico 19 – Tenore in magnesio in tutte le acque studiate (in blu la media)



[1] La dolomite è un carbonato doppio di calcio e magnesio la cui formula è $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Sodio

Il sodio, simbolo chimico Na, è normalmente molto meno abbondante sia del calcio che del magnesio. La sua presenza deriva dalla dissoluzione di cloruri, di carbonati e solfati di sodio ed aumenta quando il serbatoio è di natura argillosa ed i tempi di residenza sono molto lunghi. Nelle acque si presenta sotto forma di catione con una carica positiva. Il tenore in sodio è indicato in tutti i casi studiati ed i valori sono compresi tra 0,50 mg/l e 520,00 mg/l con una media di 28,45 mg/l. Vengono riportati tre grafici: la suddivisione delle acque in funzione del contenuto in sodio secondo quanto stabilito nel D. Lgs. 176/2011 (*che definisce le acque come sodiche se questo ione supera i 200 mg/l*), la adeguatezza del loro utilizzo nelle diete povere di sodio sempre secondo il D. Lgs. 176/2011 (*che definisce le acque come indicate per queste diete qualora lo ione sodio non superi i 20 mg/l*) ed una panoramica del tenore in sodio in tutte le acque della banca dati con indicazione della media aritmetica.

Grafico 20 - Classificazione delle acque ex D.lgs. 176/2011 in funzione del tenore in sodio

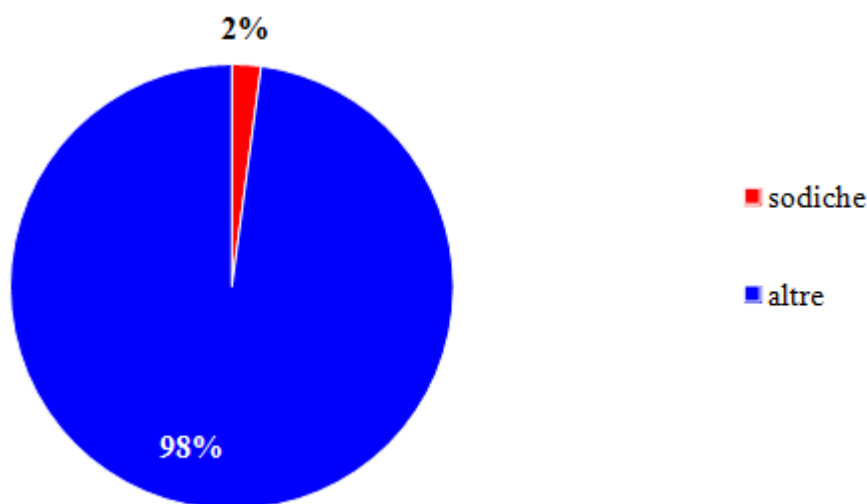


Grafico 21 - Suddivisione delle acque in funzione della utilizzabilità nelle diete povere di sodio ex D.lgs. 176/2011

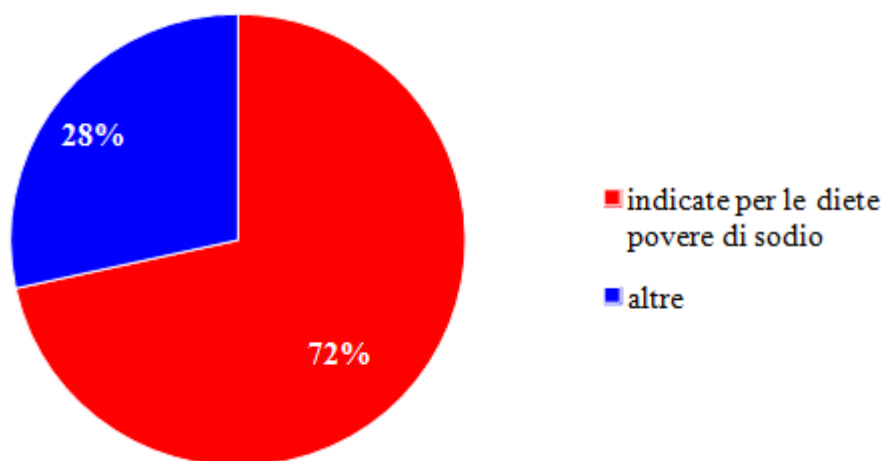
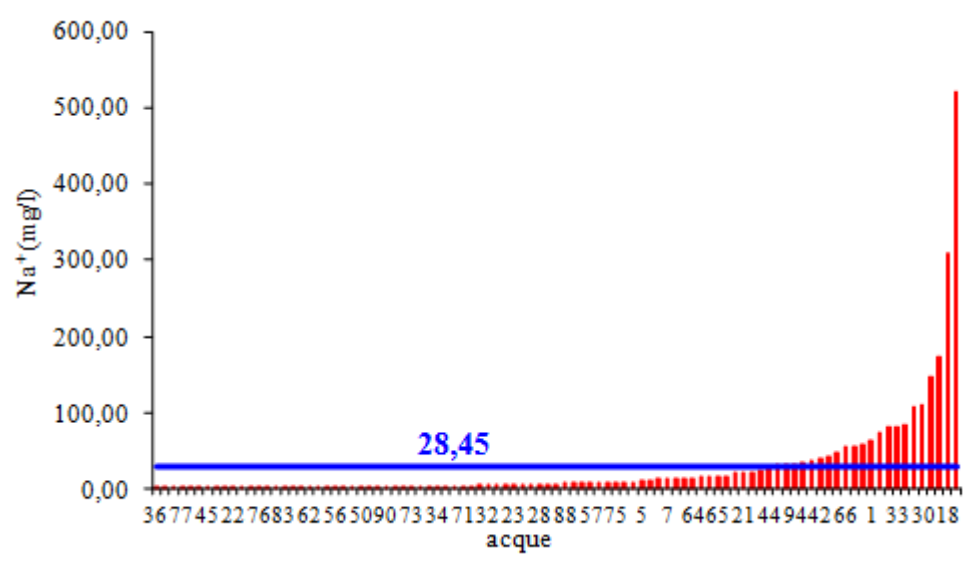


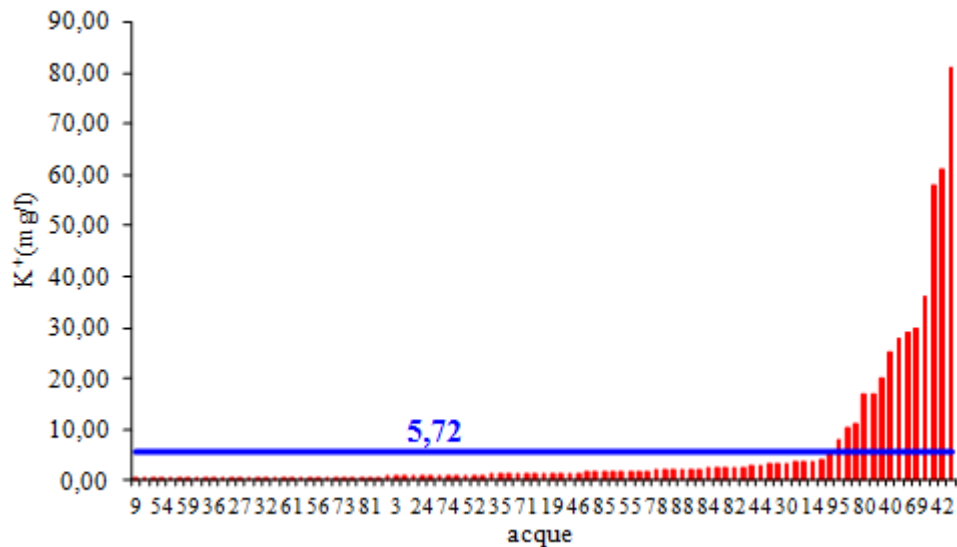
Grafico 22 – Tenore in sodio in tutte le acque studiate (linea blu = media)



Potassio

Per questo elemento valgono le stesse considerazioni fatte per il sodio: entrambi infatti appartengono al gruppo dei metalli alcalini. Anche il potassio nelle acque si presenta sotto forma di catione con una carica positiva. Il contenuto in potassio è indicato nella totalità dei casi studiati ed i valori sono compresi tra 0,10 mg/l e 81,00 mg/l con una media di 5,72 mg/l. Nel grafico 23 sono riportati i tenori in potassio riscontrati nelle acque studiate ordinati in ordine crescente.

Grafico 23 – Tenore in potassio in tutte le acque studiate (linea blu = media)



Bicarbonato

Lo ione bicarbonato è caratterizzato da una sola carica negativa ed è costituito da un atomo di idrogeno, uno di carbonio e tre di ossigeno, come suggerisce la sua formula chimica. È di gran lunga l'anione più abbondante perché, come il calcio, deriva dalla dissoluzione di carbonati di calcio e magnesio. Di conseguenza, il suo tenore sarà molto alto nelle acque circolanti in acquiferi carbonatici, quali quelli che saturano la base della dorsale appenninica e minore negli acquiferi a serbatoio silicico, cristallino o sabbioso-arenaceo. Per ragioni legate agli equilibri chimici della reazione che porta alla dissoluzione dei carbonati, il tenore dello ione bicarbonato aumenta con le basse temperature, le quali favoriscono una maggiore solubilità dell'anidride carbonica, senza la quale gli stessi carbonati sarebbero praticamente insolubili.

Il tenore in bicarbonato è riportato in tutti i casi studiati ed i valori sono compresi tra 5,30 mg/l e 2.105,00 mg/l con una media di 311,47 mg/l. Vengono riportati due grafici: la suddivisione delle acque in funzione del contenuto in bicarbonati secondo quanto stabilito nel Dlgs. 176/2011 (*che definisce le acque come contenenti bicarbonato se questo ione supera i 600 mg/l*) ed una panoramica del tenore in bicarbonato in tutte le acque della banca dati con indicazione della media aritmetica.

Grafico 24 - Classificazione ex Dlgs. 176/2011 in funzione del tenore in bicarbonati

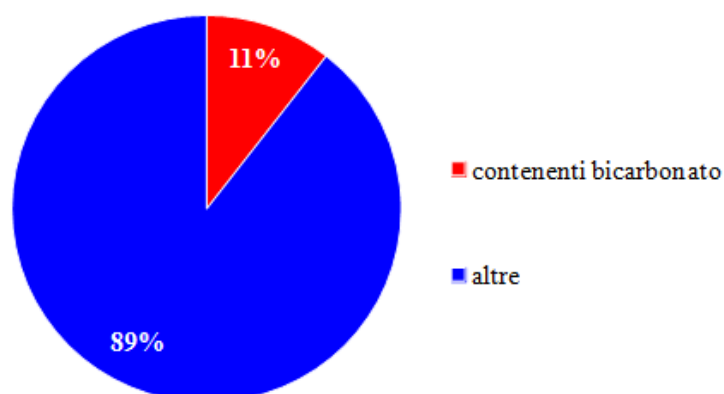
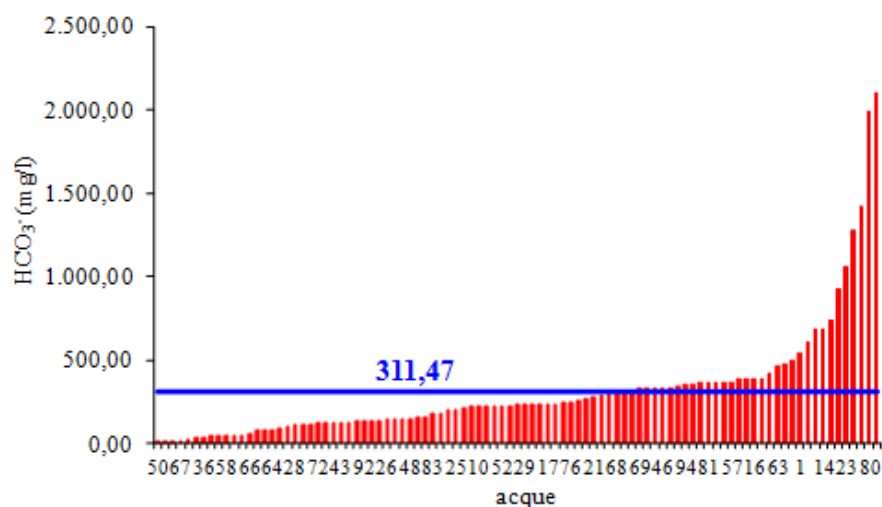


Grafico 25 – Tenore in bicarbonato in tutte le acque studiate (linea blu = media)



Cloruro

Anche lo ione cloruro è caratterizzato da una sola carica negativa, ma è molto meno frequente rispetto al bicarbonato. Deriva principalmente dalla dissoluzione dei sali NaCl (cloruro di sodio) e KCl (cloruro di potassio); è ovviamente molto abbondante nelle acque marine e pertanto può essere indizio di una ingressione, cioè di una invasione, di acque salate negli acquiferi costieri. Solitamente si riscontrano tenori maggiori nelle acque che circolano in acquiferi costituiti da depositi marini relativamente recenti. Origini secondarie dello ione cloruro sono da ricercare nel magmatismo, per processi di concentrazione in acque a scarsissima mobilità e per fenomeni di inquinamento: il cloruro infatti abbonda nei liquami domestici e zootecnici e negli scarichi industriali.

Inoltre, è stato verificato che il tenore in cloruro è maggiore negli acquiferi a circolazione lenta e con percorsi lunghi, mentre diminuisce quando la velocità delle acque è elevata. Una classificazione delle acque in funzione del tenore in cloruro viene proposta da Celico ed è la stessa che verrà utilizzata in questa trattazione.

Tabella 8 - Classificazione in base al contenuto in cloruri (Celico)

tenori di Cl ⁻ (mg/l)	< 100	100 ÷ 1.000	>1.000
classificazione	dolci	salmastre	saline

Il contenuto in cloruri è riportato nella totalità dei casi ed i valori sono compresi tra 0,29 mg/l e 329,00 mg/l con una media di 23,81 mg/l. Vengono riportati tre grafici: la suddivisione delle acque in funzione del contenuto in cloruri secondo quanto stabilito nel Dlgs. 176/2011 (*che definisce le acque come clorurate se questo ione supera i 200 mg/l*), la classificazione proposta da Celico ed una panoramica del tenore in cloruro in tutte le acque della banca dati con indicazione della media aritmetica.

Grafico 26 – Suddivisione delle acque studiate in funzione del tenore in cloruri (Celico)

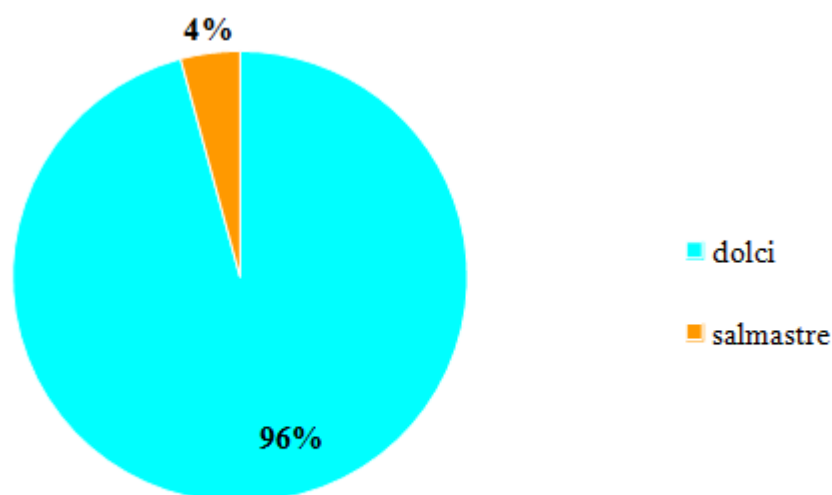


Grafico 27 - Classificazione ex Dlgs. 176/2011 in funzione del tenore in cloruri

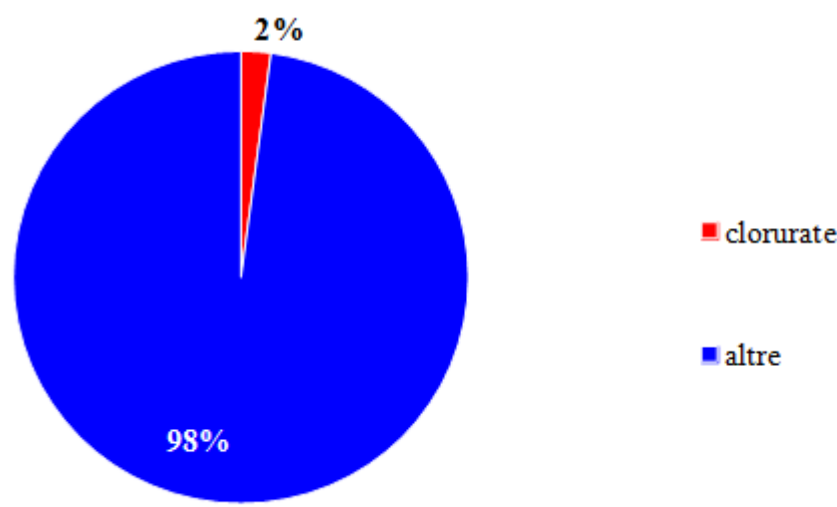
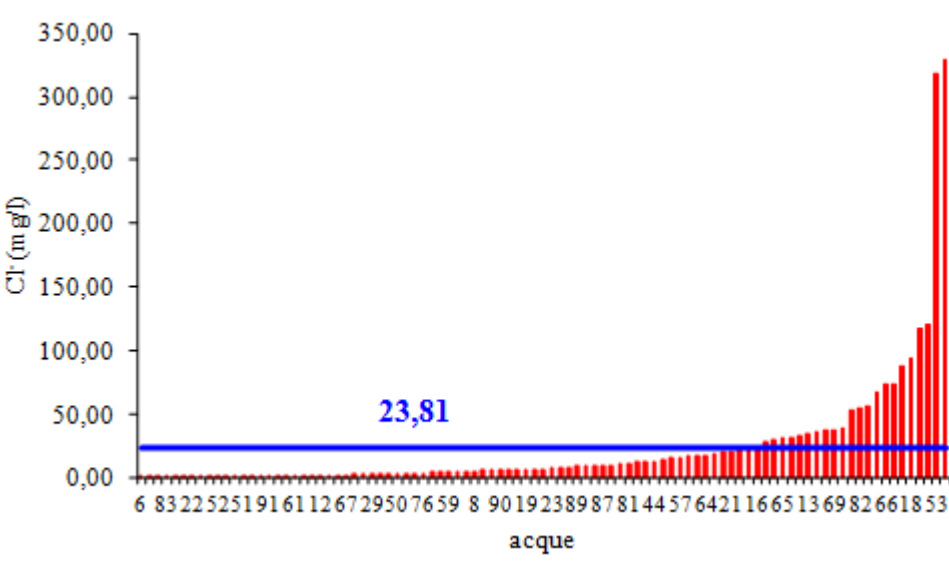


Grafico 28 - Tenore in cloruri in tutte le acque studiate (linea blu = media)



Solfato

Lo ione solfato è caratterizzato da due cariche negative, presenta solitamente tenori confrontabili con quelli dello ione cloruro ed è costituito, come suggerisce la sua formula chimica, da un atomo di zolfo e quattro di ossigeno. Deriva essenzialmente dalla dissoluzione del gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e dell'anidride (CaSO_4), aumenta in presenza di argille e nelle aree acquifere prossime al mare.

Il tenore in solfati è riportato nella totalità dei casi studiati ed i valori sono compresi tra 0,80 mg/l e 1.530,00 mg/l con una media di 94,75 mg/l. Vengono riportati due grafici: la suddivisione delle acque in funzione del contenuto in solfati secondo quanto stabilito nel D. Lgs. 176/2011 (*che definisce le acque come solfate se questo ione supera i 200 mg/l*) ed una panoramica del tenore in solfato in tutte le acque della banca dati con indicazione della media aritmetica.

Grafico 29 - Classificazione ex Dlgs. 176/2011 in funzione del tenore in solfati

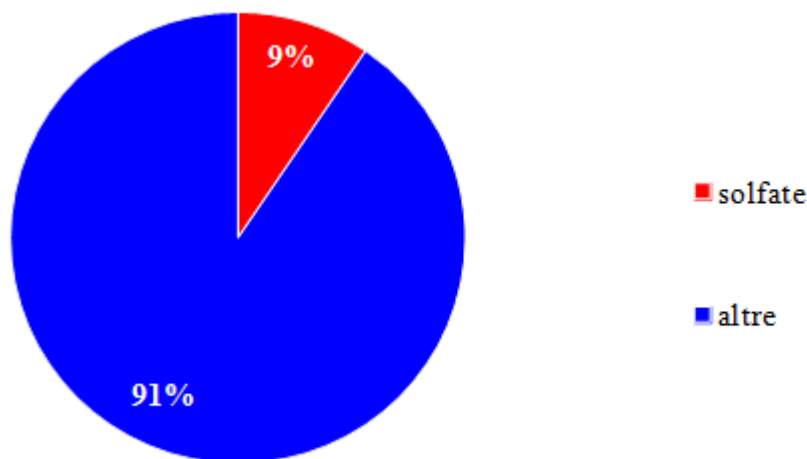
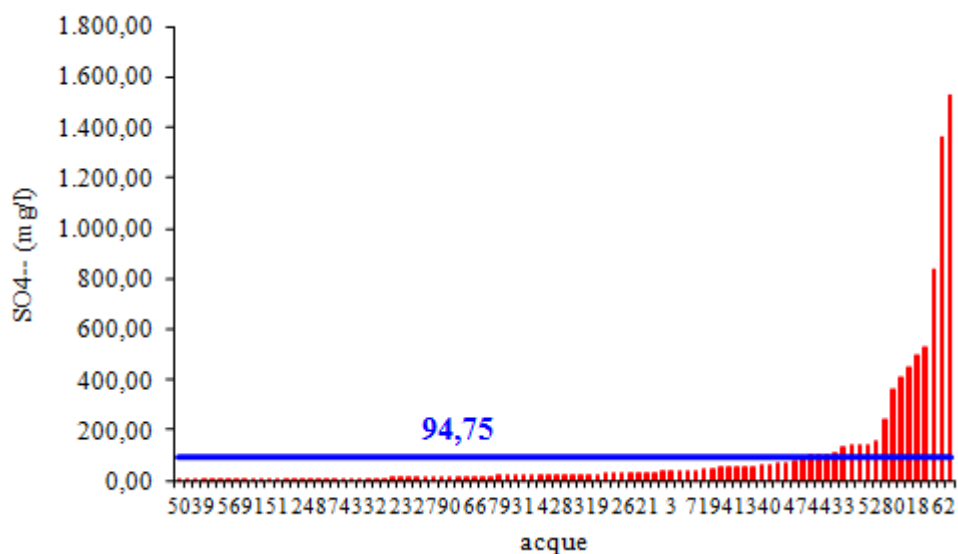


Grafico 30 - Tenore in solfati in tutte le acque studiate (linea blu = media)



Nitrato

Lo ione nitrato è caratterizzato da una sola carica negativa, è solitamente il meno abbondante dei quattro anioni principali, ed è costituito, come suggerisce la sua formula chimica, da un atomo di azoto e tre di ossigeno. Una presenza elevata può essere indizio di inquinamento in quanto potrebbe derivare dalla nitrificazione dell'azoto organico. Il DM Salute del 29 dicembre 2003 impone un tenore massimo di questo ione pari a 45 mg/l (10 mg/l nelle acque destinate all'alimentazione dell'infanzia).

Il tenore in nitrati è riportato in tutti i casi studiati ed i valori sono compresi tra 0,00 mg/l (in 3 acque) e 40,00 mg/l con una media di 6,63 mg/l. Vengono riportati due grafici: la suddivisione delle acque in funzione della utilizzabilità nell'alimentazione dell'infanzia secondo quanto stabilito nel D.M. Salute 29/12/03 (*che definisce le acque come adatte se questo ione non supera i 10 mg/l*) ed una panoramica del tenore in nitrato in tutte le acque della banca dati con indicazione della media aritmetica. Risalta che oltre l'80% delle acque della banca dati è utilizzabile per l'alimentazione dell'infanzia.

Grafico 31 - Tenore in nitrati: classificazione ex D.M. Salute 29/12/03 sulla utilizzabilità nell'alimentazione dell'infanzia

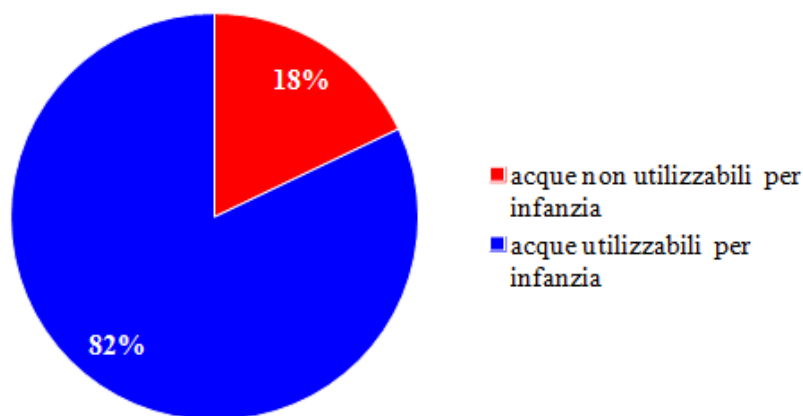
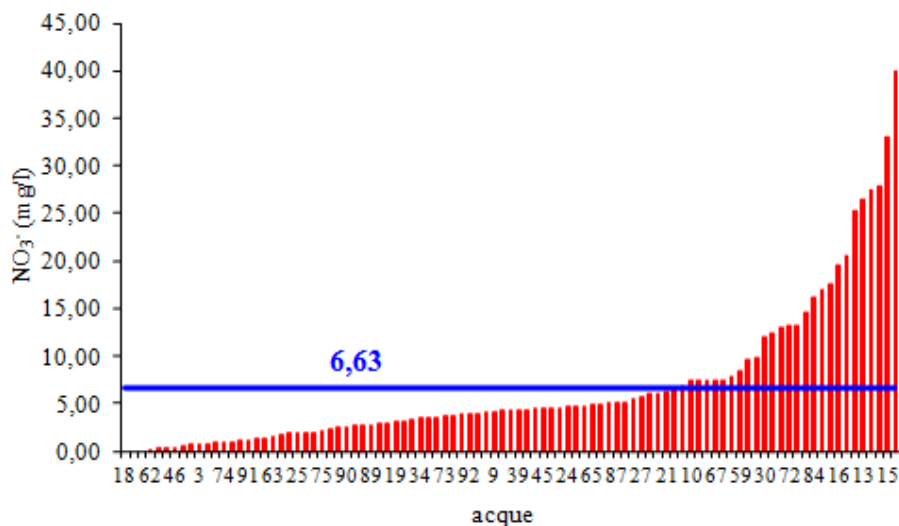


Grafico 32 – Tenore in nitrati in tutte le acque studiate (linea blu = media)



Carbonato

È un anione minore con due cariche negative, costituito da un atomo di carbonio e tre di ossigeno.

Non essendo possibile trovarlo in soluzione per pH superiori a 8,3 non risulta mai presente nelle acque minerali italiane oggetto del presente studio in considerazione del fatto che il valore massimo del pH riscontrato è stato pari a 8,37.

Solfuro

È un anione minore con due cariche negative. La sua presenza è essenzialmente riconducibile alla riduzione dei solfati ad opera di batteri solfato – riduttori, alla dissoluzione di solfuri metallici oppure ad attività magmatica.

Il valore del contenuto in ione solfuro viene indicato in uno solo dei casi studiati (valore tra l'altro pari a 0,0000 mg/l).

Fluoruro

È un anione minore con una carica negativa. La sua presenza è essenzialmente riconducibile alla presenza di rocce anidritiche o ad attività magmatica ed i valori sono indicati in 50 delle 95 acque della banca dati (53%). Il D.M. Salute del 29 dicembre 2003 prevede che il tenore in fluoruri non debba superare i 5,0 mg/l (1,5 mg/l per le acque destinate all'alimentazione dell'infanzia).

Vengono riportati tre grafici: la classificazione delle acque in funzione del contenuto in fluoruri come stabilito nel Dlgs. 176/2011 (*fluorate se questo ione supera il valore di 1 mg/l*), una suddivisione in base alla utilizzabilità nell'alimentazione dell'infanzia secondo quanto stabilito nel D.M. Salute 29/12/03 (*che definisce le acque come adatte se questo ione non supera 1,5 mg/l*) ed una panoramica del tenore in fluoruro in tutte le acque della banca dati, con valori che sono compresi 0,02 mg/l e 8,40 mg/l e con indicazione della media aritmetica, pari a 0,61 mg/l. In base alla classificazione definita nel Dlgs. 176/2011 il 7% delle acque è classificabile come fluorate mentre in funzione di quanto stabilito dal D.M. Salute 29/12/03 il 43% delle acque della banca dati è utilizzabile nell'alimentazione dell'infanzia.

Grafico 33 – Tenore in fluoruri in tutte le acque studiate (linea blu = media)

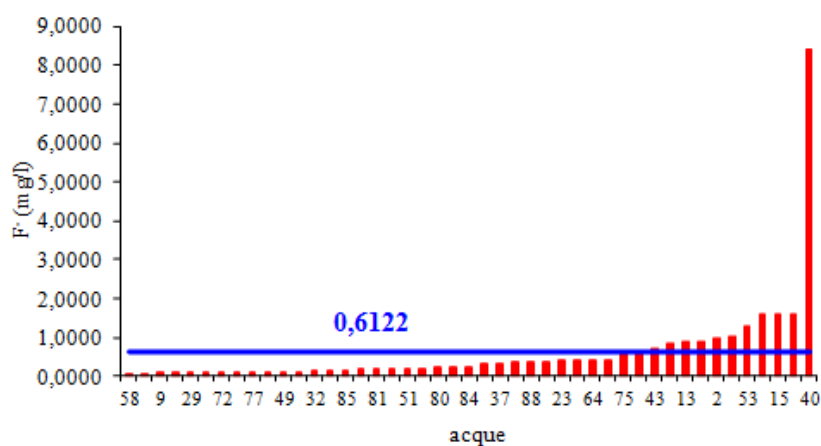


Grafico 34 – Tenore in fluoruri: classificazione ex D.M. Salute 29/12/03 sulla utilizzabilità nell'alimentazione dell'infanzia

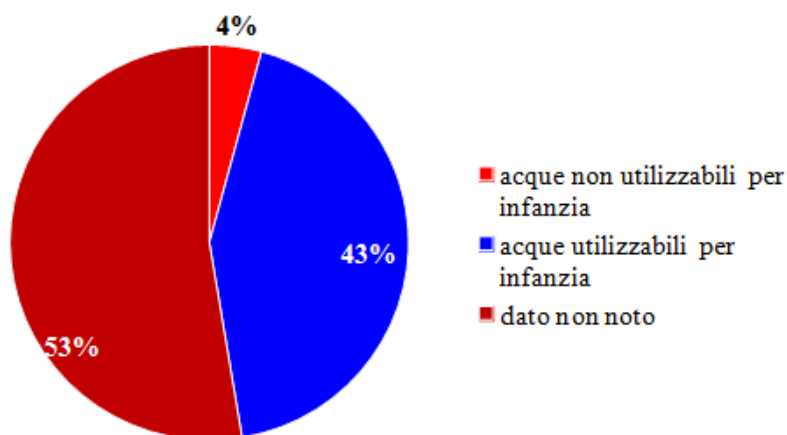
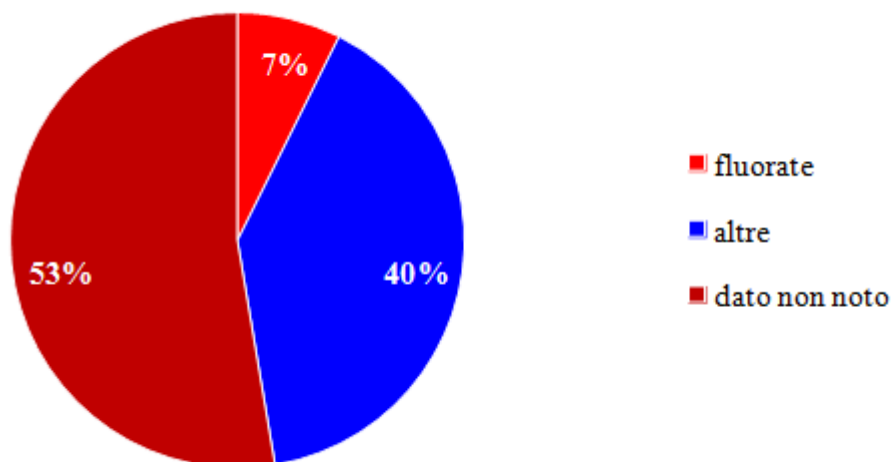


Grafico 35 - Classificazione ex Dlgs. 176/2011 in funzione del tenore in fluoruri



Bromuro

È un anione minore con una carica negativa. La sua presenza è essenzialmente riconducibile alla presenza di sedimenti marini organogeni e può aumentare nel caso di invasione di acqua salata negli acquiferi costieri: in questo caso, si osserverebbe un parallelo incremento dei cloruri.

Il contenuto in bromuro è specificato in soli 3 dei 95 casi in studio (valore minore pari a 0,0700 mg/l, maggiore pari a 0,1000 mg/l).

Ioduro

È un anione minore con una carica negativa. La sua presenza è essenzialmente riconducibile alla presenza di sedimenti organici ed è particolarmente abbondante in acque “vecchie”.

Il tenore in ioduro è riportato in soli 2 dei 95 casi studiati (in un caso il tenore è pari a 0,0000 mg/l e nell'altro a 0,0100 mg/l).

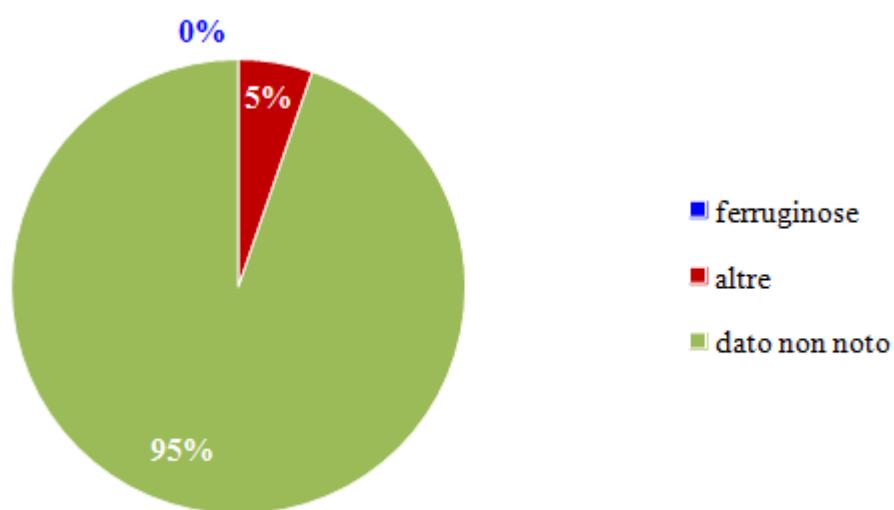
Ferro

Il ferro si presenta solitamente nella forma bivalente (ione ferroso), cioè con due cariche positive, e meno frequentemente nella forma trivalente (ione ferrico). Perché sia presente Fe^{++} , un catione minore con due cariche positive, è necessario essere in presenza di un ambiente riduttore: può derivare dalla dissoluzione di piriti ed è relativamente abbondante nelle acque termominerali.

Il contenuto in ione ferroso è riportato in soli 5 casi, con valore minimo pari a 0,01 e massimo 0,24 mg/l.

Viene riportato il grafico che illustra la classificazione delle acque in funzione del contenuto in ione ferroso secondo quanto stabilito nel D. Lgs. 176/2011 (*che definisce le acque come ferruginose se questo ione supera 1 mg/l*): nessuna delle acque della banca dati è classificabile come ferruginosa.

Grafico 36 - Classificazione ex Dlgs. 176/2011 in funzione del tenore in ferro



Litio

Il litio si presenta sotto forma di catione con una carica positiva. E' relativamente abbondante nelle acque termominerali, negli acquiferi a circolazione lenta e lunga e allorquando le acque attraversano rocce silicatiche, come le granuliti, o ricche in solfati.

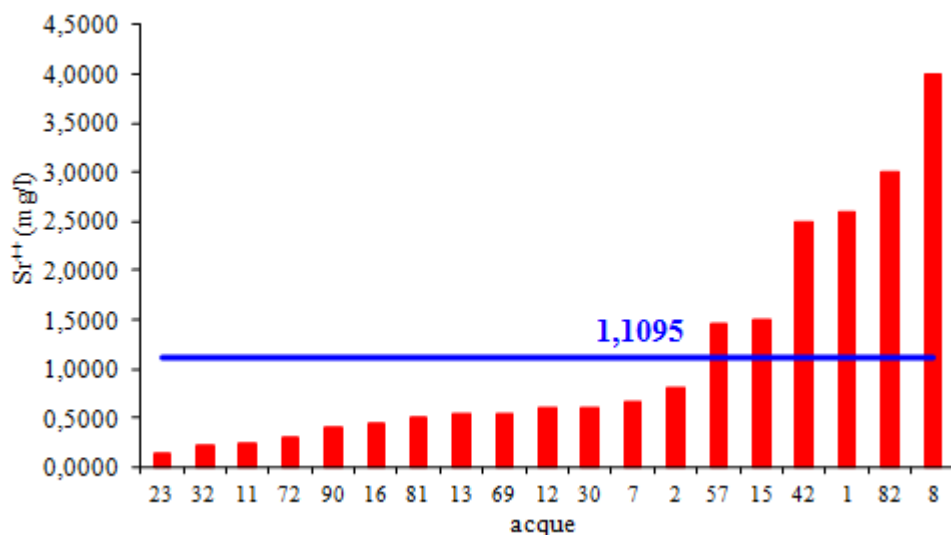
Il tenore in litio è riportato in soli 12 casi ed il valore è compreso tra 0,00 e 1,10 mg/l.

Stronzio

Lo stronzio si presenta sotto forma di catione con due cariche positive. Similmente al litio, è più abbondante nelle acque che attraversano rocce ricche in solfati.

Il contenuto in stronzio è indicato in 19 dei 95 casi (20%) ed è compreso tra 0,13 mg/l e 4,00 mg/l con una media di 1,11 mg/l. Nel grafico 37 sono riportati i tenori in stronzio riscontrati nelle acque studiate ordinati in ordine crescente.

Grafico 37 – Tenore in stronzio in tutte le acque studiate (linea blu = media)



Ammonio

Questo ione caratterizzato da una carica positiva e formato da un atomo di azoto e quattro di idrogeno e può aiutare a capire se si è in presenza di un mezzo riduttore, qualora il suo elevato tenore sia accompagnato da alte concentrazioni dello ione nitrico (NO_2^-) e se l'ossigeno è assente. Ma può altresì essere indizio di inquinamento per dissoluzione di materia organica.

Il tenore in ammonio è riportato in soli 7 dei 95 casi studiati ed è compreso tra 0,0000 mg/l (in 5 acque) e 0,3000 mg/l.

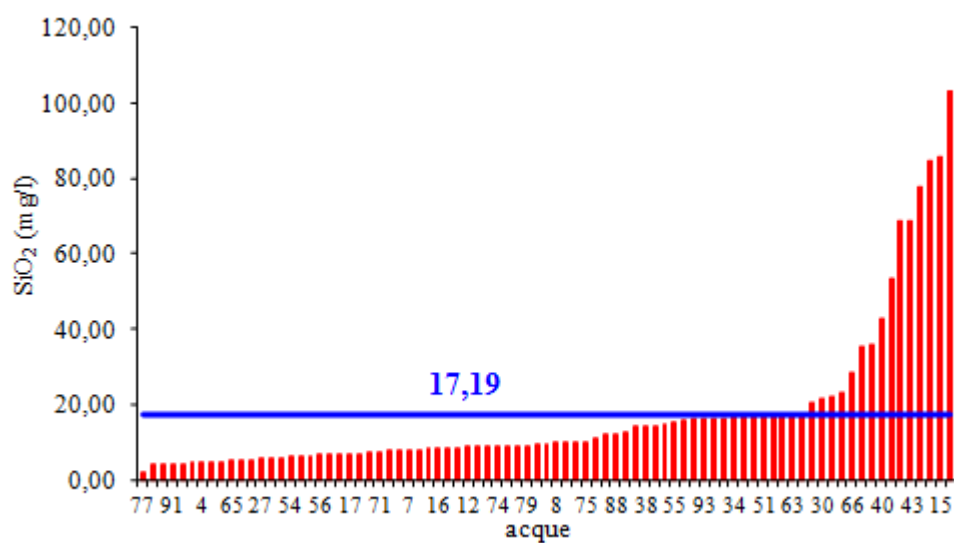
Ossigeno

Non sempre il tenore in ossigeno viene riportato nelle etichette delle acque minerali in commercio. Un tenore in ossigeno inferiore a quello riscontrato mediamente nelle acque piovane può essere indice di un circuito superficiale o di attraversamento di paleosuoli; l'assenza di ossigeno può indicare che l'acqua sotterranea ha un circuito lento ed un periodo di residenza molto lungo.

I valori del contenuto in ossigeno sono indicati in soli 11 dei 95 casi.

Il tenore di questo ossido formato da due atomi di ossigeno e da uno di silicio, i due elementi maggiormente presenti nella crosta terrestre, aumenta allorché le acque circolano in rocce granitiche o comunque a componente sabbiosa silicea.

Grafico 38 – Tenore in silice in tutte le acque studiate (linea blu = media)



Formule ioniche

La formula ionica di un'acqua si ottiene trasformando i quantitativi dei tre anioni e dei tre cationi maggiormente presenti, in termini di milliequivalenti per litro, in percentuale rispetto al totale dei 6 ioni in questione ed ordinando tali percentuali da sinistra a destra, prima gli anioni e poi i cationi.

La formula così ottenuta consente di ottenere utili informazioni sulla litologia della roccia serbatoio, di confrontare acque diverse e di ipotizzare una comune origine tra acque. La validità delle formule ioniche e delle informazioni da queste fornite è condizionata dal non superamento del limite di saturazione dei carbonati. Le formule ioniche, inoltre, non possono essere utilmente utilizzate qualora il circuito idrico non è attivo e nel caso in cui sia caratterizzato da notevoli approfondimenti.

Nella tabella 9 viene riportata la relazione esistente tra le principali formule ioniche e la litologia, dominante e secondaria, delle rocce serbatoio.

Tabella 9 - Relazione tra formule ioniche e litologia del serbatoio (Castany, 1968)

litologia		formula ionica
caratteristiche dominanti	caratteristiche secondarie	
calcari	calcari dolomitici	$\text{CO}_3^- \text{SO}_4^- \text{Cl}^- \text{Ca}^{++} \text{Mg}^{++} \text{Na}^+$
calcari	calcari dolomitici	$\text{CO}_3^- \text{SO}_4^- \text{Cl}^- \text{Ca}^{++} \text{Na}^+ \text{Mg}^{++}$
	gessi	
	cloruri dovuti ad invasioni marine	
calcari	cloruri dovuti ad intercalazioni argillose	$\text{CO}_3^- \text{Cl}^- \text{SO}_4^- \text{Ca}^{++} \text{Na}^+ \text{Mg}^{++}$
calcari	dolomie	$\text{CO}_3^- \text{Cl}^- \text{SO}_4^- \text{Ca}^{++} \text{Mg}^{++} \text{Na}^+$
sabbie, argille	cloruri	$\text{Cl}^- \text{SO}_4^- \text{CO}_3^- \text{Na}^+ \text{Ca}^{++} \text{Mg}^{++}$
sabbie, gessi	cloruri	$\text{SO}_4^- \text{Cl}^- \text{CO}_3^- \text{Na}^+ \text{Ca}^{++} \text{Mg}^{++}$

È stato possibile definire la formula ionica in tutti i casi studiati e la distribuzione è riportata in tabella 10.

Tabella 10 – Distribuzione delle acque studiate in funzione della formula ionica

formula ionica	acque (nr.)	acque (%)
CO ₃ ⁻ SO ₄ ⁻ Cl ⁻ Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺ Na ⁺	45	48
CO ₃ ⁻ Cl ⁻ SO ₄ ⁻ Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺ Na ⁺	12	14
CO ₃ ⁻ SO ₄ ⁻ Cl ⁻ Ca ⁺⁺ Na ⁺ Mg ⁺⁺	8	8
CO ₃ ⁻ Cl ⁻ SO ₄ ⁻ Na ⁺ Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺	7	7
CO ₃ ⁻ Cl ⁻ SO ₄ ⁻ Ca ⁺⁺ Na ⁺ Mg ⁺⁺	5	5
SO ₄ ⁻ CO ₃ ⁻ Cl ⁻ Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺ Na ⁺	5	5
Cl ⁻ CO ₃ ⁻ SO ₄ ⁻ Na ⁺ Mg ⁺⁺ Ca ⁺⁺	3	3
Cl ⁻ CO ₃ ⁻ SO ₄ ⁻ Na ⁺ Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺	3	3
CO ₃ ⁻ SO ₄ ⁻ Cl ⁻ Na ⁺ Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺	2	2
CO ₃ ⁻ SO ₄ ⁻ Cl ⁻ Mg ⁺⁺ Ca ⁺⁺ Na ⁺	2	2
CO ₃ ⁻ SO ₄ ⁻ Cl ⁻ Na ⁺ Mg ⁺⁺ Ca ⁺⁺	1	1
CO ₃ ⁻ SO ₄ ⁻ Cl ⁻ Mg ⁺⁺ Na ⁺ Ca ⁺⁺	1	1
SO ₄ ⁻ Cl ⁻ CO ₃ ⁻ Ca ⁺⁺ Na ⁺ Mg ⁺⁺	1	1

Si evince, come era logico attendersi in considerazione della geologia italiana, che predomina nettamente la formula ionica CO₃⁻ SO₄⁻ Cl⁻ Ca⁺⁺ Mg⁺⁺ Na⁺, caratteristica di acque circolanti in acquiferi carbonatici (prevalentemente calcarei e secondariamente calcareo – dolomitici).

Non trascurabile, comunque, la presenza di acque con formula ionica CO₃⁻ Cl⁻ SO₄⁻ Ca⁺⁺ Mg⁺⁺ Na⁺ tipica di acquiferi calcareo – dolomitici e CO₃⁻ SO₄⁻ Cl⁻ Ca⁺⁺ Na⁺ Mg⁺⁺ tipica di presenza di depositi gessiferi all'interno di una dominante matrice calcareo – dolomitica.

Rapporti caratteristici - Introduzione

I rapporti caratteristici vengono calcolati raffrontando le quantità in soluzione, espresse in termini di milliequivalenti per litro, di due o più ioni presi in considerazione e che si ritengono in qualche modo indicativi di determinate caratteristiche dell'acqua sotterranea.

E' bene precisare che i rapporti caratteristici non sono affatto significativi nelle acque a concentrazione molto bassa in quanto il contenuto degli ioni è talmente irrisorio che anche piccole variazioni dello stesso, dovute alle normali oscillazioni annuali delle concentrazioni delle acque, comportano una sensibile variazione dei rapporti caratteristici.

Rapporto solfati/cloruri

Il rapporto tra solfati e cloruri ha un tipico comportamento che è così schematizzabile:

- molto basso nelle acque di origine marina e nelle acque sotterranee caratterizzate da un circuito profondo;
- molto alto nelle acque di ruscellamento superficiale (fiumi, torrenti) e nelle acque sotterranee a circuito superficiale;
- è pari circa a 1 nelle acque circolanti in rocce metamorfiche.

Nella tabella 11 è riportata la relazione esistente tra il rapporto solfati/cloruri ed alcune rocce serbatoio.

Tabella 11 - Relazione tra il valore del rapporto SOLFATI/CLORURI ed alcune rocce serbatoio (Monition – Nerat De Lesguise, 1954)

roccia – serbatoio	$r \text{ SO}_4^{--} / r \text{ Cl}^-$
basalti	0,00 ÷ 0,10
calcari arenacei	0,00 ÷ 0,35
scisti	0,05 ÷ 0,50
complesso scistoso – arenaceo	0,05 ÷ 3,50
quarziti	0,50 ÷ 3,50

È stato possibile calcolare il rapporto solfati/cloruri in tutte le acque studiate ed i valori sono compresi tra 0,13 e 1.677,17 con una media di 35,60. Nei grafici 39 e 40 è riportata una suddivisione delle acque in funzione del rapporto solfati/cloruri.

Grafico 39 - Suddivisione delle acque studiate (profondità del circuito) in funzione del rapporto solfati/cloruri

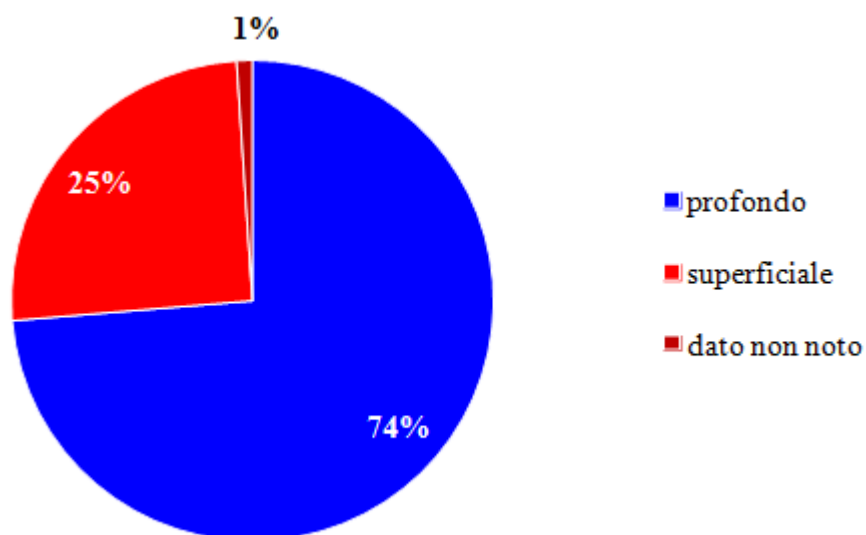
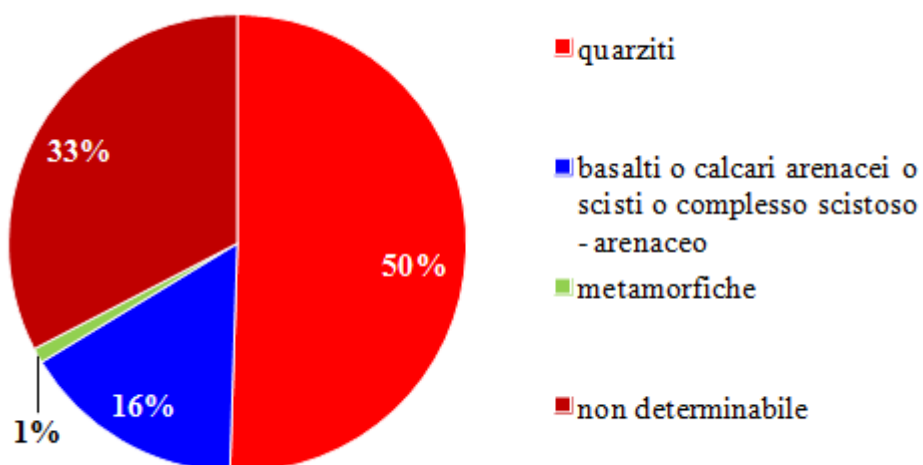


Grafico 40 - Suddivisione delle acque studiate (litologia della roccia serbatoio) in funzione del rapporto solfati/cloruri



Rapporto magnesio/calcio

Il rapporto tra magnesio e calcio ha un comportamento sostanzialmente opposto a quello del rapporto solfati/cloruri ed è così schematizzabile:

- è superiore a 1 nelle acque di ruscellamento superficiale ed in quelle sotterranee con circuiti superficiali;
- valori molto alti indicano verosimilmente l'attraversamento di rocce magnesiache, ma è alto anche nelle acque di origine marina, in quelle sotterranee con elevata salinità e nei bacini chiusi con evaporazione intensa;
- è molto basso nelle acque sotterranee a scorrimento veloce (carsismo) e nelle fasce di drenaggio preferenziale;
- nelle acque circolanti in rocce granitiche assume solitamente un valore compreso tra 0,25 e 0,33;
- è pari circa a 1 nelle acque circolanti in rocce basaltiche;
- assume il valore di 0,606 nelle acque circolanti in rocce dolomitiche pure.

E' stato possibile calcolare il rapporto magnesio/calcio in tutte le acque studiate ed i valori sono compresi tra 0,02 e 3,38 con una media di 0,51. Nei grafici 41 e 42 è riportata una suddivisione delle acque in funzione del rapporto magnesio/calcio.

Grafico 41 - Suddivisione delle acque studiate (profondità del circuito) in funzione del rapporto magnesio/calcio

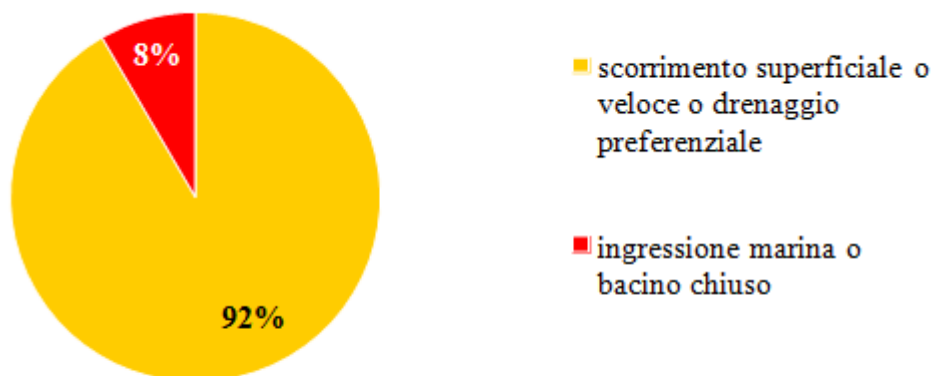
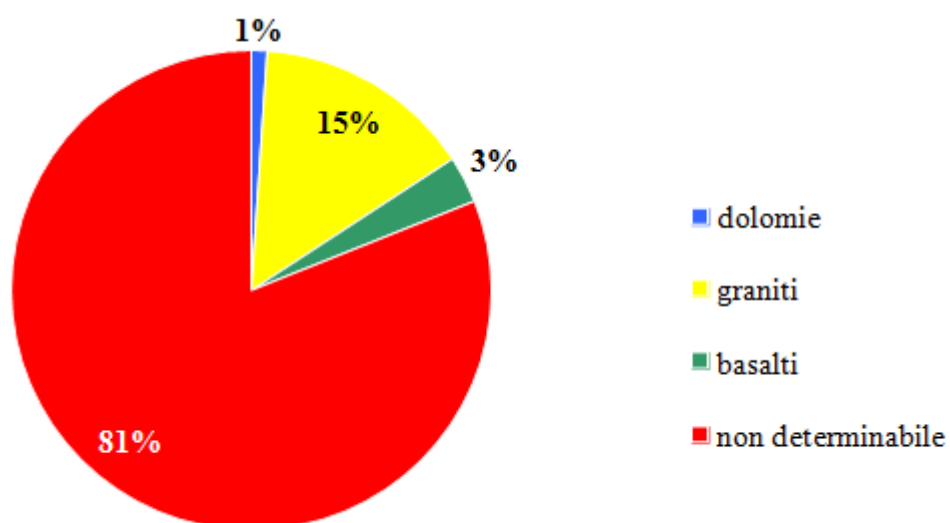


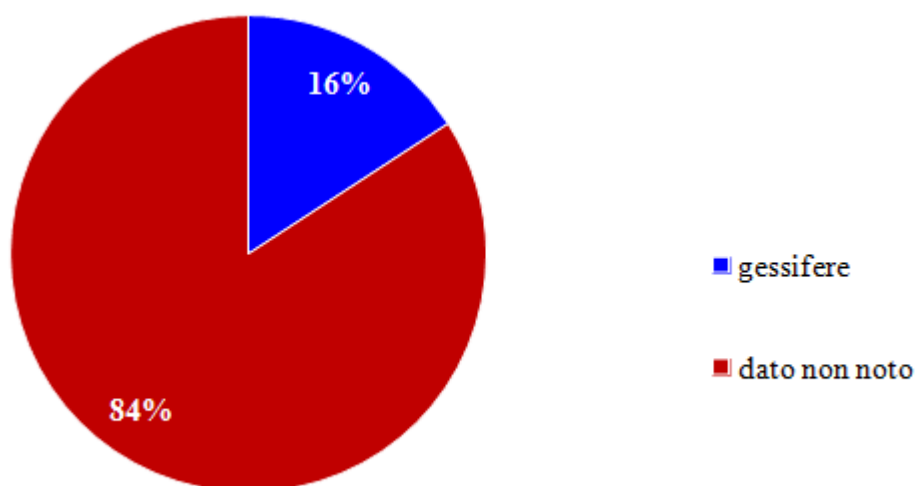
Grafico 42 - Suddivisione delle acque studiate (litologia della roccia serbatoio) in funzione del rapporto magnesio/calcio



Rapporti sodio/calcio e sodio/magnesio

Questi rapporti, solitamente molto bassi, aumentano grandemente nelle acque circolanti in rocce gessifere. È stato possibile calcolare questi rapporti in tutte le acque considerate. I valori del rapporto sodio/calcio sono compresi tra 0,003 e 12,69 con una media di 0,60 e quelli del rapporto sodio/magnesio sono compresi tra 0,01 e 29,75 con una media di 1,19. Nel grafico 43 è riportata una suddivisione delle acque in funzione dei rapporti sodio/calcio e sodio/magnesio.

Grafico 43 - Suddivisione delle acque studiate (litologia della roccia serbatoio) in funzione dei rapporti sodio/calcio e sodio/magnesio

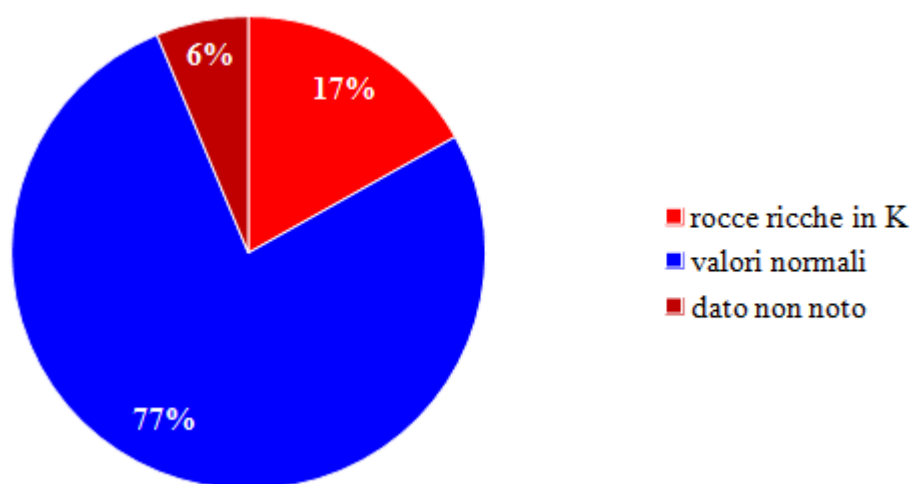


Rapporto potassio/sodio

Questo rapporto ha senso solo se il tenore in sodio è inferiore a 100 mg/l (circostanza che si verifica in 89 delle 95 acque) ed è solitamente compreso tra 0,0294 e 0,2941 con valore frequente pari a circa 0,1176. Valori elevati indicano l'attraversamento di rocce ricche in potassio.

I valori di questo rapporto nelle acque considerate sono compresi tra 0,0118 e 1,6176 con una media di 0,2022. Nel grafico 44 è riportata una suddivisione delle acque in funzione del rapporto potassio/sodio.

Grafico 44 - Suddivisione delle acque studiate (litologia della roccia serbatoio) in funzione del rapporto potassio/sodio



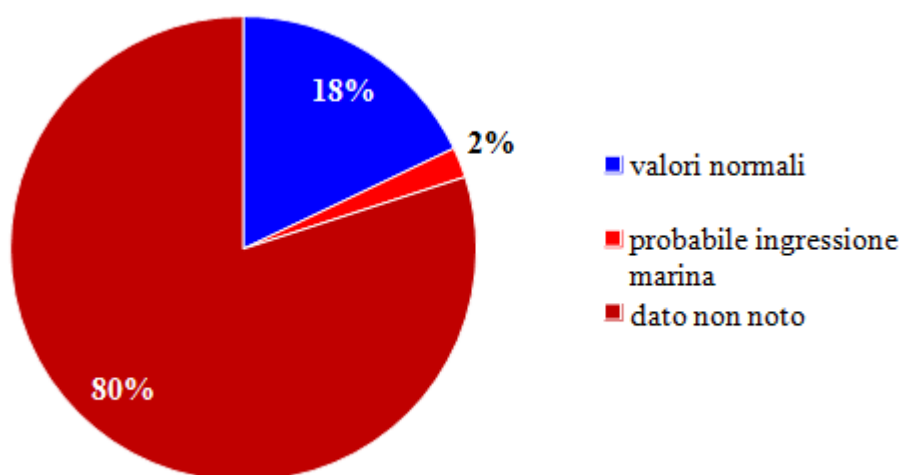
Rapporto stronzio/calcio

Questo rapporto assume i seguenti valori tipici:

- nelle acque marine è pari a circa 0,03;
- nelle acque sotterranee che circolano in acquiferi calcarei assume valori prossimi a 0,005;
- se molto vicino a 1 può essere indizio di dissoluzione di solfato e/o carbonato di stronzio (SrSO_4 - SrCO_3)

Il rapporto stronzio/calcio è stato calcolato in 19 delle 95 acque considerate in questo studio (20%) ed il suo valore è compreso tra 0,00019 e 0,01375 con una media pari a 0,00486. Nel grafico 45 è riportata una suddivisione delle acque in funzione del rapporto stronzio/calcio.

Grafico 45 - Suddivisione delle acque studiate (circuito) in funzione del rapporto stronzio/calcio

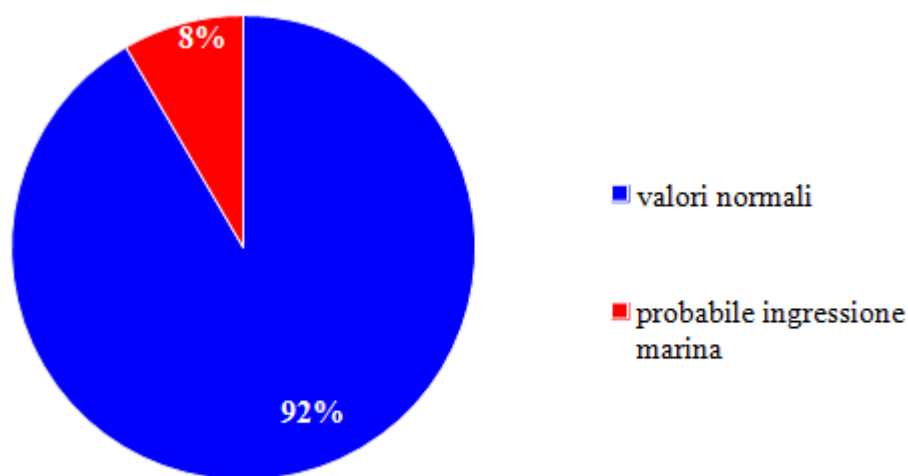


Rapporto $(\text{Na}+\text{K}+\text{SO}_4+\text{Cl})/(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{HCO}_3)$

Questo rapporto nelle acque sotterranee è normalmente inferiore ad 1; in caso contrario può essere indice di ingressione di acqua marina negli acquiferi adiacenti le coste.

È stato possibile determinare questo rapporto in tutte le acque studiate ed il suo valore è compreso tra 0,01703 e 2,17188 con una media di 0,38269. Nel grafico 46 è riportata una suddivisione delle acque in funzione del rapporto in questione.

Grafico 46 - Suddivisione delle acque studiate (circolato) in funzione del rapporto $(\text{sodio}+\text{potassio}+\text{solfati}+\text{cloruri})/(\text{calcio}+\text{magnesio}+\text{bicarbonati})$

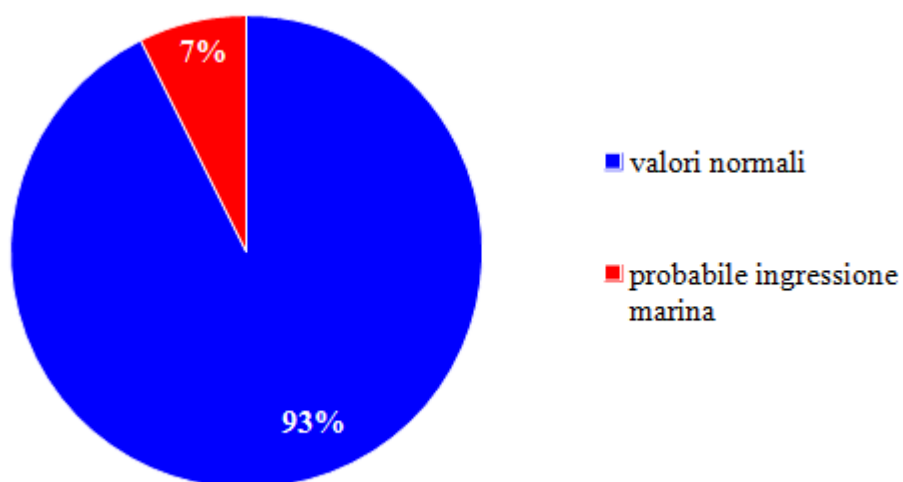


Rapporto cloruro/bicarbonato

Questo rapporto, solitamente molto basso nelle acque sotterranee, può essere indice di ingressione di acqua marina negli acquiferi adiacenti le coste se assume valori elevati.

Il suo valore è stato determinato in tutti i casi esaminati ed è compreso tra 0,00563 e 2,24317 con una media pari a 0,21583. Nel grafico 47 è riportata una suddivisione delle acque in funzione del rapporto cloruri/bicarbonati.

Grafico 47 - Suddivisione delle acque studiate (circuito) in funzione del rapporto cloruri/bicarbonati



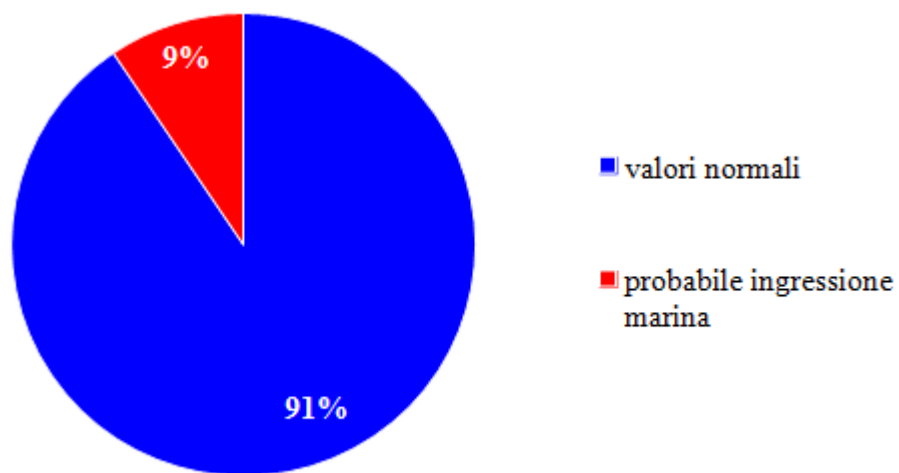
Rapporto (sodio+potassio)/cloruro

Questo rapporto assume un tipico comportamento come nel seguito schematizzato:

- è superiore ad 1 nelle acque di ruscellamento superficiale ed in quelle sotterranee;
- è inferiore ad 1 nelle acque marine.

Il suo valore è stato determinato in tutti i casi indagati in questo studio ed è compreso tra 0,72558 e 13,45301 con una media di 2,51592. Nel grafico 48 è riportata una suddivisione delle acque in funzione del rapporto sodio + potassio/cloruri.

Grafico 48 - Suddivisione delle acque studiate (circuito) in funzione del rapporto sodio + potassio/cloruri

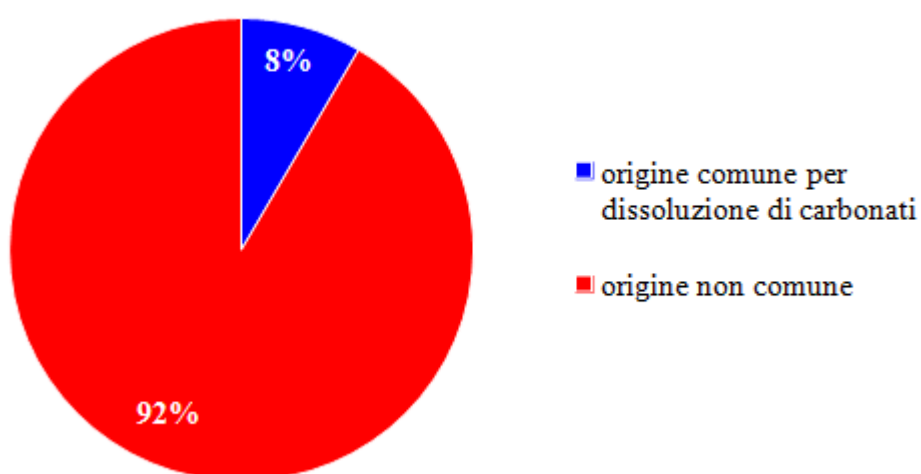


Rapporto (calcio+magnesio)/bicarbonato

Se questo rapporto è prossimo ad 1 è verosimile una origine comune dei tre ioni in questione per dissoluzione di carbonati di calcio e magnesio (dolomiti).

Questo rapporto è stato determinato in tutti i casi studiati ed il suo valore è compreso tra 0,16726 e 23,21696 con una media di 1,56486. In soli 8 casi il valore del rapporto è tale per cui è possibile ipotizzare una origine comune dei tre ioni considerati per dissoluzione di rocce carbonatiche.

Grafico 49 - Suddivisione delle acque studiate (origine degli ioni) in funzione del rapporto calcio + magnesio/bicarbonati

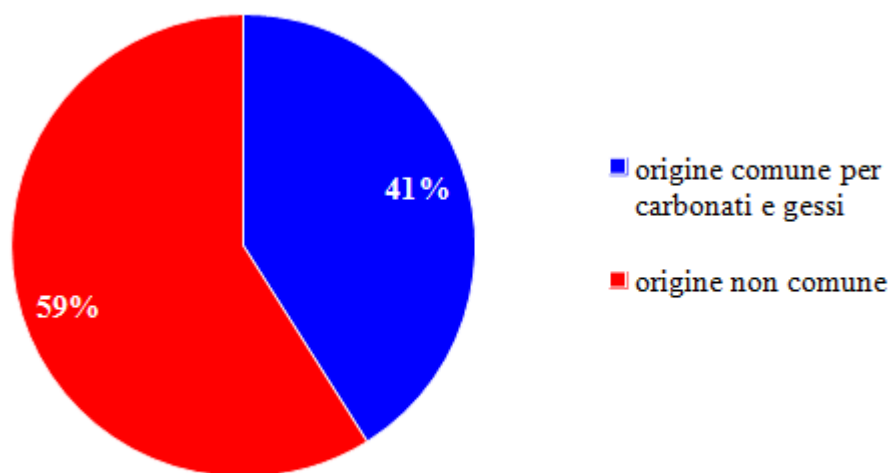


Rapporto (calcio+magnesio)/(bicarbonato+solfato)

Se questo rapporto è prossimo ad 1 è verosimile una origine comune dei quattro ioni in questione per dissoluzione di carbonati di calcio e magnesio (dolomiti) e di gessi.

Il suo valore è stato determinato in tutti i casi esaminati ed è compreso tra 0,15458 e 1,38851 con una media pari a 0,94530. In 39 casi (41%) il rapporto è tale da far presumere una origine comune dei quattro ioni per dissoluzione di rocce carbonatiche e gessose.

Grafico 50 - Suddivisione delle acque studiate (origine degli ioni) in funzione del rapporto calcio + magnesio/bicarbonati + solfati



Correlazioni grafiche: introduzione

Le correlazioni grafiche tra ioni e ioni o tra ioni e caratteristiche chimico – fisiche, quali la salinità, la conducibilità ed il residuo fisso a 180° C, o tra rapporti caratteristici e caratteristiche chimico – fisiche delle acque o tra rapporti caratteristici permettono di individuare acque appartenenti ad una stessa “famiglia”.

Le correlazioni grafiche più comuni che verranno trattate in questo testo sono:

- cloruri - residuo fisso e cloruri – conducibilità;
- solfati – salinità;
- solfati – bicarbonati;
- solfati/cloruri – magnesio/calcio;
- calcio/sodio – residuo fisso;
- solfati/cloruri – conducibilità;
- temperatura – cloruri.

È ovvio che le correlazioni verranno realizzate considerando solo i casi in cui sono indicati tutti gli elementi che si vuole porre in correlazione.

Correlazione cloruro/residuo fisso e cloruro/conducibilità

Il tenore in cloruri, il residuo fisso e la conducibilità aumentano in proporzione alla lunghezza del percorso idrico sotterraneo e ai tempi di residenza.

La correlazione cloruri/residuo fisso è stata realizzata considerando 93 acque su 95 (98%) e quella cloruri/conducibilità è relativa a 87 casi (92%).

In entrambi i casi si osserva una buona ed ovvia correlazione positiva, ma di tipo non lineare: le migliori correlazioni cloruri – residuo fisso e cloruri – salinità sono infatti di tipo esponenziale (coefficiente $R^2 > 0,2$) il che sta a significare che per valori bassi di residuo fisso e di conducibilità i cloruri crescono più rapidamente che per alti valori.

Nei grafici si riscontrano tre gruppi di acque aventi comportamento difforme dalla correlazione individuata (cerchiate in rosso): trattasi in due casi di acque con medio – basso contenuto in cloruri ed in uno con tenore piuttosto elevato, ma con residuo fisso o salinità superiore a quello atteso essenzialmente per la presenza di elevati contenuti in solfati.

Grafico 51 – Correlazione cloruri/residuo fisso

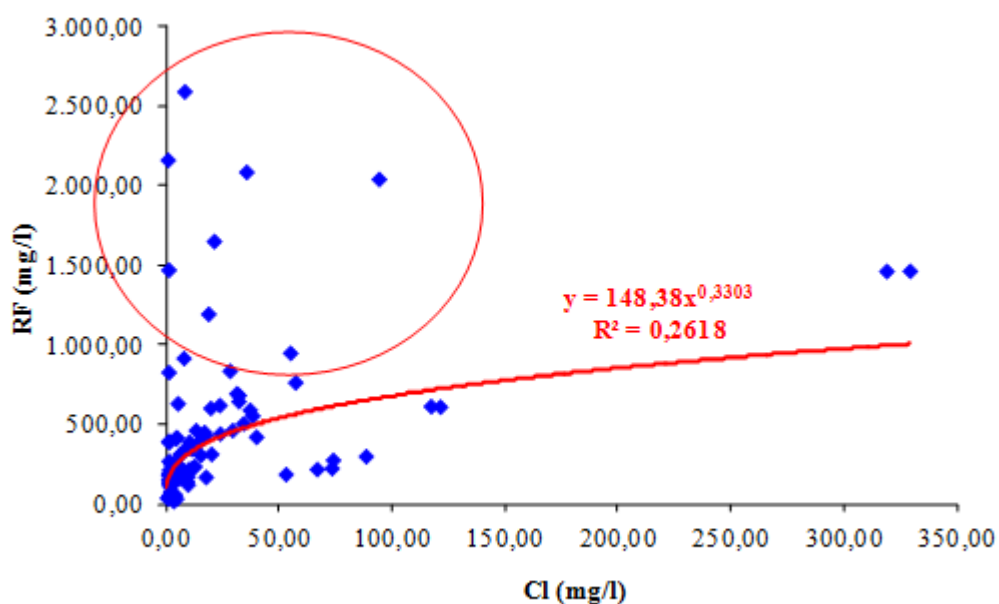
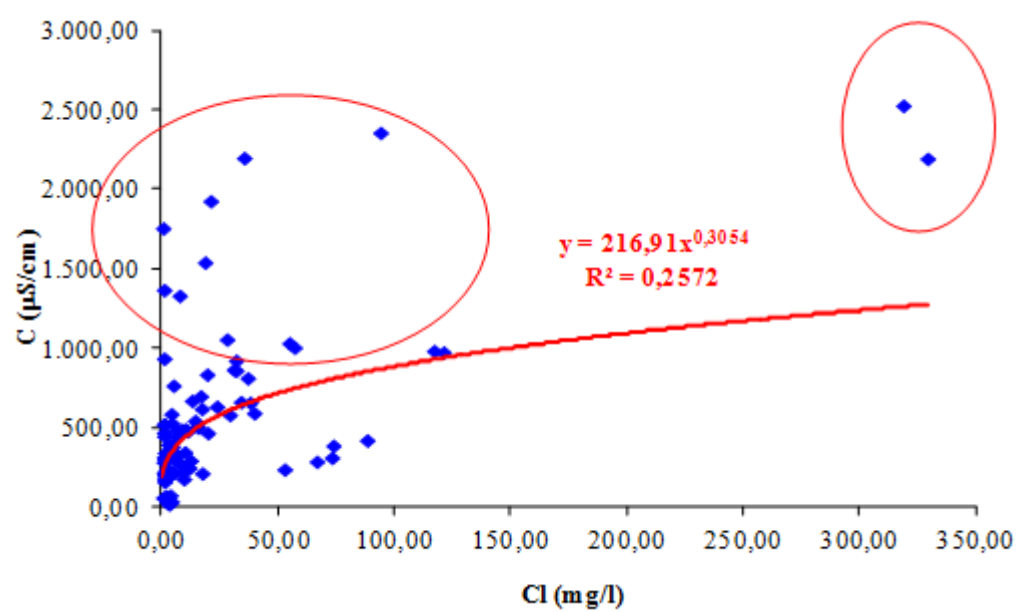


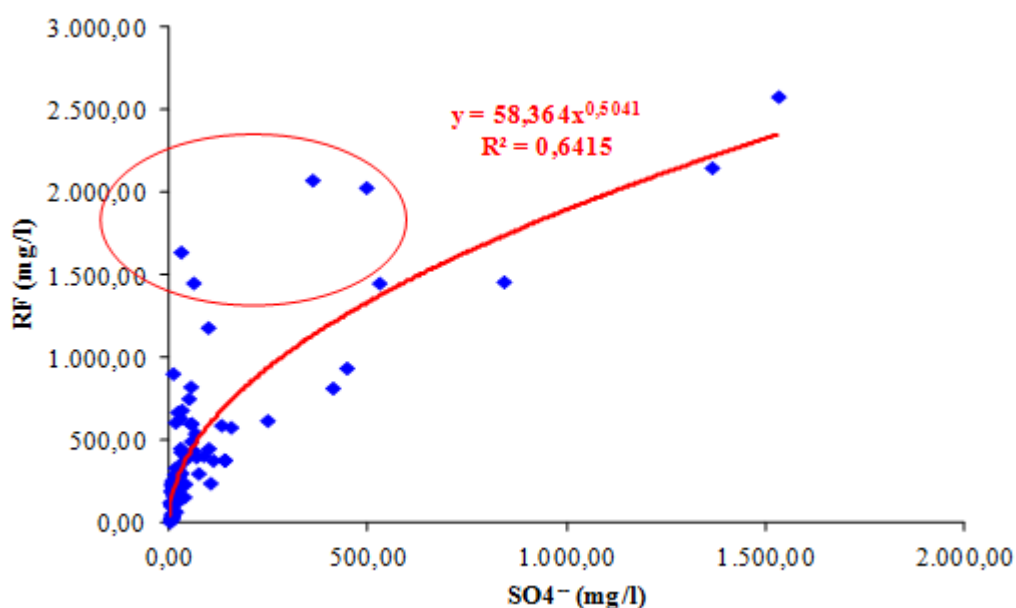
Grafico 52 – Correlazione cloruri/conducibilità



Correlazione solfato/residuo fisso

La correlazione solfati/residuo fisso è stata realizzata considerando 93 acque su 95 (98%) e si osserva una ottima ed ovvia correlazione positiva (coefficiente $R^2 > 0,6$) di tipo “potenza” la cui formula è riportata nel grafico. La pendenza della curva è maggiore per bassi valori del tenore in solfati il che sta ad indicare che per le acque con un basso contenuto in questo anione il residuo fisso aumenta più rapidamente rispetto a quelle con un maggior contenuto di questo sale. Un gruppo di acque ubicate al di sopra della linea di interpolazione, indicate in rosso nel grafico 53, non rispetta questa evidenza: si tratta generalmente di acque con valori del residuo fisso molto alti, spesso superiori ai 2.000 mg/l.

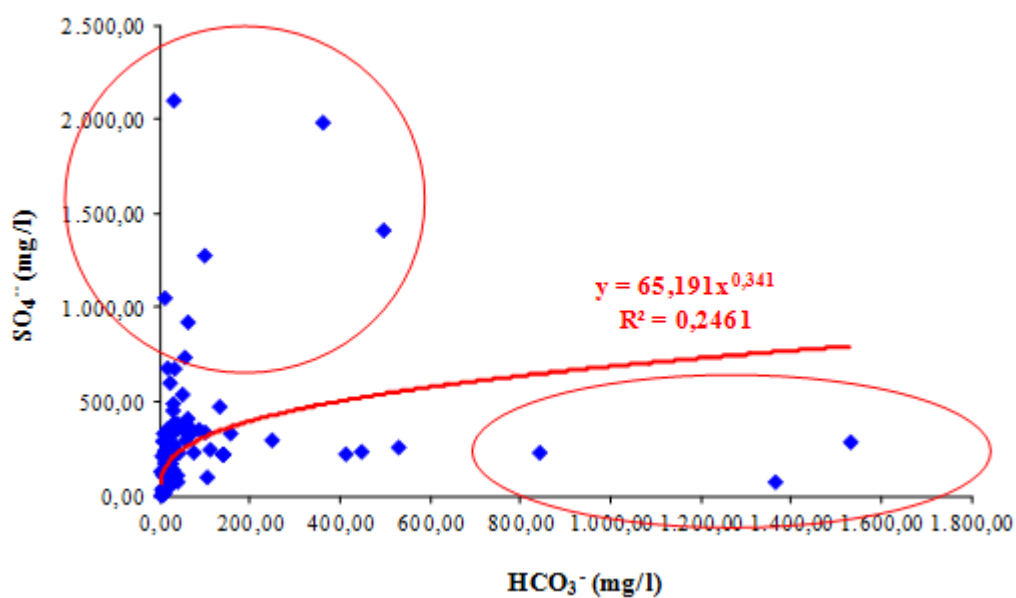
Grafico 53 – Correlazione solfati/residuo fisso



Correlazione solfato/bicarbonato

La correlazione solfati/bicarbonati è stata realizzata considerando tutte le acque della banca dati e si osserva una discreta correlazione positiva (coefficiente $R^2 > 0,2$) di tipo “potenza”: la pendenza della linea di correlazione è decisamente maggiore per bassi valori dei bicarbonati il che sta a significare che, per una determinata variazione del tenore in questo anione, i solfati aumentano più rapidamente nel primo tratto della curva. Questa regola non è rispettata da due gruppi di acque, indicate in rosso nel grafico. Il primo gruppo, posto al di sopra della curva di correlazione, è costituito da acque con un tenore molto elevato in solfati, anche superiore a 1.000 mg/l. Il secondo gruppo è invece formato da acque in cui il tenore in bicarbonato è sensibilmente superiore alla norma.

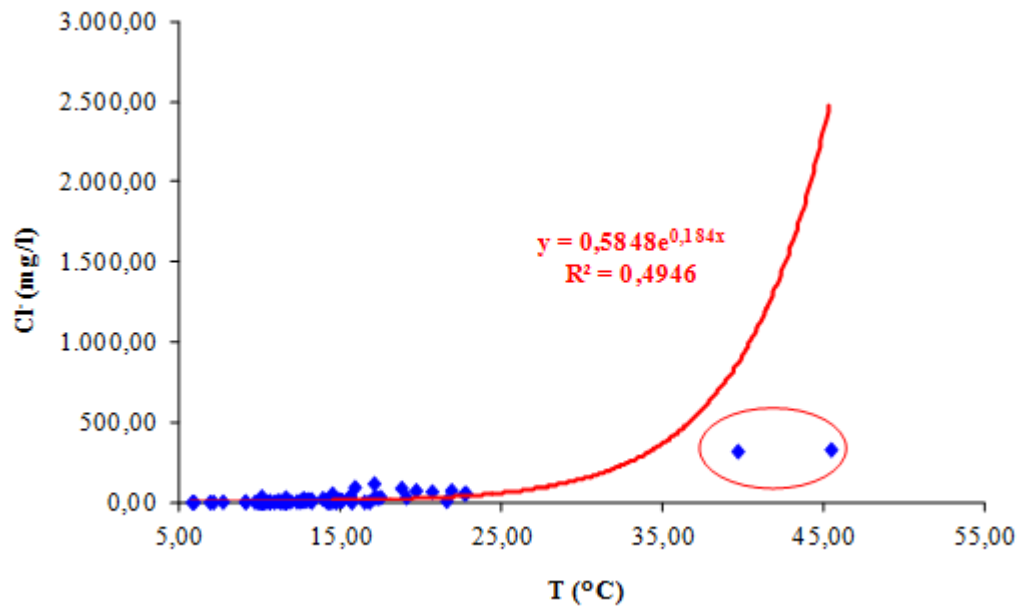
Grafico 54 – Correlazione solfati/bicarbonati



Correlazione temperatura/cloruro

Questa rappresentazione grafica è utile per una stima della profondità dei circuiti idrici. La correlazione è stata realizzata considerando 76 delle 95 acque (80%) e si osserva una ottima correlazione positiva (coefficiente $R^2 > 0,5$) di tipo esponenziale. Due sole acque sembrano non rispettare questa regola: si tratta di acque con temperature alle sorgenti molto elevate (superiore a 40,0 °C).

Grafico 55 – Correlazione cloruri/temperatura



Le rappresentazioni grafiche delle analisi chimiche delle acque: il diagramma quadrato di Piper

Il diagramma quadrato di Piper consente di rappresentare graficamente le analisi delle acque in un abaco quadrato in cui sui due assi orizzontali sono rappresentati i principali anioni (solfati + cloruri che crescono da destra a sinistra e bicarbonati che crescono da sinistra a destra) e sui due assi verticali i principali cationi (sodio + potassio che crescono dal basso verso l'alto e calcio + magnesio che crescono dall'alto verso il basso).

Questi ioni principali sono riportati in quantità di reazione rapportate al valore 50: la somma, cioè, di tutti i cationi principali e la somma di tutti gli anioni principali è posta per convenzione pari a 50. Ad esempio, un'acqua in cui sia presente esclusivamente bicarbonato, sodio e potassio si collocherà nel vertice in alto a destra del diagramma mentre un'acqua contenente esclusivamente solfati, cloruri, calcio e magnesio verrà rappresentata con un punto posto nel vertice in basso a sinistra.

Il diagramma è stato diviso in quattro settori tramite le rette passanti per i valori 25 come in grafico 56:

- acque clorurato – solfato – alcaline: settore in alto a sinistra (abbondanza di solfati, cloruri, sodio e potassio rispetto a bicarbonati, calcio e magnesio);
- acque bicarbonato – alcaline: settore in alto a destra (abbondanza di bicarbonato, sodio e potassio rispetto a cloruri, solfati, calcio e magnesio);
- acque clorurato – solfato – alcalino terrose: settore in basso a sinistra (abbondanza di cloruri, solfati, calcio e magnesio rispetto a bicarbonati, sodio e potassio);
- acque bicarbonato – alcalino terrose: settore in basso a destra (abbondanza di bicarbonati, calcio e magnesio rispetto a solfati, cloruri, sodio e potassio).

E' stato possibile rappresentare graficamente nel diagramma di Piper tutte le acque della banca dati.

Come era logico attendersi, considerata la natura litologica degli acquiferi italiani, la maggior parte delle acque (75, pari al 79%) ricadono nel settore in basso a destra, rappresentativo delle acque bicarbonato – alcalino terrose.

Segue il gruppo delle bicarbonato – alcaline con 10 acque (11%), quindi quello delle clorurato – solfato – alcalino terrose con 6 casi (6%) mentre solo 4 acque (4%) possono essere considerate clorurato – solfato – alcaline.

Grafico 56 – Diagramma quadrato di Piper

