

# Caratterizzazione chimica preliminare delle acque sotterranee di Roma Capitale

## Preliminary chemical characterization of groundwater in the Rome Municipality

Luca Pizzino, Daniele Cinti, Monia Procesi, Alessandra Sciarra

**Riassunto:** Nell'estate del 2015 è stata condotta una campagna di misura delle caratteristiche chimico-fisiche delle acque di sottosuolo del territorio di Roma Capitale. In 31 siti (pozzi e piezometri) sono stati misurati i parametri chimico-fisici (temperatura della falda, pH, conduttanza elettrica, i.e. salinità) e l'alcalinità; questi dati sono stati utilizzati per il calcolo della  $p\text{CO}_2$  (pressione parziale di  $\text{CO}_2$ ). Inoltre, sono state prelevate aliquote di acqua per le analisi chimiche degli elementi maggiori. I siti fanno parte della "Rete di monitoraggio ufficiale delle acque sotterranee di Roma" (GMNR), di recente istituzione. A implementazione del data base ottenuto sono stati presi in considerazione i dati chimici di 6 acque minerali di Roma, ricche in  $\text{CO}_2$ .

L'indagine è stata svolta essenzialmente al fine di: i) classificare le acque in facies idrochimiche; ii) individuare i principali processi geochemici che determinano le composizioni osservate e governano l'evoluzione di queste acque; iii) definire il livello di  $p\text{CO}_2$  nelle acque investigate nell'ambito delle conoscenze finora acquisite nel settore tirrenico dell'Italia centrale.

Il chimismo delle acque è dominato dalla facies  $\text{Ca-HCO}_3$ , con un ristretto numero di campioni a chimismo  $\text{Na-HCO}_3$ ,  $\text{Ca-Cl}_2$  e  $\text{Na-Cl}$ . Nella facies dominante le acque presentano un'ampia variabilità sia nell'abbondanza degli elementi chimici sia nelle caratteristiche chimico-fisiche (soprattutto nei valori di salinità, compresi tra 0.46 e 3.83 g/l e di pH, nell'intervallo 5.87-7.22), dovuti essenzialmente a differenti processi (e tempi) di interazione acqua-roccia congiuntamente alla presenza di variabili contenuti in  $\text{CO}_2$ . Le acque a chimismo  $\text{Na-HCO}_3$  presentano i più bassi valori di salinità (TDS fino a 0.32 g/l) e pH decisamente alcalino; in questo caso si possono ipotizzare processi di scambio cationico con sedimenti argillosi che determinano un

preferenziale arricchimento in sodio e rimozione dalla soluzione di calcio e magnesio. Alle facies  $\text{Na-Cl}$  e  $\text{Ca-Cl}_2$  appartengono le acque della riserva naturale di Castel Fusano (CFNR); il differente chimismo riflette i processi geochemici in atto negli acquiferi costieri considerati quali: i) miscelamenti tra freshwater e acque saline di origine marina (acque fossili, intrusione di acqua di mare) e ii) scambi cationici con le argille che costituiscono i sedimenti poco permeabili dell'area del delta del Tevere.

La distribuzione della  $p\text{CO}_2$  è ampiamente variabile, da valori molto bassi (0.03 bar) fino ad approssimare la pressione atmosferica (0.72 bar); tale distribuzione evidenzia come alcune acque sotterranee della capitale ricevano un forte input di  $\text{CO}_2$  legato al degassamento tuttora in atto nel settore tirrenico dell'Italia centrale.

**Abstract:** In summer 2015 a geochemical survey on groundwater was carried out at 31 sampling points (wells and piezometers) belonging to the new "Official monitoring groundwater network of Rome Municipality" (GMNR). The following parameters were measured: temperature, pH, electrical conductivity (i.e. salinity) and alkalinity; these data were used to compute partial pressure of  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ). Furthermore, samples were collected to characterize waters from a chemical point of view (major elements). To implement our data - base, chemical analyses of 6  $\text{CO}_2$  - rich mineral waters of Rome were considered.

Hydrochemical survey was mainly devoted to: i) classify waters in chemical facies; ii) investigate the main water-rock interaction processes governing the water's chemical evolution, also affected by variable amounts of dissolved  $\text{CO}_2$  and iii) define the  $p\text{CO}_2$  level in groundwater in the frame of the knowledge so far acquired in the Tyrrhenian sector of central Italy. Groundwater shows a dominant  $\text{Ca-HCO}_3$  chemistry; some samples belong to  $\text{Na-HCO}_3$ ,  $\text{Na-Cl}$  and  $\text{CaCl}_2$  hydrochemical facies. In the dominant facies waters show a large variability in the abundance of chemical elements, in their salinity (ranging between 0.46 e 3.83 g/l) and pH (in the interval 5.87-7.22); these features are mainly due to different water-rock interaction processes together with the presence of variable  $\text{CO}_2$  contents.  $\text{Na-HCO}_3$  waters show the lowest salinity values (TDS up to 0.32 g/l) and strongly alkaline pH; cation exchange processes with clays, causing Na enrichment and Ca and Mg removal from solution, can be invoked to justify the observed chemistry. Waters of the Castel Fusano Natural Reserve (CFNR) belong to the  $\text{Na-Cl}$  and  $\text{Ca-Cl}_2$  facies; the different chemistry reflects the geochemical processes going on in the considered coastal aquifers such as: i) mixing between freshwater and saline waters of marine origin (fossil waters, seawater intrusion) and ii) cationic exchanges with clays that make up the less permeable sediments of the area. Two samples of the CFNR group have  $\text{Ca-HCO}_3$  chemistry and represent aquifers not affected by salinization processes.

Calculated  $p\text{CO}_2$  distribution is highly variable, from low (0.03 bar) to high values (0.72 bar), implying different  $\text{CO}_2$  input (and origin) in the studied aquifers. Highest levels of carbon dioxide are linked to the degassing processes going on in the Tyrrhenian sector of Central Italy.

**Parole chiave:** idrogeochimica, acque sotterranee, interazione acqua-roccia, Roma.

**Keywords:** hydrogeochemistry, groundwater, water-rock interaction, Rome.

Luca PIZZINO 

INGV – Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Roma – Italia  
luca.pizzino@ingv.it

Danile CINTI

Monia PROCESI

Alessandra SCIARRA

INGV – Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Roma – Italia

Ricevuto: 31 dicembre 2015 / Accettato: 20 febbraio 2016

Pubblicato online: 29 febbraio 2016

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license:  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

© Associazione Acque Sotterranee 2016

## Introduzione e scopo del lavoro

La qualità delle risorse idriche destinate al consumo umano è una delle problematiche più importanti dei nostri tempi, poiché in essa convergono le esigenze di tutela della salute pubblica, di sviluppo sostenibile, di tutela ambientale, di pianificazione territoriale e di amministrazione locale.

Le acque sotterranee, in particolare, costituiscono la principale fonte di acqua potabile (fino all'80% in Italia, WHO 2006). Di conseguenza, l'utilizzo della risorsa idrica, il controllo della vulnerabilità degli acquiferi e la loro salvaguardia non possono prescindere da una conoscenza approfondita: i) delle caratteristiche idrogeologiche dei corpi idrici esistenti (i.e. estensione, capacità, litologie ospitanti); ii) delle caratteristiche chimico-fisiche delle acque sotterranee e iii) dei processi geochimici (i.e. interazione acqua-roccia) che ne determinano l'abbondanza e il rapporto stechiometrico degli elementi in soluzione. Tali aspetti dovrebbero essere delle priorità indiscutibili di ogni amministrazione comunale, ancor di più in città come Roma dove, nella sua storia millenaria che tutto il mondo conosce, l'acqua ha da sempre avuto un'importanza fondamentale per la vita della sua comunità (Corazza e Lombardi questo volume) e per la realizzazione di opere idrauliche straordinarie tanto da essere definita nel passato "Regina Aquarum".

Negli ultimi anni pochi studi sono stati focalizzati alla caratterizzazione chimica delle acque di sottosuolo di Roma. I pochi dati a disposizione sono frammentari e largamente incompleti (Pizzino 2015 e referenze interne) e non hanno permesso, nella maggior parte dei casi, né la classificazione geochimica delle acque circolanti né fornire spiegazioni approfondite ed esaurienti circa l'elevato contenuto salino e gassoso di alcune di esse. Spesso, inoltre, i dati ottenuti non si riferiscono a tutto il territorio comunale, ma a settori molto circoscritti di esso. Probabilmente, l'incrementata urbanizzazione della città negli ultimi decenni ha ostacolato in maniera significativa il reperimento dei punti di campionamento, causando l'attuale dispersione e/o mancanza dei dati. Solo recentemente Pizzino (2015) ha compiuto uno studio approfondito e dettagliato sulle acque sotterranee dell'area urbana di Roma non analizzando, però, i siti (pozzi e piezometri) appartenenti a Roma Capitale poiché non ancora censiti e, di conseguenza, inaccessibili.

Per far fronte alle esigenze finora evidenziate, il Dipartimento Tutela Ambientale di Roma Capitale ha promosso, nel 2014, due progetti tra loro strettamente collegati: i) la nuova "Carta Idrogeologica di Roma" in scala 1:50000 (HMR) e ii) la "Rete di monitoraggio ufficiale delle acque sotterranee di Roma" (GMNR, La Vigna et al. 2015a). Essi hanno avuto lo scopo di censire i punti di approvvigionamento idrico esistenti sul territorio di Roma Capitale e iniziare lo studio delle caratteristiche chimico-fisiche delle acque sotterranee, passi indispensabili per un corretto uso della risorsa idrica. Per la HMR si può fare riferimento a La Vigna e Mazza (2015), La Vigna et al. (2015b), La Vigna et al. (questo volume). In La Vigna e Mazza (2015), in particolare, sono riportati l'ubicazione, i dati idrologici e chimico-fisici dei 101 siti della GMNR censiti nella campagna di misura effettuata nel 2014-2015, commentati in Pizzino et al. (2015) nell'ambito delle attua-

li conoscenze sulla geochimica dei fluidi nel settore tirrenico dell'Italia centrale.

Il presente lavoro rappresenta una naturale prosecuzione dello studio idro-chimico precedente; le attività di ricerca sono state focalizzate all'implementazione del data-set esistente tramite nuove misure chimico-fisiche e l'analisi degli elementi maggiori al fine di classificare le acque sotterranee e identificare i processi geochimici che ne determinano l'evoluzione nell'area investigata.

## Inquadramento idrogeologico

Per una trattazione esauriente sull'assetto idrogeologico nell'area romana si rimanda a La Vigna e Mazza (2015), La Vigna et al. (2015b), Mazza et al. (questo volume) e referenze interne. In questa sezione si vuole solo evidenziare che le acque investigate nel presente lavoro appartengono alle seguenti Unità Idrogeologiche riconosciute nel territorio: i) dei Monti Sabatini, ii) dei Colli Albani, iii) dei depositi continentali pre-vulcanici, iv) dei depositi alluvionali recenti e attuali e v) del Delta del Fiume Tevere. Nelle sezioni riguardanti i processi di interazione acqua-roccia nell'area romana sono illustrate in dettaglio le circolazioni sotterranee che avvengono nelle vulcaniti albane (riva sinistra del Tevere, figura 1) e nei depositi costieri del Delta del Tevere. Nel primo caso ha un ruolo determinante l'importanza che l'acquifero considerato riveste nell'area romana sia in termini di estensione che di volumi di acqua immagazzinati (La Vigna et al. 2015b, Mazza et al. questo volume); inoltre, a questa circolazione appartiene un numero elevato di acque campionate in questo lavoro. Nel caso dell'U.I. del Delta del Tevere sono illustrati i particolari processi di salinizzazione a carico delle acque circolanti come risultato della complessità idrogeologica e stratigrafica propria dell'area costiera.

## Materiali e Metodi

Per ogni campione di acqua sono state eseguite misure in situ di temperatura, conduttanza elettrica, pH, Eh tramite strumenti portatili specifici (piaccmetro e conducimetro, rispettivamente pH600 e cond600 della Eutech Instruments) e alcalinità (ione bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ ) tramite titolazione con acido cloridrico (HCl 0.05 M).

I campioni per le analisi di laboratorio sono stati filtrati a  $0.45 \mu\text{m}$  (per le analisi degli anioni), filtrati a  $0.45 \mu\text{m}$  e acidificati con HCl 6 M (per le analisi dei cationi) e conservati in appositi flaconi in polietilene. La filtrazione si è resa necessaria per separare dalla soluzione il materiale solido sospeso, mentre l'acidificazione, abbassando il pH ( $\sim 2$ ), evita l'eventuale precipitazione di metalli permettendo di preservare la concentrazione originaria dei cationi. Per quel che riguarda le analisi di laboratorio, gli elementi maggiori (anioni:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ; cationi:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) e il  $\text{Br}^-$  sono stati analizzati in cromatografia ionica (ThermoFisher ICS 900) presso il laboratorio di Geochimica dei Fluidi dell'INGV di Roma. Il bilancio tra anioni e cationi è sempre  $< 5\%$ . I campioni di acqua sono stati prelevati direttamente dal rubinetto del pozzo o, nel caso di

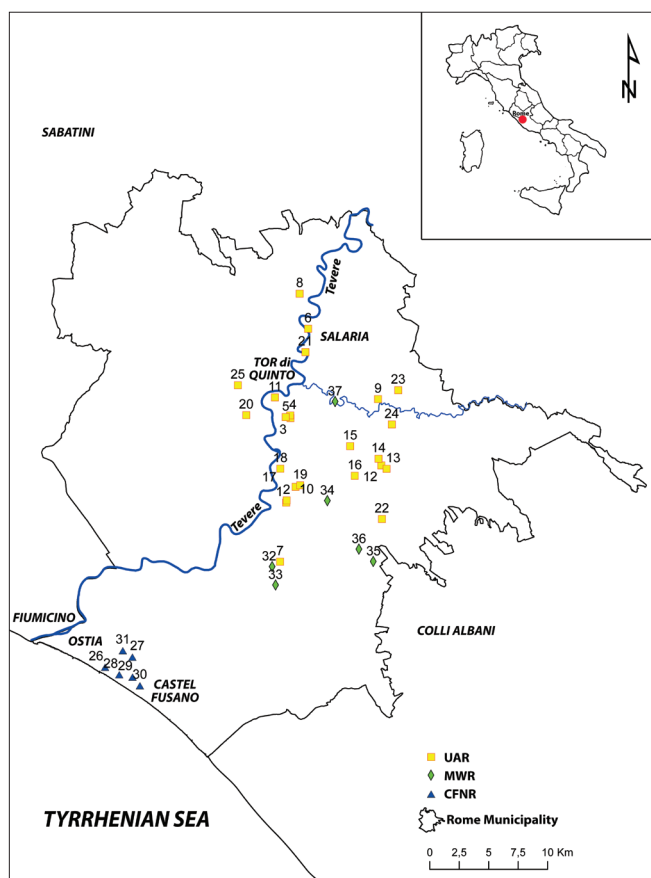


Fig 1 - Ubicazione dei siti di misura (pozzi e piezometri). UAR (Area Urbana di Roma); MWR (Acque Minerali di Roma); CFNR (Riserva Naturale di Castel Fusano).

Fig. 1 - Location of the sampling points (wells and piezometers). UAR (Urban Area of Rome); MWR (Mineral Waters of Rome); CFNR (Castel Fusano Natural Reserve).

pozzi senza pompa sommersa e piezometri, tramite campionatore elettrico collegato a una batteria. In entrambi i casi l'acqua è stata fatta scorrere per tutto il periodo di campionamento (circa 30 minuti) al fine di prelevare campioni il più possibile rappresentativi dell'acquifero considerato e per permettere una lettura costante dei parametri chimico-fisici maggiormente dipendenti dalla temperatura (pH, salinità, Eh).

La  $pCO_2$  e l'indice di saturazione della calcite sono stati calcolati tramite il programma Phreeqc versione 2.12 (Parkhurst e Appelo 1999), utilizzando il database LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory), sulla base dei dati di composizione chimica, pH e temperatura delle acque.

## Risultati e discussione

L'ubicazione dei 37 punti di acqua (31 del GMNR + 6 acque minerali) oggetto del presente lavoro è riportata in figura 1. I valori dei parametri chimico-fisici (temperatura all'emergenza, pH, Eh e salinità, espressa come TDS), della concentrazione degli elementi maggiori, della  $pCO_2$  e dell'indice di saturazione della calcite sono riportati in tabella 1; per le 6 acque minerali (campione 32, Acqua San Paolo; 33, Acqua Laurentina; 34, Acqua Egeria; 35, Acqua Appia; 36, Santa Maria alle Capannelle; 37, Acqua Sacra) i dati sono tratti dal

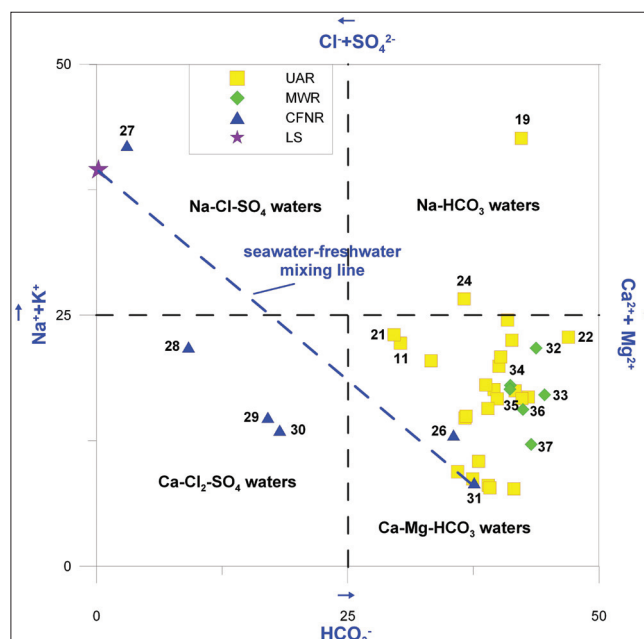


Fig 2 - Diagramma di Langelier-Ludwig per i principali anioni e cationi delle acque investigate. Simboli come in figura 1; LS = acqua di mare locale.

Fig. 2 - Ludwig-Langelier plot of major anions and cations of all waters. Symbols as in figure 1; LS = local seawater.

sito: [www.acqua2o.it](http://www.acqua2o.it). La temperatura varia tra 15.6 (campione 29) e 25.3°C (campione 1), il pH tra 5.87 (campione 22) e 8.66 (campione 24), l'Eh tra -276 (campione 24) e 268 mV (campione 32), il TDS tra 0.30 (campione 19) e 7.39 g/L (campione 27), la  $pCO_2$  tra 0.03 (campione 19) e 0.72 bar (campione 32).

L'ampia variabilità nei parametri chimico-fisici e nella  $pCO_2$  delle acque nell'area romana è il risultato dell'interazione tra l'acqua di origine meteorica che si infiltra nel terreno e un sistema a tre componenti che include le rocce, i suoli e la fase gassosa presente nei pori del suolo; per la  $CO_2$  disciolta sono da considerare anche gli input gassosi di origine endogena che interessano alcuni settori della capitale. Le complesse interazioni gas-acqua-roccia sono strettamente legate a distinti circuiti idrologici aventi differenti caratteristiche (profondità raggiunte, tempi di residenza, rapporto acqua/roccia, tipo di roccia lisciviata, contenuto gassoso, ecc.); tali fattori concorrono a determinare differenti abbondanze di elementi chimici in soluzione e, conseguentemente, differenti composizioni chimiche delle acque sotterranee.

## Classificazione chimica delle acque

La caratterizzazione geochemica delle acque sotterranee è stata effettuata mediante l'ausilio del classico diagramma quadrato di classificazione Langelier Ludwig (Langelier Ludwig 1942, figura 2) e dei diagrammi ternari (cationi e anioni) di seguito riportati (figure 3a e 3b). A causa della distribuzione dei punti di campionamento in aree geografiche differenti, le acque sono state raggruppate in due famiglie: UAR (Area Urbana di Roma) e CFNR (Castel Fusano). Una terza famiglia è rappresentata dalle acque minerali ricche in  $CO_2$  dell'area urbana di Roma (MWR). Per confronto, è riportata la compo-

Tab. 1 - Parametri chimico-fisici, pCO<sub>2</sub>, indice di saturazione della calcite, elementi maggiori e Br<sup>-</sup> delle acque campionate. Il valore del TDS (espresso in g/L) rappresenta la somma delle concentrazioni degli elementi maggiori. n.d. = non determinato. Le coordinate sono in WGS 84

Tab. 1 - Physico-chemical parameters, pCO<sub>2</sub>, saturation index of calcite, major elements and Br<sup>-</sup> of the sampled waters. TDS (expressed as g/L) represents the sum of the major element contents. n.d. = not determined. Coordinates are in WGS 84.

Sample	Family	Latitude	Longitude	Temp.	pH	Eh	TDS	pCO <sub>2</sub>	IS calcite
				°C		mV	g/L	bar	-
1	UAR	41.8522	12.4884	25.3	7.09	178	0.92	0.23	0.41
2	UAR	41.8539	12.4888	24.6	7.11	168	0.93	0.23	0.42
3	UAR	41.9169	12.4902	16.5	7.11	113	0.62	0.19	0.10
4	UAR	41.9189	12.4898	17.7	7.30	133	0.63	0.16	0.36
5	UAR	41.9175	12.4853	16.4	7.11	161	0.59	0.19	0.11
6	UAR	41.9856	12.5055	17.6	6.70	39	1.06	0.33	-1.12
7	UAR	41.8069	12.4839	18.0	6.76	206	0.46	0.22	-0.63
8	UAR	42.0123	12.4959	20.4	6.85	69	0.74	0.26	-0.07
9	UAR	41.9333	12.5792	18.0	7.22	220	0.68	0.18	0.05
10	UAR	41.8645	12.4976	17.6	6.62	181	0.80	0.32	-0.46
11	UAR	41.9324	12.4737	19.6	6.29	n.d.	3.83	0.68	0.13
12	UAR	41.8827	12.5845	19.1	6.78	205	0.51	0.23	-0.64
13	UAR	41.8802	12.5900	17.8	6.83	189	0.48	0.20	-0.65
14	UAR	41.8878	12.5815	17.4	6.62	184	0.55	0.26	-0.78
15	UAR	41.8968	12.5521	18.3	6.83	210	0.70	0.25	-0.23
16	UAR	41.8742	12.5576	17.9	6.56	186	0.63	0.30	-0.66
17	UAR	41.8780	12.4814	17.4	7.20	-51	0.91	0.21	0.41
18	UAR	41.8780	12.4814	17.5	6.89	222	0.59	0.22	-0.37
19	UAR	41.8658	12.5022	17.7	8.66	188	0.30	0.03	0.17
20	UAR	41.9182	12.4450	19.6	6.78	n.d.	0.92	0.30	0.05
21	UAR	41.9677	12.5036	18.5	6.73	-9	1.07	0.30	-0.15
22	UAR	41.8417	12.5867	21.1	5.87	30	1.26	0.57	-1.18
23	UAR	41.9406	12.5997	18.0	6.60	158	1.28	0.38	-0.06
24	UAR	41.9142	12.5941	16.7	7.83	-276	0.32	0.07	0.02
25	UAR	41.9409	12.4355	17.2	7.06	226	0.69	0.20	0.12
26	CFNR	41.7222	12.3087	16.5	6.10	107	1.74	0.54	-0.52
27	CFNR	41.7306	12.3362	16.9	7.64	-38	7.39	0.06	0.09
28	CFNR	41.7168	12.3234	15.9	7.38	7	2.23	0.15	0.74
29	CFNR	41.7153	12.3370	15.6	7.34	198	1.21	0.15	0.54
30	CFNR	41.7089	12.3448	15.8	7.30	105	1.20	0.16	0.33
31	CFNR	41.7353	12.3262	16.5	7.34	190	0.46	0.14	0.15
32	MWR	41.8030	12.4760	22.3	6.15	268	2.75	0.72	-0.13
33	MWR	41.7890	12.4800	23.0	6.25	126	1.79	0.58	-0.19
34	MWR	41.8546	12.5304	18.0	6.02	183	0.73	0.39	-1.40
35	MWR	41.8091	12.5791	21.0	5.96	n.d.	0.86	0.45	-1.28
36	MWR	41.8182	12.5640	18.5	6.17	n.d.	0.77	0.39	-1.05
37	MWR	41.9306	12.5354	17.2	6.45	n.d.	1.12	0.13	-0.27
local seawater	LS	n.d.	n.d.	n.d.	8.04	n.d.	43.05	n.d.	0.19

Tab. 1 - segue

Tab. 1 - following

Sample	Family	Latitude	Longitude	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Br <sup>-</sup>
				meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L
1	UAR	41.8522	12.4884	1.26	1.79	8.40	2.81	1.09	2.54	6.78	<0.001
2	UAR	41.8539	12.4888	1.28	1.82	8.60	2.84	1.13	2.54	6.75	<0.001
3	UAR	41.9169	12.4902	0.72	1.03	6.20	1.27	0.12	1.53	5.70	<0.001
4	UAR	41.9189	12.4898	0.68	1.04	6.20	1.30	0.14	1.59	6.17	<0.001
5	UAR	41.9175	12.4853	0.53	0.71	6.10	1.06	0.24	1.17	5.96	<0.001
6	UAR	41.9856	12.5055	2.07	0.70	10.50	3.93	1.24	2.50	7.02	<0.001
7	UAR	41.8069	12.4839	0.68	0.57	4.30	1.67	0.65	0.68	3.42	<0.001
8	UAR	42.0123	12.4959	0.83	1.00	7.20	1.85	1.46	0.82	5.79	<0.001
9	UAR	41.9333	12.5792	0.68	0.85	6.90	4.05	0.46	1.67	3.01	<0.001
10	UAR	41.8645	12.4976	0.72	1.01	8.60	2.36	0.94	1.86	4.29	<0.001
11	UAR	41.9324	12.4737	18.90	1.78	31.70	16.11	7.32	12.76	16.54	0.010
12	UAR	41.8827	12.5845	0.63	0.41	5.00	1.94	1.30	1.38	2.57	<0.001
13	UAR	41.8802	12.5900	1.41	0.50	3.80	1.91	1.29	1.64	2.99	<0.001
14	UAR	41.8878	12.5815	0.69	0.63	5.30	1.96	1.15	1.60	3.09	0.002
15	UAR	41.8968	12.5521	1.39	0.54	6.80	1.96	1.20	2.19	4.71	0.002
16	UAR	41.8742	12.5576	0.70	0.38	6.60	1.50	1.34	1.61	3.99	<0.001
17	UAR	41.8780	12.4814	1.14	0.58	9.50	2.52	1.42	1.76	6.07	<0.001
18	UAR	41.8780	12.4814	0.71	0.70	5.80	2.02	1.28	1.31	3.31	<0.001
19	UAR	41.8658	12.5022	0.41	0.12	2.90	2.09	1.05	0.27	0.28	<0.001
20	UAR	41.9182	12.4450	2.20	0.92	9.30	2.00	0.05	1.64	8.08	0.002
21	UAR	41.9677	12.5036	4.54	1.39	8.60	6.57	0.43	1.89	6.29	<0.001
22	UAR	41.8417	12.5867	0.48	0.42	13.80	3.72	3.54	2.30	6.35	<0.001
23	UAR	41.9406	12.5997	1.86	2.91	12.20	2.83	0.45	5.18	8.93	<0.001
24	UAR	41.9142	12.5941	1.04	0.02	2.90	1.26	0.92	0.52	1.40	<0.001
25	UAR	41.9409	12.4355	0.71	1.37	6.60	1.94	0.09	1.32	6.36	0.004
26	CFNR	41.7222	12.3087	5.68	1.08	16.60	5.38	0.77	3.16	14.24	<0.001
27	CFNR	41.7306	12.3362	100.20	11.10	7.20	109.40	1.15	15.65	5.75	0.150
28	CFNR	41.7168	12.3234	24.09	4.85	6.50	15.48	0.54	6.00	14.67	0.012
29	CFNR	41.7153	12.3370	9.42	2.75	6.30	4.83	0.41	2.63	9.78	0.007
30	CFNR	41.7089	12.3448	9.17	2.50	6.70	4.26	0.46	2.47	10.23	0.006
31	CFNR	41.7353	12.3262	1.24	0.31	4.70	0.96	0.04	0.64	4.34	<0.001
32	MWR	41.8030	12.4760	1.38	2.79	29.20	10.79	4.76	6.63	13.59	<0.001
33	MWR	41.7890	12.4800	0.90	1.46	19.38	4.19	3.51	3.46	11.39	<0.001
34	MWR	41.8546	12.5304	0.91	0.63	7.20	1.90	1.71	2.02	4.39	<0.001
35	MWR	41.8091	12.5791	0.95	0.91	8.68	2.27	1.70	1.78	5.50	<0.001
36	MWR	41.8182	12.5640	0.90	0.53	8.00	1.74	1.51	2.00	5.15	<0.001
37	MWR	41.9306	12.5354	0.79	1.10	12.13	2.52	0.92	1.60	9.13	<0.001
local seawater	LS	n.d.	n.d.	676.00	62.94	2.50	570.00	14.80	126.32	29.69	0.938

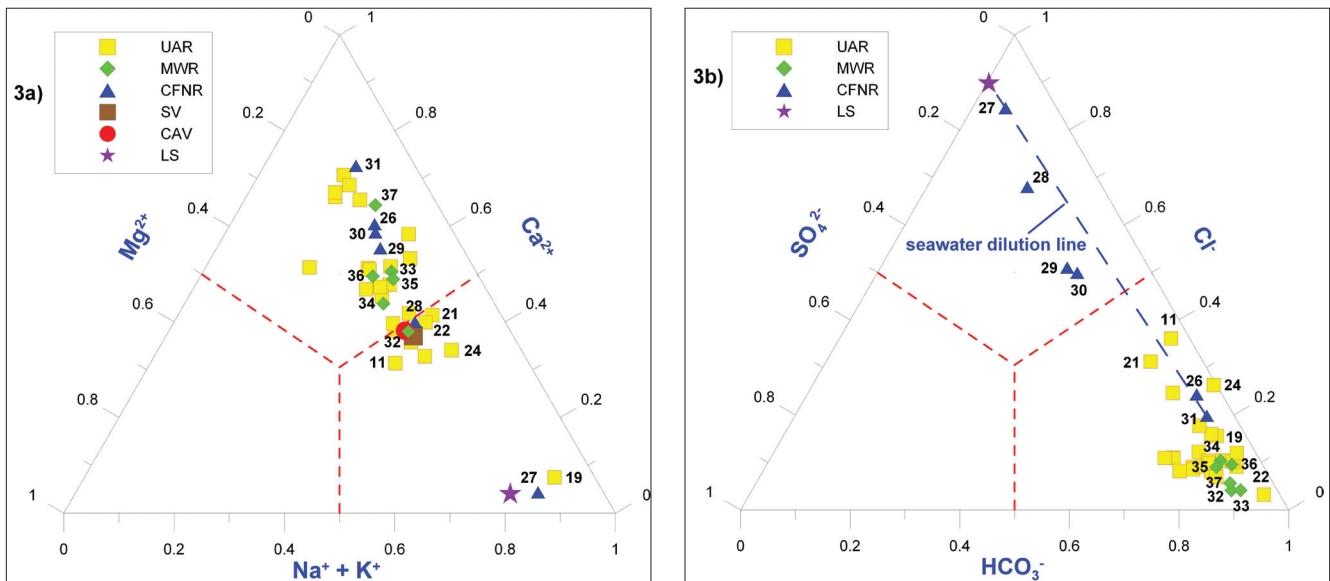


Fig. 3 - a) Diagramma ternario dei principali cationi delle acque campionate. b) Diagramma ternario dei principali anioni delle acque campionate. Simboli come in figura 1; LS = acqua di mare locale; AVSV = composizione media delle vulcaniti sabatine; CAV = composizione media delle vulcaniti albane.

Fig. 3 - a) Ternary plot of major cations of all sampled waters. b) Ternary plot of the major anions of all sampled waters. Symbols as in figure 1; LS = local seawater; SV = average composition of the Sabatini volcanites; CAV = average composition of the Colli Albani volcanites.

sizione dell'acqua di mare locale (LS), prelevata a Ostia (figura 1 e tabella 1), e quella media delle vulcaniti sabatine e albane (rispettivamente SV e CAV, figura 3a e tabella 2).

Il diagramma riportato in figura 2 è costruito sulla base delle concentrazioni degli elementi maggiori misurati nei campioni d'acqua analizzati e in base alla loro distribuzione nel diagramma è possibile riconoscere a quale facies idrochimica essi appartengano; le elaborazioni che seguiranno riguarderanno l'evoluzione della composizione chimica delle acque al fine di identificare i processi geochimici che giustifichino le abbondanze dei vari elementi chimici nel contesto della situazione geologica e idrogeologica dell'area investigata.

In base alla loro posizione all'interno del diagramma, le acque sono classificate nelle seguenti facies idrochimiche (figura 2): solfato-clorurato-terrose ( $\text{Ca-Cl}_2\text{-SO}_4$  waters), clorurato-solfato-alcaline ( $\text{Na-Cl-SO}_4$  waters), bicarbonato-alcaline ( $\text{Na-HCO}_3$  waters) e bicarbonato terrose ( $\text{Ca-Mg-HCO}_3$  waters).

Da una rapida ispezione del diagramma è evidente come i campioni siano ben raggruppati in facies idrochimiche (di cui una nettamente dominante sulle altre); in particolare, sono state riconosciute:

1. Acque  $\text{Ca-Mg-HCO}_3$  (bicarbonato-terrose). Rappresentano la quasi totalità delle acque campionate. All'interno della facies dominante si possono distinguere: 1) un primo sottogruppo caratterizzato da salinità inferiore a 1.30 g/L, pH compresi tra 6.60 e 7.30 e valori di  $\text{pCO}_2$  tra 0.10 e 0.38 bar. Queste acque hanno un rapporto  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$  tra 4 e 5 e contenuto in bicarbonato variabile, nell'intervallo 6.10-12.20 meq/L. Il campione caratterizzato dalla  $\text{pCO}_2$  più elevata è il numero 23, situato nel settore est di Roma (figura 1) caratterizzato da risalite di fluidi debolmente termali e salini (campione P0414 in Pizzino et al. 2015). Appartengono a questo gruppo anche i campioni 26 e 31 della CFNR, 2) un secondo sottogruppo caratterizzato dal rapporto  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$  notevolmente inferiore a quello precedente, dovuto all'aumento del contenuto in alcali, e contenuto in bicarbonato paragonabile; quanto osservato è dovuto all'interazione delle acque circolanti con le vulcaniti sabatine e albane, notoriamente ricche in potassio. Alcune acque circolanti in queste litologie sono ricche in  $\text{CO}_2$ , come il campione 22 (P0704 in Pizzino et al. 2015) e le acque minerali dell'area romana, mostrano alti contenuti in  $\text{HCO}_3^-$  e salinità tra 0.73 e 2.65 g/L. Appartengono a questo sottogruppo anche i campioni 11 (P0213 in Pizzino et al. 2015) e 21 (P0302 in La Vigna e Mazza 2015) ubicati nel settore nord di Roma e appartenenti all'Unità Idrogeologica dei sedimenti alluvionali recenti e attuali (Mazza et al. questo volume). Queste acque sono caratterizzate da salinità nell'intervallo 1.07-3.83 g/L e da un'elevata  $\text{pCO}_2$  (0.30 bar il campione 21 e 0.68 bar il campione 11); per quest'ultimo sono stati ipotizzati apporti di fluidi dal sistema geotermico profondo (Pizzino et al. 2015).

Tab. 2 - Composizioni medie (in peso % dei principali ossidi) delle rocce vulcaniche dei Sabatini (SV) e dei Colli Albani (CAV). (\*) Conticelli et al. (1997); (\*\*) Boari et al. (2009).

Tab. 2 - Average composition of Sabatini (SV) and Colli Albani (CAV) volcanic rocks (in weight % of the main oxides). (\*) Conticelli et al. (1997); (\*\*) Boari et al. (2009).

Group	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$
	Weight %	Weight %	Weight %	Weight %	Weight %
SV (*)	2.04	8.32	8.56	4.18	10.36
CAV (**)	1.81	8.70	9.37	4.68	10.51

- Acque Na-HCO<sub>3</sub> (bicarbonato-alcaline), rappresentate dai campioni 19 e 24, i meno salini tra tutte le acque considerate. I campioni in questione potrebbero essere il prodotto dell'interazione tra acque a circuito superficiale e sedimenti argillosi di origine marina presenti nel sottosuolo romano (Bozzano et al. 2006); tale interazione causerebbe la rimozione di Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> dalla soluzione a vantaggio del Na<sup>+</sup> (Ca<sup>2+</sup> + Na-X → Ca-X<sub>2</sub> + Na<sup>+</sup>), processo conosciuto come scambio ionico diretto (Gimenez e Morell 1997), dando luogo al particolare chimismo osservato (Appelo 1994).
- Acque Ca-Cl<sub>2</sub>, che circolano nella CFNR (campioni 28, 29 e 30, rispettivamente P1005, P1007 e P 1010 in Pizzino et al. 2015). Questo particolare chimismo è tipico di fenomeni di salinizzazione di tutti gli acquiferi costieri da parte di acque di origine marina in presenza di scambi cationici con le argille che arricchiscono la soluzione in Ca<sup>2+</sup> e la impoveriscono in Na<sup>+</sup> (scambio ionico inverso, Gimenez e Morell 1997). Questo processo è evidenziato (figura 2) dal non allineamento dei campioni di questa facies sulla retta immaginaria che congiunge la LS con il campione meno salino della CFNR (31, P1012 in La Vigna e Mazza 2015), rappresentativa del miscelamento conservativo dell'acqua di mare locale con acque a chimismo Ca-HCO<sub>3</sub>;
- Acque Na-Cl (clorurato-solfato-alcaline) rappresentate dal campione 27 (P1020 in Pizzino et al. 2015), il più salino tra le acque della CFNR. In questo caso, stante la posizione del campione nei pressi della LS, e analizzando l'abbondanza degli elementi chimici in soluzione (Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>) è evidente un'origine marina dei soluti, peraltro già riconosciuta in altri settori del litorale tirrenico (Tuccimei et al. 2011; Manca 2014; Sella et al. 2014; Carapezza et al. 2015).

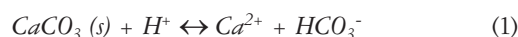
Nei diagrammi ternari (figura 3a, cationi e 3b, anioni) si riesce ad apprezzare in maniera più esplicita, rispetto al Langelier Ludwig, l'importanza e il peso che i vari ioni hanno nel determinare la composizione chimica osservata. In particolare, si evidenzia: i) la posizione dei campioni della CFNR, con il progressivo passaggio da una composizione Ca-dominante per i campioni meno salini a Na (+K)-dominante per il campione più salino (27), con il campione 28 (salinità intermedia) in cui Ca<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup> si equivalgono; ii) i campioni 19 e 24 con l'abbondanza di sodio dovuta agli scambi cationici con le argille; iii) un gruppo di campioni della UAR e le acque minerali ricche in CO<sub>2</sub> che sono posizionati nei pressi o tendono verso la composizione media delle vulcaniti sabatine e albane a testimonianza dell'importanza che queste litologie hanno nel determinare il chimismo delle acque circolanti nell'area romana; iv) l'anione HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, dominante nella quasi totalità delle acque campionate, tranne che nei campioni più salini della CFNR, in cui il Cl<sup>-</sup> è lo ione prevalente.

### Interazione acqua-roccia e origine degli elementi chimici

Al fine di caratterizzare i principali processi di interazione acqua-roccia a carico delle acque di sottosuolo dell'area

di Roma, determinandone il loro grado evolutivo all'interno della circolazione sotterranea, e discriminare i contributi provenienti dalle varie unità geologiche presenti, può risultare di grande aiuto lo studio dei rapporti stechiometrici tra i diversi soluti. In base alle indicazioni preliminari fornite dai diagrammi di classificazione chimica (figure 2, 3a e 3b) sono state selezionate le seguenti coppie cationi/anioni e cationi/cationi: Ca<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, espresse in meq/L (Figure 4, 5 e 6), di seguito rappresentate tramite diagrammi binari. Il rapporto stechiometrico fra Ca<sup>2+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> è legato al contenuto di CO<sub>2</sub> disciolta e ai processi di dissoluzione della calcite, quello tra Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> è principalmente influenzato dalla lisciviazione delle rocce vulcaniche dell'area romana ricche in potassio e dalle risalite di fluidi salini profondi, mentre quello tra Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> può fornire preziose informazioni sui processi di salinizzazione che interessano gli acquiferi situati nella fascia costiera tirrenica.

Il diagramma di figura 4 mostra alcuni campioni sulla o in prossimità della retta della dissoluzione della calcite, determinata dal rapporto stechiometrico Ca<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 1; queste acque (tabella 1) hanno un pH nella maggior parte dei casi alcalino o debolmente acido (compreso tra 6.5 e 7.5) e valori di pCO<sub>2</sub> da bassi a moderati (≤ 0.20 bar). In questo genere di circolazione, generalmente superficiale, avvengono reazioni del tipo:



che tamponano l'acidità dovuta, per esempio, agli acidi umici presenti nel suolo. In questo caso l'effetto dell'interazio-

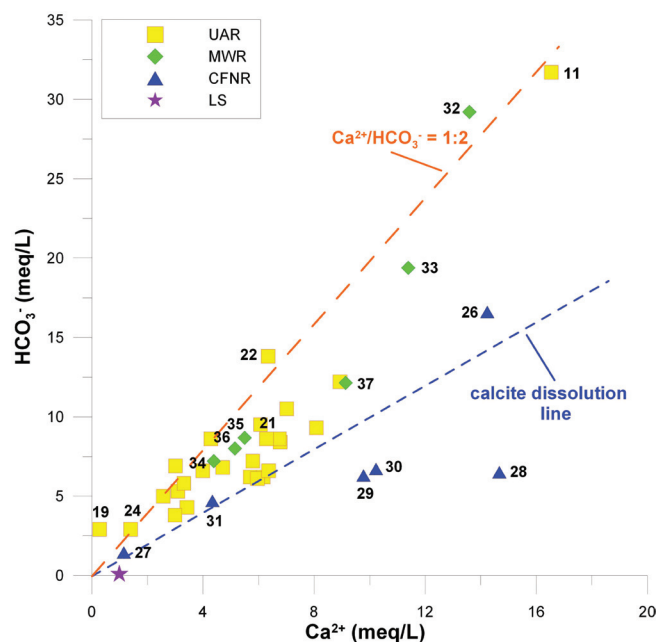
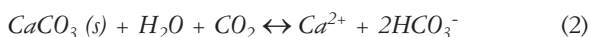


Fig 4 - Diagramma Ca<sup>2+</sup> vs. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> delle acque campionate. Simboli come in figura 1; per una migliore comprensione del grafico, i contenuti di Ca<sup>2+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dell'acqua di mare locale (LS) sono stati divisi per 30, mentre quelli del campione 27 sono stati divisi per 5.

Fig. 4 - Ca<sup>2+</sup> vs. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> plot. Symbols as in figure 1; for a better graphical clarity, Ca<sup>2+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> contents of local seawater (LS) and sample 27 were divided by 30 and 5, respectively.

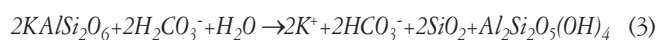
ne acqua-roccia, inteso come neutralizzazione degli ioni  $H^+$  da parte della base coniugata  $HCO_3^-$ , sarà massimo, determinando i valori di pH misurati. Lo stato termodinamico di queste acque rispetto alla matrice carbonatica conferma quanto ipotizzato: l'IS (indice di saturazione) ha valori generalmente compresi tra -0.5 e 0.5 (tabella 1), evidenziando una condizione di equilibrio (Jenne et al. 1980) con la calcite. Un nutrito numero di campioni devia da questo equilibrio mostrando un lieve o evidente eccesso di  $HCO_3^-$ ; tali acque mostrano valori di pH generalmente alti, spesso vicini al valore di equivalenza tra  $H_2CO_3$  e  $HCO_3^-$  (6.35) e  $pCO_2$  tra 0.20 e 0.72 bar (tabella 1). Per queste acque, soprattutto per quelle vicine al rapporto  $Ca^{2+}/HCO_3^- = 1:2$  si evidenzia un arricchimento in bicarbonato rispetto al calcio (e al magnesio, tabella 1) per reazioni del tipo:



dovuto all'elevato input gassoso a  $CO_2$  prevalente che ricevono durante il loro circuito sotterraneo (Pizzino 2015); le acque sono o sature o sotto-sature rispetto alla calcite (tabella 1). In questo gruppo ricadono le acque più ricche in  $CO_2$  della zona di Roma (campioni 6, 11, 21, 22, 32-37) che circolano principalmente nel settore meridionale e in quello sud-orientale; alcuni campioni sono ubicati anche nel settore nord della capitale (zona Salaria-Tor di Quinto, figura 1). I valori della  $pCO_2$  di queste acque ( $> 0.20$  bar) sono molto simili a quelli calcolati nelle aree a più intenso degassamento dell'Italia centrale (per un quadro generale si veda Minissale 2004), come Monte Amiata (Gambardella et al. 2005), Vicano-Cimini (Cinti et al. 2014), Sabbatini (Cinti et al. 2011), Colli Albani (Chiodini e Frondini 2001; Pizzino et al. 2002) e Roccamonfina (Cuoco et al. 2010). La  $CO_2$  disciolta in questi acquiferi è di origine endogena, legata a processi ad alta temperatura che avvengono nel basamento calcareo profondo e/o al degassamento del mantello (Minissale, 2004; Chiodini e Frondini 2001; Pizzino et al. 2015). Alcuni campioni presentano valori di pH prossimi o inferiori a 6 (tabella 1) che spostano l'equilibrio delle fasi carbonatiche in soluzione con una prevalenza della  $CO_2$  disciolta a discapito del bicarbonato; in questo caso, probabilmente, vi è un elevato rapporto acqua (con forte flusso gassoso)/roccia che limita l'effetto tamponante di quest'ultima permettendo alla  $CO_2$  disciolta di liberare protoni e far precipitare il pH ai livelli acidi misurati. Sulla retta indicante il rapporto  $Ca^{2+}/HCO_3^- = 1:2$  si trovano anche i campioni 19 e 24, i meno salini e quelli con pH più elevato tra le acque investigate (tabella 1); come già riportato in precedenza, la loro posizione nel diagramma potrebbe essere il risultato della rimozione del calcio (e del magnesio) dovuta, probabilmente, a scambi cationici con le argille di origine marina con cui entrano in contatto, che fanno arricchire la soluzione in sodio (figure 2, 3a e 3b). Come conseguenza di questi processi (Appelo, 1994), il loro chimismo è Na- $HCO_3$  (figura 2). I campioni della CFNR hanno contenuti in bicarbonato abbastanza omogenei, compresi tra 5 e 8 meq/L; fa eccezione il campione 26, con ben 16.60 meq/L di  $HCO_3^-$ ; anche in quest'ultimo caso la  $CO_2$  disciolta ha una probabile origine profonda, come riscontrato in altri settori adiacenti (Fiumicino, Sella et al.

2014; Carapezza et al. 2015). Questo campione ha un pH acido (6.10), simile a quelli rilevati in altre acque che circolano nella CFNR (Manca 2014) a testimonianza di elevati contenuti di  $CO_2$  disciolta; tale degassamento non è diffuso arealmente come accade in altri settori di Roma (Pizzino 2015; Pizzino et al. 2015), ma si presenta in forma di spot. Probabilmente, il particolare assetto idrogeologico dell'area, con la presenza di acquiferi multistrato confinati e semi-confinati (Capelli et al. 2007; La Vigna et al. questo volume; Mazza et al. questo volume) ospitati in sedimenti permeabili (dune sabbiose e ghiaie) alternati ad altri poco permeabili (argille e depositi di laguna) può causare il totale isolamento idraulico, sia verticale sia orizzontale, tra i vari acquiferi (Capelli et al. 2007; Mastrotrillo e Mazza 2015), determinando la distribuzione del degassamento attualmente osservata. I contenuti in calcio nelle acque della CFNR sono variabili, tra poco meno di 6 (campione 27) e 15 meq/L (campioni 26 e 28). Il calcio è il secondo catione più abbondante dopo il sodio in tutti i campioni (tranne che nel 27 dove prevale il magnesio) ed è rappresentativo dell'interazione delle acque sotterranee con i depositi sabbiosi e ghiaiosi che ospitano gli acquiferi dell'area e degli scambi cationici con le argille (figura 2). L'interazione acqua-roccia nell'area della CFNR è fortemente influenzata dall'assetto geologico e stratigrafico in cui si sviluppa la circolazione sotterranea, rendendo non immediata la definizione dell'evoluzione geochimica delle acque e l'origine degli elementi chimici disciolti; infatti, si possono trovare acque a composizione chimica e salinità molto differenti anche in pozzi vicini, alimentati da acquiferi situati a uguali profondità (Manca 2014; La Vigna e Mazza 2015; Pizzino et al. 2015).

Il rapporto  $Na^+/K^+$  (figura 5) è molto utile per investigare i processi geochimici che determinano l'abbondanza degli elementi chimici in soluzione nelle acque romane, almeno per quelle che interagiscono con le rocce vulcaniche (Chiodini e Frondini 2001; Gambardella et al. 2005; Pizzino 2015). Infatti, le vulcaniti sabatine e albane presentano un peculiare arricchimento in alcali, principalmente  $K_2O$  (fino al 9% in peso), e rapporti  $K_2O/Na_2O$  anche di 4:1 (Conticelli et al. 1997; Boari et al. 2009; Conticelli et al. 2010); di conseguenza, le acque dell'area romana circolanti nelle Unità Idrogeologiche dei Colli Albani e dei Sabatini (La Vigna et al. 2015; La Vigna et al. questo volume; Mazza et al. questo volume) hanno la caratteristica di essere molto ricche in  $K^+$ , che assume un'importanza rilevante in qualità di elemento guida dei processi di interazione acqua-roccia tramite reazioni del tipo:



Tale caratteristica è dovuta al fatto che le acque circolanti nelle vulcaniti dell'area romana, anche quelle con una  $pCO_2$  più elevata, non raggiungono la saturazione (i.e. l'equilibrio termodinamico) con il minerale primario sorgente di K, la leucite ( $KAlSi_2O_6$ ), ma ne risultano ampiamente sottosature (Gambardella et al. 2005); di conseguenza, il potassio non può essere rimosso dalla soluzione, raggiungendo i valori elevati correntemente osservati (Gambardella et al. 2005). Come termine di confronto, la composizione chimica media delle



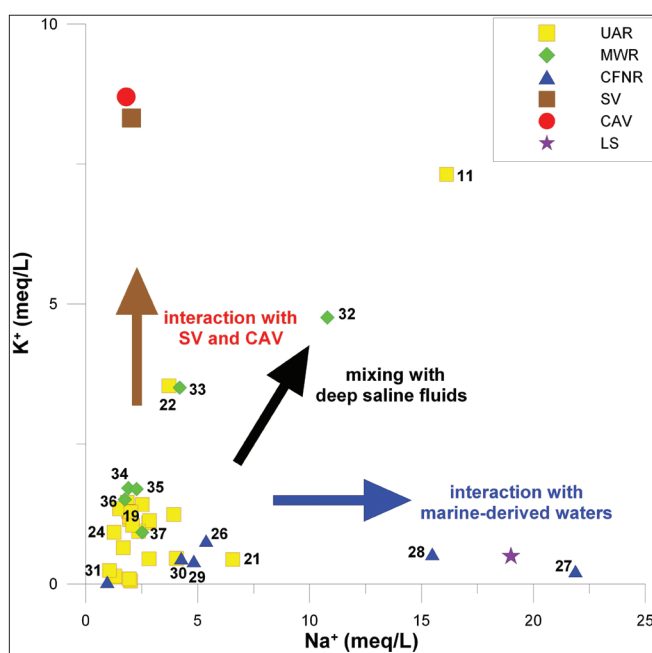


Fig. 5 - Diagramma  $\text{Na}^+$  vs.  $\text{K}^+$  delle acque campionate. Simboli come in figura 1;  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  dell'acqua di mare locale (LS) sono stati divisi per 30, mentre quelli del campione 27 sono stati divisi per 5; SV = composizione media delle vulcaniti sabatine. CAV = composizione media delle vulcaniti albane.

Fig. 5 -  $\text{Na}^+$  vs.  $\text{K}^+$  plot. Symbols as in figure 1;  $\text{Na}^+$  vs.  $\text{K}^+$  contents of local seawater (LS) and sample 27 were divided by 30 and 5, respectively.; SV = average composition of the Sabatini volcanites. CAV = average composition of the Colli Albani volcanites.

vulcaniti sabatine e albane (rispettivamente SV e CAV), tratta da Conticelli et al. (1997), Boari et al. (2009), è riportata nel diagramma di figura 5.

L'analisi del diagramma  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  evidenzia la presenza di 3 gruppi di acque caratterizzati da: i) basso rapporto  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ , che comprende le acque che circolano nelle Unità idrogeologiche dei Colli Albani e dei Sabatini; esse tendono verso la composizione media delle vulcaniti sabatine e albane, confermando che l'interazione con tali litologie modula il loro contenuto in potassio. Il contenuto di  $\text{CO}_2$  disciolta (i.e. la  $p\text{CO}_2$ ) ricopre un ruolo fondamentale nel determinare il grado dell'interazione acqua-roccie vulcaniche e, di conseguenza, il contenuto degli elementi chimici in soluzione (in questo caso il potassio); l'ambiente acido, infatti, promuove l'attacco chimico dei minerali silicatici, la cui cinetica di dissoluzione è generalmente molto lenta, favorendo la loro solubilizzazione. Per questo motivo, le acque mineralizzate e il campione 22, particolarmente ricchi in  $\text{CO}_2$ , hanno il contenuto in potassio più elevato tra tutte le acque analizzate.; ii) elevati contenuti sia in potassio sia in sodio per i campioni 11 (Tor di Quinto) e 32 (Acqua San Paolo, Roma sud). Per questi campioni si possono ipotizzare miscelamenti con acque saline provenienti da sistemi geotermici profondi ospitati nel basamento carbonatico mesozoico, come riportato da Pizzino (2015); per il campione 32, il più salino tra le acque ricche in  $\text{CO}_2$  prese in considerazione (tabella 1), è probabile anche l'interazione spinta con le vulcaniti albane; iii) alto rapporto  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  per il campione 21 e per quelli della CFNR. Per il primo campione sono probabili miscelamenti con acque saline (ricche anche in

cloro e solfato, tabella 1) contenute nei sedimenti alluvionali del Tevere, come già riscontrato in altre acque romane di simile genesi (Pizzino 2015), mentre per le acque della CFNR è evidente l'arricchimento in sodio (oltre al cloro e al bromo) con l'incremento del contenuto salino (tabella 1), tipico di interazioni con acque salmastre, acque fossili o diagenizzate o acqua di mare. I campioni 26, 29, 30 e, soprattutto, 27 e 28, tendono verso la composizione dell'acqua di mare locale, riportata nel grafico come end-member salino. Tale processo di salinizzazione delle acque ubicate sul litorale romano è già stato studiato da vari autori (Capelli et al. 2007; Capelli e Mazza 2008; Tuccimei et al. 2011; Manca 2014; Manca et al. 2014; Sella et al. 2014; Carapezza et al. 2015; Manca et al. 2015; Mastrorillo e Mazza 2015); in particolare, Tuccimei et al. (2011) e Manca et al. (2014, 2015) hanno proposto un processo di salinizzazione delle acque di sottosuolo dovuto al trattenimento dell'aerosol marino nel fogliame della pineta litoranea e successivo arricchimento in sale delle acque di pioggia che vanno a ricaricare la falda. Fenomeni di salinizzazione delle acque ubicate nell'area costiera tra l'apparato vulcanico dei Colli Albani e il mar Tirreno erano già stati osservati da Chiodini e Frondini (2001). I processi geochimici in atto a carico delle acque della CFNR sono ben evidenziati nel diagramma  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  di figura 6, in cui si riconosce l'evidente arricchimento nei due elementi tipici dell'acqua di mare per i campioni più salini (27 e 28), che diventa meno rilevante (seppur ancora presente nei campioni 29 e 30 limitatamente al  $\text{Cl}^-$ ) per le acque con TDS minore (26 e 31); queste, infatti, presentano un contenuto maggiore nelle componenti più "continentali" come il calcio e il bicarbonato (tabella 1 e figura 4), come osservato negli acquiferi costieri del Lazio non interessati da contributi

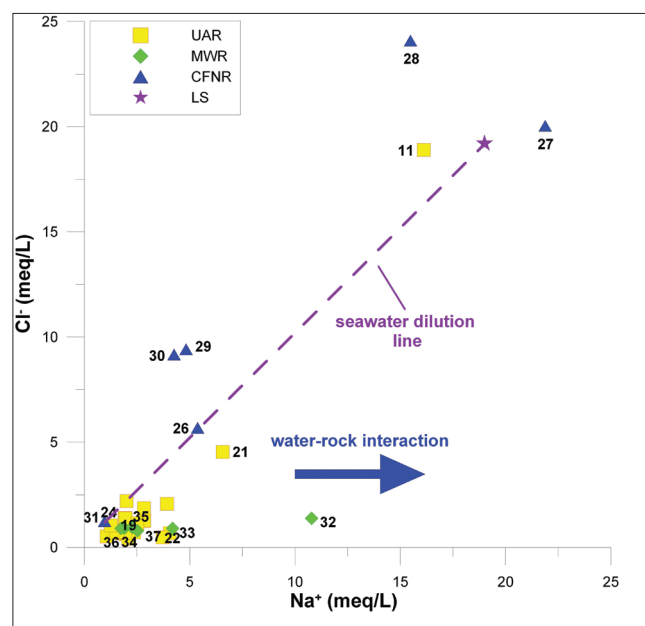


Fig. 6 - Diagramma  $\text{Na}^+$  vs.  $\text{Cl}^-$  delle acque campionate. Simboli come in figura 1;  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  dell'acqua di mare locale (LS) sono stati divisi per 30, mentre quelli del campione 27 sono stati divisi per 5.

Fig. 6 -  $\text{Na}^+$  vs.  $\text{Cl}^-$  plot. Symbols as in figure 1;  $\text{Na}^+$  vs.  $\text{Cl}^-$  contents of local seawater (LS) and sample 27 were divided by 30 and 5, respectively.

marini (Manca 2014). Tutti gli altri campioni presentano un evidente eccesso in  $\text{Na}^+$  che entra in soluzione tramite processi di interazione acqua-roccia.

Il contributo dell'acqua di origine marina nei campioni della CFNR può essere quantificato tramite il chloride mass balance (Trabelsi et al. 2012), assumendo che lo ione  $\text{Cl}^-$  abbia un comportamento conservativo e che la sua provenienza sia esclusivamente di origine marina; entrambe le assunzioni sono altamente giustificate sia per il comportamento geochimico del cloro (Hem 1989) sia per l'assetto idro-stratigrafico dell'area investigata (Manca et al. 2014; Mazza et al. questo volume). Tenendo a mente quanto riportato, si procede applicando la seguente formula:

$$F_{sea} = \{Cl_{sample} - Cl_{fresh}\} / \{Cl_{sea} - Cl_{fresh}\} \times 100 \quad (4)$$

dove:

$F_{sea}$  = percentuale di acqua marina presente in soluzione;

$Cl_{sample}$  = concentrazione dello ione  $\text{Cl}^-$  nel campione considerato;

$Cl_{fresh}$  = concentrazione dello ione  $\text{Cl}^-$  nel campione (31) meno salino dell'area investigata (1.24 meq/L), che appartiene a un acquifero non contaminato da acque saline di origine marina;

$Cl_{sea}$  = concentrazione dello ione  $\text{Cl}^-$  nell'acqua di mare locale (676 meq/L).

L'equazione 4 ci permette di stimare la frazione di acqua di mare nei campioni della CFNR come segue: 26 (~1%); 27 (~15%); 28 (~3%); 29 e 30 (~1%). Il processo di salinizzazione degli acquiferi costieri nell'area della CFNR è dunque un fenomeno ampiamente diffuso, come riportato da Manca (2014) che ha analizzato la composizione chimica di 41 pozzi ubicati nella riserva naturale trovando che il 19.5% dei campioni analizzati può essere definito come acque salmastre, secondo la classificazione di Freeze e Cherry (1979), avendo un TDS  $\geq 1.68$  g/L (come i campioni 26, 27 e 28 in questo studio). Lungo il litorale tirrenico laziale (area di Fiumicino) acque salmastre con TDS  $\geq 20$  g/L sono state analizzate da Sella et al. (2014) e Carapezza et al. (2015); in quest'ultimo caso sono state calcolate percentuali di miscelamento con acque saline nell'intervallo 22-66%, più elevate rispetto a quelle riportate nel presente lavoro.

## Conclusioni

Sono state analizzate 31 acque appartenenti al GMNR, caratterizzandole dal punto di vista chimico-fisico e indagando sui processi che governano la loro composizione finale tramite i rapporti stechiometrici tra ioni. Allo stesso modo sono state considerate 6 acque minerali ricche in  $\text{CO}_2$  circolanti nell'area urbana di Roma.

Sono state riconosciute 4 facies idrochimiche, corrispondenti a ben definiti processi geochimici individuati nelle acque investigate: 1)  $\text{Ca-HCO}_3$ , in cui le acque sono ad uno stadio iniziale di interazione sia con il suolo sia con le rocce e si trovano in equilibrio termodinamico con la calcite. Alcuni campioni appartenenti alle Unità Idrogeologiche dei Colli Albani (Roma sud e sud-est) e dei Sabatini (Roma nord), che interagiscono con le rocce vulcaniche, disciolgono grandi quantità

di  $\text{CO}_2$  di origine endogena e deviano dall'equilibrio con la calcite mostrando un eccesso di  $\text{HCO}_3^-$ ; queste acque sono arricchite in  $\text{K}^+$  e tendono verso la composizione delle vulcaniti sabatine e albane. La  $\text{pCO}_2$  ha un ruolo importante nel determinare il grado di interazione delle acque sotterranee con le rocce vulcaniche poiché promuove l'attacco chimico dei minerali silicatici, la cui cinetica di dissoluzione è generalmente molto lenta, favorendo la loro solubilizzazione. Alcuni acquiferi di Roma nord (Salaria-Tor di Quinto) e Roma sud (Acqua San Paolo) sono ricchi in  $\text{CO}_2$  e ricevono contributi di fluidi profondi termali dalle acque del basamento carbonatico, assumendo un importante carico salino che li distingue dal resto delle acque investigate; 2)  $\text{Na-HCO}_3$ , dovute a scambi cationici con le argille; 3 e 4)  $\text{Ca-Cl}_2$  e  $\text{Na-Cl}$  tipiche dei campioni della CFNR dovuti a processi di salinizzazione degli acquiferi costieri da parte di acqua di mare o acque salmastre (fossili) presenti nelle unità sedimentarie del delta del Tevere (contributo stimato fino al 15%).

I dati di questo lavoro forniscono un primo quadro preliminare dell'assetto idrochimico dell'area romana e costituiscono un potenziale supporto alle Autorità competenti per le future scelte sulla tutela delle risorse idriche disponibili, la sostenibilità del loro sfruttamento e, soprattutto, il loro utilizzo nei vari settori del territorio (irriguo, idropotabile, industriale, ecc.). Il presente lavoro è soltanto il primo passo verso una conoscenza più approfondita delle caratteristiche della risorsa idrica sotterranea presente nel territorio romano; il naturale sviluppo futuro consisterà nell'analisi chimica dei restanti siti della GMNR, estendendo l'indagine anche ad altri parametri delle acque come, ad esempio, il contenuto in elementi minori e in traccia (e.g. F, As) che tanti problemi di carattere sanitario stanno determinando alla popolazione residente in altri settori del Lazio (Colli Albani, viterbese). Queste aree, infatti, presentano un assetto geologico molto simile a quello romano, costituito da rocce vulcaniche che possono rilasciare nelle falde sotterranee inquinanti naturali in concentrazioni superiori a quelle definite dalle leggi vigenti che disciplinano le acque destinate al consumo umano, costituendo un serio problema sociale. Lo studio della distribuzione di questi elementi nelle acque del GMNR è altamente auspicabile anche alla luce degli alti valori misurati in alcuni campioni prelevati nell'area urbana di Roma (Pizzino 2015) e dell'uso potabile e irriguo della risorsa idrica, sfruttata tramite pozzi domestici, che viene attualmente effettuato in vari settori del territorio della capitale.

**Ringraziamenti:** Gli Autori desiderano ringraziare Lucia Mastrorillo e Stefano Viaroli per il supporto logistico durante il campionamento nella CFNR e Francesco La Vigna per il suo insostituibile aiuto durante il campionamento dei pozzi della GMNR. Si ringraziano inoltre: Emilia Pizzino per aver prelevato il campione di acqua di mare e i due referees anonimi per aver notevolmente migliorato la versione iniziale del lavoro.

## BIBLIOGRAFIA

- Appelo C.A.J. (1994). Cation and proton exchange, pH variations, and carbonate reactions in a freshening aquifer. *Water Resources Research* 30: 2793-2805.
- Boari E., Avanzinelli R., Melluso L., Giordano G., Mattei M., De Benedetti Arnaldo A., Morra V., Conticelli S. (2009). Isotope geochemistry (Sr-Nd-Pb) and petrogenesis of leucite-bearing volcanic rocks from "Colli Albani" volcano, Roman Magmatic Province, Central Italy: inferences on volcano evolution and magma genesis. *Bulletin of Volcanology* 71: 977-1005. DOI 10.1007/s00445-009-0278-6.
- Bozzano F., Gaeta M., Marcocchia S. (2006). Weathering of Valle Ricca stiff and jointed clay. *Engineering Geology* 84: 161-182.
- Capelli G., Mazza R., Papiccio C. (2007). Saline intrusion in the Tiber Delta. *Geology, hydrology and hydrogeology of the coastal plain of the roman sector. Giornale di Geologia Applicata* 5: 13-28
- Capelli G., Mazza R. (2008). Intrusione salina nel delta del Fiume Tevere. Evoluzione del fenomeno nei primi anni del terzo millennio "Salt water intrusion into the Tiber river delta: evolution of the phenomenon in the early years of the third millennium". *Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia* 80: 237-260.
- Carapezza M.L., Tarchini L., Granieri D., Martelli M., Gattuso A., Paggiuola N., Ranaldi M., Ricci T., Grassa F., Rizzo A., Pizzino L., Sciarra A. (2015). Gas blowout from shallow boreholes near Fiumicino International Airport (Rome): gas origin and hazard assessment. *Chemical Geology* 407-408: 54-65.
- Chiodini G., Frondini F. (2001). Carbon dioxide degassing from the Albani Hills volcanic region, Central Italy. *Chemical Geology* 177: 67-83.
- Cinti D., Procesi M., Tassi F., Montegrossi G., Sciarra A., Vaselli O., Quattrocchi F. (2011). Fluid geochemistry and geothermometry in the western sector of the Sabatini Volcanic District and the Tolfa Mountains (Central Italy). *Chemical Geology* 284: 160-181.
- Cinti D., Tassi F., Procesi M., Bonini M., Capecchiacci F., Voltattorni N., Vaselli O., Quattrocchi F. (2014). Fluid Geochemistry and geothermometry in the unexploited geothermal field of the Vicano-Cimino Volcanic District (Central Italy). *Chemical Geology* 371: 96-114.
- Conticelli S., Francalanci L., Manetti P., Cioni R., Sbrana A. (1997). Petrology and geochemistry of the ultrapotassic rocks from the Sabatini Volcanic District, central Italy: the role of evolutionary processes in the genesis of variably enriched alkaline magmas. *Journal of Volcanology and Geothermal Researches* 75: 107-136.
- Conticelli S., Boari E., Avanzinelli R., De Benedetti A., Giordano G., Mattei M., Melluso L., Morra V. (2010). Geochemistry, isotopes and mineral chemistry of the Colli Albani volcanic rocks: constraints on magma genesis and evolution. In Funicello R. e Giordano G. (eds) *The Colli Albani Volcano. Special Publications of IAVCEI*, 3: 107-139. Geological Society, London.
- Corazza A., Lombardi L. (2016). Le sorgenti storiche di Roma. *Acque Sotterranee-Italian Journal of Groundwater* 4/142, 71-73. DOI: 10.7343/AS-133-15-0160.
- Cuoco E., Verrengia G., De Francesco S., Tedesco D. (2010). Hydrogeochemistry of Roccamonfina volcano (Southern Italy). *Environmental Earth Sciences* 61: 525-538. DOI 10.1007/s12665-009-0363-3.
- Freeze R.A., Cherry J.A. (1979). *Groundwater*. Englewood Cliffs, New Jersey
- Gambardella B., Marini L., Baneschi I. (2005). Dissolved potassium in the shallow groundwaters circulating in the volcanic rocks of central-southern Italy. *Applied Geochemistry* 20: 875-897.
- Giménez E., Morell I. (1997). Hydrogeochemical analysis of salinization processes in the coastal aquifer of Oropesa (Castellón, Spain). *Environmental Geology* 1-2: 118-131.
- Hem J.D. (1989). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geological Survey Water-Supply, Paper 2254 (third edition).
- Jenne E.A., Ball J.W., Burchard J.M., Vivit D.V., Barks J.H. (1980). Geochemical modeling: apparent solubility controls on Ba, Zn, Cd, Pb and F in waters of Missouri tri-State mining area. In: Heniphill, D.D. (ed.), *Trace Substances in Environmental Health*, University of Missouri, Columbia, 14: 353-361.
- La Vigna F., Mazza R. (2015). Carta Idrogeologica di Roma "Hydrogeological Map of Rome" Scala 1:50000.
- La Vigna F., Bonfà I., Martelli S. (2015a). The groundwater monitoring network of Rome. *AQUA 2015 Hydrogeology Back to The Future*, Rome, 09/2015.
- La Vigna F., Mazza R., Pietrosante A., Martarelli L., Di Salvo C. (2015b). Unità idrogeologiche del territorio romano e modello concettuale di circolazione "Hydrogeological Units of roman area and groundwater conceptual model". In La Vigna F e Mazza R (eds) *Carta idrogeologica di Roma - Scala 1:50000*, Note integrative: 12-16.
- La Vigna F., Mazza R., Amanti M., Di Salvo C., Petitta M., Pizzino L. (2016). The synthesis of decades of groundwater knowledge: the new Hydrogeological Map of Rome. *Acque Sotterranee -Italian Journal of Groundwater* 4/142,9-17. DOI: 10.7343/AS-128-15-0155.
- Langelier W., Ludwig H. (1942). Graphical methods for indicating the mineral character of natural waters. *Journal of American Water Association* 34: 335-352.
- Manca F. (2014). Study of seawater intrusion in the coastal areas of Circeo National Park and Litorale Romano Natural Reserve, for the implementation of numerical modeling methods. Tesi di dottorato, Università degli Studi Roma 3: 134 pp.
- Manca F., Capelli G., La Vigna F., Mazza R., Pascarella A (2014). Wind-induced salt-wedge intrusion in the Tiber river mouth (Rome-Central Italy). *Environmental Earth Sciences*, 72: 1083-1095. DOI 10.1007/s12665-013-3024-5.
- Manca F., Capelli G., Tuccimei P. (2015). Sea salt groundwater salinization in the Litorale Romano Natural Reserve (Rome, Central Italy). *Environmental Earth Sciences*, 73: 4179-4190. DOI 10.1007/s12665-014-3704-9.
- Mastrorillo L., Mazza R. (2015). Lacquifero costiero del litorale romano "The roman coastal aquifer". In La Vigna F e Mazza R (eds.) *Carta idrogeologica di Roma - Scala 1:50000*, Note integrative: 19-21.
- Minissale A. (2004). Origin, transport and discharge of CO<sub>2</sub> in central Italy. *Earth Science Review* 66: 89-141.
- Mazza R., La Vigna F., Capelli G., Dimasi M., Mancini M., Mastrorillo L. (2016). Idrogeologia del territorio di Roma. *Acque Sotterranee Italian Journal of Groundwater*: 4/142,19-30. DOI: 10.7343/AS-129-15-0156
- Parkhurst D.L., Appelo A.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical modeling. U.S. Geological Survey, Water-Resource Investigation Report 99-4259: 312 pp.
- Pizzino L., Galli G., Mancini C., Quattrocchi F., Scarlato P. (2002). Natural Gas Hazard (CO<sub>2</sub>, <sup>222</sup>Rn) within a quiescent volcanic region and its relations with tectonics: The case of the Ciampino-Marino area, Alban Hills Volcano, Italy. *Natural Hazards* 27 (3): 257-287.
- Pizzino L. (2015) Fluid geochemistry and Natural Hazard in the urban area of Rome (in Italian). Tesi di dottorato, Università degli Studi Roma 3: 152 pp.
- Pizzino L., Cinti D., Ciotoli G., Procesi M., Sciarra A. (2015). Caratteristiche chimico-fisiche delle acque sotterranee nel territorio di Roma Capitale "Physico-chemical features of groundwater in the area of Rome Municipality". In La Vigna F e Mazza R (eds.) *Carta idrogeologica di Roma - Scala 1:50000*, Note integrative: 22-24.
- Sella P., Billi A., Mazzini I., De Filippis L., Pizzino L., Sciarra A., Quattrocchi F (2014). A new-emerged (August 2013) artificially-triggered fumarole near the Fiumicino airport, Rome, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 280: 53-66.
- Trabelsi R., Abid K., Zouari K., Yahyaoui H. (2012). Groundwater salinization processes in shallow coastal aquifer of Djefara plain of Medenine, Southeastern Tunisia. *Environmental Earth Sciences* 66: 641-653. DOI 10.1007/s12665-011-1273-8.
- Tuccimei P., D'Angelantonio M., Manetti M.C., Cutini A., Amorini E., Capelli G. (2011). The chemistry of precipitation and groundwater in a coastal Pinus Pinea forest (Castel Fusano area, Central Italy) and its relation to stand and canopy structure. In: B. Veres and J. Szigethy (eds.) *Horizons in Earth Science Research* 4. Nova Science Publishers, Inc., pp 1-17.
- WHO (2006). *Protecting groundwater for health: managing the quality of drinking-water sources*. IWA publishing, London.